

Цей винахід відноситься до способу одержання сполук, що містять дві нітрильні групи.

Зокрема, він відноситься до способу одержання сполук динітрилу із сполук, що містять нітрильну функційну групу та етиленненасичену групу.

Сполуки динітрилу, зокрема адипонітрил, є важливими хімічними проміжними речовинами в синтезі багатьох сполук. Так, адипонітрил використовують у виробництві гексаметилендіаміну, одному з мономерів поліамідів. Він також може використовуватись у виробництві амінокапронітрилу або капролактаму - одному з важливих мономерів в одержанні різноманітних поліамідів.

Серед способів синтезу адипонітрилу, спосіб, в якому використовують бутадієн як вихідний матеріал та реакцію гідроціанації з ціаністим воднем, найбільш широко використовують у промисловості.

Цей спосіб, на першій стадії, складається з виконання гідроціанації олефіну, такого як бутадієн, для утворення сполук, що містять функційну нітрильну групу та етиленненасичену групу. Ця стадія звичайно виконується в присутності каталітичної системи, що містить металоорганічний комплекс, утворений металом, таким як нікель, та фосфорорганічним лігандом.

Після виділення ненасиченої сполуки мононітрилу та необов'язкової її очистки, її конвертують до сполук динітрилу шляхом другої реакції гідроціанації, яку також проводять в присутності каталітичної системи, що містить металоорганічний комплекс, сформований металом, таким як нікель, та фосфорорганічним лігандом. Більше того, каталітична система містить каталізатор, що звичайно є кислотою Льюїса.

Термін «кислота Льюїса», згідно із звичайним уживанням, означає сполуки, що акцептують електронні пари. Кислотами Льюїса зазвичай є солі металів, як це описано нижче.

У звичайних способах кислоту Льюїса витримують в реакційному середовищі, особливо на стадії екстракції нітрилів. Кислота Льюїса в значній мірі видалається з дистиляційним осадом, зокрема якщо вона не видалена із середовища в сполученні з металоорганічним комплексом, який використовується як каталітична система.

Присутність кислоти Льюїса в процесі дистиляції динітрилу може сприяти утворенню домішок у середовищі а також і у дистильованому динітрилі. Окрім того, видалення кислоти Льюїса та її вивізка як вихідний матеріал може негативно впливати на економічні показники способу та на навколишнє середовище. Одною із задач цього винаходу є створення способу одержання сполук динітрилу, який би не мав цих недоліків.

З цією метою у винаході пропонується спосіб одержання сполук динітрилу шляхом гідроціанації ціаністим воднем сполук, що містять нітрильну групу та етиленненасичену групу в присутності каталітичної системи, що містить металоорганічний комплекс та супутній каталізатор, сформований сполукою металу.

Згідно з винаходом спосіб містить наступні послідовні стадії, що виконуються після виконання стадії гідроціанації:

I. Обробку реакційного середовища E₁, одержаного після стадії гідроціанації ненасиченої сполуки нітрилу, для екстракції щонайменше металоорганічного комплексу із вказаного середовища та одержання другого середовища E₂.

II. Обробку вказаного другого середовища E₂ шляхом пропускання через йонно-обмінну смолу для екстракції щонайменше металу, що утворює співкаталізатор, та одержання третього середовища E₃, та

III. Виділення утворених динітрилів із вказаного середовища E₃, та повторення послідовності стадій II) та III).

Згідно із переважними характеристиками цього винаходу співкаталізатором є кислота Льюїса. Більш конкретно, для цього винаходу підходять кислоти Льюїса, згадані в [роботі під редакцією Г.А.Олах (G.A.Olah, «Freidel -Crafts and Related Reactions», Volume 1, pages 1991-197,1953].

Кислоти Льюїса, які можуть бути застосовані як співкаталізатор у цьому способі, вибрані із сполук елементів Груп Ib, Iib, IIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Періодичної Таблиці Елементів. Ці сполуки звичайно є солями, зокрема галідами, такими як хлориди або броміди, сульфатами, сульфонатами, галоалкілсульфонатами, пергаліалкілсульфонатами, зокрема фтороалкілсульфонатами або перфтороалкілсульфонатами, галоацетатами, пергаліалкілсульфонатами, карбоксилатами та фосфатами.

Як приклади, що не обмежені такими кислотами Льюїса, можна навести хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, бромисте олово, сірчане олово, виннокисле олово, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію, хлориди або броміди рідкісноземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодимій, неодимій, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, таллій, іттербій та лютецій, хлорид кобальту, хлорид заліза (II) або хлорид ітрію.

Як кислоти Льюїса також можуть використовуватись такі сполуки, як трифенілборан або ізопропоксид титану.

Також можливо використовувати суміші декількох кислот Льюїса.

Особливу перевагу надають таким кислотам Льюїса, як хлорид цинку, бромід цинку, хлорид олова, бромід олова, трифенілборан, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію та суміші хлорид цинку/хлорид олова.

Кислота Льюїса, що зазвичай застосовується як співкаталізатор, містить від 0,01 до 50 моль/моль сполуки перехідного металу, зокрема сполуку нікелю.

Згідно із переважним здійсненням цього винаходу стадію II) обробки йонно-обмінними смолами проводять перед виділенням сполук динітрилу з середовища E₃.

Це виникає тому, що виділення сполуки динітрилу зазвичай виконують шляхом дистиляції і таким чином шляхом нагрівання середовища E₃, що містить ці сполуки. Перед проведенням такого нагрівання переважно треба видалити метал, що присутній в середовищі E₃, для попередження сприяння цими металами виникненню побічних реакцій або декомпозиції динітрилів. Ці побічні або декомпозиційні реакції породжують побічні продукти зі структурою, подібною до структури динітрилів, які важко відділити від останніх.

Таким чином, у випадку адипонітрилу, можуть утворитися деякі домішки, такі як 1-іміно-2-

ціаноциклопентан (ІЦЦП). Ці домішки знов частково з'являються в розчиненому адипонітрилі. Домішки та їх продукти гідрогенації можуть також з'явитися в гексаметилендіаміні (ГМД), одержаному гідрогенацією цього адипонітрилу, і навіть в поліаміді, одержаному з ГМД.

Таким чином, ці домішки можуть створювати дефекти в процесі формування цих поліамідів, зокрема в процесах витягування (збільшується кількість розривів ниток), або відносно стабільності та кольору поліаміду.

Згідно з переважними характеристиками цього винаходу металоорганічний комплекс, що утворює каталітичну систему, звичайно є координаційним комплексом поміж металом, вибраним з перехідних металів, та лігандів, зокрема фосфорорганічних лігандів.

Такі металоорганічні комплекси описані в багатьох публікаціях та патентах, таких як: [US 3 496 215, DE 19953058, FR 1 529 134, FR 2 069 411, US 3 631 191, US 3 766 231, FR 2 523 874, WO 99/96355, WO 99/0656, WO 99/06357, WO 99/06358, WO 99/52632, WO 99/65506, WO 99/62855, US 5 693 843, WO 96/1182, WO 96/22968, US 5 981 772, WO 01/36429 або WO 02/13964].

Метал зазвичай вибирають з групи, що містить нікель, кобальт, залізо, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платину, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій та ртуть.

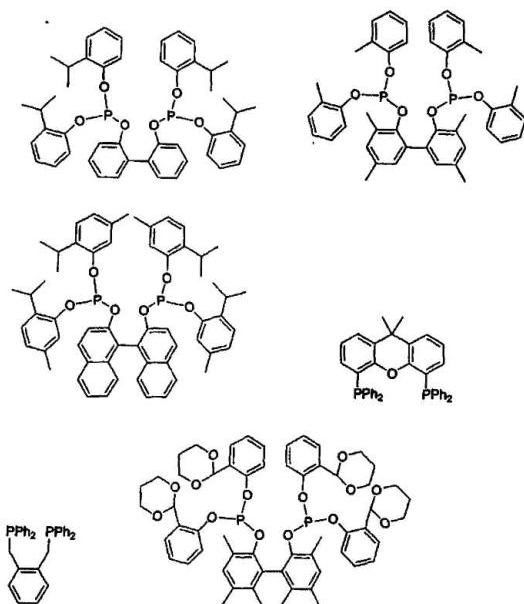
В цих металічних комплексах метал знаходиться в конкретному стані, зокрема, наприклад, в нульовому для нікелю.

Протягом реакції гідроціанації частина металу (наприклад нікелю) може бути окислена до вищої стадії окислення, наприклад стадії 1 або 2, та не може більше бути екстрагована з реакційного середовища E_1 протягом стадії I) способу цього винаходу. Його присутність в реакційному середовищі E_2 або E_3 може призвести до недоліків, подібних до тих, що чинять метали, які походять з співкаталізатору.

Ці недоліки усуваються у способі цього винаходу, який дозволяє, згідно з його переважними характеристиками, спільно екстрагувати ці метали протягом стадії II) обробки йонообмінною смолою шляхом вибору відповідної смоли та відповідних умов екстракції. Можливо також, не виходячи за межі цього винаходу, використовувати дві або більше смоли разом або послідовно для супутньої або послідовної екстракції цих металів.

Як металоорганічні комплекси, що придатні для цього винаходу, можна назвати такі, що одержані з сполук нікелю та фосфорорганічних сполук, що належать до родини монодентатів або полідентатів органофосфатів, органофосфінатів, органофосфонатів, та органофосфінів. Також можливо використовувати металоорганічні комплекси, одержані з стильбену або арсину в поєднанні з нікелем або з одним із металів, згаданих вище. Приклади фосфорорганічних сполук описані в багатьох публікаціях та патентах. Можна навести як приклад сполуки монодентату, трифенілфосфіту, тритолілфосфіту, тритимілфосфіту, феніл дифеніл фосфініту, толіл дитолілфосфініту, тиміл дитимілфосфініту, дитиміл тимілфосфініту, трифенілфосфіну, тритолілфосфіну або тритимілфосфіну.

Як приклади бідентатних сполук можна згадати наступні структури, в яких Ph означає феніл:



Взагалі для цього винаходу підходять всі фосфорорганічні ліганди.

Як приклади також можна навести каталітичні системи та ліганди, що описані в [патентах WO 95/30680, WO 96/11182, WO 99/06358, WO 99/13983, WO 99/64155, WO01/21579 та WO 01/21580].

Металоорганічні комплекси можуть бути приготовані перед їх додаванням до реакційного середовища на місці.

Металоорганічні комплекси можуть бути приготовані шляхом взаємодії вибраного металу з розчином фосфорорганічної сполуки.

Металева сполука може бути розчиненою в розчиннику.

Метал може бути присутнім у сполуці, що застосовується як в окисленому стані, який він має в металоорганічному комплексі, так і у вищій стадії окислення.

Як приклад можна вказати, що в металоорганічних комплексах цього винаходу родій знаходиться в стадії окислення (I), рутеній знаходиться в стадії окислення (II),

платина знаходиться в стадії окислення (0), паладій - в стадії окислення (0), осмій - в стадії окислення (II),

іридій - в стадії окислення (I) та нікель - в стадії окислення (0).

Якщо в процесі підготовки металоорганічного комплексу метал використовують у вищій стадії окислення, то він може бути відновлений на місці.

Можна згадати як необмежуючі приклади металічних сполук, що використовуються в приготуванні цих комплексів, металічні порошки, такі як порошок нікелю та наступні сполуки:

- сполуки, в яких нікель знаходиться в нульовій стадії окислення, такі як тетраціанонікелят $K_4[Ni(CN)_4]$, біс(акрилонітрил)нікель (0), біс(1,5-циклооктадієн)нікель (також відомий як $Ni(cod)_2$) та похідні, що містять ліганди, такі як тетракіс-(трифенілфосфін)нікель (0),

- сполуки нікелю, такі як карбоксилати (зокрема ацетат), карбонат, бікарбонат, борат, бромід, хлорид, цитрат, тіоціанат, ціанід, формат, гідроксид, гідрофосфіт, фосфат, фосфат та похідні, йодид, нітрат, сульфат, сульфід, арилсульфонати та алкілсульфонати.

Коли сполука нікелю, що використовується, відповідає стадії окислення нікелю більше ніж 0, то до реакційного середовища додають відновний агент для нікелю, при цьому відновний агент переважно реагує з нікелем в умовах реакції. Цей відновний агент може бути органічною або неорганічною сполукою. Слід згадати як необмежуючі приклади борогідриди, такі як $NaBH_4$ або KBH_4 , порошок Zn, магній або водень.

Коли сполука нікелю, що використовується, відповідає нульовій стадії окислення нікелю, то до реакційного середовища також можна додавати відновний агент згаданого типу, але це додавання не є суттєвим.

Якщо використовують сполуку заліза, то придатними є аналогічні відновні агенти.

У випадку використання паладію відновними агентами додатково може бути компоненти реакційного середовища (фосфін, розчинник, олефін).

Співкаталізатор або кислота Льюїса присутня в каталітичній системі в кількості від 0,01 та 50 моль кислоти Льюїса на моль металу металоорганічного комплексу, наприклад нікель переважно присутній у кількості від 0,05 та 10 моль/моль. Кислота Льюїса може бути додана безпосередньо до реакційного середовища або з металоорганічним комплексом.

Реакція гідроціанації зазвичай протікає при температурі поміж $10^\circ C$ та $200^\circ C$, переважно поміж $30^\circ C$ та $120^\circ C$.

Реакція гідроціанації може протікати без розчинника, але може бути позитивним додавання інертного органічного розчинника. Цей розчинник може бути розчинником

для каталітичної системи, який може змішуватись з фазою або з середовищем, яке містить сполуку, що має бути гідроціанована щонайменше при температурі гідроціанації.

Реакція та спосіб цього винаходу можуть бути проведені безперервно або постадійно.

Ця реакція подається також протікати в присутності двофазової системи, що містить, зокрема, водну фазу, в якій металоорганічний комплекс розчиняється. В цьому варіанті здійснення водна фаза виділяється з більшістю металоорганічного комплексу в кінці реакції. Органічна фаза, що містить динітрили та непрореаговані ненасичені нітрили, є середовищем E-1 в розумінні цього винаходу. Це виникає тому, що обробка цієї органічної фази згідно із способом цього винаходу позитивно впливає на екстракцію малих часток органічного комплексу та кислоти Льюїса, присутніх у вказаній фазі.

Реакційне середовище E1, одержане на виході реактора гідроціанації, згідно з переважним втіленням цього винаходу, подається на стадію I) для екстракції металоорганічного комплексу.

Ця стадія може складатися з екстракції вказаного комплексу розчинником в установці екстракції рідина/рідина. Слід згадати як приклад екстракційного розчинника алкіни, що містять від 5 до 9 атомів вуглецю, такі як пентан, гексан або гептан, циклоалкани, що містять від 5 до 8 атомів вуглецю, такі як циклогексан, метилциклогексан або циклооктан, галогеновані вуглеводні, що містять від 1 до 5 атомів вуглецю, такі як хлороформ, діхлороетан, тетрахлорид вуглецю, хлорпропан або діхлорметан, або заміщені або незаміщені ароматичні сполуки, що містять від 6 до 9 атомів вуглецю, такі як бензол, толуол, ксилол, етилбензол або ізопропілбензол.

Це розділення може бути також виконане шляхом дистиляції ненасичених нітрилів та одержанням двофазового середовища, одна з фаз якого містить металоорганічний комплекс, а друга фаза - головним чином динітрили. Останні можуть бути піддані екстракції рідина/рідина за допомогою розчинника, описаного вище, для екстракції слідів металоорганічного комплексу.

Екстрагований таким чином металоорганічний комплекс може бути рециркульований у реакцію гідроціанації.

В кінці стадії I) одержують реакційне середовище E1, що більше не містить металоорганічний комплекс. Термін «не містить більше» слід розуміти таким чином, що максимальна кількість металоорганічного комплексу екстрагована, але сліди вказаного комплексу можуть залишатися в середовищі без відхилення від об'єму цього винаходу.

Це реакційне середовище E2 містить утворені динітрили, а також кислоту Льюїса та необов'язково сполуки металу, що походять з металоорганічного комплексу, який може або не може бути підданий окисленню.

Згідно з переважним втіленням цього винаходу це реакційне середовище E2 піддають обробці йонообмінними смолами, що дозволяє зв'язувати та екстрагувати йони металів кислоти Льюїса та необов'язково йони окислених металів, які походять з металоорганічних комплексів та які знаходяться у вказаному середовищі E2.

Придатні йонообмінні смоли цього винаходу вибрані згідно з природою металів, що мають бути екстраговані. Так ці смоли можуть належати до групи, що складається з міцних або слабких катіонних смол, адсорбційних смол, клешньовидних смол та каталітичних смол. Слід навести як приклади смол сульфосмоли, карбоксильні смоли, імінодіацетатні смоли або смоли, що продаються під торгівельною маркою Амберліт (Amberlite) та Амберліст (Amberlyst) фірмами Rohm & Haas, Dowex by Dow, та Levatite and Ionac by Bayer.

Ця стадія II) може бути проведена в будь-якому апараті, відомому спеціалістам у цій галузі. Так можна використати колони, що містять такі смоли в формі нерухомого шару, або у псевдорідкому стані, або у формі мембранних систем, сформованих вказаною смолою.

Після обробки смолою одержують реакційне середовище E₃, яке містить по суті сформовані динітрилові органічні сполуки. Ці різноманітні сполуки переважно розділяють на стадії дистиляції III). Але можуть бути застосовані та інші способи розділення без відхилення від об'єму цього винаходу.

Більше того, стадія II) обробки смолою також містить стадію вимивання-смоли з екстрагованими металами для того, щоб регенерувати смоли та відновити ці метали.

Це вимивання є звичайною стандартною стадією в способах обробки йонообмінними смолами. Вона може бути виконана, зокрема, з використанням сильних кислот, таких як сірчана кислота, або соляна кислота, або сильних органічних кислот та переважно кислоти, відповідно до аніонів кислоти Льюїса, яка має бути регенована.

В контексті цього винаходу ця стадія вимивання дозволяє відновити та регенерувати кислоту Льюїса та дозволяє її повторне використання в стадії гідроціанації. Ця можливість має велике значення в економічному сенсі та відносно навколишнього середовища, зокрема в тих випадках, коли сполука, що використовується як кислота Льюїса, є дорогою та/або проявляє токсичні властивості по відношенню до оточуючого середовища.

Спосіб цього винаходу застосовують, зокрема, до аліфатичних нітрilів, що містять ненасичений етилен, і конкретніше до лінійних пентеннітрilів, таких як 3-пентеннітрil або 4-пентеннітрil.

Ці пентеннітрили можуть містити мінімальну кількість інших компонентів, таких як 2-метил-3-бутененітрil, 2-метил-2-бутененітрil, 2-пентененітрil, валеронітрil, адипонітрil, 2-метилглутаронітрil або 2-етилсукцинонітрil. Ці сполуки присутні в пентененітрилах, зокрема коли останні походять з першої стадії гідроціанації бутадієну, для утворення ненасичених мононітрilів.

Ця перша стадія зазвичай виконується в присутності каталізатора, що містить металоорганічний комплекс, але при відсутності співкаталізатора. Металоорганічний комплекс, що використовується на першій стадії, може відрізнитися або бути ідентичним тому, що використовується в способі цього винаходу. В тому випадку, коли він ідентичний, металоорганічний комплекс, відновлений на стадії I) способом цього винаходу, може бути рециркульованим у реактор гідроціанації для першої стадії гідроціанації бутадієну.

Мононітрили, що введені в спосіб цього винаходу, також можуть походити зі стадії ізомеризації, взагалі у зв'язку з першою стадією, що описана вище, яка полягає у підтримці сполук, одержаних на першій стадії, в присутності каталітичної системи, що містить металоорганічний комплекс, переважно ідентичний комплексу першої стадії у відсутності ціаністого водню.

Цей об'єкт стадії ізомеризації призначений для покращання селективності способу лінійних ненасичених мононітрilів.

Інші переваги та деталі цього винаходу будуть більш ясними з прикладів, наведених нижче з метою ілюстрації.

Приклад 1

Приготували розчин трифторацетату індію (0,5 г, 1,10моль) в суміші 3-пентеннітрилу (36,4г, 448ммоль) та адипонітрилу (63,6г, 588ммоль). Композицію середовища визначили елементним аналізом.

4мл цього розчину змішали з 2мл кожної з наступних смол, що продаються фірмою Rohm & Haas під торговою маркою, наведеною нижче:

- сульфорова смола (Amberlite 252H)
- хелатна смола (IRC 748)
- адсорбентна смола (Amberlite XAD7)
- катіонна смола (IRC 50)

Кожне середовище перемішували при температурі оточуючого середовища 20°C протягом 4 годин. Смоли відділили шляхом фільтрації, а композицію фільтрату визначили елементним аналізом.

Композиції початкового середовища та фільтрату наведені в Таблиці I:

		В часток на мільйон
Композиція початкового середовища		1190
Композиція фільтрату	Amberlite 252H сульфорова смола	Не визначено
	IRC 748 хелатна смола	Не визначено
	Amberlite XAD7 адсорбентна смола	Не визначено
	IRC50 катіонна смола	Не визначено

Приклад 2

Скляну колону наповнили 100мл сульфорової смоли (Amberlite 252H). Розчин 3-пентеннітрилу та адипонітрилу (30/70 в молях), що містить трифторацетат індію з концентрацією в перерахунок на індій 3300 часток на мільйон, безперервно подавали через верх колони зі швидкістю 340л/год. Зразки витягали кожні 10 хвилин на виході колони. Концентрація індію в зразках заміряли елементним аналізом.

Протягом трьох годин роботи колони концентрація смоли в зразках була завжди менше 20 часток на мільйон.

Приклад 3

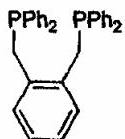
Приготували розчин хлориду цинку (0,1г, 0,73моль) в суміші 3-пентеннітрилу (36,4г, 48моль) та адипонітрилу (63,6г, 588моль). Композицію середовища визначали елементним аналізом.

4мл цього розчину перемішували при температурі оточуючого середовища 20°C протягом 4 годин в присутності 2мл сульфорової смоли (Amberlite 252H). Аналіз розчину перед та після пропускання через смоли показує, що концентрація цинку в розчині міняється від 480 часток на мільйон до 8 часток на мільйон.

Приклад 4

Проведено реакцію гідроціанації 3-пентеннітрилу з утворенням адипонітрилу, каталізовану системою

№(0)/фосфорорганічний ліганд/кислота (In) Льюїса.. Фосфорорганічний ліганд є сполукою з наступною формулою



3 мл цього реакційного середовища перемішували при температурі навколишнього середовища (приблизно 20°C) протягом 4 годин у присутності 3мл одної з наступних смол:

- сульфорова смола (Amberlite 252H)
- хелатна смола (IRC 748)
- адсорбентна смола (Amberlite XAD7)

Композиція реакційного середовища до і після обробки пропусканням через смолу наведена в Таблиці II:

	Назва смоли	%Ni	%In
Початкова композиція	/	0,459	1,0
Композиція після обробки	Amberlite 252H	0,46	<0,02
	Amberlite XAD7	0,28	0,42
	IRC 748	< 0,008	<0,17

Ці тести показують, що можливо екстрагувати індій, що утворюється з кислоти Льюїса, але при певних умовах, причому окислений нікель, що походить з органометалевого комплексу, використовується як каталізатор.