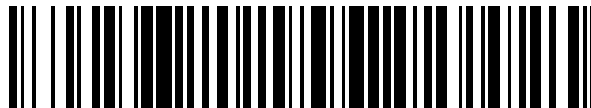


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 845**

51 Int. Cl.:

**C07C 253/10** (2006.01)

**C07C 255/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011** **E 11738858 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014** **EP 2590932**

54 Título: **Procedimiento de preparación de nitrilos**

30 Prioridad:

**07.07.2010 US 362175 P**

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

**18.11.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO FACES, José**

**ES 2 522 845 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).

**Procedimiento de preparación de nitrilos**

**DESCRIPCIÓN**

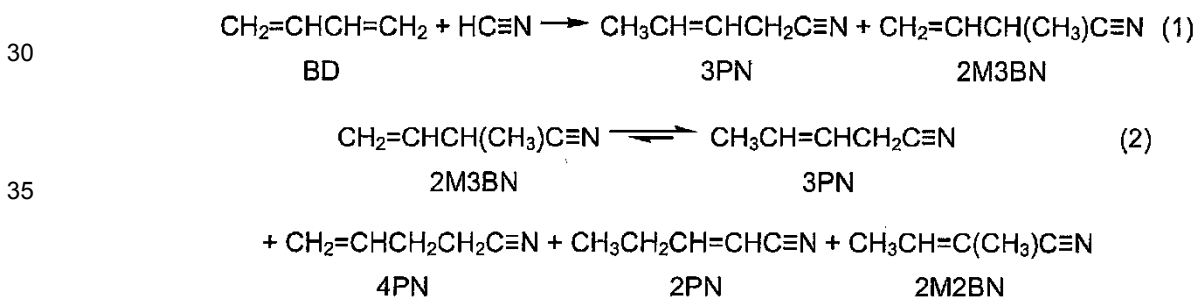
**5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente divulgación se refiere a un procedimiento de fabricación de nitrilos. Más particularmente, la divulgación se refiere a un procedimiento de múltiples zonas de reacción mejoradas para proporcionar rendimientos químicos mejorados de 3-pentenitrilo y adiponitrilo. El 3-pentenitrilo y el adiponitrilo se producen por reacciones de hidrocianación en presencia de un catalizador que comprende níquel de valencia cero y un ligando que contiene fósforo. El ligando se degrada parcialmente mediante hidrólisis u oxidación. Los productos de degradación de ligando que contiene fósforo se eliminan durante la producción de 3-pentenitrilo y adiponitrilo.

**15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

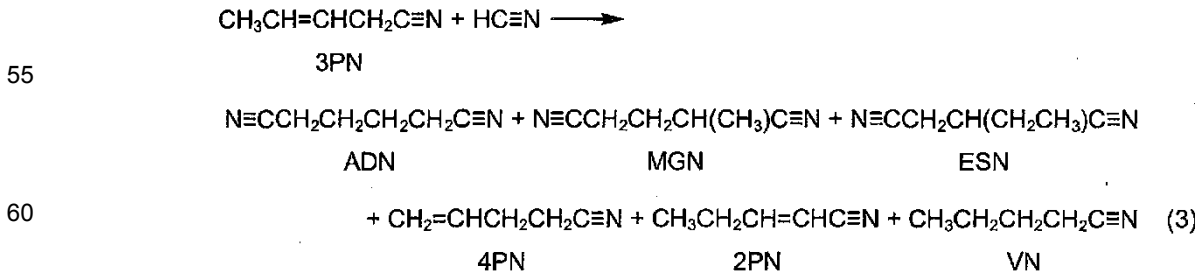
El adiponitrilo (ADN) es un producto intermedio comercialmente importante y versátil en la producción industrial de poliamidas de nailon útiles en la formación de películas, fibras y artículos moldeados. Puede producirse ADN por hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) en presencia de complejos de metales de transición que comprenden diversos ligandos que contienen fósforo. Por ejemplo, catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ligandos que contienen fósforo monodentados están bien documentados en la técnica anterior; véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos nº 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 desvelan mejoras en la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados con catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y ciertos ligandos de fosfito multidentados; por ejemplo, véanse: las patentes de Estados Unidos nº 5.512.696; 5.821.378; 5.959.135; 5.981.772; 6.020.516; 6.127.567; y 6.812.352.

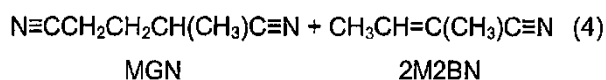
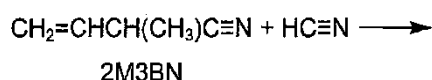
Puede formarse 3-pentenitrilo (3PN) mediante una serie de reacciones como se ilustran a continuación.



Según las abreviaturas usadas en el presente documento, BD es 1,3-butadieno, HC=N es cianuro de hidrógeno y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo. Un procedimiento de aumento del rendimiento químico de 3PN a partir de 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 ha desvelado en la patente de Estados Unidos nº 3.536.748. Los co-productos de la hidrocianación de BD e isomerización de 2M3BN pueden incluir 4-pentenitrilo (4PN), 2-pentenitrilo (2PN), 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN) y 2-metilglutaronitrilo (MGN).

En presencia de complejos de metales de transición que comprenden diversos ligandos que contienen fósforo, dinitrilos tales como ADN, MGN y etilsuccinonitrilo (ESN) pueden formarse por la hidrocianación de 3PN y 2M3BN, como se ilustra en las Ecuaciones 3 y 4 a continuación. La Ecuación 4 también muestra que 2M2BN puede formarse cuando 2M3BN se isomeriza no deseablemente en presencia de un promotor de ácido de Lewis que puede ser transportado desde una zona de reacción de hidrocianación de pentenonitrilo.





- 5
- 10 La hidrocianación de olefinas activadas tales como olefinas conjugadas (por ejemplo, 1,3-butadieno) puede avanzar a velocidades útiles sin el uso de un promotor de ácido de Lewis. Sin embargo, la hidrocianación de olefinas no activadas, tales como 3PN, requiere al menos un promotor de ácido de Lewis para obtener velocidades industrialmente útiles y rendimientos para la producción de nitrilos lineales, tales como ADN. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos nº 3.496.217, 4.874.884 y 5.688.986 desvelan el uso de promotores de ácido de Lewis para la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados no conjugados con catalizadores de níquel que comprenden ligandos que contienen fósforo.
- 15 Un procedimiento integrado para la producción de ADN a partir de BD y  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede comprender la hidrocianación de BD, isomerización de 2M3BN para producir 3PN y la hidrocianación de pentenonitrilos, que incluyen 3PN, para producir ADN y otros dinitrilos. Se desvelan procedimientos integrados, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos 2009/0099386 A1.
- 20 En la publicación de patente de Estados Unidos nº 2007/0260086 se desvela un procedimiento para la preparación de dinitrilos con el objetivo de proporcionar la recuperación de un catalizador formado por una mezcla de ligandos mono- y bidentados y que es capaz de reutilizar el catalizador de ese modo recuperado en las etapas de hidrocianación y/o isomerización.
- 25 La publicación de patente de Estados Unidos nº 2008/0221351 desvela un procedimiento integrado para preparar ADN. Una primera etapa de procedimiento incluye hidrocianar BD para producir 3PN sobre al menos un catalizador de níquel de valencia cero. Una segunda etapa de procedimiento del procedimiento integrado implica hidrocianar 3PN para producir ADN sobre al menos un catalizador de níquel de valencia cero y al menos un ácido de Lewis. En este procedimiento integrado, al menos uno de los catalizadores de níquel de valencia cero usados en una de las
- 30 etapas de procedimiento se transfiere a la otra etapa de procedimiento. El documento US 2008/281120 desvela un procedimiento de preparación de 3-pentenitrilo
- Si un catalizador de hidrocianación comprende un ligando que contiene fósforo, el ligando puede degradarse como resultado de una hidrólisis o reacción de oxidación. Tal hidrólisis o reacciones de oxidación producen impurezas no deseadas. Las hidrólisis y los productos de oxidación de ligandos que contienen fósforo se tratan en la patente de Estados Unidos nº 3.773.809.
- 35

### RESUMEN DE LA INVENCION

- 40 Los productos de degradación de ligando que contiene fósforo se eliminan de las corrientes de reacción aguas arriba de una zona de reacción usada para hacer reaccionar 3PN con HCN.
- El pentenitrilo se prepara en un procedimiento que comprende dos etapas. En la primera etapa [es decir, etapa (a)], el 1,3-butadieno se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en presencia de un primer catalizador que comprende níquel de valencia cero ( $\text{Ni}^0$ ) y un primer ligando que contiene fósforo para producir un efluente del reactor que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). En la segunda etapa [es decir, etapa (b)], al menos una parte del 2M3BN preparado en la primera etapa se isomeriza en una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) en presencia de un segundo catalizador que comprende níquel de valencia cero ( $\text{Ni}^0$ ) y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN.
- 45
- 50 Una corriente de efluente que comprende 3PN puede recuperarse de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). 3PN también puede recuperarse por destilación del producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). El 3PN recuperado puede ponerse en contacto con HCN en una tercera etapa de reacción [es decir, etapa (c)] en una tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero ( $\text{Ni}^0$ ) y un tercer ligando que contiene fósforo. La reacción en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) tiene lugar en presencia de promotor de ácido de Lewis.
- 55 El catalizador introducido en una zona de reacción entra, atraviesa y sale de la zona de reacción junto con reactivos y productos. Cualquier promotor de ácido de Lewis introducido en una zona de reacción también atraviesa la zona de reacción junto con el flujo de reactivos, productos y catalizador. El catalizador que atraviesa la primera zona de reacción también se denomina en el presente documento el primer catalizador. Este primer catalizador comprende níquel de valencia cero y un primer ligando que contiene fósforo. El catalizador que atraviesa la segunda zona de reacción también se denomina en el presente documento el segundo catalizador. Este segundo catalizador comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo.
- 60
- 65 La primera zona de reacción está sustancialmente libre de promotor de ácido de Lewis. El flujo de catalizador

recirculado está controlado para evitar la introducción de promotor de ácido de Lewis, que atraviesa la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

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

La formación de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es especialmente problemática porque el 2M3BN se convierte antes de poder recuperarse y se isomeriza en 3PN. En un procedimiento en el que el 3PN se recupera y reacciona con HCN para formar ADN, la producción de un mol de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) produce una pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que de otro modo podría convertirse en ADN. Por consiguiente, la producción no deseada de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) produce la reducción no deseada del rendimiento de ADN, basado en moles de HCN y BD reaccionados.

A medida que el catalizador atraviesa la primera y segunda zonas de reacción, el contenido de níquel de valencia cero del catalizador puede reducirse y pueden producirse 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 ligando.

Al menos una parte del catalizador que fluye desde la primera zona de reacción junto con los productos o al menos una parte del catalizador que fluye desde la segunda zona de reacción junto con los productos o al menos una parte del catalizador que fluye tanto desde la primera zona como la segunda zona junto con los productos se concentra y se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción. La concentración de catalizador que fluye desde la primera zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación. Similarmente, la concentración del catalizador que fluye desde o la segunda zona de reacción puede tener lugar en una o más etapas de destilación.

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

El catalizador se concentra especialmente en los fondos de columna de las columnas usadas para concentrar el catalizador. Los dinitrilos producidos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o recirculados a 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 estables térmicamente en disoluciones con altas concentraciones de estos dinitrilos, a diferencia de las disoluciones de catalizador con altas concentraciones 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 perder estabilidad térmica y puede descomponerse, liberando el ligando libre y níquel no complejo en los fondos de columna, en los que el complejo de níquel/ligando se expone a las temperaturas más altas. El níquel que no está complejo con el ligando se vuelve insoluble y puede depositarse sobre superficies a alta temperatura tales como tubos de intercambio y paredes de columna lo que, a su vez, crea multitud de problemas que incluyen la pérdida de catalizador activo y la pérdida de capacidad de rendimiento, requiriendo, en última instancia, la detención de la producción.

Se usan al menos dos y, opcionalmente, tres etapas de extracción líquido/líquido separadas para purificar o regenerar los catalizadores. Al menos una parte del catalizador concentrado de 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. Se usa una etapa de extracción líquido/líquido separada para tratar el producto de la tercera zona de reacción. El catalizador purificado de la primera etapa de extracción líquido/líquido se recircula a la primera zona de reacción. Opcionalmente, cuando el primer catalizador y el segundo catalizador son iguales, una parte de este catalizador purificado puede reciclarse a la segunda zona de reacción. Opcionalmente, se usan tres secciones de extracción líquido/líquido separadas para cada catalizador. Como se usa en el presente documento, los términos "sección de extracción" y "zona de extracción" se refieren al equipo y a las etapas de procedimiento para dosificar, cargar, mezclar, mantener, separar y recircular los componentes de un procedimiento de extracción líquido-líquido. Según la opción de uso de tres secciones o zonas de extracción separadas, se extrae

una parte del primer catalizador en una primera zona de extracción líquido/líquido, se extrae una parte del segundo catalizador en una segunda zona de extracción líquido/líquido, y se extrae al menos una parte, por ejemplo, la totalidad, del tercer catalizador en una tercera zona de extracción líquido/líquido. Estas tres zonas tienen equipo específico para la extracción, y no se comparte el equipo en las diferentes zonas.

5 La primera etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente de recirculación de catalizador, una primera corriente de disolvente de extracción y una corriente de recirculación 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  
10 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 adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición menor que el metilglutaronitrilo (MGN).

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

20 La primera fase de refinado puede destilarse en una o más etapas de destilación para separar el adiponitrilo (ADN) y el metilglutaronitrilo (MGN) de los compuestos con un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo (ADN) y los compuestos con un punto de ebullición menor que el metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinado. La primera corriente de dinitrilo refinado puede destilarse adicionalmente para eliminar el metilglutaronitrilo (MGN) de la primera corriente de dinitrilo refinado para obtener una segunda corriente de dinitrilo refinado enriquecida en adiponitrilo. Al menos una parte de la segunda corriente de dinitrilo refinado se recircula a la  
25 primera etapa de extracción líquido/líquido como una corriente de recirculación 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.

30 La presencia de promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) promueve la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN). Sin embargo, la presencia de promotor de ácido de Lewis en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) promueve tanto la reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN) como la reacción de 2-metil-3-butenitrilo con HCN para producir metilglutaronitrilo (MGN). En el caso de que se introduzca 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 %, con respecto a la producción de MGN en ausencia de promotor de ácido de Lewis. La relación de los equivalentes atómicos de Ni con respecto a los moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción puede ser inferior a 10:1 durante la operación de procedimiento normal, por ejemplo, al menos el 50 % del tiempo, por ejemplo, al menos el 95 % de la producción de 3-pentenitrilo.  
40

El promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) tiene un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo. El producto de reacción, el tercer catalizador y el promotor de ácido de Lewis que atraviesan la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) en la etapa (c) pueden ponerse en contacto con un disolvente de extracción en una zona de  
45 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 adiponitrilo y (2) compuestos con un punto de ebullición menor que el adiponitrilo. La fase de refinado puede destilarse en una o más etapas de destilación para recuperar una corriente de producto de adiponitrilo purificado y para eliminar los compuestos que no son adiponitrilo de la fase de refinado. Por ejemplo, la mayoría 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 los compuestos entre las dos fases se trata en la patente de Estados Unidos nº 3.773.809. Todo el promotor de ácido de Lewis en la fase de refinado puede eliminarse en las etapas de destilación usadas para recuperar el producto de adiponitrilo. El producto de adiponitrilo recuperado puede usarse para proporcionar  
50 dinitrilo a la zona de extracción para el primer catalizador, ya que puede ser necesario para promover la separación. La zona de extracción usada para regenerar el primer catalizador es diferente de la zona de extracción 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 pueden destilarse en aparatos de destilación iguales o diferentes.  
60

Puede añadirse níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de que el catalizador se purifique en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de que se recircule el primer catalizador purificado. Para los fines de la presente divulgación, se entenderá que un catalizador que atraviesa una zona de reacción se recircula cuando se hace pasar a una zona de reacción igual o diferente. El catalizador purificado puede tratarse para aumentar su contenido de níquel como se enseña en la patente de Estados Unidos nº 4.416.825 a Ostermaier. También puede añadirse ligando de compensación según sea  
65

necesario, por ejemplo, tras las etapas de purificación de catalizador.

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

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

Cuando los ligandos del primer y segundo catalizadores son iguales, y cuando el primer y segundo catalizadores atraviesan ambos la primera y segunda zonas de reacción, el primer y segundo catalizadores pueden recircularse a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto a la primera como a la segunda zona de reacción, pero no a la tercera zona de reacción. El tercer catalizador puede recircularse a la tercera zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción. En algunas realizaciones, el tercer catalizador puede recircularse 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 atraviesa la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es un ligando que contiene fósforo monodentado. El segundo ligando que contiene fósforo del segundo catalizador que atraviesa la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) puede ser, por ejemplo, un ligando que contiene fósforo monodentado o bidentado. El tercer ligando que contiene fósforo del tercer catalizador que atraviesa la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) para la reacción de 3PN con HCN es un ligando que contiene fósforo bidentado. El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. El segundo ligando que contiene fósforo y el tercer ligando que contiene fósforo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos del primer ligando que contiene fósforo son ligandos monodentados de fórmula



en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son grupos arilo, por ejemplo, grupos fenilo y toliilo, en la que los grupos arilo o fenilo están cada uno opcionalmente sustituidos con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo 1-4 átomos de carbono. Ejemplos particulares del primer ligando que contiene fósforo son tris(tolil)fosfito (TTP) y una forma modificada de TTP, que se denomina en el presente documento "MTTP". En el MTTP, al menos uno de los grupos toliilo en TTP está sustituido con un grupo fenilo. El TTP puede prepararse haciendo reaccionar  $PCl_3$  con uno o más isómeros de cresol, que son fuentes de grupos toliilo en el producto final. El MTTP puede prepararse haciendo reaccionar  $PCl_3$  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.

El adiponitrilo puede usarse en la fabricación de precursores útiles en la síntesis de nailon-6,6. Por ejemplo, el adiponitrilo puede convertirse en hexametildiamina que puede usarse en la fabricación de nailon-6,6. Según la invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de hexametildiamina que comprende un procedimiento de preparación de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo obtenido de ese modo para obtener hexametildiamina. También se proporciona un procedimiento de fabricación de nailon-6,6 que comprende un procedimiento de preparación de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo obtenido de ese modo para obtener hexametildiamina, seguido de la reacción de la hexametildiamina con ácido adipico, para obtener nailon-6,6.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La **Figura 1** es una representación de un procedimiento integrado de fabricación de 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 la sección de separación 1000 o de la sección de separación 2000 mostradas en la Figura 1.

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

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

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

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

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

5 Aunque la siguiente descripción detallada contiene numerosos aspectos concretos con fines de ilustración, un experto habitual en la materia entenderá que numerosas variaciones y alteraciones de los siguientes detalles están dentro del alcance de las realizaciones desveladas en el presente documento.

10 Por consiguiente, las siguientes realizaciones se exponen sin ninguna pérdida de generalidad, y sin imponer limitaciones a ninguna invención reivindicada. Antes de que la presente divulgación se describa con mayor detalle, debe entenderse que la presente divulgación no se limita a las realizaciones particulares descritas, ya que tales pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento es únicamente con el fin de describir realizaciones particulares, y no se pretende que sea limitante, dado que el alcance de la presente divulgación únicamente quedará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

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

20 **ADN** = adiponitrilo; **BD** = 1,3-butadieno; **c2PN** = cis-2-pentenitrilo; **c3PN** = cis-3-pentenitrilo; **C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N** = compuestos de mononitrilo acíclicos diolefinicos y cíclicos monoolefinicos de fórmula química C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N; **C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>** = compuestos de dinitrilo acíclicos monoolefinicos y cíclicos alifáticos de fórmula química C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>; **dinitrilo** o **dinitrilos** = ADN, MGN y ESN, a menos que se limite de forma específica; **ESN** = etilsuccinonitrilo; **HC≡N** o **HCN** = cianuro de hidrógeno (es decir, ácido cianhídrico); **2M2BN** = 2-metil-2-butenonitrilo incluyendo tanto el isómero (E)-2M2BN como (Z)-2M2BN, a menos que se limite de forma específica; **2M3BN** = 2-metil-3-butenonitrilo; **(E)-2M2BN** = (E)-2-metil-2-butenonitrilo; **(Z)-2M2BN** = (Z)-2-metil-2-butenonitrilo; **MGN** = 2-metilglutaronitrilo; **mononitrilo orgánico** = compuesto orgánico que comprende un único grupo nitrilo, por ejemplo, un pentenenitrilo; **dinitrilo orgánico** = compuesto orgánico que comprende dos grupos nitrilo, por ejemplo, ADN; **pentenenitrilo** o **pentenenitrilos** = isómeros de 4PN, 3PN, 2PN, 2M3BN y 2M2BN, a menos que se limite de forma específica; **2PN** = 2-pentenitrilo que incluye tanto los isómeros c2PN como t2PN, a menos que se limite de forma específica; **3PN** = 3-pentenitrilo que incluye tanto c3PN como t3PN, a menos que se limite de forma específica; **4PN** = 4-pentenitrilo; **ppm** = partes por millón en peso, a menos que se indique lo contrario; **t2PN** = trans-2-pentenitrilo; **t3PN** = trans-3-pentenitrilo; **VN** = valerionitrilo.

35 Como se usa en el presente documento, el punto de ebullición (PE) de un compuesto se refiere a la temperatura a la que una forma pura del compuesto hierve a presión atmosférica. Un punto de ebullición enumerado es la temperatura de un punto de ebullición para un compuesto tabulado en al menos una fuente fiable de bibliografía química.

40 Como se usa en el presente documento, los términos “aparato de destilación” y “columna de destilación” se usan indistintamente, y ambos términos se refieren en términos generales al equipo para realizar las etapas de destilación. Para los fines de la presente divulgación, se considera que un destilador instantáneo es una columna de destilación.

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

50 Un procedimiento de preparar de 3PN, por ejemplo, en una primera etapa de un procedimiento integrado de fabricación de adiponitrilo (ADN), puede implicar hacer reaccionar 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HC≡N) en una primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) en presencia de un primer catalizador. La reacción puede tener lugar en las condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). El 2M3BN puede isomerizarse en una segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) en presencia de un segundo catalizador en condiciones de isomerización suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3PN. El 3PN puede recuperarse de los efluentes de tanto la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) como la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). En la segunda etapa de un procedimiento integrado, el 3PN recuperado puede hacerse reaccionar con HC≡N en una tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) en presencia de un tercer catalizador. La segunda etapa de reacción puede tener lugar en las condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende ADN. El ADN puede recuperarse. Un procedimiento integrado no requiere la situación conjunta de la primera y segunda etapas.

60 El uso de catalizadores iguales en las tres zonas de reacción puede disminuir el capital y los costes de operación. Sin embargo, la transferencia o compartición de un único catalizador entre las tres zonas de reacción (Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>) tiene desventajas porque un procedimiento tal puede ser de rendimiento limitado por un único catalizador en una cualquiera o en las tres zonas de reacción. Las propiedades físicas del único catalizador durante las etapas de separación requeridas también pueden crear desventajas. Por ejemplo, las temperaturas de los recalentadores en ciertos puntos del tren de separación de producto pueden degradar los catalizadores con menor estabilidad térmica. Por medio de la selección de catalizadores para las zonas de reacción individuales y limitando la transferencia de

catalizadores entre las zonas y/o etapas de reacción, puede conseguirse una mayor calidad de producto y rendimientos químicos de 3PN y ADN a partir de BD y HC≡N.

El seleccionar los catalizadores para las etapas de reacción individuales y limitar la transferencia de catalizador entre las etapas de reacción facilita el control de la formación de subproductos de reacción. Tales subproductos incluyen al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenonitrilo, y compuestos de mononitrilo de fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$ . Como se desvela en el presente documento, el tratar por separado los componentes de catalizador y evitar la mezcla de los mismos entre las etapas de procedimiento proporciona oportunidades para controlar el flujo de subproductos de reacción, una vez formados, de una etapa de procedimiento a otra etapa de procedimiento. Por ejemplo, puede controlarse la transferencia de subproductos de reacción en las corrientes de catalizador de la primera etapa de procedimiento (por ejemplo, en  $Z_1$  y  $Z_2$ ) para producir 3PN en la segunda etapa de procedimiento para producir ADN (realizado en  $Z_3$ ) y viceversa.

### Visión de conjunto de la Figura 1

Se hace una descripción más detallada de un procedimiento representativo para la fabricación de adiponitrilo con referencia a la Fig. 1, que proporciona una representación esquemática simplificada de tal procedimiento. La Fig. 1 muestra una primera zona de reacción ( $Z_1$ ), en la que 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, conjuntamente un primer sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN).

Como se muestra en la Fig. 1, se alimenta reactivo de 1,3-butadieno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea 100, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea 120, y se alimenta catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea 140. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea 122. La corriente de producto de reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que atraviesa la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente de producto de reacción 122 se introduce a una sección de separación 125, para obtener, entre otras, una corriente de catalizador concentrado 140 y una corriente de 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 que no han reaccionado también pueden separarse de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación 125. El 1,3-butadieno que no ha reaccionado puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También puede extraerse una corriente que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) de la sección de separación 125 a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación 125 puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea 140.

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

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

En la Fig. 1 se muestran los sistemas de recirculación de catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Estos sistemas de recirculación de catalizador comprenden sistemas adicionales para purificar al menos una parte del catalizador antes de la recirculación.

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

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

Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido 150 a través de la



línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**.

5 En una realización, se mezclan la corriente de purga de catalizador **126** y el disolvente polar de la línea **500** antes de cargar la corriente combinada a la zona de extracción **150**. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente que la corriente de purga **126** y la corriente de recirculación **500** se añaden por separado a la zona de extracción **150**, se ha de entender que la corriente de purga de catalizador **126** y el disolvente polar en la línea **500** se mezclan preferentemente antes de cargar una corriente combinada a la zona de extracción **150**.

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

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

20 El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, mediante la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130** forman conjuntamente un bucle de recuperación para recircular el disolvente no polar a la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, la línea **510**, la sección de separación **1000** y la línea **500** forman conjuntamente un bucle de recuperación para recircular el disolvente polar a la zona de extracción **150**. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales a la zona de extracción **150** por líneas no mostradas en la Fig. 1. Este disolvente adicional puede añadirse para la puesta en marcha y para compensar la pérdida de disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido/líquido.

30 Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que se han separado al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción de la disolución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede conducirse desde la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para la recirculación a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado puede conducirse desde la columna de destilación **155** a través de la línea **156** y transferirse a la línea **146** para introducirse en la línea de recirculación de catalizador **140** para la recirculación a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** aguas abajo de la corriente de derivación **126**, pero esta corriente puede introducirse, opcionalmente, aguas arriba de la corriente de derivación **126**. La corriente **146** también puede añadirse, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Opcionalmente, al menos una parte de la corriente del catalizador parcialmente purificado en la línea **156** puede recircularse a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En la Fig. 1, la corriente de catalizador parcialmente purificado de la línea **156** puede transferirse a la línea **246** para su introducción en la línea de recirculación de catalizador **240** para la recirculación a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que puede usarse otras rutas, no mostradas en la Fig. 1, para direccionar el primer catalizador parcialmente purificado a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

50 La corriente parcialmente purificada del primer catalizador, que posteriormente se devuelve a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) u, opcionalmente, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, puede proporcionarse Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional mediante la línea **145**. Como también se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo mediante la línea **245**. Sin embargo, se entenderá que puede añadirse catalizador de compensación mediante diferentes rutas, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** puede cargarse a otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

60 En una realización particular que se muestra en la Fig. 1, se proporciona la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) con un segundo sistema de recuperación de catalizador para el suministro de catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de recirculación de catalizador, se desvía una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea **240** a la corriente de purga de catalizador **226**. Esta corriente de purga de catalizador **226** se alimenta a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Pueden añadirse dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, según sea necesario para conseguir la separación de fases y la extracción deseadas.

65 En una realización, la corriente de purga de catalizador **226** y el disolvente polar en la línea **700** se mezclan antes de

cargar la corriente combinada a la zona de extracción **250**. Aunque la Fig. 1 muestra esquemáticamente que la corriente de purga **226** y la corriente de recirculación **700** se añaden por separado a la zona de extracción **250**, se ha de entender que la corriente de purga de catalizador **226** y el disolvente polar en la línea **700** se mezclan preferentemente antes de cargar una corriente combinada a la zona de extracción **250**.

En una realización, puede usarse una parte de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como alimentación a la zona de extracción **250**. Por ejemplo, puede tomarse una corriente lateral (no mostrada) de la línea **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **250** mediante la línea **234** al aparato de destilación **255**. Se conduce la fase polar desde la zona de extracción **250** mediante la línea **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, conjuntamente, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de ciertos subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de  $K_4$  proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, mediante la línea **700**. Puede proporcionarse disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fases, a partir del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) mediante líneas no mostradas en la Fig. 1.

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

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que se han separado al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción de la disolución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede conducirse desde el aparato de destilación **255** a través de la línea **248** para la introducción en la línea de recirculación de catalizador **240** para la recirculación en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Opcionalmente, puede conducirse una corriente lateral desde la línea **248** a la línea **247**, y esta corriente lateral puede usarse como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, por introducción de la corriente lateral de la línea **247** en la línea **146** o en la línea **140**. Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales, por ejemplo, mediante la línea **245**. Aunque no se ha mostrado en la Fig. 1, la línea **245** puede alimentarse opcionalmente directamente a la línea **246** o la línea **248** en lugar de la línea **240**. Se conocen en la técnica y puede usarse otras maneras de introducir catalizador de compensación.

Aunque no se ha mostrado en la Fig. 1, es posible que la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) compartan un único sistema de recuperación de catalizador. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y el segundo ligandos que contienen fósforo son iguales. En tal sistema compartido, pueden eliminarse o desconectarse los siguientes elementos: líneas **226**, **230**, **234**, **247**, **248**, **700** y **710**; zona de extracción **250**; aparato de destilación **255**; y sección de separación **2000**. En lugar de conducir una corriente de purga mediante la línea **226**, puede conducirse una corriente de purga mediante la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entre en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría a través de las líneas **246** y **240** según la configuración mostrada en la Fig. 1.

El producto de 3PN de la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que se hace reaccionar el 3PN con HCN. También puede introducirse el 3PN de la sección de separación **125** en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación del reactivo de HCN se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de la línea **220**. Se introducen un tercer catalizador que comprende, por ejemplo, Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo, conjuntamente un tercer sistema de catalizador, y un promotor de ácido de Lewis en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de la línea **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de producto de reacción desde la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por la línea **400**. La corriente del producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactivos que no han reaccionado. La corriente del producto de reacción puede hacerse pasar 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 del catalizador del producto de adiponitrilo.

El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de producto de la línea **400** se hacen pasar a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido

**370** puede tener una composición igual o diferente que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. En conjunto, el disolvente no polar de la línea **330** y el producto de adiponitrilo de la línea **400** comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción **370**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.

Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **370** mediante la línea **334** al aparato de destilación **375**. Se conduce la fase polar que comprende adiponitrilo desde la zona de extracción **370** mediante la línea **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, conjuntamente, una serie de columnas ( $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  y  $K'_4$ ) que proporcionan la separación de impurezas, tales como subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de  $K'_4$  proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Puede devolverse opcionalmente una parte del producto de adiponitrilo purificado a la zona de extracción **150** o la zona de extracción **250** (por líneas no mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370**, mediante la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330** forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación de disolvente no polar a la zona de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede conducirse desde la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para la recirculación de catalizador en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La corriente parcialmente purificada de tercer catalizador en la línea **340**, que se devuelve posteriormente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), puede proporcionarse con cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales junto con promotor. En la Fig. 1, pueden añadirse las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor adicionales mediante la línea 345. Sin embargo, se entenderá que existen otras formas de introducción de catalizador y promotor de compensación. Por ejemplo, puede cargarse toda o una parte de la corriente de catalizador recirculado **340** a un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador puede introducirse en un punto adecuado.

### Visión de conjunto de la Figura 2

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, mostrado en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea **515** representa la línea **510** o la línea **710** de la Fig. 1. La línea **515** transporta una corriente de refinado desde la zona de extracción **150** o zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o la sección de separación **2000**, como se muestra en la Figura 1. La corriente de refinado en la línea **515** se hace pasar en primer lugar a la columna de destilación  $K_1$ , en la que se separa el disolvente de extracción 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 de la línea **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 de la línea **520**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **520** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_2$ , en la que se separa el pentenonitrilo de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K_2$  a través de la línea **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 de la línea **530**.

La corriente reducida en pentenonitrilo en la línea **530** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_3$ , en la que se separan los dinitrilos de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extraen dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación  $K_3$  a través de la línea **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 de la línea **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo en la línea **535** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_4$ , en la que se separa el adiponitrilo de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tales como MGN. En particular, se extrae MGN de la columna de destilación  $K_4$  a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** también puede incluir compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos fenólicos. Se extrae una corriente enriquecida con adiponitrilo de la columna de destilación  $K_4$  a través de la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa tanto la línea **500** como la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **500** se recircula a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo de la línea **700** se recircula a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

### Visión de conjunto de la Figura 3

La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de purificación de adiponitrilo **3000**, mostrado en la Fig. 1. La línea **600** transporta una corriente de refinado desde zona de extracción **370** a la columna de destilación  $K'_1$ , en la que se separa el disolvente de extracción 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 de la línea **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 de la línea **620**.

La corriente reducida en disolvente de la línea **620** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_2$ , en la que se separa el pentenonitrilo de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se extrae de la columna de destilación  $K'_2$  a través de la línea **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 de la línea **630**.

La corriente reducida en pentenonitrilo de la línea **630** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_3$ , en la que se separan los dinitrilos de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extraen dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación  $K'_3$  a través de la línea **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 de la línea **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo de la línea **635** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_4$ , en la que se separa el adiponitrilo de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tales como MGN. En particular, se extrae MGN de la columna de destilación  $K'_4$  a través de la línea **650**, y se extrae una corriente de adiponitrilo purificado de la columna de destilación  $K'_4$  a través de la línea **660**.

### Visión de conjunto de la Figura 4

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

La corriente reducida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere a continuación a otro aparato **820** para destilación adicional. En este aparato, se destila la corriente **813** para obtener una corriente de producto superior **824** enriquecida en BD, una corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, y una corriente de producto de fondo **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida en BD también puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si se introduce un exceso de dinitrilos en el aparato **820**, el catalizador puede degradarse térmicamente, causando la disociación de níquel y ligando y dando como resultado la deposición de níquel en las superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y las superficies de las paredes de los recalentadores o, alternativamente, desencadenar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de columna.

La corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, se transfiere al menos en parte a otro aparato de destilación **830**. En este aparato, la destilación de la corriente **825** se destila para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **200** y una corriente reducida en 2M3BN **838** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre de 2001, puede obtenerse la corriente **200** en la región superior del aparato de destilación, mientras que puede obtenerse la corriente **838** en la región de fondo del aparato destilación.

La Fig. 4 ilustra un sistema de destilación para la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de las habilidades en la técnica diseñar y manejar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato destilación **810** y el aparato destilación **820** en un único aparato destilación, en el que se extrae una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se extrae una corriente enriquecida en PN como extracción lateral y se extrae una corriente enriquecida en catalizador como extracción de fondo.

### Visión de conjunto de la Figura 5

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación **225**, 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 productos. En una etapa de destilación no mostrada en la Fig. 5, pueden eliminarse en primer lugar los productos de ebullición ligera de la

corriente **222**. Los productos de ebullición baja son compuestos que hierven a temperaturas menores que los pentenonitrilos. Ejemplos de compuestos de ebullición ligera incluyen butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos de la corriente **222**, que hierven a una temperatura igual o superior que el pentenonitrilo, se introducen en el aparato de destilación **940**. Puede obtenerse una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica  $C_8H_{12}$ , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. Puede obtenerse una corriente reducida en pentenonitrilo **240** enriquecida en al menos un catalizador, como producto de fondo.

La patente de Estados Unidos nº 3.852.329 describe un procedimiento para la "pérdida reducida en productos no deseables tales como 2-metil-2-butenonitrilo". Un objetivo de la destilación de la corriente **942** es purgar al menos una parte del isómero (Z)-2M2BN de menor punto de ebullición de la mezcla de producto de reacción de 3PN y 2M3BN.

La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en el aparato de destilación **950**. Se obtiene la corriente **954** como producto de cabeza que está enriquecido en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está reducida en (Z)-2M2BN. "Enriquecido" y "reducido" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

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

En una realización, la destilación se opera de tal modo que haga que los compuestos de BD dimerizados se enriquezcan en la corriente **954** y se reduzcan en la corriente **955**, ambos con respecto a la concentración de compuestos de BD dimerizados en la corriente **942**. En otra realización, los compuestos de BD dimerizados se enriquecen en la corriente **954** mediante 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, con respecto a la masa total de la corriente **954**.

La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, puede transferirse al menos en parte al aparato de destilación **960**. En este aparato, se produce la destilación de la corriente **955** para obtener la corriente enriquecida en 2M3BN **967** y una corriente reducida en 2M3BN **300** que comprende 3PN. Como se describe en la sección "Nylon Intermediates Refining" de la tesis doctoral de Decio Heringer Coutinho, Universidad de Texas en Dallas, diciembre de 2001, puede obtenerse la corriente **967** en la región superior del aparato de destilación, mientras que puede obtenerse la corriente **300** en la región de fondo del aparato de destilación.

La Fig. 5 ilustra un sistema de destilación para la destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, puede insertarse en el sistema una etapa de destilación para eliminar compuestos de ebullición baja, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo usado para la destilación del efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, puede hacerse pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) a un aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

#### 50 **Visión de conjunto de la Figura 6**

La Fig. 6 ilustra los elementos de una columna de destilación que tiene una salida de extracción superior, una salida de extracción de fondo y una salida de extracción lateral. Se extrae una corriente enriquecida en pentenonitrilo de la salida de extracción superior. Se extrae una corriente enriquecida en catalizador de la salida de extracción de fondo. Esta columna de destilación puede diseñarse y operarse para optimizar la recolección de líquidos que tienen puntos de ebullición entre 147 y 295 °C, que se extraen de la salida de extracción lateral.

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

El 3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición de 147 °C. Otros pentenonitrilos tienen un punto de ebullición menor de 147 °C. El adiponitrilo tiene un punto de ebullición de 295 °C. Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 y 295 °C también se denominan en el presente documento "compuestos de ebullición intermedia". Los compuestos de ebullición intermedia que pueden estar presentes en la corriente de alimentación **852** comprenden

uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en fenol, cresoles, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , metilglutaronitrilo (MGN) y terc-butilcatecol (TBC).

Los compuestos en la corriente de alimentación **852** que tienen un punto de ebullición mayor que el adiponitrilo incluyen el catalizador y los subproductos de degradación del catalizador. La corriente de alimentación introducida en la columna de destilación **850** a través de la corriente **852** puede obtenerse por destilación del efluente de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en condiciones suficientes para generar una corriente enriquecida en butadieno y una corriente reducida en butadieno. Esta corriente reducida en butadieno puede alimentarse a 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 la 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**. También se proporciona una sección de empaquetado **854** en la columna de destilación **850** por encima de la posición en la que la corriente de alimentación **852** entra en la columna de destilación **850**. La corriente **856** se enriquece en pentenonitrilos con respecto a la concentración de pentenonitrilos en la corriente de alimentación **852**.

Los compuestos se extraen de la salida de extracción de fondo de la columna de destilación **850** a través de la corriente **858**. La corriente **858** está enriquecida en catalizador con respecto a la concentración de catalizador en la corriente de alimentación **852**. La corriente **858** pasa a través de la bomba **860** a la corriente **862**. Puede recircularse una parte de la corriente que contiene catalizador **862** a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y puede extraerse una parte de la corriente **862** como 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 un intercambiador de calor **866**. La corriente calentada **868** se devuelve a continuación a una sección inferior de la columna de destilación **868**. El bucle que comprende la corriente **858**, la bomba **860**, la corriente **862**, la corriente lateral **864**, el intercambiador de calor **866**, la corriente **868** y los fondos de columna constituye una sección de recalentadores que proporciona vapor que asciende a través de la columna de destilación **850**. Este vapor comprende vapor de pentenonitrilo y vapor de adiponitrilo.

Por encima de esta sección de recalentadores y por encima del punto de entrada de la alimentación de la corriente **852**, se proporciona un aparato de recogida de líquidos **870**. Este aparato de recogida de líquidos **870** puede ser un plato de chimenea. Este aparato de recogida de líquidos **870** tiene al menos una abertura, que permite que el vapor ascienda a través de la columna para pasar a través del aparato. Sin embargo, el aparato de recogida de líquidos **870** no permite que pasen a su través los líquidos que descienden a través de la columna. Por ejemplo, el aparato de recogida de líquidos **870** puede tener una sección de plato para la recogida de líquidos. Por consiguiente, se recogen los líquidos que descienden desde un punto por encima del aparato de recogida de líquidos **870** en la columna.

Los líquidos recogidos en el aparato de recogida de líquidos **870** se extraen la columna de destilación a través de la corriente **872**. Esta corriente **872** pasa a través de la bomba **874** a la corriente **876**. Una parte del líquido recogido en la corriente **874** se extrae como corriente lateral **878**. Una parte del líquido recogido en la corriente **876** se calienta en un intercambiador de calor **880**. La corriente calentada **882** se devuelve a continuación a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquidos **870**. El bucle que comprende la corriente **872**, la bomba **874**, la corriente **876**, el intercambiador de calor **880**, la corriente **882** y el aparato de recogida de líquidos **870** constituye una sección de recalentadores para el calentamiento de los líquidos recogidos. Esta sección de recalentadores se opera de modo que el porcentaje de pentenonitrilos en el líquido recogido que se vaporiza sea 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 el calor perdido durante la recogida y la recirculación de líquidos a través del bucle de recalentadores, sin suministrar un exceso de calor. El intercambiador de calor **880** puede considerarse como un calentador de ajuste.

La bomba alrededor del punto de retorno de líquido del recalentador para el calentamiento del líquido recogido de la corriente de extracción lateral **872** se muestra en la Fig. 6 como el punto en el que la corriente **882** entra en la columna de destilación **850**. La sección de la columna de destilación por encima de esta bomba alrededor del punto de retorno de líquido puede considerarse que es la sección de destilador instantáneo de pentenonitrilo de la columna **850**. Esta sección de destilador instantáneo de pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en forma de platos o empaquetado. Estas etapas de separación se ilustran por el empaquetado **854** de la Fig. 6. La corriente de cabeza del destilador instantáneo de pentenonitrilo está enriquecida en pentenonitrilos y normalmente no requiere condensación y reflujo en el destilador instantáneo.

La columna de destilación **850** puede operarse de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador que se extrae como corriente **862** comprenda al menos el 5 % en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación **850** puede operarse además de una manera tal que el adiponitrilo y los compuestos de ebullición intermedia, incluyendo, por ejemplo, MGN, compuestos de

$C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, se recojan en el aparato de recogida de líquidos **870**. El líquido recogido se extrae en la corriente **878**. Esta corriente **878** puede hacerse pasar directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga de catalizador) a una zona de extracción. De este modo, se consigue un aumento en la cantidad de compuestos de ebullición intermedia que pasan a una zona de extracción y se separan del catalizador recirculado.

5 En otra opción, pueden separarse los compuestos en la corriente **878** y recuperarse en un procedimiento de destilación.

### Compuestos de ebullición baja, intermedia y alta

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

15 Cuando se producen 3-pentenonitrilo y adiponitrilo mediante el procedimiento mencionado anteriormente, también pueden producirse subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador. En el efluente también se transportan reactivos que no han reaccionado desde las zonas de reacción usadas para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

20 Ciertos compuestos de los efluentes de las zonas de reacción se denominan en el presente documento compuestos de ebullición baja, intermedia o alta.

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

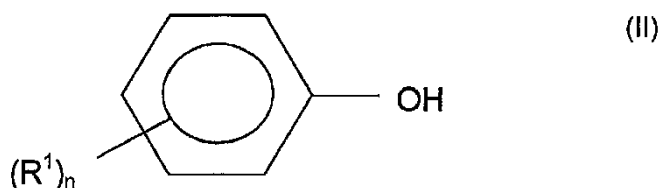
35 Los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 147 °C y 295 °C se denominan en el presente documento compuestos de ebullición intermedia. El punto de ebullición tabulado para el 3-pentenonitrilo puede alcanzar 147 °C. 295 °C es el punto de ebullición tabulado para el adiponitrilo. Ejemplos de compuestos que son compuestos de ebullición intermedia incluyen mononitrilos  $C_9$ , fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Los mononitrilos  $C_9$  incluyen un amplio intervalo de compuestos que tienen puntos de ebullición entre 147 y 295 °C. El fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición tabulados entre 180 y 210 °C. El terc-butilcatecol (TBC) tiene un punto de ebullición tabulado de 285 °C. El metilglutaronitrilo, especialmente el 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición tabulado de 269-271 °C. El 2-etilsuccinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición tabulado de 264 °C.

40 Los compuestos de ebullición alta tienen un punto de ebullición tabulado por encima del adiponitrilo, es decir, de 295 °C. Ejemplos de compuestos de ebullición alta incluyen TTP o MTTP, productos de degradación de ligando que contiene fósforo,  $Ni(CN)_2$ ,  $ZnCl_2$  y trifenilbora.

45 Los efluentes de las zonas de reacción,  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$  incluyen compuestos de ebullición baja, compuestos de ebullición intermedia y compuestos de ebullición alta. Los productos deseados, tales como 3-pentenonitrilo y adiponitrilo, necesitan purificarse, en cuyo caso las disoluciones de estos productos deseados necesitan separarse de las impurezas, que son compuestos de ebullición baja, compuestos de ebullición intermedia y compuestos de ebullición alta. El catalizador, que va a recircularse, también necesita purificarse o regenerarse por eliminación de ciertos subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador de las corrientes que incluyen las disoluciones de catalizador.

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

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



en la que  $\text{R}^1$  es H o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y  $n$  es 0 a 4, con la condición de que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, los cresoles se usan para producir ligandos TTP, y tanto el fenol como los cresoles se usan para producir ligandos MTTP. Por lo tanto, 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. También pueden producirse cresoles en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o en otro punto aguas arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de los ligandos TTP. Además, también pueden producirse tanto fenol como cresoles en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o en otro punto aguas arriba de la zona de extracción por hidrólisis no deseada de ligandos MTTP. Las impurezas de fenol y cresol tienen un punto de ebullición aproximado que cae dentro del intervalo de 180 °C a 210 °C. Limitando la cantidad de compuestos fenólicos de fórmula (II) que entran en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), puede reducirse la degradación del tercer catalizador, particularmente el tercer ligando que contiene fósforo.

En las etapas de destilación aguas arriba de la zona de extracción, se separan compuestos tales como 3PN y 2M3BN, que tienen puntos de ebullición menores que, por ejemplo, 150 °C, de una corriente que contiene catalizador de mayor punto de ebullición. Dado que el terc-butilcatecol, los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , el fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición mayores de 150 °C, pueden pasar junto con el catalizador en el tren de destilación aguas arriba de la zona de extracción. Sin embargo, cuando están presentes el terc-butilcatecol, los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , el fenol y los cresoles, se acumulan cantidades significativas de estos compuestos en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , el fenol y los cresoles de la fase de refinado pueden separarse de los dinitrilos en el tren de destilación usado para producir una corriente de recirculación de dinitrilo que pasa a la zona de extracción.

#### Purificación del catalizador

La acumulación de productos de degradación del catalizador y subproductos de reacción puede reducirse mediante una forma particular de purificar un catalizador usado para la hidrocianación de 1,3-butadieno en un procedimiento de preparación de adiponitrilo. El catalizador puede purificarse en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, pueden usarse zonas de extracción distintas para purificar el primer y tercer catalizadores. En la Figura 1, estas zonas están representadas por la zona de extracción **150** y la zona de extracción **370**.

#### Adición de catalizador de compensación

Durante el curso de la reacción en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), así como en el procesamiento posterior del efluente del reactor, por ejemplo, durante la destilación, puede degradarse o perderse una parte del primer catalizador. Existe la necesidad de reponer el catalizador que se degrada o pierde. Como se muestra en la Fig. 1, el catalizador que se ha perdido por degradación se repone después del tratamiento de extracción. En la Fig. 1, se añade el catalizador de compensación a la corriente de recirculación de catalizador **146** a través de la línea **145** después de que el catalizador pase a través de la zona de extracción **150**. Sin embargo, se entenderá que el catalizador, que pasa a través de la zona de extracción **150**, puede proporcionarse con catalizador de compensación e introducirse en el sistema de reacción en diferentes localizaciones.

#### Eliminación de compuestos de $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$

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

Los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en zona de extracción **150**. Los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  que entran en la corriente de refinado pueden, a su vez, eliminarse por destilación. En la Figura 2, los compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  se eliminan del adiponitrilo en la columna  $K_4$  mediante la corriente **420**.

Una cantidad significativa de los mononitrilos  $\text{C}_9$  de la corriente de refinado que entra en las secciones de separación **1000** y **2000**, a través de las líneas **510** y **710**, respectivamente, puede pasar a la línea **420**, junto con MGN.



Los mononitrilos  $C_9$  pueden no separarse completamente de los pentenonitrilos en una etapa de destilación usada para eliminar pentenonitrilos de mononitrilos  $C_9$ . Por consiguiente, los pentenonitrilos eliminados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado por destilación pueden contener algunos mononitrilos  $C_9$ . Los pentenonitrilos eliminados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado pueden tratarse para eliminar los mononitrilos  $C_9$ . Los pentenonitrilos eliminados de los componentes de mayor punto de ebullición de la fase de refinado pueden usarse para preparar catalizador de compensación para la recirculación a 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) puede destilarse en una única columna de destilación para proporcionar una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente enriquecida en tanto 3-pentenonitrilo como mononitrilos  $C_9$ . La corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y mononitrilos  $C_9$  puede destilarse para separar el 3-pentenonitrilo de los mononitrilos  $C_9$ .

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

En el contexto de la presente memoria descriptiva, un mononitrilo  $C_9$  se define generalmente como un compuesto de mononitrilo alifático que comprende un total de nueve átomos de carbono ( $C_9$ ). Un mononitrilo  $C_9$  con un doble enlace carbono-carbono puede reaccionar nuevamente con cianuro de hidrógeno para producir un dinitrilo  $C_{10}$ , tal como  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ . Sin quedar limitado por teoría alguna, se teoriza que los mononitrilos  $C_9$  son diversos isómeros de compuestos de mononitrilo  $C_9$  acíclicos diolefinicos con fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos de mononitrilo  $C_9$  cíclicos monoolefinicos con fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$ . Los compuestos con fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$  pueden surgir por combinación de dos moléculas de 1,3-butadieno con una molécula de cianuro de hidrógeno.

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

Durante la hidrocianación de 3-pentenonitrilo para producir adiponitrilo en presencia de complejos de níquel de ligandos que contienen fósforo y ácido de Lewis, los análisis por CG proporcionan la evidencia de que también pueden hidrocianarse ciertos compuestos de mononitrilo  $C_9$  con un doble enlace carbono-carbono para producir compuestos de dinitrilo alifáticos con un total de diez átomos de carbono ( $C_{10}$ ). Sin quedar limitado por teoría alguna, se cree que estos dinitrilos  $C_{10}$  son diversos isómeros de compuestos de dinitrilo  $C_{10}$  acíclicos monoolefinicos con fórmula química  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  y compuestos de dinitrilo  $C_{10}$  cíclicos con 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 del tiempo de retención para el 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] utilizado como patrón interno de CG. Usando CG/espectroscopía de masas con procedimiento de ionización por impacto electrónico, puede usarse la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo que consiste en  $m/e$  (relación masa/carga) = 162 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ ]<sup>+</sup>, 161 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos H]<sup>+</sup>, 147 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $CH_3$ ]<sup>+</sup>, 135 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_2H_3$ ]<sup>+</sup> o [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos HC≡N]<sup>+</sup>, 134 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_2H_4$ ]<sup>+</sup>, 122 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $CH_2C\equiv N$ ]<sup>+</sup>, 121 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_3H_6$ ]<sup>+</sup>, 120 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_3H_6$ ]<sup>+</sup>, 119 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_3H_7$ ]<sup>+</sup> y 105 [ $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  menos  $C_4H_9$ ]<sup>+</sup> para identificar cuáles de estos picos comprenden un dinitrilo  $C_{10}$  y cuantificar de ese modo las cantidades de dinitrilos  $C_{10}$  en una muestra de procedimiento mediante análisis por CG.

#### Eliminación de terc-butylcatecol

El terc-butylcatecol (TBC) es un inhibidor de la polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente cuando el 1,3-butadieno se encuentra en almacenamiento. Las fuentes comerciales del 1,3-butadieno incluyen a menudo pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización del 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 la reactividad del TBC con catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema se agrava con ligandos bidentados, debido a que estos ligandos tienden a usarse en pequeñas cantidades y son caros. El documento EP 1 344 770 describe la eliminación de TBC mediante una variedad de técnicas, incluyendo vaporización o el paso de 1,3-butadieno líquido sobre un lecho absorbente, tal como alúmina.

El TBC puede separarse de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. El TBC que entra en la corriente de refinado puede eliminarse a su vez por destilación. En la Figura 2, el TBC, junto con el metilglutaronitrilo, se elimina del adiponitrilo en la columna K<sub>4</sub> mediante la corriente **420**. Sin embargo, dado que el TBC tiende a hervir a una temperatura entre las temperaturas de ebullición para el metilglutaronitrilo y el adiponitrilo, la eliminación del TBC por destilación puede ser difícil y al menos una parte del terc-butilcatecol en la corriente de refinado de la línea **515** puede requerir varios pases a través del bucle de recuperación de dinitrilo para ser eliminado. Por ejemplo, el terc-butilcatecol puede pasar a la zona de extracción **150** junto con la corriente enriquecida en dinitrilo en la línea **500**. Sin embargo, dado que el terc-butilcatecol es relativamente polar en comparación, por ejemplo, con el ciclohexano, tiende a separarse en la fase de refinado en la zona de extracción **150**. De esta forma, se previene que el terc-butilcatecol pase aguas abajo, por ejemplo, a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) mostrada en la Fig. 1. El punto de ebullición del MGN está dentro del intervalo de 269 °C a 271 °C, el punto de ebullición del terc-butilcatecol es 285 °C y el punto de ebullición del adiponitrilo es 295 °C. Por consiguiente, controlando las condiciones de destilación en la columna K<sub>4</sub> puede eliminarse al menos una parte de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de refinado junto con MGN de la línea **420**.

#### Eliminación de compuestos fenólicos

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

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

Los compuestos fenólicos se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. Los compuestos fenólicos que entran en la corriente de refinado pueden eliminarse a su vez por destilación. En la Figura 2, los compuestos fenólicos se extraen del adiponitrilo en la columna K<sub>4</sub> mediante la corriente **420**.

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

Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo. Por ejemplo, el TTP (es decir, tris(tolil)fosfito) o el MTTP pueden prepararse por reacción de al menos un compuesto fenólico de fórmula (II) con PCl<sub>3</sub>. Cuando el compuesto fenólico es una impureza en la fuente del primer ligando que contiene fósforo, el compuesto fenólico se alimenta en la etapa (a) junto con dicho primer ligando que contiene fósforo.

Un compuesto fenólico puede producirse mediante una reacción de hidrólisis, que degrada el catalizador. Ciertos ligandos que contienen fósforo de los 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, el TTP (es decir, tris(tolil)fosfito) reacciona con agua para producir cresoles y el MTTP reacciona con agua para producir una mezcla de fenol y cresoles. Pueden producirse un compuesto fenólico y un producto de degradación de ligando que contiene fósforo 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. También puede producirse un producto de degradación de ligando que contiene fósforo mediante una reacción de oxidación o tanto una reacción de oxidación como de hidrólisis que se produce aguas arriba de la tercera zona de reacción.

Si está presente agua u otro compuesto prótico, tal como terc-butilcatecol, en el sistema aguas arriba del punto en el que se toma la corriente de purga, pueden producirse compuestos fenólicos por hidrólisis o reacción del primer

ligando que contiene fósforo con un compuesto prótico. Si se producen compuestos fenólicos, pueden estar presentes en la corriente de recirculación del catalizador **140** y la corriente de purga de catalizador **126**. También pueden estar presentes compuestos fenólicos, introducidos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) junto con el primer ligando que contiene fósforo, en la corriente de recirculación de catalizador **140** y la corriente de purga de catalizador **126**. Se extraerán al menos una parte de los compuestos fenólicos de fórmula (II) en la fase de refinado en la zona de extracción **150** junto con ciertos subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador, por ejemplo, producidos por oxidación del primer catalizador.

#### Eliminación de productos de degradación de 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 ligandos que contienen fósforo se tratan en la patente de Estados Unidos nº 3.773.809.

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

Los productos de degradación de ligando que contiene fósforo se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. Los productos de degradación de ligando que contiene fósforo que entran en la corriente de refinado pueden eliminarse a su vez por destilación. En la Figura 2, los productos de degradación de ligando que contiene fósforo se eliminan de los dinitrilos en la columna K3 mediante la corriente **640**.

#### Eliminación de metilglutaronitrilo (MGN)

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

La acumulación de metilglutaronitrilo (MGN) se minimiza de un modo particular eliminando el 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 tiene lugar en la zona de extracción **150**. El MGN que entra en la corriente de refinado puede eliminarse a su vez por destilación. En la Figura 2, el MGN se elimina del adiponitrilo en la columna K<sub>4</sub> mediante la corriente **420**.

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

Los pentenonitrilos, 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 también se producen dinitrilos, tales como adiponitrilo y metilglutaronitrilo como subproductos. Si están presentes promotores de ácido de Lewis durante esta reacción de BD con HCN, se aumenta la producción de dinitrilos, incluyendo metilglutaronitrilo. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado durante el curso de la reacción de 1,3-butadieno con HCN, se pierde eficazmente el valioso reactivo de 1,3-butadieno, que de otro modo se convertiría en el adiponitrilo deseado.

Pueden separarse 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo del catalizador y recuperarse por destilación. El catalizador separado puede recircularse. Sin embargo, los dinitrilos son más difíciles de separar del catalizador y tiende a acumularse en la corriente de recirculación de catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para la hidrocianación de 1,3-butadieno puede reducir el volumen de reactor eficaz, afectando de ese modo negativamente la eficacia de reacción. Además, la acumulación de dinitrilos en composiciones de catalizador concentradas, tales como las presentes en ciertos fondos de columna de destilación, puede causar 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 recirculación de catalizador se minimizan limitando el flujo de ácido de Lewis en una zona para la reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno. Las consecuencias de la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de recirculación de catalizador pueden minimizarse adicionalmente eliminando el metilglutaronitrilo de la corriente de recirculación de catalizador.

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

Como se muestra en la Fig. 1, puede alimentarse materia prima que contiene 1,3-butadieno (BD) a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, mediante la línea 100, puede alimentarse una alimentación de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, mediante la línea 120, y puede alimentarse un primer catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, mediante la línea 140.

5

### **Materia prima de 1,3-butadieno**

La materia prima de 1,3-butadieno puede comprender al menos 98 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total de la materia prima, preferentemente al menos 99 % en peso, y más preferentemente al menos 99,5 % en peso. En una realización, la materia prima comprende del 99,5 al 99,9 % en peso de 1,3-butadieno basado en el peso total de materia prima. El resto de la materia prima puede comprender niveles residuales de impurezas no deseadas, tales como butano, butenos, 1,2-butadieno y acetilenos tales como propino. La materia prima también puede comprender terc-butilcatecol (TBC), por ejemplo, 4-terc-butilcatecol. Al menos el 95 % del TBC puede estar presente en forma de 4-terc-butilcatecol. Puede eliminarse opcionalmente una parte del TBC presente en la materia prima antes de cargar el 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.

10

15

### **Alimentación de HCN**

La alimentación de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) puede ser un producto del procedimiento Andrussow que se seca a menos de aproximadamente 250 ppm de agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, por destilación antes de la entrada en las zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá habitualmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede ser no deseable proporcionar HCN completamente anhidro. Por consiguiente, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

20

25

Preferentemente, el cianuro de hidrógeno ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) está básicamente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede introducirse a 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 nº 1 344 770. De forma alternativa, puede usarse una cianohidrina como fuente de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 3.655.723.

30

### **Equipo de la primera zona de reacción ( $Z_1$ )**

35

40

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 contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Pueden usarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona reacción, por ejemplo, reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbujeo de tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujeo, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para eliminar al menos una parte del calor de reacción.

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

Un ambiente no oxidante y anhidro retrasa la desactivación oxidativa del catalizador. Por consiguiente, se usa habitualmente una atmósfera inerte seca, por ejemplo, nitrógeno, aunque puede usarse aire a costa de perder una parte del catalizador por oxidación e hidrólisis.

45

50

La hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) se realiza preferentemente usando BD básicamente libre de oxígeno, acetilenos y agua. El BD puede introducirse a la zona de reacción de hidrocianación como un vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la publicación de patente europea nº 1 344 770. El BD puede haberse reducido al menos parcialmente en terc-butilcatecol antes de ponerse en contacto con el catalizador.

55

60

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

65

La relación molar global de alimentación de BD con respecto a  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1. 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 molar de alimentación de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  con respecto al catalizador en la reacción de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  con BD puede estar en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 5.000:1.

- 5 La relación molar de ligando monodentado con respecto al níquel en el catalizador para la reacción de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  con BD puede ser de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 15:1.

10 El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de BD se determina habitualmente 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 de BD puede incluir una combinación de uno o más reactores de flujo pistón junto con uno o más reactores de tanque de agitación continua. Cuando se usa un reactor que proporciona básicamente las características de mezcla de un reactor de tanque de agitación continua, "tiempo de residencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen de reactor para esta etapa de reacción. Además del tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción también afectarán 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 del 99 %. Generalmente, la conversión de BD en la zona de reacción de hidrocianación de BD puede ser menor del 99 %, por ejemplo, entre el 80 y el 95 % global, por ejemplo, el 90 % global. Puede usarse la adición gradual de HCN dentro de la zona de reacción de hidrocianación.

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

- 25 La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de BD, que incluye BD, 3PN, 2M3BN y catalizador, puede destilarse en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en BD, corriente enriquecida en pentenonitrilo que incluye 3PN y 2M3BN, y corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador. Las corrientes enriquecidas en BD y enriquecidas en catalizador pueden recircularse a la reacción de hidrocianación BD. La corriente enriquecida en pentenonitrilo puede destilarse adicionalmente para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN.

35 La corriente enriquecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN al procedimiento de isomerización de 2M3BN. En las Figuras 1 y 4, esta corriente enriquecida en 2M3BN está representada por la corriente **200**. La corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN puede usarse como alimentación de 3PN a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN está representada en la Fig. 4 como la corriente **838**.

40 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 primer catalizador. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, 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 la 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:

- 45
- 1) al menos una corriente enriquecida en 1,3-butadieno **812** y **824**;
  - 2) una primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo **200**;
  - 50 3) una primera corriente enriquecida en 3-pentenitrilo **838**; y
  - 4) una primera corriente enriquecida en catalizador **140**.

55 Estas corrientes están enriquecidas en un componente en particular porque tienen mayores concentraciones de estos componentes que el efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en la línea **122**. Por ejemplo, la primera corriente enriquecida en catalizador **140** tiene una mayor concentración de catalizador que la corriente de efluente en la línea **122**. La primera corriente enriquecida en 2-metil-3-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 de ligando que contiene fósforo. Si está presente una cantidad excesiva de dinitrilos en el efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), el catalizador puede degradarse térmicamente, causando que el complejo níquel/ligando se disocie en los fondos de columna del aparato de destilación usado para obtener la primera corriente enriquecida en catalizador **140**.

65 Puede conseguirse una separación al menos parcial de una mezcla de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo de al menos un ligando que contiene fósforo mediante un procedimiento de destilación. Por ejemplo, esta separación

puede facilitarse mediante un aparato de destilación que comprende una entrada de alimentación; una salida de extracción superior; y una salida de extracción de fondo. Puede hacerse fluir 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, en una etapa de alimentación del primer aparato de destilación a través de la entrada de alimentación. El aparato de destilación puede incluir una sección de arrastre, 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. Puede extraerse una corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo de la salida de extracción superior. Esta corriente está reducida en el al menos un ligando que contiene fósforo, con respecto a la corriente de ligando que contiene fósforo alimentada a la columna de destilación. Puede eliminarse una corriente reducida en pentenonitrilo de la salida de extracción de fondo. Esta corriente reducida en pentenonitrilo está enriquecida en el ligando que contiene fósforo, con respecto a la corriente de ligando que contiene fósforo que se alimenta a la columna de destilación. El primer aparato de destilación puede operarse de modo que la corriente reducida en pentenonitrilo comprenda al menos el 5 % en peso de pentenonitrilo, incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo.

La corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenonitrilo 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 reducida en 2-metil-3-butenonitrilo (es decir, una corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo) como 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 del 3-pentenonitrilo en una o más columnas de destilación, en las que se recupera 2-metil-3-butenonitrilo como producto superior y se recupera 3-pentenonitrilo como producto de fondo. Por ejemplo, pueden combinarse dos o más corrientes enriquecidas en 3-pentenonitrilo y destilarse en una columna de destilación única o compartida o estas corrientes pueden destilarse en columnas de destilación distintas. El 2-metil-3-butenonitrilo recuperado de tal destilación puede hacerse pasar como alimentación a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), y el 3-pentenonitrilo recuperado en tal destilación puede hacerse pasar como alimentación a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

### **Destilación del efluente de $Z_1$ para optimizar la eliminación de compuestos de ebullición intermedia**

La eliminación de compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, del sistema de reacción puede facilitarse por destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) de una forma particular. Por ejemplo, después de la eliminación del 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno que no han reaccionado de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la corriente, que comprende pentenonitrilos, níquel de valencia cero y primer ligando que contiene fósforo, puede alimentarse a una columna de destilación que tiene una entrada de alimentación, una salida de extracción superior y una salida de extracción de fondo. La columna de destilación puede tener una sección de arrastre, 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. Se extrae una corriente enriquecida en pentenonitrilo de la salida de extracción superior. Se extrae una corriente enriquecida en catalizador de la salida de extracción de fondo. La columna de destilación se opera de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos el 5 % en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De este modo, los compuestos de ebullición intermedia tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador. A continuación pueden eliminarse estos compuestos, al menos en parte, del sistema de reacción mediante el procedimiento de extracción en el residuo de refinado y desde el residuo de refinado mediante el procedimiento de tratamiento de refinado descrito anteriormente.

En una modificación de este procedimiento de destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) reducida en 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, se proporciona además una columna de destilación 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. Se extrae una corriente enriquecida en pentenonitrilo de la salida de extracción superior. Se extrae una corriente enriquecida en catalizador de la salida de fondo. La columna de destilación se proporciona además con un aparato de recogida de líquidos, tal como un plato de chimenea, en la sección de rectificación. Se recoge líquido en el aparato de recogida de líquidos de la sección de rectificación en una localización entre la etapa de alimentación y la salida de extracción superior. Se extrae al menos una parte del líquido recogido para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de destilación puede operarse de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos el 5 % en peso de pentenonitrilo, que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación también puede operarse de una manera tal que los dinitrilos y los compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, tiendan a salir de la columna a través de la salida de extracción lateral. La corriente de extracción lateral puede hacerse pasar a continuación directa o indirectamente a 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 de  $C_8H_{13}C\equiv N$ . De ese modo, se separan al menos una parte de los compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles del catalizador recirculado.

### Recirculación y purificación del primer catalizador

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

Se recircula al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, por ejemplo, del 93 al 96 %, al menos el 99 %, al menos el 99,9 %, y básicamente todo el primer catalizador en la corriente **140**. Se extrae una parte de la primera corriente de recirculación del catalizador **140** a la corriente de purga **126** para purificación y recuperación. En realizaciones del procedimiento desvelado, la cantidad mínima de catalizador en circulación que se extrae, purifica, recupera y opcionalmente trata para aumentar su contenido de níquel se selecciona del 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso del catalizador en circulación. En otras realizaciones, puede extraerse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse menos del 100, 75, 50 y 25 % en peso del catalizador en circulación para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado y recuperado se devuelve a continuación a la primera ( $Z_1$ ) o segunda ( $Z_2$ ) zona la reacción.

Las etapas de purificación como se aplican al primer y tercer catalizadores se segregan, para evitar (al menos para reducir a los niveles mínimos que se han descrito anteriormente en el presente documento) la mezcla del primer catalizador con el tercer catalizador en la primera ( $Z_1$ ) y la segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción, y también la tercera ( $Z_3$ ) zona de reacción.

El procedimiento realizado en una zona de regeneración de catalizador puede comprender las etapas de:

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

2) 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 la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;

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

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

5) destilar la corriente de extracto para obtener al menos una corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente reducida 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 productos de degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo reducida en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición menores o mayores que el adiponitrilo y, por consiguiente, un experto habitual en la materia puede configurar esta etapa de destilación opcional dando los datos de equilibrio vapor-líquido para los componentes que van a destilarse.

La purificación o regeneración del catalizador da como resultado la eliminación de 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, uno o más productos de oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito,  $Ni(C\equiv N)_2$ , productos de hidrólisis de ligandos y níquel metálico.

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

### La primera zona de extracción

En la Fig. 1 se muestra una primera zona de extracción. Se alimenta una corriente de purga de catalizador **126** a la zona de extracción líquido/líquido **150**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**. El disolvente polar introducido en la zona de extracción **150** a través de la línea **500** comprende adiponitrilo. La corriente de purga de

catalizador **126** comprende subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador formados en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se conduce desde la zona de extracción **150** mediante la línea **134** a la columna de destilación **155**. La fase polar se conduce desde la zona de extracción **150** mediante la línea **510** a la sección de separación **1000**.

El disolvente de extracción que se proporciona 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 sin sustituir, 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. Pueden eliminarse al menos parcialmente MGN y ESN de la corriente de dinitrilo antes de la recirculación a la zona de extracción líquido/líquido.

La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Puede cargarse una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de ebullición intermedia en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral puede generarse durante la destilación de los pentenonitrilos que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como extracción superior y una corriente enriquecida en catalizador como extracción inferior. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de destilación intermedia, tales como compuestos de C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N, fenol y cresoles. Las fases de extracto y residuo de refinado pueden fluir a contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de ebullición intermedia puede cargarse en una zona de extracción de etapas múltiples y en una etapa de extracción más cercana que la primera etapa en la etapa de extracción en la que se extrae la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se extrae la fase de refinado 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 se extrae la fase de extracto de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, una parte de la corriente enriquecida en catalizador también puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

También puede introducirse una corriente que comprende catalizador de compensación desde un reactor de catalizador de compensación en el bucle de catalizador aguas abajo de la zona de extracción. En una zona de extracción multietapa, que comprende, por ejemplo, al menos 3, por ejemplo, al menos 4, por ejemplo, al menos 5 etapas de extracción, puede introducirse ligando de fosfito de compensación del catalizador cerca de la etapa en la que se carga la corriente de purga del catalizador.

En la zona de extracción, en la que se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la relación molar entre los moles totales de compuestos de mononitrilo divididos entre los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fases. Por ejemplo, esta relación molar puede estar entre 0 y 0,5, por ejemplo, de 0,005 a 0,5, por ejemplo, de 0,01 a 0,25, por ejemplo, de 0,05 a 0,20, por ejemplo, de 0,05 a 0,15, por ejemplo, de 0,1 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. Para conseguir una extracción adecuada del catalizador en la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción en la zona de extracción. Además, deberían controlarse 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. Por ejemplo, la relación entre el flujo másico de disolvente de extracción que entra en la zona de extracción dividido entre la suma de los flujos másicos de la alimentación de dinitrilo y catalizador en la zona de extracción para el contacto puede ser menos de aproximadamente 2, por ejemplo, menos de 1,5, por ejemplo, menos de 1,2. Además, deberían controlarse el flujo de corriente de refinado extraída de la zona de extracción y el flujo de la corriente del catalizador en la zona de extracción. Por ejemplo, la relación entre el flujo másico de corriente de refinado extraída de la zona de extracción dividido entre el flujo másico de la corriente reducida en pentenonitrilo que entra en la zona de extracción para el contacto puede ser mayor de aproximadamente 0,9. La patente de Estados Unidos nº 3.773.809 a Walter enseña un ejemplo de un procedimiento de extracción líquido/líquido adecuado.

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



### Recirculación del disolvente de extracción

El disolvente no polar puede recuperarse por destilación y recircularse a la zona de extracción para la purificación (es decir, regeneración) del catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, el disolvente no polar puede recuperarse por destilación en la columna de destilación 155 y devolverse a la zona de extracción 150 mediante la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 134, la columna de destilación 155 y la línea 130 forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación de disolvente no polar en la zona de extracción 150. La zona de extracción 150, la línea 510, la sección de separación 1000 y la línea 500 forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación del disolvente polar en la zona de extracción 150.

La corriente de extracto puede destilarse en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 160 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C. La temperatura de 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<sub>1</sub>)

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

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

Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente de la zona de extracción, parte del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de refinado comprende por lo tanto algo de disolvente de extracción. La corriente de refinado puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (habitualmente una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos de C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N, fenol, cresoles y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de refinado, puede separarse el disolvente de extracción que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos del resto de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado reducida 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 tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo del resto de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado reducida en pentenonitrilo. Esta corriente de refinado reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos el 0,01 %, por ejemplo, al menos el 0,07 %, por ejemplo, al menos el 0,1 %, por ejemplo, menos del 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la 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 operarse en condiciones suficientes para mantener la mayoría de los compuestos de ebullición intermedia, tales como mononitrilos C<sub>9</sub>, en la corriente reducida en pentenonitrilo. Estas condiciones pueden implicar operar la columna de modo que se incluya al menos algo de pentenonitrilo en la corriente reducida en pentenonitrilo.

La corriente de refinado reducida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente puede introducirse en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos tales como terc-butilcatecol, compuestos de C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡N, fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de refinado reducida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían 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 producirse en una o más columnas de destilación. En un ejemplo de uso de una única columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se extraen como corriente de cabeza, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se extraen como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, mayor de 300 °C se extraen como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos tales como compuestos de C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>C≡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, Ni(CN)<sub>2</sub> y un

organofosfato formado por la oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil)fosfato es un subproducto de la 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, la primera columna de destilación puede operarse para producir una corriente de fondo que comprende compuestos que tienen un punto de ebullición mayor de 300 °C y una corriente de cabeza que comprende dinitrilos y, por ejemplo, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles. Esta corriente de cabeza se hace pasar a continuación a la segunda columna de destilación para producir dinitrilos como corriente de fondo y una corriente de cabeza que comprende compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles.

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente puede destilarse adicionalmente para eliminar el MGN de esta corriente para producir de ese modo una corriente enriquecida en adiponitrilo para la recirculación a la zona de extracción. El 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269 °C a 271 °C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. El terc-butilcatecol, especialmente el 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de refinado también puede ajustarse de modo que se retire MGN junto con compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, como cabeza de una única columna de destilación con una extracción lateral o como cabeza de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La eliminación de MGN del adiponitrilo previene la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de recirculación del catalizador y del sistema completo de reacción. La eliminación de MGN facilita además la eliminación de 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Puede eliminarse al menos una parte del terc-butilcatecol de la corriente de dinitrilo con MGN. La corriente que contiene MGN recuperada de la columna de destilación puede purificarse adicionalmente por eliminación de impurezas, tales como fenoles, cresoles y TBC. El MGN purificado puede comercializarse. El MGN es útil como disolvente/producto intermedio en la industria de las fibras.

Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado que, a su vez, se recircula a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Están dentro de las habilidades habituales en la técnica diseñar y operar tales etapas. Las corrientes de los compuestos eliminados del adiponitrilo en el residuo de refinado pueden desecharse, refinarse adicionalmente, usarse en un procedimiento de reacción diferente o recircularse a un punto apropiado del sistema de reacción global.

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

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

Después de que el catalizador haya pasado a través del aparato de destilación para destilar el disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir, regenerado) puede recircularse a la primera zona de reacción. Cuando el primer y segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado) puede recircularse a la primera zona de reacción. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 1, los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede conducirse de la columna de destilación **155** a través de las líneas **156** y **146** para su introducción en la línea de recirculación de catalizador **140** para la recirculación a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Opcionalmente, puede conducirse una corriente lateral en la línea **246** a la línea **200** ó **240**, y puede usarse esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cualquier corriente de primer catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo adicionales, mediante la línea **245**. Aunque no se ha mostrado en la Fig. 1, la línea **245** puede alimentarse opcionalmente directamente a la línea **246** o la línea **248** en lugar de a la línea **240**.

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

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

Como se muestra en la Fig. 1, puede alimentarse materia prima que contiene 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) a la

segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), por ejemplo, mediante la línea **222**, y puede alimentarse un segundo catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), por ejemplo, mediante la línea **240**.

En una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se hace reaccionar al menos una parte de la primera corriente enriquecida en 2-metil-3-butenonitrilo en presencia de un segundo catalizador, que comprende 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 través de la línea **200**. La Fig. 1 no muestra las líneas para la eliminación de la primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y la corriente enriquecida en 1,3-butadieno mencionadas anteriormente de la sección de separación **125**. La primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo, por ejemplo, puede eludir la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y alimentarse directamente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) o a una línea de alimentación, tal como la línea **300**, mostrada en la Figura 1 para la introducción de alimentación a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Como se ha mencionado anteriormente, la corriente enriquecida en 1,3-butadieno puede recircularse de nuevo a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

#### 15 **La alimentación de 2-metil-3-butenonitrilo**

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

#### 20 **Equipo en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ )**

La alimentación que contiene 2M3BN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Pueden usarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona reacción, por ejemplo, reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbujeo de tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujeo, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para eliminar al menos una parte del calor de reacción.

#### 25 **Condiciones de reacción en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ )**

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

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

El tiempo de residencia en la zona de reacción para la reacción de isomerización puede ser de 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 puede mantenerse dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 165 °C. De nuevo, aunque la invención no está limitada por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, la presión varía generalmente con fines prácticos de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

#### 30 **Destilación del efluente del reactor de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ )**

La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de isomerización de 2M3BN puede incluir ciertos compuestos de ebullición ligera, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Puede eliminarse al menos algo de los compuestos de ebullición ligera en una primera etapa de destilación. A continuación, puede destilarse la corriente reducida en compuestos de ebullición ligera en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en (Z)-2M2BN, una corriente reducida en (Z)-2M2BN que incluye 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador. Puede recircularse al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador en la reacción de isomerización de 2M3BN.

La corriente reducida en (Z)-2M2BN puede destilarse adicionalmente para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente reducida en 2M3BN que incluye 3PN. La corriente enriquecida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN en el procedimiento de isomerización de 2M3BN.

El efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comprende 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo y el segundo

catalizador. En la Fig. 1, este efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasa a través de la línea **222**. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, al menos parcialmente, mediante una o más etapas de destilación, representadas esquemáticamente mediante la sección de separación **225** de la Figura 1. Se muestra un ejemplo de la sección de separación **225** con mayor detalle en la Figura 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 2-metil-3-butenonitrilo **967**;
- 2) una segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo **222**; y
- 3) una segunda corriente enriquecida en catalizador **240**.

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

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo puede comprender pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo. Estas pequeñas cantidades de 2-metil-3-butenonitrilo pueden separarse del 3-pentenonitrilo en una o más columnas de destilación, en las que el 2-metil-3-butenonitrilo se recupera como producto superior y el 3-pentenonitrilo se recupera como producto de fondo. Por ejemplo, la primera y segunda corrientes enriquecidas en 3-pentenonitrilo pueden combinarse y destilarse en una columna de destilación única o compartida o pueden destilarse estas corrientes en columnas de destilación distintas. El 2-metil-3-butenonitrilo recuperado en tal destilación puede hacerse pasar como alimentación a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), y el 3-pentenonitrilo recuperado en tal destilación puede hacerse pasar como alimentación a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo puede comprender además (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y la segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo 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 ebullición baja que se han descrito anteriormente, como producto superior, y una corriente reducida en (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, que comprende 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y, dependiendo de las condiciones de destilación, algo de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, como producto de fondo.

Se ha descrito anteriormente al menos 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 habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, puede hacerse pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) a un aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

Puede usarse al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo para preparar una disolución de catalizador. En particular, puede hacerse pasar al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo por una zona de reacción de catalizador, en la que el níquel metálico reacciona con el ligando que contiene fósforo para producir una disolución de catalizador, que comprende catalizador y pentenonitrilos. Puede hacerse pasar una parte de esta disolución de catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cuando el primer y segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, puede hacerse pasar una parte del catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

#### **Recirculación y purificación del segundo catalizador**

La segunda corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **225** a través de la línea **240**. Una parte de esta corriente enriquecida en catalizador en la línea **240** se extrae para formar una segunda corriente de purga de catalizador, que pasa a través de la línea **226**. Esta corriente de purga comprende el segundo catalizador, producto de degradación del catalizador y subproducto de reacción. Puede alimentarse al menos una parte del segundo catalizador de la segunda corriente de purga de catalizador en la línea **226** a una segunda zona de regeneración de catalizador que comprende la extracción líquido-líquido de producto de degradación del catalizador al menos parcialmente separado y subproducto de reacción de un primer catalizador separado. Según una opción no mostrada en la Fig. 1, puede alimentarse al menos una parte de la purga de segundo catalizador en la línea **226** a una primera zona de regeneración de catalizador. En tal opción, puede suprimirse la segunda zona de regeneración de catalizador.

Se recircula al menos el 10 %, por ejemplo, al menos el 50 %, por ejemplo, el 75 %, por ejemplo, del 80 % al 90 %, del segundo catalizador de la corriente **240**, y la cantidad restante en la corriente de purga **226** se extrae para la purificación y recuperación. En una realización, puede extraerse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse del 20 al 60 % en peso del catalizador en circulación para aumentar su contenido de níquel. El catalizador purificado

y recuperado se devuelve a continuación a la primera ( $Z_1$ ) o la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una realización del procedimiento desvelado puede incluir cargar el segundo catalizador en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y no recircularlo.

5 El procedimiento realizado en una zona de regeneración de catalizador puede comprender las etapas de:

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

10 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 en la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;

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

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

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

25 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 reducida en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición inferiores o superiores al adiponitrilo y, por consiguiente, un experto habitual en la materia puede configurar esta etapa de destilación opcional conociendo los datos del equilibrio vapor-líquido de los componentes que van a destilarse.

30 La purificación o regeneración del catalizador da como resultado la eliminación de 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, uno o más productos de oxidación del ligando que contiene fósforo, tales como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito,  $Ni(C\equiv N)_2$ , productos de hidrólisis de ligandos y níquel metálico.

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

#### 40 La segunda zona de extracción

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

55 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 sin sustituir y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden hervir en el intervalo de 30 °C a 135 °C, por ejemplo, 60 °C a 100 °C, a una presión de una atmósfera. La alimentación de dinitrilo a la zona de extracción puede estar compuesta principalmente de adiponitrilo. Pueden eliminarse MGN y ESN de la corriente de dinitrilo antes de la recirculación a la zona de extracción líquido/líquido. Sin embargo, incluso cuando se extraen MGN y ESN, aún pueden estar presentes pequeñas cantidades de MGN y ESN, debido a que estos isómeros del adiponitrilo no pueden eliminarse completamente en el procedimiento de destilación usado para tratar la corriente de refinado.

65 La zona de extracción puede comprender una pluralidad de etapas de extracción. Puede cargarse una corriente de purga de catalizador y, opcionalmente, una corriente de extracción lateral que comprende compuestos de ebullición intermedia en diferentes etapas de extracción de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral puede

generarse durante la destilación de los pentenonitrilos que contienen catalizador para obtener una corriente enriquecida en pentenonitrilo como extracción superior y una corriente enriquecida en catalizador como extracción inferior. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de destilación intermedia, tales como compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles. Las fases de extracto y residuo de refinado pueden fluir a contracorriente en la zona de extracción. La corriente de extracción lateral mencionada anteriormente que comprende compuestos de ebullición intermedia puede cargarse en una zona de extracción de etapas múltiples y en una etapa de extracción más cercana que la primera etapa en la etapa de extracción en la que se extrae la fase de refinado. El disolvente de extracción puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se extrae la fase de refinado 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 se extrae la fase de extracto de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, una parte de la corriente enriquecida en catalizador también puede cargarse en la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se extrae la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

También puede introducirse una corriente que comprende ligando de compensación en la zona de extracción.

En la zona de extracción, en la que se producen una fase de extracto y una fase de refinado, la relación molar entre los moles totales de compuestos de mononitrilo divididos entre los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fase. Por ejemplo, esta relación molar puede estar entre 0 y 0,5, por ejemplo, de 0,005 a 0,5, por ejemplo, de 0,01 a 0,25, por ejemplo, de 0,05 a 0,20, por ejemplo, de 0,05 a 0,15, por ejemplo, de 0,1 a 0,5. Los mononitrilos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo y valeronitrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. Para conseguir una extracción adecuada del catalizador en la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de la corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción en la zona de extracción. Las relaciones entre los disolventes de extracción y el catalizador cargados en la zona de extracción son básicamente las mismas que se han descrito anteriormente para la zona de extracción **150**. El punto de ebullición del dinitrilo puede ser mayor que el punto de ebullición del 3-pentenonitrilo a una presión determinada. Ejemplos de tales compuestos de dinitrilo incluyen adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, y mezclas de estos dinitrilos. La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de fases y la extracción de catalizador puede ser de 25 °C a 135 °C, por ejemplo, 25 °C a 90 °C, por ejemplo, 50 °C a 75 °C. La concentración de mononitrilos en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida en catalizador y la corriente de dinitrilo combinadas) puede ser del 2-20 %, por ejemplo, 5-15 %, en peso de mononitrilos totales, por ejemplo, en la que el componente de mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de los compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo y valeronitrilo.

#### Recirculación del disolvente de extracción

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

La corriente de extracto puede destilarse en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 160 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 130 °C, o, por ejemplo, menos de aproximadamente 120 °C. La temperatura de 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 puede destilarse en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos del resto de los componentes de la corriente de refinado, tales como el disolvente de extracción, pentenonitrilos, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. Los dinitrilos separados del resto de los componentes de la corriente de refinado pueden recircularse a continuación a la zona de extracción.

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

Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente de la zona de extracción, algo de disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado. La corriente de refinado comprende, por lo tanto, algo de disolvente de extracción. La corriente de refinado puede comprender además uno o más de al menos un pentenonitrilo (habitualmente una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol,

5 cresoles y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de refinado, puede separarse el disolvente de extracción que tiene un punto de ebullición menor que los pentenonitrilos del resto de los constituyentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado reducida en disolvente de extracción. Tales disolventes de extracción pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de 30 a 135 °C, por ejemplo, de 60 a 100 °C. Un ejemplo de tal disolvente de extracción es ciclohexano, que tiene un punto de ebullición (PE) de 81 °C.

10 En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo del resto de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado reducida en pentenonitrilo. Esta corriente de refinado reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos el 0,01 %, por ejemplo, al menos el 0,07 %, por ejemplo, al menos el 0,1 %, por ejemplo, menos del 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la 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.

20 La corriente de refinado reducida en pentenonitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente puede introducirse en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos tales como terc-butilcatecol, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos de fondo pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo, de al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de refinado reducida en pentenonitrilo de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C.

30 La tercera etapa de destilación de la corriente de refinado puede tener lugar en una o más columnas de destilación. En un ejemplo de uso de una única columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de menos de 250 °C se extraen como corriente de cabeza, los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, de 260 °C a 300 °C se extraen como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos que tienen un punto de ebullición, por ejemplo, mayor de 300 °C se extraen como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos tales como compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , 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,  $Ni(CN)_2$  y un organofosfato formado por la oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, tris(tolil)fosfato es un subproducto de oxidación de tris(tolil)fosfito.

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

50 Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), esta corriente pueden destilarse adicionalmente para eliminar MGN de esta corriente para producir de ese modo una corriente de adiponitrilo básicamente puro para la recirculación a la zona de extracción. El 2-MGN tiene un punto de ebullición aproximado de 269 °C a 271 °C, mientras que el adiponitrilo tiene un punto de ebullición aproximado de 295 °C. El terc-butilcatecol, especialmente el 4-terc-butilcatecol, tiene un punto de ebullición de 285 °C. El punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación mencionada anteriormente para el tratamiento de la corriente de refinado también puede ajustarse de modo que se elimine MGN junto con compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, como cabeza de una única columna de destilación con una extracción lateral o como cabeza de la segunda columna de destilación, cuando se usan dos columnas. La eliminación de MGN del adiponitrilo previene la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de recirculación del catalizador y del sistema completo de reacción. La eliminación de MGN facilita además la eliminación de 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264 °C. Puede eliminarse al menos una parte del terc-butilcatecol de la corriente de dinitrilo con MGN.

65 Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado que, a su vez, se recircula a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Están dentro de las habilidades habituales en la técnica diseñar y operar tales etapas. Las corrientes de los compuestos eliminados del adiponitrilo en el residuo de refinado pueden desecharse, refinarse adicionalmente, usarse en un procedimiento de reacción diferente o

recircularse a un punto apropiado del sistema de reacción global.

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

### Introducción de catalizador recirculado en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)

Después de que el catalizador haya pasado a través del aparato de destilación para destilar el disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir, regenerado) puede recircularse a la segunda zona de reacción. Cuando el primer y segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado) puede recircularse a la primera zona de reacción. Cuando el segundo y tercer catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado) puede recircularse a la tercera zona de reacción. Por ejemplo, por referencia a la Figura 1, los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **255** a través de la línea **248** para su introducción en la línea de recirculación de catalizador **240** para la recirculación en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). Opcionalmente, cuando el primer y segundo catalizadores comprenden el mismo ligando que contiene fósforo, puede conducirse una corriente lateral en la línea **248** a la línea **247**, y puede usarse esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). Cualquier corriente de segundo catalizador parcialmente purificado, que se alimenta posteriormente a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), puede proporcionarse con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando que contiene fósforo adicionales, mediante la línea **145**. Aunque no se ha mostrado en la Fig. 1, la línea **145** puede alimentarse opcionalmente directamente a la línea **140** en lugar de a la línea **146**. En una realización en la que la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) y la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) comparten catalizador, puede recuperarse el catalizador de compensación para la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) de la corriente de recirculación de catalizador de la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>). Esta realización no se ilustra en las Figuras.

### Hidrocianación de 3-pentenitrilo en la tercera zona de reacción Z<sub>3</sub>

Como se muestra en la Figura 1, puede alimentarse materia prima que contiene 3-pentenitrilo (3PN) a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), por ejemplo, mediante la línea **300**, puede alimentarse una alimentación de cianuro de hidrógeno a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), por ejemplo, mediante la línea **220**, y puede alimentarse un tercer catalizador a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), por ejemplo, mediante la línea **340**. El catalizador alimentado también comprende un promotor de ácido de Lewis.

Se obtiene una primera corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). Se obtiene una segunda corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). En la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), se hace reaccionar al menos una parte de la primera corriente enriquecida en 3-pentenitrilo y la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo, y al menos un promotor. En la Fig. 1, la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo pasa de la sección de separación **225** a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) a través de la línea **300**. La Fig. 1 no muestra la línea para la eliminación de la segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenitrilo y la segunda corriente enriquecida en 1,3-butadieno mencionadas anteriormente de la sección de separación **225**. La segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenitrilo, por ejemplo, puede recircularse de nuevo en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>).

### La materia prima de 3-pentenitrilo

La alimentación de 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) se obtiene de las etapas de destilación que se han descrito anteriormente en el presente documento. Esta alimentación puede comprender al menos el 95 % en peso de 3PN. Esta alimentación también puede comprender menos del 5 % en peso de pentenitrilos distintos del 3PN, y menos del 0,1 % en peso del primer ligando que contiene fósforo.

La alimentación de 3PN puede comprender menos de **5000** partes por millón (ppm) de mononitrilos C<sub>9</sub>, por ejemplo, menos de **2000** partes por millón (ppm) de mononitrilos C<sub>9</sub>, por ejemplo, menos de **1000** partes por millón (ppm) de mononitrilos C<sub>9</sub>, por ejemplo, menos de **600** partes por millón (ppm) de mononitrilos C<sub>9</sub>.

### La alimentación de HCN

La alimentación de HC≡N a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) y la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) puede ser un producto del procedimiento Andrussow que se seca hasta que contiene menos de aproximadamente 250 ppm de



agua, por ejemplo, menos de 125 ppm de agua, por ejemplo, menos de 80 ppm de agua, por destilación antes de la entrada en las zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá habitualmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable, y es preferente usar HCN anhidro. Por consiguiente, la alimentación de HCN puede comprender al menos 10 ppm, por ejemplo, al menos 25 ppm, por ejemplo, al menos 50 ppm, de agua.

Preferentemente, el cianuro de hidrógeno ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) está básicamente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede introducirse 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 nº 1 344 770. De forma alternativa, puede usarse una cianohidrina como fuente de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 3.655.723.

### Equipo de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ )

La alimentación de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ , la alimentación que contiene 3PN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Pueden usarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona reacción, por ejemplo, reactores de tanque de agitación continua, reactores de columna de burbujeo de tipo bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujeo, reactores tubulares, o combinaciones de los mismos, opcionalmente con aparatos para eliminar al menos una parte del calor de reacción.

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

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

Las etapas para la producción de 3-pentenitrilo y las etapas para la reacción de 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno no necesitan tener lugar en la misma localización o instalación. Por ejemplo, la segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción pueden estar separadas entre sí por una distancia de al menos 500 metros. La tercera zona de reacción puede ser capaz de operarse separada e independientemente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción.

En la reacción de hidrocianación de 3PN, se proporcionan promotores para aumentar la producción de dinitrilos. Como se conoce en la técnica, los promotores influyen tanto en la actividad del catalizador como en la selectividad del ADN deseado. Los promotores empleados incluyen sales de metales que tienen números atómicos 13, 21-32, 39-50 y 57-80, por ejemplo, cinc, y compuestos de la fórmula  $\text{BR}'_3$  en la que R' es un radical alquilo o arilo de hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo trifenilboro,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ . Los aniones de las sales metálicas incluyen haluros, por ejemplo, cloruro, sulfatos, fosfatos y carboxilatos alifáticos inferiores. Los promotores útiles se conocen generalmente en la técnica como ácidos de Lewis. La relación molar del promotor con respecto al níquel del 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 2:1 cuando el promotor de ácido de Lewis es  $\text{ZnCl}_2$ .

En el procedimiento de hidrocianación de 3PN, una corriente reducida en 2M3BN del procedimiento de hidrocianación de BD, una corriente reducida en 2M3BN del procedimiento de isomerización de 2M3BN, o una combinación de las mismas, es una corriente de alimentación útil. La temperatura de reacción de la hidrocianación de 3PN puede mantenerse dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 80 °C. Generalmente, la presión de reacción debería ser suficiente para mantener el  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en contacto con el catalizador disuelto en la mezcla líquida de reacción. Tal presión es al menos, en parte, función de la cantidad de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Mientras que un límite superior de presión para esta etapa de reacción no se limita a ninguna presión en particular, la presión varía generalmente con fines prácticos de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 300 psia (aproximadamente 1,03 bar a aproximadamente 20,7 bar).

La relación molar global de alimentación de 3PN con respecto a  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede estar en el intervalo de 1:1 a 100:1, por ejemplo, en el intervalo de 1:1 a aproximadamente 5:1.

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

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

El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de 3PN para esta etapa de reacción se determina habitualmente mediante el deseo de obtener un cierto grado de conversión de pentenonitrilos,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ , o una combinación de los mismos. Además del tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de la reacción también afectarán la conversión de 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  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede ser mayor del 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 producto de degradación del catalizador. En la Fig. 1, este efluente de reacción de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) pasa a través de la línea **400** a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Pueden incluirse una o más etapas de destilación (no se ilustran) entre la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) y la zona de extracción líquido/líquido **370** para eliminar los constituyentes de ebullición baja que incluyen 3-pentenitrilo que no ha reaccionado. El disolvente de extracción se alimenta a la zona de extracción **370** a través de la línea **330**. En la zona de extracción **370** se forma una fase de extracto y una fase de refinado. La fase de extracto comprende el disolvente de extracción y el tercer catalizador, y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de degradación del catalizador y promotor. La fase de extracto pasa a través de la línea **334** a la columna de destilación **375**, en la que el disolvente de extracción se separa del catalizador. El disolvente de extracción de la columna de destilación **375** pasa a través de la línea **330** y se recircula de vuelta a la zona de extracción **370**. Se toma una corriente de catalizador de la columna de destilación **375** y se recircula de vuelta a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Se conduce la fase de refinado desde la zona de extracción **370** a través de la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. Se recupera una corriente de producto de adiponitrilo mediante la línea **660**.

La mezcla de productos de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de 3PN, que incluye pentenonitrilos, tales como 3PN, 2PN, y (E)-2M2BN, dinitrilos, tales como ADN y MGN, catalizador, productos de degradación del catalizador y promotor, puede ponerse en contacto con un disolvente de extracción de hidrocarburo no polar en una zona de extracción según un procedimiento que se describe en las patentes de Estados Unidos nº 3.773.809 y 6.936.171. Se extrae de la zona de extracción una corriente de extracto que incluye catalizador y disolvente de extracción y una corriente de refinado que incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos, productos de degradación del catalizador y promotor. La corriente de extracto puede cargarse a un aparato de destilación.

La corriente de extracto se destila para obtener una primera corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador recuperado. Puede recircularse la corriente enriquecida en catalizador que incluye complejos de níquel del ligando que contiene fósforo para poner en contacto 3PN y  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en presencia del promotor para producir ADN.

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

El disolvente de extracción de la primera y segunda corrientes enriquecidas en disolvente de extracción puede reutilizarse en la zona de extracción. El pentenonitrilo de la corriente enriquecida en pentenonitrilo puede usarse como fuente de disolvente para la preparación del primer, segundo o tercer catalizador. También puede separarse el 3PN de la corriente enriquecida en pentenonitrilo y puede entrar en contacto con el catalizador y el  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en presencia del promotor para producir ADN, con la condición de que el 3PN esté suficientemente libre de compuestos de  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  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  $\text{HC}\equiv\text{N}$ .

La corriente de extracto puede destilarse en al menos una columna de destilación a una presión de 1 psia a 22 psia (0,07 bar a 1,5 bar) y con una temperatura de base de menos de aproximadamente 150 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 140 °C, por ejemplo, menos de aproximadamente 130 °C, o, por ejemplo, menos de aproximadamente 120 °C. La temperatura de 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 Figura 3, como se ha descrito anteriormente.

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

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse pentenonitrilo de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado reducida en pentenonitrilo. En la Fig. 3, esta corriente de refinado reducida en pentenonitrilo **630** se obtiene por destilación de una corriente reducida en disolvente de extracción **620** en la columna de destilación  $K'_2$ . Esta corriente de refinado reducida en pentenonitrilo **630** puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01 % en peso de pentenonitrilo que incluye 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 reducida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos 0,01 %, por ejemplo, 0,07 %, por ejemplo, 0,1 %, por ejemplo, menos del 1 %, en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo y 2-pentenonitrilo. Tales pentenonitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120 °C a 150 °C.

La corriente de refinado reducida en pentenonitrilo **630** obtenida en la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente puede introducirse en al menos una tercera etapa de destilación. En la Fig. 3, esta tercera etapa de destilación tiene lugar en la columna  $K'_3$ . En esta tercera etapa de destilación, las composiciones que tienen un punto de ebullición mayor que los dinitrilos se separan como la corriente de fondo **640** de los dinitrilos y cualquier compuesto de ebullición conjunta presente, tales como compuestos de ebullición intermedia. Tales productos de fondo en la corriente **640** pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300 °C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos de la corriente de refinado reducida en pentenonitrilo **630** de la segunda etapa de destilación mencionada anteriormente tenderían a tener un punto de ebullición en el intervalo aproximado de 260 °C a 300 °C. Estos dinitrilos y compuestos de ebullición intermedia tienden a extraerse como extracción de cabeza a través de la corriente **635**.

En la Fig. 3, la corriente **635** puede hacerse pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_4$  para producir adiponitrilo como corriente de fondo **660** y una corriente de cabeza **650** que comprende MGN y compuestos de ebullición intermedia.

La corriente **640** que comprende productos de degradación del catalizador de la columna  $K'_3$  puede pasar a un evaporador de película agitada (WFE) para recuperar adiponitrilo en tales fondos. En la Fig. 2, también pueden hacerse pasar, opcionalmente, una o más corrientes que comprenden subproductos de degradación del catalizador de la columna  $K_3$  por este evaporador de película agitada.

Aunque se han descrito anteriormente etapas de destilación particulares para la conversión de la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Están dentro de las habilidades habituales en la técnica diseñar y operar tales etapas. Las corrientes de los compuestos eliminados del adiponitrilo en el residuo de refinado pueden desecharse, refinarse adicionalmente, usarse en un procedimiento de reacción diferente o recircularse a un punto apropiado del sistema de reacción global.

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

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

Limitando la cantidad de mononitrilos  $C_9$  que entran en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), puede limitarse la cantidad de dinitrilos de fórmula  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ , producidos en la tercera zona de reacción. Por ejemplo, el producto de reacción de la tercera ( $Z_3$ ) zona de reacción puede comprender básicamente un producto de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tiene menos de 5000 partes por millón (ppm); preferentemente menos de 2000 partes por millón (ppm); lo más preferentemente menos de 500 partes por millón (ppm) de dinitrilos (DDN) de fórmula química  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ .

#### Zona de regeneración de catalizador compartida opcional

Las zonas descritas en el presente documento en las que se purifica parcialmente el catalizador por eliminación de productos de degradación del catalizador y subproductos de reacción se denominan en el presente documento zonas de purificación o zonas de regeneración. Cuando los ligandos que contienen fósforo del primer y segundo catalizadores son idénticos, las zonas de regeneración del primer y segundo catalizador pueden combinarse (mezclarse) como una zona de regeneración de catalizador compartida que comprende extracción líquido-líquido. Esta opción comprende además la alimentación de al menos una parte del primer catalizador de la primera purga de catalizador, la alimentación de al menos una parte del segundo catalizador de la segunda purga de catalizador o la alimentación de una combinación de las mismas a la zona de regeneración de catalizador compartida para separar al menos parcialmente el producto de degradación del catalizador y el subproducto de reacción de un catalizador separado.

Al menos una parte del catalizador separado de la zona de generación de catalizador compartida puede ponerse en contacto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) para producir el primer efluente de reacción.

5 Al menos una parte del catalizador separado de la zona de regeneración de catalizador compartida puede ponerse en contacto con el 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción para producir el segundo efluente de reacción.

10 El catalizador de la zona de regeneración de catalizador compartida puede ponerse en contacto tanto con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) como con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

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

### El primer, segundo y tercer catalizadores

20 Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" incluye en su significado una composición de precursor del catalizador. Este significado indica que el níquel de valencia cero se une en un momento determinado a al menos un ligando que contiene fósforo. Además, se producen reacciones adicionales durante la hidrocianación, por ejemplo, la complejación de la composición de catalizador inicial con un compuesto etilénicamente insaturado. Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" también incluye en su significado catalizador recirculado, es decir, un catalizador que comprende níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo que, habiéndose usado en el procedimiento de la invención, se devuelve o puede devolverse al procedimiento y usarse de nuevo o usarse repetidamente. 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.

30 El primer, segundo y tercer catalizadores comprenden cada uno níquel de valencia cero y un ligando que contiene fósforo. Opcionalmente, el primer, segundo y tercer catalizadores son todos diferentes. Opcionalmente, el primer y segundo catalizadores son iguales y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, el segundo y tercer catalizadores son iguales y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, el primer y segundo catalizadores comprenden un ligando monodentado igual o diferente y el tercer catalizador comprende un ligando bidentado. Opcionalmente, el primer catalizador comprende un ligando monodentado y el segundo catalizador y el tercer catalizador comprenden un ligando bidentado igual o diferente.

40 Puede aumentarse el rendimiento químico de adiponitrilo a partir de la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno por encima de lo que puede conseguirse cuando el primer catalizador, el segundo catalizador y el tercer catalizador son iguales con respecto al ligando que contiene fósforo y el mismo catalizador fluye en la primera, segunda y tercera zonas de reacción.

45 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 monodentado que contiene fósforo. Además, el tercer catalizador para la reacción de 3PN con  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede segregarse de la primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción. Además, las etapas para la purificación del primer y tercer catalizadores están preferentemente segregadas, al menos en la medida de evitar que se introduzca una mezcla del primer y tercer catalizadores en una zona de reacción.

50 El tercer catalizador puede segregarse de la primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) zonas al no recircular de vuelta el tercer catalizador (tanto directa como indirectamente) a la primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción, o en realidad a ninguna localización aguas arriba de la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción o las corrientes de la misma.

55 Cuando el ligando del primer y segundo catalizadores es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, el tercer catalizador puede segregarse de la primera y segunda zona de reacción. Segregando el tercer catalizador de la primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción, la concentración del ligando multidentado que contiene fósforo en el tercer catalizador en tanto la primera como la segunda zonas de reacción puede ser no más de 100 ppm, por ejemplo, no más de 50 ppm, por ejemplo, no más de 10 ppm, por ejemplo, no más de 5 ppm, por ejemplo, no más de 1 ppm, y por ejemplo, básicamente cero.

60 Aunque pueden estar presentes pequeñas cantidades (por ejemplo, trazas) del primer catalizador en la corriente de alimentación **300** a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), el primer catalizador no se introduce intencionadamente a la tercera ( $Z_3$ ) zona de reacción. Por lo tanto, en una realización preferida, la corriente purificada del primer catalizador en la línea **156** de la columna de destilación **155** se recircula a al menos una de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) mediante la línea **146** y, opcionalmente, a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) mediante la línea **246**, pero nada de esta corriente en la línea **156** se hace pasar a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). En general, al menos el 90 %, por ejemplo, al menos el 95 %, por ejemplo, al menos el 99 %, por ejemplo, al menos el 99,9 % y adecuadamente,

básicamente todo el primer catalizador se recircula a al menos una de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), y/o menos del 10 %, por ejemplo, menos del 5 %, por ejemplo, menos del 1 %, por ejemplo, menos del 0,1 %, y adecuadamente nada del primer catalizador se introduce a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

5 No obstante, la presente invención tolera algo del primer catalizador pase aguas abajo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), aunque esto se consigue normalmente mediante rutas distintas que el paso de la corriente purificada de primer catalizador en la línea **156** de la columna de destilación **155** a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), como se apreciará a partir de las descripciones del procedimiento en el presente documento. Por ejemplo, algo del primer catalizador puede pasar involuntariamente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como consecuencia de un contratiempo en una  
10 unidad o un error del operario sin la necesidad de detener el procedimiento integrado completo y sacar el primer catalizador de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

La concentración del ligando monodentado que contiene fósforo del primer catalizador en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) puede ser no más de 500 ppm, preferentemente no más de 100 ppm, preferentemente no más de 50  
15 ppm, preferentemente no más de 10 ppm, preferentemente no más de 5 ppm, preferentemente no más de 1 ppm, y preferentemente básicamente cero.

La reacción del níquel metálico con al menos un ligando libre que contiene fósforo se enseña en las patentes de Estados Unidos nº 3.903.120, 4.385.007, 4.416.825; la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos nº  
20 20040176622 y la publicación de solicitud de patente PCT nº 1995011077.

Las composiciones de catalizador que comprenden al menos un ligando que contiene fósforo pueden estar básicamente libres y mantenerse separadas de al menos uno de monóxido de carbono, oxígeno y agua. Estas composiciones de catalizador pueden preformarse o prepararse *in situ* según técnicas bien conocidas en la técnica.  
25 Por ejemplo, la composición de catalizador puede formarse por contacto de un ligando de fosfito monodentado o bidentado con un compuesto de níquel de valencia cero que tiene ligandos que se desplazan fácilmente por los ligandos organofosfito, tales como  $Ni(COD)_2$ ,  $Ni[P(O-o-C_6H_4CH_3)_3]_3$  y  $Ni[P(O-o-C_6H_4CH_3)_2(C_2H_4)]_2$ , todos los cuales se conocen bien en la técnica, en los que 1,5-ciclooctadieno (COD), tris(orto-tolil)fosfito  $[P(O-o-C_6H_4CH_3)_3]$  y etileno ( $C_2H_4$ ) son los ligandos que se desplazan fácilmente, y en los que la "o" minúscula representa orto. El níquel elemental, preferentemente níquel en polvo, cuando se combina con un catalizador halogenado, como se describe  
30 en la patente de Estados Unidos nº 3.903.120; es también una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

De forma alternativa, pueden combinarse compuestos de níquel divalente con un agente reductor, para servir como fuente de níquel de valencia cero en la reacción, en presencia de ligandos de fosfito monodentados o bidentados.  
35 Compuestos de níquel divalente adecuados incluyen compuestos de fórmula  $NiZ_2$  en la que Z es haluro, carboxilato o acetilacetato. Agentes reductores adecuados incluyen borohidruros metálicos, hidruros de metal y aluminio, alquilos metálicos, Li, Na, K, Zn, Fe o  $H_2$  y medios electroquímicos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 6.893.996. En una composición de catalizador, el ligando de fosfito bidentado puede estar presente en un exceso de lo que puede coordinarse teóricamente con el níquel en un momento dado.

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

50 Se describen procedimientos adecuados de preparación de catalizadores, que pueden usarse como el primer, segundo o tercer catalizador, en la solicitud de patente internacional número PCT/US10/60381 (WO 2011075494), la solicitud de patente internacional número PCT/US10/60388 (WO 2011075496), expediente del agente de INVISTA número PI2440 y expediente del agente de INVISTA PI2775.

55 La composición de catalizador puede disolverse en un disolvente que no reaccione, y sea miscible, con la mezcla de reacción de hidrocianación. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos con 1 a 10 átomos de carbono, y disolventes de nitrilo tales como acetonitrilo. De forma alternativa, puede usarse 3PN, una mezcla de pentenonitrilos isoméricos, una mezcla de metilbutenonitrilos isoméricos, una mezcla de  
60 pentenonitrilos isoméricos y metilbutenonitrilos isoméricos, o el producto de reacción de una campaña de reacción previa, para disolver la composición de catalizador.

Como se ha tratado anteriormente en el presente documento, el catalizador puede regenerarse por extracción líquido/líquido seguida de destilación para eliminar el disolvente de extracción. La concentración de complejos de níquel en el catalizador, recuperado en esta etapa de destilación, puede aumentarse antes de poner en contacto al  
65 menos una parte de los complejos de níquel concentrados, que comprenden níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo, con 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la primera ( $Z_1$ ) zona de reacción para

producir el primer efluente de reacción; y con 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción para producir el segundo efluente de reacción; o su combinación. La concentración de complejos de níquel puede aumentarse poniendo en contacto al menos una parte de la corriente reducida en disolvente de extracción con níquel metálico en un disolvente de organonitrilo.

5

### Ligando que contiene fósforo

El catalizador usado el procedimiento de la invención incluye níquel de valencia cero y al menos un ligando que contiene fósforo (que contiene P), tal como un fosfito, un fosfonito, un fosfinito, una fosfina y un ligando que contiene P mixto o una combinación de tales miembros.

10

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

15

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 en un fosfito-fosfonito, un fosfito-fosfinito, un fosfito-fosfina, un fosfonito-fosfinito, un fosfonito-fosfina y un fosfinito-fosfina, o una combinación de tales miembros.

20

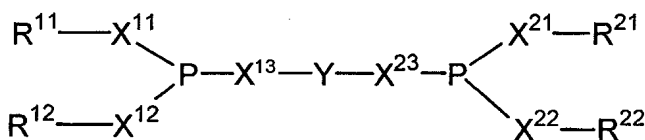
Al menos uno de los catalizadores seleccionados del grupo del primer catalizador, el segundo catalizador y el tercer catalizador puede ser diferente con respecto a al menos un ligando que contiene fósforo.

25

Ligandos que contienen fósforo adecuados para el primer catalizador se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula I, fórmula IV, fórmula IVa, o combinaciones de los mismos. Ligandos que contienen fósforo adecuados para el segundo 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 contienen fósforo adecuados para el tercer catalizador se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula III. La fórmula III tiene la estructura

30

35



40

Formula III

en la que

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

45

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  representan independientemente radicales orgánicos sencillos o con puente, idénticos o diferentes;

$R^{21}$ ,  $R^{22}$  representan independientemente radicales orgánicos sencillos o con puente, idénticos o diferentes;

50

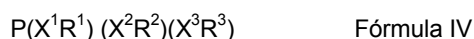
Y representa un grupo puente.

En una realización preferida,  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  pueden ser cada uno oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y se une a grupos fosfito. En otra realización preferida,  $X^{11}$  y  $X^{12}$  pueden ser cada uno oxígeno y  $X^{13}$  un enlace sencillo, o  $X^{11}$  y  $X^{13}$  cada uno oxígeno y  $X^{12}$  un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  y  $X^{13}$  es el átomo central de un fosfonito. En tal caso,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno oxígeno, o  $X^{21}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno oxígeno y  $X^{22}$  un enlace sencillo, o  $X^{23}$  puede ser oxígeno y  $X^{21}$  y  $X^{22}$  cada uno un enlace sencillo, o  $X^{21}$  puede ser oxígeno y  $X^{22}$  y  $X^{23}$  cada uno un enlace sencillo, o  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  puede ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, preferentemente un fosfonito. En otra realización preferida,  $X^{13}$  puede ser oxígeno y  $X^{11}$  y  $X^{12}$  cada uno un enlace sencillo, o  $X^{11}$  puede ser oxígeno y  $X^{12}$  y  $X^{13}$  cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  y  $X^{13}$  es el átomo central de un fosfonito. En tal caso,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno oxígeno, o  $X^{23}$  puede ser oxígeno y  $X^{21}$  y  $X^{22}$  cada uno un enlace sencillo, o  $X^{21}$  puede ser oxígeno y  $X^{22}$  y  $X^{23}$  cada uno un enlace sencillo, o  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  puede ser

65

el átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, preferentemente un fosfinito. En otra realización preferida,  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  y  $X^{13}$  pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  y  $X^{13}$  es el átomo central de una fosfina. En tal caso,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno oxígeno, o  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  pueden ser cada uno un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  puede ser el átomo central de un fosfito o fosfina, preferentemente una fosfina. El grupo puente Y es preferentemente un grupo arilo que está sustituido, por ejemplo, con alquilo  $C_1-C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o está sin sustituir, preferentemente un grupo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol). Los radicales  $R^{11}$  y  $R^{12}$  pueden ser cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Radicales  $R^{11}$  y  $R^{12}$  ventajosos son radicales arilo, preferentemente los que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o estar mono o polisustituidos, en particular con alquilo  $C_1-C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo sin sustituir. Los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  pueden ser cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  ventajosos son radicales arilo, preferentemente los que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar sin sustituir o estar mono o polisustituidos, en particular con alquilo  $C_1-C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo sin sustituir. Los radicales  $R^{11}$  y  $R^{12}$  pueden estar cada uno separados o unidos por un puente. Los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  también pueden estar cada uno separados o unidos por un puente. Los radicales  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  y  $R^{22}$  pueden estar cada uno separados, pueden estar dos unidos por un puente y dos separados, o los cuatro pueden estar unidos por un puente, de la forma descrita.

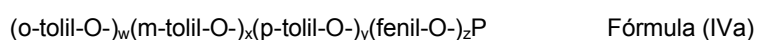
La fórmula IV tiene la estructura



en la que

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

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes.  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno independientemente radicales alquilo que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo tales como fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo, o hidrocarbilo, que tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden estar unidos juntos directamente, es decir, no solamente a través del átomo central de fósforo. Se da preferencia a los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  que no se unen juntos directamente. En una realización preferida, los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son radicales seleccionados del grupo que consiste en fenilo, otolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una realización particularmente preferente, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberían ser grupos fenilo. En otra realización preferida, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberían ser grupos o-tolilo. Compuestos particularmente preferentes que pueden usarse son los de la siguiente fórmula (IVa):



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

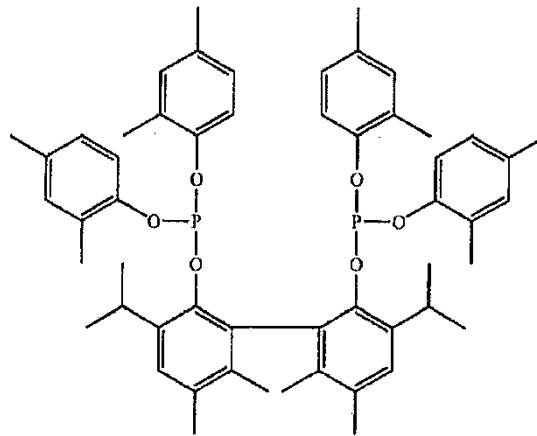
Ejemplos de tales compuestos (IIa) son  $(o\text{-tolil-O})_3P$ ,  $(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$ ,  $(m\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})_2P$ ,  $(p\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$ ,  $(m\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$ ,  $(o\text{-tolil-O})_2(\text{fenil-O})P$ ,  $(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})(\text{fenil-O})P$ ,  $(p\text{-tolil-O})_3P$ ,  $(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})_2P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})_2P$ ,  $(m\text{-tolil-O})_2(p\text{-tolil-O})P$ ,  $(o\text{-tolil-O})_2(p\text{-tolil-O})P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})(p\text{-tolil-O})P$ ,  $(m\text{-tolil-O})_3P$ ,  $(o\text{-tolil-O})(m\text{-tolil-O})_2P$ ,  $(o\text{-tolil-O})_2(m\text{-tolil-O})P$  o mezclas de tales compuestos.

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

55

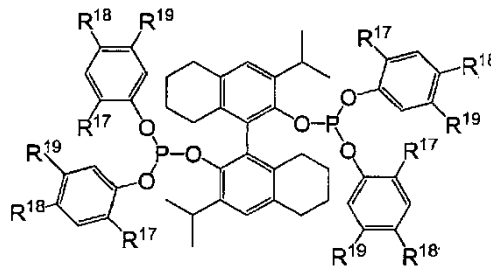
60

65

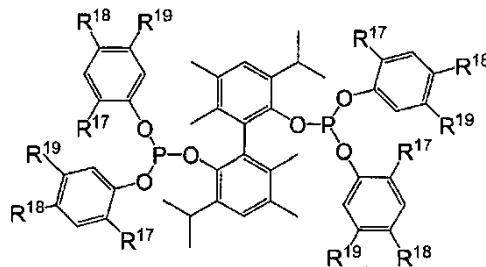


V

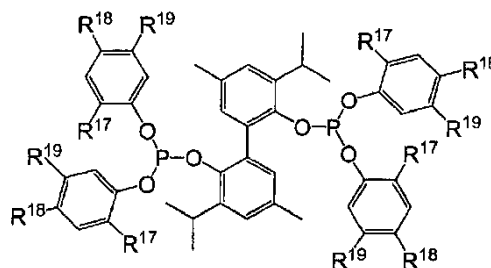
Ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente procedimiento incluyen los que tienen las fórmulas VI a IX, mostradas a continuación, en los que para cada fórmula, R<sup>17</sup> se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo o iso-propilo, y R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> se seleccionan independientemente de H o metilo:



VI

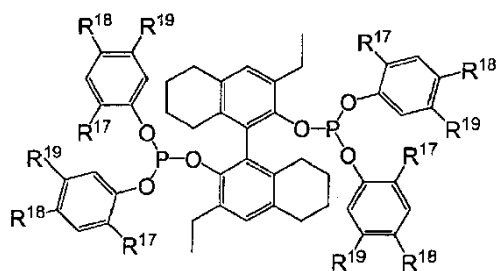


VII



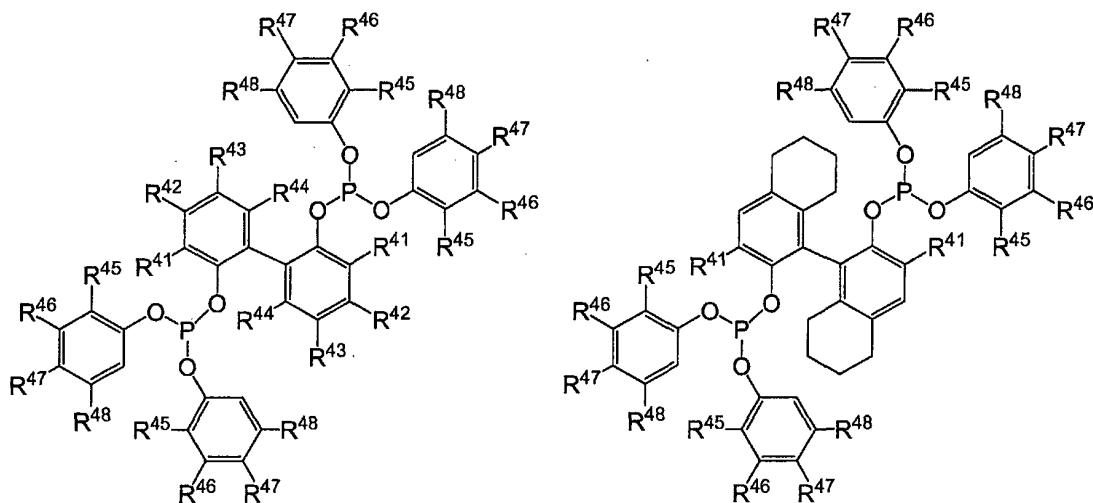
VIII





IX

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 similares tienen el mismo significado, excepto como se limitan explícitamente más adelante:



Formula X

Formula XI

en las que

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

Por ejemplo, el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la fórmula X y la fórmula XI, en las que

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

$R^{42}$  es H o metilo;

$R^{43}$  es H o un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ ;

$R^{44}$  es H o metilo;

$R^{45}$  es metilo, etilo o isopropilo; y

$R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H e hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ .

Como ejemplos adicionales, el ligando de fosfito bidentado puede seleccionarse de un miembro del grupo representado por la fórmula X, en la que

$R^{41}$ ,  $R^{44}$  y  $R^{45}$  son metilo;  
 $R^{42}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  son H; y  
 $R^{43}$  es un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ ;

o  
 $R^{41}$  es isopropilo;

$R^{42}$  es H;  
 $R^{43}$  es un hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ ;  
 $R^{44}$  es H o metilo;  
 $R^{45}$  es metilo o etilo;  
 $R^{46}$  y  $R^{48}$  son H o metilo; y  
 $R^{47}$  es H, metilo o terc-butilo;

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

$R^{41}$  es isopropilo o ciclopentilo;  
 $R^{45}$  es metilo o isopropilo; y  
 $R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  son H.

Como otro ejemplo más, el ligando de fosfito bidentado puede representarse por la fórmula X, en la que  $R^{41}$  es isopropilo;  $R^{42}$ ,  $R^{46}$  y  $R^{48}$  son H; y  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  y  $R^{47}$  son metilo.

Se reconocerá que las fórmulas V a XI son representaciones bidimensionales de moléculas tridimensionales y que puede producirse rotación alrededor de los enlaces químicos en las moléculas dando configuraciones que difieren de aquellas mostradas. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace carbono-carbono entre las posiciones 2 y 2' de los grupos puente bifenilo, octahidrobinaftilo y/o binaftilo de las fórmulas V a XI, respectivamente, puede hacer que dos átomos de fósforo de cada fórmula estén más próximos entre sí y puede permitir que el ligando de fosfito se una al níquel de manera bidentada. El término "bidentado" se conoce bien en la técnica y significa que los dos átomos de fósforo del ligando se unen a un único átomo de níquel.

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

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

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

### Promotor de ácido de Lewis

La reacción, que tiene lugar en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), para la hidrocianación de 3-pentenitrilo para producir adiponitrilo, tiene lugar preferentemente en presencia de un promotor para promover esta reacción. El promotor puede ser un ácido de Lewis, tal como un compuesto inorgánico, un compuesto organometálico, o combinaciones de los mismos, en los que un catión del ácido de Lewis se selecciona del grupo que consiste en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, boro, aluminio, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, iterbio, samario, tantalio y estaño. Sin embargo, las reacciones, que tienen lugar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) para la hidrocianación de 1,3-butadieno y en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) para la isomerización de 2-metil-3-butenitrilo, tienen lugar preferentemente en ausencia o en ausencia básica de tal promotor. Se entenderá que la expresión ausencia básica permite que esté presente algo de promotor medible, con la condición de que la cantidad del promotor no sea suficiente para afectar significativamente la selectividad o el rendimiento de las reacciones que tienen lugar en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

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

Puede introducirse involuntariamente ácido de Lewis en la primera zona de reacción como consecuencia de un contratiempo de una unidad o un error del operario. Sin embargo, puede mantenerse la producción continua de 3-pentenitrilo, con la condición de que la relación de equivalentes atómicos de Ni con respecto a los moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción sea menor de 10:1 durante el curso de al menos el 95 % de la producción de 3-pentenitrilo.

Puede hacerse reaccionar el 3-pentenitrilo producido en la primera y segunda zonas de reacción con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción aguas abajo de la primera y la segunda zonas de reacción. Un catalizador y un promotor de ácido de Lewis pueden atravesar la tercera

zona de reacción junto con los reactivos y los productos. Preferentemente, nada de promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluye a la primera zona de reacción. Sin embargo, es posible que una parte del promotor de ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción fluya a la primera zona de reacción, con la condición de que se minimice la producción no deseada de dinitrilos en la primera reacción, como se ha tratado anteriormente.

### Equipo de destilación

Las etapas de destilación descritas en el presente documento pueden realizarse en cualquier equipo adecuado conocido por un experto en la materia. Ejemplos de equipo convencional adecuado para esta destilación incluyen columnas de bandeja de tamiz, columnas de bandeja de burbujeo, columnas con empaquetado regular, columnas con empaquetado aleatorio o evaporadores de etapa única, tales como evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación súbita, evaporadores de bobina helicoidal multifásica, evaporadores de circulación natural o evaporadores súbitos de circulación forzada. La destilación puede realizarse en uno o más equipos.

El equipo de destilación comprende al menos una columna de destilación. Puede proporcionarse una columna de destilación con una sección de empaquetado estructurada por encima de la localización de la alimentación para prevenir el arrastre del catalizador en el destilado y generar una separación apropiada.

Los ejemplos que siguen demuestran la presente invención y su capacidad de uso. Estos ejemplos se consideran de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

### Ejemplo comparativo 1 - Sistema de recuperación de catalizador compartido y ligando bidentado en las zonas de reacción Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>.

Este Ejemplo comparativo 1 describe la operación de un procedimiento de dos etapas para la hidrocianación de 1,3-butadieno para producir adiponitrilo usando un sistema de purificación de catalizador compartido único para cada una de la primera zona de reacción para la hidrocianación de 1,3-butadieno, (Z<sub>1</sub>), la segunda zona de reacción para la isomerización de pentenonitrilos mixtos para enriquecer la mezcla en 3-pentenonitrilo (Z<sub>2</sub>) y la tercera zona de reacción para la hidrocianación de 3-pentenonitrilo en adiponitrilo (Z<sub>3</sub>). Estos ejemplos usan el término "bucle de catalizador" para incluir la zona de reacción identificada (Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> o Z<sub>3</sub>) junto con su equipo de manipulación de catalizador asociado que puede incluir equipo de procedimiento para separación, purificación y recirculación del catalizador, así como adición de catalizador de compensación reciente.

Se cargan 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), 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, conjuntamente un sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende básicamente 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En este Ejemplo comparativo 1, el sistema de catalizador comprende un ligando de fosfito bidentado de fórmula III como se desvela en el presente documento.

Como se muestra en la Fig. 1, se alimenta el reactivo de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de la línea **100**, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de la línea **120** y se alimenta catalizador en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de la línea **140**. Se toma la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de la línea **122**. La corriente de productos de reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que atraviesa la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). La corriente de productos de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y una corriente de producto **200** que comprende 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). La sección de separación **125** comprende una o más columnas de destilación como se muestra en la Fig. 4. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno que no han reaccionado también pueden separarse de los productos de reacción y del catalizador en la sección de separación **125**, aunque el HCN se hace reaccionar habitualmente hasta la extinción durante la operación de unidad normal. El 1,3-butadieno que no ha reaccionado se recircula a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También se extrae una corriente que comprende 3-pentenonitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** se recircula a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) a través de la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), se realiza la isomerización básica de 2M3BN en una segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) en presencia de un catalizador de isomerización para producir el producto de reacción que comprende básicamente 3PN. En este Ejemplo 1, el catalizador de isomerización tiene la misma composición que el catalizador que se introduce en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

Como se muestra en la Fig. 1, se introduce una alimentación que comprende 2M3BN en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) a través de la línea **200**. Se introduce catalizador en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) a través de la línea **240**. La corriente de efluente **222** de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) comprende catalizador y producto de

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

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

10 En el sistema de recirculación de catalizador para el suministro del catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), una parte de la corriente del catalizador concentrado en la línea **140** se desvía a la corriente de purga de catalizador **126**. Esta corriente de purga de catalizador **126** se mezcla con la corriente **226** y se carga, junto con la corriente **400**, en la zona de extracción **370**. La corriente de catalizador regenerado **340** se devuelve a continuación a  $Z_1$  y  $Z_2$  como las corrientes **140** y **240**, respectivamente.

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

20 En este Ejemplo comparativo 1, el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) pasa a las zonas de reacción  $Z_1$  y  $Z_2$  con el catalizador recirculación en la zona de extracción líquido-líquido compartida **370** y las etapas de purificación y recuperación del catalizador.

25 **Ejemplo comparativo 1 Parámetros operativos y resultados**

30 La dosificación de níquel se mantiene en aproximadamente 500 ppm en peso (basado en la alimentación total) en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La dosificación de ligandos se controla en aproximadamente una relación molar 3:1 de ligando bidentado:níquel.

35 Se observa una pérdida de catalizador cuando la temperatura de operación del fondo (procedimiento secundario del recalentador) en la columna de butadieno (la primera columna de destilación después de la primera zona de reacción) excede de aproximadamente 125 °C. Mientras que no se limite el alcance de la invención mediante la citación de una teoría, se cree que la pérdida del componente de ligando bidentado del catalizador se debe a la degradación térmica. Para mantener las existencias de ligando, el fondo de columna de butadieno (la primera columna después de la primera zona de reacción) se controla a 125 °C. Inicialmente, esto resulta en un nivel inaceptablemente alto de butadieno que no ha reaccionado en el producto del fondo enriquecido en pentenonitrilo. En un intento por solucionar este problema, la columna de butadieno se mejora para la operación a vacío, y se instala un equipo de refrigeración para condensar las cabezas. Se instala un equipo de monitorización adicional para detectar la entrada de oxígeno de la atmósfera y mitigar el riesgo de polimerización incontrolada de 1,3-butadieno presencia de oxígeno.

45 El procedimiento se lleva a cabo en condiciones de operación continua, y la concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador aumenta. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador parece no ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en disolución o por arrastre. La presencia de ácido de Lewis parece correlacionarse con el aumento 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 da como resultado una pérdida de rendimiento de ADN.

50 **Ejemplo comparativo 2 - Sistemas de recuperación de catalizador segregado.**

Este Ejemplo comparativo 2 ilustra sistemas de recuperación de catalizador segregado. En particular, este Ejemplo 2 ilustra un procedimiento que usa tres sistemas de recuperación de catalizador separados en los que cada una de las zonas de reacción  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$  contiene catalizador que comprende níquel y un ligando que contiene fosfito bidentado que tiene la estructura de fórmula III, anteriormente.

55 En este Ejemplo comparativo 2, como se muestra en la Fig. 1, se alimenta reactivo de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea **100**, se alimenta reactivo de cianuro de hidrógeno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea **120** y se alimenta catalizador en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea **140**. Se toma una corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea **122**. La corriente de productos de reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reactivos que no han reaccionado y catalizador, que atraviesa la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente de productos de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otros, una corriente de catalizador concentrado **140** y una corriente de productos **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 que no han reaccionado también pueden

separarse de los productos de reacción y del catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno que no reaccionado puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1. También puede extraerse una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** a través de una línea no mostrada en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) a través de la línea **140**.

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

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

En la Fig. 1 se muestran sistemas de recirculación de catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Estos sistemas de recirculación de catalizador comprenden sistemas adicionales para la purificación de al menos una parte del catalizador antes de recircularlo.

En el sistema de recirculación del catalizador para el suministro de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea **140** se desvía a la corriente de purga de catalizador **126**.

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

Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **130**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** a través de la línea **500**. En la zona de extracción **150**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende disolvente polar y, por ejemplo, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. La fase no polar se conduce desde la zona de extracción **150** mediante la línea **134** al aparato de destilación **155**. La fase polar se conduce desde la zona de extracción **150** mediante la línea **510** a la sección de separación **1000**.

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

El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, mediante la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130** forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación de disolvente no polar a la zona de extracción **150**. La zona de extracción **150**, la línea **510**, la sección de separación **1000** y la línea **500** forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación de disolvente polar a la zona de extracción **150**. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales en la zona de extracción **150** mediante líneas no mostradas en la Fig. 1. Este disolvente adicional puede añadirse para la puesta en marcha y para la compensación de la pérdida disolvente durante el curso de la etapa de extracción líquido-líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la disolución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** e introducirse en cualquier punto para la recirculación en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, puede tomarse catalizador parcialmente purificado de la columna de destilación **155** a través de la línea **156** y transferirse a la línea **146** para la introducción en la línea de recirculación de catalizador **140** para la recirculación en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La Fig. 1 muestra la introducción de la corriente **146** aguas abajo de la corriente de derivación **126**, pero esta corriente puede introducirse, opcionalmente, aguas arriba de la corriente de derivación

**126.** La corriente **146** también puede añadirse, opcionalmente, a cualquier corriente que contiene catalizador asociada a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

La corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se devuelve posteriormente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional. En la Fig. 1, pueden proporcionarse Ni de valencia cero adicional y/o ligando que contiene fósforo adicional mediante la línea **145**. Como también se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se alimenta posteriormente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales mediante la línea **145**. Sin embargo, se entenderá que puede añadirse catalizador de compensación mediante diferentes rutas, no mostradas en la Fig. 1. Por ejemplo, la corriente de catalizador de compensación **145** puede cargarse 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 comparativo 2, la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) se proporciona con un segundo sistema de recuperación de catalizador para el suministro de catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de recirculación de catalizador, una parte de la corriente de catalizador concentrado en la línea **240** se desvía a la corriente de purga de catalizador **226**. Esta corriente de purga de catalizador **226** se alimenta a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **230**. También se alimenta un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** a través de la línea **700**. Pueden añadirse dinitrilos desde fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, según sea necesario para realizar la separación y extracción de fases deseadas. Por ejemplo, puede usarse una parte de la corriente de producto de dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Por ejemplo, puede tomarse una corriente lateral (no mostrada) de la línea **500** e introducirse en la zona de extracción **250**. En la zona de extracción **250**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende, por ejemplo, disolvente polar, subproductos de reacción y ciertos productos de degradación del catalizador. Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **250** mediante la línea **234** al aparato de destilación **255**. Se conduce la fase polar desde la zona de extracción **250** mediante la línea **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, conjuntamente, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de ciertos subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de  $K_4$  proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, mediante la línea **700**. Puede proporcionarse disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fases, desde el adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de líneas no mostradas en la Fig. 1.

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

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está parcialmente purificado o regenerado en el sentido de que al menos algo de los productos de degradación del catalizador y/o los subproductos de reacción se han separado de la disolución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **255** a través de la línea **248** para la introducción en la línea de recirculación de catalizador **240** para la recirculación en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que se alimenta posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando que contiene fósforo adicionales, por ejemplo, mediante la línea **245**. Aunque no se ha mostrado en la Fig. 1, opcionalmente la línea **245** puede alimentarse directamente a la línea **246** o la línea **248** en lugar de a la línea **240**. Se conocen en la técnica y puede usarse otras vías de introducir catalizador de compensación.

El producto de 3PN en la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que se hace reaccionar 3PN con HCN. El 3PN de la sección de separación **125** también puede introducirse en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de una línea o líneas no mostradas en la Fig. 1. La alimentación de reactivo de HCN se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de la línea **220**. El tercer catalizador que comprende, opcionalmente, Ni de valencia cero y un ligando que contiene fosfito bidentado, conjuntamente el tercer sistema de catalizador, y un promotor de ácido de Lewis, se introducen en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) a través de la línea **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de productos de reacción de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) mediante la línea **400**. La corriente de productos de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reactivos que no han reaccionado. La corriente de productos de reacción puede hacerse pasar opcionalmente a través de una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar reactivos que no han reaccionado, antes de la separación del catalizador del producto de adiponitrilo.

- El catalizador y el producto de adiponitrilo de la corriente de productos en la línea **400** se hacen pasar a la zona de extracción líquido/líquido **370**. Se alimenta un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **370** a través de la línea **330**. El disolvente no polar que se introduce en la zona de extracción líquido/líquido **370** puede tener una composición igual o diferente que el disolvente no polar introducido en la zona de extracción líquido/líquido **150**. En conjunto, el disolvente no polar en la línea **330** y el producto de adiponitrilo en la línea **400** comprenden un sistema de extracción de componentes inmiscibles. En la zona de extracción **370**, se forma una fase no polar que comprende disolvente no polar y catalizador y una fase polar (por ejemplo, un refinado) que comprende adiponitrilo, promotor y productos de degradación del catalizador.
- Se conduce la fase no polar desde la zona de extracción **370** mediante la línea **334** al aparato de destilación **375**. Se conduce la fase polar que comprende adiponitrilo desde la zona de extracción **370** mediante la línea **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, conjuntamente, una serie de columnas ( $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  y  $K'_4$ ) que proporcionan la separación de impurezas, tales como subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna de  $K'_4$  proporciona el producto de adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Puede devolverse opcionalmente una parte del producto de adiponitrilo purificado a la zona de extracción **150** o a zona de extracción **250** (mediante líneas no mostradas en la Fig. 1) para facilitar la separación de fases en estas zonas de extracción.
- El disolvente no polar se recupera por destilación en el aparato de destilación **375** y se devuelve a la zona de extracción **370** mediante la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330** forman conjuntamente un bucle de recuperación para la recirculación de disolvente no polar en la zona de extracción **370**. Los fondos de columna de la columna de destilación **375** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **375** a través de la línea **340** para la recirculación del catalizador a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La corriente de tercer catalizador parcialmente purificado en la línea **340**, que se devuelve posteriormente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), puede proporcionarse con cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo adicionales junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando que contiene fósforo y/o promotor adicionales pueden añadirse mediante la línea **345**. Sin embargo, se entenderá que existen otras vías de introducir catalizador de compensación y promotor. Por ejemplo, la totalidad o una parte de la corriente del catalizador recirculación **340** puede cargarse a un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y el efluente del reactor de catalizador puede introducirse en un punto adecuado.
- La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, mostrado en la Fig. 1. En la Fig. 2, la línea **515** representa tanto la línea **510** como la línea **710** de la Fig. 1. La línea **515** transporta una corriente de refinado desde tanto la zona de extracción **150** como la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea **515** se hace pasar en primer lugar 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, se extrae disolvente de extracción, tal como ciclohexano, de la columna de destilación  $K_1$  a través de la línea **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 de la línea **520**.
- La corriente reducida en disolvente en la línea **520** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extrae pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, de la columna de destilación  $K_2$  a través de la línea **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 de la línea **530**.
- La corriente reducida en pentenonitrilo en la línea **530** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extraen dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación  $K_3$  a través de la línea **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 de la línea **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.
- La corriente enriquecida en dinitrilo en la línea **535** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_4$ , en la que en adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición baja, tales como MGN. En particular, se extrae MGN de la columna de destilación  $K_4$  a través de la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** también incluye compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos fenólicos. Se extrae una corriente enriquecida en adiponitrilo de la columna de destilación  $K_4$  a través de la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa tanto la línea **500** como la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **500** se recircula a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **700** se recircula a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

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

La corriente reducida en disolvente en la línea **620** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_2$ , en la que el pentenonitrilo se separa de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extrae pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, de la columna de destilación  $K'_2$  a través de la línea **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 de la línea **630**.

La corriente reducida en pentenonitrilo en la línea **630** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_3$ , en la que los dinitrilos se separan de los componentes de mayor punto de ebullición que permanecen en la corriente de refinado. En particular, se extraen dinitrilos, tales como ADN y MGN, de la columna de destilación  $K'_3$  a través de la línea **635**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se extraen de la columna de destilación  $K'_4$  a través de la línea **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

La corriente enriquecida en dinitrilo en la línea **635** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K'_4$ , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de ebullición baja, tales como MGN. En particular, se extrae una corriente enriquecida en MGN de la columna de destilación  $K'_4$  a través de la línea **650**, y se extrae una corriente de adiponitrilo purificado de la columna de destilación  $K'_4$  a través de la línea **660**.

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

La corriente reducida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador, se transfiere a continuación 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 de fondo **140** enriquecida en al menos un catalizador. La corriente **824** enriquecida en BD también puede recircularse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si los dinitrilos están presentes en exceso, por ejemplo, en el aparato **810** ó **820**, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, causando que se deposite níquel sobre las superficies a alta temperatura tales como tubos intercambiadores y paredes del recalentador. De forma alternativa, esto puede desencadenar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de columna. La presencia de dinitrilos en exceso también puede limitar la temperatura de operación máxima y requerir un control de procedimiento más cercano, especialmente un control de temperatura.

La corriente **825**, que comprende 3PN y 2M3BN, se transfiere al menos en parte a otro aparato de destilación **830**. En este aparato, la destilación de la corriente **825** se destila para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **200** y una corriente reducida 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 de fondo 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 habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, dependiendo de la estabilidad térmica del catalizador, puede ser posible combinar el aparato de destilación **810** y el aparato de destilación **820** en un único aparato de destilación, en el que se extrae una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se extrae una corriente enriquecida en PN como extracción lateral y se extrae una corriente enriquecida en catalizador como extracción de fondo.

La Fig. 5 es una representación esquemática de un ejemplo de un tren de destilación, que puede usarse como sección de separación **225**, mostrado en la Fig. 1. El efluente de la reacción de isomerización de la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar catalizador y productos. La corriente **222** se introduce en el aparato de destilación **940**. Puede obtenerse una corriente enriquecida en pentenonitrilo **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, del aparato de destilación **940**. La corriente **942** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados entre 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos dimerizados de BD que tienen la fórmula empírica  $C_8H_{12}$ , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. Puede obtenerse una corriente reducida en pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, como producto de fondo.



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

5 La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en el aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como producto de cabeza y está enriquecida en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está reducida en (Z)-2M2BN. "Enriquecida" y "reducida" en (Z)-2M2BN son con respecto 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 opcionalmente compuestos de BD dimerizados que tienen la fórmula empírica  $C_8H_{12}$ , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. La corriente **955** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados del grupo que comprende 4PN, 2PN y (E)-2M2BN.

15 La destilación se opera opcionalmente de una forma tal que cause que los compuestos dimerizados de BD estén enriquecidos en la corriente **954** y reducidos en la corriente **955**, ambos con respecto a la concentración de compuestos dimerizados de BD en la corriente **942**. Opcionalmente, los compuestos dimerizados de BD están enriquecidos en la corriente **954** a través de un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como resultado de las operaciones que se han descrito 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, con respecto a la masa total de la corriente **954**.

20 La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, puede transferirse al menos en parte al aparato de destilación **960**. En este aparato, se produce la destilación de la corriente **955** para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN **967** y una corriente reducida 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 de fondo 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 habilidad en la técnica diseñar y operar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o prácticamente iguales. Por ejemplo, puede insertarse en el sistema una etapa de destilación para eliminar compuestos de ebullición baja, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo usada para la destilación del efluente de la primera zona de reacción. Por ejemplo, puede hacerse pasar una corriente que comprende 3PN y 2M3BN obtenida por destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) al aparato de destilación, tal como el aparato de destilación **830**, usado en la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), para obtener una corriente enriquecida en 3PN y una corriente enriquecida en 2M3BN.

#### Comparación del Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 2 - Ácido de Lewis en el catalizador de la primera ( $Z_1$ ) y la segunda ( $Z_2$ ) zonas de reacción.

40 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 comparativo 1. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en disolución o por arrastre. Se observa que la presencia de ácido de Lewis se correlaciona con el aumento de conversión de 1,3-butadieno en MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Esta conversión inicial de 1,3-butadieno en MGN da como resultado una pérdida de rendimiento de ADN.

#### Ejemplo 3 - Sistemas de recuperación de catalizador segregado.

50 El Ejemplo 3 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregado con ligando monodentado en los bucles de catalizador  $Z_1$ / $Z_2$  y ligando bidentado en el bucle de catalizador  $Z_3$  en los que 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 especializado. En este Ejemplo 3, la sección de recuperación de catalizador  $Z_1$ / $Z_2$  y la sección de recuperación de catalizador  $Z_3$  están segregadas para minimizar el flujo de ligando monodentado de  $Z_1$ / $Z_2$  en el ligando bidentado de  $Z_3$ , y del ligando bidentado y el ácido de Lewis de  $Z_3$  en el ligando monodentado de  $Z_1$ / $Z_2$ .

60 Para este Ejemplo 3, se repite el Ejemplo 2, excepto que la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comparten un único sistema de recuperación de catalizador, no mostrado en la Fig. 1. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede ser deseable cuando el primer y segundo ligandos que contienen fosfito son iguales, como es el caso en este Ejemplo 3, en el que tanto  $Z_1$  como  $Z_2$  usan un catalizador que comprende un ligando de fosfito monodentado. En tal sistema compartido, pueden eliminarse o desactivarse los siguientes elementos: líneas **226**, **230**, **234**, **247**, **248**, **700** y **710**; zona de extracción **250**; aparato de destilación **255**; y sección de separación **2000**. En lugar de tomar una corriente de purga a través de la línea **226**, puede tomarse una corriente de purga a través de la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En tal sistema de recuperación de catalizador compartido, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría a través de las líneas **246** y **240** según la

configuración mostrada en la Fig. 1.

**Comparación de Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 3**

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

10 El Ejemplo 3 también disminuye la formación de VCH (vinilciclohexano) en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en aproximadamente el 0,5 % por paso en comparación con el Ejemplo 2. Esto es deseable debido a que la conversión de 1,3-butadieno en VCH (en lugar de en 3-pentenitrilo y a continuación además en adiponitrilo) representa una pérdida de rendimiento de ADN.

15 El Ejemplo 3 disminuye la producción de subproductos no deseados en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), incluyendo especialmente 2-pentenitrilo, en aproximadamente el 1,0 %. Esto es significativo debido a que los 2-pentenitrilos de la salida de la zona de reacción ( $Z_1$ ) se transportan a la segunda zona de reacción de isomerización ( $Z_2$ ) sin reaccionar básicamente a 3-pentenitrilos, y a continuación se transportan a la tercera zona de hidrocianación ( $Z_3$ ) sin reaccionar básicamente para formar ADN. El 1,3-butadieno convertido de ese modo en 2-pentenitrilo representa una pérdida de rendimiento con respecto al ADN.

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

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

25 Los siguientes Ejemplos 4 a 7 ilustran procedimientos para la eliminación de TBC del 1,3-butadieno. La eliminación de TBC de la alimentación de 1,3-butadieno en 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, se cargan separadas y secuencialmente tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Las tres alimentaciones comerciales de 1,3-butadieno contienen 50, 100 y 500 ppm de TBC (terc-butilcatecol). Como comparación, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC se pone en contacto con un absorbente adecuado tal como carbón activado o alúmina activada para extraer básicamente la totalidad del TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, proporcionando de ese modo la alimentación para el Ejemplo comparativo 4, que contiene menos de aproximadamente 1 ppm (en peso) de TBC. Puede usarse cualquier absorbente adecuado en este Ejemplo 4, como conocen los expertos habituales en la materia.

35

40

45

50

	Contenido de TBC, ppm (en peso) basado en la alimentación de 1,3-butadieno	Configuración del procedimiento del Ejemplo 2 -Ligando bidentado en la primera zona reacción ( $Z_1$ ) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador $Z_1/Z_2$ perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo	Configuración del procedimiento del Ejemplo 3 - Ligando monodentado en la primera zona reacción ( $Z_1$ ) - Porcentaje en peso de inventario de catalizador $Z_1/Z_2$ perdido en productos de reacción de TBC 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

**Ejemplo 5 - Destilación súbita de 1,3-butadieno para eliminar TBC**

55 El Ejemplo 5 ilustra el primero de dos procedimientos para la eliminación de TBC de la alimentación de 1,3-butadieno.

60 Se carga 1,3-butadieno en un tambor de destilación súbita a una presión cercana a la atmosférica. La entrada de calor en el tambor de destilación súbita es de aproximadamente 417,8 kJ/kg de alimentación de 1,3-butadieno. El TBC se extrae por extracción como producto de fondo. A continuación se enfría el 1,3-butadieno y se condensa

antes de que fluya 1,3-butadieno purificado a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

#### Ejemplo 6 - Lavado cáustico para la eliminación de TBC

5 Se destila súbitamente el 1,3-butadieno y se carga en una entrada inferior de un contactor gas-líquido a contracorriente mientras que se carga una disolución acuosa de NaOH en la parte superior del contactor a través de un distribuidor de líquido. La corriente de cabeza de 1,3-butadieno purificado y húmedo se carga a continuación a un secador de tamiz molecular multilecho con tuberías y válvulas dispuestas en paralelo para permitir la absorción y regeneración selectivas. Se carga de vuelta nitrógeno seco o gas de quemado seco a través de los lechos de tamiz molecular para la regeneración. El 1,3-butadieno lavado cáusticamente seco contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

#### Ejemplo 7 - Absorción directa para la eliminación de TBC

15 El 1,3-butadieno líquido se carga en el primero de dos lechos de absorción que contienen un absorbente de carbón activado como se enseña en la patente de Estados Unidos 4.547.619 a Diaz. Como se describe para el secador de tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de absorción de carbón activado se disponen con tuberías y válvulas en paralelo para permitir la absorción y regeneración selectivas. Según sea necesario, los lechos de absorbente se regeneran selectivamente por calentamiento o por paso de un gas no oxidante calentado, tal como nitrógeno o una corriente supercalentada, a través del lecho de absorción. Se controla el flujo de 1,3-butadieno suministrado comercialmente a través del lecho absorbente para proporcionar una corriente de producto intermedio de 1,3-butadieno purificado que contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

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

25 Se repiten los Ejemplos 2 y 3 y se monitoriza la formación de VCH. El VCH es un subproducto no deseado de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). El VCH es un producto de dimerización cíclico formado a partir de 1,3-butadieno y representa de ese modo una pérdida de rendimiento de adiponitrilo. Durante la operación normal continua, se mide el contenido de VCH del producto de reacción en bruto de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) del Ejemplo 2 y se compara con el contenido de VCH del producto de reacción en bruto de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) del Ejemplo 3. La formación de VCH en la corriente de producto de pentenonitrilo en bruto del Ejemplo 2 es aproximadamente el 1 % mayor que la del Ejemplo 3.

#### Ejemplo 9 - Producción de vinilciclohexano (VCH) - Operación de unidad de arranque y parada

35 El Ejemplo 8 se repite durante el arranque de la unidad y la parada de unidad. Durante el arranque y la parada de la unidad, se aumenta la recirculación de 1,3-butadieno, debido en parte a una menor conversión por paso y también debido al diseño para estabilizar las operaciones de la unidad. La producción de VCH aumenta en 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 de procedimiento del Ejemplo 3 (ligando monodentado en  $Z_1$  y  $Z_2$ , ligando bidentado en  $Z_3$ ) coherentemente inferior que la de la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ ).

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

45 Este Ejemplo 10 ilustra la acumulación de mononitrilos  $C_9$  en un bucle de recuperación/regeneración de catalizador integrado. Se repite el Ejemplo 1 y se mide la concentración de mononitrilos  $C_9$  en la salida de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Las concentraciones varían durante el proceso, variando de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 10.000 ppm basado 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. Debido a que la concentración de mononitrilos  $C_9$  aumenta en el bucle de catalizador, estos mononitrilos  $C_9$  se transfieren al menos parcialmente a la alimentación enriquecida en 3-pentenitrilo de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que se convierten fácilmente en DDN y degradan la calidad del producto de dinitrilo producido en bruto.

#### Ejemplo 11 - Eliminación de mononitrilos $C_9$ con sistemas de recuperación de catalizador segregado

Se repite el Ejemplo 3.

60 La corriente **126** tiene una mayor concentración de (esta enriquecida en) mononitrilos  $C_9$  con respecto al efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Estos mononitrilos  $C_9$  se reparten entre las fases de refinado y extracto en el sistema de extracción líquido/líquido. El residuo de refinado se carga a través de las líneas **510** y **515** de la primera columna  $K_1$  de la sección de separación **1000**. Los mononitrilos  $C_9$  entran en la corriente de fondo de  $K_1$  **520** en la que se cargan a la columna  $K_2$ . La columna  $K_2$  se opera de modo que la mayoría de los mononitrilos  $C_9$  abandonen la columna en la corriente de fondo **530**, en la que fluyen a la columna  $K_3$  y salen mediante **535**, y a continuación mediante **420** de la columna  $K_4$ .

**Ejemplo 12 - Eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub> con MGN**

Se repite el Ejemplo 3.

5 Este Ejemplo 12 ilustra que la eliminación de MGN, mononitrilos C<sub>9</sub>, fenol y cresoles del sistema de reacción, en última instancia a través del tren de destilación usado para tratar la corriente de refinado del extractor, puede facilitarse por destilación de la corriente de productos de reacción de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) de una forma particular. Por ejemplo, después de eliminar el 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno que no han reaccionado de la corriente de productos 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 (básicamente libre de 1,3-butadieno en este Ejemplo 12) del aparato de destilación **810** y se controla para concentrar mononitrilos C<sub>9</sub> en la corriente de fondo **140**. El aparato de destilación **820** se controla seleccionando el número de etapas en la sección de rectificación y la relación de reflujo para concentrar mononitrilos C<sub>9</sub> en la corriente de fondo **140**. El aparato de destilación **820** se opera de una manera tal que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos el 5 % en peso de pentenonitrilo incluyendo la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De este modo, MGN, mononitrilos C<sub>9</sub>, fenol y cresoles tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador.

A continuación pueden eliminarse estos compuestos de la corriente de fondo **140** y, por consiguiente, al menos en parte del sistema reacción, mediante un procedimiento de extracción líquido/líquido, como se ha descrito anteriormente.

Las condiciones del procedimiento en el aparato de destilación **820** pueden ajustarse para aumentar la concentración relativa de pentenonitrilos en la corriente de fondo **140**, disminuyendo de ese modo la concentración relativa de mononitrilos C<sub>9</sub> en la corriente de cabeza **824**. Esto tiende a mejorar la eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub> del sistema.

Se extrae aproximadamente un 90 % en peso de los mononitrilos C<sub>9</sub> presentes en el residuo de refinado del sistema de recuperación de catalizador asociado con la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) en la corriente de cabeza de la columna K<sub>4</sub>. Las condiciones en el aparato de destilación **820** se ajustan para proporcionar una concentración de mononitrilos C<sub>9</sub> en la carga en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) de menos de 1500 ppm, por ejemplo menos de 1000, menos de 500 ppm, o menos de 100 ppm dependiendo de los requisitos de pureza del efluente de dinitrilo producido de la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>).

**Ejemplo 13 - Mejora de la eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub> - Columna de extracción lateral con bandeja de chimenea**

Se repite el Ejemplo 12.

Este Ejemplo 13 ilustra la mejora de la eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub> usando una configuración de bandeja y recirculación particulares para la bandeja de fondo del aparato de destilación **820** de la Fig. 4, incluido en la sección de separación **125** de la Fig. 1.

Uno de los problemas relacionados con la recirculación de catalizador a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) tienden a acumularse en el bucle de recirculación de catalizador. Este problema se mitiga al menos parcialmente instalando una bandeja de chimenea en la columna de separación de pentenonitrilo, denominada en el presente documento aparato de destilación **820**.

Para este Ejemplo 13, el aparato de destilación **820** de la Fig. 4 se equipa con una bandeja de chimenea.

Este aparato de destilación **820** de la Fig. 4 se ilustra con una bandeja de chimenea al igual que el aparato de destilación **850** de la Fig. 6.

La bandeja de chimenea **870** se localiza en un punto inmediatamente por encima de la entrada de alimentación **852**. El líquido se acumula en la bandeja de chimenea y se extrae por extracción mediante la línea **872** y la bomba **874**, se carga a través de la línea **876** para ajustar el calentador **880** con una capacidad suficiente para vaporizar al menos parte de la alimentación del calentador de ajuste. La corriente calentada **882** se devuelve a continuación a la bandeja de chimenea **870** o a un punto a lo largo del aparato de destilación **850** inmediatamente superior a la bandeja de chimenea **870**.

Se acumula líquido enriquecido en catalizador en la sección de fondo del aparato de destilación **850**, y se calienta mediante 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 empaquetado **854**. La corriente de cabeza **856** puede condensar parcialmente y el líquido se calienta a reflujo en la parte superior del aparato de destilación **850**.

La corriente de extracción lateral **878** aguas abajo de la bomba **874** está enriquecida en mononitrilos C<sub>9</sub> y dinitrilos.

Esta configuración de procedimiento del Ejemplo 13 reduce el contenido de mononitrilos  $C_9$  y de dinitrilo de la corriente de catalizador recirculado de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y proporciona una corriente concentrada en mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos para eliminar de forma más eficaz estos componentes del procedimiento aguas arriba de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Operando esta configuración de extracción lateral de bandeja de chimenea del Ejemplo 13, se reduce el flujo de mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

#### Ejemplo 14 - Comparación de la formación de mononitrilos $C_9$ en los Ejemplos 2 y 3

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

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

#### Ejemplo 15 - Destilación especializada de 3-pentenitrilo

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

Un procedimiento para reducir el contenido de mononitrilos  $C_9$  en la alimentación 3-pentenitrilo de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) es modificar la operación del Ejemplo 2 por destilación de la corriente de alimentación de 3-pentenitrilo para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos  $C_9$ .

El producto de 3-pentenitrilo de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), y opcionalmente el efluente de pentenitrilo isomerizado ("isomerato") de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), se carga a una columna de destilación multietapa equipada con un condensador de cabeza y conducto 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 multietapa también incluye uno o más recalentadores y calentadores intermedios opcionales por debajo del punto de alimentación para vaporizar el líquido en la columna. La operación de la columna se controla para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos incluyendo MGN. La entrada de energía en esta columna para la destilación súbita, refrigeración y condensación de básicamente la totalidad del efluente 3-pentenitrilo de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) aumenta considerablemente el consumo total de energía por unidad de tiempo del procedimiento de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 que operan sin esta etapa de destilación adicional.

#### Ejemplo 16 - Aumento de la eliminación de los compuestos de ebullición intermedia

En este Ejemplo 16, se repite el Ejemplo 13.

El Ejemplo 16 ilustra el aumento de la eliminación de compuestos de ebullición intermedia, tales como MGN, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles del sistema de reacción, en última instancia a través de las secciones de destilación y separación líquido/líquido mediante el tratamiento selectivo de la corriente **878** eliminada del aparato de destilación **850** como se muestra en la Fig. 6.

A continuación pueden eliminarse estos compuestos al menos en parte del sistema de reacción mediante el procedimiento de extracción en el residuo de refinado y desde el residuo de refinado mediante el procedimiento de tratamiento de líquido de refinado que se ha descrito anteriormente. La corriente de la extracción lateral **878** puede hacerse pasar a continuación directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga de catalizador) a la sección de extracción. De ese modo, se consigue un aumento de la cantidad de MGN, compuestos de  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles pasados a la sección de separación y separados del catalizador recirculado. Opcionalmente, puede alimentarse la corriente **878** a una sección de extracción multietapa después de la primera etapa de la sección de extracción multietapa para mejorar adicionalmente el rechazo de mononitrilos  $C_9$ .

#### Ejemplo 17 - Subproductos de TBC

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento del terc-butilcatecol (TBC) en el procedimiento desvelado.

El terc-butilcatecol (TBC) es un inhibidor de la polimerización, que inhibe la polimerización de 1,3-butadieno, particularmente mientras el 1,3-butadieno se encuentra en almacenamiento. Las fuentes comerciales de 1,3-butadieno incluyen a menudo pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización del 1,3-butadieno.

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

El TBC de la alimentación de 1,3-butadieno desencadena numerosos problemas. El TBC reacciona con los ligandos

5 en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) para formar subproductos de TBC que se complejan con níquel y subproductos de TBC que reaccionan con los ligandos el catalizador. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos activos catalíticamente que el complejo níquel-ligando del primer catalizador. Los subproductos reactivos de TBC de la reacción de TBC en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) incluyen además compuestos, tales como fenol y cresoles, que pueden reaccionar además con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La reacción de estos subproductos reactivos de TBC con el ligando del catalizador en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) causan problemas similares ya que se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos que contienen níquel recién generados son menos activos catalíticamente que el complejo níquel-ligando del tercer catalizador. Como se ha descrito anteriormente, una parte de los subproductos reactivos de TBC se rechaza en la fase de refinado de una sección de extracción líquido/líquido y se eliminan del procedimiento.

15 Se repiten los Ejemplos 2 y 3. Los subproductos reactivos de TBC (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se extraen de la columna  $K_4$  de la Fig. 2 como corrientes de cabeza. Esta eliminación a través de la columna  $K_4$  se hace posible por operación de la columna de separación de pentenonitrilo ( $K_2$ ) para mantener la mayoría de los subproductos de TBC fuera de las corrientes de cabeza de la columna de separación de pentenonitrilo.

#### Ejemplo 18 - Productos de hidrólisis de ligandos

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

25 Una parte del ligando bidentado del bucle de catalizador de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) reacciona con agua para formar productos ligeros de hidrólisis de ligando (LLHP) y productos pesados de hidrólisis de ligando (HLHP). La purga del bucle de catalizador se pone en contacto con el sistema de extracción. La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación **1000**. Los LLHP se extraen del sistema a través de las corrientes de cabeza **420** de  $K_4$  y los HLHP se extraen del sistema a través de la línea **540** de  $K_3$ .

#### Ejemplo 19 - Eliminación de productos de hidrólisis de ligando

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

35 Una parte del ligando bidentado del bucle de catalizador de primera zona de reacción ( $Z_1$ ) reacciona con agua para formar productos ligeros de hidrólisis de ligando (LLHP) y productos pesados de hidrólisis de ligando (HLHP). La purga del bucle de catalizador se pone en contacto con el sistema de extracción.

40 La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga en la sección de separación **1000**. Los LLHP se extraen del sistema a través de las corrientes de cabeza **420** de  $K_4$  y los HLHP se extraen del sistema a través de la línea **540** de  $K_3$ .

#### Ejemplo 20 - Eliminación de MGN a través del sistema de extracción líquido-líquido

45 Se repite el Ejemplo 3. El producto en bruto de la primera zona de reacción contiene principalmente pentenonitrilos y 1,3-butadieno que no ha reaccionado, pero también contiene una parte minoritaria de dinitrilos que incluyen adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN).

50 El catalizador que fluye de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) o tanto la primera como la segunda zona de reacción se concentra en una o más columnas de destilación y se recircula a al menos una corriente de recirculación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) o tanto la primera como la segunda zona la reacción ( $Z_1$  y  $Z_2$ ).

55 Al menos una parte de la corriente de recirculación de catalizador se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado. La fase de disolvente comprende disolvente de extracción y catalizador y la fase de refinado comprende los compuestos de dinitrilo que comprenden MGN, compuestos con un punto de ebullición mayor que los compuestos de dinitrilo y compuestos con un punto de ebullición menor que los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase de disolvente que se obtiene en la etapa de extracción líquido/líquido se recircula a continuación a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto a la primera como la segunda zona de reacción.

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

65 Se repite el Ejemplo 3 excepto en que el  $ZnCl_2$  (ácido de Lewis) de la tercera zona de reacción  $Z_3$  se carga de vuelta a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). El producto en bruto de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) se monitoriza continuamente para el contenido de dinitrilo. Varios minutos después de que la válvula de control se abra

parcialmente para cargar el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción de vuelta a la primera zona de reacción a una concentración de aproximadamente 100 ppm de cinc, basado en el catalizador total cargado en la primera zona de reacción, la válvula de control se abre adicionalmente para aumentar la carga de cinc a la primera zona de reacción a aproximadamente 500 ppm. Con 100 ppm de cinc, el producto en bruto contiene aproximadamente el 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 el 1,0 % en peso de producto en bruto de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

### Ejemplo 22 - Cloruro de cinc en el disolvente de extracción

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

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

### Ejemplo 23

Este Ejemplo 23 es un procedimiento de preparación de adiponitrilo mediante doble hidrocianación de butadieno.

El procedimiento incluye, como etapa (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).

Una parte del 2M3BN de la etapa (a) se isomeriza 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 producto de reacción que comprende 3PN.

El isomerato de la segunda zona de reacción, enriquecido en 3PN, se carga, junto con cianuro de hidrógeno (HCN), a una tercera zona de reacción en presencia de un tercer catalizador que comprende Ni de valencia cero y un tercer ligando que contiene fósforo en presencia de promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo.

El catalizador atraviesa la primera, segunda y tercera zonas de reacción junto con reactivos y productos.

Se degrada una parte del primer ligando que contiene fósforo por una reacción de hidrólisis o una reacción de oxidación o tanto una reacción de hidrólisis como una reacción de oxidación en un punto aguas arriba de la tercera zona de reacción para formar un producto de degradación de ligando que contiene fósforo que contiene uno o más compuestos que contienen fósforo.

Al menos una parte del catalizador que fluye de la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recircula en al menos una corriente de recirculación de catalizador a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

La corriente de recirculación de catalizador contiene el producto de degradación de ligando que contiene fósforo.

Una parte de la corriente de recirculación de catalizador se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado.

La fase de disolvente contiene catalizador y la fase de refinado contiene el producto de degradación de ligando que contiene fósforo.

La relación de peso del producto de degradación de ligando que contiene fósforo con respecto al catalizador en dicha fase de disolvente es menor que la relación de peso de dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo con respecto al catalizador en la corriente de recirculación de catalizador introducida a la etapa de extracción líquido/líquido.

El catalizador de la fase de disolvente obtenida en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

El catalizador de la fase de disolvente obtenida en la etapa de extracción líquido/líquido se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

### Ejemplo 24

Se repite el Ejemplo 23.

No se añade níquel de valencia cero a la corriente de recirculación de catalizador antes de la introducción de esta corriente a una etapa de extracción líquido/líquido.

5 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplo 25**

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 23.

15 La etapa de extracción líquido/líquido incluye la introducción de una parte de la corriente de recirculación de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y la separación de los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido o en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo.

20 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplo 26**

Se repite el procedimiento del Ejemplo 25.

25 La fase de disolvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para eliminar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

30 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplo 27**

35 Se repite el procedimiento del Ejemplo 26.

Se añade níquel de valencia cero a la corriente de catalizador extraído y la corriente del catalizador extraído se recircula a la primera zona de reacción.

40 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplo 28**

45 Se repite el procedimiento del Ejemplo 25.

La fase de refinado incluye disolvente de extracción, pentenonitrilos, dinitrilos y dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo. Se separan los dinitrilos de disolvente de extracción, pentenonitrilos y productos de degradación del catalizador y el producto de degradación de ligando que contiene fósforo. Los dinitrilos separados se recirculan a la etapa de extracción líquido/líquido.

50 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplo 29a a 29f**

Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

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

Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

**Ejemplos 30a a 30f**



Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 23 a 28.

El primer ligando que contiene fósforo es un ligando de fórmula



en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo de 1-4 átomos de carbono.

10 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

#### **Ejemplo 31a a 31f**

15 Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 30a a 30f.

Los grupos sustituyentes  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  del primer ligando que contiene fósforo son iguales o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con un grupo metilo.

20 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

#### **Ejemplo 32**

25 Se repiten el Ejemplo 23.

El primer ligando que contiene fósforo es un organofosfito.

El producto de degradación de ligando que contiene fósforo comprende un organofosfato.

30 Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

#### **Ejemplo 33**

35 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 29.

El primer ligando que contiene fósforo es un organofosfito.

40 El primer ligando que contiene fósforo y el segundo ligando que contiene fósforo son iguales.

Se recuperan de cada zona de reacción los productos de mononitrilo, isomerato y dinitrilo deseados, respectivamente.

45 Debe observarse que las relaciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse en el presente documento en formato de intervalo. Debe entenderse que tal formato de intervalo se usa por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, debe interpretarse de una forma flexible para incluir no solamente los valores numéricos explícitamente citados como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subintervalos englobados dentro del intervalo como si se citara explícitamente cada valor numérico y subintervalo. A modo de ilustración, un intervalo de concentración de "aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %" debería interpretarse que incluye no solamente la concentración citada explícitamente de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 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 (de los) valor(es) numérico(s) que modifica. Además, la expresión "aproximadamente de 'x' a 'y'" incluye "aproximadamente 'x' a aproximadamente 'y'".

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de preparación de adiponitrilo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 (a) hacer reaccionar en una primera zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un primer catalizador que comprende Ni 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 (b) isomerizar al menos una parte del 2M3BN de la etapa (a) en una segunda zona de reacción en presencia de un segundo catalizador que comprende Ni de valencia cero y un segundo ligando que contiene fósforo para producir un producto de reacción que comprende 3PN; y
- 15 (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 un promotor de ácido de Lewis para producir un producto de reacción que comprende adiponitrilo,

20 en el que el catalizador atraviesa la primera, segunda y tercera zonas de reacción junto con reactivos y productos, en el que una parte del primer ligando que contiene fósforo se degrada por una reacción de hidrólisis o una reacción de oxidación o tanto una reacción de hidrólisis como una reacción de oxidación en un punto aguas arriba de dicha tercera zona de reacción para formar un producto de degradación de ligando que contiene fósforo que comprende uno o más compuestos que contienen fósforo,

25 en el que al menos una parte de catalizador que fluye desde la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción se concentra en una o más etapas de destilación y se recircula en al menos una corriente de recirculación de catalizador a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción,

30 en el que dicha corriente de recirculación de catalizador comprende dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo, en el que una parte de la corriente de recirculación de catalizador se pone en contacto con un disolvente de extracción en una etapa de extracción líquido/líquido para producir una fase de disolvente y una fase de refinado,

35 en el que dicha fase de disolvente comprende catalizador y dicha fase de refinado comprende dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo, en el que la relación de peso de dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo con respecto al catalizador en dicha fase de disolvente es menos que la relación de peso de dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo con respecto al catalizador en dicha corriente de recirculación de catalizador introducida a la etapa de extracción líquido/líquido; y

40 en el que el catalizador de dicha fase de disolvente obtenido en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción o tanto la primera como la segunda zona de reacción;

45 en el que el primer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo monodentado y el tercer ligando que contiene fósforo es un ligando que contiene fósforo bidentado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que no se añade níquel de valencia cero a la corriente de recirculación de catalizador antes de la introducción de esta corriente 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 parte de la corriente de recirculación de catalizador, un disolvente de extracción y dinitrilos en una zona de extracción líquido/líquido, y separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido o en una fase de disolvente que comprende catalizador y una fase de refinado que comprende dinitrilos y producto de degradación de ligando que contiene fósforo.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la fase de disolvente de la zona de extracción líquido/líquido se destila para eliminar el disolvente de extracción y para obtener una corriente de catalizador extraído que se recircula a la primera zona de reacción o la segunda zona de reacción, o tanto la primera como la segunda zona de reacción.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que se añade níquel de valencia cero a la corriente de catalizador extraído y la corriente de catalizador extraído se recircula 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 dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo, en el que se separan los dinitrilos del disolvente de extracción, pentenonitrilos, productos de degradación del catalizador y dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo, y en el que los dinitrilos separados se recirculan 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 de fórmula



en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo de 1-4 átomos de carbono.

5 8. El procedimiento de de la reivindicación 7, en el que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales o diferentes y son grupos fenol, cada uno opcionalmente sustituido con un grupo metilo.

10 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho primer ligando que contiene fósforo es un organofosfito y dicho producto de degradación de ligando que contiene fósforo comprende un organofosfato

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

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

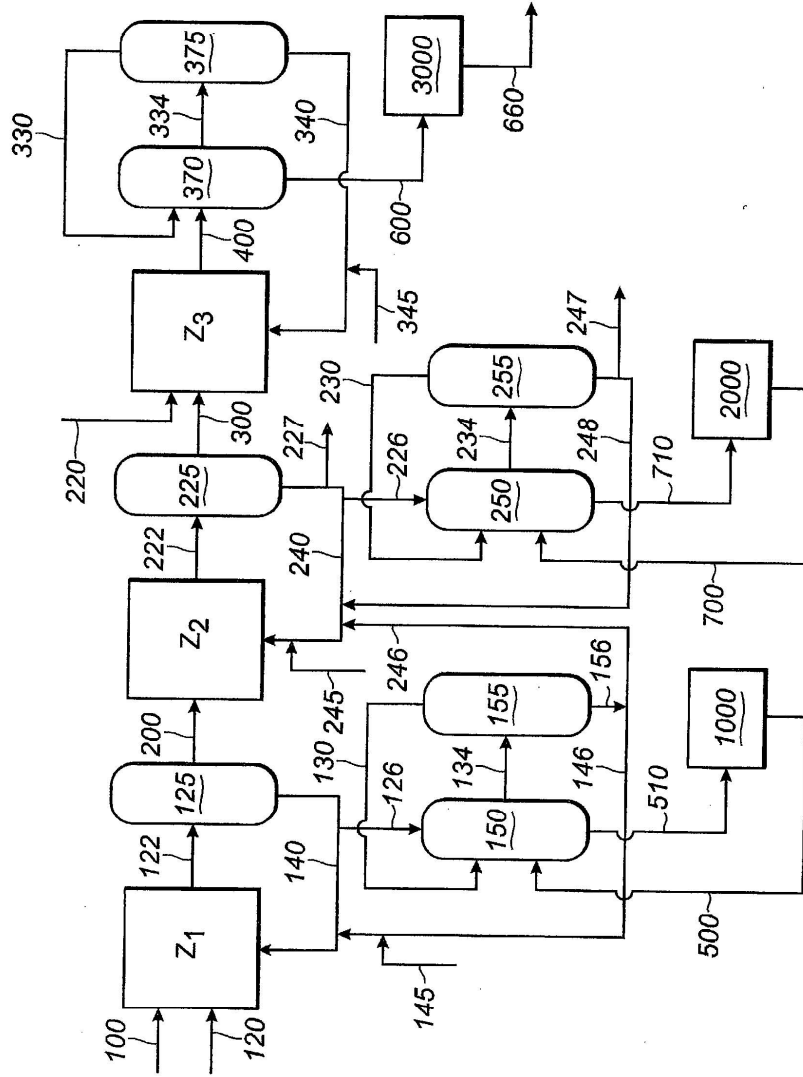


FIG. 1

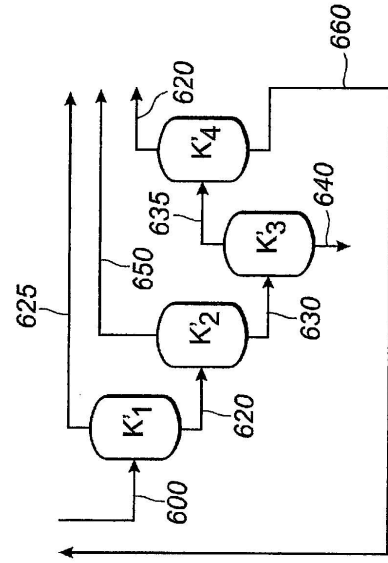


FIG. 3

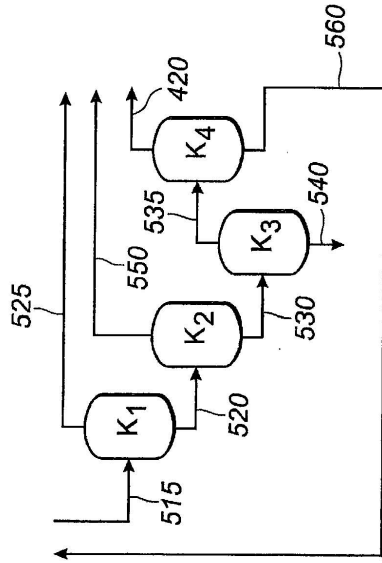


FIG. 2

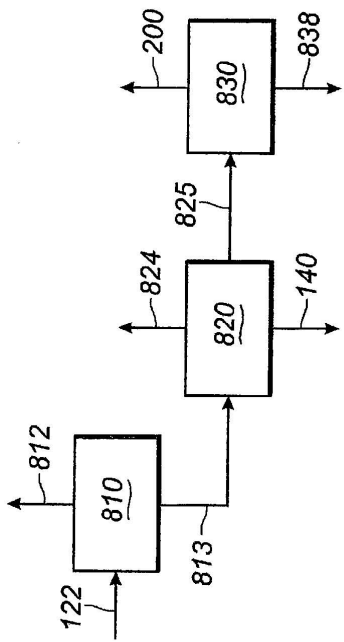


FIG. 4

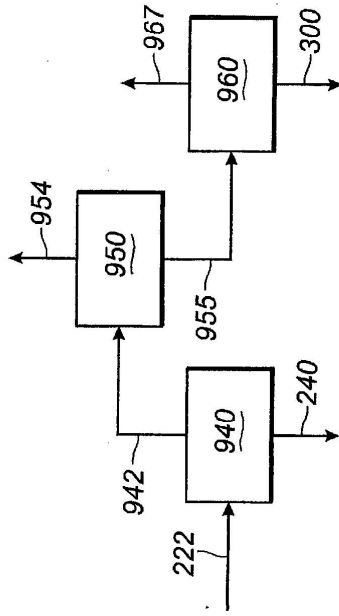


FIG. 5

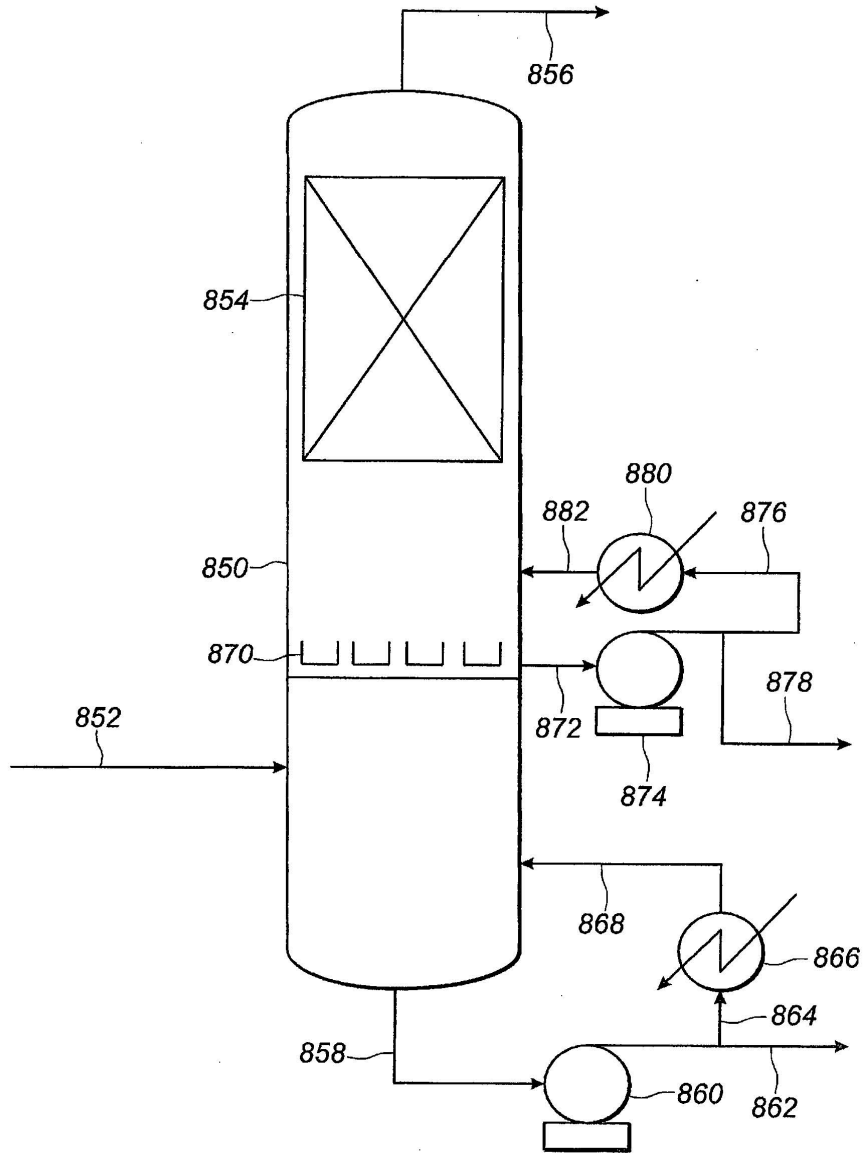


FIG. 6