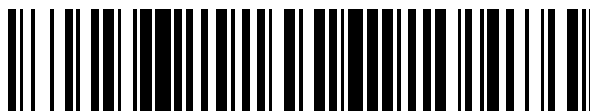


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 478**

51 Int. Cl.:

**C07C 253/10** (2006.01)

**C07C 255/04** (2006.01)

**C07C 255/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011** **E 11729809 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014** **EP 2574190**

54 Título: **Procedimiento para preparar nitrilos**

30 Prioridad:

**07.07.2010 US 362175 P**

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

**19.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 449 478 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 para preparar nitrilos

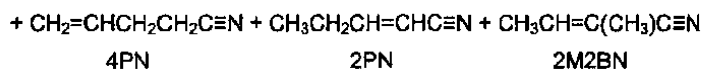
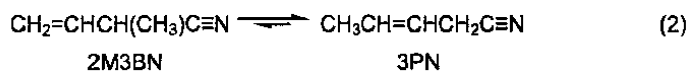
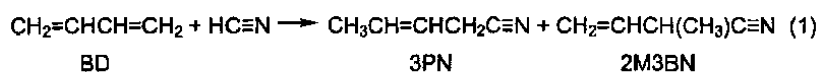
**Campo de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a un procedimiento para fabricar nitrilos. Más particularmente, la divulgación se refiere a un procedimiento en zona de múltiples reacciones para proporcionar mejor calidad y rendimiento de los nitrilos productos. En una primera zona de reacción, se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador para producir pentenonitrilos que comprenden 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. En una segunda zona de reacción, el 2-metil-3-butenonitrilo recuperado de la primera zona de reacción se isomeriza en 3-pentenonitrilo. En una tercera zona de reacción opcional, se hace reaccionar el 3-pentenonitrilo recuperado de la primera y la segunda zonas de reacción con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador y un ácido de Lewis para producir adiponitrilo. Una porción del primer catalizador se purifica y se recicla. Al primer catalizador purificado se añade níquel de valencia cero antes de reciclar.

**Antecedentes de la invención**

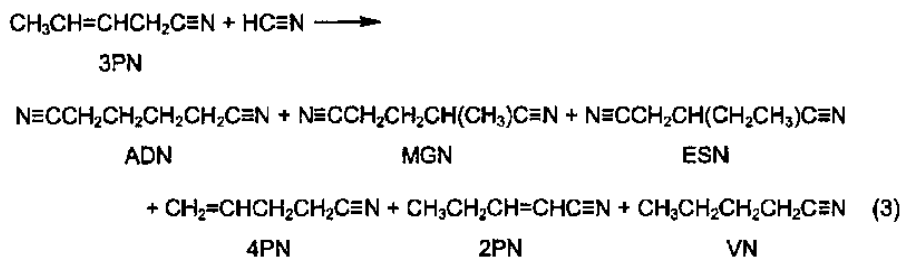
15 El adiponitrilo (ADN) es un intermedio comercialmente importante y versátil en la producción industrial de poliamidas de nailon útiles en la formación de películas, fibras y artículos moldeados. El ADN se puede producir mediante hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) en presencia de complejos con metales de transición que comprenden varios ligandos que contienen fósforo. Por ejemplo, los catalizadores que comprenden ligandos que contienen fósforo monodentado y níquel de valencia cero están bien documentados en la técnica anterior; véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 3.496.215; 3.631.191; 3.655.723 y 3.766.237; y Tolman, C. A., McKinney, R. J., Seidel, W. C., Druliner, J. D., y Stevens, W. R., Advances in Catalysis, 1985, Vol. 33, páginas 1-46. También se divulgan mejoras en la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados con catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y determinados ligandos de fosfito multidentado, véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 5.512.696; 5.821.378; 5.959.135; 5.981.772; 6.020.516; 6.127.567; y 6.812.352.

El 3-pentenonitrilo (3PN) se puede formar mediante una serie de reacciones como se ilustra a continuación.



25 De acuerdo con las abreviaturas usadas en el presente documento, BD es 1,3-butadieno, HC≡N es hidrógeno, cianuro y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo. Un procedimiento para incrementar el rendimiento químico de 3PN a partir de la hidrocianación de BD incluye la isomerización catalítica de 2M3BN en 3PN (ecuación 2 anterior) en presencia de complejos de NiL<sub>4</sub> como se divulga en la patente de EE.UU. N° 3.536.748. Los coproductos de la hidrocianación de BD y la isomerización de 2M3BN pueden incluir 4-pentenonitrilo (4PN), 2-pentenonitrilo (2PN), 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN) y 2-metilglutaronitrilo (MGN).

35 En presencia de complejos de metales de transición que comprenden varios ligandos que contienen fósforo se pueden formar dinitrilos tales como ADN, MGN y etilsuccinonitrilo (ESN) mediante la hidrocianación de 3PN y 2M3BN, como se ilustra en las ecuaciones 3 y 4 siguientes. La ecuación 4 también muestra que se puede formar 2M2BN cuando 2M3BN se isomeriza de forma indeseable en presencia de un promotor de ácido de Lewis que se puede llevar a cabo de una zona de reacción de hidrocianación de pentenonitrilo.





fluye a través de la segunda zona de reacción también se denomina en el presente documento segundo catalizador. Este segundo catalizador comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo.

La primera zona de reacción carece sustancialmente de promotor de ácido de Lewis. El flujo del catalizador reciclado se controla para evitar la introducción del promotor de ácido de Lewis, que fluye a través de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), hacia el interior de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

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

La formación de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es especialmente problemática en cuanto a que 2M3BN se convierte antes de que se pueda recuperar e isomerizar en 3PN. En un procedimiento en el que se recupera 3PN y se hace reaccionar con HCN para formar ADN, la producción de un mol de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) tiene como resultado la pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que, de otro modo, se convertiría en ADN. De acuerdo con lo anterior, la producción indeseada de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) tiene como resultado la reducción del rendimiento en ADN, basado en los moles de HCN y BD reaccionados.

Dado que el catalizador fluye a través la primera y la segunda zona de reacción, el contenido en níquel de valencia cero del catalizador se puede reducir y se pueden producir subproductos de la degradación del catalizador. Estos subproductos de la degradación del catalizador comprenden formas oxidadas de níquel, formas oxidadas de ligando y formas hidrolizadas de ligandos.

Al menos una porción del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con productos o al menos una porción del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con productos o al menos una porción del catalizador que fluye desde la primera y la segunda zonas de reacción junto con productos se concentra y recicla en la primera zona de reacción o en la segunda zona de reacción o en la primera y en la segunda zona de reacción. La concentración del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación. De un modo similar, la concentración del catalizador que fluye desde o a la segunda zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación.

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

El catalizador se concentra especialmente en los fondos de las columnas usadas para concentrar el catalizador. Los dinitrilos producidos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o reciclados en esta primera zona de reacción ( $Z_1$ ) también se concentran en los fondos de columna de las columnas usadas para concentrar el catalizador. Los catalizadores tienden a ser menos térmicamente estables en las soluciones con concentraciones altas de estos dinitrilos frente a las soluciones de catalizador con concentraciones altas de mononitrilos, tales como 3PN y 2M3BN. Cuando la producción o acumulación de dinitrilos es excesivamente alta, el complejo de níquel/ligando del catalizador puede carecer de estabilidad térmica y puede degradar el ligando libre en liberación y el níquel que no está formando complejos en los fondos de columnas, donde el complejo níquel/ligando queda expuesto a las temperaturas más altas. El níquel que no está formando complejos con el ligando se hace insoluble y puede depositarse sobre superficies a temperatura alta, tales como tubos de intercambio y paredes de columnas, que, a su vez, crea una serie de problemas, incluyendo la pérdida de catalizador activo y la pérdida de capacidad de funcionamiento, lo que, en última instancia, requiere cerrar la producción.

Para purificar o regenerar los catalizadores se usan al menos dos y, opcionalmente, tres etapas separadas de extracción líquido/líquido. Al menos una porción del catalizador concentrado desde la primera zona de reacción se purifica eliminando los subproductos de degradación del catalizador y los subproductos de reacción en una primera etapa de extracción líquido/líquido. Para tratar el producto procedente de la tercera zona de reacción se usa una etapa separada de extracción líquido/líquido. El catalizador purificado procedente de la primera etapa de extracción líquido/líquido se recicla en la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer catalizador y el segundo catalizador son iguales, una porción de este catalizador purificado se puede reciclar en la segunda zona de reacción. Opcionalmente se usan tres secciones separadas de extracción líquido/líquido para cada catalizador. Como se usa en el presente documento, las expresiones "sección de extracción" y "zona de extracción" hacen referencia al equipo

y a las etapas de procesamiento para medir, cargar, mezclar, sujetar, separar y reciclar componentes de un procedimiento de extracción líquido/líquido. De acuerdo con la opción de usar tres secciones o zonas de extracción separadas, una porción del primer catalizador se extrae en una primera zona de extracción líquido/líquido, una porción del segundo catalizador se extrae en una segunda zona de extracción líquido/líquido y al menos una porción del tercer catalizador, por ejemplo todo, se extrae en una tercera zona de extracción líquido/líquido. Estas tres zonas tienen equipo dedicado para la extracción y el equipo de las zonas diferentes no se comparte.

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

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

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

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

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

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

Se puede añadir níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de purificar el catalizador en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de reciclar el primer catalizador purificado. Para los fines de la presente divulgación se entenderá que un catalizador que fluya a través de una zona de reacción se recicla cuando pasa por la misma zona de reacción o por otra diferente. El catalizador purificado se puede tratar para incrementar su contenido en níquel, como enseña en la patente de EE.UU. N° 4.416.825 de Ostermaier. Asimismo, se puede añadir ligando de compensación según sea necesario, por ejemplo,

después de las etapas de purificación del catalizador.

En una realización, todo el níquel de valencia cero, que se añade para compensar el níquel de valencia cero perdido por la degradación del catalizador o la eliminación indeseada durante las etapas de procesamiento, se puede añadir al primer catalizador purificado después de que el catalizador ha atravesado la primera zona de extracción de líquido/líquido.

5

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

10 Cuando los ligandos de los catalizadores primero y segundo son los mismos y cuando el primer y el segundo catalizador fluyen ambos a través de la primera y la segunda zona de reacción, el primero y el segundo catalizador se pueden reciclar a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o a ambas, la primera y la segunda zona de reacción, pero no a la tercera zona de reacción. El tercer catalizador se puede reciclar a la tercera zona de reacción pero no a la primera zona de reacción. En algunas realizaciones, el tercer catalizador se puede  
15 reciclar a la segunda zona de reacción pero no a la primera zona de reacción.

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

El primer ligando que contiene fósforo del primer catalizador que fluye a través de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) puede ser, por ejemplo, un ligando monodentado que contiene fósforo. El segundo ligando que contiene fósforo del  
20 segundo catalizador que fluye a través de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) puede ser, por ejemplo, un ligando monodentado o bidentado que contiene fósforo. El tercer ligando que contiene fósforo del tercer catalizador que fluye a través de la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) para hacer reaccionar 3PN con HCN puede ser, por ejemplo, un ligando bidentado que contiene fósforo. El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. El segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene  
25 fósforo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de los primeros ligandos que contienen fósforo son los ligandos monodentados de la fórmula

20

25



en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y son grupos arilo, por ejemplo grupos fenilo y toliilo, en los que los grupos arilo o fenilo están sustituidos, cada uno opcionalmente, con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada  
30 grupo alquilo de 1-4 átomos de carbono. Ejemplos concretos del ligando que contiene fósforo primer ligando que contiene fósforo son tris(tolil)fosfito (TTP) y una forma modificada de TTP denominada en el presente documento "MTTP." En MTTP, al menos uno de los grupos toliilo en TTP está sustituido con un grupo fenilo. . TTP puede prepararse haciendo reaccionar PCl<sub>3</sub> con uno o más isómeros de cresol, que son fuentes de grupos toliilo en el  
35 producto final. MTTP se puede preparar haciendo reaccionar PCl<sub>3</sub> con una mezcla de fenol, que es una fuente de grupos fenilo en el producto final, y uno o más isómeros de cresol. Tanto TTP como MTTP comprenden normalmente una mezcla de compuestos.

30

35

El adiponitrilo se puede usar en la fabricación de precursores útiles en la síntesis de nailon-6,6. Por ejemplo, el adiponitrilo se puede convertir en hexametilendiamina, que se puede usar en la fabricación de nailon-6,6. De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de hexametilendiamina que comprende un procedimiento para fabricar adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de  
40 hidrogenación del adiponitrilo obtenido de este modo, dando hexametilendiamina. También se proporciona un procedimiento para la fabricación de nailon-6,6 que comprende un procedimiento para fabricar adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo obtenido de este modo, dando hexametilendiamina, seguido de la reacción de la hexametilendiamina con ácido adípico, dando nailon -6,6.

40

45

#### **Breve descripción de las figuras**

La **Figura 1** es una representación de un procedimiento integrado para fabricar 3-pentenitrilo, que comprende las etapas de hidrocianar 1,3-butadieno, isomerizar 2-metil-3-pentenitrilo e hidrocianar 3-pentenitrilo.

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

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

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

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

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

### Descripción detallada de la invención

5 Aunque la siguiente descripción detallada contiene muchas características específicas con objeto de ilustrar, un experto en la técnica apreciara que muchas variaciones y alteraciones de los detalles siguientes entran dentro del alcance de las realizaciones divulgadas en el presente documento.

De acuerdo con lo anterior, se exponen las siguientes realizaciones sin pretender generalizar y sin imponer limitaciones sobre ninguna invención reivindicada. Antes de describir la presente divulgación con mayor detalle, debe entenderse que esta divulgación no está limitada a ninguna realización concreta descrita, ya que pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento tiene la finalidad de describir realizaciones concretas únicamente y no se pretende que sea imitativa, ya que el alcance de la presente divulgación solo estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

Algunas abreviaturas y definiciones usadas en el presente documento incluyen las siguientes:

15 **ADN** = adiponitrilo; **BD** = 1,3-butadieno; **c2PN** = cis-2-pentenonitrilo; **c3PN** = cis-3-pentenonitrilo; **C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N** = compuestos de mononitrilo cíclicos monoolefínicos y acíclicos diolefínicos de la fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$ ; **C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>** = compuestos de dinitrilo acíclicos monoolefínicos y cíclicos alifáticos de la fórmula química  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ ; **dinitrilo** o **dinitrilos** = ADN, MGN y ESN a menos que se limiten específicamente; **ESN** = etilsuccinonitrilo; **HC≡N** or **HCN** = cianuro de hidrógeno (es decir, ácido hidrocianico); **2M2BN** = 2-metil-2-butenonitrilo incluyendo los isómeros (E)-2M2BN y (Z)-2M2BN a menos que se limiten específicamente; **2M3BN** = 2-metil-3-butenonitrilo; **(E)-2M2BN** = (E)-2-metil-2-butenonitrilo; **(Z)-2M2BN** = (Z)-2-metil-2-butenonitrilo; **MGN** = 2-metilglutaronitrilo; **mononitrilo orgánico** = un compuesto orgánico que comprende un único grupo nitrilo, por ejemplo un pentenonitrilo; **dinitrilo orgánico** = un compuesto orgánico que comprende dos grupos nitrilo, por ejemplo ADN; **pentenonitrilo** o **pentenonitrilos** = isómeros 4PN, 3PN, 2PN, 2M3BN y 2M2BN a menos que se limiten específicamente; **2PN** = 2-pentenonitrilo, incluyendo los isómeros c2PN y t2PN a menos que se limiten específicamente; **3PN** = 3-pentenonitrilo incluyendo los isómeros c3PN y t3PN a menos que se limiten específicamente; **4PN** = 4-pentenonitrilo; **ppm** = partes por millón en peso a menos que se indique lo contrario; **t2PN** = trans-2-pentenonitrilo; **t3PN** = trans-3-pentenonitrilo; **VN** = valerionitrilo.

30 Como se usa en el presente documento, un punto de ebullición (PE) de un compuesto hace referencia a la temperatura a la cual una forma pura del compuesto llega a ebullición a presión atmosférica. Un punto de ebullición indicado es la temperatura de un punto de ebullición para un compuesto indicado en al menos una fuente fiable de la literatura química.

35 Como se usa en el presente documento, las expresiones "aparato de destilación" y "columna de destilación" se usan de forma intercambiable y ambas expresiones generalmente hacen referencia al equipo para realizar las etapas de destilación. Para los fines de esta divulgación, un FLASHER se considera una columna de destilación.

En el presente documento se describen procedimientos para fabricar nitrilos, tales como 3PN y ADN. En una realización se recupera 3PN como producto final. En otra realización, el 3PN se usa como alimentación en un procedimiento integrado para fabricar ADN.

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

55 El mismo catalizador se puede usar en las tres zonas de reacción. Usando el mismo catalizador en las tres zonas de reacción puede disminuir los costes capitales y de operación. No obstante, la transferencia o compartición de un único catalizador puede disminuir los costes de capital y operativos. No obstante, la transferencia o compartición de un único catalizador entre las tres zonas de reacción ( $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ ) tiene desventajas en cuanto a que dicho procedimiento puede estar limitado por un único catalizador en una cualquiera o las tres zonas de reacción. Las propiedades físicas del único catalizador durante las etapas de separación requeridas también puede crear desventajas. Por ejemplo, las temperaturas del recalentador en determinados puntos en el tren de separación del producto pueden degradar a los catalizadores menos térmicamente estables. Seleccionando catalizadores para las

zonas de reacción individuales y limitando la transferencia de catalizador entre zonas de reacción y/o etapas se pueden obtener mayores rendimientos químicos y mejores calidades de producto 3PN y ADN a partir de BD y HC≡N.

La selección de catalizadores para etapas de reacción individuales y la limitación de la transferencia del catalizador entre las etapas de reacción facilita el control de la formación de subproductos de reacción. Dichos subproductos incluyen al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenonitrilo y compuestos de mononitrilo de la fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$ . Como se divulga en el presente documento, tratar por separado los componentes del catalizador y no juntarlos entre etapas del procedimiento proporciona oportunidades para manipular el flujo de los subproductos de reacción, una vez formados, de una etapa del procedimiento a otra etapa del procedimiento. Por ejemplo, la transferencia de los subproductos de la reacción en corrientes de catalizador desde la primera etapa del procedimiento (p. ej., en  $Z_1$  y  $Z_2$ ) para producir 3PN a la segunda etapa del procedimiento para producir ADN (Realizado en  $Z_3$ ) y viceversa se puede controlar.

### Descripción general de la Figura 1

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

Como se muestra en la Fig. 1, el reactante 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **100**, el reactante cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **120** y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**. De la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se extrae una corriente con el producto de reacción a través del conducto **122**. La corriente del producto de reacción en el conducto **122** comprende productos, subproductos, reactantes sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente del producto de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y la corriente del producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de la sección de separación **125** se muestra en la Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar se pueden separar de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno sin reaccionar se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de conductos no mostrados en la Fig. 1. Asimismo, se puede extraer una corriente que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de un conducto no mostrado en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separada de los productos de reacción en la sección de separación **125** se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**.

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

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

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

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

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

Un disolvente no polar, tal como un alcano, se alimenta a la zona de extracción líquido / líquido **150** a través del conducto **130**. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se alimenta a la zona de



extracción líquido / líquido **150a** través del conducto **500**.

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

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

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

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en un aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, a través del conducto **130**. La zona de extracción **150**, el conducto **134**, el aparato de destilación **155** y el conducto **130** forman, colectivamente, un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, el conducto **510**, la sección de separación **1000** y el conducto **500**, forman, colectivamente, un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar en la zona de extracción **150**. Se puede introducir en la zona de extracción **150** disolvente no polar y disolvente polar adicionales a través de los conductos no mostrados en la Fig. 1. Este disolvente adicional se puede añadir para iniciar y compensar el disolvente perdido durante el curso de la etapa de extracción de líquido/líquido.

Los fondos de la columna procedentes de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador se purifica o regenera parcialmente en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **155** a través del conducto **156** e introducir en cualquier punto para reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **155** a través del conducto **156** y transferir al conducto **146** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **140** para reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** cadena debajo de la corriente extraída **126**, pero esta corriente puede introducirse, opcionalmente, corriente arriba de la corriente extraída **126**. La corriente **146** también puede añadirse, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada con la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Opcionalmente, al menos una porción de la corriente de catalizador parcialmente purificado en el conducto **156** puede reciclarse en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En la Fig. 1, la corriente de catalizador parcialmente purificado en el conducto **156** se puede transferir al conducto **246** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que pueden usarse otras rutas, no mostradas en la Fig.1, para llevar el primer catalizador parcialmente purificado en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que después se devuelve a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) u, opcionalmente, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, se puede proporcionar Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través del conducto **145**. Asimismo, como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que después se introduce en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional /o ligando que contiene fósforo adicional a través del conducto **245**. No obstante, se entenderá que el catalizador para compensar se puede añadir a través de diferentes vías, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** se puede cargar en otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

En una realización concreta mostrada en la Fig. 1, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se proporciona un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de reciclado del catalizador, una porción de la corriente de catalizador concentrado en el conducto **240** se desvía a la corriente de purga del catalizador **226**. Esta corriente de purga del catalizador **226** se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Un disolvente no polar, como un alcano, se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través del conducto **230**. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través del conducto **700**. Los dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 se pueden añadir a la zona de extracción **250**, según sea necesario para realizar la separación de fases y extracción deseadas.

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

En una realización, una porción de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) se puede usar como alimentación a la zona de extracción **250**. Por ejemplo, una corriente lateral (no mostrada) puede tomarse del conducto **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (p. ej., un refinado) que comprende, por ejemplo, un disolvente polar, subproductos de la reacción y determinados productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **234** al aparato de destilación **255**. La fase polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **710** a la sección de separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Fig. 2.

La sección de separación **2000** incluye, colectivamente, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de determinados subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de  $K_4$  proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, a través del conducto **700**. Disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fases, se puede proporcionar a partir del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de conductos no mostrados en la Fig. 1.

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

Los fondos de la columna procedentes de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador se purifica o regenera parcialmente en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer del aparato de destilación **255** a través del conducto **248** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Opcionalmente, una corriente lateral se puede tomar del conducto **248** al conducto **247** y esta corriente lateral se puede usar como una alimentación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, mediante la introducción de la corriente lateral de la el conducto **247** al conducto **146** o al conducto **140**. Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que se alimenta posteriormente en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede estar provisto de Ni de valencia cero adicional y / o ligando que contiene fósforo, por ejemplo, a través del conducto **245**. Aunque no se muestra en la Fig.1, el conducto **245** opcionalmente puede alimentarse directamente en el conducto **246** o el conducto **248** en lugar de en el conducto **240**. **En la técnica se conocen otras formas de introducir catalizador de compensación y se pueden usar.**

Aunque no se muestra en la Fig.1, es posible que la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) compartan un solo sistema de recuperación del catalizador. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando los primero y segundo ligandos que contienen fósforo son iguales. En un sistema compartido de este tipo, las siguientes características se pueden eliminar o inactivar. los conductos **226**, **230**, **234**, **247**, **248**, **700** y **710**; la zona de extracción **250**; el aparato de destilación **255**; y la sección de separación **2000**. En lugar de tomar una corriente de purga a través del conducto **226**, **se puede tomar** una corriente de purga a través del conducto **227** e introducir en el conducto **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En un sistema de recuperación de catalizador compartido de este tipo, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría a través de los conductos **246** y **240** de acuerdo con la configuración que se muestra en la Fig.1.

El producto 3PN en el conducto **300** se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que el 3PN se hace reaccionar con HCN. El 3PN de la sección de separación **125** también se puede introducir en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de un conducto o conductos no mostrados en la Fig. 1. El reactante de alimentación HCN se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través del conducto **220**. El tercer catalizador, que comprende, por ejemplo, Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo, colectivamente un tercer sistema catalizador y un promotor de ácido de Lewis se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) través del conducto **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Una corriente del producto de reacción se extrae de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) través del conducto **400**. La corriente del producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactantes sin reaccionar. La corriente del producto de reacción puede pasarse, opcionalmente, a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar los reactivos que no han reaccionado, antes de la separación de catalizador del producto de adiponitrilo.

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

La fase no polar se extrae de la zona de extracción **370** a través del conducto **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se extrae de la zona de extracción **370** a través del conducto **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con mayor detalle en la Fig. 3.

La sección de purificación de adiponitrilo **3000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas ( $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  y  $K'_4$ ) que proporcionan la separación de impurezas, tales como subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de  $K'_4$  proporciona el producto adiponitrilo purificado, que se recupera en el conducto **660**. Una porción del producto adiponitrilo purificado puede opcionalmente devolverse a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (mediante conductos no mostrados en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en un aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370**, a través del conducto **330**. La zona de extracción **370**, el conducto **334**, el aparato de destilación **375** y el conducto **330**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la zona de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen el catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **375** a través del conducto **340** para reciclar en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en el conducto **340**, que después se devuelve a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) se puede proporcionar con cantidades de compensación de Ni de valencia cero adicional y/o el tercer ligando que contiene fósforo junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero adicional y / o el tercer ligando que contiene fósforo y / o el promotor se pueden agregar a través del conducto **345**. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras de introducir el catalizador de compensación y el promotor. Por ejemplo, la totalidad o una porción de la corriente de catalizador reciclado **340** puede cargarse en un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador se puede introducir en un punto adecuado.

## Descripción general de la Figura 2

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, que se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 2, el conducto **515** representa el conducto **510** o el conducto **710** de la Fig. 1. El conducto **515** transporta una corriente de refinado desde la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o a la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en el conducto **515** se pasa primero a la columna de destilación  $K_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se extrae de la columna de destilación  $K_1$  a través del conducto **525** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_1$  a través del conducto **520**.

La corriente empobrecida en el disolvente en el conducto **520** se pasa entonces a la columna de destilación  $K_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K_2$  a través del conducto **550** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_2$  a través del conducto **530**.

La corriente empobrecida en pentenonitrilo en el conducto **530** se pasa después a la columna de destilación  $K_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tal como ADN y MGN, se extraen de la columna de destilación  $K_3$  a través del conducto **535** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_3$  a través del conducto **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en el conducto **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

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

conducto **700** se recicla a la zona de extracción líquido / líquido **250**.

### Descripción general de la Figura 3

5 La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de purificación de adiponitrilo **3000**, mostrada en la Fig.1. El conducto **600** transporta una corriente de refinado desde la zona de extracción **370** a la columna de destilación  $K'_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se extrae de la columna de destilación  $K'_1$  a través del conducto **625** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_1$  a través del conducto **620**.

10 La corriente empobrecida en el disolvente en el conducto **620** se pasa entonces a la columna de destilación  $K'_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K'_2$  a través del conducto **650** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_2$  a través del conducto **630**.

15 La corriente empobrecida en pentenonitrilo en el conducto **630** se pasa después a la columna de destilación  $K'_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tal como ADN y MGN, se extraen de la columna de destilación  $K'_3$  a través del conducto **635** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_3$  a través del conducto **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en el conducto **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

20 La corriente empobrecida en dinitrilo en el conducto **635** se pasa después a la columna de destilación  $K'_4$ , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de punto de ebullición más bajo, tal como MGN. En particular, MGN se extrae de la columna de destilación  $K'_4$  a través del conducto **650** y una corriente de adiponitrilo se extrae de la columna de destilación  $K'_4$  a través del conducto **660**.

### Descripción general de la Figura 4

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

30 La corriente empobrecida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, la corriente **813** se destila para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida en BD, una corriente **825** que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto inferior **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente enriquecida en BD **824** también se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si el exceso de dinitrilos se introduce en el aparato **820**, el catalizador puede degradarse térmicamente, haciendo que el níquel y el ligando se disocien, lo que da lugar al depósito de níquel en superficies de alta temperatura, tales como tubos del intercambiador y las superficies las paredes del calentador o, como alternativa, desencadena la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de la columna.

35 La corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, se transfiere al menos en parte a otro aparato de destilación **830**. En este aparato, la destilación de la corriente **825** se destila para obtener corriente enriquecida en 2M3BN **200** y corriente empobrecida en 2M3BN **838** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Refinado de los intermedios de nailon" de la disertación de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, de la Universidad de Texas en Dallas, diciembre de 2001, la corriente **200** puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **838** puede obtenerse en la región inferior del aparato de destilación.

40 La Fig.4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para lograr los mismos resultados o esencialmente los mismos. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un aparato de destilación única, donde una corriente enriquecida en BN se extrae como drenaje superior, una corriente enriquecida en PN se extrae como una extracción lateral, y una corriente enriquecida en catalizador se extrae como drenaje inferior.

### Descripción general de la Figura 5

45 La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **225**, mostrado en la Fig.1. El efluente de la reacción de isomerización en la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar el catalizador y los productos. En una etapa de destilación no mostrada en la Fig.5, los compuestos de punto de ebullición bajo se pueden extraer primero de la

corriente **222**. Los compuestos de punto de ebullición bajo son compuestos que hierven a temperaturas inferiores a los pentenonitrilos. Ejemplos de compuestos de punto de ebullición bajo incluyen butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos en la corriente **222**, que hierven a la misma temperatura o superior al pentenonitrilo se introducen en el aparato de destilación **940**. Una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, puede obtenerse a partir del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también pueden comprender otros pentenonitrilos, seleccionados de 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los VCH e isómeros de etilideno ciclohexeno. Una corriente empobrecida en pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, puede obtenerse como el producto inferior.

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

La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en un aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como un producto en la parte superior que está enriquecido en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como un producto de la parte inferior y está empobrecido en (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "empobrecido" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

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

En una realización, la destilación funciona opcionalmente de un modo tal que hace que la corriente **954** esté enriquecida en los compuestos BD y la corriente **955** esté empobrecida en los mismos, ambos en relación con la concentración de los compuestos BD dimerizados en la corriente **942**. En otra realización, los compuestos BD dimerizados abundan en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. En otra realización, la corriente **954** comprende más del 1 % en peso, por ejemplo más del 5 % en peso, por ejemplo más del 10 % en peso, de 2M3BN, en relación a la masa total de la corriente **954**.

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

La Fig. 5 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para lograr los mismos resultados o esencialmente los mismos. Por ejemplo, se puede insertar en el sistema una etapa de destilación para eliminar los compuestos de bajo punto de ebullición, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo usado para destilar el efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida mediante destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se puede hacer pasar a un aparato de destilación, tal como aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

#### Descripción general de la Fig. 6

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

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

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

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

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

Los compuestos se extraen de la salida de extracción inferior de la columna de destilación **850** a través de la corriente **858**. La corriente **858** está enriquecida en catalizador en relación con la concentración de catalizador en la corriente de alimentación **852**. La corriente **858** pasa a través de la bomba **860** a la corriente **862**. Una porción de la corriente que contiene el catalizador **862** puede reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y una parte de la corriente **862** puede extraerse como una corriente de purga, que se purifica posteriormente, por ejemplo, en una zona de extracción líquido / líquido. Una parte de la corriente **862** se extrae como una corriente lateral **864**, que, a su vez, se calienta en el intercambiador de calor **866**. La corriente calentada **868** se devuelve después a una sección inferior de la columna de destilación **868**. El bucle de corriente que comprende la corriente **858**, la bomba **860**, la corriente **862**, la corriente lateral **864**, e intercambiador de calor **866**, la corriente **868** y a parte inferior de la columna constituye una sección de recalentador para proporcionar el vapor que pasa hacia arriba a través de la columna de destilación **850**. Este vapor comprende vapor de pentenonitrilo y vapor de adiponitrilo.

Por encima de esta sección del recalentador y por encima del punto de entrada de la alimentación de la corriente **852** se proporciona un aparato de recogida de líquido **870**. Este aparato de recogida de líquido **870** puede ser una bandeja de chimenea. Este aparato de recogida de líquido **870** tiene al menos una abertura, que permite que el vapor ascendente hacia arriba a través de la columna atravesase el aparato. Sin embargo, el aparato de recogida de líquido **870** no permite que los líquidos que descienden por la columna para lo atraviesen. Por ejemplo, el aparato de recogida de líquido **870** puede tener una sección de bandeja de recogida de líquidos. Por consiguiente, los líquidos que descienden desde un punto por encima del aparato de recogida de líquido **870** en la columna se recogen.

Los líquidos recogidos en el aparato de recogida de líquidos **870** se extraen de la columna de destilación a través de flujo **872**. Esta corriente **872** pasa a través de la bomba **874** a la corriente **876**. Una parte del líquido recogido en la corriente **874** se retira como corriente lateral **878**. Una parte del líquido recogido en la corriente **876** se calienta en el intercambiador de calor **880**. La corriente calentada **882** a continuación, se devuelve a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquido **870**. El bucle que comprende la corriente **872**, la bomba **874**, la corriente **876**, el intercambiador de calor **880**, la corriente **882** y un aparato de recogida de líquido **870** constituye una sección de recalentador para el calentamiento de los líquidos recogidos. Esta sección de recalentador funciona de un modo tal que el porcentaje de pentenonitrilos en el líquido recogido que se vaporiza es mayor que el porcentaje de adiponitrilo en el líquido recogido que se vaporiza. El calor suministrado por el intercambiador de calor **880** puede ser suficiente para restaurar la pérdida de calor durante la recogida y el reciclado de los líquidos a través del bucle del recalentador, sin suministrar un exceso de calor. El intercambiador de calor **880** puede ser considerado como un calentador de ajuste.

La bomba alrededor del punto de retorno de líquido desde el recalentador para calentar el líquido recogido de la corriente de extracción lateral **872** se muestra en la Fig. 6 como el punto donde la corriente **882** entra en la columna de destilación **850**. La sección de la columna de destilación por encima de esta bomba alrededor del punto de retorno del líquido puede considerarse la sección de intermitencia de pentenonitrilo de la columna **850**. Esta sección intermitente pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en forma de bandejas o empaquetamiento. Estas etapas de separación se ilustran mediante empaquetamiento **854** en la Fig.6. La corriente de cabeza desde el *flasher* de pentenonitrilo está enriquecida en pentenonitrilos y normalmente no requiere la condensación y el reflujo al *flasher*.

La columna de destilación **850** puede manejarse de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador extraída como corriente **862** comprende al menos 5 % en peso de pentenonitrilo, incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación **850** puede manejarse además de una manera tal que adiponitrilo y los compuestos de punto de ebullición intermedio, incluyendo, por ejemplo, MGN, compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles, se recogen en el aparato de recogida de líquidos **870**. El líquido recogido extrae en la corriente **878**. Esta corriente **878** se puede hacer pasar ya sea directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga del catalizador) a una zona de extracción. De esta manera, se consigue un aumento de la cantidad de los compuestos de punto de ebullición intermedio que han pasado a la sección de extracción y se han separado del catalizador reciclado. En otra opción, los compuestos en la corriente **878** pueden separarse y recuperarse en un procedimiento

de destilación.

### Compuestos de punto de ebullición bajo, intermedio y alto

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

10 Cuando se producen 3-pentenonitrilo y adiponitrilo mediante el procedimiento mencionado anteriormente-, también se pueden producir subproductos de reacción y los subproductos de degradación del catalizador. Los reactivos que no han reaccionado también pueden llegar a ser arrastrados en el efluente desde las zonas de reacción usadas para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

Ciertos compuestos en los efluentes de las zonas de reacción se denominan en el presente documento compuestos de puntos de ebullición bajos, intermedios o altos.

15 Como se usa aquí, el término "compuestos de bajo punto de ebullición" hace referencia a compuestos que tienen un punto de ebullición más bajo que el punto de ebullición indicado del 2-metil-3-butenonitrilo, es decir 125 °C. Ejemplos de estos compuestos de bajo punto de ebullición incluyen 1-buteno, 1,3-butadieno, trans-2-buteno, cianuro de hidrógeno, y ciclohexano. El 1-buteno tiene un punto de ebullición indicado de -6,3 °C. El 1,3-butadieno tiene un punto de ebullición indicado de -4,5 °C. El trans-2-butadieno tiene un punto de ebullición indicado de 1 °C. El cianuro de hidrógeno tiene un punto de ebullición indicado de 25,7 °C. El ciclohexano tiene un punto de ebullición indicado de 80,7 °C. El (Z)-2M2BN tiene un punto de ebullición indicado de 121,6 °C.

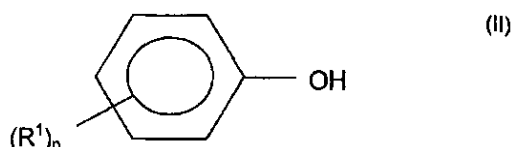
20 Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 °C y 295 °C se denominan en el presente documento compuestos de punto de ebullición intermedio. El punto de ebullición indicado para el 3-pentenonitrilo puede ser tan alto como de 147 °C. 295 °C es el punto de ebullición indicado para adiponitrilo. Ejemplos de compuestos que son compuestos de punto de ebullición intermedio incluyen mononitrilos C<sub>9</sub>, fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Los mononitrilos C<sub>9</sub> abarcan una amplia gama de compuestos que tienen puntos de ebullición entre 147 y 295 °C. El fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición indicados de entre 180 y 210 °C. El terc-butilcatacol (TBC) tiene un punto de ebullición indicado de 285 °C. El metilglutaronitrilo, especialmente el 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición indicado de 269-271 °C. El 2-etilsuccinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición indicado de 264 °C.

Los compuestos de punto de ebullición elevado tienen un punto de ebullición indicado por encima del del adiponitrilo, es decir 295 °C. Ejemplos de compuestos de punto de ebullición elevado incluyen TTP o MTTP, productos de degradación del ligando que contiene fósforo, Ni (CN)<sub>2</sub>, De ZnCl<sub>2</sub> y trifenilboro.

35 Los efluentes de las zonas de reacción, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> incluyen compuestos de punto de ebullición bajo, intermedio y alto. Productos deseados, tales como 3-pentenonitrilo y adiponitrilo, necesitan ser purificados, en cuanto a que las soluciones de estos productos deseados necesitan separarse de las impurezas, que son compuestos de punto de ebullición bajo, intermedio y alto. Catalizador, que se va a reciclar, también necesita purificarse o regenerarse mediante la eliminación de ciertos subproductos de reacción y los subproductos de degradación del catalizador a partir de las corrientes que incluyen soluciones de catalizador.

40 Los subproductos de reacción producidos en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) incluyen compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N. Estos compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N se pueden producir mediante dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Los compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N se pueden separar del catalizador en la zona de extracción usada para purificar el catalizador de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) o la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) o de tanto la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) como la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). Los compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N generalmente tienen puntos de ebullición normales dentro del intervalo de 150 °C a 295 °C.

El producto de reacción de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) puede comprender uno o más compuestos fenólicos de la fórmula



50 en la que R<sup>1</sup> es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 0 a 4, siempre que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tiene más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, los cresoles se usan para fabricar ligandos TTP, y tanto el fenol como los cresoles se usan para fabricar ligandos MTTP. En

- consecuencia, los cresoles pueden estar presentes como impurezas cuando el primer ligando que contiene fósforo es TTP, y tanto el fenol como los cresoles pueden estar presentes como impurezas cuando el primer ligando que contiene fósforo es MTTP. Los cresoles también se pueden producir en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) p en otro punto aguas arriba de la zona de extracción mediante hidrólisis no deseada de ligandos TTP. Además, tanto el fenol como los cresoles también se pueden producir en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) p en otro punto aguas arriba de la zona de extracción mediante hidrólisis no deseada de ligandos MTTP. Las impurezas de fenol y cresol tienen un punto de ebullición aproximado comprendido en el intervalo de 180 °C a 210 °C. Al limitar la cantidad de compuestos fenólicos de fórmula (II) que entran en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), la degradación de el tercer catalizador, particularmente del tercer ligando que contiene fósforo, se puede reducir.
- En las etapas de destilación aguas arriba de la zona de extracción, compuestos tales como 3PN y 2M3BN que tienen puntos de ebullición de menos de, por ejemplo, 150 °C, se separan de una corriente que contiene catalizador de punto de ebullición mayor. Dado que el terc-butilcatecol, los compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , el fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición superiores a 150 °C, pueden pasar junto con el catalizador en el tren de destilación aguas arriba de la zona de extracción. Sin embargo, cuando el terc-butilcatecol, los compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , el fenol y los cresoles están presentes, cantidades significativas de estos compuestos son absorbidas en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , el fenol y los cresoles en la fase de refinado pueden separarse de los dinitrilos en el tren de destilación usado para producir una corriente de reciclado de dinitrilo para pasar a la zona de extracción

#### Purificación del catalizador

- La acumulación de los productos de degradación del catalizador y los subproductos de la reacción se puede reducir en un modo concreto de purificar un catalizador usado para hidrocianar el 1,3-butadieno en un procedimiento para fabricar adiponitrilo. El catalizador se puede purificar en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, las zonas de extracción separadas se pueden usar para purificar el primero y el tercer catalizador. En la Figura 1, estas zonas están representadas por la zona de extracción **150** y la zona de extracción **370**.

#### Adición de catalizador de compensación

- Durante el curso de la reacción en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), así como en el posterior procesamiento del efluente del reactor, por ejemplo, durante la destilación, una porción del primer catalizador se puede degradar o perder. Existe la necesidad de reponer el catalizador que se ha perdido o se ha degradado. Como se muestra en la Fig.1, el catalizador que se ha perdido mediante degradación se repone tras el tratamiento de extracción. En la Fig.1, se añade catalizador de compensación a la corriente de reciclado de catalizador **146** a través del conducto **145** después de que el catalizador ha pasado a través de la zona de extracción **150**. Sin embargo, se entenderá que al catalizador, que pasa a través de la zona de extracción **150**, de le puede proporcionar catalizador de compensación y reintroducir en el sistema de reacción en diferentes lugares.

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

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

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

- Una cantidad significativa de mononitrilos  $C_9$  en la corriente de refinado que entra secciones de separación **1000** y **2000** a través de los conductos **510** y **710**, respectivamente, puede pasar al conducto **420**, junto con MGN.

- Los mononitrilos  $C_9$  pueden no separarse por completo de los pentenonitrilos en una etapa de destilación usada para eliminar pentenonitrilos de mononitrilos  $C_9$ . En consecuencia, los pentenonitrilos retirados de los componentes de punto de ebullición más altos de la fase de refinado mediante destilación pueden contener algún mononitrilo  $C_9$ . Los pentenonitrilos retirados de los componentes de punto de ebullición más altos de la fase de refinado se pueden tratar para eliminar mononitrilos  $C_9$ . Los Pentenonitrilos retirados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado se pueden usar para preparar catalizador de compensación para reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) o tanto la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) como la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

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



el 3-pentenitrilo de la mononitrilos  $C_9$ .

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

En el contexto de esta especificación, un mononitrilo  $C_9$  se define generalmente como un compuesto mononitrilo alifático que comprende un total de nueve átomos de carbono ( $C_9$ ). Un mononitrilo  $C_9$  con un doble enlace carbono-carbono es capaz de reaccionar adicionalmente con cianuro de hidrógeno para producir un dinitrilo  $C_{10}$ , tal como  $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$ . Sin estar limitado por la teoría, se ha postulado la teoría de que los mononitrilos  $C_9$  son diversos isómeros de compuestos de mononitrilo  $C_9$  diolefinicos acíclicos con la fórmula química  $C_8H_{13}C \equiv N$ . Los compuestos con la fórmula química  $C_8H_{13}C \equiv N$  puede surgir mediante la combinación de dos moléculas de 1,3-butadieno con un hidrógeno molécula de cianuro.

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

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

Los dinitrilos  $C_{10}$  aparecen como picos de CG con tiempos de retención antes y después de un tiempo de retención del 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] usado como patrón interno para la CG. Usando de espectroscopia de masas/CG con ionización por impacto de electrones, la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo que consiste en  $m/e$  (relación masa / carga) = 162 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$ ] +, 161 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos H] +, 147 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $CH_3$ ] +, 135 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_2H_3$ ] + O [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $HC \equiv N$ ] +, 134 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_2H_4$ ] +, 122 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $CH_2C \equiv N$ ] +, 121 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_3H_5$ ] +, 120 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_3H_6$ ] +, 119 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_3H_7$ ] +, y 105 [ $C_8H_{14}(C \equiv N)_2$  menos  $C_4H_9$ ] + se puede usar después para identificar cuáles de estos picos comprenden un dinitrilo  $C_{10}$  y cuantificar de este modo las cantidades de mononitrilos  $C_{10}$  en una muestra de procedimiento de análisis por CG.

Eliminación del terc-butilcatecol

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

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

La publicación de patente europea nº 1.344.770 describe problemas con TBC al reaccionar con los catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema es pronunciado con los ligandos bidentados, porque estos ligandos tienden a usarse en pequeñas cantidades y son caros. El documento EP 1.344.770 describe la eliminación de TBC mediante varias técnicas, incluyendo la vaporización o el paso de 1,3-butadieno líquido a través de un lecho de absorbente, tal como alúmina.

El TBC se puede separar de un primer catalizador en una zona de extracción líquido / líquido. En la Figura 1, esta separación se lleva a cabo en la zona de extracción **150**. El TBC que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, el TBC, junto con metilglutaronitrilo se elimina del adiponitrilo en la columna  $K_4$  a través de la corriente **420**. Sin embargo, dado que el TBC tiende a hervir a una temperatura entre la

temperatura de ebullición para metilglutaronitrilo y la del adiponitrilo, la eliminación de TBC mediante destilación puede ser difícil y por lo menos una porción de la-butilcatecol terciario en la corriente de refinado en el conducto **515** puede requerir varias pasadas a través del bucle de recuperación de dinitrilo que su eliminación. Por ejemplo, el terc-butilcatecol puede pasar a la zona de extracción **150** junto con la corriente dinitrilo-enriquecido en el conducto **500**. Sin embargo, dado que el terc-butilcatecol es relativamente polar, por ejemplo, en comparación con ciclohexano, tiende a separarse en la fase de refinado en la zona de extracción **150**. De esta manera, se evita que el terc-butilcatecol pase aguas abajo, por ejemplo, a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) mostrado en la Fig.1. El punto de ebullición de MGN está dentro del intervalo de 269 °C a 271 °C, el punto de ebullición del de terc-butilcatecol es 285 °C, y el punto de ebullición del de adiponitrilo es 295 °C. En consecuencia, mediante el control de las condiciones de destilación en la columna  $K_4$ , al menos una parte de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de refinado puede eliminarse junto con MGN en el conducto **420**.

### Eliminación de compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos, tales como fenol y los cresoles, pueden estar presentes como impureza del catalizador usado para la reacción de BD con HCN o para isomerizar 2M3BN. Los compuestos fenólicos se pueden producir mediante hidrólisis de los ligandos que contienen fósforo. Los compuestos fenólicos pueden reaccionar con ligandos en catalizadores usados para reaccionar 3PN con HCN. Tales reacciones de los compuestos fenólicos con ligandos del catalizador pueden tener como resultado rendimientos o eficiencia reducidos en la reacción de 3PN con el HCN.

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

Los compuestos fenólicos se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido / líquido. En la Figura 1, esta separación se lleva a cabo en la zona de extracción **150**. Los compuestos fenólicos que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, los compuestos fenólicos se eliminan del adiponitrilo en la columna  $K_4$  a través de la corriente **420**.

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

Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo. Por ejemplo, TTP (es decir, tris (tolil) fosfito) o MTTP pueden hacerse mediante reacción de al menos un compuesto fenólico de fórmula (II) con  $PCl_3$ . Cuando el compuesto fenólico es una impureza en la fuente de la primera ligando que contiene fósforo, el compuesto fenólico se alimenta en la etapa (a) junto con dicho primer ligando que contiene fósforo.

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

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

Eliminación de los productos de degradación del ligando que contiene fósforo

Cuando un catalizador de hidrocianación comprende un ligando que contiene fósforo, el ligando puede degradarse como resultado de una reacción de hidrólisis o de oxidación. Tales reacciones de hidrólisis u oxidación producen impurezas no deseadas. Los productos de hidrólisis y oxidación de los ligandos que contienen fósforo se discuten en la patente de EE.UU. N° 3.773.809.

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

Los productos de degradación del ligando que contiene fósforo se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido / líquido. En la Figura 1, esta separación se lleva a cabo en la zona de extracción **150**. Los productos de degradación del ligando que contiene fósforo que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, los productos de degradación del ligando que contiene fósforo se eliminan del adiponitrilo en la columna  $K_3$  a través de la corriente **640**.

#### Eliminación del metilglutaronitrilo (MGN)

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

La acumulación de metilglutaronitrilo (MGN) se reduce al mínimo por una forma particular de eliminación de MGN producido en una reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno.

El MGN se separa de un primer catalizador en una zona de extracción líquido / líquido. En la Figura 1, esta separación se lleva a cabo en la zona de extracción **150**. El MGN que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, eliminarse mediante destilación. En la Figura 2, el MGN se eliminan del adiponitrilo en la columna  $K_4$  a través de la corriente **420**.

Prevención de la entrada de ácido Lewis en la primera zona de reacción ( $Z_1$ )

Los pentenenitrilos, tales como 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo, se producen en la reacción de 1,3-butenonitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador. Sin embargo, en esta reacción, dinitrilos tales como adiponitrilo, metilglutaronitrilo, también se producen como subproductos. Si hay presentes promotores de ácido de Lewis durante esta reacción de BD con HCN, la producción de dinitrilos, incluyendo metilglutaronitrilo, se incrementa. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado durante el curso de la reacción de 1,3-butadieno con HCN, valiosa reactante de 1,3-butadieno, que de otro modo se convierte en adiponitrilo deseado, se pierde con eficacia.

3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo se pueden separar del catalizador y recuperar por destilación. El catalizador separado se puede reciclar. Sin embargo, los dinitrilos son más difíciles de separar del catalizador y tienden a acumularse en la corriente de reciclado de catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para hidrocianar 1,3-butadieno puede reducir el volumen del reactor eficaz, lo que afecta negativamente a la eficacia de la reacción. Además, la acumulación de dinitrilos en composiciones de catalizador concentradas, tales como las presentes en ciertos fondos de columnas, puede hacer que el catalizador se descomponga o precipite.

Las consecuencias de la producción no deseada de dinitrilos y la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado del catalizador se reducen al mínimo mediante la limitación del flujo de Lewis añadido en una zona de reacción para la reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno. Las consecuencias de la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador pueden además minimizarse mediante la eliminación de metilglutaronitrilo de la corriente de reciclado de catalizador.

#### Hidrocianación de 1,3-butadieno en la primera reacción zona $Z_1$

Como se muestra en la Fig.1, el 1,3 - butadieno (BD) que contiene material de alimentación puede alimentarse en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, a través del conducto **100**, una alimentación de cianuro de hidrógeno puede ser alimentarse en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, a través del conducto **120**, y un primer catalizador puede alimentarse en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, a través del conducto **140**.

#### El material de alimentación de 1,3-butadieno

El material de alimentación de 1,3-butadieno puede comprender al menos 98 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total de la carga de alimentación, preferentemente al menos 99 % en peso, y más preferentemente al menos 99,5 % en peso. En una forma de realización, el material de alimentación comprende 99,5 a 99,9 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total del material de alimentación. El equilibrio de la carga de alimentación puede comprender niveles residuales de impurezas indeseables, tales como butano, butenos, 1,2-butadieno y acetilenos tales como propino. El material de alimentación puede comprender también terc-butilcatecol (TBC), por ejemplo, 4-terc-butilcatecol. Al menos el 95 % de la TBC puede estar presente en la forma de 4-terc-butilcatecol. Una porción de TBC presente en el material de alimentación puede opcionalmente eliminarse antes de la carga de la 1,3-butadieno a la primera etapa de reacción. La alimentación que contiene BD puede comprender menos de un total de 100 ppm de acetilenos.

**Alimentación de HCN**

La alimentación de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) puede ser un producto del proceso de Andrussow que se seca hasta menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, mediante destilación antes de la entrada en zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN normalmente contendrá al menos un poco de agua. El HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede ser deseable proporcionar HCN completamente anhidro. En consecuencia, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

El cianuro de hidrógeno ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) está, preferentemente, sustancialmente, libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este  $\text{HC}\equiv\text{N}$  se puede introducir en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como un vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. Como alternativa, se puede usar una cianohidrina como fuente de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ; véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

**Equipos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ )**

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

**Condiciones de reacción en la primera zona de reacción ( $Z_1$ )**

Un entorno no oxidante y anhidro retarda la desactivación oxidativa del catalizador. En consecuencia, una atmósfera seca inerte, por ejemplo nitrógeno, se usa normalmente, aunque el aire puede ser usado a expensas de la pérdida de una porción del catalizador a través de la oxidación y la hidrólisis.

La hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) se lleva a cabo, preferentemente, usando BD sustancialmente libre de oxígeno, acetilenos y agua. BD se puede introducir a la zona de reacción de hidrocianación como un vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. BD puede carecer al menos parcialmente de terc-butilcatecol antes del contacto con el catalizador.

La temperatura de la reacción de hidrocianación BD se mantiene normalmente dentro del intervalo de aproximadamente  $-25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ , por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . Generalmente, la presión de reacción debe ser suficiente para mantener el BD y  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla de reacción líquida, con una presión tal que menos, en parte, se una función de la cantidad de BD sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Aunque el procedimiento descrito no está limitado por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, a efectos prácticos la presión puede oscilar generalmente desde aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

La relación global molar de la alimentación del BD y  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:01. El exceso de BD dentro de la zona de reacción puede disminuir la formación de dinitrilos durante la reacción de hidrocianación de BD.

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

En una realización en la que el primer catalizador comprende un ligando monodentado, la relación molar de ligando monodentado y el níquel en el catalizador para la reacción de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  con BD puede ser de aproximadamente 4:01 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, desde alrededor de 4:01 a aproximadamente 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 15:1.

El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de BD se determina normalmente por el deseo de obtener un cierto grado de conversión de BD,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ , o una combinación de los mismos. La zona de reacción de hidrocianación de BD puede comprender uno o más reactores físicos. Por ejemplo, la zona de hidrocianación BD puede incluir una combinación de uno o más reactores de flujo de tapón en combinación con uno o más reactores de tanque de agitación continua. Cuando se usa un reactor que proporciona sustancialmente las características de mezclado de un reactor de tanque de agitación continua, el "tiempo de residencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen de reactor para esta etapa de reacción. Además de tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción también afectará a la conversión de los reactivos en productos. Generalmente, los tiempos de residencia estarán en el intervalo de aproximadamente 0,1

horas a aproximadamente 15 horas, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. La conversión de  $\text{HC} \equiv \text{N}$  puede ser, por ejemplo, mayor que 99 %. Generalmente, la conversión de BD en la zona de reacción de hidrocianación de BD puede ser menor que 99 %, por ejemplo, entre 80 y 95 % en general, por ejemplo, 90 % en total. Se puede usar la adición por etapas de HCN dentro de la zona de la reacción de hidrocianación.

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

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

La corriente enriquecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN para el procedimiento de isomerización 2M3BN. En las figuras 1 y 4, esta corriente enriquecida en 2M3BN está representada por la corriente **200**. La corriente empobrecida en 2M3BN incluyendo 3PN se puede usar como una alimentación de 3PN a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Una corriente empobrecida en 2M3BN incluyendo 3PN se representa en la Fig.4 como corriente **838**.

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

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

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

La separación al menos parcial de una mezcla-3-butenonitrilo y 2-metil 3-pentenitrilo y de al menos un ligando que contiene fósforo se puede conseguir mediante un procedimiento de destilación. Por ejemplo, esta separación se puede facilitar mediante un aparato de destilación que comprende una entrada de alimentación; una salida de extracción superior y una salida de extracción inferior. Una corriente de ligando que contiene fósforo, tal como la corriente **813** que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador que incluye un ligando que contiene fósforo, se puede hacer fluir en una etapa de alimentación de la primera aparato de destilación a través de la entrada de alimentación. El aparato de destilación puede incluir una sección de raspado, una sección de rectificación o ambas. Puede haber al menos una etapa de separación entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida en 3-pentenitrilo que comprende 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo se pueden extraer de la salida de extracción superior. Esta corriente está empobrecida en al menos un ligando que contiene fósforo, con relación a la corriente de ligando que contiene fósforo alimentada en la columna de destilación. Una corriente enriquecida en pentenonitrilo se puede extraer de la salida de extracción inferior. Esta corriente empobrecida en pentenonitrilo está enriquecida con al menos un ligando que contiene fósforo, con relación a la corriente de ligando que contiene fósforo alimentada en la columna de destilación. El primer aparato de destilación puede manejarse de tal manera que la corriente empobrecida en pentenonitrilo comprenda al menos 5 % en peso de pentenonitrilo, incluyendo la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo.

La corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo puede destilarse en un segundo aparato de destilación para obtener una corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo como producto superior y una corriente empobrecida en 2-metil-3-butenonitrilo (es decir, una corriente enriquecida en-3-

pentenonitrilo) como un producto de fondo.

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

#### 10 Destilación del efluente de $Z_1$ para optimizar la eliminación de los compuestos de punto de ebullición intermedio

La eliminación de los compuestos de punto de ebullición intermedio, como MGN, compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles, desde el sistema de reacción se puede facilitar mediante la destilación de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar el 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno sin reaccionar de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la corriente, que comprende pentenonitrilos, níquel de valencia cero y el primer ligando que contiene fósforo, puede alimentarse en una columna de destilación que tiene una entrada de alimentación, una salida de extracción superior y una salida de extracción inferior. La columna de destilación puede incluir una sección de raspado, una sección de rectificación o ambas. Se proporciona una sección de rectificación que comprende al menos una etapa de separación entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida en pentenonitrilo se extrae de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida en catalizador se extrae de la salida de extracción inferior. La columna de destilación se maneja de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador comprende al menos 5 % en peso de pentenonitrilo, incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De esta manera, los compuestos de punto de ebullición intermedio tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador. Estos compuestos pueden eliminarse después al menos en parte del sistema de reacción por el proceso de extracción en el refinado y del refinado por el proceso de tratamiento del refinado descrito anteriormente.

En una modificación de este procedimiento para la destilación de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) empobrecida en 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, la columna de destilación está provista además con una salida de extracción lateral. Se proporciona una sección de rectificación que comprende al menos dos etapas de separación entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida en pentenonitrilo se extrae de la salida de extracción superior. Una corriente enriquecida en catalizador se extrae de la entrada inferior. La columna de destilación está provista además de un aparato de recogida de líquido, tal como una bandeja de chimenea, en la sección de rectificación. El líquido en el aparato de recogida de líquido de la sección de rectificación se recoge en una ubicación entre la etapa de alimentación y la salida de extracción superior. Al menos una porción del líquido recogido se extrae para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de destilación se puede manejar de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador comprende al menos 5 % en peso de pentenonitrilo, incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación también se puede manejar de una manera tal que dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como MGN, Compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles, tiendan a salir de la columna a través de la salida de extracción lateral. La corriente de la extracción lateral puede hacerse pasar después ya sea directa o indirectamente en un sistema de extracción. En otra realización, la corriente de la extracción lateral se hace pasar a una columna de destilación para eliminar selectivamente fenoles, cresoles y Compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ . De esta manera, al menos una parte de la Compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresol se separan del catalizador reciclado.

#### 45 Reciclado y purificación del primer catalizador

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

Al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 %, por ejemplo, del 93 al 96 %, al menos un 99 %, al menos un 99,9 %, y sustancialmente todo el primer catalizador en la corriente **140** se recicla. Una porción de la primera corriente de reciclado de catalizador **140** se retira en la corriente de purga **126** para la purificación y recuperación. En formas de realización del procedimiento divulgado, la cantidad mínima de catalizador circulante que se retira, se purifica, se recupera y, opcionalmente, se trata para aumentar su contenido de níquel se selecciona de 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso del catalizador circulante. En otras formas de realización, menos de 100, 75, 50 y 25 % en peso del catalizador circulante puede extraerse, purificarse, recuperarse y, opcionalmente, tratarse para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado se devuelve después, a la primera ( $Z_1$ ) o a la segunda

(Z<sub>2</sub>) Zona de reacción.

Las etapas de purificación como se aplica en los catalizadores primero y tercero se separan para evitar (al menos reducir al mínimo los niveles como se ha descrito anteriormente en el presente documento) co-mezcla del primer catalizador con el tercer catalizador en la primera (Z<sub>1</sub>) y la segunda (Z<sub>2</sub>) zonas de reacción, y también la tercera (Z<sub>3</sub>) zona de reacción.

El procedimiento llevado a cabo en una zona de regeneración del catalizador puede comprender las etapas de:

1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;

2) poner en contacto la purga del catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener dentro de la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles, incluyendo una fase de extracción y una fase de refinado;

3) retirar de la fase de extracción una corriente de extracción que comprende disolvente de extracción y catalizador;

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

5) destilar la corriente de extracción para obtener al menos una corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente empobrecida en disolvente de extracción (es decir, una corriente enriquecida en catalizador) que comprende catalizador separado; y

6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para purgar los productos de degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo empobrecido en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición más bajos o más altos que el adiponitrilo, y esta etapa de destilación opcional puede configurarse en consecuencia por un experto en la técnica dados los datos de equilibrio vapor-líquido de los componentes a destilar.

La purificación o regeneración de catalizador tiene como resultado la eliminación de los productos de degradación del catalizador. Tales productos de degradación del catalizador pueden incluir uno o más de, por ejemplo, uno o más productos de hidrólisis del ligando que contiene fósforo, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, una o más productos de oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación ligandos de fosfito, Ni (C ≡ N)<sub>2</sub>, productos de hidrólisis del ligando y níquel metal.

La purificación o regeneración de catalizador también tiene como resultado subproductos de reacción. Ejemplos de tales subproductos de reacción incluyen un Compuesto C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y ethylsuccinonitrilo.

### La primera zona de extracción

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

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

La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de punto de ebullición intermedio se pueden cargar en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral se puede generar durante la destilación de catalizador que contiene pentenonitrilos para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como una corriente de extracción superior y enriquecida en catalizador como

extracción inferior. Tanto la corriente de purga del catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como compuestos  $C_8H_{13} C \equiv N$ , fenol y cresoles. Las fases de extracción y de refinado pueden fluir a contracorriente dentro de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de punto de ebullición intermedio se puede cargar en una zona de extracción de múltiples etapas y en un dosificador de etapa de extracción de la primera etapa a la etapa de extracción donde se retira la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que la fase de refinado se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida en catalizador puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que la fase de extracción se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de extracción. En una zona de extracción de varias etapas, una porción de la corriente enriquecida en catalizador también se puede cargar a la misma etapa de extracción de la zona de extracción, donde la fase de refinado se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

Una corriente que comprende catalizador de compensación a partir de un reactor de catalizador de compensación también se puede introducir en el bucle de catalizador aguas abajo de la zona de extracción. En una zona de extracción de múltiples etapas, que comprende, por ejemplo, al menos 3, por ejemplo, al menos 4, por ejemplo, al menos 5 etapas de extracción, puede introducirse ligando de fosfito de compensación del catalizador cerca de la etapa en la que el catalizador corriente de purga está cargada.

En la zona de extracción, en la que se producen una fase de extracción y una fase de refinado, la relación molar de moles totales de compuestos mononitrilo divididos por los moles totales de compuestos dinitrilos debe ser suficiente para lograr esta separación de fases. Por ejemplo, esta relación molar puede estar comprendida entre 0 y 0,5, por ejemplo, 0,005 a 0,5, por ejemplo, de 0,01 a 0,25, por ejemplo 0,05 a 0,20, por ejemplo, 0,05 y 0,15, por ejemplo, 0,1 y 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 2-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, 2-metil-2-butenitrilo, y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo. . Con el fin de lograr la extracción adecuada de catalizador en la fase de disolvente de extracción, el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción a partir de la zona de extracción deben controlarse. Además, el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo del disolvente de extracción en la zona de extracción deben controlarse. Por ejemplo, la relación de flujo de masa del disolvente de extracción que entra en la zona de extracción dividido por la suma de los flujos de masa del dinitrilo y el catalizador alimentados en la zona de extracción para la puesta en contacto puede ser menor que aproximadamente 2, por ejemplo, menos de 1,5, por ejemplo, menos de 1,2. Además, el flujo de la corriente de refinado retirada de la zona de extracción y el flujo de la corriente de catalizador en la zona de extracción deben controlarse. Por ejemplo, la relación de flujo de masa de la corriente de refinado retiradas de la zona de extracción dividido por el flujo de masa de la corriente empobrecida en pentenitrilo que entra en la zona de extracción para la puesta en contacto puede ser mayor que aproximadamente 0,9. La patente de EE.UU. N° 3.773.809 de Walter enseña un ejemplo de un procedimiento adecuado de extracción líquido / líquido.

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

#### Reciclado del disolvente de extracción

El disolvente no polar puede recuperarse por destilación y reciclarse en a la zona de extracción para la purificación de catalizador (es decir, regeneración). Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación en una columna de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, a través del conducto **130**. La zona de extracción **150**, conducto **134**, la columna de destilación **155** y el conducto **130**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la de extracción **150**. La de extracción **150**, el conducto **510**, la sección de separación **1000** y el conducto **500**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar en la de extracción **150**.

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

#### Destilación del refinado de la primera zona de reacción ( $Z_1$ )

La corriente de refinado de la zona de extracción se puede destilar en una o más columnas de destilación para separar dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, como disolvente de extracción, pentenitrilos, subproductos de reacción y los productos de degradación del catalizador. Los dinitrilos separados de los otros componentes de la corriente de refinado pueden reciclarse después en la zona de extracción.



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

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

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, el pentenonitrilo puede separarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo. Esta corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01 %, por ejemplo, al menos 0,07 %, por ejemplo, al menos 0,1 %, por ejemplo, menos de 1 %, en peso de pentenonitrilo incluyendo el suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como corriente de cabeza en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, y cis-2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 ° C a 150 ° C. La columna puede manejarse en condiciones suficientes para mantener una mayoría de los compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como mononitrilos  $C_9$ , en la corriente empobrecida en pentenonitrilo. Estas condiciones pueden implicar manejar la columna de tal manera que al menos algo de pentenonitrilo esté incluido en la corriente empobrecida en pentenonitrilo.

La corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se puede introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, LAS composiciones que tienen un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos, tales como terc-butilcatecol, compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y los cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo podrán tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300 ° C. En contraste, la mayoría de los dinitrilos en la corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación antes mencionada tienden a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260 ° C a 300 ° C.

La tercera etapa de destilación de la corriente de refinado puede ocurrir en una o más columnas de destilación. En un ejemplo del uso de una sola columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, menos de 250 ° C, se retiran como una corriente de cabeza, los compuestos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, de 260 ° C a 300 ° C se retiran como una extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, mayor que 300 ° C se retira como una corriente de fondo. En este ejemplo de tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos, tales como Compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, tales como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de fondo puede comprender compuestos, tales como productos de degradación del catalizador, incluyendo, por ejemplo, de Ni (CN)<sub>2</sub> y un fosfato orgánico formado por oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, el tris (tolil) fosfato es un subproducto de oxidación de tris (tolil) fosfito.

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

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente se puede destilar adicionalmente para eliminar MGN de esta corriente para producir de este modo una corriente enriquecida en adiponitrilo para su reciclado a la zona de extracción. El 2-MGN dispone de un punto de ebullición aproximado de 269 ° C a 271 ° C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 ° C. El terc-butilcatecol, especialmente 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición 285 ° C. El punto de corte por encima de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de refinado también se puede ajustar de tal manera que el MGN se retire junto con los compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y los cresoles, como cabeza de la columna de destilación única con una extracción lateral o como una sobrecarga en la columna de destilación segundo, cuando se usan dos columnas. La extracción de MGN del adiponitrilo evita la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de la MGN también facilita la eliminación de Compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de reciclado de catalizador y todo el sistema de reacción. La eliminación de MGN facilita aún más la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de 2-etilsuccinonitrile ebullición es de 264 ° C. Al menos una porción de cualquier terc-

butilcatecol en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con el MGN. La corriente de MGN-que contiene recuperada de la columna de destilación se puede purificar aún más por la eliminación de impurezas, tales como fenoles, cresoles y TBC. El MGN purificado puede estar comercializado. MGN es útil como disolvente / intermedio en la industria de la fibra.

5 Aunque particulares se han descrito anteriormente etapas de destilación concretas para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, que es, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que otras etapas de destilación son posibles. El experto en la técnica sabrá diseñar y manejar dichas etapas. Corrientes de los compuestos extraídos del adiponitrilo en el refinado se pueden eliminar, refinar más, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar a un punto apropiado en el sistema de  
10 reacción total.

Los fondos que comprenden productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente se pueden pasar a un evaporador de película rotatoria (WFE) para recuperar adiponitrilo en dichos fondos. Un evaporador de película limpia también se puede usar para recuperar adiponitrilo a partir de productos de degradación de catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo **3000**. Los productos de  
15 degradación del catalizador de la sección de separación **1000** y la sección de separación **2000** pueden alimentarse en un evaporador de película limpia en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para recuperar adiponitrilo en todos los productos concentrados de egradación del catalizador, separados de los dinitrilos en estas secciones.

#### Introducción del catalizador reciclado en la primera zona de reacción ( $Z_1$ )

Después de que el catalizador ha pasado a través de un aparato de destilación para la destilación de disolvente no polar de catalizador, el catalizador purificado (es decir, regenerado) se puede reciclar a la primera zona de reacción. Cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado), puede reciclarse en la primera zona de reacción. Por ejemplo, en referencia a la Fig.1, los fondos de la columna destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede sacarse de la columna de destilación **155** a través de los  
25 conductos **156 y 146** para la introducción en el conducto de reciclado del catalizador **140** para su reciclado a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Opcionalmente, una corriente lateral puede sacarse del conducto **246** para el conducto **200 o 240**, y esta corriente lateral se puede usar como una alimentación de catalizador en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se alimenta posteriormente en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede estar provisto de Ni de valencia cero adicional por ejemplo, y / o el primer ligando que contiene fósforo, a través del conducto 245. Aunque no se muestra en la Fig.1, el conducto 245  
30 opcionalmente puede alimentarse directamente en el conducto 246o el conducto 248 en lugar de el conducto 240.

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

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

Como se muestra en la Fig.1, material de alimentación que contiene 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN)) puede alimentarse en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), por ejemplo, a a través del conducto **222**, y un segundo catalizador puede alimentarse a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), Por ejemplo, a a través del conducto **240**.

40 En una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), al menos una porción de la primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo se hace reaccionar en presencia de un segundo catalizador, que comprende un níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo. En la Fig.1, esta primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo pasa de la sección de separación **125** a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) A a través del conducto **200**. La Fig.1 no muestra el conducto para retirar la primera corriente enriquecida en-3-pentenonitrilo mencionada anteriormente y la corriente enriquecida en 1,3-butadieno de la sección de separación **125** .La primera corriente enriquecida en-3-pentenonitrilo puede, por ejemplo, pasar a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y alimentarse directamente en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) o en un conducto de alimentación, tales como el conducto **300**, mostrado en la Fig.1 para la introducción de alimentación en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Como se mencionó anteriormente, la corriente enriquecida en 1,3-butadieno puede reciclarse de nuevo en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

#### 50 Alimentación de 2-metil-3-butenonitrilo

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

**Equipos en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)**

La alimentación que contiene 2M3BN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenido en cualquier equipo adecuado conocido para un experto en la técnica. Una o más piezas de equipo convencional se pueden ser usar para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo, reactores continuos de tanque agitado, reactores de tipo bucle de columna de burbujas, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con un aparato para retirar al menos una porción del calor de reacción.

**Condiciones de reacción en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)**

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

Cuando se usa un ligando monodentado, la relación molar de ligando monodentado a níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de aproximadamente 1:01 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1. Cuando se usa un ligando bidentado, la relación molar entre el ligando bidentado y el níquel de valencia cero en el catalizador para la reacción de isomerización puede ser de 1:1 a 10:1, por ejemplo, 1:01-5:01.

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

Para la isomerización de 2M3BN para producir 3PN, la temperatura de reacción se puede mantener dentro del intervalo de alrededor de 0 ° C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 165 ° C. Una vez más, aunque la invención no está limitado por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, a efectos prácticos la presión oscila generalmente de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

**Destilación del efluente del reactor de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)**

La mezcla de producto de reacción de la zona de reacción de isomerización de 2M3BN puede incluir ciertos compuestos de punto de ebullición bajo, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Al menos algunos de los compuestos de punto de ebullición bajo pueden retirarse en una primera etapa de destilación. Después, una corriente empobrecida en compuestos de punto de ebullición bajo puede destilarse en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en (Z)-2M2BN, una corriente empobrecida en (Z)-2M2BN, incluyendo 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida en catalizador incluyendo el catalizador. Al menos una porción de la corriente enriquecida en catalizador se puede reciclar en la reacción de isomerización 2M3BN.

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

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

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

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

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenitrilo pueden separarse del 3-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, donde 2-metil-3-butenitrilo se recupera como un producto de cabeza y 3-pentenitrilo se recupera como un producto de fondo. Por ejemplo, las primera y la segunda corrientes enriquecidas en 3-pentenitrilo se pueden combinar y destilar en una columna de destilación individual o compartida o estas corrientes pueden destilarse en columnas de destilación separadas. El 2-metil-3-butenitrilo

recuperado de esta destilación se puede hacer pasar como alimentación a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>), y el 3-pentenitrilo recuperado de esta destilación se puede hacer pasar como alimentación a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>).

5 La segunda corriente enriquecida en-3-pentenitrilo puede comprender además (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y la segunda corriente enriquecida en-3-pentenitrilo puede destilarse para obtener una corriente enriquecida en (Z)-2-metil-3-butenonitrilo, que comprende 2-metil-3-butenonitrilo y (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, junto con otros compuestos de punto de ebullición bajo como se describió anteriormente, como un producto de la parte superior, y una corriente empobrecida en (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, que comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y, dependiendo de las condiciones de destilación, algo de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, como producto de fondo.

10 Al menos un sistema de destilación para destilar el efluente de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) se ha descrito anteriormente. Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica el diseño y manejo de otros sistemas de destilación para lograr el mismo resultado o esencialmente el mismo resultado. Por ejemplo, una corriente que comprende 3PN y 2M3BN procedentes de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) se puede hacer pasar a un aparato de destilación, tal como aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

15 Al menos una porción de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede usarse para preparar una solución de catalizador. En particular, al menos una porción de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo se puede hacer pasar a una zona de reacción de catalizador, en la que el metal níquel reacciona con el ligando que contiene fósforo para producir una solución de catalizador, que comprende catalizador y pentenonitrilos. Una porción de esta solución de catalizador se puede hacer pasar a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). Cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, una porción del catalizador se puede pasar a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

#### Reciclado y purificación del segundo catalizador

25 La segunda corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **225** a través del conducto **240**. Una porción de esta corriente enriquecida en catalizador en el conducto **240** se retira la formación de una segunda corriente de purga del catalizador, que pasa a través del conducto **226**. Esta corriente de purga comprende el segundo catalizador, producto de degradación del catalizador y subproducto de la reacción. Al menos una porción del segundo catalizador de la segunda corriente de purga del catalizador en el conducto **226** puede alimentarse a una segunda zona de regeneración de catalizador que comprende la extracción líquido-líquido de producto de degradación del catalizador al menos parcialmente separada y el subproducto de la reacción de un primer catalizador separado. De acuerdo con una opción que no se muestra en la Fig.1, al menos una porción de la segunda purga de catalizador en el conducto **226** puede alimentarse a una primera zona de regeneración del catalizador. En esta opción, la segunda zona de regeneración del catalizador se puede omitir.

30 Al menos 10 %, por ejemplo, al menos 50 %, por ejemplo, 75 %, por ejemplo, 80 % a 90 %, del segundo catalizador en la corriente **240** se recicla, y el monto restante en la corriente de purga **226** se retira para la purificación y recuperación. En una forma de realización, de 20 a 60 % en peso del catalizador circulante puede retirarse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado se devuelve a continuación, ya sea a la primera (Z<sub>1</sub>) o a la segunda (Z<sub>2</sub>) Zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una forma de realización del procedimiento descrito puede incluir la carga del segundo catalizador en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) y no reciclarlo.

El procedimiento llevado a cabo en una zona de regeneración del catalizador puede comprender las etapas de:

- 1) introducir una corriente de dinitrilo que comprende dinitrilo y una corriente de disolvente de extracción que comprende disolvente de extracción en una zona de extracción;
- 45 2) poner en contacto la purga de catalizador con el disolvente de extracción de la corriente de disolvente de extracción y el dinitrilo de la corriente de dinitrilo en la zona de extracción para obtener dentro de la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles, incluyendo una fase de extracción y una fase de refinado;
- 3) retirar de la fase de extracción una corriente de extracción que comprende disolvente de extracción y catalizador;
- 50 4) retirar de la fase de refinado que comprende una corriente de refinado dinitrilo, producto de degradación del catalizador y subproducto de la reacción;
- 5) destilar la corriente de extracción para obtener al menos una corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente de empobrecida en disolvente de extracción(es decir, una corriente enriquecida en catalizador) que comprende catalizador separado; y
- 55 6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para purgar productos de degradación del

catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo empobrecido en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición más bajos o más altos que el adiponitrilo y un experto en la técnica puede configurar esta etapa de destilación opcional dados los datos de equilibrio vapor-líquido de los componentes a destilar.

- 5 La purificación o regeneración de catalizador tiene como resultado la eliminación de productos de degradación del catalizador. Tales productos de degradación del catalizador incluyen uno o más de, por ejemplo, uno o más de productos de la hidrólisis del ligando que contiene fósforo, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, una o más productos de la oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación de los ligandos de fosfito,  $\text{Ni}(\text{C} \equiv \text{N})_2$ , productos de hidrólisis del ligando y níquel metal.
- 10 La purificación o regeneración de catalizador también tiene como resultado la eliminación de los subproductos de reacción. Ejemplos de tales subproductos de reacción incluyen un compuesto  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C} \equiv \text{N}$ , 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo.

### La segunda zona de extracción

15 Una segunda zona de extracción se muestra en la Fig.1. Una corriente de purga del catalizador **226** se introduce en la zona de extracción líquido / líquido **250**. Un disolvente no polar, tal como un alcano, se alimenta a la zona de extracción líquido / líquido **150** a través del conducto **230**. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se alimenta en la zona de extracción líquido / líquido **150** a través del conducto **700**. El disolvente polar introducido en la zona de extracción **150** a través del conducto **700** comprende subproductos de reacción y los subproductos de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende el disolvente no polar y el catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, subproductos de reacción y los productos de degradación del catalizador. La fase no polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **234** a la columna de destilación **255**. La fase polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **710** a la sección de separación **2000**.

25 El disolvente de extracción proporcionado a la zona de extracción puede ser al menos un compuesto de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos lineales, alifáticos ramificados, cicloalifáticos insustituídos y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden hervir en el intervalo de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, de 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La alimentación de dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente de adiponitrilo. MGN y ESN se pueden eliminar de la corriente de dinitrilo antes de reciclar a la zona de extracción líquido / líquido. Sin embargo, incluso cuando se eliminan MGN y ESN, pequeñas cantidades de MGN y ESN aún pueden estar presentes, ya que estos isómeros de adiponitrilo no pueden eliminarse por completo en el procedimiento de destilación usado para tratar la corriente de refinado.

35 La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de punto de ebullición bajo se pueden cargar en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral se puede generar durante la destilación de catalizador que contiene pentenonitrilos para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como una corriente de extracción superior y enriquecida en catalizador como extracción inferior. Tanto la corriente de purga del catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C} \equiv \text{N}$ , fenol y cresoles. Las fases de extracción y de refinado pueden fluir a contracorriente dentro de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de punto de ebullición intermedio se puede cargar en una zona de extracción de múltiples etapas y en un dosificador de etapa de extracción de la primera etapa a la etapa de extracción donde se retira la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que la fase de refinado se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida en catalizador puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que la fase de extracción se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de extracción. En una zona de extracción de varias etapas, una porción de la corriente enriquecida en catalizador también se puede cargar a la misma etapa de extracción de la zona de extracción, donde la fase de refinado se retira de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

Una corriente que comprende ligando de compensación también se puede introducir en la zona de extracción

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

fase de disolvente de extracción a partir de la zona de extracción deben controlarse. Las proporciones de los disolventes de extracción y el catalizador cargados en la zona de extracción son sustancialmente las mismas que las descritas anteriormente para la zona de extracción **150**. El punto de la dinitrilo de ebullición puede ser mayor que un punto de ebullición de 3-pentenonitrilo a una presión dada. Ejemplos de tales compuestos dinitrilos incluyen adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, y etilsuccinonitrilo mezclas de estos dinitrilos. La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de fases y la extracción de catalizador puede ser de 25 °C a 135 °C, por ejemplo, de 25 °C a 90 °C, por ejemplo, de 50 °C a 75 °C. La concentración de mononitrilos en la zona de extracción (por ejemplo, a partir de la corriente enriquecida en catalizador combinado) y la corriente de dinitrilo puede ser entre 2-20 %, por ejemplo, 5-15 %, en peso de mononitrilos total de, por ejemplo, donde el componente mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de compuestos que comprenden mononitrilo 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, y valerionitrilo.

#### Reciclado del disolvente de extracción

El disolvente no polar puede recuperarse por destilación y reciclarse en a la zona de extracción para la purificación de catalizador (es decir, regeneración). Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el disolvente no polar puede recuperarse mediante destilación en una columna de destilación **255** y se devuelve a la zona de extracción **250**, a través del conducto **230**. La zona de extracción **250**, conducto **234**, la columna de destilación **255** y el conducto **230**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la de extracción **250**. La de extracción **250**, el conducto **710**, la sección de separación **2000** y el conducto **700**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar en la de extracción **150**

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

#### Destilación del refinado de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)

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

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

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

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

La corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se puede introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, LAS composiciones que tienen un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos, tales como terc-butilcatecol, compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y los cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo podrán tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300 °C. En contraste, la mayoría de los dinitrilos en la corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación antes mencionada tienden a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C.

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

Esta separación también puede tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se usan dos columnas de destilación para la tercera etapa de destilación, una primera columna de destilación se puede manejar para producir una corriente de fondo que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 300 °C y una corriente de cabeza que comprende dinitrilos y, por ejemplo,  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles. Esta corriente de cabeza puede hacerse pasar después a una segunda columna de destilación para producir dinitrilos como una corriente de fondo y una corriente de cabeza que comprende compuestos de punto de ebullición más bajo, compuestos  $C_6H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles.

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente se puede destilar adicionalmente para eliminar MGN de esta corriente para producir de este modo una corriente de adiponitrilo esencialmente pura para su reciclado a la zona de extracción. El 2-MGN dispone de un punto de ebullición aproximado de 269 °C a 271 °C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. El terc-butilcatecol, especialmente 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición 285 °C. El punto de corte por encima de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de refinado también se puede ajustar de tal manera que el MGN se retire junto con los compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$ , fenol y los cresoles, como cabeza de la columna de destilación única con una extracción lateral o como una sobrecarga en la columna de destilación segundo, cuando se usan dos columnas. La extracción de MGN del adiponitrilo evita la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de la MGN también facilita la eliminación de Compuestos  $C_6H_{13}C \equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de reciclado de catalizador y todo el sistema de reacción. La eliminación de MGN facilita aún más la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de 2-etilsuccinonitrile ebullición es de 264 °C. Al menos una porción de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con el MGN.

Aunque particulares se han descrito anteriormente etapas de destilación concretas para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, que es, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que otras etapas de destilación son posibles. El experto en la técnica sabrá diseñar y manejar dichas etapas. Corrientes de los compuestos extraídos del adiponitrilo en el refinado se pueden eliminar, refinar más, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar a un punto apropiado en el sistema de reacción total.

Los fondos que comprenden productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente se pueden pasar a un evaporador de película rotatoria (WFE) para recuperar adiponitrilo en dichos fondos. Un evaporador de película limpia también se puede usar para recuperar adiponitrilo a partir de productos de degradación de catalizador en una sección de recuperación de adiponitrilo **3000**. Los productos de degradación del catalizador de la sección de separación **1000** y la sección de separación **2000** pueden alimentarse en un evaporador de película limpia única en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para recuperar adiponitrilo en todos los productos concentrados de degradación del catalizador, separados de los dinitrilos en estas secciones.

#### Introducción del catalizador reciclado en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ )

Después de que el catalizador ha pasado a través de un aparato de destilación para la destilación de disolvente no polar de catalizador, el segundo catalizador purificado (es decir, regenerado), se puede reciclar a la segunda zona de reacción. Cuando los primero y segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado), puede reciclarse a la primera zona de reacción. Cuando los catalizadores segundo y tercero comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado), puede reciclarse a la tercera zona de reacción. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 1, los fondos de la columna procedentes de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **255** a través del conducto **248** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Opcionalmente, cuando el primer y segundo catalizador comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, una corriente lateral puede tomarse del conducto **248** al conducto **247**, y esta corriente lateral se puede usar como una alimentación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada del segundo catalizador, que después se alimenta en la primera zona de reacción ( $Z_2$ ), se puede proporcionar con NI de valencia cero adicional y/o el primer ligando que

contiene fósforo, por ejemplo a través del conducto 145. Aunque no se muestra en la Fig. 1, el conducto 145 puede alimentarse opcionalmente directamente en el conducto 140 o el conducto 146 en lugar del conducto 146. En una realización en la que la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) comparten catalizador, el catalizador de compensación para la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se puede recuperar de la corriente de reciclado del catalizador de la tercera zona de de reacción ( $Z_3$ ). Esta realización no se ilustra en las figuras.

### 5 Hidrocianación de 3-pentenitrilo en la tercera reacción zona de reacción $Z_3$

Como se muestra en la Fig.1, el 3-pentenitrilo (3PN) ) que contiene material de alimentación puede alimentarse en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, a través del conducto 300, una alimentación de cianuro de hidrógeno puede ser alimentarse en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, a través del conducto 220, y un tercer catalizador puede alimentarse en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, a través del conducto 340. La alimentación de catalizador también comprende un promotor de ácido de Lewis.

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

### 15 El material de alimentación de 3-pentenitrilo

La alimentación de 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) se obtiene a partir de etapas de destilación descritos en el presente documento anteriormente. Esta alimentación puede comprender al menos 95 % en peso de 3PN. Esta alimentación también puede comprender menos de 5 % en peso de pentenonitrilos distintos de 3PN, y menos de 0,1 % en peso del primer ligando que contiene fósforo.

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

### 30 Alimentación de HCN

La alimentación de  $HC \equiv N$  en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) pPuede ser un producto del proceso de Andrussow que se seca hasta menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, mediante destilación antes de la entrada en zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN normalmente contendrá al menos un poco de agua. El HCN muy seco es inestable, y se prefiere usar el HCN anhidro. En consecuencia, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

El cianuro de hidrógeno ( $HC \equiv N$ ) está, preferentemente, sustancialmente, libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoniaco. Este  $HC \equiv N$  se puede introducir en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como un vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Europea N° 1 344 770. Como alternativa, se puede usar una cianohidrina como fuente de  $HC \equiv N$ ; véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N ° 3.655.723.

### 45 Equipos en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ )

La alimentación de  $HC \equiv N$ , la alimentación que contiene 3PN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenido en cualquier equipo adecuado conocido para un experto en la técnica. Una o más piezas de equipo convencional se pueden ser usar para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo, reactores continuos de tanque agitado, reactores de tipo bucle de columna de burbujas, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con un aparato para retirar al menos una porción del calor de reacción.

### 50 Condiciones de reacción en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ )

La hidrocianación de 3PN se puede realizar haciendo reaccionar  $HC \equiv N$  y 3PN en forma de vapor, líquido, o mezclas de los mismos. Como una alternativa, se puede usar una cianohidrina como la fuente de  $HC \equiv N$ .

Las etapas para realizar 3-pentenitrilo y las etapas que reaccionan 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno no tienen por qué tener lugar en el mismo lugar o instalación. Por ejemplo, la segunda zona de reacción y la tercera



zona de reacción se pueden separar una de otra por una distancia de al menos 500 metros. La tercera zona de reacción puede ser capaz de funcionar por separado y de forma independiente de la primera zona de reacción y de la segunda zona de reacción.

5 En la reacción de hidrocianación de 3PN, se proporcionan promotores para mejorar la producción de dinitrilos. Como se conoce en la técnica los promotores influyen tanto en la actividad del catalizador como la selectividad por el ADN deseado. Promotores empleados incluyen sales de metales que tienen números atómicos 13, 21-32, 39-50, y 57-80, por ejemplo, de zinc, y compuestos de la fórmula  $BR'_3$  en la que R' es un alquilo o un radical arilo de hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo trifenilboro,  $(C_6H_5)_3B$ . Los aniones de las sales de metal incluyen haluros, por ejemplo cloruro, sulfatos, fosfatos, y carboxilatos alifáticos inferiores. Los promotores útiles son generalmente conocidos en la técnica como ácidos de Lewis. La relación molar entre el promotor y el níquel en el catalizador es suficiente para promover la hidrocianación de 3-pentenitrilo, y en una realización puede estar en el intervalo de 1:20 a 50:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 2:01 cuando el promotor de ácido de Lewis es de  $ZnCl_2$ .

15 En el procedimiento de hidrocianación de 3de PN, una corriente empobrecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD, una corriente empobrecida en 2M3BN del procedimiento de isomerización de 2M3BN, o una combinación de los mismos, es una corriente de alimentación útil. La temperatura de la reacción de hidrocianación 3PN puede mantenerse dentro del intervalo de aproximadamente  $-0^\circ C$  a aproximadamente  $150^\circ C$ , por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente  $25^\circ C$  a aproximadamente  $80^\circ C$ . Generalmente, la presión de reacción debe ser suficiente para mantener el  $HC \equiv N$  en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla de reacción líquida. Dicha presión es al menos en parte, una función de la cantidad de  $HC \equiv N$  sin reaccionar presente en la mezcla de reacción- Aunque el procedimiento descrito no está limitado por ninguna presión concreta para esta etapa de reacción, a efectos prácticos la presión oscila generalmente desde aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

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

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

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

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

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

El efluente de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) comprende adiponitrilo, tercer catalizador, promotor de catalizador y el producto de degradación del catalizador. En la Fig.1, este efluente de la reacción de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) pasa a a través del conducto **400** a la zona de extracción líquido / líquido **370**. Uno o más etapas de destilación (no ilustradas) pueden incluirse entre la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) y la zona de extracción líquido / líquido **370** para eliminar los constituyentes de menor punto de ebullición incluyendo 3-pentenitrilo sin reaccionar. El disolvente de extracción se introduce en la zona de extracción **370** a través del conducto **330**. En la zona de extracción **370** se forma una fase de extracción y una fase de refinado. La fase de extracción comprende el disolvente de extracción y el tercer catalizador, y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de degradación de catalizador y promotor. La fase de extracción pasa a a través del conducto **334** a la columna de destilación **375**, donde disolvente de extracción se separa del catalizador. El disolvente de extracción de la columna de destilación **375** pasa a a través del conducto **330** y se recicla de nuevo en zona de extracción **370**. Una corriente de catalizador se toma de la columna de destilación **375** y se recicla de nuevo en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La fase de refinado se ha tomado de la zona de extracción **370** a través del conducto **600** en la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. Una corriente de producto adipodinitrilo purificado se recupera a a través del conducto **660**.

La mezcla de producto de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de 3PN, incluyendo pentenonitrilos, tales como 3PN, 2PN, y (E)-2M2BN, dinitrilos, tales como el ADN y de MGN, catalizador, productos de degradación de catalizador y promotor, puede ponerse en contacto con un disolvente de extracción no polar en una zona de extracción de acuerdo con un procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.773.809 y 6.936.171. Una corriente de extracción que incluye catalizador y disolvente de extracción y una corriente de refinado incluyendo disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador, y el promotor se retira de la zona de extracción. La corriente de extracción se puede cargar en un aparato de destilación.

La corriente de extracción se separa por destilación para obtener una primera corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente enriquecida en catalizador incluyendo el catalizador recuperado. La corriente enriquecida en catalizador que incluye complejos de níquel del ligando que contiene fósforo se puede reciclar para ponerse en contacto con 3PN y  $\text{HC} \equiv \text{N}$  en presencia del promotor para producir ADN.

5 La corriente de refinado puede destilarse en una o más columnas de destilación para obtener una segunda corriente enriquecida en disolvente de extracción, una corriente de pentenonitrilo enriquecido que incluye 3PN, una corriente enriquecida en dinitrilo, una corriente empobrecida en dinitrilo, incluyendo los productos de degradación de catalizador y promotor, una corriente enriquecida en MGN y una corriente empobrecida en MGN que incluyendo ADN.

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

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

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

25 Aunque una mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente en la zona de extracción, algo de disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado, que se libera en la columna de destilación  $K'_1$  la Fig.3 a través del conducto 600. La corriente de refinado, por lo tanto, comprende algo de disolvente de extracción. La corriente de refinado 600 puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (normalmente una mezcla de pentenonitrilos), compuestos de punto de ebullición intermedio y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de refinado, disolvente de extracción (en. Fig. 3, retirada a través de la corriente 625) que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos puede separarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente empobrecida en el disolvente de extracción de refinado, que se retira de la columna  $K'_1$  a través del conducto 620. El disolvente de extracción retirado a a través del conducto 625 puede tener un punto de ebullición, por ejemplo de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de un disolvente tal extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (BP) de 81 °C

35 En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, el pentenonitrilo puede separarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo. En la Fig.3, esta corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo 630 se obtiene de la destilación de una corriente empobrecida en disolvente de extracción 620 en la columna de destilación  $K'_2$ . . Esta corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo 630 puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01 % en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como corriente de cabeza 650 en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, y cis-2-pentenonitrilo. Esta corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01 %, por ejemplo, 0,07 %, por ejemplo, 0,1 %, por ejemplo, menos de 1 %, en peso de pentenonitrilo

45 incluyendo el suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, y 2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos retirados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 °C a 150 °C.

La corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo 630 obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente se puede introducir en al menos una tercera etapa de destilación. En la Fig.3, esta tercera etapa de destilación se lleva a cabo la columna  $K'_3$ . . En esta tercera etapa de destilación, composiciones que tienen un punto de ebullición más alto que los dinitrilos se separan como una corriente de fondo 640 a partir de dinitrilos y cualquier compuesto del mismo punto de ebullición presente, tales como compuestos del punto de ebullición intermedio. Tales productos de fondo de la corriente 640 podrán tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300 °C. En contraste, la mayoría de los dinitrilos en la corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo 630 de la segunda etapa de destilación antes mencionada tienden a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260

55 °C a 300 °C. Estos dinitrilos y compuestos del punto de ebullición intermedio tienden a ser retirados como una extracción aérea a través de la corriente 635.

En la figura 3, la corriente 635 se puede hacer pasar después a la columna de destilación  $K'_4$  para producir adiponitrilo como una corriente de los fondos 660 y una corriente de cabeza 650 que comprende MGN y compuestos del punto de ebullición intermedio.

La corriente 640 que comprenden producto de degradación de la columna K<sub>3</sub> se pueden pasar a un evaporador de película rotatoria (WFE) para recuperar adiponitrilo en dichos fondos. Una o más corrientes que comprenden subproductos de degradación del catalizador de la columna K<sub>3</sub> en la Fig.02 de mayo también, opcionalmente, puede pasar a esta evaporador de película rotatoria

- 5 Aunque particulares se han descrito anteriormente etapas de destilación concretas para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificada, se entenderá que otras etapas de destilación son posibles. El experto en la técnica sabrá diseñar y manejar dichas etapas. Corrientes de los compuestos extraídos del adiponitrilo en el refinado se pueden eliminar, refinar más, usar en un procedimiento de reacción diferente o reciclar a un punto apropiado en el sistema de reacción total.

#### 10 **Rendimiento y pureza y de adiponitrilo (ADN)**

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

- 15 Al limitar la cantidad de mononitrilos C<sub>9</sub> que entran en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), La cantidad de dinitrilos de la fórmula C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub> producidos en la tercera zona de reacción puede ser limitada. Por ejemplo, el producto de reacción de la tercera (Z<sub>3</sub>) zona de reacción puede comprender sustancialmente un producto dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tiene menos de 5000 partes por millón (ppm), preferentemente menos de 2.000 partes por millón (ppm); más preferentemente menos 500 partes por millón (ppm) dinitrilos (DDN ) de fórmula química C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>.

#### 20 **Zona opcional de regeneración del catalizador compartido**

- Las zonas descritas en este documento en las que el catalizador se purificó parcialmente mediante la eliminación de los productos de degradación del catalizador y los subproductos de reacción se denominan en el presente documento zonas de depuración o zonas de regeneración. Cuando los ligandos que contienen fósforo del primer y el segundo catalizador son idénticos, las primera y segunda zonas de regeneración de catalizador se pueden combinar (mezclar) como una zona de regeneración del catalizador compartida que comprende la extracción líquido-líquido. Esta opción comprende además alimentar al menos una porción del primer catalizador de la primera purga de catalizador, alimentar al menos una porción de la segunda catalizador de la segunda purga de catalizador o la alimentación de una combinación de los mismos a la zona de regeneración de catalizador compartida para por lo menos separar parcialmente el producto de degradación del catalizador y el subproducto de la reacción de un catalizador separado.

Al menos una porción del catalizador separado de la zona de regeneración del catalizador compartida puede ponerse en contacto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) para producir el primer efluente de la reacción.

- 35 Al menos una porción del catalizador separado de la zona de regeneración del catalizador compartido puede ponerse en contacto con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda (Z<sub>2</sub>) zona de reacción para producir el segundo efluente de la reacción.

El catalizador de la zona de regeneración del catalizador compartido puede ponerse en contacto con ambos 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) y con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>).

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

#### **Primer, segundo y tercer catalizadores**

- Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" incluye dentro de su significado una composición de precursor de catalizador. Esto indica que el significado de níquel de valencia cero en algún momento se une al menos a un ligando que contiene fósforo. Además, las reacciones adicionales se producen durante hidrocianación, por ejemplo, de complejos de la composición de catalizador inicial para un compuesto etilénicamente insaturado. Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" también incluye dentro de su significado catalizador reciclado, es decir, un catalizador que comprende un níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo que, habiendo sido usado en el procedimiento de la invención, se devuelve o puede devolverse al procedimiento y usarse de nuevo o en varias ocasiones. Los disolventes adecuados para los catalizadores incluyen disolventes de extracción útiles en el procedimiento, por ejemplo, disolventes polares tales como nitrilos, por ejemplo, pentenonitrilos, tales como 3-pentenonitrilo, y disolventes no polares tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, ciclohexano.

- 55 Los catalizadores primero, segundo y tercero comprenden, cada uno níquel de valencia cero y un ligando que contiene fósforo. Estos catalizadores pueden ser el mismo o diferentes.

Opcionalmente, los catalizadores primero, segundo y tercero son todos diferentes. Opcionalmente, los catalizadores primero y segundo son el mismo, y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, los catalizadores segundo y tercero son el mismo, y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, los los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo o diferente ligando monodentado, y el tercer catalizador comprende un ligando bidentado.

5 Opcionalmente, el primer catalizador comprende un ligando monodentado, y el segundo y el tercer catalizador comprenden el mismo ligando bidentado o uno diferente.

El rendimiento químico de adiponitrilo puede aumentarse en la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno sobre lo que puede lograrse cuando el primer catalizador, segundo catalizador, y el tercer catalizador son el mismo con respecto al ligando que contiene fósforo y el mismo catalizador fluye dentro de las primera, segunda y tercera zonas de reacción.

10

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

15

El tercer catalizador puede separarse de la primera ( $Z_1$ ) y la segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción no reciclando el tercer catalizador de nuevo (ya sea directa o indirectamente) a la primera ( $Z_1$ ) y la segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción o de hecho a cualquier ubicación aguas arriba de la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción o corrientes.

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

20

Aunque pequeñas cantidades (por ejemplo, trazas) del primer catalizador pueden estar presentes en la corriente de alimentación **300** a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), el primer catalizador preferentemente no se introduce de forma intencionada en la tercera ( $Z_3$ ) zona de reacción. Por lo tanto, en una realización preferida, la corriente purificada del primer catalizador en el conducto **156** de la columna de destilación **155** se recicla a al menos una de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) A través del conducto 146 y, opcionalmente, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) a través del conducto **246**, pero nada de esta corriente en el conducto 156 se pasa a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). En general, al menos 90 %, por ejemplo, al menos 95 %, por ejemplo, al menos 99 %, por ejemplo, al menos 99,9 % y adecuadamente, sustancialmente todo el primer catalizador reciclados a al menos una de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) Y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), y / o menos de 10 %, por ejemplo, menos de 5 %, por ejemplo, menos de 1 %, por ejemplo, menos de 0,1 %, y adecuadamente nada del primer catalizador se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

25

30

35

Sin embargo, la presente invención no tolera el paso de algo del primer catalizador aguas abajo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), Aunque esto se consigue normalmente por rutas distintas al paso de la corriente purificada de catalizador en el conducto 156 de la columna de destilación **155** a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), como se apreciará a partir de las descripciones de procedimientos en la presente memoria. Por ejemplo, algo del primer catalizador puede pasar inadvertidamente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como resultado de una alteración o error del operario sin la necesidad de cerrar todo el procedimiento integrado y eliminar el primer catalizador de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

40

Cuando el ligando del primer catalizador es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, la concentración del ligando monodentado que contiene fósforo del primer catalizador en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) no puede ser de más de 500 ppm, preferentemente no más de 100 ppm, preferentemente no más de 50 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, preferentemente no más de 5 ppm, preferentemente no más de 1 ppm, y preferentemente sustancialmente cero.

45

La reacción del níquel metal con al menos un ligando que contiene fósforo libre se enseña en las patentes de EE.UU. 3,903,120, 4,385,007, 4,416,825; la publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos N ° de 20040176622, y la publicación de la solicitud de patente PCT n° 1995011077.

50

Las composiciones de catalizador que comprenden al menos un ligando que contiene fósforo pueden estar sustancialmente libres y mantenerse separadas de al menos uno de monóxido de carbono, oxígeno y agua. Estas composiciones de catalizador pueden ser preformadas o prepararse *in situ* de acuerdo con técnicas bien conocidas en la materia. Por ejemplo, la composición de catalizador se puede formar poniendo en contacto ligando de fosfito monodentado o bidentado con un compuesto de níquel de valencia cero que tiene ligandos fácilmente desplazados por ligandos de organofosfito, tales como  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ,  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ , and  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ , todos los cuales son bien conocidos en la técnica, en el que 1,5-ciclooctadieno (COD), tris (orto-tolil) fosfito [ $\text{P}(\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)$ ], y etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) son los ligandos fácilmente desplazados, donde la minúscula "o" representa orto. El

55

níquel elemental, preferentemente polvo de níquel, cuando se combina con un catalizador halogenado, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 3,903,120 también es una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

5 Como alternativa, los compuestos de níquel divalentes se pueden combinar con un agente reductor, para servir como fuente de níquel de valencia cero en la reacción, en presencia de un ligando de fosfito monodentado o bidentados. Compuestos de níquel divalente adecuados incluyen los compuestos de la fórmula  $NiZ_2$  donde Z es haluro, carboxilato, o acetilacetato. Los agentes reductores adecuados incluyen borohidruros metálicos, hidruros de aluminio de metal, alquilos de metal, Li, Na, K, Zn, Fe o  $H_2$  y medios electro-químicos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6,893,996. En una composición de catalizador, el ligando fosfito bidentado puede estar presente en exceso de lo que, teóricamente, puede ser coordinado con el de níquel en un momento dado.

15 Cuando un compuesto de níquel divalente se hace reaccionar con un agente reductor, un ácido de Lewis puede ser generada como un subproducto. Por ejemplo, cuando  $NiCl_2$  se hace reaccionar con valencia cero de Zn en presencia de un ligando, se forma un catalizador que comprende cero valente Ni y de  $ZnCl_2$ , que es un ácido de Lewis. Es posible usar un producto de reacción tales como una alimentación tanto del catalizador como ácido de Lewis a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Sin embargo, este producto de reacción debe ser sometido a una etapa de purificación adecuada para eliminar el ácido de Lewis antes de que el catalizador se usa como una alimentación a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Esta etapa de purificación puede implicar la extracción líquido / líquido y destilación. Se prefiere el uso de valencia cero de Ni, en lugar de divalente de Ni, como fuente de níquel para el primer catalizador.

20 Los procedimientos adecuados para la preparación de catalizadores, que pueden usarse como la primera, segunda o tercera catalizador, se describen en el número de solicitud internacional PCT/US10/60381(WO2011075494), Número de solicitud internacional PCT/US10/60388(WO2011075496), Fiscal INVISTA Número de Expediente PI2440 y INVISTA Número Expediente Fiscal PI2775.

25 La composición de catalizador se puede disolver en un disolvente no reactivo hacia, y miscible con, la mezcla de reacción de hidrocianación. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos con 1 a 10 átomos de carbono, y disolventes de nitrilo tales como acetonitrilo. Como alternativa, 3PN, una mezcla de pentenonitrilos isómeros, una mezcla de metilbutenonitrilos isoméricos, una mezcla de pentenonitrilos isómeros y metilbutenonitrilos isoméricos, o el producto de reacción de una reacción anterior, puede usarse para disolver la composición del catalizador.

30 Como se discutió anteriormente en este documento, el catalizador se puede regenerar mediante extracción líquido / líquido seguido de destilación para eliminar el disolvente de extracción. La concentración de complejos de níquel en el catalizador, se recuperó en esta etapa de destilación, se puede aumentar antes de poner en contacto al menos una parte de los complejos de níquel concentradas, que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo, con 1,3 - butadieno y cianuro de hidrógeno en el primero ( $Z_1$ ) Zona de reacción para producir la primera efluente de la reacción, y con 2-metil-3-butenonitrilo en el segundo ( $Z_2$ ) Zona de reacción para producir el segundo efluente de la reacción, o su combinación. La concentración de complejos de níquel puede ser aumentada poniendo en contacto al menos una porción de la corriente de disolvente empobrecido extracción con metal de níquel en un disolvente organonitrilo.

#### 40 **Ligando que contiene fósforo**

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

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

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

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

Dichos ligandos que contienen fósforo para el primer catalizador se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula I, fórmula III, fórmula IV, fórmula IVa o combinaciones de los mismos. Ligandos que



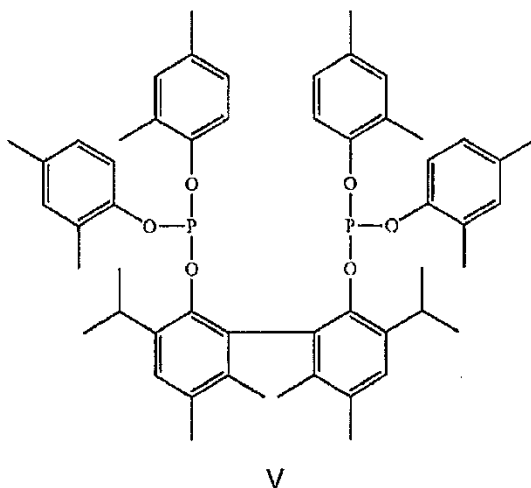
1,1'-binaftol. Los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden estar unidos directamente, es decir no únicamente a través del átomo de fósforo central. Se da preferencia a los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  no unidos directamente. En una realización preferida, los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son radicales seleccionados del grupo que consiste en fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En otra realización particularmente preferida, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberán ser grupos fenilo. En otra realización preferida, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberán ser grupos o-tolilo. Compuestos particularmente preferidos que se pueden usar son los de la fórmula (IVa) siguiente:



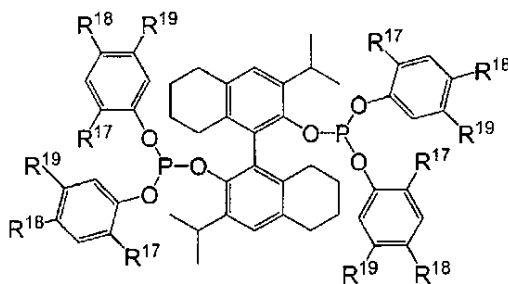
en la que w, x, y, z son un número natural y se aplican las siguientes condiciones:  $w+x+y+z=3$  y  $w, z \leq 2$ .

Ejemplos de dichos compuestos (IIa) son o-tolil-O-)<sub>3</sub>P, (p-tolil-O-)(fenil-O-)<sub>2</sub>P, (m-tolil-O-)(fenil-O-)<sub>2</sub>P, (o-tolil-O-)(fenil-O-)<sub>2</sub>P, (p-tolil-O-)<sub>2</sub>(fenil-O-)P, (m-tolil-O-)<sub>2</sub>(fenil-O-)P, (o-tolil-O-)<sub>2</sub>(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-)<sub>3</sub>P, (m-tolil-O-)(p-tolil-O-)<sub>2</sub>P, (o-tolil-O-)(p-tolil-O-)<sub>2</sub>P, (m-tolil-O-)<sub>2</sub>(p-tolil-O-)P, (o-tolil-O-)<sub>2</sub>(p-tolil-O-)P, (o-tolil-O-)(m-tolil-O-)(p-tolil-O-)P, (m-tolil-O-)<sub>3</sub>P, (o-tolil-O-)(m-tolil-O-)<sub>2</sub>P, (o-tolil-O-)<sub>2</sub>(m-tolil-O-)P o mezclas de estos compuestos.

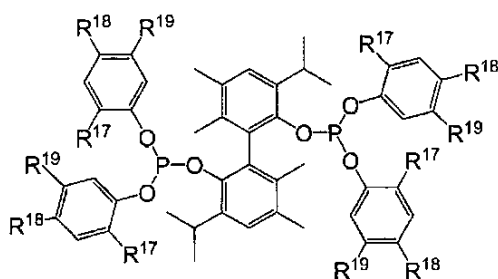
Un ejemplo de ligando de fosfito bidentado que es útil en el presente procedimiento es el que tiene la fórmula V, mostrada más adelante



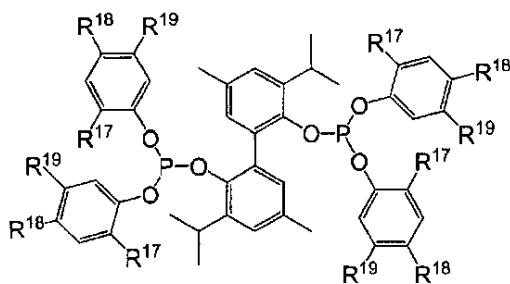
Otros ejemplos de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente procedimiento incluyen aquellos que tienen las fórmulas VI a IX, mostradas más adelante, en las que para cada fórmula,  $R^{17}$  se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo o iso-propilo, y  $R^{18}$  y  $R^{19}$  se seleccionan de forma independiente de H o metilo:



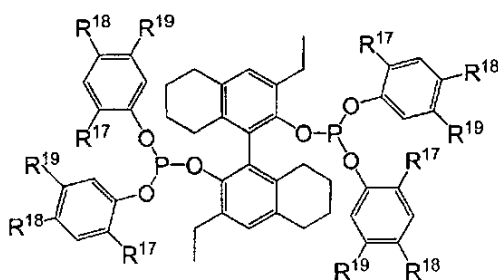
VI



VII

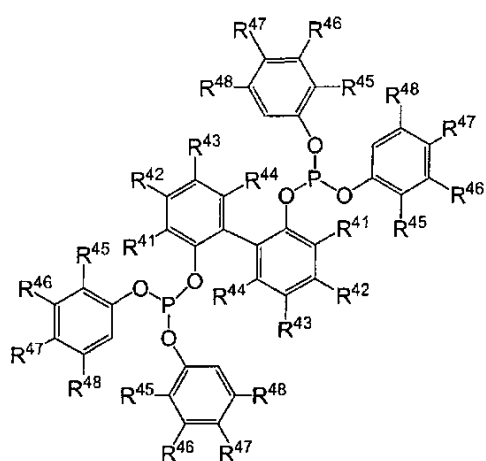


VIII

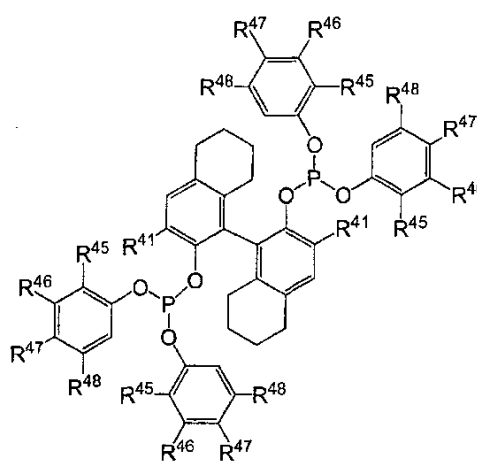


IX

- 5 Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente procedimiento incluyen un ligando seleccionado de un miembro del grupo representado por las fórmulas X y XI, en las que todos los caracteres de referencia tienen el mismo significado salvo si se limita explícitamente:



Fórmula X



Fórmula XI

en la que,

- 10  $R^{41}$  y  $R^{45}$  se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en hidrocarbilo de  $C_1$  a  $C_5$ , y cada uno de  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en H e hidrocarbilo de  $C_1$  a  $C_4$ .



Por ejemplo, el ligando de fosfito bidentado se puede seleccionar de un miembro del grupo representado por la Fórmula X y la Fórmula XI, en la que

R<sup>41</sup> es metilo, etilo, isopropilo o ciclopentilo;

R<sup>42</sup> es H o metilo;

5 R<sup>43</sup> es H o hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> ;

R<sup>44</sup> es H o metilo;

R<sup>45</sup> es metilo, etilo o isopropilo; y

R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup> y R<sup>48</sup> se seleccionan cada uno de forma independiente del grupo que consiste en hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

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

R<sup>41</sup>, R<sup>44</sup>, y R<sup>45</sup> son metilo;

R<sup>42</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup> y R<sup>48</sup> son H; y

R<sup>43</sup> es un hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> ;

o

15 R<sup>41</sup> es isopropilo;

R<sup>42</sup> es H;

R<sup>43</sup> es un hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> ;

R<sup>44</sup> es H o metilo;

R<sup>45</sup> es metilo o etilo;

20 R<sup>46</sup> y R<sup>48</sup> son H o metilo; y

R<sup>47</sup> es H, metilo o terc-butilo;

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

R<sup>41</sup> es isopropilo o ciclopentilo;

25 R<sup>45</sup> es metilo o isopropilo; y

R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, y R<sup>48</sup> son metilo;

Como otro ejemplo, el ligando de fosfito bidentado puede estar representado por la Fórmula X, en la que R<sup>41</sup> es isopropilo, R<sup>42</sup>, R<sup>46</sup>, y R<sup>48</sup> son H; y R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup>, y R<sup>47</sup> son metilo.

30 Se reconocerá que las fórmulas V a XI son representaciones bidimensionales de moléculas tridimensionales y la rotación alrededor de los enlaces químicos se puede producir en las moléculas para dar configuraciones que difieren de las mostradas. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace carbono-carbono entre las posiciones 2 y 2' de los grupos bifenilo, octahidrobinaftilo y o de puente de binaftilo de las fórmulas V a XI, respectivamente, pueden acercar los dos átomos de fósforo de cada fórmula y pueden permitir que el ligando de fosfito se una al níquel de un modo bidentado. El término "bidentado" es bien conocido en la técnica y significa que ambos átomos de fósforo del ligando

35 están unidos a un átomo de níquel.

Al menos un ligando que contiene fósforo para el primer catalizador puede seleccionarse de, por ejemplo, el grupo que consiste en compuestos de fórmula IV, en la que la fórmula IV tiene la estructura anterior.

Al menos un ligando que contiene fósforo para el segundo catalizador puede seleccionarse de, por ejemplo, el grupo que consiste en compuestos de fórmulas III y IV, en la que las fórmulas III y IV tiene la estructura anterior.

40 Al menos un ligando que contiene fósforo para el tercer catalizador puede seleccionarse de, por ejemplo, el grupo que consiste en compuestos de fórmula III, en la que la fórmula III tiene la estructura anterior.

### Promotor de ácido de Lewis

45 La reacción, que tiene lugar en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) para hidrocianar el 3-pentenitrilo para producir adiponitrilo, tiene lugar, preferentemente, en presencia de un promotor para estimular esta reacción. El promotor puede ser un ácido de Lewis, tal como un compuesto inorgánico, un compuesto organometálico, o combinaciones de los mismos, en los que un catión del ácido de Lewis se selecciona del grupo que consisten en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, boro, aluminio, ytrio, circonio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, yterbio, samario, tántalo y estaño. No obstante, las reacciones, que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) para hidrocianar el 1,3-butadieno y en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) para isomerizar el 2-

50 metil-3-butenonitrilo, tiene lugar, preferentemente, en ausencia o ausencia sustancial de dicho promotor. Se entenderá que la expresión, ausencia sustancial, permite que haya presente algo de promotor cuantificable, siempre que la cantidad del promotor no sea suficiente para afectar de forma significativa a la selectividad o el rendimiento de las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) y en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>).

55 Los dinitrilos se pueden producir en la primera zona de reacción mediante la reacción de 3PN o 2M3BN con HCN. Los ácidos de Lewis son capaces de estimular la formación de dinitrilos en la primera zona de reacción. Preferentemente, los ácidos de Lewis no se introducen en la primera zona de reacción en cantidades detectables. No obstante, se puede introducir una cantidad detectable de un ácido de Lewis en la primera zona de reacción, siempre que se minimice la formación de dinitrilo. Por ejemplo, se puede introducir una cantidad detectable de un

ácido de Lewis en la primera zona de reacción, siempre que la cantidad de dinitrilos producida, cuando no se introduce ninguno de los ácidos de Lewis en la primera zona de reacción, no aumente en más del 5 % en peso.

El ácido de Lewis puede introducirse de forma inintencionada en la primera zona de reacción como resultado de una alteración de una unidad o un error del operario. No obstante, la producción continua de 3-pentenitrilo se puede mantener, siempre que la proporción entre los equivalentes atómicos de Ni y los moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción sea inferior a 10:1 durante el curso de al menos 95 % de la producción de 3-pentenitrilo.

El 3-pentenitrilo producido en la primera y la segunda zona de reacción se puede hacer reaccionar con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción cadena debajo de la primera y la segunda zona de reacción. Un catalizador y un promotor de ácido de Lewis pueden fluir a través de la tercera zona de reacción junto con los reactantes y los productos. Preferentemente, ninguno de los promotores de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluye hacia la primera zona de reacción. No obstante, es posible que una porción del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluye a la primera zona de reacción, siempre que la producción indeseada de dinitrilos en la primera reacción se minimice, como se ha indicado anteriormente.

### Equipo de destilación

Las etapas de destilación descritas en el presente documento se pueden realizar en cualquier equipo adecuado conocido por el experto en la técnica. Ejemplos de equipo convencional adecuado para esta destilación incluyen columnas de bandejas de tamices, columnas de bandejas de burbujas, columnas con empaquetamiento regular, columnas empaquetadas de forma aleatoria o evaporadores de una sola etapa, tal como evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación ultrarrápida, evaporadores de bobina helicoidal multifásicos, evaporadores de circulación natural o evaporadores ultrarrápidos de circulación forzada. La destilación se puede realizar en una o más partes del equipo.

El equipo de destilación comprende al menos una columna de destilación. Una columna de destilación puede tener una sección de empaquetamiento estructurada encima de la localización de la alimentación para prevenir el arrastre del catalizador al destilado y para generar una separación adecuada.

Los ejemplos siguientes demuestran la presente invención y su capacidad para usar. Estos ejemplos se consideran de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

### Ejemplo 1. Sistema de recuperación del catalizador compartido y ligando bidentado en las zonas de reacción $Z_1$ , $Z_2$ y $Z_3$ .

Este ejemplo 1 describe la operación de un proceso de dos etapas para la hidrocianación de 1,3-butadieno para formar adiponitrilo usando un único sistema de purificación del catalizador compartido para cada una de la primera zona de reacción para hidrocianar el 1,3-butadieno ( $Z_1$ ), la segunda zona de reacción para isomerizar los pentenenitrilos mixtos para enriquecer la mezcla en 3-pentenitrilo ( $Z_2$ ) y la tercera zona de reacción para hidrocianar el 3-pentenitrilo en adiponitrilo ( $Z_3$ ). Estos ejemplos usan la expresión "bucle del catalizador" para incluir la zona de reacción identificada ( $Z_1$ ,  $Z_2$  or  $Z_3$ ) junto con el equipo de manipulación del catalizador asociado que puede incluir el equipo de proceso para separar, purificar y reciclar el catalizador, así como añadir catalizador fresco para compensar.

El 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno se cargan en una primera zona de reacción ( $Z_1$ ), como se muestra en la Fig. 1, en la que la mezcla se pone en contacto en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando que contiene fosfito, en conjunto un sistema catalizador, para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). En este ejemplo 1, el sistema catalizador comprende un ligando fosfito bidentado de fórmula III como se divulga en el presente documento.

Como se muestra en la Fig. 1, el reactante 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **100**, el reactante cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **120** y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**. De la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se extrae una corriente con el producto de reacción a través del conducto **122**. La corriente del producto de reacción en el conducto **122** comprende productos, subproductos, reactantes sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente del producto de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y la corriente del producto **200** que comprende 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** comprende una o más columnas de destilación como se muestra en la Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar también se pueden separar de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación **125**, aunque el HCN normalmente se hace reaccionar hasta la extinción durante la operación de una unidad normal. El 1,3-butadieno sin reaccionar se recicla en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de los conductos no mostrados en la Fig. 1. Asimismo, de la sección de separación **125** se extrae una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) a través de un conducto no mostrado en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separada de los productos de reacción en la sección de separación **125** se recicla a la primera zona de

reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**.

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

Como se muestra en la Fig. 1, una alimentación que comprende 2M3BN se introduce en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) a través del conducto 200. El catalizador se introduce en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) través del conducto **240**. La corriente del efluente **222** de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comprende catalizador y el producto 3PN. Esta corriente de efluente **222** pasa a la sección de separación **225** para obtener, entre otros, una corriente de producto 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrado **240**. La sección de separación **225** comprende como serie de columnas de destilación como se muestra en la Fig. 5

Los sistemas de reciclado del catalizador se muestran en la Fig. 1 para suministrar catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). En este ejemplo, los sistemas de reciclaje del catalizador son diferentes de los mostrados en la Fig. 1. En particular, las tres zonas de reacción en este ejemplo 1 comparten una única purificación del catalizador y el sistema de regeneración.

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

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

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

### **Ejemplo 1 Parámetros de operación y resultados**

La dosis de níquel se mantienen en aproximadamente 500 ppm de peso (basado en la alimentación total) en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La dosis de ligando se controla en una proporción molar de aproximadamente 3:1 del ligando bidentado:níquel.

La pérdida de catalizador se observa cuando la temperatura de operación en los fondos (lado de proceso del recalentador) en la columna de butadieno (la primera columna de destilación tras la primera zona de reacción) supera los aproximadamente 125 °C. Aunque sin limitar el alcance de la invención volviendo a citar la teoría, se cree que la pérdida del componente ligando bidentado del catalizador se debe a la degradación térmica. Para mantener el inventario de ligandos, los fondos de la columna de butadieno (la primera columna después de la primera zona de reacción) se controla a 125 °C, esto tiene como resultado un nivel inaceptablemente alto de butadieno sin reaccionar en el producto del fondo enriquecido con pentenonitrilo. En un intento de resolver este problema, la columna de butadieno se actualiza para operar a vacío y se instala un equipo de refrigeración para condensar los productos en la parte superior. Se instala un equipo de monitorización adicional para detectar la intrusión de oxígeno de la atmósfera y mitigar el riesgo de polimerización incontrolada de 1,3-butadieno en presencia de oxígeno.

El proceso se lleva a cabo en condiciones de operación continua y la concentración residual de ácido de Lewis en el catalizador aumenta. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser crucial y puede estar presente en el catalizador en solución o mediante arrastre. La presencia de ácido de Lewis parece correlacionar con el incremento de la conversión de 1,3-butadieno en MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno en MGN tiene como resultado la pérdida de rendimiento de ADN.

### **Ejemplo 2 Sistemas de recuperación de catalizador segregados**

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

En este ejemplo 2, como se muestra en la Fig. 1, el reactante 1,3-butadieno se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **100**, el reactante cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **120** y el catalizador se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**.

De la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se extrae una corriente con el producto de reacción a través del conducto **122**. La corriente del producto de reacción en el conducto **122** comprende productos, subproductos, reactantes sin reaccionar y catalizador, que fluye a través de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente del producto de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y la corriente del producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** puede comprender una o más columnas de destilación. Un ejemplo de la sección de separación **125** se muestra en la Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar se pueden separar de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno sin reaccionar se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de conductos no mostrados en la Fig. 1. Asimismo, se puede extraer una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de un conducto no mostrado en la Fig. 1. Al menos una porción del catalizador separada de los productos de reacción en la sección de separación **125** se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través del conducto **140**.

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

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

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

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

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

Un disolvente no polar, tal como un alcano, se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **150** a través del conducto **130**. Un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, también se introduce en la zona de extracción líquido/líquido a través del conducto **500**. En la zona de extracción **150** se forma una fase no polar que comprende un disolvente no polar y catalizador y una fase polar (p. ej., un refinado) que comprende un disolvente polar y, por ejemplo, los subproductos de reacción y los productos de degradación del catalizador. La fase no polar se extrae de la zona de extracción **150** a través del conducto **134** al aparato de destilación **155**. La fase polar se extrae de la zona de extracción **150** a través del conducto **510** a la sección de separación **1000**.

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

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en un aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, a través del conducto **130**. La zona de extracción **150**, el conducto **134**, el aparato de destilación **155** y el conducto **130** forman, colectivamente, un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, el conducto **510**, la sección de separación **1000** y el conducto **500**, forman, colectivamente, un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar en la zona de extracción **150**. Se puede introducir en la zona de extracción **150** disolvente no polar y disolvente polar adicionales a través de los conductos no mostrados en la Fig. 1. Este disolvente adicional se puede añadir para iniciar y compensar el disolvente perdido durante el curso de la etapa de extracción de líquido/líquido.

Los fondos de la columna procedentes de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador se purifica o regenera parcialmente en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el

catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **155** a través del conducto **156** e introducir en cualquier punto para reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **155** a través del conducto **156** y transferir al conducto **146** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **140** para reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** cadena debajo de la corriente extraída **126**, pero esta corriente puede introducirse, opcionalmente, corriente arriba de la corriente extraída **126**. La corriente **146** también puede añadirse, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada con la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que después se devuelve a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, se puede proporcionar Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional a través del conducto **145**. Asimismo, como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que después se introduce en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional /o ligando que contiene fósforo adicional a través del conducto **145**. No obstante, se entenderá que el catalizador para compensar se puede añadir a través de diferentes vías, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** se puede cargar en otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

En este Ejemplo 2, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se proporciona un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de reciclado del catalizador, una porción de la corriente de catalizador concentrado en el conducto **240** se desvía a la corriente de purga del catalizador **226**. Esta corriente de purga del catalizador **226** se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250**. Un disolvente no polar, como un alcano, se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través del conducto **230**. Un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, también se alimenta en la zona de extracción líquido/líquido **250** a través del conducto **700**. Los dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 se pueden añadir a la zona de extracción **250**, según sea necesario para realizar la separación de fases y extracción deseadas. Por ejemplo, se puede usar una porción de la corriente de producto dinitrilo refinada de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Por ejemplo, una corriente lateral (no mostrada) se puede extraer del conducto **500** e introduce en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (p. ej., un refinado) que comprende, por ejemplo, un disolvente polar, subproductos de la reacción y determinados productos de la degradación del catalizador. La fase no polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **234** al aparato de destilación **255**. La fase polar se extrae de la zona de extracción **250** a través del conducto **710** a la sección de separación **2000**. La sección de separación **2000** se describe con mayor detalle en la Fig. 2.

La sección de separación **2000** incluye, colectivamente, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de determinados subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de  $K_4$  proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, a través del conducto **700**. Disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fases, se puede proporcionar a partir del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de conductos no mostrados en la Fig. 1.

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

Los fondos de la columna procedentes de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador se purifica o regenera parcialmente en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer del aparato de destilación **255** a través del conducto **248** para introducir en el conducto de reciclado del catalizador **240** para reciclar en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada del catalizador, que después se alimenta en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), se puede proporcionar con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo, por ejemplo a través del conducto **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, el conducto **245** puede alimentarse opcionalmente directamente en el conducto **246** o el conducto **248** en lugar del conducto **240**. En la técnica se conocen otras formas de introducir el catalizador de compensación y se pueden usar.

El producto 3PN en el conducto **300** se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que el 3PN se hace reaccionar con HCN. El 3PN de la sección de separación **125** también se puede introducir en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de un conducto o conductos no mostrados en la Fig. 1. El reactante de alimentación HCN se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través del conducto **220**. El tercer catalizador, que comprende, opcionalmente, Ni de valencia cero y el ligando bidentado que contiene fosfito, junto con un tercer sistema catalizador y un promotor de ácido de Lewis se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través del conducto **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) produce un producto de reacción que contiene

adiponitrilo. Una corriente del producto de reacción se extrae de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) través del conducto **400**. La corriente del producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactantes sin reaccionar. La corriente del producto de reacción puede pasarse, opcionalmente, a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar los reactivos que no han reaccionado, antes de la separación de catalizador del producto de adiponitrilo.

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

La fase no polar se extrae de la zona de extracción **370** a través del conducto **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se extrae de la zona de extracción **370** a través del conducto **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. La sección de purificación de adiponitrilo **3000** se describe con mayor detalle en la Fig. 3.

La sección de purificación de adiponitrilo **3000** puede incluir, colectivamente, una serie de columnas ( $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  y  $K'_4$ ) que proporcionan la separación de impurezas, tales como subproductos de la reacción y productos de la degradación del catalizador. El fondo de la columna de  $K'_4$  proporciona el producto adiponitrilo purificado, que se recupera en el conducto **660**. Una porción del producto adiponitrilo purificado puede opcionalmente devolverse a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (mediante conductos no mostrados en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera mediante destilación en un aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370**, a través del conducto **330**. La zona de extracción **370**, el conducto **334**, el aparato de destilación **375** y el conducto **330**, colectivamente, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente no polar en la de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen el catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado se puede extraer de la columna de destilación **375** a través del conducto **340** para reciclar en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La corriente parcialmente purificada del tercer catalizador en el conducto **340**, que después se devuelve a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) se puede proporcionar con cantidades de compensación de Ni de valencia cero adicional y/o el tercer ligando que contiene fósforo junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero adicional y / o el tercer ligando que contiene fósforo y / o el promotor se pueden agregar a través del conducto **345**. Sin embargo, se apreciará que hay otras maneras de introducir el catalizador de compensación y el promotor. Por ejemplo, la totalidad o una porción de la corriente de catalizador reciclado **340** puede cargarse en un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador se puede introducir en un punto adecuado.

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, que se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 2, el conducto **515** representa el conducto **510** o el conducto **710** de la Fig. 1. El conducto **515** transporta una corriente de refinado desde la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o a la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en el conducto **515** se pasa primero a la columna de destilación  $K_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se extrae de la columna de destilación  $K_1$  a través del conducto **525** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_1$  a través del conducto **520**.

La corriente empobrecida en el disolvente en el conducto **520** se pasa entonces a la columna de destilación  $K_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K_2$  a través del conducto **550** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_2$  a través del conducto **530**.

La corriente empobrecida en pentenonitrilo en el conducto **530** se pasa después a la columna de destilación  $K_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tal como ADN y MGN, se extraen de la columna de destilación  $K_3$  a través del conducto **535** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K_3$  a través del conducto **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en el conducto **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente empobrecida en el dinitrilo en el conducto **535** se pasa después a la columna de destilación  $K_4$ , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de punto de ebullición más bajo, tal como MGN. En particular, MGN se extrae de la columna de destilación  $K_4$  a través del conducto **420**. La corriente que contiene MGN en el conducto **420**

también incluye compuestos  $C_8H_{13}C \equiv N$  y compuestos fenólicos. Una corriente enriquecida en adiponitrilo se extrae de la columna de destilación  $K_4$  a través del conducto **560**. En la Fig. 2, el conducto **560** representa el conducto **500** o el conducto **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo en el conducto **500** se recicla a la zona de extracción líquido / líquido **150** y la corriente enriquecida en adiponitrilo en el conducto **700** se recicla a la zona de extracción líquido / líquido **250**.

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

La corriente empobrecida en el disolvente en el conducto **620** se pasa entonces a la columna de destilación  $K'_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K'_2$  a través del conducto **650** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_2$  a través del conducto **630**.

La corriente empobrecida en pentenonitrilo en el conducto **630** se pasa después a la columna de destilación  $K'_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de punto de ebullición más alto que quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tal como ADN y MGN, se extraen de la columna de destilación  $K'_3$  a través del conducto **635** y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_3$  a través del conducto **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en el conducto **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente empobrecida en el dinitrilo en el conducto **635** se pasa después a la columna de destilación  $K'_4$ , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de punto de ebullición más bajo, tal como MGN. En particular, una corriente enriquecida en MGN se extrae de la columna de destilación  $K'_4$  a través del conducto **650** y una corriente de adiponitrilo se extrae de la columna de destilación  $K'_4$  a través del conducto **660**.

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

La corriente empobrecida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere después a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, la corriente **813** se destila para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida en BD, una corriente **825** que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto inferior **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente enriquecida en BD **824** también se puede reciclar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si hay exceso de dinitrilos en, por ejemplo, los aparatos **810** o **820**, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, provocando el depósito del níquel sobre superficies de alta temperatura, tales como los tubos del intercambiador y las paredes del recalentador. Como alternativa, esto puede provocar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de la columna. La presencia de un exceso de dinitrilos también puede limitar la temperatura máxima de operación y requiere un control del proceso más estrecho, especialmente un control de la temperatura.

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

La Fig.4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para lograr los mismos resultados o esencialmente los mismos. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un aparato de destilación única, donde una corriente enriquecida en BN se extrae como drenaje superior, una corriente enriquecida en PN se extrae como una extracción lateral, y una corriente enriquecida en catalizador se extrae como drenaje inferior.

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que se puede usar como sección de separación **225**, mostrado en la Fig.1. El efluente de la reacción de isomerización en la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar el catalizador y los productos. La corriente **222** se introduce en el aparato de destilación **940**. Una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN, y (Z)-2M2BN, puede obtenerse a partir del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también pueden

comprender otros pentenonitrilos, seleccionados de 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los VCH e isómeros de etilideno ciclohexeno. Una corriente empobrecida en pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, puede obtenerse como el producto inferior.

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

La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en un aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como un producto en la parte superior que está enriquecida en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como un producto de la parte inferior y está empobrecido en (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "empobrecido" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

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

15 La destilación funciona opcionalmente de un modo tal que hace que la corriente **954** esté enriquecida en los compuestos BD y la corriente **955** esté empobrecida en los mismos, ambos en relación con la concentración de los compuestos BD dimerizados en la corriente **942**. Opcionalmente, los compuestos BD dimerizados abundan en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como resultado de las operaciones descritas anteriormente, la corriente **954** comprende más del 1 % en peso, por ejemplo más del 5 % en peso, por ejemplo más del 10 % en peso, de 2M3BN, en relación a la masa total de la corriente **954**.

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

25 La Fig. 5 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para lograr los mismos resultados o esencialmente los mismos. Por ejemplo, se puede insertar en el sistema una etapa de destilación para eliminar los compuestos de bajo punto de ebullición, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo usado para destilar el efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida mediante destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se puede hacer pasar a un aparato de destilación, tal como aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

30 **Comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 - ácido de Lewis en el catalizador de la primera ( $Z_1$ ) y la segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción.**

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

### **Ejemplo 3 Sistemas de recuperación de catalizador segregados**

45 El ejemplo 3 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregados con ligando monodentado en los bucles de catalizador  $Z_1$ / $Z_2$  y ligando bidentado en el bucle de catalizador  $Z_3$ , donde los bucles de catalizador  $Z_1$  y  $Z_2$  comparten una primera sección de recuperación de catalizador y el bucle de catalizador  $Z_3$  tiene un segundo sistema de recuperación de catalizador específico. En este Ejemplo 3, la sección de recuperación de catalizador  $Z_1$ / $Z_2$  y la sección de recuperación de catalizador  $Z_3$  se segregan para minimizar el flujo del ligando monodentado de  $Z_1$ / $Z_2$  al ligando bidentado de  $Z_3$ , y el ligando bidentado y el ácido de Lewis de  $Z_3$  al ligando monodentado de  $Z_1$ / $Z_2$ .

50 Para este Ejemplo 3, se repte el ejemplo 2, excepto porque la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comparten un solo sistema de recuperación de catalizador, no mostrado en la Fig.1. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primero y el segundo ligando que contiene fosfito son iguales, como es el caso en este Ejemplo 3, donde tanto  $Z_1$  como  $Z_2$  usan un catalizador que comprende un ligando de fosfito monodentado. En un sistema compartido de este tipo, las siguientes características se pueden eliminar o inactivar. los conductos **226, 230, 234, 247, 248, 700 y 710**; la zona de extracción **250**; el aparato de destilación **255**; y la sección de separación **2000**. En lugar de tomar una corriente de purga a través del conducto **226**, se puede tomar una corriente de purga a través del conducto **227** e introducir en el conducto **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En un sistema de recuperación de catalizador compartido de este tipo, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría a



través de los conductos **246** y **240** de acuerdo con la configuración que se muestra en la Fig.1.

**Comparación del Ejemplo 2 y el Ejemplo 3**

5 En comparación con el Ejemplo 2, la sustitución del ligando monodentado acoplada al aislamiento de la sección de de recuperación de catalizador  $Z_1/ Z_2$  desde la sección de recuperación de catalizador  $Z_3$  reduce la producción de mononitrilos  $C_9$  de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en aproximadamente un 0,3 % por pase, basado en la alimentación de 1,3-butadieno. Estos mononitrilos  $C_9$  se convierten fácilmente en dinitrilos  $C_{10}$  (también conocidos como decenodinitrilos o DDN) en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), degradan la calidad del ADN producido de este modo y tienen como resultado una pérdida de rendimiento de ADN a partir de 1,3-butadieno.

10 Ejemplo 3 también reduce la formación de VCH (vincilciclohexano) en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en aproximadamente 0,5 % por pase, en comparación con el Ejemplo 2. Esto es deseable porque la conversión de 1,3-butadieno en VCH (en lugar de 3-pentenitrilo y después adicionalmente en adiponitrilo) representa una pérdida de rendimiento de ADN.

15 El ejemplo 3 reduce la producción de subproductos no deseados de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), incluyendo especialmente 2-pentenitrilo, en aproximadamente un 1,0 %. Esto es significativo porque los 2-pentenitrilos en la salida de la zona de reacción ( $Z_1$ ) continúan a la segunda zona de reacción de isomerización ( $Z_2$ ) sin reaccionar sustancialmente a 3-pentenitrilos, y, después, pasan a la tercera zona de hidrocianuración ( $Z_3$ ) sin reaccionar sustancialmente para formar ADN. Por lo tanto, el 1,3-butadieno convertido en 2-pentenitrilo es una pérdida de rendimiento con respecto a ADN.

20 El uso de un ligando de fosfito monodentado (en lugar de un ligando de fosfito bidentado) en las primera y segunda zonas de reacción ( $Z_1$  y  $Z_2$ ) permite que las temperaturas máximas en aparato de destilación **810 aumenten**. Esto elimina la necesidad de realizar la operación al vacío, de modo que se mejora la seguridad y la fiabilidad de las etapas de recuperación de butadieno.

**Ejemplo 4 a 7 - Eliminación de TBC**

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

**Ejemplo 4**

30 En el Ejemplo 4, tres alimentaciones de 1,3-butadieno comerciales se cargan por separado y secuencialmente en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Las tres alimentaciones de 1,3-butadieno comerciales contienen 50, 100 y 500 ppm de TBC (terc-butilcatecol). Para la comparación, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC se pone en contacto con un sorbente adecuado, tal como carbón activado o alúmina activada, para extraer el esencialmente todo el TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, de modo que proporciona la alimentación para el Ejemplo Comparativo 4, que contiene menos de aproximadamente 1 ppm (peso) de TBC. En este Ejemplo 4 se puede usar cualquier sorbente adecuado, tal como conocen los expertos en la técnica.

	Contenido de TBC, ppm (peso) basado en la alimentación de 1,3-butadieno	Procedimiento de configuración del Ejemplo 2 - ligando bidentado en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) - Porcentaje en peso de existencias de catalizador $Z_1/ Z_2$ perdido para los productos de reacción de TB por unidad de tiempo	Procedimiento de configuración del Ejemplo 3 - ligando monodentado en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) - Porcentaje en peso de existencias de catalizador $Z_1/ Z_2$ perdido para los productos de reacción de TB por unidad de tiempo
Ejemplo comparativo 4	<1	0	0
Ejemplo 4a	50	10	1
Ejemplo 4b	100	20	2
Ejemplo 4c	500	100	10

35 **Ejemplo 5 - 1,3-butadieno intermitente para eliminar TBC**

El Ejemplos 5 ilustra el primero de dos procedimientos para la eliminación de TBC a partir de la alimentación de 1,3-butadieno.

40 Se carga 1,3-butadieno en un tambor instantáneo a presión próxima a la atmosférica. La entrada de calor para el tambor instantáneo es de aproximadamente 417,8 kJ / kg de la alimentación de 1,3-butadieno. El TBC se extrae como producto de las partes inferiores. Después, el 1,3-butadieno se enfría y se condensa antes de que el 1,3-butadieno purificado fluya a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

**Ejemplo 6 – Lavado cáustico para eliminar TBC**

1,3-butadieno se carga de forma intermitente en una entrada inferior de un contactor gas-líquido a contracorriente, mientras que una solución acuosa de NaOH se carga a la parte superior del contactor a través de un distribuidor de líquido. La corriente superior con 1,3-butadieno purificado húmedo se carga después en una secadora de tamiz molecular de lecho múltiple con tubos y válvulas en paralelo para permitir la adsorción selectiva y la regeneración. El nitrógeno seco o gas quemado seco se carga a contracorriente a través de los lechos de los tamices moleculares para la regeneración. El 1,3-butadieno sometido a lavado cáustico y desecado contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

**Ejemplo 7 – Adsorción directa para eliminar TBC**

El 1,3-butadieno líquido se carga en un primero de dos lechos de sorción que contienen un sorbente de carbón activado como se enseña en la patente de EE.UU. 4.547.619 de Diaz. Como se ha descrito para el secador de tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de sorción de carbón activado se canalizan y valvulan en paralelo para permitir la sorción selectiva y la regeneración. Según sea necesario, los lechos de sorción se regeneran de forma selectiva por calentamiento o haciendo pasar un gas no oxidante calentado, tal como nitrógeno o vapor sobrecalentado, a través del lecho de sorción. El flujo de 1,3-butadieno liberado comercialmente a través del lecho de sorbente se controla para proporcionar una corriente de producto intermedio de 1,3-butadieno que contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

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

Los ejemplos 2 y 3 se repiten y se monitoriza la formación de VCH. VCH es un subproducto no deseado de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). VCH es un producto de dimerización cíclica formada por 1,3-butadieno y, por lo tanto, representa una pérdida de rendimiento de adiponitrilo. Durante el funcionamiento continuo normal, el contenido de VCH del producto bruto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) del Ejemplo 2 se mide y compara con el contenido de VCH del producto bruto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) del Ejemplo 3. La formación de VCH en la corriente de producto pentenonitrilo bruto del Ejemplo 2 es aproximadamente 1 % más alto que la del Ejemplo 3.

**Ejemplo 9 - Producción de vinilciclohexano (VCH) – Operación de inicio y parada**

El ejemplo 8 se repite durante el inicio de la unidad y la parada de la unidad. Durante el inicio y el apagado de la unidad, el recitado de 1,3-butadieno se incrementa, debido en parte a las menores conversiones por paso y, también, al diseño para estabilizar las operaciones unitarias. La producción de VCH aumenta como función del tiempo de contacto entre el catalizador de la primera zona de reacción y el 1,3-butadieno, siendo la formación de VCH en la configuración del procedimiento del Ejemplo 3 (ligando monodentado en  $Z_1$  y  $Z_2$ , ligando bidentado en  $Z_3$ ) consistentemente más baja que la de la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción de  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ ).

**Ejemplo 10 - Eliminación de mononitrilos  $C_9$** 

Este Ejemplo 10 ilustra la acumulación de mononitrilos  $C_9$  en un bucle de recuperación de catalizador / regeneración integrado. El ejemplo 1 se repite y la concentración de mononitrilos  $C_9$  se mide en la salida de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Las concentraciones varían durante el recorrido, que varía de aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en el efluente total de la zona de reacción. Usando el sistema de purificación de catalizador integrado del Ejemplo 1, los mononitrilos  $C_9$  se acumulan en el bucle de catalizador. A medida que la concentración de mononitrilos  $C_9$  se acumula en el bucle de catalizador, estos mononitrilos se transfieren al menos parcialmente a la alimentación enriquecida en 3-pentenonitrilo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), donde se convierten fácilmente a DDN y degradan la calidad del producto dinitrilo bruto producido de este modo.

**Ejemplo 11 Eliminación de mononitrilos  $C_9$  con sistemas de recuperación de catalizador segregados**

Se repite el Ejemplo 3.

La corriente 126 tiene una la concentración de mononitrilos  $C_9$  más alta (está enriquecida) respecto al efluente de la a primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Esta proporción de mononitrilos  $C_9$  entre las fases del refinado y de extracción en el sistema de extracción líquido / líquido. El refinado se carga a través del conducto **510** y **515** a la primera columna  $K_1$  de la sección de separación **1000**. Los mononitrilos  $C_9$  se concentran en la corriente 520 de la parte inferior de  $K_1$ , donde se cargan en la columna  $K_2$ . La columna  $K_2$  se opera de un modo tal que una mayoría de los mononitrilos  $C_9$  salen de la columna en la corriente de fondo **530**, donde fluyen hacia la columna  $K_3$  y salen a través de **535**, a continuación a través de **420** de la columna  $K_4$ .

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

Se repite el Ejemplo 3.

Este Ejemplo 12 ilustra que la eliminación de MGN, mononitrilos  $C_9$ , fenol y los cresoles desde el sistema de reacción, en última instancia, a través del tren de destilación usado para tratar la corriente de refinado del extractor, se puede facilitar mediante la destilación de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) de un modo concreto. Por ejemplo, después de eliminar el 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno sin reaccionar de la corriente de producto de reacción **122** a través del aparato de destilación **810** como se muestra en la Fig.4, el aparato de destilación **820** recibe la corriente de fondo (sustancialmente libre de 1,3-butadieno en este Ejemplo 12) del aparato de destilación **810** y se controla para concentrar los mononitrilos  $C_9$  en la corriente del fondo **140**. El aparato de destilación **820** se controla mediante la selección del número de etapas en la sección de rectificación y la relación de reflujo para concentrar los mononitrilos  $C_9$  en la corriente de fondo **140**. El aparato de destilación **820** se opere de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador comprende al menos un 5 % en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De esta manera, MGN, mononitrilos  $C_9$ , fenol y los cresoles tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador.

Estos compuestos pueden eliminarse después de la corriente de las partes inferiores **140**, y, en consecuencia, al menos en parte del sistema de reacción, por un proceso de extracción líquido / líquido, como se describe anteriormente.

Las condiciones del procedimiento en el aparato de destilación **820** se pueden ajustar para aumentar la concentración relativa de pentenonitrilos en la corriente del fondo **140**, de modo que disminuye la concentración relativa de mononitrilos  $C_9$  en la corriente de cabeza **824**. Esto tiende a mejorar la eliminación de los mononitrilos  $C_9$  del sistema.

Aproximadamente un 90 % en peso de los mononitrilos  $C_9$  presentes en el refinado del sistema de recuperación de catalizador asociado con la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se elimina en la corriente de cabeza de la columna  $K_4$ . Las condiciones en el aparato de destilación **820** se ajustan para proporcionar una concentración de mononitrilo  $C_9$  en la carga en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) de menos de 1.500 ppm, por ejemplo menos de 1.000, menos de 500 ppm, o menos de 100 ppm, dependiendo de los requisitos de pureza para el efluente de dinitrilo producido de este modo de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

### **Ejemplo 13 - Eliminación potenciada de mononitrilos $C_9$ – Columna de extracción lateral con bandeja en chimenea**

Se repite el Ejemplo 12.

Este ejemplo 13 ilustra una eliminación potenciada de los mononitrilos  $C_9$  usando una configuración de bandeja y por bombeo particular para la bandeja inferior del aparato de destilación **820** de la Fig.4, incluido en la sección de separación **125** en la Fig.1.

Uno de los problemas concomitantes para el reciclaje del catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) tienden a acumularse en el bucle de reciclado del catalizador. Este problema se mitiga al menos parcialmente mediante la instalación de una bandeja de chimenea en la columna de separación de pentenonitrilo a la que se hace referencia en el presente documento como el aparato de destilación **820**.

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

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

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

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

La corriente de extracción lateral **878** corriente debajo de la bomba **874** está enriquecida en mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos. Esta configuración del proceso del Ejemplo 13 reduce el mononitrilo  $C_9$  y el contenido de dinitrilo de la corriente de catalizador reciclado a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y proporciona una corriente concentrada en mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos para eliminar más eficazmente estos componentes del proceso aguas arriba de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Mediante la operación de esta configuración de extracción lateral con bandeja de chimenea del Ejemplo 13, el flujo de los mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) se reduce.

**Ejemplo 14 - Comparación de la formación de mononitrilos C<sub>9</sub> en los Ejemplos 2 y 3**

Los ejemplos 2 y 3 se repiten y se mide la producción total de mononitrilos C<sub>9</sub> de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

En el Ejemplo 3, el catalizador que comprende el ligando monodentado produce un producto pentenonitrilo mixto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) que contiene aproximadamente 500 ppm de mononitrilos C<sub>9</sub>. En el Ejemplo 2, el catalizador que comprende el ligando bidentado produce un producto pentenonitrilo mixto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) que contiene aproximadamente 1.000 a 10.000 o más ppm de mononitrilos C<sub>9</sub>.

**Ejemplo 15 - Destilación de 3-pentenonitrilo exclusiva**

Este Ejemplo 15 ilustra otra opción para reducir la concentración de mononitrilos C<sub>9</sub> en la alimentación a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>).

Un procedimiento para reducir el contenido de mononitrilos C<sub>9</sub> en la alimentación de 3-pentenonitrilo a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) es modificar la operación del Ejemplo 2 mediante destilación de la corriente de alimentación de 3-pentenonitrilo para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenonitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos C<sub>9</sub>.

El producto 3-pentenonitrilo de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), y el efluente pentenonitrilo opcionalmente isomerizado ("isomerizado") de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>), se carga en una columna de destilación de múltiples etapas, equipada con un condensador de cabeza y una tubería de retorno con una o más válvulas de control para ajustar la presión de la columna y la relación de reflujo. La columna de destilación de múltiples etapas también incluye uno o más recalentadores y calentadores entre etapas opcionales por debajo del punto de alimentación para la vaporización de líquido en la columna. La operación de la columna se controla para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenonitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos C<sub>9</sub> y dinitrilos incluyendo MGN. La entrada de energía en esta columna para destellar, enfriar y condensar esencialmente todo el efluente de 3-pentenonitrilo desde la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) aumenta significativamente el consumo de energía total por unidad de tiempo del proceso de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 operados sin esta etapa de destilación adicional.

**Ejemplo 16 - Eliminación potenciada de los compuestos de punto de ebullición intermedio**

En este Ejemplo 16, se repite el Ejemplo 13.

El ejemplo 16 ilustra una mayor eliminación de los compuestos de punto de ebullición intermedio, como MGN, compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N, fenol y cresoles del sistema de reacción, en última instancia, a través de las secciones de destilación y de separación de líquido / líquido mediante tratamiento selectivo de la corriente 878 extraída del aparato de destilación **850** como se muestra en la Fig. 6.

Estos compuestos pueden eliminarse después al menos en parte del sistema de reacción por el proceso de extracción en el refinado y del refinado por el proceso de tratamiento del refinado descrito anteriormente. La corriente de la extracción lateral **878 puede** hacerse pasar después ya sea directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga del catalizador) a la sección de extracción. De esta manera, se consigue un aumento de la cantidad de MGN, compuestos C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C ≡ N, fenol y cresoles que han pasado a la sección de extracción y se han separado del catalizador reciclado. Opcionalmente, la corriente **878** se puede alimentar a una sección de extracción de varias etapas después de la primera etapa de la sección de extracción de múltiples etapas para mejorar aún más el rechazo de mononitrilo C<sub>9</sub>.

**Ejemplo 17 – Subproductos de TBC**

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento de terc-butilcatecol (TBC) en el procedimiento divulgado.

El butilcatecol terciario (TBC) es un inhibidor de la polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, en particular cuando el 1,3-butadieno está almacenado.

Fuentes comerciales de 1,3-butadieno a menudo incluyen pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización de 1,3-butadieno.

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

TBC en la alimentación de 1,3-butadieno desencadena una serie de problemas. TBC reacciona con el ligando en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) para formar subproductos de TBC que forman complejos con níquel y subproductos de TBC que reaccionan con ligandos de catalizador. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos catalíticamente activos que el complejo de níquel-ligando del primer catalizador. Los subproductos de TBC reactivos de la reacción TBC en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) incluyen además compuestos, tales como fenol y cresoles, que pueden reaccionar adicionalmente con el ligando de catalizador en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>). La reacción de estos subproductos de TBC reactivos con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) provoca problemas similares en cuanto a que se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos que

contienen níquel recién generados son menos catalíticamente activos que el complejo de níquel-ligando del tercer catalizador. Como se describe a continuación, una parte de los subproductos reactivos de TBC es rechazada en la fase de refinado de una sección de extracción líquido / líquido y se retira del proceso.

5 Se repiten los Ejemplos 2 y 3. Los subproductos de TBC reactivos (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se retiran de la columna K<sub>4</sub> de la Fig.2 como sustancias aéreas. Esta retirada a través de la columna K<sub>4</sub> se hace posible mediante la operación de la columna de separación de pentenonitrilo (K<sub>2</sub>) para mantener la mayoría de los subproductos de TBC de las sustancias aéreas de la columna de separación de pentenonitrilo.

#### **Ejemplo 18 – Productos de hidrólisis del ligando**

10 Se repite el Ejemplo 2. El catalizador en la primera, segunda y tercera zonas de reacción a (Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>) contiene un ligando de fosfito bidentado.

15 Una parte del ligando bidentado en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), el catalizador del bucle reacciona con agua para formar el producto de la hidrólisis del ligando ligero (LLHP) y el producto de la hidrólisis del ligando pesado (HLHP). La purga del bucle del catalizador se pone en contacto en el sistema de extracción. La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga a la sección de separación **1000**. El LLHP se elimina del sistema a través de las sustancias aéreas 420 K<sub>4</sub> y el HLHP se elimina del sistema a través del conducto **540** de K<sub>3</sub>.

#### **Ejemplo 19 – Eliminación de los productos de hidrólisis del ligando**

Se repite el Ejemplo 3. El catalizador en la primera y segunda zonas de reacción (Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>) contiene un ligando de fosfito monodentado y el catalizador en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) contiene un ligando fosfito bidentado.

20 Una parte del ligando bidentado en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), el catalizador del bucle reacciona con agua para formar el producto de la hidrólisis del ligando ligero (LLHP) y el producto de la hidrólisis del ligando pesado (HLHP). La purga del bucle del catalizador se pone en contacto en el sistema de extracción.

La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga a la sección de separación **1000**. El LLHP se elimina del sistema a través de las sustancias aéreas 420 K<sub>4</sub> y el HLHP se elimina del sistema a través del conducto **540** de K<sub>3</sub>.

#### **Ejemplo 20 - Eliminación de MGN mediante extracción líquido-líquido**

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

30 El catalizador que fluye desde la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) o la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) o de tanto la primera como la segunda zona de reacción se concentra en una o más columnas de destilación y se recicla en al menos una corriente de reciclado de catalizador a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) o la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) O tanto la primera y segunda zona de reacción (Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>).

35 Al menos una porción de la corriente de reciclado del catalizador se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido / líquido para producir una fase disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente comprende disolvente de extracción y el catalizador, y la fase de refinado comprende los compuestos de dinitrilo que comprenden MGN, compuestos con un punto de ebullición más alto que los compuestos de dinitrilo y compuestos con un punto de ebullición más bajo que los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase disolvente obtenida en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o ambos de la primera y segunda zona de reacción.

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

45 El ejemplo 3 se repite excepto porque, el ZnCl<sub>2</sub> (ácido de Lewis) de la tercera zona de reacción de Z<sub>3</sub> se carga de nuevo en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). El producto bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) se controla continuamente para determinar el contenido de dinitrilo. Varios minutos después de abrir parcialmente la válvula de control para cargar el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción de nuevo en la primera zona de reacción a una concentración de aproximadamente 100 ppm de cinc, basado en el catalizador total cargado a la primera zona de reacción, la válvula de control se abre aún más para aumentar la carga de zinc en la primera zona de reacción hasta aproximadamente 500 ppm. A 100 ppm de zinc, el producto brut contiene aproximadamente 0,5 % en peso de MGN. El aumento de la carga de ácido de Lewis a 500 ppm aumenta la producción de MGN a aproximadamente 1,0 % en peso de producto bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

#### **Ejemplo 22 - Cloruro de Zinc en el disolvente de extracción**

Se repite el Ejemplo 1. La extracción de ciclohexano desde el sistema de extracción de catalizador compartido se analiza para el Zn como se enseña en la patente de EE.UU. 3.778.809 de Walter.

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

### Ejemplo 23

5 En este Ejemplo 23, el adiponitrilo se produce mediante la hidrocianación en dos etapas de 1,3-butadieno haciendo reaccionar en una primera zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno, (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un primer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN).

10 Al menos una porción del 2M3BN formado como subproducto se isomeriza en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN.

El catalizador fluye a través de las primera y segunda zonas de reacción junto con los reactivos y productos

15 El contenido de níquel de valencia cero del catalizador se reduce y se producen subproductos de degradación del catalizador durante el procedimiento.

El catalizador que fluye desde la primera zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recicla a la primera zona de reacción.

Una porción del primer catalizador concentrado se purifica eliminando los productos de degradación del catalizador en una etapa de extracción líquido/líquido.

20 El primer catalizador purificado se recicla a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o en ambas, la primera y la segunda zona de reacción.

Se añade níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de purificar el catalizador en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de reciclar el primer catalizador purificado en la primera zona de reacción o en la segunda zona de reacción o en ambas, la primera y la segunda zona de reacción.

25

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

### Ejemplo 24

30 El procedimiento del Ejemplo 23 se repite y no se añade níquel de valencia cero a la alimentación de catalizador concentrado a una etapa de extracción líquido / líquido.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

### Ejemplo 25

35 El procedimiento del Ejemplo 23 se repite con las etapas adicionales de hacer reaccionar en una tercera zona de reacción una mezcla que comprende 3PN de la zona de isomerización y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo y en presencia de promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo.

En el Ejemplo 25, el catalizador fluye a través de las primera, segunda y tercera zonas de reacción junto con los reactivos y productos.

40 Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

### Ejemplo 26

El procedimiento del Ejemplo 23 se repite.

45 En este Ejemplo 26, la etapa de extracción líquido / líquido incluye la introducción de una porción del primer catalizador concentrado, un disolvente de extracción y dinitrilos en un primer extractor líquido / líquido. A continuación, los líquidos se separan en el extractor líquido / líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y productos de degradación del catalizador.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

**Ejemplo 27**

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite.

La fase de disolvente del extractor líquido / líquido se destila para eliminar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador purificado.

- 5 Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

**Ejemplo 28**

El procedimiento del Ejemplo 27 se repite.

- 10 A la corriente de catalizador purificado se añade níquel de valencia cero y la corriente de catalizador purificado se recicla a la primera zona de reacción.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

**Ejemplo 29**

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite.

- 15 La fase de refinado comprende disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y productos de degradación del catalizador, en el que disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y productos de degradación de catalizador se separan unos de otros, y los dinitrilos se reciclan a la etapa de extracción líquido / líquido.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

20 **Ejemplo 30**

El procedimiento del Ejemplo 25 se repite.

La segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción se separan una de otra por una distancia de al menos 500 metros.

- 25 La segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción son capaces de funcionar por separado y de forma independiente una de otra.

**Ejemplo 31**

El procedimiento del Ejemplo 23 se repite.

- 30 En este Ejemplo 31, el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado, y el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado o un ligando que contiene fósforo bidentado.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

**Ejemplo 32**

El procedimiento del Ejemplo 31 se repite.

- 35 El segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado, y el primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son iguales.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

**Ejemplo 33**

- 40 El procedimiento del Ejemplo 26 se repite. El primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado, el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado.

primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo sin iguales.

El tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

#### Ejemplo 34

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite.

5 El procedimiento incluye al menos dos etapas de extracción líquido / líquido separadas para el catalizador. El tercer catalizador que fluye de la tercera zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido / líquido separado. Esta etapa de extracción líquido / líquido separada es diferente de la etapa de extracción líquido / líquido usada para purificar el primer catalizador.

10 El tercer catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido / líquido separada y se recicla a la tercera zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

#### Ejemplo 35

El procedimiento del Ejemplo 23 se repite.

15 Este Ejemplo 35 usa al menos dos etapas de extracción líquido / líquido separadas.

El segundo catalizador que fluye de la tercera zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido / líquido separada, que es diferente de la etapa de extracción líquido / líquido usada para purificar el primer catalizador.

20 El segundo catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido / líquido separada y se recicla a la segunda zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción.

El primer catalizador se recupera de una etapa de extracción líquido / líquido y se recicla a la primera zona de reacción, pero no a la segunda zona de reacción.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

#### 25 Ejemplo 36

El procedimiento del Ejemplo 23 se repite.

El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo sin iguales.

El segundo catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en la misma etapa de extracción líquido / líquido para purificar el primer catalizador.

30 El catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido/líquido y se recicla en la primera y la segunda zona de reacción.

Los productos mononitrilo, isomerizado y dinitrilos deseados se recuperan de cada zona de reacción, respectivamente.

35 Cabe señalar que las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos se pueden expresar en el presente documento en un formato de intervalos. Debe entenderse que un formato de intervalos de este tipo se usa por conveniencia y brevedad, y por lo tanto, debe interpretarse de manera flexible para incluir no sólo los valores numéricos citados explícitamente como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subintervalos comprendidos dentro de dicho intervalo, como si cada valor numérico y subintervalo se citara de manera explícita. Para ilustrarlo, un intervalo de concentración de "aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %" debe interpretarse que incluye no sólo la concentración citada explícitamente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo, 1 %, 2 %, 3 % y 4 %) y los subintervalos (*por ejemplo*, 0,5 %, 1,1 %, 2,2 %, 3,3 % y 4,4 %) dentro del intervalo indicado. El término "aproximadamente" puede incluir  $\pm 1 \%$ ,  $\pm 2 \%$ ,  $\pm 3 \%$ ,  $\pm 4 \%$ ,  $\pm 5 \%$ ,  $\pm 8 \%$  o  $\pm 10 \%$ , del valor (s) numéricos que se modifica. Además, la frase "de aproximadamente 'x' a 'y'" incluye "de aproximadamente" x "a aproximadamente" y ""

40

45



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de pentenonitrilos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

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

(b) isomerizar al menos una porción del 2M3BN de la etapa (a) en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende Ni de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN;

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

en el que el contenido de níquel de valencia cero del catalizador se reduce y se producen subproductos de degradación del catalizador durante el procedimiento.

en el que el catalizador que fluye desde la primera zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recicla a la primera zona de reacción.

en el que una porción del primer catalizador concentrado se purifica eliminando los productos de degradación del catalizador en una etapa de extracción líquido/líquido,

en el que el primer catalizador purificado se recicla a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o a ambas, la primera y la segunda zonas de reacción, y

en el que se añade níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de purificar el catalizador en la etapa de extracción líquido/líquido y antes de reciclar el catalizador purificado a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o a ambas, la primera y la segunda zonas de reacción, en el que el níquel de valencia cero añadido al catalizador purificado repone el catalizador que se ha perdido mediante degradación durante el procedimiento.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que no se añade níquel de valencia cero a la alimentación de catalizador concentrado a una etapa de extracción líquido / líquido.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de extracción líquido / líquido comprende introducir una porción del primer catalizador concentrado, un disolvente de extracción y dinitrilos en un primer extractor líquido / líquido, y la separación de los líquidos en el extractor líquido / líquido en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y productos de degradación del catalizador.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la fase de disolvente del extractor líquido / líquido se destila para eliminar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador purificado.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que a la corriente de catalizador purificado se añade níquel de valencia cero y la corriente de catalizador purificado se recicla a la primera zona de reacción.

6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la fase de refinado comprende disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y productos de degradación del catalizador, en el que disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y productos de degradación de catalizador se separan unos de otros, y los dinitrilos se reciclan a la etapa de extracción líquido / líquido.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado, y en el que el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado o un ligando que contiene fósforo bidentado.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado, y

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

9. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende al menos dos etapas de extracción líquido / líquido separadas, en el que dicho segundo catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido / líquido separada, que es diferente de la etapa de extracción líquido / líquido usada para purificar el primer catalizador.

en el que dicho segundo catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido / líquido separada y se recicla a la segunda zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción.

en el que dicho catalizador se recupera de una etapa de extracción líquido / líquido y se recicla a la primera zona de reacción, pero no a la segunda zona de reacción.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son el mismo.

en el que dicho segundo catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción se pone en contacto con un

disolvente de extracción en la misma etapa de extracción líquido / líquido usada para purificar el primer catalizador, y en el que el catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido/líquido y se recicla a la primera y a la segunda zonas de reacción.

5 11. Un procedimiento para la producción de adiponitrilo que comprende un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además la etapa de:

(c) hacer reaccionar en una tercera zona de reacción una mezcla que comprende 3PN de la etapa (b) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo y en presencia de promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo,

10 en el que el catalizador fluye a través de la tercera zona de reacción junto con los reactivos y productos.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción están separadas una de otra por una distancia de al menos 500 metros, y en el que la segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción son capaces de funcionar por separado y de forma independiente entre sí.

15 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o de la reivindicación 12, en el que el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado,

en el que el segundo ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado,  
en el que el tercer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son el mismo, y  
en el que el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.

20 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 que comprende al menos dos etapas de extracción líquido / líquido separadas, en el que dicho tercer catalizador que fluye desde la tercera zona de reacción se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido / líquido separada, que es diferente de la etapa de extracción líquido / líquido usada para purificar el primer catalizador, y en el que dicho tercer catalizador se recupera de la etapa de extracción líquido / líquido separada y se recicla a la tercera zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción.

25

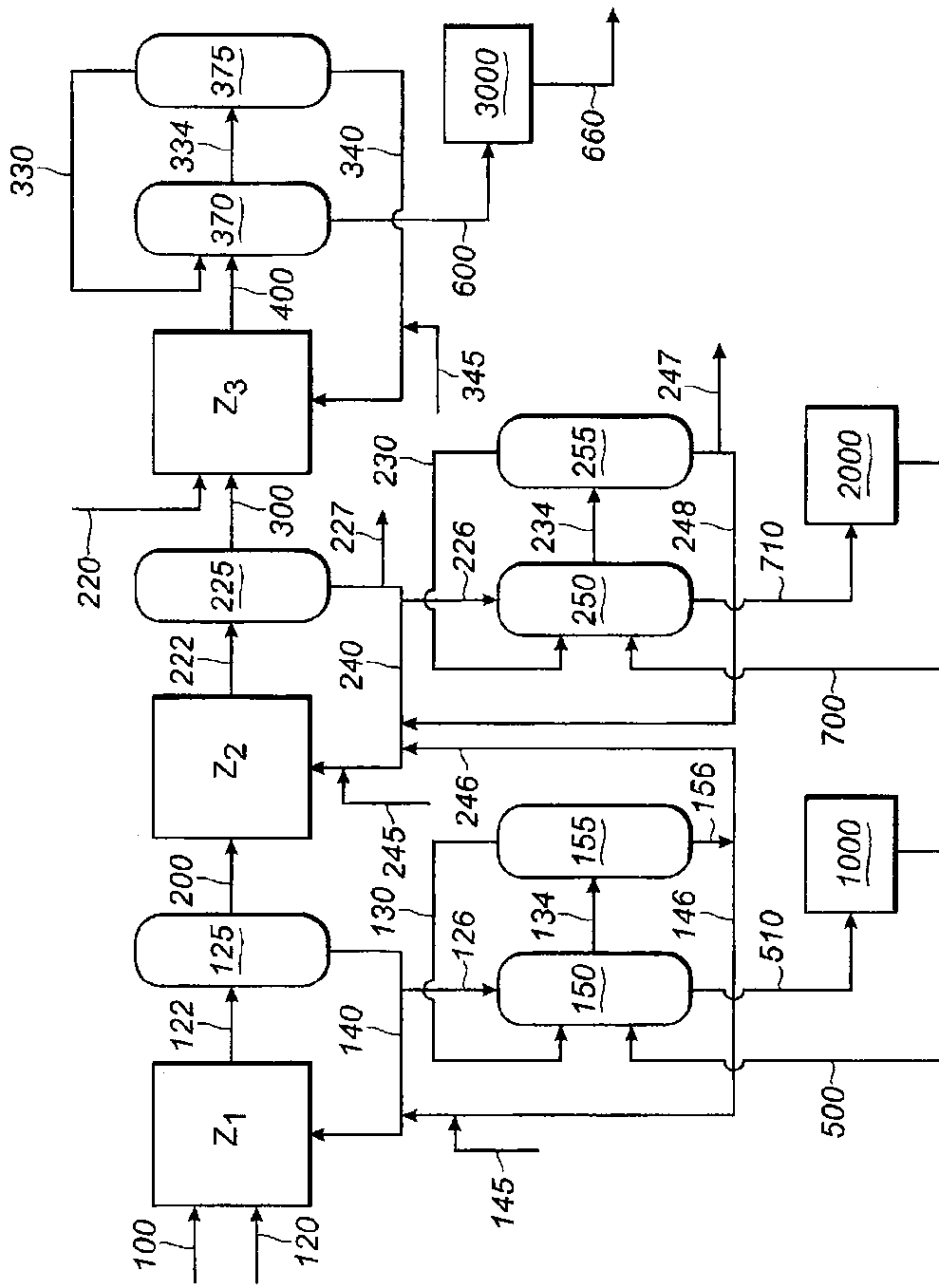


FIG. 1

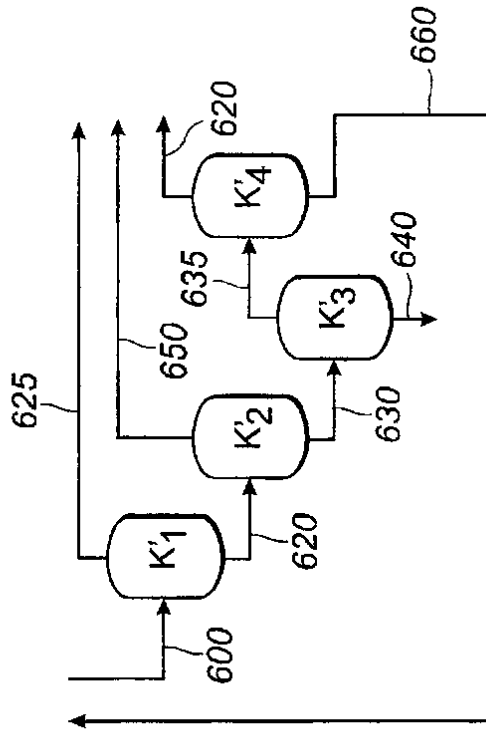


FIG. 2

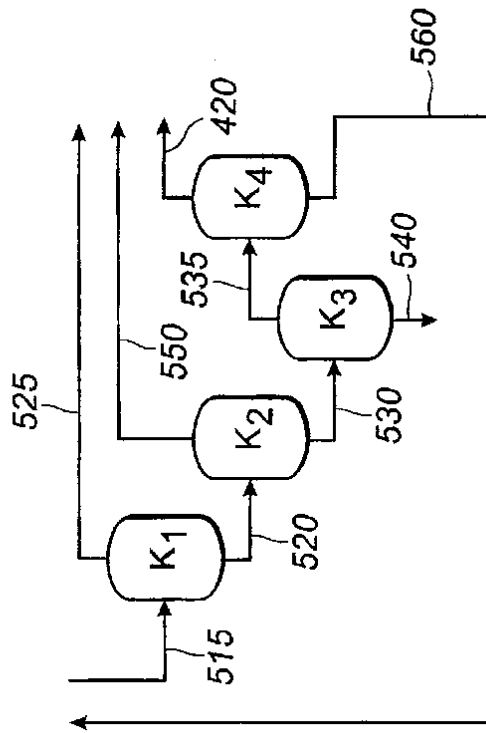


FIG. 3

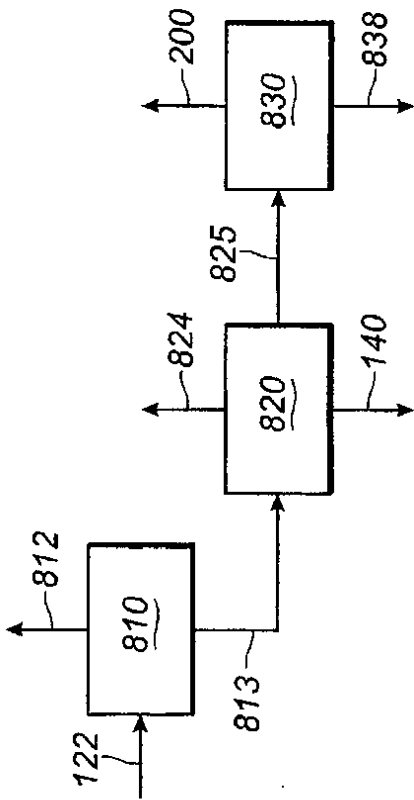


FIG. 4

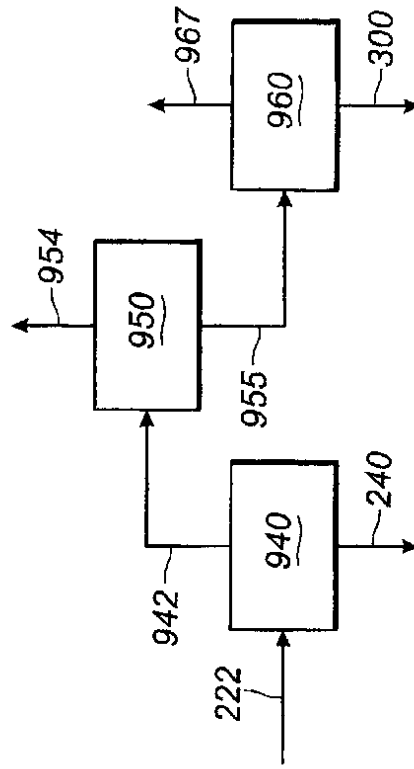


FIG. 5

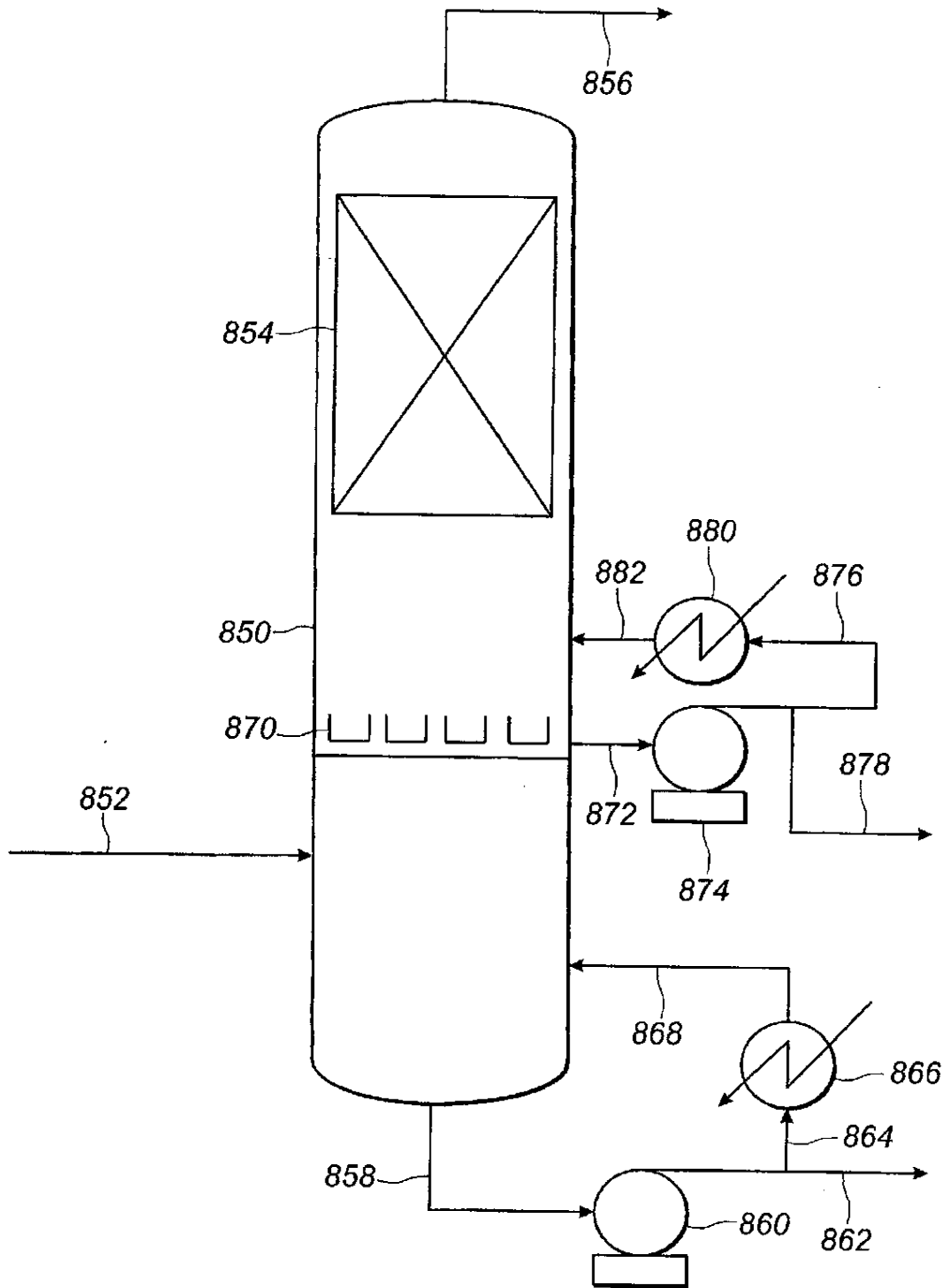


FIG. 6