



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713244-1 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2007
(43) Data da Publicação: 03/04/2012
(RPI 2152)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 253/10
C07C 255/04

(54) **Título:** PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 14/07/2006 US 60/830,986

(73) **Titular(es):** INVISTA TECHNOLOGIES S. À R. L., EMPR.
LUXEMBURGUESA

(72) **Inventor(es):** JAMES MICHAEL GARNER, PAUL S.
PEARLMAN, RON OZER, THOMAS FOO

(74) **Procurador(es):** PRISCILA PENHA DE BARROS
THEREZA

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007073413 de
13/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/008926de
17/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO. A presente invenção apresenta a um processo de hidrocianação para a produção de adiponitrila e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbono, o processo compreende: (a) formar a mistura de reação na presença de pelo menos um ácido de Lewis, dita mistura de reação compreende os nitritos etilenicamente insaturados, possuindo cinco átomos de carbono, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador, ao fornecer continuamente nitritos etilenicamente insaturados, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador; (b) controlar X e Z, em que x é a proporção molar de alimentação total da 2-pentenitrilas em relação a todos os nitritos insaturados e Z é a proporção molar de alimentação total do cianeto de hidrogênio em relação a todos os nitritos insaturados, pela seleção de um valor X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5, e um valor para Z no intervalo de cerca de 0,511 a cerca de 0,99/1, tal que o valor do quociente Q, Fórmula (I), em que Q está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a 3-pentenitrila e 4PN é a 4-pentenitrila; e (c) retirar uma mistura do produto da reação que compreende a adiponitrila; em que a proporção da concentração de 2-pentenitrilas em relação à concentração de 3- pentenonitrilas na mistura da reação é de cerca de 0,2/1 a cerca de 10/1; em que a composição precursora do catalisador compreende um níquel zerovalente e pelo menos um ligante contendo fósforo multidentado; em que o ligante contendo fósforo multidentado é selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo fósforo misturado ou uma combinação de tais membros; e em que o ligante contendo fósforo multidentado apresenta resultados aceitáveis, de acordo com pelo menos um protocolo do Método de Teste de Hidrocianação da 2-Pentenitrila.

$$Q = \frac{X}{[(3PN \text{ mols} + 4PN \text{ na alimentação}) / (\text{mols de todas as nitrilas insaturadas na alimentação})] - Z}$$



“PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO”

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS

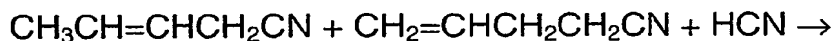
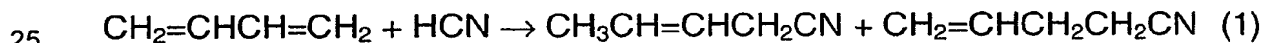
Este pedido de patente se refere aos pedidos de patentes comumente designados, depositados simultaneamente em 14 de julho de 2006, como os números do pedido de patente 60/830.864, 60/830.869, 60/830.970, 60/830.865 e 60/830.986.

CAMPO DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção está direcionado à hidrocianação das nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono para produzir a adiponitrila (ADN) e outras dinitrilas. Mais particularmente, a presente invenção se refere a um processo para a hidrocianação das 3-pentenonitrilas (3PN) e/ou da 4-pentenonitrila (4PN) e, opcionalmente, das 2-pentenonitrilas (2PN), utilizando uma composição precursora do catalisador que compreende um níquel zerovalente e pelo menos um ligante contendo fósforo multidentado na presença de pelo menos um promotor de ácido de Lewis.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os sistemas catalisadores de hidrocianação, pertencendo particularmente à hidrocianação dos compostos etilenicamente insaturados, foram descritos. Por exemplo, os sistemas úteis para a hidrocianação do 1,3-butadieno (BD) para formarem os isômeros da pentenonitrila (PN) e, na hidrocianação subsequente das pentenonitrilas para formar a adiponitrila (ADN), são conhecidos no campo da síntese de náilon, importantes comercialmente.



Adiponitrila

A hidrocianação dos compostos etilenicamente insaturados utilizando os complexos de metais de transição com ligantes de fosfito monodentados é citada no estado da técnica anterior. Vide, por exemplo, as patentes US 3.496.215; US 3.631.191; US 3.655.723 e US 3.766.237, e Tolman et al., *Advances in Catalysis*, 1985, 33, 1. Os melhoramentos na hidrocianação catalisada por níquel zerovalente dos compostos etilenicamente insaturados com a utilização de certos ligantes de fosfito multidentado também são descritos. Tais melhoramentos são descritos, por exemplo, nas patentes US 5.821.378; US 5.981.772; US 6.020.516 e US 6.284.865.

A hidrocianação dos compostos etilenicamente insaturados ativados, tais como os compostos etilenicamente insaturados conjugados (por exemplo, BD e estireno), e os compostos etilenicamente insaturados estendidos (por exemplo, norboneno), prosseguiu em proporções úteis sem a utilização de um promotor de ácido de Lewis. Entretanto, a hidrocianação dos compostos inativados e etilenicamente insaturados, tais como o 1-octeno e o 3PN, requer a utilização de um promotor de ácido de Lewis para obter as proporções industrialmente úteis e os rendimentos para a produção de nitrilas lineares, tais como o cianeto de n- octila e o ADN, respectivamente.

A utilização de um promotor na reação de hidrocianação é descrita, por exemplo, na patente US 3.496.217. Esta patente descreve um melhoramento na hidrocianação utilizando um promotor selecionado a partir de um grande número de compostos de cátion metálico como promotores de catalisadores de níquel, com uma grande variedade de contra-íons. A patente US 3.496.218 descreve um catalisador de hidrocianação de níquel promovido por diversos compostos contendo boro, incluindo o trifenilboro e os borohidretos de metal alcalino. A patente US 4.774.353 descreve um processo para a preparação de dinitrilas, incluindo o ADN, a partir de nitrilas insaturadas, incluindo as pentenonitrilas, na presença de um catalisador de níquel

zerovalente e um promotor de triorganotina. Além disso, a patente US 4.874.884 descreve um processo para a produção de ADN através da hidrocianação catalisada por níquel zerovalente de pentenonitrilas na presença de uma combinação sinérgica de promotores selecionados de acordo com as cinéticas de reação desejadas da síntese de ADN. Além disso, também é descrita a utilização de ácidos de Lewis para promover a hidrocianação das pentenonitrilas, para produzir o ADN utilizando catalisadores de níquel zerovalentes com ligantes fosfito multidentados. Vide, por exemplo, as patentes US 5.512.696; US 5.723.641; US 5.959.135; US 6.127.567 e US 6.646.148.

É relatado no estado da técnica anterior que, concomitante com a hidrocianação do 3PN e do 4PN para produzir ADN, pode ocorrer um pouco de isomerização do 3PN em *cis*- e *trans*-2PN. Entretanto, no processo de hidrocianação do 3PN e do 4PN utilizando os catalisadores de níquel derivados dos ligantes de fosfito monodentado, tal como o $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$, a patente US 3.564.040 afirma que a presença do 2PN, mesmo em baixas concentrações, é prejudicial para a eficiência catalítica e a produção de 2PN é indesejável, uma vez que ela constitui uma perda de rendimento, bem como um veneno para o catalisador.

De modo a abranger este problema, a patente US 3.564.040 descreve um método para manter a concentração do estado de equilíbrio do 2PN abaixo de 5% em mol conforme baseado nas nitrilas presentes na mistura da reação. Pelo fato do *trans*-2PN ser de difícil separação de uma mistura de 3PN e 4PN por destilação devido às suas volatilidades relativas próximas, o método descrito envolve a isomerização catalítica do *trans*-2PN em *cis*-2PN seguido pela destilação fracionária da mistura de isômeros de pentenonitrila para remover o isômero *cis*- 2PN mais volátil. Os sistemas catalíticos utilizados para isomerizar o *trans*- 2PN em *cis*- 2PN são aqueles que também servem para hidrocianar as pentenonitrilas em ADN, em particular, os catalisadores de

níquel derivados a partir dos ligantes de fosfito monodentados, conforme descrito nas patentes US 3.496.217 e US 3.496.218.

Os sistemas catalíticos alternativos para a isomerização do *trans*-2PN em *cis*-2PN são descritos nas patentes US 3.852.325 e US 3.852.327. A principal vantagem dos sistemas catalisadores descritos neste é evitar a considerável migração de ligação dupla carbono-carbono nos isômeros de pentenonitrila, que permite uma isomerização do *trans*-2PN em *cis*-2PN sem a isomerização adicional substancial do 3PN em 2PN. Os catalisadores descritos na patente US 3.852.325 são compostos de fórmula geral R_3C-X , tal como o brometo de trifenilmetila, em que R é um radical arila possuindo até 18 átomos de carbono e -X é do grupo que consiste em -H, -Cl, -Br, -I, -SH, $-B(C_6H_5)_4$, $-PF_6$, $-AsF_6$, $-SbF_6$ e $-BF_4$, enquanto os sistemas catalíticos descritos na patente US 3.852.327 são as composições de ácido de Lewis/ base de Lewis, tais como as combinações de cloreto de zinco com trifenilfosfina.

Um método diferente de remoção do 2PN das misturas dos isômeros de pentenonitrila contendo 3PN e 4PN é descrito na patente US 3.865.865. O 2PN e/ou o 2-metil-2-butenonitrila (2M2BN) podem ser separados seletivamente a partir de uma mistura de isômeros de pentenonitrila contendo 3PN e 4PN ao colocar a mistura de nitrilas em contato com uma solução aquosa de um agente de tratamento compreendendo íons sulfito e bissulfito e cátions de metal alcalino ou amônia para produzir uma fase aquosa contendo o aduto de bissulfito do 2PN e/ou 2M2BN e uma fase orgânica contendo o 3PN e o 4PN, substancialmente livre de 2PN e 2M2BN. A fase orgânica recuperada pode fornecer um material de alimentação de pentenonitrilas para a hidrocianação adicional para produzir o ADN com quantidades bastante reduzidas do subproduto 2PN indesejado que é prejudicial à eficiência catalítica.

A patente US 6.127.567 descreve as composições precursoras

catalíticas de níquel derivadas de ligantes de fosfito bidentados e processos para a hidrocianação de compostos monoetilenicamente insaturados que são mais rápidos, seletivos, eficientes e estáveis do que os processos anteriores utilizando os catalisadores de níquel derivados de fosfitos monodentados. A patente US 5.688.986 descreve que pelo menos um membro desta classe de catalisadores é capaz de hidrocianar as olefinas conjugadas em nitrilas, por exemplo, 2PN. A presente invenção apresenta novos processos para a hidrocianação de pentenonitrilas para produzir dinitrilas, em particular, o ADN, utilizando certas composições precursoras catalisadoras descritas na patente US 6.127.567, bem como outras composições precursoras catalíticas. Tais processos podem superar o efeito prejudicial do 2PN na eficiência catalítica e podem reduzir bastante ou eliminar as perdas no rendimento para 2PN na reação de hidrocianação da pentenonitrila.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Em um primeiro aspecto, a presente invenção apresenta um processo de hidrocianação para produzir a adiponitrila e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbonos, em que o processo compreende: (a) formar uma mistura da reação na presença de pelo menos um ácido de Lewis, dita mistura de reação compreende as nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador, ao alimentar continuamente as nitrilas insaturadas, o cianeto de hidrogênio e a composição precursora do catalisador; (b) controlar X e Z, em que X é a proporção molar de alimentação total das 2-pentenonitrilas em relação a todas as nitrilas insaturadas; e Z é a proporção molar de alimentação total do cianeto de hidrogênio em relação a todas as nitrilas; ao selecionar um valor para X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5; e um valor para Z no intervalo de cerca de 0,5 a cerca de 0,99; tal que o valor do quociente Q, em que:

$$Q = \frac{X}{[(3PN \text{ mols} + 4PN \text{ na alimentação}) / (\text{mols de todas as nitrilas insaturadas na alimentação})] - Z}$$

está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a

- 5 3-pentenonitrila e 4PN é a 4-pentenonitrila; e (c) retirar uma mistura do produto da reação que compreende a adiponitrila; em que a proporção da concentração da 2-pentenonitrila para a concentração da 3-pentenonitrila na mistura da reação está no intervalo de cerca de 0,2/ 1 a cerca de 10/ 1; em que a composição precursora do catalisador compreende um níquel zerovalente e
- 10 pelo menos um ligante contendo fósforo multidentado, em que o ligante contendo fósforo multidentado é selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo fósforo misturado ou uma combinação de tais membros; e em que o ligante contendo fósforo multidentado fornece resultados aceitáveis de acordo com
- 15 pelo menos um protocolo do Método de Teste da 2-Pentenonitrila (2PN).

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o valor selecionado para X está no intervalo de cerca de 0,01 a cerca de 0,25, e o valor selecionado para Z está no intervalo de cerca de 0,70 a cerca de 0,99; e em que o valor de Q está no intervalo de cerca de 1 a cerca de 5; e em que a

20 proporção da concentração de 2-pentenonitrila para a concentração de 3-pentenonitrila na mistura da reação é de cerca de 1/ 1 a cerca de 5/ 1.

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que a proporção molar de alimentação total da 2-pentenonitrila em relação a todas as nitrilas insaturadas é controlada pela adição da 2-pentenonitrila produzida em

25 um processo independente ou pelo reciclo direto da 2-pentenonitrila a partir das misturas do produto da reação dentro do processo.

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que a 2-pentenonitrila se origina a partir de um processo de hidrocianação da

pentenenitrila.

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que a 3-pentenenitrila se origina a partir de um processo de hidrocianação do 1,3-butadieno.

5 Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o ligante contendo fósforo multidentado é um fosfito.

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfonita.

10 Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfinita.

Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfina.

15 Outro aspecto da presente invenção é o processo, em que o ligante contendo fósforo multidentado é um ligante contendo fósforo misturado que compreende pelo menos uma combinação selecionada a partir do grupo que consiste em um fosfito – fosfonita, um fosfito – fosfinita, um fosfito – fosfina, uma fosfonita – fosfinita, uma fosfonita – fosfina e uma fosfinita – fosfina, ou uma combinação de tais membros.

20 Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o promotor do ácido de Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em cloreto de zinco, cloreto de ferro (II), cloreto de manganês (II) e suas misturas.

25 Outro aspecto da presente invenção é o processo em que a temperatura da mistura da reação é mantida a partir de cerca de 20° C a cerca de 90° C.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que a temperatura da mistura da reação é mantida a partir de cerca de 35° C a cerca de 70° C.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que a composição precursora do catalisador ainda compreende pelo menos um ligante contendo fósforo monodentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina ou uma
5 combinação de tais membros.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o ligante contendo fósforo multidentado é um fosfito bidentado.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfonita bidentada.

10 Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfinita bidentada.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfina bidentada.

Outro aspecto da presente invenção é o processo em que o
15 ligante contendo fósforo multidentado é um ligante contendo fósforo misturado bidentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito – fosfonita, um fosfito – fosfinita, um fosfito – fosfina, uma fosfonita – fosfinita, uma fosfonita – fosfina e uma fosfinita – fosfina, ou uma combinação de tais membros.

20 Ao utilizar as composições precursoras do catalisador acima, foi agora descoberto que na reação de hidrocianação das nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono para produzir ADN e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbono, as perdas de rendimento devido à produção simultânea do 2PN a partir do 3PN podem ser bastante reduzidas ou
25 eliminadas através do controle da proporção da concentração do 2PN em relação à concentração do 3PN, na mistura da reação, de cerca de 0,2/ 1 a cerca de 10/ 1.

O controle da proporção da concentração de 2PN para a

concentração do 3PN na mistura da reação pode ser obtida ao controlar ambos X, a proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas, e controlar Z, a proporção molar de alimentação total do cianeto de hidrogênio (HCN) em relação a todas as nitrilas insaturadas. X e Z podem ser controlados ao selecionar um valor para X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5; e ao selecionar um valor para Z no intervalo de cerca de 0,5 a cerca de 0,99; tal que o valor do quociente Q, em que:

$$Q = \frac{X}{[(3PN \text{ mols} + 4PN \text{ na alimentação}) / (\text{mols de todas as nitrilas insaturadas na alimentação})] - Z}$$

está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a 3-pentenonitrila e 4PN é a 4-pentenonitrila. Quando a proporção da concentração de 2PN em relação a concentração de 3PN na mistura da reação é controlada de cerca de 1/ 1 a cerca de 5/ 1, por exemplo, X e Z podem ser controlados ao selecionar um valor para X no intervalo de cerca de 0,01 a cerca de 0,25 e ao selecionar um valor para Z no intervalo de cerca de 0,70 a cerca de 0,99, tal que o valor do quociente Q está no intervalo de cerca de 1 a cerca de 5.

Tais processos de hidrocianação de pentenonitrila novos para produzir o ADN podem superar as limitações do estado da técnica anterior de manutenção das concentrações do estado de equilíbrio do 2PN abaixo de 5% em mol (com base nas nitrilas presentes na mistura da reação) ao empregar as composições precursoras do catalisador acima, o que se espera que possam ser mais rápidas, seletivas, eficientes e estáveis do que o catalisador anterior derivado a partir dos ligantes de fosfito monodentados utilizados na hidrocianação dos compostos etilenicamente insaturados. Vantajosamente, um sistema catalisador de níquel zerovalente e muito menos equipamentos do processo podem ser utilizados para a conversão do 2PN em produtos

importantes 3PN, 4PN e ADN. O processo da presente invenção também permite o controle da proporção molar de alimentação total do 2PN em todas as nitrilas insaturadas pelo reciclo direto do 2PN a partir da mistura do produto da reação dentro do processo ou pela adição do 2PN produzido em um processo independente. As vantagens potenciais de tais processos podem incluir a eliminação do investimento para uma coluna de destilação da *cis*-2-pentenonitrila (vide, por exemplo, a coluna 8, nas figuras da patente US 3.564.040, em que a corrente 9 da coluna 5 é alimentada diretamente no reator 2 de hidrocianação da pentenonitrila) e a variável associada e os custos fixos para a operação de dita coluna.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção apresenta um processo para a hidrocianação das nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono para produzir a adiponitrila e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbono. O ADN é de interesse particular porque é um intermediário importante e comercialmente versátil na produção industrial das poliamidas de náilon úteis na formação de filmes, fibras e artigos moldados.

Conforme utilizado no presente, o termo “nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono” significa as pentenonitrilas e as metilbutenonitrilas. Conforme utilizado no presente, o termo “nitrilas insaturadas” também significa as pentenonitrilas e as metilbutenonitrilas.

Conforme utilizado no presente, os termos “2PN”, “2-pentenonitrila” e “2-pentenonitrilas” incluem ambas a *cis*-2-pentenonitrila (*cis*-2PN) e a *trans*-2-pentenonitrila (*trans*-2PN), salvo indicações em contrário. De maneira similar, os termos “3PN”, “3-pentenonitrila” e “3-pentenonitrilas” incluem ambas a *cis*-3-pentenonitrila (*cis*-3PN) e a *trans*-3-pentenonitrila (*trans*-3PN), salvo indicações em contrário. O termo “4PN” se refere à 4-pentenonitrila.

As nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono podem ser preparadas pela reação do cianeto de hidrogênio (HCN) com 1,3-butadieno (BD). Ao utilizar os complexos de metal de transição com $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow$

1,3-butadiene



trans- e *cis*-

2-metil-3-

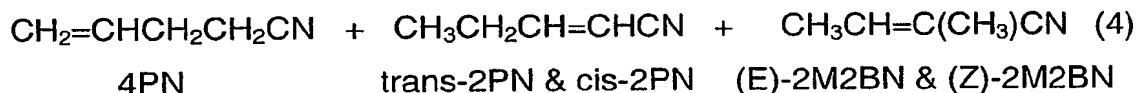
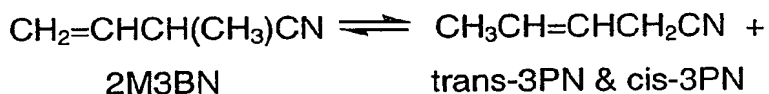
pentenonitrila

butenonitrila

5

os fosfitos monodentados (por exemplo, as patentes US 3.496.215; US 3.631.191; US 3.655.723 e US 3.766.237) e os catalisadores de níquel zerovalentes com os ligantes de fosfito multidentados (por exemplo, a patente US 5.821.378; US 5.981.772; US 6.020.516 e US 6.284.865), o produto de pentenonitrila predominante linear formado pela hidrocianação do BD é o *trans*-3PN. Con forme descrito no estado da técnica anterior, o produto da hidrocianação de BD ramificado, 2-metil-3-butenonitrila (2M3BN), pode ser isomerizado em predominantemente o *trans*-3PN utilizando as mesmas composições catalisadoras empregadas para a hidrocianação do BD. Vide, por exemplo, as patentes US 3.536.748 e US 3.676.481. O produto *trans*-3PN predominante da hidrocianação do BD e da isomerização do 2M3BN também pode conter pequenas quantidades de 4PN, *cis*-3PN, 2PN e isômeros de 2M2BN.

15



O 2PN útil na presente invenção pode ser fabricado em maiores quantidades durante a hidrocianação do 3PN e/ou 4PN para formar o ADN, entre outras dinitrilas, a partir da isomerização simultânea do 3PN em 2PN, conforme descrito no estado da técnica anterior. A separação do isômero *cis*-

20

2PN pela destilação fracionaria das misturas de isômeros de pentenonitrila, conforme descrita no estado da técnica, pode fornecer uma fonte de 2PN isolada a ser utilizada com a presente invenção. Vide, por exemplo, a patente US 3.852.327. Alternativamente, o *cis*-2PN não precisa ser isolado das misturas de isômeros de pentenonitrila. Por exemplo, as misturas de 2PN que compreendem o 2PN, 3PN e 4PN podem ser separadas por destilação a vácuo a partir do produto da reação de hidrocianação de pentenonitrila que compreende as pentenonitrilas não reagidas, ADN e outras dinitrilas de seis carbonos, catalisadores e promotores, pelos métodos conhecidos no estado da técnica. A mistura 2PN, conforme uma coluna de destilação *sidestream* ou *overhead* produz, pode ser então reciclada diretamente no processo de hidrocianação da pentenonitrila. Alternativamente, o processo de reação de hidrocianação da presente invenção pode ser executado em conversões suficientemente elevadas de pentenonitrilas para possibilitar o produto da reação de hidrocianação de pentenonitrila, ADN e outras dinitrilas de seis carbonos, catalisadores e promotor, a ser alimentado diretamente em um processo de extração líquido – líquido, conforme descrito, por exemplo, na patente US 6.936.171, em que a proporção molar de pentenonitrila em relação à dinitrila é de cerca de 0,01 a cerca de 2,5. As misturas de 2PN, que compreendem o 2PN, 3PN e 4PN, recuperadas, por exemplo, através da destilação do extrato, refinado, ou fases do extrato e refino destes processos de extração líquido – líquido também podem ser recicladas para o processo de hidrocianação da presente invenção.

O processo de hidrocianação para produzir o ADN e outras dinitrilas que possuem átomos de seis carbonos é realizado na presença de pelo menos um ácido de Lewis e utilizando uma composição precursora do catalisador que compreende um níquel zerovalente e pelo menos um ligante (contendo P) contendo fósforo multidentado, em que o ligante contendo P é

selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo fósforo misturado ou uma combinação de tais membros. Conforme utilizado no presente, o termo “ligante contendo fósforo misturado” significa um ligante contendo fósforo multidentado
5 que compreende pelo menos uma combinação selecionada a partir do grupo que consiste em um fosfito – fosfonita, um fosfito – fosfinita, um fosfito – fosfina, uma fosfonita – fosfinita, uma fosfonita – fosfina e uma fosfinita – fosfina ou uma combinação de tais membros.

Cada composição precursora do catalisador, útil na presente
10 invenção, pode ser considerada uma composição “precursora”, em que o níquel zerovalente em algum ponto se liga a pelo menos um ligante contendo P multidentado, e ainda muito provavelmente, as reações adicionais ocorrem durante a hidrocianação, tal como, por exemplo, a complexação da composição catalisadora inicial em um composto etilenicamente insaturado.

Conforme utilizado no presente, o termo “composição precursora
15 do catalisador” também inclui dentro de seu significado, o catalisador reciclado, isto é, uma composição precursora do catalisador compreendendo um níquel zerovalente e pelo menos um ligante contendo P multidentado que, tendo sido utilizado no processo da presente invenção, é retornado ou pode ser retornado
20 ao processo e utilizado novamente.

A composição precursora do catalisador pode ainda compreender pelo menos um ligante contendo P monodentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita e uma fosfina ou uma combinação de tais membros, contanto que o ligante contendo P monodentado
25 não prejudique os aspectos benéficos da presente invenção. O ligante contendo P monodentado pode estar presente como uma impureza da síntese do ligante contendo P multidentado, ou o ligante contendo P monodentado pode ser adicionado como um componente adicional da composição

precursora do catalisador.

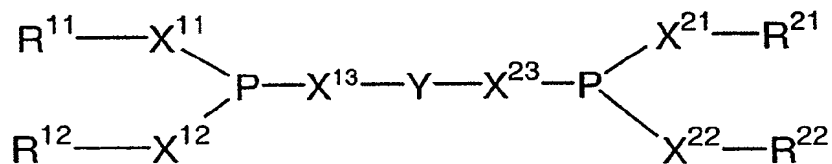
A composição precursora do catalisador também pode compreender pelo menos um promotor de ácido de Lewis.

O termo “hidrocarbila” é bem conhecido no estado da técnica e designa uma molécula de hidrocarboneto a partir da qual pelo menos um átomo de hidrogênio foi removido. Tal molécula pode conter ligações simples, duplas ou triplas.

O termo “arila” é bem conhecido no estado da técnica e designa uma molécula de hidrocarboneto aromática a partir da qual pelo menos um átomo de hidrogênio foi removido.

Os exemplos de grupos arila apropriados incluem aqueles contendo de 6 a 10 átomos de carbono, que podem ser não substituídos ou substituídos unicamente ou multiplamente. Os substituintes apropriados incluem, por exemplo, a hidrocarbila C₁-C₄, ou halogênio, tal como o flúor, cloro ou bromo, ou hidrocarbila halogenada, tal como a trifluorometila ou arila, tal como a fenila.

O ligante contendo P pode ser multidentado, por exemplo, bidentado ou tridentado. O ligante contendo P pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo P misturado ou uma combinação de tais membros. O ligante contendo P multidentado pode ser representado pela Fórmula I



em que:

- X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ representa independentemente oxigênio ou um ligação simples,

- R¹¹, R¹² representam independentemente radicais orgânicos

simples ou com pontes, idênticos ou diferentes,

- R^{21} , R^{22} representam independentemente radicais orgânicos

simples ou com pontes, idênticos ou diferentes, e

- Y representa um grupo de ligação ponte.

5 Deve ser entendido que a Fórmula I pode representar um único composto ou uma mistura de compostos diferentes possuindo a estrutura indicada.

Em uma realização, todos os grupos X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} podem representar o oxigênio. Em tal caso, o grupo de ligação ponte Y está
10 ligado aos grupos fosfito. Em tal caso, o ligante contendo P multidentado representado pela Fórmula I é um fosfito.

Em outra realização, X^{11} e X^{12} podem, cada um, representar o oxigênio e X^{13} , uma ligação simples; ou X^{11} e X^{13} podem, cada um, representar o oxigênio e X^{12} , uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por
15 X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfonita. Em tal caso, X^{21} , X^{22} e X^{23} podem representar, cada um, o oxigênio, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfita; ou X^{21} e X^{22} podem, cada um, representar o oxigênio e X^{23} , uma ligação simples, ou X^{21} e X^{23} podem, cada um, representar o oxigênio e X^{22} , uma ligação simples, tal que o
20 átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfonita; ou X^{23} podem representar o oxigênio e X^{21} e X^{22} , cada um, uma ligação simples, X^{21} pode representar o oxigênio e X^{22} e X^{23} , cada um, uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfinita; ou X^{21} , X^{22} e X^{23} podem, cada um,
25 representar uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfina.

Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfonita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o

átomo central de uma fosfonita, o ligante multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfita – fosfonita e é um exemplo de um ligante contendo P misturado. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfonita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfonita, o ligante multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfonita. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfonita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfinita, o ligante contendo P multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfonita – fosfinita e é um exemplo de um ligante contendo P misturado. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfonita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfina, o ligante contendo P multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfonita – fosfina e é um exemplo de um ligante contendo P misturado.

Em outra realização, X^{13} pode representar o oxigênio e X^{11} e X^{12} , cada um, uma ligação simples; ou X^{11} pode representar o oxigênio e X^{12} e X^{13} , cada um, uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfinita. Em tal caso, X^{21} , X^{22} e X^{23} podem representar, cada um, o oxigênio, tal que o átomo de fósforo, cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de um fosfito; ou X^{23} pode representar o oxigênio e X^{21} e X^{22} , cada um, uma ligação simples; ou X^{21} pode representar o oxigênio e X^{22} e X^{23} , cada um, uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfinita, ou X^{21} , X^{22} e X^{23} podem, cada um, representar uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} pode ser o átomo central de uma fosfina.

Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfinita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de um fosfito, o ligante contendo P multidentado representado

pela Fórmula I é um fosfito – fosfinita e é um exemplo de um ligante contendo P misturado. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfinita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfinita, o ligante contendo P multidentado representado

5 pela Fórmula I é uma fosfinita. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfinita e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfina, o ligante contendo P multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfinita – fosfina e é um exemplo de um ligante contendo P misturado.

10 Em outra realização, X^{11} , X^{12} e X^{13} podem, cada um, representar uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfina. Em tal caso, X^{21} , X^{22} e X^{23} podem, cada um, representar o oxigênio, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} podem ser o átomo central de uma fosfita; ou X^{21} , X^{22} e X^{23} podem, cada um,

15 representar uma ligação simples, tal que o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} podem ser o átomo central de uma fosfina.

Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfina e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de um fosfito, o ligante contendo P multidentado representado

20 pela Fórmula I é um fosfito – fosfina e é um exemplo de um ligante contendo P misturado. Quando o átomo de fósforo cercado por X^{11} , X^{12} e X^{13} é o átomo central de uma fosfina e o átomo de fósforo cercado por X^{21} , X^{22} e X^{23} é o átomo central de uma fosfina, o ligante contendo P multidentado representado pela Fórmula I é uma fosfina.

25 O grupo de ligação Y pode ser grupos arila substituídos, por exemplo, pela hidrocarbila C_1 - C_4 , ou halogênio, tal como o flúor, cloro ou bromo ou a hidrocarbila halogenada, tal como a trifluorometila, ou a arila, tal como a fenila, ou os grupos arila não substituídos, por exemplo, aqueles com 6 a 20

átomos de carbono no sistema aromático, por exemplo, a 2,2'-bifenila e a 1,1'-bi-naftila.

Os radicais R^{11} e R^{12} podem, independentemente, representar radicais orgânicos idênticos ou diferentes. R^{11} e R^{12} podem ser radicais arila, por exemplo, aqueles contendo de 6 a 10 átomos de carbono, que podem ser não substituídos ou substituídos unicamente ou multiplamente, por exemplo, pela hidrocarbila C_1-C_4 , ou o halogênio, tal como o flúor, cloro ou o bromo, ou a hidrocarbila halogenada, tal como a trifluorometila ou a arila, tal como a fenila ou grupos arila não substituídos.

Os radicais R^{21} e R^{22} podem representar, independentemente, radicais orgânicos idênticos ou diferentes. R^{21} e R^{22} podem ser radicais arila, por exemplo, aqueles contendo de 6 a 10 átomos de carbono, que podem ser não substituídos ou substituídos unicamente ou multiplamente, por exemplo, pela hidrocarbila C_1-C_4 , ou o halogênio, tal como o flúor, cloro ou o bromo, ou a hidrocarbila halogenada, tal como a trifluorometila ou a arila, tal como a fenila ou grupos arila não substituídos.

Os radicais R^{11} e R^{12} podem ser simples ou com pontes. Os radicais R^{21} e R^{22} também podem ser simples ou com pontes. Os radicais R^{11} , R^{12} , R^{21} e R^{22} podem ser todos simples, ou dois podem ser com pontes e dois simples, ou todos os quatro podem ser com pontes no modo descrito.

Os exemplos de ligante contendo P multidentado podem incluir o seguinte:

(1) os compostos de Fórmula I, II, III, IV e V descritos nas patentes US 5.723.641;

(2) os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V, VI e VII descritos na patente US 5.512.696, por exemplo, os compostos utilizados nos Exemplos 1 até 31 do mesmo;

(3) os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI,

XII, XIII, XIV e XV descritos na patente US 5.821.378, por exemplo, os composto utilizados nos Exemplos de 1 até 73 do mesmo;

(4) os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V e VI descritos na patente US 5.512.695, por exemplo, nos compostos utilizados nos Exemplos de 1 até 6 do mesmo;

(5) os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII e XIV descritos na patente US 5.981.772, por exemplo, os composto utilizados nos Exemplos de 1 até 66 do mesmo;

(6) os compostos descritos na patente US 6.127.567, por exemplo, os compostos utilizados nos Exemplos de 1 até 29 do mesmo;

(7) os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX e X descritos na patente US 6.020.516, por exemplo, os composto utilizados nos Exemplos de 1 até 33 do mesmo;

(8) os compostos descritos na patente US 5.959.135, por exemplo, os compostos utilizados nos Exemplos de 1 até 13 do mesmo;

(9) os compostos de Fórmula I, II e III descritos na patente US 5.847.191;

(10) os compostos descritos na patente US 5.523.453, por exemplo, os compostos de Fórmula 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 do mesmo;

(11) os compostos descritos na patente US 5.693.843, por exemplo, os compostos de Fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII e XIII, por exemplo, os composto utilizados nos Exemplos de 1 até 20 do mesmo;

(12) os compostos de Fórmulas V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV e XXVI descrito na patente US 6.893.996;

(13) os compostos descritos no pedido de patente WO 01/14392, por exemplo, os compostos ilustrados na Fórmula V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII,

XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII e XXIII do mesmo;

(14) os compostos quelantes descritos na patente US 6.242.633, por exemplo, os compostos de Fórmula If, Ig e Ih;

(15) os compostos descritos na patente US 6.521.778, por exemplo, os compostos de Fórmula I, Ia, Ib e Ic, por exemplo, os compostos referidos como Ligante I e II;

(16) os compostos descritos no pedido de patente WO 02/13964, por exemplo, os compostos de Fórmula Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii, Ij e Ik, por exemplo, os compostos referidos como Ligante 1, 2, 3, 4, 5 e 6;

(17) os compostos descritos no pedido de patente DE 10.046.025;

(18) os compostos quelantes descritos na patente US 7.022.866, por exemplo, os compostos de Fórmula 1 e 2, por exemplo, os compostos referidos como o Ligante 1 e 2;

(19) os compostos descritos no pedido de patente US 2005/0090677, por exemplo, os compostos de Fórmula 1, 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 1i, 1j, 1k, 1l, 1m, 1n, 1o, 2 e 3;

(20) os compostos descritos no pedido de patente US 2005/0090678, por exemplo, os compostos de Fórmula 1 e 2, por exemplo, os compostos referidos como o Ligante 1, 2, 3, 4, 5 e 6;

(21) os compostos descritos no pedido de patente WO 2005/042547, por exemplo, os compostos de Fórmula 1, 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 1i, 1j, 1k, 1l, 1m, 1n, 1o, 2, 3, 4, 5 e 6, por exemplo, os compostos referidos como o Ligante 1, 2, 3 e 4;

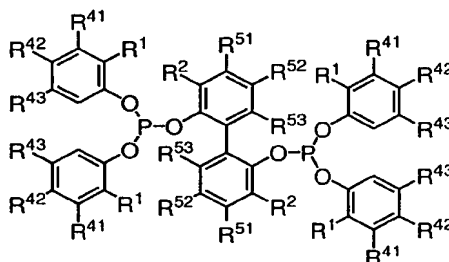
(22) os compostos quelantes descritos na patente US 6.169.198, por exemplo, os compostos de Fórmula I; e

(23) os compostos descritos na patente US 6.660.877, por exemplo, os compostos de Fórmula I, II e III, por exemplo, os compostos utilizados nos Exemplos 1 até 25 do mesmo.

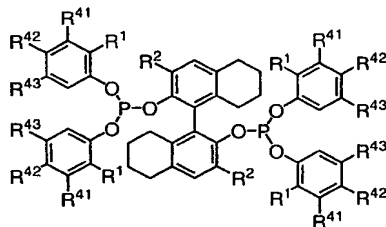
Estas referências também descrevem os métodos para a preparação dos ligantes multidentados de Fórmula I.

Os exemplos adicionais dos ligantes contendo P multidentados podem incluir um ligante fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pelas Fórmulas II e III, em que todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme ainda explicitamente limitado:

Fórmula II



Fórmula III



em que:

- cada R^1 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em metila, etila e hidrocarbila primária de 3 a 6 átomos de carbono;

- cada R^2 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrocarbila primária e secundária de 1 a 6 átomos de carbono; e

- cada R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{51} , R^{52} e R^{53} é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em H, arila e uma hidrocarbila primária, secundária, terciária de 1 a 6 átomos de carbono.

Será identificado que a Fórmula II e a Fórmula III que são duas representações dimensionais das moléculas tridimensionais e que rotacionam

acerca das ligações químicas, podem ocorrer nas moléculas para fornecer as configurações que diferem daquelas mostradas. Por exemplo, a rotação acerca da ligação carbono – carbono entre as posições 2- e 2'- dos grupos de ligação ponte bifenila e octahidrobinaftila de Fórmula II e Fórmula III, respectivamente, pode trazer os dois átomos de fósforo de cada Fórmula em proximidade imediata entre si e pode permitir a ligação do ligante fosfito a um único átomo de níquel de modo bidentado. O termo “bidentado” é bem conhecido no estado da técnica e significa que ambos os átomos de fósforo do ligante estão ligados a um único átomo de níquel.

Alguns exemplos de ligantes úteis nas composições do precursor do catalisador da presente invenção são, em geral, descritos nas patentes US 6.171.996 e US 5.512.696 e são ilustrados acima pela Fórmula II e Fórmula III, conforme definido acima. Em um ligante de Fórmula II (Ligante “A” nos Exemplos), cada R^1 é metila, cada R^2 é a isopropila, cada R^{41} , R^{42} , R^{43} e R^{51} é o hidrogênio, e cada R^{52} e R^{53} é a metila. Em outro ligante de Fórmula II (Ligante “B” nos Exemplos), cada R^1 é a metila, cada R^2 é a isopropila, cada R^{41} , R^{42} , R^{43} e R^{51} é o hidrogênio, e cada R^{42} , R^{52} e R^{53} é a metila. Em um ligante de Fórmula III (Ligante “C” nos Exemplos), cada R^1 é a metila, cada R^2 é isopropila, cada R^{41} , R^{42} e R^{43} é o hidrogênio.

O ligante contendo P multidentado também pode ser uma composição de ligante polimérico, conforme descrito, por exemplo, na patente US 6.284.865; US 6.924.345, ou o pedido de patente US 2003/135014. Os métodos para a preparação de tais composições de ligante polimérico são bem conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, nas referências citadas acima.

A composição precursora do catalisador pode ainda compreender pelo menos um ligante contendo P monodentado, selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita e uma fosfina ou uma

combinação de tais membros. O ligante contendo P monodentado pode ser adicionado como um componente adicional da composição precursora do catalisador, ou ele pode estar presente, por exemplo, como uma impureza a partir da síntese do ligante contendo P multidentado. O ligante contendo P monodentado pode ser representado pela Fórmula IV



em que:

- X^1 , X^2 , X^3 representam independentemente o oxigênio ou uma ligação simples, e

- R^{31} , R^{32} , R^{33} representam independentemente os radicais orgânicos simples ou em pontes, idênticos ou diferentes.

Deve ser entendido que a Fórmula IV pode ser um composto único ou uma mistura de compostos diferentes possuindo a estrutura indicada.

Em uma realização, todos os grupos X^1 , X^2 e X^3 podem representar o oxigênio, tal que a Fórmula IV um fosfito de fórmula $P(OR^{31})(OR^{32})(OR^{33})$, em que R^{31} , R^{32} e R^{33} possuem os significados definidos no presente.

Se um dos grupos X^1 , X^2 e X^3 representam uma única ligação e dois grupos representam o oxigênio, a Fórmula IV representa uma fosfonita de fórmula $P(OR^{31})(OR^{32})(R^{33})$, $P(R^{31})(OR^{32})(OR^{33})$ ou $P(OR^{31})(R^{32})(OR^{33})$, em que R^{31} , R^{32} e R^{33} possuem os mesmos significados definidos no presente.

Se dois dos grupos X^1 , X^2 e X^3 representam ligações simples e um grupo representa o oxigênio, a Fórmula IV representa uma fosfinita de fórmula $P(OR^{31})(R^{32})(R^{33})$ ou $P(R^{31})(OR^{32})(R^{33})$ ou $P(R^{31})(R^{32})(OR^{33})$, em que R^{31} , R^{32} e R^{33} possuem os mesmos significados definidos no presente.

Os grupos X^1 , X^2 , X^3 podem representar, independentemente, o oxigênio ou uma ligação simples. Se todos os grupos X^1 , X^2 e X^3 representam

as ligações simples, a Fórmula IV representa uma fosfina de fórmula $P(R^{31}R^{32}R^{33})$, em que R^{31} , R^{32} e R^{33} possuem os significados definidos no presente.

Os grupos R^{31} , R^{32} e R^{33} podem representar, independentemente, os radicais orgânicos idênticos ou diferentes, por exemplo, os radicais hidrocarbila que compreendem de 1 a 10 átomos de carbono, tal como a metila, etila, *n*-propila, isopropila, *n*-butila, isobutila, *s*-butila e *t*-butila, grupos arila, tais como a fenila, *o*-tolila, *m*-tolila, *p*-tolila, 1-naftila ou 2-naftila ou radicais hidrocarbila que compreendem de 1 a 20 átomos de carbono, tal como o 1,1'-bifenol ou o 1,1'-binaftol. Os radicais R^{31} , R^{32} e R^{33} podem ser conectados entre si diretamente, significando não somente por meio do átomo de fósforo central. Alternativamente, os radicais R^{31} , R^{32} e R^{33} podem não ser diretamente conectados entre si.

Por exemplo, R^{31} , R^{32} e R^{33} podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em fenila, *o*-tolila, *m*-tolila e *p*-tolila. Como outro exemplo, um máximo de dois dos grupos R^{31} , R^{32} e R^{33} podem ser a fenila. Alternativamente, um máximo de dois dos grupos R^{31} , R^{32} e R^{33} podem ser o *o*-tolila.

Os compostos de Fórmula IVa,



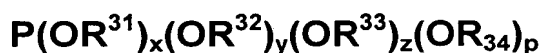
podem ser utilizados como o ligante contendo P multidentado, em que *w*, *x*, *y* e *z* são números inteiros, e as seguintes condições se aplicam: $w+x+y+z = 3$ e $w, z \leq 2$.

Os exemplos dos compostos de Fórmula IVa incluem (*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 ou as misturas de tais compostos.

As misturas contendo (*m*-tolil-O-)₃P, (*m*-tolil-O-)₂(*p*-tolil-O-)P, (*m*-tolil-O-)(*p*-tolil-O-)₂P, e (*p*-tolil-O-)₃P podem ser obtidas, por exemplo, pela
 5 reação de uma mistura contendo *m*-cresol e *p*-cresol, em particular, em uma proporção molar de 2:1 conforme ocorre no processamento destilativo do óleo bruto, com um trihaleta de fósforo, tal como o tricloreto de fósforo.

Os exemplos adicionais dos ligantes contendo P multidentados são os fosfitos descritos na patente US 6.770.770 e referido no presente como
 10 fosfitos de Fórmula IV b,



em que:

- R³¹ é um radical aromático possuindo um substituinte alquila C₁-C₁₈ na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de
 15 fósforo ao sistema aromático, ou possuindo um substituinte aromático na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático, ou possuindo um sistema aromático fundido na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático;

20 - R³² é um radical aromático possuindo um substituinte alquila C₁-C₁₈ na posição *meta* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático, ou possuindo um substituinte aromático na posição *meta* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático, ou possuindo um sistema aromático fundido na
 25 posição *meta* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático, onde o radical aromático sustenta um átomo de hidrogênio na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático;

- R^{33} é um radical aromático possuindo um substituinte alquila C_1 - C_{18} na posição *para* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático, ou possuindo um substituinte aromático na posição *para* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo fosforoso no sistema aromático, onde o radical aromático carrega um átomo de hidrogênio na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo de fósforo ao sistema aromático;

- R^{34} é um radical aromático que carrega substituintes exceto aqueles definidos para R^{31} , R^{32} e R^{33} na posição *o*-, *m*- e *p*- com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo fosforoso ao sistema aromático, onde o radical aromático carrega um átomo de hidrogênio na posição *orto* com relação ao átomo de oxigênio que conecta o átomo fosforoso ao sistema aromático;

- x é 1 ou 2; e

- y , z e p , independentemente entre si é 0, 1 ou 2, contanto que $x + y + z + p = 3$.

Os exemplos do radical R^{31} incluem os grupos *o*-tolila, *o*-etilfenila, *o*-*n*-propilfenila, *o*-isopropilfenila, *o*-*n*-butilfenila, *o*-*sec*-butilfenila, *o*-*terc*-butilfenila, (*o*-fenil)-fenila ou 1-naftila.

Os exemplos do radical R^{32} incluem os grupos *m*-tolila, *m*-etilfenila, *m*-*n*-propilfenila, *m*-isopropilfenila, *m*-*n*-butilfenila, *m*-*sec*-butilfenila, *m*-*terc*-butilfenila, (*m*-fenil)-fenila ou 2-naftila.

Os exemplos do radical R^{33} incluem os grupos *p*-tolila, *p*-etilfenila, *p*-*n*-propilfenila, *p*-isopropilfenila, *p*-*n*-butilfenila, *p*-*sec*-butilfenila, *p*-*terc*-butilfenila, (*p*-fenil)-fenila.

O radical R^{34} pode ser, por exemplo, a fenila e p pode ser zero. Os índices x , y , z e p nos compostos de Fórmula IVb podem possuir as seguintes possibilidades:

TABELA 1

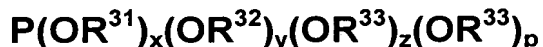
x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Os fosfitos preferidos de Fórmula IVb são aqueles em que p é zero, e R^{31} , R^{32} e R^{33} são independentemente selecionados a partir do *o*-isopropilfenila, *m*-tolila e *p*-tolila, e R^{34} é a fenila.

5 Os exemplos adicionais de fosfitos de Fórmula IVb são aqueles em que R^{31} é o radical *o*-isopropilfenila, R^{32} é o radical *m*-tolila e R^{33} é o radical *p*-tolila, com os índices listados na tabela acima; também aqueles em que R^{31} é o radical *o*-tolila, R^{32} é o radical *m*-tolila e R^{33} é o radical *p*-tolila, com os índices listados na tabela; também aqueles em que R^{31} é o radical 1-naftila, R^{32} é o radical *m*-tolila, e R^{33} é o radical *p*-tolila, com os índices listados na tabela; também aqueles em que R^{31} é o radical *o*-tolila, R^{32} é o radical 2-naftila, e R^{33} é o radical *p*-tolila, com os índices listados na tabela; e por último, aqueles em que R^{31} é o radical *o*-isopropilfenila, R^{32} é o radical 2-naftila, e R^{33} é o radical *p*-tolila, com os índices listados na tabela; e as misturas destes fosfitos.

15 Em uma realização, a composição precursora do catalisador pode compreender um níquel zerovalente, pelo menos um ligante contendo P multidentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo P misturado ou uma combinação de tais membros, e pelo menos um ligante contendo P

monodentado selecionado a partir do fosfito de tritolila e os fosfitos de Fórmula IVb



em que R^{31} , R^{32} e R^{33} são selecionados independentemente a partir do *o*-isopropilfenila, *m*-tolila e *p*-tolila, R^{34} é a fenila, x é 1 ou 2, e y , z , p são independentemente 0, 1 ou 2, contanto que $x + y + z + p = 3$; e suas misturas.

Um ligante contendo P multidentado é apropriado para a utilização no processo da presente invenção se ele fornecer resultados aceitáveis de acordo com pelo menos um protocolo do Método de Teste de Hidrocianação 2PN especificado no presente. O Método de Teste de Hidrocianação 2PN utiliza três protocolos que diferem no método de fornecimento HCN para a mistura da reação. Uma composição precursora do catalisador que compreende um níquel zerovalente e o ligante contendo P multidentado é primeiro preparado ao combinar o composto de níquel zerovalente $Ni(COD)_2$, em que COD é o 1,5-ciclooctadieno, com o ligante contendo P multidentado no solvente de tolueno. A composição precursora do catalisador resultante é então colocada em contato com uma solução que compreende o *cis*-2PN e um promotor de ácido de Lewis. A próxima etapa é colocar esta reação em contato com HCN anidro, não inibido a cerca de 50° C, por cerca de 16 horas, de acordo com um dos três protocolos. A proporção molar do promotor em relação ao níquel presente na mistura de reação é de cerca de 0,96/1; a proporção molar do ligante contendo P multidentado com relação ao níquel zerovalente na mistura de reação está no intervalo de cerca de 1/1 a cerca de 1,2/1; e a proporção em mol inicial de 2PN com relação ao níquel é de cerca de 110/1 a cerca de 130/1.

Os resultados aceitáveis de acordo com o Método de Teste de Hidrocianação 2PN são aqueles em que a conversão 2PN (isto é, *cis*-2PN e

trans-2PN) em dinitrilas é de pelo menos 0,1%, de acordo com pelo menos um protocolo do Método de Teste de Hidrocianação 2PN. Também está incluída na conversão do 2PN a conversão em dinitrilas de qualquer 3PN e/ou 4PN derivadas da isomerização do 2PN. Conforme utilizado no presente, o termo dinitrilas inclui o ADN, MGN e a 2-etilsuccinonitrila. Um método analítico, tal como a cromatografia a gás pode ser utilizado para determinar as quantidades de dinitrilas produzidas. Os resultados aceitáveis de acordo com o Método de Teste de Hidrocianação 2PN são indicativos da capacidade de um ligante ou uma mistura de ligantes de formar um catalisador ativo, dentro de uma composição precursora do catalisador, para converter o *cis*-2PN em produtos úteis, tais como dinitrilas, 3PN e 4PN, nas condições do Método de Teste de Hidrocianação 2PN.

Os ligantes contendo P multidentados úteis nas composições precursoras do catalisador empregados na presente invenção podem ser preparados por quaisquer meios sintéticos apropriados conhecidos no estado da técnica, por exemplo, conforme descrito em pelo menos algumas das referências, descrevendo os exemplos dos ligantes contendo P multidentados. Por exemplo, os ligantes contendo P multidentados de Fórmula II podem ser sintetizados conforme descrito na patente US 6.171.996, que são incorporados no presente como referência. Para o Ligante "A", por exemplo, a reação de dois equivalentes de *o*-cresol com tricloreto de fósforo fornece o fosfocloreto correspondente. A reação do fosfocloreto com 3,3'-di-*iso*-propil-5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bifenol na presença de trietilamina fornece o Ligante "A". O ligante de fosfito bidentado bruto pode ser desenvolvido pelo processo descrito na patente US 6.069.267, que é incorporada no presente como referência. Conforme descrito no presente, a mistura do produto de ligante de fosfito bidentado pode, tipicamente, conter o produto desejado em cerca de 70% a cerca de 90% de seletividade, com outros subprodutos de fosfito, tal como os

fosfitos monodentados constituindo o equilíbrio da mistura do produto. O ligante de fosfito bidentado sozinho ou estas misturas de ligante de fosfito bidentado/monodentado são apropriadas para a utilização com a presente invenção.

O ligante contendo P multidentado sozinho ou as misturas do
5 ligante contendo P multidentado e pelo menos um ligante contendo P monodentado são apropriados para a utilização com a presente invenção.

As composições precursoras do catalisador empregadas para este processo devem ser, idealmente, substancialmente livres monóxido de carbono, oxigênio e água e podem ser realizadas ou preparadas *in situ* de
10 acordo com as técnicas bem conhecidas no estado da técnica, também conforme descrito na patente US 6.171.996. A composição precursora do catalisador pode ser formada ao colocar o ligante contendo P multidentado em contato com um composto de níquel zerovalente possuindo ligantes facilmente deslocados pelos ligantes contendo P multidentados, tal como $\text{Ni}(\text{COD})_2$,
15 $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ e $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o-\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3)_3]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, todos os quais são bem conhecidos no estado da técnica, em que o 1,5-ciclooctadieno (COD), tris(*orto*-tolil)fosfito $[\text{P}(\text{O}-o-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$ e o etileno (C_2H_4) são os ligantes facilmente deslocados. O níquel elementar, de preferência, o pó de níquel, quando combinado com um catalisador halogenado, conforme descrito na patente US
20 3.903.120, também é uma fonte apropriada de níquel zerovalente. Alternativamente, os compostos de níquel divalentes podem ser combinados com um agente redutor para servir como uma fonte de níquel zerovalente na reação, na presença de ligantes contendo P multidentados. Os compostos de níquel divalente apropriados incluem os compostos de fórmula NiY_2 onde Y é
25 um haleto, carboxilato ou acetilacetato. Os agentes de redução apropriados incluem os borohidretos de metal, hidretos de alumínio metálico, alquilas metálicas, Zn, Fe, Al, Na ou H_2 . Vide, por exemplo, a patente US 6.893.996.

Na composição precursora do catalisador, o ligante contendo P

multidentado pode estar presente em mais do que pode ser teoricamente coordenado no níquel em um dado tempo, a menos que ele prejudique os aspectos benéficos da presente invenção. Por exemplo, a natureza das composições precursoras do catalisador dos ligantes de Fórmula II e III é tal
5 que os catalisadores efetivos podem ser formados em qualquer proporção molar do ligante em níquel, mas o intervalo preferido da proporção molar do ligante para níquel é de cerca de 1/1 a cerca de 4/1.

O processo de hidrocianação da pentenonitrila realizado na presente invenção pode ser realizado na presença de pelo menos um promotor
10 do ácido de Lewis que afeta ambas a atividade e a seletividade do sistema do catalisador. O promotor pode ser um composto inorgânico ou organometálico, em que o cátion é selecionado a partir do escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, boro, alumínio, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, cádmio, rênio, lantânio, érbio, itérbio, samário, tântalo e estanho,
15 conforme descrito no estado da técnica anterior. Os exemplos incluem, mas não estão limitados a, BPh_3 , ZnCl_2 , CoI_2 , SnCl_2 , PhAlCl_2 , $\text{Ph}_3\text{SN}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ e $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$. Os promotores preferidos incluem o cloreto de zinco ZnCl_2 , cloreto de ferro (II) e cloreto de manganês (II) MnCl_2 e suas misturas. A patente US 4.874.884 descreve como as combinações sinérgicas dos promotores
20 podem ser selecionadas para aumentar a atividade catalítica do sistema catalisador. A proporção em mol do promotor em relação ao níquel presente na reação pode, por exemplo, estar no intervalo de cerca de 0,1/1 a cerca de 10/1, por exemplo, no intervalo de cerca de 0,5/1 a cerca de 1,2/1.

A composição precursora do catalisador pode ser dissolvida em
25 um solvente que é não reativo, e miscível, em relação à mistura da reação de hidrocianação. Os solventes apropriados incluem, por exemplo, os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com 1 a 10 átomos de carbono e solventes nitrila, tal como a acetonitrila. Alternativamente, 3PN, uma mistura de

pentenenitrilas isoméricas, uma mistura de metilbutenenitrilas, uma mistura de pentenenitrilas isoméricas e metilbutenenitrilas isoméricas, ou o produto da reação a partir de uma campanha de reação prévia, podem ser utilizadas para dissolver a composição precursora do catalisador.

5 Para maximizar as proporções de hidrocianação da pentenenitrila enquanto se minimiza o consumo do catalisador através da oxidação do níquel ativo por HCN, a reação de hidrocianação da presente invenção deve ser realizada nos sistemas de reator fornecendo uma transferência de massa eficiente das pentenenitrilas, HCN e do catalisador e uma remoção eficiente do
10 calor da reação. Tais sistemas de reator são conhecidos no estado da técnica. A reação de hidrocianação da presente invenção pode, em pelo menos uma realização, ser efetivamente praticada em um reator em tanque continuamente agitado, em que o produto do reator é misturado novamente bem como a mistura da reação. Em tal sistema do reator, espera-se que as cinéticas da
15 reação de hidrocianação possam ser governadas principalmente pela composição do produto do reator. Em outra realização apropriada, a reação de hidrocianação da presente invenção pode ser praticada no sistema do reator descrito na patente US 4.382.038. Neste sistema de reator, a zona de reação principal compreende uma pluralidade de estágios em séries com o produto a
20 partir de um estágio continuamente direcionado a um estágio subsequente e o HCN adicionado em cada estágio. O efluente a partir da zona de reação principal, que compreende o catalisador de níquel zerovalente, as pentenenitrilas não reagidas, o HCN não reagido e os produtos de dinitrila são então enviados a uma zona de reação secundária onde sua temperatura pode
25 ser controlada e onde não é adicionado nenhum HCN no efluente.

 A reação de hidrocianação contínua pode, por exemplo, ser realizada entre cerca de 20° C a cerca de 90° C, por exemplo, no intervalo de cerca de 35° C a cerca de 70° C.

Enquanto a pressão atmosférica é satisfatória para a realização da presente invenção, podem ser utilizadas maiores e menores pressões. Com relação a isto, as pressões de cerca de 0,5 a cerca de 10 atmosferas (cerca de 50,7 a cerca de 1013 kPa), por exemplo, podem ser utilizadas. Maiores pressões, até 20.000 kPa ou mais, podem ser utilizadas, caso desejado, mas qualquer benefício que possa ser obtido por meio deste pode não ser justificado em vista do maior custo de tais operações.

O HCN, substancialmente livre de monóxido de carbono, oxigênio, amônio e água pode ser introduzido na reação como um vapor, líquido ou suas misturas. Como uma alternativa, uma cianohidrina pode ser utilizada como a fonte de HCN. Vide, por exemplo, a patente US 3.655.723.

A proporção molar de alimentação total de HCN em níquel zerovalente pode, por exemplo, estar no intervalo de cerca de 100/1 a cerca de 3.000/1, por exemplo, no intervalo de cerca de 300/1 a cerca de 2.000/1. No início do reator, o recipiente de reação pode ser parcialmente carregado, por exemplo, com uma solução de uma composição precursora do catalisador em substrato de pentenonitrilas ou o produto do reator a partir de uma campanha de reação prévia, seguido pela iniciação de todas as alimentações do reator. A remoção contínua do produto do reator pode começar pela estabilização dos níveis de fluido desejáveis dentro do recipiente de reação. As pentenonitrilas não reagidas, o ADN e outros produtos e da reação de dinitrila de seis carbonos e componentes da composição precursora do catalisador podem ser recuperadas pelas técnicas convencionais conhecidas no estado da técnica, tais como, por exemplo, a extração líquido – líquido, conforme descrito na patente US 6.936.171, e pela destilação.

Pelo menos uma vantagem potencial da utilização das composições precursoras do catalisador, descritas acima para a hidrocianação das nitrilas etilenicamente insaturadas com perdas reduzidas no rendimento a

partir da isomerização simultânea do 3PN em 2PN, pode ser percebida quando a proporção da concentração de 2PN para a concentração de 3PN na mistura da reação é mantida de cerca de 0,2/ 1 a cerca de 10/1. O controle da proporção da concentração de 2PN para a concentração de 3PN na mistura da reação neste intervalo pode ser estabelecido pelo controle de X, a proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas, ao selecionar um valor para X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5; e controlar Z, a proporção molar de alimentação total de HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas, ao selecionar um valor para Z no intervalo de cerca de 0,5 a cerca de 0,99; tal que o valor do quociente Q, em que:

$$Q = \frac{X}{[(3PN \text{ mols} + 4PN \text{ na alimentação}) / (\text{mols de todas as nitrilas insaturadas na alimentação})] - Z}$$

está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a 3-pentenonitrila e 4PN é a 4-pentenonitrila. De maneira similar, as perdas de rendimento reduzidas a partir da isomerização simultânea do 3PN em 2PN podem ser percebidas quando a proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação é mantida de cerca de 1/1 a cerca de 5/1. O controle desta proporção neste intervalo pode ser estabelecido ao controlar X e Z, ao selecionar um valor para X no intervalo de cerca de 0,01 a cerca de 0,25, e ao selecionar um valor para Z no intervalo de cerca de 0,70 a cerca de 0,99, tal que Q está no intervalo de cerca de 1 a cerca de 5.

Embora não limitado a nenhum método particular, o estabelecimento da proporção molar de alimentação total de 2PN com relação a todas as nitrilas insaturada pode ser realizado por pelo menos dois métodos diferentes e/ou suas combinações. Por exemplo, a proporção molar de alimentação total de 2PN com relação a todas as nitrilas insaturada pode ser

controlada pela adição de 2PN produzido em um processo independente ou pelo reciclo direto do 2PN a partir da mistura do produto da reação dentro do processo. O primeiro método envolve a obtenção do 2PN produzido por um processo diferente ou preparado em uma instalação de fabricação separada. A proporção molar de alimentação desejada pode ser então obtida pela mistura do 2PN obtido deste modo com os outros substratos de isômeros de pentenonitrila nas proporções apropriadas. Alternativamente, o 2PN pode se originar a partir de um processo de hidrocianação da pentenonitrila. Por exemplo, o 2PN no produto do reator da presente invenção pode ser fisicamente separado, junto com as outras nitrilas insaturadas não reagidas, a partir do produto dinitrila e do catalisador, por exemplo, pela destilação a vácuo. O 2PN recuperado pode ser reciclado e misturado com os outros substratos de isômeros de pentenonitrila nas proporções apropriadas para constituir uma alimentação na reação da presente invenção com as proporções molares desejadas. O 2PN pode ser substancialmente livre de outras nitrilas, ou o 2PN pode estar presente em uma corrente do processo que compreende nitrilas adicionais.

As realizações que se enquadram no escopo da presente invenção podem ser ainda entendidas em vista dos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLOS

Os seguintes procedimentos podem ser utilizados para tratar o *cis*-2PN antes de sua utilização nas reações de hidrocianação. A *cis*-2-pentenonitrila (98%) produzida a partir de um BD e um processo de hidrocianação do 3PN podem ser obtidos comercialmente a partir da Sigma-Aldrich Chemical Company. As impurezas de hidroperóxido podem ser comuns em tal reagente e são, tipicamente, prejudiciais para o desempenho do catalisador de hidrocianação. As impurezas de hidroperóxido podem ser

medidas e reduzidas em *cis*-2-PN, caso necessário, pela titulação, por exemplo, com trifenilfosfina, antes da purificação por destilação. A destilação sob uma atmosfera de nitrogênio pode ser utilizada para remover a maioria do oxigênio, água e peróxidos e das fervuras intensas (*heavy boilers*) ao obter, por exemplo, um *forecut* e um *heartcut* durante a destilação. O *cis*-2PN purificado do *heartcut* pode ser transferido em um dessecador (*drybox*) preenchida com um gás inerte, tal como o nitrogênio e pode ser seca adicionalmente sobre peneiras moleculares 3A (que foram previamente secas e degaseificada sob nitrogênio).

O bis(1,5-ciclo-octadieno) níquel(O), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e o ZnCl_2 anidro foram obtidos a partir de um fornecedor comercial e também armazenados sob uma atmosfera de nitrogênio em um dessecador.

Os três protocolos do Método de Teste de Hidrocianação da 2-PN são conforme segue. Todos os três protocolos possuem cerca de 19% em peso inicial de c2PN.

PROTOCOLO #1, EXPOSIÇÃO AO VAPOR DE HCN

Sob uma atmosfera inerte, tal como o nitrogênio ou o argônio seco, uma solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ é preparada ao dissolver o $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,039 g) em tolueno (2,79 g). Uma solução de tolueno, ou outra solução de solvente apropriada, do ligante contendo P multidentado ou uma mistura de ligante compreendendo um ligante contendo P multidentado a ser testado (0,230 mL de 0,062 mol de ligante contendo P multidentado total/ L de tolueno) é tratada com a solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,320 mL) e totalmente misturada para fornecer uma solução precursora do catalisador com uma proporção molar de níquel zerovalente/ ligante contendo P multidentado de cerca de 1/1. Uma solução de *cis*-2-pentenonitrila (*cis*-2PN)/ ZnCl_2 é preparada ao dissolver o ZnCl_2 (0,017 g em 1,02 g de *cis*-2PN). Uma amostra da solução precursora do catalisador (0,100 mL) é tratada com uma solução de *cis*-2PN/ ZnCl_2 (0,025 mL); a mistura

resultante possui uma proporção molar de *cis*-2PN/ níquel de cerca de 123 e uma proporção molar de ZnCl_2 / níquel de cerca de 0,96/1. Por um período de 16 horas, a mistura é aquecida a cerca de 50° C e exposta ao vapor de HCN fornecido a partir de um reservatório não inibido, o HCN líquido na temperatura ambiente (pressão de vapor de 619 mm Hg ou 82,5 kPa a 20° C). A mistura da reação é então resfriada na temperatura ambiente, tratada com acetonitrila (0,125 mL) e analisada por cromatografia a gás para a quantidade de ADN, MGN e 2-etilsuccinonitrila produzida, de modo a calcular a porcentagem de conversão do 2PN em dinitrilas.

PROTOCOLO #2, FLUXO CONTÍNUO DE VAPOR DILUÍDO DE HCN COM NITROGÊNIO

SOBRE A SOLUÇÃO DA REAÇÃO

Sob uma atmosfera inerte, tal como o nitrogênio seco (N_2) ou argônio, uma solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ é preparada ao dissolver o $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,039 g) em tolueno (2,79 g). Uma solução de tolueno, ou outra solução de solvente apropriada, do ligante contendo P multidentado ou uma mistura de ligante compreendendo um ligante contendo P multidentado a ser testado (0,230 mL de 0,062 mol de ligante contendo P multidentado total/ L de tolueno) é tratada com a solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,320 mL) e totalmente misturada para fornecer uma solução precursora do catalisador com uma proporção molar de níquel zerovalente/ ligante contendo P multidentado de cerca de 1/1. Uma solução de *cis*-2-pentenitrila (*cis*-2PN)/ ZnCl_2 é preparada ao dissolver o ZnCl_2 anidro (0,017 g em 1,02 g de *cis*-2PN). Uma amostra da solução precursora do catalisador (0,100 mL) é tratada com uma solução de *cis*-2PN/ ZnCl_2 (0,025 mL); a mistura resultante possui uma proporção molar de *cis*-2PN/ níquel de cerca de 123 e uma proporção molar de ZnCl_2 / níquel de cerca de 0,96/1. Uma mistura gasosa de HCN/ N_2 (cerca de 35% de HCN vol/vol) é produzida ao borbulhar o gás de nitrogênio seco através do HCN líquido, não inibido, anidro a 0° C e arrastar (cerca de 1 a cerca de 5 mL/ min) sobre a mistura do

precursor do catalisador/ c2PN aquecido a cerca de 50° C. Após 16 horas, a mistura da reação é então resfriada à temperatura ambiente, tratada com acetonitrila (0,125 mL) e analisada por cromatografia a gás para a quantidade de ADN, MGN e 2-etilsuccinonitrila produzida, de modo a calcular a

5 porcentagem de conversão do 2PN em dinitrilas.

PROTOCOLO #3, FRASCO FECHADO

Sob uma atmosfera inerte, tal como o nitrogênio seco ou argônio, uma solução de Ni(COD)_2 é preparada ao dissolver o Ni(COD)_2 (0,065 g) em tolueno (2,79 g). Uma solução de tolueno, ou outra solução de solvente

10 apropriada, do ligante contendo P multidentado ou uma mistura de ligante compreendendo um ligante contendo P multidentado a ser testado (0,230 mL de 0,062 mol de ligante contendo P multidentado total/ L de tolueno) é tratada com a solução de Ni(COD)_2 (0,320 mL) e totalmente misturada para fornecer uma solução precursora do catalisador com uma proporção molar de níquel

15 zerovalente/ ligante contendo P multidentado de cerca de 1/1. Uma solução de *cis*-2-pentenitrila (*cis*-2PN)/ HCN/ ZnCl_2 é preparada ao combinar o ZnCl_2 anidro (0,0406 g), o HCN recém destilado, não inibido, líquido (0,556 g) e o *cis*-2PN (1,6 61 g). Em um frasco de 2 mL de GC, uma amostra da solução precursora do catalisador (0,092 mL) é tratada com a solução de *cis*-2PN/

20 HCN/ ZnCl_2 (0,034 mL), então o frasco é fechado com uma tampa divisória de alumínio; a mistura resultante possui uma proporção molar de *cis*-2PN/ níquel de cerca de 123, a proporção molar de HCN/ níquel de cerca de 123 e uma proporção molar de ZnCl_2 / níquel de cerca de 0,96/1. Durante um período de 16 horas, a mistura da reação é aquecida a cerca de 50° C. A mistura da

25 reação é então resfriada na temperatura ambiente, tratada com acetonitrila (0,125 mL) e analisada por cromatografia a gás para a quantidade de ADN, MGN e 2-etilsuccinonitrila produzida, de modo a calcular a porcentagem de conversão do 2PN em dinitrilas.

Nos seguintes Exemplos, salvo indicações em contrário, todas as operações foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio utilizando um dessecador ou as técnicas Schlenk padrão. Os Exemplos do processo de hidrocianação contínuo inventivo foram realizados em um único estágio do reator do tanque de agitação contínuo de vidro de 18 mL (CSTR), o projeto geral do qual foi descrito nas patentes US 4.371.474, US 4.705.881 e US 4.874.884, todas as descrições do qual são incorporadas no presente como referência. O reator consistia em um recipiente de vidro de fundo redondo com prato plano ondulado (*crimp – baffled*), com uma camisa para permitir o controle da temperatura da mistura da reação com fluxo de fluido a partir de um banho de temperatura de aquecimento do fluido, externo e controlado. Todos os reagentes foram introduzidos no recipiente da reação por meio de bombas de seringa, através de braços laterais encaixados com divisórias de borracha. O reator foi encaixado com um braço de transbordamento através do qual o produto da reação fluíu por gravidade no receptor do produto. A agitação e a mistura da mistura da reação foram fornecidas por agitação magnética. Uma pequena purga de nitrogênio foi constantemente aplicada ao espaço vapor do reator para manter uma atmosfera inerte.

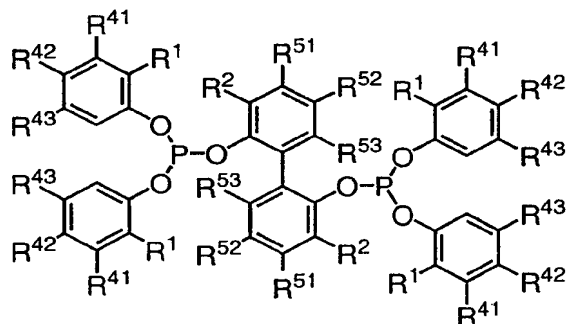
O *trans*-3PN (95% em peso) e o *cis*-2PN (98% em peso) utilizaram nos experimentos de hidrocianação descritos abaixo originados a partir de uma planta de ADN comercial que hidrociana o BD e as pentenonitrilas. O *trans*-3PN e o *cis*-2PN produzidos a partir do processo de hidrocianação do BD e da pentenonitrila pode ser obtido comercialmente a partir da Sigma Aldrich Chemical Company. Cada pentenonitrila foi destilada sob uma atmosfera de nitrogênio e então armazenada em um dessecador preenchido por nitrogênio.

Os exemplos foram realizados utilizando uma composição precursora do catalisador, em que o ligante contendo P multidentado era um

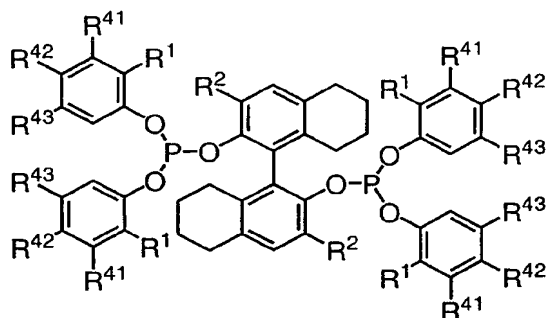
ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II ou Fórmula III, em que todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme ainda explicitamente limitado:

5

Fórmula II



Fórmula III



em que:

- cada R^1 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em metila, etila e hidrocarbila primária de 3 a 6 átomos de carbono;

10

- cada R^2 é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrocarbila primária e secundária de 1 a 6 átomos de carbono; e

- cada R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{51} , R^{52} e R^{53} é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em H, arila e uma hidrocarbila primária, secundária, terciária de 1 a 6 átomos de carbono.

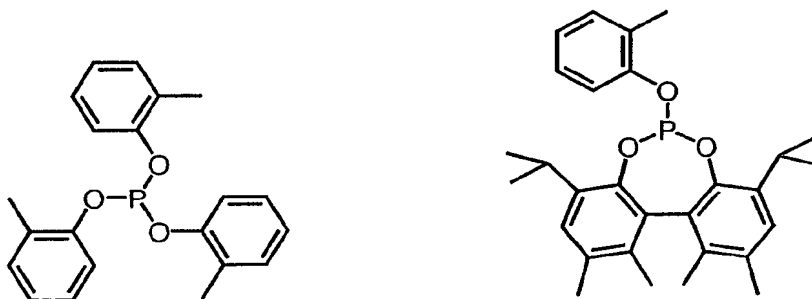
15

O Ligante "A" do Exemplo 1 pode ser preparado por quaisquer meios sintéticos apropriados conhecidos no estado da técnica. Por exemplo, o 3,3'-di-*iso*-propil-5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bifenol pode ser preparado pelo

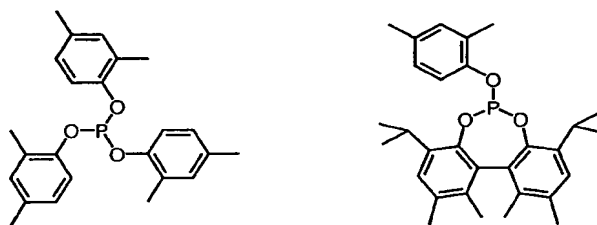
processo descrito no pedido de patente US 2003/0100802, que é incorporado no presente como referência, em que o 4-metiltimol pode sofrer acoplamento oxidativo no bifenol substituído na presença de um complexo de clorohidróxido de cobre- TMEDA (TMEDA é N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina) e ar.

5 O fosfocloreto de *o*-cresol, $(C_7H_7O)_2PCl$ pode ser preparado, por exemplo, pelo processo descrito no pedido de patente US 2004/0106815, que é incorporado no presente como referência. Para formar seletivamente este fosfocloreto, a trietilamina anidra e o *o*-cresol podem ser adicionados separadamente e simultaneamente de um modo controlado ao PCl_3 dissolvido
10 em um solvente apropriado sob as condições de temperatura controlada.

A reação deste fosfocloreto com o 3,3'-diisopropil-5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bifenol para formar o Ligante "A" desejado pode ser realizado, por exemplo, de acordo com o método descrito na patente US 6.069.267, que é incorporada no presente como referência. O fosforocloreto pode ser reagido
15 com o 3,3'-diisopropil-5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bifenol na presença de uma base orgânica para formar o Ligante "A", que pode ser isolado de acordo com as técnicas bem conhecidas no estado da técnica, também conforme descrito na patente US 6.069.267. As impurezas do fosfito monodentado no Ligante "A" preparado por este método possuiriam as seguintes estruturas.

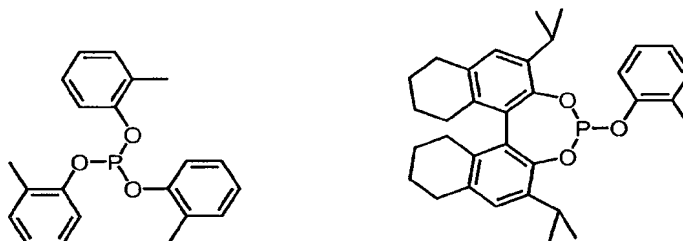


20 Do mesmo modo, o Ligante "B" pode ser preparado a partir do 3,3'-diisopropil-5,5',6,6'-tetrametil-2,2'-bifenol e o fosfocloreto do 2,4-xilenol, $(C_8H_9O)_2PCl$. As impurezas do fosfito monodentado no Ligante "B" preparado por este método possuiriam as seguintes estruturas.



Do mesmo modo, o Ligante “C” pode ser preparado a partir do 3,3'-diisopropil-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-2,2'-binaftol, preparado pelo método descrito no pedido de patente US 2003/0100803, e o fosfocloreto de *o*-cresol (C_7H_7O)₂PCl. As impurezas do fosfito monodentado no Ligante “C” preparado

5 por este método possuiriam as seguintes estruturas.



A alimentação do HCN anidro, não inibida no reator foi fornecida como uma solução de pentenonitrila (PN) (40% de HCN em peso). A composição das pentenonitrilas utilizadas para fabricar as soluções de alimentação foi determinada pela composição de alimentação de pentenonitrila desejada para o reator. A quantidade de metilbutenonitrilas nas soluções de

10 alimentação de pentenonitrila era desprezível. A composição do precursor do catalisador de ligante Ni foi sintetizado pela reação de $Ni(COD)_2$ com um pequeno excesso do ligante de fosfito bidentado correspondente (cerca de 1,2 a 1,4 equivalentes molares/ Ni) em solvente de tolueno nas temperaturas

15 ambiente, conforme geralmente descrito na patente US 6.120.700. Após a remoção do solvente de tolueno e dos materiais voláteis sob vácuo, uma quantidade correspondente de promotor de ácido de Lewis anidro foi adicionada ao resíduo sólido da composição precursora do catalisador, e toda a mistura foi dissolvida em uma mistura correspondente de pentenonitrilas. A

20 solução de pentenonitrila resultante que compreende a composição precursora

do catalisador e o promotor foi, portanto, alimentada no reator conforme descrito abaixo.

No início, o recipiente de reação foi carregado com cerca de 9 mL da solução de pentenonitrila que compreende a composição precursora do catalisador e o promotor. A reação de hidrocianação contínua foi então iniciada ao ligar a alimentação de ambas a solução de pentenonitrila que compreende a composição precursora e o promotor e a solução de HCN. Amostras periódicas do produto do reator que flui para o receptor foram analisadas por análise de cromatografia a gás (GC) para determinar as composições do produto da nitrila utilizadas no cálculo das conversões do reator e dos rendimentos.

DEFINIÇÕES

- PN's = todos os isômeros de pentenonitrila de fórmula empírica C_5H_7N , incluindo todos os isômeros de metilbutenonitrila de fórmula empírica C_5H_7N ;

- 2PN = *cis*- e *trans*-2-pentenonitrilas;

- 3PN = *cis*- e *trans*-3-pentenonitrilas;

- 4PN = 4-pentenonitrila;

- DN's = todos os isômeros de dinitrila de fórmula empírica $C_6H_8N_2$, (inclui o ADN, MGN e o ESN);

- ADN = adiponitrila;

- MGN = 2-metilglutaronitrila;

- ESN = etilsuccinonitrila;

- g/h = grama/ hora;

- conversão = mols reagidos/ mols alimentados;

- rendimento = mols produzidos/ mols (3PN + 4PN) reagidos;

- % em mol de DN's = fração molar de DN's/ (PN's + DN's) no produto do reator;

- % em mol da alimentação de 2PN = fração molar de 2PN/ (PN's

+ DN's) na alimentação do reator;

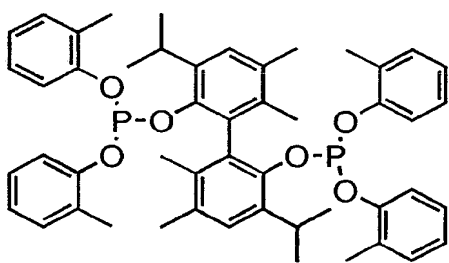
- % em mol do produto de 2PN = fração molar de 2PN/ (PN's + DN's) no produto do reator;

- % em mol do produto de 3PN = fração molar de 3PN/ (PN's + DN's) no produto do reator;

- linearidade = mols de ADN/ mols (ADN + MGN + ESN) produzidos.

EXEMPLO 1

O processo de hidrocianação inventivo contínuo foi demonstrado utilizando o Ligante "A", mostrado abaixo e FeCl_2 como o promotor do ácido de Lewis.



Ligante "A"

Velocidade da reação alvo = $1,6 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

Temperatura = 50°C .

% em mols da alimentação de 2PN = 12,8%.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,29
3,4PN (3PN + 4PN)	1,01
2PN	0,15
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0010

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
Ligante total ^b	0,029
Promotor FeCl ₂	0,0015

Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de Ligante “A” e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,13 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,75.

As análises de GC médias das amostras do produto do reator, tomadas de 92 a 100 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	86%
% em mol de DN's	73,6%
% em mol do produto 2PN	14,0%
% em mol do produto 3PN	11,8%
Rendimento de 2PN	1,5%
Linearidade	94,2%
Rendimento de ADN	92,8%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 1,2.

EXEMPLO 2

O processo de hidrocianação inventivo contínuo foi demonstrado utilizando o Ligante “A” e ZnCl₂ como o promotor do ácido de Lewis.

Velocidade da reação alvo = $1,6 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 20,6%.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,29
3,4PN (3PN + 4PN)	0,94
2PN	0,25
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0013
Ligante total ^b	0,027
Promotor de ZnCl ₂	0,0020

Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de Ligante "A" e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,21 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,70.

As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 49 a 53 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	90,7%
% em mol de DN's	71,9%
% em mol do produto 2PN	20,3%
% em mol do produto 3PN	7,2%
Rendimento de 2PN	0,0%
Linearidade	95,0%
Rendimento de ADN	95,0%

10 A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 2,8.

EXEMPLO COMPARATIVO A

O seguinte é um Exemplo Comparativo de uma reação de hidrocianação contínua utilizando o Ligante "A" e o ZnCl₂ como o promotor sem a adição do 2PN na alimentação do reator.

15 Velocidade da reação alvo = $2,3 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 0,1%^c.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,38
3,4PN (3PN + 4PN)	1,63
2PN	0,0016
Catalisador Ni, calculado com Ni metálico	0,0018
Ligante total ^b	0,045
Promotor de ZnCl ₂	0,0048

- 5 Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de ligante "A" e fosfitos monodentado correspondente conforme descrito descritos acima. ^cImpureza de 2PN no material de alimentação de 3PN.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,001 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de
10 cerca de 0,70.

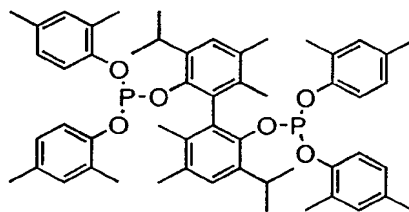
As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 46 a 54 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	71,1%
% em mol de DN's	68,7%
% em mol do produto 2PN	2,1%
% em mol do produto 3PN	28,0%
Rendimento de 2PN	2,5%
Linearidade	94,9%
Rendimento de ADN	92,5%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 0,08.

EXEMPLO 3

O processo de hidrocianação contínuo inventivo foi demonstrado utilizando o Ligante “B”, mostrado abaixo, e o FeCl_2 como o promotor do ácido de Lewis.



Ligante “B”

Velocidade da reação alvo = $1,6 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

10 Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 15,4%.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,29
3,4PN (3PN + 4PN)	0,95
2PN	0,175
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0013
Ligante total ^b	0,029
Promotor de FeCl_2	0,0019

15 Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de ligante “B” e fosfitos monodentado correspondentes conforme descritos acima.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,15 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de

cerca de 0,80.

As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 69 a 78 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	92,3%
% em mol de DN's	77,4%
% em mol do produto 2PN	15,6%
% em mol do produto 3PN	6,4%
Rendimento de 2PN	0,3%
Linearidade	94,7%
Rendimento de ADN	94,4%

- 5 A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 2,4.

EXEMPLO 4

O processo de hidrocianação contínuo inventivo foi demonstrado utilizando o Ligante "B" e o ZnCl_2 como o promotor do ácido de Lewis.

- 10 Velocidade da reação alvo = $1,6 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 14,9%.

- 15 As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,29
3,4PN (3PN + 4PN)	0,96
2PN	0,17
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0013
Ligante total ^b	0,029
Promotor de ZnCl_2	0,0020

Notas: ^aHCN excluindo solvente PN. ^bMistura de ligante "B" e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,15 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,77.

As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 66 a 73 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	90,7%
% em mol de DN's	76,2%
% em mol do produto 2PN	15,5%
% em mol do produto 3PN	7,7%
Rendimento de 2PN	0,7%
Linearidade	95,4%
Rendimento de ADN	94,7%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 2,0.

EXEMPLO COMPARATIVO B

O seguinte é um Exemplo Comparativo de uma reação de hidrocianação contínua utilizando o Ligante "B" e o ZnCl_2 como o promotor sem a adição do 2PN na alimentação do reator.

Velocidade da reação alvo = $2,3 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 0,3%^c.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação

eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,38
3,4PN (3PN + 4PN)	1,63
2PN	0,0049
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0018
Ligante total ^b	0,049
Promotor de ZnCl ₂	0,0048

Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de ligante "B" e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima. ^cImpureza de 2PN no material de alimentação de 3PN.

5 A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,003 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,70.

10 As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 45 a 48 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

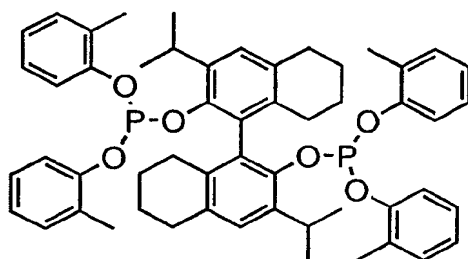
Conversão 3,4PN	73,9%
% em mol de DN's	71,5%
% em mol do produto 2PN	2,1%
% em mol do produto 3PN	25,2%
Rendimento de 2PN	2,5%
Linearidade	95,4%
Rendimento de ADN	93,0%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 0,08.

EXEMPLO 5

15 O processo de hidrocianação contínuo inventivo foi demonstrado utilizando o Ligante "C", mostrado abaixo, e o ZnCl₂ como o promotor do ácido

de Lewis.



Ligante "C"

Velocidade da reação alvo = $1,6 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

5 Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 20,4%.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,29
3,4PN (3PN + 4PN)	0,94
2PN	0,24
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0013
Ligante total ^b	0,029
Promotor de ZnCl ₂	0,0020

10 Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de ligante "C" e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima.

A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,20 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,73.

15 As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 71 a 79 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os

seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	90,0%
% em mol de DN's	70,4%
% em mol do produto 2PN	21,1%
% em mol do produto 3PN	7,9%
Rendimento de 2PN	1,0%
Linearidade	95,0%
Rendimento de ADN	94,1%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 2,7.

EXEMPLO COMPARATIVO C

- 5 O seguinte é um Exemplo Comparativo de uma reação de hidrocianação contínua utilizando o Ligante "C" e o ZnCl_2 como o promotor sem a adição do 2PN na alimentação do reator.

Velocidade da reação alvo = $2,3 \times 10^{-4}$ mols de HCN/ litro – segundo.

- 10 Temperatura = 50° C.

% em mols da alimentação de 2PN = 0,4%^c.

As velocidades de alimentação alvo dos componentes da reação eram conforme segue.

Reagente	Taxa de alimentação, g/ hora
HCN ^a	0,40
3,4PN (3PN + 4PN)	1,70
2PN	0,0068
Catalisador Ni, calculado como Ni metálico	0,0019
Ligante total ^b	0,051
Promotor de ZnCl_2	0,0050

Notas: ^aHCN excluindo o solvente PN. ^bMistura de ligante "C" e fosfitos monodentado correspondente conforme descritos acima. ^cImpureza de 2PN no material de alimentação de 3PN.

5 A proporção molar de alimentação total de 2PN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,004 e a proporção molar de alimentação total do HCN em relação a todas as nitrilas insaturadas era de cerca de 0,70.

10 As análises de GC média das amostras do produto do reator, tomadas de 48 a 53 horas a partir do princípio do fluxo contínuo, indicaram os seguintes resultados do estado de equilíbrio.

Conversão 3,4PN	72,6%
% em mol de DN's	70,3%
% em mol do produto 2PN	2,1%
% em mol do produto 3PN	26,6%
Rendimento de 2PN	2,4%
Linearidade	94,9%
Rendimento de ADN	92,6%

A proporção da concentração de 2PN com relação à concentração de 3PN na mistura da reação era de cerca de 0,08.

15 Embora as realizações particulares da presente invenção tenham sido descritas na descrição anterior, será entendido pelo técnico no assunto que a presente invenção é capaz de numerosas modificações, substituições e rearranjos sem se desviar do espírito ou dos atributos essenciais da presente invenção. Deve ser feita referência às reivindicações anexas, ao invés do relatório descritivo anterior, como indicativo do escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO, para produzir a adiponitrila e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbonos, em que o processo compreende:

(a) formar uma mistura da reação na presença de pelo menos um ácido de Lewis, dita mistura de reação compreende as nitrilas etilenicamente insaturadas possuindo cinco átomos de carbono, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador, ao alimentar continuamente as nitrilas etilenicamente insaturadas, o cianeto de hidrogênio e a composição precursoras do catalisador;

(b) controlar X e Z, em que:

- X é a proporção molar de alimentação total das 2-pentenonitrilas em relação a todas as nitrilas insaturadas; e

- Z é a proporção molar de alimentação total do cianeto de hidrogênio em relação a todas as nitrilas insaturadas;

ao selecionar:

- um valor para X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5; e

- um valor para Z no intervalo de cerca de 0,5 a cerca de 0,99;

tal que o valor do quociente Q, em que:

$$Q = \frac{X}{[(3PN \text{ mols} + 4PN \text{ na alimentação}) / (\text{mols de todas as nitrilas insaturadas na}$$

$$\text{alimentação})] - Z}$$

está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a 3-pentenonitrila e 4PN é a 4-pentenonitrila; e

(c) retirar uma mistura do produto da reação que compreende a adiponitrila; em que a proporção da concentração da 2-pentenonitrila para a concentração da 3-pentenonitrila na mistura da reação está no intervalo de cerca de 0,2/1 a cerca de 10/1;

em que a composição precursora do catalisador compreende um níquel zerovalente e pelo menos um ligante contendo fósforo multidentado,

em que o ligante contendo fósforo multidentado é selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo fósforo misturado ou uma combinação de tais membros; e

em que o ligante contendo fósforo multidentado fornece resultados aceitáveis de acordo com pelo menos um protocolo do Método de Teste da 2-Pentenonitrila (2PN).

10 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o valor selecionado para X está no intervalo de cerca de 0,01 a cerca de 0,25, e o valor selecionado para Z está no intervalo de cerca de 0,70 a cerca de 0,99; e em que o valor de Q está no intervalo de cerca de 1 a cerca de 5; e

15 em que a proporção da concentração de 2-pentenonitrila para a concentração de 3-pentenonitrila na mistura da reação está no intervalo de cerca de 1/1 a cerca de 5/1.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o ligante contendo fósforo multidentado é um fosfito.

20 4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfonita.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfinita.

25 6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfina.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o ligante contendo fósforo multidentado é um ligante contendo fósforo misturado que compreende pelo menos uma combinação selecionada a partir do grupo

que consiste em um fosfito – fosfonita, um fosfito – fosfinita, um fosfito – fosfina, uma fosfonita – fosfinita, uma fosfonita – fosfina e uma fosfinita – fosfina, ou uma combinação de tais membros.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a
5 proporção molar de alimentação total da 2-pentenonitrila em relação a todas as nitrilas insaturadas é controlada pela adição da 2-pentenonitrila produzida em um processo independente ou pelo reciclo direto da 2-pentenonitrila a partir das misturas do produto da reação dentro do processo.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
10 promotor do ácido de Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em cloreto de zinco, cloreto de ferro (II), cloreto de manganês (II) e suas misturas.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura da mistura da reação é mantida de cerca de 20° C a cerca de 90° C.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a
15 temperatura da mistura da reação é mantida de cerca de 35° C a cerca de 70° C.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que as 2-pentenonitrilas se originam a partir do processo de hidrocianação da pentenonitrila.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que as
20 3-pentenonitrilas se originam a partir do processo de hidrocianação do 1,3-butadieno.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição precursora do catalisador ainda compreende pelo menos um
25 ligante contendo fósforo monodentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina ou uma combinação de tais membros.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o

ligante contendo fósforo monodentado é um fosfito bidentado.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfonita bidentada.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
5 ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfinita bidentada.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o ligante contendo fósforo multidentado é uma fosfina bidentada.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
10 ligante contendo fósforo multidentado é um ligante contendo fósforo misturado bidentado selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito – fosfonita, um fosfito – fosfinita, um fosfito – fosfina, uma fosfonita – fosfinita, uma fosfonita – fosfina e uma fosfinita – fosfina, ou uma combinação de tais membros.

RESUMO**"PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO"**

A presente invenção apresenta à um processo de hidrocianação para a produção de adiponitrila e outras dinitrilas possuindo seis átomos de carbono, o processo compreende: (a) formar a mistura de reação na presença de pelo menos um ácido de Lewis, dita mistura de reação compreende os nitritos etilenicamente insaturados, possuindo cinco átomos de carbono, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador, ao fornecer continuamente nitritos etilenicamente insaturados, cianeto de hidrogênio e uma composição precursora do catalisador; (b) controlar X e Z, em que X é a proporção molar de alimentação total da 2-pentenonitrilas em relação a todos os nitritos insaturados e Z é a proporção molar de alimentação total do cianeto de hidrogênio em relação a todos os nitritos insaturados, pela seleção de um valor X no intervalo de cerca de 0,001 a cerca de 0,5, e um valor para Z no intervalo de cerca de 0,5/1 a cerca de 0,99/1, tal que o valor do quociente Q, Fórmula (I), em que Q está no intervalo de cerca de 0,2 a cerca de 10, em que 3PN é a 3-pentenonitrila e 4PN é a 4-pentenonitrila; e (c) retirar uma mistura do produto da reação que compreende a adiponitrila; em que a proporção da concentração de 2-pentenonitrilas em relação à concentração de 3-pentenonitrilas na mistura da reação é de cerca de 0,2/1 a cerca de 10/1; em que a composição precursora do catalisador compreende um níquel zerovalente e pelo menos um ligante contendo fósforo multidentado; em que o ligante contendo fósforo multidentado é selecionado a partir do grupo que consiste em um fosfito, uma fosfonita, uma fosfinita, uma fosfina e um ligante contendo fósforo misturado ou uma combinação de tais membros; e em que o ligante contendo fósforo multidentado apresenta resultados aceitáveis, de acordo com pelo menos um protocolo do Método de Teste de Hidrocianação da 2-Pentenonitrila.