



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 138**

51 Int. Cl.:

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05715209 .2**

96 Fecha de presentación : **26.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1716109**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54 Título: **Procedimiento para la hidrocianación.**

30 Prioridad: **29.01.2004 DE 10 2004 004 718**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.02.2011

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

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

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

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

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROCIANACIÓN

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de cianuro de hidrógeno de mezclas que contienen pentenonitrilos y cianuro de hidrógeno.

[0002] El adipodinitrilo, un intermedio importante en la producción de nylon, se produce a través de hidrocianación doble de 1,3-butadieno. En este caso, en una primera hidrocianación se hace reaccionar 1,3-butadieno con cianuro de hidrógeno en presencia de níquel(0), que está estabilizado con ligandos de fósforo, para obtener 3-pentenonitrilo. Componentes secundarios de esta primera hidrocianación son esencialmente 2-metil-3-butenonitrilo, 2-pentenonitrilos, 2-metil-2-butenonitrilos, C₉-nitrilos, metilglutardinitrilo y 4-vinilciclohexeno. En una segunda hidrocianación se hace reaccionar a continuación 3-pentenonitrilo con cianuro de hidrógeno para obtener adipodinitrilo igualmente en un catalizador de níquel, pero bajo la adición de un ácido de Lewis.

[0003] Durante la primera hidrocianación se emplea 1,3-butadieno en la reacción de hidrocianación en la relación con cianuro de hidrógeno en el exceso estequiométrico. Durante la hidrocianación, el cianuro de hidrógeno empleado reacciona casi completamente. Sin embargo, en la salida de la reacción de esta hidrocianación permanece, en general, un contenido residual de cianuro de hidrógeno de hasta 5000 ppm en peso. Este contenido residual de cianuro de hidrógeno conduce en las etapas siguientes del procedimiento, en las que el catalizador de hidrocianación es separado del producto de reacción de los isómeros de pentenonitrilo, a través de calentamiento a putrefacción y a la formación de sustancias sólidas, que contienen cianuro de níquel(II).

[0004] En las salidas de hidrocianación está presente cianuro de hidrógeno no sólo como componente físicamente disuelto, sino también como especies ligadas químicamente al complejo de níquel. Por consiguiente, la presión de vapor observada del cianuro de hidrógeno en la salida de reacción es con frecuencia menor que la calculada a partir de la fracción de moles y la presión del vapor del cianuro de hidrógeno de acuerdo con la Ley de Raoult. Tráves de esta reducción de la presión del vapor se dificulta la separación de cianuro de hidrógeno que mezclas que contienen pentenonitrilo a través de destilación.

35 [0005] Para separar totalmente en la práctica industrial restos de cianuro de

hidrógeno de salidas de hidrocianación a través de destilación, se proponen, en general, las siguientes vías, donde una separación completa de cianuro de hidrógeno significa que la salida de hidrocianación después de la retirada del cianuro de hidrógeno presenta todavía un contenido residual de 0 a 500 ppm en peso de cianuro de hidrógeno. Así, por ejemplo, se utilizan presiones muy reducidas y temperaturas moderadas de 50 a 70 °C en la cola de un dispositivo de destilación adecuado, para retirar totalmente el cianuro de hidrógeno por medio de destilación. Pero en este caso, en determinadas circunstancias, pasa también producto valioso en forma de isómeros de pentenonitrilo. Además, presiones más bajas requieren temperaturas de condensación bajas para el material destilado, que debe retornarse al proceso por razones económicas. La utilización de temperaturas altas, por ejemplo de 70 a 120 °C, se puede realizar técnicamente, pero al mismo tiempo conduce a que restos de cianuro de hidrógeno reaccionen con el catalizador de níquel para formar sustancias sólidas que contienen cianuro de níquel(II) y ello implica una putrefacción en las fases de evaporación.

[0006] El documento DE-2450863 publica una destilación de este tipo.

[0007] El cometido de la presente invención es, por lo tanto, preparar un procedimiento para la reducción del contenido de cianuro de hidrógeno en mezclas que contienen pentenonitrilo y cianuro de hidrógeno, que evita los inconvenientes descritos anteriormente.

[0008] La solución de este cometido parte de un procedimiento para la reducción del contenido de cianuro de hidrógeno en mezclas que contienen pentenonitrilos. El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza entonces porque la reducción del contenido de cianuro de hidrógeno se realiza a través de una separación de cianuro de hidrógeno por medio de una destilación azeotrópica con 1,3-butadieno.

[0009] El principio de acuerdo con la invención se basa en el efecto de que cianuro de hidrógeno llega durante la evaporación de 1,3-butadieno desde una salida de reacción de hidrocianaciones a la fase de vapor. De acuerdo con la invención, se ha encontrado en este caso que incluso durante una destilación fraccionada de 1,3-butadieno a partir de mezclas, que contienen 1,3-butadieno (P.eb. $^{1013 \text{ mbar}} = -4 \text{ °C}$) y cianuro de hidrógeno (P.eb. $^{1013 \text{ mbar}} = +27 \text{ °C}$), a pesar de la gran diferencia del punto de ebullición de 31 °C, está presente siempre cianuro de hidrógeno en la salida de cabeza. El cianuro de hidrógeno y el 1,3-butadieno forman un azeotropo mínimo de punto de ebullición, de manera que independientemente de las condiciones, en las

que la salida de hidrocianación se evapora parcialmente, siempre pasa cianuro de hidrógeno en mezclas con 1,3-butadieno sobre la cabeza.

[0010] En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por las siguientes etapas del procedimiento:

5

(1) hidrocianación de 1,3-butadieno a través de su reacción con cianuro de hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de hidrocianación para obtener una corriente de hidrocianación, que contiene 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, cianuro de hidrógeno, 1,3-butadieno y al menos un catalizador de hidrocianación,

10

(2) separación de una mezcla de cianuro de hidrógeno y 1,3-butadieno, que forma un azeotropo, a partir de la corriente de hidrocianación por destilación.

[0011] La hidrocianación de 1,3-butadieno en 3-pentenitrilo se realiza en presencia de un complejo catalizador de níquel(0).

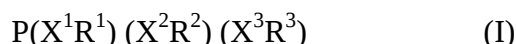
15

[0012] En los complejos de Ni(0), que contienen ligandos con contenido de fósforo y/o ligados con tenido de fósforo libre, se trata con preferencia de complejos de níquel(0) disueltos de forma homogénea.

[0013] Los ligandos con contenido de fósforo de los complejos de níquel(0) y los ligandos con contenido de fósforo libre están seleccionados con preferencia de fosfinas mono o bidentales, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos.

20

[0014] Estos ligandos que contienen fósforo presentan con preferencia la fórmula:



25

[0015] Por el compuesto I se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula mencionada anteriormente.

[0016] De acuerdo con la invención, X^1 , X^2 , X^3 son, independientes entre sí, oxígeno o enlace individual. En el caso de que todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 representen enlaces individuales, entonces el compuesto I representa una fosfina de la fórmula $P(R^1R^2R^3)$ con los significados mencionados en esta descripción para $(R^1, R^2$ y R^3 .

30

[0017] En el caso de que dos de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representen enlaces individuales y uno represente 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

35

significados mencionados más adelante para R^1 , R^2 y R^3 .

[0018] En el caso de que uno de los grupos X^1 , X^2 y X^3 represente un enlace individual y dos representen oxígeno, entonces el compuesto I representa su fosfinito 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
5 significados mencionados en esta descripción para R^1 , R^2 y R^3 .

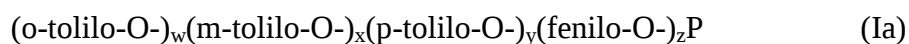
[0019] En una forma de realización preferida, todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 deberían representar oxígeno, de manera que el compuesto I representa de manera ventajosa un fosfito de la fórmula o $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ con los significados mencionados más adelante para R^1 , R^2 y R^3 .

[0020] De acuerdo con la invención, R^1 , R^2 , R^3 , independientes entre sí, representan restos orgánicos iguales o diferentes. Como R^1 , R^2 y R^3 se contemplan, independientes entre sí, restos alquilo, con preferencia 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-naftalilo, 2-naftalilo, o hidrocarbilo,
15 con preferencia con 1 a 20 átomos de carbono, como 1,1'-bifenilo, 1,1'-binaftol. Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar unidos directamente entre sí, es decir, no sólo a través del átomo de fósforo central. Con preferencia, los grupos R^1 , R^2 y R^3 no están unidos directamente entre sí.

[0021] En una forma de realización preferida, como grupos R^1 , R^2 y R^3 se
20 contemplan restos seleccionados del grupo que consta de fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo. En una forma de realización especialmente preferida, en este caso como máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos fenilo.

[0022] En otra forma de realización preferida, en este caso como máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos o-tolilo.

[0023] Como compuestos I especialmente preferidos se pueden emplear los de la
25 formula Ia:

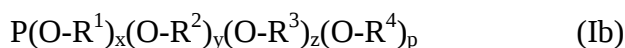


30 en la que w, x, y, z significan un número natural y se aplican los siguientes significados: $w + x + y + z = 3$ y $w, z \leq 2$.

[0024] Tales compuestos Ia son, por ejemplo $(p\text{-tolilo-O-})(\text{fenilo-O-})_2P$, $m\text{-tolilo-O-}(\text{fenilo-O-})_2P$, $(o\text{-tolilo-O-})(\text{fenilo-O-})_2P$, $(p\text{-tolilo-O-})_2(\text{fenilo-O-})P$, $(m\text{-tolilo-O-})_2(\text{fenilo-O-})P$, $(o\text{-tolilo-O-})_2(\text{fenilo-O-})P$, $(m\text{-tolilo-O-})(p\text{-tolilo-O-})(\text{fenilo-O-})P$,
35 $-(o\text{-tolilo-O-})(p\text{-tolilo-O-})(\text{fenilo-O-})P$, $(o\text{-tolilo-O-})(m\text{-tolilo-O-})(\text{fenilo-O-})P$, $(p\text{-$

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.

- 5 **[0025]** Se pueden obtener mezclas que contienen (m-tolilo-O-)₂P, (m-tolilo-O-)₂(p-tolilo-O-)P, (m-tolilo-O-)(p-tolilo-O-)₂P y (p-tolilo-O-)₃P, por ejemplo, a través de reacción de una mezcla que contiene m-cresol y p-cresol, en particular en la relación molar 2 : 1, como aparece en la elaboración destilativa de petróleo, con un trihalogenuro de fósforo, como tricloruro de fósforo.
- 10 **[0026]** En otra forma de realización igualmente preferida, se contemplan como ligados con contenido de fósforo los fosfitos de la fórmula I b descritos en detalle en el documento DE-A 199 53 058:



15 con

R¹: resto aromático con un sustituyente alquilo de C₁-C₁₈ en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema aromático anillado en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático,

20

R²: resto aromático con un sustituyente alquilo de C₁-C₁₈ en posición-m con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición-m con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema aromático anillado en posición-m con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, en el que el resto aromático en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de hidrógeno,

25

30 R³: resto aromático con un sustituyente alquilo de C₁-C₁₈ en posición-p con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición-p con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, en el que el resto aromático en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de

35

hidrógeno,

R⁴: resto aromático, que en posición o, m y p con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva otros sustituyentes distintos a los sustituyentes descritos para R¹, R² y R³, en el que
 5 el resto aromático en posición-o con respecto al átomo de oxígeno, que une el átomo de fósforo con el sistema aromático, lleva un átomo de hidrógeno,

x: 1 ó 2;

y, z, p: independientes entre sí son 0, 1 ó 2, con la salvedad de que $x + y + z + p = 3$.

[0027] Fosfitos preferidos de la fórmula I b se pueden tomar a partir del documento

10 DE-A 199 53 058. Como resto R¹ se contemplan 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-tert-butil-fenilo, (o-fenil)-fenilo o 1-naftilo.

[0028] Como resto R² se contemplan grupos m-tolilo, m-etil-fenilo, m-n-propil-fenilo, m-isopropil-fenilo, m-n-butil-fenilo, m-sec-butil-fenilo, m-tert-butil-fenilo,

15 (m-fenil-fenilo o 2-naftilo.

[0029] Como resto R³ se contemplan con ventaja grupos p-tolilo, p-etil-fenilo, p-n-propil-fenilo, p-isopropil-fenilo, p-n-butil-fenilo, p-sec-butil-fenilo, p-tert-butil-fenilo o (p-fenil)-fenilo.

[0030] El resto R⁴ es con preferencia fenilo. De manera preferida, p es igual a cero.

20 Para los índices x, y, z y p en unión con la fórmula 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	1	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Fosfitos preferidos de la fórmula I b son aquéllos en los que p es igual a cero así como R^1 , R^2 y R^3 , independientes entre sí, están seleccionados de o-isopropil-fenilo, m-tolilo y p-tolilo, y R^4 es fenilo.

[0031] Fosfitos especialmente preferidos de la fórmula I b son aquéllos en los que R^1 es el resto o-isopropil-fenilo, R^2 es el resto m-tolilo y R^3 es el resto p-tolilo con los índices mencionados en la tabla anterior; además, aquéllos en los que R^1 es el resto o-tolilo, R^2 es el resto m-tolilo y R^3 es el resto p-tolilo con los índices mencionados en la tabla; además, aquéllos en los que R^1 es el resto 1-naftilo, R^2 es el resto m-tolilo y R^3 es el resto p-tolilo con los índices mencionados en la tabla; además, aquéllos en los que R^1 es el resto o-tolilo, R^2 es el resto 2-naftilo y R^3 es el resto p-tolilo con los índices mencionados en la tabla; así como mezclas de estos fosfitos.

[0032] Se pueden obtener fosfitos de la fórmula I b,

- a) haciendo reaccionar un trihalogenuro de fósforo con un alcohol seleccionado del grupo que consta de R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas para obtener un monoéster del ácido dihalógenofosfórico,
- b) haciendo reaccionar el monoéster del ácido dihalógenofosfórico mencionado con un alcohol seleccionado del grupo que consta de R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas para obtener un diéster del ácido monohalógeno fosfórico, y
- c) haciendo reaccionar el diéster del ácido monohalógenofosfórico mencionado con un alcohol seleccionado del grupo que consta de R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas para obtener un fosfito de la fórmula I b.

[0033] La reacción se puede realizar en tres etapas separadas. De la misma manera se pueden combinar dos de las tres etapas, es decir, a) con b) o b) con c). De manera alternativa, se pueden combinar todas las etapas entre sí.

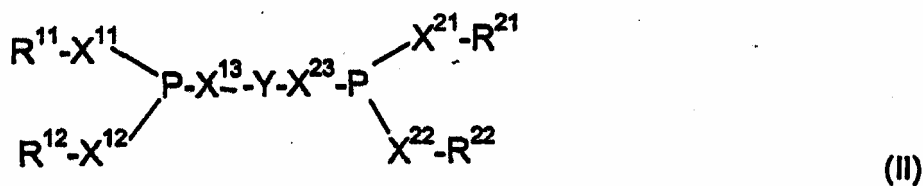
[0034] En este caso, se pueden calcular fácilmente parámetros y cantidades adecuadas de los alcoholes seleccionados del grupo que consta de R^1OH , R^2OH ,

R^3OH y R^4OH o sus mezclas a través de ensayos previos sencillos.

[0035] Como trihalogenuro de fósforo se contemplan, en principio, todos los trihalogenuros de fósforo, con preferencia aquéllos en los que como halogenuro se emplea Cl, Br, I, en particular Cl, así como sus mezclas. También se pueden emplear mezclas de diferentes fosfinas sustituidas con halógeno igual o diferente como trihalogenuro de fósforo. Se prefiere especialmente PCl_3 . Otros detalles sobre las condiciones de reacción en la preparación de los fosfitos I b y para la elaboración se pueden tomar del documento DE-A 199 53 058.

[0036] Los fosfitos I b se pueden utilizar también en forma de una mezcla de diferentes fosfitos I b como ligando. Tal mezcla se puede obtener, por ejemplo, en la preparación de los fosfitos I b.

[0037] No obstante, se prefiere que el ligando con contenido de fósforo sea especialmente bidental. Por lo tanto, el ligando utilizando presenta con preferencia la fórmula II



en la que significan

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ independientes entre sí, oxígeno o enlace individual

R^{11}, R^{12} independientes entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes, individuales o puenteados

R^{21}, R^{22} independientes entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes, individuales o puenteados

γ grupo puente.

[0038] Por el compuesto II se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula mencionada anteriormente.

[0039] En una forma de realización preferida, $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ pueden representar oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y está enlazado con grupos fosfito.

[0040] En otra forma de realización preferida, X^{11} y X^{12} representan oxígeno y X^{13} representa un enlace sencillo o X^{11} y X^{13} representan oxígeno y X^{12} representa un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado con X^{11} , X^{12} y X^{13} , es un átomo central de un fosfito. En tal caso, 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} X^{22} pueden representar un enlace sencillo o X^{21} puede representar oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo o X^{21} , X^{22} y X^{23} representan un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser un átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, con preferencia de un fosfonito.

[0041] En otra forma de realización preferida, X^{13} puede representar oxígeno y X^{11} y X^{12} pueden representar un enlace sencillo o X^{11} representa oxígeno y X^{12} y X^{13} representan un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado X^{11} , X^{12} y X^{13} es un átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{23} puede representar oxígeno y X^{21} y X^{22} pueden representare un enlace sencillo o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser un átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, con preferencia de un fosfinito.

[0042] En otra forma de realización preferida, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser un átomo central de una fosfina. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden ser oxígeno o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de manera que el átomo de fósforo rodeado X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser un átomo central de un fosfito o fosfina, con preferencia de una fosfina.

[0043] Como grupo de puente se contemplan halógeno con preferencia sustituido, por ejemplo con alquilo de C_1 - C_4 , como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos, con preferencia aquéllos con 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol).

[0044] Los restos R^{11} y R^{12} pueden representar, independientes entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes. De manera ventajosa, como restos R^{11} y R^{12} se contemplan restos arilo, con preferencia aquéllos con 6 a 10 átomos de carbono, que pueden estar no sustituidos, o sustituidos una o varias veces, en particular por alquilo de C_1 - C_4 , halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como

trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

[0045] Los restos R^{21} y R^{22} pueden representar, independientes entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes. Con ventaja se contemplan como restos R^{11} y R^{12} restos arilo, con preferencia aquéllos con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar
5 no sustituidos o pueden estar sustituidos una o varias veces, en particular por alquilo de C_1 - C_4 , halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

[0046] Los restos R^{11} y R^{12} pueden ser individuales o pueden estar puenteados. También los restos R^{21} y R^{22} pueden ser individuales o pueden estar puenteados. Los
10 restos R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden ser todos individuales, dos puenteados y dos individuales o todos los cuatro pueden estar puenteados de la manera descrita.

[0047] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV y V mencionados en el documento US 5.723.641. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los
15 compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI y VII mencionados en el documento US 5.512.696, en particular los compuestos empleados allí en los ejemplos 1 a 31. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV mencionados en el documento US 5.821.378, en particular los compuestos
20 empleados allí en los ejemplos 1 a 73.

[0048] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V y VI mencionados en el documento US 5.512.695, en particular los compuestos empleados allí en los ejemplos 1 a 6. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las
25 fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV mencionados en el documento US 5.981.772, en particular los compuestos empleados allí en los ejemplos 1 a 66.

[0049] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento US 6.127.567, y los compuestos
30 empleados allí en los ejemplos 1 a 29. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX y X mencionados en el documento US 6.020.516, en particular los compuestos empleados allí en los ejemplos 1 a 33. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el
35 documento US 5.959.135 y los compuestos empleados allí en los ejemplos 1 a 13.

[0050] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos de las fórmulas I, II y III mencionados en el documento US 5.847.191. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento US 5.523.453, en particular los compuestos representados allí en las fórmulas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento WO 01/14392, con preferencia los compuestos representados allí en las fórmulas V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII.

[0051] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento WO 98/27054. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento WO 99/13983. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento WO 99/64155.

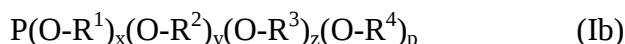
[0052] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento en la solicitud de patente alemana DE 100 380 37. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento en la solicitud de patente alemana DE 100 460 25. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento en la solicitud de patente alemana DE 101 502 85.

[0053] En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento en la solicitud de patente alemana DE 101 502 86. En una forma de realización especialmente preferida se contemplan los compuestos mencionados en el documento en la solicitud de patente alemana DE 102 071 65. En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención se contemplan los ligandos de quelato que contienen fósforo mencionados en el documento US 2003/0100442 A1.

[0054] En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención se contemplan los ligandos de quelato que contienen fósforo mencionados en la solicitud de patente alemana no publicada anteriormente con referencia DE 103 50 999.2 del 30.10.2003.

[0055] Los compuestos I, I a, I b y II así como su preparación se conocen en sí. Como ligando que contiene fósforo se pueden emplear mezclas, que contienen al menos dos de los compuestos I, I a, I b y II.

[0056] En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el ligando que contiene fósforo del complejo de níquel(0) y/o el ligando que contiene fósforo libre están seleccionados de tritolilfosfito, ligandos de quelato bidentales que contienen fósforo, así como los fosfitos de la
5 fórmula I b



en la que R^1 , R^2 y R^3 . independientes entre sí, están seleccionados a partir de o-
10 isopropil-fenilo, m-tolilo y p-tolilo, R^4 es fenilo; x es igual a 1 ó 2, e y, z, p, independientes entre sí, son 0, 1 ó 2, con la salvedad de que $x + y + z + p = 3$; y sus mezclas.

[0057] La hidrocianación se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado conocido por el técnico. Para la reacción se contemplan dispositivos habituales,
15 como se describen, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 20, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 1040 a 1055, como reactores de matraces de agitación, reactores de paletas, reactores de circulación de gas, reactores de columnas de burbujas o reactores tubulares, dado el caso, respectivamente, con dispositivos para la disipación del calor de reacción. La
20 reacción se puede realizar en varios, como dos o tres, dispositivos.

[0058] En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se han revelado ventajosos reactores con característica de remezcla o cascadas de reactores con característica de remezcla. Se han revelado especialmente ventajosas carcasas de reactores con característica de remezcla, que son accionados
25 en el modo de corriente transversal con relación a la dosificación de cianuro de hidrógeno.

[0059] La hidrocianación se puede realizar en lotes, de forma continua o en el modo de semi-lotes.

[0060] Con preferencia, la hidrocianación se realiza de forma continua en una o
30 varias etapas del procedimiento. Cuando se utiliza una pluralidad de etapas del procedimiento, entonces se prefiere que las etapas del procedimiento estén conectadas en serie. En este caso, se transfiere el producto desde una etapa del procedimiento directamente a la siguiente etapa del procedimiento. El cianuro de hidrógeno se puede alimentar directamente a la primera etapa del procedimiento o
35 entre las etapas individuales del procedimiento.

[0061] Cuando la hidrocianación se realiza en el modo de semi-lotes, entonces se prefiere que se coloquen en el reactor los componentes catalizadores y 1,3-butadieno, mientras que se dosifica cianuro de hidrógeno más allá del tiempo de reacción a la mezcla de reacción.

5 **[0062]** La hidrocianación se puede realizar en presencia o en ausencia del disolvente. Cuando se utiliza un disolvente, entonces el disolvente debería ser líquido a la temperatura de reacción dada y a la presión de reacción dada y debería ser inerte frente a los compuestos insaturados y al menos a un catalizador. En general, como disolventes se emplean, por ejemplo benceno y xileno, o nitrilos, por ejemplo
10 acetonitrilo o benzonitrilo. No obstante, con preferencia se utiliza un ligando como disolvente.

[0063] La reacción de hidrocianación se puede realizar equipando el dispositivo con todos los reactivos. No obstante, se prefiere que el dispositivo sea llenado con el al menos un catalizador, 1,3-butadieno y, dado el caso, el disolvente. El cianuro de
15 hidrógeno en forma de gas flota con preferencia sobre la superficie de la mezcla de reacción o se conduce de manera preferida a través de la mezcla de reacción. Otro tipo de procedimiento para la dotación del dispositivo es el llenado del dispositivo con el al menos un catalizador, cianuro de hidrógeno y, dado el caso, el disolvente y la alimentación lenta del 1,3-butadieno a la mezcla de reacción. De manera
20 alternativa, también es posible que los reactivos sean introducidos en el reactor y se lleve la mezcla de reacción a la temperatura de reacción, a la que el cianuro de hidrógeno se conduce a la mezcla en forma líquida. Además, el cianuro de hidrógeno se puede añadir también antes del calentamiento a temperatura de reacción. La reacción se realiza en condiciones convencionales de hidrocianación para
25 temperatura, atmósfera, tiempo de reacción, etc.

[0064] La hidrocianación se realiza con preferencia a presiones de 0,1 a 500 MPa, en particular con preferencia de 0,5 a 50 MPa, especialmente de 1 a 5 MPa. La reacción se realiza con preferencia a temperaturas de 273 a 473 K, de manera especialmente preferida de 313 a 423 K, especialmente de 333 a 393 K. En este caso,
30 se han revelado como ventajosos tiempos de residencia medios de la fase líquida del reactor en el intervalo de 0,001 a 100 horas, con preferencia de 0,05 a 20 horas, de manera especialmente preferida de 0,1 a 5 horas, respectivamente, por reactor.

[0065] La hidrocianación se puede realizar en una forma de realización en fase líquida en presencia de una fase de gas y, dado el caso, de una fase suspendida
35 sólida. En este caso, las sustancias de partida cianuro de hidrógeno y 1,3-butadieno

se pueden dosificar, respectivamente, líquidas o en forma de gas.

[0066] La hidrocianación se puede realizar en otra forma de realización en fase líquida, en la que la presión en el reactor está dimensionada de tal forma que todos los eductos como 1,3-butadieno, cianuro de hidrógeno y el al menos un catalizador se dosifican líquidos y están presentes en fase líquida en la mezcla de reacción. En este caso, puede estar presente una fase suspendida sólida en la mezcla de reacción, que se puede dosificar también junto con el al menos un catalizador, por ejemplo que está constituida por productos de desintegración del sistema catalizador, que contienen, entre otras cosas, compuestos de níquel(II).

10 [0067] En la etapa (2) del procedimiento se separa por destilación una mezcla que forma un azeotropo, que está constituida por cianuro de nitrógeno y 1,3-butadieno, de la corriente de hidrocianación obtenida en la etapa (1) del procedimiento.

[0068] El 1,3-butadieno utilizado a tal fin en la etapa del procedimiento (2) procede con preferencia de la etapa del procedimiento (1). De manera alternativa, también es posible que el 1,3-butadieno utilizado en la etapa (2) del procedimiento no proceda de la etapa de hidrocianación (1) y se añada a la corriente de hidrocianación, que abandona la etapa (1) del procedimiento, antes de la destilación azeotropa. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención es posible que el 1,3-butadieno utilizado en la etapa (2) del procedimiento proceda, en parte, de la etapa (1) del procedimiento y sea añadido, por otra parte, a la corriente de hidrocianación, que abandona la etapa (1) del procedimiento, antes de la destilación azeotropa.

[0069] Otra forma de realización prevé que todo el 1,3-butadieno, que se conduce a la etapa (1) del procedimiento, sea añadido a la corriente, que se conduce desde la etapa (1) del procedimiento hacia la etapa (2) del procedimiento, y sea retornado desde la etapa (2) del procedimiento a la etapa (1) del procedimiento.

[0070] El 1,3-butadieno conducido a la etapa (2) del procedimiento se enriquece con estabilizador y/o agua con preferencia a través del tratamiento previo, como se describe en el documento DE-A-102 004 004 684. En general, se lleva a cabo el enriquecimiento de estabilizador y/o agua a través de la puesta en contacto del 1,3-butadieno con al menos una sustancia sólida microporosa, de manera que la sustancia sólida microporosa está seleccionada con preferencia del grupo, que está constituido por óxidos de aluminio y tamices molares y presenta un tamaño de los poros de 0,1 a 20 mm.

35 [0071] La relación con respecto a la masa de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno

es en la etapa (2) del procedimiento con preferencia de 1 a 2000, de manera especialmente preferida de 2 a 100, especialmente de 5 a 40.

[0072] La corriente de hidrocianación obtenida en la etapa (1) del procedimiento o bien la mezcla que contiene pentenonitrilo presenta con preferencia al menos uno de los siguientes contenidos:

- 10 a 99 % en peso, con preferencia de 15 a 95 % en peso, especialmente de 20 a 90 % en peso de pentenonitrilos, que comprenden trans-3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo así como otros isómeros de pentenonitrilo, de manera que de acuerdo con el sistema catalizador utilizado y las condiciones de reacción, la relación de 2-metil-3-butenonitrilo a trans-3-pentenonitrilo puede ser de 0,1 : 1 a 5 : 1;
- 0 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 25 % en peso, de 1,3-butadieno;
- 0,01 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 20 % en peso, especialmente de 0,01 a 10 % en peso de componentes catalizadores, incluyendo productos de desintegración del catalizador;
- De manera especialmente preferida de 1 ppm en peso a 5 % en peso, especialmente de 5 a 5000 ppm en peso de cianuro de hidrógeno.

20

[0073] La destilación azeotropa de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en la etapa (2) del procedimiento se realiza con preferencia a una temperatura en la cola de un dispositivo de destilación adecuado de 30 a 250 °C, de manera especialmente preferida de 40 a 150 °C, en particular de 50 a 120 °C, y una temperatura durante la condensación en un dispositivo de destilación adecuado de -50 a 150 °C, de manera especialmente preferida de -15 a 60 °C, en particular de -5 a 45 °C. En este caso, la presión está con preferencia entre 0,001 y 100 bares, de manera especialmente preferida de 0,01 a 10 bares, en particular de 0,02 a 5 bares.

[0074] La etapa (2) del procedimiento se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado, conocido por el técnico. Para la destilación son adecuados aparatos, como se describen en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 8, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 334 – 348, como columnas de fondo de tamiz, columnas de fondo de campana, columnas de empaquetadura, columnas de cuerpos de relleno, que pueden ser accionadas también como columnas de pared de separación. Estos dispositivos de destilación están equipados en cada

caso con dispositivos adecuados para la evaporación, como evaporador de película de caída, evaporador de capa fina, evaporador de serpentina de varias fases, evaporador de ciclo natural o evaporador de expansión de ciclo forzado así como con dispositivos para la condensación de la corriente de infusión.

5 [0075] La destilación se puede realizar en varios, como dos o tres dispositivos, con preferencia en dos dispositivos.

[0076] Una destilación correspondiente de dos fases como forma de realización especialmente preferida se describe en el documento DE-A-102 004 004 724, cuya publicación a este respecto se incluye por referencia en la presente invención.

10 [0077] De acuerdo con ello, la etapa (2) del procedimiento se puede realizar en dos fases en una etapa (2a) del procedimiento y en una etapa (2b) del procedimiento.

[0078] El etapa (2a) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado conocido por el técnico. Para la destilación son adecuados aparatos, como se describen, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, Encyclopedia
15 of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 8, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 334-348, como columnas de fondo de tamiz, columnas de fondo de campana, columnas de empaquetadura, columnas de cuerpos de relleno o evaporadores de una fase, como evaporadores de película de caída, evaporadores de capa fina, evaporadores de expansión instantánea, evaporadores de serpentina de varias fases,
20 evaporadores de ciclo natural o evaporadores de expansión de ciclo forzado. La destilación se puede realizar, además, en una fase en el sentido de la evaporación parcial de la corriente de admisión.

[0079] En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el dispositivo de destilación están presentes estructuras de columnas con
25 empaquetadura estructurada, que generan con preferencia entre 2 y 60, de manera especialmente preferida entre 3 y 40, especialmente entre 4 y 20 fases de separación.

[0080] En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la al menos una fase de evaporador, que pertenece al dispositivo de destilación de la etapa (2a) del procedimiento, se realiza de tal forma
30 que el material a evaporar experimenta el menos daño térmico posible, lo que se consigue, por ejemplo, a través del evaporador de película de caída, evaporador de serpentina de varias fases, evaporador de capa fina o evaporador de corto recorrido debido a los tiempos de contacto cortos del material en la superficie del evaporador y debido a las temperaturas lo más reducidas posible de las superficies del evaporador.

35 [0081] En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la

invención, el dispositivo de destilación es accionado por la etapa (2a) del procedimiento con una cola dividida, tal como se describe en el documento DE-A-102 004 004 724.

5 **[0082]** La destilación se puede realizar en otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención con un condensador directo, de manera que la condensación se realiza en una sección de la columna que está equipada con preferencia con una empaquetadura estructurada de la columna, una taza colectora debajo de esta empaquetadura, una salida líquida desde la taza colectora, un circuito de circulación de bombeo conectado en la salida líquida con bomba e intercambiador
10 de calor así como con al menos un dispositivo para la carga de la corriente de líquido bombeada por circulación sobre la empaquetadura por encima de la taza colectora.

[0083] En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se realiza la condensación en la cabeza del dispositivo de destilación, de tal manera que una corriente parcial es retornada desde la salida de cabeza al
15 condensador.

[0084] Para conseguir un rendimiento lo más alto posible del procedimiento con respecto a 1,3-butadieno a pesar de la conversión realizada sólo parcialmente en la etapa (1) del dispositivo, se prefiere que la corriente obtenida de forma azeotrópica de 1,3-butadieno (corriente 2) sea retornada a la etapa (1) del procedimiento. El
20 retorno en la etapa (1) del procedimiento se puede realizar, dado el caso, también sólo parcialmente.

[0085] La presión absoluta en la etapa (2a) del procedimiento está con preferencia entre 0,001 y 100 bares, de manera especialmente preferida entre 0,01 y 10 bares, especialmente de 0,5 a 5 bares. La destilación se realiza de tal manera que la
25 temperatura en la cola del dispositivo de destilación está con preferencia entre 30 y 140 °C, de manera especialmente preferida entre 50 y 150 °C, especialmente entre 60 y 120 °C. La destilación se realiza de tal forma que la temperatura de condensación en la cabeza del dispositivo de destilación está con preferencia entre -50 y 150 °C, de manera especialmente preferida entre -15 y 60 °C, especialmente entre 5 y 45°C. En
30 una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se mantienen los intervalos de temperatura mencionados anteriormente tanto en la cabeza como también en la cola del dispositivo de destilación.

[0086] En la etapa (2a) del procedimiento se separa un azeotropo de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno desde la corriente de hidrocianación. La corriente de
35 hidrocianación remanente se puede transferir a continuación a otro dispositivo de

destilación.

[0087] La etapa (2b) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado conocido por el técnico. Para esta destilación son adecuados aparatos, como se describe, por ejemplo, en: Kirk-Othmer, 5 Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 8, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 334 – 348, como columnas de fondo de tamiz, columnas de fondo de campana, columnas de empaquetadura, columnas de cuerpos de relleno, o evaporadores de una fase, como evaporadores de película de caída, evaporadores de capa fina, evaporadores de expansión instantánea, evaporadores de serpentina de 10 varias fases, evaporadores de ciclo natural o evaporadores de expansión de ciclo forzado. La destilación se puede realizar en varios, como dos o tres aparatos, con preferencia en un aparato.

[0088] En una forma de realización especialmente preferida, el dispositivo de destilación es accionado en la etapa (2b) del procedimiento en el modo de salida.

15 [0089] El dispositivo de destilación está configurado con preferencia con una empaquetadura estructurada, que genera de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 3 a 40, especialmente de 4 a 30, fases teóricas de separación.

[0090] En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la al menos una fase de evaporación, que pertenece al 20 dispositivo de destilación de la etapa (2b) del procedimiento, se realiza de tal forma que el material a evaporar experimenta el menos daño térmico posible, lo que se consigue, por ejemplo, a través del evaporador de película de caída, evaporador de serpentina de varias fases, evaporador de capa fina o evaporador de corto recorrido debido a los tiempos de contacto cortos del material en la superficie del evaporador y 25 debido a las temperaturas lo más reducidas posible de las superficies del evaporador.

[0091] La presión absoluta en la etapa (2b) del procedimiento está con preferencia entre 0,001 y 10 bares, de manera especialmente preferida entre 0,010 y 1 bar. La destilación se realiza de tal manera que la temperatura en la cola del dispositivo de destilación está con preferencia entre 30 y 140 °C, de manera especialmente preferida 30 entre 40 y 130 °C, especialmente entre 50 y 120 °C. La destilación se realiza de tal forma que la temperatura de condensación en la cabeza del dispositivo de destilación está con preferencia entre -20 y 140 °C, de manera especialmente preferida entre -10 y 80 °C, especialmente entre -5 y 45°C. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se mantienen los intervalos 35 de temperatura mencionados anteriormente tanto en la cabeza como también en la

cola del dispositivo de destilación.

[0092] Para elevar el rendimiento del procedimiento en 1,3-butadieno empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la corriente obtenida en la etapa (2b) del procedimiento sobre la cabeza, que contiene 1,3-butadieno y, dado el caso, más cianuro de hidrógeno destilado de forma azeotrópica con 1,3-butadieno, sea retornada a la etapa (1) del procedimiento. El retorno en la etapa (1) del procedimiento se puede realizar, dado el caso, también sólo parcialmente. En este caso la corriente retornada se puede someter antes de su retorno adicionalmente a una elaboración técnica de procedimiento, por ejemplo a una compresión a una presión más elevada.

[0093] En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la corriente obtenida en la etapa (2b) del procedimiento a través de la cabeza es retornada a través de la etapa (2a) del procedimiento a la etapa (1) del procedimiento.

[0094] En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la destilación se realiza con tiempos medios de residencia de la fase líquida en la zona de cola de uno o varios dispositivos de destilación de las etapas (2a) y (2b) del procedimiento, en conjunto, inferiores a 10 horas, de manera especialmente preferida inferiores a 5 horas, en particular inferiores a 1 hora.

[0095] La destilación se realiza con preferencia de tal forma que la cantidad de 1,3-butadieno retornada a la etapa (1) del procedimiento está entre 1 y 1000 ppm en peso, de manera especialmente preferida entre 2 y 500 ppm en peso, de manera particularmente preferida de 5 a 200 ppm en peso, de 2-metil-3-butenonitrilo. Esto se consigue, por ejemplo, a través de la selección adecuada de la relación de retorno de la corriente de cabeza, que contiene 1,3-butadieno condensado de la etapa (2), sobre el dispositivo de destilación adecuado.

[0096] Otro objeto de la presente invención es la utilización de 1,3-butadieno para la destilación azeotropa de cianuro de hidrógeno.

30 Ejemplo

[0097] Una salida de reacción 1a de la hidrocianación de butadieno es alimentada a una presión de reacción de 16 bares a través de una cazoleta de destilación por expansión instantánea directamente a una columna de destilación con parte de accionamiento de salida y parte de amplificación. La columna está equipada con una

empaquetadura MontzPak Tipo B1-350. La parte de amplificación tiene un diámetro interior de 200 mm y una altura de 3 m, la parte de accionamiento de salida tiene un diámetro interior de 80 mm y una altura de 2,5 m. La columna es accionada con un evaporador de circulación forzada con 1,1 m² de superficie del evaporador, que se
5 carga a través de una bomba. La condensación se realiza a través de un intercambiador de calor de mazo de tubos con 2,2 m² de superficie de transmisión de calor. El condensador es refrigerado con solución salina. El evaporador de cola se calienta con vapor.

[0098] La cola de la columna de destilación está realizada como cola dividida. Sobre
10 el lado de retorno de la cola dividida se alimenta una corriente 1b. Sobre el lado del evaporador de la cola se mide a través de un termoelemento en un racor una temperatura de 90 °C. En este caso, la presión de la cabeza es 2,02 bares y se ajusta la pérdida de presión sobre la columna. La corriente de salida de la cola 2ª se indica igualmente en la Tabla 1.

[0099] La corriente de condensado tiene una temperatura de salida de 15 °C. La
15 salida del condensador fluye a través de una tubería con un diámetro interior de 10 mm. En el lado exterior de este tubo está montado en primer lugar un registrador capacitivo de la presión de la Fa. Endress und Hauser, Tipo Multicap DC 16. Este registrador de señales está calibrado a concentraciones de cianuro de hidrógeno en
20 butadieno según la Tabla 3. Durante la circulación a través del conducto resulta una señal de medición de 27,0 % de la señal de salida analógica máxima. El condensado es recogido en un depósito de acero noble atemperado a 0 °C y es mezclado allí con butadieno fresco (corriente 2b). Desde este depósito se extraen la cantidad de retorno sobre la cabeza de la columna y la cantidad de salida de butadieno para la carga de la
25 hidrocianación en la relación 1 a 7. La composición de la corriente de salida 2a se puede leer igualmente en la Tabla 1.

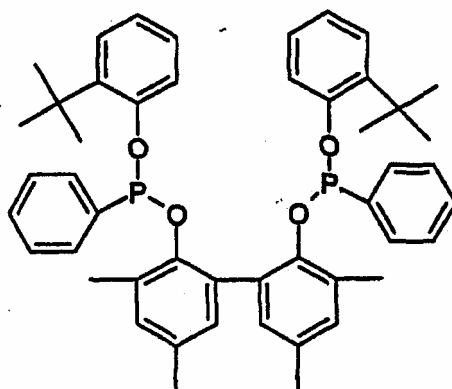
[0100] La corriente 1a contiene 0,03 % en peso de cianuro de hidrógeno, la
corrientes 2s contiene 0,41 % en peso y la corriente 2a contiene 0,03 % en peso (determinación a través de absorción de una muestra definida en hidróxido sódico y
30 titulación argentométrica de cianuro siguiente). La corriente 2b representa butadieno comercial y está libre de cianuro de hidrógeno. Otras concentraciones de las corrientes de la Tabla 1 han sido calculadas a través de analítica GC (GC de la Fa. Hewlett-Packard Tipo 5890, columna HP 50-1, patrón interno benzonitrilo).

Tabla 1: Composiciones de la corriente

	% en peso de la corriente	% en peso 1a corriente 1b	% en peso corriente 2s	% en peso corriente 2a	% en peso corriente 2b
Cianuro de hidrógeno (titulación)	0,03	4,5	0,41	0,03	0,03
1,3-butadieno	9,1	31,7	2,9	99,8	90,0
3-pentenitrilo	33,1	0,5	35,0	0,0	0,0
2-metil-3-butenonitrilo	29,6	4,9	31,8	0,0	0,0
2-metilglutardinitrilo	3,7	0,0	3,9	0,0	0,0
1-butenos	2,7	7,3	0,7	0,0	5,5
2-butenos	2,2	50,8	4,6	0,2	4,5
Adipodinitrilo	3,7	0,0	3,9	0,0	0,0

[0101] La concentración restante hasta 100 % en peso se obtiene en las corrientes 1a y 2s porque en la salida de la reacción están contenidos componentes catalizadores. Éstos son complejos de Ni(0) del ligando de la fórmula A y ligando libre de la formula A.

Fórmula A:



[0102] Las corrientes cuantitativas medidas se agrupan en la Tabla 2:

Tabla 2: Cantidades de corriente

Número de corriente	Corriente de masas
1a	60,4 kg/h
1b	5,0 kg/h
2s	57,1 kg/h
2a	29,6 kg/h
2b	21,2 kg/g

5

Tabla 3: Calibración de la sonda capacitiva a 15°C

Contenido de cianuro de hidrógeno en 1,3-butadieno	Señal de salida o bien salida de señal máxima
0,0 % en peso	25,3 % en peso
0,8 % en peso	34,5 % en peso

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reducción del contenido de cianuro de hidrógeno en mezclas que contienen pentenonitrilos y cianuro de hidrógeno, caracterizado porque la reducción del contenido de cianuro de hidrógeno se realiza a través de la
5 separación de cianuro de hidrógeno por medio de una destilación azeotrópica con 1,3-butadieno.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por las siguientes etapas del procedimiento:

- 10 (1) hidrocianación de 1,3-butadieno a través de su reacción con cianuro de hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de hidrocianación para obtener una corriente de hidrocianación, que contiene 3-pentenitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, cianuro de hidrógeno, 1,3-butadieno y al menos un catalizador de hidrocianación,
- 15 (2) separación de una mezcla de cianuro de hidrógeno y 1,3-butadieno, que forma un azeotropo, a partir de la corriente de hidrocianación por destilación.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el 1,3-butadieno utilizado en la etapa (2) del procedimiento procede de la etapa (1) del
20 procedimiento.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el 1,3-butadieno utilizado en la etapa (2) del procedimiento se añade a la corriente de hidrocianación antes de la destilación azeotrópica.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el
25 1,3-butadieno utilizado en la etapa (2) del procedimiento porote, en parte, de la etapa (1) del procedimiento y se añade, en parte, a la corriente de hidrocianación antes de la destilación azeotrópica.

6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque
30 todo el 1,3-butadieno, que se añade en la etapa (1) del procedimiento, se añade a la corriente, que es conducida desde la etapa (1) del procedimiento hacia la etapa (2) del procedimiento y es retornado desde la etapa (2) del procedimiento hacia la etapa (1) del procedimiento.

7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque en la etapa (1) del procedimiento se utiliza un catalizador de
35 níquel(0) como catalizador de hidrocianación.

8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla que contiene pentenonitrilo o la corriente de hidrocianación obtenida en la etapa (1) del procedimiento presenta al menos uno de los siguientes contenidos:

5

- 10 a 99 % en peso de pentenonitrilos, que comprenden trans-3-pentenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo así como otros isómeros de pentenonitrilo, de manera que de acuerdo con el sistema catalizador utilizado y las condiciones de reacción, la relación de 2-metil-3-butenonitrilo a trans-3-pentenonitrilo puede ser de 0,1 : 1 a 5 : 1;
- 0 a 60 % en peso de 1,3-butadieno;
- 0,01 a 30 % en peso de componentes catalizadores, incluyendo productos de goteo de catalizador;
- 0 a 10 % en peso de cianuro de hidrógeno.

15

9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la destilación azeotrópica de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno se realiza a una temperatura en la cola de un dispositivo de destilación adecuado de 30 a 250 °C y a una temperatura durante la condensación en un dispositivo de destilación adecuado de -50 a 150 °C y/o a una presión de 0,001 a 100 bares.

20

10.- Utilización de 1,3-butadieno para la destilación azeotrópica de cianuro de hidrógeno.

25