



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 748**

51 Int. Cl.:
C07C 253/10 (2006.01)
C07C 253/34 (2006.01)
C07C 255/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701203 .1**
96 Fecha de presentación : **27.01.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1716104**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54 Título: **Método para producir 3-pentenonitrilo.**

30 Prioridad: **29.01.2004 DE 10 2004 004 720**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.01.2011

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

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

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

ES 2 349 748 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).

MÉTODO PARA PRODUCIR 3-PENTENONITRILLO**DESCRIPCIÓN**

La presente invención se refiere a un método para la producción de 3-pentenonitrilo.

- 5 Adipodinitrilo es un producto de partida importante en la producción de nylon que se obtiene mediante hidrocianación doble de 1,3-butadieno. En este caso, en una primera hidrocianación se hidrociana 1,3-butadieno hasta 3-pentenonitrilo; como producto secundario se obtienen principalmente 2-metil-3-butenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 2-pentenonitrilos, 2-metil-2-butenonitrilos, nitrilos de C₉ y metilglutaronitrilo. En una segunda, subsiguiente hidrocianación 3-pentenonitrilo reacciona con cianuro de hidrógeno hasta adipodinitrilo. Ambas hidrocianaciones se catalizan por complejos de níquel(0)-fósforo.

Para la segunda hidrocianación es esencial que el 3-pentenonitrilo empleado esté libre de 2-metil-3-butenonitrilo, puesto que de otra manera 2-metil-3-butenonitrilo hidrocianaría hacia el producto secundario indeseado metilglutaronitrilo.

- 15 Una sinopsis general sobre la hidrocianación de olefinas catalizada con níquel se describe en Tolman et al., Adv. Cat. 33, 1-46 (1985).

La hidrocianación de 1,3-butadieno usando un catalizador de níquel de la fórmula Ni[P(OR)₃]₄ se describe en US 3,496,215. Lo desventajoso en este método es que no se indica una técnica adecuada para la recuperación completa del 1,3-butadieno o del catalizador.

- 20 US 5,693,843, US 5,696,280, US 5,821,378 y US 5,981,772 describen hidrocianaciones de 1,3-butadieno con ligandos fosforados polidentados, aunque en las formas individuales de realización no se representan procedimientos adecuados para la recuperación de los componentes de catalizador.

- La realización de la hidrocianación en uno o más reactores y su conexión se describen en US 4,810,815; la posibilidad de la operación continua de calderas con mezcladores o cascadas de calderas con mezcladores se mencionan, aunque en los ejemplos sólo se describe en detalle un procedimiento semi-continuo (semi-tandas), a partir de lo cual para el técnico en la materia no puede derivarse de manera directa en qué condiciones tiene que efectuarse el procedimiento en calderas continuas provistas de mezcladores.

- 30 D1 = DE-A-196 52 273 se refiere a un método para la producción de mezclas de mononitrilos de Cs con enlace C=C no conjugado y CN mediante hidrocianación catalítica de una mezcla de hidrocarburos que contiene butadieno, en el cual se disminuye la fracción de aquellos componentes que perjudican la hidrocianación catalítica y a continuación hidrocianiza catalíticamente la mezcla obtenida de esta manera.

- 35 Un método para retirar compuestos orgánicos fosforados y sus complejos metálicos de nitrilos orgánicos en la hidrocianación de olefinas se describe en US 3,773,809. La remoción se efectúa en tal caso poniendo en contacto el producto con una cicloparafina o hidrocarburo del tipo parafina. En tal caso se forma un sistema líquido multi-fásico. Este método de remoción y de recuperación de componentes de catalizador mediante extracción no es aplicable debido a la concentración demasiado baja de dinitrilos en el producto de reacción al hidrocianizar 1,3-butadieno.

- 40 De esta manera es objeto de la presente invención proporcionar un método integrado para elaborar 3-pentenonitrilo mediante hidrocianación de 1,3-butadieno en el cual 3-pentenonitrilo se obtiene esencialmente libre de 2-metil-3-butenonitrilo, se recicla preferiblemente el 1,3-butadieno empleado para elevar el rendimiento del método y el catalizador preferentemente se separa de los pentenonitrilos y se recicla con el propósito de su aplicación económica.

Se conoce que 2-metil-3-butenonitrilo reacciona en condiciones de hidrocianación, en particular en presencia de complejos de níquel(0) en metilglutardinitrilo. De aquí que otra tarea de la presente invención es un método para elaborar 3-pentenonitrilo mediante hidrocianación de 1,3-butadieno en el que preferentemente se reintroduce lo menos posible de 2-metil-3-butenonitrilo a la hidrocianación.

5 Por lo tanto, en el método de acuerdo con la invención, la corriente recirculada de catalizador y la parte recirculada del 1,3-butadieno se liberan en la mayor parte posible del 2-metil-3-butenonitrilo.

Además, los catalizadores de hidrocianación disueltos homogéneos son lábiles térmicamente de manera conocida. Por lo tanto, otra tarea de la presente invención es proporcionar un método para la producción de 3-pentenonitrilo mediante hidrocianación de 1,3-butadieno, en el que el catalizador se
10 exponga preferiblemente a una carga térmica lo más baja posible.

De acuerdo con la invención, esta tarea se resuelve mediante un método para elaborar 3-pentenonitrilo.

El método de acuerdo con la invención se caracteriza por los siguientes pasos de proceso:

(a) reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en al menos un catalizador para obtener una
15 corriente 1 de 3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, el (al menos uno) catalizador de níquel(0) homogéneo, disuelto el cual se estabiliza con ligandos de fósforo y los ligandos de fósforo se seleccionan del grupo que consiste en fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos y 1,3-butadieno,

(b) destilación de la corriente 1 en una columna para obtener una corriente 2 rica en 1,3-butadieno como producto de cabeza y una corriente 3 pobre en 1,3-butadieno como producto de cola, que
20 contiene 3-pentenonitrilo, el catalizador (al menos uno) y 2-metil-3-butenonitrilo,

(c) Destilación de la corriente 3 en una columna para obtener una corriente 4 como producto de cola, el cual contiene 1,3-butadieno, una corriente 5 en una extracción lateral de la columna que contiene 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo, y una corriente 6 como producto de cola que contiene el catalizador (al menos uno),

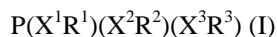
(d) Destilación de la corriente 5 para obtener una corriente 7 como producto de cabeza que contiene 2-
25 metil-3-butenonitrilo, y una corriente 8 como producto de cola que contiene 3-pentenonitrilo, con la condición de que en los pasos de proceso (b) y (c) las temperaturas de cola no superan 140°C y la suma de los tiempos de permanencia en los dispositivos de destilación en los pasos de proceso (b) y (c) juntos no es mayor de 10 horas.

30 El paso de proceso (a) comprende la reacción de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en al menos un catalizador. Como catalizador se usan complejos catalizadores de níquel(0).

Los complejos Ni(0) que contienen ligandos fosforados y/o ligandos fosforados libres son, preferiblemente, complejos de níquel(0) disueltos de manera homogénea.

Los ligandos fosforados de los complejos de níquel(0) y los ligandos fosforados libres se seleccionan,
35 preferiblemente, de fosfinas mono- o bidentadas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos.

Estos ligandos fosforados tienen preferiblemente la fórmula I:



En el contexto de la presente invención por compuesto I se entiende un compuesto individual o una mezcla de varios compuestos de la fórmula nombrada.

40 De acuerdo con la invención X^1 , X^2 , X^3 son, independientemente unos de otros, oxígeno o un enlace sencillo. Si todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 representan enlaces sencillos, el compuesto I representa entonces una fosfina de la fórmula $P(R^1R^2R^3)$ con los significados nombrados en esta descripción para R^1 , R^2 y R^3 .

Si dos de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representan enlaces sencillo y uno representa oxígeno, entonces el compuesto I representa un fosfinito de la fórmula $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados nombrados abajo adicionalmente para R^1 , R^2 y R^3 .

Si uno de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representa un enlace sencillo y dos representan oxígeno, entonces el compuesto I representa un fosfonito de la fórmula $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ o $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados nombrados en esta descripción para R^1 , R^2 y R^3 .

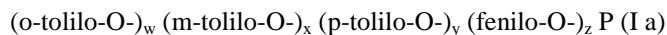
En una forma preferida de realización todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 deben representar oxígeno para que el compuesto I represente ventajosamente un fosfito de la fórmula $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ con los significados que se nombran adicionalmente abajo para R^1 , R^2 y R^3 .

De acuerdo con la invención R^1 , R^2 , R^3 representan, independientemente unos de otros, residuos orgánicos iguales o diferentes. Como R^1 , R^2 y R^3 se toman en consideración, independientemente unos de otros, residuos de 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-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo, o hidrocarbilo, preferentemente 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 enlazados directamente unos con otros, es decir no solo a través del átomo central de fósforo. Preferentemente, los grupos R^1 , R^2 y R^3 no se enlazan unos con otros de manera directa.

En una forma preferida de realización como grupos R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan residuos del grupo que consiste de fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una forma particularmente preferida de realización máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deben ser grupos fenilo.

En otra forma preferida de realización máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deben ser o-tolilo.

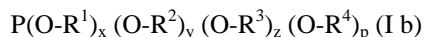
Como compuestos I particularmente preferidos pueden emplearse aquellos de la fórmula I a



donde w, x, y y z significan un número natural y son válidas las siguientes condiciones: $w + x + y + z = 3$ y $w, z \leq 2$.

Tales compuestos I a son, por ejemplo, (p-tolilo-O)-(fenilo-O)₂P, (m-tolilo-O)-(fenilo-O)₂P, (o-tolilo-O)-(fenilo-O)₂P, (p-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (m-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)₂(fenilo-O)P, (m-tolilo-O)(p-tolilo-O)(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)(p-tolilo-O)(fenilo-O)P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)(fenilo-O)P, (p-tolilo-O)₃P, (m-tolilo-O)(p-tolilo-O)₂P, (o-tolilo-O)(p-tolilo-O)₂P, (m-tolilo-O)₂(p-tolilo-O)P, (o-tolilo-O)₂(p-tolilo-O)P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)(p-tolilo-O)P, (m-tolilo-O)₃P, (o-tolilo-O)(m-tolilo-O)₂P (o-tolilo-O)₂(m-tolilo-O)P, o mezclas de tales compuestos. Pueden obtenerse mezclas que contienen (m-tolilo-O)₃P, (m-tolilo-O)₂(p-tolilo-O)P, (m-tolilo-O)(p-tolilo-O)₂P y (p-tolilo-O)₃P por ejemplo mediante reacción de una mezcla que contiene m-cresol y p-cresol, en particular en proporción molar 2 : 1, tal como se produce durante el procesamiento por destilación de petróleo, con un trihaluro de fósforo, como tricloruro de fósforo.

En otra forma de realización así mismo preferida como ligandos fosforados se toman en consideración los fosfitos de la fórmula I b descritos en mayor detalle en la DE-A 199 53 058:



con

R^1 : residuo aromático con un sustituyente de alquilo de C_1 - C_{18} en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema aromático fusionado en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático,

R²: residuo aromático con un sustituyente alquilo de C₁-C₁₈ en m-posición hacia el átomo de oxígeno, el cual enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en m-posición hacia el átomo de oxígeno, el cual enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema fusionado en m-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático; el residuo aromático en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático tiene un átomo de hidrógeno.

R³: residuo aromático con un sustituyente alquilo de C₁-C₁₈ en p-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático,

R⁴: o con un sustituyente aromático en p-posición hacia el átomo de fósforo; el residuo aromático en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático tiene un átomo de hidrógeno, residuo aromático que en o-, m- y p- posición hacia el átomo de oxígeno enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático tiene otros sustituyentes diferentes de los definidos para R¹, R² y R³; el residuo aromático en o-posición hacia el átomo de oxígeno que enlaza el átomo de fósforo con el sistema aromático tiene un átomo de hidrógeno,

x : 1 ó 2,

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

Fosfitos preferidos de la fórmula I b pueden inferirse de la DE-A 199 53 058. Como residuo R¹ se toman en consideración de manera ventajosa grupos o-tolilo, o-etil-fenilo, o-n-propil-fenilo, o-isopropil-fenilo, o-n-butil-fenilo, o-sec-butil-fenilo, o-terc-butilfenilo, (o-fenil)-fenilo o 1-naftilo.

Como residuo R² se prefieren grupos m-tolilo; m-etil-fenilo, m-n-propil-fenilo, m-isopropil-fenilo, m-n-butil-fenilo, m-sec-butil-fenilo, m-terc-butil-fenilo, (m-fenil)-fenilo o 2-naftilo.

Como residuo R³ se toman en consideración de manera ventajosa grupos p-tolilo, p-etil-fenilo, p-n-propil-fenilo, p-isopropil-fenilo, p-n-butilfenilo, p-sec-butil-fenilo, p-terc-butil-fenilo o (p-fenil)-fenilo.

Residuo R⁴ es preferiblemente fenilo. Preferentemente p es igual a cero. Para los índices x, y, z y p en el compuesto I b resultan las siguientes posibilidades:

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

Fosfitos preferidos de la fórmula I b son aquellos en los que p igual a cero y R¹, R² y R³ independientemente uno de otro se seleccionan de o-isopropil-fenilo, m-tolilo y p-tolilo, y R⁴ es fenilo.

Fosfitos particularmente preferidos de la fórmula I b son aquellos en los que R¹ es el residuo o-isopropil-fenilo, R² es el residuo m-tolilo y R³ es el residuo p-tolilo con los índices nombrados en la tabla previa; además aquellos en los que R¹ es el residuo o-tolilo, R² es el residuo m-tolilo y R³ es el

residuo p-tolilo con los índices nombrados en la tabla; además, aquellos en los que R¹ es el residuo 1-naftilo, R² es el residuo m-tolilo y R³ es el residuo p-tolilo con los índice nombrados en la tabla; además, aquellos en los que R¹ es el residuo o-tolilo, R² es el residuo 2-naftilo y R³ es el residuo p-tolilo con los índices nombrados en la tabla; y finalmente aquellos en los que R¹ es el residuo o-isopropil-fenilo, R² es el residuo 2-naftilo y R³ es el residuo p-tolilo con los índices nombrados en la tabla; y mezclas de estos fosfitos.

Fosfitos de la fórmula I b pueden obtenerse haciendo reaccionar

- a) un trihaluro de fósforo con un alcohol seleccionado del grupo que consiste en R¹OH, R²OH, R³OH y R⁴OH o sus mezclas para obtener un monofosfato de dihaluro,
- 10 b) el monofosfato de dihaluro obtenido con un alcohol seleccionado del grupo que consiste en R¹OH, R²OH, R³OH y R⁴OH o sus mezclas para obtener un difosfato de monohaluro
- y
- c) el difosfato de monohaluro con un alcohol seleccionado del grupo que consiste en R¹OH, R²OH, R³OH y R⁴OH o sus mezcla para obtener un fosfito de la fórmula I b.

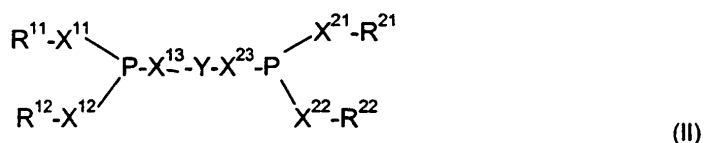
15 La reacción puede realizarse en tres pasos separados. Así mismo pueden combinarse dos o tres pasos, es decir a) con b) o b) con c). De manera alterna todos los pasos a), b) y c) pueden combinarse unos con otros.

En este caso pueden determinarse fácilmente parámetros y cantidades adecuados de los alcoholes seleccionados del grupo compuesto de R¹OH, R²OH, R³OH y R⁴OH o sus mezclas mediante algunos pre-ensayos sencillos.

20 Como trihaluro de fósforo se toman en consideración básicamente todos los trihaluros de fósforo, preferentemente aquellos en los que como haluro se emplean Cl, Br, I, en particular Cl, así como sus mezclas. También pueden emplearse mezclas de diversas fosfinas halosustituidas de manera igual o diferente como trihaluro de fósforo. Particularmente se prefiere PCl₃. Otras peculiaridades sobre las condiciones de reacción en la elaboración del fosfito I b y sobre el procesamiento pueden inferirse de la DE-A 199 53 058.

Los fosfitos I b también pueden usarse como ligando en forma de una mezcla de diferentes fosfitos I b. Una mezcla tal puede producirse, por ejemplo, en la elaboración de los fosfitos I b.

30 Sin embargo se prefiere que el ligando fosforado se polidentado, en particular bidentado. De allí que el ligando usado tiene preferentemente la fórmula II,



donde

X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ significan independientemente uno de otro oxígeno o enlace sencillo

R¹¹, R¹² significan, independientemente uno de otro, residuos orgánicos iguales o diferentes, separados o puenteados

R²¹, R²² significan, independientemente uno de otro, residuos orgánicos iguales o diferentes, separados o puenteados,

Y significa grupo de puente

40 Por compuesto II, en el sentido de la presente invención se entiende un enlace sencillo o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula nombrada previamente.

En una forma preferida de realización X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} pueden representar oxígeno. En un caso tal el grupo de puente Y está conectado con grupos fosfito.

En una forma preferida de realización X^{11} y X^{12} pueden representar oxígeno y X^{13} puede representar un enlace sencillo o X^{11} y X^{13} pueden representar oxígeno y X^{12} un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} es el átomo central de una fosfonito. En un caso tal X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{21}

y X^{22} pueden representar oxígeno y X^{23} puede representar un enlace sencillo o X^{21} y X^{23} pueden representar oxígeno y X^{22} puede representar un enlace sencillo o X^{23} puede representar oxígeno y X^{21} y X^{22} representan un enlace sencillo o X^{21} puede representar oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, preferentemente de un fosfonito.

En otra forma preferida de realización X^{13} puede representar oxígeno y X^{11} y X^{12} pueden representar un enlace sencillo o X^{11} puede representar oxígeno y X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} es el átomo central de un fosfonito. En un caso tal X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser oxígeno o X^{23} puede ser oxígeno y X^{21} y X^{22} pueden ser un enlace sencillo o X^{21} puede ser oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden ser un enlace sencillo o X^{21} , X^{22}

y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, preferentemente de un fosfinito.

En otra forma preferida de realización X^{11} , X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace sencillo de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11} , X^{12} y X^{13} sea el átomo central de una fosfina. En un caso tal, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21} , X^{22} y X^{23} pueda ser el átomo central de un fosfito o de una fosfina, preferentemente de una fosfina.

Como grupo de puente Y se toman en consideración grupos arilo preferentemente sustituidos con, por ejemplo, alquilo de C_1 - C_4 , halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado como trifluorometilo, arilo como fenilo; o grupos arilo sin sustituir, preferentemente aquellos con 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol).

Los residuos R^{11} y R^{12} pueden representar, independientemente uno de otro, residuos orgánicos iguales o diferentes. Ventajosamente se toman en consideración como residuos R^{11} y R^{12} residuos arilo, preferentemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, los cuales pueden estar sin sustituir o sustituidos una o varias veces, en particular con alquilo de C_1 - C_4 , halógeno como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado como trifluorometilo, arilo como fenilo, o grupos arilo sin sustituir.

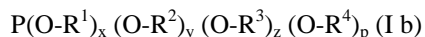
Los residuos R^{21} y R^{22} pueden representar, independientemente uno de otro, residuos orgánicos iguales o diferentes. De manera ventajosa se toman en consideración como residuos R^{21} y R^{22} residuos arilo, preferentemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, los cuales pueden estar sin sustituir o sustituidos una o varias veces, en particular con alquilo de C_1 - C_4 , halógeno como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado como trifluorometilo, arilo como fenilo o grupos arilo sin sustituir.

Los residuos R^{11} y R^{12} pueden estar separados o puenteados. Los residuos R^{21} y R^{22} también pueden ser separados o puenteados. Los residuos R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden ser todos separados, dos puenteados y dos separados o todos los cuatro puenteados en la manera descrita.

En una forma particularmente preferida de realización, se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV y V nombrados en US 5,723,641. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI y VII

- nombrados en US 5,512,696, en particular los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 31 de allí. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV, nombrados en US 5,821,378, en particular los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 73 de allí.
- 5 En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V y VI, nombrados en US 5,512,695, en particular los que se emplean en los ejemplos 1 a 6 de allí. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII y XIV nombrados en US 5,981,772, en particular los que se emplean en los ejemplos 1 a 66.
- 10 En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en US 6,127,567 y los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 29. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX y X, nombrados en US 6,020,516, en particular los empleados en los ejemplo 1 a 33 de allí. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en US 5,959,135 y los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 13 de allí. **[0055]** En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración compuestos de las fórmulas I, II y III nombrados en US 5,847,191. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en US 5,523,453, en particular los compuestos representados allí con las fórmulas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la WO 01/14392, preferentemente los compuestos representados allí con las fórmulas V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII.
- En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en WO 98/27054. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en WO 99/13983. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en WO 99/64155.
- En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la solicitud alemana de patente DE 100 380 37. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la solicitud alemana de patente DE 100 460 25. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la solicitud alemana de patente DE 101 502 85.
- En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la solicitud alemana de patente DE 101 502 86. En una forma particularmente preferida de realización se toman en consideración los compuestos nombrados en la solicitud alemana de patente DE 102 071 65. En otra forma preferida de realización de la presente invención se toman en consideración los ligandos quelatos fosforados nombrados en la US 2003/0100442 A1.
- En otra forma particularmente preferida de realización de la presente invención se toman en consideración los ligandos quelatos fosforados nombrados en la solicitud alemana de patente, no publicada, con referencia DE 103 50 999.2 del 30.10.2003.
- 40 Los compuestos I, I a, I b y II descritos y su elaboración son conocidos de por sí. Como ligando fosforado también pueden emplearse mezclas que contienen al menos dos de los compuestos I, I a, I b y II.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención el ligando fosforado del complejo de níquel(0) y/o el ligando fosforado libre se seleccionan de tritolilfosfito, ligandos quelatos fosforados bidentados, y de los fosfitos de la fórmula I b



- 5 Donde R^1 , R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, se seleccionan de o-isopropil-fenilo, m-tolilo y p-tolilo, R^4 es fenilo; x es igual a 1 ó 2, e y, z, p independientemente uno de otro son 0, 1 ó 2 con la condición de que $x+y+z+p = 3$; y sus mezclas.

El paso de proceso (a) del método de acuerdo con la invención puede realizarse en cada dispositivo adecuado conocido por el experto en la materia. De esta manera, para la reacción se toman en
10 consideración aparatos usuales como los que se describen, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, páginas 1040 a 1055, como reactores de caldera con agitación, reactores de bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbuja o reactores de tubo, respectivamente con dispositivos para retirar el calor de la reacción. La reacción puede realizarse en varios aparatos, como dos o tres.

15 En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención los reactores con característica de contramezclado o cascadas de reactores han demostrado ser ventajosos. Como particularmente ventajosos han resultado ser cascadas de reactores con característica de retro-mezcla que se operan con respecto a la dosificación de cianuro de hidrógeno en modo de flujo cruzado.

La hidrocianación puede realizarse en presencia o ausencia de un solvente. Si se usa un solvente
20 entonces el solvente debe ser líquido e inerte frente a los compuestos insaturados y al catalizador (al menos uno) a la temperatura dada de reacción y la presión dada de reacción. En general, como solvente se usan hidrocarburos, por ejemplo benceno o xileno, o nitrilos, por ejemplo acetonitrilo o benzonitrilo. Sin embargo, preferentemente se usa un ligando como solvente.

La reacción puede realizarse por lotes, de manera continua o en operación semicontinua (parcialmente
25 en lotes).

La reacción de hidrocianación puede realizarse poniendo todos los reactantes en el dispositivo. Sin embargo se prefiere si se llena el dispositivo con el catalizador, el compuesto orgánico insaturado y opcionalmente el solvente. Preferentemente el cianuro de hidrógeno gaseoso flota sobre la superficie de la mezcla de reacción o se hace pasar a través de la mezcla de reacción. Otro procedimiento para
30 cargar el dispositivo es llenar el dispositivo con el catalizador, cianuro de hidrógeno y, opcionalmente, el solvente, y dosificar lentamente el compuesto insaturado a la mezcla de reacción. De manera alternativa también es posible que los reactantes se introduzcan al reactor y se lleve la mezcla de reacción a la temperatura de reacción a la que el cianuro de hidrógeno en forma líquida se adiciona a la mezcla. Además, el cianuro de hidrógeno también puede adicionarse antes de calentar a la temperatura
35 de reacción. La reacción se lleva a cabo en condiciones convencionales de hidrocianación para temperatura, atmósfera, tiempo de reacción, etc.

La hidrocianación se realiza preferentemente de forma continua en uno o varios pasos de proceso revolviendo. Cuando se usan muchos pasos de proceso se prefiere que los pasos de proceso se conecten en serie. En tal caso el producto se transfiere de un paso de proceso directamente al siguiente
40 paso de proceso. El cianuro de hidrógeno puede introducirse directamente al primer paso de proceso o entre los pasos individuales de proceso.

Si el método de acuerdo con la invención se realiza en operación semicontinua (parcial por lotes) entonces se prefiere que en el reactor se carguen los componentes de catalizador y 1,3-butadieno,

mientras que el cianuro de hidrógeno se dosifica a la mezcla de reacción durante el tiempo de reacción.

La reacción se realiza preferentemente a presiones absolutas de 0,1 a 500 MPa, particularmente preferible 0,5 a 50 MPa, en particular 1 a 5 MPa. La reacción se realiza preferentemente a
5 temperaturas de 273 a 473 K, particularmente preferible 313 a 423 K, en particular a 333 a 393 K. En este caso han demostrado ser ventajosos tiempos de permanencia promedio de la fase líquida de reactor de 0,001 a 100 horas, preferentemente 0,05 a 20 horas, particularmente preferible 0,1 a 5 horas, respectivamente por reactor.

En una modalidad, la reacción puede realizarse en fase líquida, en presencia de una fase gaseosa y,
10 opcionalmente, de una fase sólida suspendida. En tal caso las sustancias de partida cianuro de hidrógeno y 1,3-butadieno pueden dosificarse respectivamente en forma líquida o gaseosa.

En otra modalidad, la reacción puede realizarse en fase líquida y la presión en el reactor se dimensiona de tal manera que todas las sustancias para alimentar, como 1,3-butadieno, cianuro de hidrógeno y el catalizador (al menos uno) se dosifican en forma líquida y se encuentran en la mezcla de reacción en
15 fase líquida. En este caso, puede estar presente una fase sólida suspendida en el mezcla de reacción que también puede dosificarse junto con el catalizador, al menos uno, que se compone por ejemplo de los productos de degradación del sistema de catalizador, el cual contiene compuestos de níquel(II), entre otros.

En el paso de proceso (a) se obtiene una corriente 1 que contiene 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, el catalizador (al menos uno) y 1,3-butadieno no reaccionado así como residuos de cianuro de hidrógeno no reaccionado. Esta corriente 1 tiene preferentemente la siguiente composición:
20 1 a 80 % en peso, particularmente preferible 5 a 50 % en peso, del catalizador (al menos uno), 0,1 a 50 % en peso, particularmente preferible 1 a 25 % en peso, de 1,3-butadieno, 1 a 80 % en peso, particularmente preferible 10 a 50 % en peso, de pentenitrilo, que comprende trans-3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, así como otros isómeros de pentenitrilo y 0,1 ppm en peso hasta 10 % en peso, particularmente preferible 10 ppm en peso hasta 1 % en peso, de cianuro de hidrógeno, cada caso respecto de la masa total de la corriente 1.

La corriente 1, que contiene 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, el catalizador (al menos uno) y 1,3-butadieno no reaccionado, se transfiere a continuación en el paso de proceso (b) a un dispositivo
30 de destilación. En este dispositivo de destilación se efectúa una destilación de la corriente 1 para obtener una corriente 2 rica en 1,3-butadieno como producto de cabeza y de una corriente 3 pobre en 1,3-butadieno como producto de cola, que contiene 3-pentenitrilo, el catalizador (al menos uno) y 2-metil-3-butenitrilo.

El paso de proceso (b) del método de acuerdo con la invención puede realizarse en cada dispositivo
35 adecuado conocido para el experto técnico. Para la destilación son adecuados aparatos como se describen, por ejemplo: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, páginas 334-348, como columnas de platos de tamices, columnas de platos de campana burbujeadora, columnas empacadas, columnas de cuerpos de relleno o evaporadores de una etapa, como evaporador de película descendente, evaporador de película delgada,
40 evaporador flash (instantáneo), evaporador de tubo helicoidal multifase, evaporadores de circulación natural o evaporadores flash (instantáneos) de circulación forzada. La destilación puede realizarse en varios, dos o tres, aparatos, preferentemente en un único aparato.

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención en el dispositivo de destilación se encuentran presentes componentes internos de columna con empaque estructurado que

generan preferentemente entre 2 y 60, particularmente preferible entre 3 y 40, en particular entre 4 y 20, etapas de separación.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención se diseña una etapa de evaporador asociada con el aparato de destilación del paso de proceso (b) de tal manera que el material a evaporarse se someta a un daño térmico lo más pequeño posible, tal como se logra, por ejemplo, mediante evaporadores de película descendente, evaporadores de tubo helicoidal multifase, evaporadores de película delgada o evaporadores de camino corto mediante tiempos de contacto cortos del material sobre la superficie del evaporador y temperaturas muy bajas de las superficies de evaporador.

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención el dispositivo de destilación del paso de proceso (b) se opera con un fondo dividido en cuyo caso una corriente de circulación que es en general varias veces más grande que la corriente 3 se conduce desde un primer fondo de la columna de destilación involucrada hacia el evaporador, pero la corriente de efluente líquido desde el evaporador no se retorna directamente al primer fondo de columna sino que se recoge en un segundo fondo de columna que está separado del primer fondo de columna, se obtiene la corriente 3 del segundo fondo de columna y el exceso remanente de la corriente de circulación de evaporador se deja rebosar al primer fondo de columna, en cuyo caso se obtiene como corriente 3 una mezcla desde el segundo fondo de columna que se empobrece de sustancias con bajo punto de ebullición en comparación con la corriente de circulación de evaporador extraída del primer fondo de columna. Como evaporador se usa en este caso, de manera preferente, un evaporador de película descendente.

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la destilación se realiza en tiempos de permanencia medios de la fase líquida en el sector del fondo de columna de uno o varios aparatos de destilación de en conjunto menos de 10 horas, particularmente preferible menos de 5 horas, en particular menos de 1 hora.

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la condensación se realiza en la cabeza del dispositivo de destilación de tal modo que una corriente parcial de la descarga de cabeza se purga de vuelta al condensador.

La destilación puede ejecutarse en otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención con un condensador directo de modo que la condensación se realice en una sección de columna que está preferiblemente equipada con empaque de columna estructurado, una taza recolectora por debajo de este empaque, con una extracción líquida desde la taza recolectora, un sistema de circulación bombeada pegada a la extracción líquida y que tiene una bomba y un intercambiador de calor y también al menos un aparato para poner la corriente líquida bombeada en circulación al empaque por encima de la tasa de recolección.

Para lograr un rendimiento de proceso lo más alto posible con respecto del 1,3-butadieno a pesar de la conversión efectuada solo parcialmente en el paso (a) se prefiere que la corriente 2 rica en 1,3-butadieno se recicle al paso de proceso (a). La recirculación de la corriente 2 al paso de proceso (a) también puede efectuarse opcionalmente solo de forma parcial.

En otra forma de realización, durante la destilación del paso (b) el 1,3-butadieno requerido adicionalmente para la reacción en el paso de proceso (a) puede adicionarse a la zona de cabeza de la columna o a la corriente 2.

En otra forma de realización el 1,3-butadieno adicionado contiene un estabilizador, como terc.-butilpirocatequina o 2,6-di-terc.-butil-para-cresol, según descripción en "Ullmann's Encyclopedia Of

Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, capítulo "Butadiene - 6. Stabilization, Storage and Transportation".

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención el 1,3 butadieno ya sea empleado directamente en el paso de proceso (a) o bien adicionado al paso (b) y transferido por medio de la corriente 2 al paso (a) se libera de agua mediante puesta en contacto con tamiz molecular que tiene un tamaño de poro menor de 10 Ångström o mediante puesta en contacto con óxido de aluminio y opcionalmente el estabilizador.

En otra forma particularmente preferida de realización el 1,3-butadieno empleado directamente en el paso de proceso (a) o introducido a la corriente 2 sin estabilizador, en cuyo caso mediante una selección adecuada de la proporción de presión las temperaturas de condensación en la sección de cabeza del dispositivo de destilación del paso de proceso (b) se mantienen menores que 293 K para impedir una polimerización de 1,3-butadieno, en particular para limitar el crecimiento de gérmenes poliméricos de popcorn.

La presión absoluta en el paso de proceso (b) es preferentemente de 0,001 a 100 bar, particularmente preferible de 0,01 a 10 bar, en particular de 0,5 a 5 bar. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura en el fondo de columna del dispositivo de destilación sea preferentemente de 30 a 140 °C, particularmente preferible de 50 a 130 °C, en particular de 60 a 120 °C. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura de condensación en la cabeza del dispositivo de destilación sea preferentemente de -50 a 140 °C, particularmente preferible de -15 a 60 °C, en particular de 5 a 45 °C. En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención los rangos de temperatura mencionados previamente se mantienen tanto en la cabeza como también en el fondo de columna del dispositivo de destilación.

La proporción de reflujo en la cabeza del dispositivo de destilación se ajusta preferentemente de tal modo que la corriente 2 contenga de 1 a 1000 ppm, particularmente preferible 5 a 500 ppm, en particular de 10 a 200 ppm, de 2 metil-3-butenonitrilo.

Esto contribuye a que el 1,3-butadieno recirculado contenga poco 2-metil-3-butenonitrilo el cual reacciona en el paso de proceso (a) para dar metilglutarodinitrilo.

En el paso de proceso (b) se obtiene una corriente 2 rica en 1,3-butadieno como producto de cabeza y una corriente 3 pobre en 1,3-butadieno como producto de cola. La designación de las corrientes como rica o pobre en 1,3-butadieno se refiere en este caso al contenido de 1,3-butadieno de la corriente 1 empleada en el paso de proceso (b).

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la corriente 2 rica en 1,3-butadieno contiene en suma de 50 a 100 % en peso, particularmente preferible 80 a 100 % en peso, en particular 85 a 99 % en peso, de 1,3-butadieno e isómeros de buteno y en suma de 0 a 50 % en peso, particularmente preferible de 0 a 20 % en peso, en particular 10 ppm en peso a 1 % en peso, de isómeros de pentenonitrilo de los cuales en la corriente 2 esencialmente están representados 2-metil-3-butenonitrilo y trans-3-pentenonitrilo.

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la corriente 3 pobre en 1,3-butadieno contiene en suma de 0 a 50 % en peso, particularmente preferible de 1 a 30 % en peso, en particular 2 a 20 % en peso, de 1,3-butadieno e isómeros de buteno, cada caso respecto de la masa total de la corriente 3. En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención se logran las especificaciones nombradas previamente de 1,3-butadieno tanto en la corriente 2 como también en la corriente 3.

La corriente 3 pobre en 1,3-butadieno, proveniente del paso de proceso (b), el 3-pentenitrilo, que contiene el catalizador, al menos uno, y 2-metil-3-butenitrilo, se transfiere luego en el paso de proceso (c) a un dispositivo de destilación. En este dispositivo de destilación se efectúa una destilación de la corriente 3 para obtener una corriente 4 como producto de cabeza que contiene 1,3-butadieno, una corriente 5 en una extracción lateral de la columna, la cual contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo, y una corriente 6 como producto de cola que contiene el catalizador, al menos uno.

El paso de proceso (c) del método de acuerdo con la invención puede realizarse en cada dispositivo adecuado conocido por el experto en la materia. Para esta destilación son adecuados los aparatos como los que se describen, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, páginas 334-348, como columnas de fondo de tamiz, columnas de campanas burbujeante, columnas empacadas, columnas de relleno o evaporadores de una etapa, como evaporadores de película descendente, evaporadores de capa delgada, evaporador flash (instantáneo), evaporador de tubo helicoidal de fases múltiples, evaporador de circulación natural o evaporador de distensión de circulación forzada. La destilación puede realizarse en varios, como dos o tres, aparatos, preferentemente en un aparato.

En una forma particularmente preferida de realización el dispositivo de destilación en el paso de proceso (c) comprende al menos una columna de destilación con una sección de agotamiento (stripping). En particular se prefiere una forma de realización que como dispositivo de destilación en el paso de proceso (c) solo contiene una columna de destilación que opera en modo de agotamiento.

La columna de destilación en el dispositivo de destilación está equipado preferentemente con un empaque estructurado que genera 2 a 50, particularmente preferible 3 a 40, en particular 4 a 30, platos teóricos.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención las etapas de separación asociadas con el dispositivo de destilación del paso de proceso (c) se configuran de tal modo que el material a evaporarse sufre el menor daño térmico posible tal como se logra por ejemplo mediante evaporador de película descendente, evaporador de tubo helicoidal de fases múltiples, evaporador de capa delgada o evaporador de camino corto, por cortos tiempos de contacto del material en la superficie del evaporador y temperaturas lo más bajas posibles de las superficies de evaporador.

La presión absoluta en el paso de proceso (c) es preferentemente de 0,001 a 10 bar, particularmente preferible 0,010 a 1 bar, en particular 0,02 a 0,5 bar. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura en el fondo de columna del dispositivo de destilación es preferentemente de 30 a 140 °C, particularmente preferible 50 a 130 °C, en particular 60 a 120 °C. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura de condensación en la cabeza del dispositivo de destilación es preferentemente de -50 a 140 °C, particularmente preferible de -15 a 60 °C, en particular 5 a 45 °C.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención se mantienen los rangos de temperatura previamente nombrados tanto en la cabeza como también en el fondo de columna del dispositivo de destilación.

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención de esta manera en los pasos de proceso (b) y (c) no se sobrepasa una temperatura de fondo de columna de 140 °C.

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la destilación se realiza en tiempos promedios de permanencia de la fase líquida en la región del fondo de columna de uno o

varios aparatos de destilación juntos de menos de 10 horas, particularmente preferible de menos de 5 horas, en particular de menos de 1 hora.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención la destilación se realiza en tiempos de permanencia promedio de la fase líquida en el fondo de columna de todos los aparatos de destilación en los pasos de proceso (b) y (c) juntos de menos de 10 horas, particularmente preferible de menos de 5 horas, en particular menos de 1 hora.

En la destilación del paso de proceso (c) se obtiene una corriente 4 como producto de cabeza. Esta corriente 4 contiene preferentemente en suma de 50 a 100 % en peso, particularmente preferible 80 a 100 % en peso, en particular 90 a 99,9 % en peso, de 1,3-butadieno e isómeros de buteno y en suma de 0 a 50 % en peso, particularmente preferible 0 a 20 % en peso, en particular de 10 ppm a 10 % en peso, de isómeros de pentenonitrilo, de los cuales esencialmente 2-metil-3-butenonitrilo y trans-3-pentenonitrilo están presentes en la corriente 4.

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la corriente 4 se obtiene en forma gaseosa en al menos un condensador en la cabeza del dispositivo de destilación, en cuyo caso en el condensador, al menos uno, se condensan, al menos parcialmente, componentes de pentenonitrilo de la corriente de vapor del dispositivo de destilación del paso de proceso (c) en el rango arriba nombrado de condiciones de condensación como presión y temperatura y la corriente que contiene pentenonitrilos así como 1,3-butadieno e isómeros de buteno se reciclan al menos parcialmente en forma líquida a la columna.

Para elevar el rendimiento de proceso en el 1,3-butadieno empleado en el método de acuerdo con la invención se prefiere que la corriente 4 se recicle al paso de proceso (a). La recirculación de la corriente 4 al paso de proceso (a) también puede efectuarse opcionalmente solo parcialmente. En tal caso la corriente 4 antes de su recirculación puede pasar por un procesamiento técnico, por ejemplo una compresión a una presión más alta.

En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención, la corriente 4 se recicla al paso de proceso (a) por medio del paso de proceso (b), en cuyo caso los componentes de pentenonitrilo, que pueden estar contenidos en la corriente 4 según condiciones de destilación, se separan mediante recirculación de la corriente 4 al dispositivo de destilación del paso de proceso (b) preferentemente de la corriente 4 y finalmente solo la fracción de 1,3-butadieno e isómeros de buteno de la corriente 4 por medio de la corriente 2 se reciclan al paso (a). En el paso de proceso (c) además de la corriente 4 se obtiene otra corriente 5 que se recupera en una extracción lateral de la columna. Esta corriente 5 contiene 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo además de otros isómeros de pentenonitrilo y componentes residuales de 1,3-butadieno e isómeros de buteno. La fracción de 3-pentenonitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo en la corriente 5 es en suma preferentemente de 80 a 100 % en peso, particularmente preferible de 85 a 99,998 % en peso, en particular de 90 a 99,9 % en peso, en cada caso respecto de la corriente 5. La fracción de 1,3-butadieno e isómeros de buteno en la corriente 5 es preferentemente de 0 a 20 % en peso, particularmente preferible de 10 ppm en peso a 5 % en peso, en particular 50 ppm en peso a 2 % en peso, cada caso respecto de la corriente 5. La corriente 5 se retira preferentemente en forma de vapor.

La extracción lateral del dispositivo de destilación se encuentra preferentemente por debajo del sitio de alimentación de la corriente 3, particularmente preferible en una posición correspondiente al hasta 20, en particular 2 hasta 10, etapas de separación por destilación por debajo del sitio de alimentación de la corriente 3.

Como producto de cola en el paso de proceso (c) se obtiene una corriente 6, que contiene el catalizador, al menos uno, así como trans-3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. La fracción de isómeros de pentenitrilo en la corriente 6 es en suma preferentemente de 0,1 a 80 % en peso, particularmente preferible 5 a 50 % en peso, en particular 10 a 40 % en peso, cada caso respecto de la corriente 6.

En tal caso es particularmente preferible que la corriente 6 se recicle, al menos parcialmente, al paso de proceso (a) de la hidrocianación, en cuyo caso una regeneración, como se describe en la DE-A-103 51 002. En otra forma de realización del método de acuerdo con la invención el dispositivo de destilación del paso de proceso (c) puede ser operado con una o varias otras extracciones laterales líquidas o en forma de vapor, por encima o por debajo del sitio de alimentación de la corriente 3, para retirar corrientes de descarga o de recirculación.

Adicionalmente también es posible usar la corriente 6 del paso de proceso (c) total o parcialmente como corriente de catalizador para otras hidrocianaciones, por ejemplo para la hidrocianación de 3-pentenitrilo. Si la corriente de catalizador 6 se usa para la hidrocianación de 3-pentenitrilo, se prefiere que el contenido de 2-metil-3-butenitrilo en esta corriente de catalizador 6 lo más bajo posible.

De ahí que en una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención en el paso de proceso (c) la posición de la extracción lateral y el número total de los platos teóricos del dispositivo de destilación en el paso de proceso (c) se selecciona de tal manera que por el fondo de columna se recupera la corriente 6 con una concentración de 2-metil-3-butenitrilo, que es disminuida en comparación con la corriente 5, en cuyo caso la disminución se refiere a la proporción de las concentraciones de 2-metil-3-butenitrilo a trans-3-pentenitrilo. Particularmente se prefieren 1 a 50, en particular 2 a 20, etapas de separación de destilación entre la posición de la extracción lateral y el fondo de la columna. Este empobrecimiento de 2-metil-3-butenitrilo también puede efectuarse opcionalmente en un aparato separado configurado como columna de destilación con una sección de agotamiento. Preferentemente, la fracción de 2-metil-3-butenitrilo en la corriente de catalizador 6 es de 0 a 5 % en peso, particularmente preferible 10 ppm en peso hasta 2 % en peso, en particular 50 ppm en peso a 0,5 % en peso, referido a la corriente de catalizador 6. En otra forma de realización del método de acuerdo con la invención la corriente 6 después de retirar una corriente parcial 6b para propósitos de descarga, regeneración o utilización en otro proceso de hidrocianación, por ejemplo de 3-pentenitrilo para dar adipodinitrilo, puede completarse por una corriente de catalizador fresco para asegurar la cantidad necesaria del catalizador, al menos uno, en el paso de proceso (a). La corriente de catalizador fresco puede provenir de una síntesis selectiva, de un proceso de regeneración o de un proceso para recuperar el catalizador de un proceso de hidrocianación, especialmente de un paso de proceso de extracción en un método para la hidrocianación de 3-pentenitrilo a adiponitrilo.

En una forma preferida de realización, la corriente de catalizador fresco se introduce ya sea directamente al paso de proceso (a) o a la corriente 6 después del sitio donde la corriente parcial 6a ha sido retirada.

En otra forma preferida de realización, la corriente de catalizador fresco se conduce hacia el dispositivo de destilación del paso de proceso (c) para poder controlar el contenido de pentenitrilo de toda la corriente de catalizador al paso de proceso (a) en los límites arriba indicados.

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención se dimensiona la cantidad de descarga de catalizador, y con esta la cantidad necesaria para complementación de

catalizador fresco, de tal manera que en la circulación de catalizador el contenido de metilglutaronitrilo no aumente por encima de 50 % en peso, particularmente preferible no por encima de 20 % en peso, en particular no por encima de 10 % en peso, cada caso respecto de la circulación de catalizador para que la corriente de catalizador descargada tenga que estar presente en una
5 regeneración con los más bajos posibles efectos inhibitorios de metilglutaronitrilo para la absorción de níquel(0).

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención la cantidad de la descarga de catalizador, y con ésta la cantidad necesaria para complementación de catalizador fresco, se dimensiona de tal manera que en la circulación de catalizador el contenido de complejos de
10 níquel(0) no caiga por debajo de 0,05 % en peso, particularmente preferible que no caiga por debajo de 0,1 % en peso, en particular que no caiga por debajo de 0,2 % en peso, cada caso respecto de la circulación de catalizador y cada caso calculado como níquel (0) metálico, para asegurar la actividad del catalizador de hidrocianación a pesar de las pérdidas de complejos de níquel(0) durante la reacción en el paso (a) o durante el proceso de destilación en los pasos (b) y (c), preferible durante la reacción
15 en el paso (a).

En el método de acuerdo con la invención es particularmente preferible si la corriente 5 se obtiene en forma de vapor en la extracción lateral en el paso de proceso (c).

En otra forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención es posible transferir la corriente 1, que se obtiene en el paso de proceso (a), excluyendo el paso de proceso (b) directamente
20 al paso de proceso (c).

La corriente 5 se transfiere después al paso de proceso (d) a otro dispositivo de destilación. En este dispositivo de destilación se efectúa una destilación de la corriente 5 para obtener una corriente 7 que contiene 2-metil-3-butenonitrilo, y una corriente 8 que contiene 3-pentenonitrilo. La corriente 7 se obtiene en la cabeza del dispositivo de destilación, mientras que la corriente 8 se obtiene en el fondo
25 de columna del dispositivo de destilación.

En este caso, en una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención, la corriente 5 obtenida opcionalmente como extracción lateral en forma gaseosa se transfiere en forma gaseosa al dispositivo de destilación del paso de proceso (d), en cuyo caso la presión en la posición del sitio de alimentación para la corriente 5 en el dispositivo de destilación del
30 paso de proceso (d) es más pequeña o igual a la presión en la posición de la extracción lateral para la corriente 5 en el dispositivo de destilación del paso de proceso (c).

No se excluyen del alcance de esta descripción las variantes de proceso en las que la presión de la etapa (d) se selecciona libremente y la corriente 5 se comprime opcionalmente a una presión más alta que en el sitio de retiro en (c) para poder introducirse a la etapa (d).

35 El paso de proceso (d) del método de acuerdo con la invención puede realizarse en cada aparato adecuado conocido por el experto en la materia. Para esta destilación son adecuados los aparatos como se describen, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, páginas 334-348, tales como columnas de fondo de tamiz, columnas de campanas burbujeantes, columnas empacadas, columnas de cuerpos de relleno o
40 evaporadores de una etapa, como evaporador de película descendente, evaporador de capa delgada, evaporador flash (instantáneo), evaporador de tubo helicoidal de fases múltiples, evaporador de circulación natural o evaporador de distensión de circulación forzada. La destilación puede realizarse en varios, dos o tres, aparatos, preferentemente en un único aparato.

Las columnas contienen preferentemente empaques estructurados. En tal caso, los empaques estructurados generan preferentemente 5 a 100, particularmente preferible 10 a 80, en particular 15 a 50, platos (etapas de separación) teóricos.

La presión en el paso de proceso (d) es preferentemente de 0,001 a 100 bar, particularmente preferible de 0,01 a 20 bar, en particular de 0,05 a 2 bar. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura en el fondo de columna del dispositivo de destilación es preferentemente de 30 a 250 °C, particularmente preferible de 50 a 200 °C, en particular de 60 a 180 °C. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura de condensación en la cabeza del dispositivo de destilación es preferentemente de -50 a 250 °C, particularmente preferible de 0 a 180 °C, en particular de 15 a 160 °C. En una forma particularmente preferida de realización del método de acuerdo con la invención se mantienen los rangos de temperatura previamente nombrados tanto en la cabeza como también en el fondo de columna del dispositivo de destilación.

En una forma de realización del método de acuerdo con la invención, la corriente 7 que se obtiene en el paso de proceso (d) se recicla al paso de proceso (a) y/o al paso de proceso (b), en cuyo caso las condiciones de reacción en el paso de proceso (a) o el tiempo de permanencia de la fase líquida en el fondo de columna del paso de proceso (b) se selecciona de tal modo que se isomeriza 2-metil-3-butenonitrilo al menos parcialmente a trans-3-pentenitrilo.

En otra forma de realización del método de acuerdo con la invención la corriente 7 se obtiene como corriente de extracción lateral en el dispositivo de destilación del paso de procesos (d), en cuyo caso como producto de cabeza de esta columna de destilación se obtiene una corriente que, además de 2-metil-3-butenonitrilo, también contiene esencialmente (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y opcionalmente 1,3-butadieno e isómeros de buteno, así como vinilciclohexeno y etilidenciclohexeno.

El contenido de trans-3-pentenitrilo en la corriente 7 es preferentemente de 0 a 50 % en peso, particularmente preferible de 100 ppm en peso a 20 % en peso, en particular de 1 a 15 % en peso. El contenido de 2-metil-3-butenonitrilo en la corriente 8 es preferentemente de 0 a 10 % en peso, particularmente preferible de 5 ppm en peso a 5 % en peso, en particular 50 ppm en peso a 1 % en peso.

El método de acuerdo con la invención hace posible la elaboración de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo en un proceso integrado que, debido a la casi total recirculación posible de las corrientes de 1,3-butadieno y de la corriente de catalizador, tiene un alto rendimiento de proceso para las sustancias empleadas. En esto, las temperaturas y relaciones de presión necesarias para la separación por destilación de 1,3-butadieno e isómeros de pentenonitrilo de las corrientes que contienen catalizador pueden seleccionarse de tal manera que, por un lado, las temperaturas de evaporador de fondo de columna, al ejecutar el proceso a escala de producción con tiempos de permanencia industrialmente alcanzables sean tan bajas que preferentemente no conduzcan a un daño en el catalizador y, por otro lado, la condensación del producto de cabeza de los pasos respectivos de destilación tengan lugar a temperaturas en las que sea posible el retiro de calor a escala de producción con un costo aceptable económicamente.

Una forma de realización del método de acuerdo con la invención se ilustra más detalladamente por medio de la figura 1.

La figura 1 muestra una representación esquemática de una forma de realización del método de acuerdo con la invención. El reactor R1 se introducen 1,3-butadieno (BD), cianuro de hidrógeno (HCN) y un catalizador de níquel(0) homogéneo (KAT). En este reactor tiene lugar una hidrocianación de 1,3-butadieno. Por este medio se forma la corriente 1, que contiene esencialmente

3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, el catalizador de níquel(0), 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno. Esta corriente se transfiere a continuación a una columna de destilación K1. Aquí tiene lugar la separación de la corriente 1 en una corriente 2 que contiene 1,3-butadieno y se recicla al reactor R1, y en una corriente 3 que contiene 3-pentenitrilo, el catalizador de níquel(0) y 2-metil-3-butenitrilo.

La corriente 3 se transfiere a una segunda columna de destilación K2. Aquí se efectúa una separación del 1,3-butadieno residual (corriente 4) de la corriente 3 por la cabeza de la columna, su recirculación a la columna K1 y una separación del catalizador con una corriente 6 desde el fondo de la columna, la cual se empobrece en 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. La corriente 6 se recicla al reactor R1. En una extracción lateral de la columna K2 se obtiene una corriente 5. Esta corriente 5 contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo. La corriente 4 se recicla a K1.

La corriente 5 se transfiere después a una tercera columna de destilación K3. Aquí se efectúa una separación en la corriente 8 que contiene 3-pentenitrilo y se retira en el fondo de la columna, y en la corriente 7 que contiene 2-metil-3-butenitrilo y se retira en la cabeza de la columna de destilación.

La corriente 8 que contiene 3-pentenitrilo puede introducirse a otra hidrocianación para producir adipodinitrilo.

La presente invención se explica en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos de ilustración. en los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

HCN: Cianuro de hidrógeno

KAT: Catalizador

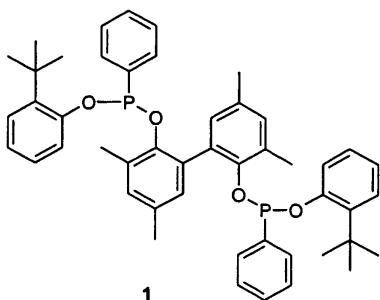
BD: 1,3-butadieno

REG: Regenerierungsstufe

Ejemplo 1:

El ejemplo 1 se aclara por medio de la Figura 2.

En el ejemplo 1 se emplea para la hidrocianación 1,3-butadieno un sistema de catalizador a base de complejos de níquel(0) con una mezcla de ligandos. La mezcla de ligandos para la hidrocianación contiene cerca de 60 % molar de tri(m/p-tolil)fosfito y 40 % molar de la quelato fosfonita 1:



En un paso de proceso (a) se introducen las siguientes corrientes a un reactor de bucle R1 de 25 I de volumen que está equipado con una tobera (boquilla), tubo de intercambio de impulso, circulación de bombeo externo y un intercambiador de calor que se encuentra en la circulación de bombeo para retirar la energía de reacción y que se calienta a 357 K:

(1) 10 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido desestabilizado y liberado de agua mediante destilación;

(2) 22 kg/h de 1,3-butadieno estabilizado con terc.-butil-pirocatequina comercialmente usual, que contiene 0,25 % en peso de cis-2-buteno, y el 1,3-butadieno ha sido tratado mediante contacto con óxido de aluminio para remover agua y al estabilizador;

(3) 8 kg/h de 1,3-butadieno recirculado de la columna K1 del paso de proceso (b) (corriente 2), de modo que se obtiene una corriente de 30 kg/h, que contiene 90 % en peso de 1,3-butadieno, 5 % en peso de cis-2-buteno y 5 % en peso de 1-buteno como la alimentación entera de 1,3-butadieno al reactor R1;

- 5 (4) 21 kg/h de solución de catalizador de níquel(0), obtenida tal como se describe más abajo en este ejemplo como corriente 6a de la columna (K2) del paso de proceso (c).

La corriente 1 extraída del reactor R1 (63 kg/h) contiene en suma 11 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno, correspondiente a una conversión de 79 % de 1,3-butadieno, así como en suma a 63 % en peso de pentenonitrilos, 31 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 29 % en peso de 2-metil-3-
10 butenonitrilo, cantidades inferiores de cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo y cantidades bajas de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo, así como los componentes de catalizador y productos de degradación de catalizador y metilglutaronitrilo.

La corriente 1 se introduce en el paso de proceso (b) a una columna de destilación K1 que opera con
15 sección de rectificación y de agotamiento (stripping) y está equipada con un evaporador de película descendente y fondo de columna separado, y contiene componentes internos con empaque estructurado que generan 10 platos teóricos. La columna K1 opera en la cabeza con un condensador directo que está compuesto de una sección de columna equipada con empaque estructurado y que tiene una taza colectora, circulación bombeada e intercambiador de calor externo. La columna K1
20 opera a una presión absoluta de 2,0 bar de presión de cabeza, 288 K de temperatura de cabeza y 363 K de temperatura de extracción del fondo de columna.

Por la cabeza de la columna K1 se obtiene la corriente 2 que se dosifica como corriente de recirculación al reactor R1 como se describe la principio. La relación de reflujo en la cabeza de la columna K1 se ajusta de tal manera que la corriente 2 contenga cercad de 100 ppm de 2-metil-3-
25 butenonitrilo.

Por el fondo de la columna K1 se obtienen 59 kg/h de una corriente 3 que contiene 2,9 % en peso de 1,3-butadieno, 4,6 % en peso de cis-2-buteno, 67 % en peso de pentenonitrilos así como adicionalmente los componentes de catalizador. cis-2-Buten se enriquece distintivamente en relación con 1,3-butadieno comparado con la alimentación.

30 La corriente 3 se introduce en un paso de proceso (c) a una columna de destilación K2 que opera en modo de agotamiento (stripping) y está equipada con evaporador de película descendente condensador de cabeza con post-condensador, así como componentes internos de columna con empaque estructurado, los cuales generan 10 platos teóricos. La columna opera a una presión absoluta de 150 mbar de presión de cabeza, 329 K de temperatura de cabeza y 373 K de temperatura de extracción de
35 fondo de columna. La corriente de vapor de la columna se condensa parcialmente a 308 K y se maneja con un post-condensador a 263 K. La corriente 4 empobrecida de esta manera de 2-metil-3-butenonitrilo y otros pentenonitrilos se comprime en un compresor V1 a una presión absoluta de 1,2 bar. La corriente de gas comprimida se condensa a 279 K en gran parte para obtener una corriente 4a (5 kg/h), en cuyo caso una corriente parcial (subcorriente) 4b (cerca de 50 NI/h, que contiene 44 % en
40 peso de cis-2-buteno) se elimina en forma gaseosa. La corriente 4a se conduce en forma líquida a la sección de reflujo del fondo dividido de la columna K1.

En la columna K2 se recupera la corriente 5 (40 kg/h) en una extracción lateral gaseosa 1a, la cual contiene cerca de 50 ppm de 1,3-butadieno, 46 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 48 % en peso de trans-3-pentenonitrilo y, en menor cantidad, (E)-2-metil-2-butenonitrilo y (Z)-2-metil-2-

butenonitrilo además de otros isómeros de pentenonitrilo. La posición de la extracción lateral se selecciona de tal manera que debajo de la extracción lateral en la sección de agotamiento (stripping), en relación con el trans-3-pentenonitrilo, se empobrece el componente 2-metil-3-butenonitrilo en la corriente 6 obtenida por encima del fondo de columna.

5 A la columna K2 se conducen 13 kg/h de una corriente de catalizador (corriente 10) adicionalmente a la corriente 3, la cual contiene en suma 73 % en peso de pentenonitrilos, 0,5 % en peso de Ni(0), 18 % en peso de mezcla de ligandos así como cerca de 5 % en peso de adipodinitrilo.

En la columna K2 por encima del fondo de columna se obtiene la corriente 6 de catalizador que contiene 0,5 % en peso de Ni(0), cerca de 100 ppm de 2-metil-3-butenonitrilo y 35 % en peso de restliche pentenonitrilos residuales. La corriente 6 se recicla parcialmente (corriente 6a) al reactor R1 (21 kg/h). Otra parte (corriente 6b: 5,4 kg/h) se introduce a una regeneración (REG) para que después de la regeneración se use, por ejemplo, en la hidrocianación de 3-pentenonitrilo del ejemplo 1 según la DE-A-102 004 004 683.

La corriente 5 en un paso de proceso (d) se conduce a una columna de destilación K3, que está
15 equipada con evaporador de circulación y condensador de cabeza, así como con un empaque estructurado que genera 30 platos teóricos. La columna K3 opera a una presión absoluta de 180 mbar de presión de cabeza, 345 K de temperatura de cabeza y 363 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

A la columna K3 se conducen 39 kg/h de una corriente 9 que contiene 54 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 23 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 16 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, así como otros isómeros de pentenonitrilos en cantidades bajas. La corriente 9 puede obtenerse por ejemplo como corriente recirculada de pentenonitrilo de un proceso para la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo en 3-pentenonitrilo tal como se describe en el ejemplo 1 de la DE-A-102 004 004 671.

Por la cabeza de la columna K3 se obtienen 40 kg/h de una corriente 7 que contiene 10 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 68 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 16 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo así como en suma 0,1 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno. Esta corriente puede introducirse a un proceso para la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo en 3-pentenonitrilo, tal como se describe en el ejemplo 1 de la DE-A-102 004 004 671.

Por el fondo de la columna K3 se obtienen 39 kg/h de la corriente 8 que contiene en suma 97 % en
30 peso de trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo y 4-pentenonitrilo así como cerca de 100 ppm de 2-metil-3-butenonitrilo y cerca de 1 % en peso de (E)-2-metil-2-butenonitrilo.

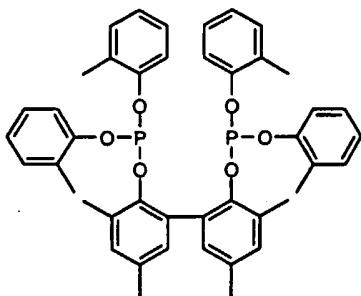
El ejemplo 1 muestra como se logra una recuperación casi completa de butadieno y catalizador en un proceso de hidrocianación. En el ejemplo 1 se separa en dos etapas el catalizador en condiciones suaves en la columna K1 y en la columna K2, en cuyo caso en la columna K2 la corriente de nitrilo
35 puede obtenerse esencialmente libre de butadieno.

La composición de la corriente de catalizador recuperado, encontrada en el ejemplo, es particularmente adecuada para la aplicación en un método para la hidrocianación de pentenonitrilo en adipodinitrilo ya que la corriente 6 y y con esta también la corriente 6b se obtiene esencialmente libre de 2-metil-3-butenonitrilo y butadieno.

40 **Ejemplo 2:**

El ejemplo 2 se aclara por medio de la figura 3.

En el ejemplo 2 para la hidrocianación de 1,3-butadieno se usa un sistema de catalizador a base de complejos de níquel(0) con fosfito quelato 2 como ligando:



En un paso de proceso (a) se conducen las siguientes corrientes a un sistema de dos reactores R1a y R1b cada uno de un volumen de 12 l, los cuales están equipados respectivamente con una tobera, un tubo de intercambio de impulso, circulación bombeada externa y un intercambiador de calor ubicado en una circulación bombeada para retirar la energía de reacción y temperado a 363 K: **2**

- 5 (1) 6 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado de agua mediante destilación al R1a;
- (2) 6 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado de agua por destilación hacia R1b;
- 10 (3) 25 kg/h de 1,3-butadieno comercialmente habitual hacia R1a, que contiene 0,25 % en peso de cis-2-buteno, en cuyo caso el 1,3-butadieno se ha tratado mediante contacto con óxido de aluminio para retirar agua y el estabilizador;
- (4) 2 kg/h de 1,3-butadieno recirculado de la columna K1 en el paso de proceso (b) hacia R1a (corriente 2), de modo que como alimentación de 1,3-butadieno al reactor R1 se obtiene una corriente
- 15 de 27 kg/h, que contiene 98 % en peso de 1,3-butadieno y en suma 2 % en peso de cis-2-buteno y 1-buteno;
- (5) 14 kg/h de solución de catalizador de níquel(0) hacia R1a, obtenida tal como se describe más abajo en este ejemplo como corriente 6a de la columna (K2) del paso de proceso (c).

La corriente 1 (54 kg/h) extraída del reactor R1b contiene en suma 4 % en peso de 1,3-butadieno y

- 20 cis-2-buteno, correspondiente a una conversión de 94 % de 1,3-butadieno, así como en suma 74 % en peso de pentenonitrilos, de esto 33 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 37 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, cantidades inferiores de cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo y cantidades bajas de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo, así como los componentes de catalizador y productos de degradación de catalizador y
- 25 metilglutaronitrilo.

La corriente 1 se introduce en un paso de proceso (b) a una columna de destilación K1, la cual opera como una columna de rectificación y está equipada con un evaporador de película descendente y también componentes internos de columna que tienen empaque estructurado que genera 4 platos teóricos. La columna K1 opera en la cabeza con un condensador directo, el cual consiste de una

- 30 sección de columna equipada con carga de cuerpos de relleno que tiene una taza de recolección total, circulación bombeada e intercambiador de calor externo. La columna K1 opera a una presión absoluta de 0,8 bar de presión de cabeza, 263 K de temperatura de cabeza y 393 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

Por la cabeza de la columna K1 se obtiene la corriente 2 que se dosifica al reactor R1a como corriente

- 35 de recirculación tal como se describe antes. La proporción de reflujo en la cabeza de la columna K1 se ajusta de tal manera que la corriente 2 contiene 0,1 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo.

Por el fondo de la columna K1 se obtienen 52 kg/h de una corriente 3 que contiene 0,3 % en peso de 1,3-butadieno, 0,1 % en peso de cis-2-buteno, 76 % en peso de pentenonitrilos así como adicionalmente los componentes del catalizador.

5 La corriente 3 se conduce en el paso de proceso (c) a una columna de destilación K2 que opera en modo de agotamiento (stripping) y está equipada con evaporador de película descendente, condensador de cabeza con post-condensador así como componentes internos de columna con empaque estructurado que generan 4 platos teóricos. La columna opera a una presión absoluta de 70 mbar de presión de cabeza, 333 K de temperatura de cabeza y 373 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

10 En la columna K2 se obtiene la corriente 5 (40 kg/h) de extracción de cabeza en forma gaseosa, que contiene 0,4 % en peso de 1,3-butadieno, 54 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 42 % en peso de trans-3-pentenonitrilo así como en menor medida (E)-2-metil-2-butenonitrilo y (Z)-2-metil-2-butenonitrilo además de otros isómeros de pentenonitrilo.

15 A la columna K2 se conducen 3 kg/h de una corriente de catalizador (corriente 4) que contiene en suma 45 % en peso de poentenonitrilos, 1,5 % en peso de Ni(0) y el ligando quelato, obtenido por ejemplo mediante reacción de complejo de níquel(0)(ciclooctadienilo)₂ con el fosfito quelato 2.

20 En la columna K2 se obtiene la corriente de catalizador 6 por el fondo de columna, que contiene 1,2 % en peso de Ni(0), 0,3 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 17 % en peso de pentenonitrilos residuales. La corriente 6 se recicla parcialmente (corriente 6a) al reactor R1 (14 kg/h). Otra parte (corriente 6b: 3,8 kg/h) se introduce a una regeneración (REG) y después de la regeneración (REG) puede emplearse, por ejemplo, en la hidrocianación de 3-pentenonitrilo u, opcionalmente, reciclarse a la hidrocianación de 1,3-butadieno según el método de acuerdo con la invención.

25 La corriente 5 en un paso de proceso (d) se conduce a una columna de destilación K3 que está equipada con evaporador de circulación y condensador de cabeza, así como con un paquete estructurado que genera 45 platos teóricos. La columna K3 opera a una presión absoluta de 1,0 bar de presión de cabeza, 395 K de temperatura de cabeza y 416 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

30 A la columna K3 se conducen 24 kg/h de corriente de recirculación 9 que contiene 70 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 14 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 7 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo así como otros isómeros de pentenonitrilo en cantidades pequeñas. La corriente 9 puede obtenerse como corriente de pentenonitrilo recirculada de un proceso para la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo a 3-pentenonitrilo como se describe en el ejemplo 2 de la DE-A-102 004 004 671.

35 Por la cabeza de la columna K3 se obtienen 30 kg/h de una corriente 7, que contiene 1 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 85 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 8 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y en suma 3 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno. La relación de recirculación de la columna K3 se ajusta de tal manera que por la cabeza se obtenga 1 % en peso de 3-pentenonitrilo. Esta corriente puede introducirse, por ejemplo, a un proceso para la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo a 3-pentenonitrilo, tal como se describe en el ejemplo 2 de la DE-A-102 004 004 671.

40 Por el fondo de la columna K3 se obtienen 38 kg/h de la corriente 8 que contiene en suma 97 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo y 4-pentenonitrilo y cerca de 10 ppm de 2-metil-3-butenonitrilo y cerca de 2 % en peso de (E)-2-metil-2-butenonitrilo y metilglutaronitrilo en cantidades más bajas. La corriente 8 puede introducirse a un proceso para la hidrocianación de 3-pentenonitrilo a adipodinitrilo tal como se describe en el ejemplo

2 de la DE-A-102 004 004 683. [0165] En el ejemplo 2 se obtiene la corriente 6 en la columna K2 y de esta manera también la corriente 6b sin las etapas de separación correspondientes con una fracción notable de 2-metil-3-butenonitrilo (cerca de 1.5 % en peso respecto del contenido de nitrilo de la corriente de catalizador en el ejemplo 2 en lugar de cerca de 0,1 % en peso en el ejemplo 1), que
 5 conduce a una pérdida sensible de producto valioso por la formación de metilglutaronitrilo si se emplea este catalizador después de la regeneración para la hidrocianación de 3-pentenonitrilo a adipodinitrilo.

Ejemplo 3:

El ejemplo 3 se aclara por medio de la figura 4.

10 En el ejemplo 3, para la hidrocianación de 1,3-butadieno se emplea un sistema catalizador a base de complejos de níquel(0) con una mezcla de ligandos. La mezcla de ligandos para la hidrocianación contiene cerca de 80 % molar de tri(m/p-tolil)fosfito y 20 % molar del fosfito quelato 2.

En un paso de proceso (a) se conducen las siguientes corrientes a un sistema de tres calderas con dispositivo de mezcla conectados sucesivamente, operados de manera continua R1a, R1b y R1c de a
 15 10 l de volumen, que se lleva a una temperatura de 373 K:

- (1) 5,2 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado por destilación de agua a R1a;
- (2) 4,0 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado por destilación de agua a R1b;
- (3) 23 kg/h de 1,3-butadieno como corriente 2 del condensador del evaporador B1 en el paso de proceso (b), que contiene 92 % en peso de 1,3-butadieno, 2 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 4 %
 20 en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y cerca de 2 % en peso de cis-2-buteno a R1a;
- (4) 4,1 kg/h de solución de catalizador de níquel(0) a R1a, obtenida como se describe más abajo en este ejemplo como corriente 6a de la columna de rectificación K2 en el paso de proceso (c);
- (5) 3,7 kg/h de solución de catalizador de níquel(0) a R1a (KAT), que contiene en suma 45 % en peso de pentenonitrilos, 1,1 % en peso de Ni(0), 38 % en peso de mezcla de ligandos y cerca de 12 % en
 25 peso de adipodinitrilo.

El reactor R1c opera como un post-reactor con el efluente del reactor R1b a 353 K.

La corriente 1 (37 kg/h) extraída del reactor R1c contiene 7 % en peso de 1,3-butadieno que corresponde a una conversión de 86 % de 1,3-butadieno, así como en suma 77 % en peso de pentenonitrilos, de ellos 33 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 41 % en peso de 2-metil-3-
 30 butenonitrilo, cantidades inferiores de cis-3-pentenonitrilo, trans-2-pentenonitrilo, cis-2-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo y cantidades más pequeñas de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo, así como los componentes de catalizador, productos de degradación de catalizador y metilglutaronitrilo.

La corriente 1 se introduce en un paso de proceso (b) en una etapa de evaporador B1 que está
 35 equipada con un evaporador de circulación. La etapa de evaporador B1 opera en la cabeza con un condensador el cual se lava con material condensado del recipiente de reflujo. La etapa de evaporador B1 opera a una presión absoluta de 0,5 bar de presión de cabeza, 253 K de temperatura de condensación y 363 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

Al recipiente de recolección de condensado de la etapa de evaporador B1 se dosifican 18,5 kg/h de
 40 1,3-butadieno usual en el comercio que contiene 0,25 % en peso de cis-2-buteno, el cual ha sido tratado mediante contacto con tamiz molecular, en cuyo caso el contenido de agua del 1,3-butadieno empleado se disminuye a menos de 10 ppm en peso de H₂O.

Desde el recipiente de recolección de condensado de la etapa de evaporador B1 se extrae la corriente 2 como suma del 1,3-butadieno recirculado y recién dosificado y se recircula al reactor R1a, tal como se describió previamente.

5 Por el fondo de la etapa de evaporador B1 se obtienen 37 kg/h de una corriente 3 que contiene en suma 1 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno, 82 % en peso de pentenonitrilos y adicionalmente los componentes de catalizador.

10 La corriente 3 se introduce en un paso de proceso (f) a un reactor R2 que tiene una temperatura de 383 K, diseñado como una caldera con dispositivo de mezcla, que tiene conectado a continuación un trayecto de tiempo de retención, en cuyo caso 2-metil-3-butenonitrilo se isomeriza en presencia del catalizador de níquel y de un ácido de Lewis a trans-3-pentenonitrilo.

Al reactor R2 se conduce una corriente de recirculación de pentenonitrilo 9 (10 kg/h), que se obtiene en el paso de proceso (e) en la columna 4 como producto de cola que contiene 60 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, en suma 10 % en peso de trans-3-pentenonitrilo con otros isómeros de pentenonitrilo y vinilciclohexeno y 1,3-butadieno en cantidades más bajas.

15 Del reactor R2 se obtiene una corriente 4 (45 kg/h), que contiene 62 % en peso de trans-3-pentenonitrilo y 14 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, correspondiente a una conversión de 70 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo a trans-3-pentenonitrilo, así como componentes de catalizador.

20 Corriente 4 se introduce en un paso de proceso (c) a una columna de rectificación K2 que está equipada con evaporador de película descendente y condensador y opera a una presión absoluta de 50 mbar y 393 K de temperatura de extracción de fondo de columna como columna de agotamiento con componentes internos de columna que hacen disponible 10 etapas de separación por destilación.

Del condensador de la columna de rectificación K2 se obtiene una corriente 5 (38 kg/h), que contiene 91 % en peso de isómeros de pentenonitrilo así como cerca de 1 % en peso de 1,3-butadieno y en menor medida (E)-2-metil-2-butenonitrilo, (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y vinilciclohexeno.

25 En la columna de rectificación K2 por el fondo se obtiene la corriente de catalizador 6 (7 kg/h), que contiene 1,3 % en peso de Ni(0), cerca de 20 ppm de 2-metil-3-butenonitrilo, 17 % en peso de pentenonitrilos residuales, los componentes residuales de catalizador, adipodinitrilo y metilglutaronitrilo. La corriente 6 se reintroduce parcialmente (corriente 6a) al reactor R1 (4,4 kg/h). El residuo (corriente 6b) puede llevarse a una regeneración (REG) y después emplearse, por ejemplo, para una hidrocianación de 3-pentenonitrilo (correspondiente a US 2003/0100442 o correspondiente a DE-A-103 51 002. Además, el catalizador puede usarse de nuevo en el método de acuerdo con la invención para la hidrocianación de 1,3-butadieno, opcionalmente después de separar el cloruro de cinc.

35 La corriente 5 se conduce en un paso de proceso (d) a una columna de destilación K3 que está equipada con un evaporador de circulación forzada y condensador de cabeza así como con componentes internos de columna, los cuales generan 30 platos teóricos. La columna K3 opera a una presión absoluta de 0,12 bar de presión de cabeza, 334 K de temperatura de cabeza y 352 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

40 Por la cabeza de la columna K3 se obtienen 10 kg/h de una corriente 7 que contiene 5 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 60 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 4 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo así como en suma 4 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno. La proporción de reflujo de la columna K3 se ajusta de tal manera que por la cabeza se obtengan 5 % en peso de 3-pentenonitrilo.

Por el fondo de la columna K3 se obtienen 27 kg/h de la corriente 8 que contiene en suma 98 % en peso de trans-3-pentenitrilo, cis-3-pentenitrilo y 4-pentenitrilo así como cerca de 1000 ppm de 2-metil-3-butenitrilo y cerca de 2 % en peso de (E)-2-metil-2-butenitrilo.

La corriente 7 se conduce en un paso de proceso (e) a una columna de destilación K4 que opera como columna de rectificación y está equipada con evaporador de circulación forzada, condensador de cabeza, divisor de reflujo, así como componentes internos de columna con empaque estructurado que generan 15 platos teóricos. La columna K4 opera a una presión absoluta de 380 mbar de presión de cabeza, 361 K de temperatura de cabeza y 365 K de temperatura de extracción de fondo de columna. En la columna K4 por la cabeza se obtiene una corriente líquida 10 (0,6 kg/h), que contiene en suma 4 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno, 54 % en peso de 2-metil-3-butenitrilo, 38 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenitrilo así como 2,5 % en peso de vinilciclohexeno. La cantidad de extracción de la corriente 10 de la cabeza de la columna K4 se ajusta de tal manera que en la corriente 7 de extracción de cabeza de la columna K3 están contenidos en suma 30 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenitrilo y vinilciclohexeno. En la columna K4 en el condensador de cabeza que opera como condensador parcial se obtiene una corriente gaseosa (195 Norm-I/h), que contiene esencialmente 1,3-butadieno.

En la columna K4 por el fondo de la columna se obtiene la corriente 9 (9,4 kg/h), que además de 3-pentenitrilos contiene esencialmente el 2-metil-3-butenitrilo no convertido en la isomerización y se vuelve a conducir al reactor de isomerización R2 en el paso (f).

En el ejemplo 3 el dispositivo de destilación K1 del ejemplo 1 se diseña como evaporación de una etapa B1, lo cual en comparación con el ejemplo 1 conduce a una concentración distintivamente superior de nitrilos, en particular 2-metil-3-butenitrilo, en el butadieno recirculado y a pérdidas superiores de butadieno.

Ejemplo 4:

El ejemplo 4 se aclara por medio de la figura 5.

En el ejemplo 4 para la hidrocianación de 1,3-butadieno se emplea un sistema de catalizador a base de complejos de níquel(0) con una mezcla de ligandos. La mezcla de ligandos para la hidrocianación contiene cerca de 80 % molar de tri(m/p-tolil)fosfito y 20 % molar del fosfonito quelato 1.

En un paso de proceso (a) se llevan las siguientes corrientes a un sistema de dos calderas con dispositivos de mezcla conectados sucesivamente y que operan continuamente R1a y R1b cada uno de una capacidad de 50 l, los cuales están a una temperatura de 363 K:

- (1) 18 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado de agua por destilación, en partes iguales a los reactores R1a y R1b,
- (2) 62 kg/h de 1,3-butadieno como corriente 2 de la cabeza del evaporador B1 en el paso de proceso (b), que contiene 87 % en peso de 1,3-butadieno, 3 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 6 % en peso de 2-metil-3-butenitrilo y cerca de 2 % en peso de cis-2-buteno al reactor R1a.
- (3) 61 kg/h de solución de catalizador de níquel(0), obtenida como se describe más abajo en este ejemplo como corriente 6a de la etapa de evaporador B2 en el paso de proceso (c) al reactor R1a,
- (4) 6,7 kg/h de solución de catalizador de níquel(0) a R1a (KAT), obtenida como se describe en el ejemplo 1 de la DE-A-102 004 004 683 como extracción de fondo de la columna K4 del paso de proceso (4) del ejemplo 2 de esta solicitud de patente que contiene en suma 45 % en peso de pentenitrilo, 1,1 % en peso de Ni(0), 38 % en peso de mezcla de ligandos así como cerca de 12 % en peso de adipodinitrilo al reactor R1a, en cuyo caso la corriente de 1,3-butadieno y la corriente de catalizador se premezclan antes del contacto con cianuro de hidrógeno,

- (5) 29 kg/h de una corriente de recirculación de nitrilo 9 obtenida como extracción de fondo de la columna K4 tal como se describe más abajo en el ejemplo, que contiene 19 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 62 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, otros nitrilos y vinilciclohexeno.
- La corriente 1 extraída del reactor R1b (177 kg/h) contiene 11 % en peso de 1,3-butadieno, correspondiente a una conversión de 66 % 1,3-butadieno, así como en suma 64 % en peso de pentenonitrilos, de los cuales 32 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 30 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, cantidades inferiores de cis-3-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo, cis-2-pentenitrilo, 4-pentenitrilo y cantidades bajas de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y (E)-2-metil-2-butenonitrilo, así como los componentes de catalizador y productos de degradación de catalizador.
- 10 La corriente 1 se introduce en un paso de proceso (b) a una etapa de evaporador B1 que está equipada con un evaporador de película descendente. La etapa de evaporador B1 opera con un condensador en la cabeza que se lava con material condensado del recipiente de reflujo. La etapa de evaporador B1 opera a una presión absoluta 1,3 bar de presión de cabeza, 278 K de temperatura de condensación y 403 K de temperatura de extracción de fondo de columna.
- 15 Al recipiente recolector de condensado de la etapa de evaporador B1 se dosifican 37 kg/h de 1,3-butadieno comercialmente habitual que contiene 0,25 % en peso de cis-2-buteno que ha sido tratado mediante contacto con tamiz molecular, en cuyo caso el contenido de agua de 1,3-butadieno empleado se ha reducido a menos de 5 ppm en peso y en cuyo caso el estabilizador contenido en el 1,3-butadieno empleado, el terc.-butilpirocatecol llega al recipiente recolector de condensado y al circuito
- 20 de lavado-condensador en concentraciones en la escala de ppm.
- Del recipiente recolector de condensado de la etapa de evaporador B1 se extrae la corriente 2 como suma del 1,3-butadieno recirculado y recién dosificado y se reintroduce al reactor R1a, tal como se describió previamente.
- Por el fondo de columna de la etapa de evaporador B1 se obtienen 152 kg/h de una corriente 3 que
- 25 contiene 0,9 % en peso de 1,3-butadieno, 16 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 51 % en peso de trans-3-pentenitrilo y otros isómeros de pentenonitrilo así como adicionalmente los componentes de catalizador. La composición del efluente de fondo de la etapa de evaporador permite hacer una conclusión sobre un grado de conversión de 50 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo a trans-3-pentenitrilo en el fondo de columna del evaporador.
- 30 La corriente 3 se conduce en un paso de proceso (c) a una etapa de evaporador B2 que está equipada con evaporador de película descendente y condensador y opera a una presión absoluta de 260 mbar y 383 K de temperatura de extracción de fondo de columna.
- De la etapa de evaporador B2 se obtiene una corriente 5 en forma gaseosa (83 kg/h), que contiene 93 % en peso de isómeros de pentenonitrilo, cerca de 1 % en peso de 1,3-butadieno y en una medida más
- 35 baja (E)-2-metil-2-butenonitrilo, (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y vinilciclohexeno. La corriente 5 se conduce a la columna de destilación K3 en el paso de proceso (d).
- En la etapa de evaporador B2 por el fondo de columna se obtiene la corriente de catalizador 6 (69 kg/h), que contiene 0,6 % en peso de Ni(0), 2 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 42 % en peso de pentenonitrilos residuales. La corriente 6 se conduce nuevamente en su mayor parte (corriente 6a) al
- 40 reactor R1 (61,4 kg/h). El residuo (corriente 6b) se introduce a una regeneración (REG), por ejemplo según la DE-A-103 51 002, y puede emplearse en la hidrocianación de 3-pentenitrilo, por ejemplo según la DE-A-102 004 004.
- La corriente 5 en un paso de proceso (d) se conduce en forma gaseosa a una columna de destilación K3 que está equipada con evaporador de distensión de circulación forzada y condensador de cabeza

así como con empaque estructurado que genera 30 platos teóricos. La columna K3 opera a una presión absoluta de 80 mbar de presión de cabeza, 375 K de temperatura de cabeza y 343 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

5 Por la cabeza de la columna K3 se obtienen 36 kg/h de una corriente 7 que contiene 15 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 64 % en peso de 2-metil-3-butenitrilo, 3 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenitrilo así como en suma 4 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno. La proporción de reflujo de la columna K3 se ajusta de tal manera que por la cabeza se obtienen 15 % en peso de trans-3-pentenitrilo.

10 Por el fondo de la columna K3 se obtienen 47 kg/h de la corriente 8 que contiene en suma 98 % en peso de trans-3-pentenitrilo, cis-3-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo, cis-2-pentenitrilo y 4-pentenitrilo así como 100 ppm de 2-metil-3-butenitrilo y cerca de 1 % en peso de (E)-2-metil-2-butenitrilo.

15 La corriente 7 en un paso de proceso (e) se conduce a una columna de destilación K4 que opera como columna de rectificación y está equipada con evaporador de circulación forzada, condensador de cabeza, divisor de reflujo, así como componentes internos de columna con empaque estructurado que generan 45 platos teóricos. La columna opera a una presión absoluta de 320 mbar de presión de cabeza, 288 K de temperatura de condensación y 363 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

20 En esta columna K4 por la cabeza se obtiene una corriente líquida 10 erhalten (6,8 kg/h), que contiene en suma 10 % en peso de 1,3-butadieno y cis-2-buteno, 80 % en peso de 2-metil-3-butenitrilo, 8 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenitrilo, así como 0,5 % en peso de vinilciclohexeno. En la columna K4 se obtiene una corriente gaseosa (cerca de 250 Norm-l/h) en el condensador de cabeza que opera como condensador parcial, la cual contiene esencialmente 1,3-butadieno.

25 En la columna K4 por el fondo de columna se obtiene la corriente 9 (28,7 kg/h), que además de 3-pentenitrilos contiene esencialmente el 2-metil-3-butenitrilo no convertido en la isomerización y se vuelve a conducir al reactor de hidrocianación.

30 En el ejemplo 4, tanto el dispositivo de destilación K1 como también el dispositivo de destilación K2 del ejemplo 1 se diseñan como etapas de evaporador de una sola etapa B1 y B2, lo que en comparación con el ejemplo 1 también conduce a pérdidas notables de butadieno, incluso al ajustar las proporciones en la etapa B1, y la corriente de catalizador se carga térmicamente de manera más fuerte que en el ejemplo 1.

Ejemplo 5:

El ejemplo 5 se aclara por medio de la figura 6.

35 En el ejemplo 5 para la hidrocianación de 1,3-butadieno se emplea un sistema de catalizador a base de complejos de níquel(0) con fosfontio quelato 1 como ligando.

En un paso de proceso (a) se conducen las siguientes corrientes a una caldera provista con dispositivo de mezcla R1, que opera de manera continua con una capacidad de 30 l, la cual está a una temperatura de 363 K:

- 40 (1) 16 kg/h de cianuro de hidrógeno líquido, desestabilizado, liberado de agua por destilación,
 (2) 50 kg/h de 1,3-butadieno como corriente 2 de la cabeza del evaporador B1 en el paso de proceso (b), que contiene 94 % en peso de 1,3-butadieno, 2 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 4 % en peso de 2-metil-3-butenitrilo y cerca de 1 % en peso de cis-2-buteno,
 (3) 10 kg/h de solución de catalizador de níquel(0), obtenida tal como se describe más abajo en este ejemplo como corriente 6a de la etapa de evaporador B2 en el paso de proceso (c), que contiene en

suma 42 % en peso de pentenonitrilos, 23 % en peso de ligando, 0,9 % en peso de níquel(0), así como respectivamente cerca de 10 % en peso de adipodinitrilo y metilglutaronitrilo,

(4) 4 kg/h de solución de catalizador de níquel(0) a R1 (KAT), que contiene en suma 45 % en peso de pentenonitrilos, 1,5 % en peso de Ni(0) y 48 % en peso de ligando.

- 5 La corriente 1 extraída del reactor R1 (89 kg/h) contiene 17 % en peso de 1,3-butadieno, correspondiente a una conversión de 71 % de 1,3-butadieno, así como en suma 73 % en peso de pentenonitrilos, de ellos 32 % en peso de trans-3-pentenitrilo, 36 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, cantidades inferiores de cis-3-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo, cis-2-pentenitrilo, 4-pentenitrilo y cantidades bajas de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y (E)-2-metil-2-
- 10 butenonitrilo, así como los componentes de catalizador y productos de degradación de catalizador.

La corriente 1 en un paso de proceso (b) se introduce a una columna de destilación K1 que está equipada con un evaporador de película descendente y opera como columna de agotamiento con componentes internos de columna que ponen a disposición 8 etapas de separación por destilación. La columna de destilación K1 opera en la cabeza con un condensador que se lava con material

15 condensada del recipiente de reflujo. La columna de destilación K1 opera a una presión absoluta de 1,3 bar de presión de cabeza, 278 K de temperatura de condensación y 403 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

En la columna de destilación K1 se vuelve a introducir la corriente de recirculación de nitrilo 7 de la columna K3, tal como se describe más abajo.

- 20 Al recipiente recolector de condensado de la columna de destilación K1 se dosifican 34 kg/h de 1,3-butadieno comercialmente usual que contiene 0,25 % en peso de cis-2-buteno, el cual fu tratado mediante contacto con óxido de aluminio, en cuyo caso el contenido de agua del 1,3-butadieno empleado se ha reducido a menos de 10 ppm en peso de H₂O y el contenido de estabilizador terc.-butilpirocatecol se ha reducido a menos de 10 ppm.

- 25 Del recipiente recolector de condensado de la etapa de evaporador se extrae la corriente 2 como suma del 1,3-butadieno reintroducido y recién dosificado y se reintroduce al reactor R1a, tal como se describió previamente.

Por el fondo de la columna de destilación K1 se obtienen 76 kg/h de una corriente 3 que contiene 0,8 % en peso de 1,3-butadieno, 12 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 69 % en peso de trans-3-pentenitrilo y otros isómeros de pentenitrilo así como adicionalmente los componentes de catalizador. La composición de la descarga del fondo de columna de la etapa de evaporador

30 corresponde a un grado de conversión de 75 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo a trans-3-pentenitrilo en el fondo de columna de la etapa de evaporador K1.

La corriente 3 en un paso de proceso (c) se conducen a una etapa de evaporador B2 que está equipada con evaporador de película descendente y condensador y opera a una presión absoluta de 220 mbar y

35 381 K de temperatura de extracción del fondo de columna.

De la etapa de evaporador B2 se obtiene una corriente 5 en forma gaseosa (58 kg/h), que contiene 97 % en peso de isómeros de pentenonitrilo así como cerca de 1 % en peso de 1,3-butadieno y en menor medida (E)-2-metil-2-butenonitrilo, (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y vinilciclohexeno.

- 40 En la etapa de evaporador B2 por el fondo de columna se obtiene la corriente de catalizador 6 (17 kg/h), que contiene 0,9 % en peso de Ni(0), 0,3 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo y 42 % en peso de pentenonitrilos residuales. La corriente 6 se reintroduce en su mayor parte (corriente 6a) al reactor R1 (10 kg/h). El residuo (corriente 6b) se introduce a una refeneración (REG), por ejemplo según US 2003/0100442 y puede usarse después de la regeneración en una hidrocianación de 3-pentenitrilo o

volverse a conducir al proceso de acuerdo con la invención al paso de proceso para la hidrocianación de 1,3-butadieno.

5 La corriente 5 se condensa y se conduce líquida en un paso de proceso (d) hacia una columna de destilación K3 que está equipada con evaporador de circulación forzada y condensador de cabeza así como con empaque estructurado los cuales generan 50 platos teóricos. La columna K3 opera a una presión absoluta de 0,200 bar de presión de cabeza, 342 K de temperatura de cabeza y 366 K de temperatura de extracción de fondo de columna.

10 En la cabeza de la columna K3 se obtiene una corriente 10 que contiene 10 % en peso de 1,3-butadieno, 18 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo, 68 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo así como otros isómeros de pentenonitrilo y vinilciclohexeno. La proporción de reflujo de la columna K3 se ajusta de tal manera que la corriente de extracción de cabeza contiene 18 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo.

15 En una extracción lateral líquida de la columna K3 se obtienen 8 kg/h de una corriente 7 que contiene 0,5 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, 85 % en peso de 2-metil-3-butenonitrilo, 5 % en peso de (Z)-2-metil-2-butenonitrilo y 10 % en peso de vinilciclohexeno. La corriente 7 se vuelve a conducir a la columna de destilación K1 en el paso (b).

Por el fondo de la columna K3 se obtienen 47 kg/h de la corriente 8 que contiene en suma 98 % en peso de trans-3-pentenonitrilo, cis-3-pentenonitrilo y 4-pentenonitrilo así como 100 ppm de 2-metil-3-butenonitrilo y cerca de 1 % en peso de (E)-2-metil-2-butenonitrilo.

20 En el ejemplo 5 el dispositivo de destilación K1 del ejemplo 1 se realiza como columna de destilación con una sección de agotamiento, el dispositivo de destilación K2 del ejemplo 1 puede realizarse aquí como evaporación B2 de una única etapa puesto que el contenido de 2-metil-3-butenonitrilo en la alimentación hacia B2 en comparación con los ejemplos 1, 2 ó 3 se disminuye claramente mediante isomerización. En comparación con el ejemplo 4, el procedimiento según el ejemplo 5 conduce a
25 pequeñas pérdidas de butadieno, pero la corriente de catalizador se carga como siempre más fuertemente que en el ejemplo 1 ó 2.

Reivindicaciones

1. Método para la elaboración de 3-pentenitrilo, **caracterizado por** los siguientes pasos de proceso:
- (a) Reacción de 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en al menos un catalizador para obtener una corriente 1, que contiene 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, el catalizador, al menos uno, de níquel(0) disuelto de manera homogénea que se estabiliza con ligandos de fósforo y los ligandos de fósforo se seleccionan del grupo compuesto de fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos y 1,3-butadieno,
- (b) Destilación de la corriente 1 en una columna para obtener una corriente 2 rica en 1,3-butadieno como producto de cabeza y una corriente 3 pobre en 1,3-butadieno como producto de fondo, que contiene 3-pentenitrilo, el catalizador, al menos uno, y 2-metil-3-butenitrilo,
- (c) Destilación de la corriente 3 en una columna para obtener una corriente 4 como producto de cabeza, que contiene 1,3-butadieno, una corriente 5 en una extracción lateral de la columna, que contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo, y una corriente 6 como producto de fondo, que contiene el catalizador, al menos uno,
- (d) Destilación de la corriente 5 para obtener una corriente 7 como producto de cabeza, que contiene 2-metil-3-butenitrilo, y una corriente 8 como producto de fondo, que contiene 3-pentenitrilo, con la condición de que en los pasos de proceso (b) y (c) las temperaturas de fondo de columna no sobrepasen 140°C y la suma de los tiempos promedios de permanencia en los dispositivos de destilación en los pasos de proceso (b) y (c) juntos no sean mayores de 10 horas.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la corriente 2 rica en 1,3-butadieno del paso de proceso (b) se reintroduce al menos parcialmente al paso de proceso (a).
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en el paso de proceso (c) por el fondo de columna se obtiene la corriente 6 con una concentración de 2-metil-3-butenitrilo que disminuye en comparación con la corriente 5, en cuyo caso la disminución se refiere a la proporción de las concentraciones de 2-metil-3-butenitrilo a trans-3-pentenitrilo.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la corriente 6 del paso de proceso (c) se reintroduce al menos parcialmente al paso de proceso (a).
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la corriente 4 del paso de proceso (c) se reintroduce al menos parcialmente al paso de proceso (a) y/o (b).
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la corriente 5 se retira en la extracción lateral en el paso de proceso (c) en forma de vapor.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la corriente 7 del paso de proceso (d) se reintroduce al menos parcialmente al paso de proceso (a) y/o al paso de proceso (b).
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el paso de proceso (c) entre la posición de la extracción lateral y el fondo de columna están 1 a 50 etapas de separación por destilación.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la fracción de 2-metil-3-butenitrilo en la corriente de catalizador 6 obtenida en el paso de proceso (c) es de 0 a 5 % en peso.

FIG.1

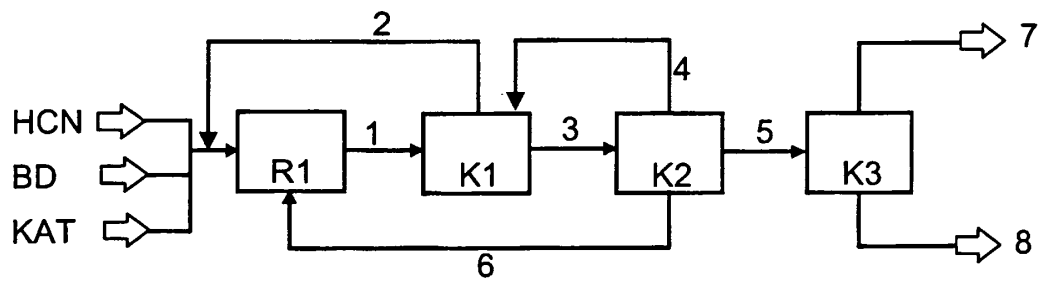


FIG.2

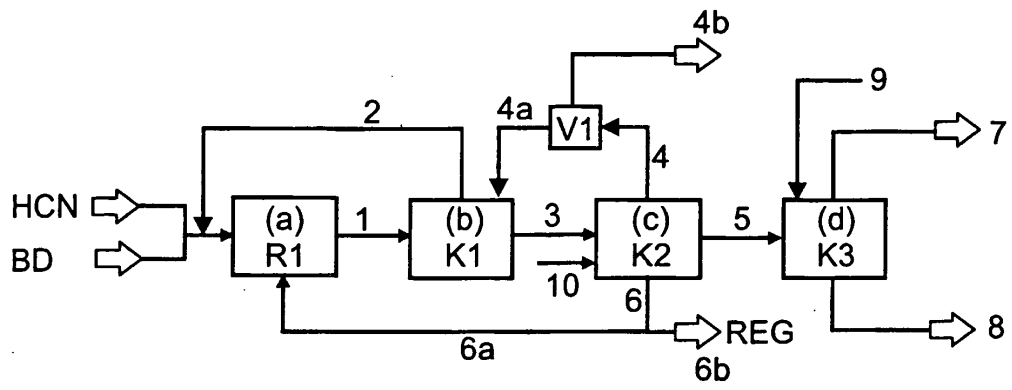


FIG.3

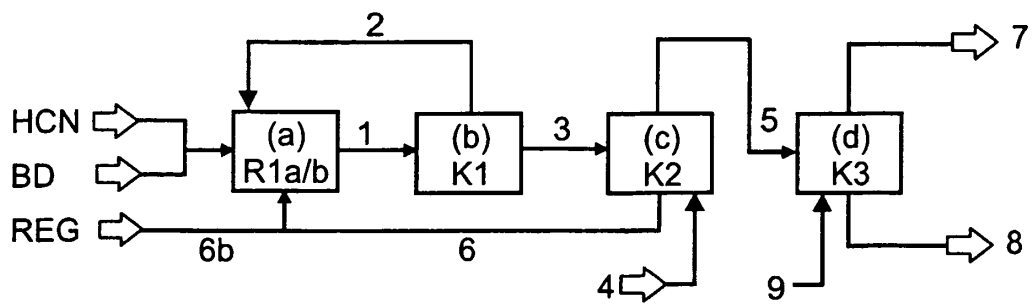


FIG.4

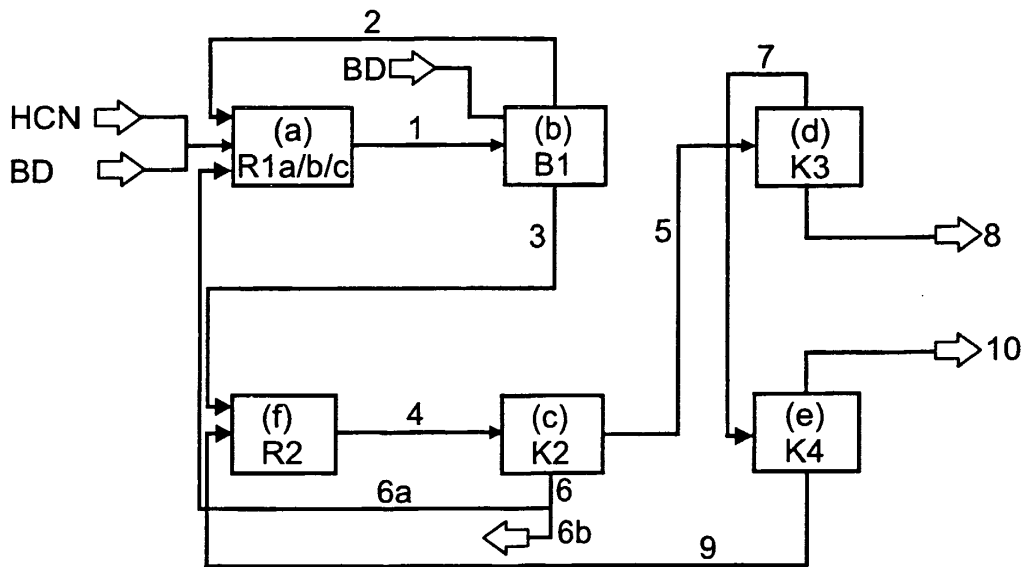


FIG.5

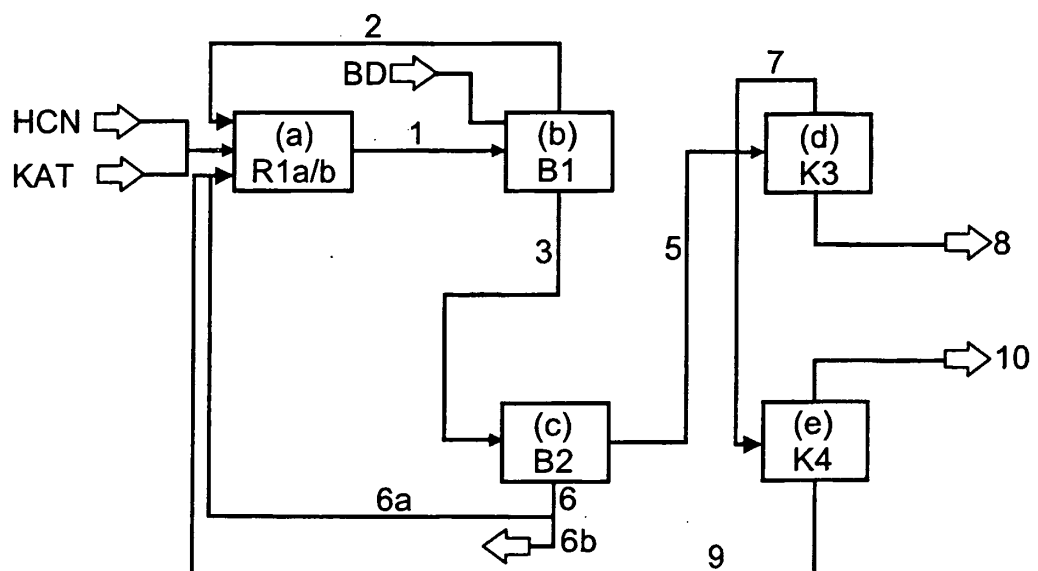


FIG.6

