



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 428**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701204 .9**  
96 Fecha de presentación : **27.01.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1713760**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Método para producir dinitrilos.**

30 Prioridad: **29.01.2004 DE 10 2004 004 683**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Jungkamp, Tim;**  
**Baumann, Robert;**  
**Bartsch, Michael;**  
**Haderlein, Gerd;**  
**Luyken, Hermann y**  
**Scheidel, Jens**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 308 428 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método para producir dinitrilos.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo.

Puede tomarse una descripción de los rasgos esenciales de un método coherente para la producción de adipodinitrilo en US 4,080,374, donde se hace reaccionar por ejemplo 1,3-butadieno según US 3,496,215 con cianuro de hidrógeno para obtener una mezcla que contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. De acuerdo con US 3,542,874, el 2-  
10 metil-3-butenitrilo puede ser, por ejemplo, transformado hasta su isómero 3-pentenitrilo. En una etapa adicional, el así obtenido 3-pentenitrilo puede, por ejemplo, de acuerdo con US3,752,839 hacerse reaccionar con cianuro de hidrógeno hasta obtener una mezcla que contiene adipodinitrilo y metilglutaronitrilo.

15 Los métodos conocidos para la producción de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo tienen una multitud de pasos. También los pasos individuales del método, ordenamientos y sus mejoramientos habían sido ya discutidos.

Así, por ejemplo US 3,773,809 y US 4,385,007 describen un método para la extracción de catalizadores de níquel (0), el cual es usado en procesos de adición de cianuro de hidrógeno, de mezclas que contienen el 3- ó 4-pentenitrilo. Se da por hecho un rendimiento de más del 60% en la adición de cianuro de hidrógeno. Sin embargo, este nivel de  
20 rendimiento se puede alcanzar únicamente con grandes pérdidas de los catalizadores de níquel (0).

El tratamiento de la corriente obtenida en la extracción es descrito en US 4,080,374, la cual describe un método para recuperar la descarga de la adición de cianuro de hidrógeno mediante la extracción, centrifugación del producto refinado y a continuación destilación, con objeto de recuperar el nitrilo y el medio de extracción de la fase de la  
25 extracción rica en adiponitrilo. Sin embargo, con esta recuperación se tiene la necesidad de separar tanto como se pueda de forma completa el medio de extracción y el pentenitrilo del corriente del catalizador, a presiones técnicamente razonables así como temperaturas altas las cuales conducen a una, por lo menos, parcial descomposición del valioso producto adipodinitrilo, por ejemplo por reacción con los promotores respectivamente empleados, cloruro de zinc o trifenilboro.

30 Respecto a recuperar, con el retorno del pentenitrilo que no reaccionó, la descarga de la reacción de adición al pentenitrilo del cianuro de hidrógeno hasta dar adipodinitrilo, es de mencionar la US 3,564,040, la cual describe la eliminación de trans-2-pentenitrilo de una mezcla de cis-, trans-3-pentenitrilos y 4-pentenitrilos mediante la producción catalítica de isómeros del trans-2-pentenitrilo hasta dar cis-2-pentenitrilo. A la producción del  
35 isómero sigue una destilación fraccionada para la separación del cis-2-pentenitrilo y recuperación del corriente de pentenitrilo con el trans-2-pentenitrilo restante, el cual es transformado en el reactor en isómero hasta dar cis-2-pentenitrilo. De los ejemplos de la US 3,564,040 resulta que ya con trans-2-pentenitrilo al 2,5% en peso se da un envenenamiento de los catalizadores de adición de cianuro de hidrógeno.

40 Referente a la separación de los cis-2-pentenitrilos de las mezclas de 3- y 4-pentenitrilo son de mencionar US 3,852,325 y US 3,852,327, las cuales describen la producción de isómeros de trans-2-pentenitrilo con adición de ácido Lewis, con haluro de triarilboro ó bien con níquel (0) con ligandos de tritoluilsfosfito, para transformar trans-2-pentenitrilo en cis-2-pentenitrilo, el cual se deja separar más fácilmente de los 3-pentenitrilos.

45 En la US 3,766,241 se describe la elaboración del adipodinitrilo, la cual se refiere a la recuperación de la descarga de la adición de cianuro de hidrógeno mediante su tratamiento con amoníaco, para precipitar, como producto de adición de amoníaco, el cloruro de zinc (II) que se emplea como promotor en la adición de cianuro de hidrógeno.

50 Las hasta ahora conocidas etapas individuales del método, las cuales son necesarias para aislar el adipodinitrilo de una mezcla de adición de cianuro de hidrógeno así como para retornar el pentenitrilo no reaccionado y el catalizador de níquel (0), para evitar en el método las pérdidas de insumos, conducen a resultados no muy satisfactorios por la pérdida de catalizadores y productos valiosos.

55 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es poner a disposición un método integrado para la producción de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, el cual esencialmente evite las desventajas antes discutidas del método según el estado de la técnica y, preferiblemente, tenga las ventajas a continuación enumeradas.

Este objetivo se logra mediante el método acorde con la invención para la producción de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo.

60 El método acorde con la invención se caracteriza por las siguientes etapas:

(a) Reacción de una corriente de reactivos que contiene pentenitrilo con cianuro de hidrógeno en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un promotor, para obtener una corriente de reacción que  
65 contiene el pentenitrilo, por lo menos un complejo de ligando de fósforo y níquel (0) como catalizador, productos de degradación del catalizador, por lo menos un promotor del grupo compuesto por los ácidos de Lewis  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $Et_3Al_2Cl_3$ ,  $EtAlCl_2$  y  $BFen_3$ , adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,

## ES 2 308 428 T3

- (b) destilación de la corriente de reacción para obtener una corriente empobrecida 3, la cual contiene como cola de la destilación por lo menos un catalizador, productos de degradación del catalizador, por lo menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo y, como cabeza de la destilación, una corriente 4 enriquecida en pentenonitrilos,
- (c) Extracción de la corriente 3 con un medio para el efecto contenido en la corriente 5, el cual es elegido de entre el grupo compuesto por ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano, n-heptano, isómeros C6-, C7-, C8 cicloalifáticos, isómeros C6-, C7-, C8-, C9-isoalifáticos, cis-, trans-decahidronaftaleno y mezclas de ellos para obtener, como producto de cabeza, una corriente 6 enriquecida con medio de extracción, la cual contiene al catalizador, y como lodo una corriente 7 empobrecida en medio de extracción, la cual contiene el producto de degradación del catalizador, el por lo menos un promotor, pentenonitrilo, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,
- (d) destilación de la corriente 6 para obtener una corriente 8 que contiene como lodo el catalizador y una corriente 9 que contiene como cabeza al medio de extracción,
- (e) destilación de la corriente 7 para obtener una corriente 10 como colam, la cual contiene el producto de degradación del catalizador, el al menos un promotor, pentenonitrilo, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, y como cabeza una corriente 11 que contiene el medio de extracción,
- (f) destilación de la corriente 10 para obtener como lodo una corriente 12, la cual contiene el producto de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, y como cabeza una corriente 13 que contiene pentenonitrilo, donde la corriente 4 y/o la corriente 13 enriquecidas en pentenonitrilos contienen cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo y son por lo menos parcialmente destiladas para obtener una corriente 18 empobrecida en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo y una corriente 19 enriquecida en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-Metil-2-butenonitrilo, y la corriente 18 es por lo menos parcialmente devuelta al paso (a) del método.
- (g) destilación de la corriente 12 para obtener como lodo una corriente 14, la cual contiene productos de degradación del catalizador y el al menos un promotor, y como producto de cabeza una corriente 15, la cual contiene adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,
- (h) destilación de la corriente 15 para obtener una corriente 16 que contiene como lodo adipodinitrilo y una corriente 17 que contiene como cabeza metilglutaronitrilo.

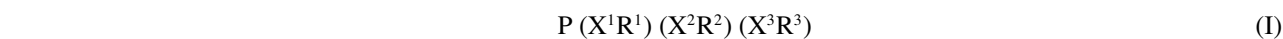
En el paso (a) del método ocurre la reacción de un insumo, el cual contiene pentenonitrilo, con cianuro de hidrógeno en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un promotor para obtener una corriente de reacción que contiene pentenonitrilo, el al menos un catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo. Otro componente de la corriente de reacción es el ácido valérico.

La corriente empleada de insumos proviene preferiblemente de la adición homogénea de cianuro de hidrógeno al butadieno en presencia de un catalizador de níquel (0), el cual es de por sí conocido a partir del estado de la técnica.

En el paso (a) se emplea como catalizador un complejo de ligando de fósforo y níquel (0). En los complejos de Ni (0), los cuales contienen ligandos que contienen fósforo y/o ligandos libres que contienen fósforo, se trata preferiblemente de complejos de níquel (0) diluidos de forma homogénea.

Los ligandos de los complejos de níquel (0) que contienen fósforo y los ligandos libres que contienen fósforo son elegidos preferiblemente de fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos mono- ó bidentados.

Estos ligandos que contienen fósforo exhiben preferiblemente la fórmula (I):



En el sentido de la presente invención, se entiende por compuesto (I) un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula mencionada.

De acuerdo con la invención,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  son, independientemente uno de otro, oxígeno o un enlace sencillo. En el caso de que todos los grupos  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  sean enlaces sencillos, entonces el compuesto I representa una fosfina de la fórmula  $P(R^1R^2R^3)$  con la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  en esta descripción tienen el significado mencionado.

En caso de que dos de los grupos  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  sean enlaces sencillos y uno sea oxígeno, entonces el compuesto I representa un fosfinito de la fórmula  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  ó  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  ó  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  con la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  nuevamente tienen el significado mencionado.

## ES 2 308 428 T3

En caso de que uno de los grupos  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  sea un enlace sencillo y dos sean oxígeno, entonces el compuesto I representa un fosfonito de la fórmula  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  ó  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  ó  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  con la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen el significado dado en esta descripción.

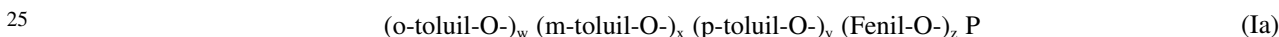
5 En una forma preferida de operar, todos los grupos  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  deberían ser oxígeno, de modo que ventajosamente el compuesto I representa un fosfito de la fórmula  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  con la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  nuevamente representan el significado mencionado.

10 De acuerdo con la invención,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  representan, independientemente uno de otro, los mismos o diferentes radicales orgánicos. Como  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , entran en consideración, independientemente uno de otro, radicales alquilo, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo, como fenilo, o-toluido, m-toluido, p-toluido, 1-naftilo, 2-naftilo, ó hidrocarbilo, preferiblemente con 1 a 20 átomos de carbono, como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden estar interconectados directamente, por consiguiente no estar enlazados únicamente sobre el átomo central de fósforo. Preferiblemente, los  
15 grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  no están enlazados directamente unos con otros.

En una forma preferida de operar entrar en consideración como grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  radicales elegidos de entre el grupo compuesto por fenilo, o-toluido, m-toluido y p-toluido. En una forma particularmente preferida de operar, máximo dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deben ser gruposfenilo.

20 En otra forma preferida de operar, máximo dos de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  deben ser grupos o-toluido.

Como compuestos I especialmente preferidos pueden usar tales de la fórmula Ia



Donde w, x, y y z son un número natural y vale la siguiente condición:  $w + x + y + z = 3$  y  $w, z \leq 2$ .

30 Tales compuestos Ia son por ejemplo (p-toluil-O)-(fenil-O)<sub>2</sub>P, (m-toluil-O)-(fenil-O)<sub>2</sub>P, (o-toluil-O)-(fenil-O)<sub>2</sub>P, (p-toluil-O)<sub>2</sub>(fenil-O)P, (m-toluil-O)<sub>2</sub>(fenil-O)P, (o-toluil-O)<sub>2</sub>(fenil-O)P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)-(fenil-O)P, (o-toluil-O)-(p-toluil-O)-(fenil-O)P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)-(fenil-O)P, (p-toluil-O)<sub>3</sub>P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)<sub>2</sub>P, (o-toluil-O)-(p-toluil-O)<sub>2</sub>P, (m-toluil-O)<sub>2</sub>(p-toluil-O)P, (o-toluil-O)<sub>2</sub>(p-toluil-O)P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)-(p-toluil-O)P, (m-toluil-O)<sub>3</sub>P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)<sub>2</sub>P (o-toluil-O)<sub>2</sub>(m-toluil-O)P, o mezcla de tales compuestos.

35 Por ejemplo, puede obtenerse la mezcla que contiene (m-toluil-O)<sub>3</sub>P, (m-toluil-O)<sub>2</sub>(p-toluil-O)P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)<sub>2</sub>P y (p-toluil-O)<sub>3</sub>P mediante reacción entre un trihaluro de fósforo como tricloruro de fósforo y una mezcla que contiene m-cresol y p-cresol, en particular en la relación molar 2:1, como resulta del fraccionamiento destilativo de petróleo.

40 En otra forma igualmente preferida de operar, entran en consideración como ligandos que contienen fósforo los fosfitos de la fórmula Ib descritos en mayor detalle en la DE-A 199 53 058:



con

50  $R^1$ : Radical aromático con un sustituyente alquilo  $C_1$ - $C_{18}$  en la posición o- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, ó con un sustituyente aromático en la posición o- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema aromático que tiene anillo lateral condensado en la posición o- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático,

55  $R^2$ : Radical aromático con un sustituyente alquilo  $C_1$ - $C_{18}$  en la posición m- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, ó con un sustituyente aromático en la posición m- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, un con un sistema aromático que tiene anillo lateral condensado en posición m-respecto al átomo oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, donde el radical aromático en posición o- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de hidrógeno,

60  $R^3$ : Radical aromático con un sustituyente alquilo  $C_1$ - $C_{18}$  en la posición p- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, ó con un sustituyente aromático en la posición p- respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, donde el radical aromático en posición o- respecto al átomo de oxígeno que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de hidrógeno,

65

## ES 2 308 428 T3

R4: radical aromático que en posición o-, m- y p- respecto al átomo de oxígeno que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva sustituyentes diferentes a los que se definieron para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, donde el radical aromático en posición o- respecto al átomo de oxígeno que une al átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de hidrógeno

x: 1 ó 2,

y, z, p: independientemente uno de otro son 0, 1 ó 2 con la condición de que  $x+y+z+p = 3$ .

De la DE\_A 199 53 058 se pueden conocer los fosfitos preferidos de la fórmula Ib. Como radicales R<sup>1</sup> entran de modo ventajoso en consideración los grupos o-toluil-, o-etil-fenil-, o-n-propil-fenil-, o-isopropil-fenil-, o-n-butil-fenil-, o-sec-butil-fenil-, o-tert-butilfenil-, (o-fenil)-fenil- ó 1-naftil.

Como radical R<sup>2</sup> se prefieren grupos m-toluil-, m-etil-fenil-, m-n-propil-fenil-, m-isopropil-fenil-, m-n-butil-fenil-, m-sec-butil-fenil-, m-tert-butil-fenil-, (m-fenil)-fenil- ó 2-naftil-.

Como radical R<sup>3</sup> entran en consideración de modo ventajoso grupos p-toluil-, p-etil-fenil-, p-n-propil-fenil-, p-isopropil-fenil-, p-n-butilfenil-, p-sec-butil-fenil-, p-tert-butil-fenil- ó (p-fenil)-fenil-.

Preferiblemente el radical R<sup>4</sup> es fenilo. Preferiblemente p es igual a cero. Para los índices x, y, z y p en el compuesto Ib resultan las siguientes posibilidades:

Los fosfitos preferidos de la fórmula Ib son aquellos en los que p es igual cero así como R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente unos de otros son elegidos de entre o-isopropil-fenil, m-toluil y p-toluil, y R<sup>4</sup> es fenilo.

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

Los fosfitos particularmente preferidos de la fórmula Ib son aquellos en los que R<sup>1</sup> del radical o-isopropil-fenil-, R<sup>2</sup> del radical m-toluil y R<sup>3</sup> del radical p-toluil tienen los índices mencionados en la tabla precedente; además, tales en los que R<sup>1</sup> del radical o-toluil, R<sup>2</sup> del radical m-toluil y R<sup>3</sup> del radical p-toluil tienen los índices mencionados en la tabla; además, aquellos en los que R<sup>1</sup> del radical 1-naftil, R<sup>2</sup> del radical m-toluil y R<sup>3</sup> del radical p-toluil tienen los índices mencionados en la tabla; además, aquellos en los que R<sup>1</sup> del radical o-toluil, R<sup>2</sup> del radical 2-naftil y R<sup>3</sup> del radical p-toluil tienen los índices mencionados en la tabla; y finalmente, aquellos en los que R<sup>1</sup> del radical o-isopropil-fenil-, R<sup>2</sup> del radical 2-naftil y R<sup>3</sup> del radical p-toluil tienen los índices mencionados en la tabla; así como mezclas de estos fosfitos.

Pueden obtenerse fosfitos de la fórmula Ib en los que se:

- a) reacciona un trihaluro de fósforo con un alcohol elegido de entre el grupo compuesto por R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH y R<sup>4</sup>OH o sus mezclas para obtener un monoéster de ácido dihalogenofosfórico,
- b) reacciona el mencionado éster de ácido dihalogenofosfórico con un alcohol elegido de entre el grupo compuesto por R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH y R<sup>4</sup>OH o sus mezclas para obtener un diéster de ácido monohalogenofosfórico y
- c) reacciona el mencionado diéster de ácido monohalogenofosfórico con un alcohol elegido de entre el grupo compuesto por R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH y R<sup>4</sup>OH o sus mezclas para obtener un fosfito de la fórmula Ib.

La reacción puede ser realizada en tres pasos separados. Del mismo modo, pueden combinarse dos de los tres pasos, es decir a) con b) ó b) con c). De modo alternativo, pueden combinarse unos con otros los pasos a), b) y c).

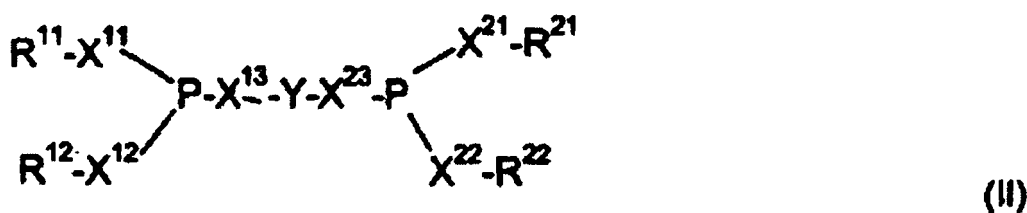
## ES 2 308 428 T3

Mediante sencillos ensayos tentativos pueden determinarse fácilmente parámetros y cantidades adecuados de los alcoholes elegidos de entre el grupo compuesto por R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH y R<sup>4</sup>OH o sus mezclas.

5 Entran en consideración como trihaluro de fósforo fundamentalmente todos los trihaluros de fósforo, preferiblemente aquellos en los que se usa como haluro Cl, Br, I, en particular Cl, así como sus mezclas. También pueden usarse como trihaluro de fósforo mezclas de diferentes fosfinas substituidas con halógenos iguales o distintos. Se prefiere particularmente PCl<sub>3</sub>. De la DE-A 199 53 058 pueden tomarse otros detalles para las condiciones de reacción durante la producción de los fosfitos Ib y para la recuperación.

10 Pueden también usarse como ligandos los fosfitos Ib en forma de una mezcla de diferentes fosfitos Ib. Tal mezcla puede por ejemplo resultar durante la producción de los fosfitos Ib.

15 Ciertamente, se prefiere que el ligando que contienen fósforo sea polidentado, en particular sea bidentado. Por ello, el ligando usado exhibe preferiblemente la fórmula II



25 donde

X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup>, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup>, X<sup>23</sup> son, independientemente uno de otro, oxígeno o un enlace sencillo

30 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> son, independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes, individuales o entrelazados

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> son, independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes, individuales o entrelazados

Y son grupos puente

35 Se entiende por compuesto II, en el sentido de la presente invención, un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de las fórmulas previamente mencionadas.

40 En una forma preferida de operar, X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup>, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup>, X<sup>23</sup> representan oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y está unido con grupos fosfito.

45 En otra forma preferida de operar, X<sup>11</sup> y X<sup>12</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>13</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>11</sup> y X<sup>13</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>12</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo de un fosfonito está rodeado con X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> y X<sup>13</sup>. En tal caso X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> pueden representar oxígeno o X<sup>21</sup> y X<sup>22</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>21</sup> y X<sup>23</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>22</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>23</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>21</sup> y X<sup>22</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>21</sup> pueden representar oxígeno y X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo de un fosfito, fosfonito, fosfinito ó fosfina, preferiblemente de un fosfonito, puede estar rodeado con X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup>.

50 En otra forma preferida de operar, X<sup>13</sup> puede representar oxígeno y X<sup>11</sup> y X<sup>12</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>11</sup> puede representar oxígeno y X<sup>12</sup> y X<sup>13</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fosfonito está rodeado de X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> y X<sup>13</sup>. En tal caso, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar oxígeno o X<sup>23</sup> puede representar oxígeno y X<sup>21</sup> y X<sup>22</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>21</sup> puede representar oxígeno y X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo o X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo de un fosfito, fosfinito ó fosfina, preferiblemente un fosfinito puede estar rodeado con X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup>.

55 En otra forma preferida de operar, X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> y X<sup>13</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo de una fosfina está rodeado X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> y X<sup>13</sup>. En tal caso, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar oxígeno o X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup> puede representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo de un fosfito ó fosfina, preferiblemente una fosfina, puede estar rodeado por X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> y X<sup>23</sup>.

60 Como grupos puente Y entran en consideración preferiblemente grupos arilo no substituidos o substituidos con, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógenos como flúor, cloro, bromo, alquilos halogenados, como trifluorometilo, arilos como fenilo, preferiblemente aquellos con 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis (fenol) ó bis (naftol).

## ES 2 308 428 T3

Los radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> pueden representar, independientemente unos de otros, radicales orgánicos iguales o diferentes. De modo ventajoso entran en consideración como radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> los radicales arilo, preferiblemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, los cuales pueden ser grupos no sustituidos ó mono ó polisustituidos, en particular mediante grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilos halogenados, como trifluorometilo, arilos como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

Los radicales R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> pueden representar, independientemente unos de otros, radicales orgánicos iguales o diferentes. De modo ventajoso, entran en consideración como radicales R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> los radicales arilo, preferiblemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, los cuales pueden ser grupos no sustituidos ó mono ó polisustituidos, en particular mediante grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilos halogenados, como trifluorometilo, arilos como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

Los radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> pueden estar aislados o entrelazados. También los radicales R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> pueden estar aislados o entrelazados. Los radicales R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> pueden estar todos aislados, dos entrelazados y dos aislados o todos entrelazados de la manera descrita.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III, IV y V mencionados en la US 5,723,641. En una forma de operar particularmente preferida entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III IV, V, VI y VII mencionados en la US 5,512,696, en particular los compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 31. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV mencionados en la US 5,821,378, en especial los compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 73.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III, IV, V y VI mencionados en la US 5,512,695, en especial los compuestos allí mencionados usados en los ejemplos 1 a 6. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII y XIV mencionados en la US 5,981,772, en especial los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 66.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la US 6,127,567 y los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 29. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX y X, mencionados en la US 6,020,516, en especial los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 33. En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la US 5,959,135 y los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 13.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos de la fórmula I, II y III mencionados en la US 5,847,191. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la US 5,523,453, en especial los compuestos allí representados en la fórmula 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la WO 01/14392, preferiblemente los compuestos allí representados en la fórmula V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la WO 98/27054. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la WO 99/13983. En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la WO 99/64155.

En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la inscripción alemana de patente DE 100 380 37. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la inscripción alemana de patente DE 100 460 25. En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la inscripción alemana de patente DE 101 502 85.

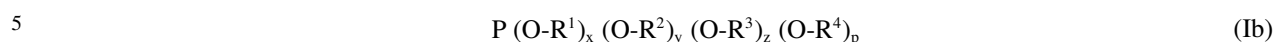
En una forma particularmente preferida de operar entran en consideración los compuestos mencionados en la inscripción alemana de patente DE 101 502 86. En una forma particularmente preferida de operar, entran en consideración los compuestos mencionados en la inscripción alemana de patente DE 102 071 65. En otra forma particularmente preferida de operar de la presente invención entran en consideración los ligandos de quelato que contienen fósforo mencionados en la US 2003/0100442 A1.

En otra forma particularmente preferida de operar, de la presente invención entran en consideración los ligandos de quelato que contienen fósforo mencionados en la inscripción alemana de patentes no publicada número de referencia DE 103 50 999: 2 del 30.10.2003.

Los compuestos descritos I, Ia, Ib y II así como su producción son de por sí conocidos. Como ligandos que contienen fósforo, pueden emplearse también mezclas que contienen por lo menos dos de los compuestos I, Ia, Ib y II.

## ES 2 308 428 T3

En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se elige el ligando de complejos de níquel (0) que contiene fósforo y/o el ligando de fósforo libre de entre tritoluilsfosfito, ligandos bidentados de quelato que contienen fósforo, así como los fosfitos de la fórmula Ib



10 donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente unos de otros, son elegidos de entre o-isopropil-fenil, m-toluil y p-toluil,  $R^4$  es fenil; x es igual a 1 o 2, y y, z, p son independientemente unos de otros 0, 1 ó 2 con la condición de que  $x+y+z+p=3$ ; y sus mezclas.

15 El paso (a) de acuerdo con el método, es realizado preferiblemente a una presión absoluta de 0,1 a 10 bar, particularmente preferido 0,5 a 2 bar, en particular 0,8 a 1,5 bar. En el paso (a) la temperatura es preferiblemente de 40 a 150°C, particularmente preferido 50 de 100°C, en particular 60 a 70°C.

El método (a) puede ser realizado en todo aparato adecuado conocido por los expertos. Por ejemplo, son adecuados reactores con características de retromezclado.

20 En la adición de cianuro de hidrógeno en el paso (a) puede ocurrir una descomposición parcial del catalizador. Los productos resultantes de la descomposición son, por ejemplo, componentes que contienen cianuro de níquel (II). Como otros productos de descomposición se forman, por ejemplo, compuestos hidrolizados de fósforo, los cuales se generan por reacción de los correspondientes materiales usados I y II con trazas de agua, que pueden estar presentes en las materias primas, en especial en el cianuro de hidrógeno. Como otros productos de degradación, aparecen compuestos de fósforo oxidados, los cuales se generan mediante reacción de los correspondientes materiales usados I y II hasta compuestos con el átomo de fósforo en estado de oxidación (V), por reacción con oxígeno elemental o por reacción con peróxidos, los cuales pueden estar presentes en las materias primas, en particular por fuga en el aparato o por absorción de oxígeno en pentenonitrilo, por ejemplo por almacenamiento, bajo subsiguiente formación de compuestos de peróxido de los pentenonitrilos. Bajo condiciones desfavorables pueden generarse, como otros productos de degradación, en particular de los ligandos de quelato II, productos de degradación monodentados, los cuales se generan por ejemplo por transposición inducida térmicamente ó catalizada por protones ó por bases, del radical en el átomo de fósforo de las estructuras correspondientes y los cuales poseen, como materiales de partida, baja actividad para la adición de cianuro de hidrógeno.

25 En la adición de cianuro de hidrógeno de el paso (a) se forman además en general 2-pentenonitrilos, los cuales durante el empleo de los catalizadores de níquel (0) con ligandos monodentados con  $ZnCl_2$  ó  $BFen_3$  son venenos del promotor catalizador.

30 El promotor que se emplea en el paso (a) del método acorde con la invención es elegido de entre el grupo compuesto por los ácidos Lewis  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $Et_3Al_2Cl_3$ ,  $EtAlCl_2$  y  $BFen_3$ .

35 El paso (a) puede ser realizado en todos los dispositivos adecuados conocidos por los expertos. Para la reacción entran en consideración los aparatos comunes, como por ejemplo se describen en Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 20, John Wiley & Sons, New York 1996, páginas 1040 a 1055, como reactores de marmita con agitación, reactores de serpentín, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbuja ó reactores tubulares, en cada caso si se requiere con dispositivos para la liberación del calor de reacción. La reacción puede ser realizada en varios, como dos o tres aparatos.

40 En el paso (b) ocurre una destilación de la corriente de reacción para obtener, como cola de la destilación, una corriente 3 empobrecida en pentenonitrilos la cual contiene el al menos un catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo y, como cabeza de la destilación, una corriente 4 enriquecida en pentenonitrilos.

45 Es ventajosa una notable separación del pentenonitrilo antes de la subsiguiente extracción en el paso (c) puesto que de lo contrario, en dado caso, se dificulta o se impide una separación de fases en la extracción y se influye de manera desventajosa en la eficiencia con que se extraiga el catalizador de la recuperación de la descarga de cianuro de hidrógeno, por la alta concentración de pentenonitrilo.

50 La evaporación del paso (b) puede ocurrir en un solo paso o en varios pasos realizados en serie, a diferentes temperaturas y presiones. Además, el paso de evaporación del paso (b) puede ejecutarse como destilación en columna, donde es posible el funcionamiento como columna de refuerzo o columna de afinación. En una forma preferida de operación el paso de evaporación (b) es llevada como columna destilación en modo de afinación.

55 En otra forma preferida de operar del método acorde con la invención, por lo menos uno de los pasos de evaporación de el paso (b) es ejecutado con cola dividida, donde se conduce al evaporador la en general gran, en relación con la corriente de salida de lodo, corriente de circulación a partir de una primera cola del paso de evaporación respectivo, no se retorna sin embargo la corriente de desagüe líquido del evaporador directamente a la cola sino que se capta en una segunda cola, la cual es separada de la primera, se recibe la corriente de salida de la segunda cola y se deja rebosar el excedente remanente en la primera cola de la corriente de circulación del evaporador, donde como corriente de salida

## ES 2 308 428 T3

de la cola se obtiene una mezcla de la segunda cola, la cual está empobrecida en sustancias de bajo punto de ebullición respecto a la salida de la primera cola.

Preferiblemente la presión absoluta del paso (b) es de 0,001 a 1 bar, particularmente preferido 0,005 a 0,1 bar, en particular 0,01 a 0,05 bar. La destilación es llevada a cabo de forma que la temperatura en la cola del aparato destilación es preferiblemente 40 a 180°C, particularmente preferido 70 a 120°C, en particular 80 a 100°C. La destilación es realizada de manera que la temperatura en la cabeza del aparato destilación es preferiblemente -15 a 150°C, particularmente preferido 0 a 60°C, en particular 20 a 50°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados tanto para la cabeza como para la cola.

La corriente 4 enriquecida en pentenonitrilos en el paso (b), contiene en general trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo. En una forma particularmente preferida de operar se destila, por lo menos parcialmente, en una etapa adicional (i) este corriente 4 para obtener una corriente 18 empobrecida en cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo y una corriente 19 enriquecida en cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo. La corriente 18 empobrecida en cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo preferiblemente es retornada a la adición de cianuro de hidrógeno del paso (a), la corriente 19 puede ser conducida a un reacondicionamiento adicional, para isomerizar el cis-2-pentenonitrilo hasta 3-pentenonitrilo en la recuperación de los productos valiosos, por ejemplo de acuerdo a un método como el descrito en DE 103 23 803 ó en la DE-A-102 004 004 716.

La destilación del paso opcional (i) puede ser ejecutada en cualquier aparato adecuado conocido por los expertos. La destilación del paso (i) tiene lugar preferiblemente una o varias columnas de destilación. Las columnas pueden estar dotadas con una o varias salidas laterales. Como estructuras internas para las columnas de destilación, preferiblemente se usan paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno o combinaciones de dos más clases de estas estructuras con efecto de separación.

Pueden operarse una o más columnas del método (i) como columna de tabique de separación con salidas laterales. Como unidad de evaporación, las columnas del paso (i) pueden tener evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de circulación natural o evaporador de expansión de circulación forzada.

En el paso (i) la presión absoluta es preferiblemente de 0,01 a 10,0 bar, particularmente preferido 0,05 a 5,0 bar, en particular 0,1 a 1,0 bar. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura de la cola en el aparato de destilación es preferiblemente 40 a 250°C, particularmente preferido 50 a 180°C. En particular 60 a 150°C. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cabeza del aparato destilación es preferiblemente 0 a 200°C, particularmente preferido 15 a 180°C, en particular 20 a 150°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados en el paso opcional (i), tanto para la cabeza como para la cola.

De acuerdo con la invención, se pudo comprobar que -en contradicción con el estado de la técnica- el 2-pentenonitrilo no representa ningún veneno para el catalizador, cuando la adición de cianuro de hidrógeno se lleva a cabo empleando catalizadores de níquel (0) con ligando de quelato. Por ello no es necesario que se eliminen completamente el cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo de la corriente 18 retornado a la adición de cianuro de hidrógeno, cuando se emplea un catalizador de níquel (0) con ligandos de quelato en la adición de cianuro de hidrógeno de el paso (a).

La corriente 3 empobrecida en pentenonitrilo en el paso (b) contiene aun preferiblemente 0,1 a 90% en peso, particularmente preferido 1 a 50% en peso, en particular 5 a 30% en peso de pentenonitrilos. Estos pentenonitrilos se componen en general conjuntamente de cis-3-pentenonitrilo, trans-3-pentenonitrilo y 4-pentenonitrilo así como adicionalmente, en cada caso con una parte preferiblemente menor de 20% en peso, particularmente preferido menos de 10% en peso de cis-2-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, (E)-2-metil-2-butenonitrilo y (Z)-2-metil-2-butenonitrilo. Otros componentes son subproductos formados en menor grado en la adición de cianuro de hidrógeno, por ejemplo nitrilo de ácido valérico.

En el paso (c) ocurre una extracción de la corriente 3 con un medio de extracción presente en la corriente 5, para obtener una corriente 6 enriquecida con el medio de extracción, como producto de cabeza, la cual contiene el al menos un catalizador, y una corriente 7 empobrecida en el medio de extracción, la cual contiene producto de degradación del catalizador, el al menos un promotor, pentenonitrilos, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,

El paso (c) puede ser ejecutado en cualquier equipo adecuado conocido por los expertos. La extracción del paso (c) tiene lugar preferiblemente en columnas de extracción a contracorriente, cascadas de sedimentador-mezclador o combinaciones de cascadas sedimentador-mezclador con columnas. Es particularmente preferido el empleo de columnas de extracción a contracorriente, las cuales en particular están dotadas con paquetes de láminas como elementos de dispersión. Esto es sorprendente porque la descarga de la adición de cianuro de hidrógeno está cargada de materias sólidas. De acuerdo con la invención se pudo constatar que, contra las expectativas, bajo las condiciones en la extracción la materia sólida que contiene cianuro de níquel (II), la cual se forma en el paso (a) de adición de cianuro de hidrógeno, no tiende a crecer y no forma ningún depósito apreciable sobre las instalaciones de la columna.

## ES 2 308 428 T3

En otra forma particularmente preferida de operar, se realiza la extracción en contracorriente en una columna de extracción con agitación y compartimientos.

5 En una forma preferida de operar se usa el medio de extracción como una fase dispersa, el cual es usado como fase continua en la descarga de cola recibida en el paso (b) o en la descarga de la adición de cianuro de hidrógeno en el paso (a).

10 En la extracción puede usarse una relación de fases de 0,1 a 10, calculada como la relación en volumen suministrado del medio de extracción al volumen de la mezcla extractora. En una forma preferida de operar se efectúa la extracción con una relación de fases 0,4 a 2,5, en una forma particularmente preferida de operar de 0,75 a 1,5.

15 En el paso (c) la presión absoluta es preferiblemente 0,1 a 10 bar, particularmente preferido 0,5 a 5 bar, en particular 1,0 a 2,5 bar. Se realiza la extracción preferiblemente a temperaturas de -15 a 120°C, particularmente preferido 0 a 60°C, en particular 25 a 45°C.

En la presente invención se elige el medio de extracción de entre el grupo compuesto por ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano, n-heptano, isómeros C6-, C7-, C8, C9- de cicloalifáticos, isómeros C6-, C7-, C8, C9- de isoalifáticos, cis-, trans-decahidronaftaleno y mezclas de ellos.

20 En una forma preferida de operar se usa como medio de extracción ciclohexano ó metilciclohexano ó n-heptano.

El medio de extracción empleado es preferible anhidro, donde en el sentido de la presente invención se entiende por anhidro, que el medio de extracción contiene menos de 100 ppm, preferiblemente menos de 50 ppm, en particular menos de 10 ppm de agua. El medio de extracción puede ser secado mediante métodos adecuados conocidos por los expertos, por ejemplo mediante adsorción o destilación de azeótropo.

25 Preferiblemente, en medio de extracción es secado en una etapa independiente (j) mediante destilación de azeótropo. Este resulta destilativo preferiblemente como destilación de heteroazeótropo. La presión absoluta en esta etapa (j) es preferiblemente de 0,01 a 10,0 bar, particularmente preferido 0,05 a 5,0 bar, en particular 0,1 a 1,0 bar. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente de 40 a 250°C, particularmente preferido 50 a 180°C, en particular 60 a 150°C. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cabeza del aparato de destilación preferiblemente es de 0 a 200°C, particularmente preferido 5 a 100°C, en particular 20 a 50°C. En una forma particularmente preferida de operar del método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola.

35 La destilación del azeótropo del medio de extracción ocurre preferiblemente en una columna de destilación con en particular platos de columna con campana, paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno, como montajes con efecto de separación, dado el caso en una columna de tabiques de separación con dado el caso presencia de salidas laterales, un separador de fases en la salida de líquido del condensador de cabeza para la separación de agua, con aparatos para el retorno separado de las fases orgánicas como retorno sobre las columnas, así como montajes adicionales adecuados para la destilación de azeótropo.

45 En el paso (d) tiene lugar una destilación de la corriente 6 para obtener una corriente 8 que contiene el al menos un catalizador y una corriente 9 que contiene el medio de extracción.

En esencia, esta etapa sirve para la recuperación del catalizador y el medio de extracción.

50 El paso (d) puede ser realizado en todo aparato adecuado conocido por los expertos. La destilación del paso (d) tiene lugar preferiblemente en uno o varios pasos de evaporación, así como columnas de destilación.

55 Como instalaciones para las columnas de destilación se emplean preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno, o combinaciones de dos o varias de estas clases de instalaciones con efecto separador. La columna de destilación del paso (d) puede ser operada con una o varias salidas laterales para líquidos o gases. La columna de destilación del paso (d) puede ser operada como columna de tabiques de separación, con una o varias salidas laterales para líquidos o gases.

60 El uno ó varios pasos del evaporador ó sea las columnas de destilación de el paso (d) pueden estar dotados en particular con evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de circulación natural, evaporador de expansión de circulación forzada y evaporador de tubo helicoidal de varias fases.

65 En otra forma de operar del método acorde con la invención, por lo menos una de las unidades de evaporación de el paso (d) es operada con una cola separada, donde se conduce al evaporador la en general gran, en relación con la corriente de salida de lodo, corriente de circulación a partir de una primera cola del paso de evaporación respectivo, no se retorna sin embargo la corriente de desague líquido del evaporador directamente a la cola sino que se capta en una segunda cola, la cual es separada de la primera, se recibe la corriente de salida de la segunda cola y se deja rebosar el excedente remanente en la primera cola de la corriente de circulación del evaporador, donde como corriente de salida

## ES 2 308 428 T3

de la cola se obtiene una mezcla de la segunda cola, la cual está empobrecida en sustancias de bajo punto de ebullición respecto a la salida de la primera cola.

5 La presión absoluta en el paso (d) es preferiblemente 0,001 a 2,0 bar, particularmente preferido 0,01 a 0,5 bar, en particular 0,09 a 0,12 bar. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente 40 a 150°C, particularmente preferido 70 a 120°C, en particular 80 bis 100°C. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cabeza del aparato de destilación preferiblemente es de -15 a 100°C, particularmente preferido 0 a 60°C, en particular 20 a 50°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola.

15 En una forma preferida de operar de la presente invención, en la separación del medio de extracción para la recuperación del catalizador según el paso d), se entrega a la destilación 3-pentenitrilo como compuesto de punto de ebullición intermedio. Este cambio de solvente tiene la ventaja de que es posible un empobrecimiento efectivo del medio de extracción a las temperaturas de evaporación de la corriente de catalizador de alto punto de ebullición, las cuales son escasamente suficientes para no perjudicar térmicamente el respectivo catalizador de níquel usado y en particular el ligando de quelato, donde la presión es todavía suficientemente alta para poder condensar en la cabeza del paso de evaporación o columna de destilación a las temperaturas comunes de agua de enfriamiento de 25 a 50°C el, frente a los componentes del catalizador, medio de extracción de comparativamente bajo punto de ebullición. 20 El cambio de solvente tiene además la ventaja de que se garantiza la fluidez y la unicidad de fase de la solución de catalizador, puesto que, dependiendo de la temperatura y contenido de residuos del medio de extracción, -sin la adición de 3-pentenitrilo- dado el caso los componentes del catalizador pueden cristalizar. Con eso el 3-pentenitrilo, el cual, según las relaciones de presión, es sólo difícilmente separable ó, debido a la formación de azeótropo de presión de vapor mínima, no es en absoluto separable, por ejemplo del medio de extracción ciclohexano ó metilciclohexano, a una participación de preferiblemente hasta 10% en peso, particularmente preferido hasta 5% en peso, en particular hasta 1% en peso, basado en la cantidad total de la corriente afluente del medio de extracción a la columna de extracción en el paso (c), no repercute negativamente en el método acorde con la invención.

30 La corriente 9 obtenida en el paso (d), que contiene el medio de extracción, es en una forma preferida de operar del método acorde con la invención, por lo menos parcialmente retornada al paso de extracción (c). En eso, la corriente 9 reciclada es secada preferiblemente antes del paso de extracción (c), por ejemplo en el paso (j) descrito arriba, de manera que el contenido de agua en esta corriente es preferiblemente menor a 100 ppm, particularmente preferido menor a 50 ppm, en particular menor a 10 ppm.

35 La corriente número 8 obtenida en el paso (d), que contiene el catalizador, es en otra forma preferida de operar del método acorde con la invención, retornado por lo menos parcialmente a la adición de cianuro de hidrógeno de el paso (a). En una forma preferida de operar del método acorde con la invención, la proporción de medio de extracción en la corriente 8 es preferible preferiblemente menor a 10% en peso, particularmente preferido inferior a 5% en peso, en particular inferior a 1% en peso, basado en la cantidad total de la corriente 8.

40 Puesto que la separación del medio de extracción del catalizador no ocurre por tanto necesariamente de una forma cuantitativa, puede en dado caso resultar que el medio de extracción aún contenido en la corriente 8 sea igualmente devuelto al paso de adición de cianuro de hidrógeno. Este medio de extracción es entonces trasladado en esencia a la corriente 4 en la subsiguiente etapa (b) arriba descrita, que contiene pentenitrilo y allí es extraído. En caso de 45 que se requiera que el medio de extracción llegue a la corriente 4, es por lo tanto ventajoso que ésta corriente se libere del medio de extracción mediante destilación en otra etapa (k). El paso (k) puede ser realizado en todo aparato adecuado conocido por los expertos. La destilación del paso (k) tiene lugar preferiblemente en una ó varias columnas de destilación. Como instalaciones para las columnas de destilación se usan preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de 50 cuerpos de relleno, o combinaciones de dos o varias de estas clases de instalaciones con efecto separador. La columna de destilación del paso (k) puede ser construida con una o varias salidas laterales para líquidos o gases. La columna de destilación del paso (d) puede ser construida como columna de tabique de separación con una o varias salidas laterales para líquidos o gases.

55 En eso se forman las corrientes 21, que contiene pentenitrilos, y 22, que contiene el medio de extracción. La corriente 21 es retornada preferiblemente al paso (i) arriba descrito, en caso de realizarse, para liberar la corriente de los cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo, en dado caso presentes. La corriente 22, que contiene el medio de extracción, es retornada preferiblemente en la extracción del paso (c).

60 La corriente 22, así obtenida que contiene el medio de extracción, es en una forma preferida de operar del método acorde con la invención, retornada al menos parcialmente al paso de extracción (c). En ello la corriente 22 reciclada es secada preferiblemente antes de el paso de extracción (c), por ejemplo en el paso (j) arriba descrito, de modo que el contenido de agua en este corriente es preferiblemente inferior a 100 ppm, particularmente preferido inferior a 50 ppm, en particular inferior a 10 ppm.

65 En otra forma de operar, las corrientes 9 y 22 son secadas antes de su retorno a la extracción de el paso (c), dado el caso en un aparato.

## ES 2 308 428 T3

La presión absoluta en el paso opcional (k) es preferiblemente de 0,01 a 10,0 bar, particularmente preferido 0,05 a 5,0 bar, en particular 0,1 a 1,0 bar. La destilación es realizada de modo que la temperatura en la cola del aparato de destilación preferiblemente es de 40 a 250°C, particularmente preferido 50 a 180°C, en particular 60 a 150°C. La destilación es llevada a cabo de modo que la temperatura en la cabeza del aparato de destilación es preferiblemente de 5 0 a 200°C, particularmente preferido 15 a 180°C, en particular 20 a 150°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola.

En el paso (e) tiene lugar una destilación de la corriente 7 para obtener una corriente 10 como producto de cola, 10 la cual contiene producto de degradación del catalizador, el al menos un promotor, pentenonitrilo, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, y una corriente 11 como cabeza de destilación que contiene el medio de extracción.

El paso (e) puede ser realizado en todo equipo adecuado conocido por los expertos. La destilación de el paso (e) tiene lugar preferiblemente en una o en varias etapas de evaporación ó sea en una o varias columnas de destilación. Como 15 instalaciones para las columnas de destilación se usan preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno, o combinaciones de dos o varias de estas clases de instalaciones con efecto separador. Las columnas de destilación de el paso (e) pueden estar construidas con una o varias salidas laterales para líquidos o gases. La columna de destilación de el paso (e) puede ser construida como columna con tabiques de separación con una o más salidas laterales para 20 líquidos o gases.

La unidad de evaporación para la o las etapas de evaporación o bien la o las columnas de destilación pueden en particular estar dotadas con evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de circulación natural, evaporador de expansión de circulación forzada y evaporador de tubo helicoidal de varias fases. 25

En una forma preferida de operar del método acorde con la invención por lo menos la ó una de las unidades de evaporación de el paso (e) es operada con una cola separada, donde se conduce al evaporador la en general gran, en relación con la corriente de salida de lodo, corriente de circulación a partir de una primera cola del paso de evaporación respectivo, no se retorna sin embargo la corriente de desague líquido del evaporador directamente a la cola sino que 30 se capta en una segunda cola, la cual es separada de la primera, se recibe la corriente de salida de la segunda cola y se deja rebosar el excedente remanente en la primera cola de la corriente de circulación del evaporador, donde como corriente de salida de la cola se obtiene una mezcla de la segunda cola, la cual está empobrecida en compuestos de bajo punto de ebullición respecto a la salida de la primera cola.

La presión absoluta en el paso (e) es preferiblemente de 0,1 a 10,0 bar, particularmente preferido 0,5 a 5,0 bar, en particular 0,15 a 0,2 bar. La destilación es por eso llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente de 40 bis 250°C, particularmente preferido 50 a 200°C, en particular 100 a 180°C. Además, la destilación es llevada a cabo de modo que la temperatura en la cabeza del aparato de destilación es preferiblemente de -15 a 150°C, particularmente preferido 0 a 60°C, en particular 20 a 50°C. En una forma particularmente 40 preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola.

La corriente 11, que contiene el medio de extracción es retornada preferiblemente a la extracción del paso (c). Eso la corriente 11, es secada preferiblemente antes de su retorno a la extracción del paso (c), de modo que el contenido de agua en estas corrientes es preferiblemente inferior a 100 ppm, particularmente preferido inferior a 50 ppm, en particular menor a 10 ppm. Esto puede ocurrir por ejemplo en el paso (j). 45

En una forma preferida de operar A del método acorde con la invención, la destilación en el paso (e) es llevada a cabo de modo que la corriente 10 obtenida contiene menos del 10% en peso, particularmente preferido menos del 1% en peso, en particular menos de 0,1% en peso del medio de extracción. 50

En otra forma de operar preferida B el método acorde con la invención, la corriente 11 contiene menos del 10% en peso, particularmente preferido menos del 5% en peso, en particular menos del 2% en peso de pentenonitrilos.

En una forma preferida de operar C se alcanzan las especificaciones conformes a la forma de operar A y B. 55

En una forma adicional de operar preferida D del método acorde con la invención, se realiza la destilación en el paso (e) de modo que la corriente 10 obtenida contiene menos del 10% en peso, particularmente preferido menos del 5% en peso, en particular menos del 1% en peso de pentenonitrilos. En caso de que se alcance esta especificación de la corriente 10, es posible conducir la corriente 10, obviando el paso (f), directamente a el paso (g). Esta especificación se alcanza preferiblemente mediante que en el paso (e) se emplee una combinación ajustada de temperatura de evaporación y presión de destilación de la presión de vapor del pentenonitrilo, dependiente de la temperatura, de modo que la cola esté claramente empobrecida en pentenonitrilos y en la cabeza se obtenga una mezcla de pentenonitrilo y los respectivos medios de extracción empleados. En una forma preferida de operar, esta mezcla de sustancias con puntos de condensación considerablemente diferentes, condensa en un método para condensación cerrada. Mediante 60 la condensación cerrada la corriente 11 puede condensar completamente, en comparación con la condensación abierta común, a temperaturas claramente más altas, o sea ajustar una, en comparación con la condensación abierta a la misma temperatura de medio de enfriamiento, claramente más baja presión de columna y con ello ajustar a la misma

## ES 2 308 428 T3

temperatura de cola un contenido más bajo en compuestos de bajo punto de ebullición en la corriente de salida de cola. Esta forma de operar conduce con esto a que pueda fijarse un paso de destilación para el retorno de pentenonitrilos de la corriente 7.

5 El nivel de contenido comúnmente hallado de pentenonitrilos en la corriente 7 de acuerdo con la extracción hace necesaria una separación y retorno para el ejercicio económico del método. La condensación cerrada puede ser realizada en todas las otras formas adecuadas y conocidas por los expertos. Una forma adecuada de operar es la realización de la condensación en un condensador estático de haz de tubos, donde el producto es trasladado a los tubos y se lava la  
10 entrada del lado del aire con vapor de agua en los tubos con una, en comparación con la cantidad de salida de cabeza, gran corriente de circulación desde el recipiente de almacenamiento de condensado que pertenece al condensador. Otra forma adecuada de operar es la realización de la condensación en un intercambiador de calor de haz de tubos, donde el producto es conducido al espacio de carcasa y el espacio de carcasa es lavado con una corriente de circulación desde el recipiente de almacenamiento de condensado que pertenece al condensador. Una forma particularmente preferida de operar la condensación cerrada, es el empleo de un condensador directo el cual, como un tramo superpuesto de la  
15 columna en la columna en el paso (e), está dotado con taza de retención total, una ó varias salidas líquidas para un circuito de trasiego, intercambiador de calor en el circuito de trasiego para retirar el calor de condensación y retornar la corriente de circulación enfriado al tramo de la columna. En una forma preferida de operar E del método acorde con la invención, la corriente 11 contiene 1% en peso a 90% en peso, particularmente preferido 5 a 80% en peso, en particular 10 a 60% en peso de pentenonitrilos.

20 En otra forma particularmente preferida de operar F, se alcanzan las especificaciones acordes con las formas de operar D y E.

25 En el paso (f) tiene lugar una destilación de la corriente 10 para obtener una corriente 12 como producto de cola, la cual contiene el producto de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, y una corriente 13 que contiene pentenonitrilo como producto de cabeza.

30 El paso (f) puede ser ejecutado en todo equipo adecuado conocido por los expertos. La destilación de el paso (f) tiene lugar preferiblemente en una o varias etapas de evaporación es decir en una o varias columnas de destilación. Se emplean como instalaciones para las columnas de destilación preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno o combinaciones de dos o varias de estas clases de instalaciones con efecto separador. La columna de destilación de el paso (f) puede estar construida con una o varias salidas laterales para líquidos o gases. La columna de destilación del paso (f) puede ser construida como columna con tabiques de separación con una o varias salidas  
35 laterales para líquidos o gases.

40 La unidad de evaporación para la o las varias etapas de evaporación o bien la o las varias columnas de destilación puede en particular estar dotada con evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de circulación natural, evaporador de expansión de circulación forzada y evaporador de tubo helicoidal de varias fases.

45 En una forma preferida de operar del método acorde con la invención, se operan la o al menos una de las varias unidades de evaporación del paso (f) con una cola separada, donde se conduce al evaporador la en general gran, en relación con la corriente de salida de lodo, corriente de circulación a partir de una primera cola del paso de evaporación respectivo, no se retorna sin embargo la corriente de desagüe líquido del evaporador directamente a la cola sino que se capta en una segunda cola, la cual es separada de la primera, se recibe la corriente de salida de la segunda cola y se deja rebosar el excedente remanente en la primera cola de la corriente de circulación del evaporador, donde como corriente de salida de la cola se obtiene una mezcla de la segunda cola, la cual está empobrecida en compuestos de bajo puntos de ebullición respecto a la salida de la primera cola.

50 La presión absoluta en el paso (f) es preferiblemente de 0,001 a 1,0 bar, particularmente preferido 0,005 a 0,1 bar, en particular de 0,01 a 0,05 bar. La destilación es realizada de modo que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente de 40 a 250°C, particularmente preferido 50 a 200°C, en particular 100 a 180°C. La destilación es realizada de manera que la temperatura en la cabeza del aparato destilación es preferiblemente de -15 a 150°C, particularmente preferido 0 a 60°C, en particular 20 a 50°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como  
55 para la cola.

60 El contenido de pentenonitrilos en la corriente 12 es preferiblemente menor a 10% en peso, particularmente preferido menor a 2% en peso, en particular inferior a 0,5% en peso.

65 La corriente 13 obtenida en el paso (f) contiene en general trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo. En una forma particularmente preferida de operar, se destila en una etapa (I) adicional, este corriente 13 por lo menos parcialmente para obtener una corriente 22 empobrecida en trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo y una corriente 23 enriquecida en trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo. La corriente 22 empobrecida en cis-2-pentenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo es retornado preferiblemente a la adición de cianuro de hidrógeno de el paso (a).

## ES 2 308 428 T3

En una forma particularmente preferida de operar del método acorde con la invención, se prevé que se destilan tanto la corriente 4 así como la corriente 13, dado el caso en el mismo aparato del paso (i), para empobrecerlas en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo. La corriente 19 del resultante empobrecido en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo es, dado el caso, por lo menos parcialmente retornada a la adición de cianuro de hidrógeno.

En el paso (g) tiene lugar una destilación de la corriente 12 para obtener una corriente 14 como producto de cola, que contiene producto de degradación del catalizador y el al menos un promotor y una corriente 15 como producto de cabeza de la destilación que contiene adipodinitrilo y metilglutaronitrilo.

El paso (g) puede ser realizado en todo aparato adecuado conocido por los expertos. La destilación de el paso (g) tiene lugar con particular preferencia en una o varias columnas de destilación. Las columnas pueden estar dotadas con una o varias salidas laterales. Como instalaciones para las columnas de destilación se usan preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno, o combinaciones de dos o varias de estas clases de instalaciones con efecto separador.

La destilación de el paso (g) tiene lugar en particular preferiblemente como evaporación con uno o varios pasos conectados en serie y condensación con los evaporadores de por sí conocidos por los expertos. Ejemplos de evaporadores adecuados para la o las varias etapas de evaporación son evaporador de película descendente, evaporador de circulación natural, evaporador de capa delgada, evaporador de recorrido corto, evaporador de expansión de circulación forzada y evaporador de tubo helicoidal de varias fases. Se considera un evaporador particularmente preferido el que hace posible, para lograr el grado deseado de evaporación, en cuanto se pueda una baja temperatura en la superficie del evaporador y un tiempo de contacto corto en la superficie del evaporador y con ello lograr un bajo deterioro térmico del material a concentrar. Son particularmente adecuados el evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de tubo helicoidal de varias fases y evaporador de recorrido corto.

La presión absoluta en el paso (g) es preferiblemente de 0,0001 a 0,5 bar, particularmente preferido 0,001 a 0,05 bar, en particular 0,002 a 0,01 bar. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato destilación es preferiblemente 60 a 300°C, particularmente preferido 120 a 220°C, en particular 140 a 180°C. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cabeza del aparato destilación es preferiblemente de 5 a 250°C, particularmente preferido 40 a 180°C, en particular 60 a 120°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola.

En el paso (g) es separada la corriente 14 la cual contiene los productos de degradación del catalizador y el al menos un promotor. Este corriente en general es viscosa, de modo que ha resultado ventajoso darle fluidez mediante suplementos líquidos. Aquí es adecuado por ejemplo el metilglutaronitrilo obtenido en la siguiente etapa (h). En una forma preferida de operar la presente invención por lo tanto se ejecuta el paso (g) como destilación de dos pasos, en la cual la corriente 14 obtenido en el paso (g) es exprimida en una, aguas abajo, etapa (m) y y dicha corriente es diluida con una parte de la corriente 17 de metilglutaronitrilo obtenida en el paso (h). En una forma preferida de operar, la corriente obtenida en el paso (m) es diluida con isómeros de pentenenitrilo, particularmente preferido con al menos una parte de la corriente (19).

Además, como medios diluyentes para la corriente 14 son adecuadas sustancias de un mayor punto de ebullición como el adipodinitrilo, puesto que ellas incrementan la fluidez.

El paso (m) puede ser ejecutado en todo equipo adecuado conocido por los expertos. Se prefieren el evaporador de capa delgada, evaporador de tubo helicoidal de varias fases y evaporador de expansión de circulación forzada. Ejemplos de un evaporador adecuado para la otra o las otras etapas de evaporación son evaporador de película descendente, evaporador de circulación natural, evaporador de capa delgada, evaporador de recorrido corto, evaporador de tubo helicoidal de varias fases y evaporador de expansión de circulación forzada. Se considera un evaporador particularmente preferido, el que hace posible, para lograr el grado deseado de evaporación bajo la consideración de la viscosidad del material a concentrar, en cuanto se pueda una baja temperatura en la superficie del evaporador y un tiempo de contacto corto en la superficie del evaporador y con ello bajo deterioro térmico del material a concentrar y minimizar pérdidas de producto valioso. Son particularmente adecuados el evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de tubo helicoidal de varias fases y evaporador de recorrido corto.

La presión absoluta en el paso (m) es preferiblemente de 0,0001 a 0,5 bar, particularmente preferido 0,001 a 0,05 bar, en particular 0,002 a 0,01 bar. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente de 60 a 350°C, particularmente preferido 120 a 250°C, en particular 160 a 220°C. En una forma de operar particularmente preferida, la presión en el paso (m) es ajustada dentro del rango descrito previamente y simultáneamente es más baja que en el paso (g).

En el paso (h) tiene lugar una destilación de la corriente 15 para obtener como cola de destilación una corriente 16 que contiene adipodinitrilo y, como cabeza de destilación, una corriente 17 que contiene esencialmente metilglutaronitrilo.

## ES 2 308 428 T3

El paso (h) puede ser realizada en todo equipo adecuado, conocido por los expertos. La destilación del paso (h) tiene lugar preferiblemente en una o en varias columnas de destilación. Como instalaciones para las columnas de destilación se emplean preferiblemente paquetes estructurados de láminas, empaques estructurados de tela, platos de columna con campana, lechos de corriente dual ó casquillos de cuerpos de relleno y sus combinaciones como instalaciones con efecto separador. La columna de destilación de el paso (h) puede estar construida con una o varias salidas laterales para líquidos o gases. La columna de destilación del paso (h) puede ser construida como columna con tabiques de separación con una o varias salidas laterales para líquidos o gases.

La unidad de evaporación para la o las varias columnas de destilación puede estar dotada en particular con evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador de circulación natural, evaporador de tubo helicoidal de varias fases y evaporador de expansión de circulación forzada.

La presión absoluta en el paso (h) es preferiblemente de 0,0001 a 0,5 bar, particularmente preferido 0,005 a 0,06 bar, en particular 0,01 a 0,03 bar. La destilación es por ello llevada a cabo de manera que la temperatura en la cola del aparato de destilación es preferiblemente de 60 a 300°C, particularmente preferido 120 a 220°C, en particular 140 a 180°C. La destilación es llevada a cabo de manera que la temperatura en la cabeza del aparato de destilación es preferiblemente de 40 a 250°C, particularmente preferido 60 a 180°C, en particular 100 a 140°C. En una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención, se cumplen los rangos de temperatura ya mencionados, tanto para la cabeza como para la cola del aparato de destilación.

En el caso de que en la corriente 15 deba haber aún pentenonitrilo, éste puede preferiblemente recuperarse de la cabeza de la columna de destilación. En este caso, se recuperan la corriente 17 de metilglutaronitrilo sobre una salida lateral de la columna y el adipodinitrilo en la cabeza de la misma.

En otra forma preferida de operar el método de acuerdo con la invención, la corriente 16, que contiene adipodinitrilo, es recuperado en una salida lateral. Preferiblemente la toma es hecha en forma de una salida lateral gaseosa por debajo de la toma del afluente. En la cola se obtiene entonces una mezcla 23, que contiene esencialmente adipodinitrilo y componentes de alto punto de ebullición que contienen fósforo, los cuales, a pesar de la baja presión de vapor, alcanzan la corriente 15 en el paso (g) y dado el caso (m).

En otra forma preferida de operar el método de acuerdo con la invención, la corriente 17 que contiene metilglutaronitrilo, es retornada como compuesto de punto intermedio de ebullición al paso (e). En otra forma de operar el método acorde con la invención, la corriente 17 que contiene metilglutaronitrilo, es retornada como compuesto de punto de ebullición intermedio en el paso (f). En otra forma particular de operar, la corriente 17 que contiene metilglutaronitrilo, es retornada como compuesto de punto intermedio de ebullición en forma completa o parcialmente al mismo tiempo en las etapas (e) y/o (f). Mediante el retorno de la corriente 17 a las etapas (e) y/o (f) se logra esencialmente que las temperaturas de la cola en las etapas (e) y/o (f) sean tan bajas que el, dado el caso, el 3-pentenitrilo aún presente esencialmente no reaccione con el promotor, por ejemplo cloruro de zinc.

En otra forma de operar, otros compuestos de punto medio de ebullición adecuado de la cabeza o de una salida lateral de la columna de el paso (h) se recuperan en el paso (e) y/o (f). Son materiales adecuados, los cuales no forman azeótropos de mínima presión de vapor con los pentenonitrilos o con el medio de extracción y sus componentes, y que tienen una presión de vapor en las respectivas temperaturas de cola de las etapas (e) y/o (f), la cual está entre la del pentenonitrilo y la del metilglutaronitrilo, por ejemplo alquilfenoles como isómeros de cresol ó tert-butilfenol, los cuales se forman en el método en cantidad de trazas como producto de degradación de los componentes del catalizador y son enriquecidos en el rango de cabeza de las columnas de el paso (h).

En otra forma de operar del método acorde con la invención, la corriente 17, que contiene esencialmente metilglutaronitrilo, es empleada para diluir la corriente 14.

El adipodinitrilo obtenible mediante el método previamente descrito tiene una pureza que está caracterizada por subproductos desde preferiblemente 1 ppm en peso hasta 1% en peso, particularmente preferido de 5 a 1000 ppm en peso, en particular 10 a 500 ppm en peso, de metilglutaronitrilo, así como preferiblemente 0,01 a 1000 ppm en peso de metilglutaronitrilo, particularmente preferido 0,1 a 500 ppm en peso, en particular 1 a 20 ppm en peso, de compuestos de fósforo calculados como fósforo elemental, comprobable como la suma de compuestos de fósforo, volátiles y no volátiles.

El metilglutaronitrilo obtenible por el método previamente descrito tiene una pureza de preferiblemente 50 a 100% en peso, particularmente preferido 80 a 99% en peso, en particular 90 a 98% en peso, calculado como la suma de metilglutaronitrilo y los isómeros dinitrilo de ácido succínico, donde se obtiene este último en la adición de cianuro de hidrógeno paralelo a metilglutaronitrilo y en forma casi inseparable de éste.

En el sentido de la presente inscripción, bajo el concepto de metilglutaronitrilo siempre se entiende metilglutaronitrilo o una mezcla de metilglutaronitrilo y nitrilo de ácido etilsuccínico.

Puesto que el promotor ya fue separado del adipodinitrilo y metilglutaronitrilo en el paso (g), no es necesario que la destilación de adipodinitrilo-metilglutaronitrilo ocurra en aparatos de materiales resistentes al cloruro. La construcción de los aparatos para las etapas (e), (f), (g) y (m) exige, para el empleo como promotor de ácidos Lewis que contienen

## ES 2 308 428 T3

cloruro, el uso de materiales de alta calidad, revestimientos de barrera u otros equipamientos para la protección contra la corrosión, los cuales a las temperaturas aplicadas sean resistentes contra el ataque de medios que contienen cloruro. Lo mismo vale para el empleo de promotores que contienen bromuro.

5 La invención es aclarada con mayor detalle en lo que sigue mediante un dibujo así como ejemplos de la forma de operar. La figura 1 muestra una forma particularmente preferida de operar el método acorde con la invención.

10 En el reactor (1) se alimentan un catalizador de níquel (0) (cat), pentenonitrilo (PN), el cual proviene de una adición de cianuro de hidrógeno a butadieno, y cianuro de hidrógeno (HCN). Otros componentes son 3-pentenonitrilo y dado el caso medio de extracción (EX) en la corriente 18, el cual es reciclado en el método acorde con la invención. En el catalizador de níquel (0) tiene lugar una adición de cianuro de hidrógeno a los pentenonitrilos. La corriente 1 aquí resultante, el pentenonitrilo, el cual contiene por lo menos un catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, medios de extracción, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo de la adición de cianuro de hidrógeno, son trasladados a la columna de destilación (2).

15 Allí tiene lugar una separación por destilación en la cabeza de la columna de los pentenonitrilos y del medio de extracción presente (corriente 4). El producto de cola (corriente 3) de esta columna de destilación contiene esencialmente el catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo y está empobrecido en pentenonitrilos.

20 La corriente 4 obtenida en la cabeza de la columna de destilación (2), que contiene pentenonitrilo y el medio de extracción presente, es trasladada a otra columna de destilación. Allí se recupera el medio de extracción como producto de cabeza de destilación, que se emplea más tarde en otra extracción (corriente 22). Como producto de cola de esta columna (10) se obtiene pentenonitrilo (corriente 21). Este producto de cola de pentenonitrilos es a continuación trasladado a otra columna (9), en la cual ocurre una separación en 3-pentenonitrilo (corriente 18) y (E)-2-metil-2-butenonitrilo y cis-2-pentenonitrilo (corriente 19). El 3-pentenonitrilo es retornado a la adición de cianuro de hidrógeno del reactor (1) y puede contener medio de extracción (corriente 18).

25 El producto de cola de la columna de destilación (2) es trasladado a continuación a una columna de extracción (corriente 3). Aquí ocurre una extracción de la corriente 3 con un medio de extracción para formar una corriente 6, la cual es separada en la cabeza de la columna de extracción (3). Este corriente 6 es trasladado a otra columna de destilación (4), en la que ocurre una separación en una corriente 8 como producto de cola, el cual contiene el catalizador, y una corriente de cabeza 9, la cual contiene el medio de extracción. El medio de extracción así obtenido de la corriente 9 es a continuación llevado a una columna seca del medio de extracción (11), en la que se obtiene el medio de extracción seco como producto de cabeza.

30 La corriente 7 que proviene de la columna de destilación (3), el cual es obtenido en la columna de destilación (3) como producto de cola, es conducido a continuación a una columna de destilación (5).

35 En esta columna de destilación (5) es separado en la cabeza el medio de extracción aun presente como corriente 11, el cual, dado el caso, es trasladado a la columna seca de medio de extracción (11).

40 Como producto de cola de la columna (5) se saca la corriente 10. Esta corriente 10 es trasladada a otra columna de destilación, en la cual se separa como producto de cabeza una corriente 13, la cual contiene el pentenonitrilo. Este corriente 13 es trasladada a continuación a la columna de destilación (9).

45 Como producto de la columna de destilación (6) se toma la corriente 12, la cual contiene el producto de degradación del catalizador, promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo. Esta corriente 12 es finalmente trasladada a otra columna de destilación (7).

50 En esta columna de destilación (7) se saca como producto de cola la corriente 14, el cual contiene el producto de degradación de níquel y el promotor.

55 Como producto de cabeza de la columna de destilación se recibe la corriente 15. La corriente 15 llega a continuación a otra columna de destilación (8), en la cual ocurre una separación en adipodinitrilo, corriente 16, y metilbutanonitrilo, corriente 17.

### Ejemplos de operación

60 En los ejemplos se emplean las siguientes abreviaturas:

HCN: cianuro de hidrógeno

T3PN: trans-3-pentenonitrilo

65 C3PN: cis-3-pentenonitrilo

4PN: 4-pentenonitrilo

## ES 2 308 428 T3

E2M2BN: (E)-2-metil-2-butenonitrilo

T2PN: trans-2-pentenitrilo

5 C2PN: cis-2-pentenitrilo

ADN: Adipodinitrilo

10 MGN: Metilglutaronitrilo

VSN: Nitrilo de ácido valeriánico

VCH: 4-vinilciclohexeno

15

### Ejemplo 1

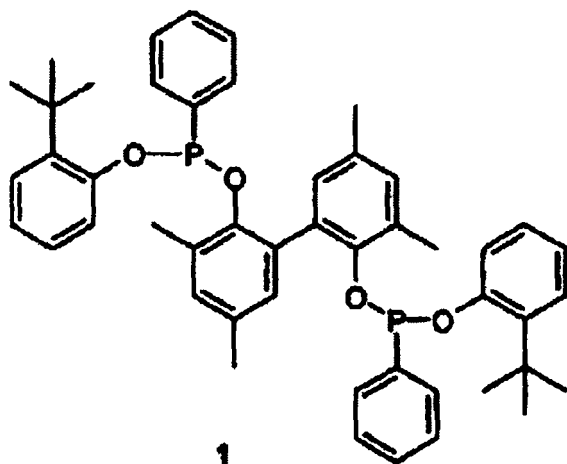
En el ejemplo 1 se usa para la adición de cianuro de hidrógeno a butadieno, un sistema de catalizador a base de complejos de níquel (0) con una mezcla de ligandos. La mezcla de ligando para la adición de cianuro de hidrógeno  
20 contiene aproximadamente 60% molar de tri (m/p-toluil) fosfito y 40% molar del fosfonito de quelato 1:

25

30

35

40



45

Se dosifican las siguientes corrientes en un reactor de serpentín R1 de 250 l de volumen, la cual está dotado con un boquerel, un tubo de intercambio por impulso, circulación externa de trasiego e intercambiador de calor para la separación del calor de reacción:

50

- (1) 10 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, no estabilizado, exento de agua mediante destilación,
- (2) 39 kg/h de pentenitrilo, obtenido por un método de producción de pentenitrilos lineales de acuerdo con la DE-A-102 004 004 671, compuesto por en total 97% de T3PN, C3PN y 4PN así como 2% de E2M2BN,
- (3) 25 kg/h de pentenitrilo, obtenido como corriente 18 de la columna K9 de el paso (9), que contiene en total 81% de T3PN, C3PN, 4PN así como 3% de T2PN, 1% C2PN y 3% de E2M2BN.
- (4) 6 kg/h de solución de catalizador de níquel (0), compuesta por 40% de mezcla de ligando, 2% de níquel (0) y 3% ZnCl<sub>2</sub>, producido de acuerdo con el ejemplo 13 de la DE-A-103 51 002.

55

60

La corriente 1 retirada del reactor R1 contiene en total 40% de T3PN, C3PN y 4PN así como 47% de ADN y 6% de MGN, que corresponde a un rendimiento del 51% de pentenitrilo.

65

La corriente 1 es conducida en una etapa 2 a una columna de destilación K2, la cual es operada en modo de desviación y está dotada con evaporador de expansión de circulación forzada, un condensador de cabeza así como una construcción de columna con empaques estructurados, los cuales generan 15 platos teóricos. La columna K2 es operada a 50 mbar de presión absoluta de cabeza, 313 K de temperatura de cabeza y 353 K de temperatura de separación de cola.

En la cabeza de la columna K2 se obtiene la corriente 4 (22 kg/h), el cual contiene en total 81% de T3PN, C3PN y 4PN así como en total 8% de T2PN y C2PN.

## ES 2 308 428 T3

En la cola de la columna K2 se obtienen 57 kg/h de una corriente 3 con un contenido de en total 19% de T3PN, C3PN y 4PN así como en total 1% de T2PN y C2PN. Respecto a la corriente de entrada, T2PN y C2PN están claramente empobrecidos en relación con T3PN, C3PN y 4PN. La corriente 3 contiene además los componentes del catalizador de níquel (0), la mezcla de ligando y  $ZnCl_2$  así como los productos de degradación del catalizador.

La corriente 3 es depositada en una etapa (3) en el extremo inferior de una columna de extracción de corriente contraria K3 y extraído con 86 kg/h de una corriente 5, la cual contiene 93% de metilciclohexano así como diferentes isómeros de pentenonitrilo. La corriente 6 obtenido en la cabeza de la extracción está compuesto por 91% del medio de extracción y contiene cerca de en total 4% de T3PN, C3PN y 4PN, los componentes del catalizador de níquel (0) y mezcla de ligando. El cloruro de zinc permanece completamente en la salida de cola de la columna de extracción en la corriente 7.

La corriente 6 es conducida a una etapa (4) a una columna de destilación K4, la cual está dotada con evaporador de película descendente, una cola separada, condensador de cabeza así como estructuras de la columna con paquetes estructurados, los cuales generan 12 platos teóricos. La columna es operada a 100 mbar de presión absoluta de cabeza, 308 K de temperatura de cabeza y 353 K de temperatura de salida de la cola. La relación de reflujo es ajustada de modo que, en total contiene 6% de T3PN, C3PN y 4PN en la corriente de salida de cabeza.

El medio de extracción es recuperado sobre la cabeza de la columna K4, el cual es retornado junto con una pequeño corriente de compensación de metilciclohexano puro, secado a una concentración de agua inferior a 10 ppm, como corriente 9 en la columna de extracción K3.

En la cola de la columna K4 se obtiene en la corriente 8 el catalizador extraído como solución en pentenonitrilo (13 kg/h). La corriente 8 contiene 18% de mezcla de ligando, 1% Ni (0) y en total 68% T3PN, C3PN y 4PN. El contenido de metilciclohexano en la corriente 8 es ajustado en la columna K4 a 10 ppm en peso en la corriente 8.

La corriente 8 rica en catalizador es empleada en la adición de cianuro de hidrógeno al butadieno hasta dar T3PN y 2M3BN.

La corriente 7 obtenida en la columna de extracción K3 es llevada en una etapa (5) hasta una columna K5 manejada en modo de desvío, la cual está dotada con evaporador de expansión de circulación forzada, con un tramo de columna con tasa de recuperación total en la cabeza, con circulación y eliminación externa de calor como condensador directo así como instalaciones de columna con paquetes estructurados, los cuales suministran 5 platos teóricos. La columna K5 es operada a 180 mbar de presión absoluta, 313 K de temperatura de cabeza y 453 K de temperatura de salida de cola.

Sobre la cabeza de la columna K5 se recibe una corriente 11, la cual es conducida a la columna de destilación K4. La corriente 11 (22 kg/h) contiene esencialmente 45% de metilciclohexano, en total 48% de T3PN, C3PN y 4PN así como pentenonitrilo adicional.

Sobre la cabeza de la columna K5 se obtiene una corriente 10 (45 kg/h), la cual contiene en total aún 5% de T3PN, C3PN y 4PN así como 83% de ADN y el subproducto MGN, y adicionalmente productos de degradación del catalizador junto con  $ZnCl_2$ .

La corriente 10 es elaborada en una etapa (7) en un paso de evaporación B7, la cual está dotada con evaporador de expansión de circulación forzada, condensador de cabeza y evaporador de capa delgada B7a, aguas abajo al concentrado del producto de cola. El evaporador es operado a una presión absoluta de 5 mbar y 453 K de temperatura de cola.

Sobre la cabeza del evaporador B7 se separa la corriente 15 como ADN crudo (44 kg/h), el cual aún contiene en total 5% de T3PN, C3PN y 4PN así como 10% MGN.

Sobre la cola del evaporador de capa delgada B7a se obtienen como corriente 14 a 473 K de temperatura de cola, restos de catalizador evaporados junto con cloruro de zinc, los cuales son adicionados con 0,5 kg/h de MGN para la licuefacción, en la cabeza de la columna K8 de el paso (8).

La corriente 15 es conducida a una etapa (8) en una columna de destilación K8, la cual está dotada con evaporador de capa delgada, un condensador de cabeza operado como condensador parcial así como instalaciones de columna con paquetes estructurados, los cuales suministran 25 platos teóricos. La columna K8 es operada a una presión absoluta 25 mbar de presión en la cabeza, 414 K de cabeza y 453 K de temperatura de salida de cola. Se ajustó la relación de reflujo, de modo que el producto de cabeza contiene 1% de ADN. La cantidad de salida de cabeza de la columna K8 es regulada de modo que en el producto de cola hay 100 ppm en peso de MGN.

En la cola de la columna K8 se obtienen, como corriente 16, 37 kg/h de ADN. En el condensador de cabeza de la columna K8, la cual es operada a 393 K, se obtienen como fase líquida 3 kg/h de MGN como corriente 17, la cual está contaminado con 3PN, ADN y productos volátiles de la descomposición del catalizador como alquifenoles. La salida gaseosa del condensador de la columna K8 es condensada en un postcondensador a 313 K, donde se obtienen 4 kg/h de una corriente 20, la cual contiene en total 54% de T3PN, C3PN y 4PN así como 41% de MGN.

## ES 2 308 428 T3

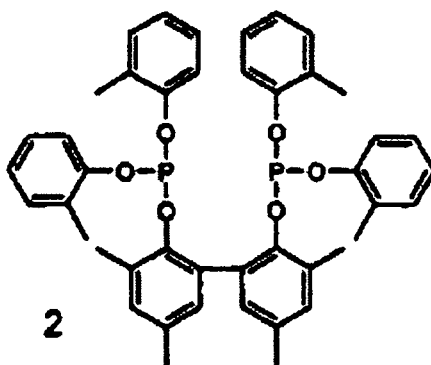
La corriente 4 de la columna K2 es elaborada en el paso (9) en una columna de destilación K9, la cual está dotada con un evaporador de circulación, condensador de cabeza así como instalaciones de columna con paquetes estructurados, las cuales suministran 35 platos teóricos. La columna de el paso (9) es operada a una presión absoluta de cabeza de 46 mbar, una temperatura de cabeza de 313 K y temperatura de salida de cola de 338 K. Se ajusta la relación de reflujo de modo que en el producto de cabeza aún haya 0,5% de T3PN.

En la cabeza de la columna K9 se obtiene la corriente 19 (1,4 kg/h), la cual contiene 65% de C2PN y 29% E2M2BN así como pequeñas cantidades de VCH y VSN.

En la cola de la columna K9 se obtiene la corriente 18 (25 kg/h), la cual contiene en total 81% de T3PN, C3PN y 4PN así como 3% de T2PN, 1% C2PN y 3% E2M2BN. La corriente 18 es devuelta como corriente de retorno al reactor R1.

### Ejemplo 2

En el ejemplo 1, se emplea para la adición de cianuro de hidrógeno al butadieno, un sistema de catalizador a base de complejos de níquel (0) con una mezcla de ligandos. La mezcla de ligandos para la adición de cianuro de hidrógeno contiene aproximadamente 80% molar de tri (m/p-toluil) fosfito y 20% molar del fosfito de quelato 2:



En un reactor de serpentín R1 de 250 l de volumen, el cual está dotado con un boquerel, tubo de intercambio de impulso, circulación externa de trasiego e intercambiador de calor para retirar el calor, se dosificaron las siguientes corrientes:

- (1) 12 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, no estabilizado, y exento de agua mediante destilación
- (2) 39 kg/h de pentenonitrilo, obtenido por un método de producción de pentenonitrilo lineal de acuerdo con la DE-A-102 004 004 671, compuesto en total por 98% de T3PN, C3PN y 4PN así como 2% E2M2BN,
- (3) 78 kg/h de pentenonitrilo, obtenido como corriente 18 de la columna K9 de el paso (9), que contiene en total 84% de T3PN, C3PN, 4PN así como 2% de T2PN, 1% C2PN y 3% de E2M2BN.
- (4) 5 kg/h de solución de catalizador de níquel (0), compuesto de 40% de mezcla de ligando, 2% de níquel (0) y 3%  $ZnCl_2$ , producido según el ejemplo 4 de la DE-A-103 51 002.

La corriente 1 separada en el reactor R1 contiene en total 54% de T3PN, C3PN y 4PN así como 34% de ADN y 3% de MGN, que corresponde a un rendimiento de 35% de pentenonitrilo.

La corriente 1 es trasladada a una etapa 2 a un paso de evaporación B2, el cual está dotado con un evaporador de película descendente y un condensador de cabeza. El paso de evaporación B2 es operado a una presión absoluta de cabeza de 20 mbar, temperatura de cabeza de 313 K y temperatura de salida de cola de 343 K. En la cabeza del evaporador B2 se obtiene la corriente 4 (64 kg/h), la cual contiene en total 82% de T3PN, C3PN y 4PN así como en total 5% de T2PN y C2PN.

En la cola del evaporador B2 se obtienen 65 kg/h de una corriente 3 con un contenido de en total 19% de T3PN, C3PN y 4PN así como en total 1% T2PN y C2PN. Además, la corriente 3 contiene los componentes del catalizador de níquel (0), la mezcla de ligando y  $ZnCl_2$  así como productos de degradación del catalizador.

En una etapa (3), la corriente 3 es dejada en el extremo inferior de una columna de extracción a contracorriente K3 y extraída con 97 kg/h de una corriente 5, que contiene 94% de metilciclohexano así como diferentes isómeros de pentenonitrilo. La corriente 6 presente en la cabeza de la extracción está compuesto hasta por 92% del medio de

## ES 2 308 428 T3

extracción y contiene aproximadamente en total 4% de T3PN, C3PN y 4PN, los componentes del catalizador de níquel (0) y la mezcla de ligando. El cloruro de zinc permanece por completo en la salida de cola de la columna de extracción en la corriente 7.

5 Se conduce la corriente 6 en una etapa (4) a una columna de destilación K4, la cual está dotada de un evaporador de película descendente, una cola dividida y condensador de cabeza así como instalaciones de columna con paquetes estructurados, los cuales generan 12 platos teóricos. La columna es operada a una presión absoluta de cabeza de 125 mbar, temperatura de cabeza de 308 K y temperatura de salida de cola de 361 K. La relación de reflujo es ajustada de manera que en total, en la corriente de salida de cabeza están presentes 5% de T3PN, C3PN y 4PN.

10 Además, se dosifican a la corriente 6 en la columna K4, 3 kg/h de 3PN, compuesto en total de 98% de T3PN, C3PN y 4PN así como cantidades pequeñas de otros pentenonitrilos.

15 En la cabeza de la columna K4 se recupera el medio de extracción, el cual es retornado junto con una corriente pequeña (10 g/h) de compensación de metilciclohexano puro, secado hasta una concentración de agua inferior a 10 ppm para equilibrar las pérdidas como corriente 9 en la columna de extracción K3.

20 En la cola de la columna K4 se recupera en la corriente 8 el catalizador extraído como solución en pentenonitrilo (5 kg/h). La corriente 8 contiene 38% de mezcla de ligando, 1% Ni (0) y en total 44% de T3PN, C3PN y 4PN. El contenido de metilciclohexano en la corriente 8 es ajustado en la columna K4 a 10 ppm en peso en la corriente 8.

25 La corriente 7 obtenida en la columna de extracción K3 es conducida a una etapa (5) en una columna de destilación K5, la cual está dotada con evaporador de expansión de circulación forzada, cola dividida, parte de refuerzo y parte de afinación con instalaciones de columna de paquetes estructurados, los cuales generan 9 platos teóricos. La columna K5 es operada a una presión absoluta de cabeza de 460 mbar, temperatura de cabeza de 342 K y temperatura de salida de cola de 433 K.

30 En la cabeza de la columna K5 se obtiene una corriente 11, la cual es guiada a la columna de destilación K4. La relación de reflujo de la columna K5 es ajustada de manera que se obtiene producto de cabeza 5% de T3PN, compuesto principalmente por metilciclohexano (87%).

35 En la cola de la columna K5 se obtiene una corriente 10 (62 kg/h), la cual contiene en total todavía 21% de T3PN, C3PN y 4PN así como 70% de ADN y el subproducto MGN y adicionalmente productos de degradación del catalizador junto con ZnCl<sub>2</sub> y cianuro de níquel, los cuales se forman en la adición de cianuro de hidrógeno en el reactor R1.

40 La corriente 10 obtenida en la columna de extracción K5 es conducida a una etapa (6) hasta una columna de destilación K6, la cual está dotada con evaporador de expansión de circulación forzada, cola dividida y una parte de refuerzo con instalaciones de columna de paquetes estructurados, la cual genera 4 platos teóricos. La columna K6 es operada a una presión absoluta de cabeza de 15 mbar, temperatura de cabeza de 308 K y temperatura de salida de cola de 426 K.

45 En la cabeza de la columna K6 se obtiene una corriente 13, la cual es guiada a la columna de destilación K9 del paso (9). La relación de reflujo de la columna K6 es ajustada de manera que se obtiene producto de cabeza de 100 ppm de MGN compuesto principalmente de pentenonitrilos (93%).

50 En la cola de la columna K6 se obtiene una corriente 12 (62 kg/h), la cual en total contiene todavía 1000 ppm de pentenonitrilo, 89% de ADN y 11% de subproducto MGN y adicionalmente productos de degradación del catalizador, ZnCl<sub>2</sub> y cianuro de níquel.

55 La corriente 12 es elaborada en una etapa (7) en un paso de evaporación B7, el cual está dotado con evaporador de expansión de circulación forzada, condensador de cabeza y evaporador de capa delgada B7a postconectado a la concentración del producto de cola. El evaporador es operado a una presión absoluta de 1 mbar y una temperatura de cola de 365 K.

En la cabeza del evaporador B7 se separa la corriente 15 como ADN crudo (49 kg/h), el cual, aparte de ADN, contiene en total 0,1% de T3PN, C3PN y 4PN así como 11% de MGN.

60 En la cabeza del evaporador de capa delgada B7a se obtienen a 493 K, residuos concentrados de catalizador junto con cloruro de zinc como corriente 14 (0,3 kg/h), los cuales son añadidos con 0,1 kg/h MGN para la licuefacción en la cabeza de la columna K7 de el paso (8).

65 Se conduce la corriente 15 en una etapa (8) a una columna de destilación K8, la cual está dotada con evaporador de película descendente, condensador de cabeza así como instalaciones de columna con paquetes estructurados, los cuales generan 35 platos teóricos. La columna K8 es operada a una presión absoluta de cabeza de 7 mbar, 393 K de temperatura de cabeza y temperatura de salida de cola de 443 K. La relación de reflujo se ajusta de manera que en el producto de cabeza hay presente 0,10% de ADN. La cantidad de salida de cabeza de la columna K8 es regulada de manera que en el producto de cola están presentes 50 ppm en peso de MGN.

## ES 2 308 428 T3

La corriente 4 del evaporador B2 es elaborada en una etapa (9) en una columna de destilación K9, la cual está dotada con evaporador de circulación, condensador de cabeza así como estructuras de columna con paquetes estructurados, los cuales generan 35 platos teóricos. La columna del paso (9) es operada a una presión absoluta de cabeza de 46 mbar, temperatura de cabeza de 313 K y temperatura de salida de cola de 338 K. La relación de reflujo es ajustada de manera que en el producto de cabeza aún hay 500 ppm de T3PN.

En la cabeza de la columna K9 se obtiene la corriente 19 (1,6 kg/h), el cual contiene 66% de C2PN y 29% de E2M2BN así como pequeñas cantidades de VCH y VSN.

En la cola de la columna K9 se obtiene la corriente 18 (78 kg/h), la cual contiene en total 84% de T3PN, C3PN y 4PN así como 2% de T2PN, 1% de C2PN y 3% de E2M2BN. La corriente 18 retornada al reactor 1 como corriente de recuperación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, **caracterizado** por los siguientes pasos:

- 5
- (a) Reacción de una corriente de reactivos que contiene pentenonitrilos, con cianuro de hidrógeno en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un promotor para obtener una corriente de reacción, la cual contiene pentenonitrilos, el al menos un complejo de ligando de fósforo y níquel (0) como catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor del grupo compuesto por los ácidos Lewis  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $Et_3Al_2Cl_3$ ,  $EtAlCl_2$  y  $BFen_3$ , adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,
- 10
- (b) destilación de la corriente de reacción para obtener una corriente 3 empobrecida en pentenonitrilos, la cual contiene como producto de cola el al menos un catalizador, productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo, y como producto de cabeza una corriente 4 enriquecida en pentenonitrilos,
- 15
- (c) extracción de la corriente 3 con medio de extracción presente en la corriente 5, el cual es elegido de entre el grupo compuesto por ciclohexano, metilciclohexano, n-hexano, n-heptano, isómeros C6-, C7-, C8-, C9- de cicloalifáticos, isómeros C6-, C7-, C8-, C9 de isoalifáticos, cis-, trans-decahidronaftaleno y mezclas de ellos, para obtener como producto de cabeza una corriente 6 enriquecida en medio de extracción, la cual contiene el catalizador y, como producto de cola, una corriente 7 empobrecida en el medio de extracción, la cual contiene productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, pentenonitrilos, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,
- 20
- (d) destilación de la corriente 6 para obtener, como producto de cola, una corriente 8 que contiene el catalizador y, como producto de cabeza, una corriente 9 que contiene el medio de extracción,
- 25
- (e) destilación de la corriente 7 para obtener, como producto de cola, una corriente 10, que contiene productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, pentenonitrilos, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo y, como producto de cabeza, una corriente 11 que contiene el medio de extracción,
- 30
- (f) destilación de la corriente 10 para obtener, como producto de cola, una corriente 12 la cual contiene productos de degradación del catalizador, el al menos un promotor, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo y, como producto de cabeza, una corriente 13 que contiene pentenonitrilos, donde la corriente 4 enriquecida en pentenonitrilos y/o la corriente 13 contienen cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo y se destilan al menos parcialmente para obtener una corriente 18 empobrecida en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo y una corriente 19 enriquecida en cis-2-pentenitrilo y (E)-2-metil-2-butenitrilo y la corriente 18 se retorna, al menos parcialmente, al paso (a),
- 35
- (g) destilación de la corriente 12 para obtener, como producto de cola, una corriente 14 la cual contiene productos de degradación del catalizador y el al menos un promotor y, como producto de cabeza, una corriente 15 que contiene adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,
- 40
- (h) destilación de la corriente 15 para obtener, como cola, una corriente 16 que contiene adipodinitrilo 16 y una corriente 17 que contiene, como producto de cabeza, metilglutaronitrilo.
- 45

2. Método acorde con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la corriente de reactivo proviene de una adición homogénea de cianuro de hidrógeno al butadieno en presencia de un catalizador de níquel (0).

3. Método acorde con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el medio de extracción empleado es anhidro.

4. Método acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque la corriente 9 y/o la corriente 11 son retornadas al menos parcialmente al paso (c).

5. Método acorde con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el paso (g) es realizado como una destilación de dos pasos, en la que la corriente 14 obtenida en el paso (g) es exprimida en una etapa subsiguiente (m) y la corriente 14 exprimida es diluida con al menos una parte de la corriente 17 obtenida en el paso (h) que contiene metilglutaronitrilo.

6. Método acorde con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la corriente 9 obtenida en el paso (d) contiene menos del 10% en peso de pentenonitrilos.

