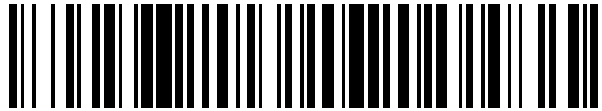


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 122**

51 Int. Cl.:

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/EP2015/052127**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15117933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15703554 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3102562**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de adipodinitrilo (ADN)**

30 Prioridad:

07.02.2014 EP 14154300

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

09.05.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LUYKEN, HERMANN;
PFAB, PETER y
JUNGKAMP, TIM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 667 122 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de adipodinitrilo (ADN)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de adipodinitrilo (ADN), en el que se alimenta ADN crudo a un dispositivo (R1) de rectificación. El dispositivo (R1) de rectificación comprende una primera y preferiblemente también una segunda salida lateral, en la que la primera salida lateral se encuentra debajo y la segunda salida lateral dado el caso presente se encuentra sobre la posición de alimentación del ADN crudo. Mediante la primera salida lateral se retira una corriente gaseosa que contiene ADN, mientras en la segunda salida lateral dado el caso presente se retiran productos secundarios indeseados como 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP), que surgen frecuentemente en la preparación de ADN y en consecuencia pueden estar presentes en el ADN crudo. La corriente gaseosa proveniente de la primera salida lateral de (R1) es alimentada a un segundo dispositivo (R2) de rectificación. En (R2) se separa el ADN de las sustancias de alto punto de ebullición remanentes y otros productos secundarios dado el caso presente, en el que en la cabeza de (D2) se toma ADN puro. Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa ADN crudo, el cual proviene de una reacción de butadieno con ácido cianhídrico (HCN).

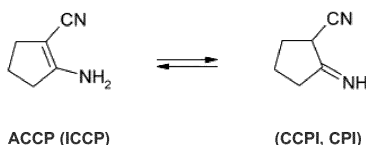
El adipodinitrilo puede ser fabricado en principio a escala industrial mediante 3 procedimientos diferentes. En detalle, esto ocurre mediante i) reacción de ácido adípico con amoníaco, ii) mediante preparación de dímeros de acrilonitrilo o iii) mediante hidrocianuración de butadieno con ácido cianhídrico.

En la tercera alternativa de procedimiento preferida se prepara adipodinitrilo a partir de butadieno y ácido cianhídrico, en un procedimiento de varias etapas. En la primera etapa del procedimiento, reacciona butadieno con ácido cianhídrico en presencia de complejos de ligando de fósforo-níquel (0) hasta dar mezclas, que contienen predominantemente complejos de 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo. El 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo son separados por destilación. El 2-metil-3-butenonitrilo es isomerizado hasta 3-pentenitrilo. En la segunda etapa del procedimiento se hace la hidrocianuración de 3-pentenitrilo con ácido cianhídrico en presencia de complejos de ligando de fósforo-níquel (0) y adicionalmente un ácido de Lewis, hasta adipodinitrilo (véase también Hans-Jürgen Arpe, Industrielle Organische Chemie, 6ª edición (2007), editorial Wiley VCH, páginas 272 a 273 o WO 2006/042675). El adipodinitrilo surge al respecto primero como el denominado ADN crudo.

El documento WO 2005/073167 muestra que para la preparación de ADN mediante hidrocianuración de 1,3-butadieno en un procedimiento de dos etapas, los complejos de ligando de fósforo-níquel (0) usados como catalizador, exhiben ligandos monodentados y bidentados de fósforo del grupo de los fosfitos, fosfinitos y fosfonitos.

Este ADN crudo, que también puede ser preparado de acuerdo con otro procedimiento diferente a la ruta de butadieno, es procesado adicionalmente frecuentemente de modo directo en la industria, en el cual es hidrogenado después de purificación por destilación (obteniendo ADN puro) en presencia de un catalizador de hidrogenación, como por ejemplo níquel Raney, hasta dar hexametildiamina (HMD). Su reacción con ácido adípico conduce mediante la denominada sal AH por policondensación térmica, a la poliamida 6.6.

El adipodinitrilo crudo contiene, aparte del producto principal adipodinitrilo, una serie de productos secundarios, en los que el tipo y/o cantidad de los respectivos productos secundarios dependen del procedimiento elegido para la preparación de ADN. Como productos secundarios surgen en particular dinitrilos ramificados como 2-metilglutaronitrilo (2-MGN), 2-etilsuccinonitrilo (2-ESN) y 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP). Los dinitrilos ramificados surgen por ejemplo en la hidrocianuración de 3-pentenitrilo. El 1-amino-2-cianociclopenteno se forma también por formación intramolecular de ciclo de adipodinitrilo, en particular a elevadas temperaturas. 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP, abreviado en inglés también como "ICCP") es un tautómero de 1-imino-2-cianociclopentano (CCPI o CPI) (P. Marion et al., Heterogeneous Catalysis and fine Chemicals III (1993), páginas 293):



Los productos secundarios (dinitrilos y/o amononitrilos) separados por métodos diferentes a destilación son hidrogenados durante la hidrogenación de ADN hasta diaminas, que en la policondensación hasta poliamidas conducen a ruptura prematura de la cadena y por ello a amarillamiento de la poliamida (véase también el documento DE-A 1 268 611, columna 1, filas 19 a 27). Para ello, los componentes secundarios deberían ser separados tan completamente como fuera posible, antes de la hidrogenación de ADN. Por ejemplo a partir del documento DE-A 1 268 611 se conoce, en el caso de 1-amino-2-cianociclopenteno, reducir la cantidad formada mediante disminución de las temperaturas de fondo en la destilación de ADN.

El documento DE-A 1 268 611 divulga además un procedimiento para la purificación de adipodinitrilo mediante destilación, usando tres columnas. El ADN es retirado del fondo de la segunda columna de destilación. La tercera columna es necesaria para recuperar la mayor cantidad de ADN, que es retirada en la destilación en la cabeza de la segunda columna, con los productos de bajo punto de ebullición. El ADN crudo usado en el documento DE-A 1 268 611 proviene de la reacción de ácido adípico con amoníaco. A partir de Process Economics Program Report No. 54 B, Nylon 6.6 Sup. B, septiembre de 1987, páginas 201 a 214 junto con 571 a 575 (Figura 10.1) se conoce la transformación mediante hidrocianuración del ADN crudo preparado mediante destilación en tres columnas, en ADN puro. Partiendo de adipodinitrilo crudo, que fue preparado mediante la ruta de butadieno, se separa en este procedimiento en una primera columna (C-303, columna de ADN) como producto de cabeza (corriente 42) 3-pentenitrilo que no reaccionó. El producto de fondo de la primera columna (corriente 41) es alimentado a una segunda columna (C-401, columna de isómero), en la cual se separa en la cabeza una mezcla de 2-metilglutaronitrilo y 2-etilsuccinonitrilo. El producto de fondo de la segunda columna (corriente 53) es alimentado a una tercera columna (C-402, columna de purificación), en la cual se retira en la cabeza el adipodinitrilo. La temperatura de cabeza en la tercera columna es 369°F (187 °C) a 27 mm Hg (36 mbar), la temperatura de fondo es 400°F (204 °C). El producto de fondo de la tercera columna consiste en productos de alto punto de ebullición, que son descargados y dado el caso dispuestos. Es una desventaja del procedimiento descrito, que para la fabricación por destilación de adipodinitrilo puro, se requieren tres columnas de destilación. Además, es una desventaja que la temperatura de fondo de la tercera columna es mayor a 200°C y por ello cantidades considerables de adipodinitrilo se transforman en 1-amino-2-cianociclopenteno y después de hidrogenación reaccionan hasta 2-aminometilciclopentilamina, difícilmente separable de la hexametilendiamina.

En el documento WO 2005/019160 A1 se divulga que el adipodinitrilo crudo (corriente 13), preparado mediante hidrocianuración de butadieno y 3-pentenitrilo con ácido cianhídrico, es alimentado a una columna 14. Como producto de cabeza de la columna (corriente 45) se retiran de manera muy predominante pentenonitrilos, como producto de fondo (corriente 17) productos de alto punto de ebullición. Desde una salida lateral de la columna 14 (corriente 19) se retira mezcla de dinitrilo, que comprende adipodinitrilo, 2-metilglutaronitrilo y 2-etilsuccinonitrilo. Para poder aislar de esta mezcla de dinitrilo nuevamente ADN en forma pura, son necesarias otras etapas de separación costosas, cuya ejecución sin embargo no es divulgada concretamente en el documento WO 2005/019160 A1.

Es una desventaja del procedimiento descrito en el documento WO 2005/019160 A1, en particular que el 1-amino-2-cianociclopenteno con 285 °C/1013 mbar formado desde adipodinitrilo ($K_p=303$ °C/1013 mbar) posee un punto de ebullición entre ADN y sus isómeros ramificados 2-MGN ($K_p=274$ °C/1013 mbar) y 2-ESN ($K_p=265$ °C/1013 mbar). En consecuencia, en el procedimiento de acuerdo con el documento WO 2005/019160 A1, de la salida 19 lateral se retira una mezcla que aparte de ADN, también contiene aún cantidades considerables de 2-MGN, 2-ESN y ACCP. Sin embargo, de esta mezcla tiene que separarse en forma pura el producto objetivo adipodinitrilo. Para eso son necesarias con ello otras columnas de destilación.

El objetivo que es base de la presente invención consiste en el suministro de un procedimiento novedoso para la purificación de adipodinitrilo (ADN) a partir de ADN crudo.

El objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante un procedimiento para la purificación de adipodinitrilo (ADN), que comprende las siguientes etapas a) a c):

a) alimentación de una corriente (S1) que contiene adipodinitrilo crudo (ADN crudo) a un dispositivo (R1) de rectificación,

b) separación de una corriente (S2) gaseosa mediante una primera salida lateral de (R1), en la que la primera salida lateral de (R1) se encuentra debajo de la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1) y en la que la corriente (S2) gaseosa contiene ADN, y

c) alimentación de la corriente (S2) gaseosa a un segundo dispositivo (R2) de rectificación, en la que de (R2) en la cabeza se retira una corriente (S7) de ADN empobrecida en productos de alto punto de ebullición (HS) y en el fondo se retira una corriente (S6) líquida enriquecida en productos de alto punto de ebullición (HS).

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede prepararse de manera ventajosa ADN, en particular ADN con elevada pureza. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede purificarse cualquier ADN crudo, independientemente de su procedimiento concreto de preparación. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se evitan las desventajas, en particular las descritas previamente en relación con la purificación de ADN crudo, que fue preparado por la ruta de butadieno.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que puede ser operado de manera muy flexible. Dependiendo del ADN crudo usado, puede optimizarse adicionalmente el procedimiento de acuerdo con la invención. Si por ejemplo en el ADN crudo usado está presente ACCP, el procedimiento de acuerdo con la

invención es ejecutado ventajosamente de manera que el dispositivo (R1) de rectificación dispone de una segunda salida lateral. Con esta segunda salida lateral de (R1), que se encuentra sobre la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1), puede separarse una corriente (S3) de (R1), en lo cual la corriente (S3) contiene 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP) así como otros productos secundarios indeseados dado el caso presentes, como en particular 2-MGN y/o 2-ESN.

Como otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención puede considerarse también que los productos de alto punto de ebullición presentes por regla general en el ADN crudo, preferiblemente productos volátiles de alto punto de ebullición, pueden ser separados de manera simple del ADN. Estos productos de alto punto de ebullición preferiblemente volátiles son retirados primero por la salida lateral en forma gaseosa (de la parte de la desviación, por consiguiente bajo la posición de alimentación de la corriente (S1)) del dispositivo (R1) de rectificación, junto con (la mayoría) del ADN. Estos componentes volátiles de alto punto de ebullición pueden ser empobrecidos/separados de manera efectiva en sólo otra columna única (dispositivo (R2) de rectificación), de modo que de la cabeza de (R2) puede obtenerse ADN puro. El dispositivo (R2) de rectificación puede ser operado sin un evaporador adicional, lo cual representa así mismo una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención.

Sin embargo, una ventaja general del procedimiento de acuerdo con la invención es que se ahorran aparatos, en particular columnas de rectificación y/o destilación. Los productos interferentes que surgen en general, en particular ACCP, 2-MGN y/o 2-ESN, pueden ser dispuestos en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera predominante en una fracción, separadamente y dado el caso conjuntamente. Al respecto, puede evitarse también el problema comentado en el documento DE-A 1 268 611 de la formación de sólidos, porque por ejemplo el ACCP sólido a temperatura ambiente es descargado con los otros productos secundarios (por regla general en forma líquida) como componente de la corriente (S3) del procedimiento, de modo que no ocurre ninguna obstrucción de la salida lateral. Mediante el ajuste adecuado de los parámetros, en particular de la presión y la temperatura, puede controlarse el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que, independientemente de los otros componentes de la corriente (S3), no ocurre ninguna obstrucción por ACCP que tal vez precipite. Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado de modo que en la corriente (S3) de la segunda salida lateral del dispositivo (R1) de rectificación, aparte de ACCP están presentes aún otros productos secundarios, en particular dinitrilos ramificados como 2-ESN y/o 2-MGN, puesto que el ACCP se disuelve bien en los dinitrilos ramificados.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es ver que en la purificación de ADN crudo por destilación se obtiene ADN puro, por consiguiente ADN con un grado de pureza de por lo menos 99,0 %, en particular ADN con mayor pureza, para lo cual en principio son necesarios sólo dos dispositivos (D1 y D2) de rectificación. Se entiende por ADN con pureza superior, una corriente con un contenido de ADN mayor a 99,0 %, en particular mayor a 99,5 %. Además, se ahorra un evaporador en el segundo dispositivo (R2) de rectificación, mediante retiro de ADN gaseoso del dispositivo (R1) de rectificación.

Además es ventajoso que, debido a las correspondientes recirculaciones, el procedimiento de acuerdo con la invención no pierde o sólo pierde muy poco ADN. El ADN presente en el ADN crudo puede ser purificado casi completamente hasta ADN puro.

A continuación se define en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención para la purificación de ADN.

En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre la alimentación de una corriente (S1) que contiene adipodinitrilo crudo (ADN crudo) a un dispositivo (R1) de rectificación. La corriente (S1) puede estar en forma de vapor o líquida.

El ADN crudo como tal es conocido por los expertos y contiene ADN (como tal). Como ya se citó previamente, dependiendo de los procedimientos concretos de fabricación del ADN crudo, en el ADN crudo pueden estar presentes muchos otros componentes, como productos secundarios, reactivos y otros compuestos. La cantidad de ADN en la corriente (S1) del procedimiento de acuerdo con la invención así como la cantidad de todos los otros componentes, puede ser cualquiera. Preferiblemente la cantidad de ADN en la corriente (S1) es mayor a 30 % en peso, de modo particularmente preferido mayor a 40 % en peso, de modo muy particularmente preferido mayor a 50 % en peso.

Ejemplos de otros componentes (aparte de ADN como tal), que pueden estar presentes en el ADN crudo según la corriente (S1) y dado el caso en otras corrientes del procedimiento de acuerdo con la invención, como por ejemplo la corriente (S8) definida adicionalmente abajo, son citados a modo de ejemplo a continuación:

En la hidrocianuración de 3-pentenitrilo con ácido cianhídrico hasta adipodinitrilo en presencia complejos del ligando de fósforo-níquel (0) y ácidos Lewis como por ejemplo cloruro de zinc, surgen mezclas complejas de productos. Ellas contienen el producto objetivo adipodinitrilo, aparte de ello los dinitrilos ramificados 2-metilglutaronitrilo (2-MGN) y 2-etilsuccinonitrilo (2-ESN). Además pentenonitrilos que no reaccionaron o que

surgieron por formación de isómeros, como trans-3-pentenitrilo, cis-3-pentenitrilo, 4-pentenitrilo, cis-2-pentenitrilo, trans-2-pentenitrilo (intervalo de ebullición de los pentenonitrilos 127 a 146 °C/1013 mbar), 1-amino-2-cianociclopenteno que surge de adipodinitrilo, complejos de ligando de fósforo-níquel (0), ligandos libres de los complejos de níquel (0) y compuestos de alto punto de ebullición (HS).

- 5 En el marco de la presente invención, se entiende por compuestos de alto punto de ebullición los que poseen un punto de ebullición más alto que adipodinitrilo. Dependiendo del tipo, éstos pueden tener una presión de vapor medible (por ejemplo dímeros) o no tener presión de vapor (por ejemplo sales).

A su vez, los compuestos de alto punto de ebullición pueden diferenciarse entre compuestos volátiles de alto punto de ebullición y compuestos no volátiles de alto punto de ebullición. Como es evidente a partir de las siguientes formas de realización, los productos no volátiles de alto punto de ebullición son separados (en su mayoría o preferiblemente completamente) preferiblemente ya del ADN crudo, antes de que éste sea alimentado al dispositivo (R1) de rectificación. En contraste, los compuestos volátiles de alto punto de ebullición son separados preferiblemente (completamente o por lo menos en su mayor parte) usando el dispositivo (R2) de rectificación de ADN. Estos compuestos (volátiles) de alto punto de ebullición están por consiguiente presentes en la corriente (S2) junto con ADN en forma gaseosa, la cual es separada de este en la primera salida lateral de (R1).

Los componentes volátiles de alto punto de ebullición pueden ser por ejemplo ligandos monodentados o bidentados de fósforo así como dímeros de pentenonitrilos o dinitrilos, los componentes no volátiles de alto punto de ebullición pueden ser por ejemplo cloruro de zinc o cloruro de hierro.

Los complejos de ligando de fósforo-níquel (0) y los correspondientes complejos libres de ligando de fósforo son separados de las mezclas de producto, preferiblemente mediante extracción con hidrocarburos (como se cita por ejemplo en el documento EP 1 817 108 B1).

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre la separación de una corriente (S2) gaseosa mediante una primera salida lateral de (R1), en la que la primera salida lateral de (R1) se encuentra bajo la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1) y en la que la corriente (S2) gaseosa contiene ADN. Preferiblemente, la corriente (S2) gaseosa es retirada por la primera salida lateral, del fondo de (R1).

La fracción de ADN en la corriente (S2) gaseosa es normalmente mayor a 80 % en peso, de modo particularmente preferido mayor a 90 % en peso, de modo muy particularmente preferido mayor 95 % en peso. Como se cita a continuación, en la corriente (S2) gaseosa pueden estar presentes, aparte de ADN, también otros componentes como compuestos de alto punto de ebullición, en particular compuestos volátiles de alto punto de ebullición.

La etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención requiere la alimentación de la corriente (S2) gaseosa a un segundo dispositivo (R2) de rectificación, en el que de (R2) se retira en la cabeza una corriente (S7) de ADN empobrecida en compuestos (HS) de alto punto de ebullición y en el fondo una corriente (S6) líquida enriquecida en compuestos (HS) de alto punto de ebullición.

En otras palabras, esto significa expresamente que mediante uso del segundo dispositivo (R2) de rectificación, a partir del procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse el producto objetivo ADN en forma purificada. En tanto en el fondo de (R2) aún esté presente ADN, este puede ser conducido por ejemplo de retorno al dispositivo (R1) de rectificación, como se explica adicionalmente a continuación.

La temperatura de fondo del dispositivo (R1) de rectificación es normalmente 120 a 240 °C, preferiblemente 150 a 220 °C, de modo particularmente preferido 160 a 190 °C. La presión de cabeza de (R1) es normalmente 3 a 250, preferiblemente 10 a 150, de modo particularmente preferido 15 a 50 mbar.

La temperatura de fondo del dispositivo (R2) de rectificación es normalmente 120 a 240 °C, preferiblemente 150 a 220 °C, de modo particularmente preferido 160 a 190 °C.

La presión de cabeza del dispositivo (R2) de rectificación es normalmente 3 a 250 mbar, preferiblemente 10 a 150 mbar, de modo particularmente preferido 15 a 50 mbar.

Los dispositivos (R1) y/o (R2) de rectificación de acuerdo con la invención pueden ser operados de cualquier forma adecuada, conocida por los expertos. Para estos dispositivos de rectificación son adecuados equipos, como se describen por ejemplo en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, volumen 8, John Wiley and Sons, Nueva York 1996, páginas 334 a 348, como columnas de bandeja de criba, columnas de bandeja de campana, columnas empacadas y columnas de cuerpo de relleno.

Preferiblemente los dispositivos (R1) y/o (R2) de rectificación exhiben accesorios para aumentar el poder de separación. Los accesorios pueden estar presentes por ejemplo como empaques ordenados, por ejemplo, empaque de láminas como Mellapak 250 Y o Montz Pak, tipo B1-250. Puede estar presente también un empaque

con superficie específica menor o aumentada o puede usarse un empaque de tejido o un empaque con otra geometría diferente a Mellapak 252 Y. En el uso de estos accesorios es ventajosa la baja pérdida de presión y la baja retención específica de líquido, en comparación por ejemplo con bandejas de válvulas. Los accesorios pueden estar presentes en uno o varios lechos.

- 5 El número de platos teóricos en el dispositivo (R1) de rectificación es normalmente 15 a 50, preferiblemente 20 a 40, de modo particularmente preferido 25 a 35 y/o en el dispositivo (R2) de rectificación normalmente 3 a 20, preferiblemente 5 a 17, de modo particularmente preferido 8 a 12.

10 En la figura 1 se ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención que comprende las etapas a) a c) en su versión básica. Para las corrientes (S1), (S2), (S6) y (S7) mostradas en la figura 1, se presentan para ilustración en paréntesis los componentes que son esenciales para el procedimiento/la separación de acuerdo con la invención. Como se presenta de manera detallada anteriormente o a continuación, en las respectivas corrientes pueden estar presentes aún otros componentes. Las dos flechas punteadas presentadas en la cabeza o en el fondo de (R1) simbolizan corrientes adicionales, que en el marco de la presente invención son retiradas preferiblemente así mismo del dispositivo (R1) de rectificación. En el texto siguiente, estas corrientes son explicadas adicionalmente en relación con las etapas e) y f) del procedimiento así como por ejemplo con la figura 3.

15 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere adicionalmente que el adipodinitrilo crudo (ADN crudo) en la corriente (S1) contenga adipodinitrilo (ADN), pentenonitrilos (PNs), compuestos de alto punto de ebullición (HS), 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP), 2-metilglutarnitrilo (2-MGN) y 2-etilsuccinonitrilo (2-ESN).

20 Además, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la corriente (S2) gaseosa sea alimentada en el fondo de (R2) y de la cabeza de (R2) se retire ADN puro.

Además, se prefiere de acuerdo con la invención que la pureza del ADN retirado de la cabeza de (R2) sea por lo menos 99,0 %, preferiblemente por lo menos 99,5 %, de modo particularmente preferido por lo menos 99,8 % y/o que la cantidad total de PNs, ACCP, 2-MGN y 2-ESN en el ADN retirado de la cabeza de (D2) no sea mayor a 500 ppm, más preferiblemente no mayor a 200 ppm, en particular no mayor a 100 ppm.

25 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que del fondo de (R2) se retire la corriente (S6), que contiene los compuestos de alto punto de ebullición (HS) y ADN, y se retorne total o parcialmente al fondo del dispositivo (R1) de rectificación.

30 Además, de acuerdo con la invención se prefiere que los dispositivos (R1) y (R2) de rectificación, sean independientemente uno de otro columnas de empaque. Así mismo, se prefiere que el dispositivo (R2) de rectificación no tenga ningún evaporador.

35 En una forma preferida de realización de la presente invención se ejecuta, aparte de las etapas a) a c) descritas previamente, por lo menos una de las etapas d), e) o f) descritas a continuación. En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención según las etapas a) a c) puede ser combinado con cada etapa individual d), e) y/o f). Sin embargo, de modo particularmente preferido el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado como combinación de las etapas a) a f). Las etapas individuales d), e) y f) se definen como sigue:

Según la etapa d), la separación de una corriente (S3) ocurre en una segunda salida lateral del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la segunda salida lateral de (R1) se encuentra sobre la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1), y en la que la corriente (S3) contiene 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP).

40 Según la etapa e), la separación de una corriente (S5) ocurre en la cabeza del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la corriente (S5) contiene pentenonitrilos (PNs), en particular 3-pentenonitrilo (3-PN).

Según la corriente f), la separación de una corriente (S4) ocurre en el fondo del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la corriente (S4) contiene compuestos de alto punto de ebullición (HS).

En el marco de esta forma de realización, se prefiere de modo particular que

- 45 i) la corriente (S4) contenga compuestos de alto punto de ebullición y ADN y sea líquida, y/o
- ii) la corriente (S3) contenga ACCP, 2-MGN y 2-ESN y sea líquida y/o
- 50 iii) la corriente (S2) gaseosa contenga ADN, compuestos de alto punto de ebullición y no más de 500 ppm de PNs, ACCP, 2-MGN y/o 2-ESN, preferiblemente la cantidad de PNs, ACCP, 2-MGN y 2-ESN en (S2) no es mayor a 500 ppm, más preferiblemente no es mayor a 200 ppm, en particular no es mayor a 100 ppm. Los acondicionamientos/formas de realización de la presente invención preferidos, descritos anteriormente son ilustrados en las figuras 3 y 4. En estas así como en todas las otras figuras de la presente invención - en tanto no se cite de otro modo - las abreviaturas, flechas así como otros símbolos tienen un significado análogo al citado

previamente para la figura 1. La figura 3 ilustra una modificación preferida del dispositivo (R1) de rectificación, en la cual se tienen en cuenta las tres etapas d), e) y f) opcionales. La figura 4 muestra a su vez, como se integra en el procedimiento total, la forma preferida de realización del dispositivo (R1) de rectificación. La flecha punteada debería representar que opcionalmente también es imaginable un retorno del ADN dado el caso presente en la corriente (S6), al dispositivo (R1) de rectificación. En tanto no se ejecute ninguna conducción de retorno de la corriente (S6) de (R2) a (R1), preferiblemente se separan en forma completa del procedimiento de acuerdo con la invención, los compuestos de alto punto de ebullición separados en la corriente (S6), preferiblemente compuestos volátiles de alto punto de ebullición. Por ejemplo, los componentes de la corriente (S6) pueden ser dispuestos y/o ser alimentados a otro uso. En tanto en la corriente (S6) esté presente ADN en una extensión digna de mencionarse, de acuerdo con la invención se ejecuta preferiblemente un retorno por lo menos parcial, preferiblemente completo, de la corriente (S6) de (R2) hacia (R1).

Para la ilustración de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular en relación con las figuras 3 y 4, para comparación se muestra en la figura 2 un arreglo análogo de destilación del estado de la técnica, de acuerdo con el documento WO 2005/019160. En este procedimiento del estado de la técnica, de una salida lateral del correspondiente dispositivo (D1) de destilación se toman todos los dinitrilos en forma líquida. Sin embargo, en el procedimiento de acuerdo con el documento WO 2005/019160 no está prevista la separación de la corriente gaseosa que contiene ADN.

Además, en el marco de la presente invención se prefiere que el ADN crudo presente en la corriente (S1) sea sometido a una purificación adicional ya antes de la entrada al dispositivo (R1) de rectificación, al respecto del ADN crudo usado se separan en particular compuestos de alto punto de ebullición, preferiblemente compuestos no volátiles de alto punto de ebullición. En esta relación, también pueden recircularse corrientes como la corriente (S4) que contiene compuestos de alto punto de ebullición - así como ADN - desde el procedimiento (una etapa posterior del procedimiento) a una primera etapa de separación así.

Preferiblemente, en esta relación se introduce una corriente (S8), que contiene ADN crudo y compuestos de alto punto de ebullición (HS), a un dispositivo (V3) de evaporación, en el que de (V3) se desvía una corriente (S1') que, contrario a la corriente (S8), está empobrecida en compuestos no volátiles de alto punto de ebullición (HS), y es transferida al dispositivo (R1) de rectificación, y en el que de (V3) se desvía una corriente (S9) que contiene compuestos no volátiles de alto punto de ebullición y, contrario a la corriente (S8), está empobrecida en ADN.

Como dispositivos (V3) de evaporación entran en consideración por ejemplo evaporadores de una etapa como evaporadores de película descendente, evaporadores de capa delgada, evaporadores instantáneos, evaporadores de tubos embobinados de varias fases, evaporadores de circulación natural o evaporadores de tensión de circulación forzada.

Además, se prefiere que la corriente (S9) del fondo del dispositivo (V3) de evaporación sea desviada y transferida a un dispositivo (V4) de evaporación, en el que de (V4) se desvía una corriente (S10), que en contraste con la corriente (S9) está empobrecida en compuestos no volátiles de alto punto de ebullición y es recirculada al dispositivo (R1) de rectificación y/o al dispositivo (V3) de evaporación, y en el que de (V4) se desvía una corriente (S11), la cual en contraste con la corriente (S9) está empobrecida en ADN.

Así mismo se prefiere que la corriente (S4) del dispositivo (R1) de rectificación sea conducida total o parcialmente al dispositivo (V3) de evaporación y/o al dispositivo (V4) de evaporación.

En las figuras 5 y 6 se ilustran las formas de realización de la presente invención descritas anteriormente, relacionadas con una separación previa de compuestos de alto punto de ebullición, preferiblemente compuestos no volátiles de alto punto de ebullición, del ADN crudo antes de la alimentación al dispositivo (R1) de rectificación. Mientras en la figura 5 se representa de manera simplificada el procedimiento, en la figura 6 se representan otras modificaciones preferidas como condensadores, accesorios de los dispositivos o conducciones de retorno a los dispositivos (R1) y (R2) de rectificación.

En otra variante preferida del procedimiento, representada en la figura 6, una corriente (S8) de ADN crudo es introducida y evaporada en un dispositivo (V3) de destilación, rectificación o preferiblemente evaporación, antes de ser introducida como corriente (S1') en el dispositivo (R1) de rectificación. Para ello, es posible introducir la corriente (S1') en forma gaseosa o líquida en (R1). Renunciando a un condensador (K3) puede reducirse el consumo de calor del evaporador de (R1). Con el uso de un condensador (K3) es posible ajustar en el dispositivo (V3) de evaporación una presión más baja que en el dispositivo (R1) de rectificación. Para ello, mediante reducción de la presión es posible disminuir el contenido de ADN en la descarga de fondo de (V3).

En otra variante preferida del procedimiento representada en la figura 6, se concentra adicionalmente la descarga de fondo del dispositivo (V3) de evaporación en otro dispositivo (V4) de evaporación, para separar ADN en la cabeza, mientras los compuestos de alto punto de ebullición se enriquecen en el fondo. Como dispositivo (V4) de

- 5 evaporación pueden usarse los dispositivos conocidos por los expertos, como burbujas de destilación, evaporadores de circulación natural, que evaporadores de circulación forzada o preferiblemente evaporadores de película descendente, de modo particularmente preferido evaporadores de capa delgada. Preferiblemente la presión en (V4) es menor que en (V3). La descarga de cabeza de (V4) puede ser condensada en un condensador (K4) y enviada de retorno al dispositivo (V3) de evaporación o ser enviada al dispositivo (R1) de rectificación. Mediante el uso de dispositivos (V3) y/o (V4) de evaporación puede aumentarse el rendimiento en ADN y reducirse sus pérdidas por transferencia al exterior de los compuestos de alto punto de ebullición.
- 10 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que el ADN presente en el adipodinitrilo crudo (ADN crudo) sea preparado mediante una reacción de butadieno con ácido cianhídrico (HCN), en el que en la preparación de ADN preferiblemente en una primera etapa del procedimiento, reacciona butadieno con HCN en presencia de un catalizador de complejo de ligando de fósforo-níquel (0) (Ni-P-Cat) hasta dar 3-pentenitrilo (3-PN), en el que en una segunda etapa del procedimiento reacciona 3-PN con HCN en presencia del mismo Ni-P-Cat y un ácido Lewis, hasta dar ADN.
- 15 De modo alternativo también se puede, como se describe en el documento WO 2005/073167, para la primera y segunda hidrocianuración y la formación de isómeros de 2-metil-3-butenitrilo hasta 3-pentenitrilos, usar el mismo complejo de ligando de fósforo-níquel (0). Sin embargo, en una forma preferida de realización para la primera hidrocianuración y la formación de isómero de 2-metil-3-butenitrilo, se usa el mismo complejo de níquel (0) a base de un ligando monodentado de fósforo, para la segunda hidrocianuración se usa un complejo de ligando de fósforo-níquel (0) a base de un ligando bidentado de fósforo.
- 20 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que el ADN purificado sea hidrogenado en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente en presencia de un catalizador de níquel Raney, hasta hexametilendiamina (HMD).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de adipodinitrilo (ADN) que comprende las siguientes etapas a) a c)
- a) alimentación de una corriente (S1) que contiene adipodinitrilo crudo (ADN crudo) a un dispositivo (R1) de rectificación,
- 5 b) separación de una corriente (S2) gaseosa mediante una primera salida lateral de (R1), en la que la primera salida lateral de (R1) se encuentra debajo de la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1) y en la que la corriente (S2) gaseosa contiene ADN, y
- c) alimentación de la corriente (S2) gaseosa a un segundo dispositivo (R2) de rectificación, en la que de (R2) en la cabeza se retira una corriente (S7) de ADN empobrecida en productos de alto punto de ebullición (HS) y en el fondo se retira una corriente (S6) líquida enriquecida en productos de alto punto de ebullición (HS).
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente por lo menos una de las etapas d), e) o f):
- d) separación de una corriente (S3) en una segunda salida lateral del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la segunda salida lateral de (R1) se encuentra sobre la posición de alimentación de la corriente (S1) hacia (R1), y en la que la corriente (S3) contiene 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP) y/o
- 15 e) separación de una corriente (S5) en la cabeza del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la corriente (S5) contiene pentenonitrilos (PNs), en particular 3-pentenonitrilo (3-PN) y/o
- f) separación de una corriente (S4) en el fondo del dispositivo (R1) de rectificación, en la que la corriente (S4) contiene compuestos de alto punto de ebullición (HS).
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el adipodinitrilo crudo (ADN crudo) en la corriente (S1) contiene adipodinitrilo (ADN), pentenonitrilos (PNs), compuestos de alto punto de ebullición (HS), 1-amino-2-cianociclopenteno (ACCP), 2-metilglutarnitrilo (2-MGN) y 2-etilsuccinonitrilo (2-ESN).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**
- i) la corriente (S4) contiene compuestos de alto punto de ebullición y ADN y es líquida, y/o
- 25 ii) la corriente (S3) contiene ACCP, 2-MGN y 2-ESN y es líquida y/o
- iii) la corriente (S2) gaseosa contiene ADN, compuestos de alto punto de ebullición y no más de 500 ppm de PNs, ACCP, 2-MGN y/o 2-ESN, preferiblemente la cantidad total de PNs, ACCP, 2-MGN y 2-ESN en (S2) no es mayor a 500 ppm, más preferiblemente no es mayor a 200 ppm, en particular no es mayor a 100 ppm.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se introduce una corriente (S8), que contiene ADN crudo y compuestos de alto punto de ebullición (HS), a un dispositivo (V3) de evaporación, en el que de (V3) se desvía una corriente (S1) que, contrario a la corriente (S8), está empobrecida en compuestos no volátiles de alto punto de ebullición (HS), y es transferida al dispositivo (R1) de rectificación, y en el que de (V3) se desvía una corriente (S9) que contiene compuestos no volátiles de alto punto de ebullición y, contrario a la corriente (S8), está empobrecida en ADN.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la corriente (S9) del fondo del dispositivo (V3) de evaporación es desviada y transferida a un dispositivo (V4) de evaporación, en el que de (V4) se desvía una corriente (S10), que en contraste con la corriente (S9) está empobrecida en compuestos no volátiles de alto punto de ebullición y es transferida al dispositivo (R1) de rectificación y/o es recirculada al dispositivo (V3) de evaporación, y en el que de (V4) se desvía una corriente (S11), la cual en contraste con la corriente (S9) está empobrecida en ADN.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la corriente (S4) del dispositivo (R1) de rectificación es conducida total o parcialmente al dispositivo (V3) de evaporación y/o al dispositivo (V4) de evaporación.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la corriente (S2) gaseosa es alimentada al fondo de (R2) y de la cabeza de (R2) se retira ADN puro.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la pureza del ADN retirado de la cabeza de (R2) es por lo menos 99,0 %, preferiblemente por lo menos 99,5 %, de modo particularmente preferido por lo menos 99,8 % y/o la cantidad total de PNs, ACCP, 2-MGN y 2-ESN en el ADN

retirado de la cabeza de (R2) no es mayor a 500 ppm, mas preferiblemente no es mayor a 200 ppm, en particular no es mayor a 100 ppm.

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** del fondo de (R2) se retira la corriente (S6) que contiene compuestos de alto punto de ebullición (HS) y ADN y es enviada de retorno total o parcialmente al fondo del dispositivo (R1) de rectificación.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los dispositivos (R1) y (R2) de rectificación son independientemente uno de otro, columnas empacadas.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el dispositivo (R2) de rectificación no tiene ningún evaporador.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el ADN presente en el adipodinitrilo crudo (ADN crudo) es preparado mediante una reacción de butadieno con ácido cianhídrico (HCN), en el que en la preparación de ADN preferiblemente en una primera etapa del procedimiento, reacciona butadieno con HCN en presencia de un catalizador de complejo de ligando de fósforo-níquel (0) (Ni-P-Cat) hasta dar 3-pentenitrilo (3-PN), en el que en una segunda etapa del procedimiento reacciona 3-PN con HCN en presencia del mismo Ni-P-Cat y un ácido Lewis, hasta dar ADN.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el ADN purificado es hidrogenado en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente en presencia de un catalizador de níquel Raney, hasta dar hexametilendiamina (HMD).

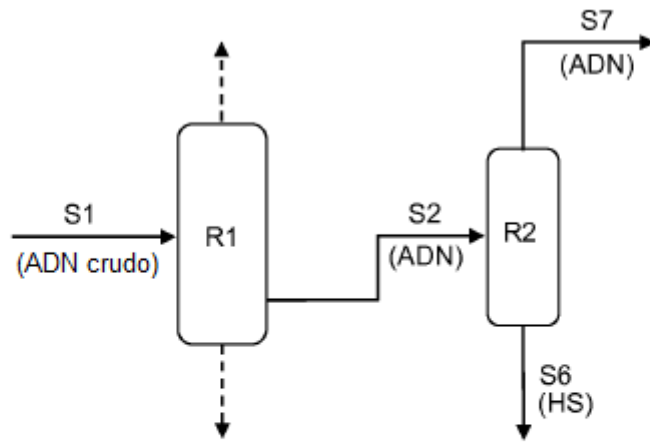


Fig. 1

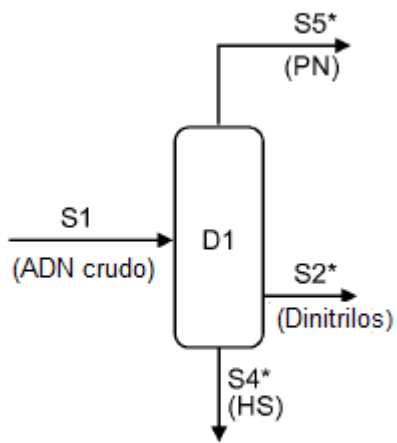


Fig. 2

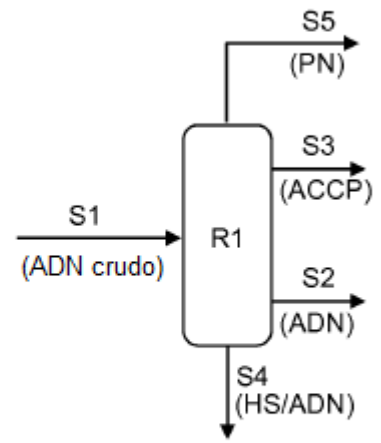


Fig. 3

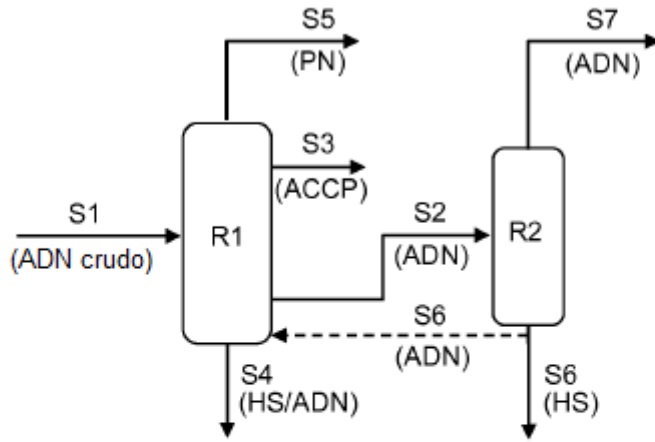


Fig. 4

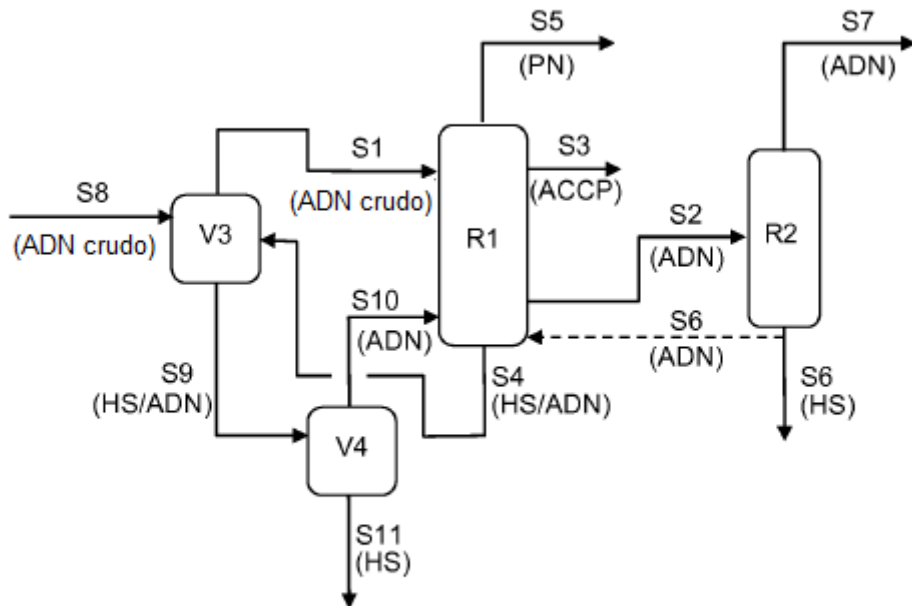


Fig. 5

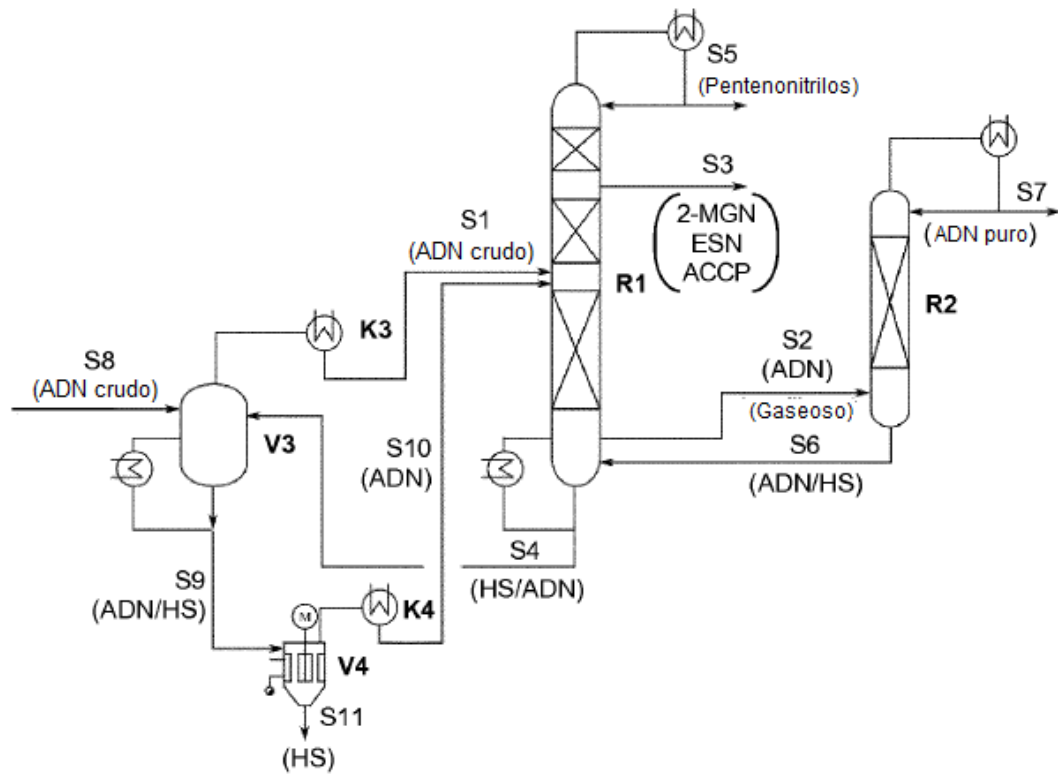


Fig. 6