2

Egz. SŁUŻBOWY

POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 68 994

Patent dodatkowy do patentu 66 759

Zgłoszono: 31.05.1968 (P. 127 291)

Pierwszeństwo: 01.06.1967 Francja

Opublikowano: 30.04.1974

Kl. 12o,11

MKP C07c 55/14

CZYTELNIA Urzędu Patentowego

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

Sposób hydrodimeryzacji monomerów etylenowych

1

Przedmiotem patentu głównego nr 66759 jest sposób hydrodimeryzacji monomerów etylenowych, zwłaszcza akrylonitrylu 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 nadnapięcie dla tlenu nie jest wyższe od nadnapięcia tlenu na anodzie ze złota. Proces prowadzi się 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, przy czym 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. Składniki mieszaniny buforowej stosuje się w takiej proporcji, aby uzyskać roztwór wodny mieszaniny o wartości pH=6—10.

Wadą tego sposobu jest to, że elektrolizie poddaje się roztwór wodny o dużym stężeniu akrylonitrylu — co najmniej 15% wagowych w stosunku do wody, co powoduje powstawanie niepożądanych produktów ubocznych.

Sposób według wynalazku umożliwia realizację procesu hydrodimeryzacji związków α, β-etylenowych metodą elektrolityczną w komorze bez przepony, przy czym proces odznacza się uzyskiwaniem

2

wysokich wydajności produktu oraz niskim zużyciem energii elektrycznej.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu hydrodimeryzacji na drodze elektrolizy, w urządzeniu jednokomorowym homogenicznego roztworu wodnego związku α, β-etylenowego i elektrolitu, którym jest czwartorzędowa sól amoniowa tlenowego kwasu mineralnego (nie ulegająca utlenianiu ani redukcji, w warunkach procesu elektrolizy, prowadzących do wytworzenia niepożądanych produktów), którego pH wynosi 5—10, przy stężeniu związku α, β-etylenowego w środowisku reakcyjnym wyższym od 1,5% i niższym od 5% wagowych i przy stężeniu czwartorzędowej soli amoniowej zawartym w granicach 5—30% wagowych.

Sposób według wynalazku pozwala na ograniczenie lub wyeliminowanie utleniania anodowego związków etylenowych, a jednocześnie na ograniczenie powstawania niepożądanych produktów uwodornienia. Stwierdzono, że udział przemian anodowych zmniejsza się równolegle z obniżaniem stężenia olefiny w środowisku reakcji i spada praktycznie do zera przy stężeniach niższych od 5%. I tak, w przypadku elektrolizy roztworów wodnych akrylonitrylu zawierających poniżej 5% tego związku, wydajność chemiczna i energetyczna liczona na uzyskiwany nitryl kwasu adypinowego wynosi 85% lub więcej, a stosunek otrzymywanego nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu

propionowego (powstającego w wyniku uwodornienia) wynosi zazwyczaj, w zależności od warunków reakcji, 10—40%. Było to efektem nieoczekiwanym, ponieważ w znanych metodach, przy stężeniu akrylonitrylu w środowisku reakcyjnym wynoszącym 5% stosunek ten wynosił około 1 : 1,7. Jakkolwiek w sposobie według wynalazku można nawet stosować roztwory akrylonitrylu o stężeniu 0,5%, to w praktyce stosowanie stężeń niższych od 1,5% nie jest wskazane.

Stosowanym w sposobie według wynalazku elektrolitem jest czwartorzędowa sól amoniowa o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym $A^{(-)}$ oznacza anion tlenowego kwasu nieorganicznego bliżej scharakteryzowanego poniżej, a R_1, R_2, R_3 i R_4 oznaczają rodniki węglowodorowe, identyczne lub różne, zawierające 1—20 atomów węgla w łańcuchu.

Anion, o którym była mowa wyżej, nie ulega, w warunkach w jakich zachodzi proces elektrolizy, utlenianiu na anodzie, ani redukcji na katodzie, ani nie utlenia się z wytworzeniem niepożądanych produktów.

Spośród anionów, które nie ulegają utlenieniu lub redukcji, stanowiących pochodne tlenowych kwasów nieorganicznych, stosuje się najczęściej następujące: siarczanowy, boranowy, fosforanowy lub węglanowy. Można stosować także aniony, które utleniają się na anodzie, nie tworząc jednak produktów o działaniu korodującym. I tak na przykład można stosować anion wodorosiarczanowy, który utlenia się na anodzie do jonu siarczanowego. Stosowanie wodorosiarczanu nie przynosi jednak szczególnych korzyści.

R_1, R_2, R_3 i R_4 mogą oznaczać rodniki alkilowe o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, takie jak metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, izopropylowy, pentylowy, heksylowy, heptylowy, oktylowy, dodecylowy, 2-etyloheksylowy; rodniki cykloalkilowe lub alkilocykloalkilowe, na przykład rodnik cykloheksylowy; rodniki arylowe, na przykład rodnik fenylowy.

W podanym wzorze kationami mogą być na przykład jony: czterobutyloamoniowy, trójetylo-(n-oktylo)amoniowy, trójetylo(n-dodecylo)amoniowy, trójbutylo-(n-dodecylo)amoniowy, cztero-(n--pentylo)amoniowy, czteroetyloamoniowy, cztero--(n-propylo)amoniowy, metylo-trójetyloamoniowy, trójetylo-butyloamoniowy, trójetylo-heksyloamoniowy i trójetylo-(2-etyloheksylo)amoniowy.

Jako czwartorzędowe sole amoniowe najkorzystniej jest stosować w sposobie według wynalazku siarczany, borany, fosforany i węglany cztero(n--butylo)amoniowe, cztero(n-pentylo)amoniowe, trójetylo-(n-dodecylo)amoniowe, trójetylo-(n-oksylo) amoniowe, trójetylo-heksyloamoniowe, trójetylo-(2--etyloheksylo)amoniowe.

Stężenie elektrolitu w kąpieli powinno wynosić 5—30%, korzystnie 10—20% wagowych (w odniesieniu do całkowitego ciężaru mieszaniny poreakcyjnej).

Sposób według wynalazku można realizować stosując jako środowisko reakcji wyłącznie wodę albo mieszaninę wody z obojętnymi rozpuszczalnikami, takimi jak dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylu, dioksan, glikol dwuetylenowy, etanol, sześciometylotrójamid kwasu fosforowego, acetonitryl.

Aby zapewnić sprawny przebieg procesu hydrodimeryzacji i zapobiec powstawaniu nadmiernych ilości produktów ubocznych towarzyszących zwykle głównemu produktowi, takich jak nitryl kwasu propionowego, nitryl kwasu β-hydroksypropionowego lub eter bis (β-cyjanoetylowy) należy utrzymywać wartość pH środowiska reakcji w granicach 5—10. Jeżeli anion stosowanej jako elektrolit czwartorzędowej soli amoniowej wywodzi się ze słabego kwasu, a zwłaszcza jeżeli stosuje się sole, których pK wynosi 5—11, to wartość pH wodnego roztworu reakcyjnego jest zazwyczaj większa od 10. Pożądane jest w tym przypadku dodanie do tego roztworu kwasu w ilości wystarczającej do doprowadzenia pH do wartości mieszczącej się w pożądanych granicach. W tym celu najkorzystniej jest stosować kwas, którego anion nie ulega utlenianiu na anodzie. Jest szczególnie wskazane, aby stosować w tym przypadku kwasy posiadające aniony takie same lub odpowiadające anionom użytych czwartorzędowych soli amoniowych. W takim roztworze powstaje wówczas układ buforowy, taki jak na przykład układ: czwartorzędowy boran amoniowy (kwas borowy; węglan) wodorowęglan amoniowy oraz jednozasadowy fosforan (dwuzasadowy fosforan amoniowy). Układy takie pozwalają na utrzymanie wartości pH w granicach pożądanych w ciągu całego czasu trwania reakcji. Efekt buforowania jest największy gdy postać zasadowa i kwasowa występują w równych stężeniach. Można jednakże zmieniać te proporcje w określonym zakresie, jeżeli zamiarem jest utrzymanie wartości pH na innym poziomie niż wynosi wartość pK tego układu. Zazwyczaj najlepsze rezultaty uzyskuje się jeżeli postać kwasowa stanowi 25—75% w stosunku do soli. Zwykle stosowana metoda, przy otrzymywaniu wodnych roztworów stanowiących układy buforowe, polega na dodawaniu do wodnego roztworu wodorotlenku czwartorzędowej zasady amoniowej o pożądanym stężeniu, kwasu, na przykład kwasu borowego, fosforowego lub węglowego, tak długo, aż pH roztworu osiągnie wartość bliską wartości pK układu buforowego.

Temperatura środowiska reakcji może zmieniać się od temperatury 0°C aż do temperatury wrzenia tego układu. Zazwyczaj proces prowadzi się w temperaturze 20—45°C.

W sposobie według wynalazku stosuje się elektrody takie same jak w sposobie przedstawionym w patencie głównym Nr 66759 (P-121022) przy zachowaniu takich samych warunków elektrolizy. Elektrody mogą więc być wykonane z metali lub innych tworzyw stosowanych zwykle do tych celów, wybór tworzywa zależy od rodzaju związku poddawanego elektrolizie. I tak, katoda może być wykonana z materiału, który nie powoduje rozkładu elektrolitycznego wody przy napięciu stosowanym do redukcji związku α, β-etylenowego. Do tworzyw, które odpowiadają temu warunkowi należą między innymi: rtęć, grafit, ołów, stopy ołowiu z rtęcią i ołowiu z antymonem, stop Darceta,

cyna i cynk. Korzystne jest stosowanie rtęci, ołowiu i grafitu. Anoda powinna być wykonana z metalu lub stopu metalicznego, który wykazuje niewielkie nadnapięcie tlenu w procesie elektrolizy wody, na przykład z ołowiu — ewentualnie pokrytego warstwą tlenku, z niklu ewentualnie utlenionego na powierzchni, platyny, złota, stali nierdzewnej (najlepiej pasywowanej). Najkorzystniej jest stosować anody nierozpuszczające się, wykazujące nadnapięcie tlenu niższe od złota.

Stosowane napięcie prądu może zmieniać się w szerokich granicach. Zwykle nie jest uzasadnione stosowanie wysokich napięć; napięcia wynoszące 3—8 V są zadowalające. Aby zmniejszyć do minimum spadek napięcia, a tym samym straty energii związane z efektem Joule'a, należy zmniejszyć odległość pomiędzy elektrodami. Odległość ta nie jest w tym przypadku parametrem kryterialnym, lecz w celu zapewnienia dobrej cyrkulacji cieczy pomiędzy elektrodami, powinna ona wynosić 1—15 mm, a najlepiej 1—3 mm.

Gęstość prądowa także nie jest tu parametrem kryterialnym i może równieeż zmieniać się w bardzo szrokich granicach. Ogólnie, zdolność produkcyjna urządzenia jest tym większa, im wyższa jest gęstość prądowa. Stosować można gęstość prądową wynoszącą 1—50 A/dcm², a najlepiej 1—10 A/dcm².

Jakkolwiek prędkość przepływu cieczy w aparacie może być różna, to pożądane jest, aby była ona duża. Dobre rezultaty uzyskuje się jeżeli prędkość ta wynosi 0,05—2 m/sek., a najlepiej 0,1—1 m/sek.

Sposób według wynalazku stosować można do wszystkich związków α, β-etylenowych, takich jak nitryle (nitryl kwasu akrylowego i metakrylowego), aldehydy (akroleina i metyloakroleina), estry kwasów akrylowego i metakrylowego, akryloamidy i metakryloamidy.

Mieszanina reakcyjna stanowi homogeniczny wodny roztwór. Produkty reakcji można wydzielić przez destylację i ekstrakcję rozpuszczalnikami. Szczególnie dogodny sposób wydzielania tych produktów polega na znacznym obniżeniu temperatury mieszaniny poreakcyjnej w celu zmniejszenia rozpuszczalności związków organicznych w fazie wodnej (zasolonej). W ten sposób tworzy się oddzielna faza organiczna zawierająca główną część produktów reakcji. W fazie wodnej pozostaje przeważająca część nie przereagowanego monomeru; można ją zastosować ponownie jako środowisko reakcji po uzupełnieniu monomeru, aż do uzyskania pożądanego stężenia.

Sposób stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku nadaje się szczególnie dobrze do zastosowania w procesie ciągłym.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady jego praktycznych zastosowań; nie wyczerpują one jednakże wszystkich możliwości zastosowań tego wynalazku.

Przykład I. Zastosowane urządzenie stanowi naczynie elektrolityczne połączone przewodem szklanym, z jednej strony z komorą zewnętrzną, a z drugiej z pompą cyrkulacyjną połączoną także z tą komorą. Naczynie elektrolityczne ograniczają 2 płytki metalowe, o kształcie kwadratów, o powierzchni 1 dcm² i grubości 1 mm, oddzielone od siebie ramą wykonaną z tworzywa silikonowego o grubości 3,5 mm. Każda z płytek pokryta jest z zewnętrznej strony wykładziną z tworzywa syntetycznego. Szczelność układu zapewnia się przez docisk za pomocą sworzni. Jedna z płytek metalowych wykonana jest z twardego ołowiu (stop ołowiu z antymonem, zawierający 10 procent Sb). Druga płytka wykonana jest z czystego ołowiu. Obie elektrody połączone są ze źródłem prądu stałego. Płytka z ołowiu twardego jest anodą, a z czystego ołowiu — katodą. Każda z płytek zaopatrzona jest w króciec zapewniający, w odniesieniu do jednej z nich, doprowadzenie kąpieli elektrolitycznej do przestrzeni między elektrodami, a w odniesieniu do drugiej — odprowadzenie tej cieczy.

Otwór wylotowy służy do odprowadzenia kąpieli do komory zewnętrznej, którą stanowi pojemnik zaopatrzony w płaszcz, w którym przepływa woda chłodząca. Pojemnik ten połączony jest z chłodnicą, przez którą przepływa zimna woda, nad tą chłodnicą znajduje się inna, chłodzona mieszaniną (aceton stały CO_2). Z komorą tą połączona jest także wyskalowana biureta. Kąpiel wypływająca z komory zawracana jest za pomocą pompy do naczynia elektrolitycznego.

Przed rozpoczęciem procesu formuje się anodę (wykonaną z ołowiu twardego) napełniając naczynie 5 n kwasem siarkowym i przepuszczając w ciągu 15 minut prąd o natężeniu 15 A. Naczynie opróżnia się następnie i przepłukuje wodą destylowaną.

Do opisanej wyżej komory zewnętrznej załadowuje się 370 g (wagowo) wodnego roztworu wodorotlenku trójetylo(n-oktylo)amoniowego, a następnie 40 g kwasu borowego. Otrzymuje się w ten sposób roztwór o pH wynoszącym 8,7. Do biurety umieszczonej nad komorą wlewa się 74,1 g akrylonitrylu, a następnie wprowadza się 16 ml tego akrylonitrylu do roztworu wodnego. Otrzymuje się roztwór zawierający 3 procent wagowych akrylonitrylu.

Roztwór ogrzewa się do temperatury 35°C i utrzymuje się go w tej temperaturze przez cały okres trwania procesu. Roztwór wprowadza się do naczynia elektrolitycznego z szybkością 250 l/n (prędkość liniowa w komorze naczynia wynosi 20 cm/sek.). Jednocześnie włącza się prąd; przyłożone napięcie wynosi 7,2 V, zaś natężenie przepływającego prądu 5,2 A. Ilość przepuszczanego prądu mierzy się licznikiem. W celu utrzymania stężenia akrylonitrylu w kąpieli na poziomie bliskim stężeniu początkowemu wprowadza się nowe porcje akrylonitrylu w dawkach po 2 ml na 2910 kulombów.

W podanych warunkach prowadzi się proces w ciągu 6 godzin. Następnie wyłącza się dopływ prądu i schładza mieszaninę poreakcyjną do 15°C. Otrzymany roztwór jest barwy jasnożółtej; jest on homogeniczny.

Ilość zużytej do reakcji energii elektrycznej wynosi 113 500 kulombów (31,5 Ah).

Do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się następnie kwasu solnego, doprowadzając jej pH do war-

tości 7. Roztwór ten odbiera się, a urządzenie przemywa 100 ml dwumetyloformamidu. Roztwór poddaje się destylacji pod ciśnieniem normalnym, odbierając destylat tak długo, aż temperatura par osiągnie 100°C. Otrzymany destylat jest dwufazowy. Dodaje się do niego dwumetyloformamidu aż do uzyskania układu jednorodnego. Otrzymany bezbarwny roztwór (w ilości 265,2 g) analizuje się metodą chromatografii gazowej. Zawiera on 14,05 g nitrylu kwasu akrylowego i 3,8 g nitrylu kwasu propionowego.

Pozostałość podestylacyjną zatęża się w temperaturze 40°C pod ciśnieniem obniżonym do 15 mm Hg. Po schłodzeniu do temperatury 20°C odsącza się wytrącony kwas borowy, który przemywa się 20 ml acetonitrylu. Otrzymuje się 281,6 g przesączu, w którym zawartość nitrylu kwasu adypinowego (oznaczona metodą chromatografii gazowej) wynosi 19,3% (54,4 g).

150 g tego przesączu ekstrahuje się siedmiokrotnie 100 ml chlorku metylenu. Połączone ekstrakty przemywa się trzykrotnie 100 ml wody, aby usunąć całkowicie jony chlorkowe. Tak otrzymany ekstrakt suszy się następnie nad bezwodnym siarczanem sodowym i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,4 g frakcji destylującej w granicach temperatury 180—195°C pod ciśnieniem 0,1 mm Hg i pozostałość podestylacyjną, w ilości 0,3 g.

Wyniki analizy wykazują, że odebraną frakcją jest hydrotrimer akrylonitrylu: nitryl kwasu 4-cyjanokorkowego (przez hydrolizę alkaliczną ze związku tego otrzymuje się kwas 4-karboksykorkowy topniejący, po rekrystalizacji z mieszaniny kwasu octowego z benzenem, w temperaturze 111°C. Bilans procesu jest następujący:

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl
   - — nitryl kwasu adypinowego: 88,9%
   - — nitryl kwasu propionowego: 6,1%
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 4,3%
2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną
   - — nitryl kwasu adypinowego: 85,5%
   - — nitryl kwasu propionowego: 11,7%
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 4,3%
3. Stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego wynosi 14.3.

Przykład II. Proces prowadzi się stosując aparaturę identyczną jak w przykładzie I i stosując taką samą kąpiel elektrolityczną, z tą jedynie różnicą, że utrzymuje się w niej stężenie akrylonitrylu wynoszącego 4,3%. Natężenie prądu wynosi 7,8 A, a przyłożone napięcie 9,8 V. Ilość zużytej energii elektrycznej wynosi: 31,5 Ah, a natężenie przepływu kąpieli 600 l/godz. Ilość użytego w procesie akrylonitrylu wynosi 79,9 g.

Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I.

Bilans procesu jest następujący:

- — nie przereagowany akrylonitryl: 14,2 g
- — wytworzony nitryl kwasu propionowego: 1,4 g
- — wytworzony nitryl kwasu adypinowego: 57 g
- — wytworzony hydrotrimer akrylonitrylu: 5 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl
   - — nitryl kwasu adypinowego: 85 %
   - — nitryl kwasu propionowego: 2 %
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 7,6 %
2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną
   - — nitryl kwasu adypinowego: 89,5%
   - — nitryl kwasu propionowego: 4,2%
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 3,7%
3. Stosunek wagowy nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego wynosi 40.7.

Przykład III. Kąpiel elektrolityczną sporządza się, przepuszczając CO_2 przez 15% (wagowo) wodny roztwór wodorotlenku trójetylo-(n-oktylo) amoniowego tak długo, aż pH środowiska osiągnie wartość 9. Stosuje się aparaturę identyczną jak w przykładzie I. Proces elektrolizy prowadzi się w następujących warunkach:

- — stężenie akrylonitrylu w kąpieli: 4,3% wagowych
- — przyłożone napięcie: 5 V
- — natężenie prądu: 5,4 A
- — temperatura: 34°C
- — natężenie przepływu kąpieli: 250 l/n
- — ilość użytego do procesu akrylonitrylu: 80,5 g
- — zużycie energii elektrycznej do elektrolizy: 31 Ah

Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Bilans procesu jest następujący:

- — nie przereagowany akrylonitryl: 20 g
- — wytworzony nitryl kwasu propionowego: 4,8 g
- — wytworzony nitryl kwasu adypinowego: 50,1 g
- — wytworzony hydrotrimer akrylonitrylu: 3,5 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
   - — nitryl kwasu adypinowego: 81,5%
   - — nitryl kwasu propionowego: 7,7%
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 5,6%
2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:
   - — nitryl kwasu adypinowego: 79 %
   - — nitryl kwasu propionowego: 14,8%
   - — hydrotrimer akrylonitrylu: 3,6%

Przykład IV. W procesie stosuje się aparaturę identyczną jak w przykładzie I. Kąpiel elektrolityczną otrzymuje się przepuszczając CO_2 przez 400 g 15% (wagowo) wodnego roztworu wodorotlenku cztero(n-butylo)amoniowego, aż do osiągnięcia wartości pH środowiska wynoszącej 9.

Warunki procesu elektrolizy są następujące:

początkowe stężenie akrylonitrylu w kąpieli: 4,45%
- — końcowe stężenie akrylonitrylu: 3,4 %
- — gęstość prądowa: 5,4 A/dcm²
- — przyłożone napięcie: 5,2 V
- — natężenie przepływu kąpieli: 250 l/h
- — zużycie energii elektrycznej do elektrolizy: 31,5 Ah
- — ilość użytego do procesu akrylonitrylu: 79,6 g
- — temperatura: 34°C

Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Bilans procesu jest następujący:

- — nie przereagowany akrylonitryl: 16,65 g
- — wytworzony nitryl kwasu adypinowego: 54 g

— wytworzony nitryl kwasu propionowego: 3,2 g
— wytworzony trimer akrylonitrylu: 3,05 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
— nitryl kwasu adypinowego: 84 %
— nitryl kwasu propionowego: 4,9 %
— akrylonitryl: 4,85%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:
— nitryl kwasu adypinowego: 84,6%
— nitryl kwasu propionowego: 9,9%
— hydrotrimer akrylonitrylu: 3,2%

W doświadczeniach przeprowadzonych w analogicznych warunkach, lecz stosując przepuszczanie CO_2 aż do uzyskania pH kąpieli wynoszącego 7,5 i napięcie 6,2 V otrzymuje się następujące rezultaty:

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
— nitryl kwasu adypinowego: 80,8%
— nitryl kwasu propionowego: 5,5%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:
— nitryl kwasu adypinowego: 83 %
— nitryl kwasu propionowego: 11,3%

Przykłady V—VII. Proces prowadzi się jak w przykładzie IV (wariant 1), zmieniając jednakże stężenie akrylonitrylu w kąpieli i gęstość prądową. Uzyskane rezultaty ilustrują dane zestawione w tablicach.

W celach porównawczych przeprowadzono próby stosując kąpiel elektrolityczną jak w przykładzie IV (350 g wodnego roztworu złożonego z węglanu i wodorowęglanu cztero(n-butylo)amoniowego o pH 9) lecz stosując stężenie akrylonitrylu wynoszące 17,1% (ilość wprowadzonego akrylonitrylu wynosiła 72,3 g). Stężenie to utrzymywano przez cały czas trwania procesu dodając po 2 ml akrylonitrylu na każde 2910 kulombów. Natężenie prądu wynosiło 5,6 A, a przyłożone napięcie 5,6 V. Całkowite zużycie energii wyniosło 31,5 Ah, a ilość użytego do reakcji akrylonitrylu 133,3 g.

Z mieszaniny poreakcyjnej, którą przerabiano jak opisano wyżej, otrzymano:
— akrylonitrylu 54 g
— nitrylu kwasu adypinowego 56,3 g
— nitrylu kwasu propionowego 0 g
— hydrotrimeru akrylonitrylu 9,65 g

Wydajność liczona na zużyty akrylonitryl wynosiła odpowiednio 69,7; 0 i 12,1%, a na zużytą energię elektryczną 89; 0 i 10%.

Stwierdzono, że przy podwyższeniu stężenia akrylonitrylu w kąpieli zachodziło obniżanie wydajności kwasu adypinowego liczonej na akrylonitryl przereagowany, a jednocześnie nie powstawał nitryl kwasu propionowego.

Część zużytego akrylonitrylu stanowiła straty. Wydajności liczone na zużytą energię elektryczną (89+10%) dotyczące reakcji na katodzie (powstawanie nitrylu kwasu adypinowego i hydrotrimeru) wykazują, że jedyną reakcją elektrochemiczną zachodzącą na katodzie jest redukcja akrylonitrylu: straty akrylonitrylu wynoszące 18,2% dotyczą więc reakcji zachodzącej na anodzie.

Przykład VIII. Proces prowadzi się jak w przykładzie IV, przy pH wynoszącym 9, zastępując katodę ołowianą katodą z amalgamatu ołowiu. Otrzymuje się następujące rezultaty:

Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
— nitryl kwasu adypinowego: 78 %
— nitryl kwasu propionowego: 11 %
— hydrotrimer akrylonitrylu: 6,2%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:

Przykład	Stężenie akrylonitrylu %	Gęstość prądowa A/dcm²	Napięcie V	Zużycie energii elektrycznej Ah	Wytworzone produkty		
					Nitryl kwasu adypinowego (g)	Nitryl kwasu propionowego (g)	Hydrotrimer akrylonitrylu (g)
5	3	5,3	5,5	31,5	49,7	6,3	2,4
6	2,8	3,3	5,2	21,8	37	2,5	2,3
7	4	3,1	5	21,8	40	1,3	3,5

Przykład	Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl			Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną %		
	nitryl kwasu adypinowego	nitryl kwasu propionowego	hydrotrimer akrylonitrylu	nitryl kwasu adypinowego	nitryl kwasu propionowego	hydrotrimer akrylonitrylu
5	83,2	10,3	4,1	78,3	19,4	2,5
6	85,5	5,65	5,4	84	11,1	3,5
7	86,8	2,8	7,9	90,8	5,8	5,4

— nitryl kwasu adypinowego: 75 %
— nitryl kwasu propionowego: 21 %
— hydrotrimer akrylonitrylu: 3,9%

Przykład IX. Jako elektrolit stosuje się 417 g wodnego roztworu, w skład którego wchodzi fosforan jednozasadowy i fosforan dwuzasadowy trójetylo-(n-oktylo)amoniowy o pH 7, otrzymany przez dodanie kwasu fosforowego do 400 g 15% raztworu wodorotlenku trójetylo-(n-oktylo) amoniowego.

Do tej kąpieli wprowadza się 16 ml akrylonitrylu co odpowiada stężeniu wynoszącemu 3%. Proces elektrolizy prowadzi się jak w przykładzie I, stosując gęstość prądową wynoszącą 5,65 A i napięcie 5,4 V. Natężenie przepływu cieczy wynosi 450 l/h.

Stężenie akrylonitrylu utrzymuje się na praktycznie niezmiennym poziomie w sposób opisany uprzednio. Całkowita ilość zużytej energii elektrycznej wynosi 31,5 Ah, a ilość użytego do reakcji akrylonitrylu — 73,8 g.

Z mieszaniny poreakcyjnej uzyskuje się:
— akrylonitryl: 16,7 g
— nitryl kwasu adypinowego: 49,5 g
— nitryl kwasu propionowego: 6,5 g
— hydrotrimer akrylonitrylu: 1,9 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
— nitryl kwasu adypinowego: 85 %
— nitryl kwasu propionowego: 10,9%
— hydrotrimer akrylonitrylu: 3,3%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:
— nitryl kwasu adypinowego: 73,3%
— nitryl kwasu propionowego: 20,2%
— hydrotrimer akrylonitrylu: 2,1%

Przykłady X—XII. Elektrolit otrzymywano przez dodawanie kwasu borowego do 15% (wagowo) wodnego roztworu wodorotlenku cztero(n-butylo)amoniowego aż do uzyskania pH wynoszącego 9.

Przeprowadzono serię doświadczeń w identycznych warunkach temperatury (34°C) i natężenia przepływu kąpieli (250 l/godz.), lecz zmieniając stężenie akrylonitrylu i gęstość prądową.

Wyniki doświadczeń zestawiono w podanych niżej tabelach.

Przykład XIII. Kąpiel elektrolityczną sporządza się przepuszczając strumień CO_2 przez 15% wodny roztwór wodorotlenku trójetylo(n-dodecylo) amoniowego, aż do uzyskania wartości pH wynoszącej 9.

Proces elektrolizy prowadzi się w aparaturze jak w przykładzie I, w następujących warunkach:
— stężenie akrylonitrylu: 4,6%
— gęstość prądowa: 65 A/dcm²
— napięcie: 6,2 V
— temperatura: 30°C
— natężenie przepływu kąpieli: 250 l/h
— zużycie energii elektrycznej: 32 Ah
— ilość użytego do reakcji akrylonitrylu: 79,8 g

Bilans procesu jest następujący:
— nie przereagowany akrylonitryl: 23,7 g
— wytworzony nitryl kwasu adypinowego: 45,6 g
— wytworzony nitryl kwasu propionowego: 6,75 g
— wytworzony hydrotrimer akrylonitrylu: 2,5 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:
— nitryl kwasu adypinowego: 80 %
— nitryl kwasu propionowego: 11,6%
— hydrotrimer akrylonitrylu: 4,5%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:

Przykład	Stężenie akrylonitrylu %	Gęstość prądowa A/dcm²	Ilość zużytej energii elektrycznej Ah	Napięcie V	Wytworzone produkty g		
					nitryl kwasu adypinowego	nitryl kwasu propionowego	hydrotrimer akrylonitrylu
10	3,7	5,3	31,5	7	55	2,6	4,65
11	2,6	3,1	21,8	5,2	38,6	2,3	2,75
12	4	7,3	31,5	9,6	51,6	5,35	2,2

Przykład	Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl %			Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną		
	Nitryl kwasu adypinowego	Nitryl kwasu propionowego	Hydrotrimer akrylonitrylu	Nitryl kwasu adypinowego	Nitryl kwasu propionowego	Hydrotrimer akrylonitrylu
10	86	4	7,4	86,5	8	4,9
11	86,9	5,1	6,3	87,6	10,2	4,2
12	84	8,55	3,6	86,5	16,5	2,3

— nitryl kwasu adypinowego 71 %
— nitryl kwasu propionowego: 20,6%
-- hydrotrimer akrylonitrylu: 2,6%

Przykład XIV. Jako elektrolit stosuje się roztwór otrzymywany przez przepuszczanie dwutlenku węgla przez 15% wodny roztwór wodorotlenku trójbutylo-(n-dodecylo)amoniowego aż do uzyskania wartości pH równej 9.

Proces elektrolizy prowadzi się w warunkach jak w przykładzie XIII, z tą różnicą, że stężenie akrylonitrylu wynosi 2,3%, gęstość prądowa 4,35 A/dcm², napięcie 6,6 V, a natężenie przepływu kąpieli 450 l/h. Ilość użytego do reakcji akrylonitrylu wynosi 50,3 g. Ilość zużytej energii elektrycznej wynosi 21,8 Ah.

Bilans procesu jest następujący:

— nie przereagowany akrylonitryl 11,8 g
— wytworzony nitryl kwasu adypinowego 31,3 g
-- wytworzony nitryl kwasu propionowego 3,5 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:

— nitryl kwasu adypinowego 79,9 %
— nitryl kwasu propionowego 8,75%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:

— nitryl kwasu adypinowego 71 %
— nitryl kwasu propionowego 15,6%

Przykład XV. Kąpiel elektrolityczną otrzymuje się przez dodawanie kwasu borowego do 15% wodnego roztworu wodorotlenku cztero(n-pentylo) amoniowego aż do uzyskania wartości pH wynoszącej 9.

Proces elektrolizy prowadzi się w warunkach jak w przykładzie XIV, z tą różnicą, że gęstość prądowa wynosi 5,3 A/dcm², napięcie 7,8 V, ilość zużytej energii elektrycznej 31,5 Ah, ilość użytego do reakcji akrylonitrylu — 70,1 g, a stężenie akrylonitrylu w kąpieli utrzymuje się na poziomie 2,9—2,4%.

Bilans procesu jest następujący:

— nie przereagowany akrylonitryl 14,25 g
— wytworzony nitryl kwasu adypinowego 44,4 g
— wytworzony nitryl kwasu propionowego 7,25 g

1. Wydajność liczona na zużyty w reakcji akrylonitryl:

— nitryl kwasu adypinowego 78 %
— nitryl kwasu propionowego 22,4%

2. Wydajność liczona na zużytą energię elektryczną:

— nitryl kwasu adypinowego 78 %
— nitryl kwasu propionowego 22,4%

Przykład XVI. Stosuje się 418 g kąpieli elektrolitycznej sporządzonej jak w przykładzie I, z tym, że zawiera ona 16 ml akrylonitrylu (odpowiada to stężeniu akrylonitrylu wynoszącemu 3%). Stężenie to utrzymuje się w czasie trwania reakcji przez odpowiednie dozowanie akrylonitrylu. Warunki, w jakich przebiega proces są takie same jak w przykładzie I. Ilość użytego do reakcji akrylonitrylu wynosi 90,2 g, a ilość zużytej energii elektrycznej 40 Ah.

Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną, stanowiącą homogeniczny roztwór, schładza się do temperatury 4°C. Wytwarza się wówczas warstwa oleista o objętości około 60 ml, którą oddziela się od warstwy wodnej. Skład tej warstwy analizuje się metodą chromatografii gazowej przed i po dwukrotnym przemyciu wodą, użytą każdorazowo w ilości odpowiadającej połowie objętości tej warstwy. Fazę wodną przerabia się jak w poprzednich przykładach.

Dane dotyczące składu poszczególnych faz zestawiono w poniższej tabeli.

	Faza organiczna %		Faza wodna %
	przed przemyciem	po przemyciu	
nitryl kwasu adypinowego	68	70	5,84
akrylonitryl	8,9	8,1	2,05
nitryl kwasu propionowego	3,1	2,65	0,90
hydrotrimer akrylonitrylu	4,8	4,75	
woda	9,4	9,55	

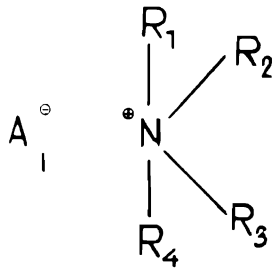
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrodimeryzacji monomerów etylenowych 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 nadnapięcie dla tlenu nie jest wyższe od nadnapięcia tlenu na anodzie ze złota, w roztworze elektrolitycznym trójskładnikowym zawierającym monomer i wodę w określonych stosunkach oraz czwartorzędową sól amoniową, którą stosuje się w postaci składnika mieszaniny buforowej zawierający 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 według patentu nr 66759, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się przy stężeniu monomeru etylenowego w środowisku reakcji wyższym od 1,5% i niższym od 5% wagowych i przy stężeniu czwartorzędowej soli amoniowej zawartym w granicach 5—30% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czwartorzędową sól amoniową stosuje się sól kwasu siarkowego, barowego, fosforowego lub węglowego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako czwartorzędową sól amoniową stosuje się siarczan, fosforan, boran lub węglan czteroetyloamoniowy, czteropentyloamoniowy, trójetylo-(n-oktylo)amoniowy, trójetylo-(n-dodecylo)amoniowy, trójbutylo-(n-dodecylo)amoniowy, trójetylo(n-heksylo)amoniowy lub trójetylo-(2-etyloheksylo)amoniowy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako monomer etylenowy stosuje się akrylonitryl.



ERRATA

Łam 13, wiersz 47
jest: 22,4%
powinno być: 12,4%

Łam 14, wiersz 58 i 59
jest: czterotyloamoniowy, czteropentyloamoniowy
powinno być: czteroetylonoamoniowy, czteropentyloaminiowy

Błk 2012/74 r. nakł. 105 egz. A4

Cena 10 zł