

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 738**

51 Int. Cl.:

C25B 3/09 (2011.01)

C25B 3/29 (2011.01)

C25B 9/00 (2011.01)

C25B 11/042 (2011.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2021** **PCT/IB2021/051575**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2021** **WO21176307**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2021** **E 21709123 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023** **EP 4048828**

54 Título: **Producción de adiponitrilo**

30 Prioridad:

03.03.2020 US 202062984786 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.11.2023

73 Titular/es:

INVISTA TEXTILES (U.K.) LIMITED (100.0%)
20 Gresham Street, 4th Floor
London EC2V 7JE, GB

72 Inventor/es:

AKI, SUDHIR;
HERZOG, BENJAMIN D.;
KANTAK, MILIND V.;
KIRBY, GREGORY S. y
TENN III, WILLIAM J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 954 738 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de adiponitrilo

Campo

La presente solicitud se refiere a la producción de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

5 Antecedentes

El adiponitrilo (ADN) es un intermedio importante en la producción de hexametildiamina (HMDA), que es uno de los monómeros utilizados en la producción de nailon-6,6; un copolímero de HMDA y ácido adípico (AA). Históricamente, el nailon-6,6 se usaba principalmente para formar fibras de alfombras que se usaban en alfombras de alta calidad para aplicaciones residenciales y en fibras para prendas de vestir. Más recientemente, el nailon-6,6 se ha utilizado como resina de ingeniería en aplicaciones automotrices exigentes de alta temperatura 'bajo el capó', tales como revestimientos para líneas de frenos hidráulicos, aislamiento de cables y alambres, y piezas moldeadas tales como carcasas de radiadores.

Una ruta para producir adiponitrilo, que se ha llevado a la práctica comercialmente durante más de 50 años, implica la electrohidrodimerización de acrilonitrilo. Un ejemplo temprano de tal procedimiento se revela en el documento US4306949, en el que un electrolito acuoso que contiene al menos 0,1 % en peso de acrilonitrilo, al menos 10^{-5} gramo mol por litro de cationes de amonio cuaternario de una sal directiva y al menos 0,1% en peso de una sal conductora se electroliza en una celda de reacción no dividida. El electrolito acuoso está en contacto con una superficie catódica que tiene un potencial catódico suficiente para la hidrodimerización del acrilonitrilo con formación incidental de oxígeno en la superficie anódica. Durante la electrólisis, se carga en el electrolito una cantidad eficaz de un gas que no compite, tal como nitrógeno, helio, hidrógeno, argón y/o aire, para reducir la concentración de oxígeno en el electrolito acuoso y en la superficie catódica y disminuir así la corrosión de la superficie catódica. Típicamente, la superficie catódica es cadmio y la superficie anódica es acero.

Una iteración más reciente de la electrohidrodimerización de acrilonitrilo para producir adiponitrilo se divulga en el documento CN110016690A. Las características incluyen colocar un electrolito que comprende acrilonitrilo en una celda no dividida, estando conectado uno de sus lados con gas de plasma; llevar a cabo la electrólisis mientras se introduce el gas de plasma en el electrolito; pasar el líquido electrolizado a través de un separador trifásico para separar la fase oleosa; y destilar la fase oleosa para producir un producto de adiponitrilo. Dado que el gas de plasma ha absorbido energía de alta frecuencia y tiene una conductividad eléctrica muy alta, es eficaz no solo para efectuar la transferencia de masa requerida del producto de adiponitrilo desde la superficie del cátodo, sino también para aumentar la eficacia de la electrólisis, lo que puede reducir la densidad de corriente del electrolito y, por lo tanto, reducir el consumo de energía necesario para la electrólisis. Un gas de plasma adecuado es el argón; un material de ánodo es acero inoxidable o un electrodo insoluble basada de titanio, y un material de cátodo es cadmio o plomo.

El documento US8529749B2 se refiere a una celda electroquímica que emplea una fuente de plasma. También se divulga un método para hacer funcionar una celda electroquímica.

El documento US 2019/0292063 A1 divulga una síntesis de amoníaco utilizando electrones producidos por plasma. El documento US 3.684.667 divulga una producción de flúor o compuestos volátiles de flúor utilizando un ánodo de chorro de plasma.

Los problemas con ciertas tecnologías surgen de la base orgánica y la formación de hidrógeno. Los cátodos pueden estar contaminados con hierro. Los cátodos pueden perder cadmio debido a la corrosión. Las bases orgánicas constituyen pérdidas de rendimiento y deben separarse del producto de adiponitrilo para mantener una alta calidad del producto. La formación de hidrógeno puede dar como resultado mezclas explosivas de gases de escape que contienen hidrógeno y oxígeno en el procedimiento, lo que presenta un peligro significativo. Estos problemas están bien descritos en "Electro-organic Synthesis and product recovery: An illustration using the EHD of acrylonitrile" de Chris J. H. King y Charles E. Cutchens, Solutia, Inc., 11^º Foro Internacional, Electrólisis en la Industria Química, 2 a 6 de noviembre de 1997. Sería muy deseable resolver los problemas.

A pesar de los avances recientes, sigue existiendo un interés considerable en desarrollar procedimientos mejorados para la electrohidrodimerización de acrilonitrilo para producir adiponitrilo y, en particular, para reducir u obviar la necesidad de paradas periódicas para reemplazar el ánodo y/o el cátodo metálicos.

Compendio

Se describe un procedimiento para convertir acrilonitrilo en adiponitrilo en una celda con un gas formador de plasma en ausencia de un cátodo metálico. El procedimiento simplifica el mantenimiento y reduce los productos de corrosión. La reducción de los productos de corrosión puede ser especialmente beneficiosa si los productos de corrosión son catalíticamente activos para convertir el adiponitrilo en productos secundarios no deseados.

Se divulga un procedimiento para convertir acrilonitrilo en adiponitrilo que comprende:

a. hacer fluir electrolito acuoso que comprende acrilonitrilo a una celda que tiene un ánodo en ausencia de un cátodo sólido;

b. hacer fluir cátodo de plasma de gas a la celda, en donde el cátodo de plasma de gas está separado del ánodo por el electrolito; y

5 c. recuperar el producto que contiene adiponitrilo de la celda.

El electrolito acuoso puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en:

a. $\geq 1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de acrilonitrilo;

b. $\geq 4\%$ en peso a $\leq 21\%$ en peso de fosfato;

c. $\geq 0,2\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de EDTA; y

10 d. $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de sal de amina cuaternaria.

El electrolito acuoso puede comprender al menos dos seleccionados del grupo inmediatamente anterior.

El pH del electrolito puede ser ≥ 6 y ≤ 9 , por ejemplo, ≥ 6 y ≤ 8 , $\geq 6,5$ y $\leq 7,5$.

El EDTA puede estar presente adecuadamente en el electrolito como una sal de sodio o potasio de EDTA.

15 Si el electrolito contiene fosfato, el fosfato puede comprender uno o varios de fosfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio y dihidrogenofosfato de potasio.

El experto en la técnica puede ajustar las condiciones del procedimiento para lograr un rango de conversiones por pase, selectividades y rendimientos deseados. Los ejemplos de condiciones de procedimiento adecuadas incluyen una temperatura del electrolito de $\geq 20^\circ\text{C}$ a $\leq 50^\circ\text{C}$, una densidad de corriente de $\geq 300 \text{ Amp/m}^2$ a $\leq 2000 \text{ Amp/m}^2$, y un voltaje de electrólisis de ≥ 3 a ≤ 6 voltios.

20 Los gases de plasma adecuados incluyen gases que son inertes a la conversión de acrilonitrilo en adiponitrilo, por ejemplo, argón.

El gas de plasma se puede generar fuera de la celda, por ejemplo, en un generador de plasma externo.

El gas de plasma puede transferirse a la celda por vacío.

25 El caudal de suministro de gas de plasma a la celda electrolítica se puede ajustar para obtener una conversión, selectividad y rendimiento deseados, por ejemplo, de $\geq 0,2$ a ≤ 2 litros/hora por litro de electrolito.

El ánodo de la celda comprende al menos uno de:

a. acero inoxidable;

b. acero al carbono; y

c. una aleación que contiene titanio.

30 La celda puede estar opcionalmente libre de un ánodo sólido.

El ánodo puede comprender un gas, por ejemplo, hidrógeno.

La celda puede ser una celda no dividida.

El procedimiento puede comprender adicionalmente:

a. recuperar líquido electrolizado de la celda; y

35 b. separar una fase orgánica que contiene adiponitrilo del líquido electrolizado recuperado.

El procedimiento puede comprender adicionalmente:

a. separar una fase acuosa del líquido electrolizado recuperado; y

b. reciclar al menos parte de la fase acuosa como electrolito proporcionado a la celda.

Breve descripción de la figura

40 La FIGURA 1 es una representación esquemática simplificada de un procedimiento según una realización de la presente divulgación para preparar adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

Descripción detallada

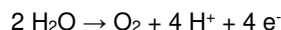
La presente descripción proporciona un procedimiento para preparar adiponitrilo a partir de acrilonitrilo. Si bien no limita el alcance de la invención por la exposición de la teoría, la siguiente descripción general puede ser útil para que el experto en la técnica seleccione eficazmente las condiciones del procedimiento para el procedimiento divulgado.

- 5 El mecanismo de reacción de este procedimiento ha sido estudiado en detalle. Si bien el mecanismo teórico no se comprende completamente, se cree que en la primera fase del procedimiento, la protonación del acrilonitrilo $[\text{CH}_2=\text{CHCN}]$ a anión cianoetilo $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}^-]$ ocurre al unirse con los dos electrones $[\text{e}^-]$ y un protón $[\text{H}^+]$ de la siguiente manera: $\text{CH}_2=\text{CHCN} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}^-$.

- 10 En la segunda fase, se cree que el anión cianoetilo resultante interactúa con una segunda molécula de acrilonitrilo de la siguiente manera: $\text{CH}_2=\text{CHCN} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}^- \rightarrow \text{NCCH}(\text{CH}_2)_3\text{CN}^-$.

El anión dimérico resultante reacciona a continuación con un ion hidrógeno para generar adiponitrilo: $\text{NCCH}(\text{CH}_2)_3\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$.

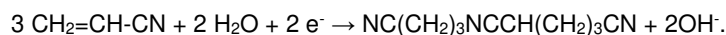
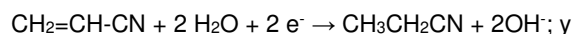
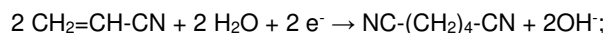
- 15 Durante la reacción electrolítica mencionada anteriormente, tiene lugar una reacción de electrooxidación en el ánodo (es decir, electrodo cargado positivamente) que está rodeada por el medio acuoso de la celda. Esta electrooxidación anódica proporciona electrones y protones libres para la electroquímica descrita anteriormente. Específicamente, los protones $[\text{H}^+]$ y electrones libres $[\text{e}^-]$ están disponibles por la reacción de electrólisis del agua anódica de la siguiente manera:



- 20 En un procedimiento de dimerización electroquímica continuo llevado a cabo en una celda electrolítica no dividida, ahora se ha descubierto que los protones migran a continuación a través del medio electroconductor y encuentran la interfase gas-líquido con carga iónica que sirve como cátodo (o electrodo con carga negativa) donde se producen las reacciones de protonación y dimerización anteriores. La interfase gas-líquido cargada está presente debido a la introducción de fase gaseosa de plasma ionizado en la celda. En esta interfase, las moléculas de alimentación de alqueno [acrilonitrilo] se protonan y se dimerizan adicionalmente para formar adiponitrilo. El medio electroconductor facilita el flujo continuo de protones y electrones libres a través de la celda.

- 25 La reacción de hidrodimerización continúa, como se muestra arriba, por medio de la cual dos moléculas de acrilonitrilo protonado se convierten adicionalmente en adiponitrilo $[\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]$. Pueden ocurrir otras reacciones electroquímicas secundarias en la interfase gas-líquido cargada, formando así subproductos; propionitrilo $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}]$, hidrotrímero de acrilonitrilo $[\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{NCCH}(\text{CH}_2)_3\text{CN}]$,

- 30 Un posible mecanismo para el procedimiento divulgado incluye las siguientes reacciones esquemáticas generales en la interfase gas-líquido ionizada dispersa:



- 35 En el presente procedimiento y el presente aparato, la electrólisis se lleva a cabo en una celda que contiene un electrolito acuoso que comprende acrilonitrilo y tiene un ánodo y un cátodo separados por el electrolito. Sin embargo, a diferencia de los procedimientos anteriores, en la celda empleada en el presente procedimiento, la superficie del cátodo de metal convencional se reemplaza por un plasma de gas suministrado al electrolito para proporcionar el cátodo durante la electrólisis. El ánodo de la celda empleada en el procedimiento divulgado puede ser metálico, por ejemplo acero inoxidable, acero al carbono o aleación de titanio tal como una aleación insoluble basada en titanio. La celda puede ser una sola celda no dividida o puede ser una celda dividida en la que el gas de plasma ionizado [que actúa como cátodo] y el ánodo se mantienen en cámaras diferentes, separadas por una membrana permeable a los iones o un puente salino.

- 40 En una celda electrolítica convencional, el mantenimiento de una alta conductividad electrolítica, es decir, el paso eficiente de la corriente entre los dos electrodos mientras se tienen altas densidades de corriente a través de los electrodos es muy importante. Tradicionalmente, se utiliza un medio electrolítico acuoso que contiene sales orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, una mezcla de sales de amonio cuaternario y de metales alcalinos junto con el alqueno de alimentación que se va a hidrodimerizar. Tales sistemas de celdas electrolíticas contienen un par de electrodos (cátodo y ánodo) para que se complete la actividad electrolítica deseada.

- 45 Sin embargo, en tales sistemas, la conductividad electrolítica es difícil de mantener debido a diversos factores, tales como el medio multifásico, las restricciones de flujo debido al tamaño de las celdas, las condiciones de funcionamiento, la acumulación de contaminantes, los electrodos y sus características superficiales, etc.

- 50 Se encuentra inesperadamente que cuando se introduce un plasma gaseoso en el medio de la celda como una fase gaseosa ionizada altamente dispersa que reemplaza al cátodo, la conductividad electrolítica global mejora. Se sabe

que la corrosión del cátodo es común en tales sistemas y la resistencia resultante al flujo de corriente y las densidades de corriente reducen el rendimiento general.

El procedimiento divulgado elimina el cátodo de la superficie metálica. Adicionalmente, la fase gaseosa ionizada (plasma) se puede dispersar bien en el medio de la celda de electrolitos para que se produzca la electroquímica uniforme y localizada en esta interfase de gas ionizado-líquido dispersa. En los procedimientos previamente conocidos que usaban un cátodo de metal, la transferencia de masa de los reactivos se producía desde el medio en masa hasta la superficie cargada activa; y se equilibraba con la transferencia de masa de los productos desde la superficie cargada activa de vuelta a la masa. El procedimiento divulgado puede mejorar la transferencia de masa global de las especies de reactivos y productos. La celda electrolítica divulgada puede mejorar la eficiencia de la corriente al mismo tiempo que mejora la conversión de los reactivos y el rendimiento del producto.

El electrolito empleado en el presente procedimiento contiene acrilonitrilo, que típicamente está presente en la base acuosa del electrolito en una cantidad de $\geq 1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso del electrolito total, estando regido el límite superior de aproximadamente $\leq 8\%$ en peso en gran medida por la solubilidad del acrilonitrilo en agua que forma parte del medio electroconductor.

En algunas realizaciones, el electrolito empleado en el presente documento también puede comprender una o más sales fosfato, típicamente en una cantidad de $\geq 4\%$ en peso a $\leq 21\%$ en peso del electrolito total. Las sales fosfato adecuadas incluyen uno o varios de fosfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio y dihidrogenofosfato de potasio.

En algunas realizaciones, el electrolito empleado en el presente documento también puede comprender ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o una sal del mismo, típicamente presente en una cantidad de $\geq 0,2\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso del electrolito total. Las sales de EDTA adecuadas comprenden las sales de sodio y potasio y sus mezclas.

En algunas realizaciones, el electrolito empleado en el presente documento también puede comprender una o más sales de fosfonio o amonio cuaternario, típicamente presentes en una cantidad de $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso del electrolito total. Las sales adecuadas pueden incluir aquellas que contienen solo un átomo de nitrógeno o fósforo pentavalente como, por ejemplo, varios cationes de amonio monocuaternario monovalente (p. ej., tetraalquilamonio) o fosfonio monocuaternario (p. ej., tetraalquilfosfonio), pero pueden contener más de uno de tales átomos pentavalentes como, por ejemplo, en varios cationes de amonio o fosfonio multicuaternarios multivalentes tales como los cationes de amonio o fosfonio biscuaternarios, p. ej., cationes de polimetilénbis (trialquilamonio o trialquilfosfonio). También se pueden usar mezclas de tales cationes de amonio y/o fosfonio cuaternarios monovalentes y multivalentes.

Los cationes de amonio o fosfonio monocuaternarios adecuados pueden ser cíclicos, como en el caso de los cationes de piperidinio, pirrolidinio y morfolinio, pero son más generalmente del tipo en el que un átomo de nitrógeno o fósforo pentavalente está conectado directamente a un total de cuatro grupos orgánicos monovalentes, preferiblemente desprovistos de insaturación olefínica y deseablemente seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo y arilo y combinaciones de los mismos. Los cationes de amonio o fosfonio multicuaternarios adecuados también pueden ser cíclicos, como en el caso de los cationes de piperazinio, y son típicamente de un tipo en el que los átomos de nitrógeno o fósforo pentavalentes están conectados entre sí por al menos un radical orgánico divalente (p. ej., polimetileno) y cada uno sustituido adicionalmente con grupos orgánicos monovalentes del tipo que se acaba de mencionar en número suficiente (normalmente dos o tres) para que las cuatro quintas partes de la valencia de cada uno de tales átomos pentavalentes sean satisfechas por tales radicales orgánicos divalentes y monovalentes. En cuanto a tales radicales orgánicos monovalentes, los grupos arilo adecuados contienen típicamente de seis a doce átomos de carbono y preferiblemente solo un anillo aromático como, por ejemplo, en un radical fenilo o bencilo, y los grupos alquilo adecuados pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos conteniendo cada uno típicamente de uno a doce átomos de carbono.

Aunque se pueden usar cationes de amonio o fosfonio cuaternario que contienen una combinación de tales grupos alquilo y arilo (p. ej., iones benciltrietilamonio o fosfonio), muchas realizaciones del presente procedimiento se llevan a cabo preferiblemente con cationes cuaternarios que no tienen insaturación olefínica o aromática. Generalmente se obtienen buenos resultados con iones tetraalquilamonio o tetraalquilfosfonio que contienen al menos tres grupos alquilo C_2 a C_6 y un total de 8 a 24 átomos de carbono en los cuatro grupos alquilo, p. ej., cationes tetraetil-,

etiltripropil-, etiltributil-, etiltriamil-, etiltrihehil-, octiltriethyl-, tetrapropil-, metiltripropil-, deciltripropil-, metiltributil-, tetrabutil-, amiltributil-, tetraamil-, tetrahehil-, etiltrihehil-, dietildioctilamonio o -fosfonio. Generalmente, los más prácticos desde el punto de vista económico son aquellos iones tetraalquilamonio en los que cada grupo alquilo contiene de dos a cinco átomos de carbono, p. ej., dietildiamil-, tetrapropil-, tetrabutil- y amiltripropil-, tetraamilamonio y los iones tetraalquilfosfonio C_8 a C_{20} que contienen al menos tres grupos alquilo C_2 a C_5 , p. ej., metiltributil-, tetrapropil-, etiltriamil- y octiltriethylfosfonio. De manera similar, se obtienen buenos resultados mediante el uso de iones polimetilénbis (trialquilamonio o trialquilfosfonio) divalentes, particularmente aquellos que contienen un total de 17 a 36 átomos de carbono y en los que cada radical trialquilamonio o trialquilfosfonio contiene al menos dos grupos alquilo C_3 a C_6 y el radical polimetileno es C_3 a C_8 , es decir, una cadena lineal de tres de ocho radicales metileno. Cualquiera de tales cationes puede incorporarse a la solución acuosa para electrolizarse de cualquier manera conveniente, p. ej., disolviendo el hidróxido o una sal (p. ej., un alquil(C_1 - C_2)sulfato) del catión o los cationes de amonio o fosfonio cuaternarios deseados en el electrolito en la cantidad requerida para proporcionar la concentración deseada de tales cationes.

Típicamente, el pH del electrolito es de ≥ 6 y ≤ 9 . El control del pH del medio de la celda es crítico desde el punto de minimizar las reacciones de subproductos catalizadas por ácidos y bases no deseadas mediante cianoetilación, hidrólisis, hidrogenación reductora y combinaciones de las mismas. Se pueden poner en práctica formas convencionales de control del pH, que incluyen la adición predeterminada de agentes de ajuste del pH, tampones, etc.

5 Tales enfoques son bien conocidos en la industria y se entenderá que tales aditivos para el control del pH permanecen inertes frente a la electroquímica empleada en el presente documento.

En algunas realizaciones, la alimentación gaseosa utilizada para la generación de gas de plasma es argón. Por lo tanto, el argón no solo está fácilmente disponible sino que, al ser un gas inerte, el argón no participa en las reacciones electroquímicas de ninguna forma. Otros ejemplos no limitantes de gas adecuado para la alimentación de plasma son

10 neón, helio, dióxido de carbono, criptón, xenón, etc. La selección del gas de plasma puede depender del análisis técnico-económico, es decir, disponibilidad de gas, facilidad de manejo y rendimiento general de la celda.

El gas de plasma se transfiere adecuadamente a la celda electrolítica mediante vacío, por ejemplo, mediante una bomba de vacío. La transferencia atmosférica también puede ser adecuada. La transferencia del gas de plasma a la celda bajo presión también se puede lograr, por ejemplo, mediante el uso de un sistema compresor.

15 El gas de plasma se recicla adecuadamente mediante la eliminación de una parte del gas de la celda electrolítica, la eliminación de purgas gaseosas o corrientes de ventilación de la corriente de reciclaje de gas y el retorno de una parte del gas al generador de plasma. En algunos casos, las corrientes de ventilación pueden permitir la eliminación de una parte de los subproductos del sistema.

El gas de plasma se puede preparar por medio de un generador de plasma. Un extremo del generador de plasma se comunica con una unidad de suministro de gas razonablemente seco, tal como una unidad de suministro de argón. En una aplicación específica, la parte constitutiva principal de la unidad de suministro de gas es una bomba de vacío, que puede introducir gas argón almacenado en un tanque de almacenamiento externo en el generador de plasma para generar una corriente de gas argón. El generador de plasma comprende una fuente de alimentación de alto voltaje, un electrodo de alto voltaje y una cámara de descarga. La fuente de alimentación de alto voltaje está conectada

25 eléctricamente al electrodo de alto voltaje. Un extremo de la cámara de descarga está provisto de una entrada de gas conectada a la unidad de suministro de gas, y el otro extremo de la cámara de descarga es una salida de gas en comunicación con el electrolito. El electrodo de alto voltaje se coloca en la cámara de descarga y la fuente de alimentación de alto voltaje puede estimular la ionización del gas argón en el electrodo de alto voltaje a gas de plasma. En una aplicación específica, la fuente de alimentación de alto voltaje es un generador de pulsos de alto voltaje que genera pulsos a una frecuencia no superior a 100 kHz. Cuanto mayor sea la frecuencia del generador de pulsos de alto voltaje, más rápida será la velocidad de procesamiento del plasma. La cámara de descarga puede estar elaborada de materiales aislantes tales como vidrio y cerámica. El electrodo de alto voltaje experimenta una descarga de alto voltaje en los conductos de gas de la cámara de descarga para generar gas de plasma. El gas argón en un tanque de almacenamiento de gas externo se introduce constantemente en la cámara de descarga bajo la acción de una bomba

35 de vacío que, luego de completar la ionización de alto voltaje en la cámara de descarga, impulsa la introducción del gas de plasma en el electrolito para hacer contacto con el mismo.

En algunas realizaciones, la fuerza del flujo de gas de plasma empleada para la electrólisis de 1 litro de solución electrolítica es de aproximadamente 0,2 a 2 litros/hora.

En algunas realizaciones, las condiciones para la etapa de electrólisis del presente procedimiento son una temperatura de electrólisis de $\geq 20^{\circ}\text{C}$ a $\leq 50^{\circ}\text{C}$, una densidad de corriente de $\geq 300 \text{ Amp/m}^2$ a $\leq 2000 \text{ Amp/m}^2$, y un voltaje de electrólisis de ≥ 3 a ≤ 6 voltios.

La electrólisis puede llevarse a cabo durante el tiempo de electrólisis teórico requerido para completar la reacción, dependiendo de las condiciones empleadas, después de lo cual el producto de electrólisis se suministra a un separador eficaz para al menos separar el producto de electrólisis en una fase orgánica que contiene adiponitrilo y una fase acuosa. Los tiempos de contacto pueden incluir ≥ 1 minuto a ≤ 10 horas, por ejemplo, ≥ 5 minutos a ≤ 5 horas, por ejemplo, ≥ 5 minutos a ≤ 1 hora. A continuación, la fase orgánica se puede suministrar a un tren de separación por destilación donde cualquier acrilonitrilo sin reaccionar, así como los subproductos, principalmente, propionitrilo, polímeros di- y triméricos de acrilonitrilo, se pueden separar del producto de adiponitrilo deseado. La fase acuosa se puede reciclar de regreso a la celda como parte del electrolito, preferiblemente después de la purificación para eliminar

50 contaminantes, tales como especies metálicas, residuos orgánicos, etc. Un enfoque convencional para adoptar una corriente de purgado adecuada para mantener y controlar la acumulación de estos contaminantes es conocido en la industria. Se puede alimentar una nueva compensación del medio electrolítico perdido a través del purgado para equilibrar el procedimiento. La corriente de purgado de contaminantes generalmente se elimina utilizando métodos adecuados de manejo de desechos.

Con referencia ahora al dibujo, en el procedimiento de la FIG. 1 los componentes de un electrolito para la electrohidrodimerización de acrilonitrilo a adiponitrilo se añaden a un tanque de mezcla 11 a través de una o más líneas de suministro mostradas genéricamente por la línea 13. Después de mezclar en el tanque 11, el electrolito resultante se alimenta a través de la línea 15 a una celda electrolítica 17 que tiene un ánodo de metal (no mostrado) y un cátodo de plasma de gas argón (no mostrado). Cuando se completa la electrólisis, el producto electrolítico se

envía a través de la línea 19 a un separador 21, donde el producto se separa en una fase orgánica y una fase acuosa.

El separador 21 puede contener una sección de separación gas-líquido para retirar los componentes gaseosos presentes en la línea 19. Los ejemplos no limitantes de los componentes del gas en la línea 19 pueden incluir el gas utilizado como plasma ionizado, el oxígeno generado a partir de la reacción anódica, el hidrógeno de la actividad protónica, compuestos orgánicos fugitivos, y similares. La línea de gas retirada no se muestra en la FIG. 1.

El separador 21 puede contener una o más operaciones unitarias convencionales que separan eficazmente la fase orgánica de la fase acuosa. Tales operaciones unitarias son bien conocidas por los ingenieros químicos expertos en la técnica de las separaciones de productos.

La fase orgánica se recoge en la línea 23 y se envía a un tren de destilación (no mostrado) para recuperar el producto de adiponitrilo, mientras que la fase acuosa se recoge en la línea 25 y se recicla al tanque de mezcla 11.

Si bien la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la técnica apreciarán que la invención se presta a variaciones que no se ilustran necesariamente en este documento.

Celda electrolítica - Cátodo de metal y ánodo de metal (Ejemplo de referencia)

Una unidad de celda electrolítica 17 (en la FIG. 1) incluye un recipiente que contiene el electrolito líquido y el medio de reacción, en donde se sumergen dos superficies planas que sirven como dos electrodos, cátodo y ánodo. La superficie del cátodo está elaborada de cadmio (Cd), mientras que la superficie del ánodo está elaborada de acero inoxidable. El espacio lineal entre los dos electrodos está en el rango de 1,25 a 2,5 mm y se puede ajustar acercando o alejando los dos electrodos entre sí. La celda contiene una fuente de alimentación eléctrica externa y los dos electrodos están conectados para completar el pasaje de flujo de corriente eléctrica continua.

La celda se hace funcionar a una densidad de corriente en el rango de 300-2000 Amp/m². La presión de funcionamiento de la celda está en el rango de 0-69 kPa (0-10 Psi (manométrica)). La temperatura de funcionamiento de la celda está en el rango de 20-55°C. El contenido de la celda circula continuamente a través de la celda a una velocidad de aproximadamente 1-2 m/s (aproximadamente 3-6 pies/s). La línea de alimentación 15 (FIG. 1) a la unidad de celda 17 (FIG. 1) es aproximadamente 1-10% de fase orgánica y aproximadamente 90-99% de fase acuosa (el % es en peso).

Celda electrolítica - Ánodo de metal y cátodo de gas de plasma:

Una celda electrolítica, similar a la anterior y utilizada en los ejemplos comparativos, incluye un recipiente que contiene el electrolito líquido y el medio de reacción, en donde se sumerge una superficie plana que sirve como ánodo. La superficie del ánodo está elaborada de acero inoxidable.

La celda está integrada con una unidad de generación de plasma de gas. Se alimenta una corriente de gas seco a la unidad de generación de plasma y se pone a disposición una corriente de plasma de gas altamente ionizado para que sea alimentada a la celda. El plasma de gas altamente ionizado (o cargado) se introduce y dispersa en el medio electrolítico. Esta fase de plasma de gas disperso actúa como un segundo electrodo y la corriente fluye a través del electrolito y a través de la superficie del ánodo. Esta actividad de corriente a través del electrolito inicia la reacción electroquímica deseada que consume el material de alimentación orgánico presente en el medio electrolítico.

La celda se hace funcionar a una densidad de corriente en el rango de 300-2000 Amp/m². La presión de funcionamiento de la celda está en el rango de 0-69 kPa (0-10 Psi (manométrica)). La temperatura de funcionamiento de la celda está en el rango de 20-55 °C. El contenido de la celda circula continuamente a través de la celda a una velocidad de aproximadamente 1-2 m/s (aproximadamente 3-6 pies/s). La alimentación a la celda es aproximadamente 1-10% de fase orgánica y aproximadamente 90-99% de fase acuosa (el % es en peso).

En los ejemplos de esta divulgación, el rendimiento de adiponitrilo se define como % de Rendimiento = (moles de adiponitrilo producidos) / (moles de adiponitrilo esperados en función de la cantidad de acrilonitrilo alimentado) x 100.

Los términos "hidrodimerizar" o "hidrodimerizado" o "hidrodimerización", como se emplean en el presente documento, significan una reacción orgánica que acopla dos moléculas de alqueno con la adición concomitante de hidrógeno para producir un hidrocarburo simétrico, denominado dímero. Como ejemplo, dos moléculas de acrilonitrilo se hidrodimerizan para formar adiponitrilo de acuerdo con el siguiente esquema: $2 \text{ CH}_2=\text{CH-CN} + 2 \text{ e}^- + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$.

Los términos "electrodimerización" o "electrohidrodimerización" se refieren a llevar a cabo el procedimiento de dimerización anterior en una celda electrolítica.

EDTA es ácido etilendiaminotetraacético.

El análisis de componentes químicos se puede realizar utilizando un método de cromatografía de gases (GC) o de cromatografía líquida (LC) convencional.

En los ejemplos de cátodos de plasma de gas a continuación, el producto de adiponitrilo tiene una pureza de al menos 99,0% en peso con < 1,0% en peso total para succinonitrilo, MGN, CPI, acrilonitrilo, HOPN, MCPA, BCE y otras trazas de impurezas.

MGN es 2-metilglutaronitrilo.

5 CPI es 2-cianociclopentilidenimina.

HOPN es hidroxipropionitrilo.

MCPA es mono-cianopropilamina.

BCE es bis-(cianoetil)-éter.

EDTA es ácido etilendiaminotetraacético.

10 Ejemplos

Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia):

En una celda electrolítica no dividida convencional del tipo descrito anteriormente y en la FIG. 1 se carga una corriente de alimentación 15 que contiene 1% en peso de acrilonitrilo y un medio electrolítico acuoso que contiene 4% en peso de hidrogenofosfato de sodio, 0,2% en peso de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), 0,5% de sal de amonio cuaternario (p-toluenosulfonato de hexametileno bisetilendibutilamonio), y el resto es agua. La celda circula continuamente, se mantiene a una temperatura constante de 25°C y se hace funcionar a una densidad de corriente de 500 Amp/m². La celda se hace funcionar utilizando un ánodo de acero al carbono separado por 2 mm de un cátodo de cadmio. La solución se electroliza dentro de la celda a un voltaje de electrólisis de 5 voltios. Después de la electrólisis, la corriente efluente electrolizada 19 se lleva al separador 21. La fase orgánica 23 que contiene el producto de adiponitrilo se procesa adicionalmente usando separación por destilación. Se determina que el rendimiento de adiponitrilo es de 84,4% mediante análisis cromatográfico de gases.

Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia):

Se repite el ejemplo 1, excepto que la celda se hace funcionar utilizando un ánodo de acero al carbono separado por 2 mm de un cátodo de cadmio y, además, un plasma de gas argón ionizado que se alimenta a la celda. Después de la electrólisis y la separación/refinación, se determina que el rendimiento de adiponitrilo es de 95,2%.

Ejemplo 3:

Se repite el ejemplo 1, excepto que la celda de electrolito se hace funcionar utilizando un ánodo de acero al carbono y el cátodo se reemplaza por un plasma de gas argón ionizado que se alimenta a la celda. La fase gaseosa de argón ionizado dispersa en el medio electrolítico actúa como cátodo. Después de la electrólisis y la separación/refinación, se determina que el rendimiento de adiponitrilo es de 95,7%.

Ejemplo 4:

Se repite el ejemplo 1, excepto que la celda se hace funcionar utilizando un ánodo de acero al carbono y el cátodo se reemplaza por un plasma de gas neón ionizado que se alimenta a la celda. La fase de gaseosa de neón ionizado dispersa en el medio electrolítico actúa como cátodo. Después de la electrólisis y la separación/refinación, se determina que el rendimiento de adiponitrilo es de 94,1%.

Ejemplo 5:

Se repite el ejemplo 1, excepto que la celda se hace funcionar utilizando un ánodo de acero al carbono y el cátodo se reemplaza por un plasma de gas dióxido de carbono ionizado que se alimenta a la celda. La fase gaseosa de dióxido de carbono ionizado dispersa en el medio electrolítico actúa como cátodo. Después de la electrólisis y la separación/refinación, se encuentra que el rendimiento de adiponitrilo es de 91,9%.

Los ejemplos presentados ilustran la eficacia del uso de electrólisis de plasma gaseoso para el acoplamiento electroquímico de acrilonitrilo para producir adiponitrilo. Los datos muestran que los sistemas basados en plasma que eliminan el cátodo de superficie metálica aumentan los rendimientos de formación de productos de adiponitrilo con relación a un sistema tradicional que funciona con dos electrodos convencionales. La comparación de los Ejemplos 3 y 4 demuestra que tanto el argón como el neón son esencialmente igualmente eficaces como gases fuente de plasma y, del mismo modo, el Ejemplo 5 ilustra que se pueden obtener rendimientos mejorados de adiponitrilo con relación a los proporcionados por la celda convencional del Ejemplo 1 cuando el dióxido de carbono es utilizado como gas de plasma.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir acrilonitrilo en adiponitrilo que comprende:
 - a) hacer fluir un electrolito acuoso que comprende acrilonitrilo a una celda que tiene un ánodo en ausencia de un cátodo sólido;
 - 5 b) hacer fluir un cátodo de plasma de gas a la celda, en donde el cátodo de plasma de gas está separado del ánodo por el electrolito; y
 - c) recuperar el producto que contiene adiponitrilo de la celda.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el electrolito acuoso comprende adicionalmente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en:
 - 10 a) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de acrilonitrilo;
 - b) $\geq 4\%$ en peso a $\leq 21\%$ en peso de fosfato;
 - c) $\geq 0,2\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de EDTA; y
 - d) $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso de sal de amina cuaternaria.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el electrolito acuoso comprende al menos dos seleccionados del grupo.
4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el pH del electrolito es ≥ 6 y ≤ 9 .
5. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el EDTA está presente en el electrolito como una sal de sodio o potasio de EDTA.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde el fosfato comprende uno o varios de fosfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de potasio, hidrogenofosfato de potasio y dihidrogenofosfato de potasio.
7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde:
 - (i) las condiciones incluyen al menos una temperatura del electrolito de $\geq 20^{\circ}\text{C}$ a $\leq 50^{\circ}\text{C}$, una densidad de corriente de $\geq 300 \text{ Amp/m}^2$ a $\leq 2.000 \text{ Amp/m}^2$, y un voltaje de electrólisis de ≥ 3 a ≤ 6 voltios; y/o
 - 25 (ii) el gas de plasma comprende argón; y/o
 - (iii) el procedimiento comprende adicionalmente producir gas de plasma en un generador de plasma fuera de la celda.
8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente que comprende adicionalmente transferir gas de plasma a la celda mediante vacío.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende adicionalmente transferir gas de plasma a la celda a presión atmosférica.
10. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente reciclar una parte del gas de plasma para su reutilización en el procedimiento, comprendiendo opcionalmente adicionalmente la incorporación de una corriente de ventilación o purgado en el sistema de reciclaje de gas.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde la tasa de suministro de gas de plasma al electrolito es de 0,2 a 2 litros/hora por litro de electrolito.
12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el ánodo de la celda comprende al menos uno de:
 - a) acero inoxidable;
 - b) acero al carbono; y
 - 40 c) una aleación que contiene titanio.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la celda está libre de un ánodo sólido, opcionalmente en donde el ánodo comprende un gas, por ejemplo, en donde el gas comprende hidrógeno.
14. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde la celda es una celda no dividida.

15. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente que comprende adicionalmente:

- a) recuperar líquido electrolizado de la celda; y
- b) separar una fase orgánica que contiene adiponitrilo del líquido electrolizado recuperado; opcionalmente que comprende adicionalmente
- c) separar una fase acuosa del líquido electrolizado recuperado; y
- d) reciclar al menos parte de la fase acuosa como electrolito proporcionado a la celda.

5

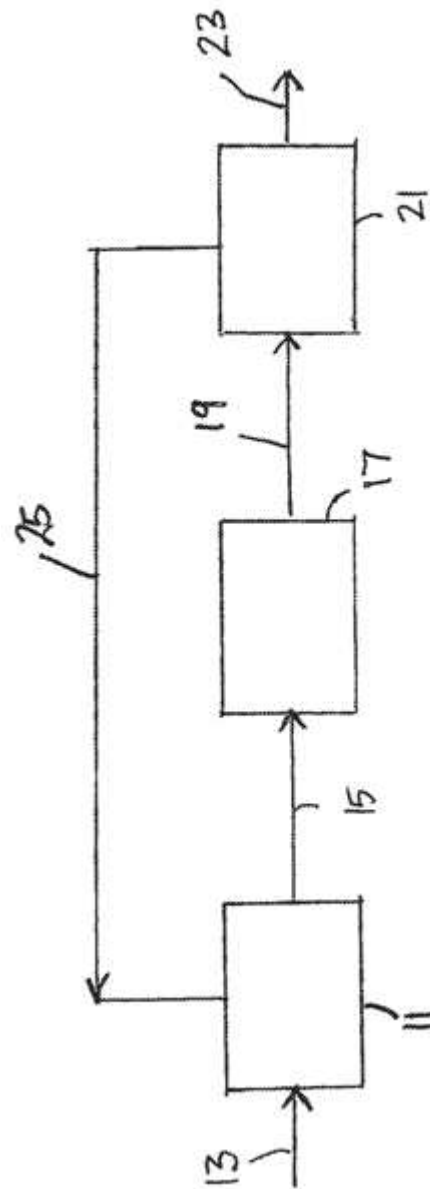


Figura 1