



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84292 (13) C2

(51) МПК

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АДІПОНІТРИЛУ

1

(21) а200511757  
(22) 07.05.2004  
(24) 10.10.2008  
(86) PCT/FR2004/001108, 07.05.2004  
(31) 03/05672  
(32) 12.05.2003  
(33) FR  
(46) 10.10.2008, Бюл.№ 19, 2008 р.  
(72) РОЗЬЄ СЕСІЛЬ, FR/FR, ЛЕКОНТ ФІЛІПП, FR/FR, БУРЖУА ДАМ'ЯН, FR/FR  
(73) РОДІА ОПЕРЕЙШНЗ  
(56) WO 03/011457 A, 13.02.2003  
US 4 539 302 A, 03.09.1985  
(57) 1. Спосіб одержання адипонітрилу шляхом гідроціанування пентеннітрилів за наявності органометалевого комплексу, утвореного з нікелю та з суміші фосфорорганічних лігандів, що містить щонайменше одну фосфорорганічну монодентатну сполуку та щонайменше одну фосфорорганічну бідентатну сполуку, вибрану з групи, що містить органофосфіти, органофосфініти, органофосфоніти та органофосфіни, причому вказаний спосіб включає відновлення каталітичної системи, який **відрізняється** тим, що в способі регулюють концентрацію пентеннітрилів в реакційному середовищі, утвореному внаслідок реакції гідроціанування, для того, щоб одержати масову концентрацію пентеннітрилів менше, ніж 20% у вказаному середовищі, подають вказане середовище на стадію осадження в двох фазах - нижній та верхній та розділяють ці дві фази, причому нижню фазу щонайменше частково рециркулюють на стадію гідроціанування, а верхню фазу подають на стадію екстракції рідина/рідина для екстрагування органометалевого комплексу та фосфорорганічних лігандів, який **відрізняється** тим, що реакційне середовище охолоджують до температури від 25 °C до 75 °C перед введенням його на стадію осадження.  
3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що масова концентрація нікелю в середовищі, що подають на стадію осадження, складає від 0,2% до 2,0%.  
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що масова концентрація пен-

2

теннітрилів у середовищі, що подають на стадію осадження, складає від 4% до 20% мас.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що концентрація пентеннітрилів в реакційному середовищі, утвореному внаслідок стадії гідроціанування, є меншою за 20% мас.

6. Спосіб за будь-яким з пп.1-5, який **відрізняється** тим, що реакційне середовище, утворене внаслідок стадії гідроціанування, подають на стадію дистиляції пентеннітрилів, причому дистиляційний відгін подають на стадію осадження.

7. Спосіб за будь-яким з пп.1-6, який **відрізняється** тим, що нижню фазу із стадії осадження щонайменше частково рециркулюють в реакційне середовище, утворене внаслідок стадії гідроціанування.

8. Спосіб за п.7, який **відрізняється** тим, що частину вказаної нижньої фази рециркулюють в реакційне середовище, утворене внаслідок стадії гідроціанування, перед стадією дистиляції пентеннітрилів.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що кількість молів бідентатного ліганду, яка виражена як кількість атомів фосфору по відношенню до атомів металу, дорівнює від 1 до 4 в середовищі гідроціанування.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що кількість молів монодентатного ліганду, яка виражена як кількість атомів фосфору по відношенню до атомів металу, в середовищі гідроціанування дорівнює від 4 до 7.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розчин, який використовують для екстракції рідина/рідина каталізатора та фосфорорганічних сполук, що присутні у верхній фазі, вибрано з групи, що містить насичені або ненасичені, аліфатичні або циклоаліфатичні вуглеводні.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталізатор та фосфорорганічні ліганди, екстраговані на стадії екстракції рідина/рідина, добувають шляхом випарювання реакційного розчинника.

13. Спосіб за п.11 або 12, який **відрізняється** тим, що розчинник екстракції вибрано з групи, що міс-

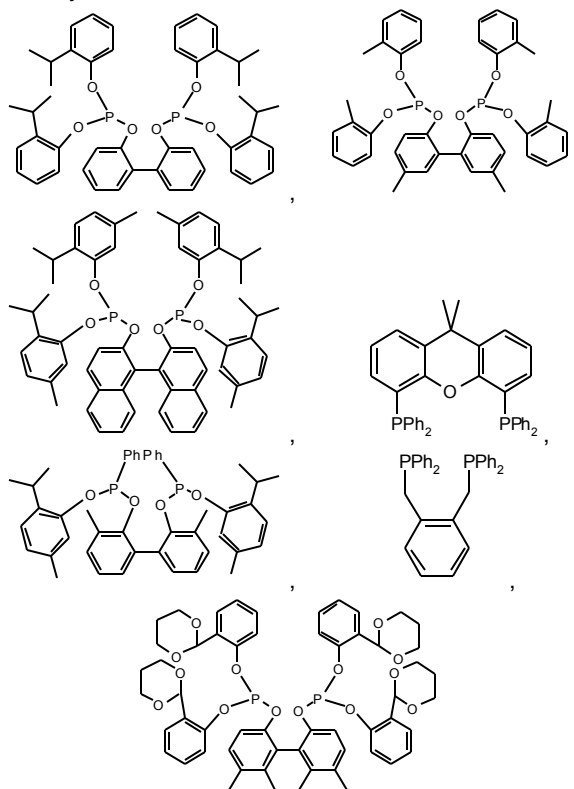
(13) C2

(11) 84292

(19) UA

тит гексан, гептан, октан, циклогексан, циклопентан та циклогептан.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що кількість молів фосфорорганічних лігандів, яка виражена як кількість атомів фосфору в середовищі, що подають на стадію екстракції рідина/рідина, по відношенню до атомів металу, є більше, ніж 8.



17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталітична система додатково містить промотор або співкаталізатор, що являє собою кислоту Льюїса.

18. Спосіб за п.17, який **відрізняється** тим, що промотор вибрано із сполук елементів груп Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, Vlb, VIb та VII Періодичної системи елементів, причому сполуку вибрано з групи, що містить галогеніди, сульфати, сульфонати, галоалкілсульфонати, пергалоалкілсульфонати, галоацетати, пергалоацетати, карбоксилати, фосфати, арилборани, фторалкілсульфонати та перфторалкілсульфонати.

19. Спосіб за п.17, який **відрізняється** тим, що кислота Льюїса вибрана з групи, що містить хло-

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що монодентатний ліганд є сполукою, що вибрана з групи, яка містить трифенілфосфіт, тритолілфосфіт та трицименілфосфіт.

16. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що бідентатний фосфорорганічний ліганд вибрано з групи, що містить сполуки, які мають наступну структуру, в якій Ph означає феніл:

рид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, хлорид олова, бромід олова, сульфат олова, тартрат олова, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію, хлориди або броміди рідкоземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодимій, неодимій, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, тулій, ітербій та лютецій, хлорид кобальту, хлорид заліза або хлорид ітрію, трифенілборан, тетраізопропоксид титану та їх суміші.

20. Спосіб за будь-яким з пп.6-19, який **відрізняється** тим, що температура на дні колони на стадії дистиляції пентеннітрилів менша за 140°C.

21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розчин каталітичної системи, одержаний на стадії екстракції рідина/рідина, піддають дистиляції екстракційного розчинника, при цьому температура основи цієї дистиляції менша за 180°C.

22. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що пентеннітрили одержують шляхом гідроціанування бутадієну.

23. Спосіб за п.22, який **відрізняється** тим, що шляхом гідроціанування бутадієну одержують розгалужені ненасичені мононітрили, які потім піддають стадії ізомеризації для перетворення на пентеннітрили.

24. Спосіб за п.22 або 23, який **відрізняється** тим, що каталізатор, відновлений з верхньої фази стадії осадження, щонайменше частково рециркулюють на стадію ізомеризації та/або на першу стадію гідроціанування бутадієну.

25. Спосіб за п.24, який **відрізняється** тим, що каталізатор, відновлений з верхньої фази стадії осадження, щонайменше частково рециркулюють на стадію ізомеризації, а потім на стадію гідроціанування.

26. Спосіб за п.25, який **відрізняється** тим, що каталізатор, відновлений із середовища гідроціанування на першій стадії, подають на стадію осадження або на стадію екстракції рідина/рідина.

Цей винахід відноситься до способу одержання динітрилів шляхом гідроціанації ненасичених сполук нітрилів в присутності каталізатора, основаного на металі в нульовому стані окислення та фосфорорганічних лігандів.

Більш конкретно, цей винахід відноситься до способу відновлення каталізатору гідроціанації

ненасичених нітрилів до динітрилів із середовища гідроціанації.

Реакція гідроціанації використовується в промисловості для синтезу сполук, що містять нітрильні функціональні групи із сполук, що містять ненасичені сполуки. Таким чином адипонітрил, який є важливою хімічною проміжною речовиною, зокрема у виробництві гексаметилендіаміну, та мо-

номером для ряду полімерів, таких як поліамід, одержують шляхом двостадійної гідроціанації бутадієну або фракції вуглеводню, відомій як фракція C4, що містить бутадієн. В цьому способі виробництва використовують дві реакції з каталізаторами, що складаються по суті з тих самих складових, а саме металоорганічного координаційного комплексу та щонайменше одного фосфорорганічного ліганду монодентату типу органофосфіту, такого як тритолілфосфіт.

Ряд патентів містить опис цього способу одержання адипонітрилу та спосіб одержання каталізаторів.

Більш того, з точки зору економічності способу, важливо зробити можливим відновлення каталізатору та рециркуляцію його в стадію гідроціанації. Таким чином Патент US 4 539 302 містить спосіб відновлення каталізатору з реакційного середовища, одержаного в другій стадії способу приготування адипонітрилу, а саме, гідроціанації ненасичених нітрilів до динітрilів.

Цей спосіб відновлення шляхом осадження дає можливість обмежити втрати металу та об'єднати контроль співвідношення органофосфорного ліганду/метал, яке є низьким для гідроціанації ненасичених нітрilів. Таким чином також можна відновити каталітичну систему з великим співвідношенням ліганд/метал, що робить можливим рециркуляцію та повторне використання каталітичної системи в стадіях виробництва каталізатору та/або в стадіях гідроціанації бутадієну або ізомеризації розгалужених пентеннітрilів.

Для реакцій гідроціанації передбачено багато інших фосфорорганічних лігандів як каталізаторів.

Таким чином бідентатні ліганди типу органофосфіт, органофосфініт, органофосфоніт та органофосфін включені в багато патентів, таких як, наприклад, [патенти WO 99/06355, WO 99/06356, 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, WO 99/64155 або WO 02/13964].

Нарешті в [патенті WO 03/11457] було запропоновано використання суміші моно- та бідентатних лігандів для каталізаторів реакції гідроціанації. Використання таких сумішей дає можливість об'єднати синтез каталізатору та формування металоорганічного комплексу, зокрема з погляду способів синтезу органометалічних комплексів з бідентатними лігандами.

У випадку сумішей лігандів також важливо відновлювати каталізатор без втрати металу.

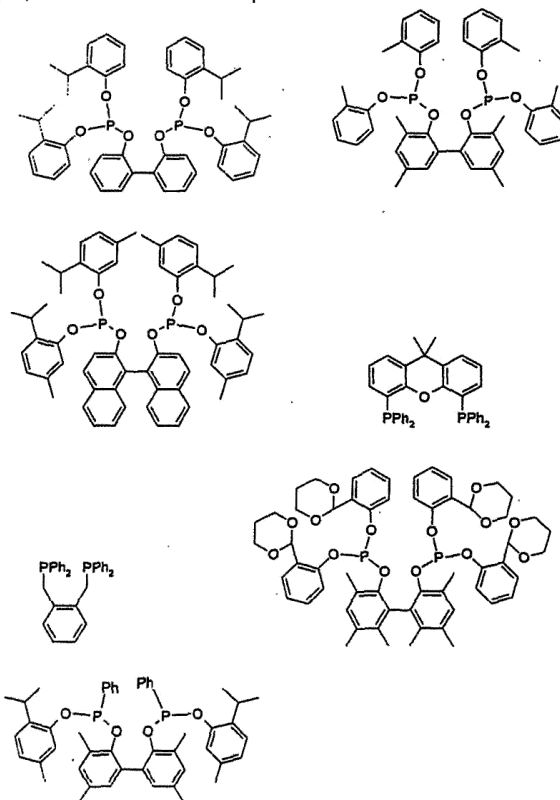
Одною метою цього винаходу є створити в способі приготування динітрilів спосіб відновлення каталізатора, утвореного сумішшю моно- та бідентатних лігандів, та повторного використання каталізатору, який був відновлений в стадіях гідроціанації та/або ізомеризації.

З цієї метою винахід пропонує спосіб приготування сполук динітрilу шляхом гідроціанації ненасичених сполук мононітрilу в присутності каталітичної системи, що містить металоорганічний комплекс, утворений з металу та з суміші фосфорорганічних лігандів, що містять щонайменше одну сполуку монодентатного органофосфіту та

щонайменше одну сполуку бідентатного органофосфіту, вибраних з групи, що містить органофосфіти, органофосфініти, органофосфоніти та органофосфіни, та необов'язково промотор, причому вказаний спосіб, що містить відновлення каталітичної системи, характеризується тим, що спосіб полягає в регулюванні концентрації ненасичених нітрilів в реакційному середовищі, що одержані за допомогою реакції гідроціанації, для одержання концентрації по масі ненасичених нітрilів менше, ніж 20% у вказаному середовищі, в подачі вказаного середовища на стадію осадження в двох фазах - верхній та нижній, та в розділенні цих двох фаз, причому нижню фазу частково піддають рециркуляції у вказану стадію гідроціанації, а верхню фазу піддають екстракції рідина/рідина для розділення металоорганічного комплексу та фосфорорганічних сполук, присутніх у вказаній верхній фазі з динітрilів.

Слід згадати як приклад монодентатного фосфорорганічного ліганду, придатного для цього винаходу, трифенілфосфіт, тритолілфосфіт (TTP) або трицименілфосфіт.

Слід згадати як бідентатні ліганди, що придатні для цього винаходу, сполуки наступної структури, в яких Ph означає феніл:



Згідно з переважними характеристиками цього винаходу каталізатор, що присутній в реакційному середовищі, звичайно містить декілька молекул бідентатного ліганду, виражених як кількість фосфорних атомів по відношенню до атому металу, в кількості поміж 1 та 4, в той час як монодентатний ліганд, виражений як кількість фосфорних атомів, містить поміж 4 та 7.

В цьому опису вислів "ліганд/нікель" завжди вживається до співвідношення всіх молекул моно-

та/або бідентатних лігандів по відношенню до кількості атомів нікелю, якщо інше спеціально не обумовлено.

Металами, що проявляють каталітичний ефект в реакції гідроціанації є, наприклад, нікель, кобальт, залізо, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платина, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій або церій. Переважним каталітичним елементом є нікель. Для більшої ясності надалі в цьому описі метал буде означатися терміном "нікель", без обмеження його вживання.

Більш того, в реакції гідроціанації ненасичених нітрилів звичайно використовують промотор або співкаталізатор. Як переважний промотор звичайно використовують кислоти Льюїса.

Зокрема, можуть бути використані, наприклад, кислоти Льюїса, описані в роботі під редактуванням [G.A.Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Volume I, pages 191 to 197 (1963)].

Кислоти Льюїса, які можуть бути використані як співкаталізатори в цьому способі, переважно вибирають із сполук елементів Груп Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Періодичної Системи Елементів. Цими сполуками взагалі є солі, зокрема, галіди, такі як хлориди або броміди, сульфати, сульфонати, галоалкілсульфонати, пергалоалкілсульфонати, зокрема, фторалкілсульфонати або перфторалкілсульфонати, галоасетати, пергалоасетатиб карбоксилати та фосфати.

Слід згадати як приклад, що не є обмеженням, такі кислоти Льюїса, як хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, хлорид олова, бромід олова, сульфат олова, тартрат олова, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторасетат індію, хлориди або броміди рідкоземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодимій, неодимій, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, тулій, ітербій та лютецій, хлорид кобальту, хлорид заліза або хлорид ітрію.

Також можна використовувати як кислоту Льюїса такі сполуки, як трифенілборан або тетраізопророксид титану.

Можливо також використовувати суміші декількох кислот Льюїса.

Серед кислот Льюїса перевагу зазвичай надають сполукам хлориду цинку, броміду цинку, хлориду олова, броміду олова, трифенілборану, трифторметилсульфонату індію, трифторацетату індію та хлориду цинку/хлориду олова.

Співкаталізатор кислоти Льюїса, що звичайно використовується, містить від 0,005 до 50 моль на моль нікелю.

Згідно з переважними характеристиками цього винаходу середовище, що подається на стадію осадження, охолоджується до температури поміж 25°C та 75°C, а переважно поміж 30°C та 55°C.

Для того, щоб проводити осадження та відділення в двох фазах реакційного середовища, необхідно, щоб концентрація по масі нікелю в реакційному середовищі, що подається на стадію осадження, була поміж 0,2 та 2%.

Для того, щоб одержати таку концентрацію нікелю, може бути необхідним додати певну кіль-

кість каталітичної системи до реакційного середовища, що виходить із стадії гідроціанації. Це потрібно тому, що концентрація нікелю, що використовується в реакційному середовищі, коли нікель використовують в поєднанні із бідентатним лігандом, може бути дуже низькою, такою як, наприклад, порядку від 100 до 2000 мг нікелю/кг реакційного середовища.

Згідно з переважним втіленням цього винаходу концентрацію нікелю в середовищі, що виходить із стадії гідроціанації, регулюють до підходящого або бажаного рівня шляхом введення щонайменше порції нижчої фази, одержаної в стадії осадження.

Згідно із іншою переважною характеристикою цього винаходу концентрація ненасичених нітрилів в середовищі, що подається на стадію осадження, є менше або дорівнює 20% по масі, переважно поміж 4 та 20% по масі.

Регулювання або одержання такої концентрації може бути виконано різноманітними шляхами:

- Першим шляхом є регулювання та визначення ступеню конверсії ненасичених нітрилів в стадії гідроціанації для одержання в реакційному середовищі в кінці реакції, або в тому, що виходить з вказаного реактору, концентрації ненасичених нітрилів меншої або рівної 20% по масі.

- Згідно з іншим втіленням цього винаходу реакційне середовище, що виходить із стадії гідроціанації, подається на стадію дистиляції під зниженим тиском або на стадію відгону неконвертованих ненасичених нітрилів. Ця стадія дає можливість регулювати концентрацію ненасичених нітрилів в середовищі, що подається на стадію осадження.

Для уникнення втрат нікелю при осадженні в дистиляційних відгонах переважно підтримувати температуру на цій стадії дистиляції нижче 140°C. Термін "температура дистиляційного відгону" означає температуру середовища, що знаходиться в бойлері, а також температурі стінок вказаного бойлера.

В цьому втіленні, яке включає в себе стадію дистиляції порції ненасичених нітрилів, контроль або регулювання концентрації нікелю в дистиляційних відгонах, що подаються на стадію осадження, може бути виконане шляхом рециркуляції порції нижньої фази із стадії осадження. Цю рециркуляцію переважно виконують перед подачею середовища на стадію дистиляції.

Згідно зі способом цього винаходу нижня фаза, що одержана у відстійнику, або тяжка фаза, містить більшість нікелю та бідентатних лігандів та порцію монодентатних лігандів. Але, оскільки коефіцієнт розділення металу та фосфорорганічних лігандів поміж двома фазами є різним, молярне співвідношення атомів ліганди/метал буде низьким в нижній фазі та високим у вищій фазі. На додаток спосіб цього винаходу дає можливість використовувати більшість бідентатних лігандів переважно на стадії гідроціанації ненасичених нітрилів, одержуючи таким чином високу селективність для лінійних динітрилів.

Згідно із іншою перевагою цього винаходу нижня фаза, відновлена на стадії осадження, містить молярне співвідношення ліганд/нікель, яке вира-

жене як кількість фосфорних атомів, переважно більше, ніж 8.

Згідно з винаходом повне відновлення каталізатора та лігандів виконується їх екстракцією рідина/рідина, використовуючи екстрагуючий розчинник, який не змішується з динітрилами.

Слід згадати як приклад підходящого екстрагуючого розчинника насичені, лінійні або циклічні аліфатичні вуглеводні, такі як гексан, гептан, октан, циклогексан, циклопентан, циклопентен та взагалі циклопарафіни або їх аналоги. Циклогексан є переважним екстрагуючим розчинником.

Після екстракції розчин циклогексану металоорганічного комплексу та лігандів подають на стадію випарювання або дистиляції екстрагуючого розчинника. Для обмеження втрат нікелю осадженням важливо, що виражається як кількість атомів фосфору до кількості атомів нікелю, було високим і зокрема вище 8. Це високе співвідношення згідно зі способом цього винаходу одержують на стадії осадження завдяки коефіцієнтам розділення різних хімічних часток поміж двом верхніми та нижніми фазами.

На додаток, для того, щоб обмежити втрати нікелю, нижня температура стадії дистиляції або випарювання при атмосферному тиску або під тиском більше, ніж атмосферний тиск, повинна бути переважно менше 180°C. Термін "температура відгону" означає температуру середовища, що присутнє в бойлері вказаної стадії та температуру стінок вказаного бойлеру.

Спосіб відновлення каталізатора цього винаходу дає можливість таким чином завершити відновлення каталізатора та фосфорорганічних лігандів.

Цей винахід відноситься взагалі до способу конверсії ненасичених мононітрилів до динітрилів, що створює другу стадію способу для одержання сполук динітрилів подвійною гідроціанацією діолефінів, таких як бутадієн. Цей спосіб складається з першої стадії гідроціанації діолефінів до ненасичених, яка проводиться з каталізатором, що переважно складається з тих самих сполук, що каталізатори, які використовуються на другій стадії, з можливою різницею в співвідношенні між сполуками. Ця перша стадія звичайно поєднується з реакцією ізомеризації утворених розгалужених мононітрилів, для того щоб перетворити їх до лінійних ненасичених мононітрилів, які будуть подані на другу стадію. Ця ізомеризація виконується з каталітичною системою, що подібна каталітичній системі першої стадії, та у відсутності ціаніду водню.

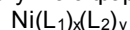
В такому способі, що складається з двох стадій, каталізатор та ліганди, що відновлені після випарювання екстракційного розчинника, переважно рециркулюють як у стадію гідроціанації діолефінів (або фракцію C4 вуглеводню), або у стадію приготування каталізатора, та/або на ізомеризацію розгалужених ненасичених нітрилів або додають до каталізатора, відновленого з нижньої фази осадження перед введення в стадію гідроціанації сполук ненасичених нітрилів.

В одному з варіантів втілення цього винаходу, щонайменше частку каталізатора, що відновлена

після випарювання екстракційного розчинника, вводять в стадію ізомеризації розгалужених нітрилів і потім, необов'язково, в стадію гідроціанації дієнів. Каталізатор, відновлений після останньої стадії, може бути рециркульований прямо в стадію екстракції рідина/рідина.

В цьому втіленні каталізатор, що використовується на стадії ізомеризації та на стадії гідроціанації дієнів, містить низьке співвідношення бідентатних лігандів, що дозволяє зменшити втрати цих лігандів завдяки, наприклад, реакції гідролізу або реакції із сполуками, що присутні в дієнах, такими як терт-бутилкатехол (ТБК), що присутній в бутадієні.

Цей винахід переважно використовують для гідроціанації лінійних або розгалужених ненасичених нітрилів, що містять від 3 до 8 атомів вуглецю, і більш переважно 3-пентеннітрилу та/або 4-пентеннітрилу для одержання адипонітрилу з використанням каталізатора типу, що представлений наступною формулою:



в якій  $\text{L}_1$  представляє собою монодентатний ліганд, а  $\text{L}_2$  представляє собою бідентатний ліганд,  $x$  та  $y$  представляють числа від 0 до 4, причому сума  $x+2y$  дорівнює від 3 до 4.

Каталізатор може складатися із суміші комплексів, що відповідає вищенаведеній загальній формулі.

Каталітична система реакційного середовища може також містити кількість моно- та/або бідентатного фосфорорганічного ліганду у вільній формі, тобто не зв'язаного з нікелем.

Каталітична система цього винаходу може бути одержана формуванням на першій стадії металоорганічного комплексу поміж нікелем та монодентатним лігандом. Способи формування таких комплексів, наприклад, описані в [патентах US3 903 120 та US 4 416 825].

На другій стадії бідентатний ліганд додають до середовища, що містить вказаний металоорганічний комплекс.

Першу та другу стадії гідроціанації переважно проводять послідовно. В цьому випадку переважно для щонайменше частки каталізатора, що відновлена, щоб вона була відновлена на стадії екстракції рідина/рідина і більш переважно, щоб каталізатор, відновлений у верхній фазі стадії осадження, був рециркульований та застосований як каталізатор у першій стадії гідроціанації бутадієну та/або в першій стадії ізомеризації розгалужених нітрилів або лінійних ненасичених нітрилів. Переважним є використання ідентичної або подібної каталітичної системи для гідроціанації бутадієну та пентеннітрилів.

Але також можливо використовувати каталітичну систему, що описана вище, тільки в стадії гідроціанації ненасичених нітрилів, причому каталітична система, що використовується на першій стадії гідроціанації бутадієну та стадії ізомеризації є різною як по природі компонентів, так і у співвідношенні поміж різними сполуками.

Інші деталі та переваги цього винаходу будуть більш зрозумілими з наведених нижче прикладів, що наведені тільки з метою ілюстрації.

Скорочення :

ПН: пентеннітрили  
ДН: динітрили (суміші динітрилів AdN, NGN та ESN, що переважно містили AdN)

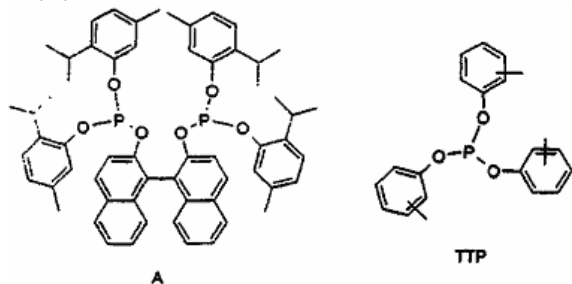
АдН: адипонітрил

МГН: метилглутаронітрил

ЕСН: етилсукцинонітрил

Приклад 1

Гідроціанацію пентеннітрилів проводили з використанням системи, що містила металоорганічний комплекс, одержаний з нікелю в нульовій стадії окислення, промотору  $\text{ZnCl}_2$  та фосфорорганічних сполук, що мали наступну формулу:



Після відгону PNs одержане реакційне середовище мало наступний склад (виражений в процентах по масі; співвідношення є молярним):

Ni=0,58%

TTP/Ni=5

Ліганд A/Ni=1,2

P/Ni=,4

DN=64,0%

PN=6,4%

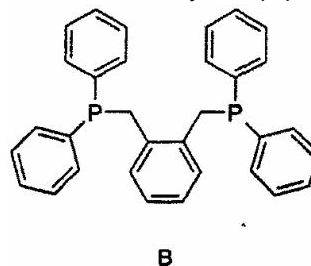
$\text{ZnCl}_2$ =0,16%

Суміш охолоджували до  $50^\circ\text{C}$ : спостерігалось розділення на дві рідких фази. Щільна фаза містила приблизно 83% Ni (0) та приблизно 73% ліганду A. Співвідношення TTP/Ni приблизно дорівнювало 3 у нижній фазі та приблизно 15 у верхній фазі. Молярне співвідношення TTP/Ліганд A було близьким до 8 у верхній фазі.

Верхня фаза, що містила адипонітрил, піддавалась екстракції рідина/рідина з циклогексаном. Одержаний розчин циклогексану випарювали. Відновлення каталітичної системи у вигляді залишку після випарювання було кількісним.

Приклад 2

Приклад 1 повторили, але замінили ліганд A на ліганд B наступної формули:



Після відгону PNs одержане реакційне середовище має наступний склад (виражений в процентах по масі; співвідношення є молярним):

Ni=0,70%

TTP/Ni=4

Ліганд B/Ni=1

P/Ni=6

DN=67,7%

PN=6,7%

$\text{ZnCl}_2$ =0,17%

Середовище охолоджували до  $50^\circ\text{C}$ : спостерігалось розділення на дві рідких фази. Цільна фаза містить приблизно 70% Ni (0) та приблизно 70% ліганду B. Співвідношення TTP/Ni було менше, ніж 2 у щільній фазі та приблизно дорівнювало 9 у легкій фазі. Молярне співвідношення TTP/Ліганд B було близьким до 9 у легкій фазі.

Верхня фаза, що містить адипонітрил, піддавалась екстракції рідина/рідина з циклогексаном. Одержаний розчин циклогексану випарювали. Відновлення каталітичної системи у вигляді залишку після випарювання було кількісним.