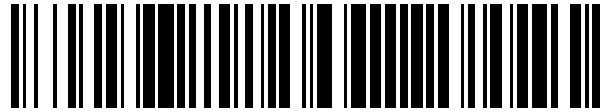


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 927**

51 Int. Cl.:

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11729810 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2574191**

54 Título: **Procedimiento de producción de nitrilos**

30 Prioridad:

07.07.2010 US 362175 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2014

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen Pestalozzistrasse
2
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**MOERBE, LARRY E. y
CHAO, TSENG H.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 442 927 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

Procedimiento de producción de nitrilos

Campo de la invención

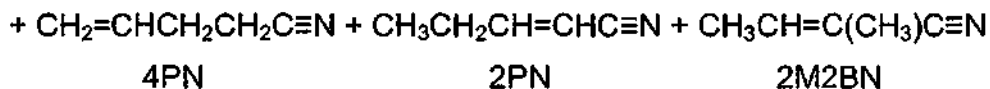
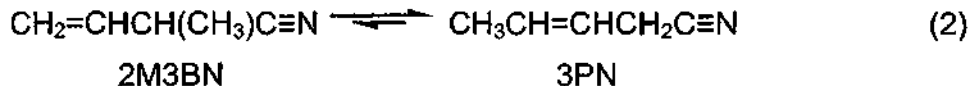
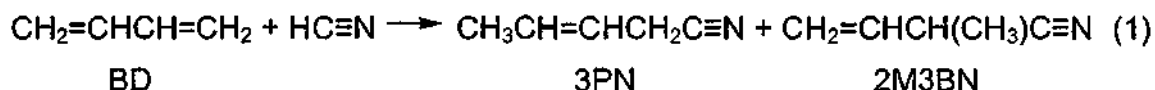
5 La presente divulgación se refiere un procedimiento de producción de nitrilos. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un procedimiento mejorado de multi-zona de reacción para proporcionar rendimientos químicos mejorados de 3-pentenitrilo y adiponitrilo. En una primera zona de reacción, se produce la hidrocianación de 1,3-butadieno. El 1,3-butadieno incluye una pequeña cantidad de terc-butilcatecol (TBC).

Antecedentes de la invención

10 El adiponitrilo (ADN) es un producto intermedio de importancia comercial y versátil en la producción industrial de poliamidas de nailon útiles para la formación de películas, fibras, y artículos moldeados. El ADN se puede producir por hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) en presencia de complejos de metales de transición que comprenden diversos ligandos que contienen fósforo. Por ejemplo, los catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ligandos que contienen fósforo monodentados están bien documentados en la técnica anterior; véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.496.215; 3.631.191; 3.655.723 y 3.766.237; y

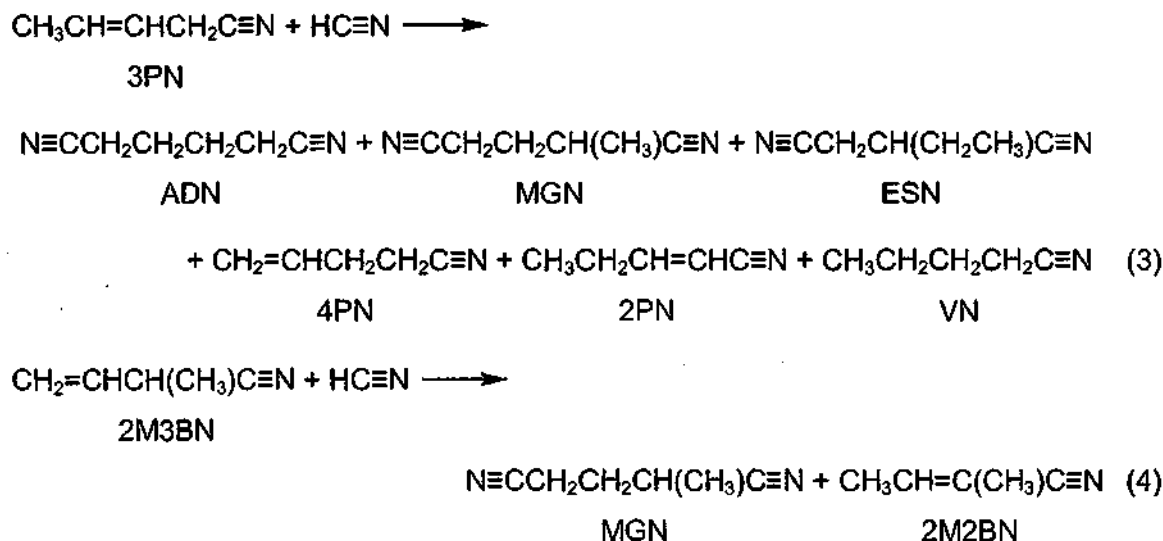
15 Tolman, C. A., McKinney, R. J., Seidel, W. C., Druliner, J. D., y Stevens, W. R., Advances in Catalysis, 1985, Vol. 33, páginas 1-46. También se desvelan mejoras en la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados con catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ciertos ligandos multidentados de fosfito; véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.512.696; 5.821.378; 5.959.135; 5.981.772; 6.020.516; 6.127.567; y 6.812.352.

20 El 3-pentenitrilo (3PN) se puede formar a través de una serie de reacciones como se ilustra a continuación.



25 De acuerdo con las abreviaturas que se usan en el presente documento, BD es 1,3-butadieno, HC≡N es cianuro de hidrógeno, y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo. Un procedimiento para aumentar el rendimiento químico de 3PN a partir de la hidrocianación de BD incluye la isomerización catalítica de 2M3BN en 3PN (Esquema de Reacción 2 anterior) en presencia de complejos de NiL₄ como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.536.748. Los coproductos de la hidrocianación de BD y de la isomerización de 2M3BN pueden incluir 4-pentenitrilo (4PN), 2-pentenitrilo (2PN), 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN), y 2-metilglutaronitrilo (MGN).

30 Se pueden formar dinitrilos en presencia de complejos de metales de transición que comprenden diversos ligandos que contienen fósforo, tales como ADN, MGN, y etilsuccinonitrilo (ESN) mediante la hidrocianación de 3PN y 2M3BN, como se ilustra a continuación en los Esquemas de Reacción 3 y 4. El Esquema de Reacción 4 también muestra que se puede formar 2M2BN cuando el 2M3BN se isomeriza de forma no deseada en presencia de un promotor de ácido de Lewis que se puede transmitir desde una zona de reacción de hidrocianación de pentenenitrilo.



La hidrocianación de olefinas activadas tales como olefinas conjugadas (por ejemplo, 1,3-butadieno) puede transcurrir a velocidades útiles sin el uso de un promotor de ácido de Lewis. Sin embargo, la hidrocianación de olefinas no activadas, tales como 3PN, requiere al menos un promotor de ácido de Lewis para obtener velocidades y rendimientos industrialmente útiles para la producción de nitrilos lineales, tales como ADN. Por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.496.217, 4.874.884, y 5.688.986 desvelan el uso de promotores de ácido de Lewis para la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados no conjugados con catalizadores de níquel que comprenden ligandos que contienen fósforo.

Un procedimiento integrado de producción de ADN a partir de BD y HC≡N puede comprender la hidrocianación de BD, la isomerización de 2M3BN para producir 3PN, y la hidrocianación de pentenonitrilos, incluyendo 3PN, para producir ADN y otros dinitrilos. Se desvelan procedimientos integrados, por ejemplo, en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2009/0099386 A1.

En el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2007/0260086 se desvela un procedimiento de preparación de dinitrilos con el objetivo de proporcionar la recuperación de un catalizador formado a partir de una mezcla de ligandos mono y bidentados y poder reutilizar el catalizador recuperado de ese modo en las etapas de hidrocianación y/o isomerización.

El documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2008/0221351 desvela un procedimiento integrado de preparación de ADN. Una primera etapa de procedimiento incluye la hidrocianación de BD para producir 3PN con al menos un catalizador de níquel de valencia cero. Una segunda etapa de procedimiento del procedimiento integrado implica la hidrocianación de 3PN para producir ADN con al menos un catalizador de níquel de valencia cero y al menos un ácido de Lewis. En este procedimiento integrado, al menos uno de los catalizadores de níquel de valencia cero que se usa en una de las etapas de procedimiento se transfiere a las otras etapas de procedimiento. El documento de Patente US 2008/281120 describe un procedimiento de producción de 3-pentenonitrilo.

El terc-butilcatecol (TBC) es un inhibidor de polimerización, que inhibe la polimerización del 1,3-butadieno, particularmente cuando el 1,3-butadieno se encuentra almacenado. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno a menudo incluyen pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización del 1,3-butadieno.

El TBC puede reaccionar con ciertos ligandos que contienen fósforo, tales como ligandos de fosfito monodentados y ligandos de fosfito bidentados. Los catalizadores de hidrocianación pueden comprender ligandos que contienen fósforo que son reactivos con TBC.

El documento de Publicación de Patente Europea Nº 1 344 770 describe problemas derivados de la reactividad del TBC con catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema se acentúa con ligandos bidentados, debido a que se tiende a usar estos ligandos en pequeñas cantidades y son caros. El documento de Patente EP 1 344 770 describe la retirada de TBC mediante una diversidad de técnicas, incluyendo vaporización o el paso de 1,3-butadieno líquido sobre un lecho absorbente, tal como alúmina.

35 Sumario de la invención

Se hace reaccionar 1,3-butadieno con HCN en presencia de terc-butilcatecol, mientras se minimizan los problemas asociados con la degradación del catalizador causados por la reacción del catalizador con terc-butilcatecol. El catalizador para la reacción de 1,3-butadieno con HCN se segrega del catalizador para la reacción de 3-pentenonitrilo con HCN. Esta segregación implica una forma particular de purificación y reciclado del catalizador para

la reacción de 1,3-butadieno con HCN. Esta segregación minimiza la degradación del catalizador para la reacción de 3-pentenitrilo con HCN por reacción del catalizador con terc-butilcatecol.

Se produce pentenonitrilo en un procedimiento que comprende dos etapas. En la primera etapa [es decir, la etapa (a)], se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z_1) en presencia de un primer catalizador que comprende níquel de valencia cero (Ni^0) y un primer ligando que contiene fósforo para producir un efluente del reactor que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En la segunda etapa [es decir, la etapa (b)], se isomeriza al menos una parte del 2M3BN producido en la primera etapa en una segunda zona la creación (Z_2) en presencia de un segundo catalizador que comprende níquel de valencia cero (Ni^0) y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN.

Se puede recuperar una corriente de efluente que comprende 3PN de la segunda zona de reacción (Z_2). También se puede recuperar 3PN por destilación del producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1). El 3PN recuperado se puede poner en contacto con HCN en una tercera etapa de reacción [es decir, la etapa (c)] en una tercera zona de reacción (Z_3) en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero (Ni^0) y un tercer ligando que contiene fósforo. La reacción en la tercera zona de reacción (Z_3) tiene lugar en presencia de un promotor de ácido de Lewis.

El catalizador introducido en una zona de reacción fluye al interior, a través de y hacia el exterior de la zona de reacción junto con reactivos y productos. Cualquier promotor de ácido de Lewis introducido en una zona de reacción también fluye a través de la zona de reacción junto con el flujo de reactivos, productos y catalizador. El catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción también se denomina en el presente documento primer catalizador. Este primer catalizador comprende níquel de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo. El catalizador que fluye a través de la segunda zona de reacción también se denomina en el presente documento segundo catalizador. Este segundo catalizador comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo.

La primera zona de reacción está básicamente libre de promotor de ácido de Lewis. Se controla el flujo de catalizador reciclado para evitar la introducción del promotor de ácido de Lewis, que fluye a través de la tercera zona de reacción (Z_3), en la primera zona de reacción (Z_1).

Además de 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN), el producto de reacción de la etapa (a) comprende además dinitrilos. Estos dinitrilos comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). El adiponitrilo (ADN) se puede formar por reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN. El metilglutaronitrilo (MGN) se puede formar por reacción de 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) con HCN.

La formación de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) es especialmente problemática ya que se convierte 2M3BN antes de que se pueda recuperar e isomerizar en 3PN. En un procedimiento en el que se recupera 3PN y se hace reaccionar con HCN para formar ADN, la producción de un mol de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) da como resultado la pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que de otro modo se podrían convertir en ADN. Por lo tanto, la producción no deseada de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) da como resultado la reducción no deseada del rendimiento de ADN, basado en los moles de HCN y BD que reaccionan.

A medida que el catalizador fluye a través de la primera y la segunda zonas de reacción, se puede ver reducido el contenido de níquel de valencia cero del catalizador y se pueden producir productos secundarios de degradación del catalizador. Estos productos secundarios de degradación del catalizador comprenden formas oxidadas de níquel, formas oxidadas del ligando y formas hidrolizadas del ligando.

Al menos una parte del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con los productos o al menos una parte del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con los productos o al menos una parte del catalizador que fluye tanto desde la primera zona como desde la segunda zona junto con los productos se concentra y se recicla a la primera zona de reacción o en la segunda zona de reacción o tanto en la primera como en la segunda zona de reacción. La concentración del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación. De forma análoga, la concentración del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación.

En una realización, al menos una parte del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto los productos se concentra y se recicla a la primera zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla a la primera zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye tanto desde la primera como desde la segunda zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla a la primera zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla a la segunda zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla a la segunda zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye tanto desde la primera como desde la segunda zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla a la primera zona de reacción. En otra realización, al menos una parte del catalizador que fluye tanto desde la primera como desde la

segunda zona de reacción junto con los productos se concentra y se recicla tanto en la primera como la segunda zona de reacción.

El catalizador se concentra especialmente en los fondos de columna de las columnas que se usan para concentrar el catalizador. Los dinitrilos que se producen en la primera zona de reacción (Z_1) o se reciclan en esta primera zona de reacción (Z_1) también se concentran en los fondos de columna de las columnas que se usan para concentrar el catalizador. Los catalizadores tienden a ser menos estables térmicamente en soluciones con altas concentraciones de estos dinitrilos, en contraposición a las soluciones de catalizador con altas concentraciones de mononitrilos, tales como 3PN y 2M3BN. Cuando la producción o la acumulación de dinitrilos es excesivamente elevada, el complejo de níquel/ligando del catalizador puede perder estabilidad térmica y se puede descomponer liberando el ligando libre y níquel no complejo en los fondos de columna, en los que el complejo de níquel/ligando se expone a las temperaturas más elevadas. El níquel que no está complejo con el ligando se vuelve insoluble y se puede depositar sobre superficies a alta temperatura tales como tubos de intercambio y paredes de columna lo que, a su vez, crea multitud de problemas incluyendo la pérdida de catalizador activo y la pérdida de capacidad de rendimiento, que al final requiere la detención de la producción.

Se usan al menos dos y, opcionalmente, tres etapas de extracción líquido/líquido distintas para purificar o regenerar los catalizadores. Al menos una parte del catalizador concentrado de la primera zona de reacción se purifica por retirada de los productos secundarios de degradación del catalizador y los productos secundarios de reacción en una primera etapa de extracción líquido/líquido. Se usa una etapa de extracción líquido/líquido distinta para tratar el producto de la tercera zona de reacción. El catalizador purificado de la primera etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer catalizador y el segundo catalizador son iguales, una parte de este catalizador purificado se puede reciclar en la segunda zona de reacción. Opcionalmente, se usan tres secciones de extracción líquido/líquido distintas para cada catalizador. Como se usa en presente documento, los términos "sección de extracción" y "zona de extracción" se refieren al equipo y a las etapas de procedimiento para dosificar, cargar, mezclar, mantener, separar y reciclar los componentes de un procedimiento de extracción líquido-líquido. De acuerdo con la opción de uso de tres secciones o zonas de extracción distintas, se extrae una parte del primer catalizador en una primera zona de extracción líquido/líquido, se extrae una parte del segundo catalizador en una segunda zona de extracción líquido/líquido, y se extrae al menos una parte, por ejemplo, la totalidad, del tercer catalizador en una tercera zona de extracción líquido/líquido. Estas tres zonas tienen equipo específico para la extracción, y el equipo de las diferentes zonas no se comparte.

La primera etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente de reciclado de catalizador, una primera corriente de disolvente de extracción y una corriente de reciclado de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) en una primera zona de extracción líquido/líquido. La primera etapa de extracción líquido/líquido comprende además separar los líquidos de la primera zona de extracción líquido/líquido en una primera fase de disolvente y una primera fase de refinado. La primera fase de disolvente comprende disolvente de extracción y catalizador. La primera fase de refinado comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN), compuestos con un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición menor que el metilglutaronitrilo (MGN).

El catalizador de la primera fase de disolvente que se obtiene en la primera etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de extracción. Opcionalmente, cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fósforo son iguales, se puede reciclar una parte de este catalizador purificado en la segunda zona de reacción.

La primera fase de refinado se puede destilar en una o más etapas de destilación para separar el adiponitrilo (ADN) y el metilglutaronitrilo (MGN) de los compuestos con un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo (ADN) y de los compuestos con un punto de ebullición menor que el metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinado. La primera corriente de dinitrilo refinado se puede destilar adicionalmente para retirar el metilglutaronitrilo (MGN) de la primera corriente de dinitrilo refinado y obtener una segunda corriente de dinitrilo refinado enriquecida en adiponitrilo. Al menos una parte de la segunda corriente de dinitrilo refinado se recicla a la primera etapa de extracción líquido/líquido en forma de una corriente de reciclado de dinitrilo.

El tercer catalizador no se pone en contacto con el primer disolvente de extracción de la primera etapa de extracción líquido/líquido que se usa para purificar el primer catalizador.

La presencia de promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción (Z_3) estimula la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN). Sin embargo, la presencia de promotor de ácido de Lewis en la primera zona de reacción (Z_1) estimula tanto la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN) como la reacción de 2-metil-3-butenitrilo con HCN para producir metilglutaronitrilo (MGN). En el caso de que se introduzca ácido de Lewis en la primera zona de reacción (Z_1), la cantidad de promotor de ácido de Lewis en la primera zona de reacción (Z_1) debería ser menor que la cantidad suficiente para aumentar la producción de MGN en no más de un 10 %, por ejemplo, no más de un 5 %, con respecto a la producción de MGN en ausencia de promotor de ácido de Lewis. La relación de los equivalentes atómicos de Ni con respecto a los moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción puede ser menor que 10:1 en una operación de procedimiento normal durante, por ejemplo, al menos un 50 %, por ejemplo, al menos un 95 %, del tiempo de producción de 3-pentenitrilo.

El promotor de ácido de Lewis de la tercera zona de reacción (Z_3) tiene un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo. El producto de reacción, el tercer catalizador y el promotor de ácido de Lewis que fluyen a través de la tercera zona de reacción (Z_3) en la etapa (c) se pueden poner en contacto con un disolvente de extracción en una zona de extracción para producir una fase de disolvente comprende el tercer catalizador y una fase de refinado que comprende el producto de adiponitrilo de la etapa (c). La fase de refinado también comprende compuestos que no son adiponitrilo, tales como (1) compuestos con un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo y (2) compuestos con un punto de ebullición menor que el adiponitrilo. La fase de refinado se puede destilar en una o más etapas de destilación para recuperar una corriente de producto de adiponitrilo purificado y para retirar los compuestos que no son adiponitrilo de la fase de refinado. Por ejemplo, la mayoría del promotor de ácido de Lewis tiende a repartirse en la fase de refinado, aunque al menos una pequeña cantidad del promotor también se puede repartir en la fase de disolvente. El reparto de los compuestos entre las dos fases se discute en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.773.809. La totalidad del promotor de ácido de Lewis de la fase de refinado se puede retirar en las etapas de destilación usadas para recuperar el producto de adiponitrilo. El producto de adiponitrilo recuperado se puede usar para proporcionar dinitrilo a la zona de extracción del primer catalizador, ya que puede ser necesario para estimular la separación. La zona de extracción usada para regenerar el primer catalizador es diferente de la zona de extracción usada para regenerar el tercer catalizador. Las composiciones de los disolventes de extracción en estas zonas de extracción pueden ser iguales o diferentes. Las fases de refinado de estas zonas se pueden destilar en aparatos de destilación iguales o diferentes.

Se puede añadir níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de que el catalizador se purifique en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de que el primer catalizador purificado se recicle. Para los fines de la presente divulgación, se entenderá que un catalizador que fluye a través de una zona de reacción se recicla cuando se hace pasar a una zona de reacción igual o diferente. El catalizador purificado se puede tratar para aumentar su contenido de níquel como se enseña en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.416.825 de Ostermaier. También se puede añadir ligando de compensación según sea necesario, por ejemplo, después de las etapas de purificación de catalizador.

En una realización, se puede añadir la totalidad del níquel de valencia cero, que se añade para compensar la pérdida de níquel de valencia cero debida a la degradación del catalizador o a la retirada no deseada durante las etapas de procesamiento, al primer catalizador purificado después de que el catalizador haya pasado a través de la primera zona de extracción líquido/líquido.

Al menos una parte del primer catalizador concentrado se puede reciclar directamente en la primera zona de reacción sin purificarse en una etapa de extracción líquido/líquido. En tal realización, se puede tomar una corriente de depuración de una corriente de catalizador que se recicla. La corriente de depuración se puede dirigir a la primera etapa de extracción líquido/líquido, en la que el catalizador se purifica o se regenera.

Cuando los ligandos del primer y el segundo catalizadores son iguales, y cuando el primer y segundo catalizadores fluyen ambos a través de la primera y la segunda zonas de reacción, el primer y el segundo catalizadores se pueden reciclar en la primera zona de reacción o en la segunda zona de reacción o tanto en la primera como en la segunda zona de reacción, pero no en la tercera zona de reacción. El tercer catalizador se puede reciclar en la tercera zona de reacción, pero no en la primera zona de reacción. En algunas realizaciones, el tercer catalizador se puede reciclar en la segunda zona de reacción, pero no en la primera zona de reacción.

Ejemplos de promotores de ácido de Lewis usados en la tercera zona de reacción incluyen cloruro de cinc y trifenilboro.

El primer ligando que contienen fósforo del primer catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_1) es un ligando que contiene fósforo monodentado. El segundo ligando que contiene fósforo del segundo catalizador que fluye a través de la segunda zona de reacción (Z_2) puede ser, por ejemplo, un ligando que contiene fósforo monodentado o bidentado. El tercer ligando que contiene fósforo del tercer catalizador que fluye a través de la tercera zona de reacción (Z_3) para la reacción de 3PN con HCN puede ser, por ejemplo, un ligando que contiene fósforo bidentado. El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. El segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de primer ligando que contiene fósforo son ligandos monodentados de fórmula



en la que R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes y son grupos arilo, por ejemplo, grupos fenilo y toliilo, en la que los grupos arilo o fenilo están cada uno opcionalmente sustituidos con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo 1-4 átomos de carbono. Ejemplos particulares del primer ligando que contiene fósforo son tris(tolil)fosfito (TTP) y una forma modificada de TTP, que se denomina en el presente documento "MTTP." En el MTTP, al menos uno de los grupos toliilo del TTP está reemplazado con un grupo fenilo. El TTP se puede preparar por reacción de PCl_3 con uno o más isómeros de cresol, que son fuentes de grupos toliilo en el producto final. El MTTP se puede preparar por reacción de PCl_3 con una mezcla de fenol, que es una fuente de grupos fenilo en el producto final, y uno o más isómeros de cresol. Tanto TTP como MTTP comprenden habitualmente una mezcla de compuestos.

El adiponitrilo se pueden usar para la producción de precursores útiles en la síntesis de nailon-6,6. Por ejemplo, el adiponitrilo se puede convertir en hexametildiamina que puede ser útil para la producción de nailon-6,6. De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento de producción de hexametildiamina que comprende un procedimiento de producción de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo obtenido de ese modo para obtener hexametildiamina. También se proporciona un procedimiento de producción de nailon-6,6 que comprende un procedimiento de producción de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo obtenido de ese modo para obtener hexametildiamina, seguido de la reacción de la hexametildiamina con ácido adípico, para obtener nailon-6,6.

Breve descripción de las figuras

10 **La Figura 1** es una representación de un procedimiento integrado de producción de 3-pentenitrilo que comprende las etapas de hidrocianación de 1,3-butadieno, isomerización de 2-metil-3-pentenitrilo e hidrocianación de 3-pentenitrilo.

La Figura 2 es una representación de un ejemplo de la sección de separación **1000** o de la sección de separación **2000** que se muestran en la Figura 1.

15 **La Figura 3** es una representación de un ejemplo de la sección de purificación de adiponitrilo 3000 que se muestra en la Figura 1.

La Figura 4 es una representación de un ejemplo de la sección de separación **125** que se muestra en la Figura 1.

La Figura 5 es una representación de un ejemplo de la sección de separación **225** que se muestra en la Figura 1.

20 **La Figura 6** es una representación de un aparato de destilación que se puede usar para separar pentenonitrilos, catalizador y productos secundarios de reacción del efluente de una primera zona de reacción (Z_1), en la que se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno.

Descripción detallada de la invención

25 Aunque la siguiente descripción detallada contiene numerosos aspectos concretos con fines de ilustración, un experto habitual en la materia entenderá que numerosas variaciones y alteraciones de los siguientes detalles están dentro del ámbito de las realizaciones que se desvelan en el presente documento.

30 Por lo tanto, las siguientes realizaciones se exponen sin ninguna pérdida de generalidad, y sin imponer limitaciones a ninguna invención reivindicada. Antes de que la presente divulgación se describa con mayor detalle, se debe entender que la presente divulgación no se limita a las realizaciones particulares descritas, ya que tales pueden variar. También se debe entender que la terminología que se usa en el presente documento es únicamente con el fin de describir realizaciones particulares, y no se pretende que sea limitante, dado que el ámbito de la presente divulgación únicamente quedará limitado por las reivindicaciones anexas.

Ciertas abreviaturas y definiciones que se usan presente documento incluyen las siguientes:

35 **ADN** = adiponitrilo; **BD** = 1,3-butadieno; **c2PN** = cis-2-pentenitrilo; **c3PN** = cis-3-pentenitrilo; **C₈H₁₃C≡N** = compuestos de mononitrilo cíclicos monoolefínicos y acíclicos diolefínicos de fórmula química C₈H₁₃C≡N; **C₈H₁₄(C≡N)₂** = compuestos de dinitrilo cíclicos alifáticos y acíclicos monoolefínicos de fórmula química C₈H₁₄(C≡N)₂; **dinitrilo o dinitrilos** = ADN, MGN, y ESN a menos que se limite de forma específica; **ESN** = etilsuccinonitrilo; **HC≡N o HCN** = cianuro de hidrógeno (es decir, ácido cianhídrico); **2M2BN** = 2-metil-2-butenonitrilo incluyendo tanto el isómero (E)-2M2BN como el isómero (Z)-2M2BN a menos que se limite de forma específica; **2M3BN** = 2-metil-3-butenonitrilo; **(E)-2M2BN** = (E)-2-metil-2-butenonitrilo; **(Z)-2M2BN** = (Z)-2-metil-2-butenonitrilo; **MGN** = 2-metilglutaronitrilo; **mononitrilo orgánico** = compuesto orgánico que comprende un único grupo nitrilo, por ejemplo, pentenonitrilo; **dinitrilo orgánico** = compuesto orgánico que comprende dos grupos nitrilo, por ejemplo, ADN; **pentenonitrilo o pentenonitrilos** = isómeros de 4PN, 3PN, 2PN, 2M3BN, y 2M2BN a menos que se limite de forma específica; **2PN** = 2-pentenitrilo incluyendo tanto el isómero c2PN como el isómero t2PN a menos que se limite de forma específica; **3PN** = 3-pentenitrilo incluyendo tanto c3PN como t3PN a menos que se limite de forma específica; **4PN** = 4-pentenitrilo; **ppm** = partes por millón en peso a menos que se indique lo contrario; **t2PN** = trans-2-pentenitrilo; **t3PN** = trans-3-pentenitrilo; **VN** = valerionitrilo.

Como se usa en el presente documento, el punto de ebullición (PE) de un compuesto se refiere a la temperatura a la que una forma pura del compuesto ebulle a presión atmosférica. Un punto de ebullición tabulado es la temperatura del punto de ebullición para un compuesto tabulada en al menos una fuente fiable de bibliografía química.

50 Como se usa en el presente documento, los términos "aparato de destilación" y "columna de destilación" se usan de forma intercambiable, y ambos términos se refieren en términos generales al equipo para realizar las etapas de destilación. Para los fines de la presente divulgación, se considera que un destilador súbito es una columna de destilación.

En el presente documento se describen procedimientos de preparación de nitrilos, tales como 3PN y ADN. En una

realización, se recupera 3PN como producto final. En otra realización, se usa 3PN como alimentación de un procedimiento integrado para producir ADN.

Un procedimiento de producción de 3PN, por ejemplo, en una primera etapa de un procedimiento integrado de producción de adiponitrilo (ADN), puede implicar hacer reaccionar 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno ($\text{HC}\equiv\text{N}$) en una primera zona de reacción (Z_1) en presencia de un primer catalizador. La reacción puede tener lugar en las condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). El 2M3BN se puede isomerizar en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un segundo catalizador en condiciones de isomerización suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3PN. El 3PN se puede recuperar de los efluentes tanto de la primera zona de reacción (Z_1) como de la segunda zona reacción (Z_2). En la segunda etapa del procedimiento integrado, el 3PN recuperado se puede hacer reaccionar con $\text{HC}\equiv\text{N}$ en una tercera zona de reacción (Z_3) en presencia de un tercer catalizador. La segunda etapa de reacción puede tener lugar en las condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende ADN. El ADN se puede recuperar. Un procedimiento integrado no requiere la situación conjunta de la primera y la segunda etapas.

El uso de catalizadores iguales en las tres zonas de reacción puede disminuir el capital y los costes de operación. Sin embargo, la transferencia o compartición de un único catalizador entre las tres zonas de reacción (Z_1 , Z_2 y Z_3) presenta las desventajas de que tal procedimiento puede presentar un rendimiento limitado del único catalizador en una cualquiera o en las tres zonas de reacción. Las propiedades físicas del único catalizador durante las etapas de separación necesarias también pueden presentar desventajas. Por ejemplo, las temperaturas de los recalentadores en ciertos puntos del tren de separación de producto pueden degradar los catalizadores con menor estabilidad térmica. Por medio de la selección de catalizadores para las zonas de reacción individuales y limitando la transferencia de catalizadores entre las zonas y/o etapas de reacción, se puede conseguir una mayor calidad de producto y rendimiento químico de 3PN y ADN a partir de BD y $\text{HC}\equiv\text{N}$.

Seleccionar los catalizadores para las etapas de reacción individuales y limitar la transferencia del catalizador entre las etapas de reacción facilita el control de la formación de productos secundarios de reacción. Tales productos secundarios incluyen al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenitrilo, y compuestos de mononitrilo de fórmula química $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$. Como se desvela en el presente documento, tratar por separado los componentes de catalizador y evitar la mezcla de los mismos entre las etapas de procedimiento proporciona oportunidades para controlar el flujo de productos secundarios de reacción, una vez formados, de una etapa de procedimiento a otra etapa de procedimiento. Por ejemplo, se puede controlar la transferencia de productos secundarios de reacción en las corrientes de catalizador de la primera etapa de procedimiento (por ejemplo, en Z_1 y Z_2) para producir 3PN a la segunda etapa de procedimiento para producir ADN (realizado en Z_3) y viceversa.

Visión de conjunto de la Figura 1

Se hace una descripción más detallada de un procedimiento representativo de producción de adiponitrilo por referencia a la Figura 1, que proporciona una representación esquemática simplificada de tal procedimiento. La Figura 1 muestra una primera zona de reacción (Z_1), en la que se pone en contacto una mezcla que comprende 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador, por ejemplo, que comprende Ni de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo, colectivamente un primer sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN).

Como se muestra en la Figura 1, se alimenta reactivo de 1,3-butadieno a la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **100**, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **120**, y se alimenta catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **122**. La corriente de producto de reacción de la línea **122** comprende productos, productos secundarios, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que fluyen a través de la primera zona de reacción (Z_1). La corriente de producto de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otras, una corriente de catalizador concentrado **140** y una corriente de producto **200** que comprende 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de la sección de separación **125** se muestra en la Figura 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno que no han reaccionado también se pueden separar de los productos de reacción y del catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno que no ha reaccionado se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas que no se muestran en la Figura 1. También se puede retirar una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de una línea que no se muestra en la Figura 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización principal de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3PN. El catalizador de isomerización también se denomina en el presente documento segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser igual que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente al catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1).

Como se muestra en la Figura 1, se introduce una alimentación que comprende 2M3BN en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **200**. Se introduce catalizador en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **240**. La corriente de efluente **222** de la segunda zona de reacción (Z_2) comprende catalizador y producto de 3PN. Esta corriente de efluente **222** pasa a la sección de separación **225** para obtener, entre otras, una corriente de producto de 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrado **240**. La sección de separación **225** puede comprender uno o más aparatos de destilación. La Figura 5 muestra un ejemplo de tal sección de separación **225**.

En la Figura 1 se muestran los sistemas de reciclado de catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) y a la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclado de catalizador comprenden sistemas adicionales para purificar al menos una parte del catalizador antes del reciclado.

En el sistema de reciclado de catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una parte de la corriente de catalizador concentrado de la línea **140** se desvía a una corriente de depuración de catalizador **126**.

El catalizador en la corriente de depuración **126** está en forma de una solución que incluye impurezas, tales como productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador. Se alimenta el catalizador de la corriente de depuración **126** a una zona de extracción líquido/líquido **150** para purificar o regenerar al menos parcialmente el catalizador. El catalizador se purifica o regenera hasta que se retiran al menos cierta cantidad productos secundarios de la solución de catalizador.

Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible en el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**.

En una realización, se mezclan la corriente de depuración de catalizador **126** y el disolvente polar de la línea **500** antes de cargar la corriente combinada a la zona de extracción **150**. Aunque la Figura 1 muestra esquemáticamente que la corriente de depuración **126** y la corriente de reciclado **500** se añaden por separado a la zona de extracción **150**, se ha de entender que la corriente de depuración de catalizador **126** y el disolvente polar de la línea **500** se mezclan preferentemente antes de cargar la corriente combinada en la zona de extracción **150**.

En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende el disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. Se conduce la fase no polar de la zona de extracción **150** a través de la línea **134** al aparato de destilación **155**. Se conduce la fase polar de la zona de extracción **150** a través de la línea **510** a la sección de separación **1000**.

Un ejemplo de la sección de separación **1000** se describe con mayor detalle en la Figura 2. La sección de separación **1000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas (K_1 , K_2 , K_3 y K_4) que proporcionan la retirada de ciertos productos secundarios de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador del disolvente polar. El fondo de columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **150**, a través de la línea **500**.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, a través de la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130**, forman colectivamente un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, la línea **510**, la sección de separación **1000** y la línea **500**, forman colectivamente un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar en la zona de extracción **150**. Se pueden introducir disolvente no polar y disolvente polar adicionales en la zona de extracción **150** mediante líneas que no se muestran en la Figura 1. Este disolvente adicional se puede añadir para la puesta en marcha y para compensar la pérdida de disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido/líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que se han separado al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o los productos secundarios de reacción de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede conducir desde la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1). En la Figura 1, el catalizador parcialmente purificado se puede conducir desde la columna de destilación **155** a través de la línea **156** y transferirse a la línea **146** para introducirse en la línea de reciclado de catalizador **140** para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1). La Figura 1 muestra la introducción de la corriente **146** corriente abajo de la corriente de derivación **126**, pero esta corriente se puede introducir, opcionalmente, corriente arriba de la corriente de derivación **126**. La corriente **146** también se puede añadir, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada a la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, al menos una parte de la corriente del catalizador parcialmente purificado de la línea **156** se puede reciclar en la segunda zona de reacción (Z_2). En la Figura 1, la corriente de catalizador parcialmente purificado de la línea **156** se puede transferir a la línea **246** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para el reciclado en la segunda zona de reacción (Z_2). Sin embargo, se entenderá que se pueden usar otras rutas, que no se muestran en la Figura 1, para direccionar el

primer catalizador parcialmente purificado a la segunda zona de reacción (Z_2).

La corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que posteriormente se devuelve a la primera zona de reacción (Z_1) u, opcionalmente, a la segunda zona de reacción (Z_2), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Figura 1, se puede proporcionar Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través de la línea **145**. Como también se muestra en la Figura 1, la corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción (Z_2), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través de la línea **245**. Sin embargo, se entenderá que se puede añadir catalizador de compensación a través de diferentes rutas, que no se muestran en la Figura 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** se puede cargar en otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente en la primera zona de reacción (Z_1).

En una realización particular que se muestra en la Figura 1, se proporciona la segunda zona de reacción (Z_2) con un segundo sistema de recuperación de catalizador para el suministro de catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclado de catalizador, se desvía una parte de la corriente de catalizador concentrado de la línea **240** a la corriente de depuración de catalizador **226**. Esta corriente de depuración de catalizador **226** se alimenta a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible en el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Se pueden añadir dinitrilos a partir de fuentes que no se muestran en la Figura 1 a la zona de extracción **250**, según sea necesario para conseguir la separación de fase y la extracción deseadas.

En una realización, la corriente de depuración de catalizador **226** y el disolvente polar de la línea 700 se mezclan antes de cargar el sistema combinado en la zona de extracción **250**. Aunque la Figura 1 muestra esquemáticamente que la corriente de depuración **226** y la corriente de reciclado **700** se añaden por separado a la zona de extracción **250**, se ha de entender que la corriente de depuración de catalizador **226** y el disolvente polar de la línea **700** se mezclan preferentemente antes de cargar la corriente combinada a la zona de extracción **250**.

En una realización, se puede usar una parte de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción (Z_3) como alimentación de la zona de extracción **250**. Por ejemplo, se puede tomar una corriente lateral (no se muestra) de la línea **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, productos secundarios de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **250** a través de la línea **234** al aparato de destilación **255**. Se conduce la fase polar desde la zona de extracción **250** a través de la línea **710** a la sección de separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Figura 2.

La sección de separación **2000** incluye, colectivamente, una serie de columnas (K_1 , K_2 , K_3 y K_4) que proporcionan la separación de ciertos productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, a través de la línea **700**. Se puede proporcionar disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la fase de separación, a partir del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas que no se muestran en la Figura 1.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **255** y se devuelve a la zona de extracción **250**, a través de la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción **250**. La zona de extracción **250**, la línea **710**, la sección de separación **2000** y la línea **700**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente polar en la zona de extracción **250**.

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que se han separado al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o los productos secundarios de reacción de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede conducir desde el aparato de destilación **255** a través de la línea **248** para la introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para el reciclado en la segunda zona de reacción (Z_2). Opcionalmente, se puede conducir una corriente lateral desde la línea **248** a la línea **247**, y esta corriente lateral se puede usar como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), por ejemplo, por introducción de la corriente lateral de la línea **247** en la línea **146** o en la línea **140**. Cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción (Z_2), se puede proporcionar con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales, por ejemplo, a través de la línea **245**. Aunque no se muestra en la Figura 1, la línea **245** se puede alimentar opcionalmente directamente a la línea **246** o a la línea **248** en lugar de a la línea **240**. Se conocen en la técnica y se pueden usar otras maneras de introducir catalizador de compensación.

Aunque no se muestra en la Figura 1, es posible que la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) compartan un sistema único de recuperación de catalizador. Un sistema de recuperación de catalizador

compartido puede ser deseable cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fósforo son iguales. En tal sistema compartido, se pueden eliminar o desconectar los siguientes elementos: líneas **226, 230, 234, 247, 248, 700, y 710**; zona de extracción **250**; aparato de destilación **255**; y sección de separación **2000**. En lugar de conducir una corriente de depuración a través de la línea **226**, se puede conducir una corriente de depuración a través de la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entre en la segunda zona de reacción (Z_2) pasaría a través de las líneas **246** y **240** de acuerdo con la configuración que se muestra en la Figura 1.

El producto de 3PN de la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), en la que se hace reaccionar el 3PN con HCN. También se puede introducir el 3PN de la sección de separación **125** en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de una línea o líneas que no se muestran en la Figura 1. La alimentación del reactivo de HCN se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **220**. Se introducen un tercer catalizador que comprende, por ejemplo, Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo, colectivamente un tercer sistema de catalizador, y un promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción (Z_3) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de producto de reacción desde la tercera zona de reacción (Z_3) mediante la línea **400**. La corriente del producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor, y reactivos que no han reaccionado. La corriente del producto de reacción se puede hacer pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no se muestra en la Figura 1) para retirar los reactivos que no han reaccionado, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de producto de la línea **400** se hacen pasar a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **370** puede tener una composición igual o diferente que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. En conjunto, el disolvente no polar de la línea **330** y el producto de adiponitrilo de la línea **400** comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción **370**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.

Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **370** a través de la línea **334** al aparato de destilación **375**. Se conduce la fase polar que comprende adiponitrilo desde la zona de extracción **370** a través de la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con mayor detalle en la Figura 3.

La sección de purificación de adiponitrilo **3000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas (K'_1, K'_2, K'_3 y K'_4) que proporcionan la separación de impurezas, tales como productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de K'_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Se puede devolver opcionalmente una parte del producto de adiponitrilo purificado a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (mediante líneas que no se muestran en la Figura 1) para facilitar la separación de fase en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370**, a través de la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede conducir desde la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para el reciclado de catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente de tercer catalizador parcialmente purificado de la línea **340**, que se devuelve posteriormente a la tercera zona de reacción (Z_3), se puede proporcionar con cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales junto con promotor. En la Figura 1, se pueden añadir las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor adicionales a través de la línea **345**. Sin embargo, se entenderá que existen otras vías para la introducción de catalizador y promotor de compensación. Por ejemplo, se puede cargar la totalidad o una parte de la corriente de catalizador reciclado **340** en un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador se puede introducir en un punto adecuado.

Visión de conjunto de la Figura 2

La Figura 2 muestra un tren de destilación, que se pueden usar como sección de separación **1000** o sección de separación **2000** que se muestra en la Figura 1. En la Figura 2, la línea **515** representa la línea **510** o la línea **710** de la Figura 1. La línea **515** transporta una corriente de líquido de refinado desde la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o a la sección de separación **2000**, que se muestra en la Figura 1. La corriente de líquido de refinado de la línea **515** se hace pasar en primer lugar por la columna de destilación K_1 , en la que se separa el disolvente de extracción de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se retira de la columna de destilación K_1 a través de la línea **525**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de

refinado se retiran de la columna de destilación K_1 a través de la línea **520**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **520** se hace pasar a continuación por la columna de destilación K_2 , en la que se separa el pentenonitrilo de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se retira de la columna de destilación K_2 a través de la línea **550**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K_2 a través de la línea **530**.

La corriente reducida en pentenonitrilo de la línea **530** se hace pasar a continuación por la columna de destilación K_3 , en la que se separan los dinitrilos de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retiran dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación K_3 a través de la línea **535**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K_3 a través de la línea **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición de la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **535** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K_4 , en la que se separa el adiponitrilo de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tales como MGN. En particular, se retira MGN de la columna de destilación K_4 a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN de la línea **420** también puede incluir compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Se retira una corriente enriquecida con adiponitrilo de la columna de destilación K_4 a través de la línea **560**. En la Figura 2, la línea **560** representa la línea **500** o la línea **700** de la Figura 1. Como se muestra en la Figura 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

Visión de conjunto de la Figura 3

La Figura 3 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de purificación de adiponitrilo **3000** como se muestra en la Figura 1. La línea **600** transporta una corriente de líquido de refinado desde zona de extracción **370** a la columna de destilación K'_1 , en la que se separa el disolvente de extracción de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se retira de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **625**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **620**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **620** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_2 , en la que se separa el pentenonitrilo de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se retira de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **650**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **630**.

La corriente reducida en pentenonitrilo de la línea **630** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_3 , en la que se separan los dinitrilos de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retiran dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **635**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición de la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **635** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_4 , en la que se separa el adiponitrilo de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tales como MGN. En particular, se retira MGN de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **650**, y se retira una corriente de adiponitrilo purificado de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **660**.

Visión de conjunto de la Figura 4

La Figura 4 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **125**, que se muestra en la Figura 1. La corriente **122** que comprende 3PN, 2M3BN, al menos un catalizador, y BD se transfiere a un aparato **810** para destilación. En este aparato, se destila la corriente **122** para obtener una corriente enriquecida en BD **812** y una corriente reducida en BD **813** que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador. La corriente enriquecida en BD **812** se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1).

La corriente reducida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador se transfiere a continuación a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, se destila la corriente **813** para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida en BD, una corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto de fondo **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida en BD también se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). Si se introduce un exceso de dinitrilos en el aparato **820**, el catalizador se puede degradar térmicamente, causando la disociación de níquel y ligando y dando como resultado la deposición de níquel en las superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y las superficies de la pared de los recalentadores o, alternativamente, desencadenar la precipitación de sólidos de níquel,

por ejemplo, en los fondos de columna.

La corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, se transfiere al menos en parte a otro aparato de destilación **830**. En este aparato, la destilación de la corriente **825** se destila para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **200** y una corriente reducida en 2M3BN **838** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre de 2001, se puede obtener la corriente **200** en la región superior del aparato de destilación, mientras que se puede obtener la corriente **838** en la región de fondo del aparato destilación.

La Figura 4 ilustra un sistema de destilación para la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1). Sin embargo, se entenderá que está dentro de las habilidades en la técnica diseñar y manejar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato destilación **810** y el aparato destilación **820** en un único aparato destilación, en el que se retira una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se retira una corriente enriquecida en PN como extracción lateral, y se retira una corriente enriquecida en catalizador como extracción de fondo.

15 **Visión de conjunto de la Figura 5**

La Figura 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **225**, que se muestra en la Figura 1. El efluente de la reacción de isomerización de la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar catalizador y productos. En una etapa de destilación que no se muestra en la Figura 5, se pueden retirar en primer lugar los compuestos de ebullición ligera de la corriente **222**. Los productos de ebullición ligera son compuestos que ebullen a temperaturas menores que los pentenonitrilos. Ejemplos de compuestos de ebullición inferior incluyen, butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos de la corriente **222**, que ebullen a una temperatura igual o superior que el pentenonitrilo, se introducen en el aparato de destilación **940**. Se puede obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos dimerizados de BD que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. Se puede obtener una corriente reducida en pentenonitrilo **240** enriquecida en al menos un catalizador, como producto de fondo.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 3.852.329 describe un procedimiento para la "pérdida reducida en productos indeseables tales como 2-metil-2-butenonitrilo." Un objetivo de la destilación de la corriente **942** es depurar al menos una parte del isómero de menor punto de ebullición (Z)-2M2BN del 3PN y la mezcla de producto de reacción de 2M3BN.

La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, se destila en el aparato de destilación **950**. Se obtiene la corriente **954** como producto de cabeza que está enriquecido en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está reducida en (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "reducido" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

La corriente **954** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre el grupo que comprende 2M3BN, (E)-2M2BN, y opcionalmente compuestos dimerizados de BD que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. La corriente **955** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre el grupo que comprende 4PN, 2PN, y (E)-2M2BN.

En una realización, la destilación se opera de tal modo que causa que los compuestos dimerizados de BD estén enriquecidos en la corriente **954** y reducidos en la corriente **955**, ambos con respecto a la concentración de compuestos dimerizados de BD en la corriente **942**. En otra realización, los compuestos dimerizados de BD están enriquecidos en la corriente **954** mediante un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. En otra realización, la corriente **954** comprende más de un 1 % en peso, por ejemplo más de un 5 % en peso, por ejemplo más de un 10 % en peso de 2M3BN, con respecto a la masa total de la corriente **954**.

La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se puede transferir al menos en parte al aparato de destilación **960**. En este aparato, se produce la destilación de la corriente **955** para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **967** y una corriente reducida en 2M3BN **300** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre de 2001, se puede obtener la corriente **967** en la región superior del aparato de destilación, mientras que se puede obtener la corriente **300** en la región de fondo del aparato de destilación.

La Figura 5 ilustra un sistema de destilación para la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z_2). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, se puede insertar en el sistema una etapa de destilación para retirar compuestos de ebullición inferior, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo usado para la destilación del efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, se puede hacer pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de

reacción (Z_2) al aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

Visión de conjunto de la Figura 6

5 La Figura 6 ilustra los elementos de una columna de destilación que tiene un puerto de salida de extracción superior, un puerto de salida de extracción de fondo y un puerto de salida de extracción lateral. Se retira una corriente enriquecida en pentenonitrilo del puerto de salida de extracción superior. Se retira una corriente enriquecida en catalizador del puerto de salida de extracción de fondo. Esta columna de destilación se puede diseñar y operar para optimizar la recolección de líquidos que tienen puntos de ebullición entre 147 y 295 °C, que se retiran desde el
10 puerto de salida de extracción lateral.

En la Figura 6, se introduce una alimentación en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852**. La alimentación de la corriente **852** comprende (1) pentenonitrilos, incluyendo 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo, (2) adiponitrilo, (3) compuestos que tienen un punto de ebullición entre el del 3-pentenonitrilo y el del adiponitrilo y (4) compuestos que tienen un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo.

15 El 3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición de 147 °C. Otros pentenonitrilos tienen puntos de ebullición menores de 147 °C. El adiponitrilo tiene un punto de ebullición de 295 °C. Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 y 295 °C también se denominan en el presente documento "compuestos de ebullición intermedia". Los compuestos de ebullición intermedia que pueden estar presentes en la corriente de alimentación **852** comprenden uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en fenol, cresoles, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$,
20 metilglutaronitrilo (MGN) y terc-butilcatecol (TBC).

Los compuestos de la corriente de alimentación **852** que tienen un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo incluyen el catalizador y los productos secundarios de degradación del catalizador. La corriente de alimentación introducida en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852** se puede obtener por destilación del efluente de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) en condiciones suficientes para generar una corriente enriquecida en butadieno y una corriente reducida en butadieno. Esta corriente reducida en butadieno se puede alimentar a la columna de destilación **850** a través de la corriente **852**.
25

Se proporciona una sección de rectificación que comprende al menos una, por ejemplo, al menos dos, etapas de separación, entre el puerto de entrada de alimentación y el puerto de salida de extracción superior. En la Figura 6, la posición del puerto de entrada de alimentación se muestra como la posición en la que la corriente **852** entra en la columna de destilación **850**. Además, la posición del puerto de salida de extracción superior se muestra como la posición en la que la corriente **856** abandona la columna de destilación **850**. También se proporciona una sección de empaquetado **854** en la columna de destilación **850** por encima de la posición en la que la corriente de alimentación **852** entra en la columna de destilación **850**. La corriente **856** se enriquece en pentenonitrilos con respecto a la concentración de pentenonitrilos en la corriente de alimentación **852**.
30

Los compuestos se retiran del puerto de salida de extracción de fondo de la columna de destilación **850** a través de la corriente **858**. La corriente **858** está enriquecida en catalizador con respecto a la concentración de catalizador en la corriente de alimentación **852**. La corriente **858** pasa a través de la bomba **860** a la corriente **862**. Se puede reciclar una parte de la corriente que contiene catalizador **862** en la primera zona de reacción (Z_1) y se puede retirar una parte de la corriente **862** como corriente de depuración, que se purifica posteriormente, por ejemplo, en una zona de extracción líquido/líquido. Una parte de la corriente **862** se retira como corriente lateral **864**, que, a su vez, se calienta en un intercambiador de calor **866**. La corriente calentada **868** se devuelve a continuación a una sección inferior de la columna de destilación **868**. El bucle que comprende la corriente **858**, la bomba **860**, la corriente **862**, la corriente lateral **864**, el intercambiador de calor **866**, la corriente **868** y los fondos de columna constituye una sección de recalentamiento que proporciona vapor que asciende a través de la columna de destilación **850**. Este vapor comprende vapor de pentenonitrilo y vapor de adiponitrilo.
40
45

Por encima de esta sección de recalentamiento y por encima del punto de entrada de la alimentación de la corriente **852**, se proporciona un aparato de recogida de líquidos **870**. Este aparato de recogida de líquidos **870** puede ser un plato de chimenea. Este aparato de recogida de líquidos **870** tiene al menos una apertura, que permite que el vapor ascienda a través de la columna para pasar a través del aparato. Sin embargo, el aparato de recogida de líquidos **870** no permite que los líquidos desciendan a través de la columna por la que pasan. Por ejemplo, el aparato de recogida de líquidos **870** puede tener una sección de plato para la recogida de líquidos. Por lo tanto, se recogen los líquidos que descienden desde un punto superior al aparato de recogida de líquidos **870** en la columna.
50

Los líquidos recogidos en el aparato de recogida de líquidos **870** se retiran la columna de destilación a través de la corriente **872**. Esta corriente **872** pasa a través de la bomba **874** a la corriente **876**. Una parte del líquido recogido en la corriente **874** se retira como corriente lateral **878**. Una parte del líquido recogido en la corriente **876** se calienta en un intercambiador de calor **880**. La corriente calentada **882** se devuelve a continuación a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquidos **870**. El bucle que comprende la corriente **872**, la bomba **874**, la corriente **876**, el intercambiador de calor **880**, la corriente **882** y el aparato de recogida de líquidos **870**
55

constituye una sección de recalentamiento para el calentamiento de los líquidos recogidos. Esta sección de recalentamiento se opera de modo que el porcentaje de pentenonitrilos en el líquido recogido que se vaporiza es mayor que el porcentaje de adiponitrilo en el líquido recogido que se vaporiza. El calor suministrado por el intercambiador de calor **880** puede ser suficiente para recuperar el calor perdido durante la recogida y el reciclado de líquidos a través del bucle de recalentamiento, sin suministrar un exceso de calor. El intercambiador de calor **880** se puede considerar como un calentador de ajuste.

La bomba cercana al punto de retorno de líquido del recalentador para el calentamiento del líquido recogido de la corriente de extracción lateral **872** se muestra en la Figura 6 como el punto en el que la corriente **882** entra en la columna de destilación **850**. La sección de la columna de destilación por encima de esta bomba cercana al punto de retorno de líquido se puede considerar que es la sección de destilador súbito de pentenonitrilo de la columna **850**. Esta sección de destilador súbito de pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en forma de platos o empaquetado. Estas etapas de separación se ilustran mediante el empaquetado **854** de la Figura 6. La corriente de cabeza del destilador súbito de pentenonitrilo está enriquecida en pentenonitrilos y normalmente no requiere ninguna condensación de reflujo en el destilador súbito.

La columna de destilación **850** se puede operar de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador que se retira como corriente **862** comprenda al menos un 5 % en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación **850** se puede operar además de una manera tal que el adiponitrilo y los compuestos de ebullición intermedia, incluyendo, por ejemplo, MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, se recojan en el aparato de recogida de líquidos **870**. El líquido recogido se retira en la corriente **878**. Esta corriente **878** se puede hacer pasar directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de depuración de catalizador) a una zona de extracción. De este modo, se consigue un aumento en la cantidad de compuestos de ebullición intermedia que pasan a la zona de extracción y se separan del catalizador reciclado. En otra opción, se pueden separar los compuestos en la corriente **878** y recuperarse en un procedimiento de destilación.

Compuestos de ebullición inferior, intermedia y superior

Cuando se hace reaccionar 1,3-butenonitrilo con cianuro de hidrógeno, se producen tanto 3-pentenonitrilo como 2-metil-3-butenonitrilo. El 2-metil-3-butenonitrilo tiene un punto de ebullición tabulado de 125 °C, el cis-2-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición tabulado de 127-128 °C, y el trans-3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición tabulado de 144-147 °C. En un procedimiento integrado de producción de adiponitrilo, se hace reaccionar 3-pentenonitrilo con cianuro de hidrógeno para producir adiponitrilo. El adiponitrilo tiene un punto de ebullición tabulado de 295 °C.

Cuando se producen 3-pentenonitrilo y adiponitrilo mediante el procedimiento mencionado anteriormente, también se pueden producir productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador. En el efluente también se transportan reactivos que no han reaccionado desde las zonas de reacción que se usan para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

Ciertos compuestos de los efluentes de las zonas de reacción se denominan en el presente documento compuestos de ebullición inferior, intermedia o superior.

Como se usa en el presente documento, el término "compuestos de ebullición inferior" se refiere a compuestos que tienen un punto de ebullición menor que el punto de ebullición tabulado del 2-metil-3-butenonitrilo, es decir 125 °C. Ejemplos de tales compuestos de ebullición inferior incluyen 1-buteno, 1,3 butadieno, trans-2-buteno, cianuro de hidrógeno, y ciclohexano. El 1-buteno tiene un punto de ebullición tabulado de -6,3 °C. El 1,3-butadieno tiene un punto de ebullición tabulado de -4,5 °C. El trans-2-butadieno tiene un punto de ebullición tabulado de 1 °C. El cianuro de hidrógeno tiene un punto de ebullición tabulado de 25,7 °C. El ciclohexano tiene un punto de ebullición tabulado de 80,7 °C. El (Z)-2M2BN tiene un punto de ebullición tabulado de 121,6 °C.

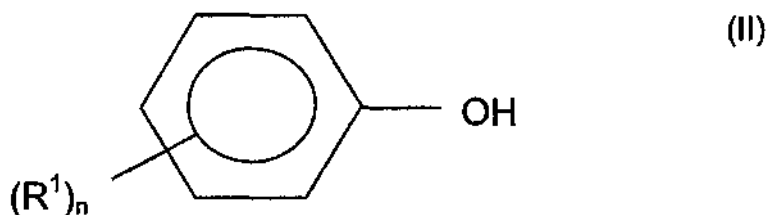
Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 °C y 295 °C se denominan en el presente documento compuestos de ebullición intermedia. El punto de ebullición tabulado para el 3-pentenonitrilo puede alcanzar 147 °C. 295 °C es el punto de ebullición tabulado para el adiponitrilo. Ejemplos de compuestos que son compuestos de ebullición intermedia incluyen mononitrilos C_9 , fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Los mononitrilos C_9 incluyen un amplio intervalo de compuestos que tienen puntos de ebullición entre 147 y 295 °C. El fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición tabulados entre 180 y 210 °C. El terc-butilcatecol (TBC) tiene un punto de ebullición tabulado de 285 °C. El metilglutaronitrilo, especialmente el 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición tabulado de 269-271 °C. El 2-etilsuccinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición tabulado de 264 °C.

Los compuestos de ebullición superior tienen un punto de ebullición tabulado por encima del adiponitrilo, es decir de 295 °C. Ejemplos de compuestos de ebullición superior incluyen TTP o MTTP, productos de degradación de ligandos que contienen fósforo, $Ni(CN)_2$, $ZnCl_2$ y trifenilboro.

Los efluentes de las zonas de reacción, Z_1 , Z_2 y Z_3 , incluyen compuestos de ebullición inferior, compuestos de ebullición intermedia y compuestos de ebullición superior. Los productos deseados, tales como 3-pentenonitrilo y adiponitrilo, necesitan purificarse, en cuyo caso las soluciones de estos productos deseados necesitan separarse de las impurezas, que son compuestos de ebullición inferior, compuestos de ebullición intermedia y compuestos de

ebullición superior. El catalizador, que se va a reciclar, también necesita purificarse o regenerarse por retirada de ciertos productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador de las corrientes que incluyen las soluciones de catalizador.

- 5 Los productos secundarios de reacción que se producen en la primera zona de reacción (Z_1) incluyen compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$. Estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se pueden producir por dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se pueden separar del catalizador en la zona de extracción que se usa para purificar el catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) o de la segunda zona de reacción (Z_2) o tanto de la primera zona de reacción (Z_1) como de la segunda zona de reacción (Z_2). Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ tienen generalmente puntos de ebullición normales dentro del intervalo de 150 °C a 295 °C.
- 10 El producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) pueden comprender uno o más compuestos fenólicos de fórmula



- en la que R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 0 a 4, con la condición de que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, los cresoles se usan para producir ligandos TTP, y tanto el fenol como los cresoles se usan para producir ligandos MTTP. Por lo tanto, los cresoles pueden estar presentes como impurezas cuando el primer ligando que contiene fósforo es TTP, y tanto el fenol como los cresoles pueden estar presentes como impurezas cuando el primer ligando que contiene fósforo es MTTP. También se pueden producir cresoles en la primera zona de reacción (Z_1) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de los ligandos TTP. Además, también se pueden producir tanto fenol como cresoles en la primera zona de reacción (Z_1) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de ligandos MTTP. Las impurezas de fenol y cresol tienen un punto de ebullición aproximado que cae dentro del intervalo de 180 °C a 210 °C. Limitando la cantidad de compuestos fenólicos de fórmula (II) que entran en la tercera zona de reacción (Z_3), se puede reducir la degradación del tercer catalizador, particularmente el tercer ligando que contiene fósforo.

- En las etapas de destilación corriente arriba de la zona de extracción, se separan compuestos tales como 3PN y 2M3BN, que tienen puntos de ebullición menores que, por ejemplo, 150 °C, de una corriente que contiene catalizador de punto de ebullición superior. Dado que el terc-butylcatecol, los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, el fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición mayores de 150 °C, pueden pasar junto con el catalizador en el tren de destilación corriente arriba de la zona de extracción. Sin embargo, cuando están presentes el terc-butylcatecol, los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, el fenol y los cresoles, se acumulan cantidades significativas de estos compuestos en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, el fenol y los cresoles de la fase de refinado se pueden separar de los dinitrilos en el tren de destilación que se usa para producir una corriente de reciclado de dinitrilo que pasa a la zona de extracción.

35 Purificación del catalizador

- La acumulación de productos de degradación del catalizador y de productos secundarios de reacción se puede reducir mediante una forma particular de purificar el catalizador usado para la hidrocianación del 1,3-butadieno en el procedimiento para producir adiponitrilo. El catalizador se puede purificar en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, se pueden usar zonas de extracción distintas para purificar el primer y tercer catalizadores. En la Figura 1, estas zonas están representadas por la zona de extracción **150** y la zona de extracción **370**.

Adición de catalizador de compensación

- Durante el curso de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), así como en el procesamiento posterior del efluente del reactor, por ejemplo, durante la destilación, se puede degradar o perder una parte del primer catalizador. Existe la necesidad de reponer el catalizador que se degrada o se pierde. Como se muestra en la Figura 1, el catalizador que se ha perdido por degradación se repone después del tratamiento de extracción. En la Figura 1, se añade el catalizador de compensación a la corriente de reciclado de catalizador **146** a través de la línea **145** después de que el catalizador pase a través de la zona de extracción **150**. Sin embargo, se entenderá que el catalizador, que pasa a través de la zona de extracción **150**, se puede proporcionar con catalizador de compensación e introducirse en el sistema de reacción en diferentes lugares.

Retirada de compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$

Los productos secundarios de reacción que se producen durante la reacción de 1,3-butadieno y HCN en una primera zona de reacción (Z_1) incluyen compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$. Estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se pueden producir por dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Cuando tales compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se introducen en una zona de reacción para la producción de adiponitrilo por reacción de 3PN con HCN, estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden reaccionar con HCN para producir compuestos de $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ no deseados. Los procedimientos para la retirada de estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se discuten a continuación.

Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en zona de extracción **150**. Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ que entran en la corriente de líquido de refinado pueden, a su vez, retirarse por destilación. En la Figura 2, los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se retiran del adiponitrilo en la columna K_4 a través de la corriente **420**.

Una cantidad significativa de los mononitrilos C_9 de la corriente de líquido de refinado que entra en las secciones de separación **1000** y **2000**, a través de las líneas **510** y **710**, respectivamente, puede pasar a la línea **420**, junto con MGN.

Los mononitrilos C_9 pueden no separarse completamente de los pentenonitrilos en la etapa de destilación que se usa para retirar pentenonitrilos de mononitrilos C_9 . Por lo tanto, los pentenonitrilos retirados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado por destilación pueden contener cierta cantidad de mononitrilos C_9 . Los pentenonitrilos retirados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado se pueden tratar para retirar los mononitrilos C_9 . Los pentenonitrilos retirados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado se pueden usar para preparar catalizador de compensación para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1), la segunda zona de reacción (Z_2) o tanto en la primera zona de reacción (Z_1) como en la segunda zona de reacción (Z_2).

El efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se puede destilar en una única columna de destilación para proporcionar una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente enriquecida tanto en 3-pentenonitrilo como en mononitrilos C_9 . La corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y mononitrilos C_9 se puede destilar para separar el 3-pentenonitrilo de los mononitrilos C_9 .

El efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se puede destilar en una única columna de destilación para proporcionar (i) una corriente enriquecida en 2M3BN, (ii) una corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y (iii) una corriente enriquecida en mononitrilos C_9 . Se puede tomar la corriente enriquecida en 2M3BN como extracción superior, se puede tomar la corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo como extracción lateral, y se puede tomar la corriente enriquecida en mononitrilos C_9 como extracción de fondo.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, un mononitrilo C_9 se define generalmente como un compuesto de mononitrilo alifático que comprende un total de nueve átomos de carbono (C_9). Un mononitrilo C_9 con un doble enlace carbono-carbono puede reaccionar nuevamente con cianuro de hidrógeno para producir un dinitrilo C_{10} , tal como $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$. Sin quedar limitado por ninguna teoría, se teoriza que los mononitrilos C_9 son diversos isómeros de compuestos de mononitrilo C_9 acíclicos diolefínicos con fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos de mononitrilo C_9 cíclicos monoolefínicos con fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$. Los compuestos con fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden surgir por combinación de dos moléculas de 1,3-butadieno con una molécula de cianuro de hidrógeno.

Los procedimientos de cromatografía de gases (GC) para cuantificar las cantidades de isómeros de pentenonitrilo de cinco átomos de carbono (producidos a partir de la hidrocianación de 1,3-butadieno y la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo) y dinitrilos de seis átomos de carbono (producidos a partir de la hidrocianación de pentenonitrilo) en una muestra de procedimiento también se pueden usar para cuantificar los compuestos de mononitrilo C_9 . Dependiendo de la columna de GC usada, los mononitrilos C_9 pueden aparecer como picos de GC con tiempos de retención entre los picos para 3-pentenonitrilo y adiponitrilo; una observación que es consistente con que estos mononitrilos C_9 posean puntos de ebullición, en un conjunto de condiciones determinado, que son intermedios entre el punto de ebullición del 3-pentenonitrilo y el punto de ebullición del adiponitrilo en las mismas condiciones. Usando GC/espectroscopía de masas con procedimiento de ionización por impacto electrónico, se puede usar de ese modo la observación de uno o más iones positivos seleccionados entre el grupo que consiste en m/e (relación masa/carga) = 135 [$C_8H_{13}C\equiv N$]⁺, 134 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos H]⁺, 120 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos CH_3]⁺, 106 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos C_2H_5]⁺, 95 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos $CH_2C\equiv N$]⁺, 94 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos C_3H_5]⁺, y 81 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos $C_2H_4C\equiv N$]⁺ para identificar cuáles de estos picos comprenden un mononitrilo C_9 y cuantificar de ese modo la cantidad de mononitrilos C_9 en una muestra de procedimiento mediante análisis por GC.

Durante la hidrocianación de 3-pentenonitrilo para producir adiponitrilo en presencia de complejos de níquel de ligandos que contienen fósforo y ácido de Lewis, los análisis por GC proporcionan la evidencia de que también se pueden hidrocianar ciertos compuestos de mononitrilo C_9 con un doble enlace carbono-carbono para producir compuestos de dinitrilo alifáticos con un total de diez átomos de carbono (C_{10}). Sin quedar limitado por ninguna teoría, se cree que estos dinitrilos C_{10} son diversos isómeros de compuestos de dinitrilo C_{10} acíclicos monoolefínicos con fórmula química $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ y compuestos de dinitrilo C_{10} cíclicos con fórmula química $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$.

Los dinitrilos C₁₀ aparecen como picos de GC con tiempos de retención antes y después del tiempo de retención para el 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] que se usa como patrón interno de GC. Usando GC/espectroscopía de masas con procedimiento de ionización por impacto electrónico, se puede usar de ese modo la conservación de uno o más iones positivos seleccionados entre el grupo que consiste en m/e (relación masa/carga) = 162 [C₈H₁₄(C≡N)₂]⁺, 161 (C₈H₁₄(C≡N)₂ menos H)⁺, 147 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos CH₃]⁺, 135 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₂H₃]⁺ o [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos HC≡N]⁺, 134 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₂H₄]⁺, 122 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos CH₂C≡N]⁺, 121 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₃H₆]⁺, 120 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₃H₆]⁺, 119 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₃H₇]⁺, y 105 [C₈H₁₄(C≡N)₂ menos C₄H₉]⁺ para identificar cuáles de estos picos comprenden un dinitrilo C₁₀ y cuantificar de ese modo la cantidad de dinitrilos C₁₀ en una muestra de procedimiento mediante análisis por GC.

10 Retirada de terc-butilcatecol

El terc-butilcatecol (TBC) es un inhibidor de polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente cuando del 1,3-butadieno se encuentra en almacenamiento. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno a menudo incluyen pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización del 1,3-butadieno.

15 El TBC puede reaccionar con ciertos ligandos que contienen fósforo, tales como ligandos de fosfito monodentados y ligandos de fosfito bidentados. Los catalizadores de hidrocianación pueden comprender ligandos que contienen fósforo que son reactivos con TBC.

20 El documento de Publicación de Patente Europea N° 1 344 770 describe problemas derivados de la reactividad del TBC con catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema se acentúa con ligandos bidentados, debido a que se tiende a usar estos ligandos en pequeñas cantidades y son caros. El documento de Patente EP 1 344 770 describe la retirada de TBC mediante una diversidad de técnicas, incluyendo vaporización o el paso de 1,3-butadieno líquido sobre un lecho absorbente, tal como alúmina.

25 El TBC se puede separar de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. El TBC que entra en la corriente de líquido de refinado se puede retirar a su vez por destilación. En la Figura 2, el TBC, junto con el metilglutaronitrilo, se retira del adiponitrilo en la columna K₄ a través de la corriente **420**. Sin embargo, dado que el TBC tiende a ebullición a una temperatura entre las temperaturas de ebullición del metilglutaronitrilo y el adiponitrilo, la retirada del TBC por destilación puede ser difícil y al menos una parte del terc-butilcatecol de la corriente de líquido de refinado de la línea **515** puede requerir varios pasos a través del bucle de recuperación de dinitrilo para su retirada. Por ejemplo, el terc-butilcatecol puede pasar por la zona de extracción **150** junto con la corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **500**. Sin embargo, dado que el terc-butilcatecol es relativamente polar en comparación, por ejemplo, con el ciclohexano, tiende a separarse en la fase de refinado de la zona de extracción **150**. En este caso, se evita que el terc-butilcatecol pase corriente abajo, por ejemplo, a la tercera zona de reacción (Z₃) que se muestra en la Figura 1. El punto de ebullición del MGN está dentro del intervalo de 269 °C a 271 °C, el punto de ebullición del terc-butilcatecol es 285 °C, y el punto de ebullición del adiponitrilo es 295 °C. Por lo tanto, controlando las condiciones de destilación en la columna K₄, se puede retirar al menos una parte del terc-butilcatecol de la corriente de líquido de refinado junto con MGN de la línea **420**.

35 Los ligandos que contienen fósforo, dependiendo de sus composiciones, puede reaccionar o no reaccionar con TBC. Cuando el primer ligando que contiene fósforo no reacciona con TBC, el TBC puede pasar a la fase de refinado de la primera zona de extracción. El TBC en esta fase de refinado puede quedar básicamente atrapado en la fase de refinado o se puede retirar gradualmente por destilación como se ha descrito anteriormente. En este caso, se evita que el TBC pase corriente abajo donde el TBC puede reaccionar potencialmente con el tercer ligando que contiene fósforo.

40 Cuando el TBC reacciona con el primer ligando que contiene fósforo, también se evita que pase corriente abajo para reaccionar potencialmente con el tercer ligando que contiene fósforo. El TBC puede reaccionar con ciertos ligandos que contienen fósforo, tales como ligandos que contienen fosfito, para producir compuestos fenólicos como producto secundario. Por ejemplo, el TBC puede reaccionar con TTP para producir cresoles, y el TBC puede reaccionar con MTTP para producir fenol y cresoles. Cuando la reacción del TBC con el primer ligando que contiene fósforo produce compuestos fenólicos, estos compuestos fenólicos pueden pasar a la fase de refinado de la primera zona de extracción, y se pueden retirar los compuestos fenólicos por destilación de la fase de refinado. En este caso, se evita que los compuestos fenólicos generados por reacción del TBC con el primer ligando que contiene fósforo pasen corriente abajo donde estos compuestos fenólicos pueden reaccionar potencialmente con el tercer ligando que contiene fósforo.

Retirada de compuestos fenólicos

55 Los compuestos fenólicos, tales como fenol y cresoles, pueden estar presentes como impurezas de catalizador en los catalizadores que se usan para hacer reaccionar BD con HCN o para isomerizar 2M3BN. Los compuestos fenólicos se pueden producir por hidrólisis de ligandos que contienen fósforo. Los compuestos fenólicos pueden reaccionar con los ligandos de los catalizadores que se usan para hacer reaccionar 3PN con HCN. Tales reacciones de los compuestos fenólicos con los ligandos del catalizador pueden dar como resultado la reducción del rendimiento

o de la eficacia de la reacción de 3PN con HCN.

Los compuestos fenólicos se retiran de las corrientes de reacción corriente arriba de la zona de reacción que se usa para hacer reaccionar 3PN con HCN.

5 Los compuestos fenólicos se separan del primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. Los compuestos fenólicos que entran en la corriente de líquido de refinado se pueden retirar a su vez por destilación. En la Figura 2, los compuestos fenólicos se retiran del adiponitrilo en la columna K₄ a través de la corriente **420**.

10 El primer ligando que contiene fósforo, el segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo pueden ser un ligando que es reactivo con un compuesto fenólico, tal como fenol o cresol. Tales ligandos reactivos pueden ser un ligando de fosfito o un ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito.

Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo. Por ejemplo, el TTP (es decir tris(tolil)fosfito) o el MTTP se pueden producir por reacción de al menos un compuesto fenólico de fórmula (II) con PCl₃. Cuando el compuesto fenólico es una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo, el compuesto fenólico se alimenta en la etapa (a) junto con dicho primer ligando que contiene fósforo.

15 Un compuesto fenólico se puede producir mediante una reacción de hidrólisis, que degrada el catalizador. Ciertos ligandos que contienen fósforo de los catalizadores, tales como un ligando de fosfito o un ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito, reaccionan con agua para producir un compuesto fenólico. Por ejemplo, el TTP (es decir tris(tolil)fosfito) reacciona con agua para producir cresoles, y el MTTP reacciona con agua para producir una mezcla de fenol y cresoles. Se pueden producir un compuesto fenólico y un producto de degradación de ligando que contiene fósforo mediante una reacción de hidrólisis que se produce corriente arriba de la tercera zona de reacción. Por ejemplo, la reacción de hidrólisis puede tener lugar en la primera zona de reacción o corriente abajo de la primera zona de reacción, por ejemplo, en una columna de destilación. También se puede producir un producto de degradación de ligando que contiene fósforo mediante una reacción de oxidación o tanto mediante una reacción de oxidación como de hidrólisis que se produce corriente arriba de la tercera zona de reacción.

25 Si está presente agua u otro compuesto prótico, tal como terc-butilcatecol, en el sistema corriente arriba del punto en el que se toma la corriente de depuración, se pueden producir compuestos fenólicos por hidrólisis o reacción del primer ligando que contiene fósforo con un compuesto prótico. Si se producen compuestos fenólicos, pueden estar presentes en la corriente de reciclado del catalizador **140** y en la corriente de depuración de catalizador **126**. También pueden estar presentes compuestos fenólicos, introducidos en la primera zona de reacción (Z₁) junto con el primer ligando que contiene fósforo, en la corriente de reciclado de catalizador **140** y en la corriente de depuración de catalizador **126**. Se extraerán al menos una parte de los compuestos fenólicos de fórmula (II) en la fase de refinado en la zona de extracción **150** junto con ciertos productos secundarios de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador, por ejemplo, producidos por oxidación del primer catalizador.

Retirada de productos de degradación de los ligandos que contienen fósforo

35 Cuando un catalizador de hidrocianación comprende un ligando que contiene fósforo, el ligando se puede degradar como resultado de una reacción de hidrólisis o de oxidación. Tales reacciones de hidrólisis u oxidación producen impurezas no deseadas. Los productos de hidrólisis y oxidación de ligandos que contienen fósforo se discuten en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.773.809.

40 Los productos de degradación de los ligandos que contienen fósforo se retiran de las corrientes de reacción corriente arriba de la zona de reacción que se usa para hacer reaccionar 3PN con HCN.

45 Los productos de degradación de los ligandos que contienen fósforo se separa del primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. Los productos de degradación de los ligandos que contienen fósforo que entran en la corriente de líquido de refinado se pueden retirar a su vez por destilación. En la Figura 2, los productos de degradación de los ligandos que contienen fósforo se retiran de los dinitrilos en la columna K₃ a través de la corriente **640**.

Retirada de metilglutaronitrilo (MGN)

50 Cuando se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno para producir 3-pentenitrilo, que es un compuesto de mononitrilo, también se producen pequeñas cantidades de compuestos de dinitrilo, incluyendo adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). La acumulación de metilglutaronitrilo puede causar problemas asociados con la purificación y reciclado del catalizador, estabilidad catalizador/ligando y sensibilidad térmica del catalizador en los recalentadores de las columnas de destilación.

La acumulación de metilglutaronitrilo (MGN) se minimiza mediante un modo particular de retirada del MGN que se produce en la reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno.

El MGN se separa del primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación

tiene lugar en la zona de extracción **150**. El MGN que entra en la corriente de líquido de refinado se puede retirar a su vez por destilación. En la Figura 2, el MGN se retira del adiponitrilo en la columna K₄ a través de la corriente **420**.

Prevención de la entrada de ácido de Lewis en la primera zona de reacción (Z₁)

5 Los pentenonitrilos, tales como 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo, se producen en la reacción de 1,3-butenonitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador. Sin embargo, en esta reacción también se producen dinitrilos, tales como adiponitrilo y metilglutaronitrilo como productos secundarios. Si están presentes promotores de ácido de Lewis durante esta reacción de BD con HCN, se aumenta la producción de dinitrilos, incluyendo metilglutaronitrilo. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado durante el curso de la reacción de 1,3-butadieno con HCN, se pierde efectividad de reactivo de 1,3-butadieno valioso, que de otro modo se convertiría en el adiponitrilo deseado.

15 Se pueden separar 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo del catalizador y recuperarse por destilación. El catalizador separado se puede reciclar. Sin embargo, los dinitrilos son más difíciles de separar del catalizador y tiende a acumularse en la corriente de reciclado de catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para la hidrocianación de 1,3-butadieno puede reducir el volumen de reactor eficaz, afectando de ese modo negativamente a la eficacia de reacción. Además, la acumulación de dinitrilos en composiciones de catalizador concentradas, tales como las presentes en ciertos fondos de columna de destilación, pueden causar que el catalizador se descomponga o precipite.

20 Las consecuencias de la producción no deseada de dinitrilos y de la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador se minimizan limitando el flujo de ácido de Lewis en una zona para la reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno. Las consecuencias de la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador se pueden minimizar además retirando el metilglutaronitrilo de la corriente de reciclado de catalizador.

Hidrocianación de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción Z₁

25 Como se muestra en la Figura 1, se puede alimentar la materia prima que contiene 1,3-butadieno (BD) a la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo, a través de la línea **100**, se puede alimentar la alimentación de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo, a través de la línea **120**, y se puede alimentar el primer catalizador a la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo, a través de la línea **140**.

Materia prima de 1,3-butadieno

30 La materia prima de 1,3-butadieno pueden comprender al menos un 98 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total de la materia prima, preferentemente al menos un 99 % en peso, y más preferentemente al menos un 99,5 % en peso. En una realización, la materia prima comprende de un 99,5 a un 99,9 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total de materia prima. El resto de la materia prima puede comprender niveles residuales de impurezas no deseadas, tales como butano, butenos, 1,2-butadieno y acetilenos tales como propino. La materia prima también comprende terc-butilcatecol (TBC), por ejemplo, 4-terc-butilcatecol. Al menos un 95 % del TBC puede estar presente en forma de 4-terc-butilcatecol. Se puede retirar opcionalmente una parte del TBC presente en la materia prima antes de la carga del 1,3-butadieno en la primera etapa de reacción. La alimentación que contiene BD puede comprender menos de un total de 100 ppm de acetilenos.

Alimentación de HCN

40 La alimentación de HC≡N a la primera zona de reacción (Z₁) y a la tercera zona de reacción (Z₃) puede ser un producto del procedimiento Andrussov que se seca hasta que contiene menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, por destilación antes de la entrada en las zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá habitualmente al menos cierta cantidad de agua. El HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede ser indeseable proporcionar HCN completamente anhidro. Por lo tanto, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

45 Preferentemente, el cianuro de hidrógeno (HC≡N) está básicamente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este HC≡N se puede introducir en la primera zona de reacción (Z₁) y la tercera zona de reacción (Z₃) en forma de vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, el documento de Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. De forma alternativa, se puede usar una cianohidrina como fuente de HC≡N; véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

Equipo de la primera zona de reacción (Z₁)

55 La alimentación de HC≡N, la alimentación que contiene BD, y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Se pueden usar uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona reacción, por ejemplo reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbuja de tipo bucle, reactores de circulación

de gas, reactores de columna de burbuja, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para retirar al menos una parte del calor de reacción.

Condiciones de reacción en la primera zona de reacción (Z₁)

5 Un ambiente no oxidante y anhidro retrasa la desactivación oxidativa del catalizador. Por lo tanto, se usa habitualmente una atmósfera seca inerte, por ejemplo, nitrógeno, aunque se puede usar aire a costa de perder una parte del catalizador por oxidación e hidrólisis.

10 La hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) se realiza preferentemente usando BD básicamente libre de oxígeno, acetilenos y agua. El BD se puede introducir en la zona de reacción de hidrocianación en forma de vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, el documento de Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. El BD se puede haber reducido al menos parcialmente en terc-butilcatecol antes de ponerse en contacto con el catalizador.

15 La temperatura de reacción de la hidrocianación de BD se mantiene habitualmente dentro del intervalo de aproximadamente -25 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C. Generalmente, la presión de reacción debería ser suficiente para mantener el BD y el HC≡N en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla líquida de reacción, estando tal presión, al menos en parte, en función de la cantidad de BD sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Aunque el procedimiento desvelado no se limita con un límite superior de presión para esta etapa de reacción, la presión, con fines prácticos, puede variar generalmente de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar, aproximadamente 103 kPa a aproximadamente 2070 kPa).

20 La relación molar global de alimentación de BD con respecto a HC≡N puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1. El exceso de BD en la zona de reacción puede disminuir la formación de dinitrilos durante la reacción de hidrocianación de BD.

25 La relación molar de alimentación de HC≡N con respecto al catalizador en la reacción de HC≡N con BD puede estar en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 5.000:1.

La relación molar de ligando monodentado con respecto al níquel en el catalizador para la reacción de HC≡N con BD puede ser de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 15:1.

30 El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de BD se determina habitualmente mediante el deseo de obtener un cierto grado de conversión de BD, HC≡N, o una combinación de los mismos. La zona de reacción de hidrocianación de BD puede comprender uno o más reactores físicos. Por ejemplo, la zona de hidrocianación de BD puede incluir una combinación de uno o más reactores de lecho fluido junto con uno o más reactores de tanque de agitación continua. Cuando se usa un reactor que proporciona básicamente las características de mezcla de un reactor de tanque de agitación continua, "tiempo de residencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen de reactor para esta etapa de reacción. Además del tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción también afectarán la conversión de los reactivos en productos. Generalmente, los tiempos de residencia estarán en el intervalo de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 15 horas, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. La conversión de HC≡N puede ser, por ejemplo, mayor de un 99 %. Generalmente, la conversión de BD en la zona de reacción de hidrocianación de BD puede ser menor de un 99 %, por ejemplo, entre un 80 y 95 % global, por ejemplo un 90 % global. Se puede usar la adición gradual de HCN en la zona de reacción de hidrocianación.

Destilación del efluente del reactor de la primera zona de reacción (Z₁)

45 La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de BD, que incluye BD, 3PN, 2M3BN, y catalizador, se puede destilar en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en BD, una corriente enriquecida en pentenonitrilo que incluye 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador. Las corrientes enriquecida en BD y enriquecida en catalizador se pueden reciclar en la reacción de hidrocianación BD. La corriente enriquecida en pentenonitrilo se puede destilar adicionalmente para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN.

50 La corriente enriquecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD puede ser la alimentación de 2M3BN del procedimiento de isomerización de 2M3BN. En las Figuras 1 y 4, esta corriente enriquecida en 2M3BN está representada por la corriente **200**. La corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN se puede usar como alimentación de 3PN en la tercera zona de reacción (Z₃). La corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN está representada en la Figura 4 por la corriente **838**.

55 Como se ha indicado anteriormente, la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador en una primera zona de reacción (Z₁) produce un primer efluente de reacción (corriente **122**) que

comprende 1,3-butadieno, 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y primer catalizador. Estos componentes del efluente de reacción se pueden separar, al menos parcialmente, mediante una o más etapas de destilación, representadas, esquemáticamente, por la sección de separación **125** de la Figura 1. Un ejemplo de la sección de separación **125** se muestra con mayor detalle en la Figura 4. En particular, estas etapas de destilación pueden tener

- 1) al menos una corriente enriquecida en 1,3-butadieno **812** y **824**;
- 2) una primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo **200**;
- 3) una primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo **838**; y
- 4) una primera corriente enriquecida en catalizador **140**.

Estas corrientes están enriquecidas en un componente en particular en que tienen mayores concentraciones de estos componentes que el efluente de la primera zona de reacción (Z_1) de la línea **122**. Por ejemplo, la primera corriente enriquecida en catalizador **140** tiene una concentración de catalizador mayor que la corriente de efluente de la línea **122**. La primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo **200** y la primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo **838** pueden contener menos de un total de 500 partes por millón en peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos de 350 partes por millón en peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos de 200 partes por millón en peso de ligando que contiene fósforo. Si está presente una cantidad excesiva de dinitrilos en el efluente de la primera zona de reacción (Z_1), el catalizador se puede degradar térmicamente, causando que el complejo níquel/ligando se disocie en los fondos de columna del aparato de destilación que se usa para obtener la primera corriente enriquecida en catalizador **140**.

Se puede conseguir una separación al menos parcial de una mezcla de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo de al menos un ligando que contiene fósforo mediante un procedimiento de destilación. Por ejemplo, esta separación se puede facilitar mediante un aparato de destilación que comprende un puerto de entrada de alimentación; un puerto de salida de extracción superior; y un puerto de salida de extracción de fondo. Se puede hacer fluir una corriente de ligando que contiene fósforo, tal como la corriente **813** que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador que incluye un ligando que contiene fósforo, en una etapa de alimentación del primer aparato de destilación a través del puerto de entrada de alimentación. El aparato de destilación puede incluir una sección de separado, una sección de rectificado o ambas. Puede haber al menos una etapa de separación entre el puerto de entrada de alimentación y el puerto de salida de extracción superior. Se puede retirar una corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo del puerto de salida de extracción superior. Esta corriente está reducida en el al menos un ligando que contiene fósforo, con respecto a la corriente del ligando que contiene fósforo que se alimenta a la columna de destilación. Se puede retirar una corriente reducida en pentenonitrilo del puerto de salida de extracción de fondo. Esta corriente reducida en pentenonitrilo está enriquecida en el ligando que contiene fósforo, con respecto a la corriente de ligando que contiene fósforo que se alimenta a la columna de destilación. El primer aparato de destilación se puede operar de modo que la corriente reducida en pentenonitrilo comprenda al menos un 5 % en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo.

La corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo se puede destilar en un segundo aparato de destilación para obtener una corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo como producto superior y una corriente reducida en 2-metil-3-butenonitrilo (es decir, una corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo) como producto de fondo.

La primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo se pueden separar del 3-pentenonitrilo en una o más columnas de destilación, en las que se recupera 2-metil-3-butenonitrilo como producto superior y se recupera 3-pentenonitrilo como producto de fondo. Por ejemplo, se pueden combinar dos o más corrientes enriquecidas en 3-pentenonitrilo y destilarse en una columna de destilación única o compartida o estas corrientes se pueden destilar en columnas de destilación distintas. El 2-metil-3-butenonitrilo recuperado en tal destilación se puede hacer pasar como alimentación a la segunda zona de reacción (Z_2), y el 3-pentenonitrilo recuperado en tal destilación se puede hacer pasar como alimentación a la tercera zona de reacción (Z_3).

Destilación del efluente de Z_1 para optimizar la retirada de compuestos de ebullición intermedia

La retirada de compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, del sistema de reacción se puede facilitar por destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) de una forma particular. Por ejemplo, después de la retirada del 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno que no han reaccionado de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z_1), la corriente, que comprende pentenonitrilos, níquel de valencia cero y primer ligando que contiene fósforo, se puede alimentar a una columna de destilación que tiene un puerto de entrada de alimentación, un puerto de salida de extracción superior, y un puerto de salida de extracción de fondo. La columna de destilación puede tener una sección de separación, una sección de rectificado o ambas. Se proporciona una sección de rectificado que comprende al menos una etapa de separación entre el puerto de entrada de alimentación y el puerto de salida de extracción superior. Se retira una corriente enriquecida en pentenonitrilo del puerto de salida de extracción superior. Se retira una corriente enriquecida en catalizador del puerto de salida de extracción de fondo. La columna de destilación se opera de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprende al menos un 5 % en

peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De este modo, los compuestos de ebullición intermedia tienden a pasar en la corriente enriquecida en catalizador. A continuación se pueden retirar estos compuestos, al menos en parte, del sistema de reacción mediante el procedimiento de extracción en el residuo de refinado y desde el residuo de refinado mediante el procedimiento de tratamiento de líquido de refinado que se ha descrito anteriormente.

En una modificación de este procedimiento de destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) reducida en 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, se proporciona además una columna de destilación con un puerto de salida de extracción lateral. Se proporciona una sección de rectificador que comprende al menos dos etapas de separación entre el puerto de entrada de alimentación y el puerto de salida de extracción superior. Se retira una corriente enriquecida en pentenonitrilo del puerto de salida de extracción superior. Se retira una corriente enriquecida en catalizador del puerto de salida de fondo. La columna de destilación se proporciona además con un aparato de recogida de líquidos, tal como un plato de chimenea, en la sección de rectificador. Se recoge líquido en el aparato de recogida de líquidos de la sección de rectificador en una posición entre la etapa de alimentación y el puerto de salida de extracción superior. Se retira al menos una parte del líquido recogido para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de destilación se puede operar de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos un 5 % en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación también se puede operar de una manera tal que los dinitrilos y los compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, tiendan a pasar fuera de la columna a través del puerto de salida de extracción lateral. La corriente de extracción lateral se puede hacer pasar a continuación directa o indirectamente a un sistema de extracción. En otra realización, la corriente de la extracción lateral se hace pasar a una columna de destilación para retirar selectivamente fenoles, cresoles y compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$. De ese modo, se separan al menos una parte de los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresol del catalizador reciclado.

Reciclado y purificación del primer catalizador

La primera corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **125** a través de la línea **140**. Se retira una parte de esta corriente enriquecida en catalizador de la línea **140** para formar una primera corriente de depuración de catalizador, que pasa a través de la línea **126**. Esta corriente de depuración comprende el primer catalizador, productos de degradación del catalizador y productos secundarios de reacción. Al menos una parte del primer catalizador de la primera depuración de catalizador de la línea **126** se alimenta a una primera zona de regeneración de catalizador que comprende una extracción líquido-líquido para separar al menos parcialmente los productos de degradación del catalizador y los productos secundarios de reacción del primer catalizador.

Se recicla al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 %, por ejemplo, de un 93 a un 96 %, al menos un 99 %, al menos un 99,9 %, y básicamente la totalidad del primer catalizador de la corriente **140**. Se retira una parte de la primera corriente de reciclado del catalizador **140** a la corriente de depuración **126** para purificación y recuperación. En realizaciones de los procedimientos desvelados, la cantidad mínima de catalizador en circulación que se retira, purifica, recupera y opcionalmente trata para aumentar su contenido de níquel se selecciona entre un 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso del catalizador en circulación. En otras realizaciones, se puede retirar, purificar, recuperar y opcionalmente tratar menos de un 100, 75, 50 y 25 % en peso del catalizador en circulación para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado se devuelve a continuación a la primera (Z_1) o a la segunda (Z_2) zona la reacción.

Las etapas de purificación que se aplican al primer y al tercer catalizadores se segregan, para evitar (al menos para reducir a los niveles mínimos que se han descrito anteriormente en el presente documento) la mezcla del primer catalizador con el tercer catalizador en la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción, y también en la tercera (Z_3) zona de reacción.

El procedimiento realizado en una zona de regeneración de catalizador puede comprender las etapas de:

- 1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;
- 2) poner en contacto la depuración de catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y el dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener en la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;
- 3) retirar de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende disolvente de extracción y catalizador;
- 4) retirar de la fase de refinado una corriente de líquido de refinado que comprende dinitrilo, productos de degradación del catalizador y productos secundarios de reacción;
- 5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente reducida en disolvente de extracción (es decir, una corriente enriquecida en catalizador) que comprende catalizador separado; y
- 6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para depurar productos de degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo reducida en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición menores o mayores que el adiponitrilo, y por lo tanto un experto habitual en la materia puede configurar esta etapa de destilación

opcional conociendo los datos de equilibrio vapor-líquido de los componentes que se van a destilar.

La purificación o regeneración del catalizador da como resultado la retirada de productos de degradación del catalizador. Tales productos de degradación del catalizador pueden incluir uno o más de, por ejemplo, uno o más productos de hidrólisis del ligando que contiene fósforo, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, uno o más productos de oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito, $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{N})_2$, productos de hidrólisis de ligandos y níquel metálico.

La purificación o regeneración del catalizador también da como resultado la retirada de productos secundarios de reacción. Ejemplos de tales productos secundarios de reacción incluyen un compuesto de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo.

10 **Primera zona de extracción**

En la Figura 1 se muestra la primera zona de extracción. Se alimenta una corriente de depuración de catalizador **126** en la zona de extracción líquido/líquido **150**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmisible en el disolvente no polar, en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**. El disolvente polar introducido en la zona de extracción **150** a través de la línea **500** comprende adiponitrilo. La corriente de depuración de catalizador **126** comprende productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción (Z_1). En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se conduce desde la zona de extracción **150** a través de la línea **134** a la columna de destilación **155**. La fase polar se conduce desde la zona de extracción **150** a través de la línea **510** a la sección de separación **1000**.

El disolvente de extracción que se proporciona en la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos sin sustituir, y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden ebullicir en el intervalo de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, de 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La alimentación de dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente de adiponitrilo. Se pueden retirar al menos parcialmente MGN y ESN de la corriente de dinitrilo antes del reciclado en la zona de extracción líquido/líquido.

La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Se puede cargar una corriente de depuración de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de ebullición intermedia en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral se puede generar durante la destilación de los pentenonitrilos que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como extracción superior y una corriente enriquecida en catalizador como extracción inferior. Tanto la corriente de depuración de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de destilación intermedia, tales como compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$, fenol y cresoles. Las fases de extracto y residuo de refinado pueden fluir a contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de ebullición intermedia se puede cargar en una zona de extracción de etapas múltiples y en una etapa de extracción más cercana que la primera etapa en la etapa de extracción en la que se retira la fase de refinado. El disolvente de extracción se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de líquido de refinado. La corriente enriquecida en catalizador se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de extracto de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, una parte de la corriente enriquecida en catalizador también se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de líquido de refinado.

También se puede introducir una corriente que comprende catalizador de compensación desde un reactor de catalizador de compensación en el bucle de catalizador corriente abajo de la zona de extracción. En una zona de extracción multietapa, que comprende, por ejemplo, al menos 3, por ejemplo, al menos 4, por ejemplo, al menos 5 etapas de extracción, se puede introducir ligando de fosfito de compensación del catalizador cerca de la etapa en la que se carga la corriente de depuración del catalizador.

En la zona de extracción, en la que se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la relación molar entre los moles totales de compuestos de mononitrilo divididos por los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fase. Por ejemplo, esta relación molar puede estar entre 0 y 0,5, por ejemplo, de 0,005 a 0,5, por ejemplo, de 0,01 a 0,25, por ejemplo, de 0,05 a 0,20, por ejemplo, de 0,05 a 0,15, por ejemplo, de 0,1 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo. Para conseguir una extracción adecuada del catalizador en la fase de disolvente de extracción, se deberían controlar el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción en la zona de extracción.

Además, se deberían controlar el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo del disolvente de extracción en la zona de extracción. Por ejemplo, la relación entre el flujo de masa de disolvente de extracción que entra en la zona de extracción dividido por la suma de los flujos de masa de la alimentación de dinitrilo y catalizador en la zona de extracción para el contacto puede ser menos de aproximadamente 2, por ejemplo, menos de 1,5, por ejemplo, menos de 1,2. Además, se deberían controlar el flujo de la corriente de líquido de refinado retirada de la zona de extracción y el flujo de la corriente del catalizador en la zona de extracción. Por ejemplo, la relación entre el flujo de masa de corriente de líquido de refinado retirada de la zona de extracción dividido por el flujo de masa de la corriente reducida en pentenonitrilo que entra en la zona de extracción para el contacto puede ser mayor de aproximadamente 0,9. El documento de Patente de Estados Unidos N° 3.773.809 de Walter enseña un ejemplo de un procedimiento de extracción líquido/líquido adecuado.

La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de fase y la extracción de catalizador puede ser de 25 °C a 135 °C, por ejemplo, de 25 °C a 90 °C, por ejemplo, de 50 °C a 75 °C. La concentración de mononitrilos en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida en catalizador combinada) y la corriente de dinitrilo puede estar entre un 2-20 %, por ejemplo, 5-15 %, en peso de mononitrilos totales, por ejemplo, en la que el componente de mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de los compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valerionitrilo.

Reciclado del disolvente de extracción

El disolvente no polar se puede recuperar por destilación y reciclar en la zona de extracción para la purificación (es decir, regenerado) del catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 1, el disolvente no polar se puede recuperar por destilación en la columna de destilación 155 y devolverse a zona de extracción 150, a través de la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 134, la columna de destilación 155 y la línea 130, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción 150. La zona de extracción 150, la línea 510, la sección de separación 1000 y la línea 500, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado del disolvente polar en la zona de extracción 150.

La corriente de extracto se puede destilar en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar, 7 kPa a 150 kPa) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 160 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C. La temperatura de base se selecciona en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición de catalizador.

Destilación del líquido refinado de la primera zona de reacción (Z₁)

La corriente de líquido de refinado de la zona de extracción se puede destilar en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos del resto de los componentes de la corriente de líquido de refinado, tales como el disolvente de extracción, pentenonitrilos, productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. Los dinitrilos separados del resto de los componentes de la corriente de líquido de refinado se pueden reciclar a continuación en la zona de extracción.

La destilación de la fase de refinado se muestra en la Figura 2, como se ha descrito anteriormente.

Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente de la zona de extracción, parte del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de líquido de refinado comprende por lo tanto cierta cantidad de disolvente de extracción. La corriente de líquido de refinado puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (habitualmente una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol, cresoles, y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede separar el disolvente de extracción que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos del resto de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en disolvente de extracción. Tales disolventes de extracción pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede retirar pentenonitrilo del resto de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo. Esta corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01 %, por ejemplo, al menos un 0,07 %, por ejemplo, al menos un 0,1 %, por ejemplo, menos de un 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que se pueden retirar como corriente de cabeza en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, y cis-2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos retirados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 °C a 150 °C. La columna se puede operar en condiciones suficientes para mantener la mayoría de los compuestos de ebullición intermedia, tales como mononitrilos C₉, en la corriente reducida en pentenonitrilo. Estas condiciones pueden implicar operar la columna de modo que se incluya al menos

cierta cantidad de pentenonitrilo en la corriente reducida en pentenonitrilo.

La corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se pueda introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos tales como terc-butilcatecol, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C.

La tercera etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado se puede producir en una o más columnas de destilación. En un ejemplo de uso de una única columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se retiran como corriente de cabeza, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se retiran como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, mayor de 300 °C se retiran como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos tales como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos tales como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de fondo puede comprender compuestos tales como productos de degradación del catalizador, incluyendo, por ejemplo, $Ni(CN)_2$ y un organofosfato formado por oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil)fosfato es un producto secundario de oxidación de tris(tolil)fosfito.

Esta separación también puede tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se usan dos columnas de destilación para la tercera etapa de destilación, la primera columna de destilación se puede operar para producir una corriente de fondo que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición mayor de 300 °C y una corriente de cabeza que comprende dinitrilos y, por ejemplo, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Esta corriente de cabeza se hace pasar a continuación a la segunda columna de destilación para producir dinitrilos como corriente de fondo y una corriente de cabeza que comprende compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles.

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente se pueden destilar adicionalmente para retirar MGN de esta corriente para producir de ese modo una corriente enriquecida en adiponitrilo para el reciclado en la zona de extracción. El 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269 °C a 271 °C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. El terc-butilcatecol, especialmente el 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de líquido de refinado también se puede ajustar de modo que se retire MGN junto con compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, como cabeza de una única columna de destilación con una extracción lateral o como cabeza de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La retirada de MGN del adiponitrilo evita la acumulación no deseada de MGN. La retirada de MGN también facilita la retirada de compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles de la corriente de reciclado del catalizador y del sistema completo de reacción. La retirada de MGN facilita además la retirada de 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Se puede retirar al menos una parte del terc-butilcatecol de la corriente de dinitrilo con MGN. La corriente que contiene MGN recuperada de la columna de destilación se puede purificar adicionalmente por retirada de impurezas, tales como fenoles, cresoles y TBC. El MGN purificado se puede comercializar. El MGN es útil como disolvente/producto intermedio en la industria de fibras.

Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de líquido de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado que, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. El diseño y la operación de tales etapas están dentro de las habilidades habituales en la técnica. Las corrientes de los compuestos retirados del adiponitrilo en el residuo de refinado se pueden desechar, refinar adicionalmente, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar en un punto apropiado del sistema de reacción global.

Los fondos que comprenden productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente pueden pasar a un evaporador de película fina agitada (WFE) para recuperar adiponitrilo de tales fondos. También se puede usar un evaporador de película fina agitada para recuperar adiponitrilo de los productos de degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo **3000**. Los productos de degradación del catalizador de la sección de separación **1000** y de la sección de separación **2000** se pueden alimentar a un evaporador de película fina agitada en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para recuperar adiponitrilo en la totalidad de los productos de degradación del catalizador concentrados, separados de los dinitrilos en estas secciones.

Introducción del catalizador reciclado en la primera zona de reacción (Z₁)

Después de que el catalizador haya pasado a través del aparato de destilación para destilar el disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir regenerado) se puede reciclar en la primera zona de reacción.

Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) se puede reciclar en la primera zona de reacción. Por ejemplo, por referencia a la Figura 1, los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede conducir de la columna de destilación **155** a través de las líneas **156** y **146** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **140** para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, se puede conducir una corriente lateral de la línea **246** a la línea **200** o **240**, y se puede usar esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). Cualquier corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción (Z_2), se puede proporcionar con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo adicionales, a través de la línea **245**. Aunque no se muestra en la Figura 1, la línea **245** se puede alimentar opcionalmente directamente a la línea **246** o a la línea **248** en lugar de a la línea **240**.

La composición de los fondos de columna de la columna **155** en la línea **156** pueden comprender, por ejemplo, un 1-2 % en peso de Ni de valencia cero, un 70-90 % en peso de ligando que contiene fósforo, menos de un 4 % en peso de disolvente no polar, tal como ciclohexano, usado en la zona de extracción **150**, menos de un 10 % en peso de pentenonitrilos, y menos de un 10 % en peso de dinitrilos.

Isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción (Z_2)

Como se muestra en la Figura 1, se puede alimentar materia prima que contiene 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) a la segunda zona de reacción (Z_2), por ejemplo, a través de la línea **222**, y se puede alimentar un segundo catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2), por ejemplo, a través de la línea **240**.

En una segunda zona de reacción (Z_2) se hace reaccionar al menos una parte de la primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo en presencia de un segundo catalizador, que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo. En la Figura 1, esta primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo pasa de la sección de separación **125** a la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **200**. La Figura 1 no muestra las líneas para la retirada de la primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y la corriente enriquecida en 1,3-butadieno mencionadas anteriormente de la sección de separación **125**. La primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo, por ejemplo, puede eludir la segunda zona de reacción (Z_2) y alimentarse directamente a la tercera zona de reacción (Z_3) o a una línea de alimentación, tal como la línea **300**, que se muestra en la Figura 1 para la introducción de alimentación en la tercera zona de reacción (Z_3). Como se ha mencionado anteriormente, la corriente enriquecida en 1,3-butadieno se puede reciclar de nuevo en la primera zona de reacción (Z_1).

Alimentación de 2-metil-3-butenonitrilo

La alimentación de 2-metil-3-butenonitrilo a la segunda zona de reacción (Z_2) se obtiene de las etapas de destilación que se han descrito anteriormente en el presente documento. Esta alimentación puede comprender al menos un 30 % en peso de 2M3BN. Esta alimentación también puede comprender menos de un 70 % en peso de pentenonitrilos distintos del 2M3BN, y menos de un 1 % en peso del primer ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos de un 0,1 % en peso.

Equipo de la segunda zona de reacción (Z_2)

La alimentación que contiene 2M3BN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Se pueden usar uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbuja de tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbuja, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para retirar al menos una parte del calor de reacción.

Condiciones de reacción en la segunda zona de reacción (Z_2)

La relación molar de alimentación de 2M3BN con respecto al catalizador para la etapa de reacción de isomerización es generalmente mayor que 1:1, habitualmente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a 20.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 5.000:1.

Cuando se usa un ligando monodentado, la relación molar del ligando monodentado con respecto al níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1. Cuando se usa un ligando bidentado, la relación molar del ligando bidentado con respecto al níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de 1:1 a 10:1, por ejemplo, de 1:1 a 5:1.

El tiempo de residencia en la zona de reacción para la creación de isomerización puede ser de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 15 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas.

Para la isomerización de 2M3BN para producir 3PN, la temperatura de reacción se puede mantener dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de

aproximadamente 50 °C a aproximadamente 165 °C. Nuevamente, aunque la invención no está limitada por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, la presión varía generalmente con fines prácticos de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar, 103 kPa a 2070 kPa).

5 Destilación del efluente de reacción de la segunda zona de reacción (Z₂)

La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de isomerización de 2M3BN puede incluir ciertos compuestos de ebullición ligera, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Se puede retirar al menos cierta cantidad de los compuestos de ebullición ligera en una primera etapa de destilación. A continuación, se puede destilar la corriente reducida en compuestos de ebullición ligera en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en (Z)-2M2BN, una corriente reducida en (Z)-2M2BN que incluye 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador. Se puede reciclar al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador en la reacción de isomerización de 2M3BN.

La corriente reducida en (Z)-2M2BN se puede destilar adicionalmente para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN. La corriente enriquecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN en el procedimiento de isomerización de 2M3BN.

El efluente de la segunda zona de reacción (Z₂) comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo y el segundo catalizador. En la Figura 1, este efluente de la segunda zona de reacción (Z₂) pasa a través de la línea **222**. Estos componentes del efluente de reacción se pueden separar, al menos parcialmente, mediante una o más etapas de destilación, representadas esquemáticamente mediante la sección de separación **225** de la Figura 1. Se muestra un ejemplo de la sección de separación **225** con mayor detalle en la Figura 5. En particular, estas etapas de destilación pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

- 1) una segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenitrilo **967**;
- 2) una segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo **222**; y
- 3) una segunda corriente enriquecida en catalizador **240**.

La segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenitrilo y la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo pueden contener cada una menos de un total de 500 partes por millón en peso de ligando que contiene fósforo. Por ejemplo, la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede contener menos de 300 ppm, por ejemplo, menos de 100 ppm, de ligando que contiene fósforo.

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo se pueden separar del 3-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, en las que el 2-metil-3-butenitrilo se recupera como producto superior y el 3-pentenitrilo se recupera como producto de fondo. Por ejemplo, la primera y la segunda corrientes enriquecidas en 3-pentenitrilo se pueden combinar y destilar en una columna de destilación única o compartida o se pueden destilar estas corrientes en columnas de destilación distintas. El 2-metil-3-butenitrilo recuperado en tal destilación se puede hacer pasar como alimentación a la segunda zona de reacción (Z₂), y el 3-pentenitrilo recuperado en tal destilación se pueda hacer pasar como alimentación a la tercera zona de reacción (Z₃).

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede comprender además (Z)-2-metil-2-butenitrilo y la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo se puede destilar para obtener una corriente enriquecida en (Z)-2-metil-3-butenitrilo, que comprende 2-metil-3-butenitrilo y (Z)-2-metil-2-butenitrilo, junto con otros compuestos de ebullición inferior que se han descrito anteriormente, como producto superior, y una corriente reducida en (Z)-2-metil-2-butenitrilo, que comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, y, dependiendo de las condiciones de destilación, cierta cantidad de (Z)-2-metil-2-butenitrilo, como producto de fondo.

Se ha descrito anteriormente al menos un sistema de destilación para destilar el efluente de la segunda zona de reacción (Z₂). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, se puede hacer pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z₂) a un aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z₁), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

Se puede usar al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo para preparar una solución de catalizador. En particular, se puede hacer pasar al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo por una zona de reacción de catalizador, en la que el níquel metálico reacciona con el ligando que contiene fósforo para producir una solución de catalizador, que comprende catalizador y pentenitrilos. Se puede hacer pasar una parte de esta solución de catalizador a la segunda zona de reacción (Z₂). Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, se puede hacer pasar una parte del catalizador a la primera zona de reacción (Z₁).

Reciclado y purificación del segundo catalizador

La segunda corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **225** a través de la línea **240**. Una parte de esta corriente enriquecida en catalizador de la línea **240** se retira para formar una segunda corriente de depuración de catalizador, que pasa a través de la línea **226**. Esta corriente de depuración comprende el segundo catalizador, productos de degradación del catalizador y productos secundarios de reacción. Se puede alimentar al menos una parte del segundo catalizador de la segunda corriente de depuración de catalizador de la línea **226** a una segunda zona de regeneración de catalizador que comprende la extracción líquido-líquido de productos de degradación del catalizador al menos parcialmente separado y productos secundarios de reacción de un primer catalizador separado. De acuerdo con una opción que no se muestra en la Figura 1, se puede alimentar al menos una parte de la depuración de segundo catalizador de la línea **226** a una primera zona de regeneración de catalizador. En tal opción, se puede suprimir la segunda zona de regeneración de catalizador.

Se recicla al menos un 10 %, por ejemplo, al menos un 50 %, por ejemplo, un 75 %, por ejemplo, de un 80 % a un 90 %, del segundo catalizador de la corriente **240**, y la cantidad restante en la corriente de depuración **226** se retira por purificación y recuperación. En una realización, se puede retirar, purificar, recuperar y opcionalmente tratar de un 20 a un 60 % en peso del catalizador circulante para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado se devuelve a continuación a la primera (Z_1) o a la segunda (Z_2) zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una realización del procedimiento desvelado puede incluir cargar el segundo catalizador en la segunda zona de reacción (Z_2) y no reciclarlo.

El procedimiento realizado en la zona de regeneración de catalizador puede comprender las etapas de:

- 1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;
- 2) poner en contacto la depuración de catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y el dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener en la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;
- 3) retirar de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende disolvente de extracción y catalizador;
- 4) retirar de la fase de refinado una corriente de líquido de refinado que comprende dinitrilo, productos de degradación del catalizador y productos secundarios de reacción;
- 5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente reducida en disolvente de extracción (es decir, una corriente enriquecida en catalizador) que comprende catalizador separado; y
- 6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para depurar los productos de degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo reducida en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición inferiores o superiores al adiponitrilo y por lo tanto un experto habitual en la materia puede configurar esta etapa de destilación opcional conociendo los datos del equilibrio vapor-líquido de los componentes que se van a destilar.

La purificación o regeneración del catalizador da como resultado la retirada de productos de degradación del catalizador. Tales productos de degradación del catalizador pueden incluir uno o más de, por ejemplo, uno o más productos de hidrólisis del ligando que contiene fósforo, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, uno o más productos de oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito, $Ni(C\equiv N)_2$, productos de hidrólisis de ligandos y níquel metálico.

La purificación o regeneración del catalizador también da como resultado la retirada de productos secundarios de reacción. Ejemplos de tales productos secundarios de reacción incluyen un compuesto de $C_8H_{13}C\equiv N$, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo.

Segunda zona de extracción

En la Figura 1 se muestra la primera zona de extracción. Se alimenta una corriente de depuración de catalizador **226** en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible en el disolvente no polar, en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. El disolvente polar introducido en la zona de extracción **250** a través de la línea **700** comprende productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción (Z_1). En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se conduce desde la zona de extracción **250** a través de la línea **234** a la columna de destilación **255**. La fase polar se conduce desde la zona de extracción **250** a través de la línea **710** a la sección de separación **2000**.

El disolvente de extracción que se proporciona en la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos sin sustituir, y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden ebullicir en el intervalo de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, de 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La alimentación de dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente de adiponitrilo. Se pueden retirar MGN y ESN

de la corriente de dinitrilo antes del reciclado en la zona de extracción líquido/líquido. Sin embargo, incluso cuando se retiran MGN y ESN, aún pueden estar presentes pequeñas cantidades de MGN y ESN, debido a que estos isómeros del adiponitrilo no se pueden retirar completamente en el procedimiento de destilación que se usa para tratar la corriente de líquido de refinado.

- 5 La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Se puede cargar una corriente de depuración de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de ebullición intermedia en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral se puede generar durante la destilación de los pentenonitrilos que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como extracción superior y una corriente enriquecida en catalizador como extracción inferior. Tanto la corriente de depuración de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de destilación intermedia, tales como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Las fases de extracto y residuo de refinado pueden fluir a contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de ebullición intermedia se puede cargar en una zona de extracción de etapas múltiples y en una etapa de extracción más cercana que la primera etapa en la etapa de extracción en la que se retira la fase de refinado. El disolvente de extracción se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de líquido de refinado. La corriente enriquecida en catalizador se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de extracto de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, una parte de la corriente enriquecida en catalizador también se puede cargar en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se retira la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de líquido de refinado.

También se puede introducir una corriente que comprende ligando de compensación en la zona de extracción.

- En la zona de extracción, en la que se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la relación molar entre los moles totales de compuestos de mononitrilo divididos por los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fase. Por ejemplo, esta relación molar puede estar entre 0 y 0,5, por ejemplo, de 0,005 a 0,5, por ejemplo, de 0,01 a 0,25, por ejemplo, de 0,05 a 0,20, por ejemplo, de 0,05 a 0,15, por ejemplo, de 0,1 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo. Para conseguir una extracción adecuada del catalizador en la fase de disolvente de extracción, se deberían controlar el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción en la zona de extracción. Las relaciones entre los disolventes de extracción y el catalizador cargados en la zona de extracción son básicamente las mismas que se han descrito anteriormente para la zona de extracción 150. El punto de ebullición del dinitrilo puede ser mayor que el punto de ebullición del 3-pentenonitrilo a una presión determinada. Ejemplos de tales compuestos de dinitrilo incluyen adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, y mezclas de estos dinitrilos. La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de fase y la extracción de catalizador puede ser de 25 °C a 135 °C, por ejemplo, de 25 °C a 90 °C, por ejemplo, de 50 °C a 75 °C. La concentración de mononitrilos en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida en catalizador y la corriente de dinitrilo combinadas) puede ser de un 2-20 %, por ejemplo, un 5-15 %, en peso de mononitrilos totales, por ejemplo, en la que el componente de mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de los compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valeronitrilo.

Reciclado del disolvente de extracción

- El disolvente no polar se puede recuperar por destilación y reciclar en la zona de extracción para la purificación (es decir, regenerado) del catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 1, el disolvente no polar se puede recuperar por destilación en la columna de destilación 255 y devolverse a zona de extracción 250, a través de la línea 230. La zona de extracción 250, la línea 234, la columna de destilación 255 y la línea 230, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción 250. La zona de extracción 250, la línea 710, la sección de separación 2000 y la línea 700, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado del disolvente polar en la zona de extracción 150.

- La corriente de extracto se puede destilar en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar, 7 kPa a 150 kPa) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 160 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 130 °C, o, por ejemplo, menos de aproximadamente 120 °C. La temperatura de base se selecciona en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición de catalizador.

Destilación del líquido de refinado de la segunda zona de reacción (Z₂)

La corriente de líquido de refinado de la zona de extracción se puede destilar en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos del resto de los componentes de la corriente de líquido de refinado, tales como el disolvente de extracción, pentenonitrilos, productos secundarios de reacción y productos de degradación del

catalizador. Los dinitrilos separados del resto de los componentes de la corriente de líquido de refinado se pueden reciclar a continuación en la zona de extracción.

La destilación de la fase de refinado se muestra en la Figura 2, como se ha descrito anteriormente.

Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente de la zona de extracción, cierta cantidad del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de líquido de refinado comprende por lo tanto cierta cantidad de disolvente de extracción. La corriente de líquido de refinado puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (habitualmente una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol, cresoles, y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede separar el disolvente de extracción que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos del resto de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en disolvente de extracción. Tales disolventes de extracción pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede retirar pentenonitrilo del resto de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo. Esta corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01 %, por ejemplo, al menos un 0,07 %, por ejemplo, al menos un 0,1 %, por ejemplo, menos de un 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que se pueden retirar como corriente de cabeza en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, y cis-2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos retirados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 °C a 150 °C.

La corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se pueda introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos tales como terc-butilcatecol, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C.

La tercera etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado puede tener lugar en una o más columnas de destilación. En un ejemplo de uso de una única columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se retiran como corriente de cabeza, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se retiran como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, mayor de 300 °C se retiran como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos tales como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos tales como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de fondo puede comprender compuestos tales como productos de degradación del catalizador, incluyendo, por ejemplo, $Ni(CN)_2$ y un organofosfato formado por oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil)fosfato es un producto secundario de oxidación de tris(tolil)fosfito.

Esta separación también puede tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se usan dos columnas de destilación para la tercera etapa de destilación, la primera columna de destilación se puede operar para producir una corriente de fondo que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición mayor de 300 °C y una corriente de cabeza que comprende dinitrilos y, por ejemplo, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Esta corriente de cabeza se hace pasar a continuación a la segunda columna de destilación para producir dinitrilos como corriente de fondo y una corriente de cabeza que comprende compuestos de ebullición inferior, tales como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles.

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente se pueden destilar adicionalmente para retirar MGN de esta corriente para producir de ese modo una corriente de adiponitrilo básicamente puro para el reciclado en la zona de extracción. El 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269 °C a 271 °C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. El terc-butilcatecol, especialmente el 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de líquido de refinado también se puede ajustar de modo que se retire MGN junto con compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, como cabeza de una única columna de destilación con una extracción lateral o como cabeza de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La retirada de MGN del adiponitrilo evita la acumulación no deseada de MGN. La retirada de MGN también facilita la retirada de compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles de la corriente de reciclado del catalizador y del sistema completo de reacción. La

retirada de MGN facilita además la retirada de 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Se puede retirar al menos una parte del terc-butylcatecol de la corriente de dinitrilo con MGN.

5 Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de líquido de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado que, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. El diseño y la operación de tales etapas están dentro de las habilidades habituales en la técnica. Las corrientes de los compuestos retirados del adiponitrilo en el residuo de refinado se pueden desechar, refinar adicionalmente, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar en un punto apropiado del sistema de reacción global.

10 Los fondos que comprenden productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente pueden pasar a un evaporador de película fina agitada (WFE) para recuperar adiponitrilo de tales fondos. También se puede usar un evaporador de película fina agitada para recuperar adiponitrilo de los productos de degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo **3000**. Los productos de degradación del catalizador de la sección de separación **1000** y de la sección de separación **2000** se pueden alimentar a un
15 evaporador de película fina agitada en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para recuperar adiponitrilo en la totalidad de los productos de degradación del catalizador concentrados, separados de los dinitrilos en estas secciones.

Introducción de catalizador reciclado en la segunda zona de reacción (Z₂)

20 Después de que el catalizador haya pasado a través del aparato de destilación para estirar el disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir regenerado) se puede reciclar en la primera zona de reacción. Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) se puede reciclar en la primera zona de reacción. Cuando el segundo y el tercer catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del
25 segundo catalizador purificado (es decir regenerado) se puede reciclar en la tercera zona de reacción. Por ejemplo, por referencia a la Figura 1, los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede tomar de la columna de destilación **255** a través de la línea **248** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para el reciclado en la segunda zona de reacción (Z₂). Opcionalmente, cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo
30 ligando que contiene fósforo, se puede conducir una corriente lateral de la línea **248** a la línea **247**, y se puede usar esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción (Z₁). Cualquier corriente de segundo catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la primera zona de reacción (Z₁), se puede proporcionar con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo adicionales, a través de la línea **145**. Aunque no se muestra en la Figura 1, la línea **145** se puede alimentar opcionalmente
35 directamente a la línea **140** en lugar de a la línea **146**. En una realización en la que la segunda zona de reacción (Z₂) y la tercera zona de reacción (Z₃) comparten catalizador, se puede recuperar el catalizador de compensación para la segunda zona de reacción (Z₂) de la corriente de reciclado de catalizador de la tercera zona de reacción (Z₃). Esta realización no se ilustra en las Figuras.

Hidrocianación de 3-pentenonitrilo en la tercera zona de reacción Z₃

40 Como se muestra en la Figura 1, se puede alimentar materia prima que contiene 3-pentenonitrilo (3PN) a la tercera zona de reacción (Z₃), por ejemplo, a través de la línea **300**, se puede alimentar una alimentación de cianuro de hidrógeno a la tercera zona de reacción (Z₃), por ejemplo, a través de la línea **220**, y se puede alimentar un tercer catalizador a la tercera zona de reacción (Z₃), por ejemplo, a través de la línea **340**. El catalizador alimentado también comprende un promotor de ácido de Lewis.

45 Se obtiene una primera corriente de 3-pentenonitrilo de la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z₁). Se obtiene una segunda corriente de 3-pentenonitrilo de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z₂). En la tercera zona de reacción (Z₃), se hace reaccionar al menos una parte de la primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene
50 fósforo, y al menos un promotor. En la Figura 1, la segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo pasa de la sección de separación **225** a la tercera zona de reacción (Z₃) a través de la línea **300**. La Figura 1 no muestra la línea para la retirada de la segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo y la segunda corriente enriquecida en 1,3-butadieno mencionadas anteriormente de la sección de separación **225**. La segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo, por ejemplo, se puede reciclar de nuevo en la segunda zona de reacción (Z₂).

Materia prima de 3-pentenonitrilo

55 La alimentación de 3-pentenonitrilo a la tercera zona de reacción (Z₃) se obtiene de las etapas de destilación que se han descrito anteriormente en el presente documento. Esta alimentación puede comprender al menos un 95 % en peso de 3PN. Esta alimentación también puede comprender menos de un 5 % en peso de pentenenitrilos distintos del 3PN, y menos de un 0,1 % en peso del primer ligando que contiene fósforo.

La alimentación de 3PN puede comprender menos de 5000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C_9 , por ejemplo, menos de 2000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C_9 , por ejemplo, menos de 1000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C_9 , por ejemplo, menos de 600 partes por millón (ppm) de mononitrilos C_9 .

Alimentación de HCN

- 5 La alimentación de $HC\equiv N$ a la primera zona de reacción (Z_1) y a la tercera zona de reacción (Z_3) puede ser un producto del procedimiento Andrussow que se seca hasta que contiene menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, por destilación antes de la entrada en las zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá habitualmente al menos cierta cantidad de agua. El HCN muy seco es inestable, y es preferente usar HCN anhidro.
- 10 Por lo tanto, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

- Preferentemente, el cianuro de hidrógeno ($HC\equiv N$) está básicamente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este $HC\equiv N$ se puede introducir en la primera zona de reacción (Z_1) y la tercera zona de reacción (Z_3) en forma de vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, el documento de Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. De forma alternativa, se puede usar una cianohidrina como fuente de $HC\equiv N$; véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.655.723.
- 15

Equipo de la tercera zona de reacción (Z_3)

- La alimentación de $HC\equiv N$, la alimentación que contiene 3PN, y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Se pueden usar uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbuja de tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbuja, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para retirar al menos una parte del calor de reacción.
- 20

Condiciones de reacción en la tercera zona de reacción (Z_3)

- 25 La hidrocianación de 3PN se puede realizar por reacción de $HC\equiv N$ y 3PN en forma de vapor, líquido, o mezclas de los mismos. De forma alternativa, se puede usar una cianohidrina como fuente de $HC\equiv N$.

- Las etapas para la producción de 3-pentenitrilo y las etapas para la reacción de 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno no necesitan tener lugar en la misma ubicación o instalación. Por ejemplo, la segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción pueden estar separadas entre sí por una distancia de al menos 500 metros. La tercera zona de reacción puede ser capaz de operarse separada e independientemente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción.
- 30

- En la reacción de hidrocianación de 3PN, se proporcionan promotores para aumentar la producción de dinitrilos. Como se conoce en la técnica, los promotores influyen tanto en la actividad del catalizador como en la selectividad del ADN deseado. Los promotores empleados incluyen sales de metales que tienen números atómicos 13, 21-32, 39-50, y 57-80, por ejemplo, cinc, y compuestos de la fórmula BR'_3 en la que R' es un radical alquilo o arilo de hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo trifenilbor, $(C_6H_5)_3B$. Los aniones de las sales metálicas incluyen haluros, por ejemplo cloruro, sulfatos, fosfatos, y carboxilatos alifáticos inferiores. Los promotores útiles se conocen generalmente en la técnica como ácidos de Lewis. La relación molar del promotor con respecto al níquel del catalizador es suficiente para estimular la hidrocianación de 3-pentenitrilo, y en una realización puede estar en el intervalo de 1:20 a 50:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 2:1 cuando el promotor de ácido de Lewis es $ZnCl_2$.
- 35
- 40

- En el procedimiento de hidrocianación de 3PN, una corriente reducida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD, una corriente reducida en 2M3BN del procedimiento de isomerización de 2M3BN, o una combinación de las mismas, es una corriente de alimentación útil. La temperatura de reacción de la hidrocianación de 3PN se puede mantener dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 80 °C. Generalmente, la presión de reacción debería ser suficiente para mantener el $HC\equiv N$ en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla líquida de reacción. Tal presión es al menos, en parte, función de la cantidad de $HC\equiv N$ sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Mientras que el límite superior de presión para esta etapa de reacción no se limita a ninguna presión en particular, la presión varía generalmente con fines prácticos de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar, 103 kPa a 2070 kPa).
- 45
- 50

La relación molar global de alimentación de 3PN con respecto a $HC\equiv N$ puede estar en el intervalo de 1:1 a 100:1, por ejemplo, en el intervalo de 1:1 a aproximadamente 5:1.

La relación molar de $HC\equiv N$ con respecto al catalizador en la reacción de 3PN con $HC\equiv N$ puede estar en el intervalo de 10:1 a 5000:1, por ejemplo, de 100:1 a 3000:1, por ejemplo, en el intervalo de 300:1 a 2000:1.

- 55 El ligando que contiene fósforo usado en la reacción de 3PN con $HC\equiv N$ es un ligando bidentado. La relación molar

del ligando bidentado con respecto al níquel del catalizador para la etapa de hidrocianación de 3PN puede ser de 1:1 a 10:1, por ejemplo, de 1:1 a 5:1, por ejemplo, de 1:1 a 3:1.

5 El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de 3PN para esta etapa de reacción se determina habitualmente mediante el deseo de obtener un cierto grado de conversión de pentenonitrilos, $\text{HC}\equiv\text{N}$, o una combinación de los mismos. Además del tiempo de residencia, la concentración de catalizador en la temperatura de la reacción también afectará a la conversión de reactivos en productos. Generalmente, los tiempos de residencia estarán en el intervalo de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 30 horas, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 20 horas. La conversión de $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede ser mayor de un 99 %.

Procesamiento del efluente de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3)

10 El efluente de la tercera zona de reacción (Z_3) comprende adiponitrilo, tercer catalizador, promotor de catalizador y producto de degradación del catalizador. En la Figura 1, este efluente de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3) pasa a través de la línea **400** a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se pueden incluir una o más etapas de destilación (no se ilustran) entre la tercera zona de reacción (Z_3) y zona de extracción líquido/líquido **370** para retirar los constituyentes de ebullición inferior que incluyen 3-pentenonitrilo que no ha reaccionado. El disolvente de extracción se alimenta a zona de extracción **370** a través de la línea **330**. En la zona de extracción **370** se forma una fase de extracto y una fase de refinado. La fase de extracto comprende el disolvente de extracción y tercer catalizador, y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de degradación del catalizador y promotor. La fase de extracto pasa a través de la línea **334** a la columna de destilación **375**, en la que el disolvente de extracción se separa del catalizador. El disolvente de extracción de la columna de destilación **375** pasa a través de la línea **330** y se recicla de vuelta en zona de extracción **370**. Se toma una corriente de catalizador de la columna de destilación **375** y se recicla de vuelta en la tercera zona de reacción (Z_3). Se dirige la fase de refinado desde la zona de extracción **370** a través de la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo 3000. Se recupera una corriente de producto de adiponitrilo a través de la línea **660**.

25 La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de 3PN, que incluye pentenonitrilos, tales como 3PN, 2PN, y (E)-2M2BN, dinitrilos, tales como ADN y MGN, catalizador, productos de degradación del catalizador y promotor, se puede poner en contacto con un disolvente de extracción de hidrocarburo no polar en una zona de extracción de acuerdo con un procedimiento que se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.773.809 y 6.936.171. Se retira de la zona de extracción una corriente de extracto que incluye catalizador y disolvente de extracción y una corriente de líquido de refinado que incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador, y promotor. La corriente de extracto se puede cargar en el aparato de destilación.

30 La corriente de extracto se destila para obtener una primera corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador recuperado. Se puede reciclar la corriente enriquecida en catalizador que incluye complejos de níquel del ligando que contiene fósforo para poner en contacto 3PN y $\text{HC}\equiv\text{N}$ en presencia del promotor para producir ADN.

35 La corriente de líquido de refinado se puede destilar en una o más columnas de destilación para obtener una segunda corriente enriquecida en disolvente de extracción, una corriente enriquecida en pentenonitrilo que incluye 3PN, una corriente enriquecida en dinitrilo, una corriente reducida en dinitrilo que incluye los productos de degradación del catalizador y promotor, una corriente enriquecida en MGN, y una corriente reducida en MGN que incluye el ADN recuperado.

40 El disolvente de extracción de la primera y la segunda corrientes enriquecidas en disolvente de extracción se puede reutilizar en la zona de extracción. El pentenonitrilo de la corriente enriquecida en pentenonitrilo se puede usar como fuente de disolvente para la preparación del primer, el segundo o el tercer catalizador. También se puede separar el 3PN de la corriente enriquecida en pentenonitrilo y puede entrar en contacto con el catalizador y el $\text{HC}\equiv\text{N}$ en presencia del promotor para producir ADN, con la condición de que el 3PN esté suficientemente libre de compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ o de compuestos tales como fenol o cresoles, que son capaces de reaccionar con el ligando que contiene fósforo que se usa en el catalizador para la reacción de 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$.

45 La corriente de extracto se puede destilar en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar, 7 a 150 kPa) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 130 °C, o, por ejemplo, menos de aproximadamente 120 °C. La temperatura de base se selecciona en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición de catalizador.

La destilación de la fase de refinado se muestra en la Figura 3, como se ha descrito anteriormente.

50 Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente de la zona de extracción, cierta cantidad del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado, que se suministra a la columna de destilación K'_1 en la Figura 3 a través de la línea **600**. La corriente de líquido de refinado comprende por lo tanto cierta cantidad de disolvente de extracción. La corriente de líquido de refinado **600** puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (habitualmente una mezcla de pentenonitrilos), compuestos de ebullición intermedia y

dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede separar el disolvente de extracción (en la Figura 3, se retira a través de la corriente **625**) que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos del resto de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en disolvente de extracción, que se retira de la columna K'_1 a través de la línea **620**. El disolvente de extracción retirado a través de la línea **625** puede tener un punto de ebullición, por ejemplo, de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de líquido de refinado, se puede retirar pentenonitrilo del resto de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado para obtener una corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo. En la Figura 3, esta corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo **630** se obtiene por destilación de una corriente reducida en disolvente de extracción **620** en la columna de destilación K'_2 . Esta corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo **630** puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01 % en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que se pueden retirar como corriente de cabeza **650** en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, y cis-2-pentenonitrilo. Esta corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01 %, por ejemplo, un 0,07 %, por ejemplo un 0,1 %, por ejemplo, menos de un 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos retirados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 °C a 150 °C.

La corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo **630** obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se puede introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En la Figura 3, esta tercera etapa de destilación tiene lugar en la columna K'_3 . En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como la corriente de fondo **640** de los dinitrilos y cualquier compuesto de ebullición conjunta presente, tales como compuestos de ebullición intermedia. Tales productos de fondo de la corriente **640** pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de líquido de refinado reducida en pentenonitrilo **630** de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían a tener un punto de ebullición en el intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C. Estos dinitrilos y compuestos de ebullición intermedia tienden a retirarse como extracción de cabeza a través de la corriente **635**.

En la figura 3, la corriente **635** se puede hacer pasar a continuación a la columna de destilación K'_4 para producir adiponitrilo como corriente de fondo **660** y una corriente de cabeza **650** que comprende MGN y compuestos de ebullición intermedia.

La corriente **640** que comprende productos de degradación del catalizador de la columna K'_3 puede pasar a un evaporador de película fina agitada (WFE) para recuperar adiponitrilo de tales fondos. En la Figura 2, también se pueden hacer pasar, opcionalmente, una o más corrientes que comprenden productos secundarios de degradación del catalizador de la columna K_3 por este evaporador de película fina agitada.

Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de líquido de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. El diseño y la operación de tales etapas están dentro de las habilidades habituales en la técnica. Las corrientes de los compuestos retirados del adiponitrilo en el residuo de refinado se pueden desechar, refinar adicionalmente, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar en un punto apropiado del sistema de reacción global.

Rendimiento y pureza de adiponitrilo (ADN)

El rendimiento químico en adiponitrilo a partir de 1,3-butadieno puede ser mayor de un 60 %, por ejemplo, mayor de un 85 % o mayor de un 90 %, y el rendimiento químico en adiponitrilo a partir de cianuro de hidrógeno puede ser mayor de un 60 %, por ejemplo, mayor de un 85 % o mayor de un 90 %.

Limitando la cantidad de mononitrilos C_9 que entran en la tercera zona de reacción (Z_3), se puede limitar la cantidad de dinitrilos de fórmula $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$, producidos en la tercera zona de reacción. Por ejemplo, el producto de reacción de la tercera (Z_3) zona de reacción puede comprender básicamente un producto de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tiene menos de 5000 partes por millón (ppm); preferentemente menos de 2000 partes por millón (ppm); lo más preferentemente en menos de 500 partes por millón (ppm) de dinitrilos (DDN) de fórmula química $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$.

Zona de regeneración de catalizador compartida opcional

Las zonas que se describen en el presente documento en las que se purifica parcialmente el catalizador por retirada de productos de degradación del catalizador y productos secundarios de reacción se denominan en el presente documento zonas de purificación o zonas de regeneración. Cuando los ligandos que contienen fósforo del primer y el

segundo catalizadores son idénticos, las zonas de regeneración del primer y segundo catalizador se pueden combinar (mezclar) en una zona de regeneración de catalizador compartida que comprende una extracción líquido-líquido. Esta opción adicional comprende la alimentación de al menos una parte del primer catalizador de la primera depuración de catalizador, la alimentación de al menos una parte del segundo catalizador de la segunda depuración de catalizador o la alimentación de una combinación de las mismas a la zona de regeneración de catalizador compartida para separar al menos parcialmente los productos de degradación del catalizador y los productos secundarios de reacción del catalizador separado.

Al menos una parte del catalizador separado de la zona de generación de catalizador compartida se puede poner en contacto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z_1) para producir el primer efluente de reacción.

Al menos una parte del catalizador separado de la zona de regeneración de catalizador compartida se puede poner en contacto con el 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda (Z_2) zona de reacción para producir el segundo efluente de reacción.

El catalizador de la zona de regeneración de catalizador compartida se puede poner en contacto tanto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z_1) como con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción (Z_2).

La zona de regeneración del catalizador compartida opcional para el primer y segundo catalizadores no se usa generalmente cuando los ligandos del primer y segundo catalizadores son diferentes.

Primer, segundo y tercer catalizadores

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" incluye en su significado una composición de precursor del catalizador. Este significado indica que el níquel de valencia cero se une en un momento determinado al menos a un ligando que contiene fósforo. Además, se producen reacciones adicionales durante la hidrocianación, por ejemplo, la complejación de la composición de catalizador inicial con un compuesto etilénicamente insaturado. Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" también incluye en su significado un catalizador reciclado, es decir, un catalizador que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo que, habiéndose usado en el procedimiento de la invención, se devuelve o se puede devolver al procedimiento y se puede usar de nuevo o repetidamente. Disolventes adecuados para la catálisis incluyen disolventes de extracción útiles en el procedimiento, por ejemplo, disolventes polares tales como nitrilos, por ejemplo, pentenonitrilos tales como 3-pentenonitrilo, y disolventes no polares tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, ciclohexano.

El primer, el segundo y el tercer catalizadores comprenden cada uno níquel de valencia cero y un ligando que contiene fósforo. Opcionalmente, el primer, el segundo y el tercer catalizadores son todos diferentes. Opcionalmente, el primer y el segundo catalizadores son iguales, y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, el segundo y el tercer catalizadores son iguales, y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, el primer y el segundo catalizadores comprenden un ligando monodentado igual o diferente, y el tercer catalizador comprende un ligando bidentado. Opcionalmente, el primer catalizador comprende un ligando monodentado, y el segundo catalizador y el tercer catalizador comprenden un ligando bidentado igual o diferente.

Se puede aumentar el rendimiento químico en adiponitrilo a partir de la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno por encima de lo que se puede conseguir cuando el primer catalizador, el segundo catalizador, y el tercer catalizador son iguales con respecto al ligando que contiene fósforo y el mismo catalizador fluye en la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción.

El primer catalizador para la reacción de BD con $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede comprender, por ejemplo, Ni de valencia cero y al menos un ligando monodentado que contiene fósforo. Además, el tercer catalizador para la reacción de 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$ se puede segregar de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción. Además, las etapas para la purificación del primer y el tercer catalizadores están preferentemente segregadas, al menos en la medida de evitar que se introduzca una mezcla del primer y el tercer catalizadores en una zona de reacción.

El tercer catalizador se puede segregar de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas al no reciclar de vuelta el tercer catalizador (directa o indirectamente) en la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción, o en realidad a ninguna ubicación corriente arriba de la segunda (Z_2) zona de reacción o las corrientes de la misma.

Cuando el ligando del primer y el segundo catalizadores es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, el tercer catalizador se puede segregar de la primera y la segunda zona de reacción. Segregando el tercer catalizador de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción, la concentración del ligando multidentado que contiene fósforo del tercer catalizador en la primera o en la segunda zona de reacción puede ser no más de 100 ppm, por ejemplo, no más de 50 ppm, por ejemplo, no más de 10 ppm, por ejemplo, no más de 5 ppm, por ejemplo, no más de 1 ppm, y por ejemplo, básicamente cero.

Aunque pueden estar presentes pequeñas cantidades (por ejemplo, trazas) del primer catalizador en la corriente de alimentación **300** de la tercera zona de reacción (Z_3), el primer catalizador no se introduce intencionadamente en la

tercera (Z_3) zona de reacción. Por lo tanto, en una realización preferente, la corriente purificada del primer catalizador de la línea **156** de la columna de destilación **155** se recicla a al menos una de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **146** y, opcionalmente, la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **246**, pero nada de esta corriente de la línea **156** se hace pasar a la tercera zona de reacción (Z_3). En general, al menos un 90 %, por ejemplo, al menos un 95 %, por ejemplo, al menos un 99 %, por ejemplo, al menos un 99,9 % y adecuadamente, básicamente la totalidad del primer catalizador se recicla a al menos una de la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2), y/o menos de un 10 %, por ejemplo, menos de un 5 %, por ejemplo, menos de un 1 %, por ejemplo, menos de un 0,1 %, y adecuadamente nada del primer catalizador se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3).

No obstante, la presente invención tolera que cierta cantidad del primer catalizador pase corriente abajo a la tercera zona de reacción (Z_3), aunque esto se consigue normalmente mediante rutas distintas que el paso de la corriente purificada de primer catalizador de la línea **156** de la columna de destilación **155** a la tercera zona de reacción (Z_3), como se entenderá a partir de las descripciones del procedimiento en el presente documento. Por ejemplo, cierta cantidad del primer catalizador puede pasar involuntariamente a la tercera zona de reacción (Z_3) como consecuencia de un contratiempo en una unidad o un error de operador sin la necesidad de detener el procedimiento integrado completo y retirar el primer catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3).

La concentración del ligando monodentado que contiene fósforo del primer catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3) puede ser no más de 500 ppm, preferentemente no más de 100 ppm, preferentemente no más de 50 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, preferentemente no más de 5 ppm, preferentemente no más de 1 ppm, y preferentemente básicamente cero.

La reacción del níquel metálico con al menos un ligando libre que contiene fósforo se enseña en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.903.120, 4.385.007, 4.416.825; el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 20040176622, y el documento de Publicación de Solicitud de Patente PCT N° 1995011077.

Las composiciones de catalizador que comprenden al menos un ligando que contiene fósforo pueden estar básicamente libres y mantenerse separadas de al menos uno de monóxido de carbono, oxígeno, y agua. Estas composiciones de catalizador se pueden preformar o preparar *in situ* de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, la composición de catalizador se puede formar por contacto de un ligando de fosfito monodentado o bidentado con un compuesto de níquel de valencia cero que tiene ligandos que se desplazan fácilmente por los ligandos organofosfito, tales como $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$, y $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2$ (C_2H_4), todos los cuales se conocen bien en la técnica, en los que 1,5-ciclooctadieno (COD), tris(orto-tolil)fosfito $[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$, y etileno (C_2H_4) son los ligandos que se desplazan fácilmente, y en los que la "o" minúscula representa orto. El níquel elemental, preferentemente níquel en polvo, cuando se combina con un catalizador halogenado, como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.903.120; es también una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

De forma alternativa, se pueden combinar compuestos de níquel divalente con un agente reductor, para servir como fuente de níquel de valencia cero en la reacción, en presencia de ligandos de fosfito monodentados o bidentados. Compuestos de níquel divalente adecuados incluyen compuestos de fórmula NiZ_2 en la que Z es haluro, carboxilato, o acetilacetato. Agentes reductores adecuados incluyen borohidruros metálicos, hidruros de metal y aluminio, alquilos metálicos, Li, Na, K, Zn, Fe o H_2 y medios electroquímicos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.893.996. En una composición de catalizador, el ligando de fosfito bidentado puede estar presente en un exceso respecto a la cantidad que se puede coordinar teóricamente con el níquel en un tiempo determinado.

Cuando se hace reaccionar un compuesto de níquel divalente con un agente reductor, se puede generar un ácido de Lewis como producto secundario. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar NiCl_2 con Zn de valencia cero en presencia de un ligando, se forma un catalizador que comprende Ni de valencia cero y ZnCl_2 , que es un ácido de Lewis. Es posible usar tal producto de reacción como alimentación tanto de catalizador como de ácido de Lewis a la tercera zona de reacción (Z_3). Sin embargo, este producto de reacción se debería someter a una etapa de purificación apropiada para retirar el ácido de Lewis antes de que el catalizador se use como alimentación a la primera zona de reacción (Z_1). Tal etapa de purificación puede implicar extracción líquido-líquido y destilación. Es preferente usar Ni de valencia cero, en lugar de Ni divalente, como fuente de níquel para el primer catalizador.

Se describen procedimientos adecuados de preparación de catalizadores, que se pueden usar como primer, segundo o tercer catalizador en el documento de Solicitud de Patente Internacional N° PCT/US10/60381 (WO 2011 075494), el documento de Solicitud de Patente Internacional N° PCT/US10/60388 (WO 2011 075496), el documento de Solicitud de de Patente Estados Unidos N° 12/968,341, y los documentos de Solicitud Provisional de Patente de Estados Unidos con números 61/495,784 y 61/495,789.

La composición de catalizador se puede disolver en un disolvente que no reaccione, y sea miscible, con la mezcla de reacción de hidrocianación. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos con 1 a 10 átomos de carbono, y disolventes de nitrilo tales como acetonitrilo. De forma alternativa, se pueden usar 3PN,

una mezcla de pentenonitrilos isoméricos, una mezcla de metilbutenonitrilos isoméricos, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos y metilbutenonitrilos isoméricos, o el producto de reacción de una campaña de reacción previa, para disolver la composición de catalizador.

5 Como se ha discutido anteriormente en el presente documento, el catalizador se puede regenerar por extracción líquido/líquido seguida de destilación para retirar el disolvente de extracción. La concentración de complejos de níquel en el catalizador, recuperado en esta etapa de destilación, se puede aumentar antes de poner en contacto al menos una parte de los complejos de níquel concentrados, que comprenden níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo, con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera (Z₁) zona de reacción para producir el primer efluente de reacción; y con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda (Z₂) zona de reacción para producir el segundo efluente de reacción; o su combinación. La concentración de complejos de níquel se puede aumentar poniendo en contacto al menos una parte de la corriente reducida en disolvente de extracción con níquel metálico en un disolvente de organonitrilo.

Ligando que contiene fósforo

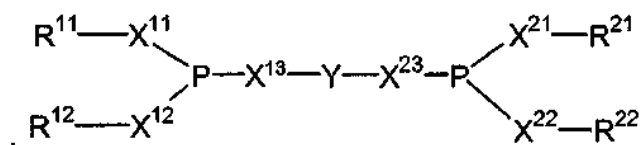
15 El catalizador que se usa el procedimiento de la invención incluye níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo (que contiene P), tales como un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, un fosfina, y un ligando que contiene P mixto o una combinación de tales miembros.

20 Los ligandos que contienen P unidos químicamente al níquel en forma de complejos que comprenden níquel de valencia cero, y los ligandos libres que contienen P no unidos a los complejos, pueden ser monodentados o multidentados, por ejemplo, bidentados o tridentados. El término "bidentado" se conoce bien en la técnica y significa que los dos átomos de fósforo del ligando pueden estar unidos a un único átomo metálico. El término "tridentado" significa que los tres átomos de fósforo del ligando pueden estar unidos a un único átomo metálico. Los términos "bidentado" y "tridentado" también se conocen la técnica como ligandos de quelato.

25 Como se usa en el presente documento, el término "ligando que contiene P mixto" significa un ligando que contiene P que comprende al menos una combinación seleccionada entre el grupo que consiste en un fosfito-fosfonito, un fosfito-fosfinito, un fosfito-fosfina, un fosfonito-fosfinito, un fosfonito-fosfina, y un fosfinito-fosfina o una combinación de tales miembros.

Al menos uno de los catalizadores seleccionados entre el grupo del primer catalizador, el segundo catalizador, y el tercer catalizador puede ser diferente con respecto a al menos un ligando que contiene fósforo.

30 Ligandos que contienen fósforo adecuados para el primer catalizador se seleccionan entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmula I, Fórmula IV, Fórmula IVa o combinaciones de los mismos. Ligandos que contienen fósforo adecuados para el segundo catalizador, se seleccionan entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o combinaciones de los mismos. Ligandos que contienen fósforo adecuados para el tercer catalizador se seleccionan entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmula III. La Fórmula III tiene la estructura,



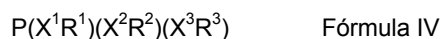
Fórmula III

35 en la que,
 X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} representan independientemente oxígeno o un enlace sencillo;
 R^{11} , R^{12} representan independientemente radicales orgánicos sencillos o con puente, idénticos o diferentes;
 R^{21} , R^{22} representan independientemente radicales orgánicos sencillos o con puente, idénticos o diferentes; e
 40 Y representa un grupo puente.

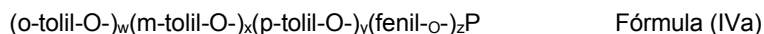
En una realización preferente, X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} pueden ser cada uno oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y se une a grupos fosfito. En otra realización preferente, X^{11} y X^{12} pueden ser cada uno oxígeno y X^{13} un enlace sencillo, o X^{11} y X^{13} cada uno oxígeno y X^{12} un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} es el átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno, o X^{21} y X^{22} pueden ser cada uno oxígeno y X^{23} un enlace sencillo, o X^{21} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno y X^{22} un enlace sencillo, o X^{23} puede ser oxígeno y X^{21} y X^{22} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, preferentemente un fosfonito. En otra realización preferente, X^{13} puede ser oxígeno y X^{11} y X^{12} cada uno un enlace sencillo, o X^{11} puede ser oxígeno y X^{12} y X^{13} cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} es el

átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno, o X^{23} puede ser oxígeno y X^{21} y X^{22} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, preferentemente un fosfinito. En otra realización preferente, X^{11} , X^{12} y X^{13} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} es el átomo central de una fosfina. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito o fosfina, preferentemente una fosfina. El grupo puente Y es preferentemente un grupo arilo que está sustituido, por ejemplo con alquilo C_1-C_4 , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o está sin sustituir, preferentemente un grupo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol). Los radicales R^{11} y R^{12} pueden ser cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Radicales R^{11} y R^{12} ventajosos son radicales arilo, preferentemente los que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o estar mono o polisustituidos, en particular con alquilo C_1-C_4 , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo sin sustituir. Los radicales R^{21} y R^{22} pueden ser cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Radicales R^{21} y R^{22} ventajosos son radicales arilo, preferentemente los que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o estar mono o polisustituidos, en particular con alquilo C_1-C_4 , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo sin sustituir. Los radicales R^{11} y R^{12} pueden estar cada uno separados o unidos por un puente. Los radicales R^{21} y R^{22} también pueden estar cada uno separados o unidos por un puente. Los radicales R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden estar cada uno separados, pueden estar dos unidos por un puente y dos separados, o los cuatro pueden estar unidos por un puente, de la forma descrita.

La Fórmula IV tiene la estructura,



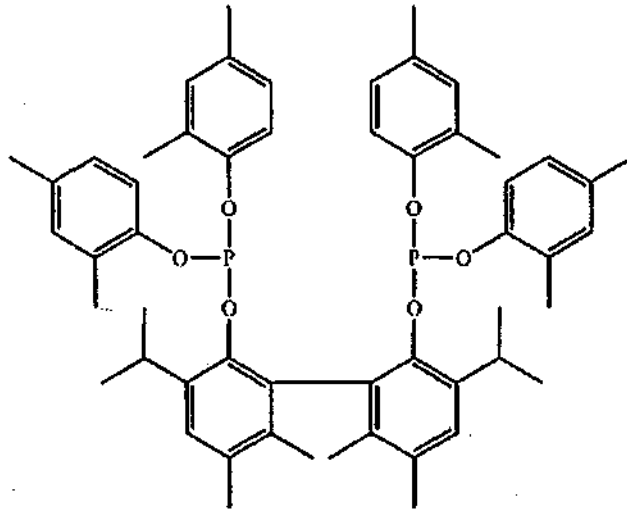
en la que, X^1 , X^2 , X^3 representan independientemente oxígeno o un enlace sencillo; y R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente radicales alquilo que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo tales como fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo, o hidrocarbilo, que tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar unidos juntos directamente, es decir no solamente a través del átomo central de fósforo. Se da preferencia a los grupos R^1 , R^2 y R^3 que no se unen juntos directamente. En una realización preferente, los grupos R^1 , R^2 y R^3 son radicales seleccionados entre el grupo que consiste en fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una realización particularmente preferente, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos fenilo. En otra realización preferente, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos o-tolilo. Compuestos particularmente preferentes que se pueden usar son los de la siguiente fórmula (IVa):



en la que w, x, y, z son cada uno un número natural y se aplican las siguientes condiciones: $w + x + y + z = 3$ y $w, z \leq 2$.

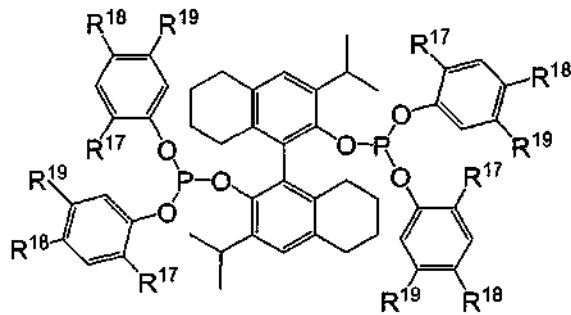
Ejemplos de tales compuestos (IIa) son $(o\text{-tolil-O})_3P$, $(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$, $(m\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$, $(o\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$, $(p\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$, $(m\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$, $(o\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$, $(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$, $(o\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$, $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$, $(p\text{-tolil-O})_3P$, $(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})_2P$, $(o\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})_2P$, $(m\text{-tolil-O})_2(p\text{-tolil-O})P$, $(o\text{-tolil-O})_2(p\text{-tolil-O})P$, $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})P$, $(m\text{-tolil-O})_3P$, $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})_2P$, $(o\text{-tolil-O})_2(m\text{-tolil-O})P$ o mezclas de tales compuestos.

Un ejemplo de un ligando de fosfito bidentado que es útil en el presente procedimiento es el que tiene la Fórmula V, que se muestra a continuación



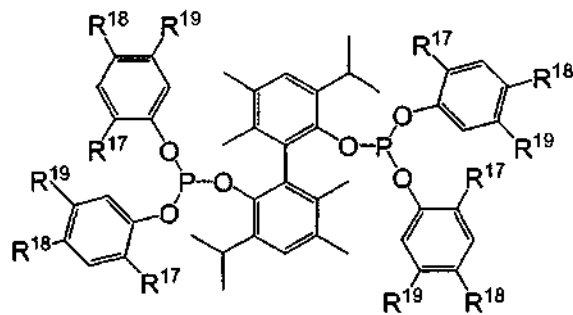
V

Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente procedimiento incluyen los que tienen las Fórmulas VI a IX, que se muestra a continuación, en los que para cada fórmula, R¹⁷ se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo o iso-propilo, y R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan independientemente entre H o metilo:

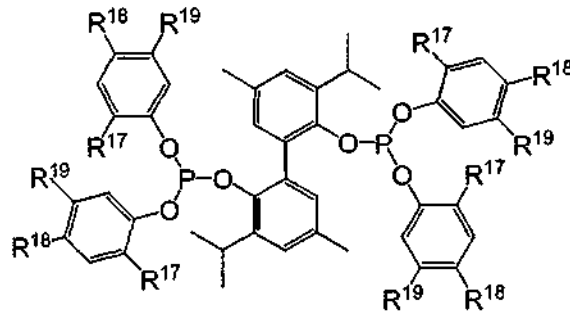


VI

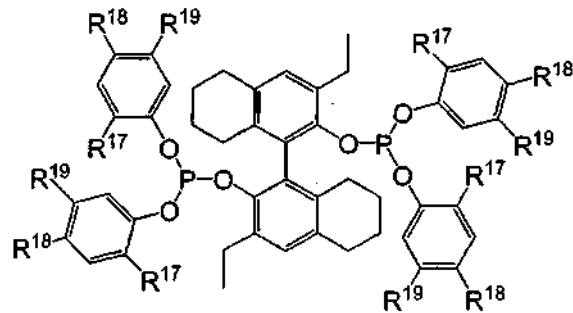
5



VII

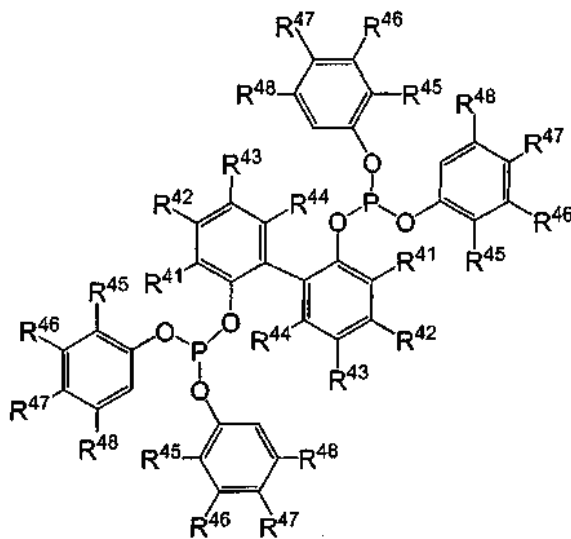


VIII

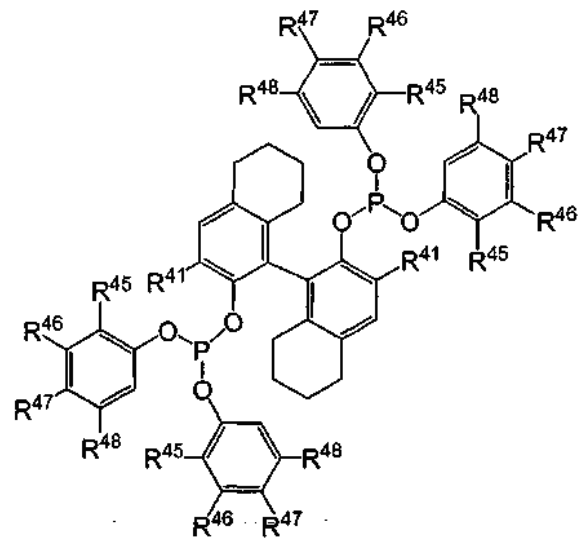


IX

5 Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente procedimiento incluyen un ligando seleccionado entre un miembro del grupo representado por las Fórmulas X y XI, en las que todos los caracteres de referencia tienen el mismo significado, excepto como se limitan explícitamente más adelante:



Fórmula X



Fórmula XI

en las que,

R⁴¹ y R⁴⁵ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C₁ a C₅, y cada uno de R⁴², R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁶, R⁴⁷ y R⁴⁸ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H e hidrocarbilo C₁ a C₄.

10 Por ejemplo, el ligando de fosfito bidentado se puede seleccionar entre un miembro del grupo representado por la Fórmula X y la Fórmula XI, en las que R⁴¹ es metilo, etilo, isopropilo o ciclopentilo;

R⁴² es H o metilo;

R⁴³ es H o un hidrocarbilo C₁ a C₄;

R⁴⁴ es H o metilo;

R⁴⁵ es metilo, etilo o isopropilo; y

5 R⁴⁶, R⁴⁷ y R⁴⁸ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H e hidrocarbilo C₁ a C₄.

Como ejemplos adicionales, el ligando de fosfito bidentado se puede seleccionar entre un miembro del grupo representado por la Fórmula X, en la que

R⁴¹, R⁴⁴ y R⁴⁵ son metilo;

R⁴², R⁴⁶, R⁴⁷ y R⁴⁸ son H; y

10 R⁴³ es un hidrocarbilo C₁ a C₄;

o

R⁴¹ es isopropilo;

R⁴² es H;

R⁴³ es un hidrocarbilo C₁ a C₄;

15 R⁴⁴ es H o metilo;

R⁴⁵ es metilo o etilo;

R⁴⁶ y R⁴⁸ son H o metilo; y

R⁴⁷ es H, metilo o terc-butilo;

20 o el ligando de fosfito bidentado se puede seleccionar entre un miembro del grupo representado por Fórmula XI, en la que

R⁴¹ es isopropilo o ciclopentilo;

R⁴⁵ es metilo o isopropilo; y

R⁴⁶, R⁴⁷, y R⁴⁸ son H.

25 Como otro ejemplo más, el ligando de fosfito bidentado se puede representar por la Fórmula X, en la que R⁴¹ es isopropilo; R⁴², R⁴⁶, y R⁴⁸ son H; y R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁵, y R⁴⁷ son metilo.

Se reconocerá que las Fórmulas V a XI son representaciones bidimensionales de moléculas tridimensionales y que se puede producir la rotación alrededor de los enlaces químicos de las moléculas para obtener configuraciones que difieren de las que se muestran. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace carbono-carbono entre las posiciones 2 y 2' de los grupos puente bifenilo, octahidrobinaftilo, y/o binaftilo de las Fórmulas V a XI, respectivamente, puede hacer que dos átomos de fósforo de cada Fórmula estén más próximos entre sí y puede permitir que el ligando de fosfito se una al níquel de manera bidentada. El término "bidentado" se conoce bien en la técnica y significa los dos átomos de fósforo del ligando se unen a un único átomo de níquel.

Al menos un ligando que contiene fósforo para el primer catalizador puede estar seleccionado, por ejemplo, entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmula IV, en los que la Fórmula IV tiene la estructura anterior.

35 Al menos un ligando que contiene fósforo para el segundo catalizador puede estar seleccionado, por ejemplo, entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmulas III y IV, en los que las Fórmulas III y IV tienen la estructura anterior.

Al menos un ligando que contiene fósforo para el tercer catalizador se puede seleccionar entre el grupo que consiste en compuestos de Fórmula III, en los que la Fórmula III tiene la estructura anterior.

40 **Promotor de ácido de Lewis**

La reacción, que tiene lugar en la tercera zona de reacción (Z₃), de hidrocianación de 3-pentenitrilo para producir adiponitrilo, tiene lugar preferentemente en presencia de un promotor para estimular esta reacción. El promotor puede ser un ácido de Lewis, tal como un compuesto inorgánico, un compuesto organometálico, o combinaciones de los mismos, en los que el catión del ácido de Lewis se selecciona entre el grupo que consiste en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, boro, aluminio, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, iterbio, samario, tantalio, y estaño. Sin embargo, las reacciones, que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) de hidrocianación de 1,3-butadieno y en la segunda zona de reacción (Z₂) de isomerización de 2-metil-3-butenitrilo, tienen lugar preferentemente en ausencia o en ausencia básica de tal promotor. Se entenderá que la expresión ausencia básica, permite que esté presente cierta cantidad medible de promotor, con la condición de que la cantidad del promotor no sea suficiente para afectar significativamente a la selectividad o al rendimiento de las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) y en la segunda zona de reacción (Z₂).

Se pueden producir dinitrilos en la primera zona de reacción por reacción de 3PN o 2M3BN con HCN. Los ácidos de Lewis son capaces de estimular la formación de dinitrilos en la primera zona de reacción. Preferentemente, no se introducen ácidos de Lewis en la primera zona de reacción en cantidades detectables. Sin embargo, se puede introducir una cantidad detectable de un ácido de Lewis en la primera zona de reacción, con la condición de que se minimice la formación de dinitrilos. Por ejemplo, se puede introducir una cantidad detectable de un ácido de Lewis en la primera zona de reacción, con la condición de que la cantidad de dinitrilos producida, con respecto a cuando no se introduce ninguna cantidad de ácido de Lewis en la primera zona de reacción, no aumente en más de un 5 % en

peso.

Se puede introducir involuntariamente ácido de Lewis en la primera zona de reacción como consecuencia de un contratiempo de una unidad o un error del operador. Sin embargo, se puede mantener la producción continua de 3-pentenonitrilo, con la condición de que la relación de equivalentes atómicos de Ni con respecto a los moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción sea menor de 10:1 durante el curso de al menos un 95 % de la producción de 3-pentenonitrilo.

Se puede hacer reaccionar el 3-pentenonitrilo producido en la primera y la segunda zonas de reacción con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción corriente abajo de la primera y la segunda zonas de reacción. Un catalizador y un promotor de ácido de Lewis pueden fluir a través de la tercera zona de reacción junto con los reactivos y los productos. Preferentemente, ninguna cantidad del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluye a la primera zona de reacción. Sin embargo, es posible que una parte del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluya a la primera zona de reacción, con la condición de que se minimice la producción no deseada de dinitrilos en la primera reacción, como se ha discutido anteriormente.

15 **Equipo de destilación**

Las etapas de destilación que se describen en el presente documento se pueden realizar en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Ejemplos de equipo convencional adecuado para esta destilación incluyen columnas de bandeja de tamiz, columnas de bandeja de burbujas, columnas con empaquetado regular, columnas con empaquetado aleatorio o evaporadores de etapa única, tales como evaporadores de caída de película, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación súbita, evaporadores de bobina helicoidal multifase, evaporadores de circulación natural o evaporadores súbitos de circulación forzada. La destilación se puede realizar en uno o más equipos.

El equipo de destilación comprende al menos una columna de destilación. La columna de destilación se puede proporcionar con una sección estructurada de empaquetado por encima de la ubicación de la alimentación para evitar el arrastre del catalizador en el destilado y generar una separación apropiada.

Los ejemplos que se muestran a continuación demuestran la presente invención y su capacidad de uso. Estos ejemplos se consideran de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Ejemplo Comparativo 1 - Sistema de recuperación de catalizador compartido y ligando bidentado en las zonas de reacción Z₁, Z₂ y Z₃.

Este Ejemplo 1 describe la operación de un procedimiento de dos etapas para la hidrocianación de 1,3-butadieno para producir adiponitrilo usando un sistema de purificación de catalizador compartido único para cada una de la primera zona de reacción para la hidrocianación de 1,3-butadieno (Z₁), la segunda zona de reacción para la isomerización de pentenonitrilos mixtos para enriquecer la mezcla en 3-pentenonitrilo (Z₂) y la tercera zona de reacción para la hidrocianación de 3-pentenonitrilo en adiponitrilo (Z₃). Estos Ejemplos usan el término "bucle de catalizador" para incluir la zona de reacción identificada (Z₁, Z₂ o Z₃) junto con su equipo de manipulación de catalizador asociado que puede incluir equipo de procedimiento para separación, purificación y reciclado del catalizador, así como adición de catalizador de compensación reciente.

Se cargan 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z₁), como se muestra en la Figura 1, en la que la mezcla se pone en contacto en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando que contiene fosfito, colectivamente un sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En este Ejemplo Comparativo 1, el sistema de catalizador comprende un ligando de fosfito bidentado de Fórmula III como se desvela en el presente documento.

Como se muestra en la Figura 1, se alimenta el reactivo de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z₁) a través de la línea **100**, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z₁) a través de la línea **120**, y se alimenta catalizador en la primera zona de reacción (Z₁) a través de la línea **140**. Se toma la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z₁) a través de la línea **122**. La corriente de productos de reacción de la línea **122** comprende productos, productos secundarios, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que fluyen a través de la primera zona de reacción (Z₁). La corriente de productos de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otras, una corriente de catalizador concentrado **140** y una corriente de producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** comprende una o más columnas de destilación como se muestra en la Figura 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno que no han reaccionado también se pueden separar de los productos de reacción y del catalizador en la sección de separación **125**, aunque el HCN se hace reaccionar habitualmente hasta la extinción durante una operación normal de unidad. El 1,3-butadieno que no ha reaccionado se recicla a la primera zona de reacción (Z₁) a través de líneas que no se muestran en la Figura 1. También se retira una corriente que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de una línea que no se muestra en la Figura 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** se recicla a

la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización básica de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto reacción que comprende básicamente 3PN. En este Ejemplo 1, el catalizador de isomerización tiene la misma composición que el catalizador que se introduce en la primera zona de reacción (Z_1).

Como se muestra en la Figura 1, se introduce una alimentación que comprende 2M3BN en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **200**. Se introduce catalizador en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **240**. La corriente de efluente **222** de la segunda zona de reacción (Z_2) comprende catalizador y producto de 3PN. Esta corriente de efluente **222** pasa a la sección de separación **225** para obtener, entre otros, una corriente de producto de 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrado **240**. La sección de separación **225** comprende tantas series de columnas de destilación como se muestran en la Figura 5.

Los sistemas de reciclado de catalizador se muestran en la Figura 1 para el suministro del catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), la segunda zona de reacción (Z_2) y la tercera zona de reacción (Z_3). En este Ejemplo, los sistemas de reciclado del catalizador son diferentes de los que se muestran en la Figura 1. En particular, las tres zonas de reacción de este Ejemplo 1 comparten un sistema de purificación y regeneración de catalizador único.

En el sistema de reciclado de catalizador para el suministro del catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una parte de la corriente del catalizador concentrado de la línea **140** se desvía a la corriente de depuración de catalizador **126**. Esta corriente de depuración de catalizador **126** se mezcla con la corriente **226** y se carga, junto con la corriente **400**, en la zona de extracción **370**. La corriente del catalizador regenerado **340** se devuelve a continuación a Z_1 y Z_2 como las corrientes **140** y **240**, respectivamente.

En este Ejemplo 1, la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) no se proporcionan con sistemas de recuperación de catalizador aislados y especializados. Comparten el sistema de recuperación de catalizador que se ha descrito anteriormente para la tercera zona de reacción (Z_3). Las corrientes de depuración de catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) se combinan y se cargan en la zona de extracción **370** como se muestra en la Figura 1.

En este Ejemplo 1, el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción (Z_3) pasa a las zonas de reacción Z_1 y Z_2 con el catalizador reciclado en la zona de extracción líquido-líquido compartida **370** y las etapas de purificación y recuperación del catalizador.

Ejemplo Comparativo 1 Parámetros operativos y resultados

La dosificación de níquel se mantiene en aproximadamente 500 ppm en peso (basado en la alimentación total) en la primera zona de reacción (Z_1). La dosificación de ligandos se controla en aproximadamente una relación molar 3:1 de ligando bidentado:níquel.

Se observa una pérdida de catalizador cuando la temperatura de operación del fondo (procedimiento secundario del recalentador) en la columna de butadieno (la primera columna de destilación después de la primera zona de reacción) excede de aproximadamente 125 °C. Mientras que no se limite el ámbito de la invención mediante la citación de una teoría, se cree que la pérdida del componente de ligando bidentado del catalizador se debe a la degradación térmica. Para mantener las existencias de ligando, el fondo de columna de butadieno (la primera columna después de la primera zona de reacción) se controla a 125 °C. Inicialmente, esto resulta en un nivel altamente inaceptable de butadieno que no ha reaccionado en el producto del fondo enriquecido en pentenonitrilo. En un intento para solucionar este problema, la columna de butadieno se actualiza para la operación al vacío, y se instala un equipo de refrigeración para condensar las cabezas. Se instala un equipo de monitorización adicional para detectar la entrada de oxígeno de la atmósfera y mitigar el riesgo de polimerización incontrolada de 1,3-butadieno presencia de oxígeno.

El procedimiento se realiza en condiciones de operación continua, y la concentración residual de ácido de Lewis en el catalizador aumenta. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador parece no ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en solución o por arrastre. La presencia de ácido de Lewis parece correlacionar con el aumento de la conversión de 1,3-butadieno en MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno en MGN da como resultado una pérdida de rendimiento de ADN.

Ejemplo Comparativo 2 - Sistemas de recuperación de catalizador segregado.

Este Ejemplo 2 ilustra sistemas de recuperación de catalizador segregado. En particular, este Ejemplo 2 ilustra un procedimiento que usa tres sistemas de recuperación de catalizador distintos en los que cada zona de reacción Z_1 , Z_2 y Z_3 contiene un catalizador que comprende níquel y un ligando que contiene fosfito bidentado que tiene la estructura de Fórmula III, indicada anteriormente.

En este Ejemplo Comparativo 2, como se muestra en la Figura 1, se alimenta reactivo de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **100**, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno en la primera

zona de reacción (Z_1) a través de la línea **120**, y se alimenta catalizador en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**. Se toma una corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **122**. La corriente de productos de reacción de la línea **122** comprende productos, productos secundarios, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que fluyen a través de la primera zona de reacción (Z_1). La corriente de productos de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otras, una corriente de catalizador concentrado **140** y una corriente de productos **200** que comprende 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de la sección de separación **125** se muestra en la Figura 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno que no han reaccionado también se puede separar de los productos de reacción y del catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno que no reaccionado se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas que no se muestran en la Figura 1. También se puede retirar una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de una línea que no se muestra en la Figura 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza una isomerización básica de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3PN. El catalizador de isomerización también se denomina el presente documento segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser igual que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1).

Como se muestra en la Figura 1, se introduce una alimentación que comprende 2M3BN en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **200**. Se introduce catalizador en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **240**. La corriente de efluente **222** de la segunda zona de reacción (Z_2) comprende catalizador y producto de 3PN. Esta corriente de efluente **222** pasa a la sección de separación **225** para obtener, entre otros, una corriente de producto de 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrado **240**. La sección de separación **225** puede comprender uno o más aparatos de destilación. La Figura 5 muestra un ejemplo de tal sección de separación **225**.

En la Figura 1 se muestran sistemas de reciclado de catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) y a la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclado de catalizador comprenden sistemas adicionales para la purificación de al menos una parte del catalizador antes de reciclarlo.

En el sistema de reciclado del catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una parte de la corriente de catalizador concentrado de la línea **140** se desvía a la corriente de depuración de catalizador **126**.

El catalizador en la corriente de depuración **126** está en forma de una solución que incluye impurezas, tales como productos secundarios de reacción y productos secundarios de degradación del catalizador. El catalizador en la corriente de depuración **126** se alimenta a la zona de extracción líquido/líquido **150** para purificar o regenerar al menos parcialmente el catalizador. El catalizador se purifica o regenera en el sentido de que se retira al menos cierta cantidad de productos secundarios de la solución de catalizador.

Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmisible en el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**. En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se conduce desde la zona de extracción **150** a través de la línea **134** al aparato de destilación **155**. La fase polar se conduce desde la zona de extracción **150** a través de la línea **510** a la sección de separación **1000**.

Un ejemplo de la sección de separación **1000** se describe con mayor detalle en la Figura 2. La sección de separación **1000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas (K_1 , K_2 , K_3 y K_4) que proporciona la retirada de ciertos productos secundarios de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador del disolvente polar. El fondo de columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **150**, a través de la línea **500**.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, a través de la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, la línea **510**, la sección de separación **1000** y la línea **500**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente polar en la zona de extracción **150**. Se pueden introducir disolvente no polar y disolvente polar adicionales en la zona de extracción **150** mediante líneas que no se muestran en la Figura 1. Este disolvente adicional se puede añadir para la puesta en marcha y para la compensación de la pérdida disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido-líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que al menos cierta cantidad de los productos de degradación del catalizador y/o los productos secundarios de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede tomar de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1). En la Figura 1, se puede tomar catalizador parcialmente purificado de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** y transferirse a la línea **146** para la introducción en la línea de reciclado de catalizador **140** para el reciclado en la primera zona de reacción (Z_1). La Figura 1 muestra la introducción de la corriente **146** corriente abajo de la corriente de derivación **126**, pero esta corriente se puede introducir, opcionalmente, corriente arriba de la corriente de derivación **126**. La corriente **146** también se puede añadir, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada con la primera zona de reacción (Z_1).

La corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que se devuelve posteriormente a la primera zona de reacción (Z_1) se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Figura 1, se pueden proporcionar Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través de la línea **145**. Como también se muestra en la Figura 1, la corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la primera zona de reacción (Z_1), se puede proporcionar con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales a través de la línea **145**. Sin embargo, se entenderá que se puede añadir catalizador de compensación mediante diferentes rutas, que no se muestran en la Figura 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** se puede cargar en otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente en la primera zona de reacción (Z_1).

En este Ejemplo Comparativo 2, la segunda zona de reacción (Z_2) se proporciona con un segundo sistema de recuperación de catalizador para el suministro de catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclado de catalizador, una parte de la corriente de catalizador concentrado de la línea **240** se desvía a la corriente de depuración de catalizador **226**. Esta corriente de depuración de catalizador **226** se alimenta a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible en el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Se pueden añadir dinitrilos desde fuentes que no se muestran en la Figura 1 a zona de extracción **250**, según sea necesario para cumplir la separación de fase y extracción deseadas. Por ejemplo, se puede usar una parte de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción (Z_3). Por ejemplo, se puede tomar una corriente lateral (no se muestra) de la línea **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, productos secundarios de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **250** a través de la línea **234** al aparato de destilación **255**. Se conduce la fase polar desde la zona de extracción **250** a través de la línea **710** a la sección de separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Figura 2.

La sección de separación **2000** incluye, colectivamente, una serie de columnas (K_1 , K_2 , K_3 y K_4) que proporcionan la separación de ciertos productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, a través de la línea **700**. Se puede proporcionar disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fase, desde el adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas que no se muestran en la Figura 1.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **255** y se devuelve a la zona de extracción **250**, a través de la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción **250**. La zona de extracción **250**, la línea **710**, la sección de separación **2000** y la línea **700**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente polar en la zona de extracción **250**.

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que al menos cierta cantidad de los productos de degradación del catalizador y/o los productos secundarios de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede tomar de la columna de destilación **255** a través de la línea **248** para la introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para el reciclado en la segunda zona de reacción (Z_2). Cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción (Z_2), se puede proporcionar con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales, por ejemplo, a través de la línea **245**. Aunque no se muestra en la Figura 1, opcionalmente la línea **245** se puede alimentar directamente a la línea **246** o a la línea **248** en lugar de a la línea **240**. Se conocen en la técnica y se pueden usar otras vías de introducir catalizador de compensación.

El producto de 3PN de la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), en la que se hace reaccionar 3PN con HCN. El 3PN de la sección de separación **125** también se puede introducir en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de una línea o líneas que no se muestran en la Figura 1. La alimentación de reactivo de HCN se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **220**. El tercer catalizador que comprende,

opcionalmente, Ni de valencia cero y un ligando que contiene fosfito bidentado, colectivamente el tercer sistema de catalizador, y un promotor de ácido de Lewis, se introducen en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción (Z_3) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de productos de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3) mediante la línea **400**. La corriente de productos de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor, y reactivos que no han reaccionado. La corriente de productos de reacción se puede hacer pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no se muestra en la Figura 1) para retirar reactivos que no han reaccionado, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de productos de la línea **400** se hacen pasar a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El disolvente no polar que se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **370** puede tener una composición igual o diferente que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. En conjunto, el disolvente no polar de la línea **330** y el producto de adiponitrilo de la línea **400** comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción **370**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un residuo de refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.

Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **370** a través de la línea **334** al aparato de destilación **375**. Se conduce la fase polar que comprende adiponitrilo desde la zona de extracción **370** a través de la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con mayor detalle en la Figura 3.

La sección de purificación de adiponitrilo **3000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas (K'_1 , K'_2 , K'_3 y K'_4) que proporcionan la separación de impurezas, tales como productos secundarios de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de K'_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Se puede devolver opcionalmente una parte del producto de adiponitrilo purificado a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (mediante líneas que no se muestran en la Figura 1) para facilitar la separación de fase en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370**, a través de la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, forman colectivamente un bucle de recuperación para el reciclado de disolvente no polar en la zona de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede tomar de la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para el reciclado del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente de tercer catalizador parcialmente purificado de la línea **340**, que se devuelve posteriormente a la tercera zona de reacción (Z_3), se puede proporcionar con cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales junto con promotor. En la Figura 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor adicionales se pueden añadir a través de la línea **345**. Sin embargo, se entenderá que existen otras vías de introducir catalizador de compensación y promotor. Por ejemplo, la totalidad o una parte de la corriente del catalizador reciclado **340** se puede cargar a un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador se puede introducir en un punto adecuado.

La Figura 2 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, como se muestra en la Figura 1. En la Figura 2, la línea **515** representa la línea **510** o la línea **710** de la Figura 1. La línea **515** transporta una corriente de líquido de refinado desde la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o a la sección de separación **2000**, como se muestra en la Figura 1. La corriente de líquido de refinado de la línea **515** se hace pasar en primer lugar a la columna de destilación K_1 , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado. En particular, se retira disolvente de extracción, tal como ciclohexano, de la columna de destilación K_1 a través de la línea **525**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K_1 a través de la línea **520**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **520** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K_2 , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retira pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, de la columna de destilación K_2 a través de la línea **550**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K_2 a través de la línea **530**.

La corriente reducida en pentenonitrilo de la línea **530** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K_3 , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retiran dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación K_3 a través de la línea **535**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K_3 a través de la línea **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición de la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **535** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K_4 , en la que en adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición inferior, tales como MGN. En particular, se retira MGN de la columna de destilación K_4 a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN de la línea **420** también incluye compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Se retira una corriente enriquecida en adiponitrilo de la columna de destilación K_4 a través de la línea **560**. En la Figura 2, la línea **560** representa la línea **500** o la línea **700** de la Figura 1. Como se muestra en la Figura 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

La Figura 3 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de purificación de adiponitrilo **3000**, como se muestra en la Figura 1. La línea **600** transporta una corriente de líquido de refinado desde zona de extracción **370** a la columna de destilación K'_1 , en la que se separa el disolvente de extracción de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado. En particular, se retira disolvente de extracción, tal como ciclohexano, de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **625**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **620**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **620** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_2 , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retira pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **650**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **630**.

La corriente reducida en pentenonitrilo de la línea **630** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_3 , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de líquido de refinado. En particular, se retiran dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **635**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de líquido de refinado se retiran de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición de la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **635** se hace pasar a continuación a la columna de destilación K'_4 , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición inferior, tales como MGN. En particular, se retira una corriente enriquecida en MGN de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **650**, y se retira una corriente de adiponitrilo purificado de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **660**.

La Figura 4 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **125**, como se muestra en la Figura 1. La corriente **122** que comprende 3PN, 2M3BN, al menos un catalizador, y BD se transfiere a un aparato **810** para destilación. En este aparato, la corriente **122** se destila para obtener una corriente enriquecida en BD **812** y una corriente reducida en BD **813** que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador. La corriente enriquecida en BD **812** se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1).

La corriente reducida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador se transfiere a continuación a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, la corriente **813** se destila para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida en BD, una corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto de fondo **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida en BD también se puede reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). Si los dinitrilos están presentes en exceso, por ejemplo, en el aparato **810** o **820**, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, causando que se deposite níquel sobre las superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y muros de recalentador. De forma alternativa, esto puede desencadenar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de columna. La presencia de dinitrilos en exceso también puede limitar la temperatura de operación máxima y requerir un control de procedimiento más cercano, especialmente un control de temperatura.

La corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, se transfiere al menos en parte a otro aparato de destilación **830**. En este aparato, la destilación de la corriente **825** se destila para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **200** y una corriente reducida en 2M3BN **838** que comprende 3PN. La corriente **200** se puede obtener en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **838** se puede obtener en la región de fondo del aparato de destilación.

La Figura 4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la primera zona de reacción (Z_1). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un único aparato de destilación, en el que se retira una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se retira una corriente enriquecida en PN como extracción lateral, y se retira una corriente enriquecida en catalizador como extracción de fondo.

La Figura 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **225**, como se muestra en la Figura 1. El efluente de la reacción de isomerización de la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar catalizador y productos. La corriente **222** se introduce en el aparato de destilación **940**. Se puede obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos dimerizados de BD que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. Se puede obtener una corriente reducida en pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, como producto de fondo.

La corriente **942** se puede destilar para depurar al menos una parte del isómero (Z)-2M2BN de ebullición inferior de la mezcla de productos de reacción de 3PN y 2M3BN.

La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, se destila en el aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como producto de cabeza y esta enriquecida en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está reducida en (Z)-2M2BN. "Enriquecida" y "reducida" en (Z)-2M2BN son con respecto a su concentración en la corriente **942**.

La corriente **954** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre el grupo que comprende 2M3BN, (E)-2M2BN, y opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. La corriente **955** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre el grupo que comprende 4PN, 2PN, y (E)-2M2BN.

La destilación se opera opcionalmente de una forma tal que cause que los compuestos dimerizados de BD estén enriquecidos en la corriente **954** y reducidos en la corriente **955**, ambos con respecto a la concentración de compuestos dimerizados de BD en la corriente **942**. Opcionalmente, los compuestos dimerizados de BD están enriquecidos en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como resultado de las operaciones que se han descrito anteriormente, la corriente **954** comprende más de un 1 % en peso, por ejemplo más de un 5 % en peso, por ejemplo más de un 10 % en peso de 2M3BN, con respecto a la masa total de la corriente **954**.

La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se puede transferir al menos en parte al aparato de destilación **960**. En este aparato, se produce la destilación de la corriente **955** para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **967** y una corriente reducida en 2M3BN **300** que comprende 3PN. La corriente **967** se puede obtener en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **300** se puede obtener la región de fondo del aparato de destilación.

La Figura 5 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la segunda zona de reacción (Z_2). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, se puede insertar en el sistema una etapa de destilación para retirar compuestos de ebullición inferior, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo que se usa para destilación del efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, se puede hacer pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) al aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

Comparación del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 - Ácido de Lewis en el catalizador de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción.

La concentración residual de ácido de Lewis en el catalizador de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas aumenta en el Ejemplo 1. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en solución o por arrastre. Se observa que la presencia de ácido de Lewis correlaciona con el aumento de conversión de 1,3-butadieno en MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno en MGN da como resultado una pérdida de rendimiento de ADN.

Ejemplo 3 - Sistemas de recuperación de catalizador segregado.

El Ejemplo 3 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregado con ligando monodentado en los bucles de catalizador Z_1/Z_2 y ligando bidentado en el bucle de catalizador Z_3 en los que los bucles de catalizador Z_1 y Z_2 comparten una primera sección de recuperación de catalizador y el bucle de catalizador Z_3 tiene un segundo sistema de recuperación de catalizador especializado. En este Ejemplo 3, la sección de recuperación de catalizador Z_1/Z_2 y la sección de recuperación de catalizador Z_3 están segregadas para minimizar el flujo de ligando monodentado de Z_1/Z_2 en el ligando bidentado de Z_3 , y del ligando bidentado y el ácido de Lewis de Z_3 en el ligando monodentado de Z_1/Z_2 .

Para este Ejemplo 3, se repite el Ejemplo 2, excepto en que la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) comparten un único sistema de recuperación de catalizador, que no se muestra en la Figura 1. Un

sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fosfito son iguales, como es el caso de este Ejemplo 3, en el que tanto Z_1 como Z_2 usan un catalizador que comprende un ligando de fosfito monodentado. En tal sistema compartido, se pueden eliminar o desactivar los siguientes elementos: líneas **226, 230, 234, 247, 248, 700, y 710**; zona de extracción **250**; aparato de destilación **255**; y sección de separación **2000**. En lugar de tomar una corriente de depuración a través de la línea **226**, se puede tomar una corriente de depuración a través de la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción (Z_2) pasaría a través de las líneas **246 y 240** de acuerdo con la configuración que se muestra en la Figura 1.

10 Comparación de Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 3

En comparación con el Ejemplo 2, la sustitución del ligando monodentado junto con el aislamiento de la sección de recuperación de catalizador Z_1/Z_2 de la sección de recuperación de catalizador Z_3 disminuye la producción de mononitrilos C_9 de la primera zona de reacción (Z_1) en aproximadamente un 0,3 % por paso, basado en la alimentación de 1,3-butadieno. Estos mononitrilos C_9 se convierten fácilmente en dinitrilos C_{10} (también denominados decenodinitrilos o DDN) en la tercera zona de reacción (Z_3), disminuyendo la calidad del ADN producido y dando como resultado una pérdida de rendimiento de ADN a partir de 1,3-butadieno.

El Ejemplo 3 también disminuye la formación de VCH (vinilciclohexano) en la primera zona de reacción (Z_1) en aproximadamente un 0,5 % por paso en comparación con el Ejemplo 2. Esto es deseable debido a que la conversión de 1,3-butadieno en VCH (en lugar de en 3-pentenitrilo y a continuación además en adiponitrilo) representa una pérdida de rendimiento de ADN.

El Ejemplo 3 disminuye la producción de productos secundarios no deseados en la primera zona de reacción (Z_1), incluyendo especialmente 2-pentenitrilo, en aproximadamente un 1,0 %. Esto es significativo debido a que los 2-pentenitrilos de la salida de la zona de reacción (Z_1) se transportan a la segunda zona de reacción de isomerización (Z_2) sin reaccionar básicamente en 3-pentenitrilos, y a continuación se transportan a la tercera zona de hidrocianación (Z_3) sin reaccionar básicamente para formar ADN. El 1,3-butadieno convertido de ese modo en 2-pentenitrilo representa una pérdida de rendimiento con respecto al ADN.

El uso de un ligando de fosfito monodentado (en lugar de un ligando de fosfito bidentado) en la primera y la segunda zonas de reacción (Z_1 y Z_2) permite que las temperaturas se aumenten al máximo en el aparato de destilación **810**. Esto elimina la necesidad de operar al vacío, mejorando de ese modo la seguridad y la fiabilidad de las etapas de recuperación de butadieno.

Ejemplos 4 a 7 - Retirada de TBC

Los siguientes Ejemplos 4 a 7 ilustran procedimientos para la retirada de TBC del 1,3-butadieno. La retirada de TBC de la alimentación de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z_1) reduce la formación de productos secundarios no deseados generados por la reacción de TBC con el ligando de fosfito presente en Z_1 .

35 Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, se cargan separada y secuencialmente tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z_1). Las tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno contienen 50, 100 y 500 ppm de TBC (terc-butilcatecol). Como comparación, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC se pone en contacto con un absorbente adecuado tal como carbón activado o alúmina activada para extraer básicamente la totalidad del TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, proporcionando de ese modo la alimentación para el Ejemplo Comparativo 4, que contiene menos de aproximadamente 1 ppm (en peso) de TBC. Se puede usar cualquier absorbente adecuado en este Ejemplo 4, como conocen los expertos habituales en la materia.

	Contenido de TBC, ppm (en peso) basado en la alimentación de 1,3-butadieno	Configuración del procedimiento del Ejemplo 2 - Ligando bidentado en la primera zona reacción (Z_1) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador Z_1/Z_2 perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo.	Configuración del procedimiento del Ejemplo 3 - Ligando monodentado en la primera zona reacción (Z_1) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador Z_1/Z_2 perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo.
Ejemplo Comparativo 4	<1	0	0
Ejemplo 4a	50	10	1
Ejemplo 4b	100	20	2

(continuación)

	Contenido de TBC, ppm (en peso) basado en la alimentación de 1,3-butadieno	Configuración del procedimiento del Ejemplo 2 - Ligando bidentado en la primera zona reacción (Z ₁) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador Z ₁ /Z ₂ perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo.	Configuración del procedimiento del Ejemplo 3 - Ligando monodentado en la primera zona reacción (Z ₁) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador Z ₁ /Z ₂ perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo.
Ejemplo 4c	500	100	10

Ejemplo 5 - Destilación súbita de 1,3-butadieno para retirar TBC

El Ejemplo 5 ilustra el primero de dos procedimientos para la retirada de TBC de la alimentación de 1,3-butadieno.

- 5 Se carga 1,3-butadieno en un tambor de destilación súbita a una presión cercana a la atmosférica. La entrada de calor en el tambor de destilación súbita es de aproximadamente 417,8 kJ/kg de alimentación de 1,3-butadieno. El TBC se retira por extracción como producto de fondo. A continuación se enfría el 1,3-butadieno y se condensa antes de que fluya 1,3-butadieno purificado a la primera zona de reacción (Z₁).

Ejemplo 6 - Lavado cáustico para la retirada de TBC

- 10 Se destila súbitamente el 1,3-butadieno y se carga en un puerto de entrada inferior de un contactor gas-líquido a contracorriente mientras que se carga una solución acuosa de NaOH en la parte superior del contactor a través de un distribuidor de líquido. La corriente de cabeza de 1,3-butadieno purificado y húmedo se carga a continuación en un secador de tamiz molecular multilecho con tuberías y válvulas dispuestas en paralelo para permitir la absorción y regeneración selectivas. Se carga de vuelta nitrógeno seco o gas de quemado seco a través de los lechos de tamiz molecular para la regeneración. El 1,3-butadieno lavado cáusticamente seco contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

Ejemplo 7 - Absorción directa para la retirada de TBC

- 20 El 1,3-butadieno líquido se carga en el primero de dos lechos de absorción que contiene un absorbente de carbón activado como se enseña en el documento de Patente de Estados Unidos 4.547.619 de Diaz. Como se describe para el secador de tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de absorción de carbón activado se disponen con tuberías y válvulas en paralelo para permitir la absorción y regeneración selectivas. Según sea necesario, los lechos de absorbente se regeneran selectivamente por calentamiento o por paso de un gas no oxidante calentado, tal como nitrógeno o una corriente supercalentada, a través del lecho de absorción. Se controla el flujo de 1,3-butadieno suministrado comercialmente a través del lecho absorbente para proporcionar una corriente de producto intermedio de 1,3-butadieno purificado que contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

Ejemplo 8 - Producción de vinilciclohexano (VCH) - Operación de unidad normal

- 30 Se repiten los Ejemplos 2 y 3 y se monitoriza la formación de VCH. El VCH es un producto secundario no deseado de la primera zona de reacción (Z₁). El VCH es un producto de dimerización cíclico formado a partir de 1,3-butadieno y representa de ese modo una pérdida de rendimiento de adiponitrilo. Durante la operación normal continua, se mide el contenido de VCH del producto de reacción en bruto de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 2 y se compara con el contenido de VCH del producto de reacción en bruto de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 3. La formación de VCH en la corriente de producto de pentenonitrilo en bruto del Ejemplo 2 es aproximadamente un 1 % mayor que la del Ejemplo 3.

Ejemplo 9 - Producción de vinilciclohexano (VCH) - Operación de unidad de inicio y desconexión

- 35 El Ejemplo 8 se repite durante el inicio de unidad y la desconexión de unidad. Durante el inicio y la desconexión de unidad, se aumenta el reciclado de 1,3-butadieno, debido en parte a una menor conversión por paso y también debido al diseño para estabilizar las operaciones de unidad. La producción de VCH aumenta en función del tiempo de contacto entre el catalizador de la primera zona de reacción y el 1,3-butadieno, siendo la formación de VCH en la configuración de procedimiento del Ejemplo 3 (ligando monodentado en Z₁ y Z₂, ligando bidentado en Z₃) consistentemente inferior que la de la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción Z₁, Z₂ y Z₃).

Ejemplo 10 - Retirada de mononitrilos C₉

Este Ejemplo 10 ilustra la acumulación de mononitrilos C₉ en un bucle de recuperación/regeneración de catalizador integrado. Se repite el Ejemplo 1 y se mide la concentración de mononitrilos C₉ en el puerto de salida de la primera zona de reacción (Z₁). Las concentraciones varían durante el proceso, variando de aproximadamente 1000 ppm a

aproximadamente 10.000 ppm basado en el efluente total de la zona de reacción. Usando el sistema de purificación de catalizador integrado del Ejemplo 1, los mononitrilos C₉ se acumulan en el bucle de catalizador. Debido a que la concentración de mononitrilos C₉ aumenta en el bucle de catalizador, estos mononitrilos C₉ se transfieren al menos parcialmente en la alimentación enriquecida en 3-pentenitrilo de la tercera zona de reacción (Z₃), en la que se convierten fácilmente en DDN y degradan la calidad del producto de dinitrilo producido en bruto.

Ejemplo 11 - Retirada de mononitrilos C₉ con sistemas de recuperación de catalizador segregado

Se repite el Ejemplo 3.

La corriente **126** tiene una mayor concentración de (esta enriquecida en) mononitrilos C₉ con respecto al efluente de la primera zona de reacción (Z₁). Estos mononitrilos C₉ se reparten entre las fases de refinado y extracto en el sistema de extracción líquido/líquido. El residuo de refinado se carga a través de las líneas **510** y **515** de la primera columna K₁ de la sección de separación **1000**. Los mononitrilos C₉ entran en la corriente de fondo de K₁ **520** en la que se cargan a la columna K₂. La columna K₂ se opera de modo que la mayoría de los mononitrilos C₉ abandonen la columna en la corriente de fondo **530**, en la que fluyen a la columna K₃ y sale a través de **535**, y a continuación a través de **420** de la columna K₄.

Ejemplo 12 - Retirada de mononitrilos C₉ con MGN

Se repite el Ejemplo 3.

Este Ejemplo 12 ilustra que la retirada de MGN, mononitrilos C₉, fenol y cresoles del sistema de reacción, en última instancia a través del tren de destilación que se usa para tratar la corriente de líquido de refinado del extractor, se puede facilitar por destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z₁) de una forma particular. Por ejemplo, después de retirar el 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno que no han reaccionado de la corriente de productos de reacción **122** a través del aparato de destilación **810** como se muestra en la Figura 4, el aparato de destilación **820** recibe la corriente de fondo (básicamente libre de 1,3-butadieno en este Ejemplo 12) del aparato de destilación **810** y se controla para concentrar mononitrilos C₉ en la corriente de fondo **140**. El aparato de destilación **820** se controla seleccionando el número de etapas en la sección de rectificación y la relación de reflujo para concentrar mononitrilos C₉ en la corriente de fondo **140**. El aparato de destilación **820** se opera de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos un 5 % en peso de pentenitrilo incluyendo la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. De este modo, MGN, mononitrilos C₉, fenol y cresoles tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador.

A continuación se pueden retirar estos compuestos de la corriente de fondo **140** y, por lo tanto, al menos en parte del sistema reacción, mediante un procedimiento de extracción líquido/líquido, como se ha descrito anteriormente.

Las condiciones del procedimiento en el aparato de destilación **820** se pueden ajustar para aumentar la concentración relativa de pentenitrilos en la corriente de fondo **140**, disminuyendo de ese modo la concentración relativa de mononitrilos C₉ en la corriente de cabeza **824**. Esto tiende a mejorar la retirada de mononitrilos C₉ del sistema.

Se retira aproximadamente un 90 % en peso de los mononitrilos C₉ presentes en el residuo de refinado del sistema de recuperación de catalizador asociado con la primera zona de reacción (Z₁) en la corriente de cabeza de la columna K₄. Las condiciones en el aparato de destilación **820** se ajustan para proporcionar una concentración de mononitrilos C₉ en la carga en la tercera zona de reacción (Z₃) de menos de 1500 ppm, por ejemplo menos de 1000, menos de 500 ppm, o menos de 100 ppm dependiendo de los requisitos de pureza del efluente de dinitrilo producido de la tercera zona de reacción (Z₃).

Ejemplo 13 - Mejora de la retirada de mononitrilos C₉ - Columna de extracción lateral con bandeja de chimenea

Se repite el Ejemplo 12.

Este Ejemplo 13 ilustra la mejora de la retirada de mononitrilos C₉ usando una configuración de bandeja y recirculación particulares para la bandeja de fondo del aparato de destilación **820** de la Figura 4, incluido en la sección de separación **125** de la Figura 1.

Uno de los problemas relacionados con el reciclado de catalizador en la primera zona de reacción (Z₁) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción (Z₁) tienden a acumularse en el bucle de reciclado de catalizador. Este problema se mitiga al menos parcialmente instalando una bandeja de chimenea en la columna de separación de pentenitrilo, denominada en el presente documento aparato de destilación **820**.

Para este Ejemplo 13, el aparato de destilación **820** de la Figura 4 se equipa con una bandeja de chimenea.

Este aparato de destilación **820** de la Figura 4 se ilustra con una bandeja de chimenea al igual que el aparato de destilación **850** de la Figura 6.

La bandeja de chimenea **870** se localiza en un punto inmediatamente superior al puerto de entrada de alimentación **852**. El líquido se acumula en la bandeja de chimenea y se retira por extracción a través de la línea **872** y la bomba **874**, se carga a través de la línea **876** para ajustar el calentador **880** con una capacidad suficiente para vaporizar al menos parte de la alimentación del calentador de ajuste. La corriente calentada **882** se devuelve a continuación a la bandeja de chimenea **870** o a un punto a lo largo del aparato de destilación **850** inmediatamente superior a la bandeja de chimenea **870**.

Se acumula líquido enriquecido en catalizador en la sección de fondo del aparato de destilación **850**, y se calienta mediante un recalentador **866**. Por encima de la bandeja de chimenea **870**, la columna de separación de pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en forma de bandejas o empaquetado **854**. La corriente de cabeza **856** puede condensar parcialmente y el líquido se calienta a reflujo en la parte superior del aparato de destilación **850**.

La corriente de extracción lateral **878** corriente abajo de la bomba **874** está enriquecida en mononitrilos C_9 y dinitrilos. Esta configuración de procedimiento del Ejemplo 13 reduce el contenido de mononitrilos C_9 y de dinitrilo de la corriente de catalizador reciclado de la primera zona de reacción (Z_1) y proporciona una corriente concentrada en mononitrilos C_9 y dinitrilos para retirar de forma más eficaz estos componentes del procedimiento corriente arriba de la tercera zona de reacción (Z_3). Operando esta configuración de extracción lateral de bandeja de chimenea del Ejemplo 13, se reduce el flujo de mononitrilos C_9 y dinitrilos a la tercera zona de reacción (Z_3).

Ejemplo 14 - Comparación de la formación de mononitrilos C_9 en los Ejemplos 2 y 3

Se repiten los Ejemplos 2 y 3, y se mide la producción total de mononitrilos C_9 de la primera zona de reacción (Z_1).

En el Ejemplo 3, el catalizador que comprende el ligando monodentado produce un producto mixto de pentenonitrilos de la primera zona de reacción (Z_1) que contiene aproximadamente 500 ppm de mononitrilos C_9 . En el Ejemplo 2, el catalizador que comprende el ligando bidentado produce un producto mixto de pentenonitrilos de la primera zona de reacción (Z_1) que contiene de aproximadamente 1000 a 10000 o más ppm de mononitrilos C_9 .

Ejemplo 15 - Destilación especializada de 3-pentenonitrilo

Este Ejemplo 15 ilustra otra opción para reducir la concentración de mononitrilos C_9 en la alimentación de la tercera zona de reacción (Z_3).

Un procedimiento para reducir el contenido de mononitrilos C_9 en la alimentación 3-pentenonitrilo de la tercera zona de reacción (Z_3) es modificar la operación del Ejemplo 2 por destilación de la corriente de alimentación de 3-pentenonitrilo para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenonitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos C_9 .

El producto de 3-pentenonitrilo de la primera zona de reacción (Z_1), y opcionalmente el efluente de pentenonitrilo isomerizado ("isomerato") de la segunda zona de reacción (Z_2), se carga en una columna de destilación multietapa equipada con un condensador de cabeza y conducto de retorno con una o más válvulas de control para ajustar la presión de la columna y la relación de reflujo. La columna de destilación multietapa también incluye uno o más recalentadores y calentadores interetapa opcionales por debajo del punto de alimentación para vaporizar el líquido en la columna. La operación de la columna se controla para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenonitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos C_9 y dinitrilos incluyendo MGN. La entrada de energía en esta columna para la destilación súbita, refrigeración y condensación de básicamente la totalidad del efluente 3-pentenonitrilo de la segunda zona de reacción (Z_2) aumenta considerablemente el consumo total de energía por unidad de tiempo del procedimiento de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 que operan sin esta etapa de destilación adicional.

Ejemplo 16 - Aumento de la retirada de los compuestos de ebullición intermedia

En este Ejemplo 16, se repite el Ejemplo 13.

El Ejemplo 16 ilustra el aumento de la retirada de compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles del sistema de reacción, en última instancia a través de las secciones de destilación y separación líquido/líquido mediante el tratamiento selectivo de la corriente **878** retirada del aparato de destilación **850** como se muestra en la Figura 6.

A continuación se pueden retirar estos compuestos al menos en parte del sistema de reacción mediante el procedimiento de extracción en el residuo de refinado y desde el residuo de refinado mediante el procedimiento de tratamiento de líquido de refinado que se ha descrito anteriormente. La corriente de la extracción lateral **878** se puede hacer pasar a continuación directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de depuración de catalizador) a la sección de extracción. De ese modo, se consigue un aumento de la cantidad de MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles pasados a la sección de separación y separados del catalizador reciclado. Opcionalmente, se puede alimentar la corriente **878** a una sección de extracción multietapa después de la primera etapa de la sección de extracción multietapa para mejorar adicionalmente el rechazo de mononitrilos C_9 .

Ejemplo 17 - Productos secundarios de TBC

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento del terc-butilcatecol (TBC) en el procedimiento desvelado.

5 El terc-butilcatecol (TBC) es un inhibidor de polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente mientras el 1,3-butadieno se encuentra en almacenamiento. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno incluyen a menudo pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización del 1,3-butadieno.

El TBC reacciona con ligandos de fosfito monodentados y ligandos de fosfito bidentados.

10 El TBC de la alimentación de 1,3-butadieno desencadena numerosos problemas. El TBC reacciona con los ligandos en la primera zona de reacción (Z_1) para formar productos secundarios de TBC que se complejan con níquel y productos secundarios de TBC que reaccionan con los ligandos el catalizador. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos activos catalíticamente que el complejo níquel-ligando del primer catalizador. Los productos secundarios reactivos de TBC de la reacción de TBC en la primera zona de reacción (Z_1) incluyen además compuestos, tales como fenol y cresoles, que pueden reaccionar además con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La reacción de estos productos secundarios reactivos de TBC con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3) causan problemas similares ya que se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos que contienen níquel recién generados son menos activos catalíticamente que el complejo níquel-ligando del tercer catalizador. Como se ha descrito anteriormente, una parte de los productos secundarios reactivos de TBC se rechaza en la fase de refinado de una sección de extracción líquido/líquido y se retiran del procedimiento.

20 Se repiten los Ejemplos 2 y 3. Los productos secundarios reactivos de TBC (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se retiran de la columna K_4 de la Figura 2 como corrientes de cabeza. Esta retirada a través de la columna K_4 se hace posible por operación de la columna de separación de pentenonitrilo (K_2) para mantener la mayoría de los productos secundarios de TBC fuera de las corrientes de cabeza de la columna de separación de pentenonitrilo.

Ejemplo 18 - Productos de hidrólisis de ligandos

25 Se repite el Ejemplo 2. El catalizador de la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción (Z_1 , Z_2 y Z_3) contiene un ligando de fosfito bidentado.

30 Una parte del ligando bidentado del bucle de catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar productos ligeros de hidrólisis de ligando (LLHP) y productos pesados de hidrólisis de ligando (HLHP). La depuración del bucle de catalizador se pone en contacto con el sistema de extracción. La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación **1000**. Los LLHP se retiran del sistema a través de las corrientes de cabeza **420** de K_4 y los HLHP se retiran del sistema a través de la línea **540** de K_3 .

Ejemplo 19 - Retirada de productos de hidrólisis de ligando

Se repite el Ejemplo 3. El catalizador de la primera y la segunda zonas de reacción (Z_1 y Z_2) contiene un ligando de fosfito monodentado y el catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3) contiene un ligando de fosfito bidentado.

35 Una parte del ligando bidentado del bucle de catalizador de primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar productos ligeros de hidrólisis de ligando (LLHP) y productos pesados de hidrólisis de ligando (HLHP). La depuración del bucle de catalizador se pone en contacto con el sistema de extracción.

40 La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación **1000**. Los LLHP se retiran del sistema a través de las corrientes de cabeza **420** de K_4 y los HLHP se retiran del sistema a través de la línea **540** de K_3 .

Ejemplo 20 - Retirada de MGN a través del sistema de extracción líquido-líquido

Se repite el Ejemplo 3. El producto en bruto de la primera zona de reacción contiene principalmente pentenonitrilos y 1,3-butadieno que no ha reaccionado, pero también contiene una parte minoritaria de dinitrilos que incluyen adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN).

45 El catalizador que fluye de la primera zona de reacción (Z_1) o la segunda zona de reacción (Z_2) o tanto la primera como la segunda zona de reacción se concentra en una o más columnas de destilación y se recicla a al menos una corriente de reciclado de catalizador en la primera zona de reacción (Z_1) o en la segunda zona de reacción (Z_2) o tanto en la primera como en la segunda zona la reacción (Z_1 y Z_2).

50 Al menos una parte de la corriente de reciclado de catalizador se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente comprende disolvente de extracción y catalizador y la fase de refinado comprende los compuestos de dinitrilo que comprenden MGN, compuestos con un punto de ebullición mayor que los compuestos de dinitrilo y compuestos con un punto de ebullición menor que los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase de disolvente

que se obtiene en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla a continuación en la primera zona de reacción o en la segunda zona de reacción o tanto en la primera como en la segunda zona de reacción.

Ejemplo 21 - Aislamiento de la primera y la segunda zonas de reacción del ácido de Lewis de la tercera zona de reacción

- 5 Se repite el Ejemplo 3 excepto en que el $ZnCl_2$ (ácido de Lewis) de la tercera zona de reacción Z_3 se carga de vuelta a la primera zona de reacción (Z_1). El producto en bruto de la primera zona de reacción (Z_1) se monitoriza continuamente para el contenido de dinitrilo. Varios minutos después de que la válvula de control se abra parcialmente para cargar el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción de vuelta a la primera zona de reacción a una concentración de aproximadamente 100 ppm de cinc, basado en el catalizador total cargado en la primera zona de reacción, la válvula de control se abre adicionalmente para aumentar la carga de cinc a la primera zona de reacción a aproximadamente 500 ppm. Con 100 ppm de cinc, el producto en bruto contiene aproximadamente un 0,5 % en peso MGN. El aumento de la carga de ácido de Lewis a 500 ppm aumenta la producción de MGN a aproximadamente un 1,0 % en peso de producto en bruto de la primera zona de reacción (Z_1).

Ejemplo 22 - Cloruro de cinc en el disolvente de extracción

- 15 Se repite el Ejemplo 1. Se analiza el Zn en la extracción de ciclohexano del sistema de extracción de catalizador compartido como se enseña en el documento de Patente de Estados Unidos 3.778.809 de Walter.

Aproximadamente 100 ppm de Zn en el catalizador reciclado correlacionan con un rendimiento de MGN de aproximadamente un 0,8 %. El aumento del nivel de Zn en el catalizador reciclado en otras 100 ppm aumenta el rendimiento de MGN en otro 0,5 % para un total de un 1,3 % (en peso).

20 **Ejemplo 23**

Este Ejemplo 23 es un procedimiento de producción de adiponitrilo mediante doble hidrocianación de butadieno.

- El procedimiento hace reaccionar una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en una primera zona de reacción en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). El producto de reacción de la primera zona de reacción se carga en una segunda zona de reacción en la que al menos una parte del 2M3BN se isomeriza en presencia de un segundo catalizador. El segundo catalizador comprende Ni de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo. La segunda zona de reacción produce un producto de isomerato enriquecido en 3PN.

- 30 Una mezcla que comprende 3PN de la segunda etapa de reacción (isomerización) y cianuro de hidrógeno (HCN) se carga en una tercera zona de reacción en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo, junto con un promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo.

El catalizador fluye a través de la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción junto con reactivos y productos.

- 35 Por cada millón de partes de 1,3-butadieno alimentadas en la primera zona de reacción, también se alimentan al menos 10 ppm de terc-butilcatecol en la primera zona de reacción

El primer catalizador que fluye de la primera zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recicla a al menos una corriente de reciclado de catalizador en la primera zona de reacción.

- 40 Una parte de la corriente de reciclado de catalizador de la primera zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente comprende catalizador. La fase de refinado comprende productos de degradación del catalizador.

El catalizador de la fase de disolvente obtenida en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción.

- 45 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 24

El Ejemplo 24 repite el procedimiento del Ejemplo 23, excepto en que no se añade níquel de valencia cero a la corriente de reciclado de catalizador antes de la introducción de esta corriente en una etapa de extracción líquido/líquido.

50

Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 25

El Ejemplo 25 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 y 24.

5 La etapa de extracción líquido/líquido incluye la introducción de una parte de la corriente de reciclado de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido. Los líquidos de la zona de extracción se separan a continuación en la zona de extracción líquido/líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y productos de degradación del catalizador.

10 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 26

El Ejemplo 26 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 25.

La fase de disolvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para retirar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recicla a la primera zona de reacción.

15 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 27

El Ejemplo 27 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 26.

20 Se añade níquel de valencia cero a la corriente de catalizador extraído y la corriente del catalizador extraído se recicla a la primera zona de reacción.

Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 28

El Ejemplo 28 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 27.

25 La fase de refinado incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, y productos de degradación del catalizador.

Se separan los dinitrilos de disolvente de extracción, pentenonitrilos y productos de degradación del catalizador.

Los dinitrilos separados se reciclan en la etapa de extracción líquido/líquido.

30 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 29

El Ejemplo 29 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

En cada ejemplo, el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que no reacciona con terc-butilcatecol. La fase de refinado de la etapa de extracción líquido/líquido comprende terc-butilcatecol.

35 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 30

El Ejemplo 30 repite los procedimientos del Ejemplo 29.

En cada ejemplo, el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito bidentado.

40 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 31

El Ejemplo 31 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

En cada ejemplo, tanto el primer como el tercer ligando que contiene fósforo reacciona con terc-butilcatecol.

5 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 32

El Ejemplo 32 repite los procedimientos del Ejemplo 31.

En cada ejemplo, el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito monodentado, y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito bidentado.

10 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 33

El Ejemplo 32 repite los procedimientos del Ejemplo 28.

15 En cada ejemplo, el primer ligando que contiene fósforo es TTP o MTTP, y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito bidentado. El terc-butilcatecol reacciona con TTP o MTTP para producir productos de degradación del catalizador que comprenden cresoles. La fase de refinado de la etapa de extracción líquido/líquido comprende cresoles. La fase de refinado se destila para retirar los cresoles.

Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

20 **Ejemplo 34**

El Ejemplo 34 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 33.

Por cada millón de partes de 1,3-butadieno alimentadas en la primera zona de reacción, también se alimentan de 20 a 100 ppm de terc-butilcatecol en la primera zona de reacción.

25 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 35

El Ejemplo 35 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

Cada uno del primer ligando que contiene fósforo, el segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito o un ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito.

30 Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

Ejemplo 36

El Ejemplo 36 repite los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

35 El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito monodentado y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito bidentado.

Se recuperan en cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

40 Se debería observar que las relaciones, concentraciones, cantidades, y otros datos numéricos se pueden expresar en el presente documento en formato de intervalo. Se debe entender que tal formato de intervalo se usa por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, se debería interpretar de una forma flexible para incluir no solamente los valores numéricos que se indican explícitamente como límites del intervalo, sino incluir también todos los valores numéricos individuales o subintervalos incluidos dentro del intervalo como si se indicara explícitamente cada valor numérico y subintervalo. A modo de ilustración, un intervalo de concentración de "aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 5 %" se debería interpretar que incluye no solamente la concentración indicada explícitamente
45 de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo, 1 %, 2 %, 3 %, y 4 %) y los subintervalos (por ejemplo, 0,5 %, 1,1 %, 2,2 %, 3,3 %, y 4,4

%) dentro del intervalo indicado. El término "aproximadamente" puede incluir $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 3\%$, $\pm 4\%$, $\pm 5\%$, $\pm 8\%$, o $\pm 10\%$, del valor o valores numéricos que modifica. Además, la expresión "aproximadamente de 'x' a 'y'" incluye "de aproximadamente 'x' a aproximadamente 'y'".

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de adiponitrilo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (a) hacer reaccionar en una primera zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN);
- (b) isomerizar al menos una parte del 2M3BN de la etapa (a) en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende Ni de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN; y
- (c) hacer reaccionar en una tercera zona de reacción una mezcla que comprende 3PN de la etapa (b) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo y en presencia de un promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo,

en el que el catalizador fluye a través de la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción junto con reactivos y productos,

en el que, por cada millón de partes de 1,3-butadieno alimentadas en la primera zona de reacción, también se alimentan al menos 10 ppm de terc-butilcatecol en la primera zona de reacción,

en el que el primer catalizador que fluye desde la primera zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recicla a al menos una corriente de reciclado de catalizador en la primera zona de reacción,

en el que una parte de la corriente de reciclado de catalizador en la primera zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado,

en el que dicha fase de disolvente comprende catalizador, en el que dicha fase de refinado comprende productos de degradación del catalizador, y

en el que el catalizador de dicha fase de disolvente obtenida en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción;

en el que dichos primer y tercer ligandos que contienen fósforo reaccionan con terc-butilcatecol y en el que dicho primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito monodentado, y

en el que dicho tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito bidentado

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que no se añade níquel de valencia cero a la corriente de reciclado de catalizador antes de la introducción de esta corriente en una etapa de extracción líquido/líquido.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en el que la etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente de reciclado de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y productos de degradación del catalizador.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fase de disolvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para retirar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recicla a la primera zona de reacción.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se añade níquel de valencia cero a la corriente de catalizador extraído y la corriente de catalizador extraído se recicla a la primera zona de reacción.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fase de refinado comprende disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y productos de degradación del catalizador,

en el que se separan los dinitrilos del disolvente de extracción, pentenonitrilos y productos de degradación del catalizador, y

en el que los dinitrilos separados se reciclan a la etapa de extracción líquido/líquido.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho primer ligando que contiene fósforo es TTP o MTTP,

en el que dicho tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fosfito bidentado

en el que el terc-butilcatecol reacciona con TTP o MTTP para producir productos de degradación del catalizador que comprenden cresoles,

en el que dicha fase de refinado comprende cresoles, y

en el que dicha fase de refinado se destila para retirar los cresoles.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, por cada millón de partes de 1,3-butadieno alimentadas en la primera zona de reacción, también se alimentan de 20 a 100 ppm de terc-butilcatecol en la primera zona de reacción.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que cada uno del primer ligando que contiene fósforo, el segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito o un

ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito monodentado y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando de fosfito bidentado.

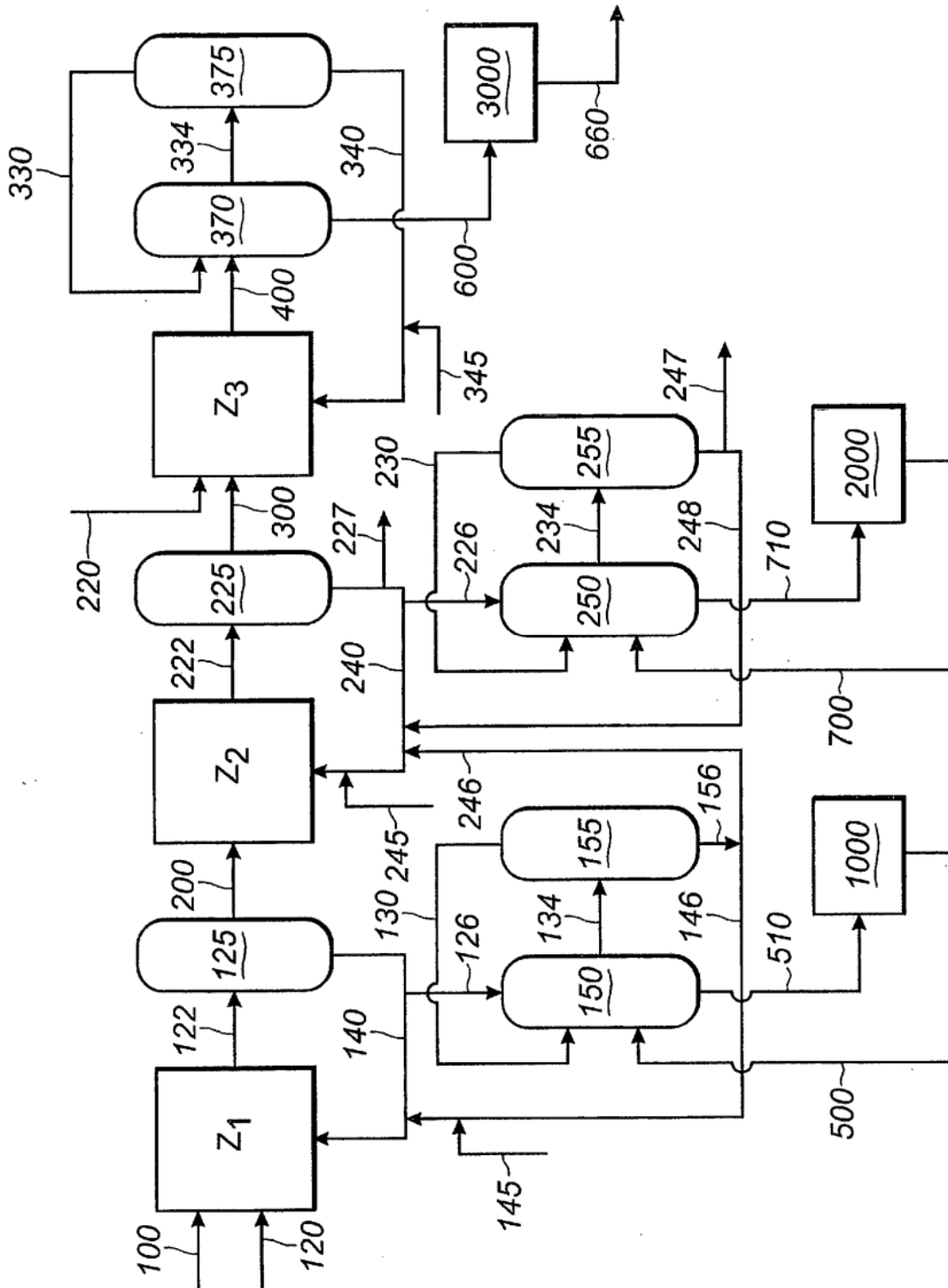


FIG. 1

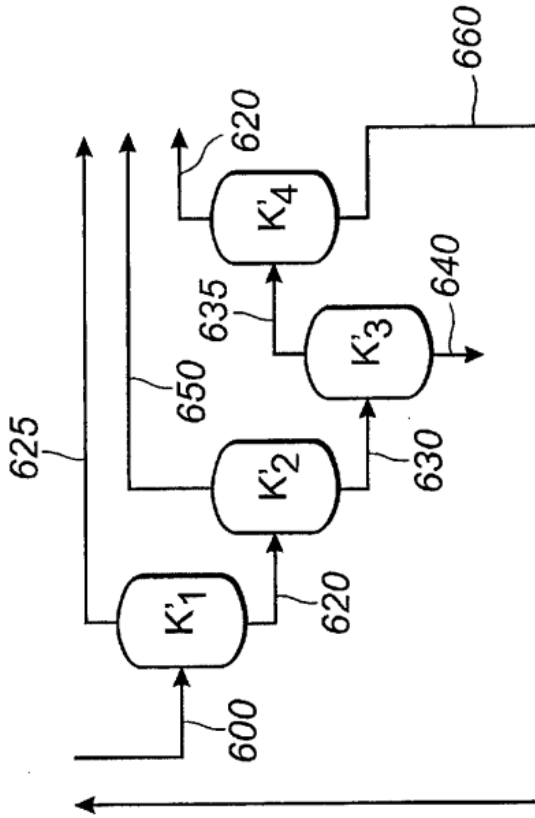


FIG. 2

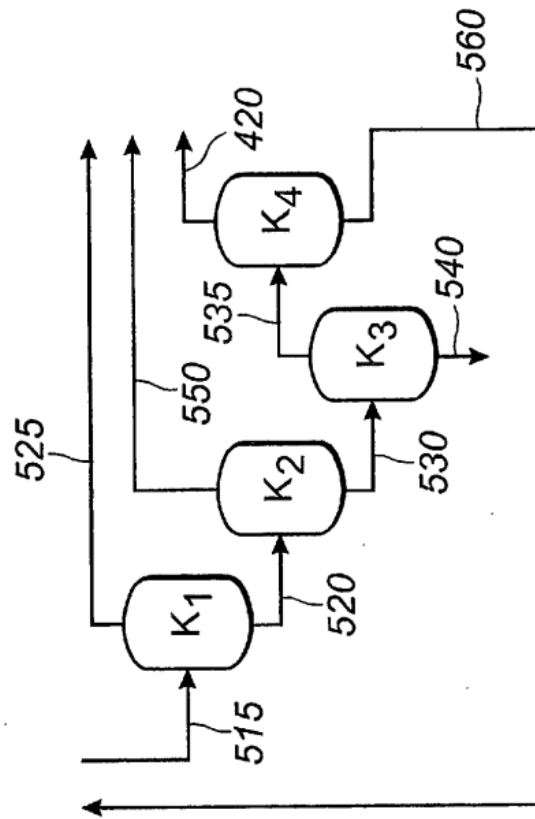


FIG. 3

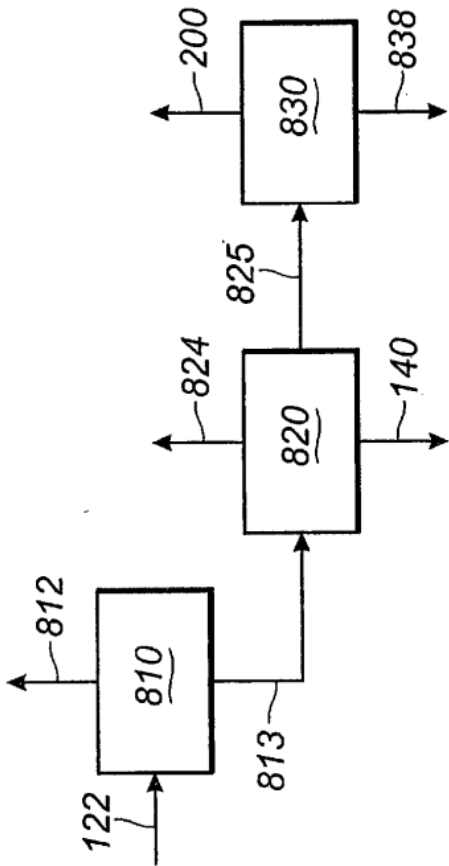


FIG. 4

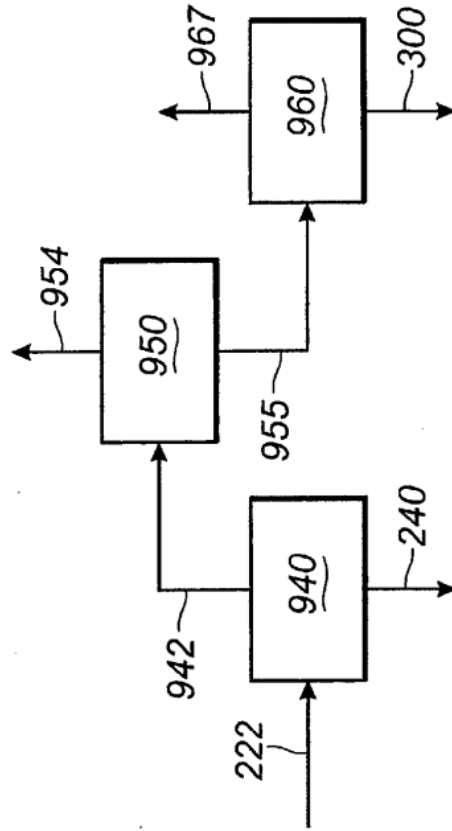


FIG. 5

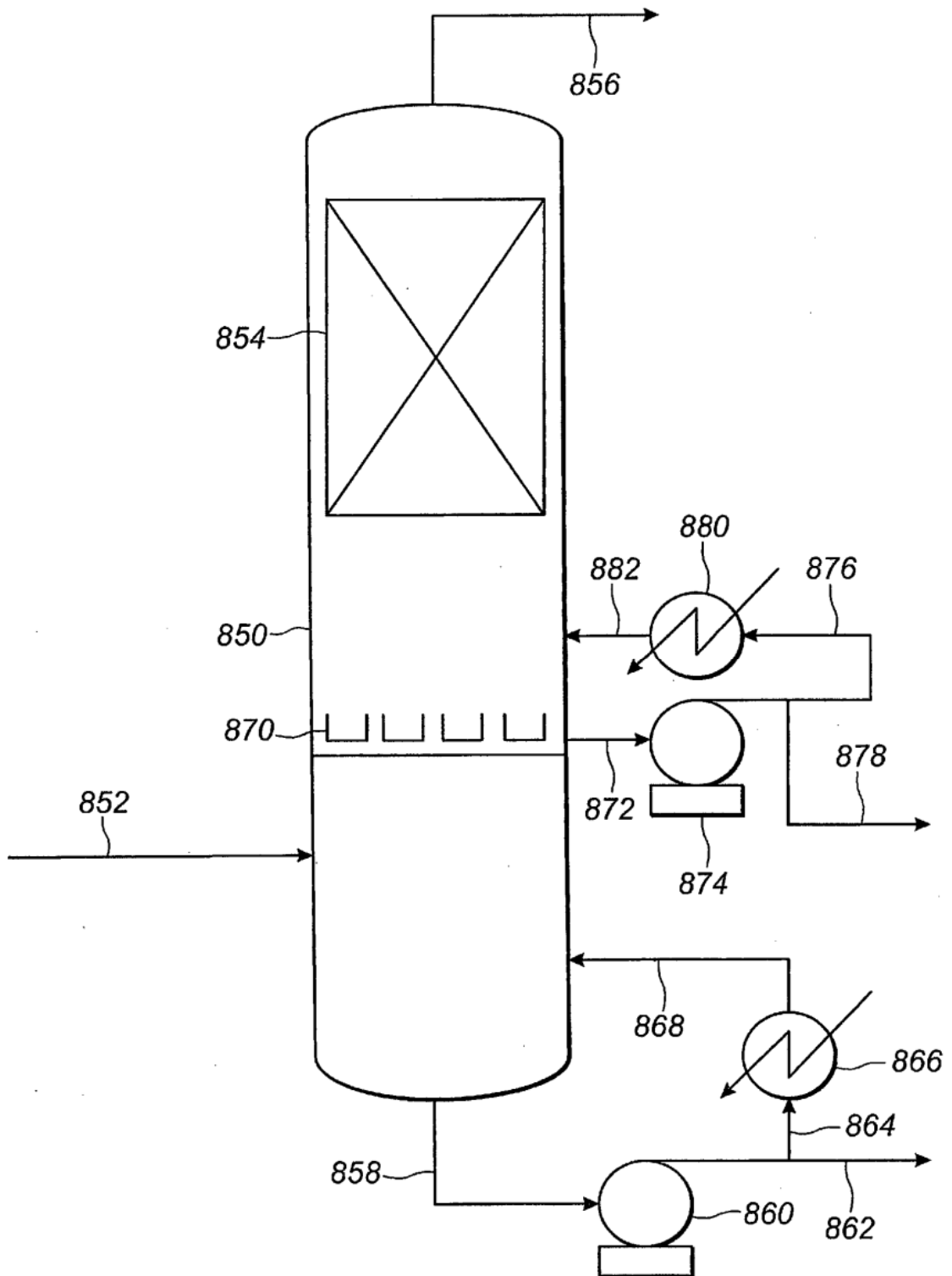


FIG. 6