



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84371 (13) C2

(51) МПК

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДІНІТРИЛЬНИХ СПОЛУК

1

(21) а200706284  
(22) 30.11.2005  
(24) 10.10.2008  
(86) PCT/FR2005/002978, 30.11.2005  
(31) 0412975  
(32) 07.12.2004  
(33) FR  
(46) 10.10.2008, Бюл.№ 19, 2008 р.  
(72) ЛЕКОНТ ФІЛІПП, FR/FR, БАРАТО БЕАТРІС, FR/FR  
(73) РОДІА ШІМІ  
(56) US, 4434316, А, 28.02.1984  
US, 6197992, В1, 06.03.2001  
DE, 10046025, А1, 28.03.2002  
US, 2004012225, А1, 24.06.2004  
(57) 1. Спосіб одержання динітрильних сполук шляхом подвійного гідроціанування суміші вуглеводнів, що містить принаймні один діолефін, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:  
- здійснюють перше гідроціанування діолефінів шляхом реакції між сумішшю вуглеводнів та ціанистоводневою кислотою за наявності каталітичної системи, яка містить метал у нульовому ступені окислення та фосфорорганічний ліганд,  
- відділяють лінійні ненасичені нітрили з реакційного середовища для утворення першого потоку PN1,  
- на цьому першому потоці PN1 виконують друге гідроціанування за наявності ціанистоводневої кислоти та каталітичної системи, яка містить метал у нульовому ступені окислення, фосфорорганічний ліганд та кислоту Льюїса,  
- шляхом дистиляції з реакційного середовища відділяють неперетворені ненасичені нітрили для утворення другого потоку PN2,

2

- у реакційному середовищі відділяють динітрильні сполуки, утворені з каталітичної системи, шляхом рідинно/рідинної екстракції з розчинником для утворення першого потоку динітрилів DN1,  
- подають згадані потоки PN2 та DN1 разом на стадію дистиляції для утворення верхньої фракції F1, яка містить згаданий розчинник, та нижньої фракції Q1, що містить динітрил та ненасичені нітрильні сполуки,  
- подають нижню фракцію Q1 на другу стадію дистиляції для відділення ненасичених нітрилів, що утворюють верхню фракцію F2, від динітрилів, що утворюють нижню фракцію Q2,  
- подають нижню фракцію Q2 на третю стадію дистиляції для одержання фракції, що містить лінійні динітрили, та верхньої фракції, що містить сполуки з нижчими точками кипіння, ніж такі лінійні динітрили.  
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що суміш вуглеводнів містить діолефіни, конкретніше - бутадієн.  
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що суміш вуглеводнів являє собою нафтову фракцію C4.  
4. Спосіб за одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що каталітична система містить комплекс нікелю в нульовому ступені окислення з фосфорорганічною сполукою.  
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розчинник, який застосовують на стадії рідинно/рідинної екстракції, вибирають з групи, яка містить циклогексан.  
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що кислоту Льюїса вибирають з групи, яка містить хлорид цинку та трифенілборан.

Даний винахід стосується способу одержання динітрильних сполук шляхом подвійного гідроціанування олефіну.

Детальніше, він стосується способу одержання динітрильних сполук шляхом подвійного гідроціанування олефіну, наявного в суміші вуглевод-

нів, як-от нафтова фракція та, конкретніше, нафтова фракція, відома під назвою фракції C4.

Спосіб одержання динітрилів, зокрема адипонітрилу, шляхом подвійного гідроціанування діолефіну, як-от 1,3-бутадієн, відомий та використовується в промисловості. Проте, для запобігання утворенню побічних продуктів та потреби в числен-

(13) C2

(11) 84371

(19) UA

них очисних стадіях, використовуваний 1,3-бутадієн має містити дуже мало забруднень.

Цей бутадієн екстрагують з нафтової фракції, названої фракцією C4, за допомогою екстрактивної дистиляції.

Для уникнення цих стадій відділення та очищення бутадієну, було висунуто пропозицію використовувати безпосередньо фракцію C4 та, отже, суміш вуглеводнів, яка включає діолефіни, як-от бутадієн, алкени, зокрема бутени, та алкіни.

Так, відповідно до [патенту US 6 197 992], застосування суміші вуглеводнів можливе після перетворення, в суміші, алкінів та 1,2-дієнів або аленів шляхом селективної гідрогенізації, виконуваної на суміші вуглеводнів.

Крім того, в [патенті US 4 434 316] подано спосіб гідроціанування суміші вуглеводнів, що включає діолефіни та алкени. Спосіб уможливорює відділення та відновлення алкенів, які реагують повільніше з ціанистоводневою кислотою. Проте в цьому документі не подано спосіб відновлення продуктів, що містять нітрильну функціональну групу.

Наостанок, у численних патентах описано різноманітні способи обробки та очищення фракції C4, зокрема способи селективної гідрогенізації для перетворення алкінів або аленів на алкани або алкени, які не перешкоджають процесу гідроціанування, принаймні з хімічного погляду.

Одна з цілей даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати спосіб одержання динітрильних сполук шляхом подвійного гідроціанування суміші вуглеводнів без попередньої обробки, зокрема суміші вуглеводнів, що містить діолефіни та сполуки, як-от алкіни.

У цьому відношенні згідно з винаходом пропонується спосіб одержання динітрильних сполук шляхом подвійного гідроціанування суміші вуглеводнів, що містить принаймні один діолефін та алкіни, який відрізняється тим, що включає наступні стадії:

- перше гідроціанування діолефінів шляхом реакції між сумішшю вуглеводнів та ціанистоводневою кислотою за наявності каталітичної системи, що включає метал у нульовому ступені окислення та фосфорорганічний ліганд,

- відділення лінійних ненасичених нітрilів з реакційного середовища для утворення першого потоку PN1,

- на цьому першому потоці PN1 виконують друге гідроціанування за наявності ціанистоводневої кислоти та каталітичної системи, яка містить метал у нульовому ступені окислення, фосфорорганічний ліганд та кислоту Льюїса,

- принаймні часткове відділення, шляхом дистиляції, неперетворених ненасичених нітрilів для утворення другого потоку PN2,

- відділення динітрильних сполук, утворених з каталітичної системи, шляхом рідинно/рідинної екстракції з розчинником для утворення першого потоку динітрilів DN1,

- спільне подання згаданих потоків PN2 та DN1 на стадію дистиляції для утворення верхньої фракції F1, яка містить згаданий розчинник, та нижньої

фракції Q1, що містить динітрil та ненасичені нітрильні сполуки,

- подання нижньої фракції Q1 на другу стадію дистиляції для відділення ненасичених нітрilів, що утворюють верхню фракцію F2, від нітрilів, що утворюють нижню фракцію Q2,

- подання нижньої фракції Q2 на третю стадію дистиляції для одержання фракції, що містить лінійні динітрили, та верхньої фракції, що містить сполуки з нижчими точками кипіння, ніж такі лінійні динітрили.

Під терміном «суміш вуглеводнів» мається на увазі суміші, що містять принаймні один діолефін, який уможливорює одержання передбаченого динітрilу, та інші вуглеводні, як-от алкіни, алкени, алені або інше.

Загалом ці суміші вуглеводнів одержують у вигляді фракцій, що їх називають нафтові фракції, під час операцій очищення нафти.

Згідно з переважним прикладом виконання винаходу, який полягає в одержанні адипонітрilу, бажаною нафтовою фракцією є фракція, названа фракцією C4, оскільки вона містить, зокрема, вуглеводні, які містять 4 атоми вуглецю, включаючи 1,3-бетадієновий прекурсор адипонітрilу.

Спосіб подвійного гідроціанування діолефіну включає, на першій стадії - додання ціаногрупи для одержання суміші лінійних або розгалужених ненасичених мононітрilів, як-от пентеннітрil або метилбутеннітрil в разі гідроціанування бутадієну.

Серед пентеннітрilів, 3- та 4-пентеннітрilи являють собою сполуки, що матимуть результатом адипонітрil на другій стадії гідроціанування з доданням другої ціаногрупи до ненасиченості мононітрilів.

Ці реакції гідроціанування виконують за наявності гомогенної або гетерогенної каталітичної системи.

Загалом застосовані каталітичні системи базовані на металевих комплексах нікелю в нульовому ступені окислення або паладію з фосфорорганічними лігандами, як-от органофосфіти, органофосфініти, органофосфоніти або органофосфіни, які є моно- або полідентатними.

Такі ліганди та каталітичні системи представлено в різноманітних патентах, як-от, наприклад, [французьких патентах FR 1 544 656, 1 544 658, 1 589 943, 1 590 300, 1 593 627, 1 599 627 та 2 196 326]. Спосіб включає, на додаток до двох стадій гідроціанування, стадію ізомеризації, виконувану за наявності каталітичної системи, описаної вище, але за відсутності ціанистоводневої кислоти, як описано у [патенті FR 1 589 943], для прикладу. На цій стадії метилбутеннітрil ізомеризують для одержання 3- або 4-пентеннітрilу.

Другу стадію гідроціанування загалом виконують за наявності промотору, як-от кислота Льюїса. Хлорид цинку є кислотою Льюїса, переважним чином використовуваною таким самим чином, як трифенілборан.

Численні стадії відділення та очищення різноманітних продуктів залучені до способу одержання динітрильних сполук шляхом гідроціанування діолефіну.

Так, на виході з першого реактора діолефін, що не прореагував, та вуглеводні відділяють шляхом дистиляції або випаровування.

Нітрильні сполуки послідовно відділяються від каталітичної системи шляхом дистиляції або випаровування, причому каталізатор рециркулюється до реактору.

Вигідним чином спосіб включає відділення шляхом дистиляції лінійних ненасичених нітрilів та розгалужених ненасичених нітрilів. Останні вводять на стадію ізомеризації.

Лінійні ненасичені нітрили (потік PN1) вводять до другого реактора гідроціанування. На виході з цього другого реактора нітрили, що не прореагували, відділяються, принаймні, частково, шляхом дистиляції або випаровування для утворення потоку ненасичених нітрilів PN2.

Після цього відділення динітрильні сполуки відділяють від каталітичної системи на стадії рідинно/рідинної екстракції розчинником типу циклогексану, як описано, наприклад, у [патенті FR 2 113 471]. Потік, що містить динітрили, називаний DN1, вводять на різноманітні стадії очищення, для екстрагування залишків розчинника, ненасичених нітрilів та, наостанок, нелінійних нітрilів та різноманітних побічних продуктів.

Потік нітрilів PN2, відповідно до винаходу, змішується з потоком DN1 на одній з цих стадій очищення, бажано перед стадією відділення ненасичених нітрilівних сполук та, ще краще, перед колонкою для відділення розчинника, використовуюваного у рідинно/рідинній екстракції, як подано нижче.

Відповідно до однієї характеристики винаходу, очищення потоку динітрilів DN1 виконують, насамперед, у колонці, яка вможливує відділення розчинника від нітрilівних сполук, причому потік PN2 мономітрilів подають у поєднанні з потоком DN1 на цю стадію відділення розчинника.

Нижня фракція Q1, що містить динітрil та ненасичені нітрilівні сполуки, тоді подається до другої стадії дистиляції для відділення динітрilів від ненасичених мономітрilів. Останні, наявні у верхній фракції F2, вигідним чином рециркулюються, після відділення поєднаних ненасичених мономітрilів, до другого реактору гідроціанування.

У одному прикладі виконання винаходу відділення розчинника та ненасичених мономітрilів можна здійснювати в одній колонці, замість двох колонок, як описано вище.

Насамкінець, лінійні динітрили, як-от адипонітрil, що утворюють нижню фракцію Q2, відновлюють на стадії дистиляції для відділення лінійних динітрilів від розгалужених динітрilів, як-от метилглутаронітрil.

Спосіб за винаходом вможливує застосування, як джерела діолефінів, суміші вуглеводнів, що містить, зокрема, алкільні сполуки. Причиною є те, що ці сполуки, за наявності каталітичної системи гідроціанування, можуть тримеризуватися. Так, у випадку фракції C4, яка містить пропін або бутин, останній, шляхом тримеризації, утворює триметилбензол (ТМБ) та триетилбензол (ТЕБ). Ці сполуки мають точки/кипіння між такими ненасичених нітрilів та динітрilів.

Відповідно до способу за винаходом, оскільки мономітрили потоку PN2 змішуються з потоком DN1, можливо відновити, для їхньої рециркуляції в процесі гідроціанування, пентеннітрили, вільні від побічних продуктів типу ТМБ та/або ТЕБ, оскільки останні залишатимуться у фракції, що містить динітрили. Ось чому в колонці для розділення між динітрилами та мономітрилами продукти тримеризації можуть / бути знайдені в нижній фракції, тобто у фракції, що містить динітрили. Отже, ненасичені мономітрили, які рециркулюються до другого реактора гідроціанування, / більше не міститимуть продуктів тримеризації. Останні будуть відібрані та відділені від динітрilівних сполук на одній зі стадій для очищення динітрilів.

Спосіб за винаходом, таким чином, вможливує видалення продуктів тримеризації, запобігаючи їхньому накопиченню в та рециркуляції до другого) реактору гідроціанування.

Спосіб за винаходом, таким чином, вможливує використання, як вихідного J матеріалу, суміші вуглеводів, що містить принаймні один діолефін та інші сполуки/ як-от алкіни. '

У разі одержання адипонітрилу важливим хімічним посередником у одержанні мономерів поліамідів, як-от гексаметилендіамін або капролактаму, спосіб за винаходом вможливує застосування неочищеного бутадієну, зокрема, що включає алкіни. Цей результат важливий з економічного погляду, оскільки відділення алкінів та бутадієну вимагає стадій дистиляції, які є важкими та дорогими за витратами.

Спосіб за винаходом може включати інші стадії, які вможливають, зокрема, відділення каталізатора або екстрагування залишків каталізатора, наявних у твердій формі, як-от металевий елемент у окисленому стані.

Спосіб за винаходом, таким чином, вможливує застосування як вихідних матеріалів для виготовлення адипонітрилу - сумішей вуглеводнів, що містять бутадієн та, зокрема, нафтову фракцію C4, виготовлювану промисловим чином. Ця фракція C4 може застосовуватися безпосередньо без попередньої обробки або після часткового очищення. Проте не є необхідним здійснювати очищення для того, щоб ) екстрагувати алкінові сполуки з цієї фракції.

Інші переваги та особливості винаходу стануть зрозуміліші у світлі прикладу виконання способу за винаходом, здійснюваного відповідно до єдиного доданого креслення, де представлено схему способу за винаходом.

Відповідно до одного прикладу виконання винаходу суміш вуглеводнів, що утворює нафтову фракцію C4, подають до реактору 1 гідроціанування з ціанистоводневою кислотою. Реактор є звичайним реактором для виконання реакції під тиском при високій температурі. Застосованою каталітичною системою, згідно з прикладом винаходу, є комплекс нікелю в нульовому ступені окислення з трифенілфосфітом.

Умови цієї реакції подано в літературі, наприклад, у вищезгаданих патентах та [патентах EP 1 344 770 та US 5 981 772].

Реакційне середовище видаляється з реактору 1 та неперетворені вуглеводні відділяються в колонці 2.

Потік, що містить ненасичені нітрильні сполуки, подається до колонки випаровування 4, що уможливорює відділення, в нижній частині, каталітичної системи, яка рециркулюється до реактору 1 через трубку 3, та, у верхній частині, органічних сполук, зокрема ненасичених нітрильних сполук.

Потік, що містить мононітрильні сполуки, переважним чином подається до дистиляційної колонки 5 для відновлення, як верхньої фракції, розгалужених ненасичених нітрilів, як-от 2-метил-3-бутеннітрил (2M3BN), та, як нижньої фракції, лінійних ненасичених нітрильних сполук, як-от 3-пентеннітрил або 4-пентеннітрил, що утворюють потік PN1.

Останній потік подається до другого реактору 6 гідроціанування.

Потік, що містить розгалужені нітрили, подається до реактору ізомеризації 7. Цю реакцію ізомеризації виконують відповідно до умов, поданих, наприклад, у [патентах US 5 981 772 та FR 1 589 943].

Каталітична система, застосована на цій стадії ізомеризації, переважним чином ідентична до застосованої в реакторі 1 для першої стадії гідроціанування.

Реакційне середовище, одержуване в результаті з реактору 7 ізомеризації, випаровується для того, щоб відділити нітрильні органічні сполуки від каталізатора. Відновлені нітрильні сполуки подаються на стадію дистиляції 8 для відділення, у верхній частині, розгалужених кон'югованих нітрильних сполук від некон'югованих нітрильних сполук у нижній фракції. Ця нижня фракція подається до колонки 5 для відділення лінійних нітрilів та розгалужених нітрilів.

На виході з другого реактору 6 гідроціанування реакційне середовище піддається стадії 9 дистиляції або випаровування для відділення неперетворених мононітрilів, зібраних як верхня фракція та утворюючих потік PN2.

Нижня фракція, що містить динітрили та каталітичну систему, подається для різноманітних стадій відділення, включаючи рідинно/рідинну екстракцію 10, для відділення динітрilів від каталітичної системи та відновлення останньої після відділення від розчинника 15 для рециркуляції через трубку 16.

Рідинно/рідинну екстракцію виконують за наявності вуглеводневого розчинника, який уможливорює екстрагування металоорганічного комплексу. Як придатний вуглеводневий розчинник можна зазначити циклогексан.

Фаза, що містить динітрили та невелику кількість розчинника, що утворює потік DN1, відповідно до винаходу, змішується з потоком PN2 мононі-

трilів, відновлюваних на виході зі стадії 9 відділення.

Суміш подають до дистиляційної колонки 11 для відділення, як верхньої фракції F1, залишкових розчинників, як-от циклогексан.

Нижня фракція Q1 подається до наступної дистиляційної колонки 12 для відновлення, як верхньої фракції F2, мононітрilів та, як нижньої фракції Q2, динітрilів.

Відповідно до винаходу сполуки від тримеризації алкінів, як-от ТМБ або ТЕБ, також відновлюють у нижній фракції Q2, що містить динітрили.

Так, верхня фракція F2, що містить мононітрили, може рециркулюватися до другого реактору 6 гідроціанування через трубку 17 після того, як була піддана очищенню у 13 для видалення мононітрilів, які не можуть бути збільшені за об'ємом для одержання адипонітрilу, як-от 2-пентеннітрил або валеронітрил.

Потік Q2, що містить динітрили, послідовно подається на стадію 14 очищення, яка може включати декілька дистиляційних колонок, розташованих серіями, що уможливорює відновлення фракції, яка містить розгалужені динітрили, як-от 3-метилглутаронітрил, та продукти, одержувані в результаті тримеризації алкінів (ТМБ, ТЕБ) та фракції, що містить лінійні динітрили, як-от адипонітрил.

Отже, спосіб за винаходом уможливорює видалення, як вихідних потоків, продуктів від тримеризації алкінів, уведених із сумішшю вуглеводнів або будь-якого іншого продукту з точкою кипіння між такими нітрilів та динітрilів.

Було здійснено дослідження, в якому суміш, яка містить адипонітрил, метилглутаронітрил, 3-пентеннітрил, циклогексан та триметилбензол (ТМБ), подається до дистиляційної колонки 11. Концентрація за масою ТМБ становить 0,1%. Ця суміш подається відповідно до швидкості потоку 640г/год.

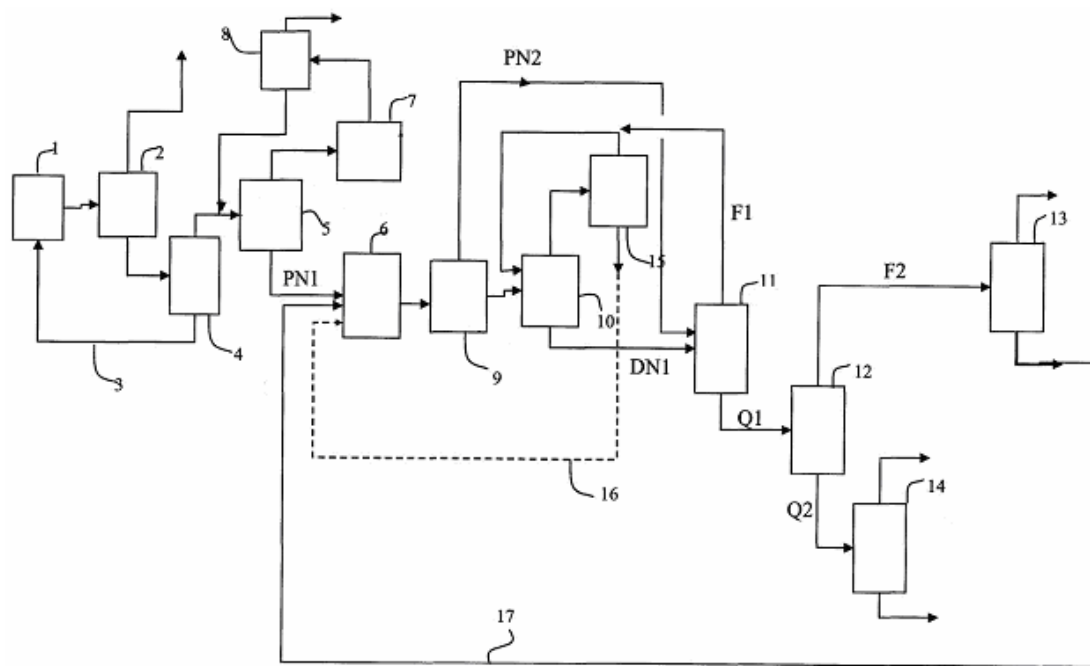
Верхня фракція колонки 11 складається з циклогексану та не містить ТМБ.

Нижня фракція, що містить ТМБ, подається до колонки 12 для відділення мононітрilів, зокрема, 3-пентеннітрilу.

Верхня фракція, відновлена в колонці 12, складається переважно з 3-PN. Концентрація за масою ТМБ становить 0,0005%.

Нижня фракція, що містить динітрили, подається до колонки 14 для відділення та очищення лінійних динітрilів. Верхня фракція, що містить переважно розгалужені динітрили, також містить ТМБ. Кількість ТМБ, відновлених у цій верхній фракції, включає переважно всі ТМБ, введені в колонку 11 (99,9% уведеної кількості).

Звичайно, спосіб за винаходом може включати інші стадії для відділення та очищення різноманітних потоків без, з огляду на це, відходу від обсягу винаходу.



ФІГ. 1