



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 21.III.1967 (P 119 599)

Pierwszeństwo: 23.III.1966 Wielka Brytania

Opublikowano: 25.V.1970

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c, 121/26

UKD

**Współtwórcy wynalazku:** Albert Verheyden, Antonin Hendrickx, Cyrille Van Eygen, Jean Walravens

**Właściciel patentu:** UCB (Union Chimique — Chemische Bedrijven) Société Anonyme, Saint-Gilles-lez-Bruxelles (Belgia)

### **Sposób wytwarzania nitrylu kwasu adypinowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitrylu kwasu adypinowego na drodze elektrolitycznej hydrodimeryzacji akrylonitrylu w obecności rozpuszczalnika, elektrolitu i wody.

Znane są różne sposoby otrzymywania nitrylu kwasu adypinowego na drodze hydrodimeryzacji akrylonitrylu. Reakcj   t   przeprowadzono między innymi przy użyciu amalgamatu metalu alkalicznego lub bezpo  r  dnia elektrolizę. Sposób wedlug wynalazku dotyczy tego drugiego przypadku.

Pierwsze próbny elektrolitycznej hydrodimeryzacji akrylonitrylu przeprowadzili W. Kern i H. Quast (Makromolekulare Chemie, 10, (1953), 202—220), które nie dały jednak rezultatu z powodu polimeryzacji akrylonitrylu w elektrolizerze.

Następnie M. Baizer (J. Electrochem. Soc. 111 (1964), 215—222 i belgijski opis patentowy nr 623.657) wskazał, że można poddawać elektrolizie stężone roztwory akrylonitrylu w wodnych roztworach toluenosulfonian  w czteroalkiloamoniowych lub soli kwasów toluenosulfonowych z tr  jalkiloaminami, otrzymując prawie ilościowe wydajności nitrylu kwasu adypinowego i wydajno  c prądową około 100%.

M. Baizer wykazał, że stężenie akrylonitrylu w katodzie jest znacznie niższe od 10% lub jeżeli zawiera on kationy metali alkalicznych, w  czas powstają znaczne ilości nitrylu kwasu propionowego jako produkt uboczny, kosztem wytwarzania nitrylu kwasu adypinowego. W celu zwiększenia

2

stężenia akrylonitrylu w roztworze poddawany elektrolizie można stosować mieszanin   wody i rozpuszczalnika polarnego, takiego jak acetonitryl, dioksan, glikol etylenowy, dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, etanol lub izopropanol. Ponadto wykazano, że roztwory akrylonitrylu w wodnych roztworach sulfonianów metali alkalicznych poddawane hydrodimeryzacji wykazują niższą wydajno  c ni   w roztworach sulfonianów czteroalkiloamoniowych nawet jeżeli stosuje się rozpuszczalnik pomocniczy taki jak dwumetyloformamid.

Fakt ten t  lmaczy się tym, że napięcia katodowe przy których odbywa się hydrodimeryzacja oddziaływują także na sole metali alkalicznych. Napięcie katodowe potrzebne do hydrodimeryzacji powoduje także wydzielenie kationów metali alkalicznych (Na, K, Li). Wskutek obecności tych metali reakcja chemiczna przebiega w ten sposób, że następuje wysycenie monomeru zamiast hydrodimeryzacji, a mianowicie powstają także nitryl i amid kwasu propionowego jako produkty uboczne.

W sposobie, omówionym w belgijskim opisie patentowym nr 649.625, prąd stały przepuszcza się przez akrylonitryl zawierający 1—38% wagowych wody, bromek litowy i/lub czwartorzędowy związek amoniowy. W sposobie tym można stosować także rozpuszczalnik pomocniczy, taki jak dwumetyloformamid, metanol i izopropanol w celu zwiększenia rozpuszczalności soli amoniowej. Wyniki przytoczone w omawianym opisie patentowym

wyrażone są jako wydajność prądowa, to znaczy wskazują one zużycie energii elektrycznej potrzebne do wytworzenia nitrilu kwasu adypinowego. W przykładach wykonania sposobu, wydajność prądowa waha się w granicach 12,5—81%.

W sposobie znanym z francuskiego opisu patentowego nr 1.401.175 prowadzi się elektrochemiczną redukcję roztworów alkalicznych (zawierających wodorotlenek sodowy) akrylonitrylu w elektrolizatorze bezprzepięciowym przy energicznym mieszanii elektrolitu w temperaturze nie przekraczającej +5°C. Otrzymany produkt reakcji zmienia się zależnie od rodzaju katody. I tak, z katodą grafitową wydajność nitrilu kwasu adypinowego w odniesieniu do akrylonitrylu wprowadzonego do reakcji wynosi 70—80%, a wydajność prądowa 60—65%. Stosując katodę z kadmu uzyskuje się praktycznie jedynie nitril kwasu propionowego, a z katodą z żelaza uzyskuje się mieszaninę 80:20 nitrilu kwasu propionowego i nitrilu kwasu adypinowego. Zalecana gęstość prądu wynosi 1—2 A/dcm<sup>2</sup>.

Aczkolwiek wymienione sposoby ulepszają proces, to jednak wykazują one szereg niedogodności. W sposobach omówionych w belgijskich opisach patentowych nr 623.657 i 649.625 stosuje się kosztowne elektrolity, takie jak toluenosulfoniany czterooktaloamoniowe lub sole kwasów toluenosulfonowych z trójkalkoaminami, czwartorzędowe związki amoniowe lub bromek litowy.

W sposobie podanym we francuskim opisie patentowym nr 1.401.175 stosuje się co prawda elektrolit mniej kosztowny, a mianowicie wodorotlenek sodowy, lecz uzyskane wyniki są wyraźnie niższe od otrzymanych na przykład według belgijskiego opisu patentowego nr 623.657.

W żadnym z wymienionych znanych sposobów nie ma wzmianki o zużyciu energii elektrycznej, potrzebnej do wytworzenia 1 kilograma produktu. W sposobach tych podano wydajność prądową, to jest iloraz z ilości energii elektrycznej teoretycznie potrzebnej i ilości energii elektrycznej faktycznie zużytej do przeprowadzenia akrylonitrylu w nitril kwasu adypinowego, a nie zużycie energii elektrycznej, to jest ilości kilowatogodzin na kilogram wytworzonego nitrilu kwasu adypinowego.

Na podstawie obliczeń przeprowadzonych w oparciu o dane z tych opisów patentowych stwierdzono, że najmniejsze zużycie energii elektrycznej według belgijskiego opisu patentowego nr 623.657 (przykład II) wynosi 6,78 kWh/kg nitrilu kwasu adypinowego, a według belgijskiego opisu patentowego nr 649.625 (przykład II) 6,01 kWh/kg nitrilu kwasu adypinowego.

We francuskim opisie patentowym nr 1.401.175 nie podano napięcia, tak, że nie można było oznaczyć zużycia energii elektrycznej. Wszystkie te niedogodności znacznie zmniejszono lub usunięto w sposobie według wynalazku.

Sposób według wynalazku hydromeryzacji akrylonitrylu na nitril kwasu adypinowego na drodze bezpośredniej elektrolizy przez przepuszczenie prądu stałego przez naczynie elektrolityczne, w którym anoda i katoda są w kontakcie ze środowiskiem elektrolitycznym, polega na tym, że

stosuje się środowisko elektrolityczne zawierające akrylonitryl, rozpuszczalnik wybrany z grupy obejmującej amidy, sulfony i sulfotlenki, elektrolit wybrany z grupy obejmującej tiocyjaniany, nadchlorany i azotany metali alkalicznych i wodę.

W sposobie według wynalazku dobór rozpuszczalnika ma duże znaczenie dla otrzymania najkorzystniejszych wyników, zwłaszcza najmniejszego zużycia energii elektrycznej. Według wspomnianych belgijskich opisów patentowych nr 623.657 i 649.625 można stosować każdy polarny rozpuszczalnik, obecnie jednak stwierdzono, że do przeprowadzenia procesu należy stosować tylko rozpuszczalniki określone powyżej, ponieważ inne nie dają zadowalających wyników. Podczas gdy w obydwóch belgijskich opisach patentowych rozpuszczalniki stosowano w celu zwiększenia stężenia akrylonitrylu w środowisku reakcyjnym, to obecnie stosuje się rozpuszczalniki w celu poprawienia wydajności nitrilu kwasu adypinowego i obniżenia zużycia energii elektrycznej.

Amidy stosowane jako rozpuszczalniki w sposobie według wynalazku mają ogólny wzór R-C(O)-NR'R'', w którym R, R' i R'' oznaczają atom wodoru lub rodniki metylowe. Przykładami takich amidów są: formamid, dwumetyloformamid, acetamid, dwumetyloacetamid.

Sulfotlenki stosowane w sposobie według wynalazku mają ogólny wzór 1, w którym R i R' oznaczają rodniki metylowe, a jako przykład ich można wymienić sulfotlenek metylu.

Sulfony stosowane w sposobie według wynalazku mają wzór ogólny 2, w którym R i R' oznaczają oddzielnie rodniki metylowe albo razem tworzą rodnik czterometylenowy. Przykłady takich sulfonów stanowią sulfon metylowy i czterometylenosulfon.

Stężenie rozpuszczalnika w środowisku poddanym elektrolizie wynosi 30—80% wagowych, korzystnie 35—60% wagowych.

Nadchlorany, tiocyjaniany i azotany metali alkalicznych stosowane jako elektrolity w sposobie według wynalazku stanowią sole sodowe, potasowe, litowe i amonowe. Jednakże korzystnie jest stosować nadchlorany i tiocyjaniany sodowe lub potasowe. Ilość stosowanego elektrolitu może wynosić w środowisku elektrolitycznym 0,1—50% wagowych, korzystnie 1—40% wagowych.

Stężenie akrylonitrylu w środowisku poddanym elektrolizie wynosi 1—70% wagowych, korzystnie 5—50% wagowych.

Zawartość wody w środowisku może być mała, ponieważ woda nie odgrywa roli rozpuszczalnika w elektrolizie, lecz jest reaktywnym donatorem protonów w procesie hydromeryzacji. Dlatego też wodę stosuje się zawsze w ilości mniejszej od 10% wagowych. Według jednej postaci wykonania sposobu według wynalazku, utrzymuje się stałe stężenie wody przez jej ciągle dodawanie, w miarę zużywania jej w reakcji hydromeryzacji. Wodę można także wprowadzić na początku elektrolizy, w ilości co najmniej stechiometrycznej lub nawet w nadmiarze, zachowując jednak wyżej podane granice.

Rozpuszczalnik dobiera się w ten sposób, aby

środownisko elektrolityczne miało konsystencję ciekłą.

Środownisko to stanowi korzystnie roztwór akrylonitrylu i elektrolitu w mieszaninie rozpuszczalnika i wody. Bez względu jednak na charakter

środowniska należy poddawać go nieustannemu mieszaniu w celu zapewnienia jego jednorodności w trakcie elektrolizy.

Na wydajność nitrylu kwasu adypinowego i zużycie energii elektrycznej ma również wpływ wartość pH środowiska. Przy pH poniżej 3, stwierdzono wyraźną hydrolizę akrylonitrylu i znaczne wytwarzanie się nitrylu kwasu propionowego, podczas gdy przy wartościach pH powyżej 12, powstają dodatkowo reakcje cyjanoetylowania z tworzeniem się zwłaszcza eteru bis-( $\beta$ -cyjanoetylowego). Utrzymywanie pH w granicach 3–12 nie wpływa wyraźnie na wydajność nitrylu kwasu adypinowego, korzystnie jednak utrzymywać jest pH w granicach 5–10. W celu korygowania wartości pH stosuje się kwas i/lub zasadę.

Największą korzyścią sposobu według wynalazku jest mniejsze zużycie energii niż w znanych procesach. Podczas gdy w znanych sposobach liczba kilowatów zużyta na 1 kg wytworzonego nitrylu kwasu adypinowego jest co najmniej wyższa od 6, w sposobie według wynalazku liczbę kilowatów zużytych, w warunkach procesu dobrze wyregulowanego, można zmniejszyć co najmniej o połowę tej wartości, jak to pokazano w przytoczonych poniżej przykładach.

Do wykonywania sposobu według wynalazku można stosować dowolny elektrolizer, bądź to z przeponą lub bez niej, przy czym przeponę może zastąpić płyta perforowana lub błona o selektywnej przepuszczalności. Jako materiał na anodę dobiera się przewodnik, możliwie jak najmniej ulegający działaniu korozji w środowisku elektrolitycznym, na przykład platynę, nikiel, magnetyt, grafit, ołów, tlenek ołowiowy.

Do wykonania katody dobiera się metale, stopy lub inne materiały odporne na działanie środowiska elektrolitycznego i wytwarzające możliwie najmniejszą ilość wodoru w czasie elektrolizy. W sposobie według wynalazku, specjalnie dobre wyniki uzyskano z katodą grafitową, lecz także można stosować inne materiały zwłaszcza rtęć, ołów, cynę, nikiel itp.

Środownisko elektrolityczne stosowane w sposobie według wynalazku z powodu bardzo dobrych właściwości przewodzenia elektryczności pozwala na zmienianie odstępów między elektrodami w dość szerokim zakresie bez zwiększenia zużycia energii.

W sposobie według wynalazku można stosować duże gęstości prądu, sięgające na przykład do 20 A/dcm<sup>2</sup>.

Cyrkulację środowiska elektrolitycznego można zapewnić za pomocą pompy, mieszałki typu klasycznego lub innym środkiem wywołującym mieszanie.

W celu uniknięcia reakcji ubocznych elektrolizę należy prowadzić w temperaturze umiarkowanej, 0–30°C.

W sposobie według wynalazku wydajność nitrylu kwasu adypinowego w odniesieniu do zużycia

prądu elektrycznego wynosi zazwyczaj 85% a nawet więcej.

Tak jak wspomniano powyżej, zużycie energii elektrycznej można obniżyć co najmniej o połowę w porównaniu z energią zużywaną w znanych sposobach. Ten godny uwagi rezultat osiąga się dzięki wysokiej przemianie akrylonitrylu, sprawności przemiany w nitryl kwasu adypinowego i wydajności prądowej co najmniej równych i czasem wyższych od uzyskanych w procesach uprzednio stosowanych. Należy zwłaszcza zaznaczyć, że ilość nitrylu kwasu propionowego utworzonego w czasie elektrolizy jest bardzo mała w stosunku do ilości nitrylu kwasu adypinowego. Stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego jest na ogół wyższy od 10:1 i może osiągnąć wartość 100:1 i wyżej, tak, że proces jest ekonomiczny i łatwiejsze jest wydzielanie nitrylu kwasu adypinowego ze środowiska reakcji.

W przytoczonych przykładach:

- stopień przemiany akrylonitrylu (AN), wyrażony w %, oznacza stosunek ilości akrylonitrylu przemienionego w czasie elektrolizy do ilości akrylonitrylu wprowadzonego do reakcji;
- sprawność przemiany w nitryl kwasu adypinowego, wyrażona w %, oznacza stosunek ilości 1/2 moli ADN utworzonego w czasie elektrolizy do liczby moli AN wprowadzonego do reakcji;
- sprawność przemiany w nitryl kwasu propionowego, wyrażona w % oznacza stosunek liczby moli utworzonego PN (nitrylu kwasu propionowego) do liczby moli AN (nitrylu kwasu adypinowego) wprowadzonego do reakcji;
- stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego (ADN/PN) oznacza iloraz sprawności przemiany ADN do sprawności przemiany PN;
- wydajność nitrylu kwasu adypinowego oznacza iloraz sprawności przemiany ADN i stopnia przemiany AN;
- wydajność nitrylu kwasu adypinowego w odniesieniu do prądu elektrycznego, ADN/Elec., oznacza stosunek liczby 1/2 moli utworzonego ADN do liczby faradayów dostarczonych do elektrolizera w czasie elektrolizy;
- gęstość prądowa, A/dcm<sup>2</sup>, oznacza liczbę amperów dostarczonych do elektrolizera na dcm<sup>2</sup> powierzchni katody;
- przeciętne napięcie, E, jest to średnia różnica potencjałów zaobserwowana w czasie elektrolizy;
- odstęp między elektrodami, l, stanowi odległość w mm między katodą i anodą;
- pH stanowi średnią wartość pH środowiska zaobserwowaną w czasie elektrolizy;
- temperatura, w skrócie t°, jest temperaturą środowiska utrzymywaną w czasie elektrolizy;
- zużycie energii elektrycznej, KWh/kg ADN, stanowi liczbę kilowatogodzin zużytych na 1 kg wytworzonego ADN.

W przytoczonych przykładach, które wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu, procenty oznaczają procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Dla oznaczenia rozpuszczalników zastosowano następujące skróty:

|      |                        |
|------|------------------------|
| F    | — formamid             |
| DMF  | — dwumetyloformamid    |
| DMAC | — dwumetyloacetamid    |
| DMSO | — sulfotlenek metylu   |
| SULF | — czterometylenosulfon |

Przykład I. Proces prowadzi się w elektrolizerze, który stanowi naczynie ze szkła Pyrex, zaopatrzone w płaszcz podwójny przeznaczony do ochładzania. Katodę centralną stanowi cylinder z grafitu. Anoda umieszczona współśrodkowo względem katody składa się z siatki platynowej. Odległość między elektrodami wynosi 4 mm. Środowisko reakcyjne homogenizuje się za pomocą mieszadła magnetycznego i bocznego odgałęzienia w celu wywołania cyrkulacji.

Elektrolizę prowadzi się w temperaturze 10°C w elektrolizerze zawierającym ilość cieczy przeznaczonej do elektrolizy podane w tablicy.

W przytoczonej poniżej tablicy podano warunki, w jakich przeprowadzono elektrolizę, oraz otrzy-

mane wyniki. Wyniki te określono w sposób następujący: po elektrolizie aparat opróżniono i przemyto zastosowanym rozpuszczalnikiem. Zebrany roztwór zobojętniono przez dodanie kwasu octowego. Stężenia AN, ADN i PN w tym roztworze oznaczano za pomocą chromatografii w fazie gazowej. Oddzielenie produktów reakcji i odzyskanie nieprzereagowanego akrylonitrylu, o ile jest to konieczne, prowadzi się znanymi sposobami.

W celu wykazania, że w sposobie według wynalazku nie można stosować dowolnego rozpuszczalnika polarnego, w ostatnich trzech kolumnach tablicy podano dla celów porównawczych wyniki otrzymane przy zastosowaniu trzech rozpuszczalników wymienionych w belgijskim opisie patentowym nr 623.657 (loc. cit.), a mianowicie acetonitrylu, dioksanu i glikolu etylenowego. Zwłaszcza należy podkreślić średnie rezultaty otrzymane przy zastosowaniu tych trzech rozpuszczalników, dotyczące wydajności nitrylu kwasu adypinowego, wydajności nitrylu kwasu adypinowego w odniesieniu do prądu elektrycznego, zużycia energii elektrycznej i stosunku nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego.

Tablica

| Rozpuszczalnik                                                           | DMAC               | DMSO | SULF | F    | DMF               | DMF                | acetonitryl        | dioksan | glikol etylenowy |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|------|------|------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|------------------|
| Elektrolit                                                               | NaClO <sub>4</sub> | KSCN | KSCN | KSCN | NaNO <sub>2</sub> | NaClO <sub>4</sub> | NaClO <sub>4</sub> | NaCl    | KSCN             |
| % rozpuszczalnik                                                         | 39,9               | 38,6 | 38,6 | 38,6 | 59,4              | 40,0               | 40,0               | 50,2    | 38,6             |
| % elektrolitu                                                            | 23,1               | 25,6 | 25,6 | 25,6 | 5,6               | 23,1               | 23,1               | 3,4     | 25,6             |
| % AN                                                                     | 28,5               | 27,5 | 27,5 | 27,5 | 28,3              | 28,5               | 28,5               | 35,7    | 27,5             |
| % H <sub>2</sub> O                                                       | 8,5                | 8,2  | 8,2  | 8,3  | 6,7               | 8,5                | 8,5                | 10,6    | 8,2              |
| E                                                                        | 5,3                | 6,7  | 3,3  | 2,66 | 6,0               | 6,70               | 5,71               | 7,19    | 3,84             |
| pH                                                                       | 9                  | 9    | 9    | 9    | 9                 | 9                  | 9                  | 9       | 9                |
| Powierzchnia katody dcm <sup>2</sup>                                     | 0,36               | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,36              | 0,72               | 0,36               | 0,36    | 0,36             |
| Czas w minutach                                                          | 244                | 245  | 259  | 254  | 212               | 42                 | 216                | 276     | 247              |
| Objętość roztworu w ml                                                   | 123                | 90   | 116  | 118  | 90                | 100                | 90                 | 90      | 90               |
| A/dcm <sup>2</sup>                                                       | 4,2                | 4,2  | 4,2  | 4,2  | 6,3               | 15                 | 4,2                | 4,2     | 4,2              |
| Stopień przemiany akrylonitrylu                                          | 53,4               | 56,1 | 47,4 | 49,7 | 75,4              | 54,6               | 30,2               | 26,5    | 71,6             |
| Sprawność przemiany w nitryl kwasu adypinowego                           | 41,4               | 40,6 | 39,0 | 37,7 | 42,9              | 46,3               | 7,6                | 11,2    | 10,8             |
| Wydajność nitrylu kwasu adypinowego                                      | 77,5               | 72,3 | 82,2 | 75,8 | 56,8              | 83,4               | 25,1               | 42,2    | 15,0             |
| Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w odniesieniu do prądu elektrycznego | 92,0               | 90,2 | 86,7 | 83,7 | 95,3              | 92,6               | 16,9               | 24,9    | 24,0             |
| Sprawność przemiany w nitryl kwasu propionowego                          | 0,4                | 1,0  | 1,7  | 2,6  | 1,1               | 5,6                | 4,2                | 15      | 11,7             |
| Zużycie energii elektrycznej (kilo-watogodziny na 1 kg)                  | 2,81               | 3,63 | 1,85 | 1,56 | 3,06              | 3,6                | 16,5               | 14,3    | 7,85             |
| Stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego         | 103                | 42   | 23,1 | 14,5 | 36,7              | 33                 | 1,8                | 0,7     | 0,9              |

Przykład II. Proces prowadzi się w elektrolizerze, który ma dwie przestrzenie oddzielone przeponą (błona selektywna z PERMAPLEX C 20, firmy British Drug Houses Ltd) przepuszczalną dla anionów.

Każda przestrzeń zawiera: przewód doprowadzający prąd, dwa króćce połączone z pompą obiegującą zapewniającą zhomogenizowanie roztworu, króćce do wydzielającego się gazu.

Przepona oddziela symetrycznie anodę od katody.

Anodę stanowi płytka z siatki platynowej, a katodę płytka z grafitu o powierzchni 0,636 dcm<sup>2</sup>.

Anolit stanowi 1 normalny roztwór wodny kwasu nadchlorowego. Katolit jest roztworem zawierającym:

40,0% DMF  
23,2% NaClO<sub>4</sub>  
28,2% AN  
8,5% wody

Do elektrolizera wprowadza się 450 ml roztworu, zawierającego 135 g akrylonitrylu i przepuszcza prąd o natężeniu 6 A w ciągu 338 minut o gęstości prądu 9,43 A/dcm<sup>2</sup>. Katolit utrzymuje się w temperaturze 20°C za pomocą cyrkulacji na zewnątrz elektrolizera poprzez chłodziarkę, a wartość pH utrzymuje się na poziomie 9.

Produkt reakcji traktuje się i analizuje jak w przykładzie I, otrzymując następujące wyniki:

|                                                                          |       |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| stopień przemiany akrylonitrylu                                          | 50,7% |
| sprawność przemiany w nitril kwasu adypinowego                           | 46,3% |
| wydajność nitrilu kwasu adypinowego                                      | 91,3% |
| wydajność nitrilu kwasu adypinowego w odniesieniu do prądu elektrycznego | 92,6% |
| sprawność przemiany w nitril kwasu propionowego                          | 1,6%  |
| stosunek nitrilu kwasu adypinowego do nitrilu kwasu propionowego         | 29%   |
| zużycie energii elektrycznej (kilowatogodziny na kilogram)               | 4,63  |

Przykład III. Proces prowadzi się w bezprzeponowym elektrolizerze, analogicznym jak opisany w przykładzie I, z tym, że powierzchnia użyteczna katody wynosi 0,72 dcm<sup>2</sup>. Elektrolizer zaopatrzony jest u podstawy i u wierzchołka w dwie rury połączone odpowiednio z wlotem i wylotem pompy obiegowej, która zapewnia homogenizację roztworu poddawanego elektrolizie. Rury te mają odgałęzienia, przez które można wprowadzać świeży roztwór do roztworu obiegowego, a także pobierać mieszaninę reakcyjną. Szybkość przepływu cieczy obiegowej jest około 2000 razy większa niż szybkość dodawania i szybkość pobierania, przy czym te dwie szybkości są sobie równe.

Roztwór wprowadzony do elektrolizera na początku doświadczenia jest taki sam, jakim zasila się elektrolizer w czasie pracy ciągłej. Jego skład jest następujący:

DMF 40,0%  
NaClO 23,1%  
AN 28,5%  
H<sub>2</sub>O 8,4%

Warunki prowadzenia procesu są następujące: natężenie prądu: 3,75 A, gęstość prądu na kato-

dzie: 5,22 A/dcm<sup>2</sup>, szybkość zasilania: 50 ml roztworu /godzina lub 14,9 g AN/ godzina, pH = 9, temperatura 20°C.

Po 5 godzinach pracy elektrolizera, stężenia składników w roztworze uzyskują następujące ustalone wartości:

akrylonitryl 13,54% DMF 37%  
nitril kwasu adypinowego 11,92% NaClO<sub>4</sub> 21,4%

10 nitril kwasu

propionowego 0,12% H<sub>2</sub>O 5,9%

a napięcie na zaciskach utrzymuje się na poziomie 5,2 V.

W tych warunkach działania elektrolizera otrzymuje się następujące wyniki:

|                                                                             |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|
| stopień przemiany akrylonitrylu                                             | 48,5% |
| sprawność przemiany w nitril kwasu adypinowego                              | 44,6% |
| wydajność nitrilu kwasu adypinowego                                         | 92,2% |
| 20 wydajność nitrilu kwasu adypinowego w odniesieniu do prądu elektrycznego | 89,2% |
| sprawność przemiany w nitril kwasu propionowego                             | 0,4%  |
| stosunek nitrilu kwasu adypinowego do nitrilu kwasu propionowego            | 95%   |
| 25 zużycie energii elektrycznej (kilowatogodziny na kilogram)               | 2,88  |

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nitrilu kwasu adypinowego na drodze elektrolitycznej hydromerizacji roztworu akrylonitrylu zawierającym rozpuszczalnik, elektrolit i wodę **znamienny tym**, że elektrolizę roztworu akrylonitrylu prowadzi się w środowisku zawierającym jako rozpuszczalnik związek z grupy amidów o wzorze ogólnym R-C(O)/NR'R'', w którym R, R' i R'' oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy albo sulfotlenków o wzorze ogólnym 1, w którym R i R' oznaczają rodniki metylowe, lub sulfonów o wzorze ogólnym 2, w którym R i R' oznaczają rodniki metylowe lub razem tworzą rodnik czterometylenowy, a jako elektrolit związek z grupy tiocyjanianów, nadchloranów lub azotanów metali alkalicznych i wodę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w środowisku zawierającym 30—80% wagowych, korzystnie 35—60% wagowych rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako elektrolit stosuje się nadchloran sodowy lub tiocyjanian potasowy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w środowisku zawierającym 0,1—50% wagowych, korzystnie 1—40% wagowych elektrolitu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w środowisku zawierającym 5—50% wagowych akrylonitrylu.

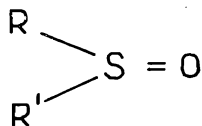
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w środowisku zawierającym mniej niż 10% wagowych wody.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że pH środowiska utrzymuje się w granicach 3—12, korzystnie 5—10.

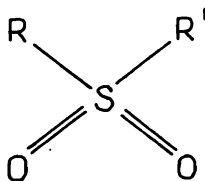
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w elektrolizerze z prze-

poną lub bez przepony, zaopatrzonym w mieszadło i środki utrzymujące środowisko elektrolityczne w cyrkulacji.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w temperaturze 0—30°C.



Wzór 1



Wzór 2