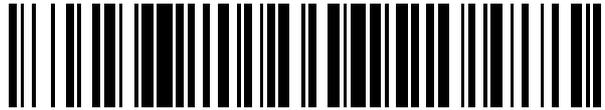


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 430**

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 11729808 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 2582661**

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:

05.08.2015

73 Titular/es:

INVISTA TECHNOLOGIES S.À.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 2 542 430 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).

La hidrocianación de olefinas activadas tales como olefinas conjugadas (por ejemplo, 1,3-butadieno) puede realizarse en índices adecuados sin el uso de un promotor de ácido de Lewis. Sin embargo, la hidrocianación de olefinas no activadas, tales como 3PN, requiere al menos un promotor de ácido de Lewis para obtener índices y producciones industrialmente útiles para la producción de nitrilos lineales, tal como ADN. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 3.496.217, 4.874.884 y 5.688.986 desvelan el uso de promotores de ácido de Lewis para la hidrocianación de compuestos etilénicamente 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 $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede comprender hidrocianación de BD, isomerización de 2M3BN para producir 3PN y la hidrocianación de pentenonitrilos, incluyendo 3PN, para producir ADN y otros dinitrilos. Los procesos integrados se desvelan, 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 desvela 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 ser capaz de reutilizar el catalizador así recuperado en las etapas de hidrocianación/isomerización.

La publicación de patente de Estados Unidos N° 2008/0221351 desvela un proceso integrado para preparar ADN. Una primera etapa de proceso incluye la hidrocianación de BD para producir 3PN sobre al menos un catalizador de níquel cero-valente. Una segunda etapa de proceso del proceso integrado implica la hidrocianación de 3PN para producir ADN sobre al menos un catalizador de níquel cero-valente y al menos un ácido de Lewis. En este proceso integrado, al menos uno de los catalizadores de níquel cero-valente usado en una de las etapas del proceso se transfiere a la otra etapa del proceso.

Los subproductos de reacción producidos en la primera zona de reacción (Z_1) incluyen compuestos $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$. Estos compuestos $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ pueden producirse mediante dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Cuando tales compuestos $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ se introducen en una zona de reacción para producir adiponitrilo mediante la reacción de 3PN con HCN, estos compuestos $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ pueden reaccionar con HCN para producir compuestos $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ no deseados.

Las mejoras obtenidas por las siguientes divulgaciones en el presente documento proporcionan mayores producciones químicas y/o selectividades de 3PN y/o ADN de BD y $\text{HC}\equiv\text{N}$. Además mejoran el control de la formación del subproducto en etapas individuales de reacción. Estos subproductos pueden incluir al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenonitrilo, compuestos de mononitrilo de la fórmula química $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ y compuestos de dinitrilo de la fórmula $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$.

US 2008/281120 desvela un proceso para preparar 3PN.

US 2008/221351 desvela un proceso para preparar ADN.

Resumen de la invención

La acumulación de subproductos, tales como mononitrilos de C_9 , se reduce mediante una manera particular de purificar un catalizador usado para hidrocianación de 1,3-butadieno en un proceso para hacer adiponitrilo. El catalizador se purifica en un tratamiento de extracción líquido/líquido y se recicla.

Pentenonitrilo se hace en un proceso que comprende dos etapas. En una primera etapa [esto es, etapa (a)], 1,3-butadieno reacciona con cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z_1) en presencia de un primer catalizador que comprende níquel cero-valente (Ni^0) y un primer ligando que contiene fósforo para producir un efluente de reactor que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). En la segunda etapa [esto es, etapa (b)], al menos una parte de 2M3BN hecho en la primera etapa se isomeriza en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un segundo catalizador que comprende níquel cero-valente (Ni^0) y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN.

Puede recuperarse una corriente efluente que comprende 3PN de la segunda zona de reacción (Z_2). 3PN también puede recuperarse mediante destilación del producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1). 3PN recuperado puede entrar en contacto con HCN en una tercera etapa de reacción [esto es, etapa (c)] en una tercera zona de reacción (Z_3) en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel cero-valente (Ni^0) y un tercer ligando que contiene fósforo. La reacción en la tercera zona de reacción (Z_3) tiene lugar en presencia de un promotor de ácido de Lewis.

El catalizador introducido en la zona de reacción fluye a, a través de y fuera de la zona de reacción junto con reactivos y productos. Cualquier promotor de ácido de Lewis introducido en una zona de reacción también fluye

a través de la zona de reacción junto con el flujo de reactivos, productos y catalizadores. El catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción aquí también es referido como el primer catalizador. El primer catalizador comprende níquel cero-valente y un primer ligando que contiene fósforo. El catalizador que fluye a través de la segunda zona de reacción aquí también es referido como el segundo catalizador. Este segundo catalizador comprende níquel cero-valente y un segundo ligando que contiene fósforo.

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

Además de 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN), el producto de reacción de la etapa (a) comprende además dinitrilos. Estos dinitrilo comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). Adiponitrilo (ADN) puede formarse mediante la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN. Metilglutaronitrilo (MG) puede formarse mediante la reacción de 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN) con HCN.

La formación de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) es especialmente problemática porque 2M3BN se convierte antes de que pueda recuperarse e isomerizarse en 3PN. En un proceso donde 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) da como resultado una pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que de otra manera podría convertirse en ADN. Por consiguiente, la producción o deseada de MGN en la primera zona de reacción (Z_1) da como resultado una reducción no deseada de producción de ADN, en base a los moles HCN y BD que reaccionan.

Cuando el catalizador fluye a través de la primera y segunda zona de reacción, el contenido de níquel cero-valente del catalizador puede reducirse y pueden producirse subproductos de degradación del catalizador. Estos subproductos de degradación del catalizador comprenden formas oxidadas de níquel, formas oxidadas de ligando y formas hidrolizadas de ligando.

Al menos una parte del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con productos o al menos una parte del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con productos o al menos una parte del catalizador que fluye desde las dos, la primera y segunda zona de reacción, junto con productos se concentra y recicla en la primera zona de reacción o segunda zona de reacción o en ambas, la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción. La concentración del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación. Similarmente, la concentración del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación.

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

El catalizador se concentra especialmente en bases de columnas usadas para concentrar catalizador. Los dinitrilos producidos en la primera zona de reacción (Z_1) o reciclados en esta primera zona de reacción (Z_1) también se concentran en bases de columnas usadas para concentrar catalizador. Los catalizadores tienen a ser menos estables termalmente en soluciones con altas concentraciones de estos dinitrilos, en oposición a soluciones de catalizadores con altas concentraciones de mononitrilos, tales como 3PN y 2M3BN. Cuando la producción o acumulación de dinitrilos es excesivamente alta, el complejo níquel/ligando del catalizador puede carecer de estabilidad térmica y puede romperse liberando ligando libre y níquel sin complejo en bases de columnas, donde el complejo níquel/ligando se expone a las temperaturas más altas. El níquel que no forma complejo con ligando se vuelve insoluble y puede colocarse en superficies a alta temperatura tales como tubos de intercambio y paredes de columna, que, a su vez, crean multitud de problemas incluyen pérdida de catalizador activo y pérdida de capacidad de rendimiento, lo que requiere finalmente el cierre de la producción.

Se usan al menos dos, y opcionalmente, tres etapas separadas de extracción líquido/líquido para purificar o regenerar catalizadores. Al menos una parte del catalizador concentrado de la primera zona de reacción se purifica eliminando los subproductos de degradación del catalizador y subproductos de reacción en una primera etapa de reacción líquido/líquido. Se usa una etapa separada de extracción líquido/líquido para tratar el producto de la tercera zona de reacción. El catalizador purificado de la primera etapa de extracción líquido/líquido se recicla en la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer catalizado y el segundo catalizador son iguales, una parte de

este catalizador purificado puede reciclarse en la segunda zona de reacción. Opcionalmente, se usan tres etapas separadas de extracción líquido/líquido para cada catalizador. Como aquí se usan, los términos “sección de extracción” y “zona de extracción” se refieren a las etapas de equipamiento y proceso para medir, cargar, mezclar, sujetar, separar y reciclar componentes de un proceso de extracción líquido-líquido. De acuerdo con la opción de usar tres secciones o zonas separadas de extracción, una parte del primer catalizado se extrae en una primera zona de extracción líquido/líquido, una parte del segundo catalizador se extrae en una segunda zona de extracción líquido/líquido, y al menos una parte, por ejemplo, todo, del tercer catalizador se extrae en una tercera zona de extracción líquido/líquido. Estas tres zonas han dedicado equipamiento para extracción, y el equipamiento en diferentes zonas no se comparte.

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

El catalizador de la primera fase de disolvente obtenido en la primera etapa de extracción líquido/líquido se recicla en la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer y segundo ligando que contiene fósforo son iguales, una parte de este catalizador purificado puede reciclarse en la segunda zona de reacción.

La primera fase de refinado puede destilarse en una o más etapas de destilación para separar adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN) de compuestos con un mayor punto de ebullición que adiponitrilo (ADN) y compuestos con un menor punto de ebullición que metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinado. La primera corriente de dinitrilo refinado puede además destilarse para eliminar metilglutaronitrilo (MG) de la primera corriente de dinitrilo refinado para obtener una segunda corriente de dinitrilo refinado rica en adiponitrilo. Al menos una parte de la segunda corriente de dinitrilo refinado se recicla en la primera etapa de extracción líquido/líquido como una corriente de reciclaje de dinitrilo.

El tercer catalizador no entra en contacto con el primer disolvente de extracción en la primera etapa de extracción líquido/líquido usada para purificar el primer catalizador.

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

El promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción (Z_3) tiene un mayor punto de ebullición que adiponitrilo. El producción de reacción, el tercer catalizador y el promotor de ácido de Lewis que fluye a través de la tercera zona de reacción (Z_3) en la etapa (c) pueden entrar en contacto con un disolvente de extracción en una zona de extracción para producir una fase de disolvente que comprende el tercer catalizador y una fase de refinado que comprende producto adiponitrilo de la etapa (c). La fase de refinado también comprende compuestos que no son adiponitrilo, tal como (1) compuestos con un mayor punto de ebullición que adiponitrilo y (2) compuestos con un menor punto de ebullición que adiponitrilo. La fase refinada puede destilarse en una o más etapas de destilación para recuperar una corriente de producto adiponitrilo purificado y para eliminar compuestos que no son adiponitrilo de la fase de refinado. Por ejemplo, la mayoría de los promotores de ácido de Lewis tienen a sufrir partición en la fase de refinado, aunque al menos una pequeña cantidad del promotor puede también sufrir partición en la fase de disolvente. La partición de compuestos entre las dos fases se analiza en la patente de Estados Unidos N° 3.773.809. Todo el promotor de ácido de Lewis en la fase de refinado puede eliminarse en etapas de destilación usadas para recuperar el producto adiponitrilo. El producto adiponitrilo recuperado puede usarse para proporcionar dinitrilo a la zona de extracción para el primer catalizador ya que puede ser necesario para promover la separación. La zona de extracción usada para regenerar el primer catalizador es diferente de la zona de extracción usadas para regenerar el tercer catalizador. Las composiciones de los disolventes de extracción en estas zonas de extracción pueden ser iguales o diferentes. Las fases de refinado de estas zonas pueden destilarse en aparatos iguales o diferentes de destilación.

Puede añadirse níquel cero-valente al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de que el catalizador se haya purificado en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de que el

5 primer catalizador purificado se haya reciclado. Para efectos de la presente divulgación, se entenderá que un catalizador que fluye a través de una zona de reacción se recicla cuando pasa a la zona de reacción igual o diferente. El catalizador purificado puede tratarse para aumentar su contenido de níquel como se muestra en la patente de Estados Unidos N° 4.416.825 de Ostermaier. También puede añadirse ligando de composición cuando sea necesario, por ejemplo, después de las etapas de purificación de catalizador.

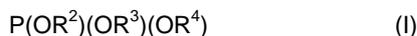
10 En una realización, todo el níquel cero-valente que se añade a la composición para níquel cero-valente perdido por la degradación del catalizador o eliminación no deseada durante las etapas de procesamiento, puede añadirse al primer catalizador purificado después de que el catalizador haya pasado a través de la primera zona de extracción líquido/líquido.

15 Al menos una parte del primer catalizador concentrado puede reciclarse directamente a la primera zona de reacción sin purificarse en una etapa de extracción líquido/líquido. En tal realización, puede tomarse una corriente de purga de una corriente de catalizador que se recicla. La corriente de purga puede dirigirse a la primera etapa de extracción líquido/líquido, donde el catalizador se purifica o regenera.

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

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

30 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 hacer reaccionar 3PN con HCN puede ser, por ejemplo, un ligando que contiene fósforo bidentado. El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. El segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de los primeros ligandos que contienen fósforo son ligandos monodentados de la fórmula



40 donde R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes y son grupos arilo, por ejemplo, grupos de fenilo o toliilo, donde los grupos de arilo o fenilo se sustituyen opcionalmente e individualmente por hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo de 1-4 átomos de carbono. Ejemplos particulares del primer ligando que contiene fósforo son tris(tolil)fosfito (TTP) y una forma modificada de TTP, referido aquí como "MTTP". En MTTP, al menos uno de los grupos toliilo en TTP se sustituye por un grupo fenilo. TTP puede prepararse reaccionando PCl_3 con una o más isómeros de cresol, que son fuentes de grupos toliilo en el producto final. MTTP puede prepararse reaccionando PCl_3 con una mezcla de fenol, que es una fuente de los grupos fenilo en el producto final, y uno o más isómeros de cresol. Tanto TTP como MTTP típicamente comprenden una mezcla de compuestos.

50 Puede usarse adiponitrilo en la fabricación de precursores útiles en la síntesis de nailon-6,6. Por ejemplo, adiponitrilo puede convertirse en hexametilendiamina que puede usarse en la fabricación de nailon-6,6. De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de hexametilendiamina que comprende un proceso de hacer adiponitrilo como aquí se describe, seguido de hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametilendiamina. También se proporciona un proceso para la fabricación de nailon-6,6 que comprende un proceso para hacer adiponitrilo como aquí se describe, seguido de hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametilendiamina, seguido de reacción de hexametilendiamina con ácido adípico, para dar nailon-6,6.

55 Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 es una representación de un proceso integrado para fabricar 3-pentenitrilo que comprende las etapas de hidrocianación de 1,3-butadieno, isomerización de 2-metil-3-pentenitrilo e hidrocianación de 3-pentenitrilo.

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

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

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

La Figura 5 es una representación de un ejemplo de sección de separación 25 mostrada en la Figura 1.

La Figura 6 es una representación de un aparato de destilación que puede usarse para separar pentenonitrilos, subproductos de catalizador y reacción del efluente de una primera zona de reacción (Z_1), donde 1,3-butadieno reacciona con cianuro de hidrógeno.

10 Descripción detallada de la invención

Aunque la siguiente descripción detallada contiene muchos detalles con el fin de ser ilustrativa, una persona experta en la técnica apreciará que hay muchas variaciones y alteraciones a los siguientes detalles dentro del alcance de las realizaciones aquí desveladas.

Por consiguiente, las siguientes realizaciones se exponen sin ninguna pérdida de generalidad, y sin imponer limitaciones a cualquier invención reivindicada. Antes de describir la presente divulgación con más detalle, debe entenderse que esta divulgación no está limitada a realizaciones particulares descritas, ya que tales pueden variar. También debe entenderse que la terminología aquí usada tiene el fin de describir solamente realizaciones particulares, y no pretende ser limitativa, ya que el alcance de la presente divulgación solamente estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

Ciertas abreviaturas y definiciones aquí usadas incluyen las siguientes:

ADN = adiponitrilo; BD = 1,3-butadieno; c2PN = cis-2-pentenonitrilo; c3PN = cis-3-pentenonitrilo; $C_8H_{13}C\equiv N$ = compuestos de mononitrilo diolefinicos acíclicos y monoolefinicos cíclicos de la fórmula química $C_8H_{13}C\equiv N$; $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ = compuestos de dinitrilo monoolefinicos acíclicos y alifáticos cíclicos de la fórmula química $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$; dinitrilo o dinitrilos = ADN, MGN y ESN a menos que se limite específicamente; ESN = etilsuccinonitrilo; $HC\equiv N$ o HCN = cianuro de hidrógeno (esto es, ácido cianhídrico); 2M2BN = 2-metil-2-butanonitrilo incluyendo isómeros (E)-2M2BN y (Z)-2M2BN a menos que se limite específicamente; 2M3BN = 2-metil-3-butanonitrilo; (E)-2M2BN = (E)-2-metil-2-butanonitrilo; (Z)-2M2BN = (Z)-2-metil-2-butanonitrilo; MGN = 2-metilglutanonitrilo; 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 4PN, 3PN, 2PN, 2M3BN y 2M2BN a menos que se limite específicamente; 2PN = 2-pentenonitrilo incluyendo isómeros c2PN y t2PN a menos que se limite específicamente; 3PN = 3-pentenonitrilo incluyendo c3PN y t3PN a menos que se limite específicamente; 4PN = 4-pentenonitrilo; ppm = partes por millón por peso a menos que se establezca lo contrario; t2PN = trans-2-pentenonitrilo; t3PN = trans-3-pentenonitrilo; VN = valeronitrilo.

Como aquí se usa un punto de ebullición (P.E.) de un compuesto se refiere a la temperatura a la que una forma pura del compuesto hierve a presión atmosférica. Un punto de ebullición registrado es la temperatura de un punto de ebullición para un compuesto registrada en al menos una fuente fiable de la literatura química.

Como aquí se usan, los términos "aparato de destilación" y "comuna de destilación" se usan intercambiamente, y ambos términos se refieren generalmente al equipamiento para realizar etapas de destilación. Para efectos de esta divulgación, un intermitente se considera que es una columna de destilación.

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

Un proceso para hacer 3PN, por ejemplo, en una primera fase de un proceso integrado para fabricar adiponitrilo (ADN), puede incluir hacer reaccionar 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno ($HC\equiv N$) en una primera zona de reacción (Z_1) en presencia de un primer catalizador. La reacción puede tener lugar bajo suficientes condiciones de reacción para producir un producto de reacción que comprenda 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). El 2M3BN puede isomerizarse en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un segundo catalizado bajo suficientes condiciones de isomerización para producir un producto de reacción que comprenda 3PN. El 3PN puede recuperarse de los efluentes de la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2). En la segunda fase de un proceso integrado, el 3PN recuperado puede reaccionar con $HC\equiv N$ en una tercera zona de reacción (Z_3) en presencia de un tercer catalizador. La segunda reacción de fase puede tener lugar bajo suficiente condiciones de reacción para producir un producto de reacción que comprenda ADN. El ADN puede recuperarse. Un proceso integrado no requiere co-localización de la primera y segunda fase.

Puede usarse el mismo catalizador en las tres zonas de reacción. El uso del mismo catalizador en las tres zonas de reacción puede reducir el capital y los costes de funcionamiento. Sin embargo, la transferencia o reparto de un único catalizador entre las tres zonas de reacción (Z_1 , Z_2 y Z_3) tiene inconvenientes porque tal proceso puede realizarse limitado por un único catalizador en una cualquiera o las 3 zonas de reacción. Las propiedades físicas del

único catalizador durante las etapas requeridas de separación pueden también crear inconvenientes. Por ejemplo, las temperaturas para volver a hervir a ciertos puntos en el tren de separación del producto pueden degradar catalizadores termalmente menos estables. Por medio de la selección de catalizadores para las zonas individuales de reacción y la limitación de la transferencia de catalizador entre zonas de reacción y/o fases, pueden conseguirse una mayor calidad de producto 3PN y ADN y mayores producciones químicas de BD y $\text{HC}\equiv\text{N}$.

La selección de catalizadores para las zonas individuales de reacción y la limitación de la transferencia de catalizador entre etapas de reacción facilitan el control de formación de subproductos de reacción. Tales subproductos incluyen al menos: 4-vinil-2-ciclohexano, 2-metil-2-butanonitrilo y compuestos de mononitrilo de la fórmula química $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$. Como aquí se desvela, el tratamiento por separado de los componentes catalizadores y la no mezcla de ellos entre fases del proceso proporciona oportunidades para dirigir el flujo de subproductos de reacción, una vez formados, desde una etapa del proceso a otra etapa del proceso. Por ejemplo, puede controlarse la transferencia de subproductos de reacción en corrientes e catalizador desde la primera fase del proceso (por ejemplo, en Z_1 y Z_2) para producir 3PN a la segunda fase del proceso para producir ADN (realizado en Z_3) y viceversa.

Visión de conjunto de la Figura 1

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

Como se muestra en la Fig. 1, el reactivo 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 100, el reactivo 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. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 122. La corriente de producto de reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reactivos sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_2). La corriente de producto de reacción 122 se introduce en una sección de separación 125, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado 140 y una corriente de producto 200 que comprende 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). La sección de separación 125 puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de sección de separación 125 se muestra en la Fig. 4. Cianuro de hidrógeno sin reaccionar y 1,3-butadieno pueden también separarse de los productos de reacción y catalizador en la sección de separación 125. 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También puede sacarse una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación 125 a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación 125 puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 140.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización también es referido aquí como el segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser igual que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente 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 3PN. Esta corriente de efluente 222 pasa a la sección de separación 225 para obtener, entre otros, una corriente de producto 3PN 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 tal sección de separación 225.

En la Fig. 1 se muestran sistemas de reciclaje de catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) y a la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclaje de catalizador comprenden además sistemas para purificar al menos una parte del catalizador antes de reciclarse.

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

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

catalizador. El catalizador se purifica o regenera en el aspecto en el que al menos algunos subproductos es eliminan de la solución catalizadora.

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

10 En una realización, la corriente de purga de catalizador 126 y el disolvente polar en la línea 500 se mezclan antes de cargar la corriente combinada en zona de extracción 150. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente la corriente de purga 126 y la corriente de reciclaje 500 añadidas por separado a la zona de extracción 150, se entenderá que la corriente de purga de catalizador 126 y el disolvente polar en la línea 500 se mezclan preferentemente antes de cargar una corriente combinada en la zona de extracción 150.

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

20 En la Fig. 2 se describe con mayor detalle un ejemplo de sección de separación 1000. 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 reacción y ciertos productos de degradación del catalizador del disolvente polar. La base de la columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción 150, por medio de la línea 500.

25 El disolvente no polar se recupera mediante destilación en el aparato de destilación 155 y se devuelve a la zona de extracción 150, por medio de la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 134, el aparato de destilación 155 y la línea 130, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 150. La zona de extracción 150, la línea 510, la sección de separación 1000 y la línea 500, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente polar en la zona de extracción 150. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales a la zona de extracción 150 por líneas no mostradas en la Fig. 1. Este disolvente adicionales puede añadirse para iniciar y para componer la pérdida de disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido/líquido.

35 Las bases 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 degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse 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 tomarse de la columna de destilación 155 a través de la línea 156 y transferirse a la línea 146 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 140 para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). La Fig. 1 muestra la introducción de corriente 146 corriente debajo de la corriente de arranque 126, pero esta corriente, opcionalmente, puede introducirse corriente arriba de la corriente de arranque 126. La corriente 146 puede, opcionalmente, añadirse a cualquier corriente que contenga catalizador asociada con la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, al menos una parte de la corriente de catalizador parcialmente purificado en la línea 155 puede reciclarse en la segunda zona de reacción (Z_2). En la Fig. 1, una corriente de catalizador parcialmente purificado 156 puede transferirse a la línea 246 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 240 para reciclarse en la segunda zona de reacción (Z_2). Sin embargo, se entenderá que pueden usarse otras rutas, no mostradas en la Fig. 1, para orientar catalizador parcialmente purificado a la segunda zona de reacción (Z_2).

40 La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se devuelve a la primera zona de reacción (Z_1) u, opcionalmente, a la segunda zona de reacción (Z_2), puede proporcionarse con Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional pueden proporcionarse a través de la línea 145. También como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se introduce en la segunda zona de reacción (Z_2), puede proporcionarse con Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través de la línea 245. Sin embargo, se entenderá que la composición de catalizador puede añadirse a través de diferentes rutas, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de composición de catalizador 145 puede cargarse en otras secciones del primer circuito catalizador de zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de reacción (Z_1).

50 En una realización particular mostrada en la Fig. 1, la segunda zona de reacción (Z_2) está provista de un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclaje de catalizador, una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea 240 se desvía a la corriente de purga de catalizador 226. Esta corriente de purga de catalizador 226 se introduce en

la zona de extracción líquido/líquido 250. Un disolvente no polar, tal como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 230. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 700. Los dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 pueden añadirse a la zona de extracción 250, cuando sea necesario para conseguir la fase de separación y extracción deseada.

En una realización, la corriente de purga de catalizador 226 y el disolvente polar en la línea 700 se mezclan antes de cargar la corriente combinada en la zona de extracción 250. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente la corriente de purga 226 y la corriente de reciclaje 700 añadidas por separado a la zona de extracción 250, se entenderá que la corriente de purga de catalizador 226 y el disolvente polar en la línea 700 se mezclan preferentemente antes de cargar una corriente combinada en la zona de extracción 250.

En una realización, una parte de producto de la corriente de dinitrilo refinado 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 tomarse de la línea 500 e introducirse en la zona de extracción 250. En la zona de extracción 250, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. La fase no polar se toma de la zona de extracción 250 por medio de la línea 234 al aparato de destilación 255. La fase polar se toma de la zona de extracción 250 por medio de la línea 710 a la sección de separación 2000. La sección de separación se describe con más 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 reacción y productos de degradación del catalizador. La base de la columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción 250, por medio de la línea 700. Puede proporcionarse un disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, cuando sea necesario para la fase de separación, a partir de adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1.

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

Las bases 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 degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse del aparato de destilación 255 a través de la línea 248 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 240 para reciclarse en la segunda zona de reacción (Z_2). Opcionalmente, una corriente lateral puede tomarse de la línea 248 a la línea 247, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación catalizadora en la primera zona de reacción (Z_1), por ejemplo, introduciendo la corriente lateral de la línea 247 en la línea 146 o 140. Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que posteriormente se introduce en la segunda zona de reacción (Z_2), puede estar provista de Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo, por ejemplo, a través de la línea 245. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea 245 puede introducirse opcionalmente directamente en la línea 246 o línea 248 en lugar de la línea 240. En la técnica se conocen y pueden usarse otras maneras de introducir composición de catalizador.

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 único sistema de recuperación de catalizador. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y segundo ligando que contiene fósforo son iguales. En tal sistema compartido, las siguientes características pueden eliminarse o cerrarse: 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 a través de la línea 226, puede tomarse una corriente de purga a través de la línea 227 e introducirse en la línea 126 o directamente en la zona de extracción 150. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entre a 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 3PN en la línea 300 se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), donde 3PN reacciona con HCN. 3PN de la zona de separación 125 también puede introducirse en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación de reactivo 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 cero-valente y un tercer ligando que contiene fósforo, colectivamente un tercer sistema 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 de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción (Z_3) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. SE toma una corriente de producto de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3) por la línea 400. La corriente de producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactivos no reaccionados. La corriente de producto de reacción puede

pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar reactivos no reaccionados, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

5 El catalizado y el producto de adiponitrilo de la corriente de producto en la línea 400 pasan a la zona de extracción líquido/líquido 370. Un disolvente no polar, tal como alcanos, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 370 a través de la línea 330. El disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido 370 pueden tener las mismas o diferentes composiciones que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido 150. Juntos, el disolvente no polar de la línea 330 y el producto de adiponitrilo de la línea 400 comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción 370, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.

10 La fase no polar se toma de la zona de extracción 370 a través de la línea 334 al aparato de destilación 375. La fase polar que comprende adiponitrilo se toma de la zona de extracción 370 a través de la línea 600 a la sección de purificación de adiponitrilo 3000. La sección de purificación de adiponitrilo 3000 se describe con más detalle en la Fig. 3.

15 La sección de purificación de adiponitrilo 3000 puede incluir, colectivamente, una serie de columnas (K'_1 , K'_2 , K'_3 y K'_4) que proporcionan la separación de impurezas, tales como productos de reacción y productos de degradación del catalizador. La base de la columna de K'_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea 660. Una parte del producto de adiponitrilo purificado puede devolverse opcionalmente a la zona de extracción 150 o zona de extracción 250 (por las líneas mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fase en estas zonas de extracción.

20 El disolvente no polar se recupera mediante destilación en el aparato de destilación 375 y se devuelve a la zona de extracción 370, por medio de la línea 330. La zona de extracción 370, la línea 334, el aparato de destilación 375 y la línea 330, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 370. Las bases de columna de la columna de destilación 375 incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación 375 a través de la línea 340 para reciclarse en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en la línea 340, que posteriormente vuelve a la tercera zona de reacción (Z_3), puede estar provista de cantidades de composición de Ni cero-valente adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de composición de Ni cero-valente adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor pueden añadirse a través de la línea 345. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras para introducir el catalizador y promotor de la composición. Por ejemplo, toda o una parte de la corriente de catalizador reciclado 340 puede cargarse en un reactor catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor catalizador puede introducirse en un punto adecuado.

40 Visión de conjunto de la Figura 2

45 La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación 1000 o sección de separación 2000, mostrado en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea 515 representa la línea 510 o línea 710 de la Fig. 1. La línea 515 transporta una corriente de refinado de la zona de extracción 150 o zona de extracción 250 a la sección de separación 1000 o sección de separación 2000, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea 515 primero pasa a la columna de destilación K_1 , donde el disolvente de extracción se separa de componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación K_1 a través de la línea 520.

50 La corriente carente de disolvente en la línea 520 pasa después a la columna de destilación K_2 , donde pentenonitrilo se separa de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, presente se saca de la columna de destilación K_2 a través de la línea 550, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K_2 a través de la línea 530.

55 La corriente carente de pentenonitrilo en la línea 530 pasa después a la columna de destilación K_3 , donde dinitrilos se separan de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, dinitrilo, tales como ADN y MGN, se separan de la columna de destilación K_3 a través de la línea 535, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se separan de la columna de destilación K_3 a través de la línea 540. Estos componentes de mayor ebullición en la línea 540 pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

60 La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea 535 pasa después a la columna de destilación K_4 , donde adiponitrilo se separa de dinitrilos de menor ebullición, tal como MGN. En particular, MGN se separa de la columna de destilación K_4 a través de la línea 420. La corriente que contiene MGN en la línea 420 también puede incluir compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Una corriente enriquecida con adiponitrilo se saca de la columna de destilación K_4 a través de la línea 560. En la fig. 2, la línea 560 representa la línea 500 o línea 700 de la Fig. 1. Como

se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea 500 se recicla en 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.

5 Visión de conjunto de la Figura 3

La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de purificación de adiponitrilo 3000, mostrado en la Fig. 1. La línea 600 transporta una corriente de refinado de la zona de extracción 370 a la columna de destilación K₁, donde el disolvente de extracción se separa de componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación K₁ a través de la línea 625, y componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₁ a través de la línea 620.

La corriente carente de disolvente en la línea 620 pasa después a la columna de destilación K₂, donde pentenonitrilo se separa de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN presente, se saca de la columna de destilación K₂ a través de la línea 650, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₂ a través de la línea 630.

La corriente carente de pentenonitrilo en la línea 630 pasa después a la columna de destilación K₃, donde dinitrilos se separan de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, dinitrilo, tales como ADN y MGN, se separan de la columna de destilación K₃ a través de la línea 635, y componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₃ a través de la línea 640. Estos componentes de mayor ebullición en la línea 640 pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea 635 pasa después a la columna de destilación K₄, donde adiponitrilo se separa de dinitrilos de menor ebullición, tal como MGN. En particular, MGN se separa de la columna de destilación K₄ a través de la línea 620, y una corriente de adiponitrilo purificado se separa de la columna de destilación K₄ a través de la línea 660.

Visión de conjunto de la Figura 4

La Fig. 4 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación 125, mostrada en la Fig. 1. La corriente 122 que comprende 3PN, 2M3BN, al menos un catalizador, un BD se transfiere a un aparato 810 para destilación. En este aparato, la corriente 122 se destila para obtener una corriente enriquecida con BD 812 y una corriente carente de BD 813 que comprende 3PN, 2M3B y al menos un catalizador. La corriente enriquecida con BD 812 puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z₁).

La corriente carente de BD 813, que comprende 3PN, 2M3BD, y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato 820 para otra destilación. 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 también reciclarse en la primera zona de reacción (Z₁). Si se introduce un exceso de dinitrilos en el aparato 820, el catalizador puede degradarse termalmente, provocando que el níquel y ligando no se asocien y da como resultado que el níquel se saque de las placas sobre superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y superficies de pared que vuelven a hervir o, alternativamente, provocar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en las bases de las columnas.

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 corriente 825 se destila para obtener corriente enriquecida con 2M3BN 200 y corriente carente de 2M3BN 838 que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Refinar Intermediarios de nailon" en la sección de la disertación de la tesis de doctorado de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre 2001, la corriente 200 puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente 838 puede obtenerse en la región inferior del aparato de destilación.

La Fig. 4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluyen de la primera zona de reacción (Z₁). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos resultados o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación 810 y el aparato de destilación 820 en un único aparato de destilación, donde la corriente enriquecida con BD se separa como una extracción superior, una corriente enriquecida con PN se saca como una extracción lateral, y una corriente enriquecida con catalizador se separa como una extracción inferior.

65 Visión de conjunto de la Figura 5

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como 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 el catalizador y productos. En una etapa de destilación no mostrada en la Fig. 5, las calderas ligeras pueden sacarse antes de la corriente 33. Las calderas bajas son compuestos que hierven a temperaturas inferiores que los pentenonitrilos. Ejemplos de calderas ligeras incluyen butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos en la corriente 222, que hierven a la misma temperatura o a temperatura mayor que pentenonitrilo, se introducen en el aparato de destilación 940. Una corriente enriquecida con pentenonitrilo 942, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M3BHN, puede obtenerse del aparato de destilación 940. La corriente 942 también puede comprender otros pentenonitrilo, seleccionados de 4P, (E)-2M2BN o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tal como VHC e isómeros etiliden ciclohexano. Una corriente carente de pentenonitrilo 240, enriquecido en al menos un catalizador, puede obtenerse como el producto inferior.

La patente de Estados Unidos N° 3.852.329 describe un proceso para "pérdida reducida a productos no deseables tales como 2-metil-2-butanonitrilo". Un objetivo de la destilación de la corriente 942 es purgar al menos una parte del isómero de menor ebullición (Z)-2M2BN de la mezcla de producto de reacción 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 un producto elevado que está enriquecido en (Z)-2M2BN. La corriente 955, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como un producto inferior y carente de (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "carente" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente 942.

La corriente 954 también puede comprender otros pentenonitrilo, seleccionados del grupo consistente en 2M3BN, (E)-2M2BN y compuestos BD opcionalmente dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tal como VHC e isómeros etiliden ciclohexano. La corriente 955 también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados del grupo que comprende 4PN, 2PN y (E)-2M2BN.

En una realización, la destilación funciona de tal manera para provocar que compuestos BD dimerizados se enriquezcan en la corriente 954 y se agoten en la corriente 955, en relación a la concentración de compuestos BD dimerizados en la corriente 942. En otra realización, los compuestos BD dimerizados están enriquecidos en la corriente 954 a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. En otra realización, la corriente 954 comprende más del 1% por peso, por ejemplo, más del 5% por peso, por ejemplo más del 10% por peso de 2M3BN, en relación con la masa total de 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 corriente 955 ocurre para obtener corriente enriquecida con 2M3BN 967 y corriente carente de 2M3BN 300 que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Refinar Intermediarios de nailon" en la sección de la disertación de la tesis de doctorado de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre 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 diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos resultados o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, una etapa de destilación para eliminar las calderas inferiores puede insertarse en el sistema, 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 al destilar el efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) puede pasar a un aparato de destilación, tal como un aparato de destilación 830, usado en la destilación de la forma de efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida con 3PN y una corriente enriquecida con 2M3BN.

Visión de conjunto 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 saca de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con catalizador se saca de la salida de extracción inferior. Esta columna de destilación puede diseñarse y operarse para optimizar la recogida de líquidos que tienen ebullición entre 147 y 195 °C, que se sacan 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-butanonitrilo, (2) adiponitrilo, (3) compuestos que tienen un punto de ebullición entre el de 3-pentenonitrilo y adiponitrilo y (4) compuestos que tienen un punto de ebullición superior al de adiponitrilo.

3-Pentenonitrilo tiene un punto de ebullición de 147 °C. Otros pentenonitrilos tienen un punto de ebullición inferior a 147 °C. Adiponitrilo tiene un punto de ebullición de 295 °C. Los compuestos que tienen un punto de

ebullición entre 147 y 295 °C aquí también son referidos como “calderas intermedias”. Las calderas intermedias que pueden estar presentes en la corriente de alimentación 852 comprenden uno o más compuestos seleccionados del grupo consistente en fenol, cresoles, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, metilglutaronitrilo (MGN) y butilcatecol terciario (TBC).

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

10 Se proporciona una sección de rectificación que comprende al menos una, por ejemplo, al menos dos fases de separación 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 empaquetamiento 854 en la columna de destilación 850 sobre la posición donde la corriente de alimentación 852 entra a la columna de destilación 850. La corriente 856 está enriquecida con pentenonitrilos en relación con la concentración de pentenonitrilos en la corriente de alimentación 852.

15 Los compuestos se sacan de la salida de extracción inferior de la columna de destilación 850 a través de la corriente 858. La corriente 858 está enriquecida con catalizador en relación con 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 parte de la corriente que contiene catalizador 862 puede reciclarse a la primera zona de reacción (Z_1) y una parte de la corriente 25 862 puede sacarse como una corriente de purga, que posteriormente se purifica, por ejemplo, en una zona de extracción líquido/líquido. Una parte de la corriente 862 se saca como una corriente lateral 864, que, a su vez, se calienta en un intercambiador de calor 866. La corriente calentada 868 vuelve después a una sección inferior de la columna de destilación 868. El circuito que comprende la corriente 858, la bomba 860, la corriente 862, la corriente lateral 864, el intercambiador de calor 866, la corriente 868 y las bases de columna constituye una sección que vuelve a hervir 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.

30 Se proporcionó un aparato de recogida de líquido 870 sobre esta sección que vuelve a hervir y sobre el punto de entrada de alimentación de la corriente 853. Este aparato de recogida de líquido 870 puede tener una bandeja de chimenea. Este aparato de recogida de líquido 870 tiene al menos una abertura, que permite que el vapor ascienda hacia arriba a través de la columna para pasar a través del aparato. Sin embargo, el aparato de recogida de líquido 870 no permite que los líquidos desciendan a través de la columna para pasar a través de ellas. Por ejemplo, el aparato de recogida de líquido 870 puede tener una sección de bandeja para recoger líquidos. Por consiguiente, se recogen los líquidos que descienden de un punto por encima del aparato de recogida de líquido 870 en la columna.

35 Los líquidos recogidos en el aparato de recogida de líquido 870 se sacan 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 parte del líquido recogido en la corriente 874 se saca como una corriente lateral 878. Una parte del líquido recogido en la corriente 45 876 se calienta en un intercambiador de calor 880. La corriente calentada 882 se devuelve después a la columna de destilación en un punto sobre el aparato de recogida de líquido 870. El circuito que comprende la corriente 872, la bomba 874, la corriente 876, el intercambiador de calor 880, la corriente 882 y el aparato de recogida de líquido 870 constituye una sección que vuelve a hervir para calentar los líquidos recogidos. Esta sección que vuelve a hervir funciona de tal manera que el porcentaje de pentenonitrilos en líquido recogido que se vaporiza es superior al porcentaje de adiponitrilo en el líquido recogido que se vaporiza. El calor suministrado por el intercambiador de calor 880 puede ser suficiente para restablecer la pérdida de calor durante la recogida y reciclaje de líquidos a través del circuito que vuelve a hervir, sin suministrar un exceso de calor. El intercambiador de calor 880 puede considerarse un calentador de ajuste.

50 La bomba alrededor del punto de regreso del líquido desde la sección que vuelve a hervir para calentar el líquido recogido de la corriente de extracción lateral 872 se muestra en la Fig. 6 donde la corriente 882 entra en la columna de destilación 850. La sección de la columna de destilación sobre esta bomba alrededor del punto de regreso del líquido puede considerarse como la sección intermitente de pentenonitrilo de la columna 850. Esta sección intermitente de pentenonitrilo puede contener una o más fases de separación en forma de bandejas de empaquetado. Estas fases de separación se ilustran mediante el empaquetado 854 en la Fig. 6. La corriente elevada del intermitente de pentenonitrilo está enriquecida con pentenonitrilos y normalmente no requiere condensación y reflujo para el intermitente.

55 La columna de destilación 850 puede funcionar de tal manera que la corriente enriquecida con catalizador que se saca como corriente 862 comprenda al menos 5% por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo. La columna de destilación 850 puede además funcionar de tal manera que

65

adiponitrilo y las calderas intermedias, incluyendo, por ejemplo, MGN, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, se recojan en el aparato de recogida de líquido 870. El líquido recogido se saca en la corriente 878. Esta corriente 878 puede pasar directamente o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga de catalizador) a una zona de extracción. De esta manera, se consigue una mayor cantidad de calderas intermedias que pasa a una zona de extracción y se separen del catalizador reciclado. En otra opción, los compuestos en la corriente 878 pueden separarse y reciclarse en un proceso de destilación.

Calderas bajas, intermedias y altas

Cuando 1,3-butanonitrilo reacciona con cianuro de hidrógeno, se producen 3-pentenonitrilo y 1,2-metil-3-butanonitrilo. 2-metil-3-butanonitrilo tiene un punto de ebullición registrado de 125 °C, cis-2-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición registrado de 127-128 °C, y trans-3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición registrado de 144-147 °C. En un proceso integrado para hacer adiponitrilo, 3-pentenonitrilo reacciona con cianuro de hidrógeno para producir adiponitrilo. Adiponitrilo tiene un punto de ebullición registrado de 295 °C.

Cuando 3-pentenonitrilo y adiponitrilo se producen mediante el proceso anteriormente mencionado, también pueden producirse subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador. Los reactivos que no reaccionan también pueden incorporarse al efluente de las zonas de reacción para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

Ciertos compuestos en efluentes de las zonas de reacción aquí son referidos como calderas bajas, intermedias o altas.

Como aquí se usan, los términos "calderas bajas" se refieren a compuestos que tienen un punto de ebullición más baja que el punto de ebullición registrado de 2-metil-3-butanonitrilo, esto es, 125 °C. Ejemplos de tales calderas bajas incluyen 1-buteno, 1,3-butadieno, trans-2-buteno, cianuro de hidrógeno y ciclohexano. 1-buteno tiene un punto de ebullición registrado de -6,3 °C. 1,3-butadieno tiene un punto de ebullición registrado de -4,5 °C. Trans-2-buteno tiene un punto de ebullición registrado de 1 °C. Cianuro de hidrógeno tiene un punto de ebullición registrado de -4,5 °C. Ciclohexano tiene un punto de ebullición registrado de 80,7 °C. (Z)-2M2BN tiene un punto de ebullición registrado de 121,6 °C.

Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 °C y 295 °C aquí son referidos como calderas intermedias. El punto de ebullición registrado para 3-pentenonitrilo puede ser tal alto como 147 °C. 295 °C es el punto de ebullición registrado para adiponitrilo. Ejemplos de compuestos que son calderas intermedias incluyen mononitrilos C_9 , fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Mononitrilos C_9 abarcan una amplia variedad de compuestos que tienen punto de ebullición entre 147 y 295 °C. Fenol y cresoles tienen puntos de ebullición registrados de entre 180 y 210 °C. Butilcatecol terciario (TBC) tiene un punto de ebullición de 285 °C. Metilglutaronitrilo, especialmente 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición registrado de 269-271 °C. 2-Etilsuccinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición registrado de 264 °C.

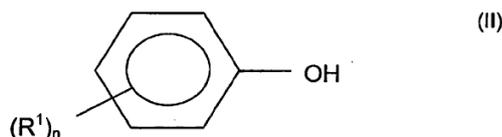
Las calderas altas tienen un punto de ebullición registrado superior al de adiponitrilo, esto es, 295 °C. Ejemplos de calderas altas incluyen TTP o MTTP, productos de degradación de ligando que contiene fósforo, $Ni(CN)_2$, $ZnCl_2$ y trifenil-boro.

Efluentes de las zonas de reacción, Z_1 , Z_2 y Z_3 , incluyen calderas bajas, calderas intermedias y calderas altas. Los productos deseados, tales como 3-pentenonitrilo y adiponitrilo, necesitan purificarse, ya que las soluciones de estos productos deseados necesitan separarse de impurezas, que son calderas bajas, calderas intermedias y calderas altas. El catalizador, que se reciclará, también necesita purificarse o regenerarse eliminando ciertos subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador de corrientes incluyendo soluciones de catalizador.

Los subproductos de reacción producidos en la primera zona de reacción (Z_1) incluyen compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$. Estos compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden producirse mediante dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden separarse del catalizador en la zona de extracción usada para purificar el catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) o la segunda zona de reacción (Z_2) o la primera zona de reacción (Z_1) y la segunda zona de reacción (Z_2). Los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ generalmente tienen puntos normales de ebullición en el rango de 150 °C a 295 °C.

El producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) puede comprender uno o más compuestos fenólicos de la fórmula

5



10

15

20

donde R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es 0 a 4, siempre y cuando el compuesto fenólico de la fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, se usan cresoles para hacer ligandos TTP, y se usan fenol y cresoles para hacer ligandos MTTP. Como consecuencia, los cresoles pueden estar presentes como impurezas cuando el primer ligando que contiene fósforo es TTP, y fenol y 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 (Z_1) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción mediante hidrólisis no deseada de ligandos TTP. Además, tanto fenol como cresoles también pueden producirse en la primera zona de reacción (Z_1) o en otro punto corriente arriba de la zona de extracción mediante hidrólisis no deseada de ligandos MTTP. Las impurezas de fenol y cresol tienen un punto aproximado de ebullición dentro del rango de 180 °C a 210 °C. Al limitar la cantidad de compuestos fenólicos de la fórmula (II) que entra a la tercera zona de reacción (Z_3), puede reducirse la degradación del tercer catalizador, en particular del tercer ligando que contiene fósforo.

25

30

En las etapas de destilación corriente arriba de la zona de extracción, compuestos tales como 3PN y 2M3BN, que tienen puntos de ebullición inferiores a, aproximadamente, 150 °C, se separan de una corriente que contiene catalizador de mayor ebullición. Ya que butilcatecol terciario, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles tienen puntos de ebullición superiores a 150 °C, pueden pasar junto al catalizador en el tren de destilación corriente arriba de la zona de extracción. Sin embargo, cuando butilcatecol terciario, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles están presentes, se recogen cantidades significativas de estos compuestos en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles en la fase de refinado pueden separarse de dinitrilos en el tren de destilación usado para producir corriente de reciclaje de dinitrilo que pasará a la zona de extracción.

Purificación del catalizador

35

La composición de los productos de degradación del catalizador y subproductos de reacción puede reducirse mediante una manera particular de purificar un catalizador usado para hidrocianación de 1,3-butadieno en un proceso para hacer adiponitrilo. El catalizador puede purificarse en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, pueden usarse zonas de extracción separadas para purificar el primer y tercer catalizador. En la Figura 1, estas zonas están representadas mediante la zona de extracción 150 y zona de extracción 370.

40

Adición de catalizador de composición

45

Durante el curso de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), así como en el posterior proceso del efluente de reactor, por ejemplo, durante destilación, una parte del primer catalizador pueden degradarse o perderse. Existe una necesidad de reponer catalizador que se degrada o pierde. Como se muestra en la Fig. 1, el catalizador que se ha perdido por degradación se repone después del tratamiento de extracción. En la Fig. 1, el catalizador de composición se añade a la corriente de reciclaje de catalizador 146 a través de la línea 145 después de que el catalizador pase a través de la zona de extracción 150. Sin embargo, se entenderá que el catalizador, que pasa a través de la zona de extracción 150, puede estar provisto de un catalizador de composición y reintroducirse en el sistema de reacción en diferentes lugares.

50

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

55

Los subproductos de reacción producidos durante la reacción de 1,3-butadieno y HCN en una primera zona de reacción (Z_1) incluyen compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$. Estos compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden producirse mediante dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Cuando tales compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ se introducen en una zona de reacción para producir adiponitrilo mediante la reacción de 3PN con HCN, estos compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ pueden reaccionar con HCN para producir compuestos $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ no deseados. Más abajo se analizan métodos para eliminar estos compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$.

60

Los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ 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 $C_8H_{13}C\equiv N$ que entran en la corriente de refinado pueden eliminarse, a su vez, mediante destilación. En la Figura 2, los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ se eliminan de adiponitrilo en la columna K_4 por medio de la corriente 420.

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

5 Los mononitrilos C_9 pueden separarse por completo de pentenonitrilos en una etapa de destilación usadas para eliminar pentenonitrilos de mononitrilos C_9 . Por consiguiente, los pentenonitrilos eliminados de componentes de mayor ebullición de la fase de refinado mediante destilación pueden contener algunos mononitrilos C_9 . Los pentenonitrilos eliminados de componentes de mayor ebullición de la fase de refinado pueden tratarse para eliminar mononitrilos C_9 . Los pentenonitrilos eliminados de componentes de mayor ebullición de la fase de refinado pueden usarse para preparar catalizador de composición para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1), la segunda zona de reacción (Z_2) o en la primera zona de reacción (Z_1) y en la segunda zona de reacción (Z_2).

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

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

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

35 Los métodos de cromatografía de gases (CG) para cuantificar las cantidades de cinco isómeros de pentenonitrilo de carbono (producidos a partir de hidrocianación de 1,3-butadieno e isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo) y seis dinitrilos de carbono (producidos a partir de hidrocianación de pentenonitrilo) en una muestra de proceso también pueden usarse para cuantificar compuestos de mononitrilo C_9 . Dependiendo de la columna CG utilizada, los mononitrilos C_9 pueden aparecer como picos CG con tiempo de reacción entre aquellos picos para 3-pentenonitrilo y adiponitrilo; una observación que es consistente con estos mononitrilos C_9 que poseen puntos de ebullición, en un conjunto dado de condiciones, que son intermedios entre el punto de ebullición de 3-pentenonitrilo y el punto de ebullición de adiponitrilo en las mismas condiciones. Al usar CG/espectrometría de masas con método de ionización de impacto de electrón, la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo consistente en m/e (masa/proporción de carga) = 135 [$C_8H_{13}C\equiv N$] $^+$, 134 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos H] $^+$, 120 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos CH_3] $^+$, 106 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos C_2H_6] $^+$, 95 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos $CH_2C\equiv N$] $^+$, 94 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos C_3H_5] $^+$ y 81 [$C_8H_{13}C\equiv N$ menos $C_2H_4C\equiv N$] $^+$ pueden después usarse para identificar cuáles de estos picos comprenden un mononitrilo C_9 y de este modo cuantificar las cantidades de mononitrilos C_9 en una muestra de proceso mediante análisis CG.

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

55 Los dinitrilos C_{10} aparecen como picos CG con tiempos de retención antes y después de un tiempo de retención para 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] utilizado como un estándar interno en CG. Al usar CG/espectrometría de masas con método de ionización de impacto de electrón, la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo consistente en m/e (masa/proporción de carga) = 162 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$] $^+$, 161 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos H] $^+$, 147 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos CH_3] $^+$, 135 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_2H_3] $^+$ o [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos $HC\equiv N$] $^+$, 134 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_2H_4] $^+$, 122 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos $CH_2C\equiv N$] $^+$, 121 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_3H_5] $^+$, 120 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_3H_5] $^+$, 119 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_3H_7] $^+$ y 105 [$C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ menos C_4H_9] $^+$ pueden después usarse para identificar cuáles de estos picos comprenden un dinitrilo C_{10} y de este modo cuantificar las cantidades de dinitrilos C_{10} en una muestra de proceso mediante análisis CG.

65 Eliminación de butilcatecol terciario

Butilcatecol terciario (TBC) es un inhibidor de polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente mientras 1,3-butadieno está almacenado. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno a menudo incluyen cantidades pequeñas de TBC para inhibir la polimerización de 1,3-butadieno.

5 TBC puede reaccionar con ciertos ligandos que contienen fósforo, tales como ligandos de fosfito monodentado y ligandos de fosfito bidentado. Los catalizadores de hidrocianación pueden comprender ligandos que contienen fósforo que son reactivos con TBC.

10 La publicación de patente europea N° 1 344 770 describe problemas con TBC que reacciona con catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema aparece con ligandos bidentados, porque estos ligandos tienden a usarse en cantidades pequeñas y son caros. EP 1 344 770 describe la eliminación de TBC mediante una variedad de técnicas, incluyendo vaporización o paso de 1,3-butadieno líquido sobre un lecho absorbente, tal como alúmina.

15 TBC puede separarse 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. TBC que entra a la corriente de refinado, a su vez, puede eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, TBC, junto con metilglutaronitrilo se elimina de adiponitrilo en la columna K₄ por medio de la corriente 420. Sin embargo, ya que TBC tiene a hervir a una temperatura en temperaturas intermedias de ebullición para metilglutaronitrilo y adiponitrilo, la eliminación de TBC mediante
20 destilación puede ser difícil y al menos una parte del butilcatecol terciario en la corriente de refinado en la línea 515 puede requerir varios pasos a través del circuito de recuperación de dinitrilo para eliminarse. Por ejemplo, butilcatecol terciario puede pasar a la zona de extracción 150 junto con corriente enriquecida con dinitrilo en la línea 500. Sin embargo, ya que butilcatecol terciario es relativamente polar, por ejemplo, en comparación con ciclohexano, tiende a separarse a la fase de refinado en la zona de extracción 150. De esta manera, se evita que butilcatecol terciario pase corriente abajo, por ejemplo, a la tercera zona de reacción (Z₃) mostrada en la Fig. 1. El punto de ebullición de MGS está dentro del rango de 269 °C a 271° C, el punto de ebullición de butilcatecol terciario es 285 °C, y al punto de ebullición de adiponitrilo es 295 °C. Por consiguiente, al controlar las condiciones de destilación en la columna K₄, puede eliminarse al menos una parte de cualquier butilcatecol terciario en la corriente de refinado
30 junto con MGN en la línea 420.

Eliminación de compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos, tales como fenol y cresoles, pueden estar presente como una impureza catalizadora en catalizadores usados para hacer reaccionar BD con HCN o para isomerizar 2M3BN. Los compuestos
35 fenólicos pueden producirse mediante hidrólisis de ligandos que contienen fósforo. Los compuestos fenólicos pueden reaccionar con ligandos en catalizadores usados para hacer reaccionar 3PN con HCN. Tales reacciones de compuestos fenólicos con ligandos catalizadores pueden dar como resultado producciones reducidas o menor eficiencia en la reacción de 3PN con HCN.

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

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
45 corriente de refinado, a su vez, puede eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, los compuestos fenólicos se eliminan de adiponitrilo en la columna K₄ por medio de la corriente 420.

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

Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente de un primer ligando que contiene fósforo. Por ejemplo, TTP (esto es, tris(tolil)fosfito) o MTTP pueden estar hecho 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
55 fósforo, el compuesto fenólico se introduce en la etapa (a) junto con dicho ligando que contiene fósforo.

Un compuesto fenólico puede producirse mediante una reacción de hidrólisis, que degrada el catalizador. Ciertos ligandos que contienen fósforo en catalizadores, tales como un ligando de fosfito o un ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito, reaccionan con agua para producir un compuesto fenólico. Por ejemplo, TTP (esto es, tris(tolil)fosfito) reacciona con agua para producir cresoles, y MTTP reacciona con agua para producir una mezcla de fenol y cresoles. Un producto de degradación de un compuesto fenólico y un ligando que contiene fósforo puede producirse mediante una reacción de hidrólisis que ocurre 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 debajo de la primera zona de reacción, por ejemplo, en una columna de destilación. Un producto de degradación de un ligando que
60 contiene fósforo puede también producirse mediante una reacción de oxidación o un reacción de oxidación e hidrólisis que ocurre corriente arriba de la tercera zona de reacción.

Si agua u otro compuesto prótico, tal como butilcatecol terciario, está presente en el sistema corriente arriba del punto donde se toma la corriente de purga, pueden producirse compuestos fenólicos mediante hidrólisis o reacción de primer ligando que contiene fósforo con un compuesto prótico. Si se producen compuestos fenólicos, pueden estar presentes en la corriente de reciclaje de catalizador 140 y la corriente de purga de catalizador 126. Los compuestos fenólicos, introducidos en la primera zona de reacción (Z_1) junto con el primer ligando que contiene fósforo, pueden también estar presentes en la corriente de reciclaje de catalizador 140 y corriente de purga de catalizador 126. Al menos una parte de los compuestos fenólicos de la fórmula (II) se extraerán en la fase de refinado en la zona de extracción 150 junto con ciertos subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador, por ejemplo, producidos mediante oxidación del primer catalizador.

Eliminación de productos de degradación del ligando que contiene fósforo

Cuando un catalizador de hidrocianación 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 hidrólisis y oxidación de ligandos que contienen fósforo se analizan en la patente de Estados Unidos N° 3.773.809.

Los productos de degradación del ligando que contiene fósforo se eliminan de corriente de reacción corriente arriba desde una zona de reacción usada para hacer reaccionar 3PN con HCN.

Los productos de degradación del ligando que contiene 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 degradación del ligando que contiene fósforo que entran en la corriente de refinado, a su vez, pueden eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, los productos de degradación del ligando que contiene fósforo se eliminan de dinitrilos en la columna K_3 por medio de la corriente 540.

Eliminación de metilglutaronitrilo (MGN)

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

La composición de metilglutaronitrilo (MGN) se minimiza con una manera particular de eliminar MGN producido en una reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno.

MGN se separa 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. MGN que entra en la corriente de refinado, a su vez, puede eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, MGN se elimina de adiponitrilo en la columna K_4 por medio de la corriente 420.

Prevenir que el ácido de Lewis entre en la primera zona de reacción (Z_1)

Pentenonitrilos, tales como 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo, se producen en la reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador. Sin embargo, en esta reacción, dinitrilos, tales como adiponitrilo y metilglutaronitrilo, también se producen como subproductos. Si los promotores de ácido de Lewis están presentes durante esta reacción de BD con HCN, la producción de dinitrilos, incluyendo metilglutaronitrilo, aumenta. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado durante el curso de la reacción de 1,3-butadieno con HCN, el reactivo 1,3-butadieno valioso, que podría de otra manera convertirse en adiponitrilo deseado, se pierde de manera efectiva.

3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo pueden separarse del catalizado y recuperarse mediante 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 de catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para hidrocianación de 1,3-butadieno puede reducir el volumen efectivo del reactor, afectando así negativamente a la eficiencia de la reacción. También, la acumulación de dinitrilos en composiciones concentradas de catalizador, tales como aquellas presentes en ciertas bases de columnas de destilación, pueden provocar que el catalizador se descomponga o precipite.

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

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

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

La carga de alimentación de 1,3-butadieno

La carga de alimentación de 1,3-butadieno puede comprender al menos 98% de peso de 1,3-butadieno en base al peso total de la carga de alimentación, preferentemente al menos 99% de peso, y más preferentemente al menos 99,5% de peso. En una realización, la carga de alimentación comprende desde 99,5 a 99,9% de peso 1,3-butadieno en base al peso total de la carga de alimentación. El equilibrio de la carga de alimentación puede comprender niveles residuales de impurezas no deseadas, tales como butano, butenos, 1,2-butadieno y acetilenos tales como propino. La carga de alimentación también puede comprender butilcatecol terciario (TBC), por ejemplo, 4-tert-butilcatecol. Una parte de TBC presente en la carga de alimentación puede eliminarse opcionalmente antes de cargar el 1,3-butadieno en la primera etapa de reacción. La alimentación que contiene BD puede comprender menos de un total de 100 ppm de acetilenos.

La alimentación de HCN

La alimentación de HC≡N a la primera zona de reacción (Z₁) y a la tercera zona de reacción (Z₃) puede ser un producto del proceso de Andrussow que se seca a menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, menos de 80 ppm de agua, mediante destilación antes de entrar a las zonas de reacción de hidrocianación de olefina. Sin embargo, la alimentación de HCN normalmente contendrá al menos algo de agua. HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede no ser deseable para proporcionar HCN completamente de anhídrido. 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 preferentemente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amonio. Este HC≡N puede introducirse en la primera zona de reacción (Z₁) y en la tercera zona de reacción (Z₃) como un vapor, líquido o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, publicación de patente europea N° 1.334 770. Como alternativa, puede usarse un cianohidrina como la fuente de HC≡N; véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

Equipo en la primera zona de reacción (Z₁)

La alimentación de HC≡N, la alimentación que contiene BD y la composición de catalizador entran en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo conocido para un experto en la técnica. Pueden usarse una o más piezas de equipo convencional para proporcionar a la zona de reacción, por ejemplo, reactor continuo de tanque agitado, reactores de columna de burbujas de tipo circuito, 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 parte del calor de la reacción.

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

Un ambiente no oxidante y anhídrido retrasa la desactivación oxidativa del catalizador. Por consiguiente, normalmente se usa una atmósfera seca inerte, por ejemplo, nitrógeno, aunque puede usarse aire a expensas de la pérdida de una parte del catalizador a través de la oxidación e hidrólisis.

La hidrocianación de 1,3-butadieno se realiza preferentemente usando BD sustancialmente libre de oxígeno, acetilenos y agua. Puede introducirse BD en la zona de reacción de hidrocianación como un vapor, líquido o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, publicación de patente europea N° 1.334 770. BD puede al menos carecer parcialmente de butilcatecol terciario antes de contactar con el catalizador.

La temperatura de la reacción de hidrocianación de BD se mantiene típicamente en el rango de aproximadamente -25 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C. Generalmente, la presión de reacción debería ser suficiente para mantener el BD y HC≡N en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla líquida de reacción, con tal presión al menos, en parte, siendo una función de la cantidad de BD no reaccionado presente en la mezcla de la reacción. Aunque el proceso desvelado no está limitado por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, por fines prácticos la presión puede oscilar generalmente entre aproximadamente 15 psia y aproximadamente 300 psia (dese aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

La proporción molar de alimentación total de BD con $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede estar en el rango de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1. El exceso de BD en la zona de reacción puede reducir la formación de dinitrilos durante la reacción de hidrocianación de BD.

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

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

15 El tiempo de permanencia en la zona de reacción de hidrocianación se determina típicamente mediante el deseo de obtener un cierto grado de conversión de BD, $\text{HC}\equiv\text{N}$ o una combinación de los mismos. Por ejemplo, la zona de hidrocianación de BD puede incluir uno o más reactores de flujo pistón en combinación con uno o más reactores continuos de tanque agitado. Cuando se usa un reactor que sustancialmente proporciona las características de mezcla de un reactor continuo de tanque agitado, el "tiempo de permanencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen de reactor para esta etapa de reacción.

20 Además del tiempo de permanencia, la concentración del catalizador y la temperatura de la reacción también afectarán a la conversión de reactivos a productos. Generalmente, los tiempos de permanencia estarán en el rango de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 15 horas, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. La conversión de BD en la zona de hidrocianación de BD puede ser inferior a 99%, por ejemplo, entre 80 y 95% en total, por ejemplo, 90% en total. Puede usarse una adición organizada de HCN en la

25 zona de reacción de hidrocianación.

Destilación del efluente del reactor de la primera zona de reacción (Z_1)

30 La mezcla del producto de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de BD, incluyendo BD, 3PN, 2M3BNH, y el catalizador, pueden destilarse en una o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida con BD, corriente enriquecida con pentenonitrilo que incluye 3PN y 2M3BN, y corriente enriquecida con catalizador incluyendo el catalizador. Las corrientes enriquecidas con BD y con catalizador pueden reciclarse en la reacción de hidrocianación de BD. La corriente enriquecida con pentenonitrilo puede además destilarse para obtener

35 una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente carente de 2M3BN incluyendo 3PN.

La corriente enriquecida con 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BD para el proceso de isomerización de 2M3BN. En las Figuras 1 y 4, esta corriente enriquecida con 2M3BN está representada por la corriente 200. La corriente carente de 2M3BN incluyendo 3PN puede usarse como una

40 alimentación de 3PN para la tercera zona de reacción (Z_3). Una corriente carente de 2M3BN que incluye 3PN está representada en la Fig. 4 como corriente 838.

Como se ha analizado anteriormente, la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador en una primera zona de reacción (Z_1) produce un primer efluente de reacción (corriente 122) que comprende 1,3-butadieno, 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butanonitrilo y un primer catalizador. Estos compuestos

45 del efluente de la reacción pueden separarse, al menos parcialmente, mediante una etapa o más de destilación, representada, esquemáticamente, por la sección de separación 125 en la Fig. 1. Un ejemplo de sección de separación 125 se muestra con mayor detalle en la Fig. 4. En particular, estas etapas de destilación pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

- 50
- 1) al menos una corriente enriquecida con 1,3-butadieno 812 y 824;
 - 2) una primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo 200;
 - 3) una primera corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo 838; y
 - 4) una primera corriente enriquecida con catalizador 140.

55 Estas corrientes están enriquecidas con un componente particular en el sentido de 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 mayor concentración de catalizador que la corriente de efluente en la línea 122. La primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo 200 y la primera corriente enriquecida con 3-pentenonitrilo 838 pueden contener individualmente menos de un total de 500 partes por

60 millón por peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos de aproximadamente 350 partes por millón por peso de ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos de aproximadamente 200 partes por millón por peso de ligando que contiene fósforo. Si está presente una cantidad excesiva de dinitrilos en el efluente de la primera zona de reacción (Z_1), el catalizador puede degradarse térmicamente, provocando que el complejo níquel/ligando se desasocie en las bases de la columna del aparato de destilación usado para obtener la primera corriente enriquecida

65 con catalizador 140.

5 Puede conseguirse al menos una separación parcial de una mezcla de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-
 butanonitrilo de al menos un ligando que contiene fósforo mediante un proceso de destilación. Por ejemplo, esta
 separación puede facilitarse mediante 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, tal
 como la corriente 813 que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador que incluye un ligando que contiene
 fósforo, puede fluir a 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 separación, una sección de rectificación o
 10 ambas. Puede haber al menos una fase 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-butanonitrilo
 pueden sacarse de la salida de extracción superior. Esta corriente carece de al menos un ligando que contiene
 fósforo, en relación con la corriente de ligando que contiene fósforo introducida en la columna de destilación. Una
 corriente carente de pentenitrilo puede sacarse de la salida de extracción inferior. Esta corriente carente de
 pentenitrilo está enriquecida con el ligando que contiene fósforo, en relación con la corriente de ligando que
 contiene fósforo introducida en la columna de destilación. El primer aparato de destilación puede funcionar de tal
 15 manera que la corriente carente de pentenitrilo comprenda al menos 5% por peso de pentenitrilo que incluye la
 suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo.

La corriente enriquecida con pentenitrilo que comprende 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo puede
 destilarse en un segundo aparato de destilación para obtener una corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo
 como un producto superior y una corriente carente de 2-metil-3-butanonitrilo (esto es, una corriente enriquecida con
 20 3-pentenitrilo) como un producto inferior.

La primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede comprender cantidades pequeñas de 2-metil-3-
 butanonitrilo. Estas cantidades pequeñas de 2-metil-3-butanonitrilo pueden separarse de 3-pentenitrilo en una o
 25 más columnas de destilación, donde 2-metil-3-butanonitrilo se recupera como un producto superior y 3-pentenitrilo
 se recupera como un producto inferior. Por ejemplo, dos o más corriente enriquecidas con 3-pentenitrilo pueden
 combinarse y destilarse en una única o compartida columna de destilación o estas corrientes pueden destilarse en
 columnas de destilación separadas. 2-metil-3-butanonitrilo recuperado de tal destilación puede pasar como
 alimentación a la segunda zona de reacción (Z_2), y 3-pentenitrilo recuperado de tal destilación puede pasar como
 30 alimentación a la tercera zona de reacción (Z_3).

Destilación del efluente de Z_1 para optimizar la eliminación de calderas intermedias

La eliminación de calderas intermedias, tales como MGN, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, del
 sistema de reacción puede facilitarse destilando la corriente del producto de reacción de la primera zona de reacción
 35 (Z_1) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar 1,3-butadieno no reaccionado y cianuro de
 hidrógeno de la corriente del producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1), la corriente, que comprende
 pentenonitrilos, níquel cero-valente y un 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
 40 inferior. La columna de destilación puede tener una sección de separación, una sección de rectificación o ambas.
 Una sección de rectificación que comprende al menos una fase de separación se proporciona entre la entrada de
 alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con pentenitrilo se saca de la salida de
 extracción superior. Una corriente enriquecida con catalizador se saca de la salida de extracción inferior. La columna
 de destilación funciona de tal manera que la corriente enriquecida con catalizador comprenda al menos 5% por peso
 45 de pentenitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo. De esta manera, las calderas
 intermedias tienden a pasar a la corriente enriquecida con catalizador. Estos compuestos pueden después
 eliminarse al menos en parte del sistema de reacción mediante el proceso de extracción en el refinado y del refinado
 mediante el proceso de tratamiento de refinado descrito anteriormente.

En una modificación de este proceso para destilar la corriente del producto de reacción de la primera zona
 de reacción (Z_1) carente de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, la columna de destilación está además provista
 de una salida de extracción lateral. Se proporciona una sección de rectificación que comprende al menos dos fases
 de separación entre la entada de alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con
 pentenitrilo se saca de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida con catalizador se saca de la
 55 salida de extracción inferior. La columna de destilación está además provista de un aparato de recogida de líquidos,
 tal como una bandeja de chimenea, en la sección de rectificación. El líquido en el aparato de recogida de líquidos de
 la sección de rectificación se recoge en un lugar entre la fase de alimentación y la salida de extracción superior. Se
 saca al menos una parte del líquido recogido para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de
 destilación puede funcionar de tal manera que la corriente enriquecida con catalizado comprenda la menos 5% por
 60 peso de pentenitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butanonitrilo. La columna de destilación
 también puede funcionar de tal manera que los dinitrilos y calderas intermedias, tales como MGN, compuestos
 $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, tienden a pasar fuera de la columna a través de la salida de extracción lateral. La
 corriente de la extracción lateral puede pasar después directamente o indirectamente a un sistema de extracción. En
 otra realización, la corriente de la extracción lateral pasa a una columna de destilación para eliminar selectivamente
 65 fenoles, cresoles y compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$. De esta manera, al menos una parte de los compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol
 y cresoles están separados del catalizador reciclado.

Reciclaje y purificación del primer catalizador

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

15 Al menos 80%, preferentemente al menos 90%, por ejemplo, de 93 a 96%, al menos 99%, al menos 99,9%, y sustancialmente todo el catalizador en la corriente 140 se recicla. Una parte de la corriente de reciclaje del primer catalizador 140 se saca en una corriente de purga 126 para purificación y recuperación. En realizaciones del proceso desvelado, la cantidad mínima de catalizador en circulación se saca, purifica, recupera y opcionalmente se trata para aumentar su contenido de níquel de 2, 5, 10, 15 y 20% por peso del catalizador en circulación. En otras realizaciones menos del 100, 75, 50 y 25% por peso del catalizador en circulación puede sacarse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado después se devuelve a la primera (Z_1) o segunda (Z_2) zona de reacción.

20 Las etapas de purificación como las aplicadas al primer y tercer catalizador se segregan con el fin de evitar (al menos reducir a niveles mínimos como los descritos aquí anteriormente) la mezcla del primer catalizador con el tercer catalizador en la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción, y también en la tercera (Z_3) zona de reacción.

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

- 1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;
- 2) contactar la purga del catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener en la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;
- 3) sacar de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende disolvente de extracción y catalizador;
- 4) sacar de la fase de refinado una corriente de refinado que comprende dinitrilo, producto de degradación de catalizador y subproducto de reacción;
- 35 5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida con disolvente de extracción y una corriente carente de disolvente de extracción (esto es, una corriente enriquecida con catalizador) que comprende catalizador separado; y
- 6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para purgar productos de degradación del catalizador y proporcionar una corriente de dinitrilo carente en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener mayores o menores puntos de ebullición que el adiponitrilo, y esta etapa opcional de destilación puede estar configurada en consecuencia por un experto en la técnica dados los datos de equilibrio de vapor líquido para los componentes que se destilarán.

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

La primera zona de extracción

50 En la Fig. 1 se muestra una primera zona de reacción. Una corriente de purga de catalizador 126 se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 150. Un disolvente no polar, tal como alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 150 a través de la línea 130. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 150 a través de la línea 500. El disolvente polar introducido en la zona de extracción 150 a través de la línea 500 comprende adiponitrilo. La corriente de purga de catalizador 126 comprende subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción (Z_1). En la zona de extracción 150, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se toma de la zona de extracción 150 por medio de la línea 134 a la columna de destilación 155. La fase polar se toma de la zona de extracción 150 por medio de la línea 510 a la sección de separación 1000.

65 El disolvente de extracción proporcionado a la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos no sustituidos y cicloalifáticos sustituidos por alquilo. Tales disolventes de extracción pueden hervir en el rango de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, desde 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La introducción de

dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente por adiponitrilo. MGN y ESN pueden eliminarse al menos parcialmente de la corriente de dinitrilo antes de reciclarse a la zona de extracción líquido/líquido.

5 La zona de extracción puede comprender una pluralidad de fases de extracción. Una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende calderas intermedias puede cargarse en diferentes fases 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 de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y calderas intermedias, tales como compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Las fases de extracción y refinado pueden fluir de una manera contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende calderas intermedias puede cargarse en una zona de extracción con múltiples fases y en una fase de extracción más cercana que la primera fase a la fase de extracción donde se saca la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de refinado se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida con catalizador puede cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de extracción se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de extracción. En una zona de extracción con múltiples fases, una parte de la corriente enriquecida con catalizador puede también cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de refinado se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

Una corriente que comprende composición de catalizador de un reactor de composición de catalizador puede también introducirse en el circuito de catalizador corriente debajo de la zona de extracción. En una zona de extracción con múltiples fases, que comprende, por ejemplo, al menos 3, por ejemplo, al menos 4, por ejemplo, al menos 5 zonas de extracción, el ligando de fosfito de la composición del catalizador puede introducirse cerca de la fase donde la corriente de purga de catalizador se carga.

En la zona de extracción, donde se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la proporción molar de moles totales de compuestos de mononitrilo divididos entre los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fases. 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 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butanonitrilo, 2-metil-2-butanonitrilo y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. Con el fin de conseguir una extracción apropiada de catalizador en la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de la corriente enriquecida con catalizador a la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción de la zona de extracción. Por ejemplo, la proporción de flujo de masa de disolvente de extracción que entra a la zona de extracción dividida entre la suma de los flujos de masa de la introducción de dinitrilo y catalizador a la zona de extracción para el contacto puede ser inferior a aproximadamente 2, por ejemplo, menos de 1,5, por ejemplo, menos de 1,2. Además, deberían controlarse el flujo de corriente de refinado que se saca de la zona de extracción y el flujo de la corriente de catalizador en la zona de extracción. Por ejemplo, la proporción de flujo de masa de corriente de refinado que se saca de la zona de extracción dividida entre el flujo de masa de corriente carente de pentenonitrilo que entra a la zona de extracción para contactar puede ser mayor que aproximadamente 0,9. La patente de Estados Unidos N° 3.773.809 de Walter muestra un ejemplo de un proceso adecuado de extracción líquido/líquido.

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

55 Reciclaje de disolvente de extracción

El disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación y reciclarse en la zona de extracción para purificar (esto es, regenerar) el catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación en la columna de destilación 155 y devolverse a la zona de extracción 150, por medio de la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 135, la columna de destilación 155 y la línea 130, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 150. La zona de extracción 150, la línea 510, la sección de separación 1000 y la línea 500, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente polar en la zona de extracción 150.

La corriente de extracto puede destilarse al menos en una columna de destilación a una presión de de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar) y con una temperatura base inferior a aproximadamente 160 °C, por ejemplo,

inferior a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 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 dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, tal como disolvente de extracción, pentenonitrilos, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. Los dinitrilos separados de otros componentes de la corriente de refinado pueden después reciclarse en la zona de extracción.

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

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

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo de otros componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado carente de pentenonitrilo. Esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01%, por ejemplo, al menos 0,07%, por ejemplo, al menos 0,1%, por ejemplo, menos del 1%, por peso de pentenonitrilo incluyen la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como una corriente elevada en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butanonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado en el rango de desde 20 °C a 150 °C. La columna puede funcionar bajo condiciones suficientes para mantener una mayoría de las calderas intermedias, tales como mononitrilos C₉, en la corriente carente de pentenonitrilo. Estas condiciones pueden implicar operar la columna de tal manera que algunos de los pentenonitrilos se incluyan en la corriente carente de pentenonitrilo.

Esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada puede introducirse al menos en una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como una corriente base de los dinitrilos y compuestos, tales como butilcatecol terciario, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos base pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Sin embargo, la mayor parte de los dinitrilos en la corriente de refinado carente de pentenonitrilos de la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada tenderá a tener un punto de ebullición en el rango aproximado de 260 °C a 300 °C.

La tercera etapa de destilación de la corriente de refinado puede ocurrir en una o más columnas de destilación. En un ejemplo que usa una columna de destilación sencilla para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se sacan como una corriente elevada, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se sacan como una extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, superior a 300 °C se sacan como una corriente inferior. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente elevada puede comprender compuestos, tales como compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, tales como butilcatecol terciario y dinitrilo, y la corriente inferior puede comprender compuestos, tales como productos de degradación del catalizador, que incluyen, por ejemplo, $Ni(CN)_2$ y un organofosfato formado por la oxidación de un ligando organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil) fosfato es un subproducto de oxidación de tris(tolil)fosfito.

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

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente puede además destilarse para eliminar MGN de esta corriente

para producir de este modo una corriente enriquecida con adiponitrilo para reciclar en la zona de extracción. 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269° C a 271 °C, mientras que adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. Butilcatecol terciario, especialmente butilcatecol terciario 4, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte elevado de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada para tratar la corriente de refinado puede también ajustarse de tal manera que MGN se elimine junto con compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, como un compartimento superior de la columna de destilación sencilla con una extracción lateral o como un compartimento superior en o de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La eliminación de MGN del adiponitrilo previene la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles de la corriente de reciclaje de catalizador y el sistema completo de reacción. La eliminación de MGN facilita además la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición de 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Al menos una parte de cualquier butilcatecol terciario en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con MGN. La corriente que contiene MGN recuperada de la columna de destilación puede además purificarse eliminando impurezas, tales como fenoles, cresoles y TBC. El MGN purificado puede venderse en el mercado. MGN es útil como un disolvente/intermediario en la industria de fibras.

Aunque anteriormente se han descrito etapas particulares de destilación para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado, que, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Diseñar y operar tales etapas está dentro del experto en la técnica. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden desecharse, volver a refinarse, usarse en un proceso diferente de reacción o reciclarse en un punto apropiado en el sistema global de la reacción.

Las bases que comprenden los productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada pueden pasar a un evaporador de película agitada (EPA) para recuperar adiponitrilo en tales bases. Un evaporador de película agitada también puede usarse para recuperar adiponitrilo de productos de degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo 3000. Los productos de degradación del catalizador de la sección de separación 1000 y la sección de separación 2000 pueden introducirse en un evaporador de película agitada en la sección de recuperación de adiponitrilo 3000 para recuperar adiponitrilo en todos los productos de degradación del catalizador concentrados, separados de dinitrilos en estas secciones.

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

Después de que el catalizador haya pasado a través de un aparato de destilación para destilar disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (esto es, regenerado) puede reciclarse en la primera zona de reacción. Cuando el primer y segundo catalizador comprende el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (esto es, regenerado) puede reciclarse en la primera zona de reacción. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 1, las bases de la columna de la columna de destilación 155 incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación 155 a través de las líneas 156 y 146 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 150 para reciclarse en la primera zona de reacción (Z₁). Opcionalmente, puede tomarse una corriente lateral de la línea 246 a la línea 200 o 240, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación de catalizador a la segunda zona de reacción (Z₂). Cualquier corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se introduce en la segunda zona de reacción (Z₂), puede estar provista de Ni cero-valente adicional, por ejemplo, y/o un primer ligando que contiene fósforo, por medio de línea 245. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea 245 puede introducirse opcionalmente directamente en la línea 246 o línea 248 en lugar de en la línea 240.

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

Isomerización de 2-metil-3-butanonitrilo en la segunda zona de reacción (Z₂)

Como se muestra en la Fig. 1, 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN) que contiene carga de alimentación puede introducirse en la segunda zona de reacción (Z₂), por ejemplo, por medio de la línea 222, y un segundo catalizador puede introducirse en las segunda zona de reacción (Z₂), por ejemplo, por medio de la línea 240.

En una segunda zona de reacción (Z₂) al menos una parte de la primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo reacciona en presencia de un segunda catalizador, que comprende un níquel cero-valente y al menos un ligando que contiene fósforo. En la Fig. 1, esta primera corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo 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 sacar la primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo anteriormente mencionada y la corriente enriquecida con 1,3-butadieno de la sección de separación 125. Esta primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede pasar, por ejemplo, por la segunda zona de reacción (Z₂) e introducirse directamente en la tercera zona de reacción (Z₃) o en una línea de alimentación, tal como la línea 300 mostrada en la Fig. 1 para

introducir alimentación en la tercera zona de reacción (Z_3). Como se ha mencionado anteriormente, la corriente enriquecida con 1,3-butadieno puede reciclarse de vuelta a la primera zona de reacción (Z_1).

La alimentación de 2-metil-3-butanonitrilo

La alimentación de 2-metil-3-butanonitrilo en la segunda zona de reacción (Z_2) se obtiene a partir de las etapas de destilación descritas aquí anteriormente. Esta alimentación puede comprender al menos 30% de peso de 2M3BN. Esta alimentación también puede comprender menos del 70% de peso de pentenonitrilos diferentes a 2M3BN, y menos del 1% del primer ligando que contiene fósforo, por ejemplo, menos del 0,1% de peso.

Equipamiento en la segunda zona de reacción (Z_2)

La alimentación que comprende 2M3BN y la composición del catalizador entran en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipamiento adecuado conocido por un experto en la técnica. Pueden usarse una o más piezas de equipamiento convencional para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo, reactores continuos de tanque agitado, reactores de columna de burbujas de tipo circuito, 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 parte del calor de la reacción.

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

La proporción molar de alimentación de 2M3BN con el catalizador para la etapa de reacción de isomerización es generalmente mayor que 1:1, normalmente en el rango de aproximadamente 5:1 a 20.000:1, por ejemplo, desde aproximadamente 100:1 a aproximadamente 5.000:1.

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

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

Para la isomerización de 2M3BN para producir 3PN, la temperatura de reacción puede mantenerse en el rango de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 165 °C. De nuevo, aunque la invención no está limitada por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, por fines prácticos la presión generalmente está en el rango de desde aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente desde 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

Destilación del efluente del reactor de la segunda zona de reacción (Z_2)

La mezcla del producto de reacción de la zona de reacción de 2M3BN puede incluir ciertas calderas ligeras, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Al menos algunas de las calderas ligeras pueden eliminarse en una primera etapa de destilación. Después, una corriente agotada en calderas ligeras puede destilarse en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida con (Z)-2M2BN, una corriente carente de (Z)-2M2BN que incluye 3PN y 2M3BN y una corriente enriquecida con catalizador que incluye el catalizador. Al menos una parte de la corriente enriquecida con catalizador puede reciclarse en la reacción de isomerización de 2M3BN.

La corriente carente de (Z)-2M2BN puede además destilarse para obtener una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente carente de 2M3BN que incluye 3PN. La corriente enriquecida con 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN para el proceso de isomerización de 2M3BN.

El efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butanonitrilo y el segundo catalizador. En la Fig. 1, este efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) pasa a través de la línea 222. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, al menos parcialmente, por una o más etapas de destilación representadas diagramáticamente por la sección de separación en la Fig. 1. Un ejemplo de sección de separación 225 se muestra con mayor detalle en la Fig. 5. En particular, estas etapas de destilación pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

- 1) una segunda corriente enriquecida con 2-metil-3-butanonitrilo 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-butanonitrilo y la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo pueden contener individualmente menos de un total de 500 partes por millón por peso del 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.

5 La segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede comprender cantidades pequeñas de 2-metil-3-butanonitrilo. Estas cantidades pequeñas de 2-metil-3-butanonitrilo pueden separarse de 3-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, donde 2-metil-3-butanonitrilo se recupera como un producto superior y 3-pentenitrilo se recupera como un producto inferior. Por ejemplo, la primera y segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo pueden combinarse y destilarse en una única columna de destilación o una columna compartida o estas corrientes pueden destilarse en columnas de destilación separadas. 2-metil-3-butanonitrilo recuperado de tal destilación puede
10 pasar como alimentación a la segunda zona de reacción (Z_2) y 3-pentenitrilo recuperado de tal destilación puede pasar como alimentación a la tercera zona de reacción (Z_3).

15 La segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede además comprender (Z)-2-metil-2-butanonitrilo y la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede destilarse para obtener una corriente enriquecida con (Z)-2-metil-3-butanonitrilo, que comprende 2-metil-3-butanonitrilo y (Z)-2-metil-2-butanonitrilo, junto con otras calderas bajas como se ha descrito previamente, como un producto superior, y una corriente carente de (Z)-2-metil-3-butanonitrilo, que comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butanonitrilo y, dependiendo de las condiciones de destilación, algo de (Z)-2-metil-2-butanonitrilo, como un producto inferior.

20 Anteriormente al menos se describe 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 técnica 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 (Z_2) puede pasar a un aparato de destilación, tal como el aparato de destilación 830, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida con 3PN y una corriente enriquecida con 2M3BN.
25

Al menos una parte de la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede usarse para preparar una solución catalizadora. En particular, al menos una parte de la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo puede pasar a una zona de reacción de catalizador, donde el metal níquel reacciona con el ligando que contiene fósforo para producir una solución catalizadora, que comprende catalizador y pentenonitrilos. Una parte de esta solución catalizadora puede pasar a la segunda zona de reacción (Z_2). Cuando el primer y segundo catalizador comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, una parte del catalizador puede pasar a la primera zona de reacción (Z_1).
30

35 **Reciclaje y purificación del segundo catalizador**

La segunda corriente enriquecida con catalizador pasa de la sección de separación 225 a través de la línea 240. Una parte de la corriente enriquecida con catalizador en la línea 240 se saca formando una segunda corriente de purga de catalizador, que pasa a través de la línea 226. Esta corriente de purga comprende el segundo catalizador, el producto de degradación del catalizador y el subproducto de reacción. Al menos una parte del segundo catalizador de la segunda corriente de purga de catalizador en la línea 226 puede introducirse en la segunda zona de regeneración de catalizador que comprende la extracción líquido/líquido para al menos separar parcialmente el producto de degradación del catalizador y el subproducto de reacción de un primer catalizador separado. De acuerdo con una opción no mostrada en la Fig. 1, al menos una parte de la segunda purga de catalizador en la línea 226 puede introducirse en una primera zona de regeneración de catalizador. En tal opción, la segunda zona de regeneración de catalizador puede omitirse.
40
45

Al menos 10%, por ejemplo, al menos 50%, por ejemplo, 75%, por ejemplo, 80% a 90%, del segundo catalizador en la corriente 240 se recicla, y la cantidad restante en la corriente de purga 226 se saca para purificación y recuperación. En una realización, de 20 a 60% de peso del catalizador en circulación puede sacarse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado después se devuelve a la primera (Z_1) o segunda (Z_2) zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una realización del proceso desvelado puede incluir cambiar el segundo catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2) y no reciclarlo.
50
55

El proceso realizado en una zona de regeneración de catalizador puede comprender las etapas de:
1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;
2) contactar la purga del catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener en la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;
3) sacar de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende disolvente de extracción y catalizador;
4) sacar de la fase de refinado una corriente de refinado que comprende dinitrilo, producto de degradación del catalizador y subproducto de reacción;
60

5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida con disolvente de extracción y una corriente carente de disolvente de extracción (esto es, una corriente enriquecida con catalizador) que comprende catalizador separado; y

6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para purgar productos de degradación del catalizador y proporcionar una corriente de dinitrilo carente en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener mayores o menores puntos de ebullición que el adiponitrilo, y esta etapa opcional de destilación puede estar configurada en consecuencia por un experto en la técnica dados los datos de equilibrio de vapor líquido para los componentes que se destilarán.

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

La purificación o regeneración de catalizadores también da como resultado la eliminación de subproductos de reacción. Ejemplos de tales subproductos de reacción incluyen un compuesto $C_8H_{13}C\equiv N$, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo.

La segunda zona de extracción

En la Fig. 1 se muestra una segunda zona de extracción. Se introduce una corriente de purga de catalizador 226 en la zona de extracción líquido/líquido 250. Un disolvente no polar, tal como alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 230. Un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 700. El disolvente polar introducido en la zona de extracción 250 a través de la línea 700 comprende subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción (Z_1). En la zona de extracción 250 se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se toma de la zona de extracción 250 por medio de la línea 234 a la columna de destilación 255. La fase polar se saca de la zona de extracción 250 por medio de la línea 710 a la sección de separación.

El disolvente de extracción proporcionado a la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos no sustituidos y cicloalifáticos sustituidos por alquilo. Tales disolventes de extracción pueden hervir en el rango de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, desde 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La introducción de dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente por adiponitrilo. MGN y ESN pueden eliminarse de la corriente de dinitrilo antes de reciclarse en zona de extracción líquido/líquido. Sin embargo, incluso cuando se eliminan MGN y ESN, cantidades pequeñas de MGN y ESN pueden seguir presentes, porque 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 fases de extracción. Una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende calderas intermedias puede cargarse en diferentes fases 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 penenonitrilo como una extracción superior y una corriente enriquecida con catalizador como una extracción inferior. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y calderas intermedias, tales como compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles. Las fases de extracción y refinado pueden fluir de una manera contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende calderas intermedias puede cargarse en una zona de extracción con múltiples fases y en una fase de extracción más cercana que la primera fase a la fase de extracción donde se saca la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de refinado se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida con catalizador puede cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de extracción se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de extracción. En una zona de extracción con múltiples fases, una parte de la corriente enriquecida con catalizador puede también cargarse en la misma fase de extracción de la zona de extracción donde la fase de refinado se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

Una corriente que comprende ligando de composición también puede introducirse en la zona de extracción.

En la zona de extracción, donde se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la proporción molar de moles totales de compuestos de mononitrilo divididos entre los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fases. 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 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 2-pentenitrilo, 2-metil-3-butanitrilo, 2-metil-2-butanitrilo y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. Con el fin de conseguir una extracción apropiada de catalizador en la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de la corriente enriquecida con catalizador a la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción de la zona de extracción. Las proporciones de disolventes 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 un punto de ebullición de 3-pentenitrilo 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 de catalizador puede ser de 25 °C a 135 °C, por ejemplo, de 25 °C a 90 °C, por ejemplo, de 50 °C a 75 °C. La concentración de mononitrilos en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida con catalizador combinada y la corriente de dinitrilo) puede ser entre 2-20%, por ejemplo, 5-15%, por peso de mononitrilos totales, por ejemplo, donde el componente de mononitrilo se calcula como la suma de pesos de compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 4-pentenitrilo, 2-metil-3-butanitrilo, 2-metil-2-butanitrilo y valeronitrilo.

Reciclaje de disolvente de extracción

El disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación y reciclarse en la zona de extracción para purificar (esto es, regenerar) el catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación en la columna de destilación 255 y devolverse a la zona de extracción 250, por medio de la línea 230. La zona de extracción 250, la línea 235, la columna de destilación 255 y la línea 230, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 250. La zona de extracción 150, la línea 710, la sección de separación 2000 y la línea 700, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente polar en la zona de extracción 250.

La corriente de extracto puede destilarse al menos en una columna de destilación a una presión de de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar) y con una temperatura base inferior a aproximadamente 160 °C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 140 °C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 130 °C, o por ejemplo, inferior a aproximadamente 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 dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, tal como disolvente de extracción, pentenonitrilos, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. Los dinitrilos separados de otros componentes de la corriente de refinado pueden después reciclarse en la zona de extracción.

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

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

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo de otros componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado carente de pentenonitrilo. Esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01%, por ejemplo, al menos 0,07%, por ejemplo, al menos 0,1%, por ejemplo, menos del 1%, por peso de pentenonitrilo incluyen la suma de 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo y 2-pentenitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como una corriente elevada en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butanitrilo, trans-3-pentenitrilo, cis-3-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo y cis-2-pentenitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado en el rango de desde 20 °C a 150 °C.

La corriente de refinado carente de pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada puede introducirse al menos en una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como una

corriente base de los dinitrilos y compuestos, tales como butilcatecol terciario, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos base pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Sin embargo, la mayor parte de los dinitrilos en la corriente de refinado carente de pentenonitrilos de la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada tenderá a tener un punto de ebullición en el rango aproximado de 260 °C a 300 °C.

La tercera etapa de destilación de la corriente de refinado puede ocurrir en una o más columnas de destilación. En un ejemplo que usa una columna de destilación sencilla para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se sacan como una corriente elevada, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se sacan como una extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, superior a 300 °C se sacan como una corriente inferior. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente elevada puede comprender compuestos, tales como compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, tales como butilcatecol terciario y dinitrilo, y la corriente inferior puede comprender compuestos, tales como productos de degradación del catalizador, que incluyen, por ejemplo, $Ni(CN)_2$ y un organofosfato formado por la oxidación de un ligando organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil) fosfato es un subproducto de oxidación de tris(tolil)fosfito.

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

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente puede además destilarse para eliminar MGN de esta corriente para producir de este modo una corriente enriquecida con adiponitrilo para reciclar en la zona de extracción. 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269° C a 271 °C, mientras que adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. Butilcatecol terciario, especialmente butilcatecol terciario 4, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte elevado de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada para tratar la corriente de refinado puede también ajustarse de tal manera que MGN se elimine junto con compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles, como un compartimento superior de la columna de destilación sencilla con una extracción lateral o como un compartimento superior en o de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La eliminación de MGN del adiponitrilo previene la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles de la corriente de reciclaje de catalizador y el sistema completo de reacción. La eliminación de MGN facilita además la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición de 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Al menos una parte de cualquier butilcatecol terciario en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con MGN.

Aunque anteriormente se han descrito etapas particulares de destilación para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado, que, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Diseñar y operar tales etapas está dentro del experto en la técnica. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden desecharse, volver a refinarse, usarse en un proceso diferente de reacción o reciclarse en un punto apropiado en el sistema global de la reacción.

Las bases que comprenden los productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada pueden pasar a un evaporador de película agitada (EPA) para recuperar adiponitrilo en tales bases. Un evaporador de película agitada también puede usarse para recuperar adiponitrilo de productos de degradación del catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo 3000. Los productos de degradación del catalizador de la sección de separación 1000 y la sección de separación 2000 pueden introducirse en un evaporador de película agitada en la sección de recuperación de adiponitrilo 3000 para recuperar adiponitrilo en todos los productos de degradación del catalizador concentrados, separados de dinitrilos en estas secciones.

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

Después de que el catalizador haya pasado a través de un aparato de destilación para destilar disolvente no polar del catalizador, el segundo catalizador purificado (esto es, regenerado) puede reciclarse en la segunda zona de reacción. Cuando el primer y segundo catalizador comprende el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (esto es, regenerado) puede reciclarse en la primera zona de reacción. Cuando el segundo y tercer catalizador comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (esto es, regenerado) puede reciclarse a la tercera zona de reacción. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 1, las bases de la columnas de la columna de destilación 255 incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación 255 a través de la línea 248 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 240 para reciclarse en la segunda zona de

reacción (Z_2). Opcionalmente, cuando el primer y segundo catalizador comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, puede tomarse una corriente lateral de la línea 248 a la línea 247, y esta corriente lateral puede usarse como una alimentación de catalizador a la primera zona de reacción (Z_1). Cualquier corriente parcialmente purificada del segundo catalizador, que posteriormente se introduce en la primera zona de reacción (Z_1), puede estar provista de Ni cero-valente adicional, por ejemplo, y/o un primer ligando que contiene fósforo, por medio de línea 145. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea 145 puede introducirse opcionalmente directamente en la línea 140 en lugar de en 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 composición para la segunda zona de reacción (Z_2) puede eliminarse de la corriente de reciclaje de catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3). Esta realización no se ilustra en las Figuras.

10 Hidrocianación de 3-pentenitrilo en la tercera zona de reacción Z_3

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

Se obtienen una primera corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z_1). Se obtiene una segunda corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z_2). En la tercera zona de reacción (Z_3), al menos una parte de la primera corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y la segunda corriente enriquecida con 3-pentenitrilo reacciona con cianuro de hidrógeno en presencia de un tercer catalizador, que comprende un níquel cero-valente 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 sacar la segunda corriente enriquecida con 2-metil-3-butanitrilo 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-butadieno, por ejemplo, puede reciclarse de vuelta a la segunda zona de reacción (Z_2).

30 La alimentación de carga de 3-pentenitrilo

La alimentación de 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z_3) se obtiene a partir de las etapas de destilación descritas aquí anteriormente. Esta alimentación puede comprender al menos 95% de peso de 3PN. Esta alimentación también puede comprender menos del 5% de peso de pentenitrilos diferentes a 3PN, y menos del 0,1% de peso del primer ligando que contiene fósforo.

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

40 La alimentación de HCN

La alimentación de $HC\equiv N$ a la primera zona de reacción (Z_1) y a la tercera zona de reacción (Z_3) puede ser un producto del proceso de Andrussov que se seca a menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, mediante destilación antes de entrar a las zonas de reacción de hidrocianación de olefina. Sin embargo, la alimentación de HCN normalmente contendrá algo de agua. HCN muy seco es inestable, y es preferente usar HCN de 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 preferentemente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este $HC\equiv N$ puede introducirse en la primera zona de reacción (Z_1) y a la tercera zona de reacción (Z_3) como un vapor, líquido o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, publicación de patente europea N° 1 344 770. Como alternativa, puede usarse una cianohidrina como la fuente de $HC\equiv N$; véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

55 Equipo en la tercera zona de reacción (Z_3)

La alimentación de $HC\equiv N$, la alimentación que contiene 3PN y la composición de catalizador entran en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo conocido para un experto en la técnica. Pueden usarse una o más piezas de equipo convencional para proporcionar a la zona de reacción, por ejemplo, reactor continuo de tanque agitado, reactores de columna de burbujas de tipo circuito, 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 parte del calor de la reacción.

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

La hidrocianación de 3PN puede realizarse haciendo reaccionar $\text{HC}\equiv\text{N}$ y 3PN como un vapor, líquido o mezclas de los mismos. Como alternativa, puede usarse una cianohidrina como una fuente de $\text{HC}\equiv\text{N}$.

5 Las etapas para hacer 3-pentenitrilo y las etapas para hacer reaccionar 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno no necesitan tener lugar en el mismo lugar 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 funcionar por separado e independientemente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción.

10 En la reacción de hidrocianación de 3PN, se proporcionan promotores para mejorar la producción de dinitrilo. Como se conoce en la técnica, los promotores influyen en la actividad y selectividad del catalizador hacia el ADN deseado. Los promotores empleados incluyen sales de metales que tienen números atómicos 13, 21-32, 39-50 y 57-80, por ejemplo, cinc, y compuestos de la fórmula BR'_3 donde R' es alquilo o un radical de rilo de hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo, trifenilborón (C_6H_5)₃B. Los aniones de las sales de metal incluyen haluros, por ejemplo, cloruro, sulfatos, fosfatos y carboxilatos alifáticos inferiores. Los promotores útiles son generalmente conocidos en la técnica como ácidos de Lewis. La proporción molar de promotor con níquel en el catalizador es suficiente para promover la hidrocianación de 3-pentenitrilo, y en una realización puede estar en el rango de 1:20 a 50:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 2:1 cuando el promotor de ácido de Lewis es ZnCl_2 .

20 En el proceso de hidrocianación de 3PN, una corriente carente de 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD, una corriente carente 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 hidrocianación de 3PN puede mantenerse dentro del rango de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, dentro del rango de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 80 °C. Generalmente, la presión de la reacción debería ser suficiente para mantener el $\text{HC}\equiv\text{N}$ en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla líquida de reacción. Mientras un límite superior de presión para esta etapa de reacción no está limitado a ninguna presión particular, por fines prácticos la presión generalmente oscila entre aproximadamente 15 psia y aproximadamente 300 psia (dese aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

30 La proporción molar de alimentación total de 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede estar en el rango de 1:1 a 100:1, por ejemplo, en el rango de 1:1 a 5:1.

35 La proporción molar de $\text{HC}\equiv\text{N}$ con el catalizador en la reacción de 3PN con BD puede estar en el rango de 10:1 a 5.000:1, por ejemplo, de 100:1 a 3000:1, por ejemplo, en el rango de 300:1 a 2000:1.

El ligando que contiene fósforo usado en la reacción de 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$ es, preferentemente, un ligando bidentado. La proporción molar del ligando bidentado con níquel en el catalizador para la etapa de hidrocianación de 3PN puede ser desde 1:1 a 10:1, por ejemplo, de 1:1 a 5:1, por ejemplo, de 1:1 a 3:1.

40 El tiempo de permanencia en la zona de reacción de hidrocianación de 3PN para esta etapa de reacción está típicamente determinado por el deseo de obtener un cierto grado de conversión de pentenonitrilos, $\text{HC}\equiv\text{N}$, o una combinación de los mismos. Además del tiempo de permanencia, la concentración del catalizador y la temperatura de reacción también afectarán a la conversión de reactivos a productos. En general, los tiempos de permanencia estarán en el rango de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 30 horas, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 20 horas. La conversión de $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede ser superior a 99%.

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

50 El efluente de la tercera zona de reacción (Z_3) comprende adiponitrilo, tercer catalizador, promotor de catalizador y producto de degradación del catalizador. En la Fig. 1, este efluente de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3) pasa a través de la línea 400 a la zona de extracción líquido/líquido 370. Puede incluirse una o más fases de destilación (no ilustradas) entre la tercera zona de extracción (Z_3) y la zona de extracción líquido/líquido 370 para eliminar constituyentes de baja ebullición que incluyen 3-pentenitrilo no reaccionado. El disolvente 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 disolvente de extracción y el tercer catalizador, y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de degradación del catalizador y el promotor. La fase de extracto pasa a través de la línea 334 a la columna de destilación 375, donde el disolvente de extracción se separa del catalizador. El disolvente de extracción de la columna de destilación 375 pasa a través de la línea 330 y se recicla de vuelta a la zona de extracción 370. Se toma una corriente de catalizador de la columna de destilación 375 y se recicla de vuelta a la tercera zona de reacción (Z_3). La fase de refinado se toma de la zona de extracción 370 a través de la línea 600 a la sección de purificación de adiponitrilo 3000. Se recupera una corriente de producto de adiponitrilo purificado por medio de la línea 660.

65 La mezcla del producto de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de 3PN, que incluye pentenonitrilos, tales como 3PN, 2PN y (E)-2M2BN, dinitrilos, tales como ADN y MGN, catalizador, productos de degradación del catalizador y promotor, pueden entrar en contacto con un disolvente de extracción de hidrocarburo

no polar en una zona de extracción de acuerdo con un método descrito en la patente de Estados Unidos N° 3.773.809 y N° 6.936.171. Una corriente de extracto que incluye catalizador y disolvente de extracción y una corriente de refinado que incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador y promotor se sacan de la zona de extracción. La corriente de extracto puede cargarse en un aparato de destilación.

La corriente de extracto se destila para obtener una primera corriente enriquecida con disolvente de extracción 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.

La corriente de refinado puede destilarse en una o más columnas de destilación para obtener una segunda corriente enriquecida con disolvente de extracción, una corriente enriquecida con pentenonitrilo que incluye 3PN, una corriente enriquecida con dinitrilo, una corriente carente de dinitrilo que incluye los productos de degradación del catalizador y una corriente enriquecida con MGN, y una corriente carente de MGN que incluyen el ADN recuperado.

El disolvente de extracción de la primera y segunda corriente enriquecida con disolvente de extracción pueden volver a usarse en la zona de extracción. El pentenonitrilo de la corriente enriquecida con pentenonitrilo puede usarse como una fuente de disolvente para preparar el primer, segundo y tercer catalizador. 3PN también puede separarse de la corriente enriquecida con pentenonitrilo y puede poner en contacto el catalizador y $\text{HC}\equiv\text{N}$ en presencia del promotor para producir ADN, siempre y cuando el 3PN esté suficientemente libre de compuestos $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ o compuestos tales como fenol o cresoles, que son capaces de reaccionar con el ligando que contiene fósforo usado en el catalizador para hacer reaccionar 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$.

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

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

Aunque una mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente en la zona de extracción, algo del disolvente de extracción se extrae a la fase de refinado, que se entrega a la columna de destilación K'_1 en la Fig. 3 a través de la línea 600. Por lo tanto, la corriente de refinado comprende algo del disolvente de extracción. La corriente de refinado 600 puede además comprender una o más de al menos un pentenonitrilo (típicamente una mezcla de pentenonitrilos), calderas intermedias y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de refinado, el disolvente de extracción (en la Fig. 3, sacado a través de la corriente 652) que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos puede separarse de otros constituyentes de mayor ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado carente de disolvente de extracción, que se saca de la columna K'_1 a través de la línea 620. El disolvente de extracción sacado a través de la línea 625 puede tener un punto de ebullición, por ejemplo, de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo de otros componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado carente de pentenonitrilo. En la Fig. 3, esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo 630 se obtiene destilando una corriente carente de disolvente de extracción 620 en la columna de destilación K'_2 .

Esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo 630 puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01% por peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como una corriente elevada 650 en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butanonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo. Esta corriente de refinado carente de pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01%, por ejemplo, 0,07%, por ejemplo 0,1%, por ejemplo, menos del 1% por peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del rango de 120 °C a 150 °C.

La corriente de refinado carente de pentenonitrilo 630 obtenida en la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada puede introducirse al menos en una tercera etapa de destilación. En la Fig. 3, esta tercera etapa de destilación tiene lugar en la columna K'_3 . En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como una corriente base 640 de dinitrilos y cualquier co-caldera presente, tales como calderas intermedias. Tales productos base en la corriente 640 pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300 °C. Sin embargo, la mayor parte de los dinitrilos en la corriente de refinado carente de pentenonitrilos 630 de la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada tenderán a tener un punto de ebullición en el rango aproximado de 260 °C a 300 °C. Estos dinitrilos y calderas intermedias tenderán a sacarse como una extracción elevada a través de la corriente 635.

En la Fig. 3, la corriente 635 pueden después pasar a la columna de destilación K'4 para producir adiponitrilos como una corriente inferior 660 y una corriente elevada 620 que comprende MGN y calderas intermedias.

La corriente 640 que comprende productos de degradación del catalizador de la columna K'3 pueden pasar a un evaporador de película agitada (EPA) para recuperar adiponitrilo en tales bases. Una o más corriente que comprenden subproductos de degradación del catalizador de la columna K3 en la Fig. 2 pueden también, opcionalmente, pasar a este evaporador de película agitada.

Aunque anteriormente se han descrito etapas particulares de destilación para convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado, se entenderá que otras etapas de destilación son posibles. Está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar tales etapas. Las corrientes de compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden desecharse, volver a refinarse, usarse en un proceso diferente de reacción o reciclarse en un punto apropiado en el sistema global de la reacción.

Producción y pureza de adiponitrilo (ADN)

La producción química de adiponitrilo de 1,3-butadieno puede ser superior a 60%, por ejemplo, superior a 85% o superior a 90%, y la producción química de adiponitrilo de cianuro de hidrógeno puede ser superior a 60%, superior a 85% o superior a 90%.

Al limitar la cantidad de mononitrilos C9 que entran a la tercera zona de reacción (Z3), la cantidad de dinitrilos de la fórmula C8H13C≡N, producidos en la tercera zona de reacción puede limitarse. Por ejemplo, el producto de reacción de la tercera zona de reacción (Z3) puede comprender sustancialmente un producto de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tiene menos de aproximadamente 500 partes por millón (ppm); preferentemente menos de 2000 partes por millón (ppm); más preferentemente menos de 500 partes por millón (ppm) de dinitrilos (DDN) de la fórmula química C8H13C≡N.

Zona de regeneración de catalizador compartida opcional

Las zonas aquí descritas donde el catalizador es parcialmente purificado al eliminar los productos de degradación del catalizador y los subproductos de reacción son aquí referidas como zonas de purificación o zonas de regeneración. Cuando los ligandos que contienen fósforo del primer y segundo catalizador son idénticos, las zonas de regeneración del primer y segundo catalizador pueden combinarse (mezclarse) como una zona de regeneración de catalizador compartida que comprende extracción líquido-líquido. Esta opción comprende además introducir al menos una parte del primer catalizador de la primera purga de catalizador, introducir al menos una parte del segundo catalizador de la segunda purga de catalizador o combinación de los mismos en la zona de regeneración de catalizador compartida para al menos separar el producto de degradación del catalizador y el subproducto de reacción de un catalizador separado.

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

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

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

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

El primer, segundo y tercer catalizador

Como aquí se usa, el término "catalizador" incluye en su significado una composición precursora de catalizador. Este significado indica que el níquel cero-valente en algún punto se une al menos a un ligando que contiene fósforo. Además, ocurren reacciones adicionales durante la hidrocianación, por ejemplo, la formación de un complejo de la composición inicial de catalizador con un compuesto etilénicamente no saturado. Como aquí se usa, el término "catalizador" también incluye en su significado catalizador reciclado, esto es, un catalizador que comprende un níquel cero-valente y al menos un ligando que contiene fósforo que, después de haberse usado en el proceso de la invención, regresa o puede regresar al proceso y usarse de nuevo o usarse repetidamente. Los disolventes adecuados para los catalizadores incluyen disolvente de extracción útiles en el proceso, por ejemplo,

disolvente polares tales como nitrilos, por ejemplo, pentenonitrilos tales como 3-pentenonitrilo, y disolventes no polares tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, ciclohexano.

5 El primer, segundo y tercer catalizador comprenden individualmente níquel cero-valente y un ligando que contiene fósforo. Estos catalizadores pueden ser iguales o diferentes. Opcionalmente, el primer, segundo y tercer catalizador son todos diferentes. Opcionalmente, el primer y segundo catalizador son iguales, y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, el segundo y tercer catalizador son iguales, y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, el primer y segundo catalizador 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 y tercer catalizador comprende el mismo o diferente ligando bidentado.

15 La producción química de adiponitrilo puede aumentar a partir de la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, lo que puede conseguirse cuando el primer catalizador, el segundo catalizador y el tercer catalizador son los iguales con respecto al ligando que contiene fósforo y el mismo catalizador fluye a la primera, segunda y tercera zona de reacción.

20 El primer catalizador para hacer reaccionar BD con $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede comprender, por ejemplo, Ni cero-valente y al menos un ligando que contiene fósforo monodentado. También, el tercer catalizador para hacer reaccionar 3PN con $\text{HC}\equiv\text{N}$ puede segregarse de la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción. Además, las etapas para purificar el primer y tercer catalizador preferentemente se segregan, al menos hasta el punto de evitar que una mezcla del primer y tercer catalizador se introduzca en una zona de reacción.

25 El tercer catalizador puede segregarse de la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción al no reciclar el tercer catalizador de vuelta (bien directamente o indirectamente) a la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción, o de hecho a cualquier lugar corriente arriba de la segunda (Z_2) zona de reacción o corrientes a las misma.

30 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 zona de reacción. Al segregar el tercer catalizador de la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción, la concentración del ligando multidentado que contiene fósforo en el tercer catalizador en la primera o segunda zona de reacción puede ser no superior a 100 ppm, por ejemplo, no superior a 50 ppm, por ejemplo, no superior a 10 ppm, por ejemplo, no superior a 5 ppm, por ejemplo, no superior a 1 ppm y por ejemplo, sustancialmente cero.

35 Aunque cantidades pequeñas (por ejemplo, trazas) del primer catalizador pueden estar presente en la corriente de alimentación 300 a la tercer zona de reacción (Z_3), el primer catalizador preferentemente no se introduce intencionadamente en la tercera zona de reacción (Z_3). Así, en una realización preferente, la corriente purificada del primer catalizador en la línea 156 de la columna de destilación 155 se recicla al menos a una de la primera zona de reacción (Z_1) por medio de la línea 146 y, opcionalmente, a la segunda zona de reacción (Z_2). En general, al menos 90%, por ejemplo, al menos 95%, por ejemplo, al menos 99%, por ejemplo, al menos 99,9% y adecuadamente, sustancialmente todo el primer catalizador reciclado a al 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 adecuadamente nada del primer catalizador se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3).

45 Sin embargo, la presente invención no tolera que algo del primer catalizador pase corriente abajo a la tercera zona de reacción (Z_3), aunque esto normalmente se consigue mediante rutas diferentes al paso de 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 en las descripciones de proceso aquí. Por ejemplo, algo del primer catalizador puede pasar accidentalmente a la tercera zona de reacción (Z_3) como resultado de un contratiempo de la unidad o un error del operario sin la necesidad de apagar todo el proceso integrado y eliminar el primer catalizador de la tercera zona de reacción (Z_3).

50 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 no ser superior a 500 ppm, preferentemente no superior a 100 ppm, preferentemente no superior a 50 ppm, preferentemente no superior a 10 ppm, preferentemente no superior a 5 ppm, preferentemente no superior a 1 ppm, preferentemente no superior a cero.

60 La reacción del metal de níquel con al menos un ligando que contiene fósforo libre se muestra en las patentes de Estados Unidos números 3.903.120, 4.385.007, 4.416.825; publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 20040176622 y solicitud de aplicación de patente PCT N° 1665011077.

65 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 realizarse o prepararse *in situ* de acuerdo con procesos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la composición catalizadora puede formarse poniendo en contacto ligando de fosfito

monodentado o bidentado con un compuesto de níquel cero-valente que tiene ligandos fácilmente desplazados por ligandos de organofosfito, tales como $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ y $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, todos ellos bien conocidos en la técnica, donde 1,5-ciclooctadieno (COD), tri(orto-tolil)fosfito $\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ y etileno (C_2H_4) son los ligandos que se desplazan fácilmente, donde la minúscula "o" representa orto. Níquel elemental, preferentemente 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 cero-valente.

Alternativamente, los compuestos de níquel divalente pueden combinarse con un agente reductor, para servir como una fuente de níquel cero-valente en la reacción, en presencia de un ligando de fosfito monodentado o bidentado. Los compuestos de níquel divalente adecuados incluyen compuestos de la fórmula NiZ_2 donde Z es haluro, carboxilato o acetilacetato. Los agentes reductores adecuados incluyen borohidruros de metal, hidruros de aluminio de metal, alquinos de metal, Li, Na, K, Zn, Fe o H_2 y medios electroquímicos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos N° 6.893.996. En una composición catalizadora, el ligando de fosfito bidentado puede estar presente en exceso de lo que puede coordinarse teóricamente con el níquel en un momento determinado.

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

Los métodos adecuados para preparar catalizadores, que pueden usarse como el primer, segundo y tercer catalizador, se describen en el número de solicitud universal PCT/US10/60381 (WO 2011075494), número de solicitud internacional PCT/US10/60388 (WO2011075496), N° de expediente INVISTA PI2440 y N° de expediente INVISTA PI2775.

La composición catalizadora puede disolverse en un disolvente no reactivo hacia, y miscible con, la mezcla de reacción de hidrocianación. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos con 1 a 10 átomos de carbono, y disolventes de nitrilo tales como acetonitrilo. Alternativamente, 3PN, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos, una mezcla de metilbutenonitrilos isoméricos, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos y metilbutenonitrilos isoméricos, o el producto de reacción de una campaña previa de reacción, puede usarse para disolver la composición catalizadora.

Como se ha analizado aquí anteriormente, el catalizador puede generarse por extracción líquido/líquido seguido de destilación para eliminar el disolvente de extracción. La concentración de complejos de níquel en el catalizador, recuperado en esta etapa de destilación, puede aumentar antes de contactar al menos con una parte de los complejos de níquel concentrados, que comprenden níquel cero-valente y al menos un ligando que contiene fósforo, con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z_1) para producir el primer efuente de reacción; y con 2-metil-3-butanonitrilo en la segunda zona de reacción (Z_2) para producir el segundo efuente de reacción; o su combinación. La concentración de complejos de níquel puede aumentar poniendo en contacto al menos una parte de la corriente carente de disolvente de extracción con metal de níquel en un disolvente de organonitrilo.

Ligando que contiene fósforo

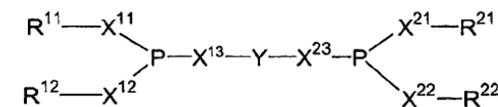
Los catalizadores usados en el proceso de la invención incluyen níquel cero-valente y al menos un ligando que contiene fósforo (que contiene P), tal como un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, un fosfino o un ligando que contiene P mezclado o una combinación de tales miembros.

Los ligandos que contienen P químicamente unidos a níquel como complejos que comprenden níquel cero-valente, y los ligandos libres que contienen P no unidos a los complejos, pueden ser monodentados o multidentados, por ejemplo, bidentados o tridentados. El término "bidentado" es bien conocido en la técnica y significa que ambos átomos de fósforo del ligando pueden estar unidos a un único átomo de metal. El término "tridentado" significa que los tres átomos de fósforo en el ligando pueden estar unidos a un único átomo de metal. Los términos "bidentado" y "tridentado" también son bien conocidos en la técnica como ligandos quelatos.

Como aquí se usan, los términos "ligando mezclado que contiene P" significa un ligando que contiene P que comprende al menos una combinación seleccionada del grupo consistente en un fosfito-fosfonito, un fosfito-fosfinito, un fosfito-fosfino, un fosfonito-fosfinito, un fosfonito-fosfino y un fosfinito-fosfino o una combinación de tales miembros.

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

Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el tercer catalizador se seleccionan del grupo consistente en compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV; Fórmula IVa o una combinación de los mismos. Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el segundo catalizador se seleccionan del grupo consistente en compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o una combinación de los mismos. Los ligandos que contienen fósforo adecuados para el tercer catalizador se seleccionan del grupo consistente en compuestos de Fórmula I, Fórmula III, Fórmula IV, Fórmula IVa o una combinación de los mismos. La Fórmula III tiene la estructura,



Fórmula III

donde,

X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} representan independientemente oxígeno o un enlace sencillo;
 R^{11} , R^{12} representan independientemente radicales orgánicos idénticos o diferente, sencillos o ligados;
 R^{21} , R^{22} representan independientemente radicales orgánicos idénticos o diferente, sencillos o ligados;
 Y representa un grupo en puente.

En una realización preferente, X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} pueden ser cada uno oxígeno. En tal caso, el grupo de puente Y está unido a grupos de fosfito. En otra realización preferente, X^{11} y X^{12} pueden ser cada uno oxígeno y X^{13} es un enlace sencillo o X^{11} y X^{13} es cada uno oxígeno y X^{12} es un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} sea 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} puede ser cada uno oxígeno y X^{23} un enlace sencillo, o X^{21} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno y X^{22} un enlace sencillo o X^{23} pueden ser oxígeno y X^{21} y X^{22} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} pueda ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfino, preferentemente un fosfonito. En otra realización preferente, X^{13} puede ser oxígeno y X^{11} y X^{12} pueden ser cada un enlace sencillo, o X^{11} puede ser oxígeno y X^{11} y X^{12} cada uno un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} sea el átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno o X^{23} puede ser oxígeno y X^{21} y X^{22} cada uno un enlace sencillo, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} pueda ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfino, preferentemente un fosfonito. En otra realización preferente, X^{11} , X^{12} y X^{13} pueden ser cada un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} sea el átomo central de un fosfito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno oxígeno, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser cada uno un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} pueda ser el átomo central de un fosfito o fosfino, preferentemente un fosfino. El grupo en puente Y es preferentemente un grupo arilo que se sustituye, por ejemplo, por alquilo C₁-C₄, halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo o es sustituido, preferentemente por 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 independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Los radiales R^{11} y R^{12} ventajosos son radiales de harilo, preferentemente aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos, mono- o poli-sustituidos, en particular por alquilo C₁-C₄, halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo o grupos arilo no sustituidos. Los radiales R^{11} y R^{12} pueden estar cada uno separado o ligado. Los radiales R^{21} y R^{22} también pueden estar cada uno separado o ligado. Los radiales R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden estar separados, dos pueden estar ligados y dos separados, o los cuatro pueden estar ligados, de la manera descrita.

La Fórmula IV tiene la estructura

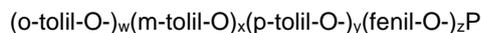


Fórmula IV

donde

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

5 R^1 , R^2 y R^3 representan independientemente radicales orgánicos idénticos o diferente. R^1 , R^2 y R^3 son independientemente radicales de alquilo que preferentemente tienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo tales como fenilo o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo o hidrocarbilo, que tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, tal como, 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar unidos directamente, esto es, no solamente por medio del átomo de fósforo central. Se da preferencia a los grupos R^1 , R^2 y R^3 que no están unidos directamente. En una realización preferente, los grupos R^1 , R^2 y R^3 son radicales seleccionados del grupo consistente en fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una realización particularmente preferente, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos fenilo. En otra realización preferente, un máximo de dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos o-tolilo. Los compuestos particularmente preferentes que pueden usarse son aquellos de la fórmula (IVa) más abajo:

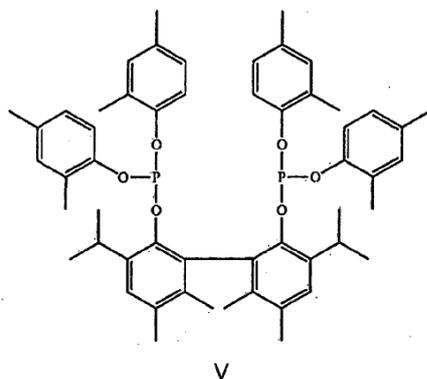


Fórmula (IVa)

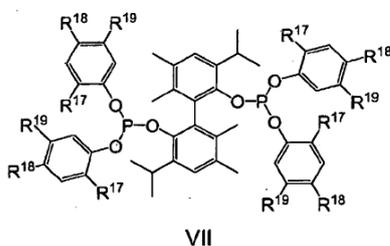
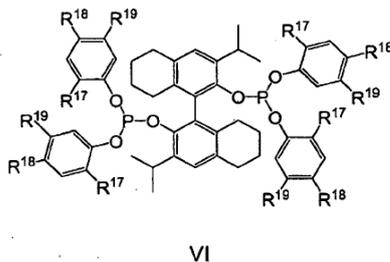
15 donde w, x, y, z son cada uno un número natural y se aplican las siguientes condiciones: $w+x+y+z=3$ y $w,z < 2$.

20 Ejemplos de tales compuestos (IIIa) son (o-tolil-O)₃P, (p-tolil-O)(fenil-O)₂P, (m-tolil-O)(fenil-O)₂P, (o-tolil-O)(fenil-O)₂P, (p-tolil-O)₂(fenil-O)P, (m-tolil-O)₂(fenil-O)P, (o-tolil-O)₂(fenil-O)P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)(fenil-O)P, (o-tolil-O)(p-tolil-O)(fenil-O)P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)(fenil-O)P, (p-tolil-O)₃P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)₂P, (o-tolil-O)(p-tolil-O)₂P, (m-tolil-O)₂(p-tolil-O)P, (o-tolil-O)₂(p-tolil-O)P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)(p-tolil-O)P, (m-tolil-O)₃P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)₂P, (o-tolil-O)₂(m-tolil-O)P o mezclas de tales compuestos.

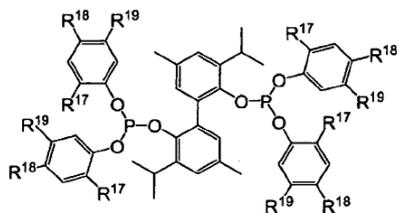
25 Un ejemplo de un ligando de fosfito bidentado que es útil en el proceso presente es el que tiene la Fórmula V, mostrada más abajo



45 Más ejemplos de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el proceso presente incluyen aquellas que tienen las Fórmulas VI a IX, mostradas más abajo donde para cada fórmula, R^{17} se selecciona del grupo consistente en metilo, etilo o isopropilo, y R^{18} y R^{19} se seleccionan independientemente de H o metilo:

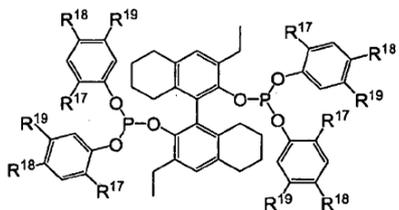


5



VIII

10



IX

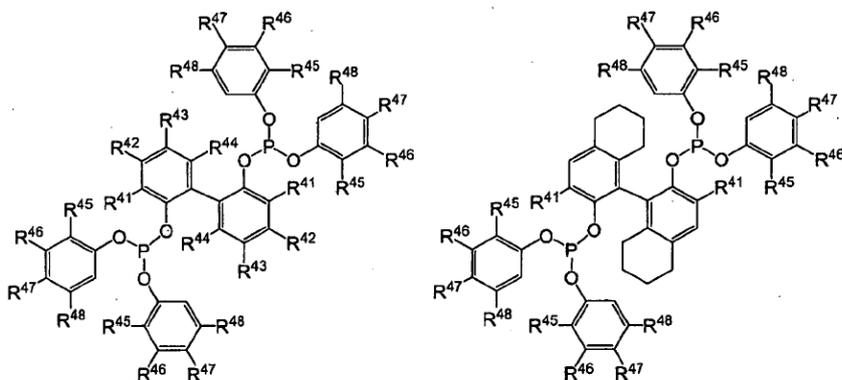
15

20

Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el proceso presentan incluyen un ligando seleccionado de un miembro del grupo representado por las Fórmulas X y XI, donde todos los caracteres referenciales iguales tienen el mismo significado, excepto que explícitamente se limite más.

25

30



35

40

Fórmula X

Fórmula XI

45

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

Por ejemplo, el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la Fórmula X y Fórmula XI, donde

R^{41} es metilo, etilo, isopropilo o ciclopentilo;

R^{42} es H o metilo;

R^{43} es H o un 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} se seleccionan independientemente del grupo consistente en H e hidrocarbilo C_1 a C_4 .

Como ejemplos adicionales, el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la Fórmula X, donde

R^{41} , R^{43} y R^{45} son metilo;

R^{42} , R^{46} , R^{47} y R^{48} son H; y

R^{43} es un hidrocarbilo C_1 a C_4 .

o

R^{41} es isopropilo;

R^{42} es H;

65

R⁴³ es un hidrocarbilo C₁ a C₄;
 R⁴⁴ es H o metilo;
 R⁴⁵ es metilo o etilo; y
 R⁴⁷ es H, metilo o butilo terciario;

5 O el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la Fórmula IX, donde

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

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

15 Se reconocerá que las Fórmulas V a XI son representaciones bidimensionales de tres moléculas tridimensionales y que la rotación alrededor de los enlaces químicos puede ocurrir en moléculas para dar configuraciones que difieran a aquellas mostradas. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace carbono-carbono entre las posiciones 2 y 2' de los grupos en puente de bifenilo, ocathidrobinaftilo y/o binaftilo de las Fórmulas V a XI, respectivamente, pueden poner dos átomos de fósforo de cada Fórmula en proximidad cercana entre ellos y puede permitir que el ligando de fosfito se una a níquel de una manera bidentada. El término "bidentado" es bien conocido en la técnica y significa que ambos átomos de fósforo del ligando están unidos a un único átomo de níquel.

20 Al menos un ligando que contiene fósforo para el primer catalizado, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo consistente en compuestos de la Fórmula IV, donde la Fórmula IV tiene la estructura anterior.

25 Al menos un ligando que contiene fósforo para el segundo catalizado, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo consistente en compuestos de las Fórmulas III y IV, donde las Fórmulas III y IV tienen la estructura anterior.

30 Al menos un ligando que contiene fósforo para el tercer catalizado, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo consistente en compuestos de la Fórmula III, donde la Fórmula III tiene la estructura anterior.

Promotor de ácido de Lewis

35 La reacción, que tiene lugar en la tercera zona de reacción (Z₃) para hidrocianación de 3-pentenitrilo para producir adiponitrilo, preferentemente tiene lugar en presencia de un promotor para promover esta reacción. El promotor puede ser un ácido de Lewis, tal como un compuesto inorgánico, un compuesto organometálico o combinaciones de los mismos, donde un catión del ácido de Lewis se selecciona del grupo consistente en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, boro, aluminio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, iterbio, samario, tantalio y estaño. Sin embargo, las reacciones, que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) para hidrocianación de 1,3-butadieno y la segunda zona de reacción (Z₂) para isomerización de 2-metil-3-butanonitrilo, preferentemente tienen lugar en ausencia o ausencia sustancial de tal promotor. Se entenderá que la expresión, ausencia sustancial, permite que algo de promotor medible está presente, siempre y cuando la cantidad de promotor no sea suficiente para impactar de manera significativa en la selectividad o producción de las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z₁) y la segunda zona de reacción (Z₂).

45 Pueden producirse dinitrilos en la primera zona de reacción mediante la reacción de 3PN o 2M3BN con HCN. Los ácidos de Lewis son capaces de promocionar la formación de dinitrilos en la primera zona de reacción. Los ácidos de Lewis preferentemente no se introducen en la primera zona de reacción en cantidades detectable. Sin embargo, puede introducirse una cantidad detectable de ácido de Lewis en la primera zona de reacción, siempre y cuando la formación de dinitrilo se minimice. Por ejemplo, puede introducirse una cantidad detectable de un ácido de Lewis en la primera zona de reacción, siempre y cuando la cantidad de dinitrilos producidos, cuando no se introduzca nada de ácido de Lewis en la primera zona de reacción, no aumente en más del 5% de peso.

50 El ácido de Lewis puede introducirse intencionadamente en la primera zona de reacción como resultado de un contratiempo de la unidad o un error del operario. Sin embargo, la producción continua de 3-pentenitrilo puede mantenerse, siempre y cuando la proporción de equivalente atómico de Ni con moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción sea inferior a 1=1 durante el cureo de al menos 95% de la producción de 3-pentenitrilo.

60 El 3-pentenitrilo producido en la primera y segunda zona de reacción puede reaccionar con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción corriente debajo de la primera y segunda zona de reacción. Un catalizador y un promotor de ácido de Lewis pueden fluir a través de la tercera zona de reacción junto con reactivos y productos. Preferentemente, nada del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluye a la primera zona de reacción. Sin embargo, es posible que una parte del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluya a la primera zona de reacción,

65

siempre y cuando la producción no deseada de dinitrilos en la primera zona de reacción se minimice, como se ha analizado anteriormente.

Equipamiento de destilación

5

Las etapas de destilación aquí descritas pueden realizarse en cualquier equipamiento adecuado conocido por aquel experto en la técnica. Ejemplos de equipamientos convencionales adecuados para esta destilación incluyen columnas con bandeja tamiz, columnas con bandeja de burbujas, columnas con embalaje rectangular, columnas empaquetadas aleatoriamente o evaporadores de una única fase, tales como evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación intermitente, evaporadores con bobina helicoidal con múltiples fases, evaporadores de circulación natural o evaporadores intermitentes forzados. La destilación puede realizarse en una o más piezas de equipamiento.

10

15

El equipamiento de destilación comprende al menos una columna de destilación. Una columna de destilación puede estar provista de una sección estructura de embalaje sobre el lugar de alimentación para prevenir la incorporación de catalizador en el destilado y para generar una separación apropiada.

20

Los ejemplos a continuación demuestran la presente invención y su capacidad de uso. Estos ejemplos son considerados como ilustrativos y no restrictivos.

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 .

25

Este Ejemplo 1 describe el funcionamiento de un proceso de dos etapas para la hidrocianación de 1,3-butadieno para hacer adiponitrilo usando un único sistema de purificación de catalizador compartido para cada una de la primera zona de reacción para hidrocianación de 1,3-butadieno, (Z_1), la segunda zona de reacción para isomerización de pentenonitrilo mezclado para enriquecer la mezcla en 3-petenonitrilo (Z_2) y la tercera zona de reacción para hidrocianación de 3-pentenonitrilo con adiponitrilo (Z_3). Estos ejemplos usan los términos "circuito catalizador" para incluir la zona de reacción identificada (Z_1 , Z_2 o Z_3) junto con su equipo de manipulación de catalizador asociado que puede incluir equipamiento del proceso para separar, purificar y reciclar el catalizador, así como añadir catalizador fresco de la composición.

30

35

1-3-butadieno y cianuro de hidrógeno se cargan en una primera zona de reacción (Z_1), como se muestra en la Fig. 1, donde la mezcla se pone en contacto en presencia de un primer catalizador que comprende Ni cerovalente y un ligando que contiene fosfito, colectivamente un sistema catalizador, para producir un producto de reacción que sustancialmente comprende 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). En este Ejemplo de referencia 1, el sistema catalizador comprende un ligando de fosfito bidentado de la Fórmula III como aquí se describe.

40

45

50

Como se muestra en la Fig. 1, 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 100, el reactivo 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. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 122. La corriente de producto de reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reactivos sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_2). La corriente de producto de reacción 122 se introduce en una sección de separación 125, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado 140 y una corriente de producto 200 que comprende 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). La sección de separación 125 comprende una o más columnas de destilación como se muestra en la Fig. 4. Cianuro de hidrógeno sin reaccionar y 1,3-butadieno pueden también separarse de los productos de reacción y catalizador en la sección de separación 125, aunque HCN normalmente reacciona hasta su extinción durante una operación normal de unidad. 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También puede sacarse una corriente que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) de la sección de separación 125 a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación 125 puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 140.

55

60

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3PN. En este Ejemplo de Referencia 1, el catalizador de isomerización es la misma composición catalizadora introducida en la primera zona de reacción (Z_1).

65

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 3PN. Esta corriente de efluente 222 pasa a la sección de separación 225 para obtener, entre otros, una corriente de producto 3PN 300 y una corriente de catalizador concentrado 240. La sección de separación 225 comprende una serie de columnas de destilación como se muestra en la Fig. 5.

En la Fig. 1 se muestran sistemas de reciclaje de catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), a la segunda zona de reacción (Z_2) y a la tercera zona de reacción (Z_3). En este Ejemplo, los sistemas de reciclaje de catalizador son diferentes a los mostrados en la Fig. 1. En particular, las tres zonas de reacción en este Ejemplo de Referencia 1 comparte un único sistema de purificación y regeneración de catalizador.

En el sistema de reciclaje de catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1), una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea 140 se desvía a la corriente de purga de catalizador 126. Esta corriente de purga de 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 regresa después a Z_1 y Z_2 como 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 de sistemas dedicados o aislados de recuperación de catalizador. Comparte el sistema de recuperación de catalizador como se ha descrito anteriormente para la tercera zona de reacción (Z_3). Las corrientes de purga de 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) llega a las zonas Z_1 y Z_2 con catalizador reciclado en la zona de extracción compartida líquido-líquido 370 y las etapas de purificación y recuperación de catalizador.

Ejemplo de Referencia 1 – Parámetros de funcionamiento y resultados

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

Se observa pérdida de catalizador cuando las bases (lado del proceso de la sección que vuelve a hervir) que opera la temperatura en la columna de butadieno (la primera columna de destilación después de la primera zona de reacción) excede en aproximadamente 125 °C. Mientras no se limita el alcance de la invención por una relación de la teoría, se cree que la pérdida de componente de ligando bidentado del catalizador se debe a la degradación térmica. Para mantener el inventario del ligando, las bases de columna de butadieno (la primera columna después de la primera zona de reacción) se controla a 125 °C. Inicialmente, esto da como resultado un nivel inaceptablemente alto de butadieno sin reaccionar en el producto de las bases enriquecidas con butadieno. En un intento de solucionar este problema, la columna de butadieno se mejora para la operación de vacío, y se instala un equipamiento de refrigeración para condensar los elementos elevados. Se instala un equipamiento adicional de control para detectar intrusión de oxígeno de la atmósfera y mitigar el riesgo de polimerización incontrolada de 1,3-butadieno en presencia de oxígeno.

El proceso se realiza bajo condiciones de funcionamiento continuo, y la concentración residual de ácido de Lewis en el catalizador aumenta. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser fundamental, y puede estar presente en el catalizador en solución o mediante incorporación. La presencia de ácido de Lewis parece correlacionarse con una mayor conversión de 1,3-butadieno a MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno a MGN da como resultado la pérdida de producción de ADN.

Ejemplo 2 – Sistemas de recuperación de catalizador segregado

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

En este Ejemplo 2, como se muestra en la Fig. 1, el reactivo de 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 100, el reactivo 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. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 122. La corriente de producto de reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reactivos sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción (Z_2). La corriente de producto de reacción 122 se introduce en una sección de separación 125, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado 140 y una corriente de producto 200 que comprende 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN). La sección de separación 125 puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de sección de separación 125 se muestra en la Fig. 4. Cianuro de hidrógeno sin reaccionar y 1,3-butadieno pueden también separarse de los productos de reacción y catalizador en la sección de separación 125. 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También puede sacarse una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación 125 a través de una línea no mostrada

en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación 125 puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z_1) a través de la línea 140.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z_1), se realiza la isomerización sustancial de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z_2) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización también es referido aquí como el segundo catalizador. El catalizador de isomerización puede ser igual que el catalizador introducido en la primera zona de reacción (Z_1). Opcionalmente, el catalizador de isomerización puede ser diferente 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 3PN. Esta corriente de efluente 222 pasa a la sección de separación 225 para obtener, entre otros, una corriente de producto 3PN 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 tal sección de separación 225.

En la Fig. 1 se muestran sistemas de reciclaje de catalizador para suministrar catalizador a la primera zona de reacción (Z_1) y a la segunda zona de reacción (Z_2). Estos sistemas de reciclaje de catalizador comprenden además sistemas para purificar al menos una parte del catalizador antes de reciclarse.

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

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

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

En la Fig. 2 se describe con mayor detalle un ejemplo de sección de separación 1000. 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 reacción y ciertos productos de degradación del catalizador del disolvente polar. La base de la columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción 150, por medio de la línea 500.

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en el aparato de destilación 155 y se devuelve a la zona de extracción 150, por medio de la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 134, el aparato de destilación 155 y la línea 130, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 150. La zona de extracción 150, la línea 510, la sección de separación 1000 y la línea 500, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente polar en la zona de extracción 150. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales a la zona de extracción 150 por líneas no mostradas en la Fig. 1. Este disolvente adicionales puede añadirse para iniciar y para componer la pérdida de disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido/líquido.

Las bases 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 degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse 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 tomarse de la columna de destilación 155 a través de la línea 156 y transferirse a la línea 146 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 140 para reciclar en la primera zona de reacción (Z_1). La Fig. 1 muestra la introducción de corriente 146 corriente debajo de la corriente de arranque 126, pero esta corriente, opcionalmente, puede introducirse corriente arriba de la corriente de arranque 126. La corriente 146 puede, opcionalmente, añadirse a cualquier corriente que contenga catalizador asociada con la primera zona de reacción (Z_1).

La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se devuelve a la primera zona de reacción (Z_1) puede proporcionarse con Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional pueden proporcionarse a través de la línea 145. También como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se introduce en la primera zona de reacción (Z_1), puede proporcionarse con Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través de la línea 145. Sin embargo, se entenderá que la composición de catalizador puede añadirse a través de diferentes rutas, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de composición de catalizador 145 puede cargarse en otras secciones del primer circuito catalizador de 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 de un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción (Z_2). En este segundo sistema de reciclaje de catalizador, una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea 240 se desvía a la corriente de purga de catalizador 226. Esta corriente de purga de catalizador 226 se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250. Un disolvente no polar, tal como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 230. Un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 250 a través de la línea 700. Los dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 pueden añadirse a la zona de extracción 250, cuando sea necesario para conseguir la fase de separación y extracción deseada. Por ejemplo, puede usarse una parte de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción (Z_3). Por ejemplo, una corriente lateral (no mostrada) puede tomarse de la línea 500 e introducirse en la zona de extracción 250. En la zona de extracción 250, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. La fase no polar se toma de la zona de extracción 250 por medio de la línea 234 al aparato de destilación 255. La fase polar se toma de la zona de extracción 250 por medio de la línea 710 a la sección de separación 2000. La sección de separación se describe con más 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 reacción y productos de degradación del catalizador. La base de la columna de K_4 proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción 250, por medio de la línea 700. Puede proporcionarse un disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, cuando sea necesario para la fase de separación, a partir de adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1.

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

Las bases 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 degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse del aparato de destilación 255 a través de la línea 248 para su introducción en la línea de reciclaje de catalizador 240 para reciclarse en la segunda zona de reacción (Z_2). Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que posteriormente se introduce en la segunda zona de reacción (Z_2), puede estar provista de Ni cero-valente adicional y/o ligando que contiene fósforo, por ejemplo, a través de la línea 245. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea 245 puede introducirse opcionalmente directamente en la línea 246 o línea 248 en lugar de la línea 240. En la técnica se conocen y pueden usarse otras maneras de introducir composición de catalizador.

El producto 3PN en la línea 300 se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3), donde 3PN reacciona con HCN. 3PN de la zona de separación 125 también puede introducirse en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación de reactivo HCN se introduce en la tercera zona de reacción (Z_3) a través de la línea 220. El tercer catalizador que comprende, por ejemplo, Ni cero-valente y un tercer ligando que contiene fósforo, colectivamente un tercer sistema 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 de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción (Z_3) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de producto de reacción de la tercera zona de reacción (Z_3) por la línea 400. La corriente de producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactivos no reaccionados. La corriente de producto de reacción puede pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar reactivos 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 pasan a la zona de extracción líquido/líquido 370. Un disolvente no polar, tal como alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido 370 a través de la línea 330. El disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido

370 pueden tener las mismas o diferentes composiciones que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido 150. Juntos, el disolvente no polar de la línea 330 y el producto de adiponitrilo de la línea 400 comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción 370, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.

La fase no polar se toma de la zona de extracción 370 a través de la línea 334 al aparato de destilación 375. La fase polar que comprende adiponitrilo se toma de la zona de extracción 370 a través de la línea 600 a la sección de purificación de adiponitrilo 3000. La sección de purificación de adiponitrilo 3000 se describe con 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, tales como productos de reacción y productos de degradación del catalizador. La base de la columna de K'_4 proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea 660. Una parte del producto de adiponitrilo purificado puede devolverse opcionalmente a la zona de extracción 150 o zona de extracción 250 (por las líneas mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fase en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en el aparato de destilación 375 y se devuelve a la zona de extracción 370, por medio de la línea 330. La zona de extracción 370, la línea 334, el aparato de destilación 375 y la línea 330, colectivamente, forman un circuito de recuperación para reciclar disolvente no polar en la zona de extracción 370. Las bases de columna de la columna de destilación 375 incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación 375 a través de la línea 340 para reciclarse en la tercera zona de reacción (Z_3). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en la línea 340, que posteriormente vuelve a la tercera zona de reacción (Z_3), puede estar provista de cantidades de composición de Ni cero-valente adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de composición de Ni cero-valente adicional y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor pueden añadirse a través de la línea 345. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras para introducir el catalizador y promotor de la composición. Por ejemplo, toda o una parte de la corriente de catalizador reciclado 340 puede cargarse en un reactor catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor catalizador puede introducirse en un punto adecuado.

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación 1000 o sección de separación 2000, mostrado en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea 515 representa la línea 510 o línea 710 de la Fig. 1. La línea 515 transporta una corriente de refinado de la zona de extracción 150 o zona de extracción 250 a la sección de separación 1000 o sección de separación 2000, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea 515 primero pasa a la columna de destilación K_1 , donde el disolvente de extracción se separa de componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación K_1 a través de la línea 520.

La corriente carente de disolvente en la línea 520 pasa después a la columna de destilación K_2 , donde pentenonitrilo se separa de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, presente se saca de la columna de destilación K_2 a través de la línea 550, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K_2 a través de la línea 530.

La corriente carente de pentenonitrilo en la línea 530 pasa después a la columna de destilación K_3 , donde dinitrilos se separan de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, dinitrilo, tales como ADN y MGN, se separan de la columna de destilación K_3 a través de la línea 535, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se separan de la columna de destilación K_3 a través de la línea 540. Estos componentes de mayor ebullición en la línea 540 pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea 535 pasa después a la columna de destilación K_4 , donde adiponitrilo se separa de dinitrilos de menor ebullición, tal como MGN. En particular, MGN se separa de la columna de destilación K_4 a través de la línea 420. La corriente que contiene MGN en la línea 420 también puede incluir compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$ y compuestos fenólicos. Una corriente enriquecida con adiponitrilo se saca de la columna de destilación K_4 a través de la línea 560. En la Fig. 2, la línea 560 representa la línea 500 o línea 700 de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida con adiponitrilo en la línea 500 se recicla en 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 sección de purificación de adiponitrilo 3000, mostrado 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 disolvente de extracción se separa de componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de

destilación K₁ a través de la línea 625, y componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₁ a través de la línea 620.

5 La corriente carente de disolvente en la línea 620 pasa después a la columna de destilación K₂, donde pentenonitrilo se separa de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN presente, se saca de la columna de destilación K₂ a través de la línea 650, y los componentes de mayor ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₂ a través de la línea 630.

10 La corriente carente de pentenonitrilo en la línea 630 pasa después a la columna de destilación K₃, donde dinitrilos se separan de componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado. En particular, dinitrilo, tales como ADN y MGN, se separan de la columna de destilación K₃ a través de la línea 635, y componentes de mayor ebullición que quedan en la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación K₃ a través de la línea 640. Estos componentes de mayor ebullición en la línea 640 pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

15 La corriente enriquecida con dinitrilo en la línea 635 pasa después a la columna de destilación K₄, donde adiponitrilo se separa de dinitrilos de menor ebullición, tal como MGN. En particular, MGN se separa de la columna de destilación K₄ a través de la línea 620, y una corriente de adiponitrilo purificado se separa de la columna de destilación K₄ a través de la línea 660.

20 La Fig. 4 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación 125, mostrada en la Fig. 1. La corriente 122 que comprende 3PN, 2M3BN, al menos un catalizador, un BD se transfiere a un aparato 810 para destilación. En este aparato, la corriente 122 se destila para obtener una corriente enriquecida con BD 812 y una corriente carente de BD 813 que comprende 3PN, 2M3B y al menos un catalizador. La corriente enriquecida con BD 812 puede reciclarse en la primera zona de reacción (Z₁).

25 La corriente carente de BD 813, que comprende 3PN, 2M3BD, y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato 820 para otra destilación. 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 también reciclarse en la primera zona de reacción (Z₁). Si hay presente un exceso de dinitrilos en, por ejemplo, el aparato 810 u 820, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, provocando que el níquel se saque de las placas sobre superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y paredes que vuelven a hervir. Alternativamente, esto puede provocar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en las bases de las columnas. La presencia de exceso de nitrilos también puede limitar la temperatura máxima de funcionamiento y requerir un control más cercano del proceso, especialmente un control de la temperatura.

30 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 corriente 825 se destila para obtener corriente enriquecida con 2M3BN 200 y corriente carente de 2M3BN 838 que comprende 3PN. La corriente 200 puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente 838 puede obtenerse en la región inferior del aparato de destilación.

35 La Fig. 4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluyen de la primera zona de reacción (Z₁). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos resultados o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación 810 y el aparato de destilación 820 en un único aparato de destilación, donde la corriente enriquecida con BD se separa como una extracción superior, una corriente enriquecida con PN se saca como una extracción lateral, y una corriente enriquecida con catalizador se separa como una extracción inferior.

40 La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como 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 el catalizador y productos. La corriente 222 se introduce en el aparato de destilación 940. Una corriente enriquecida con pentenonitrilo 942, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M3BHN, puede obtenerse del aparato de destilación 940. La corriente 942 también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados de 4P, (E)-2M2BN o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos BD dimerizados que tienen la fórmula empírica C₈H₁₂, tal como VHC e isómeros de etiliden ciclohexano. Una corriente carente de pentenonitrilo 240, enriquecido en al menos un catalizador, puede obtenerse como el producto inferior.

45 La corriente 942 puede destilarse para purgar al menos una parte del isómero de menor ebullición (Z)-2M2BN de la mezcla de la reacción de 3PN y 2M3BN.

65

La corriente 942, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en el aparato de destilación 950, la corriente 954 se obtiene un producto elevado que está enriquecido en. La corriente 955, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como un producto inferior y carente de (Z)-2M2BN. “Enriquecido” y “carente” en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente 942.

La corriente 954 también puede comprender otros pentenonitrilo, seleccionados del grupo consistente en 2M3BN, (E)-2M2BN y compuestos BD opcionalmente dimerizados que tienen la fórmula empírica C_8H_{12} , tal como VHC e isómeros etiliden ciclohexano. La corriente 955 también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados del grupo que comprende 4PN, 2PN y (E)-2M2BN.

La destilación funciona opcionalmente de tal manera para provocar que compuestos BD dimerizados se enriquezcan en la corriente 954 y se agoten en la corriente 955, en relación a la concentración de compuestos BD dimerizados en la corriente 942. Opcionalmente, los compuestos BD dimerizados están enriquecidos en la corriente 954 a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como resultado de las operaciones descritas anteriormente, la corriente 954 comprende más del 1% por peso, por ejemplo, más del 5% por peso, por ejemplo más del 10% por peso de 2M3BN, en relación con la masa total de 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 corriente 955 ocurre para obtener corriente enriquecida con 2M3BN 967 y corriente carente 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 diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir los mismos resultados o esencialmente los mismos resultados. Por ejemplo, una etapa de destilación para eliminar las calderas inferiores puede insertar en el sistema, 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 al destilar el efluente de la segunda zona de reacción (Z_2) puede pasar a un aparato de destilación, tal como un aparato de destilación 830, usado en la destilación de la forma de efluente de la primera zona de reacción (Z_1), para obtener una corriente enriquecida con 3PN y una corriente enriquecida con 2M3BN.

Comparación de Ejemplo de Referencia 1 y Ejemplo 2 – Ácido de Lewis en el catalizador de la primera (Z_1) y segunda zona de reacción (Z_2).

La concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador de la primera (Z_1) y segunda (Z_2) zona de reacción aumenta en el Ejemplo de Referencia 1. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser fundamental, y puede estar presente en el catalizador en solución o mediante incorporación. Se observa que la presencia de ácido de Lewis se correlaciona con una mayor conversión de 1,3-butadieno a MGN en la primera zona de reacción (Z_1). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno a MGN da como resultado la pérdida de producción de ADN.

Ejemplo 3 – Sistemas de recuperación de catalizador segregado

El Ejemplo 2 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregado con ligando monodentado en los circuitos de catalizador Z_1/Z_2 y ligando bidentado en el circuito de catalizador Z_3 donde los circuitos de catalizador Z_1 y Z_2 comparten una primera sección de recuperación de catalizador y el circuito de catalizador Z_3 tiene un sistema dedicado de recuperación de catalizador. En este Ejemplo 3, la sección de recuperación de catalizador Z_1/Z_2 y la sección de recuperación de catalizador Z_3 están segregadas para minimizar el flujo de ligando monodentado de Z_1/Z_2 al ligando bidentado de Z_3 , y el ligando bidentado y ácido de Lewis de Z_3 al ligando monodentado de Z_1/Z_2 .

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 de catalizador, no mostrado en la Fig. 1. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y segundo ligando que contienen fosfito son iguales, como en el caso del Ejemplo 3, tanto Z_1 como Z_2 usan un catalizador que comprende un ligando de fosfito monodentado. En tal sistema compartido, las siguientes características pueden eliminarse o apagarse: 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 medio de la línea 226, puede tomarse una corriente de purga por medio de la línea 227 e introducirse a la línea 126 o directamente a la zona de extracción 150. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra a 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.

Comparación de Ejemplo 2 y Ejemplo 3

5 En comparación con el Ejemplo 2, la sustitución del ligando monodentado con el aislamiento de la sección de recuperación de catalizador Z₁/Z₂ de la sección de recuperación de catalizador Z₃ reduce la producción de mononitrilos C₉ de la primera zona de reacción (Z₁) en aproximadamente 0,3% por paso, en base a la introducción de 1,3-butadieno. Estos mononitrilos C₉ fácilmente se convierten en dinitrilos C₁₀ (también referidos como decenonitrilos o DDNs) en la tercer zona de reacción (Z₃), degradan la calidad del ADN producido y dan como resultado una pérdida de producción de ADN a partir de 1,3-butadieno.

10 El Ejemplo 3 también reduce la formación de VHC (vincilciclohexano) en la primera zona de reacción (Z₁) en aproximadamente 0,5% por paso en comparación con el Ejemplo 2. Esto es deseable porque la conversión de 1,3-butadieno a VHC (más que a 3-pentenitrilo y después además a adiponitrilo) representa una pérdida de producción de ADN.

15 El Ejemplo 3 reduce la producción de subproductos no deseable de la primera zona de reacción (Z₁), especialmente incluyendo 2-pentenitrilo, en aproximadamente 1,0%. Esto es significativo porque 2-pentenitrilo en la salida de la zona de reacción (Z₁) llega a la segunda zona de reacción de isomerización (Z₂) sin reaccionar sustancialmente con 3-pentenitrilos, y después llega a la tercera zona de reacción (Z₃) sin reaccionar sustancialmente para formar ADN. Así, 1,3-butadieno convertido en 2-pentenitrilo es una pérdida de producción con respecto a ADN.

20 El uso de ligando de fosfito monodentado (más que un ligando de fosfito bidentado) en la primera y segunda zona de reacción (Z₁ y Z₂) permite que las temperaturas máximas en el aparato de destilación 810 aumenten. Esto elimina la necesidad de operación de vacío, mejorando así la seguridad y fiabilidad de las etapas de recuperación de butadieno.

25 **Ejemplo 4 a 7 – Eliminación de TBC**

30 Los siguientes Ejemplos 4 a 7 ilustran métodos para eliminar TBC de 1,3-butadieno. La eliminación de TBC de la alimentación de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z₁) reduce la formación de subproductos no deseados generados por la reacción de TBC con el ligando de fosfito presente en Z₁.

Ejemplo 4

35 En el Ejemplo 4, tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno se separan y cargan secuencialmente en la primera zona de reacción (Z₁). Las tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno contienen 50, 100 y 500 ppm de TBC (tert-butilcatecol). Para comparación, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC contacta con un absorbente adecuado tal como carbono activado o alúmina activada para extraer esencialmente todo el TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, proporcionando así la alimentación para el Ejemplo Comparativo 4, que contiene menos de aproximadamente 1 ppm (peso) de TBC. En este Ejemplo 4 puede usarse cualquier absorbente adecuado, como es conocido por aquellos expertos en la técnica.

| | Contenido de TBC, ppm (peso), en base a alimentación de 1,3-butadieno | Configuración de proceso de Ejemplo 2 – Ligando bidentado en la primera zona de reacción (Z ₁) – Porcentaje de peso de inventario de catalizador Z ₁ /Z ₂ para productos de reacción TBC por unidad de tiempo | Configuración de proceso de Ejemplo 3 – Ligando monodentado en la primera zona de reacción (Z ₁) – Porcentaje de peso de inventario de catalizador Z ₁ /Z ₂ para productos de reacción TBC por unidad de tiempo |
|----|---|---|---|
| 45 | Ejemplo comparativo 4 | <1 | 0 |
| 50 | Ejemplo 4a | 50 | 10 |
| 55 | Ejemplo 4b | 100 | 20 |
| 60 | Ejemplo 4c | 500 | 100 |

65 **Ejemplo 5 – 1,3-butadieno parpadeante para eliminar TBC**

El Ejemplo 5 ilustra un primero de dos métodos para eliminación de TBC de alimentación de 1,3-butadieno.

1,3-butadieno se carga a un tanque de separación a una presión cercana a la atmosférica. La entrada de calor al tanque de separación es aproximadamente 417,8 kJ/kg de alimentación de 1,3-butadieno. TBC se extrae como un producto inferior. El 1,3-butadieno después se enfría y condensa antes de fluir el 1,3-butadieno purificado a la primera zona de reacción (Z₁).

Ejemplo 6 - Lavado cáustico para eliminar TBC

1,3-butadieno se proyecta y carga a una entrada inferior de un contactor gas-líquido contracorriente mientras una solución acuosa de NaOH se carga en la parte superior del contactor a través de un distribuidor líquido. La corriente elevada de 1,3-butadieno purificado y húmedo se carga después a un secador tamiz multi-lecho con tuberías y válvulas en paralelo para permitir una absorción y regeneración selectiva. El nitrógeno seco o el gas quemado seco se vuelve a cargar a través de lechos tamices moleculares para regeneración. 1,3-butadieno seco lavado cáustico contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

Ejemplo 7 – Absorción directa para eliminar TBC

1,3-butadieno líquido se carga en un primer de dos lechos de absorción que contienen un absorbente de carbono activado como el mostrado en la patente de Estados Unidos 4.547.619 de Diaz. Como se ha descrito para el secador tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de absorción de carbono activado tienen tuberías y válvula en paralelo para permitir la absorción y regeneración selectiva. Cuando sea necesario, los lechos absorbentes se regeneran selectivamente calentando o pasando un gas no oxidante calentado, tal como nitrógeno o vapor supercalentado, a través del lecho de absorción. El flujo de 1,3-butadieno comercialmente administrado a través del lecho absorbente se controla para proporcionar una corriente de producto intermedio de 1,3-butadieno que contienen menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

Ejemplo 8 – Producción de Vinilciclohexano (VCH) –Funcionamiento de unidad normal

Los Ejemplos 2 y 3 se repiten y se controla la formación de VHC. VCH es un subproducto no deseado de la primera zona de reacción (Z₁). VHC es un producto cíclico de dimerización formado por 1,3-butadieno y así representa una pérdida de producción de adiponitrilo. Durante el funcionamiento continuo normal, el contenido de VCH del producto crudo de reacción de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 2 se mide y compara con el contenido de VHC del producto crudo de reacción de la primera zona de reacción (Z₁) del Ejemplo 3. La formación de VHC en la corriente de producto crudo de pentenonitrilo del Ejemplo 2 es aproximadamente 1% mayor que la del Ejemplo 3.

Ejemplo 9 – Producción de Vinilciclohexano (VCH) – Encendido y apagado del funcionamiento de unidad

El Ejemplo 8 se repite durante el encendido de unidad y el apagado de unidad. Durante el encendido y apagado de unidad, el reciclaje de 1,3-butadieno aumenta, debido en parte a las menores conversiones por paso y también por el diseño para estabilizar las operaciones de la unidad. La producción de VHC aumenta como una función de tiempo de contacto entre el catalizador de la primera zona de reacción y el 1,3-butadieno, con la formación de VHC en la configuración del proceso del Ejemplo 3 (ligando monodentado en Z₁ y Z₂, ligando bidentado en Z₃) siendo consistentemente inferior que la de la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción Z₁, Z₂ y Z₃).

Ejemplo de Referencia 10 – Eliminación de mononitrilos C₉

Este Ejemplo 10 ilustra la acumulación de mononitrilos C₉ en un circuito integrado de recuperación/regeneración de catalizador. El Ejemplo 1 se repite y la concentración de mononitrilos C₉ se mide en la salida de la primera zona de reacción (Z₁). Las concentraciones varían durante el recorrido, oscilando entre aproximadamente 1000 ppm y aproximadamente 10.000 ppm en base al efluente total de la zona de reacción. Usando el sistema integrado de purificación de catalizador del Ejemplo 1, los mononitrilos C₉ se acumulan en el circuito catalizador. Como la concentración de mononitrilos C₉ se acumula en el circuito catalizador, estos mononitrilos C₉ se transfieren al menos parcialmente en la alimentación enriquecida con 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z₃), donde fácilmente se convierten en DDNs y degradan la calidad del producto crudo de dinitrilo producido.

Ejemplo 11 – Eliminación de mononitrilos C₉ con sistemas de recuperación de catalizador segregado

Se repite el Ejemplo 3.

La corriente 126 tiene una mayor concentración de (está enriquecida con) mononitrilos C₉ en relación con el efluente de la primera zona de reacción (Z₁). Estos mononitrilos C₉ están en proporción entre la fase de refinado y de extracto en el sistema de extracción líquido/líquido. El refinado se carga a través de la línea 510 y 515 a la primera

columna K₁ de la sección de separación 1000. Los mononitrilos C₉ se concentran en la corriente inferior K₁ 520 cuando se cargan en la columna K₂. La columna K₂ funciona de tal manera que una mayoría de los mononitrilos C₉ abandonan la columna en la corriente inferior 530, donde luyen a la columna K₃ y salen por medio de 535, después por medio de 420 de la columna K₄.

5

Ejemplo 12 – Eliminación de mononitrilos C₉ con MGN

Se repite el Ejemplo 3.

Este Ejemplo 12 ilustra que la eliminación de MGN, mononitrilos C₉, fenol y 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 a corriente del producto de reacción de la primera zona de reacción (Z₁) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar 1,3-butadieno sin reaccionar y cianuro de hidrógeno de la corriente de producto de reacción 122 por medio del aparato de destilación 810 como se muestra en la Fig. 4, el aparato de destilación 820 recibe la corriente inferior (sustancialmente libre de 1,3-butadieno en este Ejemplo 12) del aparato de destilación 810 y se controla para concentrar mononitrilos C₉ en la corriente inferior 140. El aparato de destilación 820 se controla seleccionando el número de fases en la sección de rectificación y la proporción de reflujo para concentrar mononitrilos C₉ en la corriente inferior 140. El aparato de destilación 820 funciona de tal manera que la corriente enriquecida con catalizador comprende al menos 5% por peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De esta manera, MGN, mononitrilos C₉, fenol y cresoles tienden a pasar a la corriente enriquecida con catalizador.

15

20

Estos compuestos pueden después eliminarse de la corriente inferior 140, y por consiguiente, al menos en parte del sistema de reacción, por un proceso de extracción líquido/líquido, como se ha descrito anteriormente.

25

Las condiciones del proceso en el aparato de destilación 820 pueden ajustarse para aumentar la concentración relativa de pentenonitrilos en la corriente inferior 140, reduciendo así la concentración relativa de mononitrilos C₉ en la corriente elevada 824. Esto tiende a mejorar la eliminación de mononitrilos C₉ del sistema.

30

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

35

Ejemplo 13 – Eliminación mejorada de mononitrilos C₉ – Columna de extracción lateral con bandeja chimenea

40

Se repite el Ejemplo 12.

Este Ejemplo 13 ilustra una eliminación mejorada de mononitrilos C₉ usando una bandeja particular y una configuración con recirculación para la bandeja inferior del aparato de destilación 820 de la Fig. 4, incluido en la sección de separación 125 en la Fig. 1.

45

Uno de los problemas que acompañan al reciclaje de catalizador a la primera zona de reacción (Z₁) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción (Z₁) tienen a acumularse en el circuito de reciclaje de catalizador. Este problema se mitiga al menos parcialmente instalando una bandeja chimenea en la columna de separación de pentenonitrilo, aquí referida como aparato de destilación 820.

50

Para este Ejemplo 13, el aparato de destilación 820 en la Fig. 4 está equipado con una bandeja chimenea como aparato de destilación 850 en la Fig. 6.

55

La bandeja chimenea 870 está situada en un punto justo encima de la entrada de alimentación 852. El líquido se acumula en la bandeja chimenea y se extrae por medio de la línea 872 y la bomba 974, cagado por medio de 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 regresa después a la bandeja chimenea 870, o en un punto a lo largo del aparato de destilación 850 justo encima de la bandeja chimenea 870.

60

Un líquido enriquecido con catalizador se acumula en la sección inferior del aparato de destilación 850, y se calienta por una sección que vuelve a hervir 866. Sobre la bandeja chimenea 870, la columna de separación de pentenonitrilo puede contener una o más fases de separación en forma de bandejas o embalaje 854. La corriente elevada 856 puede condensarse parcialmente y el líquido moverse por reflujo a la parte superior del aparato de destilación 850.

65

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

Ejemplo 14 – Comparación de formación de mononitrilo C_9 en el Ejemplo 2 y 3

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

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

Ejemplo 15 – Destilación dedicada de 3-pentenonitrilo

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

Un método para reducir el contenido de mononitrilos C_9 en la alimentación de 3-pentenonitrilo a la tercera zona de reacción (Z_3) es modificar el funcionamiento del Ejemplo 2 destilando la corriente de alimentación de pentenonitrilo para proporcionar una corriente elevada enriquecida con 3-pentenonitrilo y una corriente inferior enriquecida con mononitrilos C_9 .

El producto 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 con múltiples fases equipada con un condensador elevador y tuberías de retorno con una o más válvulas de control para ajustar la presión de la columna y la proporción de reflujo. La columna de destilación con múltiples fases también incluye uno o más secciones para volver a hervir y calentadores de inter-fase opcionales debajo del punto de alimentación para vaporizar líquido en la columna. Se controla el funcionamiento de la columna para proporcionar una corriente elevada enriquecida con 3-pentenonitrilo y una corriente inferior enriquecida con mononitrilos C_9 y dinitrilos incluyendo MGN. La entrada de energía a esta columna para proyectar, enfriar y condensar esencialmente todo el efluente de 3-pentenonitrilo de la segunda zona de reacción (Z_2) aumenta de manera significativa el consumo total de energía por tiempo de unidad del proceso de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 que funcionaron sin la etapa adicional de destilación.

Ejemplo 16 – Eliminación mejorada de calderas intermedias

En este Ejemplo 16 se repite el Ejemplo 13.

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

Estos compuestos pueden después eliminarse al menos en parte del sistema de reacción mediante el proceso de extracción en el refinado o del refinado mediante el proceso de tratamiento de refinado descrito anteriormente. La corriente de la extracción lateral 878 puede después pasar directamente o indirectamente (por ejemplo, a la corriente de purga de catalizador) a la sección de extracción. De esta manera, se consigue que una mayor cantidad de MGN, compuestos $C_8H_{13}C\equiv N$, fenol y cresoles pase a la sección de extracción y se separan del catalizador reciclado. Opcionalmente, la corriente 878 puede introducirse en una sección de extracción con múltiples fases después de la primera etapa de la sección de extracción con múltiples fases para mejorar el rechazo de mononitrilo C_9 .

Ejemplo 17 – Subproductos TBC

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento de butilcatecol terciario (TBC) en el proceso desvelado.

Butilcatecol terciario (TBC) es un inhibidor de polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente mientras 1,3-butadieno está almacenado. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno a menudo incluyen cantidades pequeñas en TBC para inhibir la polimerización de 1,3-butadieno.

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

TBC en la alimentación de 1,3-butadieno provoca un número de problemas. TBC reacciona con 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 catalizador. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos catalíticamente activos 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, tales como fenol y cresoles, que pueden además reaccionar con el ligando de catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3). La reacción de estos subproductos de TBC reactivos con ligando catalizador en la tercera zona de reacción (Z_3) provoca problemas similares en el sentido de que se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos recién generados que contienen níquel son menos catalíticamente activos que el complejo níquel-ligando del tercer catalizador. Como se describe más abajo, una parte 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.

Se repiten los Ejemplos 2 y 3. Los subproductos de TBC reactivos (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se extraen de la columna K4 de la Fig. 2 como elevados. Esta extracción a través de la columna K₄ es posible al hacer funcionar la columna de separación de pentenonitrilo (K₂) para mantener la mayor parte de los subproductos de TBC reactivos fuera de la parte elevada de la columna e separación de pentenonitrilo.

Ejemplo 18 – Productos de hidrólisis de ligando

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

Una parte del ligando bidentado en el circuito catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar producto de hidrólisis de ligando ligero (LLHP) y producto de hidrólisis de ligando pesado (HLHP). La purga del circuito catalizador contacta en el sistema de extracción. La fase refinada (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación 1000. LLHP se elimina del sistema por medio de los elementos elevados 420 de K₄ y HLHP se elimina del sistema por medio de la línea 540 de K₃.

Ejemplo 19 – Eliminación de productos de hidrólisis de ligando

Se repite el Ejemplo 3. El catalizador en la primera y segunda zona 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 parte del ligando bidentado en el circuito catalizador de la primera zona de reacción (Z_1) reacciona con agua para formar producto de hidrólisis de ligando ligero (LLHP) y producto de hidrólisis de ligando pesado (HLHP). La purga del circuito catalizador contacta en el sistema de extracción.

La fase refinada (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación 1000. LLHP se elimina del sistema por medio de los elementos elevados 420 de K₄ y HLHP se elimina del sistema por medio de la línea 540 de K₃.

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

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

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

La menos una parte de la corriente de reciclaje de catalizador contacta con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente comprende disolvente de extracción y catalizador y la fase de refinado comprende los compuestos de dinitrilo que comprenden MGN, compuestos con un mayor punto de ebullición que los compuestos de dinitrilo y compuestos con un menor punto de ebullición que los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase de disolvente obtenida en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla después a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o a la primera y segunda zona de reacción.

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

Se repite el Ejemplo 3 excepto que $ZnCl_2$ (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 crudo de la primera zona de reacción (Z_1) se controla continuamente para el contenido de dinitrilo. Varios minutos después la válvula de control se abre parcialmente para cargar el ácido de Lewis de la primera zona de reacción de vuelta a la primera zona de reacción en una concentración de aproximadamente 100 ppm de cinc, en base al catalizador total cargado en la primera zona de reacción, la válvula de control se abre más para aumentar la carga de cinc en la primera zona de reacción hasta aproximadamente 500 ppm. En 100 ppm de cinc, el producto crudo contiene aproximadamente 5% pro peso de MGN. El incremento de carga de ácido de Lewis a 500 ppm aumenta la producción de MGN en aproximadamente 1,0% de peso de producto crudo de la primera zona de reacción (Z_1).

Ejemplo 22 – Cloruro de cinc en el disolvente de extracción

Se repite el Ejemplo 1. La extracción de ciclohexano del sistema de extracción de catalizador compartido se analiza para Zn como se muestra en la patente de Estados Unidos 3.778.809 de Walter.

Aproximadamente 100 ppm de Zn en el catalizador reciclado se correlaciona con aproximadamente 0,8% de producción de MGN. El incremento de nivel de Zn en el catalizador reciclado en otras 100 ppm aumenta la producción de MGN en otro 0,5% para un total de 1,3% (peso).

Ejemplo 23

Este Ejemplo es un proceso para hacer adiponitrilo mediante la doble hidrocianación de butadieno.

El proceso incluye las etapas de hacer reaccionar en una primera zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un primer catalizador que comprende Ni cero-valente y un primer ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN).

Al menos una parte del 2M3BN e la primera zona de reacción se isomeriza en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende Ni cero-valente y un segundo ligando que contiene fósforo para producir el producto de reacción que comprende 3PN.

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

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

Se producen mononitrilos C_9 como un subproducto en la primera zona de reacción.

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

Una parte de la corriente de reciclaje de catalizador a la primera zona de reacción contacta con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente resultante comprende catalizador y la fase de refinado está enriquecida con mononitrilos C_9 .

La proporción de peso de mononitrilos C_9 con catalizador en la fase de disolvente es inferior a la proporción de peso de mononitrilos C_9 con catalizador en dicha corriente de reciclaje de catalizador introducida en la etapa de extracción líquido/líquido.

El catalizador de la fase de disolvente obtenido en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o la primera y segunda zona de reacción.

Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 24

Se repite el Ejemplo 23.

Se añade níquel cero-valente a la corriente de reciclaje de catalizador antes de la introducción de esta corriente a una etapa de extracción líquido/líquido.

Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

5 **Ejemplo 25**

Se repite el Ejemplo 23.

10 La etapa de extracción líquido/líquido del proceso incluye la introducción de una parte de la corriente de reciclaje de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y la separación de los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y mononitrilos C9.

15 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 26

20 Se repite el Ejemplo 25.

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

25 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 27

30 Se repite el Ejemplo 25.

En este Ejemplo 27, la fase de refinado incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador y mononitrilos C9.

35 Los dinitrilos se separan del disolvente de extracción, pentenonitrilos, productos de degradación del catalizador y mononitrilos C9.

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

40 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplos 28a a 28e

45 Se repiten los Ejemplos 23 a 27.

50 En estos Ejemplos 28a a 28e, se recupera una corriente de efluente de la segunda zona de reacción (Z2). Esa corriente de efluente incluye 3PN que contiene menos de 5000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C9. Las operaciones de la unidad se ajustan con solamente una cantidad razonable de ensayo y error para proporcionar menos de 2000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C9, por ejemplo, menos de 1000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C9.

Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

55 **Ejemplo 29**

Se repite el Ejemplo 27.

60 En este Ejemplo 29, el producto de reacción de la tercera zona de reacción comprende menos de 5000 partes por millón (ppm). Las operaciones de la unidad se ajustan con solamente una cantidad razonable de ensayo y error para proporcionar menos de 2000 partes por millón (ppm), por ejemplo, menos de 1000 partes por millón (ppm) de dinitrilos de la fórmula química $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$.

65 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 30

Se repite el Ejemplo 23.

5 El primer ligando que contiene fósforo del catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción en un ligando que contiene fósforo monodentado.

El segundo ligando que contiene fósforo es igual que el primer ligando que contiene fósforo.

10 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 31

15 Se repite el Ejemplo 30 excepto que el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.

20 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 32

Se repite el Ejemplo 23.

25 El efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se destila para proporcionar al menos tres corrientes.

La primera de las tres corrientes está enriquecida con 3-pentenitrilo.

30 La segunda de las tres corrientes está enriquecida con mononitrilos C9.

La tercera de las tres corrientes está enriquecida con catalizador.

35 La segunda corriente, enriquecida con mononitrilos C9, es tratada para eliminar mononitrilos C9.

Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 33

40 Se repite el Ejemplo 32.

45 La corriente enriquecida con mononitrilos C9 es tratada para eliminar mononitrilos C9 pasando la corriente a la etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado.

Al menos una parte de los mononitrilos C9 pasan a la fase de refinado.

50 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 34

Se repite el proceso del Ejemplo 33.

55 Al menos una parte de los mononitrilos C9 en la fase de refinado se eliminan mediante destilación.

Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 35

Se repite el Ejemplo 32.

65 El efluente de la primera zona de reacción se destila para proporcionar corrientes que comprenden una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y mononitrilos C9.

La corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y mononitrilos C9 se destila para separar el 3-pentenitrilo de los mononitrilos C9.

5 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

Ejemplo 36

10 Se repite el Ejemplo 35.

El efluente de la primera zona de reacción se destila para proporcionar corrientes que comprenden una corriente enriquecida con 2M3BN, una corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y una corriente enriquecida con mononitrilos C9.

15 La corriente enriquecida con 2M3BN, la corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y la corriente enriquecida con mononitrilos C9 se toman de una única columna de destilación. La corriente enriquecida con 2M3BN se toma como una extracción superior, la corriente enriquecida con 3-pentenitrilo se toma como una extracción lateral y la corriente enriquecida con mononitrilos C9 se toma como una extracción inferior.

20 Los productos deseados de mononitrilo, isomerato y dinitrilo se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

25 Debería señalarse que las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse aquí en un formato de rango. Se entenderá que tal formato de rango se usa por conveniencia y brevedad, y por consiguiente, debería interpretarse de una manera flexible para incluir no solamente los valores numéricos explícitamente enumerados como los límites del rango, sino también incluir todos los valores numéricos individuales o sub-rango incluidos en tal rango como si explícitamente se enumerase cada valor numérico o sub-rango. Para ilustra, un rango de concentración de "aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%" debería interpretarse que incluye no solamente la concentración explícitamente enumerada de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo, 1%, 2%, 3% y 4%) y los sub-rangos (por ejemplo, 0,5%, 1,1%, 2,2%, 3,3% y 4,4%) dentro del rango indicado. El término "aproximadamente" puede incluir $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 3\%$, $\pm 4\%$, $\pm 5\%$, $\pm 8\%$ o $\pm 10\%$ del valor o valores numéricos que se están modificando. Además, la expresión "de aproximadamente "x" a "y"" incluye "desde aproximadamente "x" a aproximadamente "y"".

35

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hacer adiponitrilo, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 5 (a) hacer reaccionar en una primera zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un primer catalizador que comprende Ni cero-valente y un primer ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butanonitrilo (2M3BN);
- 10 (b) isomerizar al menos una parte del 2M3BN de la etapa (a) en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende Ni cero-valente y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN; y
- (c) hacer reaccionar en una tercera zona de reacción una mezcla que comprende 3PN de la etapa (b) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni cero-valente y un tercer ligando que contiene fósforo en presencia de promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo,
- 15 donde el catalizador fluye a través de la primera, segunda y tercera zona de reacción junto con reactivos y productos, donde se producen mononitrilos C₉ como un subproducto en dicha primera zona de reacción, donde el primer catalizador que fluye desde la primera zona de reacción está concentrado en una o más etapas de destilación y se recicla en al menos una corriente de reciclaje de catalizador en la primera zona de reacción,
- 20 donde una parte de la corriente de reciclaje de catalizador en la primera zona de reacción contacta con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado, donde dicha fase de disolvente comprende catalizador y dicha fase de refinado comprende mononitrilos C₉, donde la proporción de peso de mononitrilos C₉ con el catalizador en dicha fase de disolvente es inferior a la proporción de peso de mononitrilos C₉ con el catalizador en dicha corriente de reciclaje de catalizador introducida en la etapa de extracción líquido/líquido; y
- 25 donde el catalizador de dicha fase de disolvente obtenido en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o a la primera y segunda zona de reacción.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde no se añade níquel cero-valente a la corriente de reciclaje de catalizador antes de la introducción de esta corriente en una etapa de extracción líquido/líquido.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente de reciclaje de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y mononitrilos C₉.
- 35 4. El proceso de la reivindicación 3, donde la fase de disolvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para eliminar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recicla a la primera zona de reacción.
- 40 5. El proceso de la reivindicación 4, donde se añade níquel cero-valente a la corriente de catalizador extraído y la corriente de catalizador extraído se recicla a la primera zona de reacción.
- 45 6. El proceso de la reivindicación 3, donde la fase de refinado comprende disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador y mononitrilos C₉, donde los dinitrilos se separan del disolvente de extracción, pentenonitrilos, productos de degradación del catalizador y mononitrilos C₉, y donde los dinitrilos separados se reciclan a la etapa de extracción líquido/líquido.
- 50 7. El proceso de cualquier reivindicación 1 a 6 que además comprende recuperar de la segunda zona de reacción (Z₂) una corriente de efluente que comprende 3PN que contiene menos de 5000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C₉; preferentemente menos de 2000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C₉; más preferentemente menos de 1000 partes por millón (ppm) de mononitrilos C₉.
- 55 8. El proceso de la reivindicación 7, donde el producto de reacción de la tercera zona de reacción comprende menos de 5000 partes por millón (ppm); preferentemente menos de 2000 partes por millón (ppm); más preferentemente menos de 1000 partes por millón (ppm) de dinitrilos de la fórmula química C₈H₁₄(C≡N)₂.
- 60 9. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer ligando que contiene fósforo del catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción es un ligando que contiene fósforo monodentado, y donde el segundo ligando que contiene fósforo es igual que el primer ligando que contiene fósforo.
- 65 10. El proceso de la reivindicación 9, donde el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.

11. El proceso de la reivindicación 1, donde el efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se destila para proporcionar al menos tres corrientes.
- 5 donde una de las tres corrientes está enriquecida con 3-pentenitrilo,
 donde una de las tres corrientes está enriquecida con mononitrilos C₉,
 donde una de las tres corrientes está enriquecida con catalizador,
 donde la corriente enriquecida con mononitrilos C₉ es tratada para eliminar mononitrilos C₉.
- 10 12. El proceso de la reivindicación 11, donde la corriente enriquecida con mononitrilos C₉ es tratada para eliminar mononitrilos C₉ pasando la corriente a la etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado, y
 Donde al menos una parte de los mononitrilos C₉ pasan a la fase de refinado.
- 15 13. El proceso de la reivindicación 12, donde al menos una parte de los mononitrilos C₉ en la fase de refinado se eliminan mediante destilación.
- 20 14. El proceso de la reivindicación 11, donde el efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se destila para proporcionar corrientes que comprenden una corriente enriquecida con 2M3BN y una corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y mononitrilos C₉,
 Y donde la corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y mononitrilos C₉ se destila para separar el 3-pentenitrilo de los mononitrilos C₉.
- 25 15. El proceso de la reivindicación 14, donde el efluente de la primera zona de reacción de la etapa (a) se destila para proporcionar corrientes que comprenden una corriente enriquecida con 2M3BN, una corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y una corriente enriquecida con mononitrilos C₉,
 donde la corriente enriquecida con 2M3BN, la corriente enriquecida con 3-pentenitrilo y la corriente enriquecida con mononitrilos C₉ se toman de una única columna de destilación, y
 donde la corriente enriquecida con 2M3BN se toma con una extracción superior, la corriente enriquecida con 3-pentenitrilo se toma como una extracción lateral y la corriente enriquecida con mononitrilos C₉ se toma como una
 30 extracción inferior.

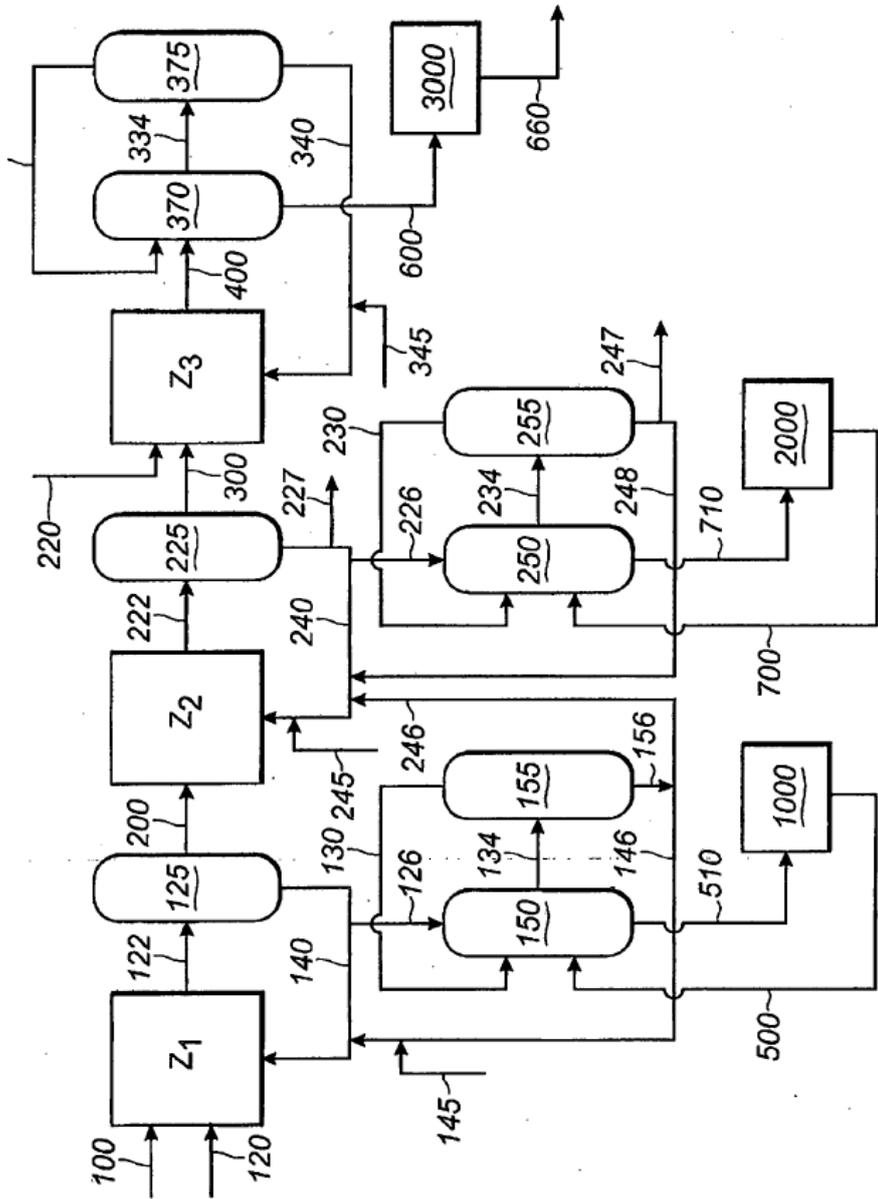


FIG. 1

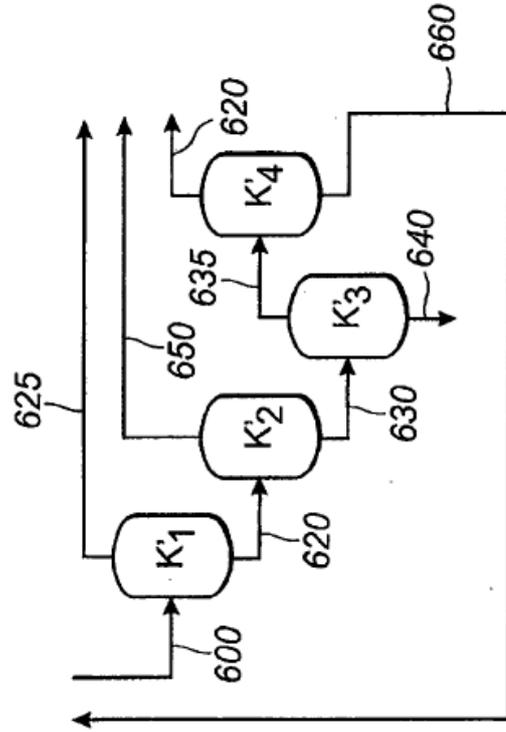


FIG. 2

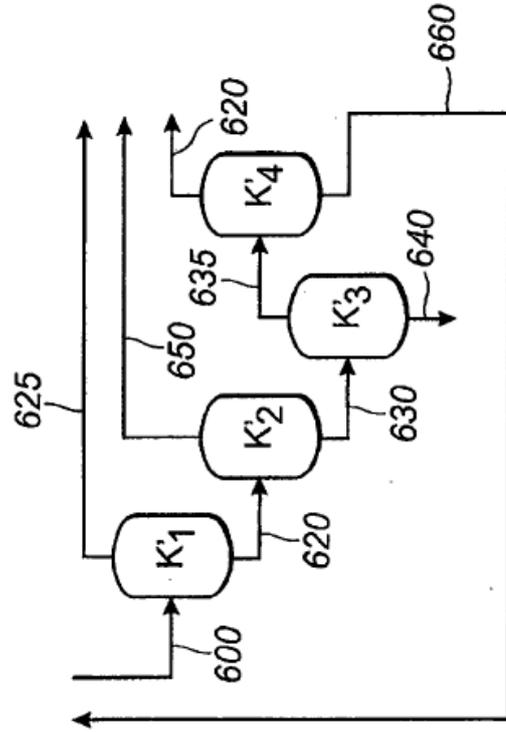


FIG. 3

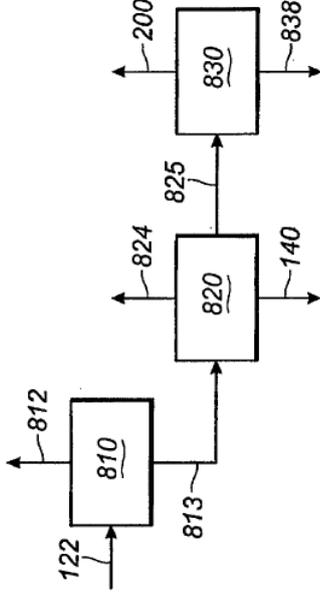


FIG. 4

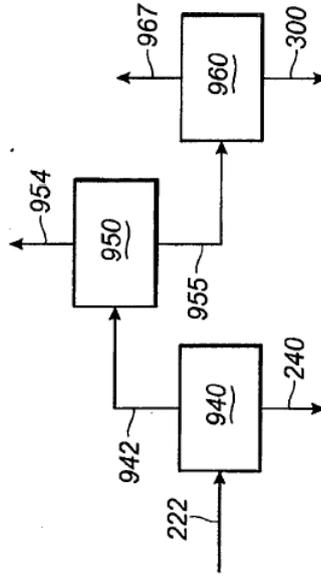


FIG. 5

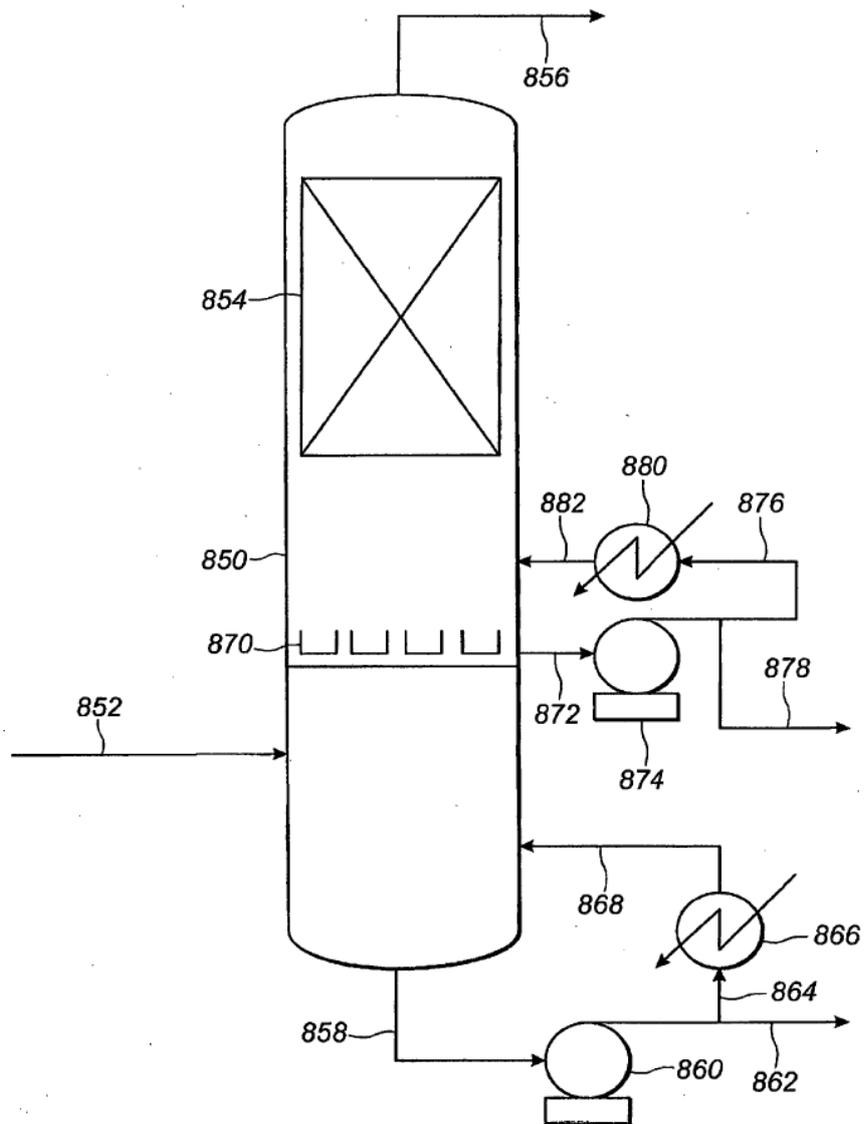


FIG. 6