



(19) **UA** (11) **75 918** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20031110119, 10.05.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.06.2006

(30) Приоритет: 11.05.2001 US 60/290,294

(46) Дата публикации: 15.06.2006C07C 253/10
20060101AFI20060516RHUA C07C
255/07 20060101ALI20060516RHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/US02/14607, 20020510

(72) Изобретатель:

Друлинер Джо Дуглас, US,
Херрон Норман, US,
Леклю Даниэль, US

(73) Патентовладелец:

Э.И. ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ, US

(54) СПОСОБ ГАЗОФАЗОВОГО ГИДРОЦИАНИРОВАНИЯ ДИОЛЕФИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Каталитический способ газофазового гидроцианирования ациклических диолефиновых соединений к олефиновым нитрилам, в которых олефиновая двойная связь не сопряжена с тройной связью цианогруппы, где используется композиция катализатора, который содержит нанесенные на носитель соли купрума.

Официальный бюлетьн "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 6, 15.06.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **75 918** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20031110119, 10.05.2002

(24) Effective date for property rights: 15.06.2006

(30) Priority: 11.05.2001 US 60/290,294

(46) Publication date: 15.06.2006C07C 253/10
20060101AFI20060516RHUA C07C
255/07 20060101ALI20060516RHUA

(86) PCT application:
PCT/US02/14607, 20020510

(72) Inventor:

Druliner Jo Douglas, US,
Herron Norman, US,
Lecloux Daniel, US

(73) Proprietor:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
US

(54) **A PROCESS FOR THE GAS PHASE HYDROCYANATION OF DIOLEFINIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

A catalyzed vapor phase process for the hydrocyanation of acyclic diolefinic compounds to olefinic nitriles is described in which the olefinic double bond is not conjugated to the triple bond of the cyano group, wherein a catalyst composition comprising supported copper

salts is used.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 6, 15.06.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **75 918** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20031110119, 10.05.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.06.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 11.05.2001 US 60/290,294

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.06.2006C07C 253/10
20060101AFI20060516RHUA C07C
255/07 20060101ALI20060516RHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/US02/14607, 20020510

(72) Винахідник(и):
Друлінер Джо Дуглас, US,
Херрон Норман , US,
Леклю Даніель , US

(73) Власник(и):
Е.І. ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЕНД КОМПАНІ, US

(54) СПОСІБ ГАЗОФАЗОВОГО ГІДРОЦІАНУВАННЯ ДІОЛЕФІНОВИХ СПОЛУК

(57) Реферат:
Каталітичний спосіб газофазового
гідроціанування ациклічних діолефінових сполук до
олефінових нітрilів, у яких олефіновий подвійний

зв'язок не спряжений з потрійним зв'язком
ціаногрупи, де використовується композиція
каталізатора, що містить нанесені на носій солі
купруму.

Опис винаходу

Ця заявка претендує на переваги тимчасової [заявки США №60/290294, зареєстрованої 11 травня 2001р.], яку цілком включено до складу даної заявки.

Даний винахід загалом стосується способу газозфазового гідроціанування діолефінових сполук з метою одержання неспряжених ациклічних нітрilів. Зокрема, винахід стосується способу газозфазового гідроціанування діолефінових сполук для одержання неспряжених ациклічних нітрilів з використанням композицій каталізатора, що включають солі купруму, нанесені у дисперсному стані на носії, включаючи вугілля, діоксид силіцію, оксид алюмінію та різноманітні оксиди металів.

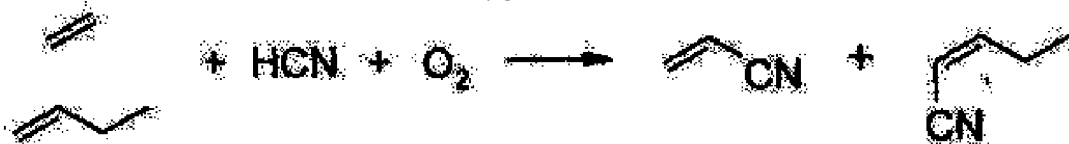
Фахівцям відомі системи каталітичного гідроціанування, які, зокрема, мають відношення до гідроціанування олефінів. Наприклад, рідкофазові системи, придатні для гідроціанування бутадієну з утворенням пентеннітрilів (PNs), відомі фахівцям, наприклад, [з патенту США №3766237]. У тому значенні, що використовувалося в цьому патенті та буде використовуватися тут, термін "пентеннітрil" має позначати ціанобутен. Аналогічно, "бутеннітрil" позначає ціанопропен. Одержані у такий спосіб пентеннітрили далі піддають гідроціануванню і, у деяких випадках, ізомеризації для утворення адипонітрилу (ADN), який є комерційно важливим матеріалом у виробництві найлону.

Переважаюча більшість способів гідроціанування бутадієну за відомим рівнем техніки проводиться у рідкій фазі, з усіма супутніми проблемами переробки відходів. Наприклад, [у патенті США №4240976] галогенід купруму використовується як каталізатор; [у патенті США №4230634] використовуються неорганічні солі купруму в присутності органічних нітрilів; і [у патенті Великобританії №2077260] використовується купрум, зв'язаний з пероксогрупою. Попередні спроби проведення газозфазового гідроціанування олефінових сполук звичайно починали з моноолефінових, а не діолефінових, сполук і приводили до утворення переважно насичених продуктів, які не можуть бути далі піддані гідроціануванню. Наприклад, [у патенті США №3584029] описане одержання пропіонітрилу за реакцією HCN з етиленом над каталізаторами, що містять солі Ni, H₃PO₄ та Al₂O₃; а [патент США №3547972] розкриває реакцію HCN та бутадієну у газовій фазі над змішаним металевим каталізатором, який містить хроміт купруму та активований хроміт купруму, в результаті якої утворюється суміш пентеннітрilів, із селективністю 77-82% по відношенню до 3-пентеннітрилу та 4-пентеннітрилу. Однак, реакція [за патентом США №3547972] потребує також одночасної подачі HCl.

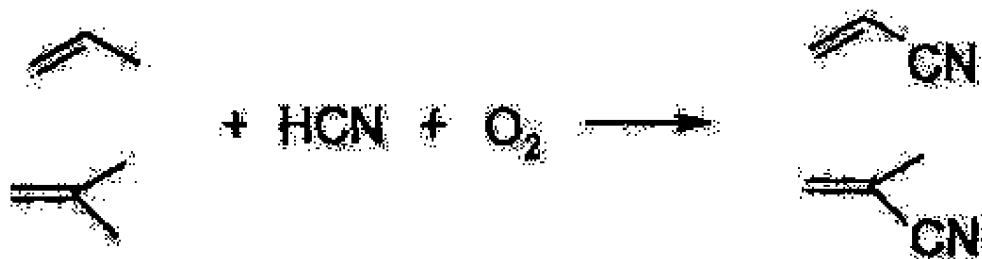
У кількох патентах вказується, що реакція HCN з бутадієном, етиленом, пропіленом чи бутенами, і додатково з повітрям чи киснем, у газовій фазі над різними металвмісними каталізаторами на носіях дозволяє одержати ціановані олефінові продукти. Однак, у одержаних таким чином олефінових продуктах олефіновий подвійний зв'язок звичайно спряжений з потрійним зв'язком ціаногрупи, і тому по суті некорисний для виробництва адипонітрилу. Див., наприклад: [патент США №3865863, Asahi, 11 лютого 1975р.].



[патент США №3574701, Asahi K.K.K., 13 квітня 1971р.].



[патент США №3578695, Standard Oil, 11 травня 1975р.].



[патент США №3869500, Asahi, 4 березня 1975р.].



Даний винахід пропонує спосіб каталізованого газозфазового гідроціанування діолефінових сполук, який є швидким, селективним та ефективним. Хоч у цьому способі можуть бути використані певні розчинники чи розріджувачі, від їхнього використання можна цілком відмовитися. Крім того, композиція каталізатора використовується у виді стаціонарної твердої фази, що може зменшити вартість синтезу каталізатора, його

регенерації та рециркуляції, а також витрати на утилізацію відходів побічних продуктів. Додатковою перевагою є зниження вартості капітального обладнання, потрібного для способу.

Одним з варіантів втілення винаходу є спосіб газозфазового гідроціанування діолефінових сполук, який включає проведення реакції ациклічної аліфатичної спряженої діолефінової сполуки з HCN у газовій фазі в інтервалі температур від 135°C до 200°C у присутності композиції каталізатора, що складається з нанесеного на носій флуорованого алкілсульфонатного комплексу купруму(I) чи (II). Краще, носій, що використовується у такій композиції каталізатора, обирають з групи, що складається з діоксиду силіцію, оксиду алюмінію та вугілля; ще краще, носій є діоксидом силіцію чи вугіллям. Краще, флуорований алкілсульфонат у комплексі купруму в композиції каталізатора є трифлуорметилсульфонатом.

Іншим варіантом втілення винаходу є спосіб газозфазового гідроціанування діолефінових сполук, який включає проведення реакції ациклічної аліфатичної спряженої діолефінової сполуки з HCN у газовій фазі в інтервалі температур від 135°C до 200°C у присутності композиції каталізатора, що складається з комплексу купруму(I) чи (II), нанесеного на флуорсульфонований носій. Краще також, флуорсульфонований носій є композиційним матеріалом, що складається з пористого каркаса діоксиду силіцію, усередині та в об'ємі якого диспергований перфлуорований полімер Nafion® чи флуорсульфонова кислота.

Спосіб в будь-якому випадку краще проводять при температурі 155-175 °C. Вихідна діолефінова сполука, краще, є діолефіном, представленим формулою $R^1CH=CH-CH=CH^2$, де кожний з R^1 та R^2 , незалежно, позначає Н чи C_1-C_3 -алкіл. Ще краще, вихідна діолефінова сполука є 1,3-бутадієном.

Наступний варіант втілення винаходу включає введення HCN та 1,3-бутадієну до реакції без розчинника чи розріджувача. Ще інший варіант втілення винаходу включає розчинення щонайменше одного з HCN та 1,3-бутадієну у розчиннику, інертному щодо вихідних матеріалів та композиції каталізатора в умовах реакції, до його введення у реакцію, причому розчин випаровують перед його введенням у реакцію.

Композиція каталізатора, придатна для використання у практиці даного винаходу, включає флуорований алкілсульфонатний комплекс купруму(I) чи (II), нанесений на носій, який є нейтральним та має низьку площу поверхні. Комплекс є одним чи кількома катіонами металу разом з асоційованими аніонами. Кращим носієм є діоксид силіцію, оксид алюмінію, вугілля і т.п. Звичайно використовувані методики нанесення на носій металевих каталізаторів можна знайти у: [B.C.Gates, Heterogeneous Catalysis, Vol.2, pp.1-29, Ed. B.L.Shapiro, Texas A&M University Press, College Station, Texas, 1984]. Типово, у відповідності до даного винаходу, флуорований алкілсульфонатний комплекс купруму(I) чи (II) у дисперсному стані наносять на носій з діоксиду силіцію, оксиду алюмінію чи вугілля у концентрації, достатній для одержання композиції каталізатора, включаючи носій, що містить від 0,3% мас. до 1,0% мас. купруму від ваги композиції у цілому.

Флуоровані алкілсульфонати, придатні для утворення комплексу з купрумом, включають аніони чи діаніони формули $R-SO_3^-$ чи $R-(SO_3^-)_2$, де R позначає лінійну чи розгалужену поліфлуоралкільну чи перфлуоралкільну групу, що містить до 12 атомів карбону. Краще, R є трифлуорметилом. Замість алкілсульфонатів можуть бути також використані аніони типу $(R-SO_3)_2N^-$ чи $F-SO_3^-$. Могуть бути також утворені комплекси купруму з нітрильними лігандами.

Композиції каталізаторів, придатні для використання у практиці даного винаходу, включають також комплекси купруму(I) чи (II), нанесені на флуорсульфонований носій. Флуорсульфонований носій містить групи $R-SO_3^-$, де R має вказані вище значення або позначає $-C_nF_{2n}$. Краще, флуорсульфонований носій є композиційним матеріалом з пористим каркасом діоксиду силіцію, усередині та в об'ємі якого диспергований перфлуорований полімер Nafion® чи флуорсульфонована кислота. Такий композиційний матеріал детальніше описаний [у патентах США №№5824622, 5916837 та 5948946].

У способі за винаходом, композицію каталізатора завантажують до трубчастого реактора, і газоподібну діолефінову сполуку, наприклад, бутадієн, та HCN пропускають безперервно над твердою композицією каталізатора при температурі, яка є достатньо високою для підтримання вихідних матеріалів, а також продуктів реакції, у газовій фазі. Кращий інтервал температур складає від близько 135°C до близько 200°C, найкраще, від близько 155°C до близько 175°C. Температура має бути досить високою для того, щоб підтримувати усі реагенти та продукти у газовій фазі, але досить низькою для того, щоб запобігти дезактивації композиції каталізатора. Особливо краща температура залежить у певному ступені від використовуваної композиції каталізатора, використовуваної діолефінової сполуки та бажаної швидкості реакції. Робочий тиск є не дуже критичним фактором і може зручно становити приблизно 1-10 атмосфер (від близько 101,3 до близько 1013кПа). При роботі вище верхньої межі вказаного діапазону тиску особливих переваг не одержують.

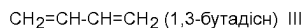
Вихідні матеріали - HCN та/або діолефінова сполука - можуть подаватися у виді чистої пари чи у виді попередньо нагрітого розчину у розчиннику, такому як ацетонітрил чи толуол. Під атмосферним тиском, при використанні азоту чи іншого інертного газу як носія, звичайно використовується температура від близько 160°C до 175°C. Кращим є азот внаслідок його низької вартості. Слід уникати газоподібного кисню, водяної пари чи будь-якої іншої газоподібної речовини, що може реагувати з HCN, мідною складовою композиції каталізатора чи вихідною діолефіновою сполукою. Продукти реакції є рідкими при кімнатній температурі і зручно виділяються охолодженням. Розгалужений 2-метил-3-бутеннітрил може бути відокремлений від лінійних 3-пентеннітрилу та 4-пентеннітрилу шляхом дистиляції.

Діолефінові сполуки-реагенти, що використовуються у цьому винаході, включають переважно спряжені діолефіни, які містять від 4 до 10 атомів карбону, наприклад, 1,3-бутадієн і цис- та транс-2,4-гексадієни. Бутадієн є особливо кращим внаслідок його комерційної важливості у виробництві адипонітрилу. Інші придатні діолефінові сполуки включають діолефінові сполуки, заміщені групами, що не дезактивують композицію

каталізатора, наприклад, цис- та транс-1,3-пентадієни.

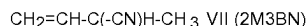
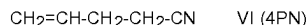
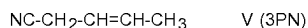
Наведені нижче формули III та IV ілюструють типові придатні вихідні діолефінові сполуки, а формули V, VI та VII представляють продукти, одержувані з 1,3-бутадієну і HCN.

5



де кожний з R^1 та R^2 , незалежно, позначає H чи $\text{C}_1\text{-C}_3$ -алкіл,

10



15

У практиці способу гідроціанування за даним винаходом, реактор, такий як трубчастий реактор, завантажують в інертній атмосфері бажаною композицією каталізатора. Лінії подачі та відведення реактора, краще, продувають інертним газом, таким як азот, аргон чи гелій. Реактор потім нагрівають до бажаної температури при безперервному потоці інертного газу чи герметизованим від навколишньої атмосфери. До реактора подають бажану діолефінову сполуку та HCN. Вони можуть подаватися разом чи окремо, чистими або у виді розчинів у придатних розчинниках, таких як ацетонітрил чи толуол. Краще, однак, реакцію гідроціанування проводять без розчинника. При використанні будь-якого розчинника, цей розчинник повинен знаходитися у газоподібному стані при температурі та тиску реакції і бути інертним по відношенню до діолефінової сполуки, HCN та каталізатора. Такі розчинники включають вуглеводні, такі як гексан, бензол чи толуол, або нітрили, такі як ацетонітрил. Якщо подача реагентів здійснюється безперервно, то звичайно використовують також інертний газ-носії.

25

Діолефінова сполука, HCN та будь-який розчинник проходять крізь нагріту частину лінії подачі, яку нагрівають до температури реакції для забезпечення повного випаровування. Суміш газоподібних продуктів, що виходить з реактора, можна пропускати, якщо треба, крізь нагріту пробовідбірну петлю газового хроматографа для періодичного контролю ходу реакції. За іншим варіантом, газоподібний вихідний продукт може бути охолоджений до температури приблизно від 0°C до 25°C для конденсації усіх продуктів до рідкого стану. Витрата діолефінової сполуки, краще, є такою, щоб її молярне співвідношення до каталізатора, за годину безперервної подачі, складало приблизно від 2:1 до 10:1. Молярне співвідношення діолефінової сполуки до HCN нормально становить щонайменше приблизно 1:1.

30

Переваги даного винаходу продемонстровані на ряді прикладів, які описані нижче. Варіанти втілення винаходу, на яких основані приклади, є лише ілюстративними і не обмежують обсягу винаходу. Значення прикладів легше зрозуміти, якщо порівняти ці варіанти втілення винаходу з певними композиціями контрольованого складу, що не мають відмітних ознак даного винаходу.

35

Використовуються такі скорочені позначення:

BD бутадієн

40

2M3BN 2-метил-3-бутеннітрил

3-PN 3-пентеннітрил

4-PN 4-пентеннітрил

AN ацетонітрил

OTf CF_3SO_3^-

45

PNs пентеннітрили.

Приготування композицій каталізаторів

Композиція 1

Трифлуорметансульфонат купруму(I) на вугіллі Sibunit 7

У захисній камері з рукавичками, заповнений азотом, 0,38г (1м-екв.)

50

(ацетонітрил)₄-трифлуорметансульфонату купруму(I) [одержаний згідно з: Kubas, G. J. Inorg. Synth., 1990, 28, 68-70] розчиняють у 5мл сухого ацетонітрилу. До розчину додають 1,0г вугілля Sibunit 7 (Boreskov Inst. of Catalysis, Novosibirsk, Russia) з розміром частинок 1,68-0,84мм (12-20меш), попередньо висушеного при 850°C протягом 5год. у сухому гелії, а потім суспензію перемішують протягом 15 хв. Розчинник випаровують під вакуумом і одержану тверду речовину знов зволожують мінімальною кількістю ацетонітрилу та повторно випаровують, щоб допомогти забезпечити повне проникнення купрумвмісного матеріалу у вугілля. Одержану композицію каталізатора зберігають під азотом до завантаження у реактор гідроціанування для проведення випробувань.

55

Композиція 2

Трифлуорметансульфонат кунруму(II) на вугіллі Sibunit 7

60

Повторюють повністю процедуру одержання Композиції 1, за винятком того, що замість солі купруму(I) використовують 0,37г (1м-екв.) трифлуорметансульфонату купруму(II) (Aldrich).

Композиція 3

Трифлуорметансульфонат купруму(I) на вугіллі EM

Повторюють процедуру одержання Композиції 1, за винятком того, що замість вугілля Sibunit 7

65

використовують 1г сухого (850°C у гелії протягом 5год.) вугілля CX0648-1 з розміром частинок 0,84-0,42мм (20-40меш) фірми EM Science (480 S. Democrat Rd, Gibbstown, NJ 08027).

Композиція 4

Трифлуорметансульфонат купруму(I) на діоксиді силіцію

Повторюють процедуру одержання Композиції 1, за винятком того, що замість вугілля Sibunit 7 використовують 1г гранул сухого (500°C у сухому повітрі протягом 1год.) крупнопористого гелю діоксиду силіцію з розміром частинок 2,0-0,84мм (10-20меш) #89346 фірми Alfa Aesar (30 Bond Street, Ward Hill, MA 01835-8099).

Композиція 5

Трифлуорметансульфонат купруму(I) на діоксиді силіцію, модифікованому перфлуорованим полімером

Повторюють процедуру одержання Композиції 1, за винятком того, що замість вугілля Sibunit 7 використовують 1г сухого діоксиду силіцію SAC 13 з покриттям із флуорполімеру Nafion® (одержаний від фірми DuPont і підготовлений за методикою, [описаною Harmer et al., Chem. Comm., сторінка 1803, 1997]).

Композиція 6

Трифлуорметансульфонат купруму(I) на діоксиді силіцію, дериватизованому флуорсульфованою кислотою. Повторюють процедуру одержання Композиції 1, за винятком того, що замість вугілля Sibunit 7 використовують 1г діоксиду силіцію, дериватизованого групами силанфлуорсульфофокислоти, який містить близько 0,2м-екв. груп флуорсульфованої кислоти на грам діоксиду силіцію (DuPont).

Композиція 7

Тозилат купруму(I) на вугіллі ЕМ. Повторюють процедуру одержання Композиції 3, за винятком того, що замість трифлуорметансульфонатної солі використовують 0,32г (ацетонітрил)₄-тозилату купруму(I) [одержаного згідно з: Kroneck, P., et al., Z. Naturforsch., A 1982, 37A, 186-190].

Композиція 8

Гексафлуорантимонат купруму(I) на вугіллі ЕМ. Повторюють процедуру одержання Композиції 3, за винятком того, що замість трифлуорметансульфонатної солі використовують 0,25г (ацетонітрил)₄-гексафлуорантимонату купруму(I) (одержаного згідно з: Kubas, див.вище). Готовий каталізатор висушують у потоці гелію при 150°C протягом 1год., а потім зберігають під азотом.

Композиція 9

Гексафлуорфосфат купруму(I) на вугіллі ЕМ. Повторюють процедуру одержання Композиції 3, за винятком того, що замість трифлуорметансульфонатної солі використовують 0,25г (ацетонітрил)₄-гексафлуорфосфату купруму(I) (одержаного згідно з: Kubas, див.вище). Готовий каталізатор висушують у потоці гелію при 150°C протягом 1год., а потім зберігають під азотом.

Композиція 10

Хлорид купруму(I) на вугіллі ЕМ. Повторюють процедуру одержання Композиції 3, за винятком того, що замість трифлуорметансульфонатної солі використовують 0,12г хлориду купруму(I) (Aldrich).

Композиція 11

Металева мідь на вугіллі ЕМ. Готують суспензію 1г сухого (850°C, гелій, 5год.) вугілля ЕМ, який був описаний вище, у розчині 0,25г гідрату нітрату купруму(II) у метанолі. Суспензію перемішують, а потім випаровують до сухого стану. Імпрегноване вугілля потім прожарюють у потоці гелію при 300 °C протягом 1год., а потім охолоджують до 200°C. Газовий потік замінюють на водень і витримують при 200°C протягом 1год. Матеріал продувають азотом та охолоджують, а потім зберігають під азотом до проведення випробувань.

Композиція 12

Цеоліт Y у купрум(I)-формі. 2г цеоліту NaY (LZY-52, Aldrich) висушують при 500°C у потоці повітря протягом 4год. Цей матеріал розмішують у розчині 1,0г (ацетонітрил)₄-трифлуорметансульфонату купруму(I) в 25мл сухого ацетонітрилу у заповненій азотом камері з рукавичками і перемішують протягом 16год. Тверду речовину збирають на фільтрі та промивають ацетонітрилом, а потім висушують у потоці азоту при 200°C протягом 2год. Цеолітний каталізатор у купрум(I)-формі зберігають під азотом до випробувань.

Приклади 1-6

Газофазове гідроціанування бутадієну. Пустий трубчастий реактор діаметром 0,64см (0,25 дюйма) і довжиною 37,5см (15 дюймов) поміщають у заповнену азотом камеру з рукавичками. Пробку зі скловати поміщають на дно реактора, а потім засипають композицію каталізатора, кількість та тип якої вказані у Таблиці 1. Зверху до реактора вставляють термопару. Обидва кінці реактора закривають металевими заглушками, і реактор видаляють з камери з рукавичками та приєднують до ліній подачі реактора з нержавіючої сталі, продутих азотом. З вихідного боку до реактора приєднаний клапан, який можна переключати між збірником відходів та лінією трубопроводу з підігрівом для відведення газоподібних продуктів до дозатора для проведення аналізів методом газової хроматографії (ГХ). ГХ-аналізи проводять на капілярній колонці DB-23 довжиною 30м із зовнішнім (integral) діаметром 0,32мм, що постачається фірмою J &W Scientific, Folsom, CA. Як нерухому фазу використовують ціанопропіл-метилполісілоксан (50%). Потоки подачі складаються з азоту, газоподібного бутадієну і, типово, ацетонітрильного розчину, що містить HCN і включає також циклогексан як внутрішній ГХ-стандарт. Об'єднані

потоки подачі попередньо нагрівають до 150°C для забезпечення повного випаровування. Реактор нагрівають у рознімній трубчастій печі до температури, вказаної у Таблиці 1. Відбирають зразки продукту, звичайно, через кожну годину. У Таблиці 1 наведені конкретні умови реакцій та зведені результати.

Контрольні досліді А-Ф

Газофазове гідроціанування бутадієну

Контрольні досліді А-Ф показують порівняльні варіанти гідроціанування бутадієну з використанням кількох солей Cu(I), нанесених у диспергованому стані на вугілля, які є неактивними чи виявляють низьку короточасну активність. Контрольні досліді А-Ф проводилися в умовах, порівняних з способом за Прикладами 1-6.

Контрольний дослід Е показує повну інертність Cu(0), диспергованого на вугіллі, а контрольний дослід F показує, що Cu(AN)₄OTf-заміщена форма цеоліту Y є майже неактивною порівняно з високою активністю при диспергуванні на вугіллі Sibunit (Таблиця 1, Приклад 1). Таблиця 2 містить конкретні реакційні умови та зведені результати.

Процент конверсії HCN обчислюють як (% виміряної площі ГХ піків для PN_s/% виміряної площі ГХ піків для циклогексану) (коефіцієнт показань детектора ГХ для PN_s) (подача циклогексану у ммоль за годину/подача HCN у ммоль за годину) 100. Коефіцієнт показань детектора є числом, характерним для кожної сполуки, необхідним для переведення процента площі у молярні проценти PN_s. Процентну частку лінійних сполук визначають як помножене на 100 співвідношення % площі ГХ піків для (3PN+4PN)/% площі ГХ піків для (3PN+4PN+2M3BN). Процент селективності щодо корисних PN_s (3PN+4PN+2M3BN) визначають як помножене на 100 співвідношення % площі ГХ піків (3PN+4PN+2M3BN)/% площі ГХ піків (усі PN_s).

У Прикладах 1-6 процент конверсії HCN загалом набагато вище, ніж в контрольних досліді А-Ф.

Таблиця 1										
Газофазове гідроціанування бутадієну, Приклади 1-6										
Прик-лад	Каталізатора (носій)	Композиція каталізатора, г (Cu, м-екв.)	Витрата, моль/год. BD HCN		N ₂ , см ³ /хв.	Темп., ° C	Тривалість процесу, год.	% лінійних сполук	% конв. HCN	% селект. щодо PNs
1	Cu(AN) ₄ OTf	1,03	2,1	1,1	5	175	1,1	88,9	56,2	100
	(вугілля Sibunit)	(1,0)					3,2	88,2	81,6	-
							5,2	91,1	99,5	-
							7,2	92,8	78,4	-
							9,3	91,9	64,5	-
							11,3	89,2	54,1	-
							13,3	90,0	51,4	-
2	Cu(OTf) ₂	1,6	2,1	1,1	5	175	2	84,2	48,5	100
	(вугілля Sibunit)	(1,0)					3	84,0	40,9	-
							5	86,7	49,8	-
							7	91,2	69,7	-
							9,1	90,8	89,6	-
							11,1	90,5	81,7	-
							13,1	90,9	66,5	-
3	Cu(AN) ₄ OTf	1,48	4,0	2,9	0	160	1,5	88,2	24,5	100
	(вугілля EM)	(1,0)					2,8	90,3	33,3	-
							3,8	90,0	20,1	-
							4,8	90,0	11,6	-
							22,3		0,9	-
4	Cu(AN) ₄ OTf	1,33	2,1	1,2	5	175	1	88,5	41,4	100
	(діоксид силіцію)	(1,0)					2,5	88,8	83,9	-
							6,5	89,0	65,8	-
							12,5	87,9	50,0	-
							17,5	88,8	38,1	-
							21,5	93,2	33,4	-
5	Cu(AN) ₄ OTf	1,19	2,1	1,2	5	175	1	87,8	78,9	100
	(Nafion® /	(1,0)					2,5	90,2	97,1	-
	діоксид						5,1	90,1	88,8	-
	силіцію)						9,1	87,1	96,5	-
							16,1	90,2	72,6	-
							20,1	89,2	52,7	-
							24,5	89,3	34,1	-
6	Cu(AN) ₄ OTf	1,63	2,1	1,2	5	175	0,5	45,5	14	100
	(дериватизо- ваний діоксид	[]					3,5	86,2	105,4	-
	силіцію)						6,5	91,5	98,7	-
							12,5	90,6	88,9	-

							19,5	90,3	78,4	-
							24,5	88,4	56,3	-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Таблиця 2										
Газофазове гідроціанування бутадієну, контрольні досліді А-Ф										
Приклад	Каталізатора (носії)	Композиція каталізатора, г (Cu, м-екв.)	Витрата, ммоль/год.		N ₂ , см ³ /хв.	Темп., °С	Тривалість процесу, год.	% лінійних сполук	% конв. HCN	% селект. щодо PNs
			A	Cu(тозилат)						
	(вугілля EM)	(1,0)					2		3,3	-
							4		1,4	-
							5		1,0	-
B	Cu(AN) ₄ SbF ₆	0,62	5,4	2,6	-	165	1		сліди	
	(вугілля EM)	[0,27]	-	1,3	-	-	3		-	
			-	-	-	185	5,6		0	
C	Cu(AN) ₄ PF ₆	0,5	5,4	1,0	-	165	1		0	
	(вугілля EM)	[0,27]					3 ^		-	
D	CuCl	1,14	4,0	2,9	-	160	2,2		1,8	
	(вугілля EM)	(1,0)				-	3,3		1,3	
					-	180	5,1		0,6	
					-	-	6,2		0,3	
E	Cu(0)	0,58	5,4	2,6	-	165	3,5		0	
	(вугілля EM)	[0,71]				185	5,8		-	
						100	8,8		-	
F	Cu(AN) ₄ OTf	1,05	4,0	2,5	-	165	1,1		сліди	
	(цеоліт Y)	[0,9]					2,2		-	

Формула винаходу

1. Спосіб газофазового гідроціанування діолефінових сполук, який включає проведення реакції ациклическої аліфатичної спряженої діолефінової сполуки з HCN у газовій фазі в присутності композиції каталізатора, що містить:

- (а) нанесений на носій флуорований алкілсульфонатний комплекс купруму (I) чи (II), або
- (b) комплекс купруму (I) чи (II), нанесений на флуорсульфонований носій.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що композицією каталізатора є композиція (а) - нанесений на носій флуорований алкілсульфонатний комплекс купруму (I) чи (II).

3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що флуорований алкілсульфонат є трифлуорметилсульфонатом.

4. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що носій вибирають з групи: діоксид силіцію, оксид алюмінію та вугілля.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що композицією каталізатора є композиція (b) - комплекс купруму (I) чи (II), нанесений на флуорсульфонований носій.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що флуорсульфонований носій є композиційним матеріалом з пористим каркасом діоксиду силіцію, усередині та в об'ємі якого диспергований перфлуорований полімер чи флуорсульфонована кислота.

7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що діолефінова сполука заміщена щонайменше однією іншою групою, яка не дезактивує композицію каталізатора.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що вихідна діолефінова сполука є діолефіном формули $R^1CH=CH-CH=CHR^2$,

де кожний з R^1 та R^2 , незалежно, означає H чи C₁-C₃-алкіл.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що діолефінова сполука є 1,3-бутадієном.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що HCN та 1,3-бутадієн вводять у реакцію без розчинника чи розріджувача.

11. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що щонайменше один з HCN та 1,3-бутадієну перед введенням у реакцію розчиняють у розчиннику, інертному щодо вихідних матеріалів та композиції каталізатора в умовах реакції, і розчин випаровують.

12. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що витрата діолефінової сполуки є такою, щоб її молярне співвідношення до композиції каталізатора за годину безперервної подачі становило від близько 5:1 до близько 100:1.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 6, 15.06.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.