

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 701**

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 11740747 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2582662**

54 Título: **Proceso 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:

**14.04.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 533 701 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).

**Proceso de preparación de nitrilos****Descripción****5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente descripción se refiere a un proceso de preparación de nitrilos. Se utiliza una reacción de hidrocianación para hacer reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador para producir pentenonitrilos, así como subproductos de reacción, tales como metilglutaronitrilo (MGN). El efluente de la reacción de hidrocianación se destila de una manera particular para producir una corriente enriquecida en pentenonitrilo, una corriente enriquecida en catalizador y una corriente enriquecida en metilglutaronitrilo (MGN). Al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador puede reciclarse a la reacción de hidrocianación. El 3-pentenonitrilo puede recuperarse y, opcionalmente, hacerse reaccionar adicionalmente con HCN para preparar adiponitrilo (ADN).

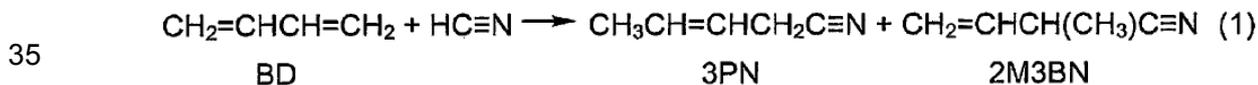
15

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

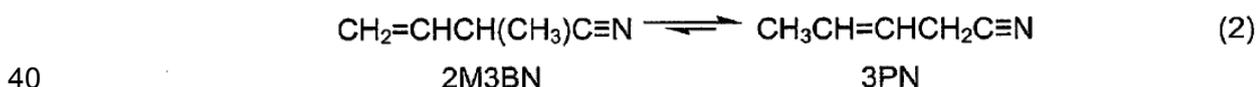
El adiponitrilo (ADN) es un producto intermedio comercialmente importante y versátil en la producción industrial de poliamidas de nailon útiles en la formación de películas, fibras y artículos moldeados. Puede producirse ADN mediante hidrocianación de 1,3-butadieno (BD) en presencia de complejos de metales de transición que comprenden diversos ligandos fosforados. Por ejemplo, los catalizadores que comprende níquel de valencia cero y ligandos fosforados monodentados están bien documentados en la técnica anterior; véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 3.496.215, N° 3.631.191, N° 3.655.723 y N° 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 describen mejoras en la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados con catalizadores que comprenden níquel de valencia cero y determinados ligandos de fosfito multidentados; por ejemplo, véanse: patentes de Estados Unidos N° 5.512.696, N° 5.821.378, N° 5.959.135, N° 5.981.772, N° 6.020.516, N° 6.127.567 y N° 6.812.352.

Puede formarse 3-pentenonitrilo (3PN) mediante una serie de reacciones tal como se ilustra a continuación.

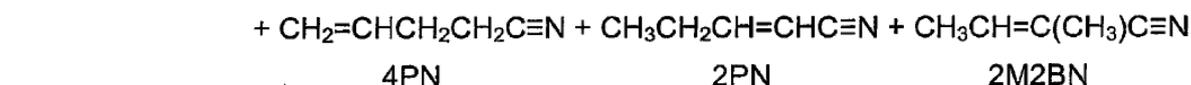
30



35



40



45

Según las abreviaturas utilizadas en el presente documento, BD es 1,3-butadieno, HC≡N es cianuro de hidrógeno y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo. Un método para aumentar el rendimiento químico de 3PN a partir de la hidrocianación de BD incluye la isomerización catalítica de 2M3BN a 3PN (Ecuación 2 anterior) en presencia de complejos de NiL<sub>4</sub> como se describe en la patente de Estados Unidos N° 3.536.748. Los co-productos de la hidrocianuración de BD y la isomerización de 2M3BN pueden incluir 4-pentenonitrilo (4PN), 2-pentenonitrilo (2PN), 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN) y 2-metilglutaronitrilo (MGN).

50

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

60

65



Las consecuencias de la producción no deseada de dinitrilos y la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador se minimizan eliminando el metilglutaronitrilo de la corriente de reciclado de catalizador. La eliminación del metilglutaronitrilo tiene lugar en una etapa de destilación concreta.

5 Un proceso de preparación de pentenonitrilo comprende las etapas de:

- 10 (i) hacer reaccionar en una zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando fosforado para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenonitrilo (3PN), 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN), adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN);
- (ii) destilar el efluente de la zona de reacción de la etapa (i) para eliminar el 1,3-butadieno y para obtener una corriente empobrecida en 1,3-butadieno;
- 15 (iii) destilar la corriente empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) para obtener corrientes que comprenden una corriente enriquecida en pentenonitrilo y una corriente enriquecida en catalizador; y
- (iv) reciclar al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) a la zona de reacción de la etapa (i).

20 El catalizador atraviesa la zona de reacción junto con los reaccionantes y productos. La corriente empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) se introduce en una columna de destilación que comprende una entrada de alimentación, una salida de extracción superior, una salida de extracción lateral, una salida de extracción de fondo y una sección de rectificación. La sección de rectificación se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior.

25 La sección de rectificación comprende al menos dos etapas de separación. La corriente enriquecida en pentenonitrilo de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción superior. La corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción de fondo.

30 La sección de rectificación comprende adicionalmente un aparato de recogida de líquidos, tal como una bandeja de chimenea. El aparato de recogida de líquidos se encuentra por encima de la entrada de alimentación. El líquido se recoge en el aparato de recogida de líquidos y pasa por la salida de extracción lateral para formar una corriente de extracción lateral.

La corriente de extracción lateral comprende metilglutaronitrilo (MGN).

35 La corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) puede comprender al menos un 5% en peso de pentenonitrilo. La corriente de extracción lateral puede comprender al menos una parte del adiponitrilo (ADN) introducido como parte de la alimentación a la columna de destilación. El producto de reacción de la etapa (i) puede comprender adicionalmente mononitrilos C<sub>9</sub>, y la corriente de extracción lateral puede comprender adicionalmente mononitrilos C<sub>9</sub>.

40 El efluente de la zona de reacción puede comprender uno o más compuestos fenólicos, y la corriente de extracción lateral puede comprender adicionalmente uno o más de estos compuestos fenólicos.

45 El uno o más compuestos fenólicos pueden introducirse en la zona de reacción como una impureza del ligando fosforado. Los compuestos fenólicos también pueden ser generados por hidrólisis del ligando fosforado. Los ejemplos de compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles.

50 Una parte de la corriente de extracción lateral puede calentarse y devolverse a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquidos.

55 Una parte de la corriente enriquecida en catalizador puede ponerse 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 etapa de extracción líquido/líquido puede comprender la introducción de una parte de la corriente enriquecida en catalizador, una corriente de disolvente de extracción y una corriente de reciclado de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) en una zona de extracción líquido/líquido. La etapa de extracción líquido/líquido comprende adicionalmente separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido en una primera fase de disolvente que comprende disolvente de extracción y catalizador, y una primera fase de refinado que comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN), compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN). El catalizador de la fase de disolvente obtenido en la

60 etapa de extracción líquido/líquido puede reciclarse a la zona de reacción. La 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 superior al del adiponitrilo (ADN) y de los compuestos con un punto de ebullición inferior al del 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.

65

Al menos una parte de dicha segunda corriente de dinitrilo refinado puede reciclarse a la etapa de extracción líquido/líquido.

Puede introducirse una parte de la corriente de extracción lateral en la zona de extracción líquido/líquido.

El 3-pentenitrilo puede recuperarse de la corriente enriquecida en pentenenitrilo de la etapa (iii). El 2-metil-3-butenitrilo recuperado puede recuperarse de la corriente enriquecida en pentenenitrilo de la etapa (iii) y el 2-metil-3-butenitrilo recuperado puede isomerizarse para preparar 3-pentenitrilo. Al menos una parte del 3-pentenitrilo recuperado de la corriente enriquecida en pentenenitrilo de la etapa (iii) y preparado a partir de la isomerización de 2-metil-3-butenitrilo se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno (HCN) para preparar adiponitrilo (ADN).

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

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

La **Figura 2** es una representación de un ejemplo de 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 utilizarse 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**

Aunque la siguiente descripción detallada contiene muchos detalles con fines ilustrativos, un experto habitual en la materia entenderá que muchas variaciones y modificaciones a los siguientes detalles se encuentran dentro del alcance de las formas de realización descritas en el presente documento.

Por consiguiente, las siguientes formas de realización se exponen sin pérdida alguna de generalidad, y sin imponer limitaciones a ninguna invención reivindicada. Antes de describir con mayor detalle la presente descripción, debe entenderse que la presente descripción no se limita a las formas de realización concretas descritas, ya que tales pueden variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene el fin de describir formas de realización concretas solamente, y no pretende ser limitativa, ya que el alcance de la presente descripción quedará limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

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

**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 cíclicos monoolefinicos y acíclicos diolefinicos 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 cíclicos alifáticos y acíclicos monoolefinicos 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 específicamente; **ESN** = etilsuccinonitrilo; **HC≡N** o **HCN** = cianuro de hidrógeno (es decir, ácido cianhídrico); **2M2BN** = 2-metil-2-butenitrilo incluidos los isómeros (E)-2M2BN y (Z)-2M2BN a menos que se limite específicamente; **2M3BN** = 2-metil-3-butenitrilo; **(E)-2M2BN** = (E)-2-metil-2-butenitrilo; **(Z)-2M2BN** = (Z)-2-metil-2-butenitrilo; **MGN** = 2-metilglutaronitrilo; **mononitrilo orgánico** = un compuesto orgánico que comprende un único grupo nitrilo, por ejemplo, un pentenenitrilo; **dinitrilo orgánico** = un compuesto orgánico que comprende dos grupos nitrilo, por ejemplo, ADN; **pentenenitrilo** o **pentenenitrilos** = los isómeros 4PN, 3PN, 2PN, 2M3BN y 2M2BN a menos que se limite específicamente; **2PN** = 2-pentenitrilo incluidos los isómeros c2PN y t2PN a menos que se limite específicamente; **3PN** = 3-pentenitrilo incluidos c3PN y t3PN a menos que se limite específicamente; **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** = valeronitrilo.

Tal como se utiliza en el presente documento, un punto de ebullición (PE) de un compuesto se refiere a la temperatura a la que una forma pura del compuesto entra en ebullición a presión atmosférica. Un punto de ebullición tabulado es la temperatura de un punto de ebullición para un compuesto enumerado en al menos una fuente fiable de la literatura química.

Tal como se utilizan en el presente documento, las expresiones "aparato de destilación" y "columna de destilación" se utilizan indistintamente, y ambos términos se refieren en general a los equipos para llevar a cabo las etapas de destilación. Para los fines de la presente descripción, se considera que un evaporador instantáneo ("flasher") es una columna de destilación.

En el presente documento se describen procesos para preparar nitrilos, tales como 3PN y ADN. En una forma de realización, se recupera 3PN como producto final. En otra forma de realización, se utiliza 3PN como alimentación en un proceso integrado de preparación de ADN.

## 5 Procesos de preparación de 3PN y ADN

El 3-pentenitrilo se prepara en un proceso que comprende dos etapas. En la primera etapa [es decir, la etapa (a)], se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en una primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en presencia de un primer catalizador que comprende níquel de valencia cero ( $Ni^0$ ) y un primer ligando fosforado para producir un efluente del reactor que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). En la segunda etapa [es decir, la 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 ( $Ni^0$ ) y un segundo ligando fosforado para producir un producto de reacción que comprende 3PN.

Puede recuperarse una corriente de efluente que comprende 3PN de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). También puede recuperarse 3PN 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, la etapa (c)] en una tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) en presencia de un tercer catalizador, que comprende níquel de valencia cero ( $Ni^0$ ) y un tercer ligando fosforado. La reacción en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) tiene lugar en presencia de un promotor ácido de Lewis.

El catalizador introducido en una zona de reacción fluye hacia, a través de y fuera de la zona de reacción junto con los reaccionantes y productos. Cualquier promotor ácido de Lewis introducido en una zona de reacción también atraviesa la zona de reacción junto con el flujo de reaccionantes, productos y catalizador. El catalizador que atraviesa la primera zona de reacción también se denomina en el presente documento "primer catalizador". Este primer catalizador comprende níquel de valencia cero y un primer ligando fosforado. El catalizador que atraviesa la segunda zona de reacción también se denomina en el presente documento "segundo catalizador". Este segundo catalizador comprende níquel de valencia cero y un segundo ligando fosforado.

La primera zona de reacción está sustancialmente libre de promotor ácido de Lewis. Se controla el flujo de catalizador reciclado para evitar la introducción de promotor 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-butenitrilo (2M3BN), el producto de reacción de la etapa (a) comprende adicionalmente dinitrilos. Estos dinitrilos comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). Puede formarse adiponitrilo (ADN) por reacción de 3-pentenitrilo (3PN) con HCN. Puede formarse metilglutaronitrilo (MGN) por reacción de 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN) con HCN.

La formación de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es especialmente problemática porque el 2M3BN se convierte antes poder ser recuperado y se isomeriza a 3PN. En un proceso en el que el 3PN se recupera y se hace reaccionar con HCN para formar ADN, la producción de un mol de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) da como resultado una pérdida de dos moles de HCN y un mol de BD, que de otro modo podrían convertirse en ADN. Por consiguiente, la producción no deseada de MGN en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) da como resultado la reducción no deseada del rendimiento de ADN, en base a los moles de HCN y BD que reaccionan.

A medida que el catalizador atraviesa las zonas de reacción primera y segunda, puede reducirse el contenido de níquel de valencia cero del catalizador y pueden producirse subproductos de degradación del catalizador. Estos subproductos de degradación del catalizador comprenden formas oxidadas de níquel, formas oxidadas de ligando y formas hidrolizadas de ligando.

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

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

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

10 El catalizador se concentra especialmente en los fondos de columna de las columnas utilizadas para concentrar el catalizador. Los dinitrilos producidos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o reciclados a esta primera zona de reacción ( $Z_1$ ) también se concentran en los fondos de columna de las columnas utilizadas para concentrar el catalizador. Los catalizadores tienden a ser menos estables térmicamente en soluciones con altas concentraciones de estos dinitrilos, a diferencia de las soluciones 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 carecer de estabilidad térmica y puede descomponerse liberando ligando libre y níquel que no está en forma de complejo en los fondos de columna, en el que el complejo de níquel/ligando queda expuesto a las más altas temperaturas. El níquel que no está en forma de complejo con el ligando se vuelve insoluble y puede depositarse en las superficies de alta temperatura, tales como tubos de intercambio y paredes de la columna, lo que a su vez crea una serie de problemas, incluidas la pérdida de catalizador activo y la pérdida de capacidad de producción, lo que en última instancia requiere detener la producción.

20 Se utilizan 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 utiliza 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 recicla 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 utilizan tres secciones de extracción líquido/líquido separadas para cada catalizador. Tal como se utiliza en el presente documento, las expresiones "sección de extracción" y "zona de extracción" se refieren a los equipos y a las etapas de proceso para dosificar, cargar, mezclar, mantener, separar y reciclar los componentes de un proceso de extracción líquido-líquido. De acuerdo con la opción de utilizar tres secciones o zonas de extracción separadas, una parte del primer catalizador se extrae en una primera zona de extracción líquido/líquido, una parte del segundo catalizador se extrae en una segunda zona de extracción líquido/líquido, y al menos una parte, por ejemplo, la totalidad, del tercer catalizador se extrae 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.

35 La primera etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente de reciclado de catalizador, una primera corriente de disolvente de extracción y una corriente de reciclado de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) en una primera zona de extracción líquido/líquido. La primera etapa de extracción líquido/líquido comprende adicionalmente separar los líquidos en la primera zona de extracción líquido/líquido en una primera fase de disolvente y una primera fase de refinado. La primera fase de disolvente comprende disolvente de extracción y catalizador. La primera fase de refinado comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN), compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN).

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

50 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 superior al del adiponitrilo (ADN) y de los compuestos con un punto de ebullición inferior al del 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 recicla a la primera etapa de extracción líquido/líquido como corriente de reciclado de dinitrilo.

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

60 La presencia de promotor ácido de Lewis en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) promueve la reacción del 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN). Sin embargo, la presencia de promotor ácido de Lewis en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) promueve tanto la reacción del 3-pentenitrilo (3PN) con HCN para producir adiponitrilo (ADN) como la reacción del 2-metil-3-butenitrilo con HCN para producir metilglutaronitrilo (MGN). En caso de introducir el ácido de Lewis en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la cantidad de promotor 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 de un 10%, por ejemplo, no más de un 5%, con respecto a la producción de MGN en ausencia

del promotor ácido de Lewis. La relación entre equivalentes atómicos de Ni y moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción puede ser inferior a 10:1 durante el funcionamiento normal del proceso, por ejemplo al menos un 50% del tiempo, por ejemplo, al menos un 95% de la producción de 3-pentenitrilo.

5 El promotor ácido de Lewis en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) tiene un punto de ebullición superior al del adiponitrilo. El producto de reacción, el tercer catalizador y el promotor 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 extracción para producir una fase de disolvente que comprende el tercer catalizador y una fase de refinado que comprende el producto adiponitrilo de la etapa (c). La fase de refinado comprende también compuestos que no son  
10 adiponitrilo, tales como (1) compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo y (2) compuestos con un punto de ebullición inferior al del adiponitrilo. La fase de refinado puede destilarse en una o más etapas de destilación para recuperar una corriente de producto adiponitrilo purificado y para eliminar los compuestos que no son adiponitrilo de la fase de refinado. Por ejemplo, la mayor parte del promotor 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 analiza en la patente de Estados Unidos N° 3.773.809. Todo el promotor ácido de Lewis en la fase de refinado puede eliminarse en las etapas de destilación utilizadas para recuperar el producto adiponitrilo. El producto adiponitrilo recuperado puede utilizarse para proporcionar dinitrilo a la zona de extracción para el primer catalizador según sea necesario para promover la separación. La zona de extracción utilizada para regenerar el primer catalizador es diferente de la zona de extracción utilizada 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 el mismo aparato de destilación o en aparatos de destilación diferentes.

25 Puede añadirse níquel de valencia cero al primer catalizador purificado de la etapa de extracción líquido/líquido después de purificar el catalizador en la primera etapa de extracción líquido/líquido y antes de reciclar el primer catalizador purificado. Para los fines de la presente descripción, se entenderá que un catalizador que atraviesa una zona de reacción se recicla cuando se hace pasar a una zona de reacción igual o diferente. El catalizador purificado puede tratarse para aumentar su contenido de níquel tal como se muestra en la patente de Estados Unidos N° 4.416.825 de Ostermaier. También puede añadirse ligando de compensación según sea necesario, por ejemplo, después de las etapas de purificación del catalizador.

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

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

40 Cuando los ligandos de los catalizadores primero y segundo son iguales, y cuando los catalizadores primero y segundo atraviesan las zonas de reacción primera y segunda, los catalizadores primero y segundo pueden reciclarse a la primera zona de reacción o a 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 reciclarse a la tercera zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción. En algunas formas de realización, el tercer catalizador puede reciclarse a la segunda zona de reacción, pero no a la primera zona de reacción.

45 Los ejemplos de promotores ácidos de Lewis utilizados en la tercera zona de reacción incluyen cloruro de cinc y trifenilboro.

50 El primer ligando fosforado del primer catalizador que atraviesa la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) puede ser, por ejemplo, un ligando fosforado monodentado. El segundo ligando fosforado del segundo catalizador que atraviesa la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) puede ser, por ejemplo, un ligando fosforado monodentado o bidentado. El tercer ligando fosforado del tercer catalizador que atraviesa la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) para la reacción de 3PN con HCN puede ser, por ejemplo, un ligando fosforado bidentado. El primer ligando fosforado y el segundo ligando fosforado pueden ser iguales o diferentes. El segundo ligando fosforado y el tercer ligando fosforado pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos del primer ligando fosforado 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 sustituido con hasta cuatro grupos alquilo, teniendo cada grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos concretos del primer ligando fosforado son tris(tolil)fosfito (TTP) y una forma modificada del TTP, denominada en el presente documento "MTTP". En el MTTP, al menos uno de los grupos toliilo del TTP está sustituido con un grupo fenilo. El TTP puede prepararse por reacción de  $PCl_3$  con uno o

más isómeros de cresol, que son fuentes de grupos toliilo en el producto final. El MTTP puede prepararse por reacción de  $\text{PCl}_3$  con una mezcla de fenol, que es una fuente de grupos fenilo en el producto final, y uno o más isómeros de cresol. El TTP y el MTTP comprenden por lo general una mezcla de compuestos.

5 Puede utilizarse adiponitrilo en la preparación de precursores útiles en la síntesis de nailon-6,6. Por ejemplo, el adiponitrilo puede convertirse en hexametilendiamina, que puede utilizarse en la preparación de nailon-6,6. Según la invención, se proporciona un proceso de preparación de hexametilendiamina que comprende un proceso de preparación de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametilendiamina. También se proporciona un proceso de preparación de nailon-6,6 que comprende un proceso de preparación de adiponitrilo como se describe en el presente documento, seguido de hidrogenación del adiponitrilo así obtenido para dar hexametilendiamina, seguido de reacción de la hexametilendiamina con ácido adípico, para dar nailon-6,6.

15 Un proceso de preparación de 3PN, por ejemplo, en una primera etapa de un proceso integrado para la preparación de adiponitrilo (ADN), puede implicar la reacción de 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) en una primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en presencia de un primer catalizador. La reacción puede tener lugar en condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). El 2M3BN puede isomerizarse en una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) en presencia de un segundo catalizador en condiciones de isomerización suficientes para producir un producto de reacción que comprende 3PN. El 3PN puede recuperarse de los efluentes de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En la segunda etapa de un proceso integrado, el 3PN recuperado puede hacerse reaccionar con  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en una tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) en presencia de un tercer catalizador. La segunda etapa de reacción puede tener lugar en condiciones de reacción suficientes para producir un producto de reacción que comprende ADN. El ADN puede recuperarse. Un proceso integrado no necesita la co-localización de las etapas primera y segunda.

25 Puede utilizarse el mismo catalizador en las tres zonas de reacción. El uso del mismo catalizador en las tres zonas de reacción puede disminuir el capital y los costes de funcionamiento. Sin embargo, transferir o compartir un único catalizador entre las tres zonas de reacción ( $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ ) tiene desventajas porque un proceso de este tipo puede ser de rendimiento limitado por un único catalizador en una cualquiera o en las 3 zonas de reacción. Las propiedades físicas del único catalizador durante las etapas de separación necesarias también pueden crear desventajas. Por ejemplo, las temperaturas de los recalentadores en determinados puntos del tren de separación de productos pueden degradar los catalizadores térmicamente menos estables. Por medio de la selección de catalizadores para las zonas de reacción individuales y la limitación de la transferencia de catalizador entre las etapas y/o zonas de reacción, puede conseguirse una mayor calidad de producto y rendimientos químicos de 3PN y ADN a partir de BD y  $\text{HC}\equiv\text{N}$ .

30 La selección de catalizadores para las etapas de reacción individuales y la limitación de la transferencia de catalizador entre etapas de reacción facilitan el control de la formación de subproductos de reacción. Tales subproductos incluyen al menos: 4-vinil-1-ciclohexeno, 2-metil-2-butenitrilo, y compuestos de mononitrilo de fórmula química  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ . Tal como se describe en el presente documento, el tratar por separado los componentes de catalizador y evitar que se mezclen entre sí entre las etapas de proceso proporciona oportunidades para gestionar el flujo de subproductos de reacción, una vez formados, de una etapa de proceso a otra etapa de proceso. Por ejemplo, puede controlarse la transferencia de subproductos de reacción en las corrientes de catalizador de la primera etapa de proceso (por ejemplo, en  $Z_1$  y  $Z_2$ ) para producir 3PN en la segunda etapa de proceso para producir ADN (realizado en  $Z_3$ ) y viceversa.

### Visión de conjunto de la Figura 1

50 Se hace una descripción más detallada de un proceso representativo para la preparación de adiponitrilo con referencia a la Fig. 1, que proporciona una representación esquemática simplificada de un proceso de este tipo. La Fig. 1 muestra una primera zona de reacción ( $Z_1$ ), en la que una mezcla que comprende 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno se pone en contacto en presencia de un primer catalizador, por ejemplo, que comprende Ni de valencia cero y un primer ligando fosforado, de manera colectiva un primer sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3-pentenitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN).

60 Tal como se muestra en la Fig. 1, se suministra reaccionante 1,3-butadieno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea 100, se suministra reaccionante cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea 120, y se suministra catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea 140. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea 122. La corriente de producto de reacción en la línea 122 comprende productos, subproductos, reaccionantes sin reaccionar y catalizador, que atraviesan la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente de producto de reacción 122 se introduce en una sección de separación 125, para obtener, entre otras cosas, una corriente de catalizador concentrado 140 y una corriente de producto 200 que comprende 2-metil-3-butenitrilo (2M3BN). La sección de separación 125 puede comprender una o más columnas de destilación. En la Fig. 4 se muestra un ejemplo de sección de separación 125. El 1,3-butadieno y el cianuro de hidrógeno sin reaccionar también pueden separarse de los productos de reacción y el catalizador en la sección de

separación **125**. El 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por líneas que no se muestran en la Fig. 1. También puede sacarse una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** por una línea que no se muestra en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** puede reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), se lleva a cabo la isomerización sustancial de 2M3BN en una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización se denomina también en el presente documento "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 ( $Z_1$ ).

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

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

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

La corriente de purga de catalizador **126** está en forma de solución que incluye impurezas, tales como subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador. La corriente de purga de catalizador **126** se suministra 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 solución de catalizador.

Se suministra un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** por la línea **130**. También se suministra un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** por la línea **500**.

En una forma de realización, la corriente de purga de catalizador **126** y el disolvente polar en la línea **500** se mezclan 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 reciclado **500** se añaden por separado a la zona de extracción **150**, debe entenderse 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**.

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 lleva desde la zona de extracción **150** por la línea **134** a un aparato de destilación **155**. La fase polar se lleva desde la zona de extracción **150** por la línea **510** a la sección de separación **1000**.

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

El disolvente no polar se recupera por destilación en un aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, por la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar 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**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción **150**. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales en la zona de extracción **150** por líneas que no se muestran en la Fig. 1. Este disolvente adicional puede añadirse para el arranque y para compensar la pérdida de disolvente a lo largo de la etapa de extracción líquido/líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está purificado o regenerado parcialmente en el sentido de que al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **155** por la línea **156** e introducirse en cualquier punto para reciclarlo a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **155** por la línea **156** y transferirse a la línea **146** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **140** para reciclarlo 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, opcionalmente, esta corriente puede introducirse aguas arriba de la corriente de derivación **126**. La corriente **146** también puede añadirse, opcionalmente, a cualquier corriente que contenga catalizador asociada con la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Opcionalmente, al menos una parte de la corriente de catalizador parcialmente purificado en la línea **156** puede reciclarse en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En la Fig. 1, la corriente de catalizador parcialmente purificado en la línea **156** puede transferirse a la línea **246** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para reciclarla a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Sin embargo, se entenderá que pueden utilizarse otras rutas, no mostradas en la Fig. 1, para encaminar el primer catalizador parcialmente purificado a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

La corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se devuelve posteriormente 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 fosforado adicional. En la Fig. 1, pueden proporcionarse Ni de valencia cero adicional y/o ligando fosforado adicional por la línea **145**. También como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se suministra posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando fosforado adicionales por la línea **245**. Sin embargo, se entenderá que puede añadirse catalizador de compensación a través de diferentes rutas, que no se muestran en la Fig. 1. Por ejemplo, puede cargarse corriente de catalizador de compensación **145** a otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

En una forma de realización concreta mostrada en la Fig. 1, la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) está provista de un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de reciclado 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 suministra a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se suministra un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **230**. También se suministra un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **700**. Pueden añadirse dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, según sea necesario para lograr la separación de fases y la extracción deseadas.

En una forma de 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 reciclado **700** se añaden por separado a la zona de extracción **250**, debe entenderse 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 forma de realización, una parte de la corriente de producto dinitrilo refinado de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) puede utilizarse 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 determinados productos de degradación del catalizador. La fase no polar se lleva desde la zona de extracción **250** por la línea **234** a un aparato de destilación **255**. La fase polar se lleva desde la zona de extracción **250** por 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, de manera colectiva, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de determinados 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**, por 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 ( $Z_3$ ) por líneas que no se muestran en la Fig. 1.

El disolvente no polar se recupera por destilación en un aparato de destilación **255** y se devuelve a la zona de extracción **250**, por la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el 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**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción **250**.

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está purificado o regenerado parcialmente en el sentido de que al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse del aparato de destilación **255** por la línea **248** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para reciclarlo a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Opcionalmente, puede tomarse una corriente lateral de la línea **248** a la línea **247**, y puede utilizarse esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), por ejemplo, introduciendo la corriente lateral de la línea **247** en la línea **146** o línea **140**. Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que se suministra posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando fosforado adicionales, por ejemplo, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **245** puede suministrarse de manera opcional directamente a la línea **246** o a la línea **248** en lugar de a la línea **240**. En la técnica se conocen y pueden utilizarse otras formas de introducir catalizador de compensación.

Aunque no se muestra en la Fig. 1, es posible que la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) compartan un único sistema de recuperación de catalizador. Puede resultar deseable un sistema de recuperación de catalizador compartido cuando los ligandos fosforados primero y segundo son iguales. En un sistema compartido de este tipo, se pueden eliminar o cerrar 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 por la línea **226**, puede tomarse una corriente de purga por la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En un sistema de recuperación de catalizador compartido de este tipo, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría por las líneas **246** y **240** según la configuración mostrada en la Fig. 1.

El producto 3PN en la línea **300** se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), en la que se hace reaccionar 3PN con HCN. También puede introducirse 3PN de la sección de separación **125** en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por una línea o líneas que no se muestran en la Fig. 1. La alimentación de reaccionante HCN se suministra a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por la línea **220**. Un tercer catalizador que comprende, por ejemplo, Ni de valencia cero y un tercer ligando fosforado, de manera colectiva un tercer sistema de catalizador, y un promotor ácido de Lewis se introduce en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por la línea **340**. La reacción de 3PN y HCN en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) produce un producto de reacción que contiene adiponitrilo. Se toma una corriente de producto de reacción de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por la línea **400**. La corriente de producto de reacción comprende, por ejemplo, adiponitrilo, catalizador, promotor y reaccionantes sin reaccionar. La corriente de producto de reacción puede hacerse pasar opcionalmente por una sección de separación (no mostrada en la Fig. 1) para eliminar los reaccionantes sin reaccionar, antes de la separación del catalizador del producto adiponitrilo.

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

La fase no polar se lleva desde la zona de extracción **370** por la línea **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se lleva desde la zona de extracción **370** por 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, de manera colectiva, 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 producto adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Una parte del producto adiponitrilo purificado puede devolverse opcionalmente a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (por líneas que no se muestran 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**, por la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el 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 tomarse de la columna de destilación **375** por la línea **340** para reciclar el catalizador a 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 fosforado adicionales junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando fosforado adicionales y/o promotor pueden añadirse por la línea **345**. Sin embargo, se entenderá que existen otras maneras de introducir

catalizador de compensación y promotor. Por ejemplo, puede cargarse la totalidad o una parte de la corriente de catalizador reciclado **340** a un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y puede introducirse el efluente del reactor de catalizador en un punto adecuado.

## 5 Visión de conjunto de la Figura 2

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede utilizarse como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, que se muestra 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 de la zona de extracción **150** o de la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o a la sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea **515** se hace pasar primero a la columna de destilación  $K_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación  $K_1$  por la línea **525**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_1$  por la línea **520**.

La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se saca de la columna de destilación  $K_2$  por la línea **550**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_2$  por la línea **530**.

La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tales como el ADN y MGN, se sacan de la columna de destilación  $K_3$  por la línea **535**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_3$  por 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 el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tal como MGN. En particular, el MGN se saca de la columna de destilación  $K_4$  por la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** también puede incluir compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos fenólicos. Se saca una corriente enriquecida en adiponitrilo de la columna de destilación  $K_4$  por la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa la línea **500** o la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

## 40 Visión de conjunto de la Figura 3

La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que puede utilizarse como sección de purificación de adiponitrilo **3000**, que se muestra en la Fig. 1. La línea **600** transporta una corriente de refinado de la zona de extracción **370** a la columna de destilación  $K'_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación  $K'_1$  por la línea **625**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_1$  por la línea **620**.

La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo presente, tal como 3PN y cualquier 2M3BN, se saca de la columna de destilación  $K'_2$  por la línea **650**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_2$  por la línea **630**.

La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tales como ADN y MGN, se sacan de la columna de destilación  $K'_3$  por la línea **635**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_3$  por 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 menor punto de ebullición, tal como MGN. En particular, el MGN se saca de la columna de destilación  $K'_4$  por la línea **650**, y una corriente de adiponitrilo purificado se saca de la columna de destilación  $K'_4$  por la línea **660**.

## 65 Visión de conjunto de la Figura 4

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

La corriente empobrecida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN y al menos un catalizador se transfiere a continuación a otro aparato **820** para la 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 reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si se introduce un exceso de dinitrilos en el aparato **820**, el catalizador puede degradarse térmicamente, provocando la disociación del níquel y el 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, como alternativa, 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 **200** enriquecida en 2M3BN y una corriente **838** empobrecida en 2M3BN 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, 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 experiencia en la técnica diseñar y hacer funcionar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o esencialmente 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 saca una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se saca una corriente enriquecida en PN como extracción lateral y se saca 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 utilizarse como sección de separación **225**, que se muestra en la Fig. 1. El efluente de la reacción de isomerización en la corriente **222** obtenido en la segunda zona de reacción se destila para recuperar el catalizador y los productos. En una etapa de destilación que no se muestra en la Fig. 5, pueden eliminarse en primer lugar los compuestos de punto de ebullición ligero de la corriente **222**. Los compuestos de punto de ebullición bajo son compuestos que entran en ebullición a temperaturas inferiores a la de los pentenonitrilos. Los ejemplos de compuestos de punto de ebullición ligero incluyen butano, butadieno y ciclohexano. Los compuestos en la corriente **222**, que entran en ebullición a una temperatura igual o superior a la del pentenonitrilo, se introducen en un 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 de entre 4PN, (E)-2M2BN, o una combinación de los mismos, y opcionalmente compuestos BD dimerizados que tienen la fórmula empírica  $C_8H_{12}$ , tales como isómeros de VCH y etilidenciclohexeno. Puede obtenerse una corriente empobrecida en pentenonitrilo **240**, enriquecida en al menos un catalizador, como producto de fondo.

En la patente de Estados Unidos N° 3.852.329 se describe un proceso para la "pérdida reducida de productos no deseados 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 un aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como producto de cabeza que está enriquecida en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está empobrecida en (Z)-2M2BN. "Enriquecida" y "empobrecida" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

La corriente **954** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados del grupo que comprende 2M3BN, (E)-2M2BN, y opcionalmente compuestos 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 forma de realización, la destilación se hace funcionar de manera que haga que los compuestos BD dimerizados se enriquezcan en la corriente **954** y se empobrezcan en la corriente **955**, ambos con respecto a la

concentración de compuestos BD dimerizados en la corriente **942**. En otra forma de realización, los compuestos BD dimerizados se enriquecen en la corriente **954** mediante un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. En otra forma de realización, la corriente **954** comprende más de un 1% en peso, por ejemplo más de un 5% en peso, por ejemplo más de un 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 empobrecida 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, 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 experiencia en la técnica diseñar y hacer funcionar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o esencialmente iguales. Por ejemplo, puede insertarse en el sistema una etapa de destilación para eliminar los compuestos de punto de ebullición bajo, como se ha descrito anteriormente. También es posible compartir el equipo utilizado 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**, utilizado 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.

#### Visión de conjunto de la Fig. 6

La Fig. 6 ilustra las características de una columna de destilación que tiene una salida de extracción superior, una salida de extracción de fondo y una salida de extracción lateral. Se saca de la salida de extracción superior una corriente enriquecida en pentenonitrilo. Se saca de la salida de extracción de fondo una corriente enriquecida en catalizador. Esta columna de destilación puede diseñarse y hacerse funcionar para optimizar la recogida de líquidos con puntos de ebullición entre 147°C y 295°C, que se sacan de la salida de extracción lateral.

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

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

Los compuestos en la corriente de alimentación **852** con un punto de ebullición superior al del 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 empobrecida en butadieno. Esta corriente de empobrecida en butadieno puede suministrarse 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 relleno **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** está enriquecida en pentenonitrilos con respecto a la concentración de pentenonitrilos en la corriente de alimentación **852**.

Los compuestos se sacan 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 por la bomba **860** a la corriente **862**. Puede reciclarse una parte de la corriente que contiene catalizador **862** a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y puede sacarse una parte de la corriente **862** como corriente de purga, que posteriormente se purifica, por ejemplo, en una zona de extracción líquido/líquido. Una parte de la corriente **862** se saca como corriente lateral **864**, que, a su vez, se calienta en el 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 por la columna de destilación **850**. Este vapor comprende vapor de pentenonitrilo y vapor de adiponitrilo.

5 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 una bandeja de chimenea. Este aparato de recogida de líquidos **870** tiene al menos una abertura, que permite que el vapor ascienda por la columna para pasar por el aparato. Sin embargo, el aparato de recogida de líquidos **870** no permite que los líquidos que descienden por la columna lo atraviesen. Por ejemplo, el aparato de recogida de líquidos **870** puede tener una sección de bandeja 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.

15 Los líquidos recogidos en el aparato de recogida de líquidos **870** se sacan de la columna de destilación a través de la corriente **872**. Esta corriente **872** pasa por la bomba **874** a la corriente **876**. Una parte del líquido recogido en la corriente **874** se saca como corriente lateral **878**. Una parte del líquido recogido en la corriente **876** se calienta en el intercambiador de calor **880**. La corriente calentada **882** 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 calentar los líquidos recogidos. Esta sección de recalentadores se hace funcionar de manera 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 la pérdida de calor durante la recogida y reciclado de los 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.

25 La bomba alrededor del punto de retorno de líquido del recalentador para calentar el 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 como la sección de evaporador instantáneo de pentenonitrilo de la columna **850**. Esta sección de evaporador instantáneo de pentenonitrilo puede contener una o más etapas de separación en forma de bandejas o relleno. Estas etapas de separación se ilustran mediante el relleno **854** de la Fig. 6. La corriente de cabeza del evaporador instantáneo de pentenonitrilo está enriquecida en pentenonitrilos y normalmente no necesita condensación ni reflujo en el evaporador instantáneo.

35 La columna de destilación **850** puede hacerse funcionar de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador sacada como corriente **862** comprenda al menos un 5% en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. La columna de destilación **850** puede hacerse funcionar adicionalmente de tal manera que el adiponitrilo y los compuestos de punto de ebullición intermedio, incluidos, por ejemplo, MGN, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, se recojan en el aparato de recogida de líquidos **870**. El líquido recogido se saca 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 esta manera, se consigue un aumento de la cantidad de compuestos de punto de ebullición intermedio que pasan a una zona de extracción y se separan del catalizador reciclado. En otra opción, los compuestos en la corriente **878** pueden separarse y recuperarse en un proceso de destilación.

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

50 Cuando se hace reaccionar 1,3-butenonitrilo con cianuro de hidrógeno, se producen 3-pentenonitrilo y 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°C-128°C y el trans-3-pentenonitrilo tiene un punto de ebullición tabulado de 144°C-147°C. En un proceso 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.

55 Cuando se producen 3-pentenonitrilo y adiponitrilo mediante el proceso anteriormente mencionado, también pueden producirse subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador. En el efluente también se arrastran reaccionantes sin reaccionar desde las zonas de reacción utilizadas para producir pentenonitrilos y adiponitrilo.

60 Determinados compuestos en los efluentes de las zonas de reacción se denominan en el presente documento compuestos de punto de ebullición bajo, intermedio o alto.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "compuestos de punto de ebullición bajo" se refiere a compuestos con un punto de ebullición inferior al punto de ebullición tabulado del 2-metil-3-butenonitrilo, es decir, 125°C. Los ejemplos de tales compuestos de punto de ebullición bajo incluyen 1-buteno, 1,3-butadieno, trans-

2- buteno, cianuro de hidrógeno y ciclohexano. El 1-buteno tiene un punto de ebullición tabulado de  $-6,3^{\circ}\text{C}$ . El 1,3-butadieno tiene un punto de ebullición tabulado de  $-4,5^{\circ}\text{C}$ . El trans-2-buteno tiene un punto de ebullición tabulado de  $1^{\circ}\text{C}$ . El cianuro de hidrógeno tiene un punto de ebullición tabulado de  $25,7^{\circ}\text{C}$ . El ciclohexano tiene un punto de ebullición tabulado de  $80,7^{\circ}\text{C}$ . El (Z)-2M2BN tiene un punto de ebullición tabulado de  $121,6^{\circ}\text{C}$ .

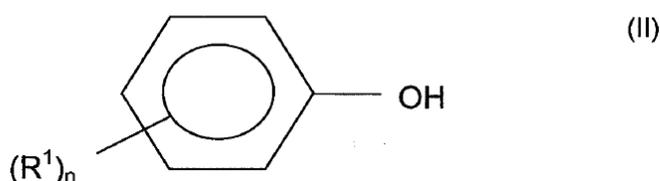
Los compuestos con un punto de ebullición de  $147^{\circ}\text{C}$  y  $295^{\circ}\text{C}$  se denominan en el presente documento "compuestos de punto de ebullición intermedio". El punto de ebullición tabulado para el 3-pentenenitrilo puede ser de hasta  $147^{\circ}\text{C}$ . El punto de ebullición tabulado para el adiponitrilo es  $295^{\circ}\text{C}$ . Los ejemplos de compuestos que son compuestos de punto de ebullición intermedio incluyen mononitrilos  $\text{C}_9$ , fenol, cresoles, TBC, MGN y ESN. Los mononitrilos  $\text{C}_9$  abarcan una gran variedad de compuestos con puntos de ebullición entre  $147^{\circ}\text{C}$  y  $295^{\circ}\text{C}$ . El fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición tabulados de entre  $180^{\circ}\text{C}$  y  $210^{\circ}\text{C}$ . El terc-butilcatecol (TBC) tiene un punto de ebullición tabulado de  $285^{\circ}\text{C}$ . El metilglutaronitrilo, especialmente el 2-metilglutaronitrilo (MGN), tiene un punto de ebullición tabulado de  $269^{\circ}\text{C}$ - $271^{\circ}\text{C}$ . El 2-etilsuccinonitrilo (ESN) tiene un punto de ebullición tabulado de  $264^{\circ}\text{C}$ .

Los compuestos de punto de ebullición alto tienen un punto de ebullición superior al del adiponitrilo, es decir,  $295^{\circ}\text{C}$ . Los ejemplos de compuestos de punto de ebullición alto incluyen TTP o MTTP, productos de degradación de ligando fosforado,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y trifenilbora.

Los efluentes de las zonas de reacción,  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$ , incluyen compuestos de punto de ebullición bajo, compuestos de punto de ebullición intermedio, y compuestos de punto de ebullición alto. Los productos deseados, tales como 3-pentenitrilo y adiponitrilo, necesitan purificación, porque las soluciones de estos productos deseados tienen que separarse de las impurezas, que son compuestos de punto de ebullición bajo, compuestos de punto de ebullición intermedio, y compuestos de punto de ebullición alto. El catalizador, que va a reciclarse, también necesita purificación o regeneración eliminando determinados subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador de las corrientes que incluyen las soluciones de catalizador.

Los subproductos de reacción producidos en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) incluyen compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ . Estos compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  pueden producirse por dimerización de 1,3-butadieno e hidrocianación de tales dímeros. Los compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  pueden separarse del catalizador en la zona de extracción utilizada para purificar el catalizador de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) o la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) o tanto la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) como la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Los compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  tienen generalmente puntos de ebullición normales dentro del intervalo de  $150^{\circ}\text{C}$  a  $295^{\circ}\text{C}$ .

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 de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 0 a 4, a condición de que cuando el compuesto fenólico de fórmula (II) tenga más de un grupo alquilo, estos grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de tales compuestos fenólicos incluyen fenol y cresoles. En particular, se utilizan cresoles para preparar ligandos TTP, y se utilizan tanto fenol como cresoles para preparar ligandos MTTP. Por consiguiente, los cresoles pueden estar presentes como una impureza cuando el primer ligando fosforado es TTP, y tanto el fenol como los cresoles pueden estar presentes como una impureza cuando el primer ligando fosforado 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 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 fenol y cresol tienen un punto de ebullición aproximado incluido en el intervalo de  $180^{\circ}\text{C}$  a  $210^{\circ}\text{C}$ . Al limitar 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 fosforado.

En las etapas de destilación aguas arriba de la zona de extracción, los compuestos tales como 3PN y 2M3BN, con puntos de ebullición inferiores a, por ejemplo,  $150^{\circ}\text{C}$ , se separan de una corriente que contiene catalizador de mayor punto de ebullición. Dado que el terc-butilcatecol, los compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , el fenol y los cresoles tienen puntos de ebullición superiores a  $150^{\circ}\text{C}$ , 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  $C_8H_{13}C\equiv N$ , el fenol y los cresoles, se recogen cantidades significativas de estos compuestos en la fase de refinado de la zona de extracción. Los compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , el fenol y los cresoles en la fase de refinado pueden separarse de los dinitrilos en el tren de destilación utilizado para producir una corriente de reciclado de dinitrilo para hacerlos pasar a la zona de extracción.

5

#### Purificación del catalizador

Puede reducirse la acumulación de productos de degradación del catalizador y subproductos de reacción mediante una forma concreta de purificación de un catalizador utilizado para la hidrocianación de 1,3-butadieno en un proceso de preparación de adiponitrilo. El catalizador puede purificarse en un tratamiento de extracción líquido/líquido. En particular, pueden utilizarse zonas de extracción separadas para purificar los catalizadores primero y tercero. 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

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

25

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

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

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

Una cantidad significativa de los mononitrilos  $C_9$  en la corriente de refinado que entra en las secciones de separación **1000** y **2000**, por las líneas **510** y **710**, respectivamente, puede pasar a la línea **420**, junto con el MGN.

Los mononitrilos  $C_9$  no pueden separarse completamente de los pentenonitrilos en una etapa de destilación utilizada para eliminar los pentenonitrilos de los 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 utilizarse para preparar catalizador de compensación para reciclarlo a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) o tanto a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) como a 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 tanto en 3-pentenitrilo como en mononitrilos  $C_9$ . La corriente enriquecida en 3-pentenitrilo y en mononitrilos  $C_9$  puede destilarse para separar el 3-pentenitrilo 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-pentenitrilo y (iii) una corriente de enriquecida en mononitrilos  $C_9$ . Puede tomarse la corriente enriquecida en 2M3BN como extracción superior, puede tomarse la corriente enriquecida en 3-pentenitrilo 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 es capaz de reaccionar adicionalmente con el cianuro de hidrógeno para producir un dinitrilo  $C_{10}$ , tal como  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ . Sin pretender imponer ninguna teoría, se teoriza que los mononitrilos  $C_9$  son

65

diversos isómeros de compuestos de mononitrilo  $C_9$  acíclicos diolefinicos con la fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos de mononitrilo  $C_9$  cíclicos monoolefinicos con la fórmula química  $C_8H_{13}C\equiv N$ . Los compuestos con la 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.

5 Los métodos de cromatografía de gases (CG) para cuantificar las cantidades de isómeros de pentenonitrilo de cinco carbonos (producidos a partir de hidrocianación de 1,3-butadieno e isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo) y dinitrilos de seis carbonos (producidos a partir de hidrocianación de pentenonitrilo) en una muestra de proceso también pueden utilizarse para cuantificar los compuestos de mononitrilo  $C_9$ . Dependiendo de la columna de CG  
10 utilizada, los mononitrilos  $C_9$  pueden aparecer como picos de CG con tiempos de retención entre esos picos para el 3-pentenonitrilo y el adiponitrilo; una observación que es coherente con que estos mononitrilos  $C_9$  posean puntos de ebullición, en un conjunto dado de condiciones, que son intermedios entre el punto de ebullición del 3-pentenonitrilo y el punto de ebullición del adiponitrilo en las mismas condiciones. Mediante CG/espectroscopia de masas con el método de ionización por impacto de electrones, puede utilizarse a continuación la observación de uno o más iones  
15 positivos seleccionados del grupo que consiste en  $m/e$  (relación masa/carga) = 135  $[C_8H_{13}C\equiv N]^+$ , 134  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } H]^+$ , 120  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } CH_3]^+$ , 106  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_2H_5]^+$ , 95  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } CH_2C\equiv N]^+$ , 94  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_3H_5]^+$  y 81  $[C_8H_{13}C\equiv N \text{ menos } C_2H_4C\equiv N]^+$  para identificar cuál de estos picos comprende un mononitrilo  $C_9$  y por lo tanto cuantificar las cantidades de mononitrilos  $C_9$  en una muestra de proceso mediante análisis de CG.

20 Durante la hidrocianación del 3-pentenonitrilo para producir adiponitrilo en presencia de complejos de níquel de ligandos fosforados y ácido de Lewis, los análisis por CG aportan pruebas de que determinados compuestos de mononitrilo  $C_9$  con un doble enlace carbono-carbono también pueden someterse a hidrocianación para producir compuestos de dinitrilo alifáticos con un total de diez átomos de carbono ( $C_{10}$ ). Sin pretender imponer ninguna  
25 teoría, se cree que estos dinitrilos  $C_{10}$  son diversos isómeros de compuestos de dinitrilo  $C_{10}$  acíclicos monoolefinicos con la fórmula química  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$  y compuestos de dinitrilo  $C_{10}$  cíclicos con la fórmula química  $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ .

Los dinitrilos  $C_{10}$  aparecen como picos de CG con tiempos de retención antes y después de un tiempo de retención para el 1,6-dicianohexano [dinitrilo de ocho carbonos] utilizado como patrón interno de CG. Mediante  
30 CG/espectroscopia de masas con el método de ionización por impacto de electrones, puede utilizarse a continuación la observación de uno o más iones positivos seleccionados del grupo que consiste en  $m/e$  (relación masa/carga) = 162  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2]^+$ , 161  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } H]^+$ , 147  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } CH_3]^+$ , 135  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_2H_3]^+$  o  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } HC\equiv N]^+$ , 134  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_2H_4]^+$ , 122  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } CH_2C\equiv N]^+$ , 121  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_5]^+$ , 120  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_6]^+$ , 119  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_3H_7]^+$  y 105  $[C_8H_{14}(C\equiv N)_2 \text{ menos } C_4H_9]^+$  para identificar cuál de estos picos comprende un dinitrilo  $C_{10}$  y por lo tanto cuantificar las cantidades de dinitrilos  $C_{10}$  en una muestra de proceso mediante análisis por CG.

#### Eliminación de terc-butilcatecol

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

45 El TBC puede reaccionar con determinados ligandos fosforados, tales como ligandos de fosfito monodentados y ligandos de fosfito bidentados. Los catalizadores de hidrocianación pueden comprender ligandos fosforados que reaccionan con el TBC.

50 En la publicación de patente europea N° 1 344 770 se describen problemas con la reactividad del TBC con catalizadores de hidrocianación que comprenden ligandos de fosfito, fosfonito y fosfinito. El problema se agrava con los ligandos bidentados, porque estos ligandos tienden a utilizarse en pequeñas cantidades y son caros. En el documento EP 1 344 770 se describe la eliminación de TBC mediante diversas técnicas, incluidas la vaporización o el paso de 1,3-butadieno líquido por un lecho absorbente, tal como alúmina.

55 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  $K_4$  a través de la corriente **420**. Sin embargo, puesto que el TBC tiende a entrar en ebullición a una temperatura entre las temperaturas de ebullición del metilglutaronitrilo y del adiponitrilo, la eliminación del TBC por destilación puede resultar difícil y al menos una parte del terc-butilcatecol en la corriente de refinado en la línea **515**  
60 puede necesitar varios pases por el 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, puesto que el terc-butilcatecol es relativamente polar, por ejemplo, en comparación con el ciclohexano, tiende a separarse en la fase de refinado en la zona de extracción **150**. De esta manera, se evita que el terc-butilcatecol pase aguas abajo, por ejemplo, a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) que se muestra 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  
65

en la columna K<sub>4</sub>, puede eliminarse al menos una parte de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de refinado junto con el MGN en la línea **420**.

### Eliminación de compuestos fenólicos

5

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

10

Los compuestos fenólicos se eliminan de los flujos de reacción aguas arriba de una zona de reacción utilizada para hacer reaccionar 3PN con HCN.

15

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 **160**. 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 eliminan del adiponitrilo en la columna K<sub>4</sub> a través de la corriente **420**.

20

El primer ligando fosforado, el segundo ligando fosforado y el tercer ligando fosforado pueden ser un ligando que reacciona 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.

25

Un compuesto fenólico puede ser una impureza en la fuente del primer ligando fosforado. Por ejemplo, puede prepararse TTP (es decir, tris(tolil)fosfito) o MTTP 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 fosforado, el compuesto fenólico se suministra a la etapa (a) junto con dicho primer ligando fosforado.

30

Puede producirse un compuesto fenólico mediante una reacción de hidrólisis, que degrada el catalizador. Determinados ligandos fosforados en los catalizadores, tales como un ligando de fosfito o un ligando de fosfonito o un ligando de fosfinito, reaccionan con el agua para producir un compuesto fenólico. Por ejemplo, el TTP (es decir, tris(tolil)fosfito) reacciona con el agua para producir cresoles, y el MTTP reacciona con el agua para producir una mezcla de fenol y cresoles. Pueden producirse un compuesto fenólico y un producto de degradación del ligando fosforado 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 del ligando fosforado 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.

35

40

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 fosforado con un compuesto prótico. Si se producen compuestos fenólicos, éstos pueden estar presentes en la corriente de reciclado de catalizador **140** y la corriente de purga de catalizador **126**. Los compuestos fenólicos, introducido en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) junto con el primer ligando fosforado, también pueden estar presentes en la corriente de reciclado de catalizador **140** y la corriente de purga de catalizador **126**. Al menos una parte de los compuestos fenólicos de fórmula (II) se extraerán en la fase de refinado en la zona de extracción **150**, junto con determinados subproductos de reacción y determinados productos de degradación del catalizador, por ejemplo, producidos por oxidación del primer catalizador.

45

50

### Eliminación de productos de degradación del ligando fosforado

Cuando un catalizador de hidrocianación comprende un ligando fosforado, el ligando puede degradarse como resultado de una reacción de hidrólisis u oxidación. Tales reacciones de hidrólisis u oxidación producen impurezas no deseadas. En la patente de Estados Unidos N° 3.773.809 se analizan productos de hidrólisis y oxidación de ligandos fosforados.

55

Los productos de degradación del ligando fosforado se eliminan de las corrientes de reacción aguas arriba de una zona de reacción utilizada para hacer reaccionar 3PN con HCN.

60

Los productos de degradación del ligando fosforado se separan de un primer catalizador en una zona de extracción líquido/líquido. En la Figura 1, esta separación tiene lugar en la zona de extracción **150**. Los productos de degradación del ligando fosforado que entran en la corriente de refinado pueden eliminarse a su vez por destilación. En la Figura 2, los productos de degradación del ligando fosforado se eliminan de los dinitrilos en la columna K<sub>3</sub> a través de la corriente **640**.

65

### Eliminación de metilglutaronitrilo (MGN)

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

10 La acumulación de metilglutaronitrilo (MGN) se minimiza mediante una forma concreta de eliminación del MGN producido en una reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno.

15 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> a través de la corriente 420.

### Prevención de la entrada de ácido de Lewis en la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>)

20 Los pentenonitrilos, tales como 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo, se producen en la reacción del 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 ácidos de Lewis durante esta reacción de BD con HCN, aumenta la producción de dinitrilos, incluido metilglutaronitrilo. Cuando se produce metilglutaronitrilo no deseado a lo largo de la reacción del 1,3-butadieno con HCN, se pierde de hecho el valioso reaccionante 1,3-butadieno, que de otro modo se convertiría en el adiponitrilo deseado.

30 El 3-pentenitrilo y el 2-metil-3-butenonitrilo pueden separarse del catalizador y recuperarse por destilación. El catalizador separado puede reciclarse. Sin embargo, los dinitrilos son más difíciles de separar del catalizador y tienden a acumularse en la corriente de reciclado de catalizador. La acumulación de dinitrilos en un reactor para la hidrocianación del 1,3-butadieno puede reducir el volumen útil del reactor, lo que influye negativamente en la eficacia de la reacción. Además, la acumulación de dinitrilos en composiciones de catalizador concentradas, tales como las presentes en determinados fondos de columna de destilación, puede hacer que el catalizador se descomponga o precipite.

35 Las consecuencias de la producción no deseada de dinitrilos y la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador se minimizan limitando el flujo de ácido de Lewis a una zona de reacción para la reacción del 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno. Las consecuencias de la acumulación no deseada de dinitrilos en una corriente de reciclado de catalizador pueden minimizarse adicionalmente eliminando el metilglutaronitrilo de la corriente de reciclado de catalizador.

### Hidrocianación de 1,3-butadieno en la primera zona de reacción Z<sub>1</sub>

45 Tal como se muestra en la Fig. 1, puede suministrarse materia prima que contiene 1,3-butadieno (BD) a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), por ejemplo, por la línea 100, puede suministrarse una alimentación de cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), por ejemplo, por la línea 120, y puede suministrarse un primer catalizador a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), por ejemplo, por la línea 140.

### La materia prima de 1,3-butadieno

50 La materia prima de 1,3-butadieno puede comprender al menos un 98% en peso de 1,3-butadieno en base al peso total de la materia prima, preferentemente al menos un 99% en peso, y más preferentemente al menos un 99,5% en peso. En una forma de realización, la materia prima comprende de un 99,5% a un 99,9% en peso de 1,3-butadieno en base al peso total de la 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 un 95% del TBC puede estar presente en forma de 4-terc-butilcatecol. Una parte del TBC presente en la materia prima puede eliminarse opcionalmente 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.

### La alimentación de HCN

60 La alimentación de HC=N a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) y a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) puede ser un producto del proceso de 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 entrar a las zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá normalmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable y, por esta razón, puede no resultar 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.

5 Preferentemente, el cianuro de hidrógeno ( $\text{HC}\equiv\text{N}$ ) está sustancialmente 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 en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la publicación de patente europea N° 1 344 770. Como alternativa, puede utilizarse una cianohidrina como fuente de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

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

15 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 el experto en la materia. Pueden utilizarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque con 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 un aparato para eliminar al menos una parte del calor de reacción.

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

25 Un entorno no oxidante y anhidro retrasa la desactivación oxidativa del catalizador. Por consiguiente, se utiliza normalmente una atmósfera inerte seca, por ejemplo, nitrógeno, aunque puede utilizarse aire a expensas de la pérdida de una parte del catalizador por oxidación e hidrólisis.

30 La hidrocianación del 1,3-butadieno (BD) se lleva a cabo preferentemente utilizando BD sustancialmente libre de oxígeno, acetilenos y agua. Puede introducirse BD en la zona de reacción de hidrocianación como vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la publicación de patente europea N° 1 344 770. El BD puede estar al menos parcialmente empobrecido en terc-butilcatecol antes de entrar en contacto con el catalizador.

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

40 La relación molar global de alimentación del 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.

45 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.

50 En una forma de realización en la que el primer catalizador comprende un ligando monodentado, la relación molar entre ligando monodentado y 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, desde aproximadamente 4:1 a aproximadamente 30:1, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 15:1.

55 El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de BD viene determinado por lo general por el deseo de obtener un determinado 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 uno o más reactores de flujo en pistón en combinación con uno o más reactores de tanque con agitación continua. Cuando se utiliza un reactor que proporciona sustancialmente las características de mezcla de un reactor de tanque con agitación continua, el "tiempo de residencia" es el tiempo necesario para que las alimentaciones combinadas desplacen un volumen de reactor para esta etapa de reacción. Además del tiempo de residencia, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción también influirán en la conversión de los reaccionantes 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, superior a un 99%. Generalmente, la conversión de BD en la zona de reacción de hidrocianación de BD puede ser inferior a un 99%, por ejemplo, entre un 80% y un 95% global, por ejemplo un 90% global. Puede utilizarse la adición de HCN por etapas dentro de la zona de reacción de hidrocianación.

**Destilación del efluente del reactor de la primera zona reacción (Z<sub>1</sub>)**

5 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 varios 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 reciclarse a la reacción de hidrocianación de BD. La corriente enriquecida en pentenonitrilo puede destilarse  
10 adicionalmente para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente empobrecida en 2M3BN que incluye 3PN.

15 La corriente enriquecida en 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN al proceso de isomerización de 2M3BN. En las Figuras 1 y 4, esta corriente enriquecida en 2M3BN está representada por la corriente **200**. La corriente empobrecida en 2M3BN que incluye 3PN puede utilizarse como alimentación de 3PN a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>). Una corriente empobrecida en 2M3BN que incluye 3PN está representada en la Fig. 4 como la corriente **838**.

20 Tal 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<sub>1</sub>) produce un primer efluente de reacción (corriente **122**) que comprende 1,3-butadieno, 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, y un primer catalizador. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, al menos parcialmente, mediante una o más etapas de destilación, representadas, de forma esquemática, por la sección de separación **125** en la Fig. 1. En la Fig. 4 se muestra con mayor detalle un ejemplo de sección de separación **125**. En particular, estas etapas de destilación  
25 pueden tener lugar en una o más columnas de destilación, para proporcionar:

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

35 Estas corrientes están enriquecidas con un componente concreto porque tienen mayores concentraciones de estos componentes que el efluente de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) 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-pentenonitrilo **838** puede contener cada una menos de un total de 500 partes por millón en peso de ligando fosforado, por ejemplo, menos de 350 partes por millón en peso de ligando fosforado, por ejemplo, menos de 200  
40 partes por millón en peso de ligando fosforado. Si está presente una cantidad excesiva de dinitrilos en el efluente de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>), el catalizador puede degradarse térmicamente, haciendo que el complejo níquel/ligando se disocie en los fondos de columna del aparato de destilación utilizado para obtener la primera corriente enriquecida en catalizador **140**.

45 Puede conseguirse una separación al menos parcial de una mezcla de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo a partir de al menos un ligando fosforado mediante un proceso de destilación. Por ejemplo, puede facilitarse esta separación 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 fosforado, tal como la corriente **813** que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador que incluye un ligando fosforado, a una etapa de alimentación del primer aparato de destilación a través de la entrada de alimentación. El aparato de destilación puede incluir una sección separadora, 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 sacarse de la salida de extracción superior una corriente enriquecida en pentenonitrilo que comprende 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. Esta corriente está empobrecida en al menos un ligando fosforado, con respecto a la corriente de ligando fosforado alimentada a la columna de destilación. Puede sacarse de la salida de extracción de fondo una corriente empobrecida en pentenonitrilo. Esta corriente empobrecida en pentenonitrilo está enriquecida con el ligando fosforado, con respecto a la corriente de ligando fosforado alimentada a la columna de destilación. El primer aparato de destilación puede hacerse funcionar de manera que la corriente empobrecida en pentenonitrilo comprenda al menos un 5% en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo.  
50  
55  
60

65 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 de cabeza y una corriente empobrecida 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-pentenitrilo en una o más columnas de destilación, en las que el 2-metil-3-butenitrilo se recupera como producto de cabeza y el 3-pentenitrilo se recupera como producto de fondo. Por ejemplo, pueden combinarse dos o más corrientes enriquecidas en 3-pentenitrilo y destilarse en una columna de destilación única o compartida o estas corrientes pueden destilarse en columnas de destilación distintas. El 2-metil-3-butenitrilo recuperado a partir de tal destilación puede hacerse pasar como alimentación a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y el 3-pentenitrilo recuperado a partir de 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 punto de ebullición intermedio

Puede facilitarse la eliminación de compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como MGN, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, del sistema de reacción, destilando la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar el cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), puede suministrarse la corriente, que comprende pentenonitrilos, níquel de valencia cero y el primer ligando fosforado, 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 separadora, 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 saca de la salida de extracción superior una corriente enriquecida en pentenonitrilo. Se saca de la salida de extracción de fondo una corriente enriquecida en catalizador. La columna de destilación se hace funcionar de manera que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos un 5% en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. De esta manera, los compuestos de punto de ebullición intermedio tienden a pasar a la corriente enriquecida en catalizador. A continuación, estos compuestos pueden eliminarse al menos en parte del sistema de reacción mediante el proceso de extracción al refinado y desde el refinado mediante el proceso de tratamiento de refinado descrito anteriormente.

En una modificación de este proceso para la destilación de la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) empobrecida en 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, la columna de destilación se proporciona adicionalmente 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 saca de la salida de extracción superior una corriente enriquecida en pentenonitrilo. Se saca de la entrada de fondo una corriente enriquecida en catalizador. La columna de destilación se proporciona adicionalmente con un aparato de recogida de líquidos, tal como una bandeja de chimenea, en la sección de rectificación. El líquido en el aparato de recogida de líquidos de la sección de rectificación se recoge en un sitio entre la etapa de alimentación y la salida de extracción superior. Se saca al menos una parte del líquido recogido para obtener la corriente de extracción lateral. La columna de destilación puede hacerse funcionar de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos un 5% en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. La columna de destilación puede hacerse funcionar también de tal manera que los dinitrilos y los compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como MGN, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, tiendan a salir de la columna por la salida de extracción lateral. A continuación, puede hacerse pasar la corriente de la extracción lateral directa o indirectamente a un sistema de extracción. En otra forma de realización, la corriente de la extracción lateral se hace pasar a una columna de destilación para eliminar selectivamente fenoles, cresoles y compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ . De esta manera, se separa al menos una parte de los compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , el fenol y el cresol del catalizador reciclado.

#### Reciclado y purificación del primer catalizador

La primera corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **125** por la línea **140**. Una parte de esta corriente enriquecida en catalizador en la línea **140** se saca formando una primera corriente de purga de catalizador, que pasa por la línea **126**. Esta corriente de purga comprende primer catalizador, producto de degradación del catalizador y subproducto de reacción. Al menos una parte del primer catalizador de la primera purga de catalizador en la línea **126** se suministra 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 recicla al menos un 80%, preferentemente al menos un 90%, por ejemplo, de un 93% a un 96%, al menos un 99%, al menos un 99,9%, y sustancialmente todo el primer catalizador en la corriente **140**. Una parte de la primera corriente de reciclado de catalizador **140** se saca en la corriente de purga **126** para la purificación y recuperación. En las formas de realización del proceso descrito, la mínima cantidad de catalizador circulante que se saca, purifica, recupera y opcionalmente trata para aumentar su contenido de níquel se selecciona de entre un 2%, 5%, 10%, 15% y 20% en peso del catalizador circulante. En otras formas de realización, puede sacarse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse menos de un 100%, 75%, 50% y 25% en peso del catalizador circulante para aumentar su contenido de níquel. A continuación, el catalizador recuperado y purificado se devuelve a la primera ( $Z_1$ ) o a la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción.

Las etapas de purificación tal como se aplican a los catalizadores primero y tercero se segregan, a fin de evitar (al menos reducir a los niveles mínimos como se ha descrito anteriormente en el presente documento) que se mezclen entre sí el primer catalizador y el tercer catalizador en las zonas de reacción primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ), y también la tercera ( $Z_3$ ) zona de reacción.

5

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

10

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;

15

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

20

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

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

25

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

30

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 empobrecida en dinitrilo en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición superiores o inferiores a los del adiponitrilo, y, por consiguiente, un experto puede configurar esta etapa de destilación opcional con los datos de equilibrio vapor-líquido para los componentes a destilar.

35

La purificación o regeneración de 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 fosforado, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, una o más productos de oxidación del ligando fosforado, tales como fosfatos derivados de la oxidación de ligandos de fosfito,  $Ni(C\equiv N)_2$ , productos de hidrólisis de ligandos y níquel metálico.

40

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

45

#### La primera zona de extracción

50

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

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 no sustituidos y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden entrar en ebullición 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 por adiponitrilo. Pueden eliminarse al menos parcialmente el MGN y el ESN de la corriente de dinitrilo antes del reciclado a la zona de extracción líquido/líquido.

60

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 punto de ebullición intermedio, a las 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

5 catalizador como extracción de fondo. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles. Las fases de extracto y refinado pueden fluir a contracorriente dentro de la zona de extracción. La corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende compuestos de punto de ebullición intermedio puede cargarse a una zona de extracción de múltiples etapas y a una etapa de extracción más cercana que la primera etapa a la etapa de extracción en la que se saca la fase de refinado. Puede cargarse disolvente de extracción a la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se saca la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida en catalizador puede cargarse a la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se saca la fase de extracto de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, también puede cargarse una parte de la corriente enriquecida en catalizador a la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se saca la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

15 También puede introducirse una corriente que comprende catalizador de compensación desde un reactor de catalizador de compensación al 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 fosfito de compensación del catalizador cerca de la etapa en la que se carga la corriente de purga de catalizador.

20 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 por los moles totales de compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fases. Por ejemplo, esta relación molar puede ser de 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, entre 0,05 y 0,15, por ejemplo, entre 0,1 y 0,5. Los mononitritos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 2-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, 2-metil-2-butenitrilo y valeritrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. A fin de conseguir una extracción adecuada del catalizador a la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de corriente enriquecida en catalizador a la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción de la zona de extracción. Además, deberían controlarse el flujo de la corriente enriquecida en catalizador a la zona de extracción y el flujo del disolvente de extracción a la zona de extracción. Por ejemplo, la relación entre el flujo másico de disolvente de extracción que entra a la zona de extracción dividido por la suma de los flujos másicos de la alimentación de dinitrilo y catalizador a la zona de extracción para la puesta en contacto puede ser inferior a aproximadamente 2, por ejemplo, inferior a 1,5, por ejemplo, inferior a 1,2. Además, deberían controlarse el flujo de la corriente de refinado sacada de la zona de extracción y el flujo de la corriente de catalizador a la zona de extracción. Por ejemplo, la relación entre el flujo másico de la corriente de refinado sacada de la zona de extracción dividido por el flujo másico de la corriente empobrecida en pentenitrilo que entra a la zona de extracción para la puesta en contacto puede ser superior a aproximadamente 0,9. En la patente de EE.UU. N° 3.773.809 de Walter se ilustra un ejemplo de un proceso adecuado de extracción líquido/líquido.

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

#### Reciclado de disolvente de extracción

50 Puede recuperarse por destilación el disolvente no polar y reciclarse a la zona de extracción para purificar (es decir, regenerar) el 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, por la línea 130. La zona de extracción 150, la línea 134, la columna de destilación 155 y la línea 130, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar 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, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción 150.

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

#### Destilación del refinado de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>)

65 Puede destilarse la corriente de refinado de la zona de extracción en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, tales como disolvente de extracción,

pentenenitrilos, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. A continuación, los dinitrilos separados de los demás componentes de la corriente de refinado pueden reciclarse a la zona de extracción.

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

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

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, el pentenenitrilo puede eliminarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en pentenenitrilo. Esta corriente de refinado empobrecida en pentenenitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01%, por ejemplo, al menos un 0,07%, por ejemplo, al menos un 0,1%, por ejemplo, menos de un 1%, en peso de pentenenitrilo que incluye la suma de 4-pentenenitrilo, 3-pentenenitrilo y 2-pentenenitrilo. Los ejemplos de pentenenitrilos que pueden eliminarse como corriente de cabeza en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenitrilo, trans-3-pentenenitrilo, cis-3-pentenenitrilo, trans-2-pentenenitrilo y cis-2-pentenenitrilo. Tales pentenenitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120°C a 150°C. La columna puede hacerse funcionar en condiciones suficientes para mantener la mayoría de los compuestos de punto de ebullición intermedio, tal como los mononitrilos  $C_9$ , en la corriente empobrecida en pentenenitrilo. Estas condiciones pueden implicar hacer funcionar la columna de manera que se incluya al menos parte del pentenenitrilo en la corriente empobrecida en pentenenitrilo.

La corriente de refinado empobrecida en pentenenitrilo obtenida en la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada puede introducirse en al menos una tercera etapa de destilación. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones con un punto de ebullición superior al de los dinitrilos se separan como corriente de fondo de los dinitrilos y los compuestos, tales como terc-butilcatecol, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, si están presentes. Tales productos de los fondos pueden tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 300°C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos en la corriente de refinado empobrecida en pentenenitrilo de la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada 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 sola columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, inferior a 250°C se sacan como corriente de cabeza, los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, de 260°C a 300°C se sacan como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, superior a 300°C se sacan como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos, tales como compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, tales como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de fondos puede comprender compuestos, tales como productos de degradación del catalizador, incluido por ejemplo  $Ni(CN)_2$  y un organofosfato formado por oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, el tris(tolil)fosfato es un subproducto de oxidación del tris(tolil)fosfito.

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

Cuando la corriente de dinitrilo de la tercera etapa de destilación comprende metilglutaronitrilo (MGN), en particular, 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), puede destilarse adicionalmente esta corriente para eliminar el MGN de esta corriente para producir de ese modo una corriente enriquecida en adiponitrilo para reciclarla 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. También puede ajustarse el punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada para tratar la corriente de refinado, de manera que se elimine el MGN junto con compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , 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 utilizan dos columnas. La extracción de MGN del adiponitrilo evita la

acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de reciclado de catalizador y de todo el sistema de reacción. La eliminación de MGN facilita adicionalmente la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición de 2-etilsuccinonitrilo es 264°C. Al menos una parte de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de dinitrilo puede eliminarse con el MGN. La corriente que contiene MGN recuperada de la columna de destilación puede purificarse adicionalmente eliminando las 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 convertir la corriente de refinado de la zona de extracción en una corriente de adiponitrilo purificado que, a su vez, se recicla a la zona de extracción, se entenderá que son posibles otras etapas de destilación. Está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y hacer funcionar dichas etapas. Las corrientes de los compuestos eliminados del adiponitrilo en el refinado pueden desecharse, refinarse adicionalmente, utilizarse en un proceso de reacción diferente o reciclarse a un punto apropiado del sistema de reacción global.

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

#### **Introducción de catalizador reciclado a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>)**

Después de que el catalizador haya pasado por un aparato de destilación para destilar el disolvente no polar del catalizador, el catalizador purificado (es decir, regenerado) puede reciclarse a la primera zona de reacción. Cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando fosforado, al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado) puede reciclarse 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 tomarse de la columna de destilación **155** por las líneas **156** y **146** para introducirlo en la línea de reciclado de catalizador **140** para reciclarlo a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). Opcionalmente, puede tomarse una corriente lateral de la línea **246** a la línea **200** ó **240**, y puede utilizarse esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>). Cualquier corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se suministra posteriormente a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>), puede proporcionarse con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando fosforado adicionales, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **245** puede suministrarse de manera opcional 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** puede comprender, por ejemplo, un 1%-2% en peso de Ni de valencia cero, un 70%-90% en peso de ligando fosforado, menos de un 4% en peso de disolvente no polar, tal como un ciclohexano, utilizado en la zona de extracción **150**, menos de un 10% en peso de pentenonitrilos, y menos de un 10% en peso de dinitrilos.

#### **Isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)**

Tal como se muestra en la Fig. 1, puede suministrarse materia prima que contiene 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>), por ejemplo, por la línea **222**, y puede suministrarse un segundo catalizador a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>), por ejemplo, por la línea **240**.

En una segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) 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 un níquel de valencia cero y al menos un ligando fosforado. 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<sub>2</sub>) por la línea **200**. La Fig. 1 no muestra las líneas para sacar la primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo y la corriente enriquecida en 1,3-butadieno anteriormente mencionadas de la sección de separación **125**. La primera corriente enriquecida en 3-pentenonitrilo puede, por ejemplo, eludir la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) y suministrarse directamente a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) o a una línea de alimentación, tal como la línea **300**, que se muestra en la Fig. 1 para la introducción de alimentación a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>). Como se ha mencionado anteriormente, la corriente enriquecida en 1,3-butadieno puede reciclarse de nuevo a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

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

La alimentación de 2-metil-3-butenonitrilo a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) se obtiene de las etapas de destilación descritas anteriormente en el presente documento. Esta alimentación puede comprender al menos un

30% en peso de 2M3BN. Esta alimentación también puede comprender menos de un 70% en peso de pentenonitrilos distintos de 2M3BN, y menos de un 1% en peso del primer ligando fosforado, por ejemplo, menos de un 0,1% en peso.

## 5 Equipo en la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)

La alimentación que contiene 2M3BN y la composición de catalizador se ponen en contacto en una zona de reacción que puede estar contenida en cualquier equipo adecuado conocido por el experto en la materia. Pueden utilizarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque con 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 un aparato para eliminar al menos una parte del calor de reacción.

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

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

20 Cuando se utiliza un ligando monodentado, la relación molar entre ligando monodentado y 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 utiliza un ligando bidentado, la relación molar entre ligando bidentado y 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.

25 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.

30 Para la isomerización del 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. Una vez más, aunque la invención no está limitada por un límite superior de presión para esta etapa de reacción, a efectos prácticos la presión varía generalmente entre aproximadamente 15 psia y aproximadamente 300 psia (de aproximadamente 1,03 a aproximadamente 20,7 bar).

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

La mezcla de producto de reacción de la zona de reacción de isomerización de 2M3BN puede incluir determinados compuestos de punto de ebullición ligero, 3PN, 2M3BN, (Z)-2M2BN y catalizador. Pueden eliminarse al menos algunos de los compuestos de punto de ebullición ligero en una primera etapa de destilación. A continuación, puede destilarse una corriente empobrecida en compuestos de punto de ebullición ligero en uno o más aparatos de destilación para recuperar una corriente enriquecida en (Z)-2M2BN, una corriente empobrecida en (Z)-2M2BN que incluye 3PN y 2M3BN, y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador. Puede reciclarse al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador a la reacción de isomerización de 2M3BN.

45 Puede destilarse adicionalmente la corriente empobrecida en (Z)-2M2BN para obtener una corriente enriquecida en 2M3BN y una corriente empobrecida en 2M3BN que incluye 3PN. La corriente enriquecida en 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD puede ser una alimentación de 2M3BN al proceso de isomerización de 2M3BN.

50 El efluente de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) comprende 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo y el segundo catalizador. En la Fig. 1, este efluente de la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>) pasa por la línea **222**. Estos componentes del efluente de reacción pueden separarse, al menos parcialmente mediante una o más etapas de destilación, representadas, de forma esquemática, por la sección de separación **225** de la Fig. 1. En la Fig. 5 se muestra con mayor detalle un ejemplo de sección de separación **225**. 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 **300**; y
- 3) una segunda corriente enriquecida en catalizador **240**.

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

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

La segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo puede comprender adicionalmente (Z)-2-metil-2-butenitrilo y puede destilarse la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo para obtener una corriente enriquecida en (Z)-2-metil-3-butenitrilo, que comprende 2-metil-3-butenitrilo y (Z)-2-metil-2-butenitrilo, junto con otros compuestos de punto de ebullición bajo tal como se ha descrito anteriormente, como producto de cabeza, y una corriente empobrecida en (Z)-2-metil-2-butenitrilo, que comprende 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, y, dependiendo de las condiciones de destilación, algo de (Z)-2-metil-2-butenitrilo, 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 experiencia en la técnica diseñar y hacer funcionar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o esencialmente 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**, utilizado 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 utilizarse al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo para preparar una solución de catalizador. En particular, puede hacerse pasar al menos una parte de la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo a una zona de reacción de catalizador, en la que el níquel metálico reacciona con el ligando fosforado para producir una solución de catalizador, que comprende catalizador y pentenitrilos. Puede hacerse pasar una parte de esta solución de catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando fosforado, puede hacerse pasar una parte del catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

### Reciclado y purificación del segundo catalizador

La segunda corriente enriquecida en catalizador pasa de la sección de separación **225** por la línea **240**. Se saca una parte de esta corriente enriquecida en catalizador en la línea **240**, lo que forma una segunda corriente de purga de catalizador, que pasa por la línea **226**. Esta corriente de purga comprende el segundo catalizador, producto de degradación del catalizador y subproducto de reacción. Al menos una parte del segundo catalizador de la segunda corriente de purga de catalizador en la línea **226** puede suministrarse a una segunda zona de regeneración de catalizador que comprende la extracción líquido-líquido al producto de degradación del catalizador al menos parcialmente separado y subproducto de reacción de un primer catalizador separado. Según una opción que no se muestra en la Fig. 1, al menos una parte de la segunda purga de catalizador en la línea **226** puede suministrarse a una primera zona de regeneración de catalizador. En una opción de este tipo, puede omitirse la segunda zona de regeneración de catalizador.

Se recicla al menos un 10%, por ejemplo, al menos un 50%, por ejemplo, un 75%, por ejemplo, de un 80% a un 90%, del segundo catalizador en la corriente **240**, y se saca la cantidad restante en la corriente de purga **226** para la purificación y recuperación. En una forma de realización, puede sacarse, purificarse, recuperarse y opcionalmente tratarse de un 20% a un 60% en peso del catalizador circulante para aumentar su contenido de níquel. A continuación, se devuelve el catalizador recuperado y purificado a la primera ( $Z_1$ ) o segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción. Dependiendo de la actividad del segundo catalizador, una forma de realización del proceso descrito puede incluir cargar el segundo catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y no reciclarlo.

El proceso llevado a cabo 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 a 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 de la zona de extracción al menos dos fases líquidas inmiscibles, que incluyen una fase de extracto y una fase de refinado;
- 3) sacar de la fase de extracto una corriente de extracto que comprende disolvente de extracción y catalizador;

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

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

6) opcionalmente, destilar la fase de refinado en una o más etapas para purgar los productos de degradación del catalizador y para proporcionar una corriente de dinitrilo empobrecida en tales productos de degradación del catalizador. Los productos de degradación del catalizador pueden tener puntos de ebullición superiores o inferiores a los del adiponitrilo y un experto puede configurar por consiguiente esta etapa de destilación opcional con los datos de equilibrio vapor-líquido para los componentes a destilar.

La purificación o regeneración de catalizador da como resultado la eliminación de los productos de degradación del catalizador. Tales productos de degradación del catalizador incluyen uno o más de entre, por ejemplo, uno o más productos de hidrólisis del ligando fosforado, por ejemplo, fenol y fenol sustituido, uno o más productos de oxidación del ligando fosforado, tales como fosfatos derivados de la oxidación de los ligandos de fosfito,  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ , productos de hidrólisis del ligando y níquel metálico.

La purificación o regeneración de catalizador también da como resultado la eliminación de los subproductos de reacción. Los ejemplos de tales subproductos de reacción incluyen un compuesto  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo.

#### La segunda zona de extracción

En la Fig. 1 se muestra una segunda zona de extracción. Se suministra una corriente de purga de catalizador **226** a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se suministra un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **230**. También se suministra un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **700**. El disolvente polar introducido en la zona de extracción **250** por 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 lleva desde la zona de extracción **250** por la línea **234** a la columna de destilación **255**. La fase polar se lleva desde la zona de extracción **250** por la línea **710** a la sección de separación **2000**.

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 no sustituidos y cicloalifáticos sustituidos con alquilo. Tales disolventes de extracción pueden entrar en ebullición 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 por adiponitrilo. El MGN y el ESN pueden eliminarse de la corriente de dinitrilo antes del reciclado a la zona de extracción líquido/líquido. Sin embargo, incluso cuando se eliminan el MGN y el ESN, aún pueden estar presentes pequeñas cantidades de MGN y ESN, porque estos isómeros de adiponitrilo no pueden eliminarse completamente en el proceso de destilación utilizado para tratar la corriente de refinado.

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 punto de ebullición intermedio, 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 de fondo. Tanto la corriente de purga de catalizador como la corriente de extracción lateral pueden comprender dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ , fenol y cresoles. Las fases de extracto y refinado pueden fluir a contracorriente dentro de la zona de extracción. Puede cargarse la corriente de extracción lateral anteriormente mencionada que comprende compuestos de punto de ebullición intermedio, a una zona de extracción de múltiples etapas y a una etapa de extracción más cercana que la primera etapa a la etapa de extracción en la que se saca la fase de refinado. Puede cargarse disolvente de extracción a la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se saca la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado. La corriente enriquecida en catalizador puede cargarse a la misma etapa de extracción de la zona de extracción, en la que la fase de extracto se saca de la zona de extracción para obtener la corriente de extracto. En una zona de extracción multietapa, también puede cargarse una parte de la corriente enriquecida en catalizador a la misma etapa de extracción de la zona de extracción en la que se saca la fase de refinado de la zona de extracción para obtener la corriente de refinado.

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

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 por los moles totales de los compuestos de dinitrilo debería ser suficiente para conseguir esta separación de fases. Por ejemplo, esta relación puede ser de 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, entre 0,05 y 0,15, por ejemplo, entre 0,1 y 0,5. Los mononitritos en la zona de extracción pueden incluir 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 2-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, 2-metil-2-butenitrilo y valeritrilo. Los dinitrilos en la zona de extracción pueden incluir adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo y etilsuccinonitrilo. A fin de conseguir la extracción adecuada de catalizador a la fase de disolvente de extracción, deberían controlarse el flujo de corriente enriquecida en catalizador en la zona de extracción y el flujo de la fase de disolvente de extracción de la zona de extracción. Las relaciones entre los disolventes de extracción y el catalizador cargados a la zona de extracción son básicamente las mismas que se han descrito anteriormente para la zona de extracción 150. El punto de ebullición de los dinitrilo puede ser superior al punto de ebullición del 3-pentenitrilo a una determinada presión. Los ejemplos de tales compuestos de dinitrilo incluyen adiponitrilo, 2-metilglutaronitrilo, etilsuccinonitrilo, y mezclas de estos dinitrilos. La temperatura en la zona de extracción para facilitar la separación de fases y la extracción de catalizador puede ser de 25°C a 135°C, por ejemplo, de 25°C a 90°C, por ejemplo, de 50°C a 75°C. La concentración de mononitritos en la zona de extracción (por ejemplo, de la corriente enriquecida en catalizador y corriente de dinitrilo combinadas) puede ser de entre un 2%-20%, por ejemplo, un 5%-15% en peso de mononitritos totales, por ejemplo, en la que el componente mononitrilo se calcula como la suma de los pesos de los compuestos de mononitrilo que comprenden 2-pentenitrilo, 3-pentenitrilo, 4-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, 2-metil-2-butenitrilo y valeritrilo.

#### Reciclado del disolvente de extracción

Puede recuperarse por destilación el disolvente no polar y reciclarse a la zona de extracción para purificar (es decir, regenerar) el catalizador. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, puede recuperarse por destilación el disolvente no polar en la columna de destilación 255 y devolverse a la zona de extracción 250, por la línea 230. La zona de extracción 250, la línea 234, la columna de destilación 255 y la línea 230, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el 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, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción 250.

Puede destilarse la corriente de extracto 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 base inferior a aproximadamente 160°C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 150°C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 140°C, por ejemplo, inferior a aproximadamente 130°C, o, por ejemplo, inferior a aproximadamente 120°C. La temperatura base se elige, en parte, para mantener la estabilidad térmica de la composición de catalizador.

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

Puede destilarse la corriente de refinado de la zona de extracción en una o más columnas de destilación para separar los dinitrilos de otros componentes de la corriente de refinado, tales como disolvente de extracción, pentenonitrilos, subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. A continuación, los dinitrilos separados de los demás componentes de la corriente de refinado pueden reciclarse 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 en la zona de extracción, parte del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado. Por lo tanto, la corriente de refinado comprende algo de disolvente de extracción. La corriente de refinado puede comprender adicionalmente uno o más de al menos un pentenonitrilo (por lo general una mezcla de pentenonitrilos), terc-butilcatecol, compuestos 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, el disolvente de extracción que tiene un punto de ebullición inferior al de los pentenonitrilos puede separarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en disolvente de extracción. Tales disolventes de extracción pueden tener un punto de ebullición, por ejemplo de 30°C a 135°C, por ejemplo, de 60°C a 100°C. Un ejemplo de un disolvente de extracción de este tipo es el ciclohexano, con un punto de ebullición (PE) de 81°C.

En una segunda etapa de destilación de la corriente de refinado, puede eliminarse el pentenonitrilo de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo. Esta corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo puede comprender, por ejemplo, un total de al menos un 0,01%, por ejemplo, al menos un 0,07%, por ejemplo, al menos un 0,1%, por ejemplo, menos de un 1%, en peso de pentenonitrilo que incluye la suma de 4-pentenitrilo, 3-pentenitrilo y 2-pentenonitrilo. Los ejemplos de pentenonitrilos, que pueden eliminarse como corriente de cabeza en esta segunda etapa de destilación incluyen 2-metil-3-butenitrilo, trans-3-pentenitrilo, cis-3-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo

y cis-2-pentenitrilo. Tales pentenenitrilos eliminados pueden tener un punto de ebullición aproximado dentro del intervalo de 120°C a 150°C.

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

15 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 sola columna de destilación para esta tercera etapa de destilación, los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, inferior a 250°C se sacan como corriente de cabeza, los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, de 260°C a 300°C se sacan como extracción lateral de la columna de destilación, y los compuestos con un punto de ebullición, por ejemplo, superior a 300°C se sacan como corriente de fondo. En este ejemplo de una tercera etapa de destilación, la corriente de cabeza puede comprender compuestos, tales como compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles, la corriente lateral puede comprender compuestos, tales como terc-butilcatecol y dinitrilos, y la corriente de fondos puede comprender compuestos, tales como productos de degradación del catalizador, incluido, por ejemplo,  $Ni(CN)_2$  y un organofosfato formado por oxidación de un ligando de organofosfito. Por ejemplo, el tris(tolil)fosfato es un subproducto de oxidación de tris(tolil)fosfito.

25 Esta separación también puede tener lugar en dos columnas de destilación. Cuando se utilizan dos columnas de destilación para la tercera etapa de destilación, puede hacerse funcionar una primera columna de destilación para producir una corriente de fondos que comprende compuestos con un punto de ebullición superior a 300°C y una corriente de cabeza que comprende dinitrilos y, por ejemplo, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresol. A continuación, puede hacerse pasar esta corriente de cabeza a una segunda columna de destilación para producir dinitrilos como corriente de fondos y una corriente de cabeza que comprende compuestos de menor punto de ebullición, tales como compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles.

35 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 de adiponitrilo esencialmente pura para reciclarla 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. También puede ajustarse el punto de corte de cabeza de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada para tratar la corriente de refinado, de manera que se saque el MGN junto con compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , 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 utilizan dos columnas. La eliminación de MGN del adiponitrilo evita la acumulación no deseada de MGN. La eliminación de MGN también facilita la eliminación de compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles de la corriente de reciclado de catalizador y todo el sistema de reacción. La eliminación de MGN facilita adicionalmente la eliminación de cualquier 2-etilsuccinonitrilo, un isómero de ADN y MGN. El punto de ebullición del 2-etilsuccinonitrilo es 264°C. Puede eliminarse al menos una  
45 parte de cualquier terc-butilcatecol en la corriente de dinitrilo con el MGN.

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

55 Los fondos que comprenden productos de degradación del catalizador de la tercera etapa de destilación anteriormente mencionada pueden hacerse pasar a un evaporador de película agitada (WFE) para recuperar el adiponitrilo en tales fondos. También puede utilizarse un evaporador de película agitada para recuperar el 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 suministrarse a un solo evaporador de película agitada en la sección de recuperación de adiponitrilo **3000** para  
60 recuperar el adiponitrilo en todos los productos de degradación del catalizador concentrados, separados de los dinitrilos en estas secciones.

#### **Introducción de catalizador reciclado a la segunda zona de reacción (Z<sub>2</sub>)**

65 Después de que el catalizador haya pasado por un aparato de destilación para destilar el disolvente no polar del catalizador, puede reciclarse el segundo catalizador purificado (es decir, regenerado), a la segunda zona de

reacción. Cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando fosforado, puede reciclarse al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir, regenerado) a la primera zona de reacción. Cuando los catalizadores segundo y tercero comprenden el mismo ligando fosforado, puede reciclarse al menos una parte del segundo catalizador purificado (es decir regenerado) a la tercera zona de reacción. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 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** por la línea **248** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para reciclarlo a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Opcionalmente, cuando los catalizadores primero y segundo comprenden el mismo ligando fosforado, puede tomarse una corriente lateral de la línea **248** a la línea **247**, y puede utilizarse esta corriente lateral como alimentación de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada de segundo catalizador, que se suministra posteriormente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero, por ejemplo, y/o primer ligando fosforado adicionales, por la línea **145**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la línea **145** puede suministrarse de manera opcional directamente a la línea **140** en lugar de la línea **146**. En una forma de realización en la que la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) comparten el catalizador, el catalizador de compensación para la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) puede recuperarse de la corriente de reciclado de catalizador de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Esta forma de realización no se ilustra en las figuras.

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

Tal como se muestra en la Fig. 1, puede suministrarse materia prima que contiene 3-pentenitrilo (3PN) a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, por la línea **300**, puede suministrarse una alimentación de cianuro de hidrógeno a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, por la línea **220**, y puede suministrarse un tercer catalizador a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), por ejemplo, por la línea **340**. La alimentación de catalizador también comprende un promotor ácido de Lewis.

Se obtiene una primera corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Se obtiene una segunda corriente de 3-pentenitrilo de la destilación del efluente de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), 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 un níquel de valencia cero y al menos un ligando fosforado, y al menos un promotor. En la Fig. 1, la segunda corriente enriquecida en 3-pentenitrilo pasa de la sección de separación **225** a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por la línea **300**. La Fig. 1 no muestra una línea para sacar la segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-2-butenitrilo y la segunda corriente enriquecida en 1,3-butadieno anteriormente mencionadas de la sección de separación **225**. La segunda corriente enriquecida en 2-metil-3-butenitrilo, por ejemplo, puede reciclarse de nuevo la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ).

### **La materia prima de 3-pentenitrilo**

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

La alimentación de 3PN puede comprender menos de 5.000 partes por millón (ppm) de mononitrilos  $C_9$ , por ejemplo, menos de 2.000 partes por millón (ppm) de mononitrilos  $C_9$ , por ejemplo, menos de 1.000 partes por millón (ppm) de mononitrilos  $C_9$ , por ejemplo, menos de 600 partes por millón (ppm) de mononitrilos  $C_9$ .

### **La alimentación de HCN**

La alimentación de  $HC=N$  a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) puede ser un producto del proceso de Andrussov 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 entrar a la zonas de reacción de hidrocianación de olefinas. Sin embargo, la alimentación de HCN contendrá normalmente al menos algo de agua. El HCN muy seco es inestable, y resulta preferente utilizar 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.

El cianuro de hidrógeno ( $HC\equiv N$ ) está preferentemente sustancialmente libre de monóxido de carbono, oxígeno y amoníaco. Este  $HC\equiv N$  puede introducirse en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) como vapor, líquido, o mezclas de los mismos; véase, por ejemplo, la publicación de patente europea N° 1 344 770. Como alternativa, puede utilizarse una cianohidrina como fuente de  $HC=N$ ; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 3.655.723.

### **Equipo en 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 el experto en la materia. Pueden utilizarse uno o más equipos convencionales para proporcionar la zona de reacción, por ejemplo reactores de tanque con 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 un aparato 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 vapor, líquido, o mezclas de los mismos. Como alternativa, puede utilizarse una cianohidrina como fuente de  $\text{HC}\equiv\text{N}$ .

No es necesario que las etapas para preparar 3-pentenitrilo y las etapas de reacción de 3-pentenitrilo con cianuro de hidrógeno tengan lugar en el mismo sitio o instalación. Por ejemplo, la segunda zona de reacción y la tercera zona de reacción pueden estar separadas entre sí una distancia de al menos 500 metros. Es posible hacer funcionar la tercera zona de reacción por separado 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 potenciar 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 con los números atómicos 13, 21-32, 39-50 y 57-80, por ejemplo, zinc, y compuestos de fórmula  $\text{BR}'_3$  en la que  $\text{R}'$  es un alquilo o un radical 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 entre promotor y níquel en el catalizador es suficiente para promover la hidrocianación del 3-pentenitrilo, y en una forma de realización puede estar en el intervalo de 1:20 a 50:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 2:1 cuando el promotor ácido de Lewis es  $\text{ZnCl}_2$ .

En el proceso de hidrocianación de 3PN, una corriente empobrecida en 2M3BN del proceso de hidrocianación de BD, una corriente empobrecida en 2M3BN del proceso de isomerización de 2M3BN, o una combinación de las mismas, es una corriente de alimentación útil. La temperatura de reacción de hidrocianación de 3PN puede mantenerse dentro del intervalo de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ . 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 de reacción líquida. Tal presión está, al menos en parte, en función de la cantidad de  $\text{HC}\equiv\text{N}$  sin reaccionar presente en la mezcla de reacción. Aunque un límite superior de presión para esta etapa de reacción no se limita a cualquier presión particular, a efectos prácticos la presión varía generalmente entre aproximadamente 15 psia y aproximadamente 300 psia (de 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 a catalizador en la reacción de 3PN con  $\text{HC}\equiv\text{N}$  puede estar en el intervalo de 10:1 a 5.000:1, por ejemplo, de 100:1 a 3.000:1, por ejemplo, en el intervalo de 300:1 a 2.000:1.

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

El tiempo de residencia en la zona de reacción de hidrocianación de 3PN para esta etapa de reacción viene determinada por lo general por el deseo de obtener un determinado 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 reacción también influirán en la conversión de los reaccionantes 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 superior a un 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 por la línea 400 a la zona de extracción líquido/líquido 370. Puede incluirse una o más etapas de destilación (no ilustradas) entre la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) y la zona de extracción líquido/líquido 370 para eliminar los componentes de menor punto de ebullición que incluyen 3-pentenitrilo sin reaccionar. Se suministra disolvente de extracción a la zona de extracción 370 por 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 disolvente de extracción y tercer catalizador,

y la fase de refinado comprende adiponitrilo, productos de degradación del catalizador y promotor. La fase de extracto pasa por 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 por la línea **330** y se recicla de nuevo a la zona de extracción **370**. Se toma una corriente de catalizador de la columna de destilación **375** y se recicla de nuevo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). La fase de refinado se lleva desde la zona de extracción **370** por la línea **600** a la sección de purificación de adiponitrilo **3000**. Se recupera una corriente de producto adiponitrilo purificado por la línea **660**.

La mezcla de producto de reacción de la zona de reacción de hidrocianación de 3PN, que incluye pentenonitrilos tales como 3PN, 2PN y (E)-2M2BN, dinitrilos tales como el ADN y de 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 método descrito en las patentes de Estados Unidos N° 3.773.809 y N° 6.936.171. Se sacan 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.

Se separa por destilación la corriente de extracto para obtener una primera corriente enriquecida en disolvente de extracción y una corriente enriquecida en catalizador que incluye el catalizador recuperado. Puede reciclarse la corriente enriquecida en catalizador que incluye complejos de níquel del ligando fosforado 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 empobrecida en dinitrilo que incluye productos de degradación del catalizador y promotor, una corriente enriquecida en MGN y una corriente empobrecida en MGN que incluye el ADN recuperado.

El disolvente de extracción de las corrientes enriquecidas en disolvente de extracción primera y segunda puede reutilizarse en la zona de extracción. El pentenonitrilo de la corriente enriquecida en pentenonitrilo puede utilizarse como fuente de disolvente para preparar el primer, segundo o tercer catalizador. También puede separarse el 3PN de la corriente enriquecida en pentenonitrilo y puede ponerse en contacto con el catalizador y  $\text{HC}\equiv\text{N}$  en presencia del promotor para producir ADN, siempre que el 3PN esté suficientemente libre de compuestos  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$  o compuestos tales como fenol o cresoles, que son capaces de reaccionar con el ligando fosforado utilizado en el catalizador para la reacción de 3PN con  $\text{HC}\equiv\text{N}$ .

Puede destilarse la corriente de extracto 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 base inferior a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , por ejemplo, inferior a aproximadamente  $140^\circ\text{C}$ , por ejemplo, inferior a aproximadamente  $130^\circ\text{C}$ , o, por ejemplo, inferior a aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ . La temperatura base se elige, en parte, para mantener la estabilidad térmica de la composición de catalizador.

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

Aunque la mayoría del disolvente de extracción se separa en la fase de disolvente en la zona de extracción, parte del disolvente de extracción se extrae en la fase de refinado, que se envía a la columna de destilación  $K'_1$  de la Fig. 3 por la línea **600**. Por lo tanto, la corriente de refinado comprende algo de disolvente de extracción. La corriente de refinado **600** puede comprender adicionalmente uno o más de al menos un pentenonitrilo (por lo general una mezcla de pentenonitrilos), compuestos de punto de ebullición intermedio y dinitrilos que comprenden adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN). En una primera etapa de destilación de la corriente de refinado, el disolvente de extracción (en la Fig. 3, sacado a través de la corriente **625**) que tiene un punto de ebullición inferior al de los pentenonitrilos puede separarse de otros componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado para obtener una corriente de refinado empobrecida en disolvente de extracción que se saca de la columna  $K'_1$  por la línea **620**. El disolvente de extracción sacado por la línea **625** puede tener un punto de ebullición de, por ejemplo,  $30^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$ , por ejemplo, de  $60^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Un ejemplo de un disolvente de extracción de este tipo es el ciclohexano, con un punto de ebullición (PE) de  $81^\circ\text{C}$ .

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

5 La corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo **630** obtenida en la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada 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'<sub>3</sub>. En esta tercera etapa de destilación, las composiciones con un punto de ebullición superior al de los dinitrilos se separan como corriente de fondo **640** de los dinitrilos y cualquier compuesto de ebullición acompañante presente, tal como compuestos de punto de ebullición intermedio. Tales productos de los fondos en la corriente **640** puede tener un punto de ebullición de, por ejemplo, al menos 10 300°C. Por el contrario, la mayoría de los dinitrilos en la corriente de refinado empobrecida en pentenonitrilo **630** de la segunda etapa de destilación anteriormente mencionada tienden a tener un punto de ebullición dentro del intervalo aproximado de 260°C a 300°C. Estos dinitrilos y compuestos de punto de ebullición intermedio tienden a sacarse como extracción de cabeza a través de la corriente **635**.

15 En la Figura 3, puede hacerse pasar a continuación la corriente **635** a la columna de destilación K'<sub>4</sub> para producir adiponitrilo como una corriente de fondo **660** y una corriente de cabeza **650** que comprende MGN y compuestos de punto de ebullición intermedio.

20 La corriente **640** que comprende los productos de degradación del catalizador de la columna K'<sub>3</sub> puede hacerse pasar a un evaporador de película agitada (WFE) para recuperar el adiponitrilo en tales fondos. Opcionalmente, también pueden hacerse pasar a este evaporador de película agitada una o más corrientes que comprenden subproductos de degradación del catalizador de la columna de K<sub>3</sub> de la Fig. 2.

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

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

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

35 Al limitar la cantidad de mononitrilos C<sub>9</sub> que entran en la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), puede limitarse la cantidad de dinitrilos de fórmula C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>, producidos en la tercera zona de reacción. Por ejemplo, el producto de reacción de la tercera (Z<sub>3</sub>) zona de reacción puede comprender sustancialmente un producto dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) y que tiene menos de 5.000 partes por millón (ppm); preferentemente menos de 2.000 partes por millón (ppm); lo más preferentemente menos de 500 partes por millón (ppm) de dinitrilos (DDN) de fórmula química C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>(C≡N)<sub>2</sub>.

### Zona de regeneración de catalizador compartida opcional

45 Las zonas descritas en el presente documento en las que el catalizador se purifica parcialmente mediante la 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 fosforados de los catalizadores primero y segundo son idénticos, las zonas de regeneración de los catalizadores primero y segundo pueden combinarse (mezclarse entre sí) como una zona de regeneración de catalizador compartida que comprende la extracción líquido-líquido. Esta opción comprende adicionalmente suministrar al menos una parte del primer catalizador de la primera purga de catalizador, suministrar al menos una parte del segundo catalizador de la segunda purga de catalizador o suministrar una combinación de los mismos 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.

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

60 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<sub>2</sub>) zona de reacción para producir el segundo efluente de reacción.

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

La zona de regeneración de catalizador compartida opcional para los catalizadores primero y segundo no se utiliza generalmente cuando los ligandos de los catalizadores primero y segundo son diferentes.

## 5 Los catalizadores primero, segundo y tercero

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador" incluye en su acepción una composición de precursor de catalizador. Esta acepción indica que el níquel de valencia cero queda unido en algún momento a al menos un ligando fosforado. Además, durante la hidrocianación se producen reacciones adicionales, por ejemplo, la formación de complejos de la composición de catalizador inicial con un compuesto etilénicamente insaturado. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador" también incluye dentro de su acepción catalizador reciclado, es decir, un catalizador que comprende un níquel de valencia cero y al menos un ligando fosforado que, habiendo sido utilizado en el proceso de la invención, se devuelve o puede devolverse al proceso y utilizarse de nuevo o utilizarse repetidamente. Los disolventes adecuados para los catalizadores incluyen disolventes de extracción útiles en el proceso, por ejemplo, disolventes polares tales como nitrilos, por ejemplo, pentenonitrilos, tales como 3-pentenitrilo, y disolventes no polares tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, ciclohexano.

Cada uno de los catalizadores primero, segundo y tercero comprende níquel de valencia cero y un ligando fosforado. Estos catalizadores pueden ser iguales o diferentes. Opcionalmente, los catalizadores primero, segundo y tercero son todos diferentes. Opcionalmente, los catalizadores primero y segundo son iguales, y el tercer catalizador es diferente. Opcionalmente, los catalizadores segundo y tercero son iguales, y el primer catalizador es diferente. Opcionalmente, los catalizadores primero y segundo 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.

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 fosforado y el mismo catalizador fluye a las zonas de reacción primera, segunda y tercera.

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

El tercer catalizador puede segregarse de las zonas primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) al no reciclar el tercer catalizador de vuelta (directa o indirectamente) a las zonas de reacción primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ), o, de hecho, a ningún sitio aguas arriba de la segunda ( $Z_2$ ) zona de reacción o las corrientes a la misma.

Cuando el ligando de los catalizadores primero y segundo es un ligando monodentado y el ligando del tercer catalizador es un ligando bidentado, el tercer catalizador puede segregarse de las zonas de reacción primera y segunda. Al segregar el tercer catalizador de las zonas de reacción primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ), la concentración del ligando fosforado multidentado en el tercer catalizador en la primera o en la segunda zona de reacción puede ser no superior a 100 ppm, por ejemplo, no superior a 50 ppm, por ejemplo, no superior a 10 ppm, por ejemplo, no superior a 5 ppm, por ejemplo, no superior a 1 ppm, y, por ejemplo, sustancialmente cero.

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

Sin embargo, la presente invención tolera que algo del primer catalizador pase aguas abajo a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), aunque esto se consigue normalmente por rutas distintas del 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 entenderá a partir de las descripciones del proceso del presente documento. Por ejemplo, parte del primer catalizador puede pasar involuntariamente a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ), como resultado de un contratiempo en

una unidad o un error del operario sin la necesidad de detener todo el proceso integrado y eliminar el primer catalizador de la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ).

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

10 La reacción de níquel metálico con al menos un ligando fosforado libre se ilustra en las patentes de EE.UU. N° 3.903.120, N° 4.385.007, N° 4.416.825; en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 20040176622 y en la publicación de solicitud de patente PCT N° 1995011077.

15 Las composiciones de catalizador que comprenden al menos un ligando fosforado pueden estar sustancialmente libres y mantenerse separadas de al menos uno de entre monóxido de carbono, oxígeno y agua. Estas composiciones de catalizador pueden preformarse o prepararse *in situ* según técnicas bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, la composición de catalizador puede formarse poniendo en contacto un ligando de fosfito monodentado o bidentado con un compuesto de níquel de valencia cero que tiene ligandos que son fácilmente desplazados por ligandos de organofosfito, tales como  $Ni(COD)_2$ ,  $Ni[P(O-o-C_6H_4CH_3)_3]_3$  y  $Ni[P(O-o-C_6H_4CH_3)_2(C_2H_4)]$ , todos los cuales son bien conocidos en la técnica, en el que el 1,5-ciclooctadieno (COD), el tris(orto-tolil)fosfito  $[P(O-o-C_6H_4CH_3)_3]$  y el etileno ( $C_2H_4$ ) son los ligandos que se desplazan fácilmente, en los que la minúscula "o" representa orto. El níquel elemental, preferentemente polvo de níquel, cuando se combina con un catalizador halogenado, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N° 3.903.120, también es una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

25 Como alternativa, pueden combinarse compuestos de níquel divalente con un agente reductor, para que hagan de fuente de níquel de valencia cero en la reacción, en presencia de ligandos de fosfitos monodentados o bidentados. Los compuestos de níquel divalente adecuados incluyen compuestos de fórmula  $NiZ_2$  en la que Z es haluro, carboxilato o acetilacetato. Los agentes reductores adecuados incluyen borohidruros metálicos, hidruros metálicos de 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 N° 6.893.996. En una composición de catalizador, el ligando de fosfito bidentado puede estar presente en exceso de lo que puede coordinarse, teóricamente, al níquel en un determinado momento.

35 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 utilizar un producto de reacción de este tipo como alimentación tanto de catalizador como de ácido de Lewis a la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ). Sin embargo, este producto de reacción debe someterse a una etapa de purificación apropiada para eliminar el ácido de Lewis antes de utilizar el catalizador como alimentación a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Una etapa de purificación de este tipo puede implicar extracción líquido/líquido y destilación. Resulta preferente utilizar Ni de valencia cero, en lugar de Ni divalente, como fuente de níquel para el primer catalizador.

45 Los métodos adecuados para preparar catalizadores, que pueden utilizarse como primer, segundo o tercer catalizador, se describen en la solicitud internacional número PCT/US10/60381 (WO 2011 075494), la solicitud internacional número PCT/US10/60388 (WO 2011 075496) número de expediente del mandatario de INVISTA PI2440 y número de expediente del mandatario de INVISTA PI2775.

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

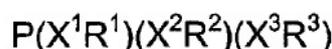
60 Tal como se ha analizado anteriormente en el presente documento, el catalizador puede regenerarse mediante extracción líquido/líquido seguida de destilación para eliminar el disolvente de extracción. Puede aumentarse la concentración de complejos de níquel en el catalizador, recuperado en esta etapa de destilación, antes de poner en contacto al menos una parte de los complejos de níquel concentrados, que comprenden níquel de valencia cero y al menos un ligando fosforado, 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. Puede aumentarse la concentración de complejos de níquel poniendo en contacto al menos una parte de la corriente empobrecida en disolvente de extracción con níquel metálico en un disolvente de organonitrilo.

65



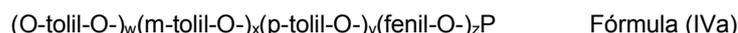
enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  y  $X^{23}$  puede ser el átomo central de un fosfito o fosfina, preferentemente una fosfina. El grupo puente Y es preferentemente un grupo arilo que está sustituido, por ejemplo por alquilo  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o no está sustituido, 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. Son radicales  $R^{11}$  y  $R^{12}$  ventajosos los radicales arilo, preferentemente aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar no sustituidos o estar mono o polisustituidos, en particular por alquilo  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo no sustituidos. Los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  pueden ser cada uno independientemente radicales orgánicos idénticos o diferentes. Son radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  ventajosas los radicales arilo, preferentemente aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar no sustituidos o estar mono o polisustituidos, en particular por alquilo  $C_1$ - $C_4$ , halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, tal como trifluorometilo, arilo, tal como fenilo, o grupos arilo no sustituidos. 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, dos pueden estar unidos con un puente y dos estar separados, o los cuatro pueden estar unidos con un puente, de la manera descrita.

Fórmula IV tiene la estructura,



#### Fórmula IV

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, tal como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden estar unidos entre sí directamente, es decir, no únicamente a través del átomo de fósforo central. Se da preferencia a que los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  no estén unidos entre sí directamente. En una forma de realización preferente, los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son radicales seleccionados del grupo que consiste en fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una forma de realización especialmente preferente, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberían ser grupos fenilo. En otra forma de realización preferente, un máximo de dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deberían ser grupos o-tolilo. Los compuestos particularmente preferentes que pueden utilizarse son los de la siguiente fórmula (IVa):



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

Los ejemplos de tales compuestos (IIa) son (o-tolil-O) $_3$ P, (p-tolil-O)(fenil-O) $_2$ P, (m-tolil-O)(fenil-O) $_2$ P, (o-tolil-O)(fenil-O) $_2$ P, (p-tolil-O) $_2$ (fenil-O)P, (m-tolil-O) $_2$ (fenil-O)P, (o-tolil-O) $_2$ (fenil-O)P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)(fenil-O)P, (o-tolil-O)(p-tolil-O)(fenil-O)P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)(fenil-O)P, (p-tolil-O) $_3$ P, (m-tolil-O)(p-tolil-O) $_2$ P, (o-tolil-O)(p-tolil-O) $_2$ P, (m-tolil-O) $_2$ (p-tolil-O)P, (o-tolil-O) $_2$ (p-tolil-O)P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)(p-tolil-O)P, (m-tolil-O) $_3$ P, (o-tolil-O)(m-tolil-O) $_2$ P, (o-tolil-O) $_2$ (m-tolil-O)P, o mezclas de tales compuestos.

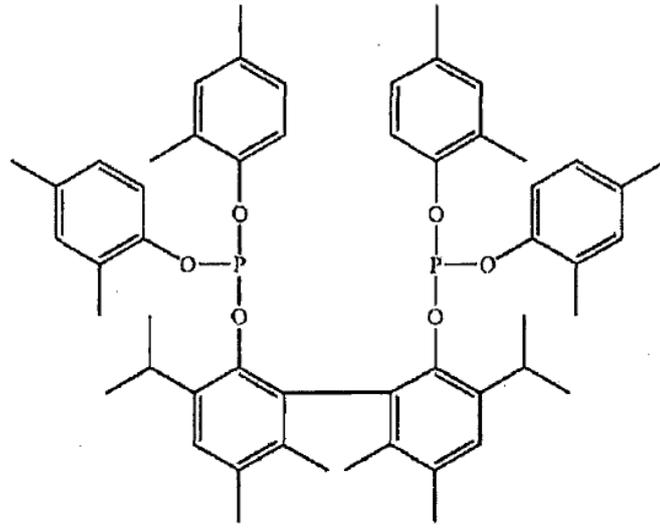
Un ejemplo de un ligando de fosfito bidentado que es útil en el presente proceso es el que tiene la Fórmula V, que se muestra a continuación

5

10

15

20



V

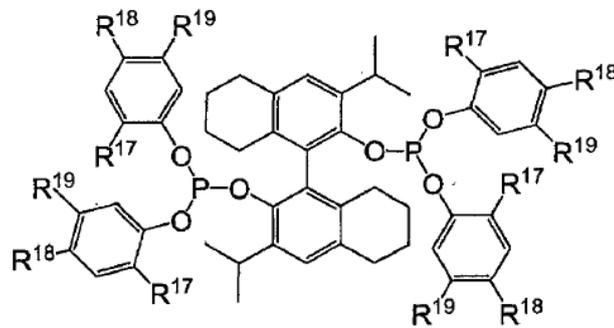
25

Otros ejemplos de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente proceso incluyen aquellos que tienen las Fórmulas VI a IX, que se muestran a continuación, en los que para cada fórmula, R<sup>17</sup> está seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo o iso-propilo y R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> están seleccionados independientemente de entre H o metilo:

30

35

40



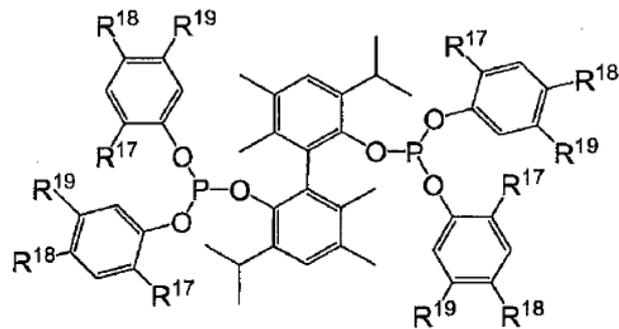
VI

45

50

55

60



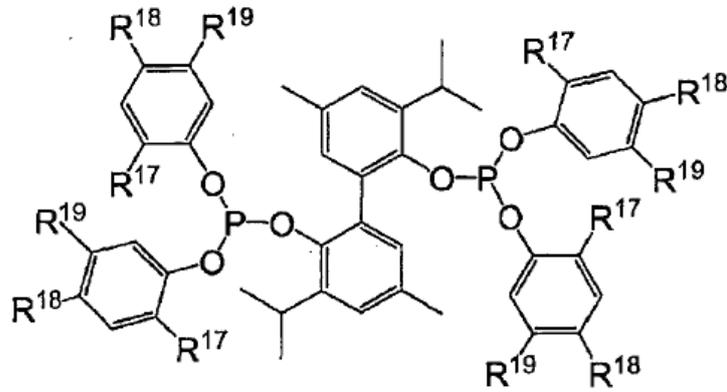
VII

65

5

10

15



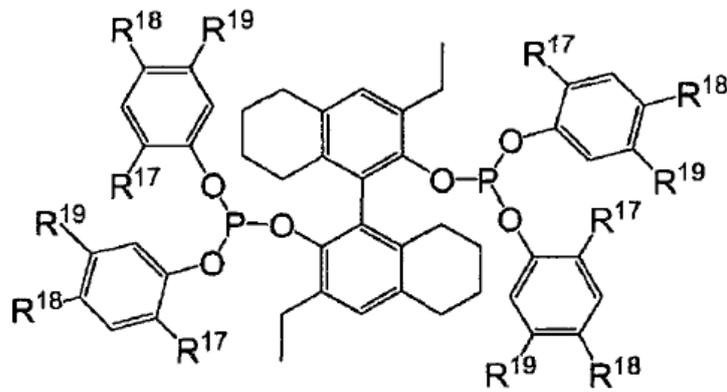
VIII

20

25

30

35



IX

40

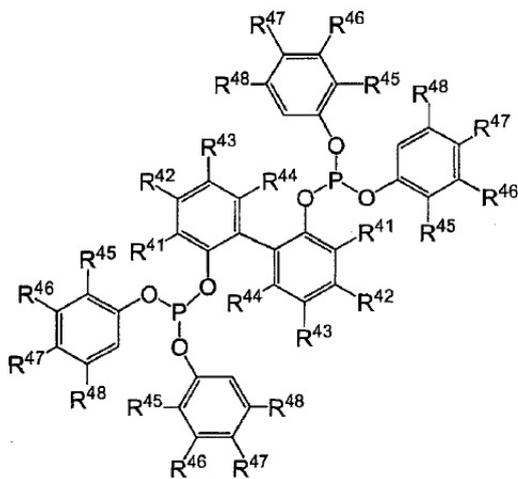
Los ejemplos adicionales de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente proceso incluyen un ligando seleccionado de un miembro del grupo representado por las fórmulas X y XI, en las que todos los caracteres de referencia iguales tienen la misma acepción, excepto como se limita explícitamente más adelante:

45

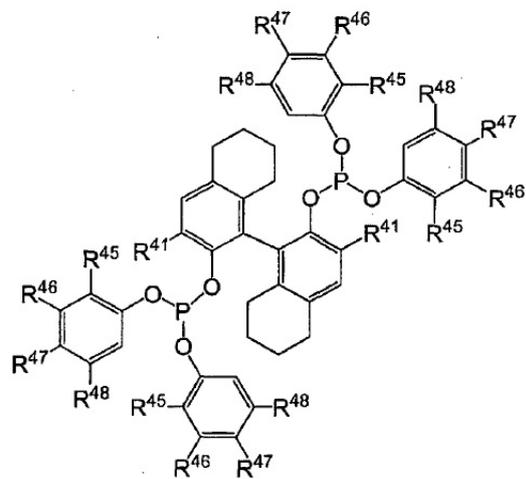
50

55

60



Fórmula X



Fórmula XI

65

en las que,

5  $R^{41}$  y  $R^{45}$  están seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_5$ , y cada uno de  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  está seleccionado independientemente del grupo que consiste en H e hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ .

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

10  $R^{41}$  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  
 15  $R^{46}$ ,  $R^{47}$  y  $R^{48}$  están seleccionados independientemente del grupo que consiste en H e hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_4$ .

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

20  $R^{41}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  y 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  
 25  $R^{41}$  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  
 30  $R^{47}$  es H, metilo o terc-butilo;

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

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

40 Como otro ejemplo más, el ligando de fosfito bidentado puede representarse mediante 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.

45 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 para dar configuraciones que difieren de las mostradas. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace carbono-carbono entre las posiciones 2 y 2' de los grupos puente bifenilo, octahidrobinaftilo y binaftilo de las Fórmulas V a XI, respectivamente, puede hacer que los dos átomos de fósforo de cada fórmula queden más próximos entre sí y puede permitir que el ligando de fosfito se una al níquel de una manera bidentada. El término "bidentado" es bien conocida en la técnica y se refiere a que ambos átomos de fósforo del ligando están unidos a un único átomo de níquel.  
 50

Al menos un ligando fosforado 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 anteriormente indicada.

55 Al menos un ligando fosforado 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 anteriormente indicada.

60 Al menos un ligando fosforado para el tercer catalizador puede estar seleccionado del grupo que consiste en compuestos de Fórmula III, en los que la Fórmula III tiene la estructura anteriormente indicada.

### Promotor ácido de Lewis

65 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 está seleccionado del grupo que consiste en

escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, boro, aluminio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, erbio, iterbio, samario, tántalo 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-butenonitrilo, tienen lugar preferentemente en ausencia o prácticamente en ausencia de un promotor de este tipo. Se entenderá que la expresión, prácticamente en ausencia de, permite que esté presente algo de promotor medible, siempre 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, los ácidos de Lewis no se introducen en la primera zona de reacción en cantidades detectables. Sin embargo, puede introducirse en la primera zona de reacción una cantidad detectable de un ácido de Lewis, siempre que se minimice la formación de dinitrilos. Por ejemplo, puede introducirse en la primera zona de reacción una cantidad detectable de un ácido de Lewis, siempre 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 de un 5% en peso.

Puede introducirse involuntariamente ácido de Lewis en la primera zona de reacción como resultado de un contratiempo en una unidad o un error del operario. Sin embargo, puede mantenerse la producción continua de 3-pentenonitrilo, siempre que la relación entre equivalentes atómicos de Ni y moles de ácido de Lewis en la primera zona de reacción sea inferior a 10:1 a lo largo de al menos un 95% de la producción de 3-pentenonitrilo.

El 3-pentenonitrilo producido en las zonas de reacción primera y segunda puede hacerse reaccionar con cianuro de hidrógeno para producir dinitrilos que comprenden adiponitrilo en una tercera zona de reacción aguas abajo de las zonas de reacción primera y segunda. Un catalizador y un promotor ácido de Lewis pueden atravesar la tercera zona de reacción junto con los reaccionantes y productos. Preferentemente, nada del promotor 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 ácido de Lewis que fluye desde la tercera zona de reacción, fluya a la primera zona de reacción, siempre que se minimice la producción no deseada de dinitrilos en la primera reacción, como se ha analizado anteriormente.

#### Equipo de destilación

Las etapas de destilación descritas en el presente documento pueden realizarse en cualquier equipo adecuado conocido por el experto en la materia. Los ejemplos de equipos convencionales adecuados para esta destilación incluyen columnas de bandejas perforadas, columnas de bandejas de burbujeo, columnas con relleno normal, columnas con relleno aleatorio o evaporadores monoetapa, tal como evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina, evaporadores de destilación instantánea, evaporadores de bobina helicoidal multifásica, evaporadores de circulación natural o evaporadores instantáneos de circulación forzada. La destilación puede realizarse en uno o más equipos.

El equipo de destilación comprende al menos una columna de destilación. Una columna de destilación puede estar provista de una sección de relleno estructurado por encima del punto de alimentación para evitar el arrastre de catalizador en el destilado y para generar una separación apropiada.

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

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

Este ejemplo 1 describe el funcionamiento de un proceso de dos etapas para la hidrocianación de 1,3-butadieno para preparar adiponitrilo utilizando un único sistema de purificación de catalizador compartido para cada una de la primera zona de reacción para la hidrocianación de 1,3-butadieno, ( $Z_1$ ), la segunda zona de reacción para isomerizar pentenonitrilos mixtos para enriquecer la mezcla en 3-pentenonitrilo ( $Z_2$ ) y la tercera zona de reacción para la hidrocianación de 3-pentenonitrilo a adiponitrilo ( $Z_3$ ). Estos ejemplos utilizan la expresión "bucle de catalizador" para incluir la zona de reacción identificada ( $Z_1$ ,  $Z_2$  o  $Z_3$ ) junto con su equipo de manipulación de catalizador asociado, que puede incluir equipos de proceso para separar, purificar y reciclar el catalizador, así como añadir catalizador compensación recién preparado.

Se cargan a una primera zona de reacción ( $Z_1$ ) 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno, 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, de manera colectiva un sistema de catalizador, para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3-pentenonitrilo (3PN) y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN). En este Ejemplo 1, el sistema de catalizador comprende un ligando de fosfito bidentado de Fórmula III como se describe en el presente documento.

Tal como se muestra en la Fig. 1, se suministra reaccionante 1,3-butadieno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **100**, se suministra reaccionante cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **120**, y se suministra catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **140**. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **122**. La corriente de producto de reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reaccionantes sin reaccionar y catalizador, que atraviesan la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). La corriente de producto de reacción **122** se introduce en una sección de separación **125**, para obtener, entre otras cosas, 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 sin reaccionar y el 1,3-butadieno también pueden separarse de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación **125**, aunque el HCN se hace reaccionar normalmente hasta el agotamiento durante el funcionamiento normal de la unidad. El 1,3-butadieno sin reaccionar se recicla a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por líneas que no se muestran en la Fig. 1. También se saca una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** por una línea que no se muestra en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** se recicla a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **140**.

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

Tal como se muestra en la Fig. 1, se introduce una alimentación que comprende 2M3BN en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) por la línea **200**. Se introduce catalizador en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) por la línea **240**. La corriente de efluente **222** de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comprende catalizador y producto 3PN. Esta corriente de efluente **222** pasa a la sección de separación **225** para obtener, entre otras cosas, una corriente de producto 3PN **300** y una corriente de catalizador concentrado **240**. La sección de separación **225** comprende una serie de columnas de destilación como se muestra en la Fig. 5.

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

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

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

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

## 50 **Ejemplo 1 - Parámetros de funcionamiento y resultados**

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

Se observa una pérdida de catalizador cuando la temperatura de funcionamiento de los fondos (lado de proceso del recalentador) en la columna de butadieno (la primera columna de destilación después de la primera zona de reacción) supera aproximadamente los 125°C. Aunque sin limitar el alcance de la invención al mencionar la teoría, se cree que la pérdida del componente 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 da como resultado un nivel inaceptablemente alto de butadieno sin reaccionar en el producto de los fondos enriquecido en pentenitrilo. En un intento de resolver este problema, se mejora la columna del butadieno para el funcionamiento en 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 reducir el riesgo de una polimerización no controlada de 1,3-butadieno en presencia de oxígeno.

El proceso se lleva a cabo en condiciones de funcionamiento continuo, y la concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador aumenta. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en solución o por arrastre. La presencia del ácido de Lewis parece correlacionarse con un 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 la pérdida de rendimiento de ADN.

### Ejemplo 2 - Sistemas de recuperación de catalizador segregados.

Este ejemplo 2 ilustra sistemas de recuperación de catalizador segregados. En particular, este Ejemplo 2 ilustra un proceso que utiliza tres sistemas de recuperación de catalizador separados, en el 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 con la estructura de Fórmula III, anteriormente indicada.

En este Ejemplo 2, como se muestra en la Fig. 1, se suministra reaccionante 1,3-butadieno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **100**, se suministra reaccionante cianuro de hidrógeno a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **120**, y se suministra catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **140**. Se toma una corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **122**. La corriente de producto de reacción en la línea **122** comprende productos, subproductos, reaccionantes sin reaccionar y catalizador, que atraviesa la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Se introduce la corriente de producto de reacción **122** en una sección de separación **125**, para obtener, entre otras cosas, 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. En la Fig. 4 se muestra un ejemplo de sección de separación **125**. El cianuro de hidrógeno sin reaccionar y el 1,3-butadieno también pueden separarse de los productos de reacción y el catalizador en la sección de separación **125**. El 1,3-butadieno sin reaccionar puede reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por líneas que no se muestran en la Fig. 1. También puede sacarse una corriente que comprende 3-pentenitrilo (3PN) de la sección de separación **125** por una línea que no se muestra en la Fig. 1. Al menos una parte del catalizador separado de los productos de reacción en la sección de separación **125** puede reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) por la línea **140**.

Después de la reacción en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), se lleva a cabo la isomerización sustancial de 2M3BN en una segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) en presencia de un catalizador de isomerización para producir un producto de reacción que comprende sustancialmente 3PN. El catalizador de isomerización también se denomina en el presente documento "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 ( $Z_1$ ).

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

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

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

La corriente de purga de catalizador **126** está en forma de solución que incluye impurezas, tales como subproductos de reacción y subproductos de degradación del catalizador. La corriente de purga de catalizador **126** se suministra 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 solución de catalizador.

Se suministra un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **150** por la línea **130**. También se suministra un disolvente polar, que es inmiscible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **150** por 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 lleva desde la zona de extracción **150** por la línea **134** a un aparato de destilación **155**. La fase polar se lleva desde la zona de extracción **150** por la línea **510** a la sección de separación **1000**.

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

El disolvente no polar se recupera por destilación en un aparato de destilación **155** y se devuelve a la zona de extracción **150**, por la línea **130**. La zona de extracción **150**, la línea **134**, el aparato de destilación **155** y la línea **130**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar 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**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción **150**. Pueden introducirse disolvente no polar y disolvente polar adicionales en la zona de extracción **150** por líneas que no se muestran en la Fig. 1. Este disolvente adicional puede añadirse para el arranque y para compensar la pérdida de disolvente a lo largo de la etapa de extracción líquido/líquido.

Los fondos de columna de la columna de destilación **155** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está purificado o regenerado parcialmente en el sentido de que al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **155** por la línea **156** e introducirse en cualquier punto para reciclarlo a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). En la Fig. 1, el catalizador parcialmente purificado puede tomarse de la columna de destilación **155** por la línea **156** y transferirse a la línea **146** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **140** para reciclarlo 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 con 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 fosforado adicional. En la Fig. 1, puede proporcionarse Ni de valencia cero adicional y/o ligando fosforado adicional por la línea **145**. También como se muestra en la Fig. 1, la corriente parcialmente purificada de primer catalizador, que se suministra posteriormente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando fosforado adicionales por la línea **145**. Sin embargo, se entenderá que puede añadirse catalizador de compensación a través de diferentes rutas, que no se muestran en la Fig. 1. Por ejemplo, puede cargarse corriente de catalizador de compensación **145** a otras secciones del bucle de catalizador de la primera zona de reacción o, por ejemplo, directamente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ).

En este Ejemplo 2, la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) está provista de un segundo sistema de recuperación de catalizador para suministrar catalizador a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). En este segundo sistema de reciclado 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 suministra a la zona de extracción líquido/líquido **250**. Se suministra un disolvente no polar, tal como un alcano, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **230**. También se suministra un disolvente polar, que es inmisible con el disolvente no polar, a la zona de extracción líquido/líquido **250** por la línea **700**. Pueden añadirse dinitrilos de fuentes no mostradas en la Fig. 1 a la zona de extracción **250**, según sea necesario para lograr la separación de fases y la extracción deseadas. Por ejemplo, puede utilizarse una parte de la corriente de producto 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 determinados productos de degradación del catalizador. La fase no polar se lleva desde la zona de extracción **250** por la línea **234** a un aparato de destilación **255**. La fase polar se lleva desde la zona de extracción **250** por 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, de manera colectiva, una serie de columnas ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ ) que proporcionan la separación de determinados subproductos de reacción y productos de degradación del catalizador. El fondo de columna  $K_4$  proporciona disolvente polar, que se devuelve a la zona de extracción **250**, por la línea **700**. Puede proporcionarse disolvente polar adicional, en forma de adiponitrilo, según sea necesario para la separación de fases, del adiponitrilo producido en la tercera zona de reacción ( $Z_3$ ) por líneas que no se muestran en la Fig. 1.

El disolvente no polar se recupera por destilación en un aparato de destilación **255** y se devuelve a la zona de extracción **250**, por la línea **230**. La zona de extracción **250**, la línea **234**, la columna de destilación **255** y la línea **230**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el 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**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el disolvente polar a la zona de extracción **250**.

Los fondos de columna de la columna de destilación **255** incluyen catalizador parcialmente purificado. Este catalizador está purificado o regenerado parcialmente en el sentido de que al menos algunos de los productos de degradación del catalizador y/o subproductos de reacción se han separado de la solución que contiene el catalizador. Este catalizador parcialmente purificado puede tomarse del aparato de destilación **255** por la línea **248** para su introducción en la línea de reciclado de catalizador **240** para reciclarlo a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ). Cualquier corriente parcialmente purificada de catalizador, que se suministra posteriormente a la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), puede proporcionarse con Ni de valencia cero y/o ligando fosforado adicionales, por ejemplo, por la línea **245**. Aunque no se muestra en la Fig. 1, puede suministrarse la línea **245** de manera opcional directamente a la línea **246** o la línea **248** en lugar de la línea **240**. En la técnica se conocen y pueden utilizarse otras formas de introducir catalizador de compensación.

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

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

La fase no polar se lleva desde la zona de extracción **370** por la línea **334** al aparato de destilación **375**. La fase polar que comprende adiponitrilo se lleva desde la zona de extracción **370** por 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, de manera colectiva, 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 adiponitrilo purificado, que se recupera en la línea **660**. Una parte del producto adiponitrilo purificado puede devolverse opcionalmente a la zona de extracción **150** o a la zona de extracción **250** (por líneas que no se muestran 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**, por la línea **330**. La zona de extracción **370**, la línea **334**, el aparato de destilación **375** y la línea **330**, de manera colectiva, forman un bucle de recuperación para reciclar el 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 tomarse de la columna de destilación **375** por la línea **340** para reciclar el catalizador a 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 fosforado adicionales junto con promotor. En la Fig. 1, las cantidades de compensación de Ni de valencia cero y/o tercer ligando fosforado adicionales y/o promotor pueden añadirse por la línea **345**. Sin embargo, se entenderá que hay otras maneras de introducir catalizador de compensación y promotor. Por ejemplo, puede cargarse la totalidad o una parte de la corriente de catalizador reciclado **340** a un reactor de catalizador para aumentar su contenido de níquel y puede introducirse el efluente del reactor de catalizador en un punto adecuado.

La Fig. 2 muestra un tren de destilación, que puede utilizarse como sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, que se muestra 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 de la zona de extracción **150** o de la zona de extracción **250** a la sección de separación **1000** o sección de separación **2000**, como se muestra en la Fig. 1. La corriente de refinado en la línea **515** se hace pasar primero a la columna de destilación  $K_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente

de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación  $K_1$  por la línea **525**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_1$  por la línea **520**.

5 La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, se saca de la columna de destilación  $K_2$  por la línea **550**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_2$  por la línea **530**.

10 La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tal como ADN y de MGN, se sacan de la columna de destilación  $K_3$  por la línea **535**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K_3$  por la línea **540**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **540** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

15 La corriente enriquecida en dinitrilo en la línea **535** se hace pasar a continuación a la columna de destilación  $K_4$ , en la que el adiponitrilo se separa de los dinitrilos de menor punto de ebullición, tal como MGN. En particular, el MGN se saca de la columna de destilación  $K_4$  por la línea **420**. La corriente que contiene MGN en la línea **420** también incluye compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$  y compuestos fenólicos. Una corriente de enriquecida en adiponitrilo se saca de la columna de destilación  $K_4$  por la línea **560**. En la Fig. 2, la línea **560** representa la línea **500** o la línea **700** de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **500** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **150**, y la corriente enriquecida en adiponitrilo en la línea **700** se recicla a la zona de extracción líquido/líquido **250**.

20 La Fig. 3 muestra un tren de destilación, que puede utilizarse como sección de purificación de adiponitrilo **3000**, que se muestra en la Fig. 1. La línea **600** transporta una corriente de refinado de la zona de extracción **370** a la columna de destilación  $K'_1$ , en la que el disolvente de extracción se separa de los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado. En particular, el disolvente de extracción, tal como ciclohexano, se saca de la columna de destilación  $K'_1$  por la línea **625**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_1$  por la línea **620**.

25 La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, el pentenonitrilo, tal como 3PN y 2M3BN, se saca de la columna de destilación  $K'_2$  por la línea **650**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_2$  por la línea **630**.

30 La corriente empobrecida 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 quedan en la corriente de refinado. En particular, los dinitrilos, tales como ADN y MGN, se sacan de la columna de destilación  $K'_3$  por la línea **635**, y los componentes de mayor punto de ebullición de la corriente de refinado se sacan de la columna de destilación  $K'_4$  por la línea **640**. Estos componentes de mayor punto de ebullición en la línea **640** pueden comprender, por ejemplo, productos de degradación del catalizador.

35 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 menor punto de ebullición, tal como MGN. En particular, una corriente enriquecida en MGN se saca de la columna de destilación  $K'_4$  por la línea **650**, y una corriente de adiponitrilo purificado se saca de la columna de destilación  $K'_4$  por la línea **660**.

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

45 La corriente empobrecida en BD **813**, que comprende 3PN, 2M3BN, y al menos un catalizador se transfiere a continuación a otro aparato **820** para su 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 reciclarse a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Si hay exceso de dinitrilos, por ejemplo, en el aparato **810** u **820**, el catalizador puede ser menos estable térmicamente, haciendo que el níquel se deposite sobre las superficies de alta temperatura, tales como tubos intercambiadores y paredes del recalentador. Como alternativa, esto puede desencadenar la precipitación de sólidos de níquel, por ejemplo, en los fondos de

columna. La presencia de un exceso de dinitrilos también puede limitar la temperatura máxima de funcionamiento y requieren de un mayor control de proceso, especialmente el control de la temperatura.

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

10 La Fig. 4 ilustra un sistema de destilación para destilar el efluente de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ). Sin embargo, se entenderá que está dentro de la experiencia en la técnica diseñar y hacer funcionar otros sistemas de destilación para conseguir resultados iguales o esencialmente 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 saca una corriente enriquecida en BN como extracción superior, se saca una corriente enriquecida en PN como extracción lateral, y se saca una corriente enriquecida en catalizador como extracción de fondo.

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

20 La corriente **942** puede destilarse para 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.

30 La corriente **942**, que comprende 3PN, 2M3BN y (Z)-2M2BN, se destila en un aparato de destilación **950**. La corriente **954** se obtiene como producto de cabeza que está enriquecida en (Z)-2M2BN. La corriente **955**, que comprende 3PN y 2M3BN, se obtiene como producto de fondo y está empobrecida en (Z)-2M2BN. "Enriquecida" y "empobrecida" en (Z)-2M2BN se refieren a su concentración en la corriente **942**.

35 La corriente **954** también puede comprender otros pentenonitrilos, seleccionados del grupo que comprende 2M3BN, (E)-2M2BN, y opcionalmente compuestos 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.

40 La destilación se hace funcionar opcionalmente de manera que haga que los compuestos BD dimerizados se enriquezcan en la corriente **954** y se empobrezcan en la corriente **955**, ambos con respecto a la concentración de compuestos BD dimerizados en la corriente **942**. Opcionalmente, los compuestos BD dimerizados se enriquecen en la corriente **954** mediante un azeótropo de dichos compuestos con 2M3BN. Como resultado de las operaciones descritas anteriormente, la corriente **954** comprende más de un 1% en peso, por ejemplo más de un 5% en peso, por ejemplo más de un 10% en peso de 2M3BN, con respecto a la masa total de la corriente **954**.

45 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 la corriente empobrecida en 2M3BN **300** que comprende 3PN. La corriente **967** puede obtenerse en la región superior del aparato de destilación, mientras que la corriente **300** puede obtenerse en la región de fondo del aparato de destilación.

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

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

La concentración de ácido de Lewis residual en el catalizador de las zonas primera ( $Z_1$ ) y segunda ( $Z_2$ ) aumenta en el Ejemplo 1. El estado físico del ácido de Lewis en el catalizador no parece ser crítico, y puede estar presente en el catalizador en solución o por arrastre. Se observa que la presencia del ácido de Lewis se correlaciona 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 la pérdida de rendimiento de ADN.

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

El ejemplo 3 ilustra sistemas de recuperación de catalizador parcialmente segregados con ligando monodentado en los bucles de catalizador  $Z_1/Z_2$  y ligando bidentado en el bucle de catalizador  $Z_3$  en el 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 del ligando monodentado de  $Z_1/Z_2$  al ligando bidentado de  $Z_3$ , y del ligando bidentado y el ácido de Lewis de  $Z_3$  al ligando monodentado de  $Z_1/Z_2$ .

Para este Ejemplo 3, se repite el Ejemplo 2, salvo porque la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) comparten un único sistema de recuperación de catalizador, que no se muestra en la Fig. 1. Un sistema de recuperación de catalizador compartido puede resultar deseable cuando los ligandos que contienen fosfito primero y segundo son iguales, como es el caso en este Ejemplo 3, en el que  $Z_1$  y  $Z_2$  utilizan un catalizador que comprende un ligando de fosfito monodentado. En un sistema compartido de este tipo, se pueden eliminar o cerrar 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 por la línea **226**, puede tomarse una corriente de purga por la línea **227** e introducirse en la línea **126** o directamente en la zona de extracción **150**. En un sistema de recuperación de catalizador compartido de este tipo, cualquier corriente de catalizador parcialmente purificado que entra en la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) pasaría por las líneas **246** y **240** según la configuración que se muestra en la Fig. 1.

### Comparación del Ejemplo 2 y del Ejemplo 3

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 un 0,3% por pase, en base a 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 ( $Z_3$ ), degradan la calidad del ADN producido originalmente y dan como resultado una pérdida de rendimiento de ADN a partir de 1,3-butadieno.

El ejemplo 3 también disminuye la formación de VCH (vinilciclohexano) en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) en aproximadamente un 0,5% por pase en comparación con el Ejemplo 2. Esto resulta deseable porque la conversión de 1,3-butadieno en VCH (en lugar de en 3-pentenitrilo y a continuación adicionalmente en adiponitrilo) representa una pérdida de rendimiento de ADN.

El ejemplo 3 disminuye la producción de subproductos no deseados de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ), especialmente incluido el 2-pentenitrilo, en aproximadamente un 1,0%. Esto es significativo porque los 2-pentenitrilos en la salida de la zona de reacción ( $Z_1$ ) son arrastrados a través de la segunda zona de reacción de isomerización ( $Z_2$ ) sin reaccionar sustancialmente con los 3-pentenitrilos, y a continuación son arrastrados a través de la tercera zona de hidrocianación ( $Z_3$ ) sin reaccionar sustancialmente para formar ADN. Por lo tanto, el 1,3-butadieno convertido en 2-pentenitrilo supone una pérdida de rendimiento con respecto al ADN.

El uso de un ligando de fosfito monodentado (en lugar de un ligando de fosfito bidentado) en las zonas de reacción primera y segunda ( $Z_1$  y  $Z_2$ ) permite aumentar las temperaturas máximas en el aparato de destilación **810**. Esto elimina la necesidad del funcionamiento en vacío, mejorando así la seguridad y fiabilidad de las etapas de recuperación de butadieno.

### Ejemplo 4 a 7 - Extracción de TBC

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

#### Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, se cargan por separado y secuencialmente a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) tres alimentaciones de 1,3-butadieno comerciales. Las tres alimentaciones de 1,3-butadieno comerciales contienen 50 ppm, 100 ppm y 500 ppm de TBC (terc-butilcatecol). A efectos comparativos, la alimentación que contiene 50 ppm de TBC se pone en contacto con un sorbente adecuado, tal como carbón activado o alúmina activada, para

extraer esencialmente todo el TBC de la alimentación de 1,3-butadieno, proporcionando así la alimentación para el Ejemplo Comparativo 4, que contiene menos de aproximadamente 1 ppm (en peso) de TBC. En este Ejemplo 4 puede utilizarse cualquier sorbente adecuado, como conoce el experto en la materia.

5

10

15

20

	Contenido de TBC, ppm (peso) en base a la alimentación de 1,3-butadieno	Configuración del proceso del Ejemplo 2 - Ligando bidentado en la primera zona de reacción (Z <sub>1</sub> ) - Porcentaje en peso de existencias de catalizador Z <sub>1</sub> /Z <sub>2</sub> perdido en productos de reacción de TBC por unidad de tiempo.	Configuración del proceso del Ejemplo 3 - Ligando monodentado en la primera zona de reacción (Z <sub>1</sub> ) - Porcentaje en peso de existencias de catalizador Z <sub>1</sub> /Z <sub>2</sub> 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 instantánea de 1,3-butadieno para eliminar TBC**

El ejemplo 5 ilustra el primero de dos métodos para eliminar TBC de la alimentación de 1,3-butadieno.

Se carga 1,3-butadieno a un tambor de destilación instantánea a presión cercana a la atmosférica. La entrada de calor al tambor de destilación instantánea es de aproximadamente 417,8 kJ/kg de alimentación de 1,3-butadieno. El TBC se extrae como producto de los fondos. 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<sub>1</sub>).

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

El 1,3-butadieno se somete a destilación instantánea y se carga en una entrada inferior de un contactor gas-líquido a contracorriente, mientras se carga una solución acuosa de NaOH a la parte superior del contactor a través de un distribuidor de líquido. A continuación, se carga la corriente de cabeza de 1,3-butadieno purificado y húmedo a un secador de tamiz molecular multilecho con tubos y válvulas en paralelo para permitir la sorción y regeneración selectivas. Se carga de vuelta nitrógeno seco o gas quemado seco a través de los lechos de tamiz molecular para la regeneración. El 1,3-butadieno lavado con sosa cáustica y secado contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

**Ejemplo 7 - Sorción directa para eliminar TBC**

Se carga 1,3-butadieno líquido al primero de dos lechos de sorción que contienen un sorbente de carbón activado como se ilustra en la patente de EE.UU. 4.547.619 de Diaz. Tal como se ha descrito para el secador de tamiz molecular del Ejemplo 6, los lechos de sorción de carbón activado se dotan de tubos y válvulas en paralelo para permitir la sorción y regeneración selectivas. Según sea necesario, los lechos sorbentes se regeneran selectivamente por calentamiento o paso de un gas no oxidante calentado, tal como nitrógeno o vapor sobrecalentado, a través del lecho de sorción. Se controla el flujo de 1,3-butadieno suministrado comercialmente a través del lecho sorbente para proporcionar una corriente de producto intermedio 1,3-butadieno purificado que contiene menos de aproximadamente 5 ppm de TBC.

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

Se repiten los ejemplos 2 y 3 y se supervisa la formación de VCH. El VCH es un subproducto no deseado de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). El VCH es un producto de dimerización cíclico formado por 1,3-butadieno y por lo tanto representa una pérdida de rendimiento de adiponitrilo. Durante el funcionamiento continuo normal, el contenido de VCH del producto de reacción bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) del Ejemplo 2 se mide y se compara con el contenido de VCH del producto de reacción bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) del Ejemplo 3. La formación de VCH en la corriente de producto pentenonitrilo bruto del Ejemplo 2 es aproximadamente un 1% superior al del Ejemplo 3.

**Ejemplo 9 - Producción de vinilciclohexano (VCH) - Operación unitaria de arranque y parada**

Se repite el ejemplo 8 durante el arranque de la unidad y la parada de la unidad. Durante el arranque y la parada de la unidad, se aumenta el reciclado de 1,3-butadieno, debido en parte a menores conversiones por pase y también debido al diseño para estabilizar las operaciones unitarias. 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 proceso del Ejemplo 3 (ligando monodentado en Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>, ligando bidentado en Z<sub>3</sub>) coherentemente inferior a la de la configuración del Ejemplo 2 (ligando bidentado en todas las zonas de reacción Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub>).

5

#### **Ejemplo 10 - Eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub>**

Este ejemplo 10 ilustra la acumulación de mononitrilos C<sub>9</sub> en un bucle de recuperación/regeneración de catalizador integrado. Se repite el Ejemplo 1 y se mide la concentración de mononitrilos C<sub>9</sub> a la salida de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). Las concentraciones varían durante el proceso, variando de aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en base al efluente total de la zona de reacción. Mediante el sistema de purificación de catalizador integrado del Ejemplo 1, los mononitrilos C<sub>9</sub> se acumulan en el bucle de catalizador. Como la concentración de mononitrilos C<sub>9</sub> aumenta en el bucle de catalizador, estos mononitrilos C<sub>9</sub> se transfieren al menos parcialmente en la alimentación enriquecida en 3-pentenitrilo a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>), en la que se convierten fácilmente en DDN y degradan la calidad del producto dinitrilo bruto producido originalmente.

10

15

#### **Ejemplo 11 - Eliminación de mononitrilos C<sub>9</sub> con sistemas de recuperación de catalizador segregados**

Se repite el Ejemplo 3.

20

25

La corriente **126** tiene una mayor concentración de (está enriquecida en) mononitrilos C<sub>9</sub> con respecto al efluente de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). Estos mononitrilos C<sub>9</sub> se reparten entre las fases de refinado y extracto en el sistema de extracción líquido/líquido. El refinado se carga por la línea **510** y **515** a la primera columna K<sub>1</sub> de la sección de separación **1000**. Los mononitrilos C<sub>9</sub> se concentran en la corriente de fondos de K<sub>1</sub> **520** en la que se cargan a la columna K<sub>2</sub>. La columna K<sub>2</sub> se hace funcionar de modo que la mayoría de los mononitrilos C<sub>9</sub> abandonen la columna en la corriente de fondos **530**, en la que fluyen a la columna K<sub>3</sub> y salen por **535**, a continuación, por **420** de la columna K<sub>4</sub>.

30

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

Se repite el Ejemplo 3.

35

40

45

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 utilizado para tratar la corriente de refinado del extractor, puede facilitarse destilando la corriente de producto de reacción de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) de una manera particular. Por ejemplo, después de eliminar el cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno sin reaccionar de la corriente de producto de reacción **122** a través del aparato de destilación **810** como se muestra en la Fig. 4, el aparato de destilación **820** recibe la corriente de fondos (sustancialmente 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 fondos **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 fondos **140**. El aparato de destilación **820** se hace funcionar de tal manera que la corriente enriquecida en catalizador comprenda al menos un 5% en peso de pentenitrilo que incluye la suma de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. De esta manera, tienden a pasar MGN, mononitrilos C<sub>9</sub>, fenol y cresoles a la corriente enriquecida en catalizador.

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

50

Las condiciones del proceso en el aparato de destilación **820** pueden ajustarse para aumentar la concentración relativa de pentenitrilos en la corriente de fondos **140**, disminuyendo así 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.

55

Se elimina aproximadamente un 90% en peso de los mononitrilos C<sub>9</sub> presentes en el 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 mononitrilo C<sub>9</sub> en la carga a la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>) inferior a 1500 ppm, por ejemplo inferior a 1.000 ppm, inferior a 500 ppm, o inferior a 100 ppm, dependiendo de los requisitos de pureza para el efluente de dinitrilo producido originalmente de la tercera zona de reacción (Z<sub>3</sub>).

60

#### **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.

65

Este ejemplo 13 ilustra una eliminación mejorada de mononitrilos  $C_9$  utilizando una configuración de recirculación y bandeja particulares para la bandeja de fondo del aparato de destilación **820** de la Fig. 4, incluido en la sección de separación **125** en la Fig. 1.

5 Uno de los problemas concomitantes al reciclado de catalizador a la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) es que los dinitrilos formados en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) tienden a acumularse en el bucle de reciclado 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**.

10 Para este ejemplo 13, el aparato de destilación **820** de la Fig. 4 está equipado 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.

15 La bandeja de chimenea **870** se encuentra en un punto justo por encima de la entrada de alimentación **852**. El líquido se acumula en la bandeja de chimenea y se extrae por la línea **872** y mediante la bomba **874**, se carga por la línea **876** al calentador de ajuste **880** con una capacidad suficiente para vaporizar al menos parte de la alimentación al 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** justo por encima de la bandeja de chimenea **870**,

20 Se acumula un 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 relleno **854**. La corriente de cabeza **856** puede condensarse parcialmente y el líquido calentarse a reflujo a la parte superior del aparato de destilación **850**.

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

30 **Ejemplo 14 - Comparación de la formación de mononitrilo  $C_9$  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 ( $Z_1$ ).

35 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 1.000 a 10.000 ppm o más de mononitrilos  $C_9$ .

40 **Ejemplo 15 - Destilación especializada de 3-pentenonitrilo**

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

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

50 El producto 3-pentenonitrilo de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) y opcionalmente el efluente de pentenonitrilo isomerizado ("isomerato") de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ), se carga a una columna de destilación multietapa equipada con un condensador de cabeza y tubos 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 líquido en la columna. Se controla el funcionamiento de la columna para proporcionar una corriente de cabeza enriquecida en 3-pentenonitrilo y una corriente de fondo enriquecida en mononitrilos  $C_9$  y dinitrilos que incluyen MGN. La entrada de energía a esta columna para someter a destilación instantánea, enfriar y condensar esencialmente todo el efluente de 3-pentenonitrilo de la segunda zona de reacción ( $Z_2$ ) aumenta significativamente el consumo total de energía por unidad de tiempo del proceso de ADN en comparación con los Ejemplos 2 y 3 que funcionan sin esta etapa de destilación adicional.

**Ejemplo 16 - Mejora de la eliminación de compuestos de punto de ebullición intermedio**

En este Ejemplo 16, se repite el Ejemplo 13.

El ejemplo 16 ilustra una eliminación mejorada de compuestos de punto de ebullición intermedio, tales como MGN, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , 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** sacada del aparato de destilación **850** como se muestra en la Fig. 6.

A continuación, estos compuestos pueden eliminarse al menos en parte del sistema de reacción mediante el proceso de extracción al refinado y del refinado mediante el proceso de tratamiento de refinado descrito anteriormente. A continuación, puede hacerse pasar la corriente de la extracción lateral **878**, directa o indirectamente (por ejemplo, en la corriente de purga de catalizador), a la sección de extracción. De esta manera, se consigue que pase una mayor cantidad de MGN, compuestos  $C_8H_{13}C\equiv N$ , fenol y cresoles a la sección de extracción y se separen del catalizador reciclado. Opcionalmente, puede suministrarse 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 mononitrilo  $C_9$ .

**Ejemplo 17 - Subproductos de TBC**

Este Ejemplo 17 ilustra el comportamiento del terc-butilcatecol (TBC) en el proceso descrito.

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 suelen incluir pequeñas cantidades de TBC para inhibir la polimerización de 1,3-butadieno.

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

El TBC en la alimentación de 1,3-butadieno provoca varios problemas. El TBC reacciona con el ligando en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) para formar subproductos de TBC que forman complejos con el níquel y subproductos de TBC que reaccionan con los ligandos del catalizador. Estos complejos que contienen níquel parecen ser menos activos catalíticamente que el complejo de níquel-ligando del primer catalizador. Los subproductos reactivos de TBC de la reacción de TBC en la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) incluyen adicionalmente compuestos, tales como fenol y cresoles, que pueden reaccionar adicionalmente 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 ( $Z_3$ ) originan problemas similares porque se generan nuevos complejos que contienen níquel. Estos complejos recién generados que contienen níquel son menos activos catalíticamente que el complejo de níquel-ligando del tercer catalizador. Como se describe más adelante, una parte de los subproductos reactivos de TBC se rechaza a la fase de refinado de una sección de extracción líquido/líquido y se elimina del proceso.

Se repiten los ejemplos 2 y 3. Los subproductos reactivos de TBC (por ejemplo, fenol y cresoles) descritos anteriormente se sacan de la columna  $K_4$  de la Fig. 2 como cabezas. Esta retirada a través de la columna  $K_4$  se hace posible haciendo funcionar la columna de separación de pentenitrilo ( $K_2$ ) para mantener la mayor parte de los subproductos de TBC fuera de las cabezas de columna de separación de pentenitrilo.

**Ejemplo 18 - Productos de hidrólisis de ligandos**

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

Una parte del ligando bidentado en el bucle de catalizador de la primera zona de reacción ( $Z_1$ ) reacciona con agua para formar producto ligero de hidrólisis de ligando (LLHP) y producto pesado de hidrólisis de ligando (HLHP). La purga del bucle de catalizador se pone en contacto en el sistema de extracción. La fase de refinado (polar) del sistema de extracción se carga a la sección de separación **1000**. El LLHP se elimina del sistema a través de las cabezas **420** de  $K_4$  y el HLHP se elimina del sistema por la línea **540** de  $K_3$ .

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

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

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

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

#### **Ejemplo 20 - Eliminación de MGN través de la extracción líquido-líquido**

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

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

15 Al menos una parte de la corriente de reciclado 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 superior al de los compuestos de dinitrilo y compuestos con un punto de ebullición inferior al de los compuestos de dinitrilo. El catalizador de la fase de disolvente obtenido en la etapa de extracción líquido/líquido se recicla a continuación a la primera zona de reacción o a la segunda zona de reacción o tanto a la primera como a la segunda zona de reacción.

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

25 Se repite el Ejemplo 3 salvo que el ZnCl<sub>2</sub> (ácido de Lewis) de la tercera zona de reacción Z<sub>3</sub> se carga de nuevo a la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>). El producto bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>) se monitoriza continuamente para el contenido de dinitrilo. Varios minutos después de que la válvula de control se haya abierto parcialmente para cargar el ácido de Lewis de la tercera zona de reacción de nuevo a la primera zona de reacción a una concentración de aproximadamente 100 ppm de zinc, en base al catalizador total cargado a la primera zona de reacción, la válvula de control se abre adicionalmente para aumentar la carga de zinc a la primera zona de reacción a aproximadamente 500 ppm. A 100 ppm de zinc, el producto bruto contiene aproximadamente un 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 bruto de la primera zona de reacción (Z<sub>1</sub>).

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

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

Aproximadamente 100 ppm de Zn en el catalizador reciclado se correlacionan con aproximadamente un 0,8% de rendimiento de MGN. El aumento del nivel de Zn en el catalizador reciclado 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 proceso de preparación de pentenonitrilo.

50 En una primera etapa de proceso (i), se hace reaccionar una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando fosforado para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenitrilo (3PN), 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN), adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN).

55 En una segunda etapa de proceso (ii), se destila el efluente de la zona de reacción de la etapa (i) para eliminar el 1,3-butadieno y para obtener una corriente empobrecida en 1,3-butadieno.

60 En una tercera etapa de proceso (iii), se destila la corriente empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) para obtener corrientes que comprenden una corriente enriquecida en pentenonitrilo y una corriente enriquecida en catalizador.

En una cuarta etapa de proceso (iv), se recicla al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) a la zona de reacción de la etapa (i).

65 El catalizador fluye a, a través de y fuera de la zona de reacción junto con los reaccionantes y productos.

5 Se introduce la corriente de empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) en una columna de destilación que comprende una entrada de alimentación, una salida de extracción superior, una salida de extracción lateral, una salida de extracción de fondo y una sección de rectificación. La sección de rectificación se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior. La sección de rectificación comprende al menos dos etapas de separación.

La corriente enriquecida en pentenonitrilo de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción superior. La corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción de fondo.

10 La sección de rectificación comprende adicionalmente un aparato de recogida de líquidos, tal como una bandeja de chimenea. El aparato de recogida de líquidos se encuentra por encima de la entrada de alimentación. El líquido se recoge en el aparato de recogida de líquidos y pasa por la salida de extracción lateral para formar una corriente de extracción lateral.

15 La corriente de extracción lateral comprende metilglutaronitrilo (MGN).

#### **Ejemplo 24**

20 Se repite el Ejemplo 23.

La columna de destilación se hace funcionar de manera que la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) comprenda al menos un 5% en peso de pentenonitrilo.

#### **Ejemplo 25**

25 Se repiten los Ejemplos 23 y 24.

La columna de destilación se hace funcionar de manera que la corriente de extracción lateral comprenda al menos una parte del adiponitrilo (ADN) introducido como parte de la alimentación a la columna de destilación.

#### **Ejemplo 26**

30 Se repiten los Ejemplos 23 a 25.

35 El producto de reacción de la etapa (i) comprende adicionalmente mononitrilos  $C_9$ , y la corriente de extracción lateral comprende adicionalmente mononitrilos  $C_9$ .

#### **Ejemplo 27**

40 Se repiten los Ejemplos 23 a 26.

El efluente de la zona de reacción comprende uno o más compuestos fenólicos, y la corriente de extracción lateral comprende adicionalmente uno o más compuestos fenólicos, tales como fenol y cresoles.

#### **Ejemplo 28**

45 Se repiten los Ejemplos 23 a 27.

50 Una parte de la corriente de extracción lateral se calienta y se devuelve a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquidos.

#### **Ejemplo 29**

55 Se repiten los Ejemplos 23 a 28.

60 Una parte de la corriente enriquecida en 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 etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente enriquecida en catalizador, una corriente de disolvente de extracción y una corriente de reciclado de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) a una zona de extracción líquido/líquido. La etapa de extracción líquido/líquido comprende adicionalmente separar los líquidos en la zona de extracción líquido/líquido en una primera fase de disolvente que comprende disolvente de extracción y catalizador y una primera fase de refinado que comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN), compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN).

65

El catalizador de dicha fase de disolvente obtenido en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la zona de reacción.

5 La fase de refinado se destila en una o más etapas de destilación para separar el adiponitrilo (ADN) y el metilglutaronitrilo (MGN) de los compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y de los compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinado. La primera corriente de dinitrilo refinado se destila 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 dicha segunda corriente de dinitrilo refinado se recicla a la etapa de extracción líquido/líquido.

### Ejemplo 30

15 Se repite el Ejemplo 29.

Una parte de la corriente de extracción lateral se introduce en la zona de extracción líquido/líquido.

### Ejemplo 31

20 Se repiten los Ejemplos 23 a 30.

25 Se recupera el 3-pentenitrilo de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii). Se recupera el 2-metil-3-butenitrilo de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii) y se isomeriza el 2-metil-3-butenitrilo recuperado para preparar 3-pentenitrilo. Al menos una parte del 3-pentenitrilo recuperado de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii) y preparado a partir de la isomerización de 2-metil-3-butenitrilo se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno (HCN) para preparar adiponitrilo (ADN).

30 Cabe señalar que las relaciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse en el presente documento en un formato de intervalo. Debe entenderse que un formato de intervalo de este tipo se utiliza por razones de comodidad y brevedad, y por lo tanto, debe interpretarse de manera flexible para que incluya no sólo los valores numéricos citados explícitamente como los límites del intervalo, sino también para que incluya todos los valores numéricos individuales o sub-intervalos comprendidos dentro de ese intervalo como si se citara explícitamente cada valor numérico y sub-intervalo. A modo de ilustración, un intervalo de concentración "de aproximadamente un 0,1% a aproximadamente un 5%" debe interpretarse que incluye no sólo la concentración citada explícitamente de aproximadamente un 0,1% en peso a aproximadamente un 5% en peso, sino también las concentraciones individuales (por ejemplo, 1%, 2%, 3% y 4%) y los sub-intervalos (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 "de aproximadamente "x" a "y" incluye "de aproximadamente "x" a aproximadamente "y".

40

45

50

55

60

65

**Reivindicaciones**

1. Proceso de preparación de pentenonitrilo, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
  - 5 (i) hacer reaccionar en una zona de reacción una mezcla que comprende 1,3-butadieno (BD) y cianuro de hidrógeno (HCN) en presencia de un catalizador que comprende Ni de valencia cero y un ligando fosforado para producir un producto de reacción que comprende 3-pentenonitrilo (3PN), 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN), adiponitrilo (ADN) y metilglutaronitrilo (MGN);
  - 10 (ii) destilar el efluente de la zona de reacción de la etapa (i) para eliminar el 1,3-butadieno y para obtener una corriente empobrecida en 1,3-butadieno;
  - (iii) destilar la corriente empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) para obtener unas corrientes que comprenden una corriente enriquecida en pentenonitrilo y una corriente enriquecida en catalizador; y
  - (iv) reciclar al menos una parte de la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) a la zona de reacción de la etapa (i)
  - 15 en el que el catalizador atraviesa la zona de reacción junto con los reaccionantes y productos, en el que la corriente empobrecida en 1,3-butadieno de la etapa (ii) se introduce en una columna de destilación que comprende una entrada de alimentación, una salida de extracción superior, una salida de extracción lateral, una salida de extracción de fondo y una sección de rectificación,
  - 20 en el que la sección de rectificación se proporciona entre la entrada de alimentación y la salida de extracción superior, en el que la sección de rectificación comprende al menos dos etapas de separación, en el que la corriente enriquecida en pentenonitrilo de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción superior,
  - 25 en el que la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) se saca de la salida de extracción de fondo, en el que dicha sección de rectificación comprende adicionalmente un aparato de recogida de líquidos, en el que el aparato de recogida de líquidos se encuentra por encima de la entrada de alimentación,
  - en el que el líquido se recoge en el aparato de recogida de líquidos y se hace pasar por la salida de extracción lateral para formar una corriente de extracción lateral, y en el que dicha corriente de extracción lateral comprende metilglutaronitrilo (MGN).
- 30 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente enriquecida en catalizador de la etapa (iii) comprende al menos un 5% en peso de pentenonitrilo.
3. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha corriente de extracción lateral comprende al menos una parte del adiponitrilo (ADN) introducido como parte de la alimentación a la columna de destilación.
- 35 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto de reacción de la etapa (i) comprende adicionalmente mononitrilos C<sub>9</sub>, y en el que dicha corriente de extracción lateral comprende adicionalmente mononitrilos C<sub>9</sub>.
- 40 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el aparato de recogida de líquidos comprende una bandeja de chimenea.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el efluente de la zona de reacción comprende uno o más compuestos fenólicos, y en el que dicha corriente de extracción lateral comprende adicionalmente uno o más compuestos fenólicos.
- 45 7. Proceso según la reivindicación 6, en el que se introducen uno o más compuestos fenólicos en la zona de reacción como una impureza del ligando fosforado.
- 50 8. Proceso según la reivindicación 6, en el que se generan uno o más compuestos fenólicos por hidrólisis del ligando fosforado.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que los compuestos fenólicos están seleccionados del grupo que consiste en fenol y cresoles.
- 55 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que una parte de la corriente de extracción lateral se calienta y se devuelve a la columna de destilación en un punto por encima del aparato de recogida de líquidos.
- 60 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una parte de la corriente enriquecida en 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, en el que la etapa de extracción líquido/líquido comprende introducir una parte de la corriente enriquecida en catalizador, una corriente de disolvente de extracción y una corriente de reciclado de dinitrilo que comprende adiponitrilo (ADN) en una zona de extracción líquido/líquido,
- 65 en el que la etapa de extracción líquido-líquido comprende adicionalmente separar los líquidos en la zona de extracción líquido-líquido en una primera fase de disolvente que comprende disolvente de extracción y catalizador, y

una primera fase de refinado que comprende adiponitrilo (ADN), metilglutaronitrilo (MGN), compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN);

5 en el que el catalizador de dicha fase de disolvente obtenido en dicha etapa de extracción líquido/líquido se recicla a la zona de reacción,

en el que la fase de refinado se destila en una o más etapas de destilación para separar el adiponitrilo (ADN) y el metilglutaronitrilo (MGN) de los compuestos con un punto de ebullición superior al del adiponitrilo (ADN) y de los compuestos con un punto de ebullición inferior al del metilglutaronitrilo (MGN) para obtener una primera corriente de dinitrilo refinado,

10 en el que dicha primera corriente de dinitrilo refinado se destila adicionalmente para eliminar el metilglutaronitrilo (MGN) de la primera corriente de dinitrilo refinado para obtener una segunda corriente de dinitrilo refinado enriquecida en adiponitrilo, y

en el que al menos una parte de dicha segunda corriente de dinitrilo refinado se recicla a la etapa de extracción líquido/líquido.

15 12. Proceso según la reivindicación 11, en el que una parte de la corriente de extracción lateral se introduce en la zona de extracción líquido/líquido.

20 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el 3-pentenitrilo se recupera de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii).

14. Proceso según la reivindicación 13, en el que el 2-metil-3-butenitrilo se recupera de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii) y el 2-metil-3-butenitrilo recuperado se isomeriza para preparar 3-pentenitrilo.

25 15. Proceso según la reivindicación 14, en el que al menos una parte del 3-pentenitrilo recuperado de la corriente enriquecida en pentenitrilo de la etapa (iii) y preparado a partir de la isomerización del 2-metil-3-butenitrilo se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno (HCN) para preparar adiponitrilo (ADN).

30

35

40

45

50

55

60

65

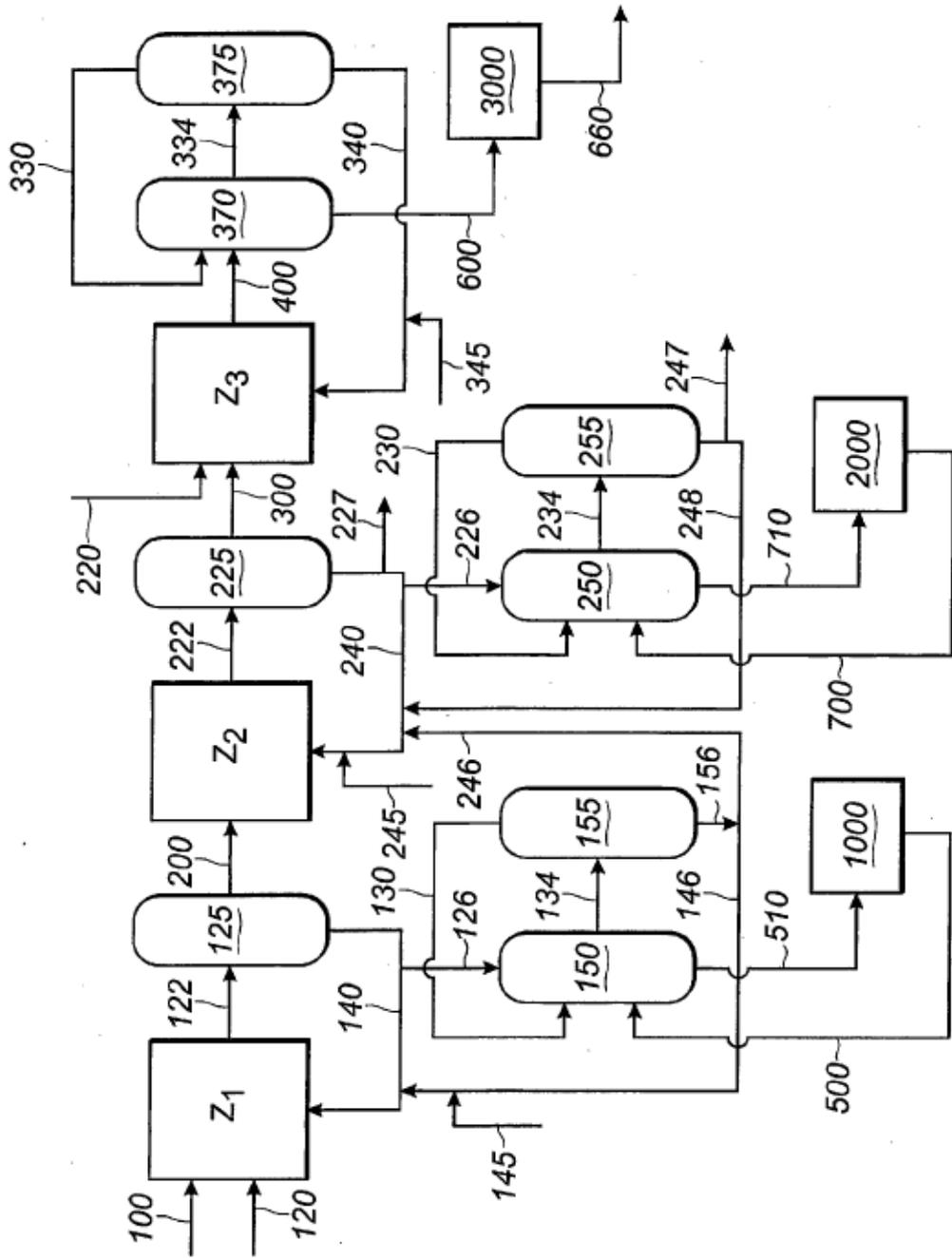


FIG. 1

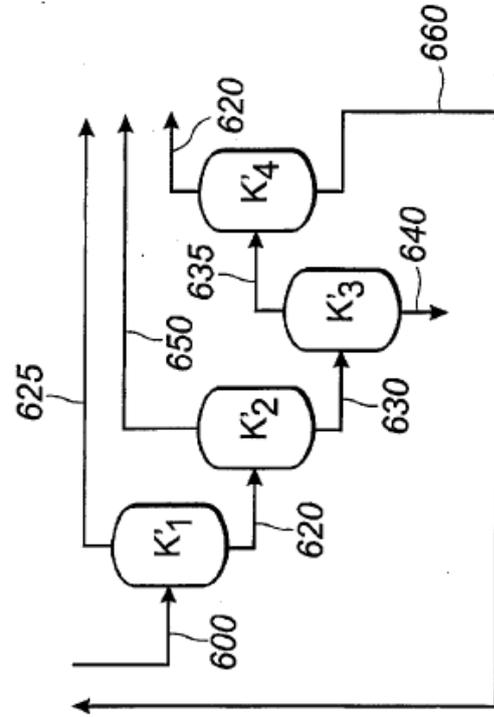


FIG. 2

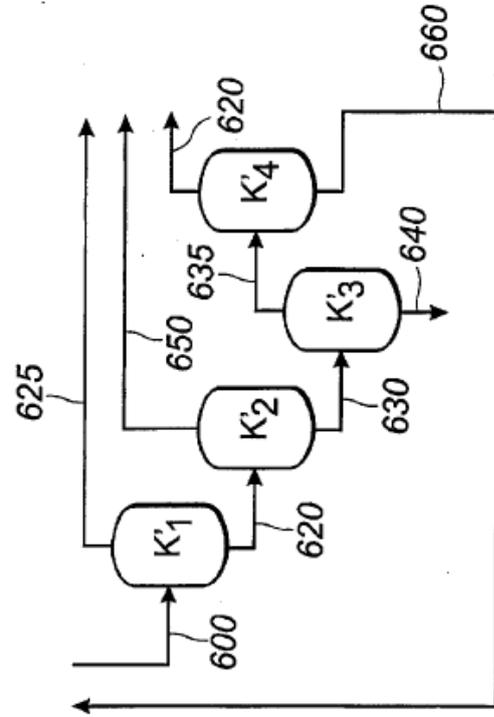


FIG. 3

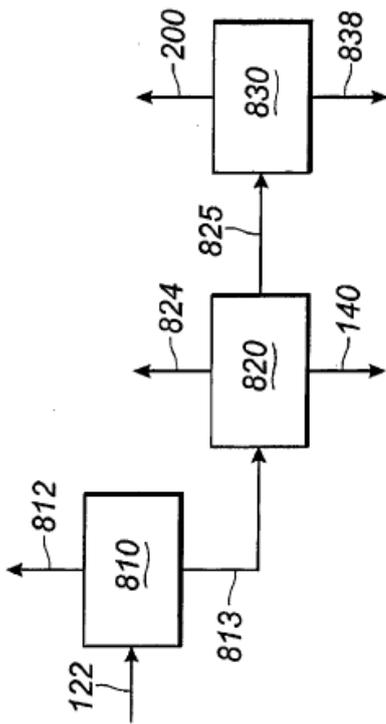


FIG. 4

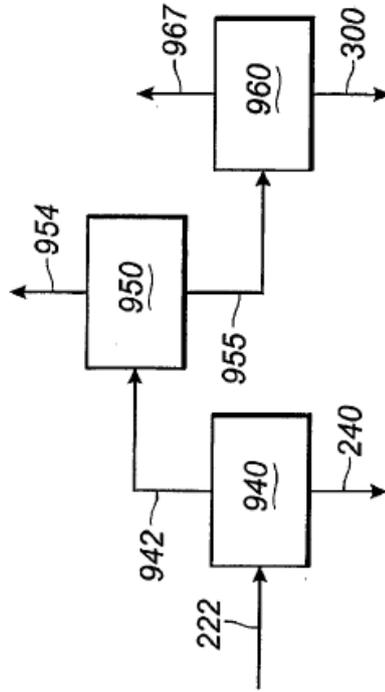


FIG. 5

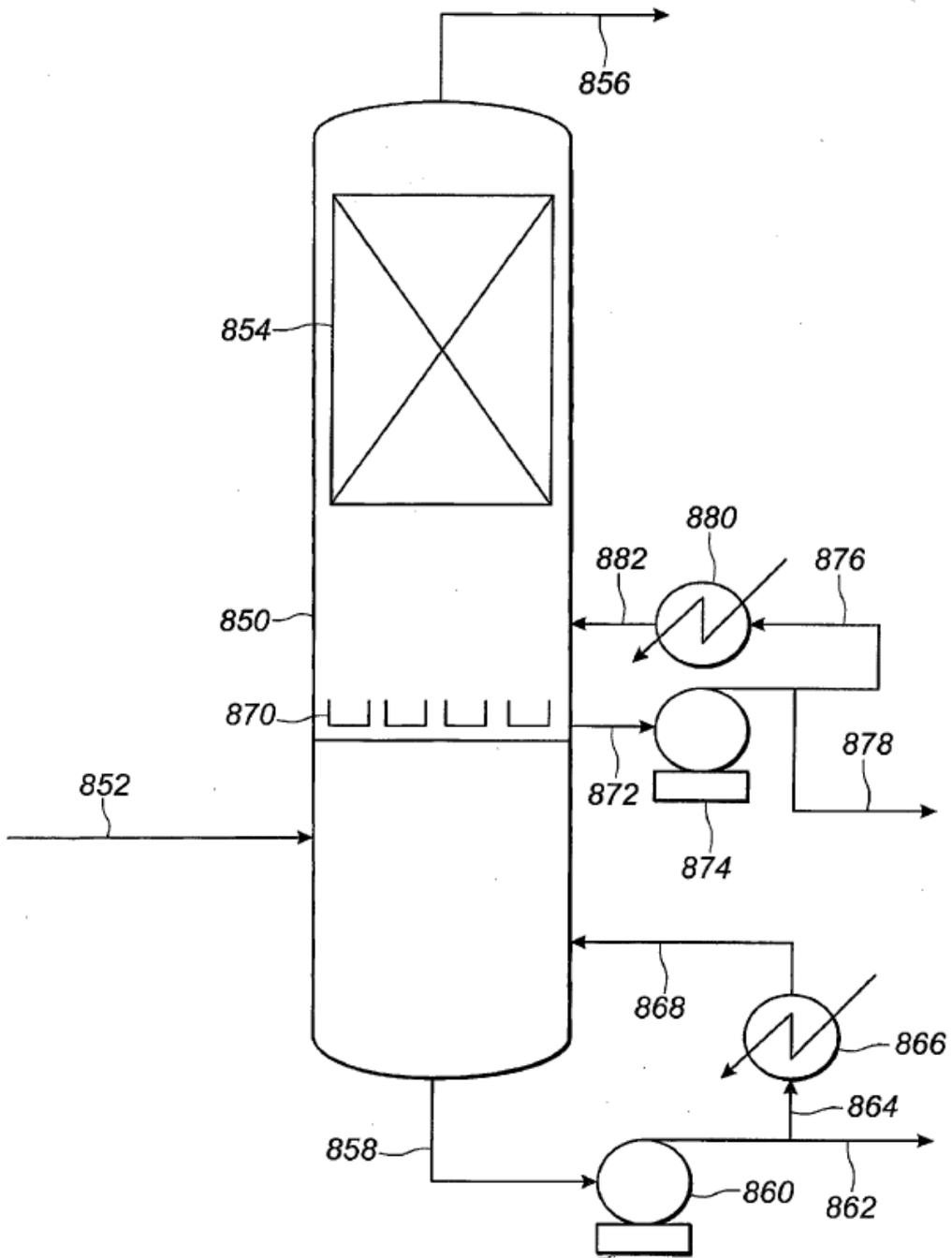


FIG. 6