

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 794**

51 Int. Cl.:  
**C07C 255/04** (2006.01)  
**C07C 253/34** (2006.01)  
**C07C 253/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04742667 .1**  
96 Fecha de presentación: **07.05.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1633700**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Procedimiento de preparación de dinitrilos**

30 Prioridad:  
**12.05.2003 FR 0305672**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.07.2012**

73 Titular/es:  
**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L.  
ZWEIGNIEDERLASSUNG ST. GALLEN  
PESTALOZZISTRASSE 2  
9000 ST. GALLEN, CH**

72 Inventor/es:  
**ROSIER, Cécile;  
LECONTE, Philippe y  
BOURGEOIS, Damien**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 384 794 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de dinitrilos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de dinitrilos por hidrocianación de compuestos nitrilos insaturados en presencia de un catalizador a base de un elemento metálico en el estado de oxidación cero y ligandos organofosforados.

Esta se refiere más especialmente a un procedimiento de recuperación de un catalizador de hidrocianación de nitrilos insaturados en dinitrilos a partir del medio del hidrocianación.

10 La reacción de hidrocianación se utiliza industrialmente para la síntesis de compuestos que comprenden funciones nitrilo a partir de compuestos que comprenden insaturaciones. Así, el adiponitrilo que es un intermediario químico importante especialmente en la fabricación de la hexametilendiamida, monómero para determinados polímeros como la poliamida, se fabrica por hidrocianación en dos etapas a partir de butadieno o de una fracción de hidrocarburos denominada fracción C4 que comprende butadieno. En este procedimiento de fabricación, las dos reacciones se llevan a cabo con sistemas catalíticos esencialmente compuestos por las mismas especies, es decir, un complejo organometálico de coordinación y al menos un ligando organofosforado de tipo organofosfito monodentado, como el tritolilfosfito.

Numerosas patentes describen este procedimiento de fabricación del adiponitrilo, así como los procedimientos de fabricación de los catalizadores.

Sin embargo por razones económicas del procedimiento, es importante poder recuperar el sistema catalítico y reciclarlo en las etapas de hidrocianación.

20 Así, la patente US 4539302 describe un procedimiento de recuperación del catalizador a partir del medio de reacción obtenido en la segunda etapa del procedimiento de preparación del adiponitrilo, es decir, la hidrocianación de los nitrilos insaturados en dinitrilos.

25 Este procedimiento de recuperación por decantación permite limitar las pérdidas del elemento metálico y facilita el mantener el control de la relación ligando organofosforado/elemento metálico baja para la hidrocianación de nitrilos insaturados. Así, igualmente, se puede recuperar un sistema catalítico con una relación ligando/elemento metálico elevada que permite un reciclaje y una reutilización del sistema catalítico en las etapas de fabricación del catalizador y/o en las etapas de hidrocianación de butadieno o la isomerización de pentenonitrilos ramificados.

Se han propuesto numerosos ligandos organofosforados para la catálisis de estas reacciones de hidrocianación.

30 Así, los ligandos bidentados de tipo organofosfito, organofosfinito, organofosfonito y organofosfina se han descrito en varias patentes tales como, por ejemplo, las patentes WO9906355, WO9906356, WO9906357, WO9906358, WO9952632, WO9965506, WO9962855, US5693843, WO961182, WO9622968, US5981772, WO0136429, WO9964155, W00213964.

35 Por último, en la patente WO 03/11457 también se ha propuesto utilizar una mezcla de ligandos mono y bidentados para la catálisis de reacciones de hidrocianación. La utilización de una mezcla de este tipo permite facilitar la síntesis del catalizador y la formación del complejo organometálico, concretamente en relación con los procedimientos de síntesis de los complejos organometálicos con ligandos bidentados.

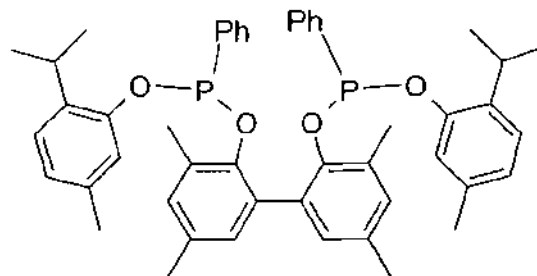
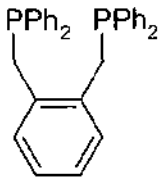
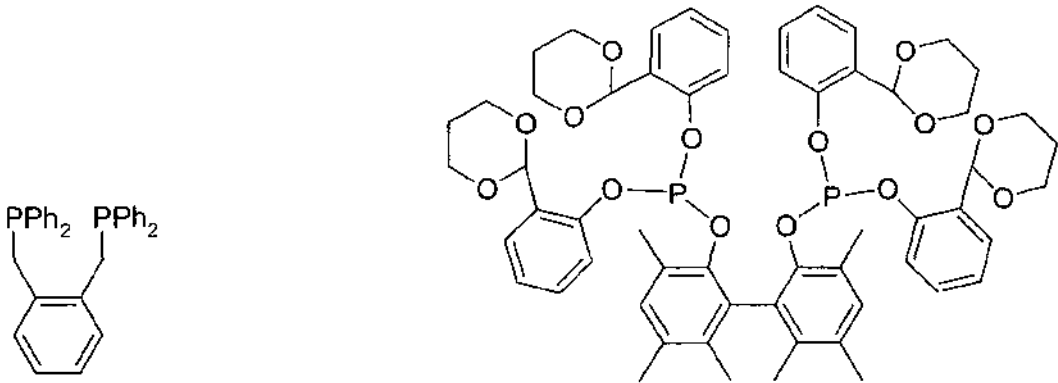
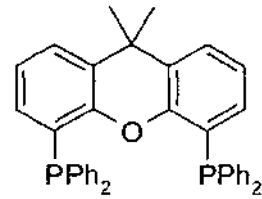
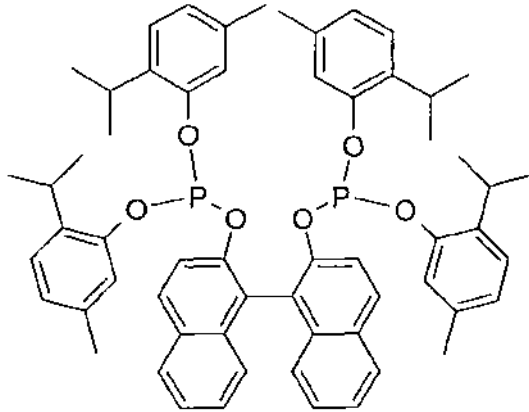
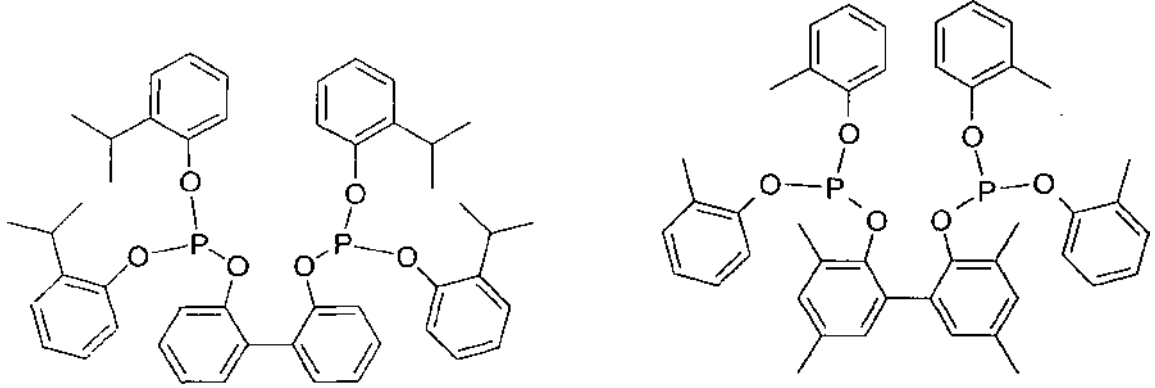
En el caso de mezclas de ligandos, es igualmente importante poder recuperar el catalizador sin perder ligandos ni el elemento metálico.

40 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer en un procedimiento de preparación de nitrilos, un procedimiento de recuperación de un catalizador formado por una mezcla de ligandos mono y bidentados y poder reutilizar el catalizador así recuperado en las etapas de hidrocianación y/o isomerización.

45 A dicho efecto, la invención propone un procedimiento de preparación de compuestos dinitrilos mediante hidrocianación de compuestos mononitrilos insaturados en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo organometálico formado por un elemento metálico y una mezcla de ligandos organofosforados que comprende al menos un compuesto organofosfito monodentado y al menos un compuesto organofosforado bidentado elegido entre el grupo que comprende organofosfitos, organofosfinitos, organofosfonitos, organofosfinas y eventualmente un promotor, comprendiendo dicho procedimiento una recuperación del sistema catalítico, caracterizado por que consiste en controlar la concentración de nitrilos insaturados en el medio de reacción procedente de la reacción de hidrocianación para obtener una concentración ponderal de nitrilos insaturados inferior al 20% en dicho medio, añadir dicho medio a una etapa de decantación en dos fases superior e inferior, separar las dos fases, reciclándose la fase inferior al menos parcialmente en dicha etapa de hidrocianación, sometiendo la fase superior a una extracción líquido/líquido para separar el complejo organometálico y los compuestos organofosforados presentes en dicha fase superior de los dinitrilos.

Como ligando monodentado organofosfito adecuado para la invención se puede citar, a título de ejemplo, el trifenilfosfito, el tritolilfosfito (TTP) y el tricimenilfosfito.

Como ligandos bidentados adecuados para la invención se pueden citar los compuestos de estructuras siguientes en las cuales Ph significa fenilo:



Según una característica preferida de la invención, el catalizador presente en el medio de reacción comprende generalmente varios moles del ligando bidentado expresado como número de átomos de fósforo respecto a un átomo de elemento metálico comprendido entre 1 y 4, mientras que el del ligando monodentado expresado en número de átomos de fósforo está comprendido entre 4 y 7.

- 5 En el presente texto, la expresión ligando/níquel se refiere siempre a la relación entre la totalidad de las moléculas de ligandos mono y/o bidentados respecto al número de átomos de níquel, salvo que se indique explícitamente otra cosa.

Los elementos metálicos que presentan un efecto catalítico en una reacción de hidrocianación son, por ejemplo, níquel, cobalto, hierro, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio y cerio. El níquel es el elemento catalítico preferido. Para mayor claridad, en lo sucesivo, el elemento metálico se designará por el término níquel sin que esta sea una designación limitativa.

Por otro lado, en la reacción de hidrocianación de nitrilos insaturados, generalmente se utiliza un promotor o cocatalizador. Los promotores preferidos son ácidos de Lewis.

15 A modo de ejemplo, se pueden utilizar concretamente los ácidos de Lewis citados en la obra editada por G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tomo I, páginas 191 a 197 (1963).

Los ácidos de Lewis que se pueden utilizar como cocatalizadores en el presente procedimiento se seleccionan ventajosamente entre los compuestos de los elementos de los grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb y VIII de la Clasificación periódica de los elementos. Estos compuestos son más frecuentemente sales, concretamente halogenuros, como cloruros o bromuros, sulfatos, sulfonatos, halógenoalquilsulfonatos, perhalógenoalquilsulfonatos, 20 concretamente, fluoroalquilsulfonatos o perfluoroalquilsulfonatos, halógenoacetatos, perhalógenoacetatos, carboxilatos y fosfatos.

A modo de ejemplos no limitativos de tales ácidos de Lewis, se puede citar el cloruro de zinc, el bromuro de zinc, el yoduro de zinc, el cloruro de manganeso, el bromuro de manganeso, el cloruro de cadmio, el bromuro de cadmio, el cloruro estannoso, el bromuro estannoso, el sulfato estannoso, el tartrato estannoso, el cloruro de indio, el 25 trifluorometilsulfonato de indio, el trifluoroacetato de indio, los cloruros o bromuros de los elementos tierras raras como el lantano, el cerio, el praseodimio, el neodimio, el samario, el europio, el gadolinio, el terbio, el disprosio, el hafnio, el erbio, el tulio, el yterbio y el lutecio, el cloruro de cobalto, el cloruro férreo y el cloruro de itrio.

Igualmente se puede utilizar como ácido de Lewis compuestos como el trifenilborano y el tetraisopropilato de titanio.

Por supuesto se pueden utilizar mezclas de diversos ácidos de Lewis.

30 Entre los ácidos de Lewis se prefiere muy especialmente el cloruro de zinc, el bromuro de zinc, el cloruro estannoso, el bromuro estannoso, el trifenilborano, el trifluorometilsulfonato de indio, el trifluoroacetato de indio y las mezclas cloruro de zinc/cloruro estannoso.

El cocatalizador ácido de Lewis utilizado representa generalmente de 0005 a 50 moles por mol de níquel.

35 Según una característica preferida de la invención, el medio introducido en la etapa de decantación se enfría hasta una temperatura comprendida entre 25 °C y 75 °C, ventajosamente entre 30 °C y 55 °C.

Para obtener una decantación y separación en dos fases del medio de reacción, es ventajoso que la concentración ponderal de níquel en el medio de reacción añadido a la etapa de decantación esté comprendido entre 0,2 y 2%.

40 Para obtener esta concentración de níquel, puede ser preciso añadir una determinada cantidad de sistema catalítico en el medio de reacción que sale de la etapa de hidrocianación. En efecto, la concentración de níquel utilizada en el medio de reacción cuando está asociado a un ligando bidentado puede ser muy pequeña, por ejemplo, del orden de 100 a 2000 mg de níquel/kg de medio de reacción.

Según un modo de realización preferido de la invención, la concentración de níquel en el medio obtenido de la etapa de hidrocianación se ajusta a un valor adecuado y deseado mediante la introducción de al menos una parte de la fase inferior obtenida en la etapa de decantación.

45 Según otra característica preferida de la invención, la concentración de nitrilos insaturados en el medio añadido a la etapa de decantación es inferior o igual a 20% en peso, ventajosamente está comprendida entre 4 y 20% en peso.

El control o la obtención de esta concentración puede realizarse según diferentes maneras:

- Una primera posibilidad es controlar y definir la tasa de transformación de nitrilos insaturados en la etapa de hidrocianación para obtener en el medio de reacción al final de la reacción o cuando sale de dicho reactor, 50 una concentración de nitrilos insaturados inferior o igual al 20% en peso.
- Según otro modo de realización de la invención, el medio de reacción que sale de la etapa de

hidrocianación se añade a una etapa de destilación a presión reducida o súbita de los nitrilos insaturados no transformados. Esta etapa permite controlar la concentración de nitrilos insaturados en el medio añadido a la etapa de decantación.

5 Para evitar pérdidas de níquel por precipitación en el residuo de destilación, es ventajoso que la temperatura del residuo de esta etapa de destilación sea inferior a 140°C. Por temperatura del residuo de destilación se entiende la temperatura del medio que se encuentra en el destilador e igualmente la temperatura de las paredes de dicho destilador.

10 En este modo de realización que comprende la etapa de destilación de una parte de los nitrilos insaturados, el ajuste o control de la concentración de níquel del residuo de destilación añadido a la etapa de decantación puede realizarse por reciclaje de una parte de la fase inferior de la decantación. Este reciclaje se realiza ventajosamente antes de la alimentación del medio en la etapa de destilación.

15 Según el procedimiento de la invención, la fase inferior obtenida en el decantador o fase pesada contiene la mayor parte del níquel y del ligando bidentado, así como una parte del ligando monodentado. Sin embargo, como los coeficientes de reparto del elemento metálico y de los ligandos organofosforados entre las dos fases son diferentes, la relación molar entre los ligandos/átomos del elemento metálico será pequeña en la fase inferior y elevada en la fase superior. Además, el procedimiento de la invención permite utilizar la mayor parte del ligando bidentado preferiblemente en la etapa de hidrocianación de los nitrilos insaturados para obtener así una selectividad elevada de dinitrilos lineales. Según otra característica del procedimiento de la invención, la fase superior recuperada en la etapa de decantación contiene una relación molar de ligandos/níquel expresada en número de átomos de fósforo ventajosamente superior a 8.

20 Según la invención, la recuperación total del catalizador y de los ligandos se lleva a cabo mediante una extracción líquido/líquido de estos mediante un disolvente de extracción no miscible con los dinitrilos.

25 Como disolvente de extracción adecuado, se puede citar a título de ejemplo, los hidrocarburos alifáticos saturados lineales o cíclicos como el hexano, el heptano, el octano, el ciclohexano, el ciclohexano, el cicloheptano y más generalmente las cicloparafinas o análogos. El ciclohexano es el disolvente de extracción preferido.

30 Tras la extracción, la solución ciclohexánica del complejo organometálico y de los ligandos se añade a una etapa de evaporación o de destilación del disolvente de extracción. Para limitar la pérdida de níquel por precipitación, es importante que la relación molar ligando/níquel expresada en número de átomos de fósforo respecto al número de átomos de níquel sea elevada y especialmente superior a 8. Esta relación elevada se obtiene en el procedimiento de la invención en la etapa de decantación gracias a los coeficientes de partición de las diferentes especies químicas entre las dos fases superior e inferior.

35 Además, para limitar las pérdidas de níquel, la temperatura del residuo de la etapa de destilación o evaporación bajo presión atmosférica o bajo una presión superior a la presión atmosférica es ventajosamente inferior a 180°C. Por temperatura del residuo de destilación se entiende la temperatura del medio contenido en el destilador de dicha etapa, así como la temperatura de las paredes de dicho destilador.

El procedimiento de recuperación del catalizador de la invención permite, por lo tanto, una recuperación total del catalizador y de los ligandos organofosforados.

40 La invención se refiere generalmente a un procedimiento de transformación de mononitrilos insaturados en dinitrilos que constituye la segunda etapa de un procedimiento de fabricación de compuestos dinitrilos por doble hidrocianación de diolefinas, como el butadieno. Este procedimiento comprende una primera etapa de hidrocianación de la diolefina en nitrilos insaturados realizada con un catalizador que está constituido, ventajosamente, por los mismos compuestos que los del sistema catalítico utilizado en la segunda etapa eventualmente con relaciones entre los compuestos diferentes. A esta primera etapa está generalmente asociada una reacción de isomerización de mononitrilos ramificados formados para transformarlos en mononitrilos insaturados lineales que se introducirán en segunda etapa. Esta isomerización se realiza con un sistema catalítico equivalente al de la primera etapa y en ausencia de cianuro de hidrógeno.

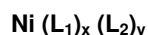
45 En un procedimiento de este tipo que comprende dos etapas, el catalizador y los ligandos recuperados tras la evaporación del disolvente de extracción se reciclan ventajosamente en una etapa de hidrocianación de las diolefinas (o de una fracción de hidrocarburos C4) o en una etapa de preparación del catalizador y/o durante la isomerización de los nitrilos insaturados ramificados o incluso añadidos al catalizador recuperado a partir de la fase inferior de decantación antes de la introducción en la etapa de hidrocianación de los compuestos nitrilos insaturados.

50 En un modo de realización de la invención, al menos una parte del catalizador recuperado tras la evaporación del disolvente de extracción se introduce en la etapa de isomerización de los nitrilos ramificados y después eventualmente en la etapa de hidrocianación de los dienos. El catalizador recuperado después de esta última etapa se puede reciclar directamente en la etapa de extracción líquido/líquido o en la etapa de decantación.

55

En este modo de realización, el catalizador utilizado en las etapas de isomerización y de hidrocianación de dienos comprende una proporción pequeña de ligando bidentado que permite así disminuir las pérdidas de este ligando debidas, por ejemplo, a una reacción de hidrólisis o con compuestos contenidos en los dienos tales como el terc-butil catecol (TBC) presentes en el butadieno.

- 5 La presente invención se aplica de manera preferencial a la hidrocianación de nitrilos insaturados, lineales o ramificados, que comprenden de 3 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente 3-pentenitrilo y/o 4-pentenitrilo para la producción de adiponitrilo con utilización de un catalizador del tipo representado por la fórmula siguiente:



- 10 En la que  $L_1$  representa un ligando monodentado y  $L_2$  un ligando bidentado.  $x$  e  $y$  representan números decimales que van de 0 a 4, siendo la suma  $x + 2y$  igual a 3 ó 4. El catalizador puede estar constituido por una mezcla de complejos que responden a la fórmula general anterior. El sistema catalítico o el medio de reacción puede comprender igualmente una cantidad de ligando organofosforados mono y/o bidentados en forma libre, es decir, no asociados al níquel.
- 15 Los sistemas catalíticos de la invención pueden obtenerse por formación en una primera etapa de un complejo organometálico entre el níquel y el ligando monodentado. Procedimientos de formación de tales complejos se describen, por ejemplo, en las patentes US 3.903.120 y US 4.416.825.

En una segunda etapa, el ligando bidentado se añade al medio que contiene dicho complejo organometálico.

La primera y segunda etapas de hidrocianación se realizan ventajosamente en serie.

- 20 En este caso, es ventajoso que al menos una parte del catalizador recuperado, concretamente el recuperado en la extracción líquido/líquido, y más particularmente el catalizador recuperado en la fase superior de la etapa de decantación, se recicla y utiliza como catalizador en la primera etapa de hidrocianación del butadieno y/o en la etapa de isomerización de nitrilos insaturados ramificados en nitrilos insaturados lineales. Se prefiere la utilización de un sistema catalítico idéntico o similar para la hidrocianación del butadieno y de los pentenenitrilos.
- 25 Sin embargo, es igualmente posible utilizar el sistema catalítico descrito anteriormente únicamente en la etapa de hidrocianación de nitrilos insaturados, el sistema catalítico utilizado en la primera etapa de hidrocianación del butadieno y siendo la etapa de isomerización diferente por la naturaleza de los compuestos.

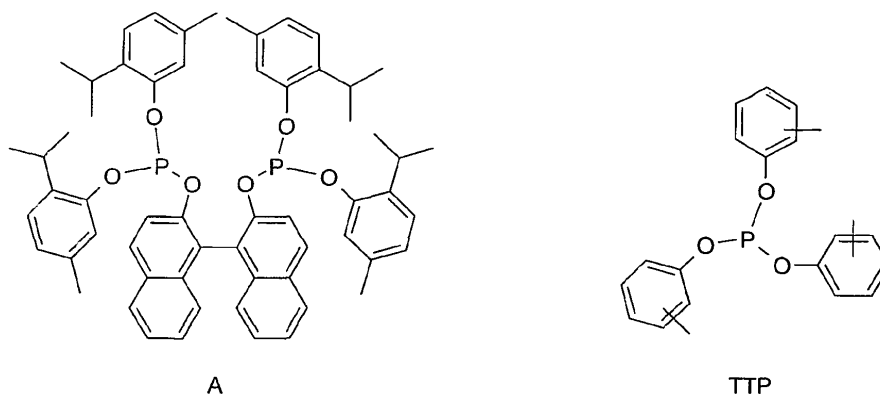
Otros detalles y ventajas de la invención se harán más evidentes a la vista de los ejemplos incluidos a continuación únicamente a título ilustrativo.

30 Abreviaturas:

- PN: pentenenitrilos  
 DN : dinitrilos (mezclas de dinitrilos AdN, MGN, ESN que contienen mayoritariamente AdN)  
 AdN : adiponitrilo  
 MGN : metil glutaronitrilo  
 35 ESN : etilsuccinonitrilo

**Ejemplo 1:**

Se ha realizado una hidrocianación de pentenenitrilos utilizando un sistema catalítico que contiene un complejo organometálico obtenido a partir de níquel en el estado de oxidación cero, un promotor  $\text{ZnCl}_2$  y compuestos organofosforados de las fórmulas siguientes:



Tras la destilación súbita de los PN, el medio de reacción obtenido tiene la composición siguiente (% expresado en peso, las relaciones son relaciones molares):

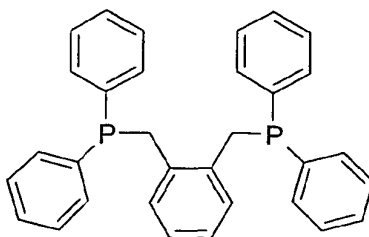
- 5
- Ni = 0,58%
  - TTP/Ni = 5
  - Ligando A/Ni = 1,2
  - P/Ni = 7,4
  - DN = 64,0%
  - PN = 6,4%
  - ZnCl<sub>2</sub> = 0,16%

- 10 La mezcla se enfría hasta 50°C: Se observa una separación en dos fases líquidas. La fase densa contiene aproximadamente 83% de Ni(0) y aproximadamente 73% del ligando **A**. La relación TTP/Ni es aproximadamente de 3 en la fase inferior y aproximadamente de 15 en la fase superior. La relación molar TTP/ligando **A** es cercana a 8 en la fase superior.

- 15 La fase superior que contiene el adiponitrilo, se somete a una extracción líquido/líquido con ciclohexano. La solución ciclohexánica obtenida se evapora. La recuperación del sistema catalítico como base de la evaporación es cuantitativa.

**Ejemplo 2:** Decantación del sistema mixto TTP/ligando **B**

El ejemplo 1 se repite pero reemplazando el ligando **A** por el ligando **B** de fórmula siguiente:



**B**

- 20 Tras la destilación súbita de los PN, el medio de reacción obtenido tiene la composición siguiente (% expresado en peso, las relaciones son relaciones molares):

- 25
- Ni = 0,70%
  - TTP/Ni = 4
  - Ligando B/Ni = 1
  - P/Ni = 6
  - DN = 67,7%
  - PN = 6,7%
  - ZnCl<sub>2</sub> = 0,17%

- 30 La mezcla se enfría hasta 50°C: Se observa la separación en dos fases líquidas. La fase densa contiene aproximadamente 70% de Ni(0) y aproximadamente 70% del ligando **B**. La relación TTP/Ni es inferior a 2 en la fase densa y aproximadamente igual a 9 en la fase ligera. La relación molar TTP/ligando **B** es cercana a 9 en la fase ligera.

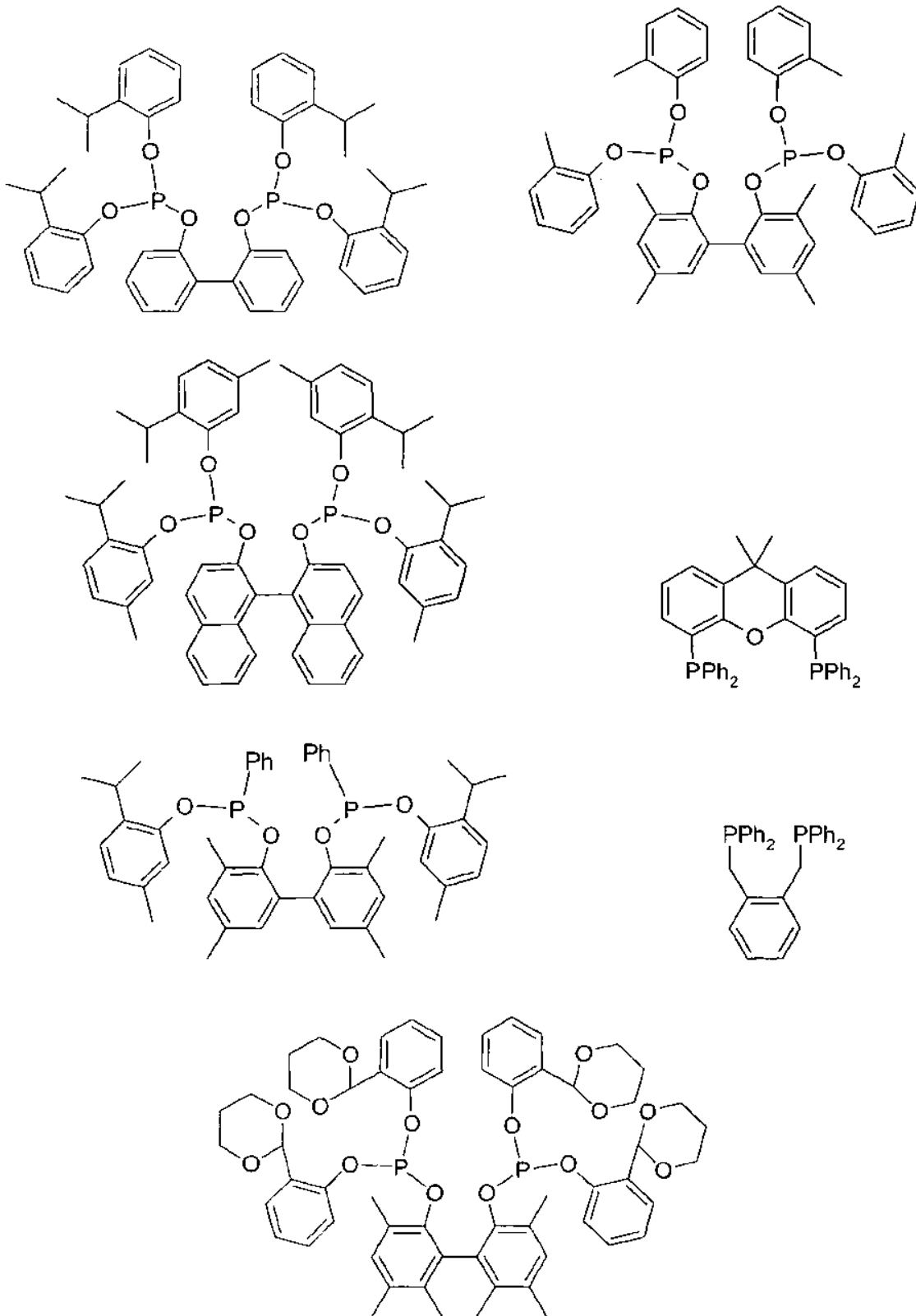
La fase superior se somete a una extracción líquido/líquido con ciclohexano. La solución ciclohexánica se evapora. La recuperación del sistema catalítico como base de la evaporación es cuantitativa.

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de compuestos dinitrilos mediante hidrocianación de compuestos mononitrilos insaturados en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo organometálico formado por un elemento metálico y una mezcla de ligandos organofosforados que comprende al menos un compuesto organofosfito monodentado y al menos un compuesto organofosforado bidentado elegido entre el grupo que comprende organofosfitos, organofosfinitos, organofosfonitos, organofosfinas y eventualmente un promotor, comprendiendo dicho procedimiento una recuperación del sistema catalítico, **caracterizado porque** consiste en controlar la concentración de nitrilos insaturados en el medio de reacción procedente de la reacción de hidrocianación para obtener una concentración ponderal de nitrilos insaturados inferior al 20% en dicho medio, añadir dicho medio a una etapa de decantación en dos fases superior e inferior, separar las dos fases, reciclándose la fase inferior al menos parcialmente en una etapa de hidrocianación, sometiendo la fase superior a una extracción líquido/líquido para separar el complejo organometálico y los compuestos organofosforados presentes en dicha fase.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el medio de reacción es enfriado hasta una temperatura comprendida entre 25 °C y 75 °C antes de introducirlo en la etapa de decantación.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la concentración ponderal de níquel en el medio añadido a la etapa de decantación está comprendida entre 0,2 y 2%
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la concentración ponderal de nitrilos insaturados en el medio añadido a la etapa de decantación está comprendida entre 4% y 20% en peso.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la concentración de nitrilos insaturados en el medio de reacción procedente de la etapa de hidrocianación es inferior al 20% en peso.
6. Procedimiento según una de la reivindicación 1 a 5, **caracterizado porque** el medio de reacción proveniente de la etapa de hidrocianación se añade a una etapa de destilación de los nitrilos insaturados, añadiéndose el residuo de destilación a la etapa de decantación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la fase inferior de la etapa de decantación es reciclada, al menos parcialmente, en el medio de reacción proveniente de la hidrocianación.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** una parte de dicha fase inferior es reciclada en el medio de reacción procedente de la hidrocianación antes de la etapa de destilación de los nitrilos insaturados.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el número de moles de ligando bidentado expresado como números de átomos de fósforo respecto a un átomo del elemento metálico está comprendido entre 1 y 4 en el medio de hidrocianación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el número de moles de ligando monodentado expresado como número de átomos de fósforo en relación a un átomo del elemento metálico en el medio de hidrocianación, está comprendido entre 4 y 7.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el disolvente utilizado para realizar la extracción líquido/líquido del catalizador y de los compuestos organofosforados contenidos en la fase superior es seleccionado entre el grupo que comprende hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, saturados o no.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador y los ligandos organofosforados extraídos en la etapa de extracción líquido/líquido se recuperan por evaporación del disolvente de extracción.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 et 12, **caracterizado porque** el disolvente de extracción es seleccionado entre el grupo que comprende hexano, heptano, octano, ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el número de moles de ligandos organofosforados expresado en número de átomos de fósforo en el medio añadido a la etapa de extracción líquido/líquido respecto a un átomo del elemento metálico es superior a 8.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el ligando monodentado es un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende trifenilfosfito, tritolilfosfito y tricimentilfosfito.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el ligando organofosforado bidentado es seleccionado entre el grupo que comprende organofosfitos, organofosfonitos, organofosfinitos y organofosfinas.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el ligando organofosforado bidentado es seleccionado entre el grupo que comprende los compuestos con las estructuras siguientes en las cuales Ph significa fenilo:





18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema catalítico comprende un promotor o cocatalizador constituido por un ácido de Lewis.

5 19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque** el promotor es seleccionado entre el grupo que comprende los compuestos de los elementos de los grupos Ib, IIb, IIIa, 111b, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb y VIII de la Clasificación periódica de los elementos, seleccionándose dichos compuestos entre el grupo que comprende halógenuros, sulfatos, sulfonatos, halógenoalquilsulfonatos, perhalógenoalquilsulfonatos, halógenoacetatos,

perhalógenoacetatos, carboxilatos y fosfatos, los aril boranos.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado porque** el promotor o ácido de Lewis es seleccionado entre el grupo que comprende cloruro de zinc, el bromuro de zinc, el yoduro de zinc, el cloruro de manganeso, el bromuro de manganeso, el cloruro de cadmio, el bromuro de cadmio, el cloruro estannoso, el bromuro estannoso, el sulfato estannoso, el tartrato estannoso, el cloruro de indio, el trifluorometilsulfonato de indio, el trifluoroacetato de indio, los cloruros o bromuros de los elementos de tierras raras como el lantano, el cerio, el praseodimio, el neodimio, el samario, el europio, el gadolinio, el terbio, el disprosio, el hafnio, el erbio, el tulio, el yterbio y el lutecio, el cloruro de cobalto, el cloruro ferroso y el cloruro de itrio, el trifenilborano, el tetraisopropilato de titanio y sus mezclas.
- 5
- 10 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 20, **caracterizado porque** la temperatura de la parte inferior de la columna en la etapa de destilación de los nitrilos insaturados es inferior a 140 °C
22. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el nitrilo insaturado es un compuesto alifático lineal o ramificado de 3 a 8 átomos de carbono.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado porque** el nitrilo insaturado es un pentenonitrilo.
- 15 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la solución del sistema catalítico recuperado después de la etapa de extracción líquido/líquido es sometido a una destilación del disolvente de extracción, siendo la temperatura del residuo de esta destilación inferior a 180 °C.
- 20 25. Procedimiento de fabricación de compuestos dinitrilos a partir de diolefinas que comprende una primera etapa de hidrocianación de la diolefina en mononitrilos insaturados, eventualmente una reacción de isomerización de mononitrilos insaturados ramificados formados en la primera etapa y una segunda etapa de hidrocianación de los mononitrilos insaturados en compuestos dinitrilos según una de las reivindicaciones 1 a 24.
26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado porque** el catalizador recuperado a partir de la fase superior de la etapa de decantación es reciclado al menos parcialmente en la reacción de isomerización y/o la primera etapa de hidrocianación.
- 25 27. Procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado porque** el catalizador recuperado a partir de la fase superior de la etapa de decantación es reciclado al menos parcialmente en la reacción de isomerización y después en la primera etapa de hidrocianación.
- 30 28. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado porque** el catalizador recuperado a partir del medio de hidrocianación de la primera etapa es alimentado a la etapa de decantación o a la etapa de extracción líquido/líquido.