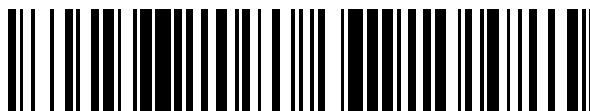


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 658**

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 11740746 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2590934**

54 Título: **Proceso para hacer nitrilos**

30 Prioridad:

07.07.2010 US 362175 P

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

23.06.2015

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 538 658 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).

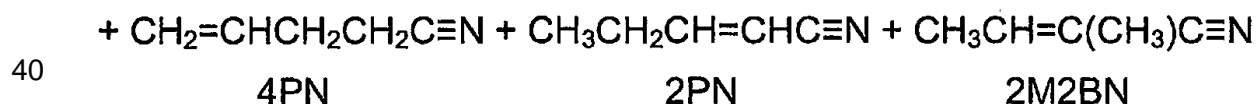
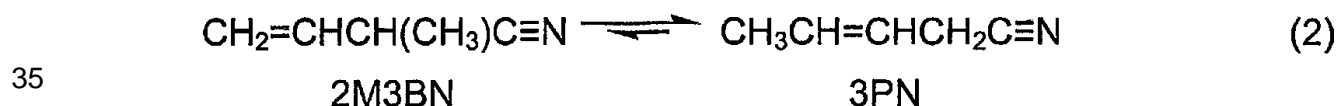
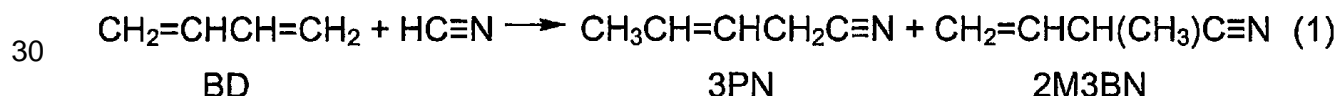
Proceso para hacer nitrilos**Descripción****5 CAMPO DE LA INVENCION**

Esta divulgación se refiere a un proceso para fabricar nitrilos. Más particularmente, la divulgación se refiere a un proceso de zona de multi-reacción mejorado para proporcionar rendimientos químicos de 3-pentenitrilo y adiponitrilo mejorados. Los compuestos fenólicos, como el fenol y los cresoles, están presentes como una impureza del catalizador o como un producto de la degradación del catalizador. Los compuestos fenólicos se eliminan durante el proceso de fabricación de nitrilo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El adiponitrilo (ADN) es un intermediario comercialmente importante y versátil en la producción industrial de poliamidas de nailon útiles en la formación de películas, fibras y artículos moldeados. El ADN puede ser producido por hidrocianuración de 1,3-butadieno (BD) en presencia de complejos de metales de transición que comprenden varios ligandos que contienen fósforo. Por ejemplo, los catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ligandos que contienen fósforo monodentados están bien documentados en el estado de la técnica; ver, por ejemplo 20 Patentes de Estados Unidos N° 3,496,215; 3,631,191; 3,655,723 y 3,766,237; y 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 describen las mejoras en la hidrocianuración de compuestos etilénicamente insaturados con catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ciertos ligandos que contienen fósforo monodentados; ver, por ejemplo: 25 Patentes de Estados Unidos N° 5,512,696; 5,821,378; 5,959,135; 5,981,772; 6,020,516; 6,127,567; y 6,812,352.

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

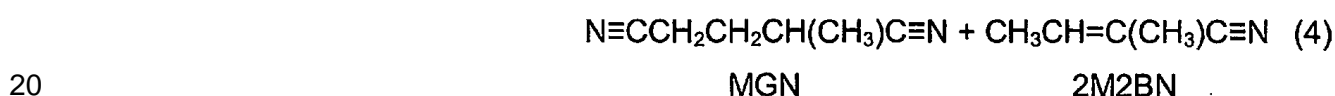
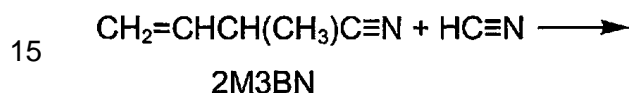
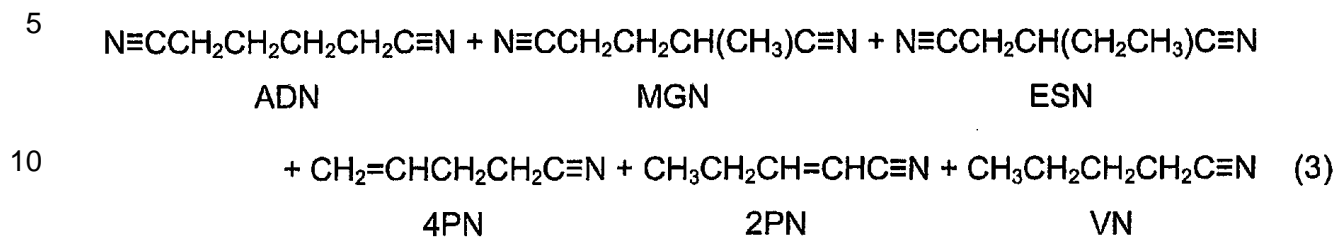
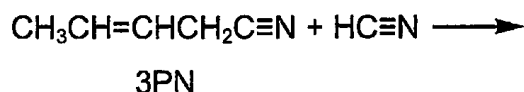


De acuerdo con las abreviaturas usadas en la presente, el BD es 1,3-butadieno, HC=N es cianuro de hidrógeno y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo. Un método para aumentar el rendimiento químico del 3PN de la hidrocianuración de BD incluye la isomerización catalítica de 2M3BN a 3PN (Ecuación 2 anterior) en presencia de complejos de NiL₄ como se divulga en la Patente de Estados Unidos N° 3,536,748. Los co-productos de la hidrocianuración de BD e isomerización de 2M3BN puede incluir 4-pentenitrilo (4PN), 2-pentenitrilo (2PN), 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN), y 2-metilglutaronitrilo (MGN).

50 En presencia de complejos de metales de transición que comprenden varios ligandos que contienen fósforo, se pueden formar dinitrilos como ADN, MGN y etilsuccinonitrilo (ESN) por la hidrocianuración de 3PN y 2M3BN, como se ilustra en las Ecuaciones 3 y 4 a continuación. La ecuación 4 también muestra que el 2M2BN se puede formar cuando el 2M3BN isomeriza indeseablemente en presencia de un promotor de ácidos de Lewis que puede llevar a efecto de una zona de reacción de hidrocianuración de pentenenitrilo

60

65



La hidrocianuración de olefinas activadas como las olefinas conjugadas (por ejemplo, 1,3-butadieno) puede proceder a tasas útiles sin el uso de un promotor de ácidos de Lewis. Sin embargo, la hidrocianuración de olefinas no activadas, como el 3PN, requieren al menos un promotor de ácidos de Lewis para obtener tasas y rendimientos industrialmente útiles para la producción de nitrilos lineales como el ADN. Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 3,496,217, 4,874,884, y 5,688,986 divulgan el uso de promotores de ácidos de Lewis para la hidrocianuración de compuestos no conjugados etilénicamente no saturados con catalizadores de níquel que comprenden ligandos que contienen fósforo.

Un proceso integrado para la producción de ADN a partir de BD y HC≡N puede comprender la hidrocianuración de BD, la isomerización de 2M3BN para producir 3PN y la hidrocianuración de pentenonitrilos, incluyendo 3PN, para producir ADN y otros dinitrilos. Los procesos integrados se divulgan, por ejemplo en la Solicitud de Patente de Estados Unidos 2009/0099386 A1.

En la Publicación de Patente de Estados Unidos N° 2007/0260086 se divulga un proceso para la preparación de dinitrilos con el objetivo de proporcionar la recuperación de un catalizador formado por una mezcla de ligandos mono- y bidentados y para poder reutilizar el catalizador así recuperado en las etapas de hidrocianuración y/o isomerización.

La Publicación de Patente de Estados Unidos N° 2008/0221351 divulga un proceso integrado para preparar ADN. Un primer paso del proceso incluye la hidrocianuración de BD para producir 3PN sobre al menos un catalizador de níquel de valencia cero. Un segundo paso del proceso integrado implica la hidrocianuración de 3PN para producir ADN sobre al menos un catalizador de níquel de valencia cero y al menos un ácido de Lewis. En este proceso integrado, al menos un catalizador de níquel de valencia cero usado en uno de los pasos del proceso se transfiere en el otro paso del proceso.

Los compuestos fenólicos, como fenoles y cresoles, pueden estar presentes como una impureza del catalizador en catalizadores usados para reaccionar BD con HCN o para isomerizar 2M3BN. Los compuestos fenólicos pueden producirse por hidrólisis de ligandos que contienen fósforo. Los compuestos fenólicos pueden reaccionar con catalizadores usados para reaccionar 3PN con HCN. Dichas reacciones de compuestos fenólicos con catalizadores pueden reducir la actividad catalítica de los catalizadores. La US 2008/281120 divulga un proceso para preparar 3PN. La US 3773809 divulga un proceso para separar un compuesto de fósforo orgánico de un fluido del producto.

55 RESUMEN DE LA INVENCION

Los compuestos fenólicos se eliminan de las corrientes de reacción corriente arriba de una zona de reacción usada para reaccionar 3PN con HCN.

El pentenonitrilo se hace en un proceso que comprende dos pasos. En el primer paso [es decir paso (a)], se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z₁) en presencia de un primer catalizador que comprende níquel de valencia cero (Ni⁰) y un primer ligando que contiene fósforo para producir un efluente de reactor que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En el segundo paso [es decir paso (b)], al menos una porción del 2M3BN hecho en el primer paso se isomeriza en una segunda zona de reacción (Z₂) en presencia de un segundo catalizador que comprende níquel de valencia cero (Ni⁰)

y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN.

Se puede recuperar una corriente efluente que comprende 3PN de la segunda zona de reacción (Z_2). El 3PN también puede ser recuperado por destilación del producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1). El 3PN recuperado puede ponerse en contacto con HCN en un tercer paso de la reacción [es decir paso (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 ácidos de Lewis.

El catalizador introducido en una zona de reacción fluye en, a través de y fuera de la zona de reacción junto con los reactantes y productos. Cualquier promotor de ácidos de Lewis introducido en una zona de reacción también fluye a través de la zona de reacción junto con el flujo de reactantes, productos y catalizador. El catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción también es referido en la presente como el 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 es también referido en la presente como el segundo catalizador. Este segundo catalizador comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo.

La primera zona de reacción está sustancialmente libre de promotor de ácidos de Lewis. el flujo del catalizador reciclado se controla para evitar la introducción del promotor de ácidos 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-butenitrilo (2M3BN), el producto de reacción del paso (a) comprende además dinitrilos. Estos dinitrilos comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). El adiponitrilo (ADN) se puede formar por la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN. El metilglutaronitrilo (MGN) se puede formar por la reacción de 2-metil-butenitrilo (2M3BN) con HCN,

La formación de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) es especialmente problemática en que el 2M3BN se convierte antes de que pueda ser recuperado e isomerizado en 3PN. En un proceso donde el 3PN se recupera y reacciona con HCN para formar ADN, la producción de un mol de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) resulta en una pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que podrían ser convertidos de otro modo a ADN. Por consiguiente, la producción no deseada de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) resulta en la reducción no deseada del rendimiento del ADN, en base a moles de HCN y BD reaccionados.

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

Al menos una porción del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con los productos o al menos una porción del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con los productos o al menos una porción del catalizador que fluye desde tanto la primera como la segunda zonas de reacción junto con los productos es concentrada y reciclada a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zonas de reacción. La concentración del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción puede tener lugar en uno o más pasos de destilación. De manera similar, la concentración del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción puede tener lugar en uno o más pasos de destilación.

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

El catalizador se concentra especialmente en los fondos de la columna de columnas usadas para concentrar catalizadores. Los dinitrilos producidos en la primera zona de reacción (Z_1) o reciclados en la primera zona de reacción (Z_1) también se concentran en los fondos de columna de columnas usadas para concentrar catalizadores. Los catalizadores tienden a ser menos estables térmicamente en soluciones con altas concentraciones de estos dinitrilos, en oposición a soluciones de catalizadores con altas concentraciones de mononitrilos, como 3PN y 2M3BN. Cuando la producción o crecimiento de dinitrilos es excesivamente alta, el

complejo níquel/ligando del catalizador puede carecer de estabilidad térmica y puede descomponerse liberando ligando libre y níquel que no forma complejo en fondos de columna, donde el complejo níquel/ligando se expone a las temperaturas más altas. El níquel que no forma complejo con ligandos se vuelve insoluble y puede depositarse en superficies con alta temperatura como tubos de intercambio y paredes de columnas, que a su vez crea una serie de problemas incluyendo pérdida del catalizador activo y pérdida de la capacidad de rendimiento, requiriendo en última instancia parar la producción.

Se usan al menos dos y opcionalmente tres pasos de extracción líquido/líquido separado para purificar o regenerar catalizadores. Al menos una porción del catalizador concentrado desde la primera zona de reacción se purifica eliminando los subproductos de la degradación del catalizador y los subproductos de la reacción en un primer paso de extracción líquido/líquido. Se usa un paso de extracción líquido/líquido separado para tratar el producto de la tercera zona de reacción. El catalizador purificado del primer paso de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer catalizador y el segundo catalizador son el mismo, se puede reciclar una porción de este catalizador purificado a la segunda zona de reacción. Opcionalmente, se usan tres secciones de extracción líquido/líquido separadas para cada catalizador. Como se usa en la presente, los términos "sección de extracción" y "zona de extracción" se refieren al equipamiento y pasos del proceso para medir, cargar, mezclar, mantener, separar y reciclar componentes de un proceso de extracción líquido/líquido. De acuerdo con la opción de usar tres secciones o zonas de extracción separadas, una porción del primer catalizador se extrae en una primera zona de extracción líquido/líquido, una porción del segundo catalizador se extrae en una segunda zona de extracción líquido/líquido, y al menos una porción, por ejemplo toda, del tercer catalizador se extrae en una tercera zona de extracción líquido/líquido. Estas tres zonas tienen equipamiento dedicado para la extracción, y el equipamiento en diferentes zonas no se comparte.

El primer paso de extracción líquido/líquido comprende introducir una porción de la corriente de reciclaje del catalizador, una primera corriente de solvente de extracción y una corriente de reciclaje de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) en una primera zona de extracción líquido/líquido. El primer paso de extracción líquido/líquido comprende además separar los líquidos en la primera zona de extracción líquido/líquido en una primera fase de solvente y una primera fase de refinado. La primera fase de solvente comprende el solvente de extracción y el catalizador. La primera fase de refinado comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN) compuestos con un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición más bajo que el metilglutaronitrilo (MGN).

El catalizador de la primera fase de solvente obtenida en el primer paso de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer y el segundo ligando que contiene fósforo son el mismo, una porción de este catalizador purificado puede reciclarse a la segunda zona de reacción.

La primera fase de refinados puede destilarse en uno o más pasos de destilación para separar el adiponitrilo (ADN) y el metilglutaronitrilo (MGN) de los compuestos con un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo (ADN) y los compuestos con un punto de ebullición más bajo que el metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinada. La primera corriente de dinitrilo refinada puede ser además destilada para eliminar el metilglutaronitrilo (MGN) de la primera corriente de dinitrilo refinada para obtener una segunda corriente de dinitrilo refinada enriquecida en adiponitrilo. Al menos una porción de la segunda corriente de dinitrilo refinada se recicla al primer paso de extracción líquido/líquido como una corriente de reciclaje de dinitrilo.

Este primer catalizador no se pone en contacto con el primer solvente de extracción en el primer paso de extracción líquido/líquido usado para purificar el primer catalizador.

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

El promotor de ácidos de Lewis en la tercera zona de reacción (Z_3) tiene un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo. El producto de la reacción, el tercer catalizador y el promotor de ácidos de Lewis que fluyen a través de la tercera zona de reacción (Z_3) en el paso (c) pueden ponerse en contacto con un solvente de extracción en una zona de extracción para producir una fase de solvente que comprende el tercer catalizador y una fase de refinado que comprende producto de adiponitrilo del paso (c). La fase de refinado también comprende compuestos que no son adiponitrilo, como (1) compuestos con un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo y (2)

compuestos con un punto de ebullición más bajo que el adiponitrilo. La fase de refinado puede destilarse en uno o más pasos de destilación para recuperar una corriente de producto de adiponitrilo purificado y para eliminar compuestos que no son adiponitrilo de la fase de refinado. Por ejemplo, la mayoría del promotor de ácidos de Lewis tiende a dividirse en la fase de refinado, aunque al menos una pequeña cantidad del promotor puede también dividirse en la fase de solvente. La división de los compuestos entre las dos fases se trata en la Patente de Estados Unidos Nº 3.773.809. Todo el promotor de ácidos de Lewis en la fase de refinado puede eliminarse en los pasos de destilación usados para recuperar el producto de adiponitrilo. El producto de adiponitrilo recuperado puede usarse para proporcionar dinitrilo a la zona de extracción para el primer catalizador como se pueda necesitar para promover 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 solventes de extracción en estas zonas de extracción pueden ser las mismas o diferentes. Las fases de refinado de estas zonas pueden destilarse en el mismo aparato de destilación o en uno diferente.

El níquel de valencia cero puede añadirse al primer catalizador purificado del paso de extracción líquido/líquido después de que el catalizador es purificado en el primer paso de extracción líquido/líquido y antes de que el primer catalizador purificado se recicle. Para los propósitos de la presente divulgación, se entenderá que un catalizador que fluye a través de una zona de reacción se recicla cuando se para a la misma zona de reacción o una diferentes. El catalizador purificado puede tratarse para aumentar su contenido de níquel como se enseña en la Patente U.S. Nº 4.416.825 de Ostermaier. El ligando preparado también se puede añadir como sea necesario, por ejemplo, después de los pasos de purificación del catalizador.

En una realización, todo el níquel de valencia cero, que se añade para preparar el níquel de valencia cero perdido por la degradación del catalizador o la eliminación no deseada durante los pasos de procesamiento, se puede añadir al primer catalizador purificado después de que el catalizador haya pasado a través de la primera zona de extracción líquido/líquido.

Al menos una porción del primer catalizador concentrado se puede reciclar directamente a la primera zona de reacción sin ser purificado en un paso de extracción líquido/líquido. En dicha realización, se puede tomar una corriente de purga desde una corriente del catalizador que se recicla. La corriente de purga puede dirigirse al primer paso de extracción líquido/líquido, donde el catalizador se purifica o regenera.

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

Ejemplos de promotores de ácidos de Lewis usados en la tercera zona de reacción incluyen cloruro de zinc y trifetilborano.

El primer ligando que contiene fósforo del primer catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_1) puede ser, por ejemplo, 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 reaccionar el 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 el mismo o diferente. El segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo pueden ser el mismo o diferente. Ejemplos de los primeros ligandos que contienen fósforo son ligandos monodentados de la fórmula



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

El adiponitrilo se puede usar en la fabricación de precursores útiles en la síntesis de nylon-6,6. Por ejemplo, el adiponitrilo se puede convertir a hexametilendiamina que se puede usar en la fabricación de nylon-6,6. De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de hexametilendiamina que comprende un

proceso para hacer adiponitrilo como se describe en la presente, seguido por la hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametildiamina. También se proporciona un proceso para la fabricación de nylon-6,6 que comprende un proceso para hacer adiponitrilo como se describe en la presente, seguido por la hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametildiamina, seguido por la reacción de la hexametildiamina con ácido adípico para dar nylon-6,6.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La **Figura 1** es una representación de un proceso integrado para fabricar 3-pentenonitrilo que comprende los pasos de someter a hidrocianuración 1,3-butadieno, isomerizar 2-metil-3-pentenonitrilo y someter a hidrocianuración 3-pentenonitrilo.

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

La **Figura 3** es una representación de un ejemplo de la sección de purificación de adiponitrilo 3000 mostrado en la Figura 1.

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

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

La **Figura 6** es una representación de un aparato de destilación que puede usarse para separar pentenonitrilos, catalizador y subproductos de la reacción a partir del efluente de una primera zona de reacción (Z₁), donde el 1,3-butadieno se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Aunque la siguiente descripción detallada contiene muchos detalles específicos para el propósito de ilustración, una persona experta en la técnica apreciarán que muchas variaciones y alteraciones a los detalles siguientes están dentro del ámbito de las realizaciones descritas en la presente.

Por consiguiente, las siguientes realizaciones se exponen sin ninguna pérdida de generalidad para, y sin imponer limitaciones sobre cualquier invención reivindicada. Antes de que la presente divulgación se describa con mayor detalle, se debe entender que esta divulgación no está limitada a las realizaciones descritas particulares, que como tales pueden variar. También se entenderá que la terminología usada en la presente es para el propósito de describir realizaciones particulares solamente, y no se pretende que sea limitante, ya que el ámbito de la presente divulgación estará limitado solamente por las reivindicaciones añadidas.

Ciertas abreviaciones y definiciones usadas en la presente incluyen las siguientes:

ADN = adiponitrilo; **BD** = 1,3-butadieno; **c2PN** = cis-2-pentenonitrilo;

c3PN = cis-3-pentenonitrilo; **C₈H₁₃C≡N** = compuestos de mononitrilo cíclicos monoolefínicos y acíclicos diolefínicos de la fórmula química C₈H₁₃C≡N; **C₈H₁₄(C≡N)₂** = compuestos de dinitrilo cíclicos alifáticos y acíclicos monoolefínicos de la fórmula química C₈H₁₄(C≡N)₂; **dinitrilo o dinitrilos** = ADN, MGN y ESN a menos que se limite específicamente; **ESN** = etilsuccinonitrilo;

HC≡N o **HCN** = cianuro de hidrógeno (es decir ácido cianhídrico); **2M2BN** = 2-metil-2-butenonitrilo incluyendo isómeros de tanto (E)-2M2BN como (Z)-2M2BN a menos que se limite específicamente; **2M3BN** = 2-metil-3-butenonitrilo; **(E)-2M2BN** = (E)-2-metil-2-butenonitrilo; **(Z)-2M2BN** = (Z)-2-metil-2-butenonitrilo;

MGN = 2-metilglutaronitrilo; **mononitrilo orgánico** = un compuesto orgánico que comprende un único grupo nitrilo, por ejemplo, un pentenonitrilo; **dinitrilo orgánico** = un 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 específicamente;

2PN = 2-pentenonitrilo incluyendo los isómeros tanto c2PN como t2PN a menos que se limite específicamente; **3PN** = 3-pentenonitrilo incluyendo tanto c3PN como t3PN a menos que se limite específicamente; **4PN** = 4-pentenonitrilo; **ppm** = partes por millón por peso a menos que se indique lo contrario; **t2PN** = trans-2-pentenonitrilo; **t3PN** = trans-3-pentenonitrilo; **VN** = valeronitrilo.

Como se usa en la presente un punto de ebullición (BP) de un compuesto se refiere a la temperatura a la que una forma pura del compuesto hierve a presión atmosférica. Un punto de ebullición catalogado es la temperatura de un punto de ebullición para un compuesto catalogado en al menos una fuente fiable de la bibliografía química.

Como se usa en la presente, los términos "aparato de destilación" y "columna de destilación" se usan de manera intercambiable, y ambos términos se refieren generalmente al equipamiento para realizar los pasos de destilación. Para los propósitos de la divulgación, una de la caldera de expansión súbita se considera una columna de destilación.

En la presente se describen procesos para hacer nitrilos, como 3PN y ADN. En una realización, el 3PN se recupera como un producto final. En otra realización, el 3PN se usa como una alimentación en un proceso integrado

para hacer ADN.

Un proceso para hacer 3PN, por ejemplo, en una primera etapa de un proceso integrado para fabricar adiponitrilo (ADN), puede implicar reaccionar 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HC≡N) en una primera zona de reacción (Z_1) en presencia de un primer catalizador. La reacción puede tener lugar bajo condiciones de reacción suficientes para producir un producto de la reacción que comprenda 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). El 2M3BN puede isomerizarse en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un segundo catalizador bajo condiciones de isomerización suficientes para producir un producto de la reacción que comprenda 3PN. El 3PN puede recuperarse de los efluentes de tanto la primera zona de reacción (Z_1) como la segunda zona de reacción (Z_2). En la segunda etapa de un proceso integrado, el 3PN puede reaccionarse con HC≡N en una tercera zona de reacción (Z_3) en presencia de un tercer catalizador. La segunda etapa de la reacción puede tener lugar bajo condiciones de reacción suficientes para producir un producto de la reacción que comprenda ADN. El ADN puede recuperarse. Un proceso integrado no requiere la co-localidad de la primera y segunda etapas.

Se puede usar el mismo catalizador en las tres zonas de reacción. Usar el mismo catalizador en las tres zonas de reacción puede disminuir los costes de capital y de operación. Sin embargo, la transferencia o uso compartido de un único catalizador entre las tres zonas de reacción (Z_1 , Z_2 y Z_3) tiene las desventajas de que dicho proceso puede ser de rendimiento limitado por un único catalizador en cualquiera de las 3 zonas de reacción. Las propiedades físicas del único catalizador durante los pasos de separación requeridos puede crear también desventajas. Por ejemplo, temperaturas del rehervidor en ciertos puntos en el tren de separación del producto pueden degradar catalizadores menos estables térmicamente. 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 pueden alcanzar rendimientos químicos y de calidad del producto de 3PN y ADN más altos de BD y HC≡N.

El seleccionar catalizadores para los pasos de reacción individuales y limitar la transferencia del catalizador entre los pasos de reacción facilita el control de la formación de subproductos de la reacción. Dichos subproductos incluyen al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenonitrilo, y compuestos de mononitrilo de la fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$. Como se divulga en la presente, tratar de manera separada los componentes del catalizador y no mezclarlos entre las etapas del proceso proporciona oportunidades para gestionar el flujo de los subproductos de la reacción, una vez formados, de un paso del proceso a otro paso del proceso. Por ejemplo, se puede controlar la transferencia de subproductos de la reacción en corrientes de catalizadores de la primera etapa del proceso (por ejemplo, en Z_1 y Z_2) para producir 3PN en la segunda etapa del proceso para producir ADN (realizada en Z_3) y viceversa.

Visión General de la Figura 1

Una descripción más detallada de un proceso representativo para la fabricación de adiponitrilo se hace con referencia a la Fig. 1, que proporciona una representación esquemática simplificada de dicho proceso. La Figura 1 muestra una primera zona de reacción (Z_1), donde una mezcla que comprende 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno se pone en contacto en presencia de un primer catalizador, por ejemplo, comprendiendo Ni de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo, colectivamente un primer sistema de catalizador, para producir un producto de la reacción que comprende sustancialmente 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN).

Como se muestra en la Fig. 1, el reactante 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **100**, el reactante de cianuro de hidrógeno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **120**, y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**. La corriente del producto de la reacción se toma de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **122**. La corriente del producto de la reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reactantes sin reaccionar y catalizadores, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_1). La corriente del producto de la reacción **122** se introduce en la sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente del catalizador concentrada **140** y la corriente del producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (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 Fig. 4. El cianuro de hidrógeno no reaccionado y el 1,3-butadieno también pueden separarse de los productos de la reacción y el catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno no reaccionado puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. Una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) también puede ser extraída de la sección de separación **125** a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separado de los productos de la reacción en la sección de separación **125** puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1) a través de línea **140**.

Posteriormente a la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial del 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de la reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización también es referido en la presente como el segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser el mismo que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente del catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1).

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

Los sistemas de reciclaje del catalizador se muestran en la Fig. 1 para suministrar el catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), y la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclaje del catalizador comprenden sistemas adicionales para purificar al menos una porción del catalizador antes de reciclar.

En el sistema de reciclaje del catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), se desvía una porción de la corriente de catalizador concentrada en la línea **140** a la corriente de purga del catalizador **126**.

El catalizador en la corriente de purga **126** está en la forma de una solución que incluye impurezas, como subproductos de la reacción y subproductos de la degradación del catalizador. El catalizador en la corriente de purga **126** se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** para al menos purificar o regenerar parcialmente el catalizador. El catalizador se purifica o regenera en que al menos algunos subproductos se eliminan de la solución del catalizador.

Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. Un solvente polar, que es inmiscible con el solvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**.

En una realización, la corriente de purga del catalizador **126** y el solvente polar en la línea **500** se mezclan antes de cargar la corriente combinada a la zona de extracción **150**. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente la corriente de purga **126** y la corriente de reciclaje **500** añadidas separadamente a la zona de extracción **150**, se debe entender que la corriente de purga del catalizador **126** y el solvente polar en la línea **500** se mezclan preferiblemente antes de cargar una corriente combinada a la zona de extracción **150**.

En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende solvente polar y, por ejemplo, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **134** al aparato de destilación **155**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **510** a la sección de separación **1000**.

Un ejemplo de la sección de separación **1000** se describe con más detalle en la Fig. 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 subproductos de la reacción y ciertos productos de la degradación del catalizador del solvente polar. El fondo de la columna de K_4 proporciona solvente polar, que se retorna a la zona de extracción **150**, por la línea **500**.

El solvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se retorna a la zona de extracción **150**, por la línea **130**. La zona de extracción **150**, línea **134**, aparato de destilación **155** y línea **130**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el solvente no polar en la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, línea **510**, sección de separación **1000** y la línea **500**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente polar en la zona de extracción **150**. Se pueden introducir solvente no polar y solvente polar adicional en la zona de extracción **150** por líneas no mostradas en la Fig. 1. Este solvente adicional puede añadirse para comenzar y para prepararla pérdida de solvente durante el curso del paso 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 algunos de los productos de la degradación del catalizador y/o los subproductos de la reacción han sido separados de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede llevarse de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado puede llevarse de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** y transferirse en la línea **146** para la introducción en la línea de reciclaje del catalizador **140** para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** corriente abajo de la corriente de despegue **126**, pero esta corriente puede, opcionalmente, ser introducida corriente arriba de la corriente de despegue **126**. La corriente **146** puede también, opcionalmente, ser añadida a una corriente que contiene catalizador asociada con la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, al menos una porción de la corriente de catalizador parcialmente purificada en la línea **156** puede reciclarse en la segunda zona de reacción (Z_2). En la Fig. 1, la corriente del catalizador parcialmente purificada en la línea **156** puede transferirse a la línea **246** para la introducción

en la línea de reciclaje del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de reacción (Z_2). Sin embargo, se entenderá que se pueden usar otras vías, no mostradas en la Fig. 1, para encaminar al primer catalizador parcialmente purificado en la segunda zona de reacción (Z_2).

5 La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que es posteriormente retornada a la primera zona de reacción (Z_1) o, opcionalmente, a la segunda zona de reacción (Z_2) puede estar provista con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. en la Fig. 1, se puede proporcionar Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional por la línea **145**. También como se muestra en la Fig. 1 la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que se introduce posteriormente en la segunda zona de
10 reacción (Z_2) se puede proporcionar con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicional por la línea **245**. Sin embargo, se entenderá, que la preparación del catalizador se puede añadir por diferentes vías, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de preparación del catalizador **145** puede cargarse a otras secciones del bucle del catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de
15 reacción (Z_1).

En una realización particular mostrada en la Fig. 1, la segunda zona de reacción (Z_2) se proporciona con un segundo sistema de recuperación del catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclaje del catalizador, una porción de la corriente del catalizador concentrada en la línea **240** se desvía a la corriente de purga del catalizador **226**. Esta corriente de purga del catalizador **226** se introduce
20 en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. Un solvente polar, que es inmisible con el solvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Se pueden añadir dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, como sea necesario para alcanzar la fase de separación y extracción deseada.

25 En una realización, la corriente de purga del catalizador **226** y el solvente polar en la línea **700** se mezclan antes de cargar la corriente combinada a la zona de extracción **250**. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente la corriente de purga **226** y la corriente de reciclaje **700** añadidas de forma separada a la zona de extracción **250**, se debe entender que la corriente de purga del catalizador **226** y el solvente polar en la línea **700** se mezclan preferiblemente antes de cargar una corriente combinada a la zona de extracción **250**.
30

En una realización, una porción de la corriente de producto de dinitrilo refinada de la tercera zona de reacción (Z_3) puede usarse como una alimentación para la zona de extracción **250**. Por ejemplo, una corriente lateral (no mostrada) puede llevarse de la línea **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción
35 **250**, se forma una fase no polar que comprende solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende, por ejemplo, solvente polar, subproductos de la reacción y ciertos productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **234** al aparato de destilación **255**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **710** a la sección de separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Fig.2.

40 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 subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de K_4 proporciona solvente polar, que se retorna a la zona de extracción **250** por la línea **700**. Se puede proporcionar solvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, como sea necesario para la fase de separación, de un adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1.
45

El solvente no polar es recuperado por destilación en el aparato de destilación **255** y retornado a la zona de extracción **250**, por la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234** la columna de destilación **255** y la línea **230**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente 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**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente polar en la zona de extracción **250**.
50

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 algunos de los productos de la degradación del catalizador y/o subproductos de la reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede llevarse del aparato de destilación **255** a través de la línea **248** para la introducción en la línea de reciclaje del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de
55 reacción (Z_2). Opcionalmente, una corriente lateral puede llevarse de la línea **248** a la línea **247**, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación del catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), por ejemplo, introduciendo la corriente lateral de la línea **247** en la línea **146** o la línea **140**. Cualquier corriente parcialmente purificada del catalizador, que es introducida posteriormente a la segunda zona de reacción (Z_2), puede estar provista con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales, por ejemplo, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **245** puede opcionalmente ser introducida directamente en la línea **246** o la línea
60 **248** en lugar de la línea **240**. Otras vías de introducir el catalizador preparado se conocen en la técnica y pueden
65

usarse.

Aunque no se muestra en la Fig. 1, es posible que la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) compartan un sistema de recuperación del catalizador individual. Un sistema de recuperación del catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fósforo son el mismo. En dicho sistema compartido, se pueden eliminar o apagar las siguientes características: 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 purga por la línea **226**, se puede tomar una corriente de purga por la línea **227** e introducirla en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En dicho sistema de recuperación del catalizador compartido, cualquier corriente del catalizador parcialmente purificada que entra en la segunda zona de reacción (Z_2) pasará a través de las líneas **246** y **240** de acuerdo con la configuración mostrada en la Fig. 1.

El producto de 3PN en la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), donde el 3PN se hace reaccionar con HCN. El 3PN de la sección de separación **125** puede también ser introducido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación de reactante de HCN se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **220**. Un tercer catalizador que comprende, por ejemplo Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo, colectivamente un tercer sistema del catalizador, y un promotor de ácidos de Lewis se introduce 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 la reacción que contiene adiponitrilo. Una corriente del producto de la reacción se lleva de la tercera zona de reacción (Z_3) por la línea **400**. La corriente del producto de la reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactantes no reaccionados. La corriente del producto de la reacción se puede pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar reactantes no reaccionados, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de producto en la línea **400** se pasan a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se introduce un solvente no polar, como un alcano, en la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El solvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **370** puede tener la misma o diferente composición que el solvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. Juntos, el solvente 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de la degradación del catalizador.

La fase no polar se lleva de la zona de extracción **370** por la línea **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se lleva de la zona de extracción **370** por la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con más detalle en la Fig. 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, como subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de K'_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Una porción del producto de adiponitrilo purificado puede opcionalmente ser retornado a la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** (por líneas no mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.

El solvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **375** y se retorna a la zona de extracción **370**, por la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente 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 puede llevarse de la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para reciclar el catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en la línea **340**, que es posteriormente retornada a la tercera zona de reacción (Z_3), puede estar provista con cantidades de preparación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales junto con el promotor. En la Fig. 1, las cantidades de preparación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales y/o promotor pueden añadirse por la línea **345**. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras de introducir catalizador de preparación y promotor. Por ejemplo, todo o una porción de la corriente del catalizador reciclada **340** puede ser cargada a un reactor del catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor del catalizador puede ser introducido en un punto adecuado.

60 Visión General de la Figura 2

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, mostradas en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea **515** representa o la línea **510** o la línea **710** de la Fig. 1. La línea **515** transporta una corriente de refinado de o la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado

en la línea **515** se pasa primero a la columna de destilación K_1 , donde se separa el solvente de extracción de los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado. En particular, el solvente de extracción, como el ciclohexano, se extrae de la columna de destilación K_1 , a través de la línea **525**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_1 a través de la línea **520**.

La corriente vaciada de solvente en la línea **520** se pasa después a la columna de destilación K_2 , donde se separa el pentenonitrilo de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, como el 3PN y cualquier 2M3BN, presentes se extraen de la columna de destilación K_2 a través de la línea **550**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_2 a través de la línea **530**.

La corriente vaciada de pentenonitrilo en la línea **530** se pasa después a la columna de destilación K_3 , donde los dinitrilos se separan de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, como el ADN u el MGN, se extraen de la columna de destilación K_3 a través de la línea **535**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_3 a través de la línea **540**. Estos componentes de ebullición más alta en la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de la degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea **535** se pasa después a la columna de destilación K_4 , donde el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición más baja, como el MGN. En particular, el MGN se extrae de la columna de destilación K_4 a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** puede también incluir componentes de $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Una corriente enriquecida con dinitrilo se extrae de la columna de destilación K_4 a través de la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa o la línea **500** o la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

Visión General de la Figura 3

La Figura 3 muestra un tren de destilación, que puede usarse como la sección de purificación de adiponitrilo **3000**, mostrada en la Fig. 1. La línea **600** transporta una corriente de refinado de la zona de extracción **370** a la columna de destilación K'_1 donde el solvente de extracción se separa de los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado. En particular, el solvente de extracción, como el ciclohexano, se extrae de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **635**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **620**.

La corriente vaciada de solvente en la línea **620** se pasa después a la columna de destilación K'_2 , donde el pentenonitrilo se separa de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, como el 3PN y cualquier 2M3BN presente, se extrae de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **650**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **630**.

La corriente vaciada de pentenonitrilo en la línea **630** se pasa después a la columna de destilación K'_3 , donde los dinitrilos se separan de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, como el ADN y el MGN, se extraen de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **635**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **640**. Estos componentes de ebullición más alta en la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de la degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea **635** se pasa después a la columna de destilación K'_4 , donde el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición más baja, como el MGN. En particular, el MGN se extrae de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **650**, y una corriente de adiponitrilo purificada se extrae de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **660**.

Visión General de la Figura 4

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

La corriente vaciada de BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, la corriente **813** se destila para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida con BD, una corriente **825** que comprende 3PN y 2M3BN, y una

corriente de producto inferior **140** enriquecida con al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida con BD también puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1). Si se introducen dinitrilos en exceso en el aparato **820**, el catalizador puede degradarse térmicamente, causando que el níquel y el ligando se disocien y resultando en que el níquel se deposite en superficies con alta temperatura como tubos de intercambio y superficies de la pared del rehervidor 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 la corriente enriquecida con 2M3BN **200** y la corriente vaciada de 2M3BN **838** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la disertación de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, Diciembre del 2001, 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 inferior del aparato de destilación.

La Fig. 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 experiencia en la técnica el diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, es posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un único aparato de destilación, donde la corriente enriquecida con BN se extrae como una extracción superior, una corriente enriquecida con PN se extrae como una extracción lateral y una corriente enriquecida con catalizador se extrae como una extracción inferior.

Visión General de la Figura 5

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como la sección de separación **225**, mostrada en la Fig. 1. El efluente de la reacción de isomerización en la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar el catalizador y los productos. en una paso de destilación no mostrado en la Fig. 5, se pueden eliminar primero hervidores ligeros de la corriente **222**. Los hervidores bajos son compuestos que hierven a temperaturas menores que los pentenenitrilos. Ejemplos de hervidores ligeros incluyen butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos en la corriente **222**, que hierven a la misma temperatura o más alta que el pentenenitrilo, se introducen en el aparato de destilación **940**. Se puede obtener una corriente enriquecida con pentenenitrilo **942** que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN del aparato de destilación **940**. La corriente **942** puede también comprender otros pentenenitrilos, seleccionados de 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , como VCH e isómeros de etilideno ciclohexeno. Una corriente vaciada de pentenenitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, se puede obtener como producto del fondo.

La Patente de Estados Unidos N° 3.852.329 describe un proceso para "la pérdida reducida a productos no deseables como 2-metil-2-butenonitrilo". Un objetivo de la destilación de la corriente **942** es purgar al menos una porción del isómero (Z)-2M2BN de ebullición inferior de la mezcla del producto de la 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 un producto elevado que se enriquece con (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN se obtiene como un producto de fondo y se vacía de (Z)-2M2BN. "Enriquecido" o "vaciado" con (Z)-2M2BN está relacionado con su concentración en la corriente **942**.

La corriente **954** puede también comprender otros pentenenitrilos, seleccionados del grupo consistente de 2M3BN, (E)-2M2BN, y opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , como VCH e isómeros de etilideno ciclohexeno. La corriente **955** puede también comprender otros pentenenitrilos, seleccionados del grupo consistente de 4PN, 2PN, and (E)-2M2BN.

En una realización, la destilación se opera de tal manera que causa que los compuestos de BD dimerizados se enriquezcan en la corriente **954** y se vacíen de la corriente **955**, ambos en relación a la concentración de compuestos de BD dimerizados en la corriente **942**. En otra realización, los compuestos de BD dimerizados se enriquecen en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. En otra realización, la corriente **954** comprende más de un 1% por peso, por ejemplo, más de un 5% por peso, por ejemplo, más de un 10% por peso de 2M3BN, en relación 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, la destilación de la corriente **955** tiene lugar para obtener la corriente enriquecida con 2M3BN **967** y la corriente vaciada de 2M3BN **300** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la disertación de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, Diciembre del 2001, la corriente **967** puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **300** puede obtenerse en la región inferior del aparato de destilación.

La Fig. 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 experiencia en la técnica el diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, se puede insertar en el sistema un paso de destilación para eliminar hervidores bajos, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir equipamiento usado para destilar el efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida destilando el efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) se puede pasar a un aparato de destilación, como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1) para obtener la corriente enriquecida con 3PN y la corriente vaciada de 2M3BN.

10 Visión General de la Figura 6

La Fig. 6 ilustra características de una columna de destilación que tiene una salida de extracción superior, una salida de extracción inferior y una salida de extracción lateral. Una corriente enriquecida con pentenonitrilo se extrae de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con catalizador se extrae de la salida de extracción inferior. Esta columna de destilación puede diseñarse y operarse para optimizar la recogida de líquidos que hierven a entre 147 y 295° C, que se extraen de la salida de extracción lateral.

En la Fig. 6, se introduce una alimentación en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852**. La alimentación en 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 adiponitrilo y (4) compuestos que tienen un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo.

El 3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición de 147° C. Otros pentenonitrilos tienen un punto de ebullición de menos 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 refieren en la presente como "hervidores intermedios". Los hervidores intermedios que pueden estar presentes en la corriente de alimentación **852** comprenden uno o más compuestos seleccionados del grupo consistente de fenol, cresoles, compuestos de $C_8H_{13} \equiv N$, metilglutaronitrilo (MGN) y terc-butilcatecol (TBC).

Los compuestos en la corriente de alimentación **852** que tienen un punto de ebullición más alto que el adiponitrilo incluyen catalizadores y subproductos de la degradación del catalizador. La corriente de alimentación introducida en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852** se puede obtener destilando el efluente de la reacción de la primera zona de reacción (Z_1) bajo condiciones suficientes para generar una corriente enriquecida con butadieno y una corriente vaciada de butadieno. Esta corriente vaciada de butadieno puede introducirse en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852**.

Una sección de rectificación que comprende al menos una, por ejemplo, al menos dos, etapas de separación se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. En la Fig. 6, la posición de la entrada de alimentación se muestra como la posición donde la corriente **852** entra en la columna de destilación **850**. También, la posición de la salida de extracción superior se muestra como la posición donde la corriente **856** sale de la columna de destilación **850**. También se proporciona una sección de envasado **854** en la columna de destilación **850** por encima de la posición donde la corriente de alimentación **852** entra en la columna de destilación **850**. La corriente **856** está enriquecida con pentenonitrilos en relación a la concentración de pentenonitrilos en la corriente de alimentación **852**.

Los compuestos se extraen de la salida de extracción inferior de la columna de destilación **850** a través de la corriente **858**. La corriente **858** está enriquecida con catalizadores en relación 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**. Una porción de la corriente que contiene catalizador **862** se puede reciclar a la primera zona de reacción (Z_1) y una porción de la corriente **862** se puede extraer como una corriente de purga, que se posteriormente purificada, por ejemplo en una zona de extracción líquido/líquido. Una porción de la corriente **862** se extrae como una corriente lateral **864**, que es, a su vez, calentada en el intercambiador de calor **866**. La corriente calentada **868** es después retornada a la 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 del rehervidor para proporcionar vapor que pasa hacia arriba a través de la columna de destilación **850**. Este vapor comprende vapor de pentenonitrilo y vapor de adiponitrilo.

Por encima de esta sección del rehervidor y por encima del punto de entrada de la alimentación de la corriente **852**, se proporciona un aparato de recolección de líquidos **871**. El aparato de recolección de líquidos **870** puede ser una bandeja de chimenea. Este aparato de recolección de líquidos **870** tiene al menos una abertura, que permite al vapor ascender hacia arriba a través de la columna para pasar a través del aparato. Sin embargo, el aparato de recolección de líquidos **870** no permite a los líquidos descender a través de la columna para pasar a través. Por ejemplo, el aparato de recolección de líquidos **870** puede tener una sección de bandeja para recoger líquidos. Por consiguiente, se recogen los líquidos que descienden desde un punto por encima del aparato de recolección de líquidos **870** en la columna.

Los líquidos recogidos en el aparato de recolección de líquidos **870** se extraen de 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 porción del líquido recolectado en la corriente **874** se extrae como una corriente lateral **878**. Una porción del líquido recolectado en la corriente **876** se calienta en el intercambiador de calor **880**. La corriente calentada **882** se retorna entonces a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recolección 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 recolección de líquidos **870** constituye una sección del rehervidor para calentar los líquidos recogidos. Esta sección del rehervidor se opera de una manera tal que el porcentaje de pentenonitrilos en el líquido recolectado que se vaporiza es mayor que el porcentaje de adiponitrilo en el líquido recolectado que se vaporiza. El calor suministrado por el intercambiador de calor **880** puede ser suficiente para restaurar la pérdida de calor durante la recolección y el reciclado de líquidos a través del bucle del rehervidor, sin suministrar exceso de calor. El intercambiador de calor **880** puede ser considerado también un calentador de ajuste.

La bomba alrededor del punto de retorno de líquido del rehervidor para calentar el líquido recolectado de la corriente de extracción lateral **872** se muestra en la Fig. 6 como el punto donde la corriente **882** entra en la columna de destilación **850**. La sección de la columna de destilación por encima de esta bomba alrededor del punto de retorno de líquido se puede considerar como una sección de la caldera de expansión súbita de pentenonitrilo de la columna **850**. Esta sección de la caldera de expansión súbita de pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en la forma de bandejas o envases. Estas etapas de separación se ilustran por el envase **854** en la Fig. 6. La corriente elevada de la caldera de expansión súbita de pentenonitrilo está enriquecida con pentenonitrilo y no requiere normalmente condensación y reflujo a la caldera de expansión súbita.

La columna de destilación **850** puede ser operada de una manera tal que la corriente enriquecida con catalizador extraído como la corriente **862** comprende al menos un 5% por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación **850** puede además ser operada de una manera tal que el adiponitrilo y los hervidores intermedios, incluyendo por ejemplo MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol, y cresoles, se recolectan en el aparato de recolección de líquidos **870**. El líquido recolectado se extrae en la corriente **878**. Esta corriente **878** puede pasarse o directamente o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga del catalizador) a una zona de extracción. De esta manera, se consigue una cantidad aumentada de hervidores intermedios pasados a una zona de extracción y separador del catalizador reciclado. En otra opción, los compuestos en la corriente **878** pueden separarse y recuperarse en un proceso de destilación.

Hervidores Bajos, Intermedios y Altos

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

Cuando el 3-pentenonitrilo y el adiponitrilo se producen por el proceso anteriormente mencionado, también se pueden producir subproductos de la reacción y subproductos de la degradación del catalizador. Los reactantes no reaccionados también pueden ser arrastrados en el efluente de las zonas de reacción usadas para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

Ciertos compuestos en los efluentes de las zonas de reacción se refieren en la presente como hervidores bajos, intermedios y altos.

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

Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147° C y 295° C se refieren en la presente como hervidores intermedios. El punto de ebullición detallado para el 3-pentenonitrilo puede ser tan alto como 147° C. 295° C es el punto de ebullición detallado para el adiponitrilo. Ejemplos de compuestos que son hervidores intermedios incluyen C_9 mononitrilos, fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Los C_9 mononitrilos abarcan un amplio rango de compuestos que tienen puntos de ebullición de entre 147 y 295° C. El fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición detallados de entre 180 y 210° C. El terc-butilcatecol (TBC) tiene un punto de ebullición detallado de 285° C. El metilglutaronitrilo, especialmente, el 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición detallado de 269-271° C.

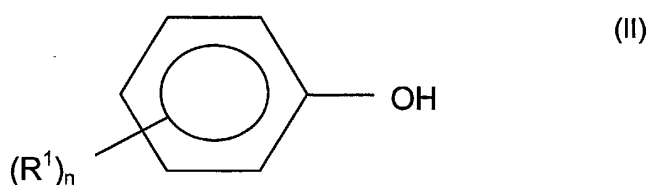
El 2-etil-succinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición de 264° C.

Los hervidores altos tienen un punto de ebullición detallado por encima del adiponitrilo, es decir 295° C. Ejemplos de hervidores altos incluyen TTP p MTTP, los productos de la degradación del ligando que contiene fósforo, NI(CN)₂, ZnCl₂ y trifenilboro.

Los efluentes de las zonas de reacción Z₁, Z₂ y Z₃ incluyen hervidores bajos, hervidores intermedios y hervidores altos. Los productos deseados, como el 3-pentenitrilo y el adiponitrilo, necesitan ser purificados, en que las soluciones de estos productos deseados necesitan ser separadas de impurezas, que son hervidores bajos, hervidores intermedios y hervidores altos. El catalizador, que se va a reciclar, también necesita ser purificado o regenerado eliminando ciertos subproductos de la reacción y subproductos de la degradación del catalizador de corrientes que incluyen soluciones del catalizador.

Los subproductos de la reacción producidos en la primera zona de reacción (Z₁) incluyen compuestos de C₈H₁₃C≡N. Estos compuestos de C₈H₁₃C≡N se pueden producir por dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianuración de dichos dímeros. Los compuestos de C₈H₁₃C≡N pueden separarse del catalizador en la zona de extracción usada para purificar el catalizador de la primera zona de reacción (Z₁) o la segunda zona de reacción (Z₂) o tanto la primera zona de reacción (Z₁) como la segunda zona de reacción (Z₂). Los compuestos de C₈H₁₃C≡N generalmente tienen puntos de ebullición normales dentro del intervalo de 150° c a 295° C.

El producto de la reacción de la primera zona de reacción (Z₁) comprende uno o más compuestos fenólicos de la fórmula



donde R¹ es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y n es de 0 a 4, siempre que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo puedan ser los el mismo o diferentes. Ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, se usan cresoles para hacer ligandos de TTP, y tanto el fenol como los cresoles se usan para hacer ligandos de MTTP. Consecuentemente, 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. Los cresoles también pueden producirse en la primera zona de reacción (Z₁) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de ligandos de TTP. Además, tanto el fenol como los cresoles también pueden producirse en la primera zona de reacción (Z₁) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de ligandos de MTTP. Las impurezas del fenol y los cresoles tienen un punto de ebullición aproximado 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 (Z₃), se puede reducir la degradación del tercer catalizador, particularmente el tercer ligando que contiene fósforo.

En los pasos de destilación corriente arriba de la zona de extracción, los compuestos como 3PN y 2M3BN, que tienen puntos de ebullición menores de, por ejemplo 150° C, se separar de una corriente que contiene catalizador de ebullición más alta. Como el terc-butylcatecol, los compuestos de C₈H₁₃C≡N, el fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición más altos de 150° C, pueden pasar junto con el catalizador en el tren de destilación corriente arriba de la zona de extracción. Sin embargo, cuando el terc-butylcatecol, los compuestos de C₈H₁₃C≡N, el fenol y los cresoles están presentes, se toman cantidades significativas de estos compuestos en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos de C₈H₁₃C≡N, el fenol y los cresoles en la fase de refinado pueden separarse de los dinitrilos en el tren de destilación usado para producir una corriente de reciclaje de dinitrilos a ser pasada a la zona de extracción.

Purificación del Catalizador

La acumulación de los productos de la degradación del catalizador y los subproductos de la reacción se puede reducir por una manera particular de purificar un catalizador usado para someter a hidrocianuración 1,3-butadieno en un proceso para hacer adiponitrilo. el catalizador puede purificarse en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, se pueden usar zonas de extracción separadas para purificar el primer y el 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 Preparación

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 perder o degradar una porción del primer catalizador. Hay una necesidad de reponer el catalizador que se ha degradado o perdido. Como se muestra en la Fig. 1, el catalizador que se ha perdido por la degradación se repone después del tratamiento de extracción. En la Fig. 1, el catalizador de preparación se añade a la corriente de reciclaje del catalizador **146** a través de la línea **145** después de que el catalizador pasa 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**, puede proporcionarse con catalizador de preparación y reintroducirse en el sistema de reacción en localizaciones diferentes.

Eliminación de los Compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$

Los subproductos de la reacción producidos 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 $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden producirse por dimerización del 1,3-butadieno e hidrocianuración de tales dímeros. Cuando tales compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se introducen en una zona de reacción para producir adiponitrilo por la reacción de 3PN con HCN, estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden reaccionar con el HCN para producir compuestos de $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$. Los métodos para eliminar estos compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se analizan más adelante.

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 la zona de extracción **150**. Los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, ser eliminados por destilación. En la Figura 2, los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ se eliminan del adiponitrilo en la columna K_4 por la corriente **420**.

Una cantidad significativa de los C_9 mononitrilos en la corriente 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 el MGN.

Los C_9 mononitrilos pueden no separarse completamente de los pentenonitrilos en un paso de destilación usado para eliminar pentenonitrilos de los C_9 mononitrilos. En consecuencia, los pentenonitrilos eliminados de los componentes de ebullición más alta de la fase de refinado por destilación pueden contener algunos C_9 mononitrilos. Los pentenonitrilos eliminados de los componentes de ebullición más alta de la fase de refinado pueden tratarse para eliminar los C_9 mononitrilos. Los pentenonitrilos eliminados de los componentes de ebullición más alta de la fase de refinado pueden usarse para preparar catalizador de preparación para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1), la segunda zona de reacción (Z_2) o tanto la primera zona de reacción (Z_1) como la segunda zona de reacción (Z_2).

El efluente de la primera zona de reacción del paso (a) puede destilarse en una columna de destilación individual para proporcionar una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente enriquecida con tanto 3-pentenonitrilo como C_9 mononitrilos. La corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo y C_9 mononitrilos puede destilarse para separar el 3-pentenonitrilo de los C_9 mononitrilos.

El efluente de la primera zona de reacción del paso (a) puede destilarse en una columna de destilación individual para proporcionar (i) una corriente enriquecida con 2M3BN, (ii) una corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo y (iii) una corriente enriquecida con C_9 mononitrilos. La corriente enriquecida con 2M3BN se pueden tomar como una extracción superior, la corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo se puede tomar como una extracción lateral y la corriente enriquecida con C_9 mononitrilos se puede tomar como una extracción inferior.

En el contexto de esta especificación, un C_9 mononitrilo se define generalmente como un compuesto de mononitrilo alifático que comprende un total de nueve átomos de carbono (C_9). Un C_9 mononitrilo con un enlace doble de carbono-carbono es capaz de reaccionar adicionalmente con cianuro de hidrógeno para producir C_{10} dinitrilo, como $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$. Sin estar limitados por la teoría, se teoriza que los C_9 mononitrilos son varios isómeros de compuestos de C_9 mononitrilo acíclicos diolefínicos con la fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos de C_9 mononitrilo cíclicos monoolefínicos con la fórmula química $C_8H_{13}C_5N$. Los compuestos con la fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden surgir combinando dos moléculas de 1,3 butadieno con una molécula de cianuro de hidrógeno.

Los métodos de cromatografía de gases (GC) para cuantificar las cantidades de cinco isómeros de pentenonitrilo de carbono (producidos de la hidrocianuración de 1,3-butadieno e isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo) y seis dinitrilos de carbono (producidos de la hidrocianuración de pentenonitrilo) en un proceso simple también pueden usarse para cuantificar compuestos de C_9 mononitrilos. Dependiendo de la columna de GC utilizada los C_9 mononitrilos pueden aparecer como picos de GC con tiempos de retención entre esos picos para el 3-pentenonitrilo y el adiponitrilo; una observación que es consistente con estos C_9 mononitrilos que poseen puntos de ebullición, en un conjunto dado de condiciones, que son intermedios entre el punto de ebullición del 3-pentenonitrilo y el punto de ebullición del adiponitrilo en las mismas condiciones. Usando espectroscopia de GC/masas con el método de ionización por impacto de electrones, la observación de uno o más iones positivos seleccionados del

grupo consistente de m/e (proporción masa/carga) = 135 $[C_8H_{13}C\equiv N]^+$, 134 $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } H]^+$, 120 $[C_6H_{13}C\equiv N \text{ menos } CH_3]^+$, 106 $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_2H_5]^+$, 95 $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } CH_2C\equiv N]^+$, 94 $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_3H_5]^+$, y 81 $[C_6H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_2H_4C\equiv N]^+$ puede usarse después para identificar cuál de estos picos comprende un C_9 mononitrilo y por lo tanto cuantificar las cantidades de C_9 mononitrilos en una muestra de proceso por análisis de GC.

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

Los C_{10} dinitrilos aparecen como picos de GC con tiempos de retención antes y después de un tiempo de retención para el 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] utilizado como un estándar interno de GC. Usando espectroscopia de GC/masas con el método de ionización por impacto de electrones, la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo consistente de m/e /proporción masa/carga) = 162 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2]^+$, 161 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } H]^+$, 147 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } CH_3]^+$, 135 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_2H_3]^+$ o $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } HC\equiv N]^+$, 134 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_2H_4]^+$, 122 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } CH_2C\equiv N]^+$, 121 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_5]^+$, 120 $[C_6H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_6]^+$, 119 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_7]^+$, y 105 $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_4H_9]^+$ puede usarse después para identificar cuál de estos picos comprende C_{10} dinitrilos y cuantificar por lo tanto las cantidades de C_{10} dinitrilos en una muestra de proceso por análisis de GC.

Eliminación de Terc-butylcatecol

El terc-butylcatecol (TBC) es un inhibidor de la polimerización, que inhibe la polimerización del 1,3-butadieno, particularmente mientras el 1,3-butadieno está en almacenamiento. Las fuentes comerciales del 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, como ligandos de fosfito monodentados y ligandos de fosfito bidentados. Los catalizadores de la hidrocianuración pueden comprender ligandos que contienen fósforo que son reactivos con el TBC.

La publicación de Patente Europea N° 1344770 describe problemas con el TBC que reacciona con catalizadores de la hidrocianuración que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema se manifiesta con ligandos bidentados, debido a que estos ligandos tienden a usarse en cantidades pequeñas y son caros. La EP 1344770 describe la eliminación del TBC por una variedad de técnicas, incluyendo vaporización o pasar 1,3-butadieno líquido sobre un lecho absorbente, como alúmina.

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 refinado puede, a su vez, ser eliminado por destilación. En la Figura 2, el TBC, junto con el metilglutaronitrilo se elimina del adiponitrilo en la columna K_4 por la corriente 420. Sin embargo, como el TBC tiende a hervir a una temperatura entre las temperaturas de ebullición para el metilglutaronitrilo y el adiponitrilo, la eliminación del TBC por destilación puede ser difícil y al menos una porción del terc-butylcatecol en la corriente de refinado en la línea **515** puede requerir varios pases a través del bucle de recuperación de dinitrilo para ser eliminado. Por ejemplo, el terc-butylcatecol puede pasar a la zona de extracción **150** junto con la corriente enriquecida con dinitrilo en la línea **500**. Sin embargo, como el terc-butylcatecol es relativamente polar, por ejemplo, en comparación con el ciclohexano, tiende a separarse en la fase de refinado en la zona de extracción **150**. De esta manera, se evita que el terc-butylcatecol pase corriente abajo, por ejemplo a la tercera zona de reacción (Z_3) mostrada en la fig. 1. El punto de ebullición del MGN está dentro del intervalo de 269° C a 271° C, el punto de ebullición del terc-butylcatecol es 285° C, y el punto de ebullición del adiponitrilo es de 295° C. Por consiguiente, controlando las condiciones de de destilación en la columna K_4 , al menos una porción de un terc-butylcatecol en la corriente de refinado se puede eliminar junto con el MGN en la línea **420**.

Eliminación de Compuestos Fenólicos

Los compuestos fenólicos, como el fenol y los cresoles, pueden estar presentes como una impureza del catalizador en catalizadores usados para reaccionar BD con HCN o para isomerizar 2M3BN. Los compuestos fenólicos pueden ser producidos por hidrólisis de ligandos que contienen fósforo. Los compuestos fenólicos pueden reaccionar con ligandos en catalizadores usador para reaccionar 3PN con HCN. Tales reacciones de compuestos fenólicos con ligandos del catalizador pueden resultar en rendimientos o eficiencia reducidos en la reacción de 3PN con HCN.

Los compuestos fenólicos se eliminan de las corrientes de reacción corriente arriba de una zona de reacción usada para reaccionar 3PN con HCN.

5 Los compuestos fenólicos se separan 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**. Los compuestos fenólicos que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, ser eliminados por destilación. En la Figura 2, los compuestos fenólicos se eliminan del adiponitrilo en la columna K₄ por la corriente **420**.

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

15 Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo. Por ejemplo el TTP (es decir tris(toli)fosfito) o el MTTP pueden hacerse reaccionando 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 introduce en el paso (a) junto con dicho primer ligando que contiene fósforo.

20 Un compuesto fenólico puede producirse por una reacción de hidrólisis, que degrada el catalizador. Ciertos ligandos que contienen fósforo en los catalizadores, como un ligando de fosfito o un ligando de fosfonita o un ligando de fosfinita, reaccionan con agua para producir un compuesto fenólico. Por ejemplo, el TTP (es decir tris(toli)fosfito) reacciona con agua para producir cresoles, y el MTTP reacciona con agua para producir una mezcla de fenol y cresoles. Un compuesto fenólico y un producto de la degradación del ligando que contiene fósforo pueden producirse por una reacción de hidrólisis que tiene lugar 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
25 reacción, por ejemplo en una columna de destilación. Un producto de la degradación del ligando que contiene fósforo también puede producirse por una reacción de oxidación o por tanto una reacción de oxidación como hidrólisis que tiene lugar corriente arriba de la tercera zona de reacción.

30 Si hay presente agua u otro compuesto prótico como terc-butilcatecol en el sistema corriente arriba desde el punto donde se toma la corriente de purga, los compuestos fenólicos pueden producirse 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 reciclaje del catalizador 140 y la corriente de purga del catalizador 126. Los compuestos fenólicos, introducidos a la primera zona de reacción (Z₁) junto con el primer ligando que contiene fósforo, pueden también estar presentes en la corriente de reciclaje del catalizador 140 y la corriente de purga del catalizador 126. Al
35 menos una porción de los compuestos fenólicos de fórmula (II) se extraerán a la fase de refinado en la zona de extracción 150 junto con ciertos subproductos de la reacción y ciertos productos de la degradación del catalizador, por ejemplo, producidos por oxidación del primer catalizador.

40 Eliminación de Productos de la Degradación del Ligando que Contiene Fósforo

45 Cuando un catalizador de hidrocianuración comprende un ligando que contiene fósforo, el ligando puede degradarse como resultado de una reacción de hidrólisis u oxidación. Tales reacciones de hidrólisis u oxidación producen impurezas no deseadas. Los productos de la hidrólisis y oxidación de ligandos que contienen fósforo se tratan en la Patente de Estado Unidos N° 3.773.809.

Los productos de la degradación de ligandos que contienen fósforo se eliminan de las corrientes de reacción corriente arriba de una zona de reacción usada para reaccionar 3PN con HCN.

50 Los productos de la degradación de ligandos que contienen fósforo se separan 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**. Los productos de la degradación de ligandos que contienen fósforo que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez ser eliminador por destilación. En la Figura 2, los productos de la degradación de ligandos que contienen fósforo se eliminan de los dinitrilos en la columna K₃ por la corriente **650**.

55 Eliminación del Metilglutaronitrilo (MGN)

60 Cuando el 1,3-butadieno se reacciona con un cianuro de hidrógeno para producir 3-pentenitrilo, que es un compuesto de mononitrilo, también se pueden producir pequeñas cantidades de compuestos de dinitrilo, incluyendo adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN. La acumulación del metilglutaronitrilo puede causar problemas asociados con la purificación y reciclaje del catalizador, estabilidad del catalizador/ligando y sensibilidad térmica del catalizador en rehervidores de columnas de destilación.

La acumulación de metilglutaronitrilo (MGN) se minimiza por una manera particular de eliminar el MGN producido en una reacción de 1,2-butadieno con cianuro de hidrógeno.

65

El MGN se separa de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, la separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. El MGN que entra en la corriente de refinado puede, a su vez, ser eliminado por destilación. En la Figura 2, el MGN se elimina del adiponitrilo en la columna K₄ por la corriente **420**.

5 Evitar que el Acido de Lewis Entre en la Primera Zona de Reacción (Z₁)

Los pentenonitrilos, como el 3-pentenonitrilo y el 2-metil-3-butenonitrilo, se producen en la reacción del 1,3-butenonitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador. Sin embargo, en esta reacción, los dinitrilos como el adiponitrilo y el metilglutaronitrilo también son producidos como subproductos. Si los promotores de ácidos de Lewis están presentes durante esta reacción del BD con el HCN la producción de dinitrilos, incluyendo el metilglutaronitrilo, aumenta. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado durante el curso de la reacción del 1,3-butadieno con el HCN, el reactante de 1,3-butadieno valioso, que podría ser por lo demás convertido a adiponitrilo deseado, se pierde efectivamente.

El 3-pentenonitrilo y el 2-metil-3-butenonitrilo pueden separarse del catalizador y recuperarse por destilación. El catalizador separado puede reciclarse. Sin embargo, los dinitrilos son más difíciles de separar del catalizador y tienden a acumularse en la corriente de reciclaje del catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para la hidrocianuración del 1,3-butadieno puede reducir el volumen del reactor efectivo, afectando de esta manera negativamente a la eficiencia de la reacción. También, la acumulación de dinitrilos en composiciones de catalizadores concentradas, como las presentes en ciertos fondos de columna de destilación, puede causar que el catalizador se descomponga o se precipite.

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

30 Hidrocianuración de 1,3-Butadieno en la Primera Zona de Reacción Z₁

Como se muestra en la Fig. 1, el 1,3-butadieno (BD) que contiene materia prima puede introducirse en la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo por la línea **100**, se puede introducir una alimentación de cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo, por la línea **120**, y se puede introducir un primer catalizador en la primera zona de reacción (Z₁), por ejemplo por la línea **140**.

35 La Materia Prima del 1,3-Butadieno

La materia prima del 1,3-butadieno puede comprender al menos un 98% en peso de 1,3-butadieno en base al peso total de la materia prima, preferiblemente al menos el 99% en peso, y más preferiblemente al menos el 99,5% en peso. En una realización, la materia prima comprende del 99,5 al 99,9 % en peso de 1,3-butadieno en base al peso total de la materia prima. El equilibrio de la materia prima puede comprender niveles residuales de impurezas no deseables, como butano, butenos, 1,2-butadieno y acetilenos como propino. La materia prima puede también comprender terc-butilcatecol (TBC), por ejemplo, 4-terc-butilcatecol. Al menos el 95% del TBC puede estar presente en la forma de 4-terc-butilcatecol. Una porción del TBC presente en la materia prima puede ser opcionalmente eliminado antes de cargar el 1,3-butadieno al primer paso de reacción. La alimentación que contiene BD puede comprender menos de un total de 100 ppm de acetilenos.

La alimentación de HCN

La alimentación de HC≡N a la primera zona de reacción (Z₁) y la tercera zona de reacción (Z₃) puede ser un producto de un proceso de Andrussov que se seca a menos de alrededor de 250 ppm de agua, por ejemplo menos de 125 ppm de agua, por ejemplo menos de 80 ppm de agua, por destilación antes de introducirlo en las zonas de reacción de hidrocianuración de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá habitualmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede no ser deseable proporcionar completamente HCN anhidro. Por consiguiente, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo al menos 25 ppm, por ejemplo al menos 50 ppm de agua.

El cianuro de hidrógeno (HC≡N) está preferiblemente sustancialmente libre de monóxido de carbono, oxígeno o amoniaco. Este HC≡N puede ser introducido a la primera zona de reacción (Z₁) y la tercera zona de reacción (Z₃) como un vapor, líquido o mezclas de los mismos; ver por ejemplo Publicación de Patente Europea N° 1344770. Como una alternativa, se puede usar una cianohidrina como la fuente de HC≡N; ver por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

65 Equipamiento en la Primera Zona de Reacción (Z₁)

La alimentación de $\text{HC}\equiv\text{N}$, la alimentación que contiene BD y la composición del catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipamiento adecuado conocido por el experto en la técnica. Se pueden usar una o más piezas de equipamiento convencional para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores con tanque agitado continuos, reactores de columna de burbujas tipo bucle, reactores de circulación de gases, reactores de columna de burbujas, reactores tubulares o combinaciones de los mismos, opcionalmente con un aparato para eliminar al menos una porción del calor de la reacción.

Condiciones de Reacción en la Primera Zona de Reacción (Z_1)

Un ambiente no oxidante y anhidro retarda la desactivación oxidante del catalizador. Por consiguiente, se usa normalmente una atmósfera seca inerte, por ejemplo nitrógeno, aunque se puede usar aire a expensas de la pérdida de una porción del catalizador a través de la oxidación e hidrólisis.

La hidrocianuración del 1,3-butadieno (BD) se realiza preferiblemente usando BD sustancialmente libre de oxígeno, acetilenos y agua. El BD puede introducirse en la zona de reacción de hidrocianuración como un vapor un líquido o mezclas de los mismos; ver por ejemplo la Publicación de Patente Europea N° 1344770. El BP puede ser al menos parcialmente vaciado de terc-butilcatecol antes de entrar en contacto con el catalizador.

La temperatura de reacción de la hidrocianuración de BD se mantiene típicamente dentro del intervalo de alrededor de -25°C a alrededor de 200°C , por ejemplo, dentro del intervalo de alrededor de 0°C a alrededor de 150°C . Generalmente, la presión de la reacción debería ser suficiente para mantener el BD y el $\text{HC}=\text{N}$ en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla de reacción líquida, con dicha presión al menos, en parte, siendo una función de la cantidad de BD sin reaccionar presente en la mezcla de la reacción. Aunque el proceso divulgado no está limitado por un límite superior de presión para este paso de la reacción, para propósitos prácticos la presión puede variar generalmente de alrededor de 15 psi a alrededor de 300 psi (de alrededor de 1,03 bar a alrededor de 20,7 bar).

La proporción molar de alimentación general de BD a $\text{HC}=\text{N}$ puede estar en el intervalo de alrededor de 1:1 a alrededor de 100:1, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 1:1 a alrededor de 2:1. El exceso de BD dentro de la zona de reacción puede disminuir la formación de dinitrilos durante la reacción de hidrocianuración de BD.

La proporción molar de alimentación de $\text{HC}=\text{N}$ a catalizador en la reacción del $\text{HC}\equiv\text{N}$ con el BD puede estar en el intervalo de alrededor de 5:1 a alrededor de 100.000:1, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 100:1 a alrededor de 5.000:1.

En una realización donde el primer catalizador comprende un ligando monodentado, la proporción molar del ligando monodentado con el níquel en el catalizador para la reacción de el $\text{HC}\equiv\text{N}$ con el BD puede ser de alrededor de 4:1 a alrededor de 50:1, por ejemplo, de alrededor de 4:1 a alrededor de 30:1, por ejemplo de alrededor de 4:1 a alrededor de 15:1.

El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianuración de BD se determina típicamente por el deseo de obtener un cierto grado de conversión de BD, $\text{HC}=\text{N}$ o una combinación de los mismos. La zona de reacción de hidrocianuración de BD puede comprender uno o más reactores físicos. Por ejemplo, la zona de hidrocianuración de BD puede incluir uno o más reactores de flujo de tapón en combinación con uno o más reactores de tanque agitado continuos, el "tiempo de residencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen del reactor para el paso de reacción. Además, del tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción también afectará a la conversión de reactantes a productos. Generalmente, los tiempos de residencia estarán en el intervalo de alrededor de 0,1 hora a alrededor de 15 horas, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 1 hora a alrededor de 10 horas. La conversión del $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede ser, por ejemplo mayor del 99%. Generalmente, la conversión de BD en la zona de reacción de hidrocianuración de BD puede ser menor del 99%, por ejemplo, entre el 80 y el 95% en total, por ejemplo el 90% en total. Se puede usar la adición de HCN por etapas dentro de la zona de reacción de hidrocianuración.

Destilación del Efluente del Reactor de la Primera Zona de Reacción (Z_1)

La mezcla de los productos de la reacción de la zona de reacción de hidrocianuración de BD, incluyendo BD, 3PN, 2M3BN y catalizador, se puede destilar en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida con BD, corriente enriquecida con pentenonitrilo que incluyen 3PN y 2M3BN, y corriente enriquecida con catalizador que incluye el catalizador. Las corrientes enriquecida con BD y enriquecida con catalizador pueden reciclarse a la zona de reacción de hidrocianuración de BD. La corriente enriquecida con pentenonitrilo puede ser destilada adicionalmente para obtener una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente vaciada de 2M3BN que incluye 3PN.

La corriente enriquecida con 2M3BN del proceso de hidrocianuración de BD puede ser una alimentación de 2M3BN al proceso de isomerización de 2M3BN. En las Figuras 1 y 4, la corriente enriquecida con 2M3BN se

representa por la corriente **200**. La corriente vaciada de 2M3BN que incluye 3PN se puede usar como una alimentación de 3PN a la tercera zona de reacción (Z_3). Una corriente vaciada de 2M3BN que incluye 3PN se representa en la Fig. 4 como la corriente **838**.

5 Como se ha señalado con anterioridad, la reacción del 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador en una primera zona de reacción (Z_1) produce un primer efluente de la reacción (corriente **122**) que comprende 1,3-butadieno, 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y primer catalizador. Estos componentes del efluente de la reacción pueden separarse, al menos parcialmente, por uno o más pasos de destilación, representados esquemáticamente por la sección de separación **125** en la Fig. 1. Un ejemplo de la
10 sección de separación **125** se muestra con mayor detalle en la Fig. 4. En particular, estos pasos de destilación pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

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

Estas corrientes se enriquecen con un componente particular ya que tienen mayores concentraciones de estos componentes que el efluente de la primera zona de reacción (Z_1) en la línea **122**. Por ejemplo, la primera corriente enriquecida con catalizador **140** tiene una concentración mayor de catalizador que la corriente de efluente en la línea **122**. La primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butenonitrilo **200** y la primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo **838** puede contener cada una menos de un total de 500 partes por millón por peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo menos de 350 partes por millón por peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo menos de 200 partes por millón por peso de ligando que contiene fósforo. Se hay presente una cantidad excesiva de dinitrilos en el efluente de la primera zona de reacción (Z_1), el catalizador puede degradarse térmicamente, causando que el complejo níquel/ligando se disocie en los fondos de columna del aparato de destilación usado para obtener la primera corriente enriquecida con catalizador **140**.
25
30

Se puede conseguir al menos una separación parcial de una mezcla de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo de al menos un ligando que contiene fósforo por un proceso de destilación. Por ejemplo, esta separación se puede facilitar por un aparato de destilación que comprende una entrada de alimentación, una salida de extracción superior y una salida de extracción inferior. Una corriente de ligando que contiene fósforo, como la corriente **813** que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador que incluye ligando que contiene fósforo, se puede hacer fluir en una etapa de alimentación del primer aparato de destilación a través de la entrada de alimentación. El aparato de destilación puede incluir una sección de desnudación, una sección de rectificado o ambas. Puede haber al menos una etapa de separación entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con pentenitrilo que comprende 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo puede extraerse de la salida de extracción superior. Esta corriente está vaciada del al menos un ligando que contiene fósforo, en relación al corriente de ligando que contiene fósforo introducida en la columna de destilación. Una corriente vaciada de pentenitrilo puede extraerse de la salida de extracción inferior. Esta corriente vaciada de pentenitrilo está enriquecida con el ligando que contiene fósforo, en relación a la corriente de ligando que contiene fósforo introducida en la columna de destilación. El primer aparato de destilación puede ser operado de tal manera que la corriente vaciada de pentenitrilo comprenda al menos un 5% por peso de pentenitrilo incluyendo la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo.
35
40
45

La corriente enriquecida con pentenitrilo que comprende 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo puede destilarse en un segundo aparato de destilación para obtener una corriente enriquecida con 2-metil-3-butenonitrilo como un producto de la parte superior y una corriente vaciada de 2-metil-3-butenonitrilo (es decir una corriente enriquecida con 3-pentenitrilo) como un producto del fondo.
50

La primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo puede separarse del 3-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, donde el 2-metil-3-butenonitrilo se recupera como un producto de la parte superior y el 3-pentenitrilo se recupera como un producto del fondo. Por ejemplo, se pueden combinar y destilar dos o más corrientes enriquecidas con 3-pentenitrilo en una columna de destilación individual o compartida o estas corrientes se pueden destilar en columnas de destilación separadas. El 2-metil-3-butenonitrilo recuperado de dicha destilación puede pasarse como alimentación a la segunda zona de reacción (Z_2), y el 3-pentenitrilo recuperado de dicha destilación puede pasarse como alimentación a la tercera zona de reacción (Z_3).
55
60

Destilación del Efluente de Z_1 para Optimizar la Eliminación de los Hervidores Intermedios

65 La eliminación de los hervidores intermedios, como el MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles del

sistema de reacción puede facilitarse destilando la corriente del producto de la reacción de la primera zona de reacción (Z_1) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar el 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno no reaccionados de la corriente del producto de la reacción de la primera zona de reacción (Z_1) la corriente, que comprende pentenonitrilos, níquel de valencia cero y primer ligando que contiene fósforo, puede introducirse en una columna de destilación que tiene una entrada de alimentación, una salida de extracción superior y una salida de extracción inferior. La columna de destilación puede tener una sección de denudación, una sección de rectificado o ambas. Una sección de rectificado que comprende al menos una etapa de separación se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. Se extrae una corriente enriquecida con pentenonitrilo de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con catalizador se extrae de la salida de extracción inferior. La columna de destilación se opera de una manera tal que la corriente enriquecida con catalizador comprende al menos un 5% por ciento en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De esta manera, los hervidores intermedios tienden a pasar a la corriente enriquecida con catalizador. Estos compuestos pueden ser después eliminados al menos en parte del sistema de reacción por el proceso de extracción en el refinado y del refinado por el proceso de tratamiento de refinado descrito anteriormente.

En una modificación de este proceso para destilar la corriente del producto de la reacción de la primera zona de reacción (Z_1) vaciada de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, la columna de destilación está además provista con una salida de extracción lateral. Se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior una sección de rectificado que comprende al menos dos etapas de separación. Se extrae una corriente enriquecida con pentenonitrilo de la salida de extracción superior. Se extrae una corriente enriquecida con catalizador de la entrada inferior. La columna de destilación está además provista con un aparato de recolección de líquido, como una bandeja de chimenea, en la sección de rectificado. El líquido en el aparato de recolección de líquido de la sección de rectificado se recolecta en una localización entre la etapa de alimentación y la salida de extracción superior. Al menos una porción del líquido recolectado se extrae para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de destilación puede operarse de tal manera que la corriente enriquecida con catalizador comprenda al menos un 5% por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación puede también operarse de una manera tal que los dinitrilo y los hervidores intermedios, como el MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, tiendan a pasar fuera de la columna a través de la salida de extracción lateral. La corriente de la extracción lateral puede pasarse o directa o indirectamente a un sistema de extracción. En otra realización, la corriente de la extracción lateral se pasa a una columna de destilación para eliminar selectivamente fenoles, cresoles y compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$. De esta manera, al menos una porción de los $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresol se separan del catalizador reciclado.

Reciclaje y Purificación del Primer Catalizador

La primera corriente enriquecida con catalizador pasa de la sección de separación **125** a través de la línea **140**. Una porción de esta corriente enriquecida con catalizador en la línea **140** se extrae formando una primera corriente de purga de catalizador, que pasa a través de la línea **126**. Esta corriente de purga comprende el primer catalizador, producto de la degradación del catalizador y subproducto de la reacción. Al menos una porción del primer catalizador de la primera purga del catalizador en la línea **126** se introduce a una primera zona de regeneración del catalizador que comprende extracción líquido-líquido para al menos separar parcialmente el producto de la degradación del catalizador y subproducto de la reacción del primer catalizador.

[0165] Al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90%, por ejemplo del 93 al 96%, al menos el 99%, al menos el 99,9%, y sustancialmente todo el primer catalizador en la corriente **140** se recicla. Una porción de la corriente de reciclaje del primer catalizador **140** se extrae en la corriente de purga **126** para la purificación y recuperación. En realizaciones del proceso divulgado, la cantidad mínima de catalizador circulante que se extrae, purifica, recupera y opcionalmente se trata para aumentar su contenido de níquel se selecciona del 2, 5, 10, 15 y 20% por peso del catalizador circulante. En otras realizaciones se puede extraer, purificar, recuperar y opcionalmente tratar menos del 100, 75, 50 y 25% por peso del catalizador circulante para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado es después retornado a o la primera zona de reacción (Z_1) o la segunda (Z_2).

Los pasos de purificación como se aplican al primer y el tercer catalizadores están segregados para evitar (al menos reduciendo a los niveles mínimos como se ha descrito anteriormente) el co-mezclado 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 zona de reacción (Z_3).

El proceso realizado en una zona de regeneración del catalizador puede comprender los pasos de:

- 1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de solvente de extracción que comprende solvente de extracción en una zona de extracción;
- 2) poner en contacto la purga del catalizador con el solvente de extracción de la corriente del solvente de extracción y dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener dentro de la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;

3) extraer de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende solvente de extracción y catalizador;

5 4) extraer de la fase de refinado una corriente de refinado que comprende dinitrilo, producto de la degradación del catalizador y subproducto de la reacción;

10 5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida con solvente de extracción y una corriente vaciada de solvente de extracción (es decir una corriente enriquecida con catalizador) que comprende catalizador separado; y

15 6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en uno o más pasos para purgar los productos de la degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo vaciada de dichos productos de la degradación del catalizador. Los productos de la degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición más altos o más bajos que el adiponitrilo, y este paso de destilación opcional puede configurarse en consecuencia por alguien experto en la técnica dados los datos de equilibrio vapor-líquido para los componentes a ser destilados.

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

25 La purificación o regeneración del catalizador resulta en la eliminación de los subproductos de la reacción. Ejemplos de dichos subproductos de la reacción incluyen un compuesto de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilgutaronitrilo y etilsuccinonitrilo.

30 La Primera Zona de Extracción

Una primera zona de extracción se muestra en la Fig. 1. Una corriente de purga de catalizador **126** se introduce en la zona extracción líquido/líquido **150**. Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. Un solvente no polar, que es inmiscible con el solvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**. El solvente polar introducido en la zona de extracción **150** a través de la línea **500** comprende adiponitrilo. La corriente de purga del catalizador **126** comprende subproductos de la reacción y subproductos de la 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende solvente polar y, por ejemplo, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **134** a la columna de destilación **155**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **510** a la sección de separación **1000**.

45 Le solvente de extracción proporcionado a la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburos seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos no sustituidos y cicloalifáticos sustituido con alquilo. Dichos solventes de extracción pueden hervir 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. El MGN y el ESN pueden ser al menos parcialmente eliminados de la corriente de dinitrilo antes del reciclaje a la zona de extracción líquido/líquido.

50 La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Se puede cargar una corriente de purga del catalizador y, opcionalmente una corriente de extracción lateral que comprende hervidores intermedios en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral puede generarse durante la destilación de pentenonitrilos que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida con pentenonitrilo como una extracción superior y una corriente enriquecida con catalizador como una extracción inferior. Tanto la corriente de purga del catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y hervidores intermedios, como compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$, fenol y cresoles. Las fases de extracto y refinado pueden fluir de una manera contracorriente dentro de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende hervidores intermedios puede cargarse en una zona de extracción de etapas múltiples y en una etapa de extracción más cercana que la primera etapa a la etapa de extracción donde se extrae la fase de refinado. El solvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida con catalizador puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde la fase de extracto se extrae de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapas, una porción de la corriente enriquecida con catalizador puede cargarse también en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde la fase de refinado se extrae de la zona de extracción para

obtener la corriente de refinado.

Una corriente que comprende que compone catalizador de preparación de un reactor del catalizador de preparación también puede introducirse en el bucle del 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, el ligando de fosfito de preparación del catalizador puede introducirse cerca de la etapa donde se carga la corriente de purga del catalizador.

En la zona de extracción, en donde se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la proporción molar de moles totales de compuestos de mononitrilo divididos por los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para alcanzar esta fase de separación. Por ejemplo, esta proporción 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 y 0,5. Los mononitros en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valeronitrilo. Los dinitros en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. Para alcanzar la extracción apropiada del catalizador en la fase de solvente de extracción, el flujo de la corriente enriquecida con catalizador a la zona de extracción y el flujo de la fase de solvente de extracción de la zona de extracción debe ser controlado. También se debe controlar el flujo de la corriente enriquecida con catalizador a la zona de extracción y el flujo del solvente de extracción a la zona de extracción. Por ejemplo, la proporción del flujo de masa del solvente 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 menor de alrededor de 2, por ejemplo menos de 1,5 por ejemplo menos de 1,2. Además, se deben controlar el flujo de la corriente de refinado extraída de la zona de extracción y el flujo de la corriente de catalizador a la zona de extracción. Por ejemplo, la proporción del flujo de masa de la corriente de refinado extraída de la zona de extracción dividido por el flujo de masa de la corriente vaciada de pentenonitrilo que entra en la zona de extracción para el contacto puede ser mayor de alrededor de 0,9. La Patente U.S. N° 3.773.809 de Walter enseña un ejemplo de un proceso de extracción líquido/líquido adecuado.

La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de las fases y la extracción del 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 mononitros en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida con catalizador combinada) y la corriente de dinitrilo puede estar entre el 2-20%, por ejemplo 5-15%, por peso de mononitros totales, por ejemplo, donde 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.

Reciclaje del Solvente de Extracción

El solvente no polar puede ser recuperado por destilación y reciclado a la zona de extracción para purificar (es decir regenerar) el catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el solvente no polar puede ser recuperado por destilación en la columna de destilación 155 y retornado a la zona de extracción 150, por la línea 130. La zona de extracción 150 la línea 134, la columna de destilación 155 y la línea 130, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente 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, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente polar en la zona de extracción 150.

La corriente de extracto puede destilarse en al menos una columna de destilación a de 1 psi a 22 psi (0,07 bar a 1,5 bar) de presión y con una temperatura base de menos de alrededor de 160° C, por ejemplo, menos de alrededor de 150° C, por ejemplo, menos de alrededor de 140° C. La temperatura base se elige en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición del catalizador.

Destilación del Refinado de la Primera Zona de Reacción (Z₁)

La corriente de refinado de la zona de extracción puede destilarse en una o más columnas de destilación para separar dinitros de otros componentes de la corriente de refinado, como solvente de extracción, pentenonitros, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. Los dinitros separados de los otros componentes de la corriente de refinado pueden ser después reciclados a la zona de extracción.

La destilación de la fase de refinado se muestra en la Fig. 2, como se describe anteriormente.

Aunque una mayoría del solvente de extracción se separa en la fase de solvente en la zona de extracción, algo del solvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de refinado, por lo tanto, comprende algo de solvente de extracción. La corriente de refinado puede además comprender uno o más de al menos un pentenonitrilo (típicamente una mezcla de pentenonitros), terc-butilcatecol, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol, cresoles y dinitros que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En un primer paso de destilación

de la corriente de refinado, el solvente de extracción que tiene un punto de ebullición más bajo que el pentenonitrilo puede separarse de otros constituyentes de ebullición más alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de solvente de extracción. Tales solventes de extracción pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo 30 a 135° C, por ejemplo, 60 a 100° C. Un ejemplo de dicho solvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición(BP) de 81° C.

En un segundo paso de destilación de la corriente de refinados, se puede eliminar el pentenonitrilo de otros componentes de ebullición alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo. Esta corriente de refinado vaciada de 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 del 1%, por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2 pentenonitrilo. Los ejemplos de pentenonitrilos que pueden ser eliminados como una corriente elevada en este segundo paso de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de desde 120° C a 150° C. La columna se puede operar bajo condiciones suficientes para mantener una mayoría de los hervidores intermedios, como C₉ mononitrilos, en la corriente vaciada de pentenonitrilo. Estas condiciones pueden implicar operar la columna de tal manera que al menos algún pentenonitrilo esté incluido en la corriente vaciada de pentenonitrilo.

La corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo obtenida en el segundo paso de destilación mencionado anteriormente puede introducirse en al menos un tercer paso de destilación. En este tercer paso de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente inferior de los dinitrilos y los compuestos, como el terc-butilcatecol, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos del fondo pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo al menos 300° C. Por el contrario, la mayoría de dinitrilos en la corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo del segundo paso de destilación mencionado anteriormente tenderá a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260° C a 300° C.

El tercer paso de destilación de la corriente de refinado puede tener lugar en una o más columnas de destilación. En un ejemplo de usar una única columna de destilación para este tercer paso de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, menos de 250° C se extraen como una corriente elevada, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, de 260° C a 300° C se extraen como una extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, más de 300° C se extraen como una corriente inferior. En este ejemplo de un tercer paso de destilación, la corriente elevada puede comprender compuestos como, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, como terc-butilcatecol y dinitrilos, y las corrientes inferiores pueden comprender compuestos, como productos de la degradación del catalizador, incluyendo por ejemplo, (Ni(CN)₂ y un organofosfato formado por la oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, el tris(tolil)fosfato es un subproducto de la oxidación del tris(tolil)fosfito.

Esta separación puede también tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se usan dos columnas de destilación para el tercer paso de destilación, se puede operar una primera columna de destilación para producir una corriente inferior que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición de más de 300° C y una corriente elevada que comprende dinitrilos y, por ejemplo, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles. Esta corriente elevada puede después pasarse a una segunda columna de destilación para producir dinitrilos como una corriente inferior y una corriente elevada que comprende compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles.

Cuando la corriente de dinitrilo del tercer paso de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente puede ser destilada adicionalmente para eliminar el MGN de esta corriente para producir de esta manera una corriente enriquecida con adiponitrilo para reciclar 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 elevado del tercer paso de destilación anteriormente mencionado para tratar la corriente de refinado puede también ajustarse de tal manera que el MGN se elimina junto con los compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles, como una parte superior de la columna de destilación individual con una extracción lateral o como una parte superior de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. Eliminar el MGN del adiponitrilo evita el crecimiento no deseado del MGN. La eliminación del MGN también facilita la eliminación de compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles de la corriente de reciclaje del catalizador y el sistema de reacción completo. Eliminar el MGN facilita además la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264° C. Al menos una porción de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de dinitrilo puede ser eliminado con el MGN. La corriente que contiene MGN recuperada de la columna de destilación puede ser purificada adicionalmente eliminando impurezas como fenoles, cresoles y TBC. El MGN purificado puede venderse comercialmente. EL MGN es útil como un solvente/intermediario en la industria de fibras.

Aunque los pasos de destilación particulares se describen anteriormente para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, que es, a su vez, reciclada a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otros pasos de destilación. Está dentro de la experiencia en la técnica el diseñar y operar dichos pasos. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden disponerse, refinarse adicionalmente, usarse en un proceso de reacción diferente o reciclarse a un punto apropiado en el sistema de reacción general.

Las partes inferiores que comprenden productos de la degradación del catalizador del tercer paso de destilación anteriormente mencionado pueden pasarse a un evaporador de película barrida (WFE) para recuperar adiponitrilo en tales partes inferiores. También se puede usar un evaporador de película barrida para recuperar adiponitrilo de los productos de la degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo **3000**. Los productos de la degradación del catalizador de la sección de separación **1000** y la sección de separación **2000** pueden introducirse a un evaporador de película barrida en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para recuperar adiponitrilo en todos los productos de la degradación del catalizador concentrados, separados de los dinitrilos en estas secciones.

Introducción de Catalizador Reciclado en la Primera Zona de Reacción (Z₁)

Después de que el catalizador ha pasado a través de un aparato de destilación para destilar el solvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir regenerado) puede reciclarse a la primera zona de reacción. Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una porción del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) puede reciclarse a la primera zona de reacción. Este catalizador parcialmente purificado puede llevarse de la columna de destilación **155** a través de las líneas **156** y **146** para su introducción en la línea de reciclaje del catalizador **140** para reciclarlo en la primera zona de reacción (Z₁). Opcionalmente, se puede llevar una corriente lateral de la línea **246** a la línea **200** ó **240**, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación del catalizador a la segunda zona de reacción (Z₂). Cualquier corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que es introducida posteriormente a la segunda zona de reacción (Z₂) puede proporcionarse con Ni de valencia cero adicional, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **245** puede ser introducida opcionalmente directamente en la línea **246** o la línea **248** en lugar de la línea **240**.

La composición de los fondos de columna de la columna **155** en la línea **156** puede comprender, por ejemplo, un 1-2% en peso de Ni de valencia cero, un 70-90% de ligando que contiene fósforo, menos de un 5% en peso del solvente no polar, como un ciclohexano, usado en la zona de extracción **150**, menos del 10% en peso de pentenonitrilos y menos del 10% en peso de dinitrilos.

Isomerización de 2-Metil-3-Butenonitrilo en la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

Como se muestra en la Fig. 1, el 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) que contiene materia primar puede introducirse a la segunda zona de reacción (Z₂), por ejemplo por la línea **222** y se puede introducir un segundo catalizador a la segunda zona de reacción (Z₂), por ejemplo por la línea **240**.

En una segunda zona de reacción (Z₂) al menos una porción de la primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butenonitrilo se reacciona en presencia de un segundo catalizador, que comprende un níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo. En la Fig. 1, esta primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butenonitrilo pasa de la sección de separación **125** a la segunda zona de reacción (Z₂) a través de la línea **200**. La Fig. 1 no muestra líneas para extraer la primera corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo mencionada anteriormente y la corriente enriquecida con 1,3-butadieno de la sección de separación **125**. La primera corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo puede, por ejemplo evitar la segunda zona de reacción (Z₂) y ser introducida directamente en la tercera zona de reacción (Z₃) o a una línea de alimentación, como la línea **300**, mostrada en la Fig. 1 para introducir alimentación en la tercera zona de reacción (Z₃). Como se ha mencionado anteriormente, la corriente enriquecida con 1,3-butadieno puede reciclarse de vuelta a la primera zona de reacción (Z₁).

La alimentación de 2-Metil-3-Butenonitrilo

El 2-metil-3-butenonitrilo introducido a la segunda zona de reacción (Z₂) se obtiene de los pasos de destilación descritos anteriormente en la presente. Esta alimentación puede comprender al menos un 30% en peso de 2M3BN. La alimentación puede comprender también menos de un 70% en peso de pentenonitrilos distintos de 2M3BN, y menos de 1% en peso del primer ligando que contiene fósforo, por ejemplo menos del 0,1% en peso.

Equipamiento en la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

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 equipamiento adecuado conocido por el experto en la técnica. Se pueden usar una o más piezas de equipamiento convencional para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo

reactores de tanque agitado continuos, reactores de columna de burbujas tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para eliminar al menos una porción del calor de la reacción.

5 Condiciones de Reacción en la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

La proporción molar de la alimentación de 2M3BN con el catalizador para el paso de reacción de isomerización es generalmente mayor de 1:1, habitualmente en el intervalo de desde alrededor de 5:1 a 20.000:1, por ejemplo desde alrededor de 100:1 a alrededor de 5.000:1.

Cuando se usa un ligando monodentado, la proporción molar del ligando monodentado con el níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de desde alrededor de 1:1 a alrededor de 50:1, por ejemplo desde alrededor de 1:1 a alrededor de 30:1. Cuando se usa un ligando bidentado, la proporción molar del ligando bidentado con el níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de desde 1:1 a 10⁹, por ejemplo de 1:1 a 5:1.

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

Para la isomerización de 2M3BN para producir 3PN, la temperatura de la reacción puede mantenerse dentro del intervalo de alrededor de 0° C a alrededor de 200° C, por ejemplo dentro del intervalo de alrededor de 50° C a alrededor de 165° C. De nuevo, aunque la invención no está limitada por un límite superior de la presión para este paso de reacción, para propósitos prácticos la presión varía generalmente de desde alrededor de 15 psi a alrededor de 300 psi (alrededor de 1,03 bar a alrededor de 20,7 bar).

Destilación del Efluente del Reactor de la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

La mezcla del producto de la reacción de la zona de reacción de la isomerización de 2M3BN puede incluir ciertos hervidores ligeros, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Al menos uno de los hervidores ligeros puede eliminarse en un primer paso de destilación. Después, una corriente vaciada de hervidores ligeros puede destilarse en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida con (Z)-2M2BN, una corriente vaciada de (Z)-2M2BN que incluye 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida con catalizador que incluye el catalizador. Al menos una porción de la corriente enriquecida con catalizador puede reciclarse a la reacción de isomerización de 2M3BN.

La corriente vaciada de (Z)-2M2BN puede ser destilada adicionalmente para obtener una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente vaciada de 2M3BN que incluye 3PN. La corriente enriquecida con 2M3BN del proceso de hidrocianuración de BD puede ser una alimentación de 2M3BN al proceso 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 Fig. 1, este efluente de la segunda zona de reacción (Z₂) pasa a través de la línea **222**. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, al menos parcialmente por uno o más pasos de destilación, representados esquemáticamente por la sección de separación **225** en la Fig. 1. Un ejemplo de la sección de separación **225** se muestra con mayor detalle en la Fig. 5. En particular, estos pasos de destilación pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

- 1) una segunda corriente enriquecida con 2-metil-3-butenitrilo **967**;
- 2) una segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo **300**; y
- 3) una segunda corriente enriquecida con catalizador **240**.

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

La segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo pueden separarse del 3-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, donde el 2-metil-3-butenitrilo se recupera como un producto de la parte superior y el 3-pentenitrilo se recupera como un producto de la parte inferior. Por ejemplo, la primera y segunda corrientes enriquecidas con 3-pentenitrilo pueden combinarse y destilarse en una columna de destilación individual o compartida o estas corrientes se pueden destilar en columnas de destilación separadas. El 2-metil-3-butenitrilo recuperado de dicha destilación puede pasarse como una alimentación a la segunda zona de reacción (Z₂), y el 3-

pentenenitrilo recuperado de dicha destilación puede pasarse como alimentación a la tercera zona de reacción (Z₃).

La segunda corriente enriquecida con 3-pentenenitrilo puede comprender además (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y la segunda corriente enriquecida con 3-pentenenitrilo puede destilarse para obtener una corriente enriquecida con (Z)-2-metil-3-butenonitrilo, que comprende 2-metil-3-butenonitrilo y (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, junto con otros hervidores bajos como se ha descrito anteriormente, como un producto de la parte superior, y una corriente vaciada de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo que comprende 3-pentenenitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo y, dependiendo de las condiciones de destilación, algo de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo como un producto de la parte inferior.

Anteriormente se describe 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 experiencia en la técnica el diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida destilando el efluente de la segunda zona de reacción (Z₂) se puede pasar a un aparato de destilación, como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z₁) para obtener una corriente enriquecida con 3PN y una corriente enriquecida con 2M3BN.

Al menos una porción de la segunda corriente enriquecida con 3-pentenenitrilo puede usarse para preparar una solución de catalizador. En particular, al menos una porción de la segunda corriente enriquecida con 3-pentenenitrilo se puede pasar a una zona de reacción del catalizador, donde el metal de níquel reacciona con el ligando que contiene fósforo para producir una solución del catalizador, que comprende catalizador y pentenenitrilos. Una porción de esta solución del catalizador puede pasarse a la segunda zona de reacción (Z₂). Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contienen fósforo, una porción del catalizador puede pasarse a la primera zona de reacción (Z₁).

Reciclaje y Purificación del Segundo Catalizador

La corriente enriquecida con segundo catalizador pasa de la sección de separación **225** a través de la línea **240**. Una porción de esta corriente enriquecida con catalizador en la línea **240** se extrae formando una corriente de purga del segundo catalizador, que pasa a través de la línea **226**. Esta corriente de purga comprende el segundo catalizador, producto de la degradación del catalizador y subproducto de la reacción. Al menos una porción del segundo catalizador de la corriente de purga del segundo catalizador en la línea **226** puede introducirse en una segunda zona de regeneración del catalizador que comprende extracción líquido-líquidos para al menos separar parcialmente el producto de la degradación del catalizador y el subproducto de la reacción de un primer catalizador separado. De acuerdo con una opción no mostrada en la Fig. 1, al menos una porción de la purga del segundo catalizador en la línea **226** puede introducirse en una zona de regeneración del primer catalizador. En dicha opción la zona de regeneración del segundo catalizador puede omitirse.

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 en la corriente **240** se recicla, y la cantidad restante en la corriente de purga **226** se extrae para purificación y recuperación. En una realización, puede extraerse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse del 20 al 60% por peso del catalizador circulante para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado es después retornado o a la primera (Z₁) o a la segunda (Z₂) zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una realización del proceso divulgado puede incluir cargar el segundo catalizador en la segunda zona de reacción (Z₂) y no reciclarlo.

El proceso realizado en una zona de regeneración del catalizador puede comprender los pasos de:

- 1) Introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de solvente de extracción que comprende solvente de extracción en una zona de extracción;
- 2) poner en contacto la purga del catalizador con el solvente de extracción de la corriente del solvente de extracción y el dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener dentro de la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado.
- 3) extraer de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende solvente de extracción y catalizador;
- 4) extraer de la fase de refinado una corriente de refinado que comprende dinitrilo, producto de la degradación del catalizador y subproducto de la reacción;
- 5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida con solvente de extracción y una corriente vaciada de solvente de extracción (es decir corriente enriquecida con catalizador) que comprende catalizador separado; y

6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en uno o más pasos para purgar los productos de la degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo vaciada de dichos productos de la degradación del catalizador. Los productos de la degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición más bajos o más altos que el adiponitrilo y este paso de destilación opcional puede configurarse en consecuencia por alguien experto en la técnica dado los datos de equilibrio vapor-líquido para los componentes a ser destilados.

La purificación o regeneración del catalizador resulta en la eliminación de los productos de la degradación del catalizador. Tales productos de la degradación del catalizador incluyen uno o más de, por ejemplo uno o más productos de la hidrólisis de ligando que contiene fósforo, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, uno o más productos de la oxidación de ligando que contiene fósforo, como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito, $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{N})_2$, productos de la hidrólisis del ligando y metal de níquel.

La purificación o regeneración del catalizador también resulta en la eliminación de subproductos de la reacción. Ejemplos de tales subproductos de la 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 etilsuccionitrilo.

La Segunda Zona de Extracción

En la Fig. 1 se muestra una segunda zona de extracción. Una corriente de purga del catalizador **226** se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. Un solvente polar, que es inmisible con el solvente polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. El solvente polar introducido en la zona de extracción **250** a través de la línea **700** comprende subproductos de la reacción y subproductos de la 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende solvente polar y, por ejemplo, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **234** a la columna de destilación **255**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **710** a la sección de separación **2000**.

El solvente de extracción proporcionado a la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos no sustituidos y cicloalifáticos alquil-sustituidos. Tales solventes de extracción pueden hervir en el intervalo de 30°C a 135°C , por ejemplo, 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. El MGN y el ESN pueden ser eliminados de la corriente de dinitrilo antes de reciclarlos a la zona de extracción líquido/líquido. Sin embargo, incluso cuando el MGN y el ESN se han eliminado, todavía puede haber presentes de MGN y ESN, ya que estos isómeros de adiponitrilo pueden no eliminarse completamente en el proceso de destilación usado para tratar la corriente de refinado.

La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende hervidores intermedios puede cargarse en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral puede generarse durante la destilación de pentenonitrilo que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida con pentenonitrilo como una extracción superior y una corriente enriquecida con catalizador como una corriente inferior. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y hervidores intermedios, como compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$, fenol y cresoles. Las fases de extracto y refinado pueden fluir de una manera contracorriente dentro de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende hervidores intermedios puede cargarse en una zona de extracción de etapas múltiples y en una zona de extracción más cercana que la primera etapa a la etapa de extracción donde se extrae la fase de refinado. El solvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida con catalizador puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. En una zona de extracción multietapas, una porción de la corriente enriquecida con catalizador también puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción donde se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

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

En la zona de extracción, en donde se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la proporción molar de los moles totales de compuestos de mononitrilo divididos por los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para alcanzar esta fase de separación. Por ejemplo, esta proporción puede estar entre 0 y 0,5, por ejemplo 0,005 a 0,5, por ejemplo 0,01 a 0,25, por ejemplo 0,05 a 0,20, por ejemplo 0,05 y 0,15, por ejemplo 0,1 y 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 etilcuccinonitrilo. Para alcanzar la extracción apropiada del catalizador en la fase de solvente de extracción se deben controlar el flujo de corriente enriquecida con catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de solvente de extracción de la zona de extracción. Las proporciones de los solventes de extracción y catalizador cargados a la zona de extracción son sustancialmente las mismas que las descritas 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 dada. 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 fases y la extracción del 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 con catalizador combinado y la corriente de dinitrilo) puede estar entre el 2-20% por peso de mononitrilos totales, por ejemplo cuando el componente de mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo y valeronitrilo.

Reciclaje del Solvente de Extracción

El solvente no polar se pueden recuperar por destilación y reciclar a la zona de extracción para purificar (es decir, regenerar) el catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el solvente no polar se puede recuperar en la columna de destilación **255** y retornar a la zona de extracción **250**, por la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el solvente 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**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el solvente polar en la zona de extracción **250**.

La corriente de extracto puede destilarse en la menos una columna de destilación a de 1 psi a 22psi (0,07 bar a 1,5 bar) de presión y con una temperatura base de menos de alrededor de 160° C, por ejemplo, menos de alrededor de 150° C, por ejemplo menos de alrededor de 140° C, por ejemplo menos de alrededor de 130° C o, por ejemplo, menos de alrededor de 120° C. La temperatura base se elige en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición del catalizador.

Destilación del Refinado de la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

La corriente de refinado de la zona de extracción puede destilarse en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, como el solvente de extracción, pentenonitrilos, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. Los dinitrilos separados de los otros componentes de la corriente de refinado pueden después reciclarse a la zona de extracción.

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

Aunque una mayoría del solvente de extracción se separa en la fase de solvente en la zona de extracción, algo del solvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de refinado, por lo tanto, comprende algo de solvente de extracción. La corriente de refinado puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (típicamente una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol, cresoles y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En un primer paso de destilación de la corriente de refinado, el solvente de extracción que tiene un punto de ebullición más bajo que los pentenonitrilos puede separarse de otros constituyentes de ebullición más alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de solvente de extracción. Tales solventes de extracción pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo, de 30 a 135° C, por ejemplo, de 60 a 100° C. Un ejemplo de dicho solvente de extracción es el ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (BP) de 81° C.

En un segundo paso de destilación de la corriente de refinado, el pentenonitrilo se puede eliminar de otros componentes de ebullición alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo. Esta corriente de refinado vaciada de 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 del 1%, por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como una corriente elevada en este segundo paso de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo. Dichos pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de desde 120° C a 150° C.

La corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo obtenida en el segundo paso de destilación anteriormente mencionado puede introducirse en al menos un tercer paso de destilación. En este tercer paso de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente inferior de los dinitrilos y compuestos, como terc-butilcatecol, compuestos de C₈H₁₃C≡N, fenol y cresoles, si están presentes.

Dichos productos del fondo pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300° C. Por el contrario, la mayoría de dinitrilos en la corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo del segundo paso de destilación anteriormente mencionado tenderán a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260° C a 300° C.

5 El tercer paso de destilación de la corriente de refinado puede tener lugar en una o más columnas de destilación. En un ejemplo del uso de una única columna de destilación para este tercer paso de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, menos de 250° C se extraen como una corriente elevada, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, de desde 260° C a 300° C se extraen como una extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, más de 300° C se extraen como una corriente de los fondos. En este ejemplo de un tercer paso de destilación, la corriente elevada puede comprender compuestos, como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de los fondos puede comprender compuestos, como productos de la degradación del catalizador, incluyendo por ejemplo $Ni(CN)_2$ y un organofosfato formado por la oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, el tris(toli)fosfato es un subproducto de la oxidación del tris(toli)fosfito.

20 Esta separación también puede tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se usan dos columnas de destilación para el tercer paso de destilación, una primera columna de destilación puede operarse para producir una corriente de los fondos que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición de más de 300° C y una corriente elevada que comprende dinitrilos y, por ejemplo compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Esta corriente elevada puede después pasarse a una segunda columna de destilación para producir dinitrilos como una corriente de los fondos y una corriente elevada que comprende hervidores inferiores, como compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles.

25 Cuando la corriente de dinitrilo del tercer paso de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente puede ser destilada adicionalmente para eliminar el MGN de esta corriente para producir de esta manera una corriente de adiponitrilo sustancialmente pura para reciclar a 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 elevado del tercer paso de destilación anteriormente mencionado para tratar la corriente de refinado también puede ajustarse de tal manera que el MGN se elimine junto con los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, como una parte elevada de la única columna de destilación con una extracción lateral o como una parte elevada en la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La eliminación del MGN del adiponitrilo evita el crecimiento no deseado del MGN. La eliminación del MGN también facilita la eliminación de los compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles de la corriente de reciclaje del catalizador y el sistema de reacción completo. Eliminar el MGN facilita además la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero del ADN y el MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264° C. Al menos una porción de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con el MGN.

40 Aunque los pasos de destilación particulares se describen anteriormente para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, que es, a su vez, reciclada a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otros pasos de destilación. Está dentro de la experiencia en la técnica el diseñar y operar dichos pasos. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado se pueden disponer de, refinar adicionalmente, usar en un proceso de reacción diferente o reciclar a un punto apropiado en el sistema de reacción general.

50 Los fondos que comprenden productos de la degradación del catalizador del tercer paso de destilación anteriormente mencionado pueden pasarse a un evaporador de película barrida (WFE) para recuperar adiponitrilo en tales fondos. Un evaporador de película barrida puede usarse también para recuperar adiponitrilo de los productos de la degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo 3000. Los productos de la degradación del catalizador de la sección de separación 1000 y la sección de separación 2000 pueden introducirse en un único evaporador de película barrida en la sección de recuperación de adiponitrilo 3000 para recuperar el adiponitrilo en todos los productos de la degradación del catalizador concentrados, separados de los dinitrilos en estas secciones.

Introducción del Catalizador Reciclado en la Segunda Zona de Reacción (Z₂)

60 Después de que el catalizador ha pasado a través de un aparato de destilación para destilar el solvente no polar del catalizador, el segundo catalizador purificado (es decir regenerado) puede reciclarse a la segunda zona de reacción. Cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una porción del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) puede reciclarse a la primera zona de reacción. Cuando el segundo y el tercer catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una porción del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) puede reciclarse a la tercera zona de reacción. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 1, los fondos de columna de la columna de destilación 255 incluyen catalizador

parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede llevarse de la columna de destilación **255** a través de la línea **248** para su introducción en la línea de reciclaje del catalizador **240** para reciclarlos en la segunda zona de reacción (Z_2). Opcionalmente, cuando el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, se puede llevar una corriente lateral de la línea **248** a la línea **247**, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación del catalizador a la primera zona de reacción (Z_1). Cualquier corriente parcialmente purificada del segundo catalizador, que se introduce posteriormente en la primera zona de reacción (Z_1), puede estar provista con Ni de valencia cero adicional, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo, por la línea **145**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **145** puede ser introducida opcionalmente directamente en la línea **140** en lugar de la línea **146**. En una realización donde la segunda zona de reacción (Z_2) y la tercera zona de reacción (Z_3) comparten catalizador, el catalizador de preparación para la segunda zona de reacción (Z_2) puede recuperarse de la corriente de reciclaje del catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3). Esta realización no se ilustra en las Figuras.

Hidrocianuración del 3-Pentenitrilo en la Tercera Zona de Reacción Z_3

Como se muestra en la Fig. 1, la materia prima que contiene 3-pentenitrilo (3PN) puede introducirse en la tercera zona de reacción (Z_3), por ejemplo por la línea **300**, una alimentación de cianuro de hidrógeno puede introducirse en la tercera zona de reacción (Z_3), por ejemplo por la línea **220** y un tercer catalizador puede introducirse en la tercera zona de reacción (Z_3), por ejemplo por la línea **340**. La alimentación del catalizador también comprende un promotor de ácidos de Lewis.

Una primera corriente de 3-pentenitrilo se obtiene de la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1). Una segunda corriente de 3-pentenitrilo se obtiene de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z_2). En la tercera zona de reacción (Z_3), al menos una porción de la primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo se reacciona con cianuro de hidrógeno en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo, y al menos un promotor. En la Fig. 1, la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo pasa de la sección de separación **225** a la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **300**. La Fig. 1 no muestra una línea para extraer la segunda corriente enriquecida con 2-metil-3-butenitrilo anteriormente mencionada y la segunda corriente enriquecida con 1,3-butadieno de la sección de separación **225**. La segunda corriente enriquecida con 2-metil-3-butenitrilo puede, por ejemplo, ser reciclada de vuelta en la segunda zona de reacción (Z_2).

La Materia Prima de 3-Pentenitrilo

La alimentación de 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z_3) se obtiene de los pasos de destilación descritos en la presente anteriormente. Esta alimentación puede comprender al menos un 95% en peso de 3PN. Esta alimentación puede también comprender menos de un 5% en peso de pentenitrilos distintos de 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 C_9 mononitrilos, por ejemplo menos de 2000 partes por millón (ppm) de C_9 mononitrilos, por ejemplo menos de 1000 partes por millón (ppm) de C_9 mononitrilos, por ejemplo menos de 600 partes por millón (ppm) de C_9 mononitrilos.

La Alimentación de HCN

La alimentación de $HC\equiv N$ a la primera zona de reacción (Z_1) y la tercera zona de reacción (Z_3) puede ser un producto del proceso de Andrussov que se seca a menos de alrededor de 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 hidrocianuración de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HVN contendrá habitualmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable, y se prefiere usar HCN anhidro. Por consiguiente, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo al menos 25 ppm, por ejemplo al menos 50 ppm, de agua.

El cianuro de hidrógeno ($HC\equiv N$) está preferiblemente sustancialmente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este $HC\equiv N$ puede ser introducido en la primera zona de reacción (Z_1) y la tercera zona de reacción (Z_3) como un vapor, líquido o mezclas de los mismos; ver por ejemplo, Publicación de Patente Europea N° 1344770. Como alternativa, se puede usar una cianhidrina como la fuente de $HC\equiv N$; ver por ejemplo, Patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

Equipamiento en la Tercera Zona de Reacción (Z_3)

La alimentación de $HC\equiv N$, la alimentación que contiene 3PN y la composición del catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipamiento adecuado conocido por el experto en la técnica. Se pueden usar una o más piezas de equipamiento convencional para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque agitado continuos, reactores de columna de burbujas tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos,

opcionalmente con aparatos para eliminar al menos una porción del calor de la reacción.

Condiciones de Reacción en la Tercera Zona de Reacción (Z₃)

5 La hidrocianuración del 3PN se puede realizar reaccionando HC≡N y 3PN como un vapor, líquido, o mezclas de los mismos. Como alternativa, se puede usar una cianhidrina como la fuente de HC≡N.

10 Los pasos para hacer 3-pentenitrilo y los pasos para reaccionar 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno no necesitan tener lugar en la misma localización 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 ser operada de forma separada e independientemente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción.

15 En la reacción de hidrocianuración del 3PN, se proporcionan promotores para potenciar la producción de dinitrilos. Como se conoce en la técnica, los promotores influyen tanto en la actividad del catalizador como en la selectividad para el ADN deseado. Los promotores empleados incluyen sales o metales que tienen números atómicos 13, 21-32, 39-50 y 57-80, por ejemplo zinc y compuestos de la fórmula BR'₃ donde R0 es un radical alquilo o arilo de hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo trifenilboro (C₆H₅)₃B. Los aniones de las sales de metal incluyen haluros, por ejemplo cloruro, sulfatos, fosfatos y carboxilatos alifáticos inferiores. Los promotores útiles son conocidos generalmente en la técnica como ácidos de Lewis. La proporción molar del promotor con níquel en el catalizador es suficiente para promover la hidrocianuración del 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 ácidos de Lewis es ZnCl₂.

25 En el proceso de hidrocianuración del 3PN, una corriente vaciada de 2M3BN del proceso de hidrocianuración de BD, una corriente vaciada de 2M3BN del proceso de isomerización de 2M3BN o una combinación de las mismas, es una corriente de alimentación útil. La temperatura de reacción de la hidrocianuración del 3PN puede mantenerse dentro del intervalo de alrededor de 0° C a alrededor de 150° C, por ejemplo, dentro del intervalo de alrededor de 25° C a alrededor de 80° C. Generalmente, la presión de la reacción debería ser suficiente para mantener el HC≡N en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla de reacción de líquidos. Dicha presión es al menos, en parte, una función de la cantidad de HC≡N no reaccionado presente en la mezcla de la reacción. Mientras que un límite superior para este paso de la reacción no está limitado a ninguna presión particular, para propósitos prácticos la presión varía generalmente de alrededor de 15 psi a alrededor de 300 psi (alrededor de 1,03 bar a alrededor de 20,7 bar).

35 La proporción molar de la alimentación general de 3PN con el HC≡N puede estar en el intervalo de 1:1 a 100:1, por ejemplo en el intervalo de 1:1 a alrededor de 5:1.

40 La proporción molar de HC≡N con el catalizador en la reacción de 3PN con HC≡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.

El ligando que contiene fósforo usado en la reacción del 3PN con el HC≡N es, preferiblemente, un ligando bidentado. La proporción molar del ligando bidentado con el níquel en el catalizador para el paso de hidrocianuración del 3PN puede ser de desde 1:1 a 10:1, por ejemplo de 1:1 a 5:1, por ejemplo de 1:1 a 3:1.

45 El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianuración del 3PN para este paso de reacción se determina típicamente por el deseo de obtener un cierto grado de conversión de pentenonitrilos, HC≡N, o una combinación de los mismos. Además del tiempo de residencia, la concentración del catalizador y la temperatura de la reacción también afectarán a la conversión de reactantes a productos. Generalmente, los tiempos de residencia estarán en el intervalo de alrededor de 0,1 hora a alrededor de 30 horas, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 50 1 hora a alrededor de 20 horas. La conversión del HC≡N puede ser mayor del 99%.

Procesamiento del Efluente de la Reacción de la Tercera Zona de Reacción (Z₃)

55 El efluente de la tercera zona de reacción (Z₃) comprende adiponitrilo, tercer catalizador, promotor de catalizador y producto de degradación del catalizador. En la Fig. 1, este efluente de la reacción de la tercera zona de reacción (Z₃) pasa a través de la línea **400** a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Una o más etapas de destilación (no ilustradas) pueden incluirse entre la tercera zona de reacción (Z₃) y la zona de extracción líquido/líquido **370** para eliminar los constituyentes de ebullición más baja incluyendo el 3-pentenitrilo sin reaccionar. El solvente de extracción se introduce en la 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 solvente de extracción y el tercer catalizador, y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de la degradación del catalizador y promotor. La fase de extracto pasa a través de la línea **334** a la columna de destilación **375**, donde el solvente de extracción se separa del catalizador. El solvente de extracción de la columna de destilación **375** pasa a través de la línea **330** y se recicla de vuelta en la zona de extracción **370**. Una corriente de catalizador se lleva de la columna de destilación **375** y se recicla de vuelta en la tercera zona de reacción (Z₃). La fase de refinado se lleva de

la zona de extracción **370** a través de la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. Una corriente de producto de adiponitrilo purificado se recupera por la línea **660**.

5 La mezcla del producto de la reacción de la zona de reacción de la hidrocianuración del 3PN, que incluye pentenonitrilos, como 3PN, 2PN y (E)-2M2BN, dinitrilos como ADN y MGN, catalizador, productos de la degradación del catalizador y promotor, se puede poner en contacto con un solvente de extracción de hidrocarburos no polar en una zona de extracción de acuerdo con un método descrito en las Patentes de Estados Unidos N° 3.773.809 y 6.936.171. Se extraen de la zona de reacción una corriente de extracto que incluye catalizador y solvente de extracción y una corriente de refinado que incluye solvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de la degradación del catalizador y promotor. La corriente de extracto se puede cargar en un aparato de destilación.

10 La corriente de extracto se destila para obtener una corriente enriquecida con el primer solvente de extracción y una corriente enriquecida con catalizador que incluye el catalizador recuperado. La corriente enriquecida con catalizador que incluye complejos de níquel del ligando que contiene fósforo puede reciclarse para poner en contacto 3PN y $\text{HC}\equiv\text{N}$ en presencia del promotor para producir ADN.

15 La corriente de refinado puede destilarse en una o más columnas de destilación para obtener una corriente enriquecida con segundo solvente de extracción, una corriente enriquecida con pentenonitrilo que incluye 3PN, una corriente enriquecida con dinitrilo, una corriente vaciada de dinitrilo que incluye productos de la degradación del catalizador y promotor, una corriente enriquecida con MGN y una corriente vaciada de MGN que incluye el ADN recuperado.

20 El solvente de extracción de las corrientes enriquecidas con primer y segundo solvente de extracción pueden reutilizarse en la zona de extracción. El pentenonitrilo de la corriente enriquecida con pentenonitrilo puede usarse como una fuente de solvente para preparar el primer, el segundo o el tercer catalizador. El 3PN puede también separarse de la corriente enriquecida con pentenonitrilo y puede poner contactar con el catalizador y el $\text{HC}\equiv\text{N}$ en presencia del promotor para producir ADN, siempre que el 3PN esté lo suficientemente libre de compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ o compuestos como el fenol o cresoles, que son capaces de reaccionar con el ligando que contiene fósforo usado en el catalizador para reaccionar 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$.

25 La corriente de extracto puede destilarse en al menos una columna de destilación a de 1 psi a 22 psi (0,07 bar a 1,5 bar) de presión y con una temperatura base de menos de alrededor de 150° C, por ejemplo menos de alrededor de 140° C, por ejemplo menos de alrededor de 130° C o, por ejemplo menos de alrededor de 120° C. La temperatura base se elige en parte para mantener la estabilidad térmica de la composición del catalizador.

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

35 Aunque la mayoría del solvente de extracción se separa en la fase de solvente en la zona de extracción, algo del solvente de extracción se extrae en la fase de refinado, que se administra a la columna de destilación K'_1 en la Fig. 3 a través de la línea **600**. La corriente de refinado, por lo tanto, comprende algo de solvente de extracción. La corriente de refinado **600** puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (típicamente una mezcla de pentenonitrilos), hervidores intermedios y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En un primer paso de destilación de la corriente de refinado, el solvente de extracción (en la Fig. 3 extraído a través de la corriente **625** que tiene un punto de ebullición más bajo que los pentenonitrilo puede separarse de otros constituyentes de ebullición más alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de solvente de extracción, que se extrae de la columna K'_1 a través de la línea **620**. El solvente de extracción extraído a través de la línea **625** puede tener un punto de ebullición de, por ejemplo, de 30 a 135° C, por ejemplo de 60° a 100° C. Un ejemplo de dicho solvente de extracción es el ciclohexano, que tienen un punto de ebullición (BP) de 81° C.

40 En un segundo paso de destilación de la corriente de refinado, el pentenonitrilo se puede eliminar de otros componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo. En la Fig. 3, esta corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo **630** se obtiene destilando una corriente vaciada de solvente de extracción **620** en la columna de destilación K'_2 . Esta corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo **630** puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01% por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos que pueden eliminarse como una corriente elevada **650** en este segundo paso de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo. Esta corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01%, por ejemplo un 0,07%, por ejemplo al menos un 0,1%, por ejemplo menos de un 1%, por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Dichos pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximada dentro del intervalo de desde 120° C a 150° C.

45 La corriente de refinado vaciada de pentenonitrilo **630** obtenida en el segundo paso de destilación anteriormente mencionado puede introducirse en al menos un tercer paso de destilación. En la Fig. 3, este tercer paso de destilación tiene lugar en la columna K'_3 . En este tercer paso de destilación, las composiciones que tienen

un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente de fondo **640** de los dinitrilos y cualquier cohervidor presente, como hervidores intermedios. Dichos productos del fondo en la corriente **640** pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo al menos 300° C. Por el contrario, la mayoría de dinitrilos en la corriente de refinado vaciada de pentenonitrilos **630** del segundo paso de destilación anteriormente mencionado tenderán a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260° C a 300° C. Estos dinitrilos y hervidores intermedios tienden a ser extraídos como una extracción elevada a través de la corriente **635**.

En la Fig. 3, la corriente **635** puede pasarse a la columna de destilación K₄ para producir adiponitrilo como la corriente de los fondos **660** y una corriente elevada **650** que comprende MGN y hervidores intermedios.

La corriente **640** que comprende productos de la degradación del catalizador de la columna K₃ puede pasarse a un evaporador de película barrida (WFE) para recuperar adiponitrilo en dichos fondos. Una o más corrientes que comprenden subproductos de la degradación del catalizador de la columna K₃ en la Fig. 2 pueden también, opcionalmente, pasarse a este evaporador de película barrida.

Aunque anteriormente se describen los pasos de destilación particulares para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, se entenderá que son posibles otros pasos de destilación. Está dentro de la experiencia en la técnica el diseñar y operar dichos pasos. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden disponerse, refinarse adicionalmente, usarse en un proceso de reacción diferente o reciclarse a un punto apropiado en el sistema de reacción general.

Rendimiento de y Pureza del Adiponitrilo (ADN)

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

Limitando la cantidad de C₉ mononitrilos que entran en la tercera zona de reacción (Z₃), se puede limitar la cantidad de dinitrilos de la fórmula C₈H₁₄(C≡N)₂, producidos en la tercera zona de reacción. Por ejemplo, el producto de la reacción de la tercera (Z₃) zona de reacción puede comprender sustancialmente un producto de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tenga menos de 5000 partes por millón (ppm); preferiblemente menos de 2000 partes por millón (ppm); más preferiblemente menos de 500 partes por millón (ppm) de dinitrilos (DDN de la fórmula química C₈H₁₄(C≡N)₂).

Zona de Regeneración del Catalizador Compartida Opcional

Las zonas descritas en la presente donde el catalizador se purifica parcialmente eliminando los productos de la degradación del catalizador y los subproductos de la reacción se refieren en la presente como zonas de purificación o zonas de regeneración. Cuando los ligandos que contienen fósforo del primer y segundo catalizadores son idénticos, se pueden combinar (co-mezclar) como una zona de regeneración del catalizador compartida que comprende extracción líquido-líquido. Esta opción comprende además introducir al menos una porción del primer catalizador de la purga del primer catalizador, introducir al menos una porción del segundo catalizador de la purga del segundo catalizador o introducir una combinación de los mismos a la zona de regeneración del catalizador compartida para al menos separar parcialmente el producto de la degradación del catalizador y el subproducto de la reacción de un catalizador separado.

Al menos una porción del catalizador separado de la zona de regeneración del catalizador compartida se puede poner en contacto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z₁) para producir el primer efluente de la reacción.

Al menos una porción del catalizador separado de la zona de regeneración del catalizador compartida puede ponerse en contacto con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda (Z₂) zona de reacción para producir el segundo efluente de la reacción.

El catalizador de la zona de regeneración del catalizador compartida puede ponerse en contacto con tanto 1,3-butadieno como cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z₁) y con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción (Z₂).

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

El Primer, Segundo y Tercer Catalizadores

Como se usa en la presente, el término "catalizador" incluye dentro de su significado una composición precursora del catalizador. Este significado indica que el níquel de valencia cero en algún punto se enlaza con al

menos un ligando que contiene fósforo. Además, tienen lugar reacciones adicionales durante la hidrocianuración, por ejemplo, la complicación de la composición del catalizador inicial a un compuesto etilénicamente no saturado. Como se usa en la presente, el término "catalizador" también incluye dentro de su significado catalizador reciclado, esto es, un catalizador que comprende un níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo que, habiendo sido usado en el proceso de la invención, se retorna o puede retornarse al proceso y usarse de nuevo o usarse repetidamente. Los solventes adecuados para los catalizadores incluyen solventes de extracción útiles en el proceso, por ejemplo, solventes polares como nitrilos, por ejemplo, pentenonitrilos como el 3-pentenonitrilo, y solventes no polares 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. Estos catalizadores pueden ser los mismos o diferentes. Opcionalmente, el primer, el segundo y el tercer catalizadores son todos diferentes. Opcionalmente, el primer y el segundo catalizadores son el mismo, y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, el segundo y el tercer catalizador son el mismo, y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, el primer y el segundo catalizadores comprenden el mismo o diferente ligando monodentado, y el tercer catalizador comprende un ligando bidentado. Opcionalmente, el primer catalizador comprende un ligando monodentado, y el segundo catalizador comprende un ligando bidentado. Opcionalmente, el primer catalizador comprende un ligando monodentado, y el segundo y el tercer catalizadores comprenden el mismo ligando bidentado o uno diferente.

El rendimiento químico del adiponitrilo puede aumentarse de la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno por encima del que se puede alcanzar cuando el primer catalizador, el segundo catalizador y el tercer catalizador son el mismo 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 reaccionar BD con HC=N puede comprender, por ejemplo Ni de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo monodentado. También, el tercer catalizador para reaccionar 3PN con HC=N puede segregarse de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción. Además, los pasos para purificar el primer y tercer catalizadores preferiblemente se segregan, al menos en la extensión de evitar que una mezcla del primer y tercer catalizador se introduzca en una zona de reacción.

El tercer catalizador puede segregarse de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción no reciclando el tercer catalizador de vuelta (ya sea directa o indirectamente) a la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción, o de hecho a cualquier localización corriente arriba de la segunda (Z_2) zona de reacción o corrientes de la misma.

Cuando el ligando del primer y segundo catalizador es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, el tercer catalizador puede segregarse de la primera y segunda zonas de reacción. Al segregar el tercer catalizador de la primera (Z_1) y la segunda (Z_2) zonas de reacción, la concentración del ligando multidentado que contiene fósforo en el tercer catalizador en o la primera o la segunda zonas de reacción puede ser de 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 sustancialmente cero.

Aunque puede haber presentes pequeñas cantidades (por ejemplo trazas) del primer catalizador en la corriente de alimentación **300** a la tercera zona de reacción (Z_3), el primer catalizador preferiblemente no se introduce intencionadamente en la tercera (Z_3) zona de reacción. Así, en una realización preferida, la corriente purificada del primer catalizador en la línea **156** de la columna de destilación **155** se recicla a al menos una de la primera zona de reacción (Z_1) por la línea **146** y, opcionalmente, a la segunda zona de reacción (Z_2) por la línea **246**, pero nada de esta corriente en la línea **156** se pasa 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, sustancialmente todo el primer catalizador reciclado a la menos una de la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) y/o menos del 10%, por ejemplo menos del 5%, por ejemplo menos del 1%, por ejemplo menos del 0,1% y sustancialmente nada del primer catalizador se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3).

No obstante, la presente invención tolera que algo del primer catalizador pase corriente abajo a la tercera zona de reacción (Z_3), aunque esto normalmente se consigue por rutas diferentes de pasar la corriente purificada del primer catalizador en la línea **156** de la columna de destilación **155** a la tercera zona de reacción (Z_3), como se apreciará de las descripciones de los procesos de la presente. Por ejemplo, algo del primer catalizador puede pasar involuntariamente a la tercera zona de reacción (Z_3) como resultado de un contratiempo de la unidad o error del operario sin la necesidad de apagar el proceso integrado completo y eliminar el tercer catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3).

Cuando el ligando del primer catalizador es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, la concentración del ligando monodentado que contiene fósforo del primer catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3) puede ser de no más de 500 ppm, preferiblemente no más de 100 ppm,

preferiblemente no más de 50 ppm, preferiblemente no más de 10 ppm, preferiblemente no más de 5 ppm, preferiblemente no más de 1 ppm y preferiblemente sustancialmente cero.

5 La reacción del metal de níquel con al menos un ligando que contiene fósforo libre se enseña en las Patentes de Estado Unidos N° 3.903.120, 4.385.007, 4.416.825; Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004017662 y Publicación de Solicitud de Patente de PCT N° 1995011077.

10 Las composiciones de catalizador que comprenden al menos un ligando que contiene fósforo pueden estar sustancialmente libres y mantenerse separadas de al menos uno de monóxido de carbono, oxígeno y agua. Estas composiciones de catalizador pueden ser preformadas o preparadas in situ de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, la composición del catalizador puede formarse poniendo en contacto un ligando de fosfito monodentado o bidentado con un compuesto de níquel de valencia cero que tiene ligandos desplazados fácilmente por ligandos de organofosfitos, como Ni(COD)₂, Ni[P(O-o-C₆H₄CH₃)₃]₃, y Ni[P(O-o-C₆H₄CH₃)₃]₂(C₂H₄), todos los cuales son bien conocidos en la técnica, en donde el 1,5-ciclooctadieno (COD), el tris(orto-tolil)fosfito [P(O-o-C₆H₄CH₃)₃], y etileno (C₂H₄) son los ligandos fácilmente desplazados, donde la "o" minúscula representa orto. El níquel elemental, preferiblemente el polvo de níquel, cuando se combina con un catalizador halogenado, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.903.120, es también una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

20 Alternativamente, los compuestos de níquel divalente se pueden combinar con un agente reductor, para servir como una fuente de níquel de valencia cero en la reacción, en presencia de un ligando de fosfito monodentado o bidentado. Los compuestos de níquel divalente adecuados incluyen compuestos de la fórmula NiZ₂ donde Z es haluro, carboxilato o acetilacetato. Los agentes reductores adecuados incluyen borohidruros metálicos, hidruros de aluminio de metal, alquilos de metal, Li, Na, K, Zn, Fe o H₂ y medios electroquímicos conocidos en la técnica. Ver, por ejemplo, Patente de Estados Unidos N° 6.893.996. En una composición de catalizador, el ligando de fosfito bidentado puede estar presente en exceso de lo que teóricamente se puede coordinar con el níquel en un momento dado.

30 Cuando se hace reaccionar un compuesto de níquel divalente con un agente reductor, se puede generar un ácido de Lewis como un subproducto. Por ejemplo, cuando se reacciona NiCl₂ con ZN de valencia cero en presencia de un ligando, se forma un catalizador que comprende Ni de valencia cero y ZnCl₂, que es un ácido de Lewis. Es posible usar dicho producto de la reacción como una alimentación de tanto el catalizador como el ácido de Lewis a la tercera zona de reacción (Z₃). Sin embargo, este producto de la reacción debería ser sometido a un paso de purificación apropiado para eliminar el ácido de Lewis antes de que se use el catalizador como una alimentación a la primera zona de reacción (Z₁). Dicho paso de purificación puede implicar extracción líquido/líquido y destilación. se prefiere usar Ni de valencia cero, en lugar de Ni divalente, como la fuente de níquel del primer catalizador.

35 Los métodos adecuados para preparar catalizadores, que pueden usarse como el primer, el segundo o el tercer catalizador, se describen en la Solicitud Internacional Número PCT/US10/60381 (WO 2011 075494), la Solicitud Internacional Número PCT/US10/60388 (WO 2011 075496) INVISTA Número de Expediente Fiscal PI2440 e INVISTA Número de Expediente Fiscal PI2775.

40 La composición del catalizador puede disolverse en un solvente no reactivo hacia, y miscible con, la mezcla de la reacción de hidrocianuración. Los solventes adecuados incluyen, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos con de 1 a 10 átomos de carbono, y solventes de nitrilo como acetonitrilo. Alternativamente, el 3PN, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos, una mezcla de metilbutenonitrilos isoméricos, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos y metilbutenonitrilos isoméricos, o el producto de la reacción de una campaña de reacción anterior, pueden usarse para disolver la composición del catalizador.

50 Como se ha tratado en la presente anteriormente, el catalizador puede regenerarse por extracción líquido/líquido seguido por destilación para eliminar el solvente de extracción. La concentración de complejos de níquel en el catalizador, recuperados en este paso de destilación, puede aumentarse antes de poner en contacto al menos una porción 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 la reacción; y con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda (Z₂) zona de reacción para producir el segundo efluente de la reacción; o su combinación. La concentración de complejos de níquel puede aumentarse poniendo en contacto al menos una porción de la corriente vaciada de solvente de extracción con el metal de níquel en un solvente de organonitrilo.

60 **Ligando que Contiene Fósforo**

Los catalizadores usados en el proceso de la invención incluyen níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo (que contiene P), como un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, una fosfina y un ligando que contiene P mixto o una combinación de dichos miembros.

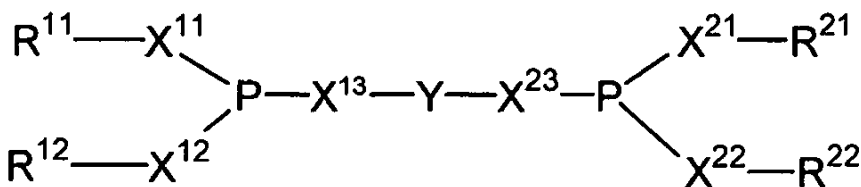
65

Los ligandos que contienen P enlazan químicamente con el níquel como complejos que comprenden níquel de valencia cero, y los ligandos que contiene P libres no enlazados con los complejos, pueden ser monodentados o multidentados, por ejemplo bidentados o tridentados. El término "bidentado" es bien conocido en la técnica y significa que ambos átomos de fósforo del ligando pueden enlazarse a un átomo de metal individual. El término "tridentado" significa que los tres átomos de fósforo en el ligando pueden enlazarse con un átomo de metal individual. Los términos "bidentado" y "tridentado" también son conocidos en la técnica como ligandos quelantes.

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

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

Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el primer catalizador se seleccionan del grupo consistente de compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o combinaciones de las mismas. Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el segundo catalizador, se seleccionan del grupo consistente de los compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o combinaciones de las mismas. Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el tercer catalizador, se seleccionan del grupo consistente de los compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o combinaciones de las mismas. La Fórmula III tiene la estructura,



Formula III

en donde,

X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} representan independientemente oxígeno o un enlace simple;

R^{11} , R^{12} representan independientemente radicales orgánicos simples o puenteados, idénticos o diferentes;

R^{21} , R^{22} representan independientemente radicales orgánicos simples o puenteados, idénticos o diferentes; y

Y representa un grupo puente.

En una realización preferida X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} pueden cada uno ser oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y está enlazado con los grupos fosfito. En otra realización preferida, X^{11} y X^{12} pueden cada uno ser oxígeno y X^{13} un enlace simple, o X^{11} y X^{13} cada uno oxígeno y X^{12} un enlace simple, de tal forma 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 simple, o X^{21} y X^{22} pueden ser cada uno oxígeno y X^{23} un enlace simple, o X^{23} puede ser oxígeno y X^{21} y X^{22} pueden ser cada uno un enlace simple, o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} cada uno un enlace simple, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace simple, de tal forma 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, preferiblemente un fosfinito. En otra realización preferida X^{13} puede ser oxígeno y X^{11} y X^{12} cada uno un enlace simple, o X^{11} puede ser oxígeno y X^{12} y X^{13} cada uno un enlace simple, de tal forma 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 simple, o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} cada uno un enlace simple, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace simple, de tal forma 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, preferiblemente un fosfinito. En otra realización preferida, X^{11} , X^{12} y X^{13} pueden ser cada uno un enlace simple, de tal forma 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 simple, de tal forma que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito o fosfina, preferiblemente una fosfina. EL grupo puente Y es preferiblemente un grupo arilo que está sustituido, por ejemplo por alquilo C_1 - C_4 , halógeno como fluorina, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o está no sustituido, preferiblemente 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. Los Radicales R^{11} y R^{12} ventajosos son radicales arilo, preferiblemente los que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos o mono- o polisustituidos, en particular por alquilo C_1 - C_4 , halógeno como fluorina, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos. Los Radicales R^{11} y R^{12} pueden cada uno ser separados o puenteados. Los Radicales R^{21} y R^{22} pueden ser también cada uno separados o puenteados. Los radicales R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden cada uno ser separados, dos pueden ser puenteados y dos separados, o los cuatro pueden ser puenteados, de la manera descrita.

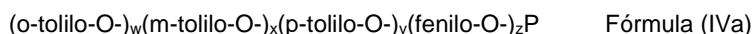
La Fórmula IV tiene la estructura,



en donde

X^1 , X^2 , X^3 representan independientemente oxígeno o un enlace simple; y

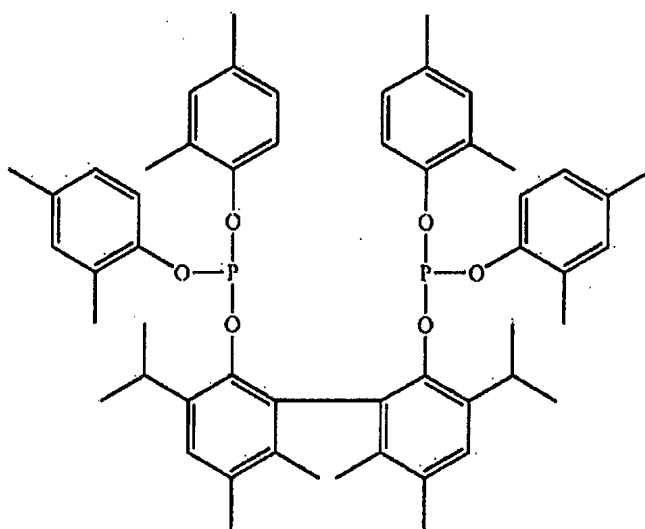
R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente radicales alquilo que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo como fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo, o hidrocarbilo, que tiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar enlazados directamente, es decir, no solamente por el átomo de fósforo central. Se da preferencia a los grupos R^1 , R^2 y R^3 que no están enlazados juntos directamente. En una realización preferida, los grupos R^1 , R^2 y R^3 son radicales seleccionados del grupo consistente de fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una realización particularmente preferida, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deben ser grupos fenilo. En otra realización preferida, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deben ser grupos o-tolilo. Los compuestos particularmente preferidos que se pueden usar son los de la fórmula (IVa) siguiente:



donde 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 dichos compuestos (IIa) son (o-tolilo-O)₃P, (p-tolilo-O)(fenilo-O)₂P, (m-tolilo-O)(fenilo-O)₂P, (o-tolilo-O)(fenilo-O)₂P, (p-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (m-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (m-tolilo-O)(p-tolilo-O)(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)(p-tolilo-O)(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)(fenilo-O)P, (p-tolilo-O)₃P, (m-tolilo-O)(p-tolilo-O)₂P, (o-tolilo-O)(p-tolilo-O)₂P, (m-tolilo-O)₂(p-tolilo-O)P, (o-tolilo-O)₂(p-tolilo-O)P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)(p-tolilo-O)P, (m-tolilo-O)₃P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)₂P, (o-tolilo-O)₂(m-tolilo-O)P p mezclas de tales compuestos.

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



V

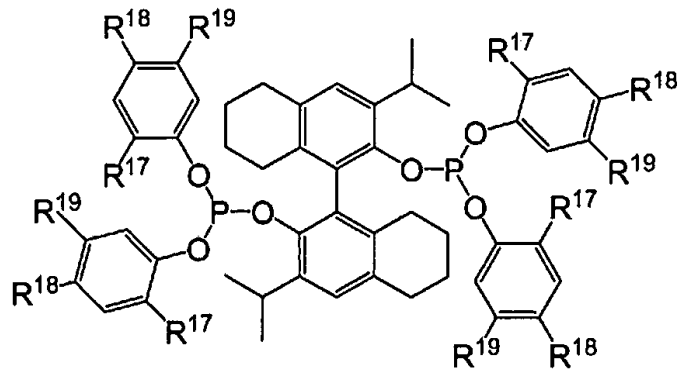
Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente proceso incluyen los

que tienen las fórmulas VI o IZ, mostradas a continuación en donde para cada fórmula R¹⁷ se selecciona del grupo consistente de metilo, etilo o isopropilo, y R¹⁸ y R¹⁹ son seleccionados independientemente de H o metilo:

5

10

15



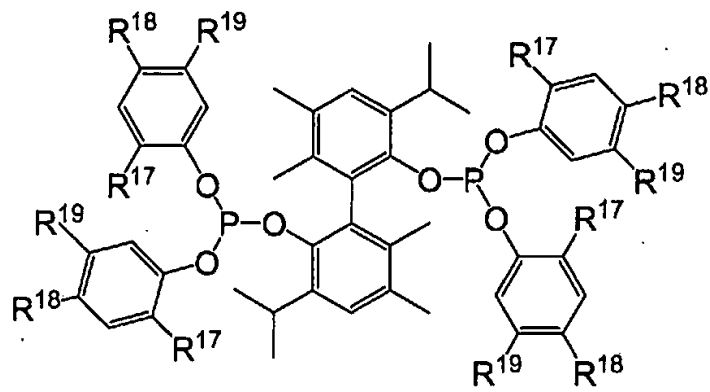
VI

20

25

30

35



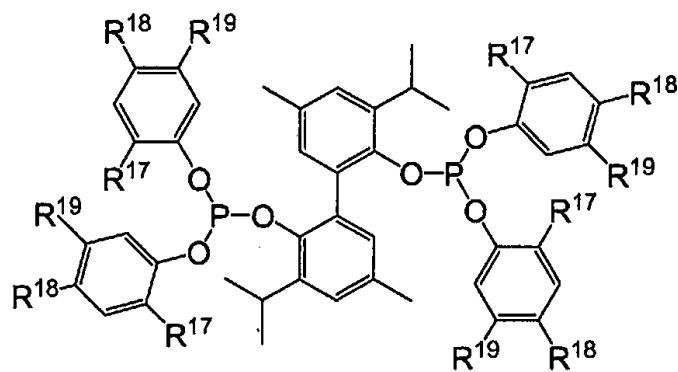
VII

40

45

50

55



VIII

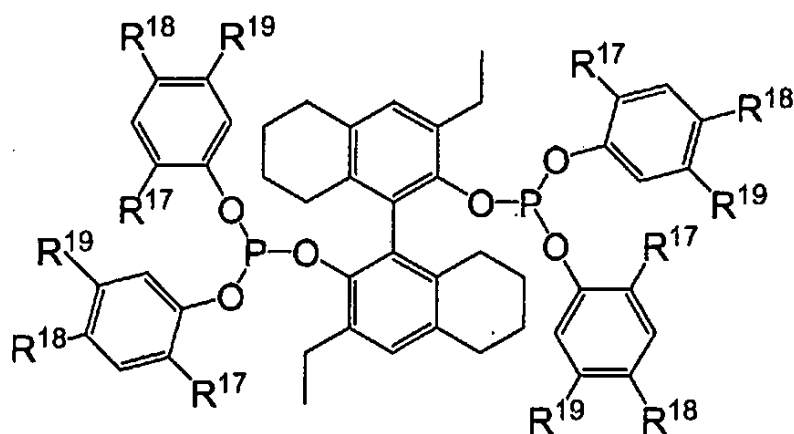
60

65

5

10

15



IX

20

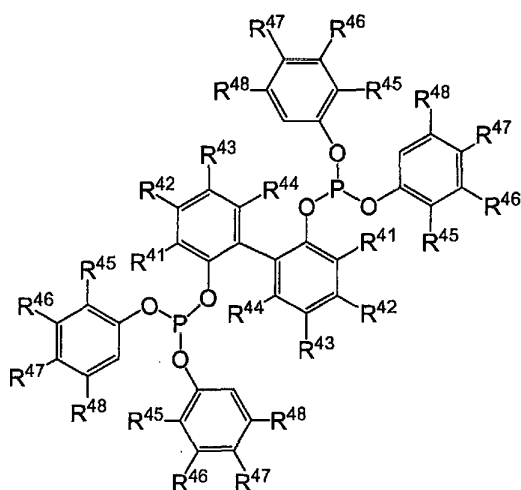
Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente proceso incluyen un ligando seleccionado de un miembro del grupo representado por las fórmulas X y XI, en las que todos los caracteres de referencia similares tienen el mismo significado, excepto como se limita explícitamente adicionalmente:

25

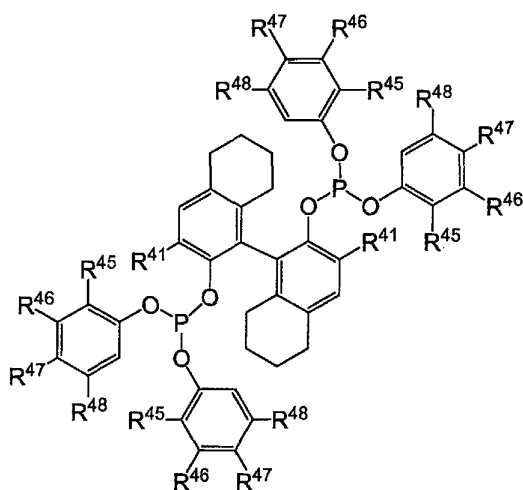
30

35

40



Formula X



Formula XI

45 en donde,

50

R^{41} y R^{45} son seleccionados independientemente del grupo consistente de hidrocarbilo C_1 a C_5 , y cada uno de R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{46} , R^{47} y R^{48} se selecciona independientemente del grupo consistente de H e hidrocarbilo C_1 a C_4 .

55

Por ejemplo, el ligando de fosfito bidentado puede ser seleccionado de un miembro del grupo representado por la Fórmula X y la Fórmula XI, en donde R^{41} es metilo, etilo, isopropilo o ciclopentilo; R^{42} es H o metilo; R^{43} es H o hidrocarbilo C_1 a C_4 ; R^{44} es H o metilo; R^{45} es metilo, etilo o isopropilo; y R^{46} , R^{47} y R^{48} son seleccionados independientemente del grupo consistente de H e hidrocarbilo C_1 a C_4 .

60

Como ejemplos adicionales, el ligando de fosfito bidentado puede ser seleccionado de un miembro del grupo representado por la Fórmula X, en donde R^{41} , R^{44} y R^{45} son metilo; R^{42} , R^{46} , R^{47} y R^{48} son H; y R^{43} es hidrocarbilo C_1 a C_4 ;

65 o

R⁴¹ es isopropilo;
 R⁴² es H;
 R⁴³ es un hidrocarbilo C₁ a C₄;
 o

5 R⁴¹ es isopropilo;
 R⁴² es H;
 R⁴³ es un hidrocarbilo C₁ a C₄;
 R⁴⁴ es H o metilo;

10 R⁴⁵ es metilo o etilo;
 R⁴⁶ y R⁴⁸ son H o metilo; y
 R⁴⁷ es H, metilo o butilo terciario;

o el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la Fórmula XI, en donde

15 R⁴¹ es isopropilo o ciclopentilo;
 R⁴⁵ es metilo o isopropilo; y
 R⁴⁶, R⁴⁷ y R⁴⁸ son H.

20 Como todavía otro ejemplo, el ligando de fosfito bidentado puede estar representado por la Fórmula X, en donde R⁴¹ es isopropilo; R⁴², R⁴⁶ y R⁴⁸ son H; y R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁵ y R⁴⁷ son metilo.

25 Se reconocerá que las Fórmulas V a XI son representaciones en dos dimensiones de moléculas de tres dimensiones y que puede tener lugar rotación sobre los enlaces químicos en las moléculas para dar configuraciones que difieren de las mostradas. Por ejemplo, la rotación sobre el enlace carbono-carbono entre las posiciones 2- y 2'-de los grupos puente de bifenilo, octahidrobinaftilo, y/o binaftilo de las Fórmulas V a XI, respectivamente, pueden llevar los dos átomos de fósforo de cada Fórmula en proximidad más cercana entre sí y pueden permitir al ligando de fosfito enlazar con el níquel de una manera bidentada. El término "bidentado" es bien conocido en la técnica y significa que ambos átomos de fósforo del ligando están enlazado a un átomo de níquel individual.

30 Al menos un ligando que contiene fósforo para el primer catalizador puede ser, por ejemplo, seleccionado del grupo consistente de los compuestos de la Fórmula IV, en donde la Fórmula IV tiene la estructura anterior.

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

40 Al menos un ligando que contiene fósforo para el tercer catalizador puede ser, por ejemplo, seleccionado del grupo consistente de los compuestos de la Fórmula III, en donde la Fórmula III tiene la estructura anterior.

40 Promotor de Ácidos de Lewis

45 La reacción, que tiene lugar en la tercera zona de reacción (Z₃) para que la hidrocianuración del 3-pentenitrilo produzca adiponitrilo, tiene lugar preferiblemente en presencia de un promotor para promover esta reacción. El promotor puede ser un ácido de Lewis, como un compuesto inorgánico, un compuesto organometálico, o combinaciones de los mismos, en los que un catión del ácido de Lewis se selecciona del grupo consistente de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, boro, aluminio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, iterbio, samario, tántalo, y estaño. Sin embargo, las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) para la hidrocianuración del 1,3-butadieno y la segunda zona de reacción (Z₂) para la isomerización del 2-metil-3-butenitrilo, tienen lugar preferiblemente en ausencia o en ausencia sustancial de dicho promotor. Se entenderá que la expresión ausencia sustancial, permite que haya presente algo de promotor medible, siempre que la cantidad de promotor no sea suficiente para impactar significativamente en la selectividad o rendimiento de las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) y la segunda zona de reacción (Z₂).

55 Los dinitrilos pueden producirse en la primera zona de reacción por la reacción de 3PN o 2M3BN con HCN. Los ácidos de Lewis son capaces de promover la formación de dinitrilos en la primera zona de reacción. Los ácidos de Lewis preferiblemente no se introducen en la primera zona de reacción en cantidades detectables. Sin embargo, una cantidad detectable de un ácido de Lewis puede introducirse en la primera zona de reacción, siempre que se minimice la formación de dinitrilo. Por ejemplo, se puede introducir una cantidad detectable de un ácido de Lewis en la primera zona de reacción, siempre que la cantidad de dinitrilos producida, cuando no se introduce ningún ácido de Lewis en la primera zona de reacción, no aumente por más del 5% en peso.

60 El ácido de Lewis puede introducirse involuntariamente en la primera zona de reacción como resultado de un contratiempo de la unidad o error del operario. Sin embargo, la producción continua del 3-pentenitrilo se puede mantener, siempre que la proporción de equivalentes atómicos de Ni a moles del Acido de Lewis en la primera zona de reacción sea menos de 10:1 durante el curso de al menos el 95% de la producción del 3-pentenitrilo.

65

El 3-pentenitrilo producido en la primera y segunda zonas de reacción puede reaccionarse con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción corriente abajo de la primera y segunda zonas de reacción. Un catalizador y un promotor de ácidos de Lewis puede fluir a través de la tercera zona de reacción junto con reactantes y productos. Preferiblemente, ninguno de los promotores de ácidos de Lewis que fluyen de la tercera zona de reacción fluye a la tercera zona de reacción. Sin embargo, es posible que una porción del promotor de ácido de Lewis que fluye de la tercera zona de reacción fluya a la primera zona de reacción, siempre que se minimice la producción no deseada de dinitrilos en la primera zona de reacción, como se ha tratado con anterioridad.

Equipamiento de Destilación

Los pasos de destilación descritos en la presente se pueden realizar en cualquier equipamiento adecuado conocido por el experto en la técnica. Ejemplos de equipamiento convencional adecuado para esta destilación incluyen columnas de platos de criba, columnas de platos de burbujas, columnas con envase regular, columnas envasadas aleatoriamente o evaporadores de etapa única, como evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación por expansión súbita, evaporadores de bobina helicoidal multi-fase, evaporadores de circulación natural o evaporadores por destilación súbita de circulación forzada. La destilación se puede realizar en una o más piezas de equipamiento.

El equipamiento de destilación comprende al menos una columna de destilación. Una columna de destilación puede estar provista con una sección de envasado estructurada sobre la localización de la alimentación para evitar el arrastre del catalizador en el destilado y para generar una separación apropiada.

Los ejemplos siguientes demuestran la presente invención y su capacidad de uso. Estos ejemplos son considerados como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Ejemplo de Referencia 1 - Sistema de Recuperación de Catalizador Compartido y Ligando Bidentado en las Zonas de Reacción Z_1 , Z_2 y Z_3

Este Ejemplo de Referencia 1 describe el funcionamiento de un proceso de dos pasos para la hidrocianuración de 1,3-butadieno para hacer adiponitrilo usando un único sistema de purificación del catalizador compartido para cada una de la primera zona de reacción para hidrocianurar 1,3-butadieno (Z_1), la segunda zona de reacción para isomerizar pentenenitrilos mixtos para enriquecer la mezcla con 3-pentenitrilo (Z_2) y la tercera zona de reacción para hidrocianurar 3-pentenitrilo a adiponitrilo (Z_3). Estos Ejemplos usan el término "bucle del catalizador" para incluir la zona de reacción identificada (Z_1 , Z_2 o Z_3) junto con su equipamiento asociado de manejo del catalizador que puede incluir equipamiento del proceso para separar, purificar y reciclar el catalizador, así como añadir catalizador de preparación nuevo.

Se cargan 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z_1) como se muestra en la Fig. 1, donde la mezcla entra en contacto en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando que contiene fosfito, colectivamente un sistema catalizador, para producir un producto de la reacción sustancial que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En este Ejemplo de Referencia 1, el sistema catalizador comprende un ligando de fosfito bidentado de Fórmula III como se divulga en la presente.

Como se muestra en la Fig. 1, el reactante de 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 100, el reactante de cianuro de hidrógeno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 120, y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 140. Una corriente de producto de la reacción se lleva de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 122. La corriente del producto de la reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reactantes no reaccionados y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_1). La corriente del producto de la reacción 122 se introduce en una sección de separación 125 para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrada 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 Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno no reaccionados pueden también separarse de los productos de la reacción y el catalizador en la sección de separación 125, aunque el HCN se reacciona habitualmente hasta la extinción durante el funcionamiento normal de la unidad. El 1,3-butadieno no reaccionado se recicla a la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. Una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) también se extrae de la sección de separación 125 a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separado de los productos de la reacción en la sección de separación 125 se recicla a la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 140.

Posteriormente a la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial del 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir

producto de la reacción que comprenden sustancialmente 3PN. En este Ejemplo de Referencia 1, el catalizador de isomerización es la misma composición de catalizador introducida en la primera zona de reacción (Z_1).

Como se muestra en la Fig. 1, una alimentación que comprende 2M3BN se introduce en la segunda zona de reacción (Z_2) a través de la línea **200**. El catalizador se introduce 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 zona de separación **225** para obtener, entre otros, una corriente de producto de 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrada **240**. La sección de separación **225** comprende una serie de columnas de destilación como se muestra en la Fig. 5.

Los sistemas de reciclaje del catalizador se muestran en la Fig. 1 para suministrar 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 de Referencia los sistemas de reciclaje del catalizador son diferentes a los mostrados en la Fig. 1. En particular, las tres zonas de reacción en este Ejemplo de Referencia 1 comparten un único sistema de purificación y regeneración del catalizador.

En el sistema de reciclaje del catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una porción de la corriente de catalizador concentrada en la línea **140** se desvía a la corriente de purga del catalizador **126**. Esta corriente de purga del catalizador **126** se mezcla con la corriente **226** y se carga, junto con la corriente **400**, a la zona de extracción **370**. La corriente de catalizador regenerado **340** se retorna después a Z_1 y Z_2 como las corrientes **140** y **240**, respectivamente.

En este Ejemplo de Referencia 1, la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) no están provistas con sistemas de recuperación del catalizador aislados, dedicados. Comparten el sistema de recuperación del catalizador como se ha descrito anteriormente para la tercera zona de reacción (Z_3). Las corrientes de purga del catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) se combinan y cargan a la zona de extracción **370** como se muestra en la Fig. 1.

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

Ejemplo de Referencia 1 Parámetros de Funcionamiento y Resultados

La dosificación de níquel se mantiene a alrededor de 500 ppm de peso (en base a la alimentación total en la primera zona de reacción (Z_1)). La dosificación de ligando se controla a alrededor de 3:1 de proporción molar de ligando bidentado:níquel.

Se observa pérdida de catalizador cuando la temperatura de funcionamiento de los fondos (lado del proceso del rehervidor) en la columna de butadieno (la primera columna de destilación después de la primera zona de reacción) excede en alrededor de 125° C. Aunque no se limita el alcance de la invención por una recitación de la teoría, se cree que la pérdida del componente del ligando bidentado del catalizador se debe a la degradación térmica. Para mantener el inventario de ligando, los fondos de la columna de butadieno (la primera columna después de la primera zona de reacción) se controla a 125° C. Inicialmente, esto resulta en un nivel inaceptablemente alto de butadieno no reaccionado en el producto de los fondos enriquecido con pentenonitrilo. En un intento de resolver este problema, la columna de butadieno se mejora para el funcionamiento al vacío, y se instala equipamiento de refrigeración para condensar las partes elevadas. Se instala equipamiento de monitorización adicional para detectar intrusión de oxígeno de la atmósfera y mitigar el riesgo de polimerización de 1,3-butadieno no controlada en presencia de oxígeno.

El proceso se lleva a cabo bajo condiciones de funcionamiento continuas, y la concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador aumenta. 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. La presencia del ácido de Lewis parece correlacionarse con la conversión aumentada del 1,3-butadieno a MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial del 1,3-butadieno a MGN resulta en la pérdida de rendimiento de ADN.

Ejemplo 2 - Sistemas de Recuperación del Catalizador Segregados

Este Ejemplo 2 ilustra sistemas de recuperación del catalizador segregados. En particular, este Ejemplo 2 ilustra un proceso usando tres sistemas de recuperación del catalizador separados donde cada una de las zonas de reacción Z_1 , Z_2 y Z_3 contienen catalizador que comprende níquel y un ligando que contiene fosfito bidentado que tiene la estructura de la Fórmula III, anterior.

En este Ejemplo 2, como se muestra en la Fig. 1, el reactante de 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **100**, el reactante de cianuro de hidrógeno se introduce en la primera zona

de reacción (Z_1) a través de la línea **120**, y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**. Una corriente de producto de la reacción se lleva de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **122**. La corriente de producto de la reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reactantes sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_1). La corriente de producto de la reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y corriente del producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (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 Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar también pueden separarse de los productos de la reacción y el catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separado de los productos de la reacción en la sección de separación **125** puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea **140**.

Posteriormente a la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial del 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de la reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización también se refiere en la presente como el segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser el mismo que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser el mismo que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente del catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1).

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

Los sistemas de reciclaje del catalizador se muestran en la Fig. 1 para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclaje del catalizador comprenden sistemas adicionales para purificar al menos una porción del catalizador antes del reciclaje.

En el sistema de reciclaje del catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una porción de la corriente de catalizador concentrada en la línea **140** se desvía a la corriente de purga del catalizador **126**.

El catalizador en la corriente de purga **126** está en la forma de una solución que incluye impurezas, como subproductos de la reacción y subproductos de la degradación del catalizador. El catalizador en la corriente de purga **126** se introduce a la zona de extracción líquido/líquido **150** para al menos purificar o regenerar parcialmente el catalizador. El catalizador se purifica o regenera en que al menos algunos subproductos se eliminan de la solución del catalizador.

Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. Un solvente polar, que es inmiscible con el solvente no polar, también se introduce en 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende solvente polar y, por ejemplo, subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **134** al aparato de destilación **155**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **150** por la línea **510** a la sección de separación **1000**.

Un ejemplo de la sección de separación **1000** se describe con mayor detalle en la Fig. 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 eliminación de ciertos subproductos de la reacción y ciertos productos de la degradación del catalizador del solvente polar. El fondo de columna de K_4 proporciona solvente polar, que se retorna a la zona de extracción **150**, por la línea **500**.

El solvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se retorna a la zona de extracción **150**, por la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente no polar en la zona de extracción **50**. La zona de extracción **150**, la línea **510**, la sección de separación **1000** y la línea **500**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente no polar en la zona de extracción **150**. Se puede introducir solvente no polar y solvente polar adicional en la zona de extracción **150** por líneas no mostradas en la Fig. 1. Este solvente adicional puede añadirse para comenzar y para preparar la pérdida de solvente durante el curso del paso de extracción líquido/líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. El catalizador se purifica o regenera parcialmente en el mismo sentido en que al menos algunos de los productos de la degradación del catalizador y/o subproductos de la reacción han sido separados de la solución que contiene el catalizador. EL catalizador parcialmente purificado puede llevarse de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para reciclarlo en la primera zona de reacción (Z_1). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado se puede llevar 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 reciclaje del catalizador **140** para reciclarlo en la primera zona de reacción (Z_1). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** corriente abajo de la corriente de despegue **126**, pero esta corriente puede, opcionalmente, ser introducida corriente arriba de la corriente de despegue **126**. La corriente **146** puede también, opcionalmente, ser añadida a cualquier corriente que contiene catalizador asociada con la primera zona de reacción (Z_1).

La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que es posteriormente retornada a la primera zona de reacción (Z_1) puede estar provista con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, el Ni de valencia cero adicional y/o el ligando que contiene fósforo adicional pueden proporcionarse por la línea **145**. También como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que es introducida posteriormente a la primera zona de reacción (Z_1), puede estar provista con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional por la línea **145**. Sin embargo, se entenderá, que el catalizador de preparación puede añadirse por diferentes rutas, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de preparación **145** puede cargarse a otras secciones del bucle del catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de reacción (Z_1).

En este Ejemplo 2, la segunda zona de reacción (Z_2) está provista con un segundo sistema de recuperación del catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclaje del catalizador, una porción de la corriente de catalizador concentrada en la línea **240** se desvía a la corriente de purga del catalizador **226**. Esta corriente de purga del catalizador **226** se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. Un solvente polar, que es inmisible con el solvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Se pueden añadir dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, como sea necesario para conseguir las fases deseadas de separación y extracción. Por ejemplo, se puede usar una porción de la corriente de producto de dinitrilo refinada de la tercera zona de reacción (Z_3). Por ejemplo, se puede llevar una corriente lateral (no mostrada 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende, por ejemplo, solvente polar, subproductos de la reacción y ciertos productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **234** al aparato de destilación **255**. La fase polar se lleva de la zona de extracción **250** por la línea **710** a la sección separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Fig. 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 subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de columna de K_4 proporciona solvente polar, que se retorna a la zona de extracción **250**, por la línea **700**. Se puede proporcionar solvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, como sea necesario para la fase de separación, del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1.

El solvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **255** y se retorna a la zona de extracción **250**, por la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente 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**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente polar en la zona de extracción **250**.

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador se purifica o regenera parcialmente en el sentido de que al menos algunos de los productos de la degradación del catalizador y/o subproductos de la reacción se han separado de la solución que contiene catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede llevarse del aparato de destilación **255** a través de la línea **248** para su introducción en la línea de reciclaje del catalizador **240** para su reciclaje en la segunda zona de reacción (Z_2). Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que es posteriormente introducida en la segunda zona de reacción (Z_2), puede estar provista con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo, por ejemplo, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **245** puede ser introducida opcionalmente directamente en la línea **246** o la línea **248** en lugar de la línea **240**. Otras maneras de introducir catalizador de preparación se conocen en la técnica y pueden usarse.

El producto de 3PN en la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), donde el 3PN se reacciona con HCN. El 2PN de la sección de separación **125** puede ser introducido también en la tercera zona de

reacción (Z_3) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación de reactante 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 un tercer sistema de catalizador, y un promotor de ácido de Lewis se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea **340**. La reacción del 3PN y el HCN en la tercera zona de reacción (Z_3) produce un producto de la reacción que contiene adiponitrilo. Una corriente del producto de la reacción se lleva de la tercera zona de reacción (Z_3) por la línea **400**. La corriente del producto de la reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactantes sin reaccionar. La corriente del producto de la reacción puede opcionalmente pasarse a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar reactantes sin reaccionar, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de producto en la línea **400** se pasan a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Un solvente no polar, como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El solvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **370** puede tener la misma composición o una diferente al del solvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. Juntos, el solvente 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 solvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de la degradación del catalizador.

La fase no polar se lleva de la zona de extracción **370** por la línea **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se lleva de la zona de extracción **370** por la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con más detalle en la Fig. 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, como subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de columna de K_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Una porción del producto de adiponitrilo purificado puede opcionalmente retornarse a la zona de extracción **150** o la zona de extracción **350** (por líneas no mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.

El solvente no polar es recuperado por destilación en el aparato de destilación **375** y retornado a la zona de extracción **370**, por la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar solvente 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 puede llevarse de la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para el reciclaje del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en la línea **340**, que se retorna posteriormente a la tercera zona de reacción (Z_3), puede estar provista con cantidades de preparación de Ni de valencia cero adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de preparación de Ni de valencia cero adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor se pueden añadir por la línea **345**. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras de introducir catalizador de preparación y promotor. Por ejemplo, toda o una porción de la corriente de catalizador reciclada **340** puede cargarse a un reactor del catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor del catalizador puede introducirse en un punto adecuado.

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como la sección de separación **1000** o la sección de separación **2000**, mostradas en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea **515** representa o la línea **510** o la línea **710** de la Fig. 1. La línea **515** transporta una corriente de refinado de o la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** en la sección de separación **1000** o la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea **515** se pasa primero a la columna de destilación K_1 donde el solvente de extracción se separa de componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado. En particular, el solvente de extracción, como el ciclohexano, se extrae de la columna de destilación K_1 a través de la línea **525**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_1 a través de la línea **520**.

La corriente vaciada de solvente en la línea **520** se pasa después a la columna de destilación K_2 , donde el pentenitrilo se separa de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenitrilo, como el 3PN y el 2M3BN, se extrae de la columna de destilación K_2 a través de la línea **550**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_2 a través de la línea **530**.

La corriente vaciada de pentenitrilo en la línea **530** se pasa después a la columna de destilación K_3 , donde dinitrilos se separan de los componentes de ebullición más alta en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, como el ADN y el MGN, se extraen de la columna de destilación K_3 a través de la línea **535**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K_3 a través de la línea **540**. Estos componentes de ebullición más alta en la línea **540** pueden comprender, por ejemplo,

productos de la degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea **535** se pasa después a la columna de destilación K_4 , donde el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición más baja, como el MGN. En particular, el MGN se extrae de la columna de destilación K_4 a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** también incluye compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Una corriente enriquecida con adiponitrilo se extrae de la columna de destilación K_4 a través de la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa o la línea **500** o la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que puede usarse como la sección de purificación de adiponitrilo **3000**, mostrada en la Fig. 1. La línea **600** transporta una corriente de refinado de la zona de extracción **370** a la columna de destilación K'_1 donde el solvente de extracción se separa de los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado. En particular, el solvente de extracción, como el ciclohexano, se extrae de la columna de destilación K'_1 , a través de la línea **625**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_1 a través de la línea **620**.

La corriente vaciada de solvente en la línea **620** se pasa después a la columna de destilación K'_2 , donde el pentenonitrilo se separa de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, como el 3PN y el 2M3BN, se extrae de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **650**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_2 a través de la línea **630**.

La corriente vaciada de pentenonitrilo en la línea **630** se pasa después a la columna de destilación K'_3 , donde los dinitrilos se separan de los componentes de ebullición más alta que permanecen en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, como el ADN y el MGN, se extraen de la columna de destilación K'_3 a través de la línea **635**, y los componentes de ebullición más alta de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **640**. Estos componentes de ebullición más alta en la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de la degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea **635** se pasa después a la columna de destilación K'_4 , donde el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición más baja, como el MGN. En particular, una corriente enriquecida con MGN se extrae de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **650**, y una corriente de adiponitrilo purificada se extrae de la columna de destilación K'_4 a través de la línea **660**.

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

La corriente vaciada de BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, la corriente **813** se destila para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida con BD, una corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto inferior **140** enriquecida con al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida con BD puede reciclarse también a la primera zona de reacción (Z_1). Si hay presente exceso de dinitrilos en, por ejemplo, el aparato **810** o el **820**, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, causando que el níquel se deposite en superficies con alta temperatura como tubos del intercambiador y paredes del rehervidor. Alternativamente, esto puede activar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de columna. La presencia de exceso de dinitrilos puede también limitar la temperatura de funcionamiento máxima y requerir un control del proceso más cercano, especialmente del 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 corriente **825** se destila para obtener la corriente enriquecida con 2M3BN **200** y la corriente vaciada de 2M3BN **838** que comprende 3PN. La corriente **200** puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **838** se puede obtener en la región inferior del aparato de destilación.

La Fig. 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 experiencia en la técnica el diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, es posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un único aparato de destilación, donde la corriente enriquecida con BN se extrae como una extracción superior, una corriente enriquecida con PN se extrae como una extracción lateral y una corriente enriquecida con catalizador

se extrae como una extracción inferior.

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como la sección de separación **225**, mostrada en la Fig. 1. El efluente de la reacción de isomerización en la corriente **222** obtenida 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 con pentenonitrilo **942** que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN del aparato de destilación **940**. La corriente **942** puede también comprender otros pentenonitrilos, seleccionados de 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , como VCH e isómeros de etilideno ciclohexeno. Una corriente vaciada de pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, se puede obtener como producto del fondo.

La corriente **942** puede destilarse para purgar al menos una porción del isómero (Z)-2M2BN de ebullición más baja de la mezcla del producto de la 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 un producto elevado que está enriquecido con (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como un producto del fondo y está vaciada de (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "vaciado" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

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

La destilación se opera opcionalmente de tal manera que cause que los compuestos de BD dimerizados se enriquezcan en la corriente **954** y se vacíen en la corriente **955**, ambos en relación a la concentración de compuestos de BD dimerizados en la corriente **942**. Opcionalmente, los compuestos de BD dimerizados se enriquecen en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como un resultado de las operaciones descritas 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, en relación a la masa total de la corriente **954**.

La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, puede transferirse al menos en parte al aparato de destilación **960**. En este aparato, la destilación de la corriente **955** tiene lugar para obtener la corriente enriquecida con 2M3BN **967** y la corriente vaciada de 2M3BN **300** que comprende 3PN. La corriente **967** puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **300** puede obtenerse en la región inferior del aparato de destilación.

La Fig. 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 experiencia en la técnica el diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, se puede insertar un paso de destilación para eliminar hervidores bajos, como se ha descrito con anterioridad. También es posible compartir equipamiento usado para destilar el efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, se puede pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida destilando el efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) a un aparato de destilación, como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación de la forma del efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida con 3PN y una corriente enriquecida con 2M3BN.

Comparación del Ejemplo 1 de Referencia y el Ejemplo 2 - ácido de Lewis en el Catalizador de la Primera (Z_1) y la Segunda (Z_2) Zonas de Reacción.

La concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador de la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zonas aumenta en el Ejemplo de Referencia 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 del ácido de Lewis se correlaciona con la conversión aumentada de 1,3-butadieno a MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno a MGN resulta en la pérdida de rendimiento del ADN.

Ejemplo 3 - Sistemas de Recuperación de Catalizador Segregados

El Ejemplo 3 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregados con ligando monodentado en los bucles del catalizador de Z_1/Z_2 y ligando bidentado en el bucle del catalizador de Z_3 donde Los bucles del catalizador Z_1 y Z_2 comparten una sección de recuperación del primer catalizador y el bucle de catalizador de Z_3 tiene un sistema de recuperación del segundo catalizador dedicado. En este Ejemplo 3, la sección de recuperación del catalizador de Z_1/Z_2 y la sección de recuperación del catalizador de Z_3 están segregados para minimizar el flujo del ligando monodentado de Z_1/Z_2 en el ligando bidentado de Z_3 , y el ligando bidentado y el ácido

de Lewis de Z_3 en el ligando monodentado de Z_1/Z_2 .

5 Para este Ejemplo 3, se repite el Ejemplo 2, excepto que la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2) comparten un único sistema de recuperación del catalizador, no mostrado en la Fig. 1. Un sistema de recuperación del catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fosfito son el mismo, como es el caso en este Ejemplo 3, donde tanto Z_1 como Z_2 usan un catalizador que comprende ligando de fosfito monodentado. En tal sistema compartido, se puede eliminar o apagar las siguientes características: líneas **226, 230, 234, 247, 248, 700 y 710**; la zona de extracción **250**; el aparato de destilación **255**; y la sección de separación **2000**. En lugar de llevar una corriente de purga por la línea **226**, se puede llevar una corriente de purga por la línea **227** e introducirla en la línea **236** o directamente a la zona de extracción **150**. En dicho sistema de recuperación del catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificada que entra en la segunda zona de reacción (Z_2) pasará a través de las líneas **246 y 240** de acuerdo con la configuración mostrada en la Fig. 1.

15 Comparación del Ejemplo 2 y el Ejemplo 3

En comparación con el Ejemplo 2, al sustitución del ligando monodentado acoplado con el asilamiento de la sección de recuperación del catalizador Z_1/Z_2 de la sección de recuperación del catalizador de Z_3 disminuye la producción de C_9 mononitrilos de la primera zona de reacción (Z_1) en alrededor del 0,3% por pase, en base a una alimentación de 1,3-butadieno. Estos C_9 mononitrilos se convierten fácilmente a C_{10} dinitrilos (también referidos como decenodinitrilos o DDNs) en la tercera zona de reacción (Z_3), degradan la calidad del ADN producido y resultan en pérdida de rendimiento del ADN en el 1,3-butadieno.

25 El Ejemplo 3 también disminuye la formación de VCH (vincilcilohehexano) en la primera zona de reacción (Z_1) en alrededor del 0,5% por pase en comparación con el Ejemplo 2. Esto es deseable ya que convertir el 1,3-butadieno a VCH (en lugar de 3-pentenitrilo y después adicionalmente a adiponitrilo) representa una pérdida de rendimiento de ADN.

30 El Ejemplo 3 disminuye la producción no deseada de subproductos de la primera zona de reacción (Z_1) especialmente que incluyen 2-pentenitrilo, en alrededor del 1,0%. Esto es significativo ya que los 2-pentenitrilos en la salida de la zona de reacción (Z_1) llevados a través de la segunda zona de reacción de isomerización (Z_2) sin reaccionar sustancialmente con los 3-pentenitrilos, y llevados a través de la tercera zona de hidrocianuración (Z_3) sin reaccionar sustancialmente para formar ADN. Por lo tanto, el 1,3-butadieno convertido a 2-pentenitrilo es un pérdida de rendimiento respecto al ADN.

35 El usar 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 máximas en el aparato de destilación **810** aumenten. Esto elimina la necesidad del funcionamiento al vacío, mejorando así la seguridad y fiabilidad de los pasos de recuperación del butadieno.

40 Ejemplo 4 a 7 - Eliminar el TBC

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

Ejemplo 4

50 En el Ejemplo 4, tres alimentaciones de 1,3-butadieno se cargan de forma separada y secuencialmente a la primera zona de reacción (Z_1). Las tres alimentaciones de 1,3-butadieno contienen 50, 100 y 500 ppm de TBC (terc-bitulcatecol). Para comparación, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC se pone en contacto con un sorbente adecuado como carbono activado o aluminio activado para extraer esencialmente todo del TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, proporcionando así la alimentación para el Ejemplo Comparativo 4, que contiene menos de alrededor de 1 ppm (peso) de TBC. Se puede usar cualquier sorbente adecuado en este Ejemplo 4, como se conoce por los expertos en la técnica.

60

65

5		Contenido de TBC, ppm (peso) en base a alimentación de 1,3-butadieno	Configuración del proceso del Ejemplo 2 - Ligando Bidentado en la Primera Zona de Reacción (Z1) - Porcentaje de peso de pérdida de inventario de catalizador de Z ₁ /Z ₂ a productos de la reacción de TBC por unidad de tiempo	Configuración del proceso del Ejemplo 3 - Ligando Monodentado en la Primera Zona de Reacción (Z1) - Porcentaje de Peso de pérdida de inventario de catalizador de Z ₁ /Z ₂ a productos de la reacción de TBC por unidad de tiempo
10	Ejemplo Comparativo 4	<1	0	0
	Ejemplo 4a	50	10	1
15	Ejemplo 4b	100	20	2
	Ejemplo 4c	500	100	10

20 **Ejemplo 5 - Someter a expansión súbita 1,3-butadieno para Eliminar TBC**

El Ejemplo 5 ilustra el primer de dos métodos para la eliminación del TBC de la alimentación de 1,3-butadieno.

25 El 1,3-butadieno se carga a un tambor de expansión súbita a casi presión atmosférica. La entrada de calor al tambor de expansión súbita es de aproximadamente 417,8 kJ/Kg de alimentación de 1,3-butadieno. El TBC se extrae como un producto del fondo. El 1,3-butadieno es después enfriado y condensado antes de fluir el 1,3-butadieno purificado a la primera zona de reacción (Z₁).

30 **Ejemplo 6 -Lavado Caustico para Eliminar TBC**

El 1,3-butadieno se somete a expansión súbita y se carga a una entrada inferior de un contactor gas-líquido contracorriente mientras que se carga una solución de NaOH acuosa a la parte superior del contactor a través de un distribuidor de líquido. La corriente elevada de 1,3-butadieno purificada, húmeda se carga después a un secador de tamiz molecular multi-lecho entubado y con válvulas en paralelo para permitir la sorción y regeneración selectivas. 35 Se carga de vuelta nitrógeno seco o gas quemado seco a través de los lechos del tamiz molecular para regeneración. El 1,3-butadieno lavado cáusticamente, seco contiene menos de alrededor de 5ppm de TBC.

40 **Ejemplo 7- Sorción Directa para Eliminar TBC**

Se carga 1,3-butadieno líquido al primero de dos lechos de sorción que contienen un sorbente de carbón activado como se enseña en la Patente U.S. N° 4.547.619 de Diaz. Como se describe para el secador de tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de sorción del carbón activados están entubados y con válvulas en paralelo para permitir la sorción y regeneración selectivas. Como sea necesario, los lechos de sorbente se regeneran selectivamente calentando o pasando un gas no oxidante calentado, como nitrógeno o vapor supercalentado, a través del lecho de sorción. El flujo de 1,2-dutadieno comercialmente suministrado a través del lecho de sorbente se controla para proporcionar una corriente de producto intermedia de 1,3-butadieno que contiene menos de alrededor de 5 ppm de TBC.

50 **Ejemplo 8 - Producción de Vinilciclohexano (VCH) - Funcionamiento de la Unidad Normal**

Se repiten los Ejemplos 2 y 3 y se monitoriza la formación de VCH. El VCH es un subproducto no deseado de la primera zona de reacción (Z₁), el VCH es un producto de la dimerización cíclica formado por 1,3-butadieno y por lo tanto representa una pérdida de rendimiento del adiponitrilo. Durante la operación continua normal, el contenido de VCH del producto de la reacción bruto de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 2 se mide y se compara con el contenido de VCH del producto de la reacción bruto de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 3. La formación de VCH en el corriente de producto de pentenonitrilo bruta del Ejemplo es alrededor de 1% más alta que la del Ejemplo 3.

60 **ejemplo 9 - Producción de Vinilciclohexano (VCH) - Encendido y apagado de la Unidad de Operación**

El Ejemplo 8 se repite durante el encendido de la unidad y el apagado de la unidad. Durante el encendido y apagado de la unidad, se aumenta el reciclaje de 1,3-butadieno, debido en parte a conversiones por pase más bajas y también por el diseño para estabilizar las operaciones de la unidad. La producción de VCH aumenta como una función del tiempo de contacto entre el catalizador de la primera zona de reacción y el 1,3-butadieno, con formación de VCH en el Ejemplo 3 (ligando monodentado en Z₁ y Z₂, ligando bidentado en Z₃) la configuración del proceso

siendo consistentemente más baja que la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción Z_1 , Z_2 y Z_3).

5 **Ejemplo de Referencia 10- Eliminación de C_9 mononitrilos**

Este Ejemplo de Referencia 10 ilustra la acumulación de C_9 mononitrilos en un bucle de recuperación/regeneración de catalizador integrado. El Ejemplo de Referencia 1 se repite y la concentración de C_9 mononitrilos se mide en la salida de la primera zona de reacción (Z_1). Las concentraciones varían durante la ejecución, variando de alrededor de 1000 ppm a alrededor de 10.000 ppm en base al efluente de la zona de reacción total. Usando el sistema de purificación del catalizador integrado del Ejemplo de Referencia 1, los C_9 mononitrilos se acumulan en el bucle del catalizador. A medida que la concentración de C_9 mononitrilos se acumula en el bucle del catalizador, estos C_9 mononitrilos son al menos parcialmente transferidos en la alimentación enriquecida con 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z_3), donde son convertidos fácilmente a DDNs y degradan la calidad del producto de dinitrilo producido bruto.

15 **Ejemplo 11 - Eliminación de C_9 Mononitrilos con Sistemas de Recuperación de Catalizador Segregados**

Se repite el Ejemplo 3.

20 La corriente **126** tiene una concentración más alta (está enriquecido con) C_9 mononitrilos en relación al efluente de la primera zona de reacción (Z_1). Estos C_9 mononitrilos se proporcionan entre las fases de refinado y extracto en el sistema de extracción líquido/líquido. El refinado se carga a través de la línea **510** y **515** a la primera columna K_1 de la sección de separación **1000**. Los C_9 mononitrilos se concentran en la corriente de los fondos de K_1 **520** donde se cargan a la columna K_2 . La columna K_2 se opera de tal manera que una mayoría de los C_9 mononitrilos dejan la columna en la corriente de los fondos **530**, donde fluyen a la columna K_3 y salen por **535**, después por **420** de la columna K_4 .

25 **Ejemplo 12 -Eliminación de C_9 mononitrilos con MGN**

30 Se repite el Ejemplo 3.

Este Ejemplo 12 ilustra que al eliminación del MGN, los C_9 mononitrilos, el fenol y los cresoles del sistema de reacción, finalmente a través del tren de destilación usado para tratar la corriente de refinado del extractor, puede facilitarse destilando la corriente del producto de la reacción de la primera zona de reacción (Z_1) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar el 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno sin reaccionar de la corriente del producto de la reacción **122** por el aparato de destilación **810** como se muestra en la Fig. 4, el aparato de destilación **820** recibe la corriente de los fondos (sustancialmente libre de 1,3-butadieno en este Ejemplo 12) del aparato de destilación **810** y se controla para concentrar los C_9 mononitrilos en la corriente de los fondos **140**. El aparato de destilación **820** se controla seleccionando el número de etapas en la sección de rectificación y la tasa de reflujo par concentrar los C_9 mononitrilos en la corriente de los fondos **140**. El aparato de destilación **820** se opera de una manera tal que la corriente enriquecida con catalizador comprende al menos un 5% por peso de pentenitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. De esta manera el MGN, los C_9 mononitrilos, el fenol y los cresoles tienden a pasar a la corriente enriquecida con catalizador.

45 Estos compuestos pueden ser eliminados de la corriente de los fondos **140**, y por consiguiente, al menos en parte del sistema de la reacción, por un proceso de extracción líquido/líquido, como se ha descrito con anterioridad.

Las condiciones del proceso en el aparato de destilación **820** pueden ajustarse para aumentar la concentración relativa de pentenitrilos en la corriente de los fondos **140**, disminuyendo así la concentración relativa de C_9 mononitrilos en la corriente elevada **824**. Esto tiende a mejorar la eliminación de C_9 mononitrilos del sistema.

Alrededor del 90% por peso de los C_9 mononitrilos presentes en el refinado del sistema de recuperación del catalizador asociado con la primera zona de reacción (Z_1) se eliminan en la corriente elevada de la columna K_4 . Las condiciones en el aparato de destilación **820** se ajustan para proporcionar concentración de C_9 mononitrilos en la carga a la tercera zona de reacción (Z_3) 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 para el efluente de dinitrilo producido de la tercera zona de reacción (Z_3).

60 **Ejemplo 13 - Eliminación Mejorada de C_9 mononitrilos - Columna de Extracción Lateral de Bandeja de Chimenea**

Se repite el Ejemplo 12.

65 Este Ejemplo 13 ilustra la eliminación mejorada de C_9 mononitrilos usando una bandeja particular y una

configuración por bombeo para la bandeja del fondo del aparato de destilación **820** de la Fig. 4, incluida en la sección de separación **125** en la Fig. 1.

5 Uno de los problemas concomitantes para reciclar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción (Z_1) tienden a acumularse en el bucle de reciclaje del catalizador. Este problema se mitiga al menos parcialmente instalando una bandeja de chimenea en la columna de separación de pentenonitrilo, denominada aquí como aparato de destilación **820**.

10 Para este Ejemplo 13, el aparato de destilación **820** en la Fig. 4 está equipado con una bandeja de chimenea.

Este aparato de destilación **820** en la Fig. 4 se ilustra con una bandeja de chimenea como el aparato de destilación **850** en la Fig. 6.

15 La bandeja de chimenea **870** está localizada en un punto justo por encima de la entrada de alimentación **852**. El líquido se acumula en la bandeja de chimenea y se extrae por la línea **872** y la bomba **874**, se carga por la línea **876** al calentador de ajuste **880** con capacidad suficiente para vaporizar al menos parte de la alimentación al calentador de ajuste. La corriente calentada **882** se retorna después a la bandeja de chimenea **870** o a un punto a lo largo del aparato de destilación **850** justo por encima de la bandeja de chimenea **870**.

20 Un líquido enriquecido con catalizador se acumula en la sección inferior del aparato de destilación **850**, y se calienta por un rehervidor **866**. Por encima de la bandeja de chimenea **870**, la columna de separación de pentenonitrilos puede contener una o más etapas de separación en forma de bandejas o envases **854**. La corriente elevada **856** puede condensarse parcialmente y el líquido someterse a reflujo a la parte superior del aparato de destilación **850**.

25 La corriente de extracción lateral **878** corriente abajo de la bomba **874** está enriquecida con C_9 mononitrilos y dinitrilos. Esta configuración del proceso del Ejemplo 13 reduce el contenido de C_9 mononitrilos y dinitrilos de la corriente del catalizador reciclada a la primera zona de reacción (Z_1) y proporciona una corriente concentrada de C_9 mononitrilos y dinitrilos para eliminar más eficazmente estos componentes del proceso corriente arriba de la tercera zona de reacción (Z_3). Operando esta configuración de extracción lateral de la bandeja de chimenea del Ejemplo 13, se reduce el flujo de C_9 mononitrilos y dinitrilos a la tercera zona de reacción (Z_3).

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

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

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

45 **Ejemplo 15 -Destilación de 3-pentenonitrilos dedicada**

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

50 Un método para reducir el contenido de C_9 mononitrilos en la alimentación de 3-pentenonitrilo a la tercera zona de reacción (Z_3) es modificar la operación del Ejemplo 2 destilando la corriente de alimentación de 3-pentenonitrilo para proporcionar una corriente superior enriquecida con 3-pentenonitrilos y una corriente de los fondos enriquecida con C_9 mononitrilos.

55 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 a una columna de destilación multietapa equipada con un condensador elevado y tubería de retorno con una o más válvulas de control para ajustar la presión de la columna y la proporción del reflujo. La columna de destilación multietapa también incluye uno o más rehervidores para proporcionar una corriente elevada enriquecida con 3-pentenonitrilo y una corriente del fondo enriquecida con C_9 mononitrilos y dinitrilos incluyendo MGN. La entrada de energía a esta columna para expansión súbita, enfriar y condensar esencialmente todo el efluente de 3-pentenonitrilo de la segunda zona de reacción (Z_2) aumenta significativamente el consumo de energía total por unidad de tiempo del proceso de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 operados sin este paso de destilación adicional.

60 **Ejemplo 16 - Eliminación Mejorada de Hervidores Intermedios**

65

En este Ejemplo 16, se repite el Ejemplo 13.

El Ejemplo 16 ilustra la eliminación mejorada de hervidores intermedios, como MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles del sistema de reacción, finalmente a través de la destilación y las secciones de separación líquido/líquido tratando selectivamente la corriente **878** extraída del aparato de destilación **850** como se muestra en la Fig. 6.

Estos compuestos pueden ser después eliminados al menos en parte del sistema de reacción por el proceso de extracción en el refinado y del refinado por el proceso de tratamiento del refinado descrito anteriormente. La corriente de la extracción lateral **878** puede pasarse después o directa o indirectamente (por ejemplo, a la corriente de purga del catalizador) a la sección de extracción. De esta manera, se consigue una cantidad aumentada de MGN, compuestos de $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles pasados a la sección de extracción y separados del catalizador reciclado. Opcionalmente, la corriente **878** puede introducirse en una sección de extracción multietapa después de la primera etapa de la sección de extracción multietapa para mejorar adicionalmente el rechazo de C_9 mononitrilos.

Ejemplo 17 -Subproductos de TBC

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento del terc-butilcatecol (TBC) en el proceso divulgado.

El terc-butilcatecol (TBC) es un inhibidor de la polimerización, que inhibe la polimerización del 1,3-butadieno, particularmente mientras el 1,3-butadieno está 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.

El TBC en la alimentación de 1,3-butadieno activa una variedad de problemas. El TBC reacciona con el ligando en la primera zona de reacción (Z_1) para formar subproductos de TBC que forman complejos con níquel y subproductos de TBC que reaccionan con ligandos de catalizadores. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos activos catalíticamente que el complejo níquel-ligando del primer catalizador. Los subproductos de TBC reactivos de la reacción de TBC en la primera zona de reacción (Z_1) incluyen además compuestos como fenol y cresoles, que pueden reaccionar adicionalmente con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La reacción de estos subproductos de TBD reactivos con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3) causa problemas similares en que se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos que contienen níquel recién generados son menos catalíticamente activos que el complejo níquel-ligando del tercer catalizador. Como se describe a continuación, una porción de los subproductos de TBC reactivos se rechaza en la fase de refinado de una sección de extracción líquido/líquido y se elimina del proceso.

Los Ejemplos 2 y 3 se repiten. Los subproductos de TBC reactivos (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se extraen de la columna K_4 de la Figura 2 como partes elevadas. Esta extracción a través de columnas K_4 se hace posible operando la columna de separación de pentenonitrilo (K_2) para mantener la mayoría de subproductos de TBC fuera de las partes elevadas de la columna de separación de pentenonitrilo.

Ejemplo 18 - Productos de la Hidrólisis del Ligando

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

Una porción del ligando bidentado en el bucle del catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar producto de la hidrólisis del ligando ligero (LLHP) y producto de la hidrólisis del ligando pesado (HLHP). La purga del bucle del catalizador se pone en contacto en el sistema de extracción. La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga a la sección de separación **1000**. El LLHP se elimina del sistema por las partes superiores **420** de K_4 y el HLHP se elimina del sistema por la línea **540** de K_3 .

Ejemplo 19 - Eliminación de Productos de la Hidrólisis del ligando

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

Una porción del ligando bidentado en el bucle del catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar producto de la hidrólisis del ligando ligero (LLHP) y producto de la hidrólisis del ligando pesado (HLHP). La purga del bucle del catalizador se pone en contacto en el sistema de extracción.

La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga a la sección de separación **1000**. El LLHP se elimina del sistema por las partes superiores **420** de K_4 y el HLHP se elimina del sistema por la línea **540** de K_3 .

Ejemplo 20 - Eliminación de MGN a través de extracción líquido-líquido

5 Se repite el Ejemplo 3. El producto bruto de la primera zona de reacción contiene principalmente pentenonitrilos y 1,3-butadieno sin reaccionar, pero también contiene una porción menor de dinitrilos que incluyen adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN).

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

15 Al menos una porción de la corriente de reciclaje del catalizador se pone en contacto con un solvente de extracción en un paso de extracción líquido/líquido para producir una fase de solvente y una fase de refinado. La fase de solvente comprende solvente de extracción y catalizador y la fase de refinado comprende los compuestos de dinitrilo que comprenden MGN, compuestos con un punto de ebullición más alto que los compuestos de dinitrilo y compuestos con un punto de ebullición más bajo que los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase de solvente obtenido en el paso de extracción líquido/líquido se recicla después a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o a tanto la primera como la segunda zona de reacción.

Ejemplo 21 - Asilar la Primera y la Segunda Zonas de Reacción del ácido de Lewis de la Tercera Zona de Reacción

25 Se repite el Ejemplo 3 excepto 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 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 ha abierto 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 alrededor de 100 ppm de zinc, en base al catalizador total cargado a la primera zona de reacción, la válvula de control se abre adicionalmente para aumentar la carga de zinc a la primera zona de reacción a alrededor de 500 ppm. a 100 ppm de zinc, el producto bruto contiene alrededor del 0,5% en peso de MGN. Aumentar la carga de ácido de Lewis a 500 ppm aumenta la producción de MGN a alrededor de un 1,0% en peso de producto bruto de la primera zona de reacción (Z_1).

Ejemplo 22 - Cloruro de Zinc en el Solvente de Extracción

35 Se repite el Ejemplo 1. La extracción de ciclohexano del sistema de extracción del catalizador compartido se analiza para Zn como se enseña en la Patente U.S. N° 3.778.809 de Walter.

40 Alrededor de 100 ppm de Zn en el catalizador reciclado se correlacionan con alrededor de 0,8% de rendimiento de MGN. Aumentar el nivel de Zn en el catalizador reciclado por otras 100 ppm aumenta el rendimiento de MGN por otro 0,5% para un total del 1,3% (peso).

Ejemplo 23

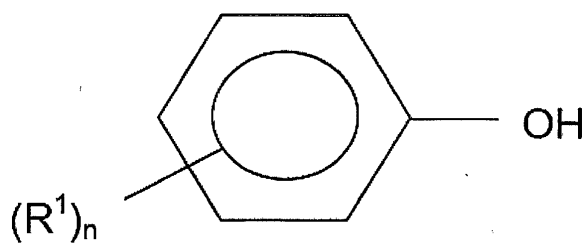
45 Este Ejemplo 23 es un proceso para hacer adiponitrilo por hidrocianuración doble de butadieno.

50 El proceso reacciona 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 la reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). El producto de la reacción de la primera zona de reacción se carga a una segunda zona de reacción donde al menos una porción 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 con 3PN.

55 Se carga una mezcla que comprende 3PN del segundo paso de reacción (isomerización) y cianuro de hidrógeno (HCN) a 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 ácidos de Lewis para producir un producto de la reacción que comprende adiponitrilo.

60 El efluente de la primera zona de reacción contiene uno o más compuestos fenólicos de la fórmula

65



(II)

15 donde R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 0 a 4, siempre que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilos puedan ser los mismos o diferentes.

20 El primer catalizador en el efluente de la primera zona de reacción que fluye desde la primera zona de reacción se concentra en uno o más pasos de destilación y se recicla en al menos una corriente de reciclaje del catalizador a la primera zona de reacción.

25 Al menos una porción de la corriente de reciclaje del catalizador a la primera zona de reacción se pone en contacto con un solvente de extracción en un paso de extracción líquido/líquido para producir una fase de solvente y una fase de refinado.

La fase de solvente comprende catalizador y la fase de refinado comprende el compuesto fenólico de (II), y en donde la proporción de peso de dicho compuesto fenólico de fórmula (II) con el catalizador en dicha fase de solvente es menos que la proporción de peso de dicho compuesto fenólico de fórmula (II) con el catalizador en dicha corriente de reciclaje del catalizador introducida en el paso de extracción líquido/líquido.

30 El catalizador de la fase de solvente obtenido en el paso de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción a tanto la primera como la segunda zona de reacción.

El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

35 Ejemplo 24

Se repite el Ejemplo 23.

El primer ligando que contiene fósforo es un ligando de la fórmula



45 donde R^2 , R^3 y R^4 son los mismos o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con hasta cuatro grupos alquilo, cada grupo alquilo teniendo de 1-4 átomos de carbono.

El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

50 Ejemplo 25

Se repite el Ejemplo 24.

55 La fuente del primer ligando que contiene fósforo comprende dicho compuesto fenólico de fórmula (II) como una impureza y dicho compuesto fenólico de fórmula (II) se introduce en el paso de hidrocianuración de 1,3-butadieno junto con el primer ligando que contiene fósforo.

El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

60 Ejemplo 26

Se repite el proceso del Ejemplo 24

65 El compuesto fenólico de fórmula (II) se produce por una reacción de hidrólisis, en donde dicho primer ligando que contiene fósforo reacciona con agua.

El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

5 **Ejemplo 27**

Se repite el proceso del Ejemplo 24.

10 La alimentación de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción comprende agua. El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 28

15 Se repite el proceso del Ejemplo 24.

El 1,3-butadieno en el paso de hidrocianuración de 1,3-butadieno contiene terc-butilcatecol.

20 El compuesto fenólico de fórmula (II) se produce por una reacción, en donde dicho primer ligando que contiene fósforo reacciona con terc-butilcatecol.

El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

25 **Ejemplo 29**

Se repite el proceso del Ejemplo 23.

No se añadió níquel de valencia cero a la corriente de reciclaje del catalizador antes de

30 la introducción de la corriente de reciclaje del catalizador a un paso de extracción líquido/líquido. El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

35 **Ejemplo 30**

Se repite el proceso del Ejemplo 23.

40 El paso de extracción líquido/líquido comprende introducir una porción de la corriente de reciclaje del catalizador, un solvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquidos en una fase de solvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y dicho compuesto fenólico de fórmula (II). El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

45 **Ejemplo 31**

Se repite el proceso del Ejemplo 30.

50 La fase de solvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para eliminar el solvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído.

La corriente de catalizador extraído se recicla en la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

55 El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 32

60 Se repite el proceso del Ejemplo 31.

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.

65 El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 33

5 Se repite el proceso del Ejemplo 30.

La fase de refinado contiene solvente de extracción, pentenonitrilos, productos de la degradación del catalizador y uno o más de los compuestos fenólicos de fórmula (II).

10 Los dinitrilos en la fase de refinado se separan del solvente de extracción, pentenonitrilos, productos de la degradación del catalizador y el compuesto fenólico de fórmula (II).

Los dinitrilos separados se reciclan al paso de extracción líquido/líquido.

15 El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 34

20 Se repite el proceso del Ejemplo 23.

El primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado

Ejemplo 35

25 Se repite el proceso del Ejemplo 34.

El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son el mismo.

30 El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 36

35 Se repite el proceso del Ejemplo 34.

El primer, segundo y tercer ligandos que contienen fósforo son ligandos de fosfito.

40 El mononitrilo deseado, el isomerato y los productos de dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

45 Cabe señalar que las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse en la presente en un formato de intervalo. Se entenderá que dicho formato de intervalo se usa por conveniencia y brevedad, y por lo tanto, debe ser interpretado de una manera flexible para incluir no sólo los valores numéricos citados explícitamente como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o sub-intervalos abarcados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y sub-intervalo se cite explícitamente. Como ilustración, un intervalo de concentración de "alrededor del 0,1% a alrededor del 5%" debe ser interpretado como que incluye no sólo la concentración citada explícitamente de alrededor del 0,1% en peso a alrededor del 5% en peso, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo 1%, 2%, 3% y 4%) y también los sub-intervalos (por ejemplo 0.5%, 1.1%, 2.2%, 3.3%, y 4.4%) dentro del intervalo indicado. El término "alrededor de" puede incluir $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 3\%$, $\pm 4\%$, $\pm 5\%$, $\pm 8\%$, o $\pm 10\%$, de los valores numéricos que son modificados. Además, la frase "alrededor de 'x' a 'y'" incluye "alrededor de 'x' a alrededor de 'y'".

55

60

65

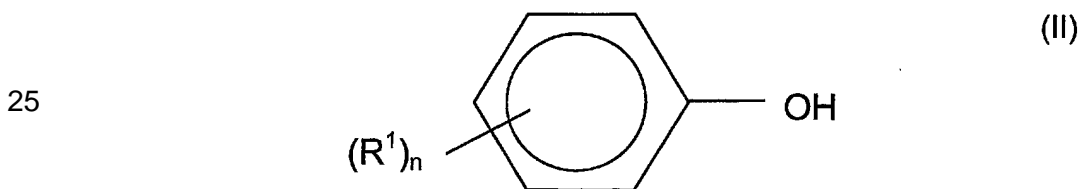
Reivindicaciones

1. Un proceso para hacer adiponitrilos, dicho proceso comprende los pasos de:

- 5 (a) 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 efluente de la primera zona de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN);
- 10 (b) isomerizar al menos una porción del 2M3BN del paso (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 efluente de la segunda zona de reacción que comprende 3PN; y
- 15 (c) reaccionar en una tercera zona de reacción una mezcla que comprende 3PN del paso (b) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo y en presencia de un promotor de ácidos de Lewis para producir un efluente de la tercera zona de reacción que comprende adiponitrilo;

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

20 en donde el efluente de la primera zona de reacción del paso (a) comprende uno o más compuestos fenólicos de la fórmula



30 en donde R¹ es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 0 a 4, siempre que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilos puedan ser los mismos o diferentes;

35 en donde el primer catalizador en el efluente de la primera zona de reacción que fluye desde la primera zona de reacción se concentra en uno o más pasos de destilación y se recicla en al menos una corriente de reciclaje del catalizador a la primera zona de reacción,

en donde al menos una porción de la corriente de reciclaje del catalizador a la primera zona de reacción se pone en contacto con un solvente de extracción en un paso de extracción líquido/líquido para producir una fase de solvente y una fase de refinado,

40 en donde dicha fase de solvente comprende catalizador y dicha fase de refinado comprende dicho compuesto fenólico de fórmula (II), y en donde la proporción de peso de dicho compuesto fenólico de fórmula (II) con el catalizador en dicha fase de solvente es menor que la proporción de peso de dicho compuesto fenólico de fórmula (II) con el catalizador en dicha corriente de reciclaje del catalizador introducida al paso de extracción líquido/líquido; y en donde el catalizador de dicha fase de solvente obtenido en el paso de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

45 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el primer ligando que contiene fósforo es un ligando de la fórmula



50 donde R², R³ y R⁴ son los mismos o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con hasta cuatro grupos alquilo, cada grupo alquilo teniendo de 1-4 átomos de carbono.

55 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde la fuente del primer ligando que contiene fósforo comprende dicho compuesto fenólico de fórmula (II) como una impureza y dicho compuesto fenólico de fórmula (II) se introduce en el paso (a) junto con dicho primer ligando que contiene fósforo.

4. El proceso de la reivindicación 2, en donde dicho compuesto fenólico de fórmula (II) se produce por una reacción de hidrólisis, en donde dicho primer ligando que contiene fósforo reacciona con agua.

60 5. El proceso de la reivindicación 2, en donde la alimentación de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción comprende agua.

65 6. El proceso de la reivindicación 2, en donde la fuente de 1,3-butadieno en el paso (a) comprende terc-butilcatecol, y en donde dicho compuesto fenólico de fórmula (II) se produce por una reacción, en donde dicho ligando que contiene fósforo reacciona con terc-butilcatecol.

7. El proceso de la reivindicación 2, en donde no se añade níquel de valencia cero a la corriente de reciclaje del catalizador antes de la introducción de esta corriente a un paso de extracción líquido/líquido.
- 5 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso de extracción líquido/líquido comprende introducir una porción de la corriente de reciclaje del catalizador, un solvente 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 solvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y dicho compuesto fenólico de fórmula (II).
- 10 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la fase de solvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para eliminar el solvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recicla en la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.
- 15 10. El proceso de la reivindicación 9, en donde 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.
- 20 11. El proceso de la reivindicación 8, en donde la fase de refinado comprende solvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de la degradación del catalizador y uno o más de dichos compuestos fenólicos de fórmula (II).
 en donde los dinitrilos en dicha fase de refinado se separan del solvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de la degradación del catalizador y dicho compuesto fenólico de fórmula (II), y
 en donde los dinitrilos separados se reciclan al paso de extracción líquido/líquido.
- 25 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.
- 30 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son el mismo.
- 35 14. El proceso de la reivindicación 12, en donde el primer, segundo y tercer ligandos que contienen fósforo son ligandos de fosfito.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

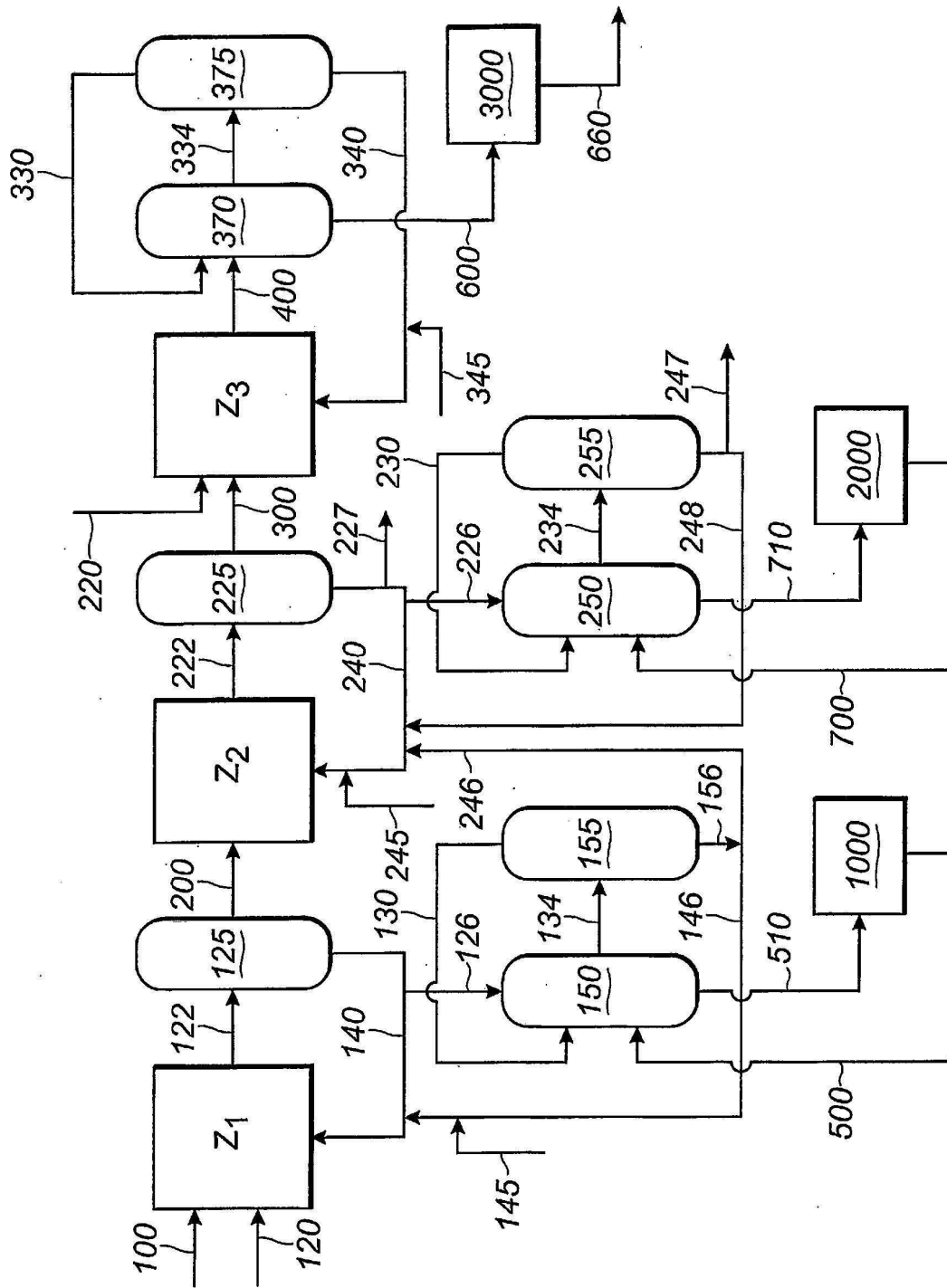


FIG. 1

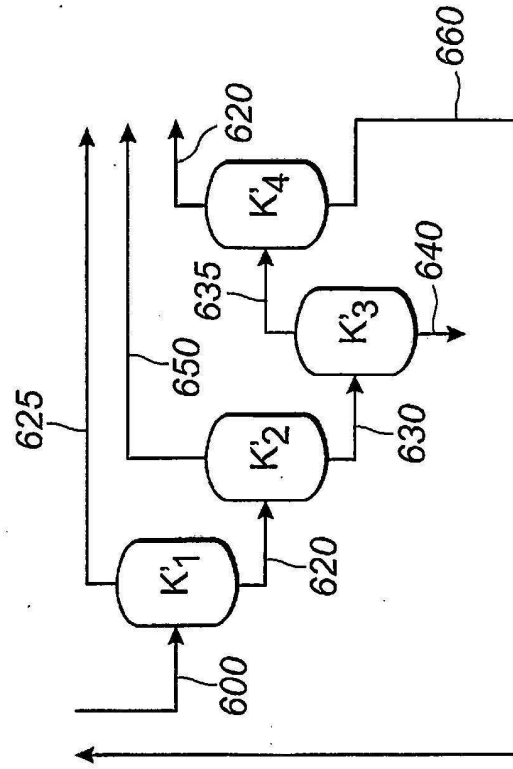


FIG. 3

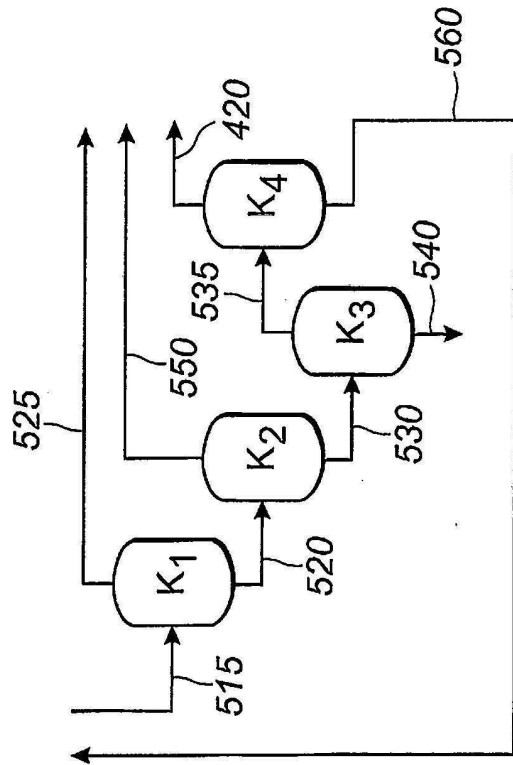


FIG. 2

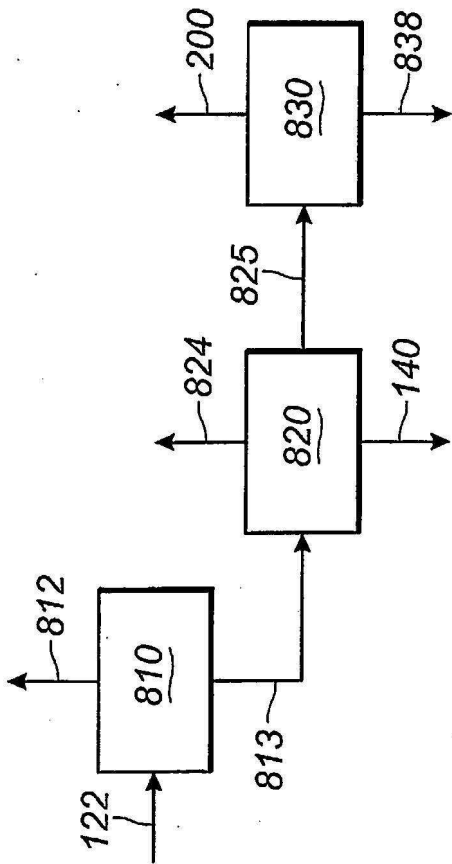


FIG. 4

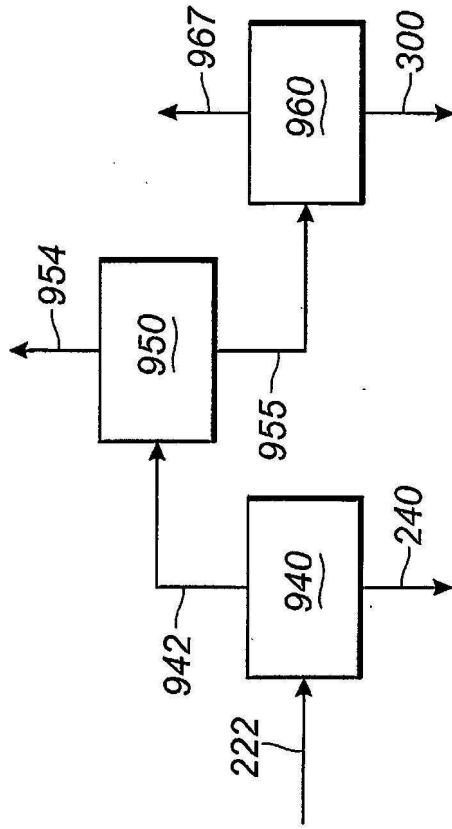


FIG. 5

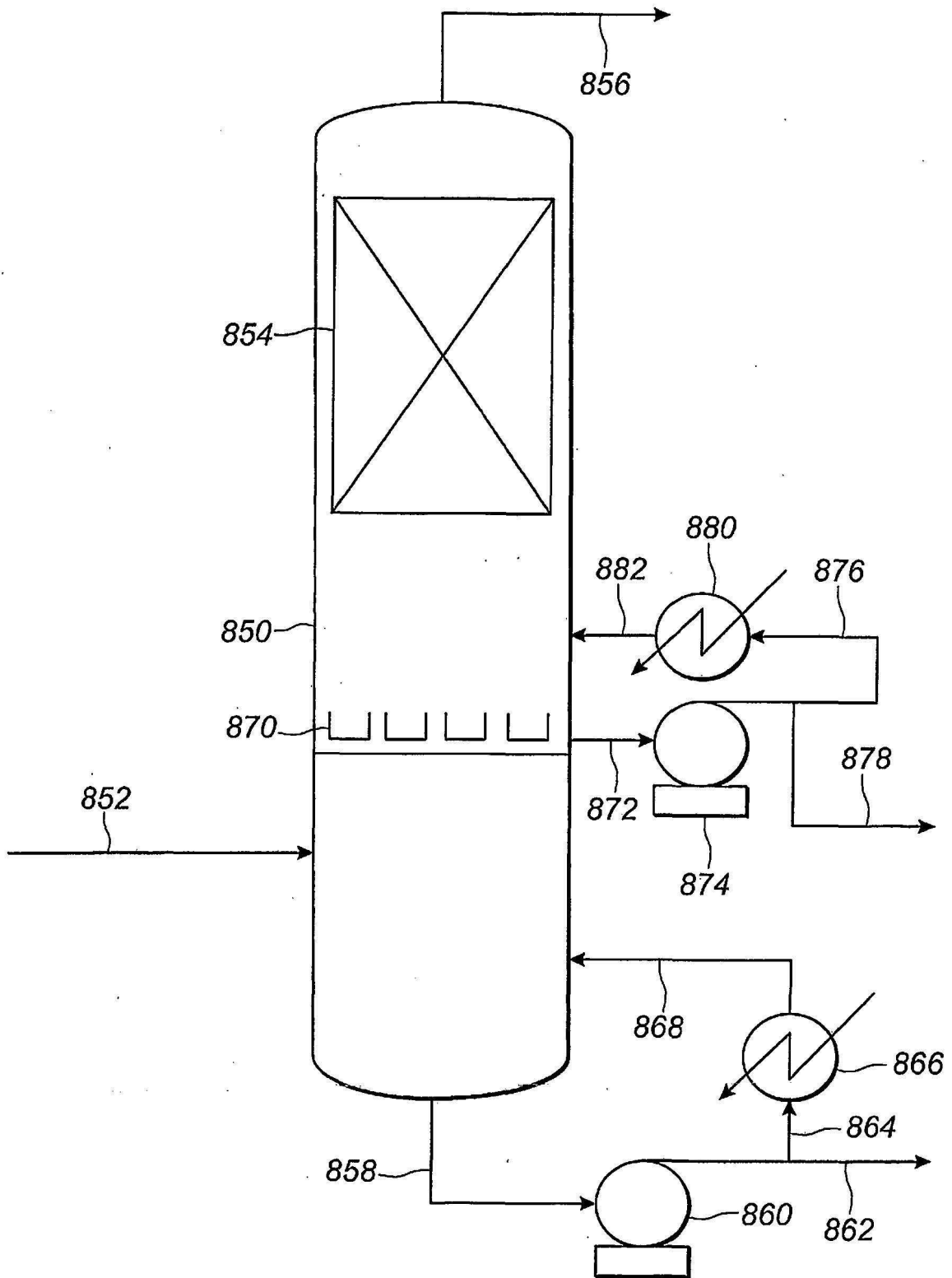


FIG. 6