

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.07.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.01.04 Bulletin 04/03.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIA-
TES Société par actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : GALLAND JEAN CHRISTOPHE,
DIDILLON BLAISE, MARION PHILIPPE et BOUR-
GEOIS DAMIEN.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION
ETHYLENIQUE.

57 La présente invention concerne un procédé d'hydro-
cyanation de composés organiques à insaturation éthyléni-
que en composés comprenant au moins une fonction nitrile.
Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation
de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substi-
tuées telles que des alcènes nitriles comme les pentènes niri-
les. Selon le procédé de l'invention la réaction est mise en
oeuvre en présence d'un catalyseur complexe métallique
comportant un métal de transition comme le nickel et un li-
gand organique.

FR 2 842 196 - A1



PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à
5 insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le
butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènes nitriles comme les pentènenitriles.
L'hydrocyanation du butadiène en pentènenitriles est une réaction importante qui est mise en
œuvre industriellement depuis de nombreuses années, notamment dans le procédé de synthèse
10 de l'adiponitrile, un grand intermédiaire chimique permettant notamment d'accéder aux
monomères de nombreux polymères, dont principalement les polyamides.

Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition
d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison
éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction
15 peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un
hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organométallique de nickel, contenant des
ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les antimonites, les arsénites, les
20 phosphites, les phosphinites ou phosphonites.

Les procédés d'hydrocyanation de diènes comprennent généralement deux étapes : une
première hydrocyanation conduisant à des mononitriles insaturés ramifiés et linéaires et une
seconde étape permettant d'obtenir les dinitriles. Souvent seuls les nitriles linéaires présentent un
intérêt pour la synthèse de nouveaux produits comme par exemple l'adiponitrile. Ces procédés
25 comprennent donc également une étape intermédiaire appelée étape d'isomérisation, consistant à
traiter les mononitriles insaturés ramifiés pour les transformer en mononitriles insaturés linéaires.

La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel
métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée pour réaliser la seconde
étape.

30 Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au
moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal
de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus
particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

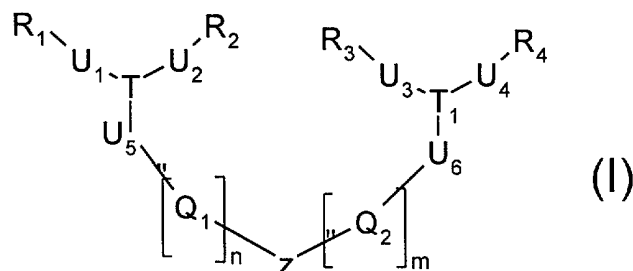
35 Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des
pentènenitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par

conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux utilisés comme catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en sélectivité et stabilité.

- 5 Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant notamment une sélectivité améliorée en nitriles linéaires par rapport aux systèmes connus.

A cet effet, la présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide
10 avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organique caractérisé en ce que le ligand organique correspond à la formule générale I suivante :



15

Dans laquelle :

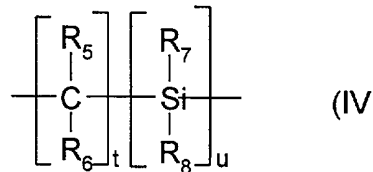
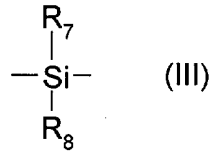
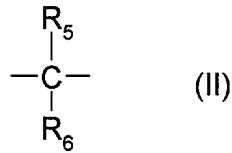
T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

20 U₁, U₂, U₃, U₄, U₅, U₆ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical NR, R représentant un radical alkyle, aryle, sulfonyle ou carbonyle,

R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁ et R₂ d'une part, R₃, R₄
25 et d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome, et quand l'un des radicaux U₁, U₂, U₃, U₄ comprend un atome N, le radical R₁, R₂, R₃, R₄ associé peut former un cycle incluant l'élément N dudit radical,

m et n sont des nombres entiers identiques ou différents compris entre 0 et 6 avec m + n qui doit être égale ou supérieure à 1

30 Q₁, Q₂ identiques ou différents représentent un groupe correspondant aux formules générales II, III ou IV suivantes :



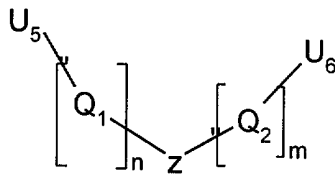
dans lesquelles R_5, R_6, R_7, R_8 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, R_5, R_6 représentant également l'atome d'hydrogène et

t, u représentent des nombres entiers compris entre 0 et 6 avec une somme $u + t$ supérieure ou égale à 1

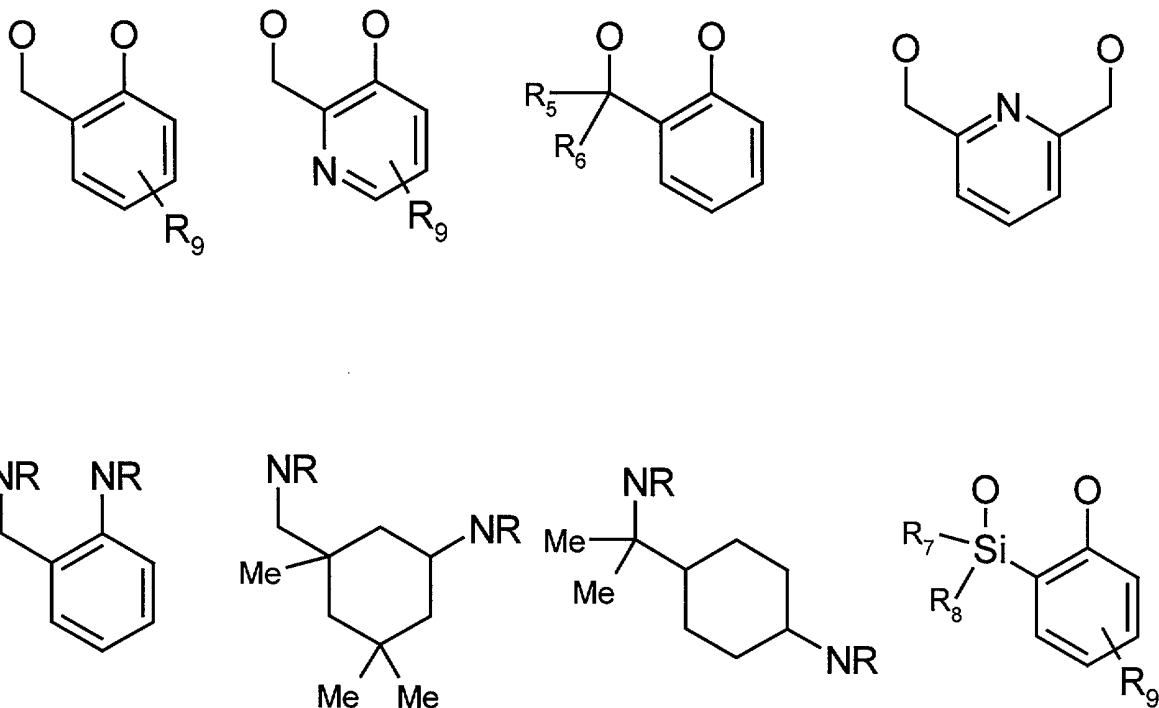
Z représentant un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les radicaux aromatiques ou cycloaliphatiques comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, et pouvant être substitués et comprendre des hétéroatomes.

Comme substituants convenables pour Z on peut citer les groupes alkyle, halogène, aryle, alkoxy, aryloxy, nitro, thioalkyle, amine secondaire, nitrile

Comme ligands préférés de l'invention on peut citer ceux dont la structure suivante de la formule (I) :



est choisie dans le groupe comprenant les structures suivantes :



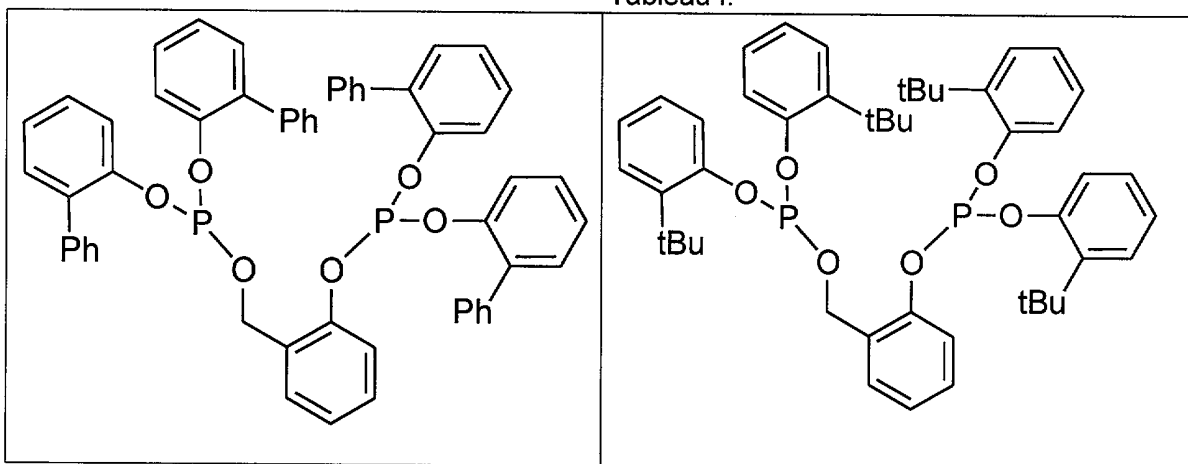
5

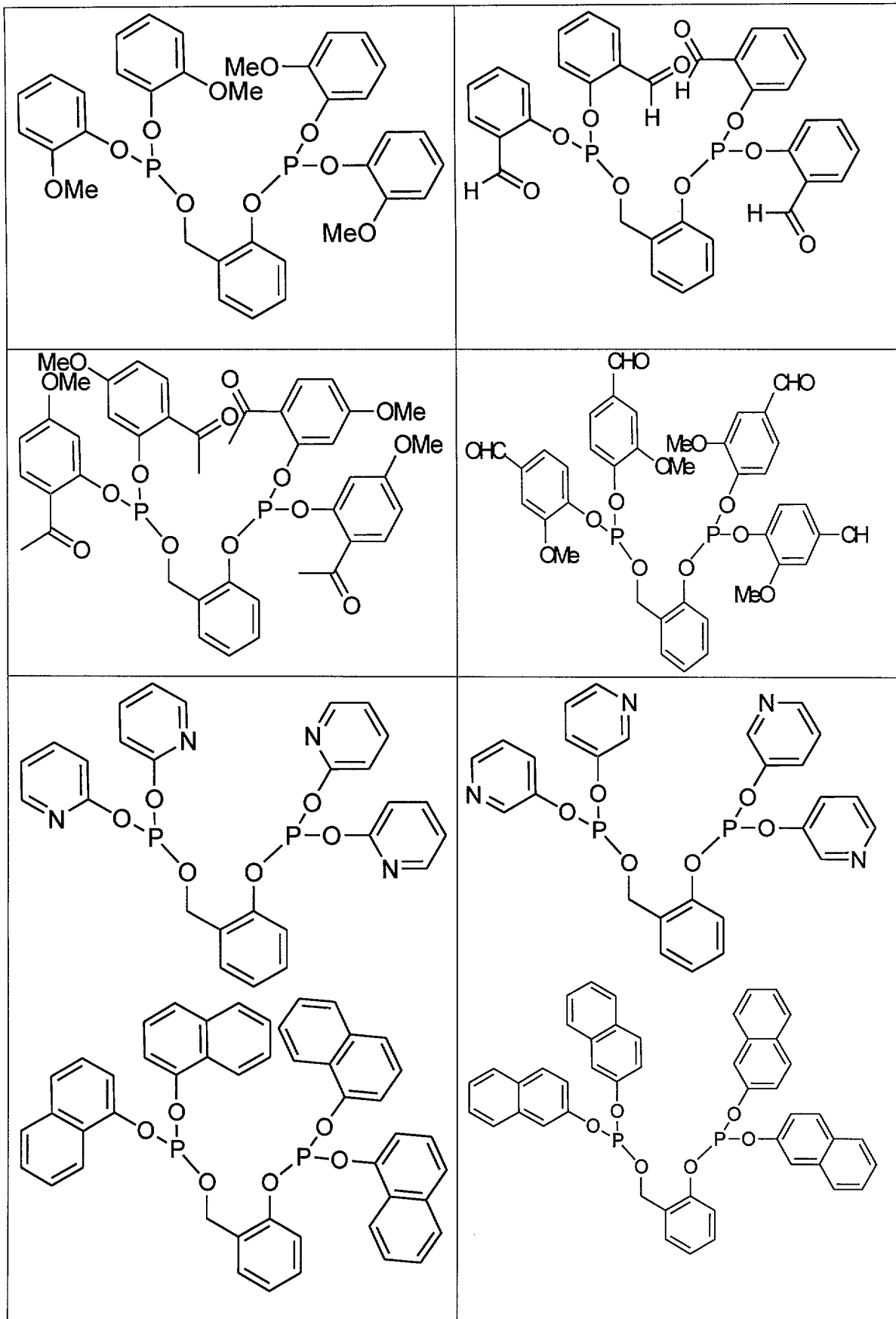
dans lesquelles R₉ représentent un radical alkyle, aryle, halogène, alkoxy, thiol, cyano, nitro, aryloxy, alkoxy-carbonyle, acyle, formyle.

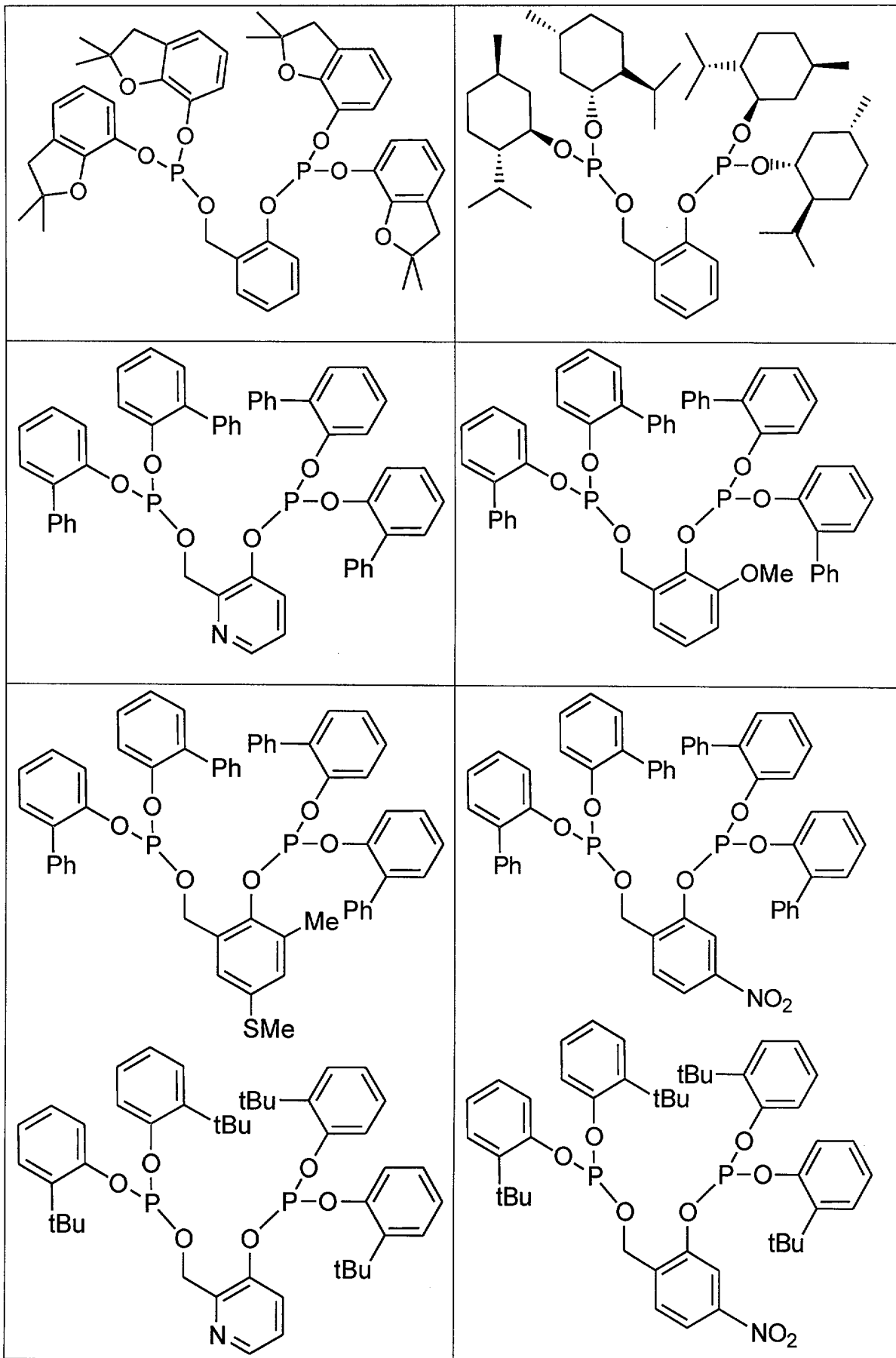
10

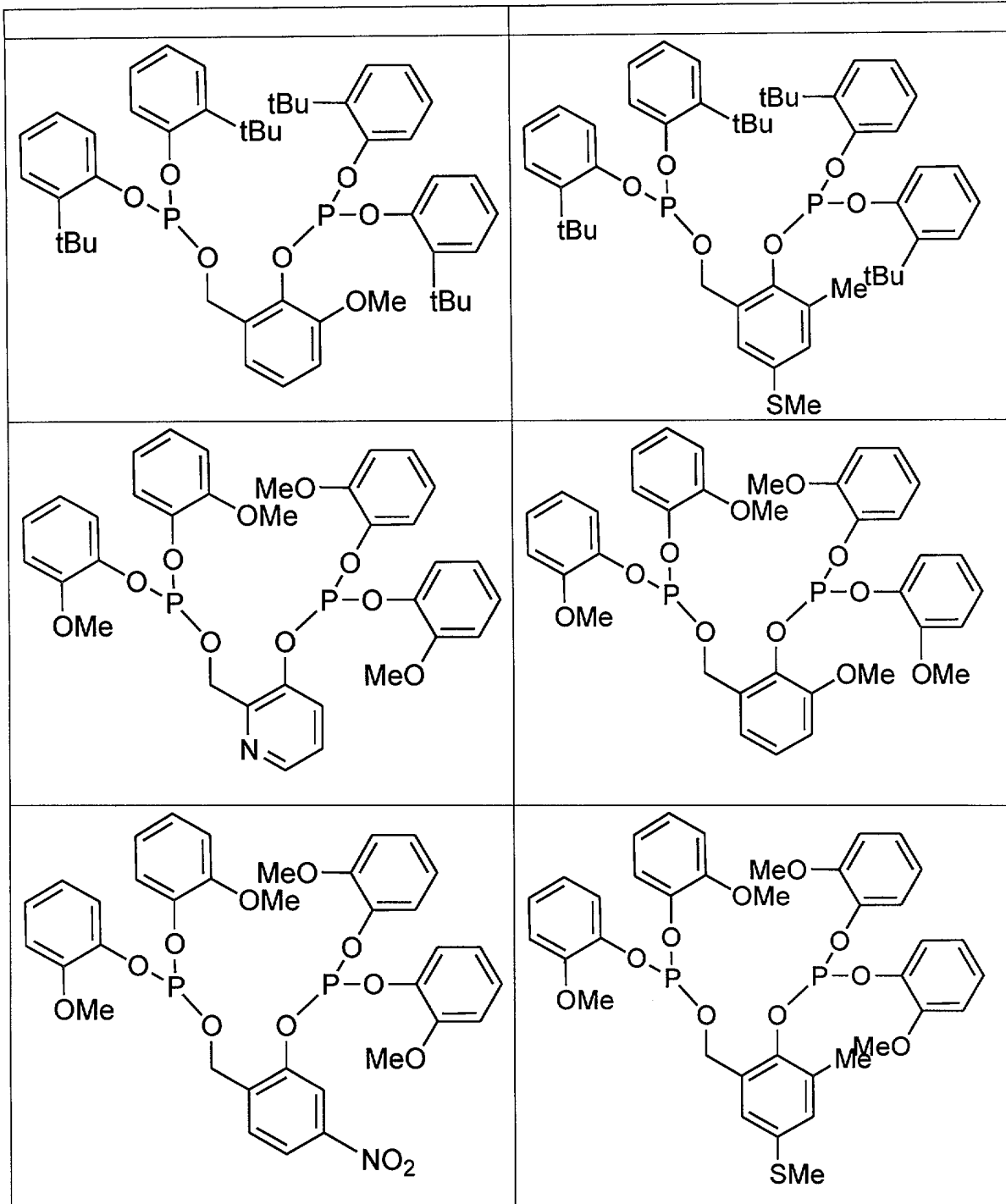
Comme exemples de ligands convenables pour l'invention, on peut citer les composés suivants listés dans le tableau I ci-dessous :

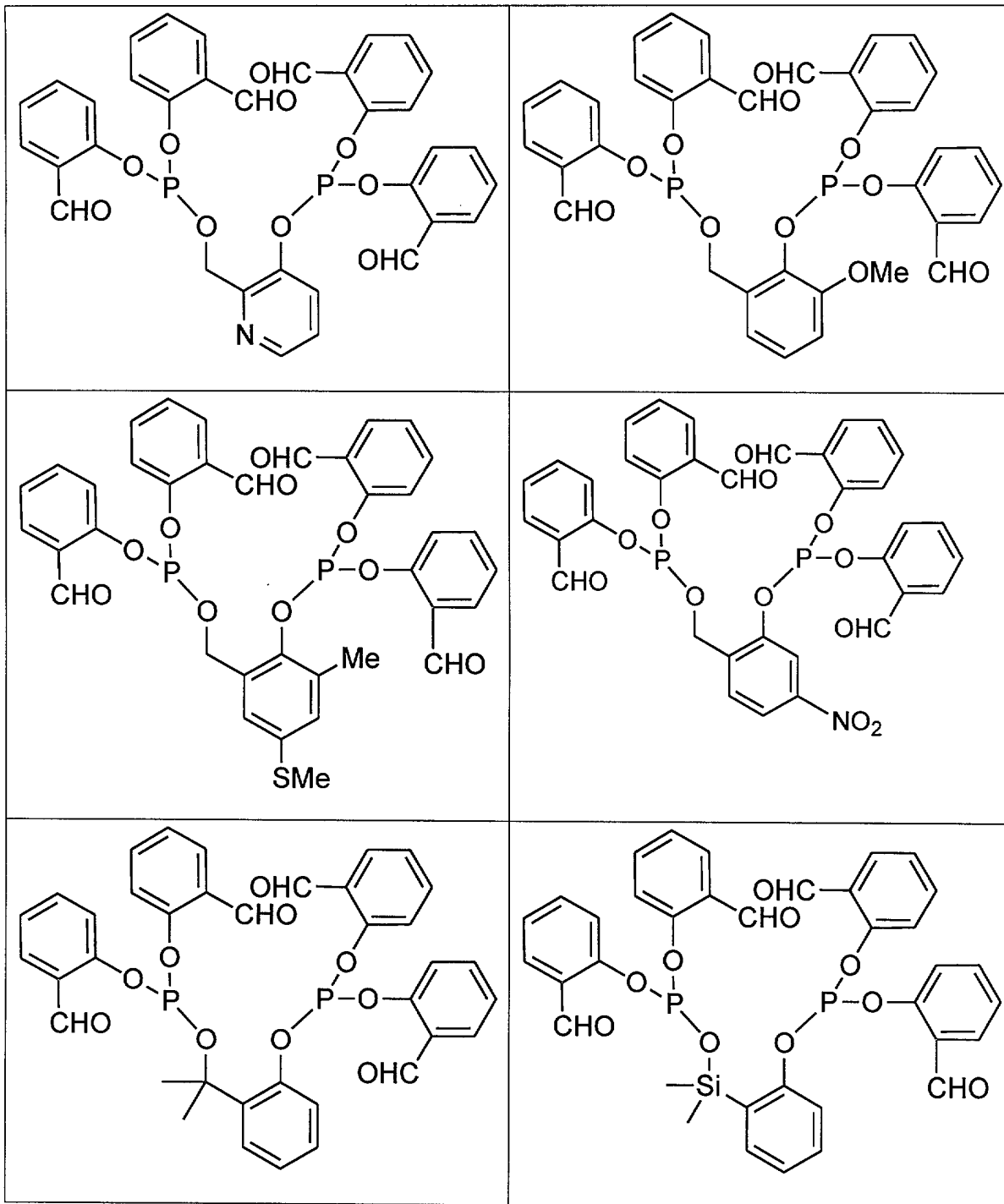
Tableau I:

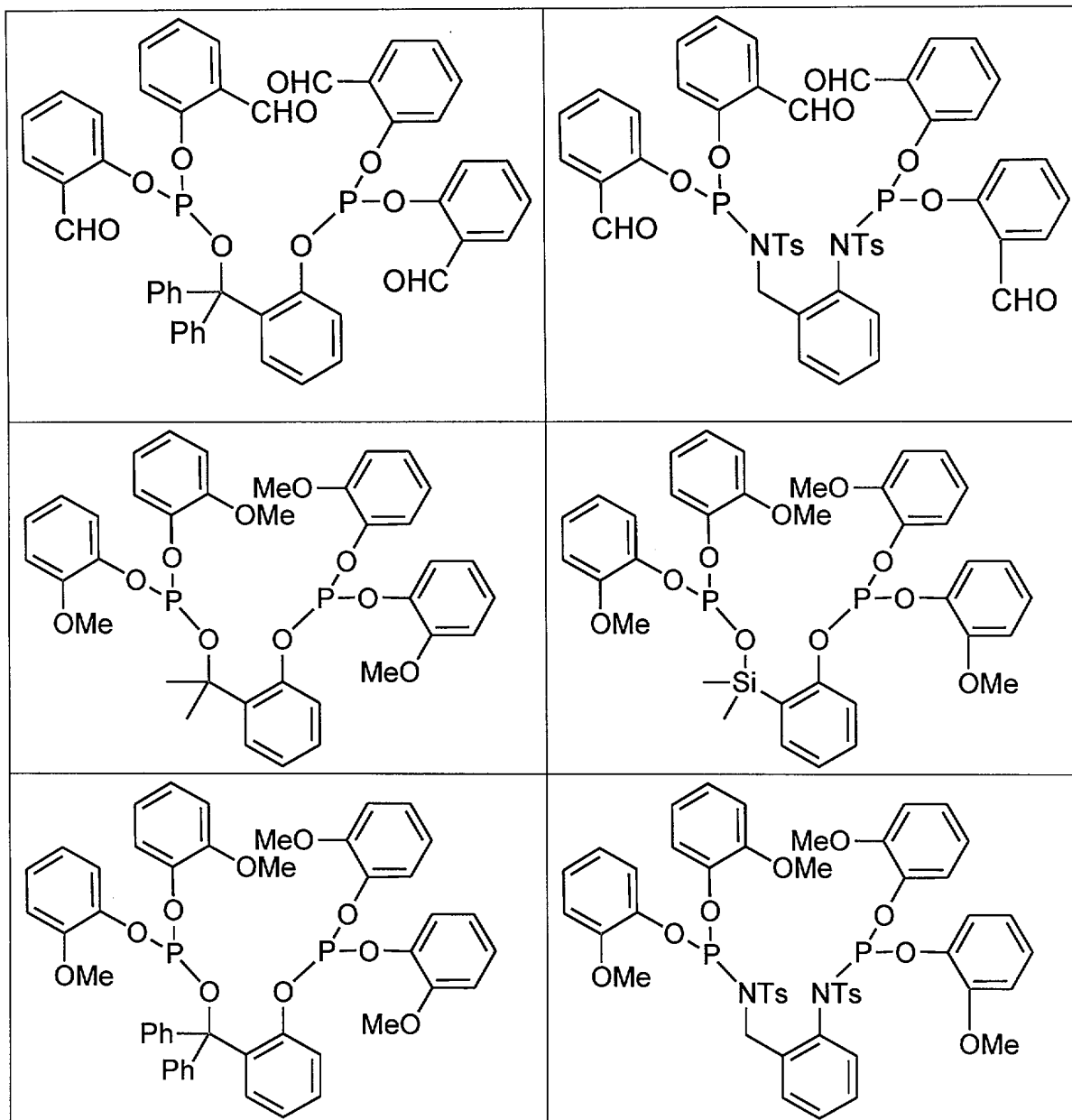


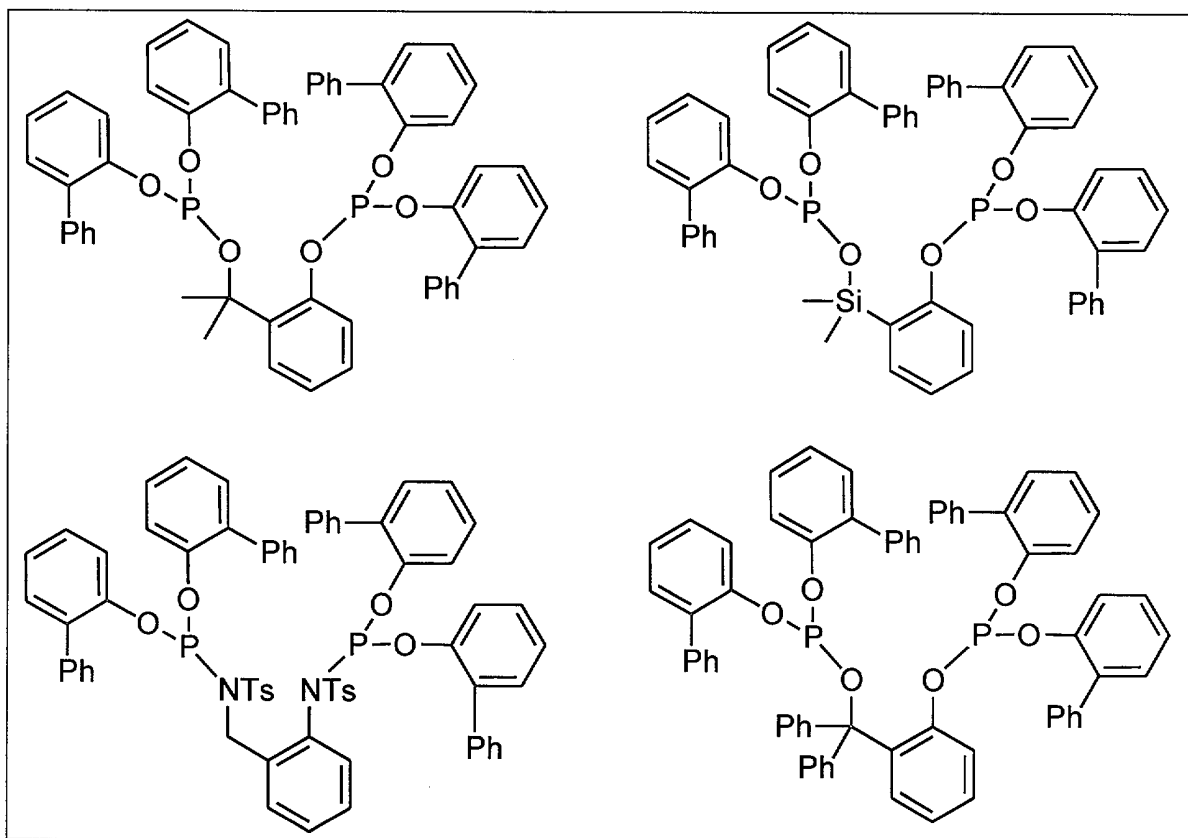
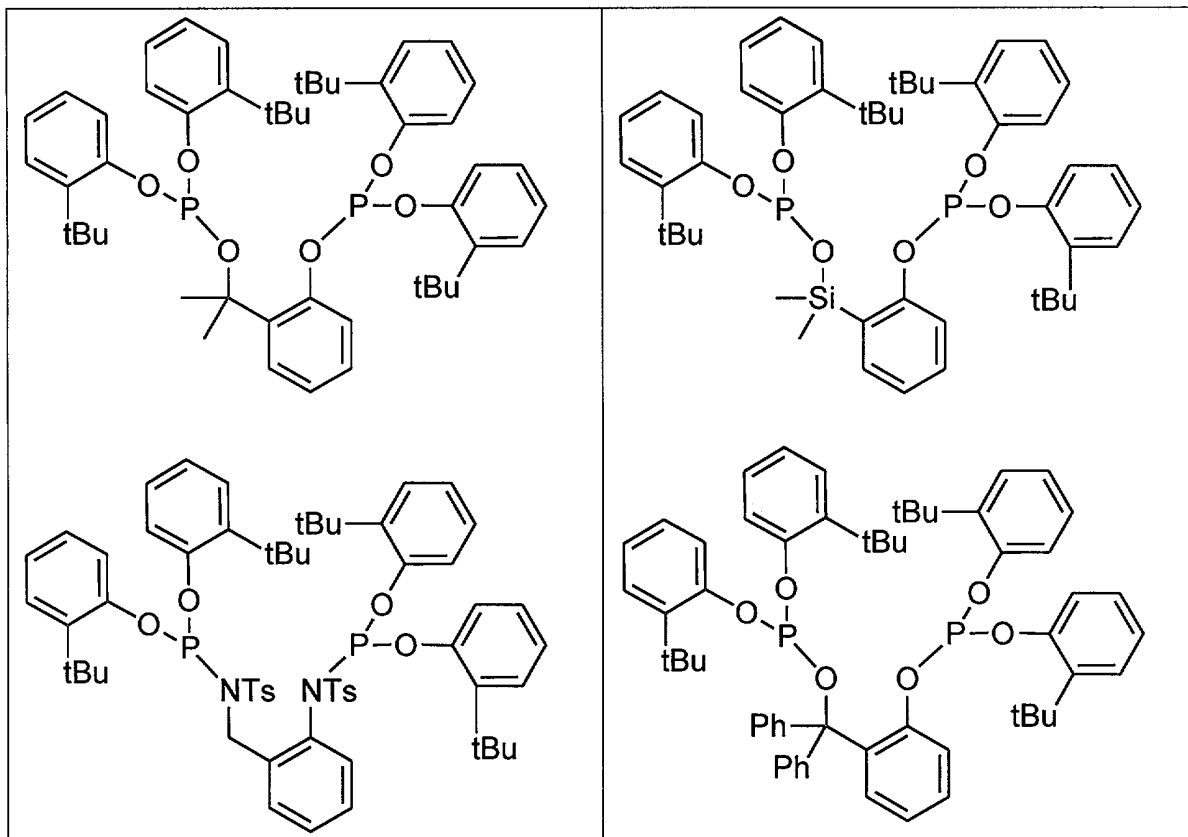


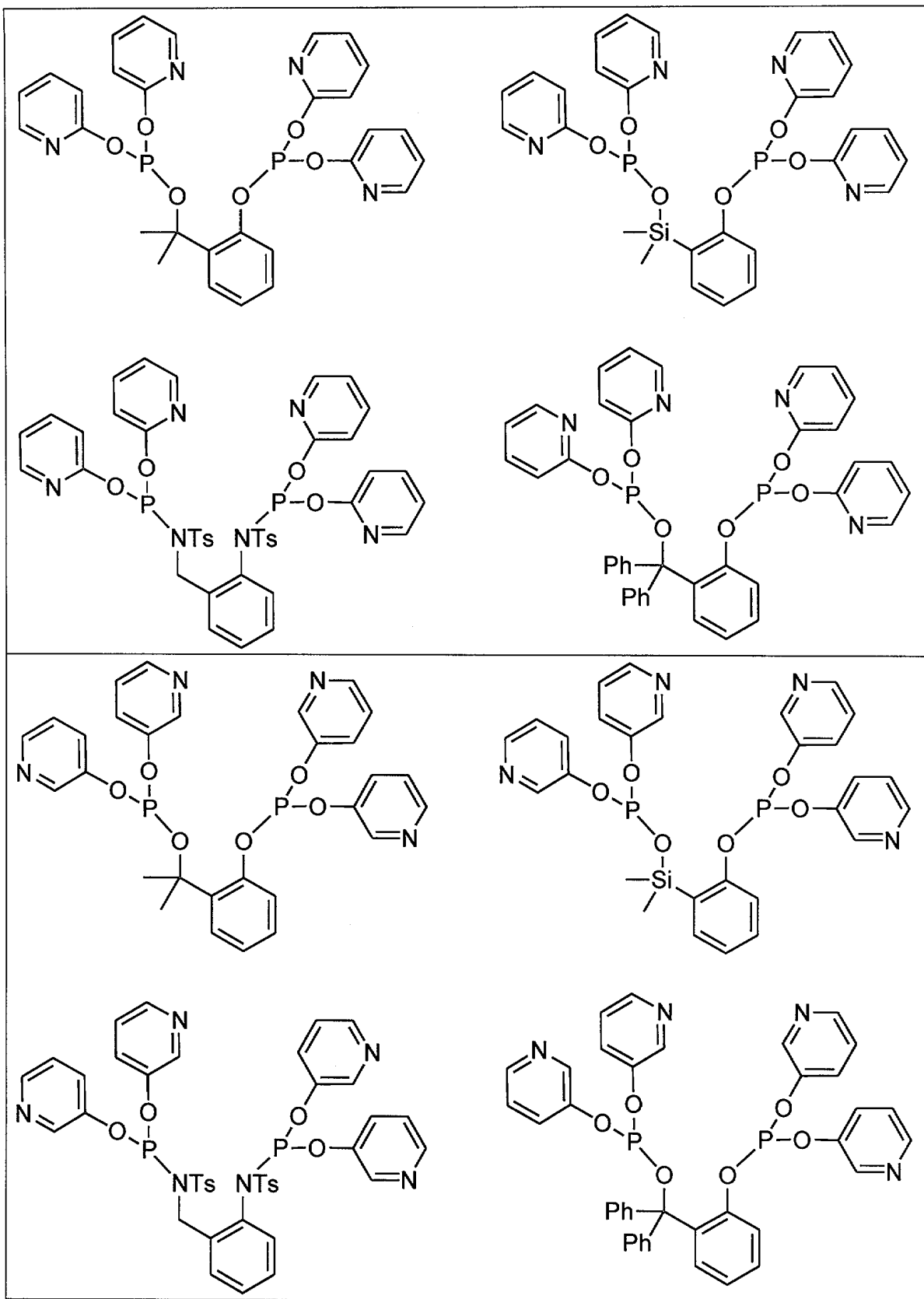


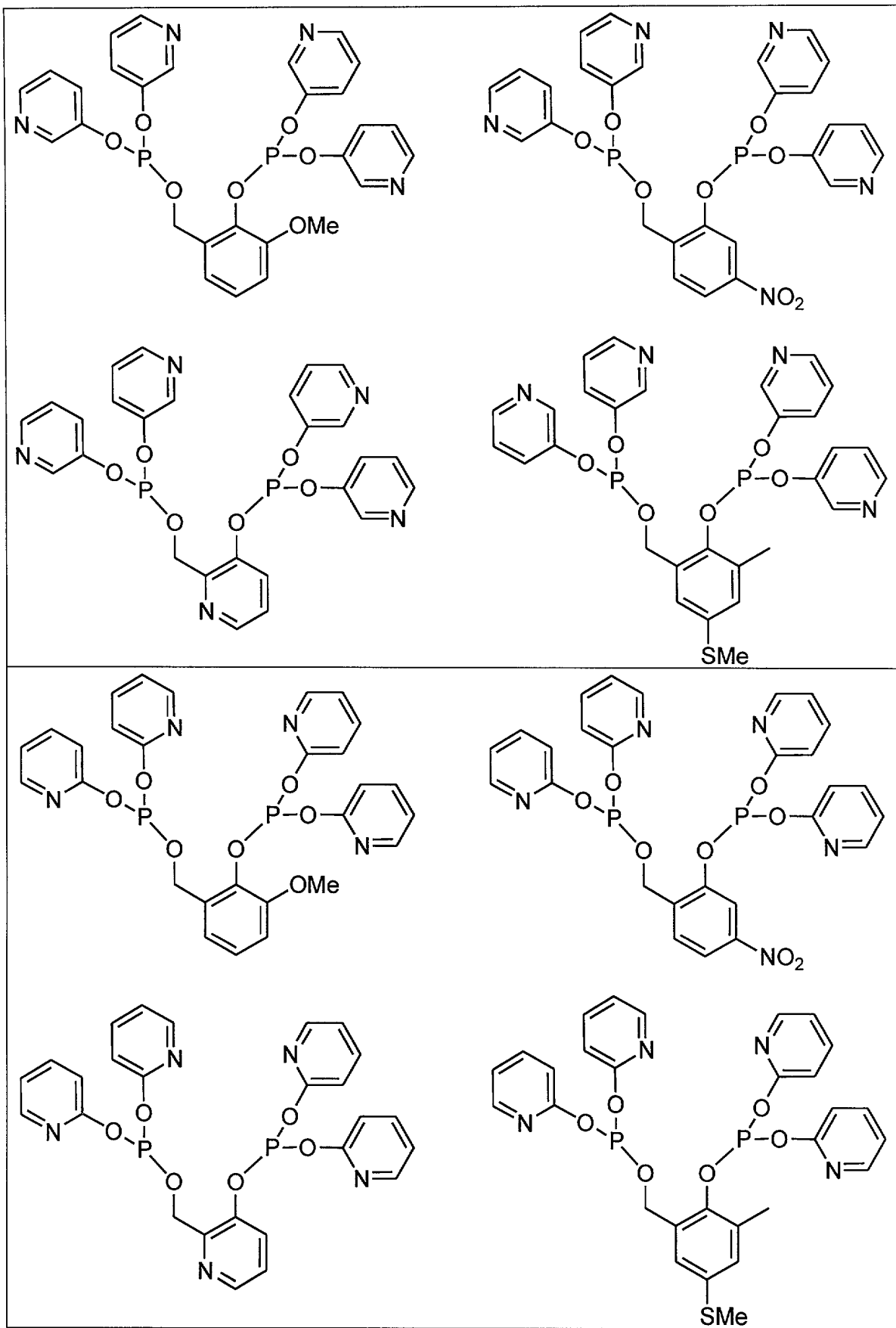


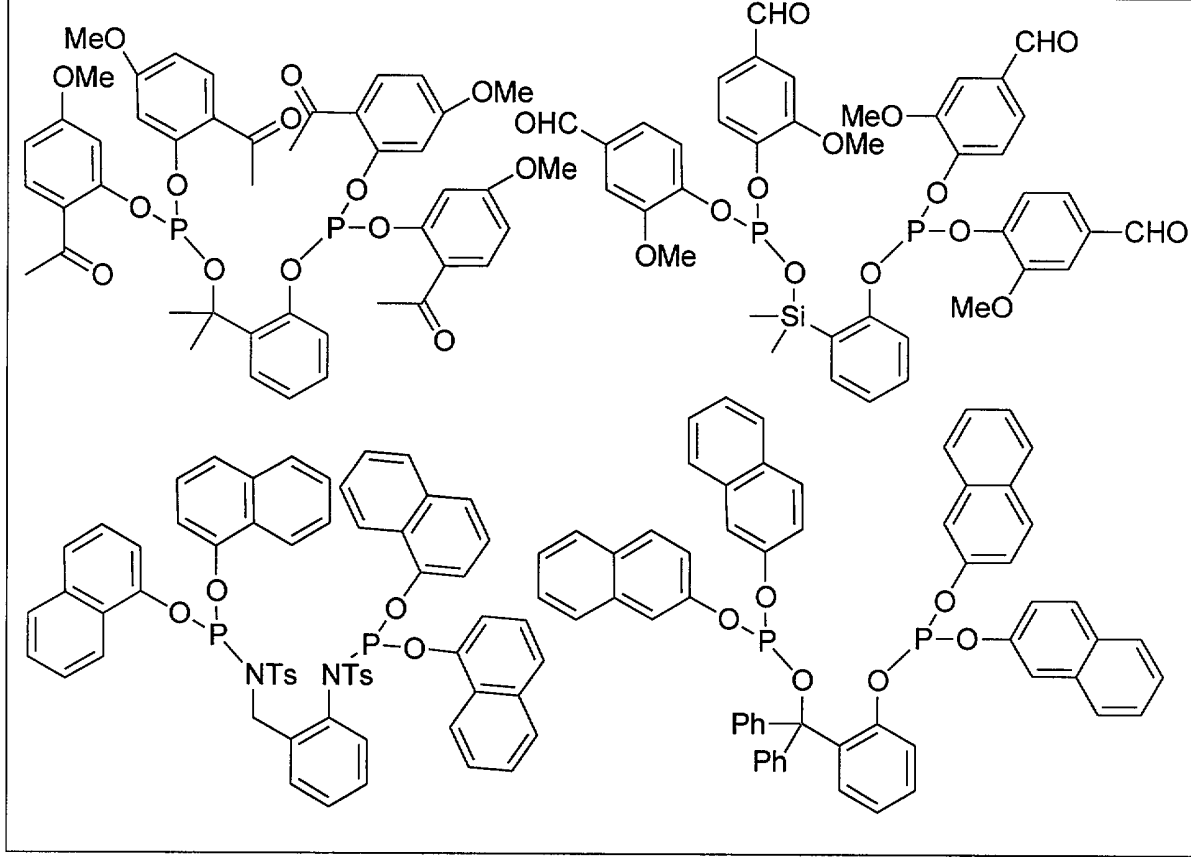
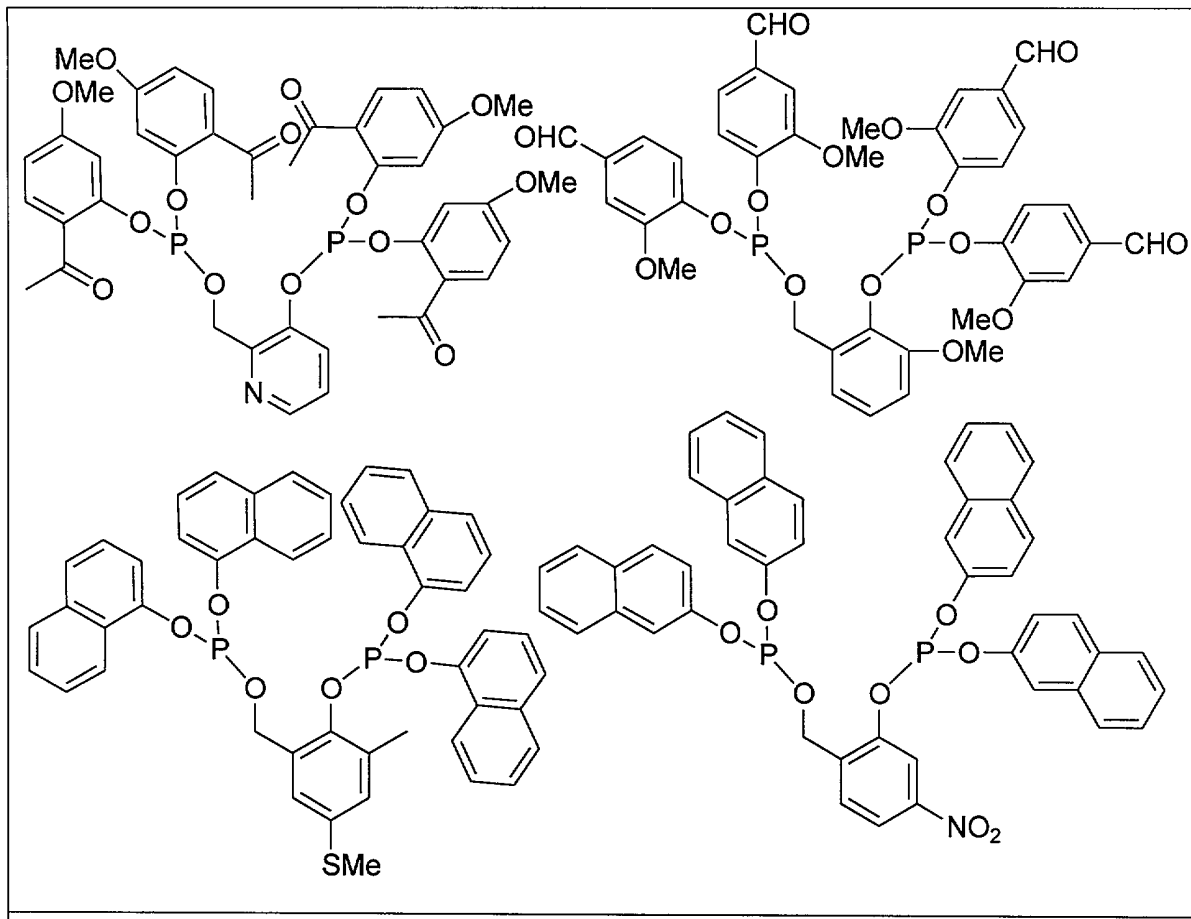


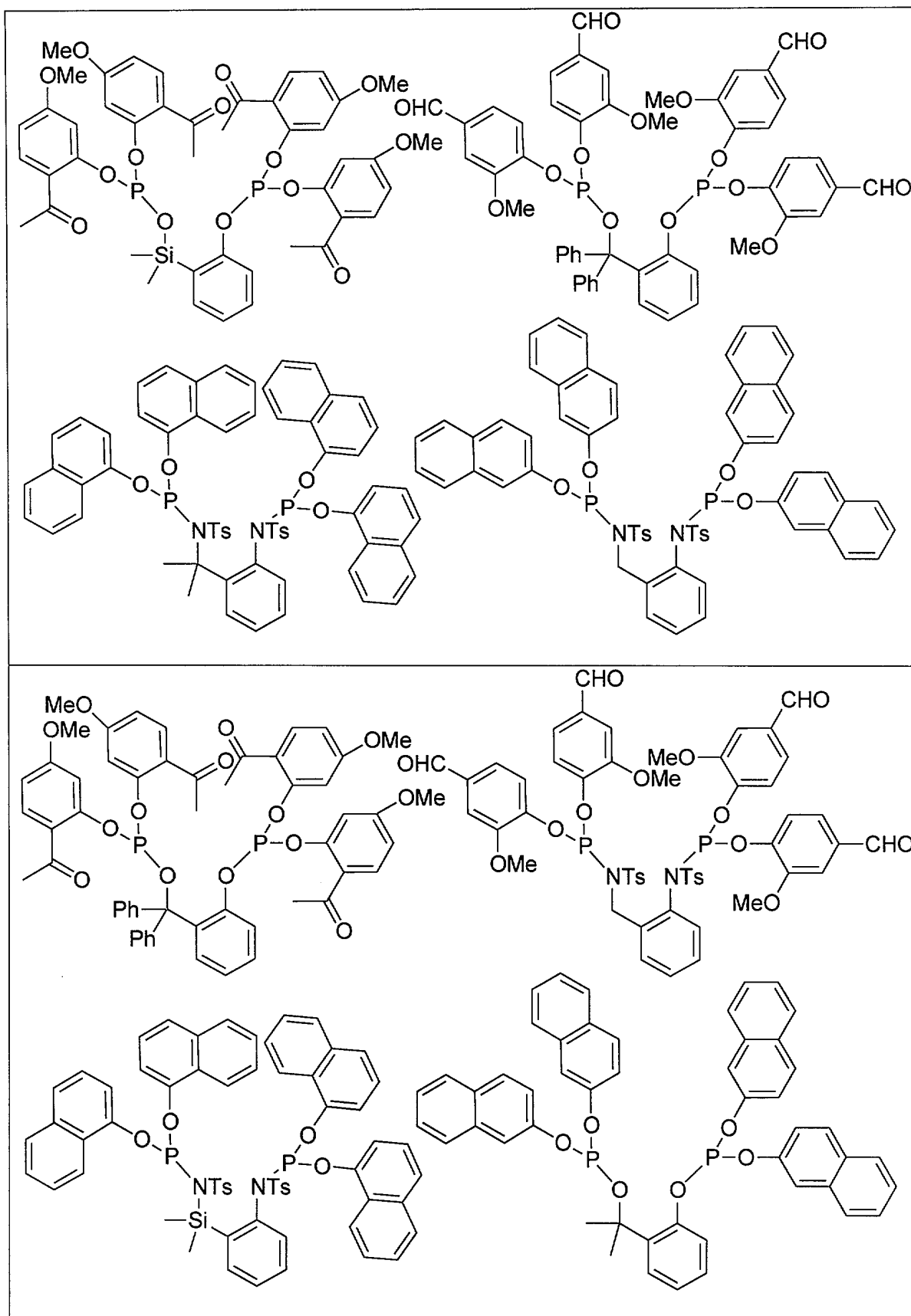


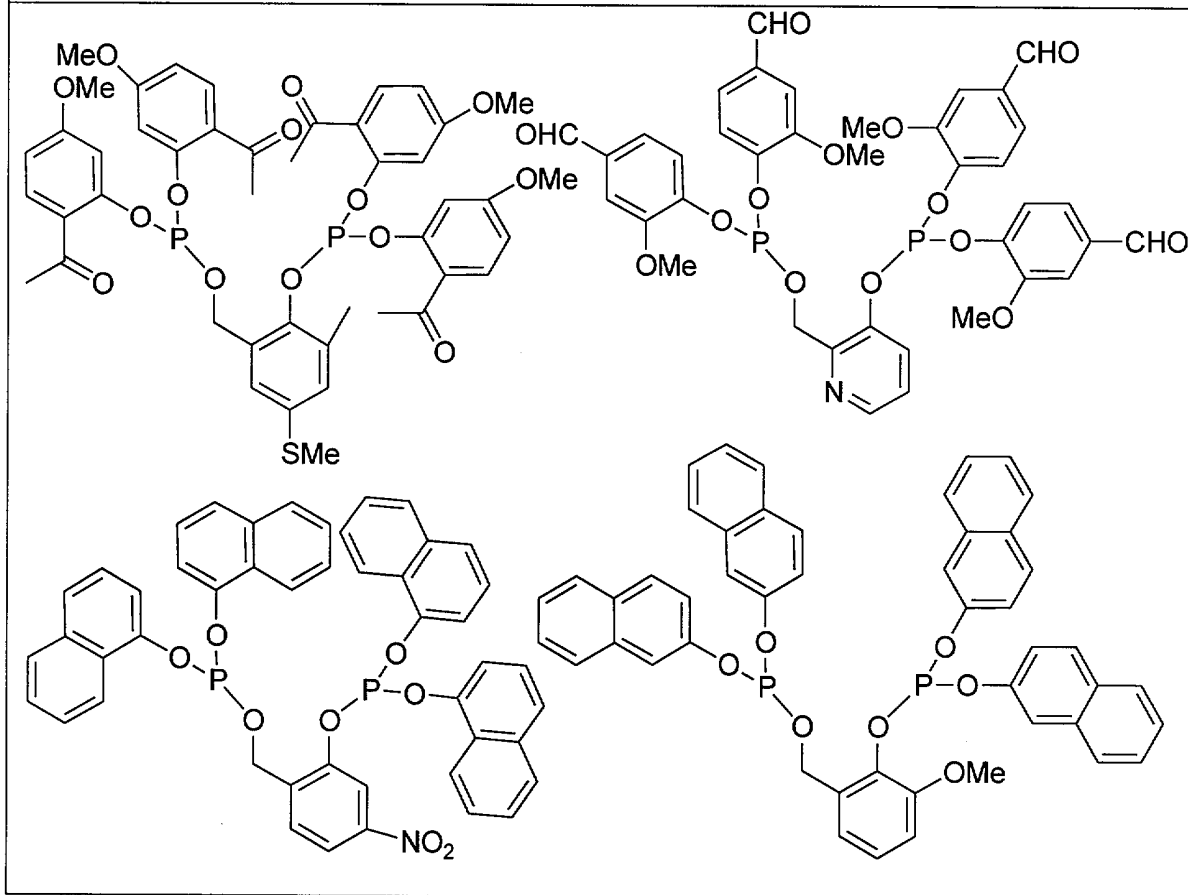
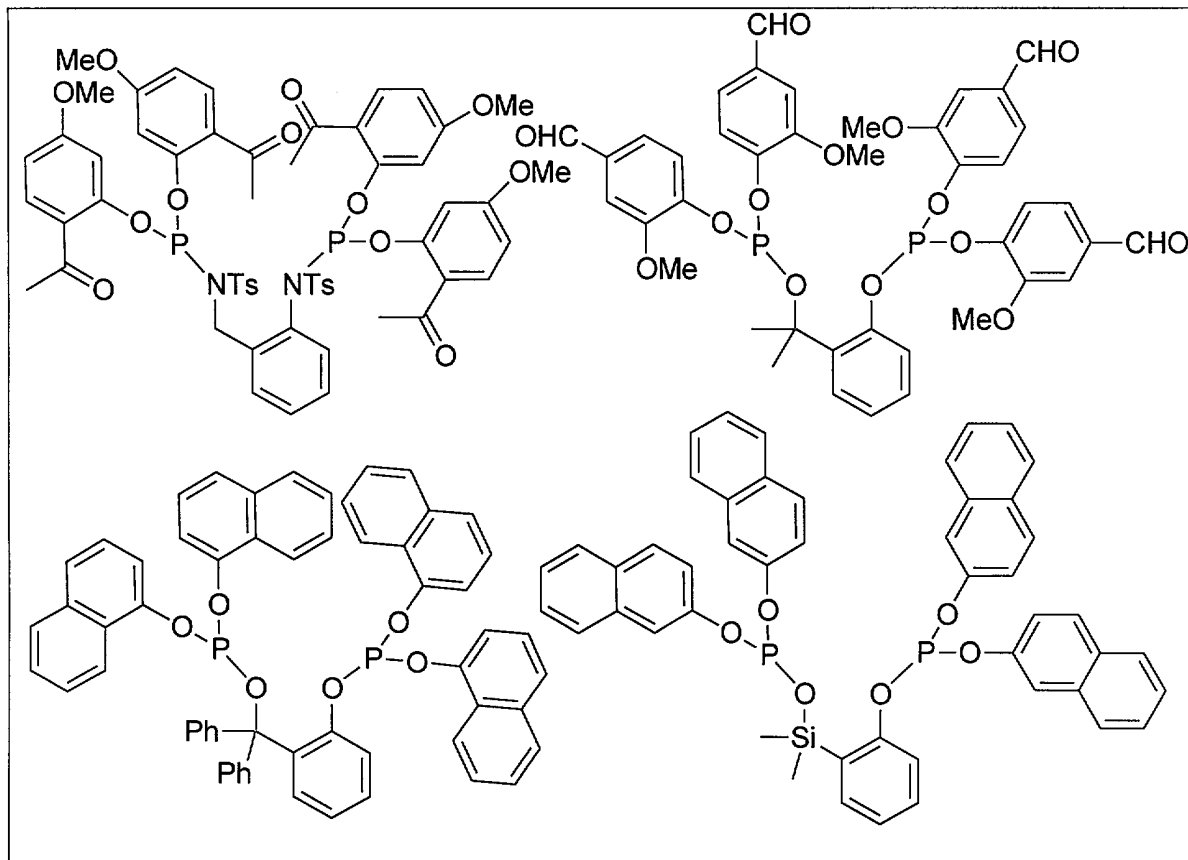


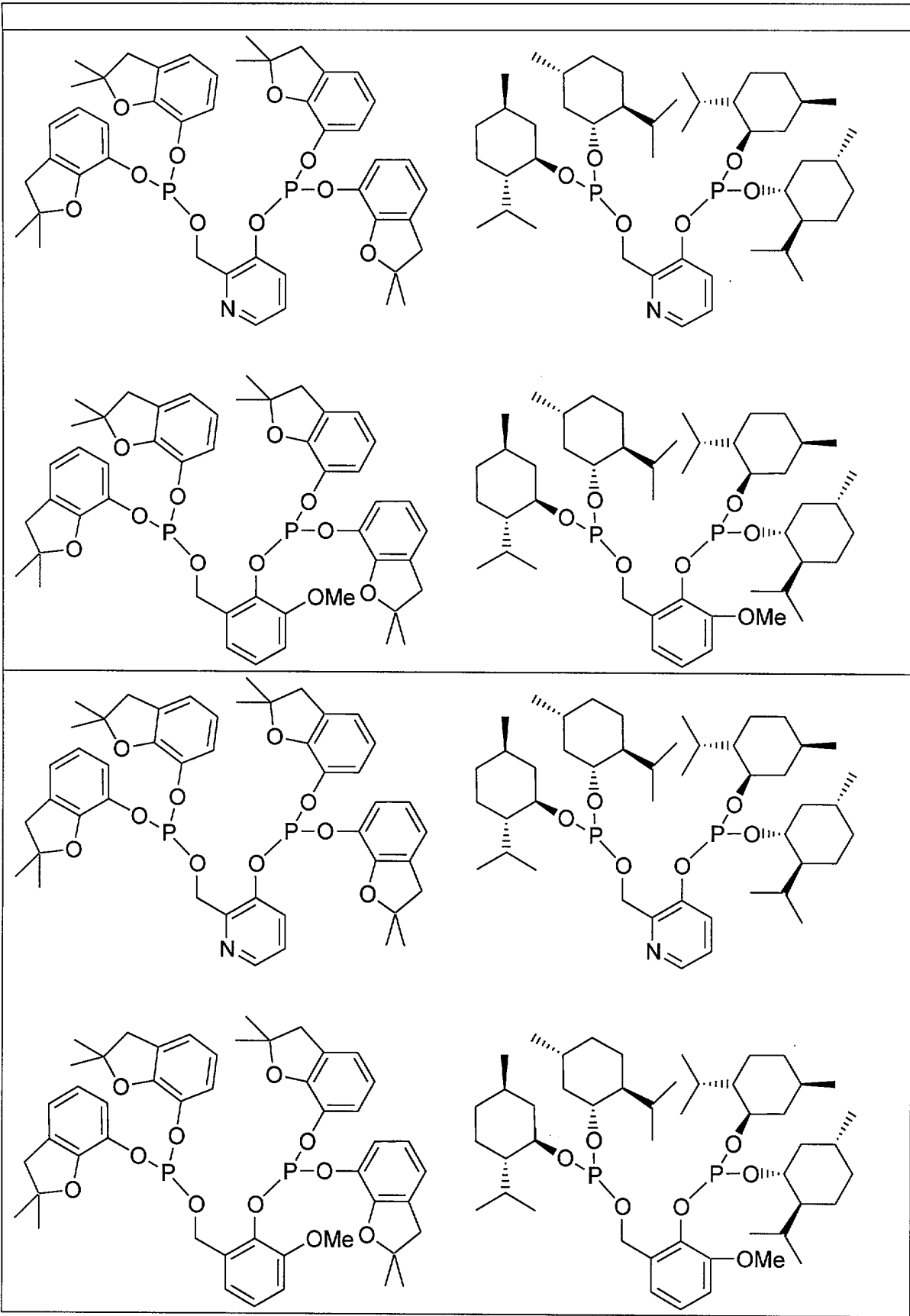


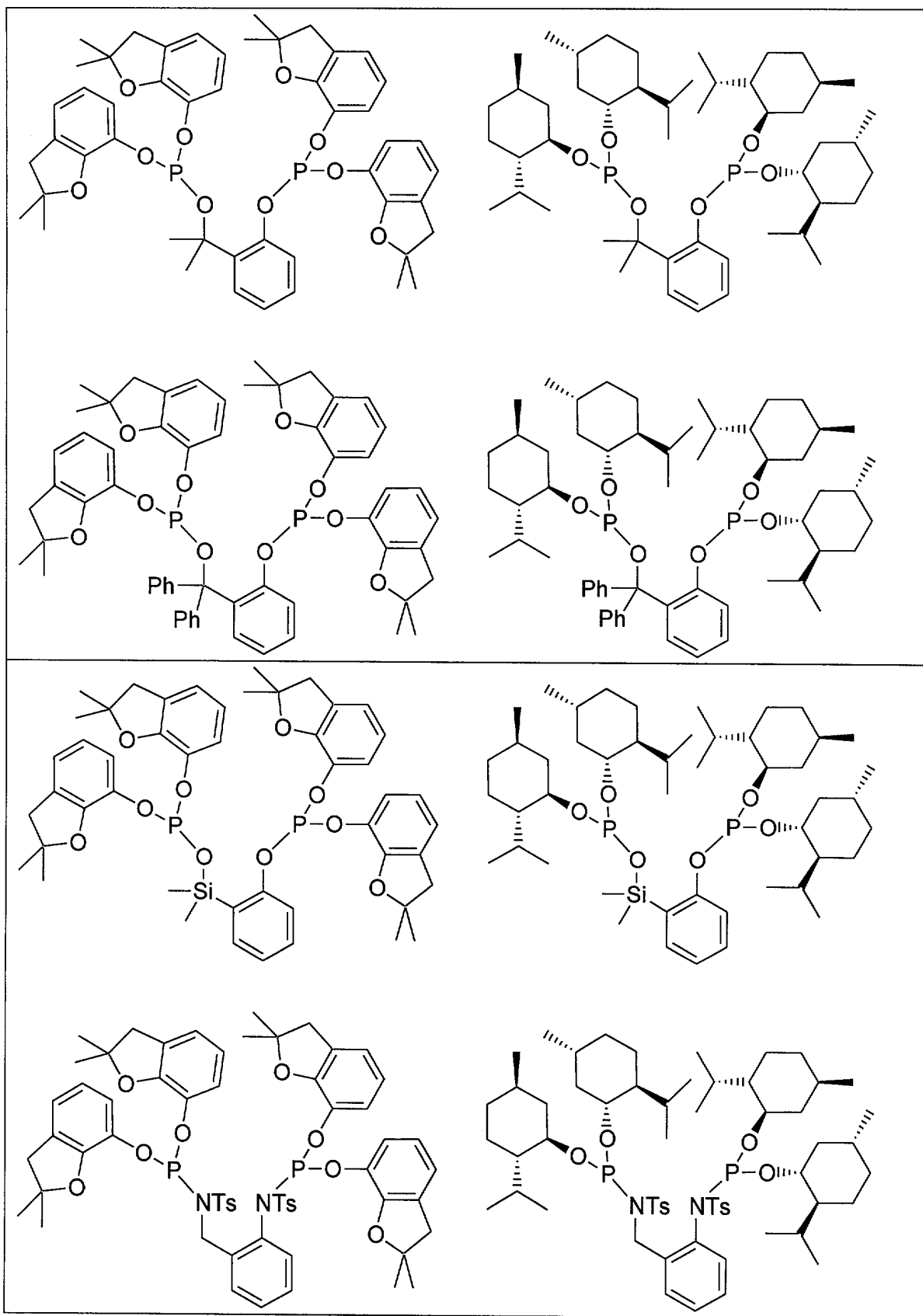


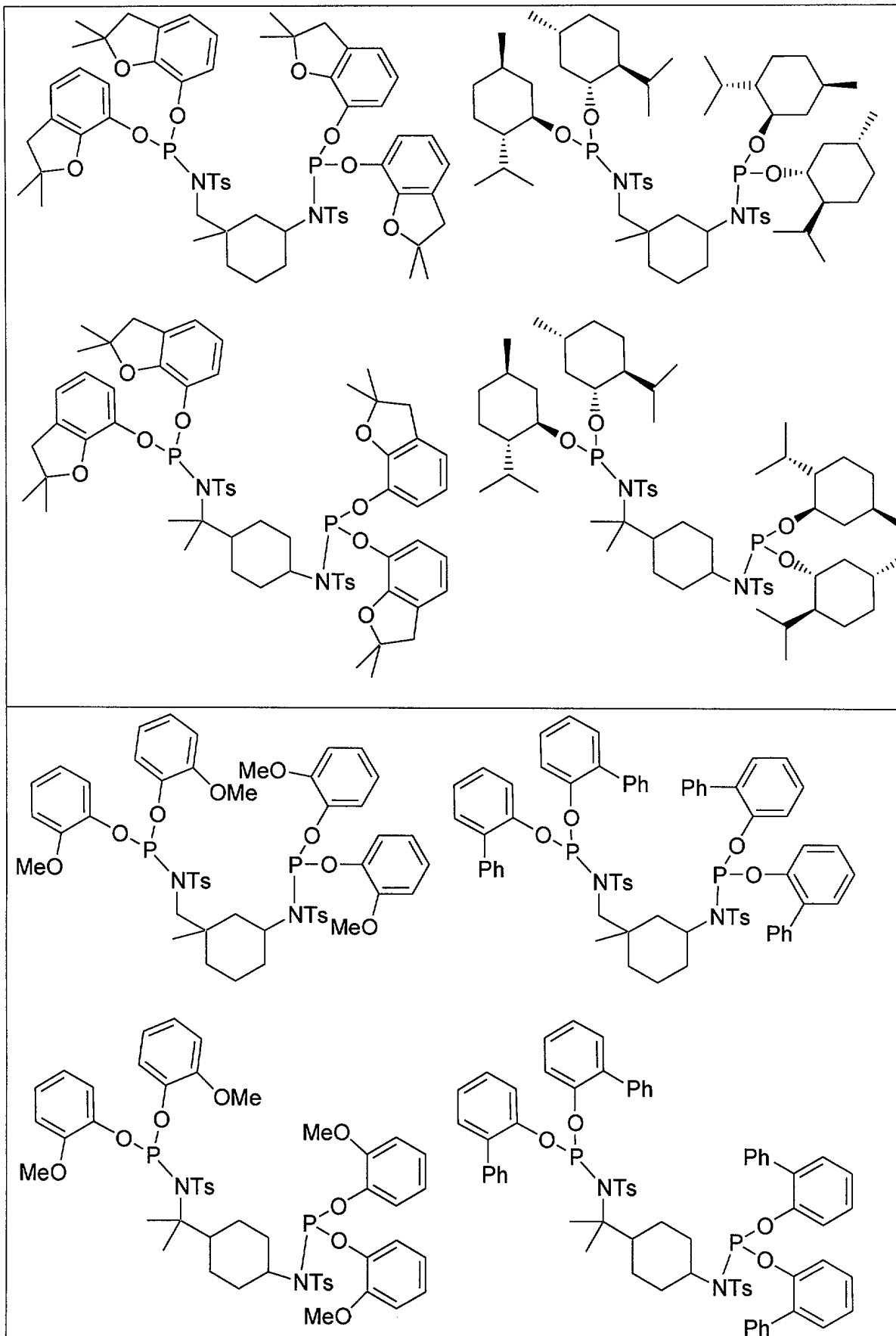


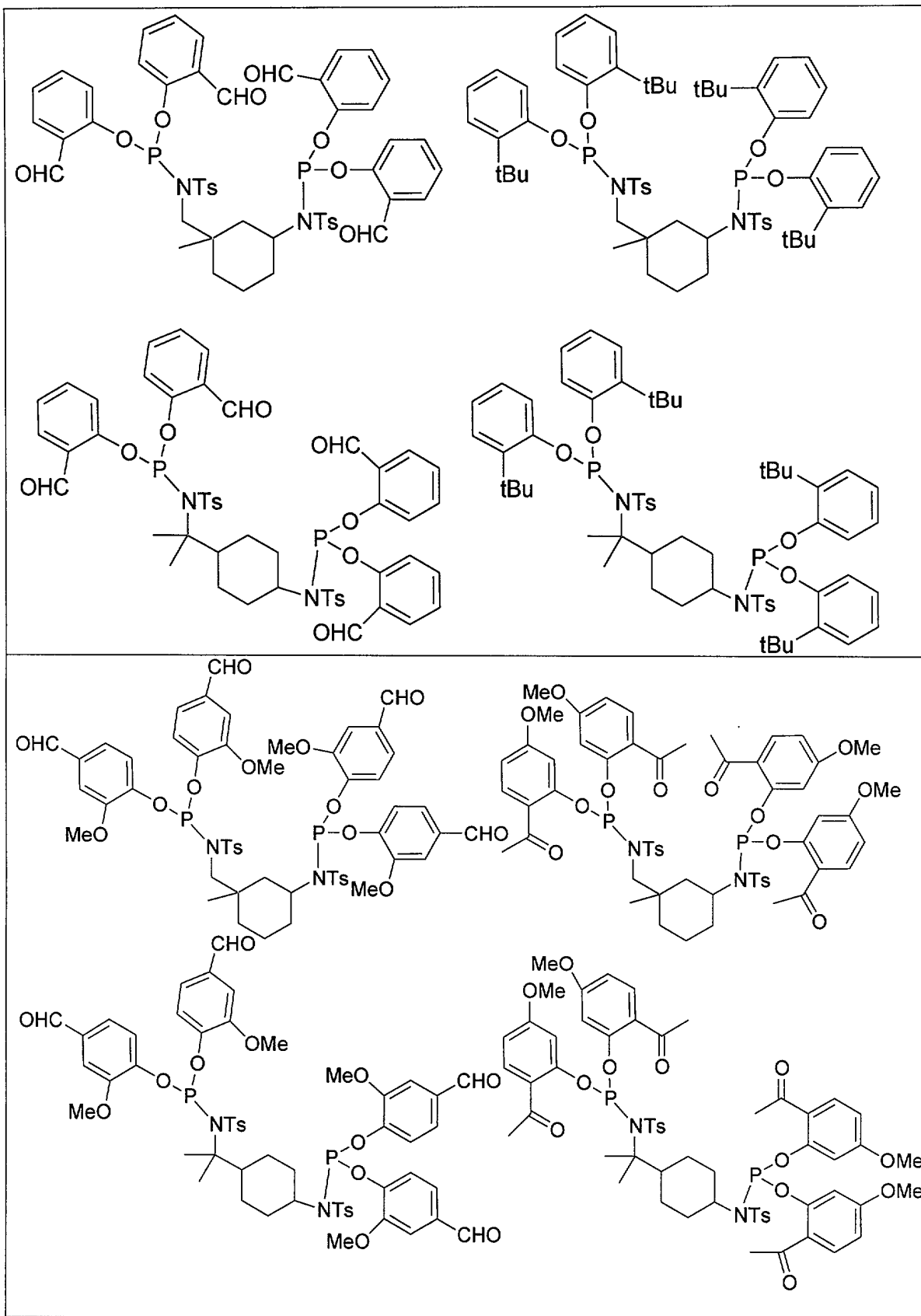


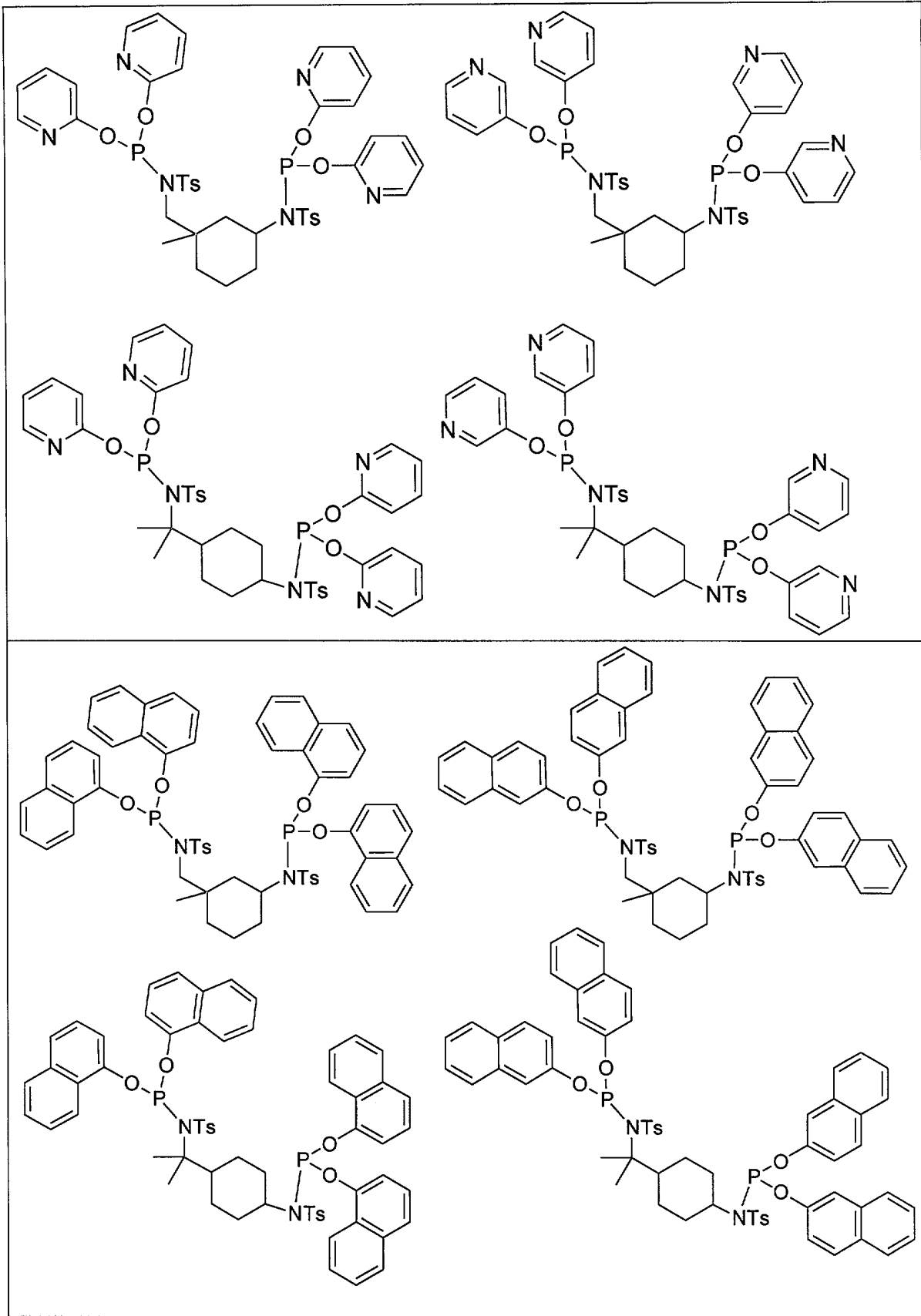


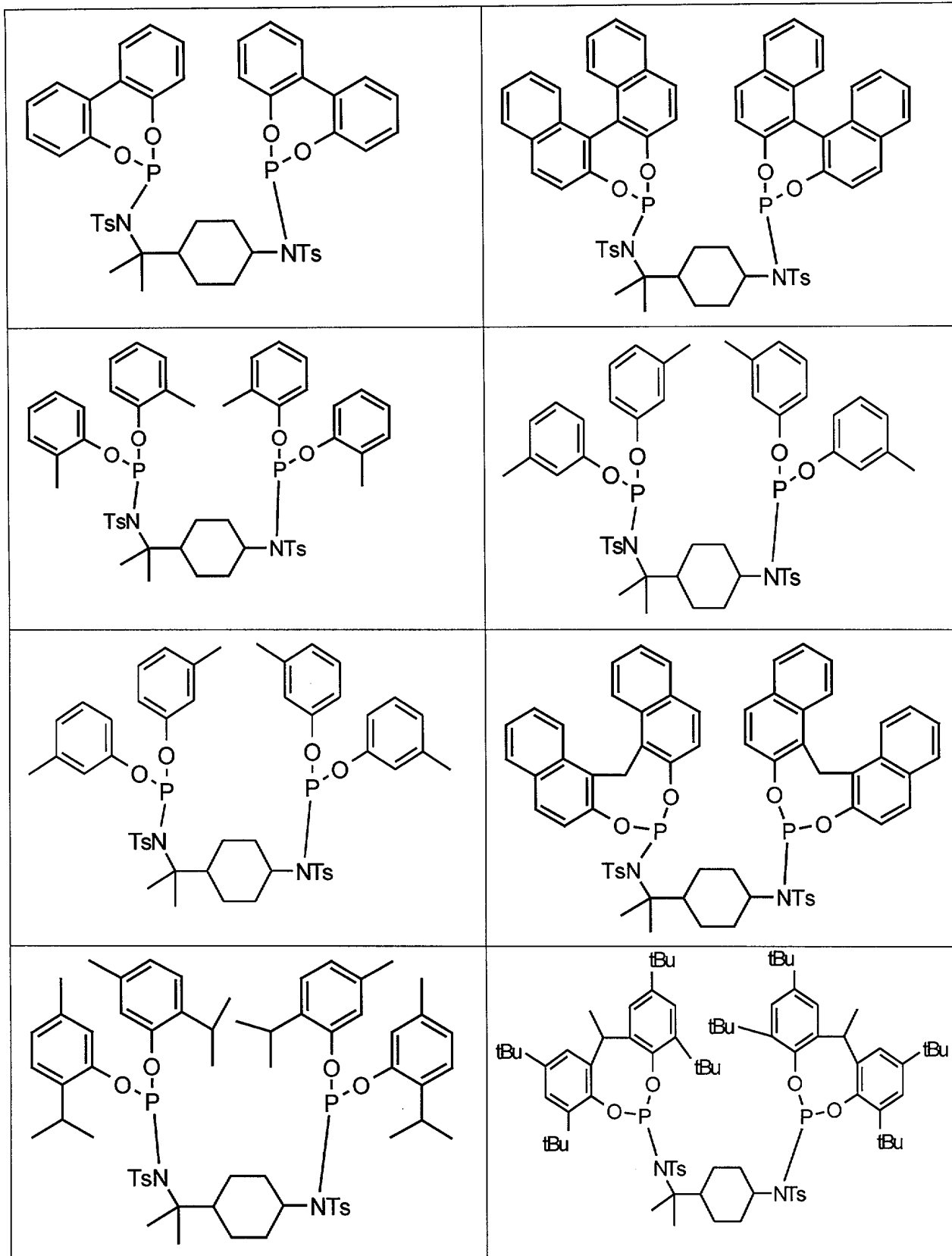


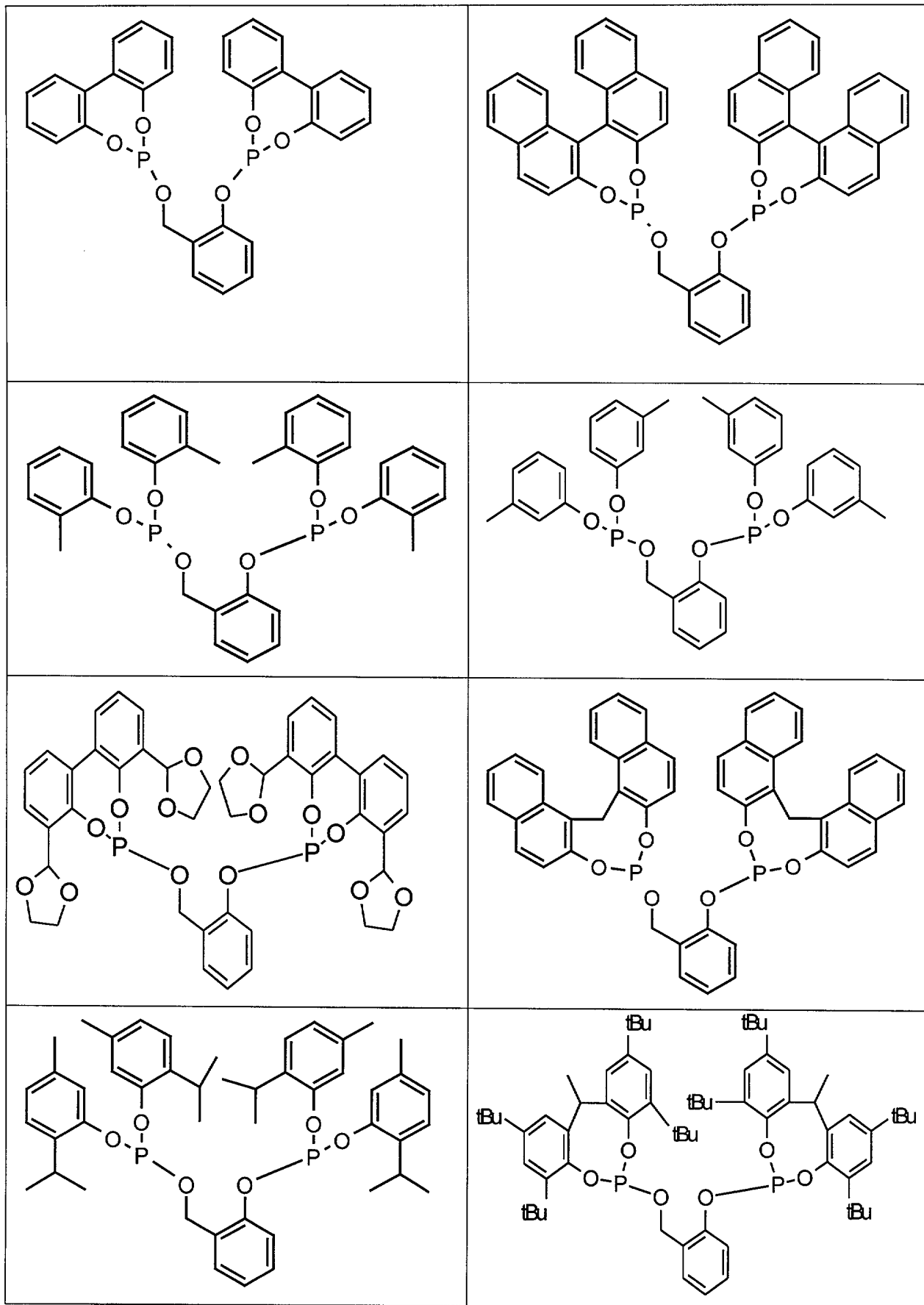


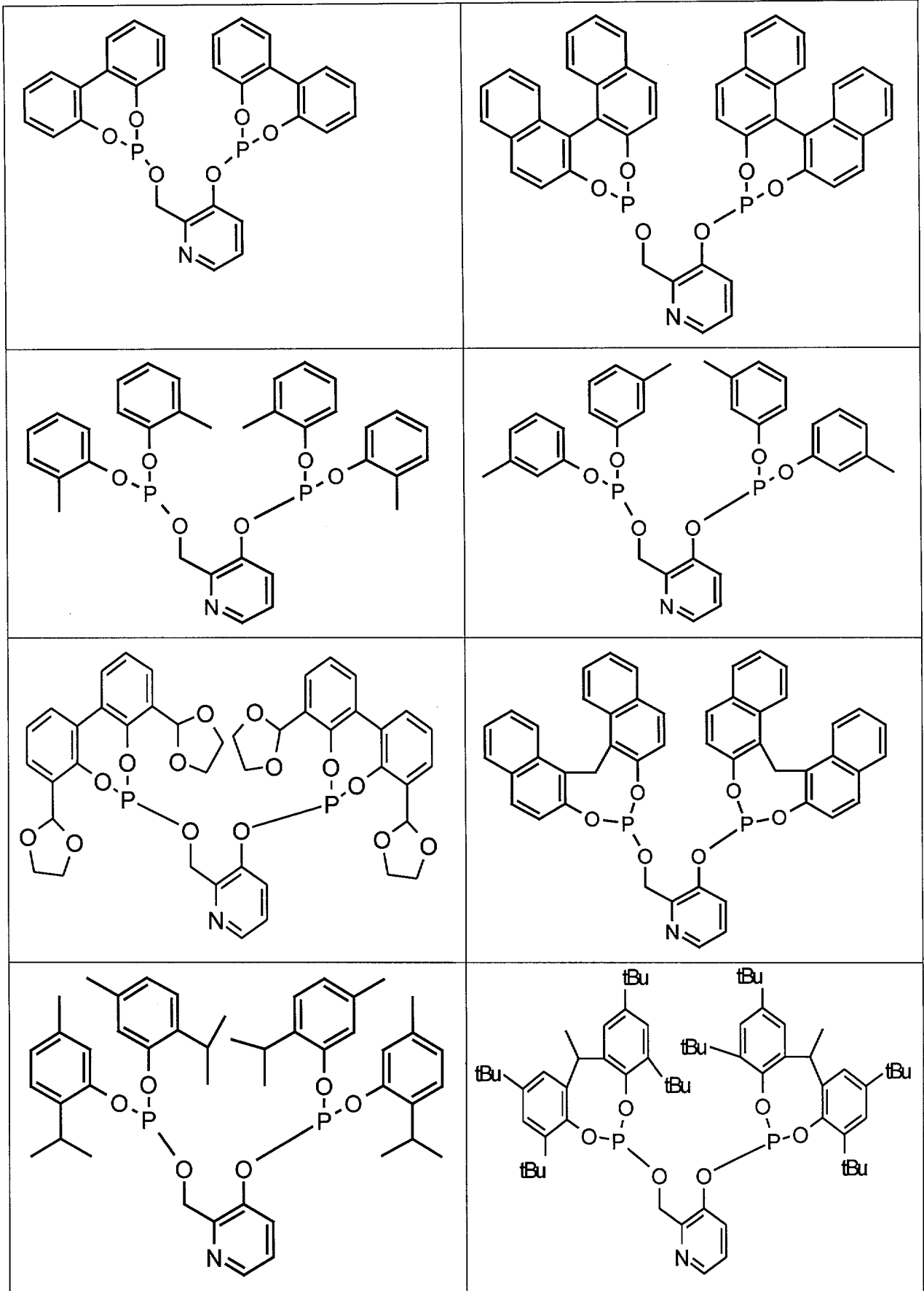


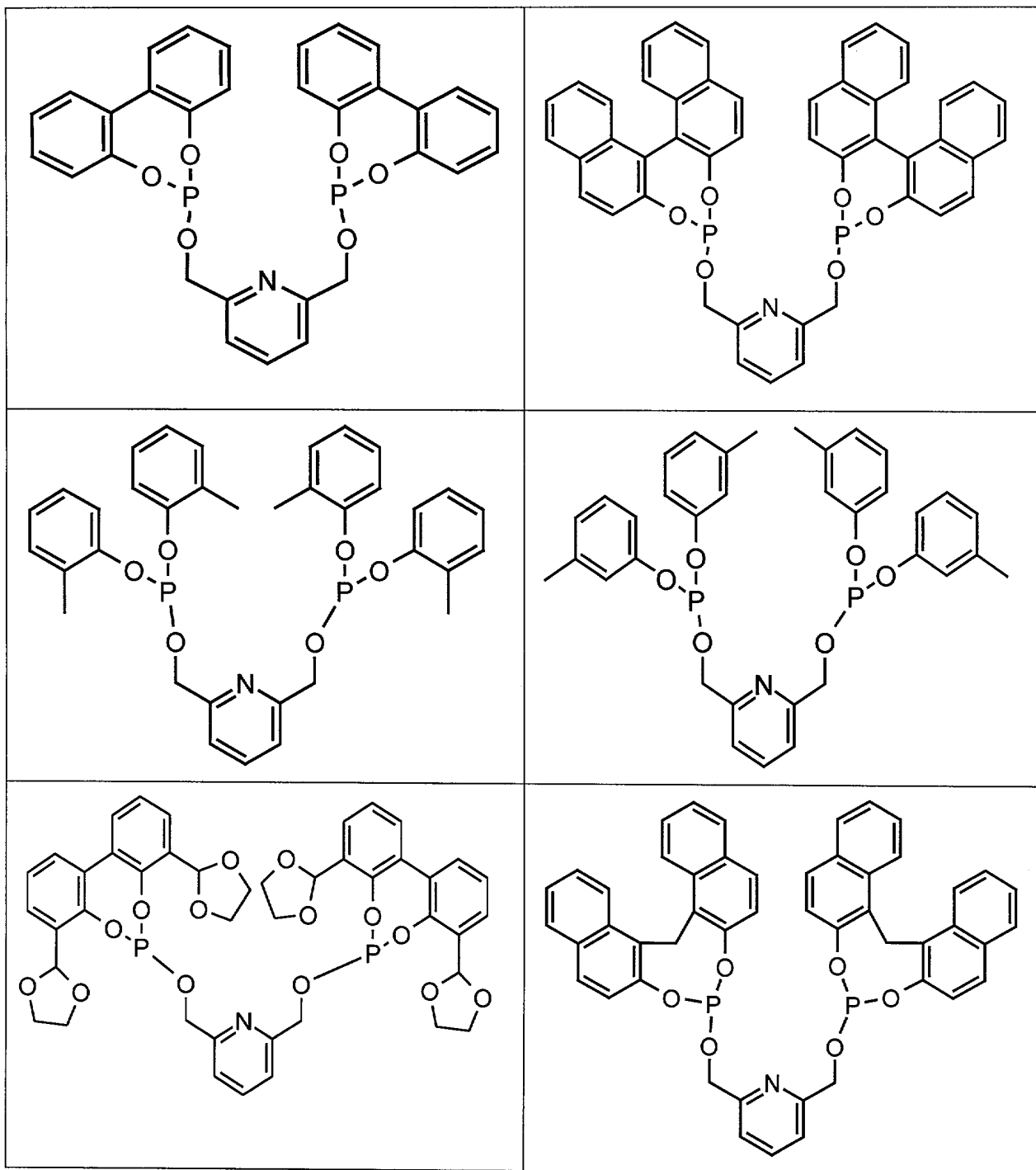


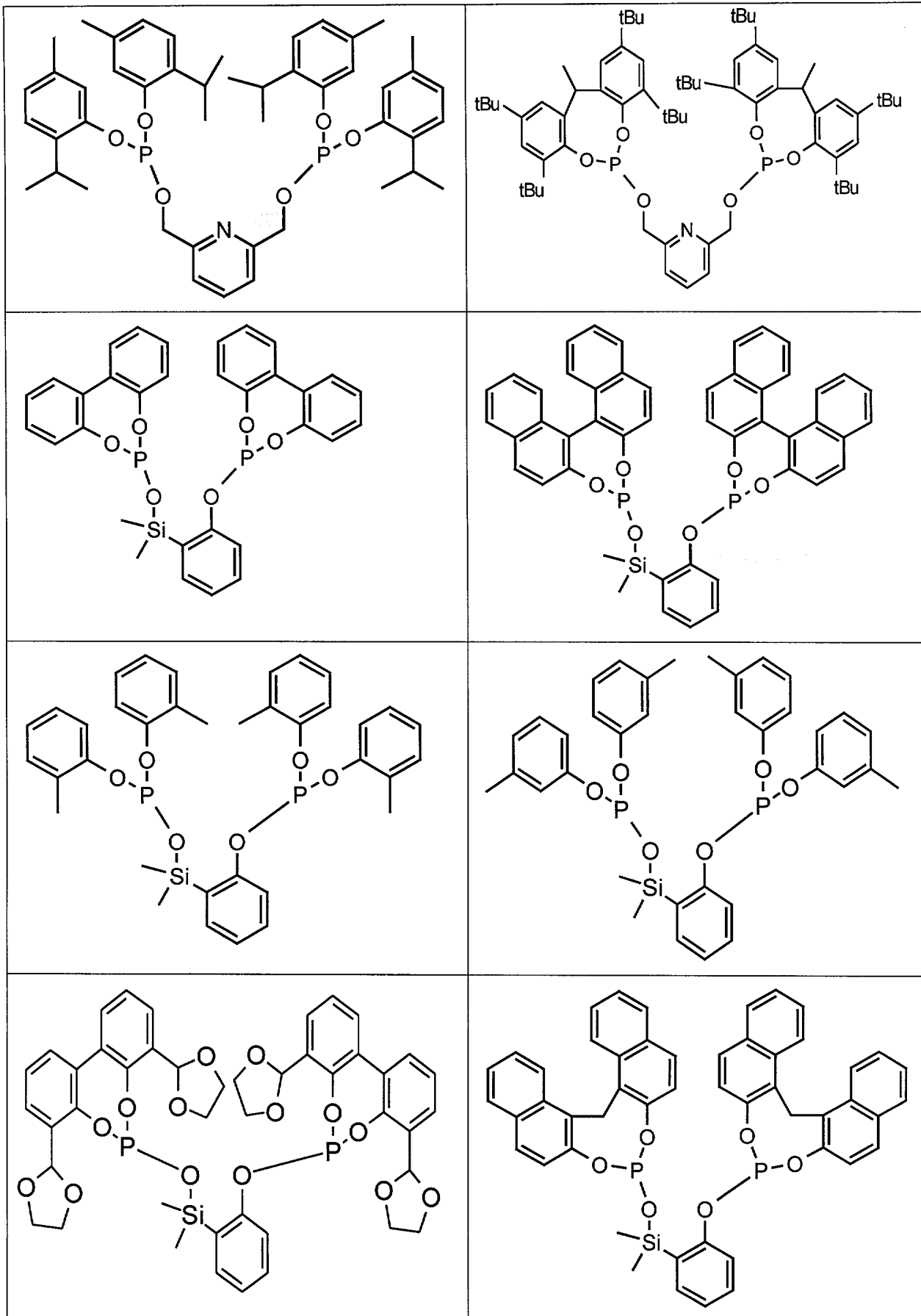


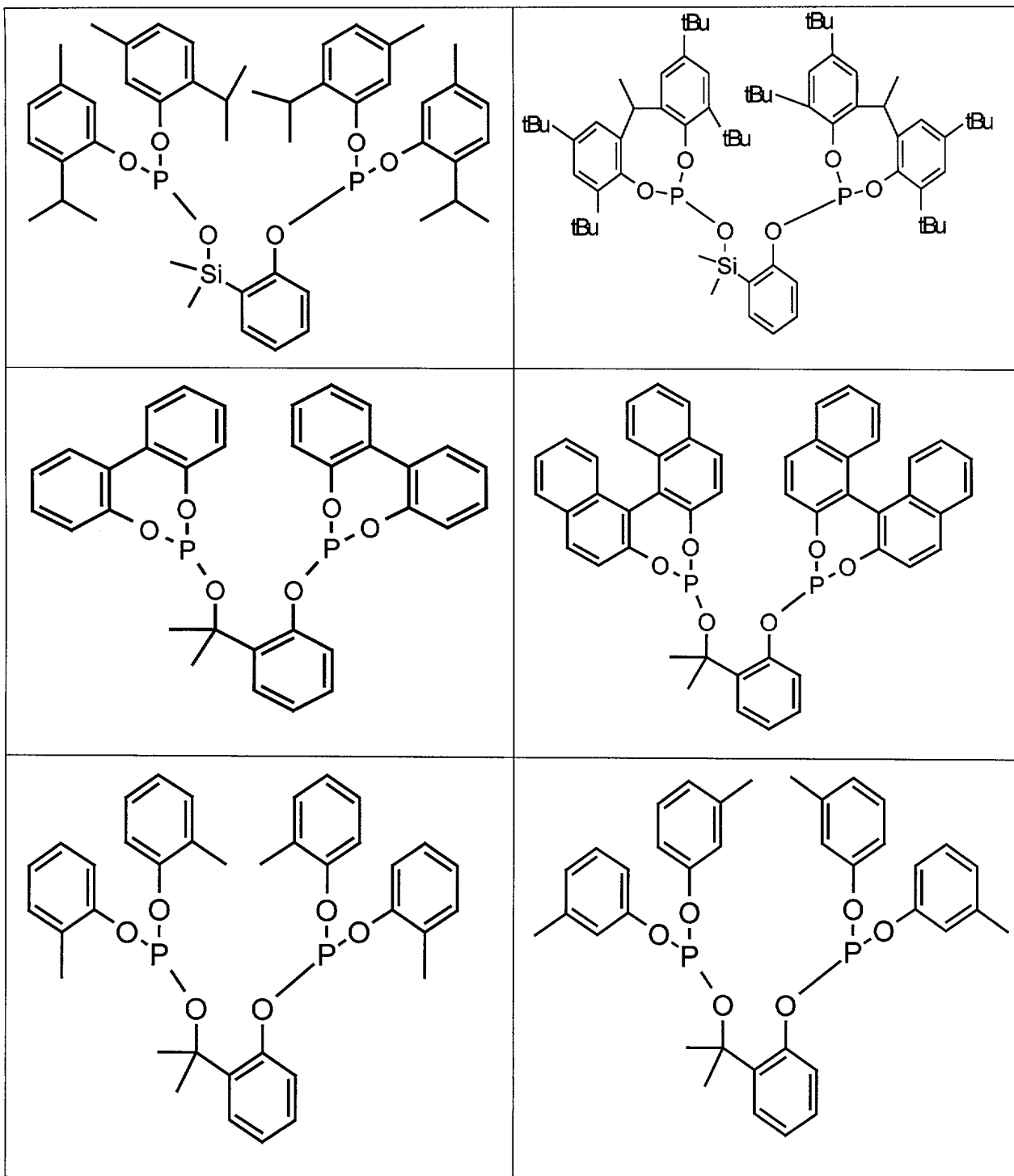


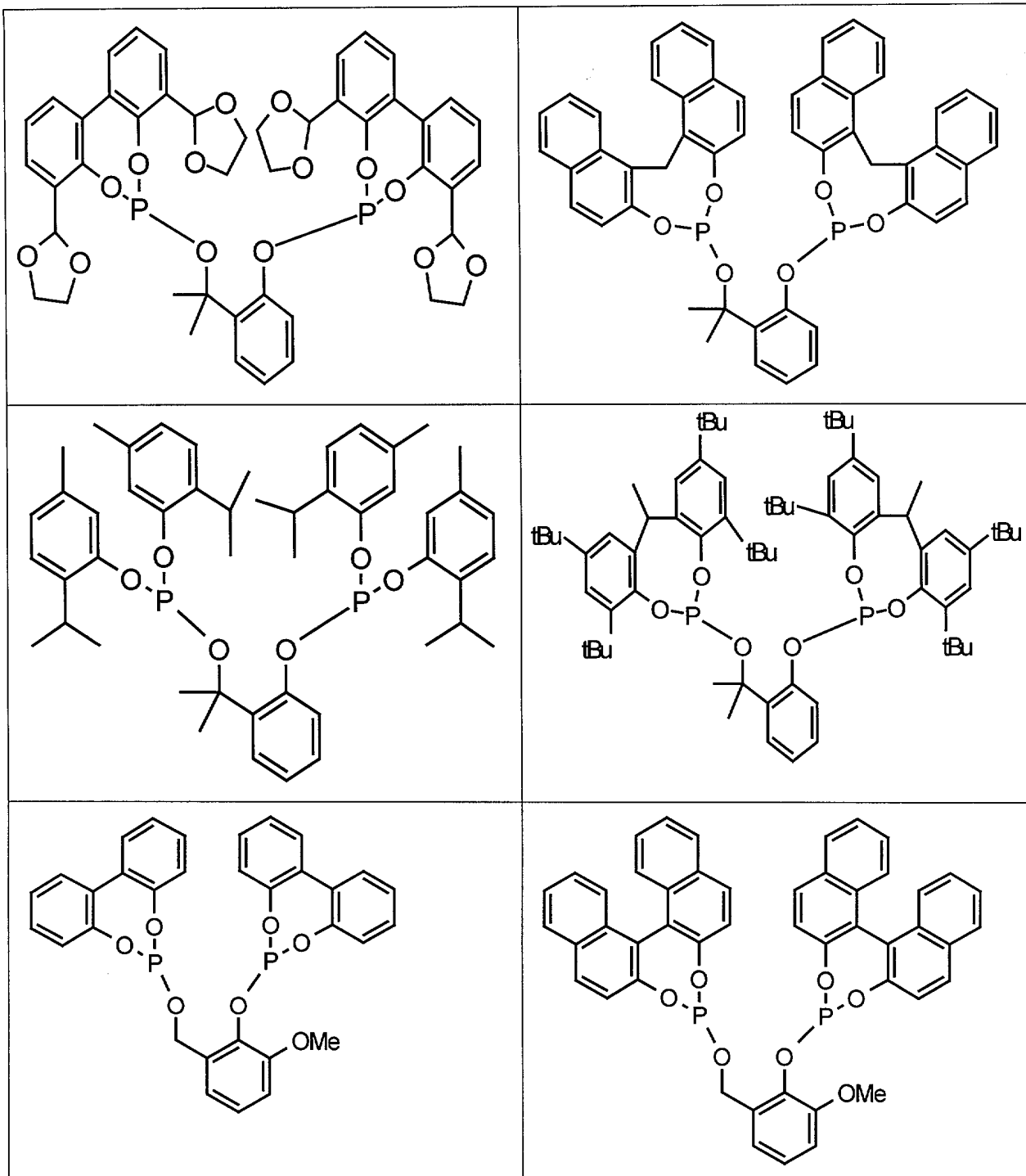


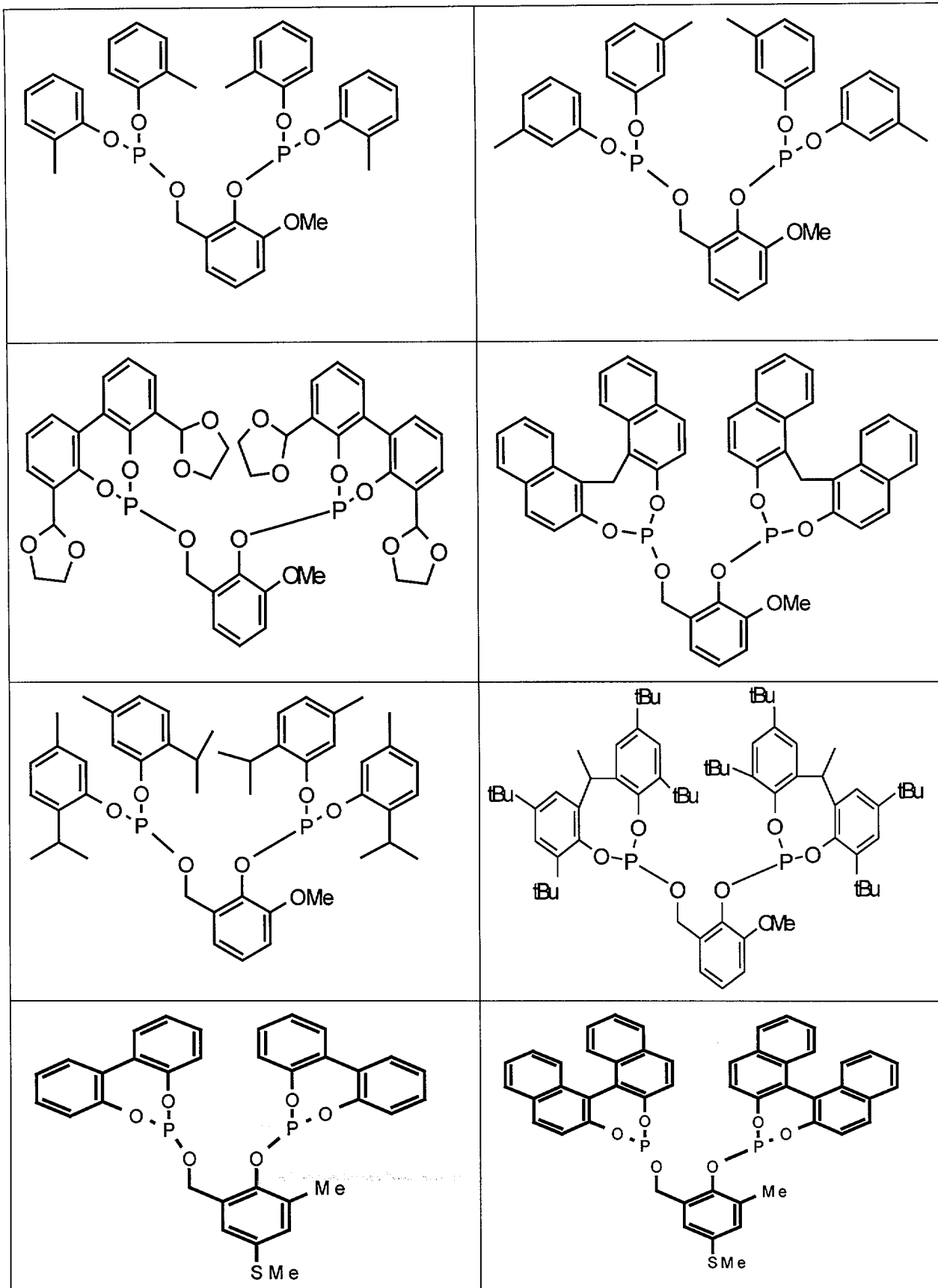


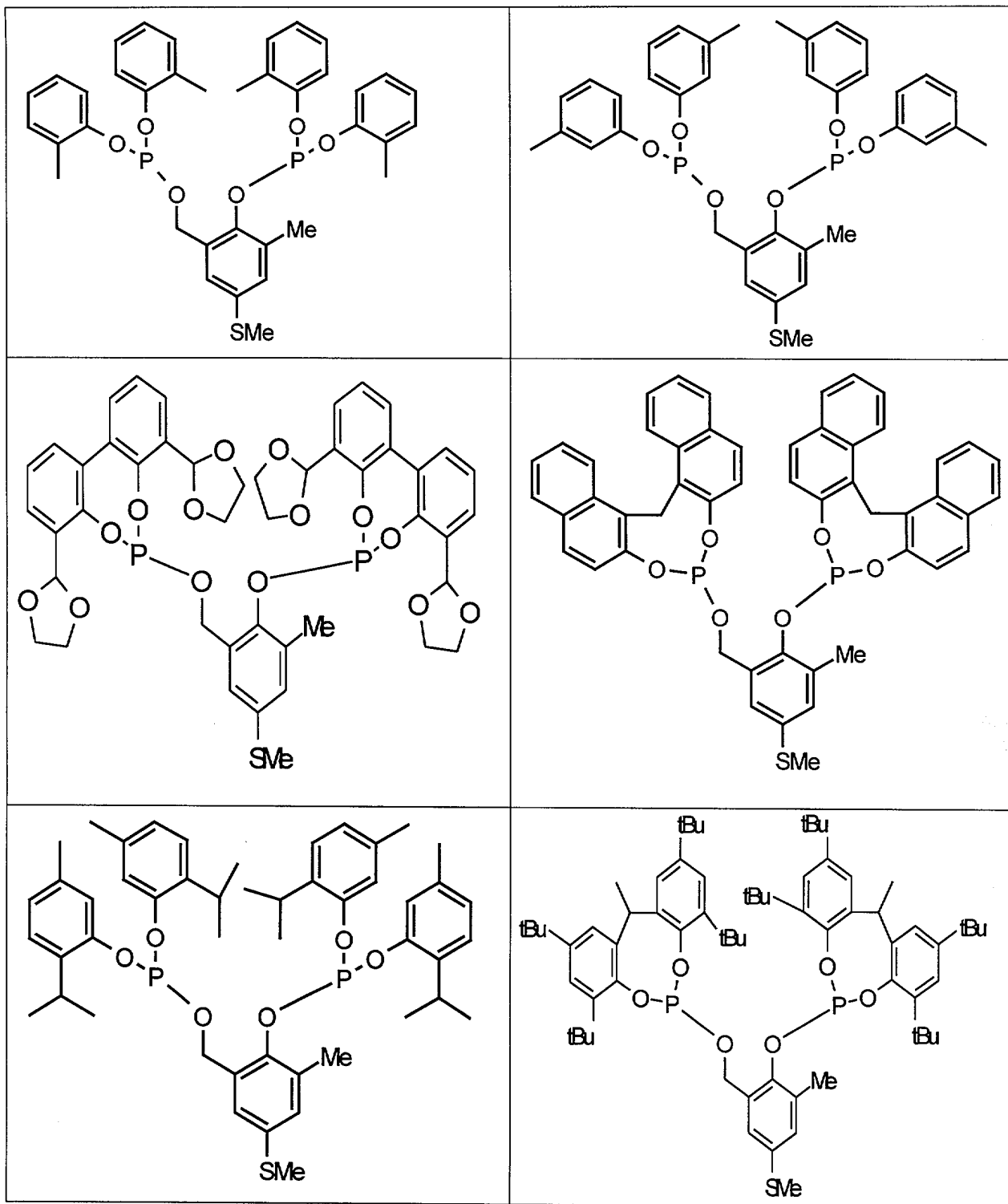


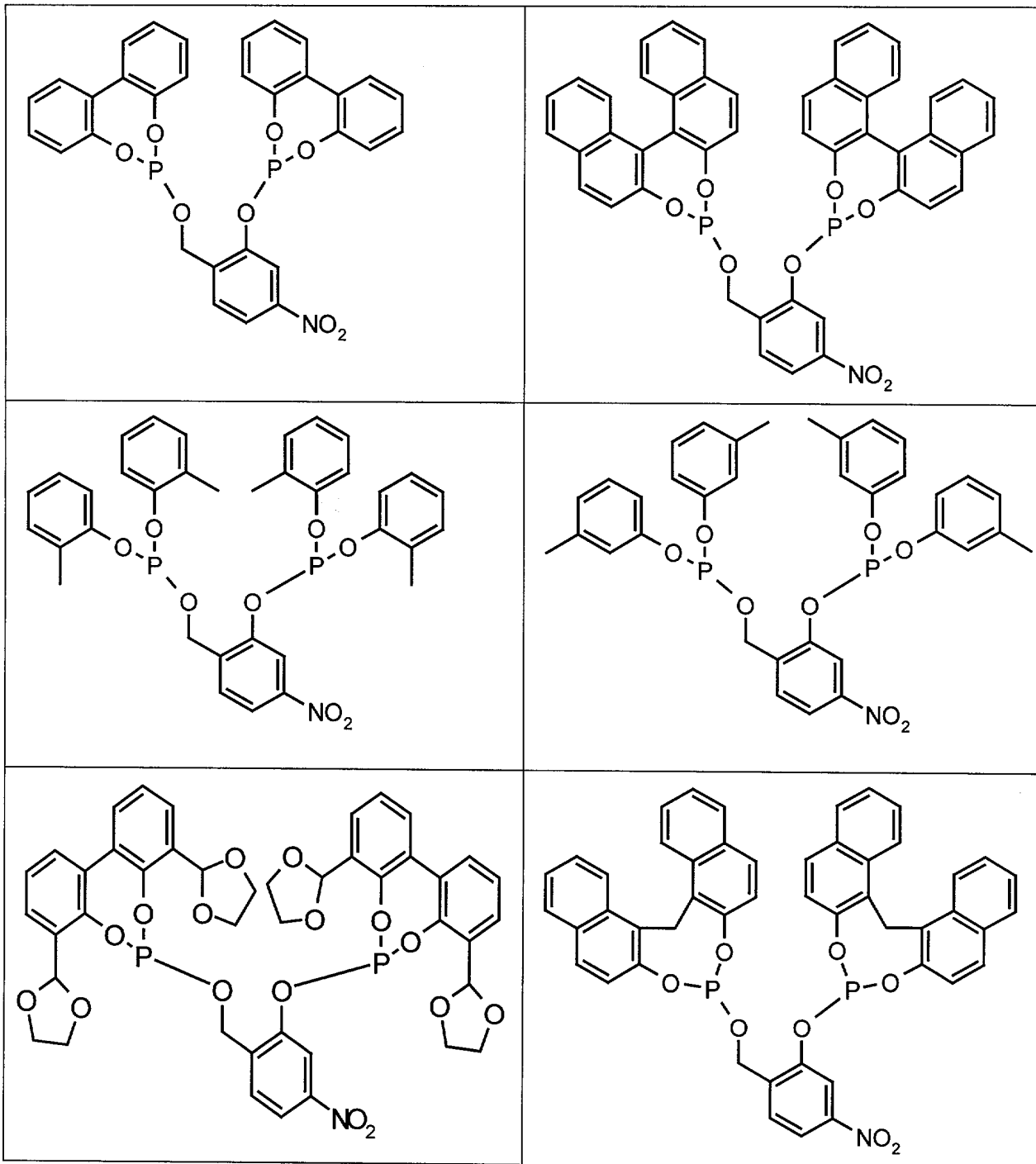


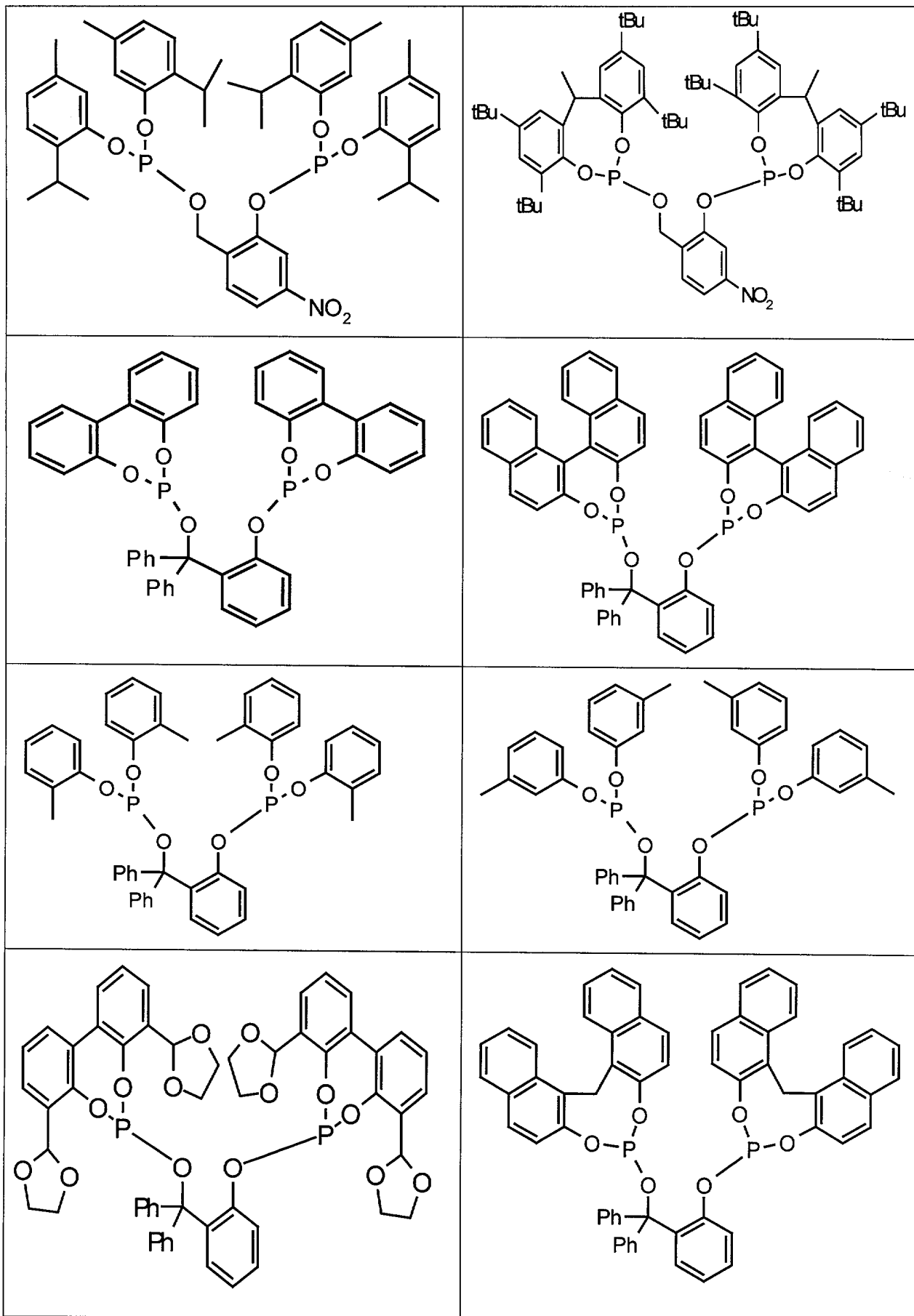


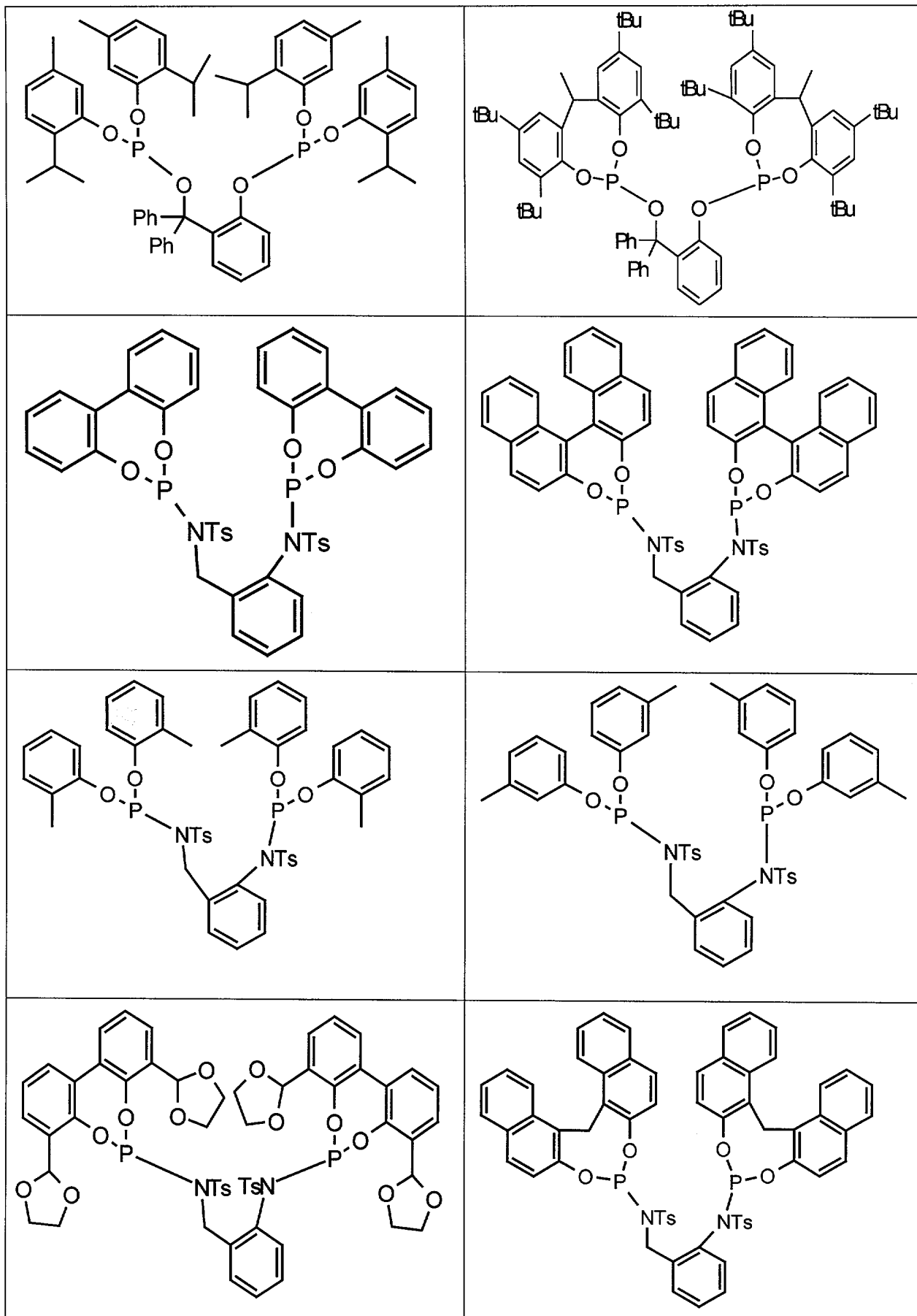


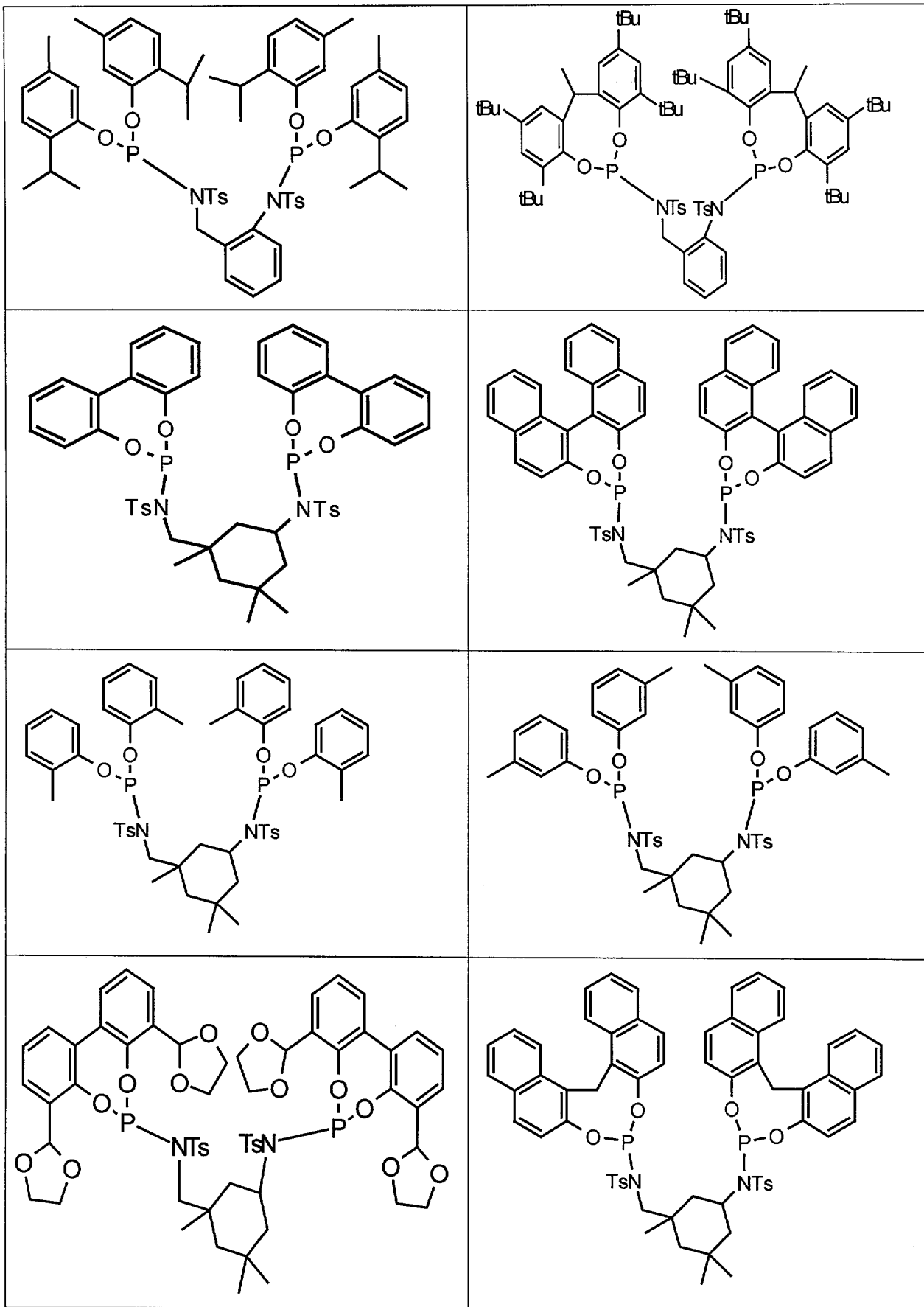


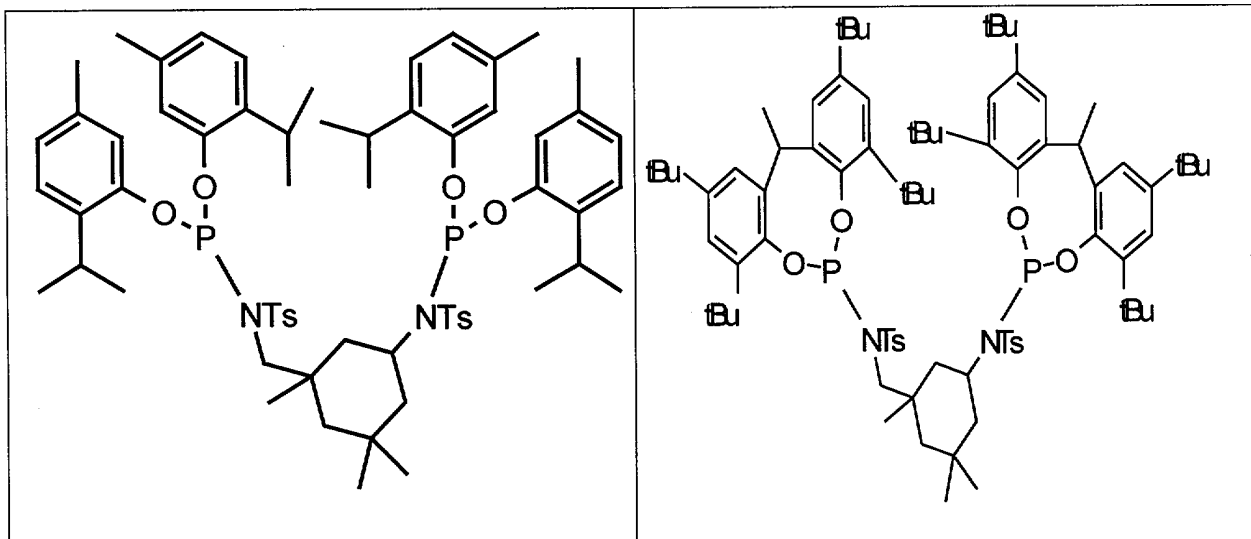












Dans lesquelles :

Ts représente le radical tolyle

5 tBu représente le groupe tertibutyle

Me représente le groupe méthyle

Ph représente le groupe phényle

10 Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale (V):



Dans laquelle:

M est un métal de transition

L_f représente le ligand organique de formule (I)

15 v représente un nombre compris entre 1 et 4 (bornes incluses)

Les métaux qui peuvent être complexés par les ligands organiques de l'invention sont de manière générale tous les métaux de transition des groupes 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b et 8 de la classification périodique des éléments, telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition (1970-1971)" de The Chemical Rubber Company.

20 Parmi ces métaux, on peut citer plus particulièrement les métaux on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

La préparation des complexes organométalliques comprenant les ligands organiques de l'invention peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi
25 avec une solution du ligand organique de l'invention.

Le composé du métal peut être dissous dans un solvant.

Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le cobalt au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit in situ.

Les complexes organométalliques comprenant les ligands organiques de l'invention peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines.

Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium, du cobalt, du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel zéro (appelé également $Ni(cod)_2$) et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis (triphénylphosphine) nickel zéro.

- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le BH_4Na , le BH_4K , la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les penténitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-

4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthylstyrène, le vinylnaphthalène, le cyclohexène, le méthylcyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentènenitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentènenitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

10 Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à du ligand conforme à l'invention seul ou dissout dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition du ligand et du composé du métal de transition
15 dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyaner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyaner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

20 La quantité de ligands organiques de l'invention utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 50 et de préférence de 2 à 10.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible
25 à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

Ce solvant peut également être partiellement miscible avec les composés à hydrocyaner, notamment quand le milieu réactionnel est à une température inférieure à la température de
30 réaction. Ainsi, on peut, à de telles températures, obtenir un système biphasique. Dans le cas où le système catalytique est soluble dans ledit solvant, son extraction du milieu réactionnel en est facilitée. De tels solvants partiellement miscibles ou non miscibles peuvent être l'eau ou des sels organiques fondus à caractère ionique. De tels solvants sont utilisés notamment quand le ligand organique comprend des radicaux anioniques le rendant soluble dans les milieux ioniques. Ces
35 radicaux sont par exemple des groupements sulfonates, carbonates, carboxylates, phosphates, ammonium, guanidinium, imidazolium, substituant les radicaux aromatiques du ligand.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C. Elle est avantageusement réalisée en milieu monophasique, à la température de réaction.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

5 Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse, de mélange de gaz ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

10 Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le ligand organique de l'invention, le composé de métal de transition, les éventuels réducteurs et solvants, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température
15 choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

20 Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

25 Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction d'hydrocyanation en dinitriles des mononitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

30 Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

35 L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des

dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitriles linéaires par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

5 On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus
10 souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, les halogénoalkylacétates, les perhalogénoalkylacétates, notamment fluoroalkylacétates ou perfluoroalkylacétates, les carboxylates et phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le
15 bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares
20 comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

25 Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc.

Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles
30 par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 0,5 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son
introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au milieu réactionnel du ligand de
35 formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins un ligand de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins un ligand de formule (I) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 160°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition dans un solvant du ligand de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de ces divers constituants dans le milieu réactionnel. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de ligand de formule (I) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation

du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

La préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les
 5 étapes de formation des mononitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des mononitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en mononitriles insaturés et
 10 l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des mononitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

L'invention a également pour objet des composés organophosphorés répondant à la formule générale (I) ci-dessus.

Elle a également pour objet les composés organophosphorés correspondant aux formules
 15 générales listées dans le tableau I ci-dessus.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans les exemples les abréviations utilisées ont les significations indiquées ci-dessous.

AdN : adiponitrile.

20 cod : 1,5-cyclooctadiène.

DN : dinitriles = AdN + MGN + ESN.

ESN : 2-éthylsuccinonitrile

mmol : millimole.

MGN : 2-méthylglutaronitrile.

25 2PN : 2-pentènenitrile.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

3+4PN : 3PN + 4PN.

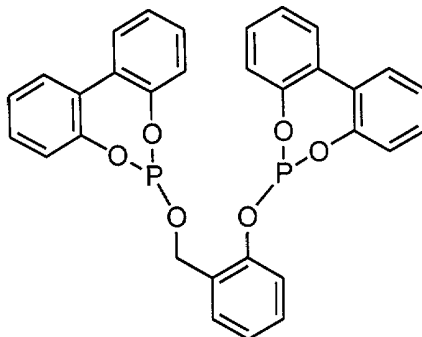
TT : taux de transformation du produit de départ.

30 RR (X) : rendement réel du composé X = nb de mole formé de X / nb de mole maximale de X.

RT (X) : sélectivité du composé X égale à RR(X) / TT

Linéarité = RT(AdN) / RT(DN)

Exemple 1 Préparation du ligand A de formule générale suivante :



5

Sous argon, dans un ballon de 100 ml sont dissous 2.67 g de 1,1'-biphényl-2,2'-diyl phosphorochloridite dans 10 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à 0°C. Une solution de 620 mg de saligénol et de 1.7 ml de triéthylamine dans 25 ml de toluène anhydre est chargée dans l'ampoule de coulée et introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à 0°C :

10

Un précipité blanc se forme. La suspension est agitée vigoureusement 18h à 25°C puis filtrée sous argon sur un milieu filtrant commercialisé sous la dénomination florisil®. Après 2 rinçages au toluène (10 ml), le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire à 2.8 g de produit brut sous forme d'une huile translucide épaisse. L'analyse RMN de ctte huile montre que le produit obtenu correspond à la formule ci-dessus.

15

Exemple 2: Hydrocyanation du 3-pentènenitrile (3PN) en adiponitrile (AdN).

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement

20

- le ligand A (2,5 eq),
- 1,6 ml (15,4 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre,
- 142 mg (0,52 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)₂ et
- l'acide de Lewis (0,52 mmol ; 1 eq).

25

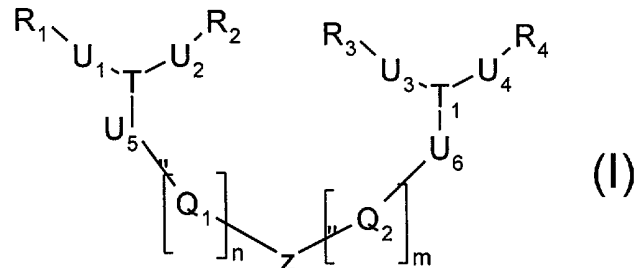
Le mélange est porté, sous agitation, à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est refroidi à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse du milieu réactionnel montre la formation d'adiponitrile.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organique caractérisé en ce que le ligand organique correspond à la formule générale I suivante :

10



dans laquelle :

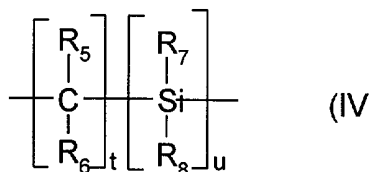
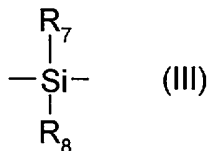
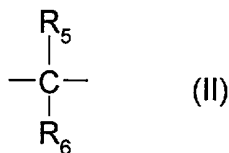
15 T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

U₁, U₂, U₃, U₄, U₅, U₆ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical NR, R représentant un radical alkyle, aryle, sulfonyle ou carbonyle,

20 R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁ et R₂ d'une part, R₃, R₄ et d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome, et quand l'un des radicaux U₁, U₂, U₃, U₄ comprend un atome N, le radical R₁, R₂, R₃, R₄ associé peut former un cycle incluant l'élément N dudit radical,

25 m et n sont des nombres entiers identiques ou différents compris entre 0 et 6 avec m + n qui doit être égale ou supérieure à 1

Q₁, Q₂ identiques ou différents représentent un groupe correspondant aux formules générales II, III ou IV suivantes :

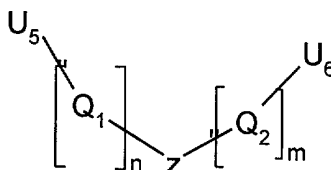


dans lesquelles R_5, R_6, R_7, R_8 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, R_5, R_6 représentant également l'atome d'hydrogène et

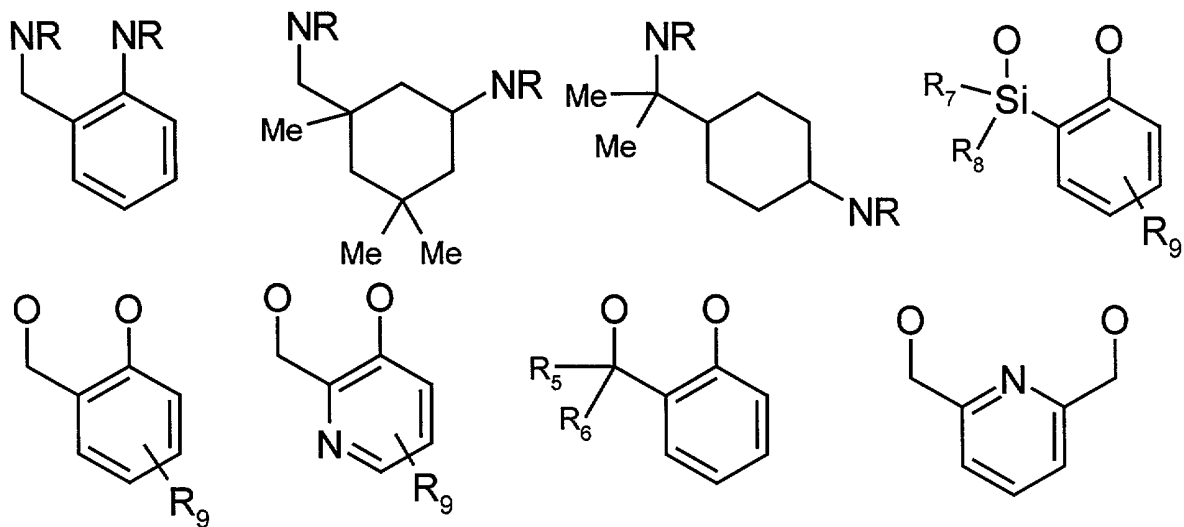
t, u représentent des nombres entiers compris entre 0 et 6 avec une somme $u + t$ supérieure ou égale à 1

Z représentant un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les radicaux aromatiques ou cycloaliphatiques comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, et pouvant être substitués et comprendre des hétéroatomes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand de formule 1 comprend une structure de formule suivante :



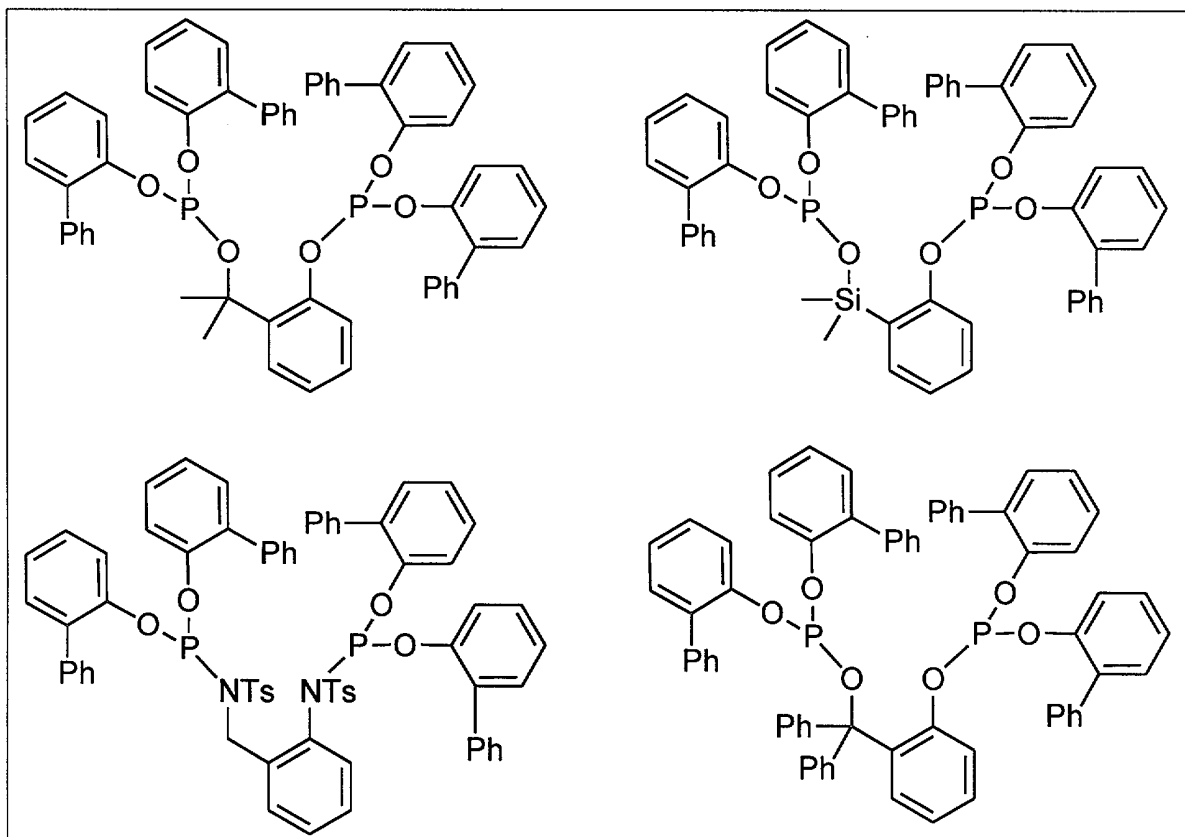
choisie dans le groupe comprenant les structures suivantes :

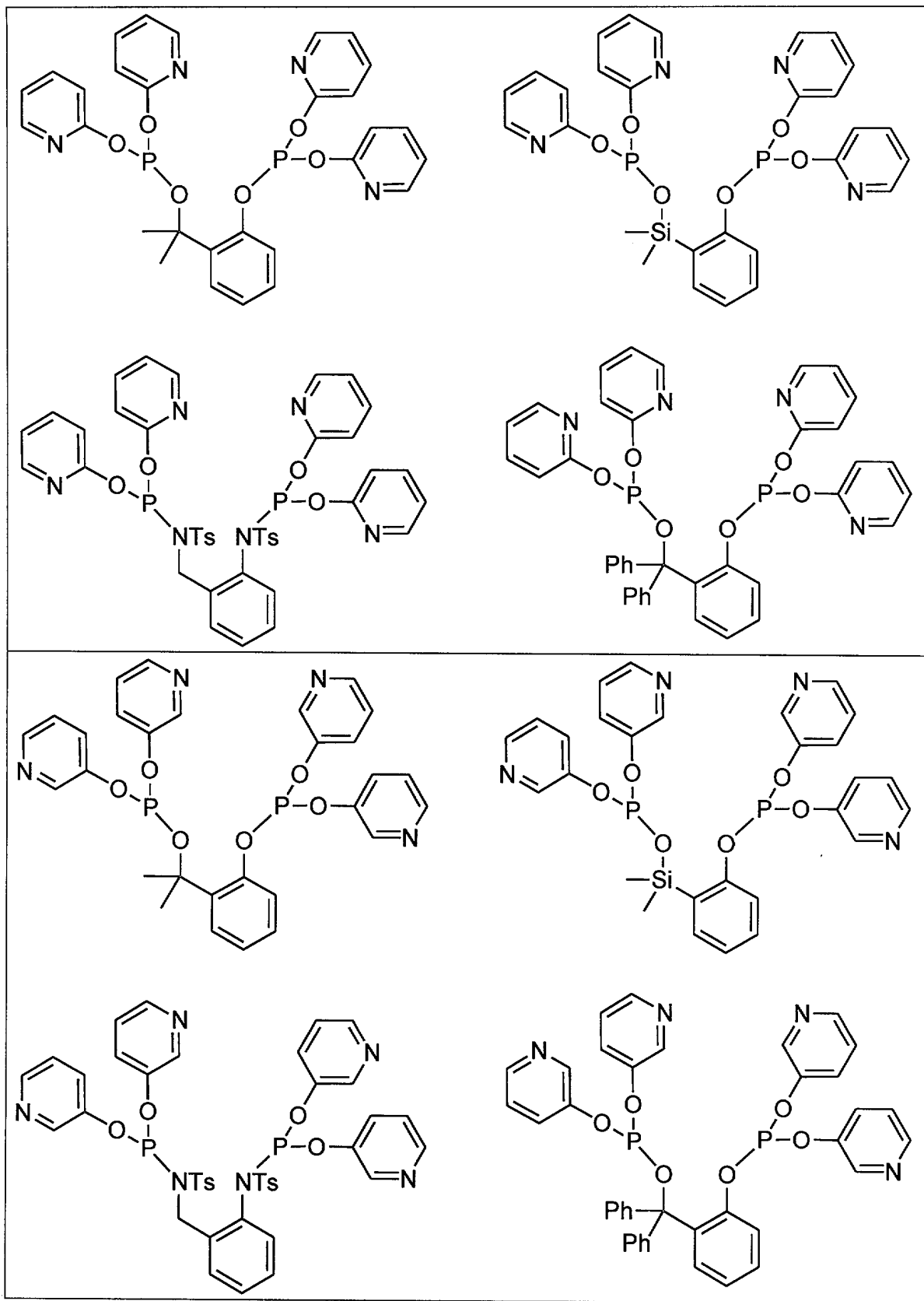


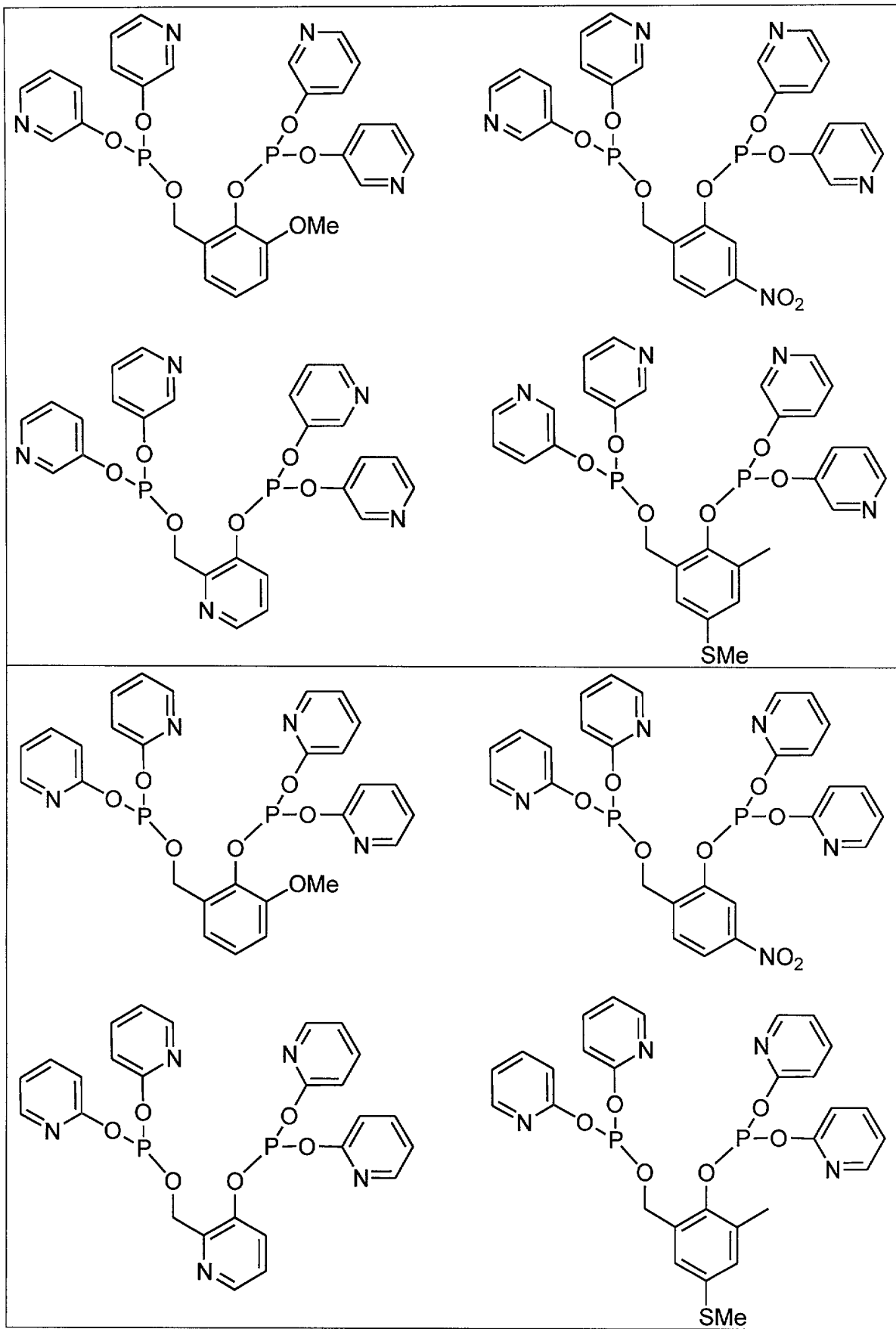
dans lesquelles R_9 représente un atome d'halogène, les groupes alkyle, halogène, aryle, alkoxy, aryloxy, nitro, thioalkyle, amine secondaire, nitrile

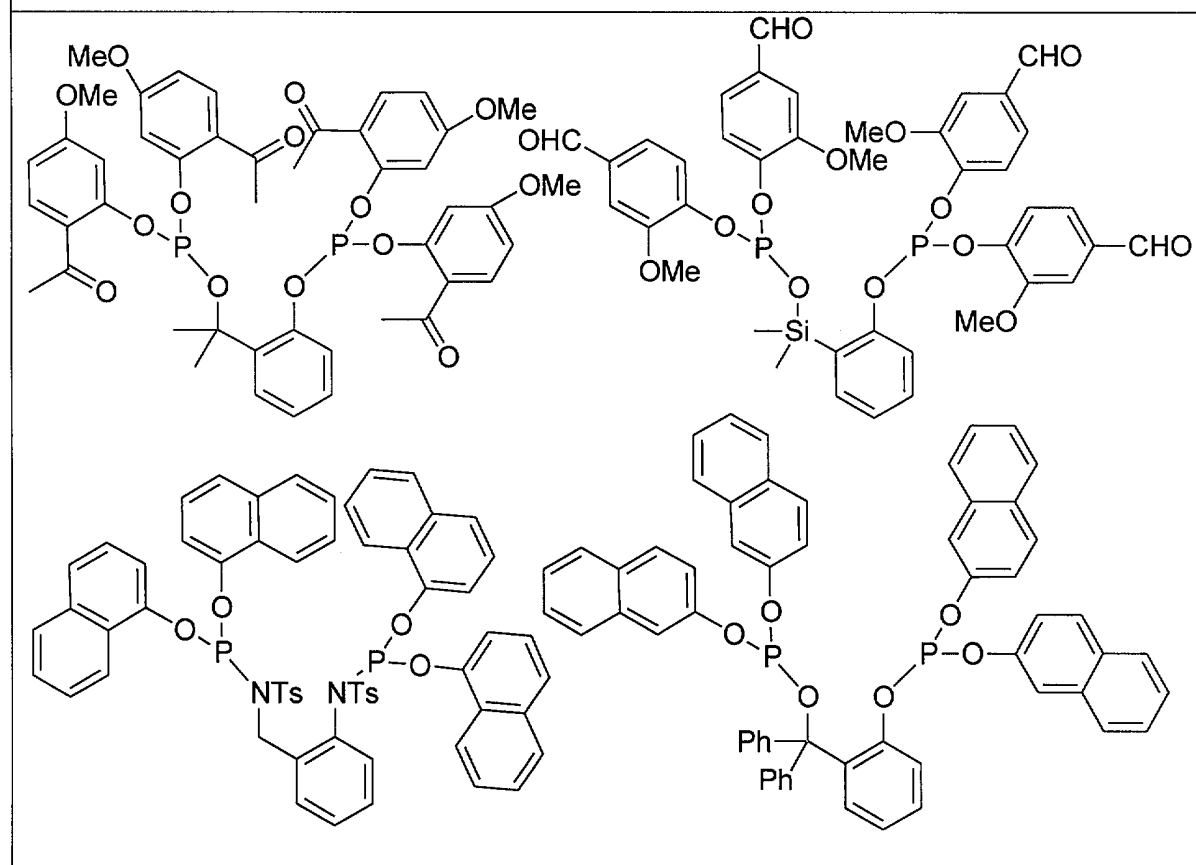
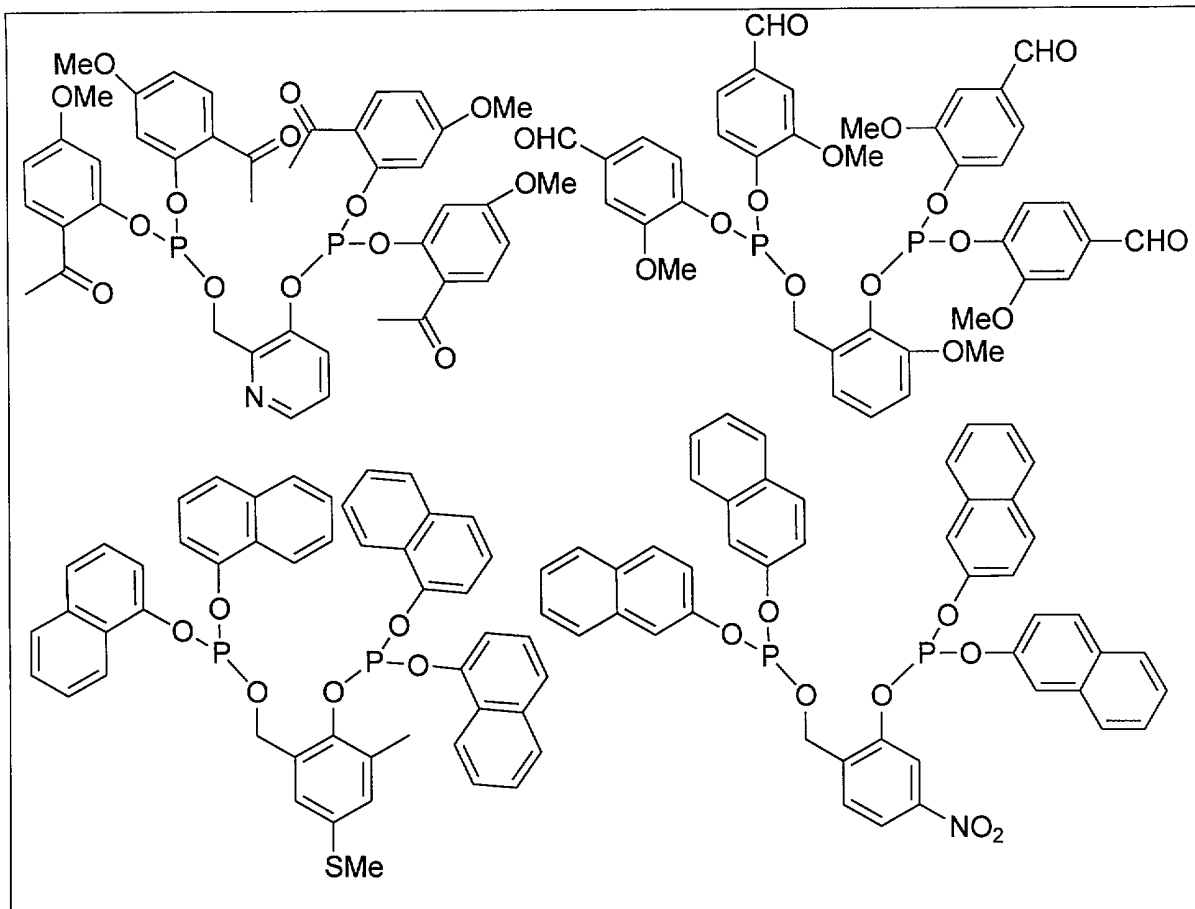
5

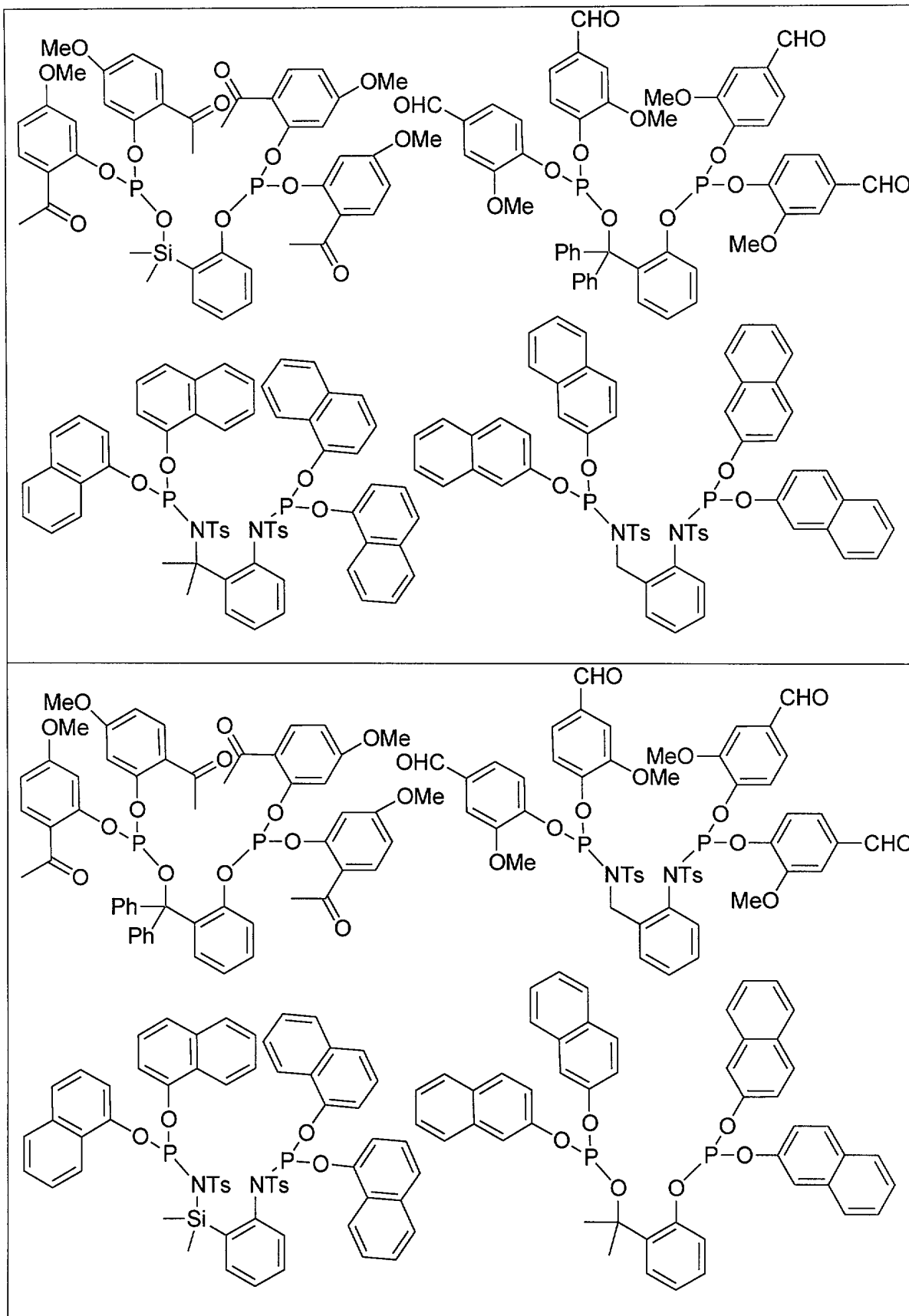
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ligand organique est choisi dans le groupe comprenant les composés de formule suivante

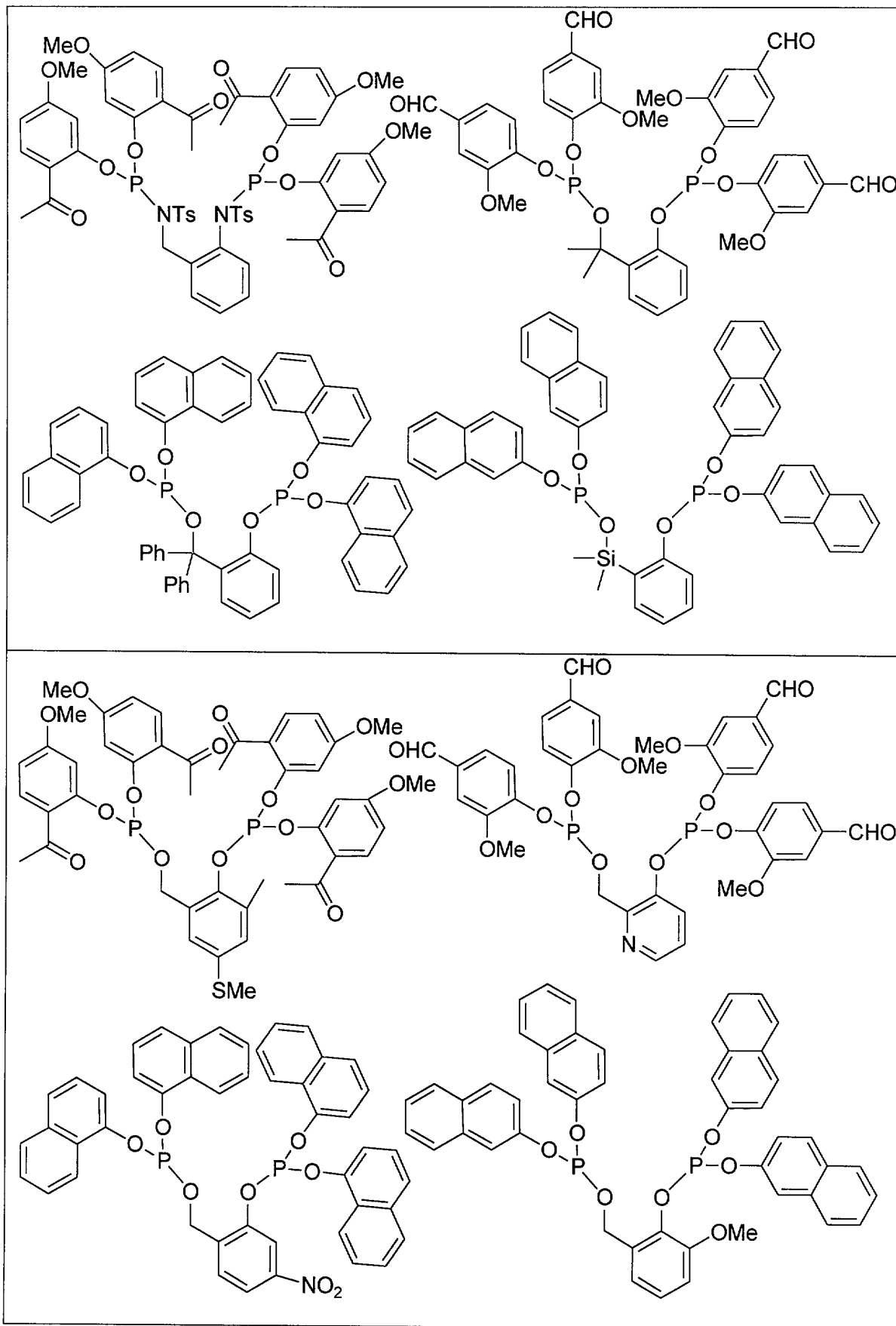


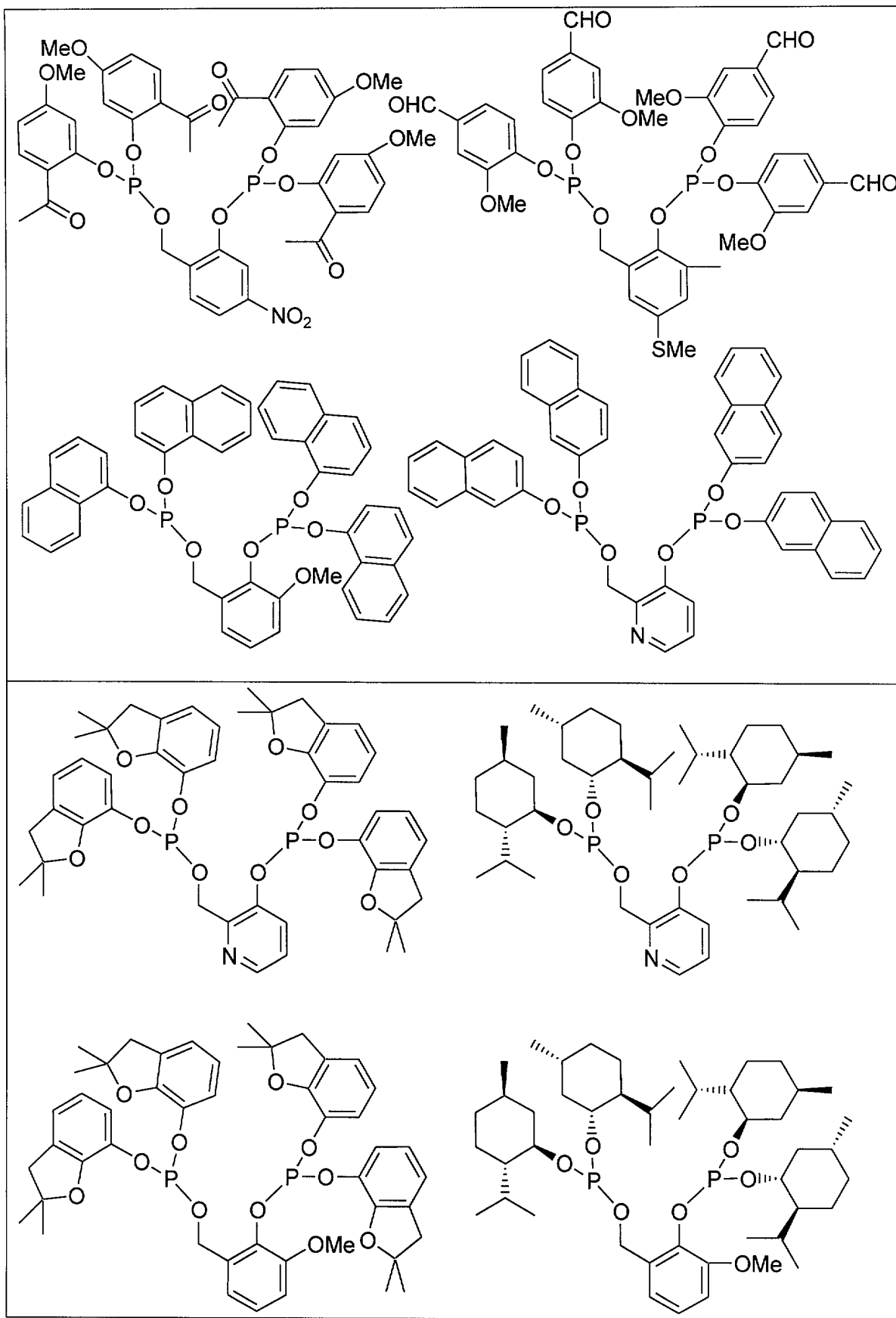


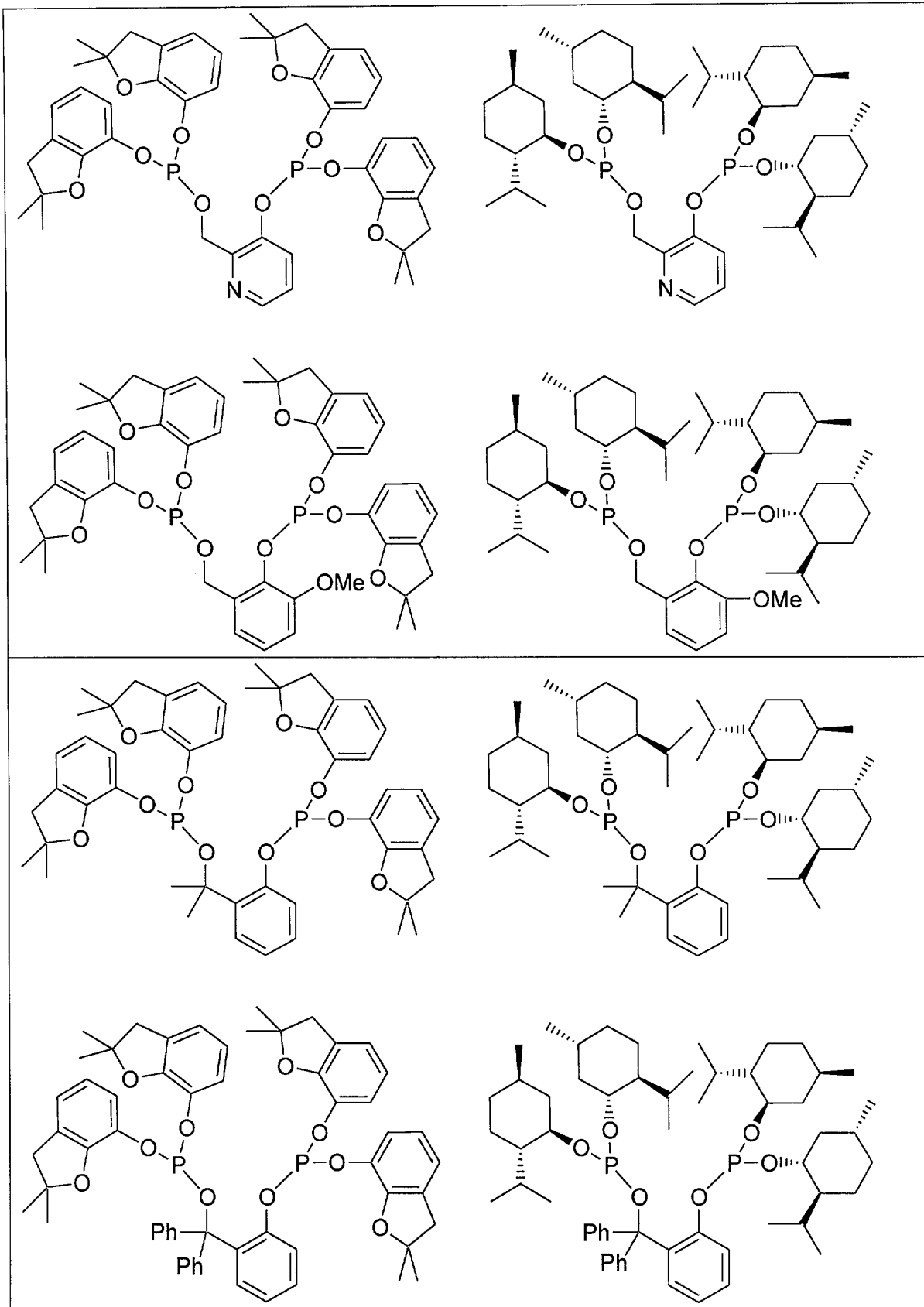


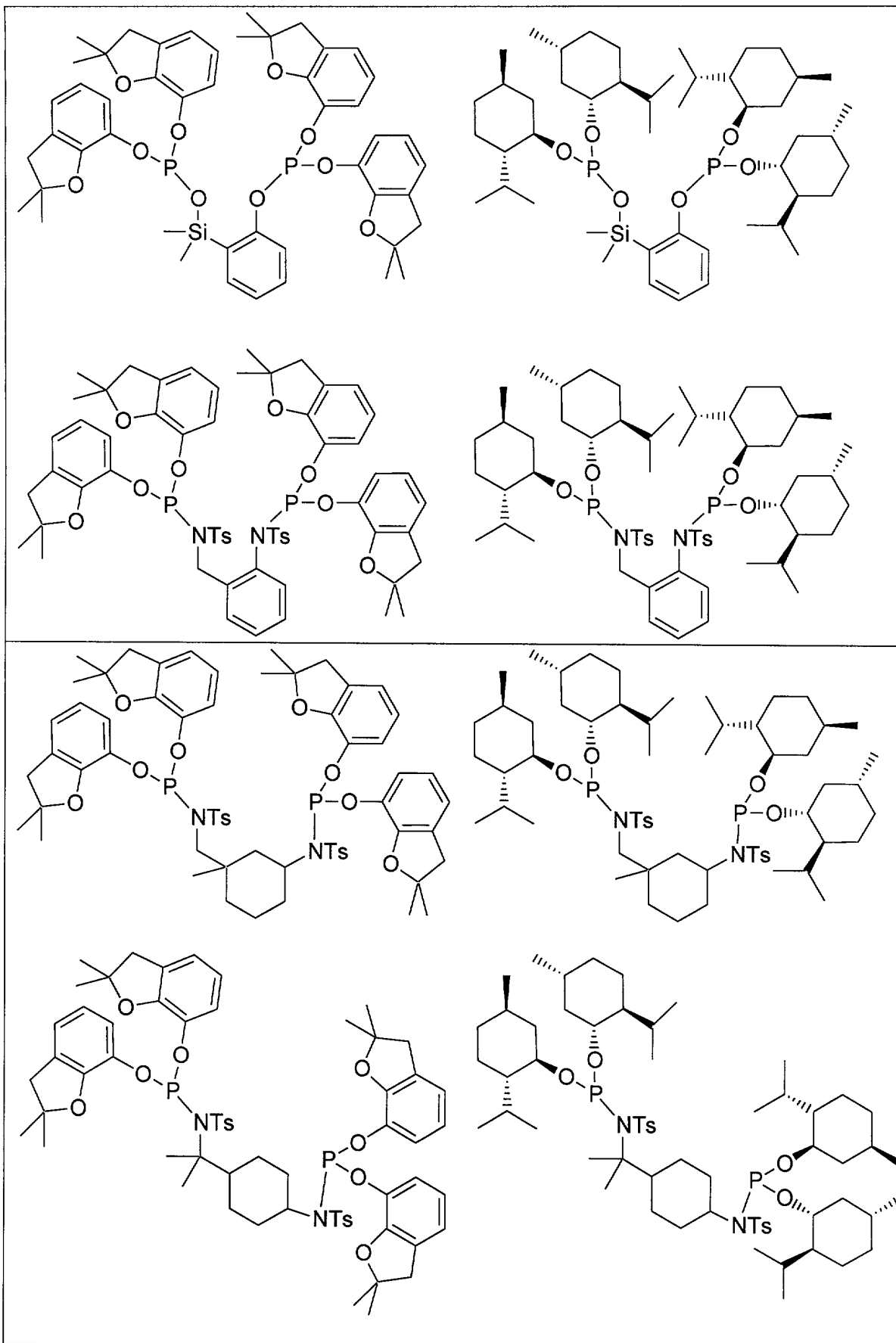


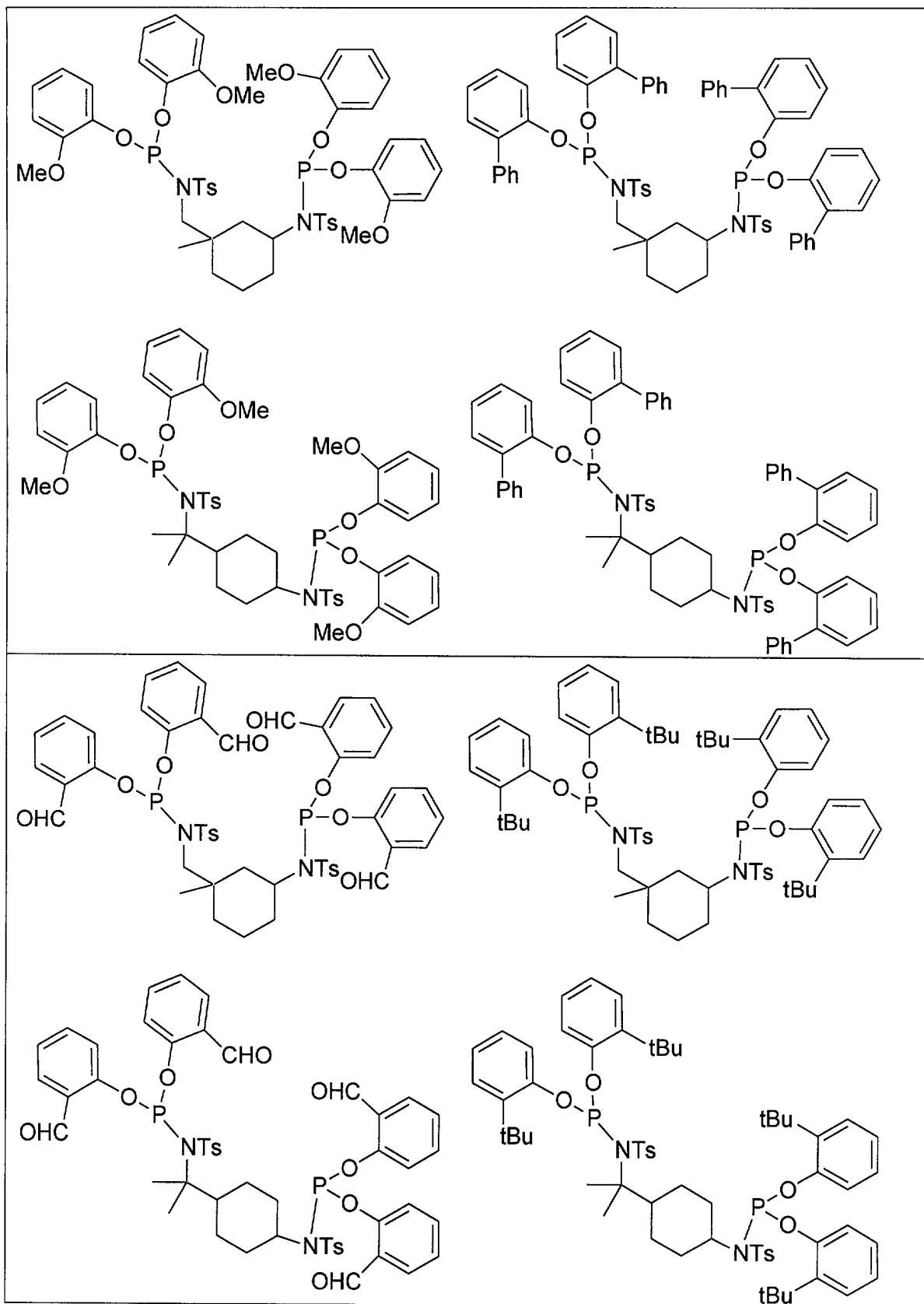


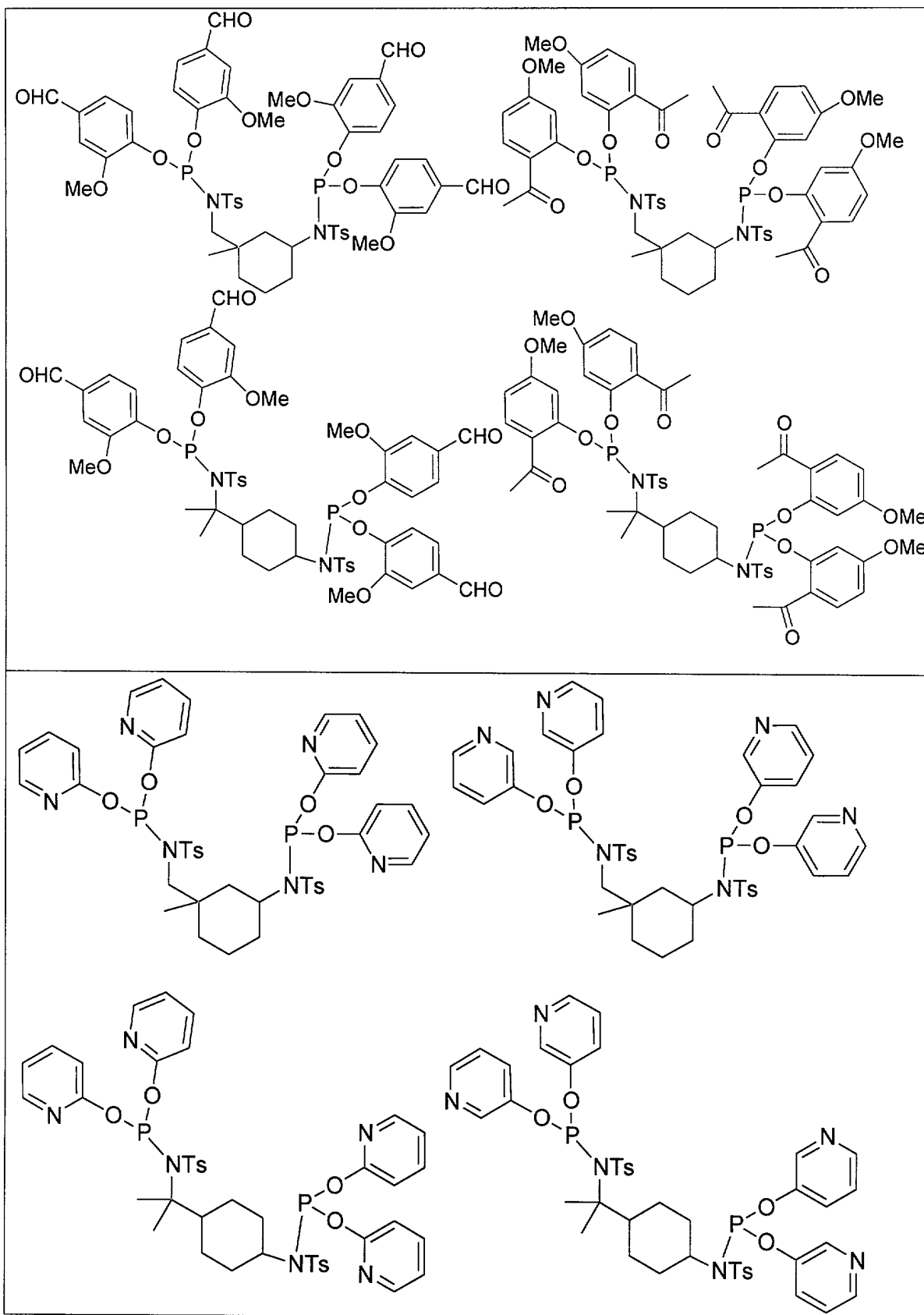


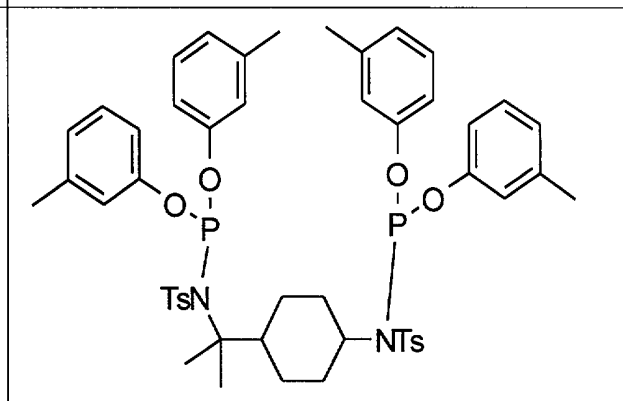
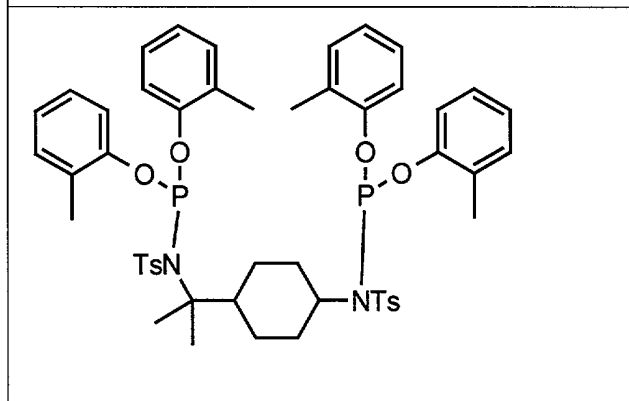
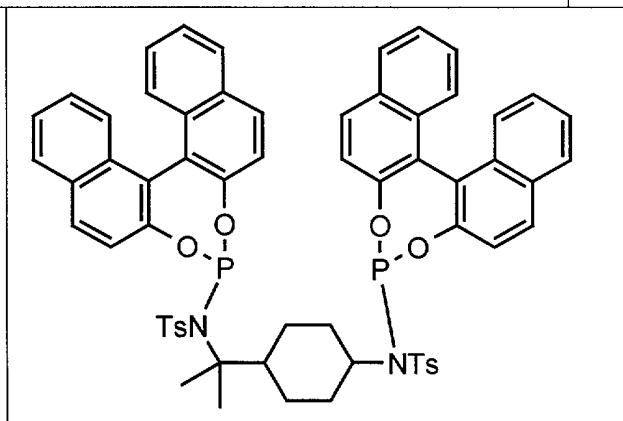
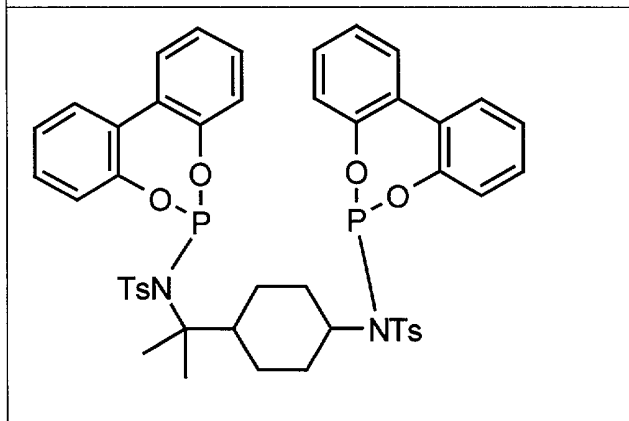
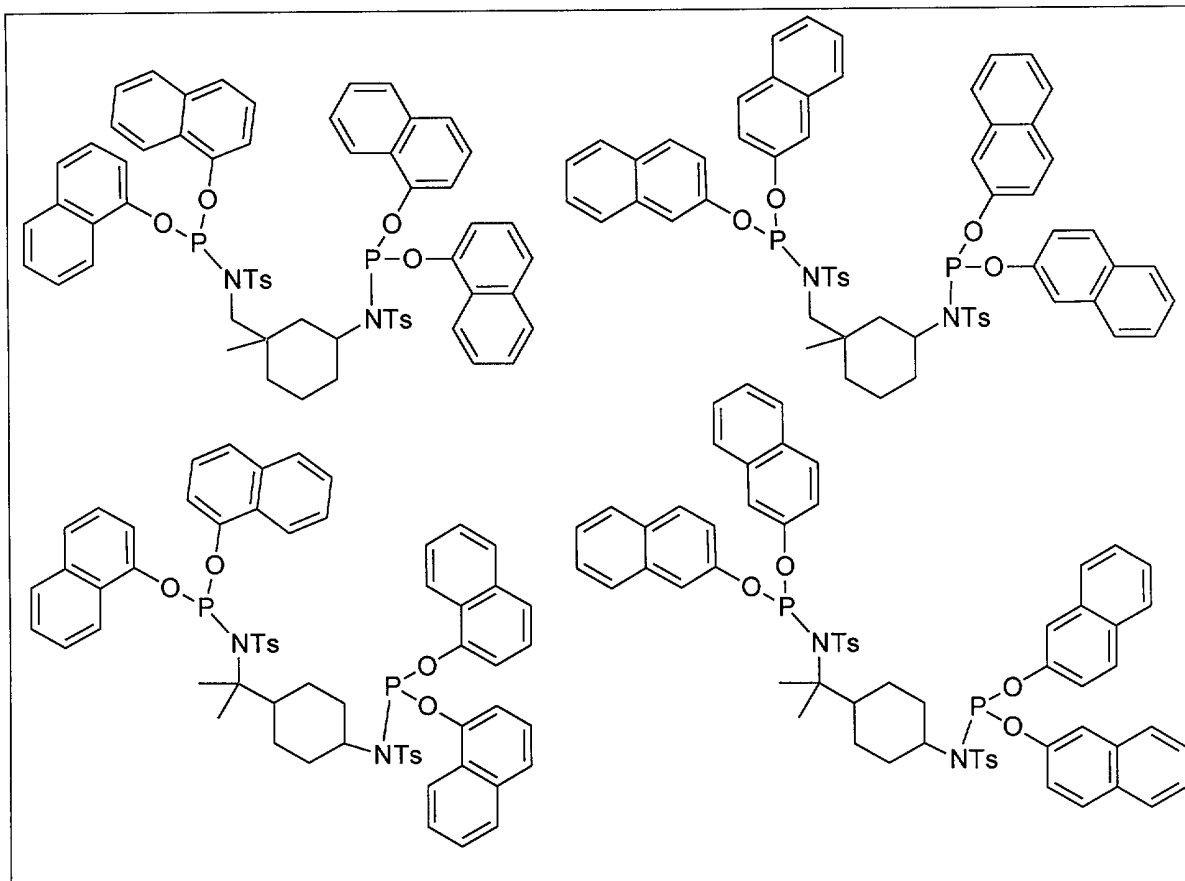


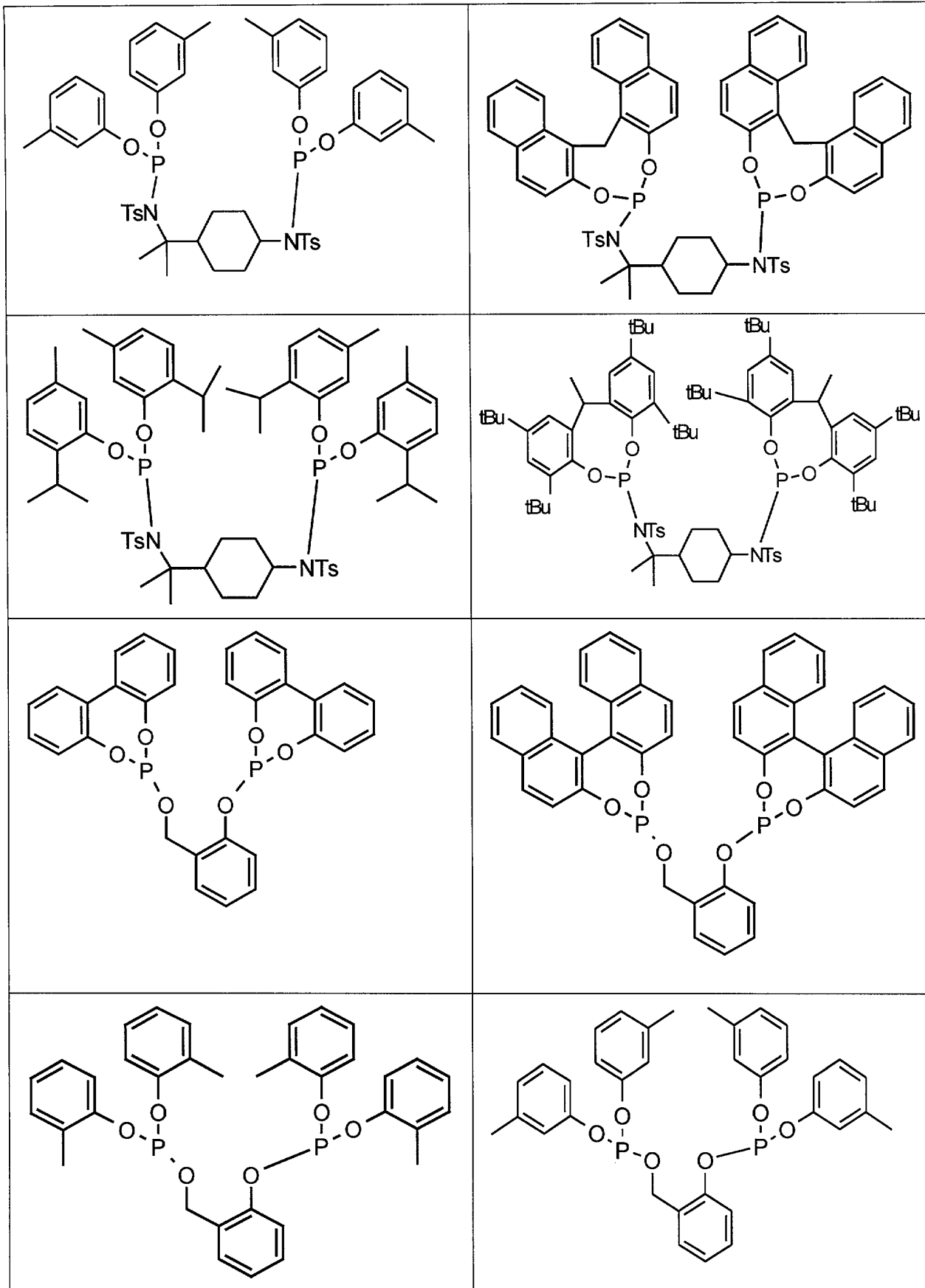


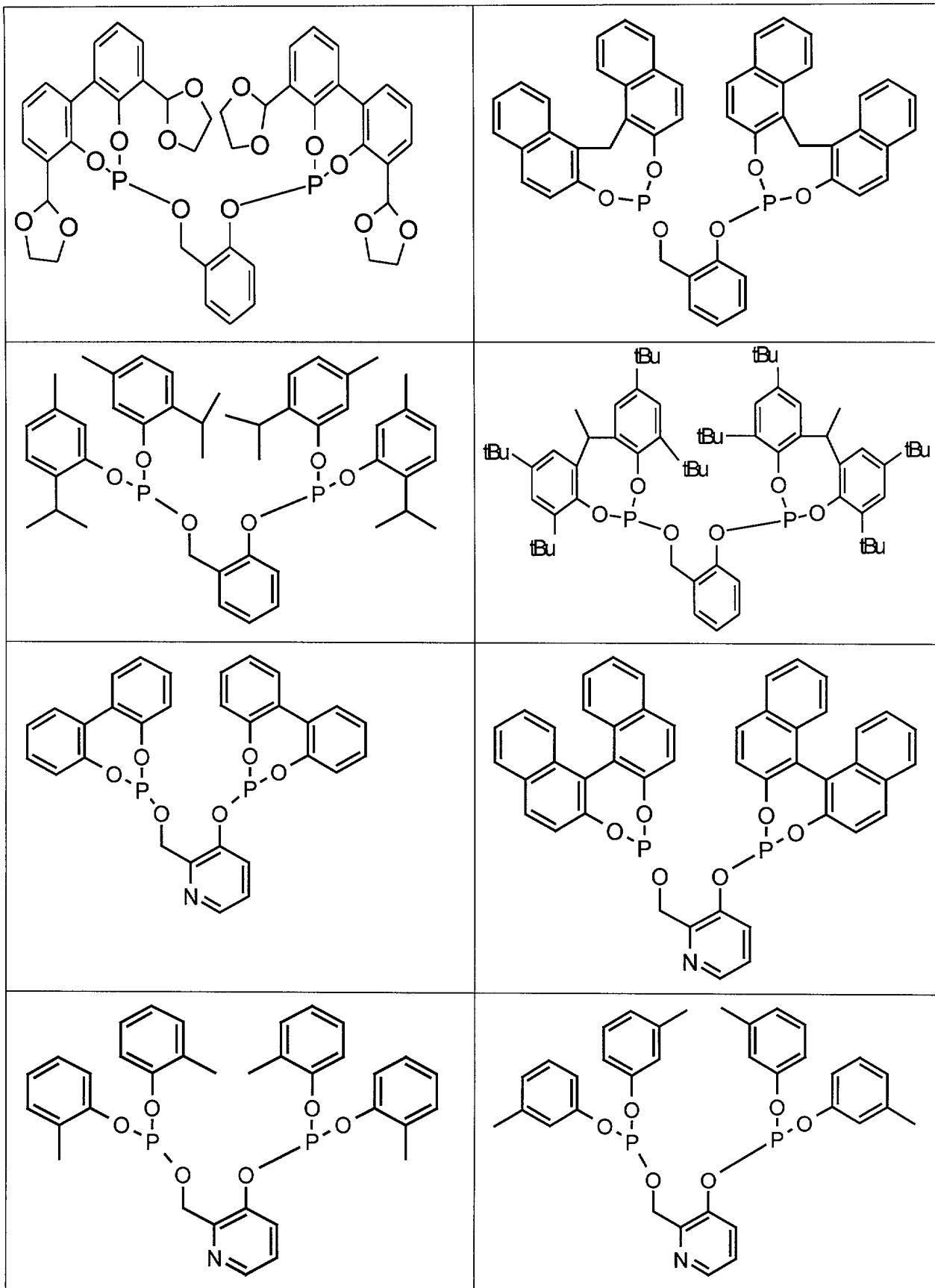


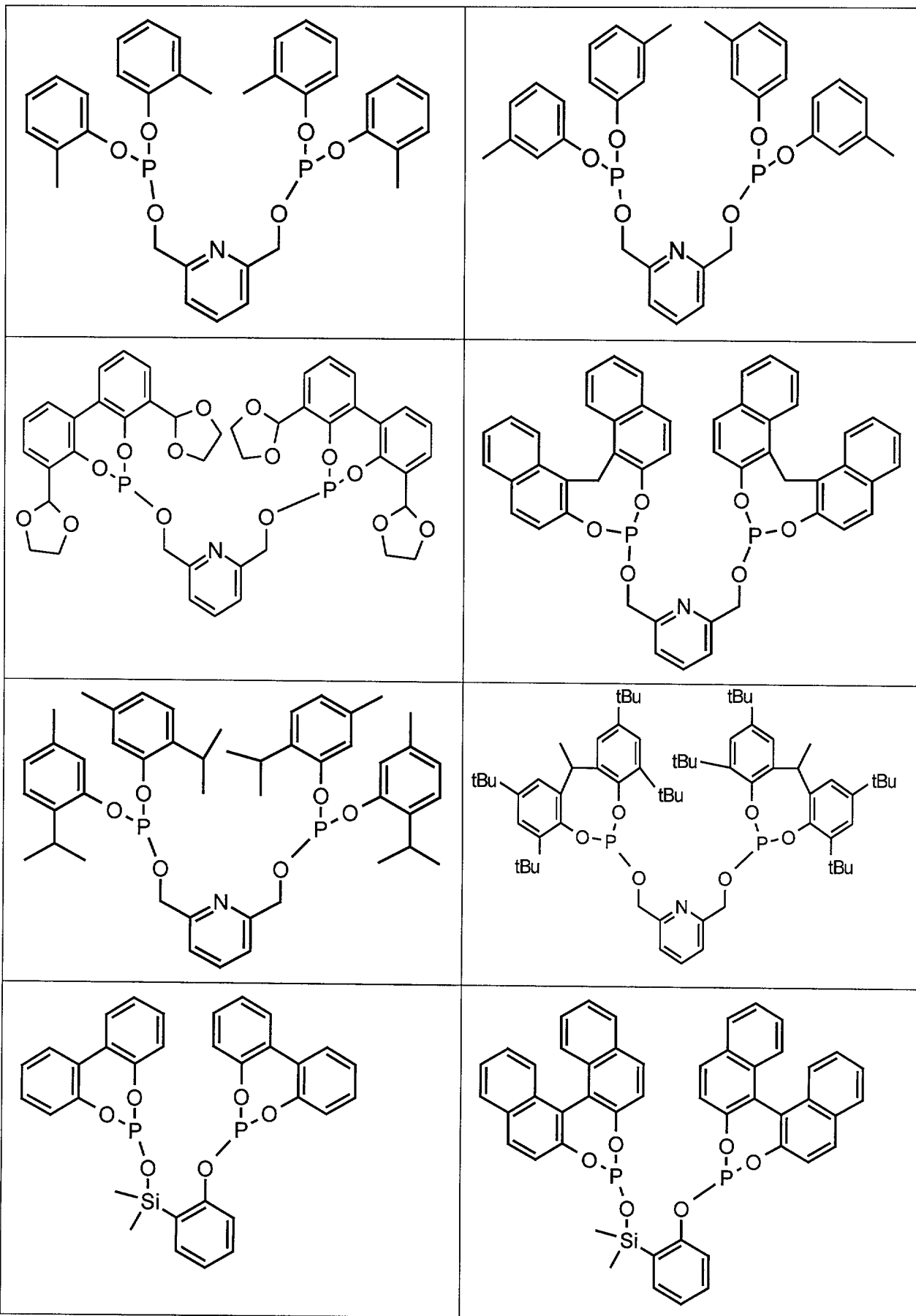


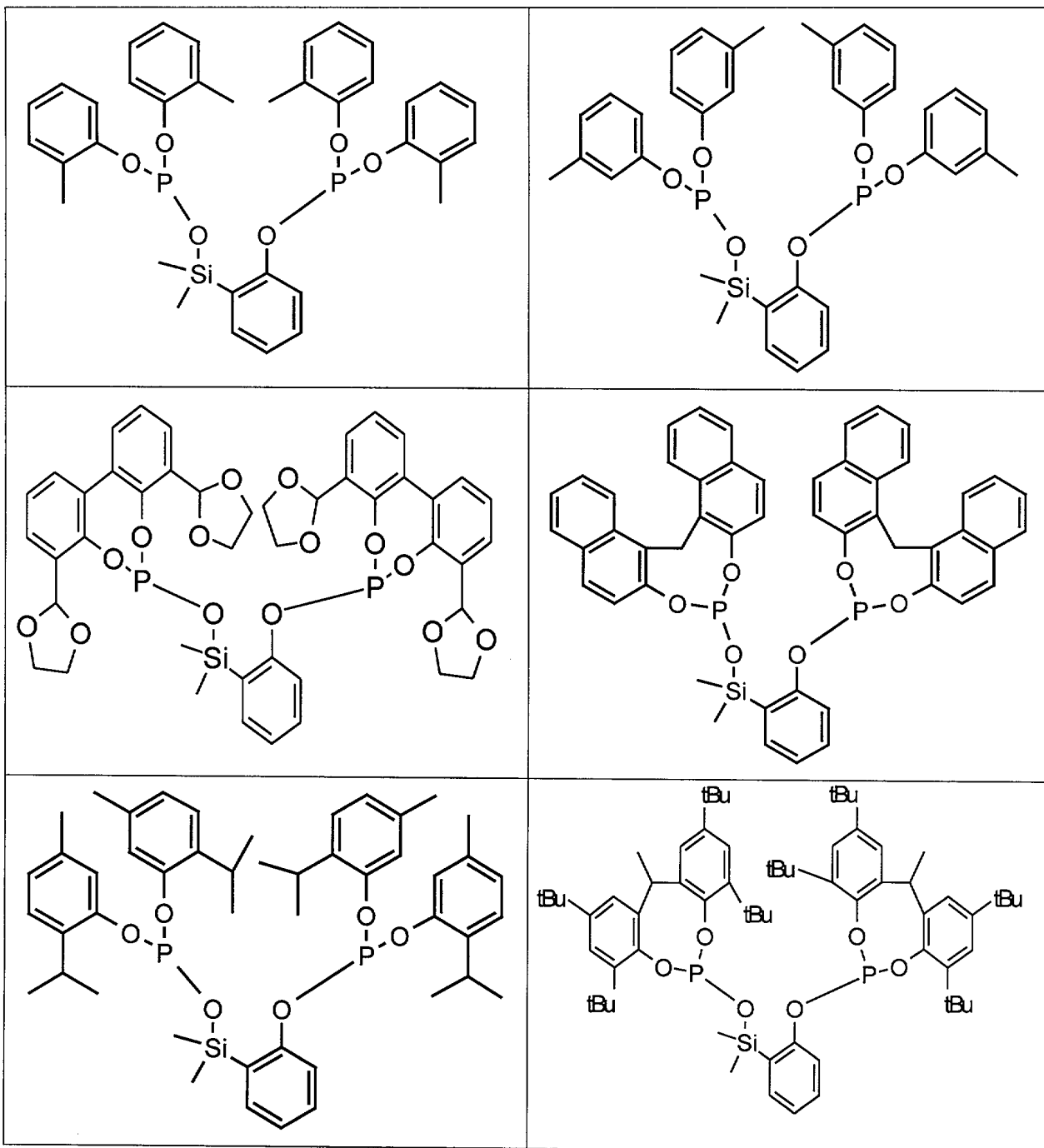


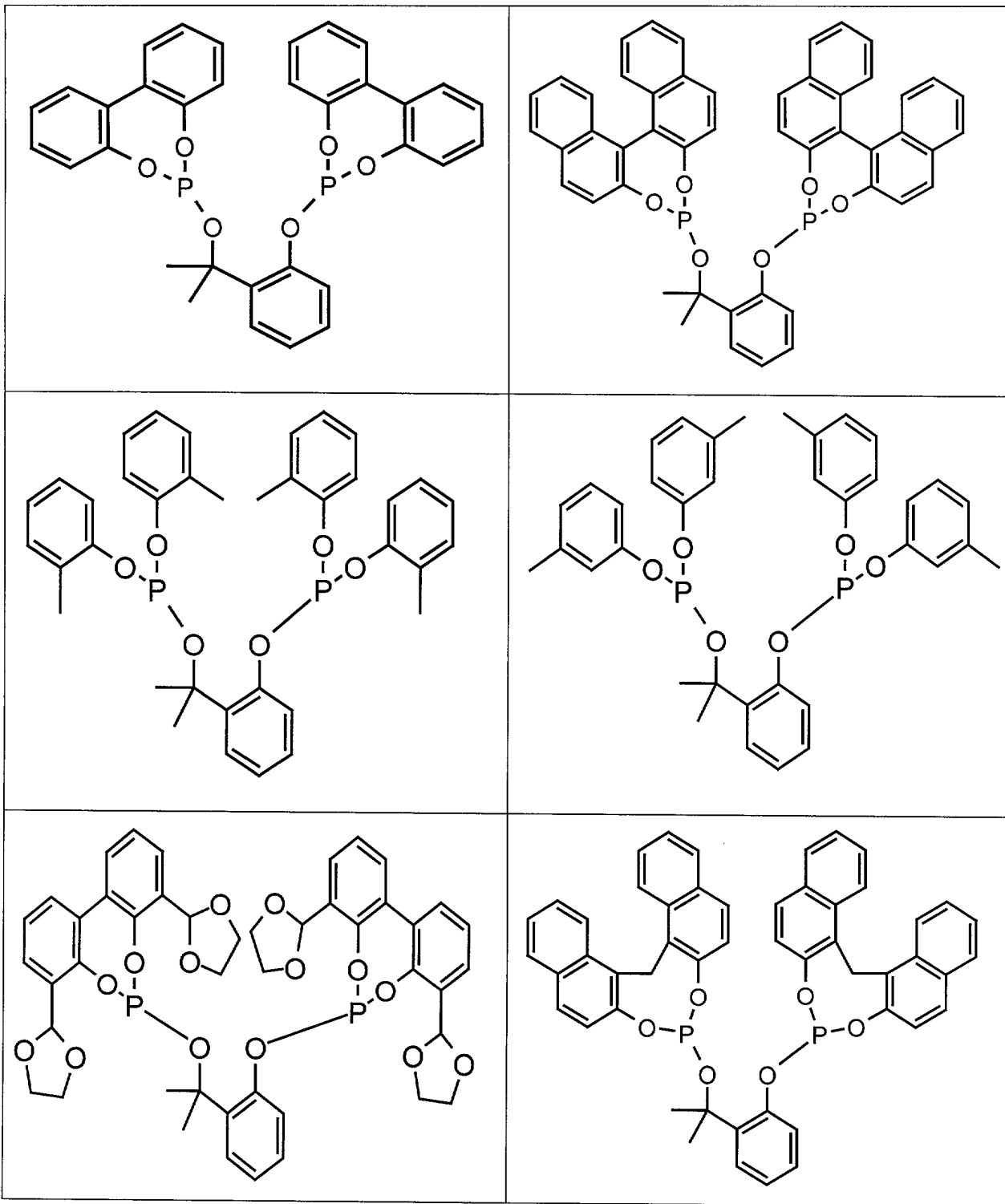


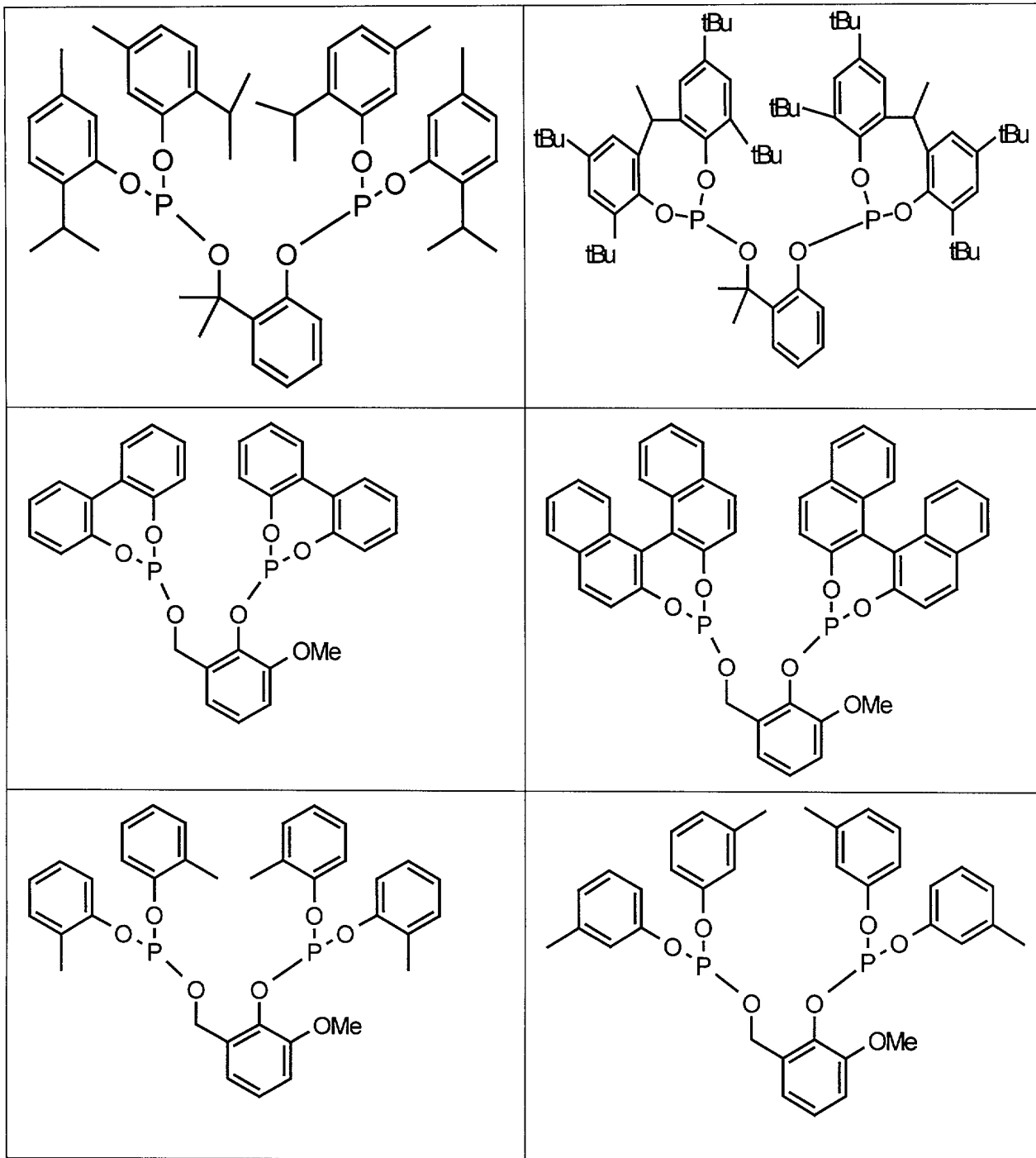


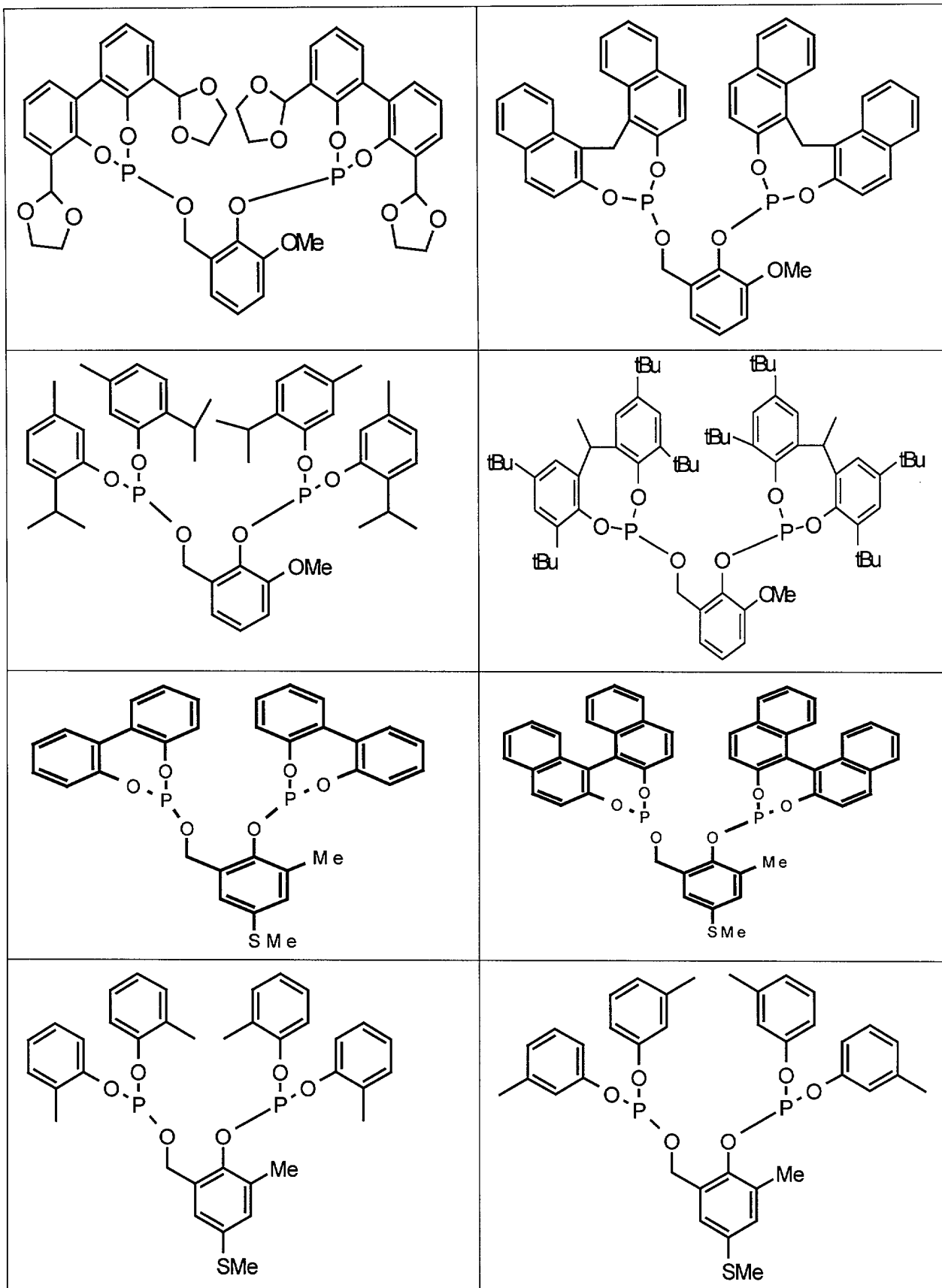


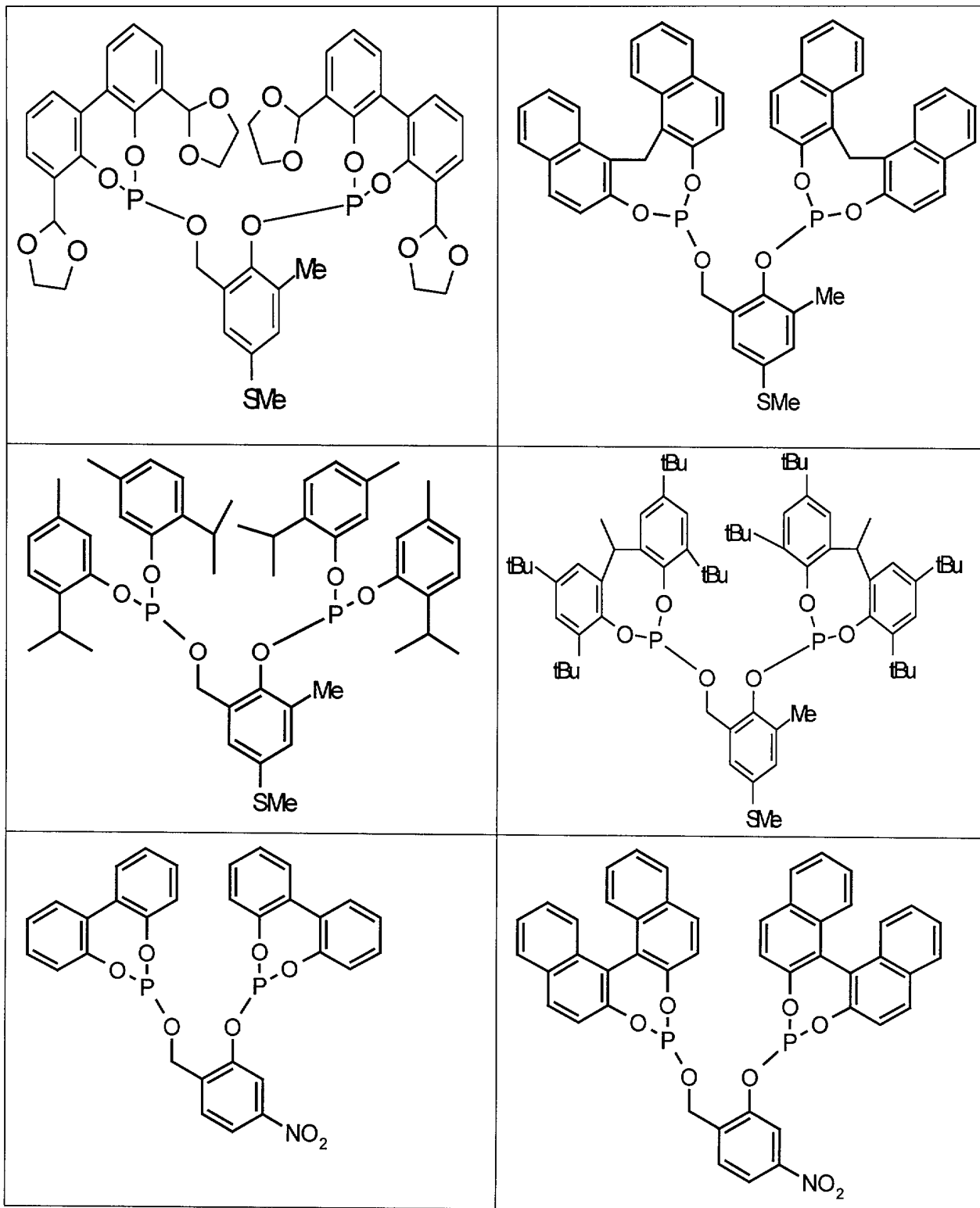


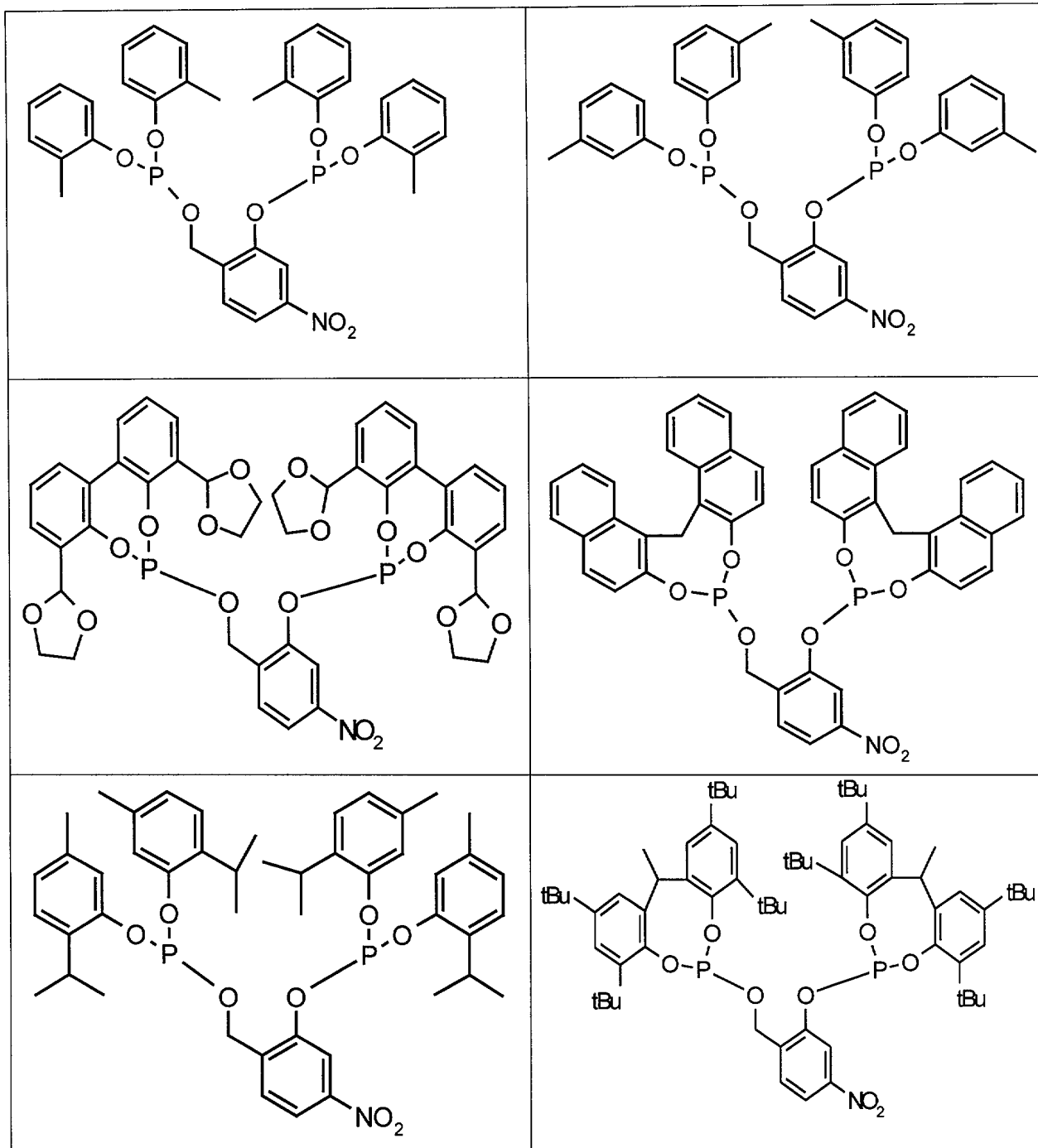


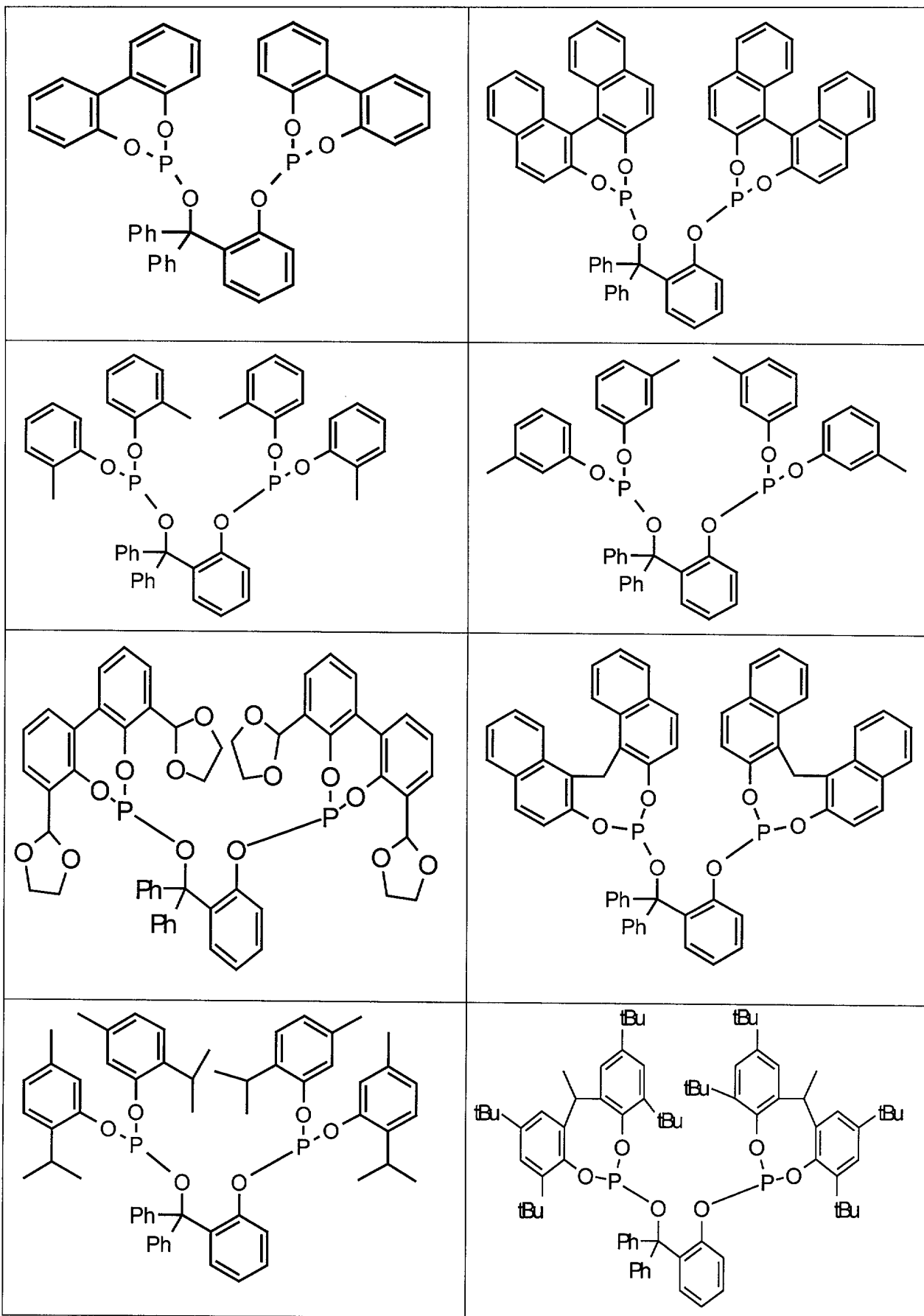


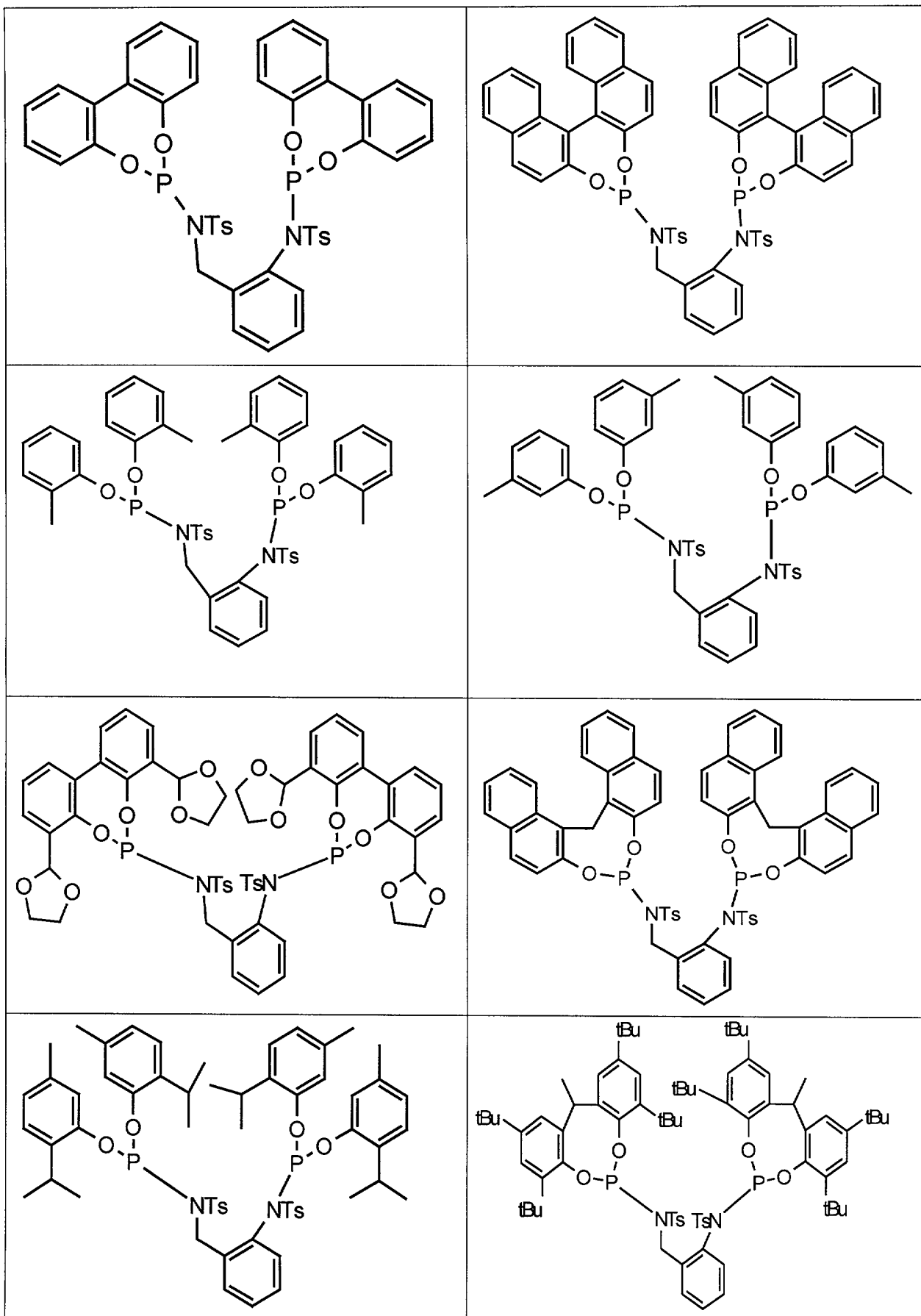


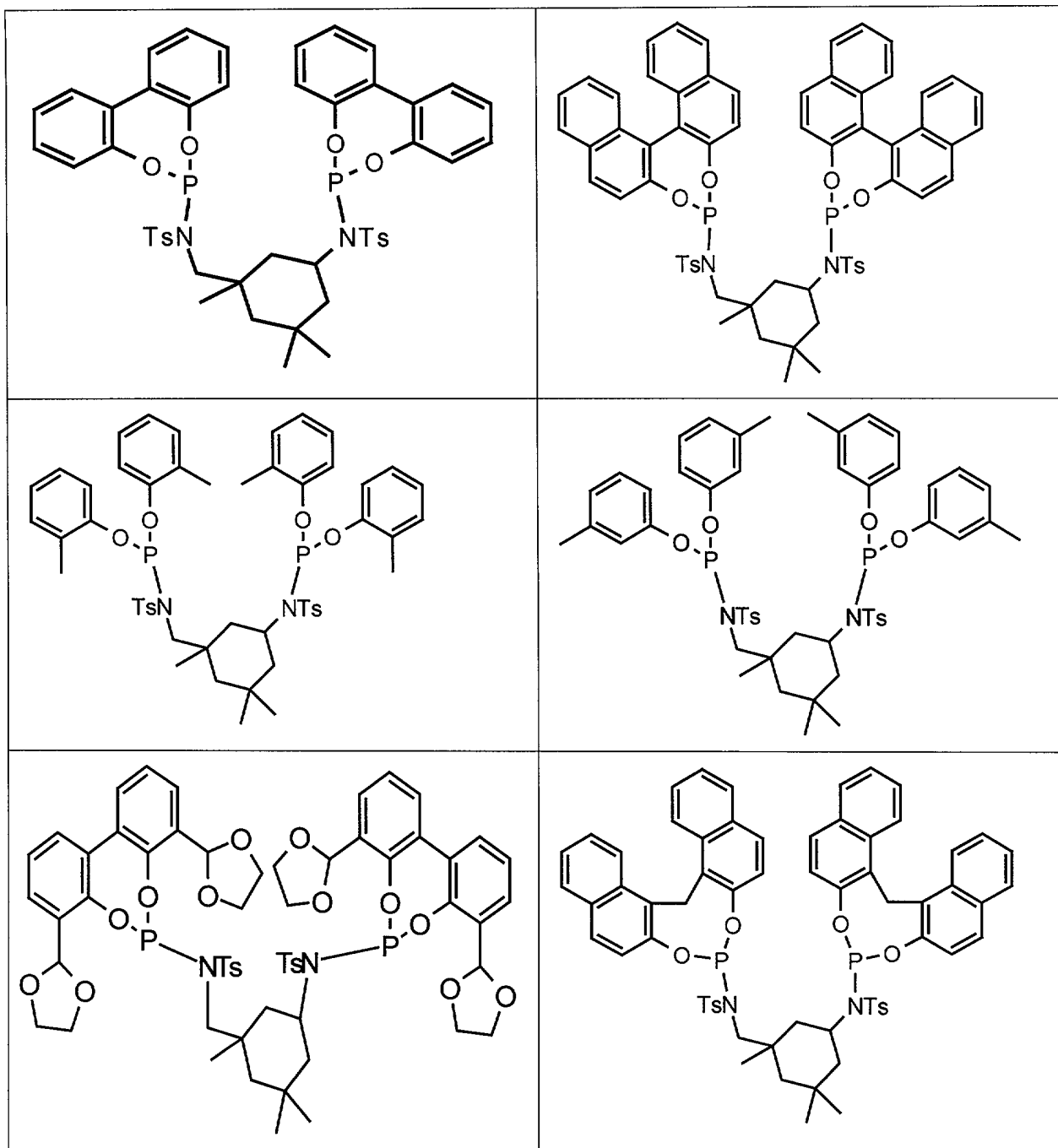


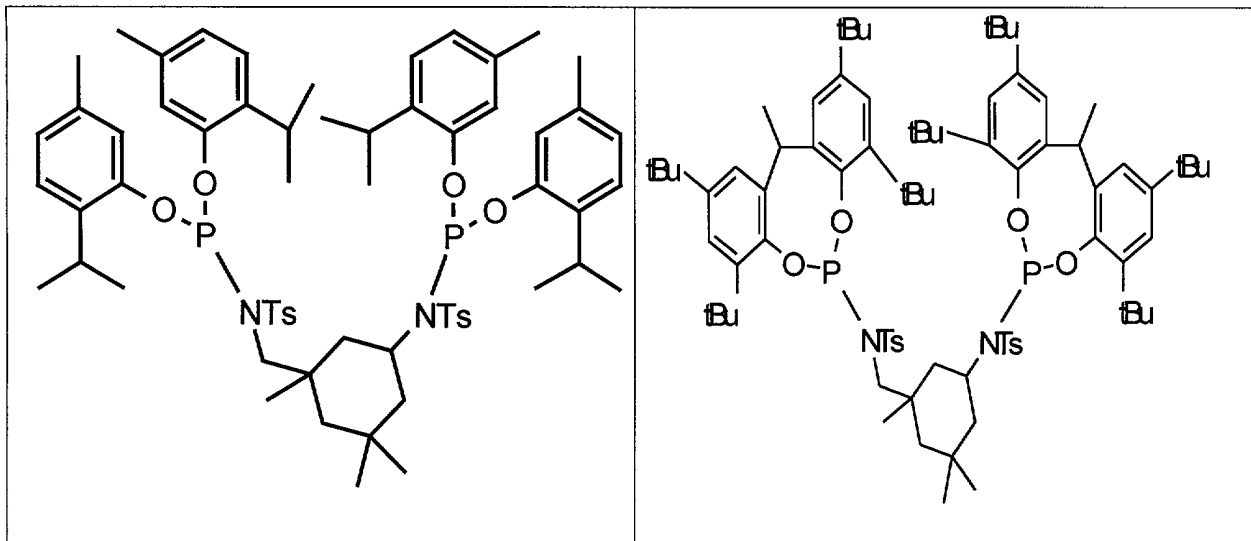












4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.
- 5
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.
- 10
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (V):
- $$M [L_r]_v \quad (V)$$
- Dans laquelle:
- M est un métal de transition.
- 15
- L_r représente le ligand organique de formule (I)
- v représente un nombre compris entre 1 et 4 (bornes incluses)
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation.
- 20

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :
- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [(Ni(CN)_4]$, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène-1,5) nickel zéro et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphényl-phosphine) nickel zéro ;
- les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le cyclohexène, le méthylcyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyanner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de ligand organique de formule (V) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 50.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C .
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins un composé organique de formule (I) ou (V) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
- 5
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.
- 10
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 15
16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et phosphates.
- 20
17. Procédé selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges.
- 25
18. Procédé selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.
- 30
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins un ligand organique de formule générale (I) ou (V) et au moins un composé d'un métal de transition.
- 35

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

5

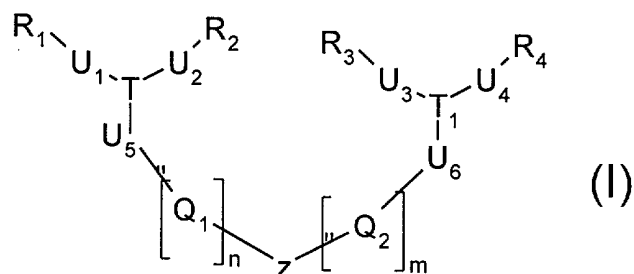
21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.

10

22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentènenitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins un ligand organique phosphoré de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

15

23. Composés organophosphorés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

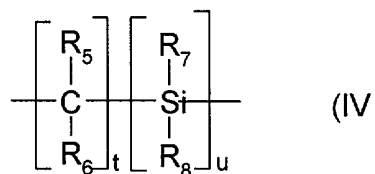
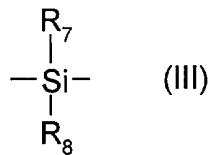
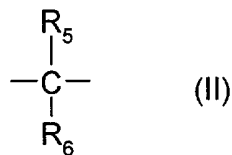
20 T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

U₁, U₂, U₃, U₄, U₅, U₆ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical NR, R représentant un radical alkyle, aryle, sulfonyle ou carbonyle,

25 R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁ et R₂ d'une part, R₃, R₄ et d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome, et quand l'un des radicaux U₁, U₂, U₃, U₄ comprend un atome N, le radical R₁, R₂, R₃, R₄ associé peut former un cycle incluant l'élément N dudit radical,

30 m et n sont des nombres entiers identiques ou différents compris entre 0 et 6 avec m + n qui doit être égale ou supérieure à 1

Q₁, Q₂ identiques ou différents représentent un groupe correspondant aux formules générales II, III ou IV suivantes :

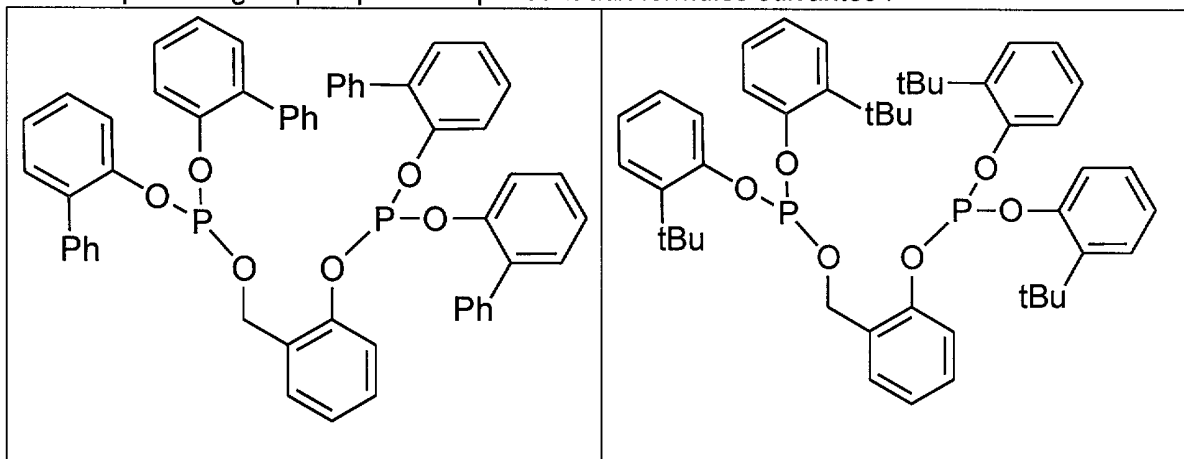


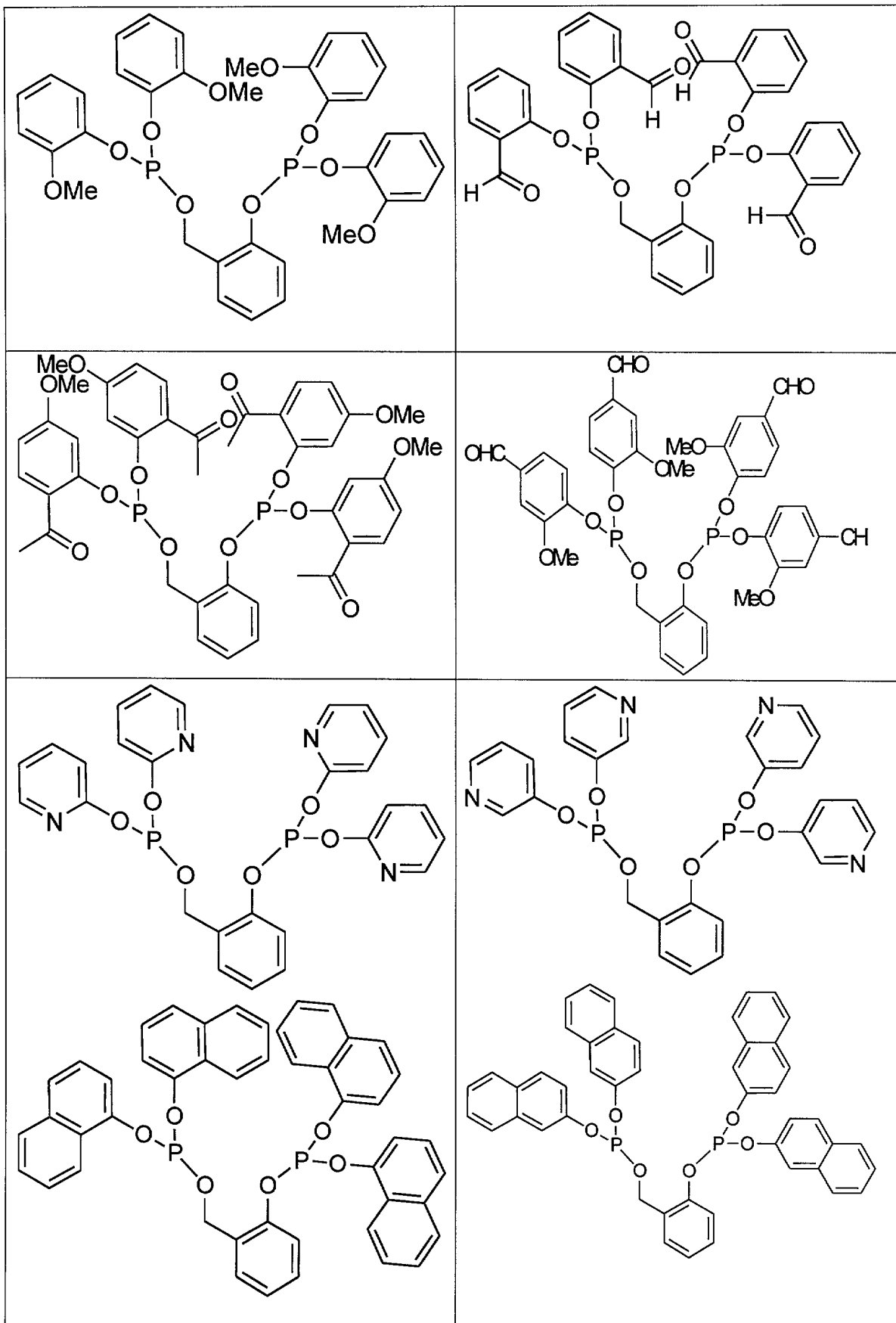
dans lesquelles R_5, R_6, R_7, R_8 identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, R_5, R_6 représentant également l'atome d'hydrogène et

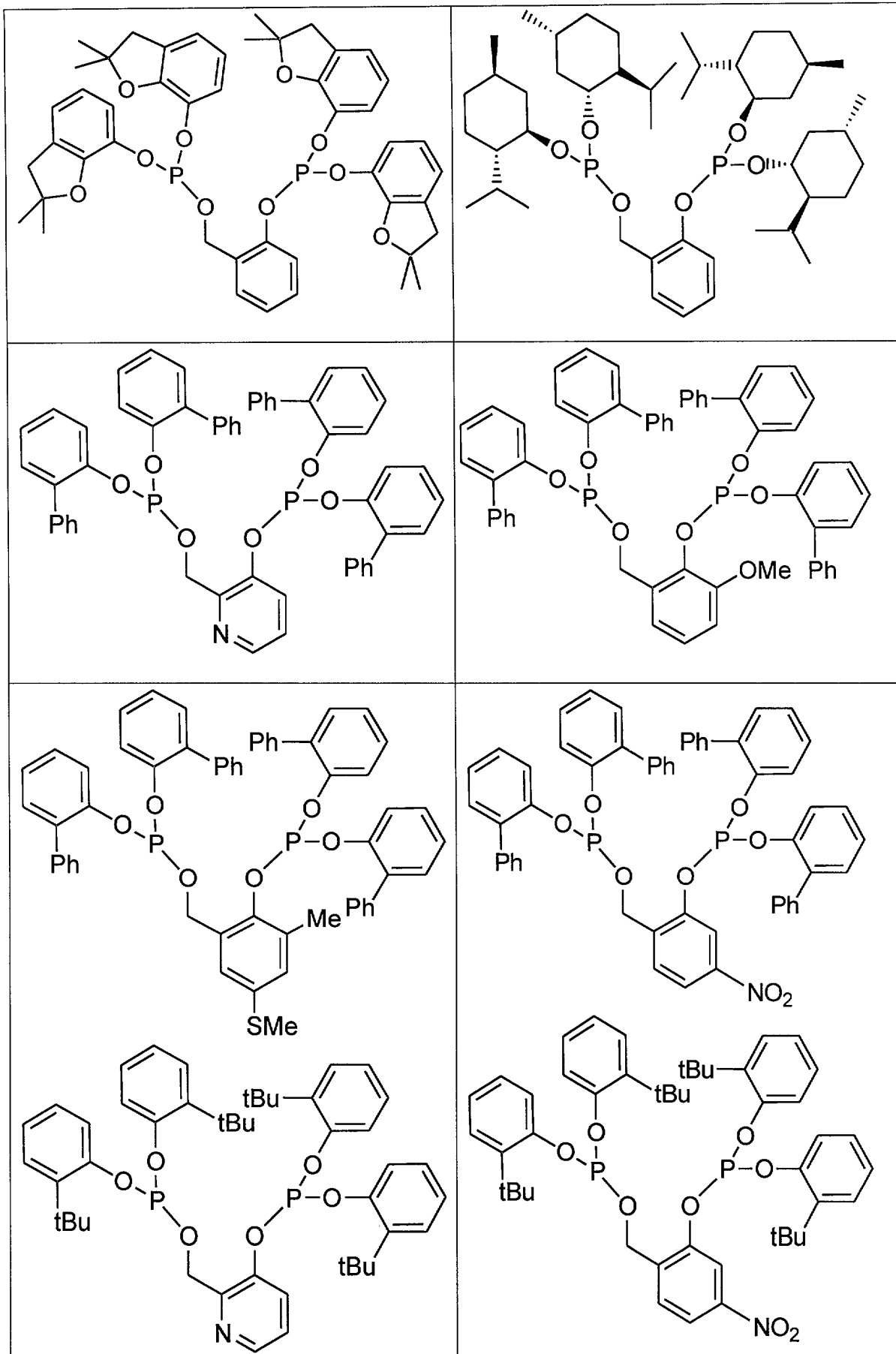
t, u représentent des nombres entiers compris entre 0 et 6 avec une somme $u + t$ supérieure ou égale à 1

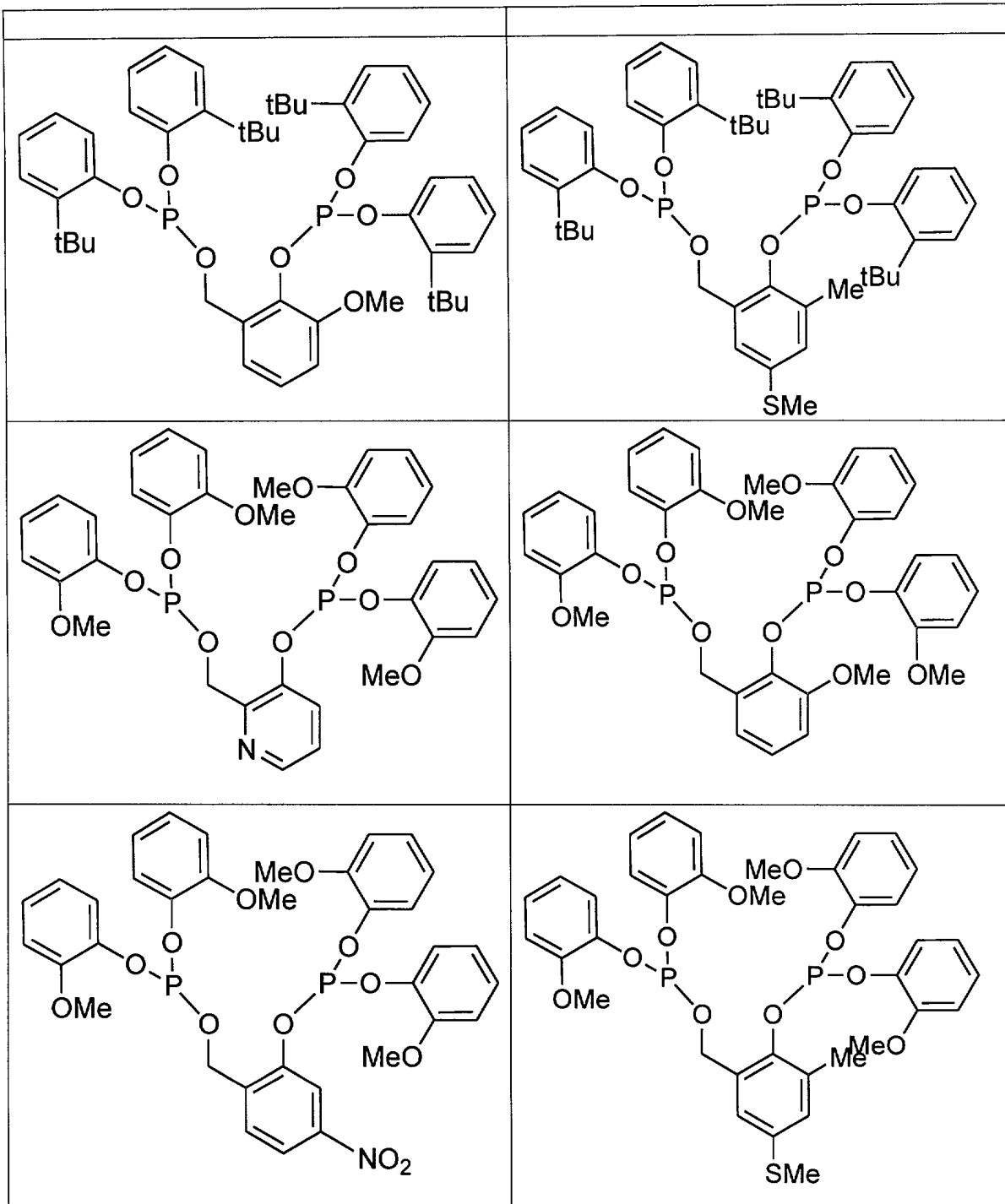
Z représentant un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les radicaux aromatiques ou cycloaliphatiques comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, et pouvant être substitués et comprendre des hétéroatomes.

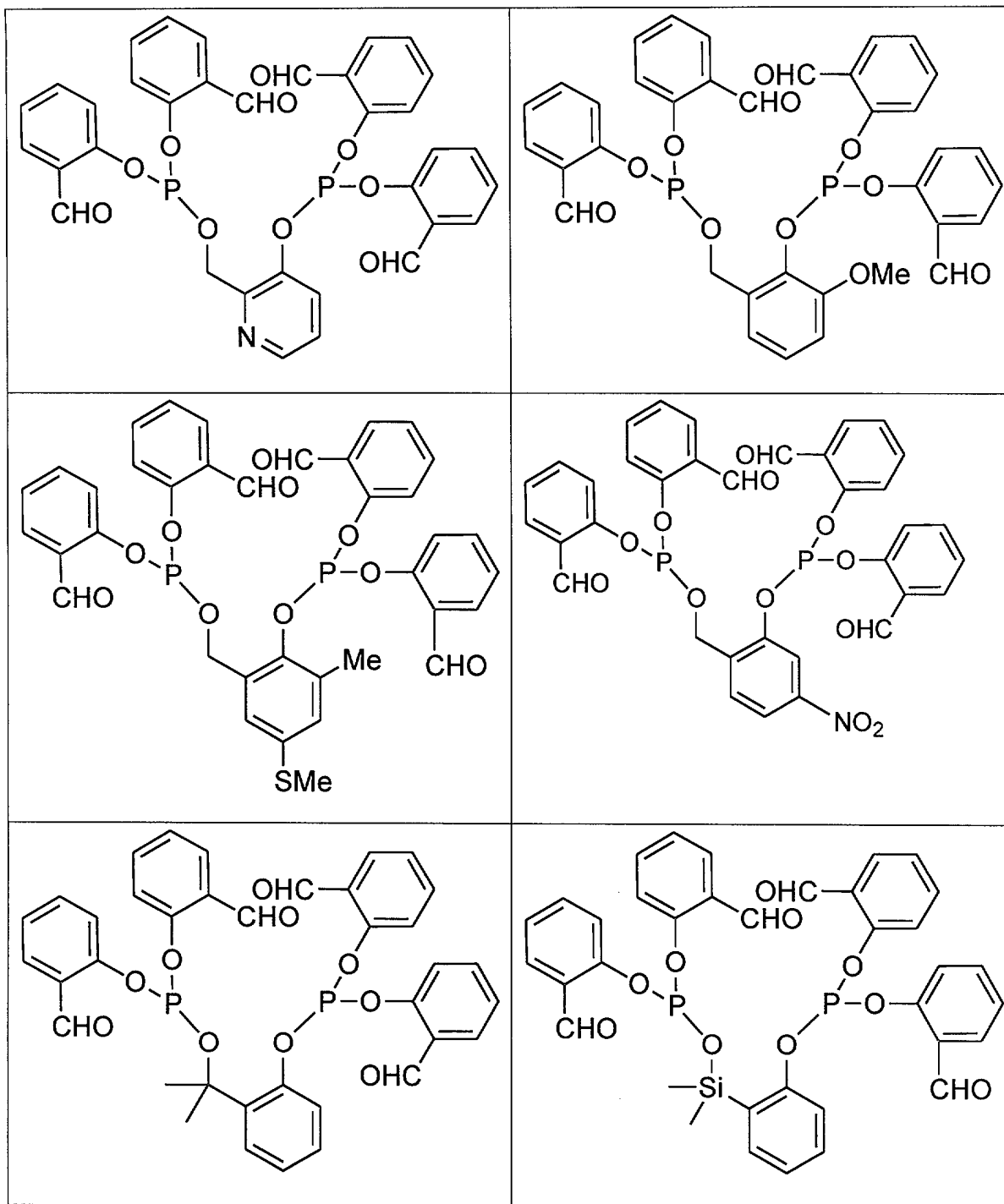
24. Composés organophosphorés répondant aux formules suivantes :

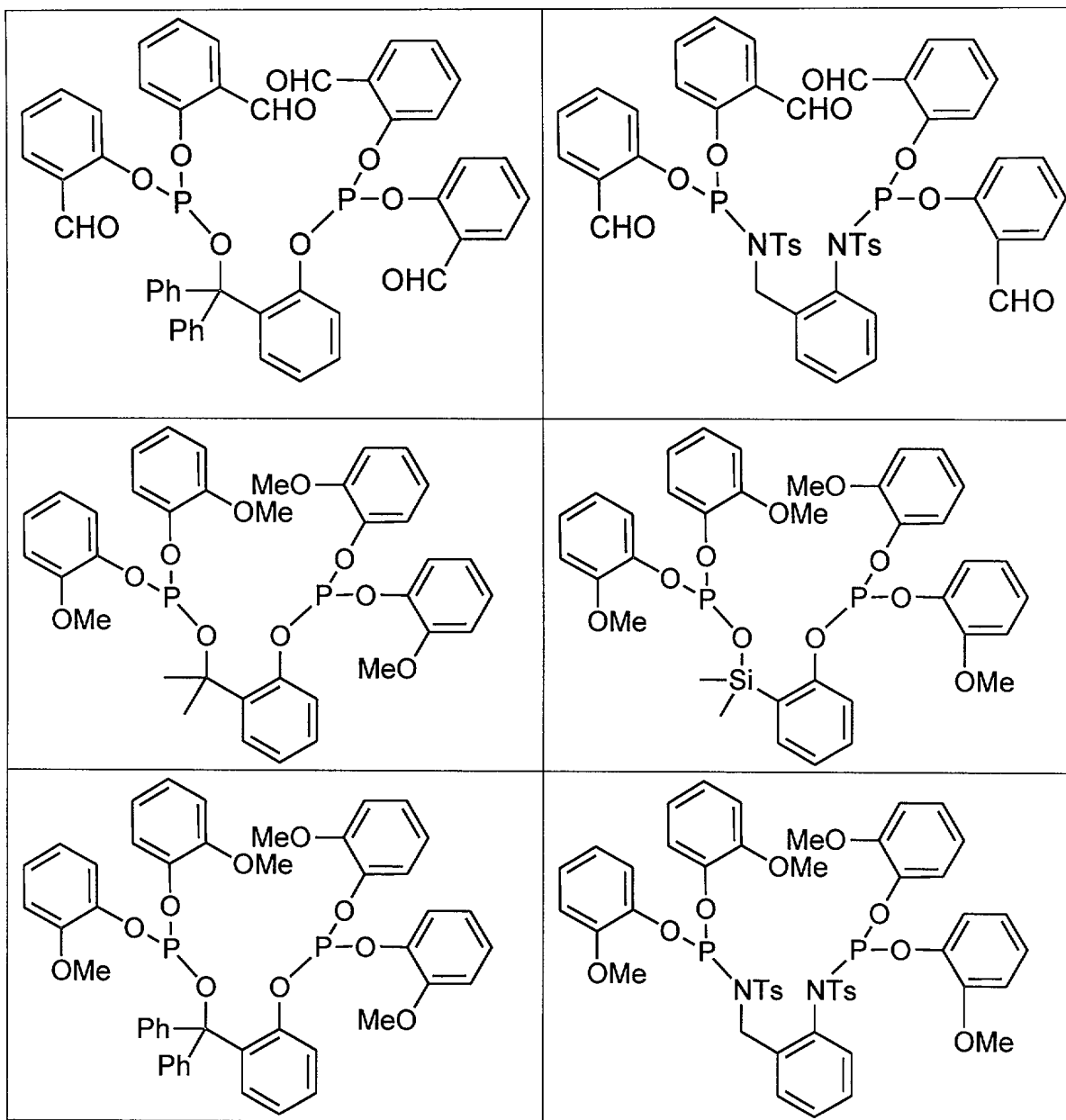


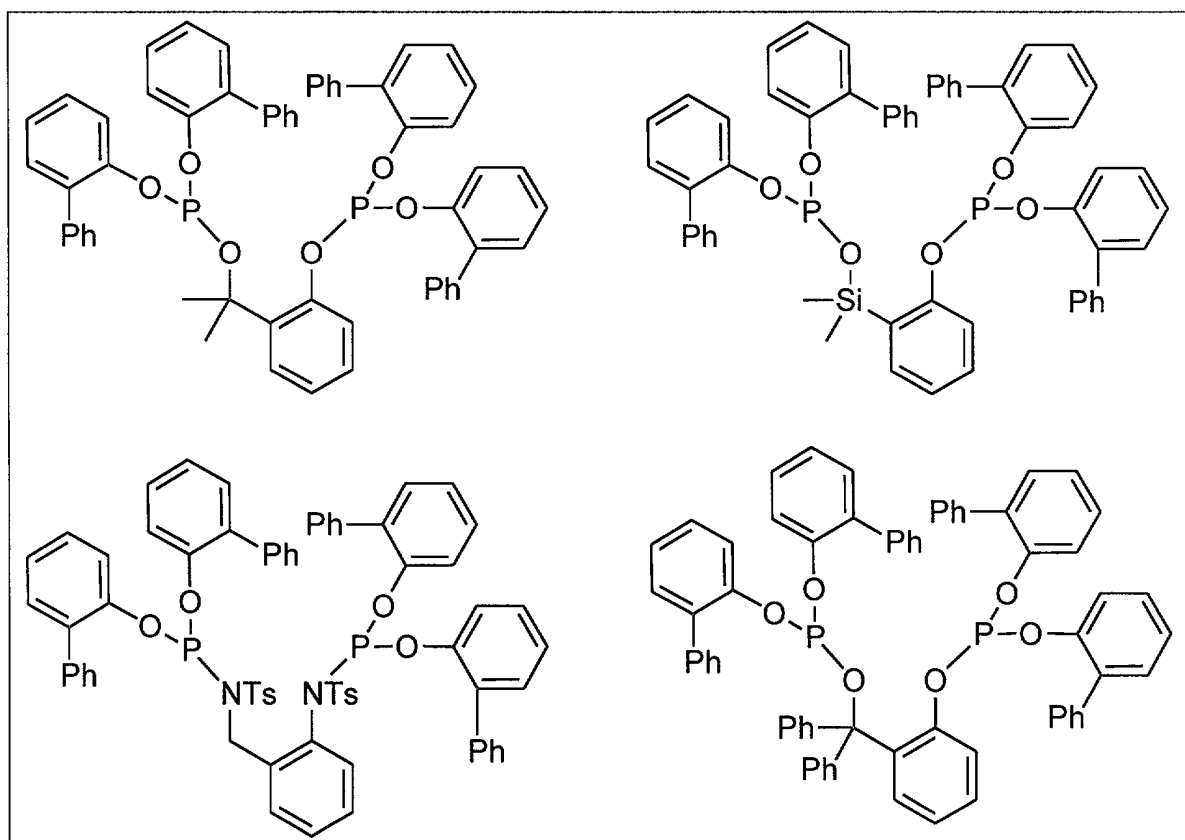
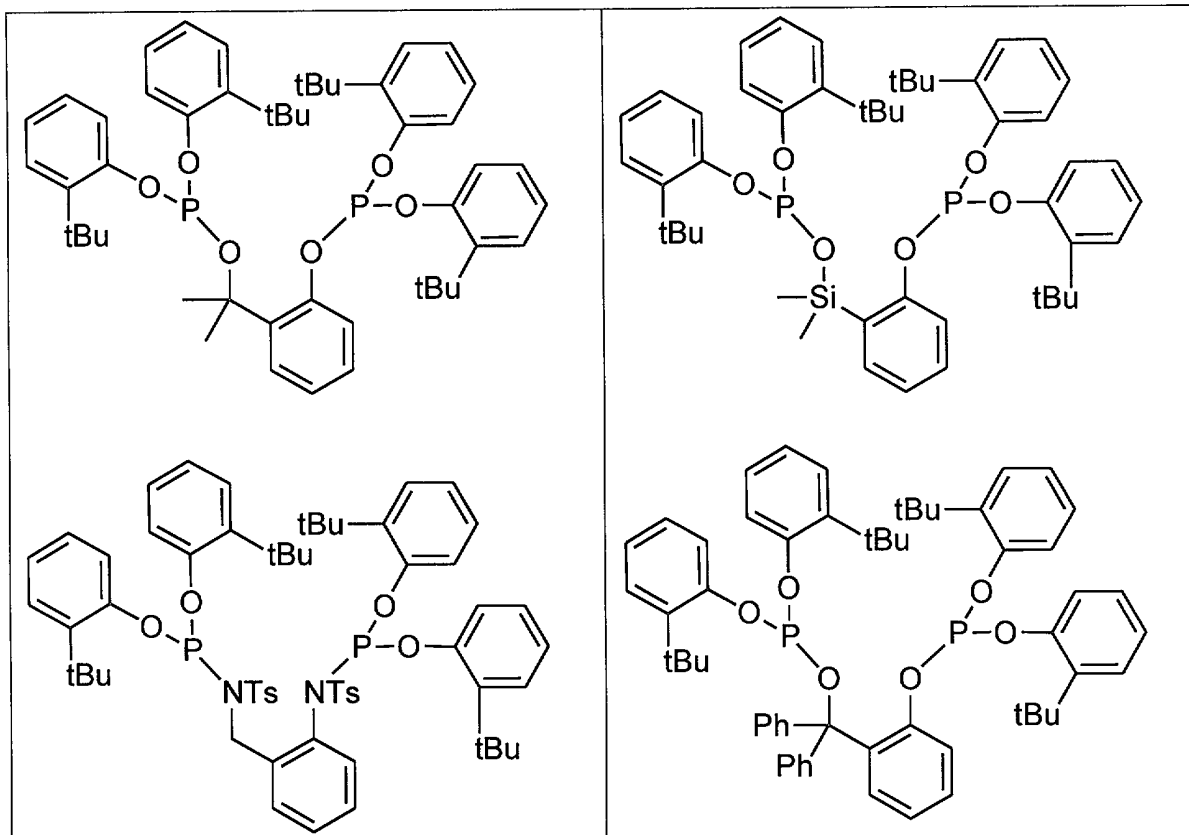


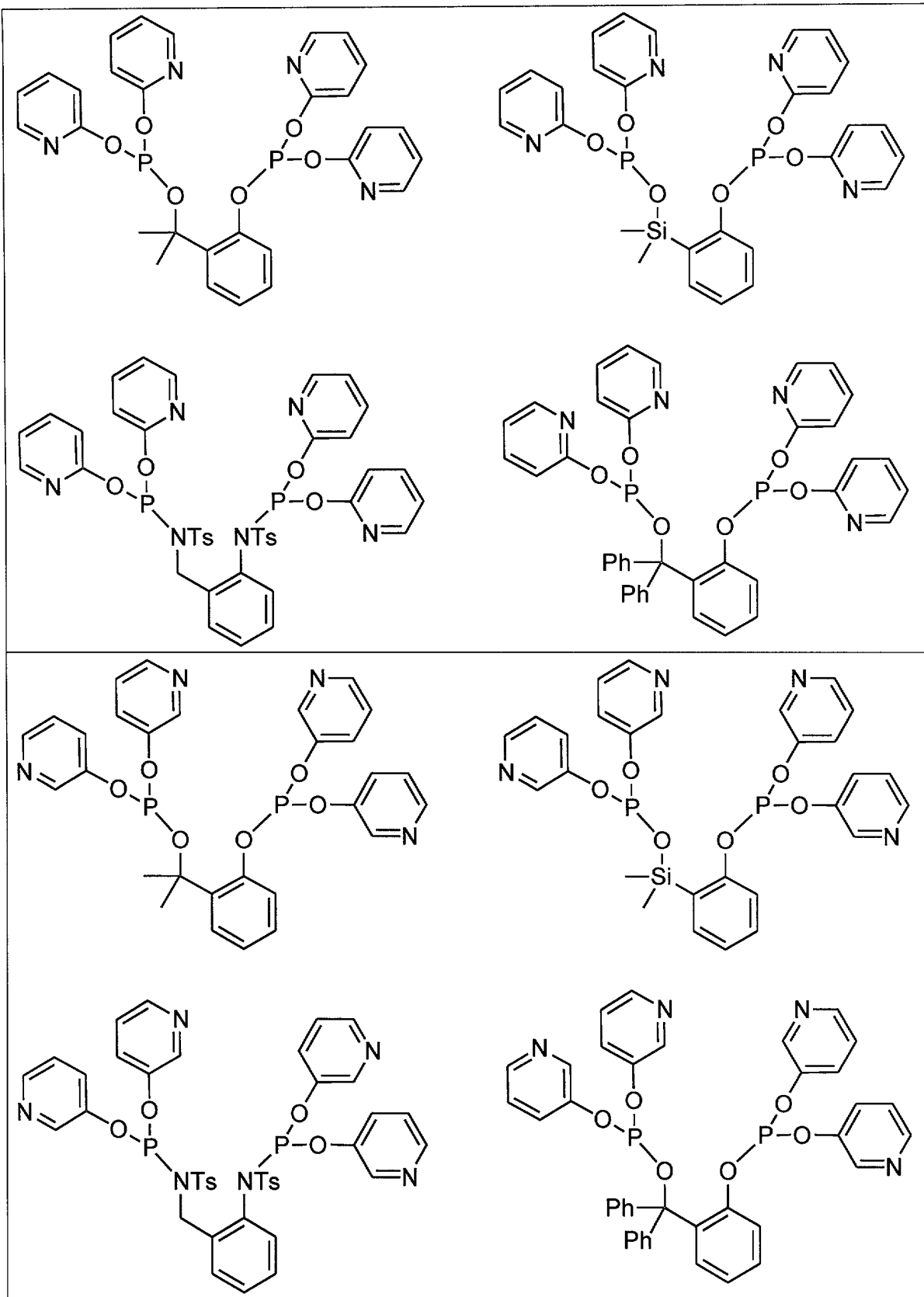


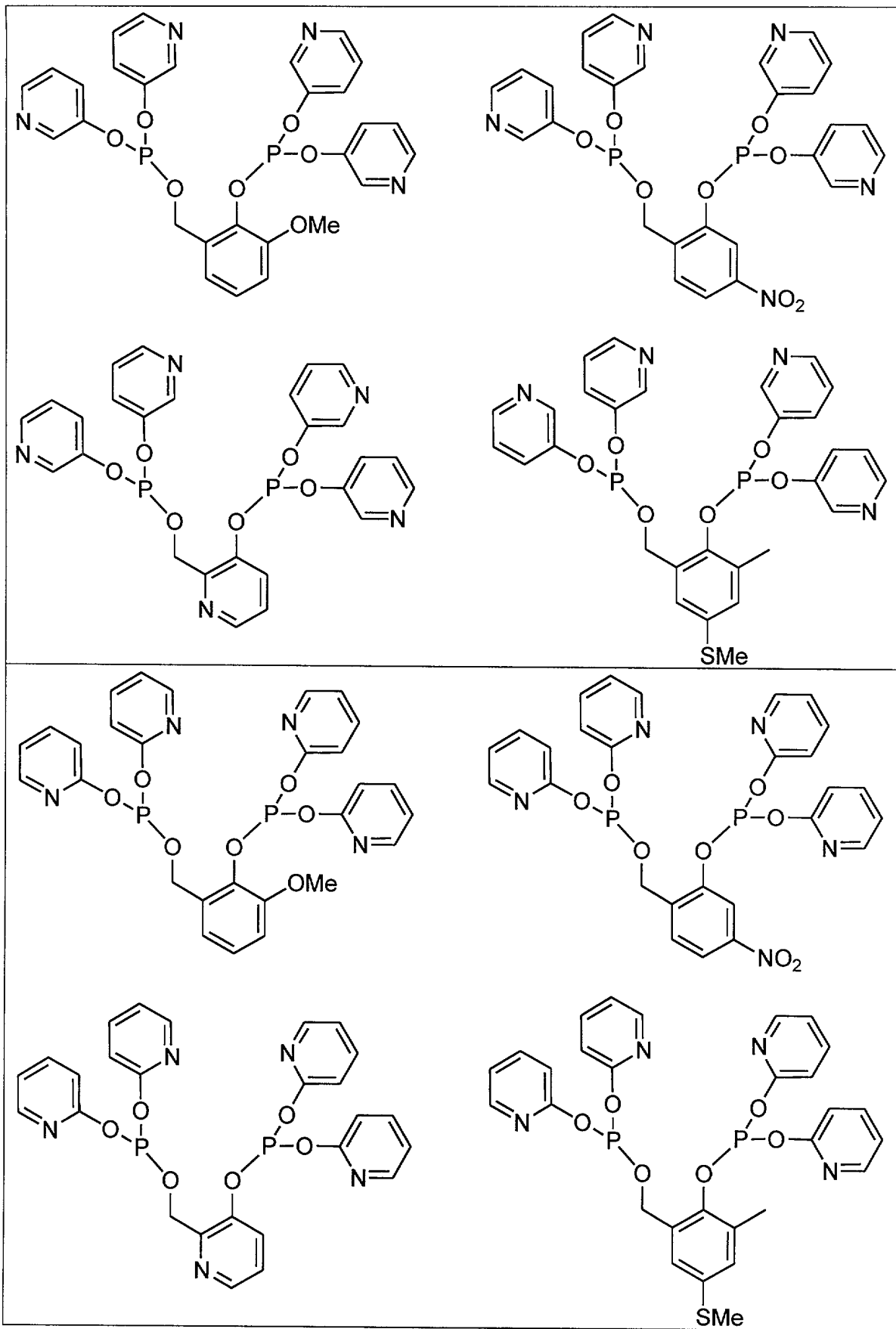


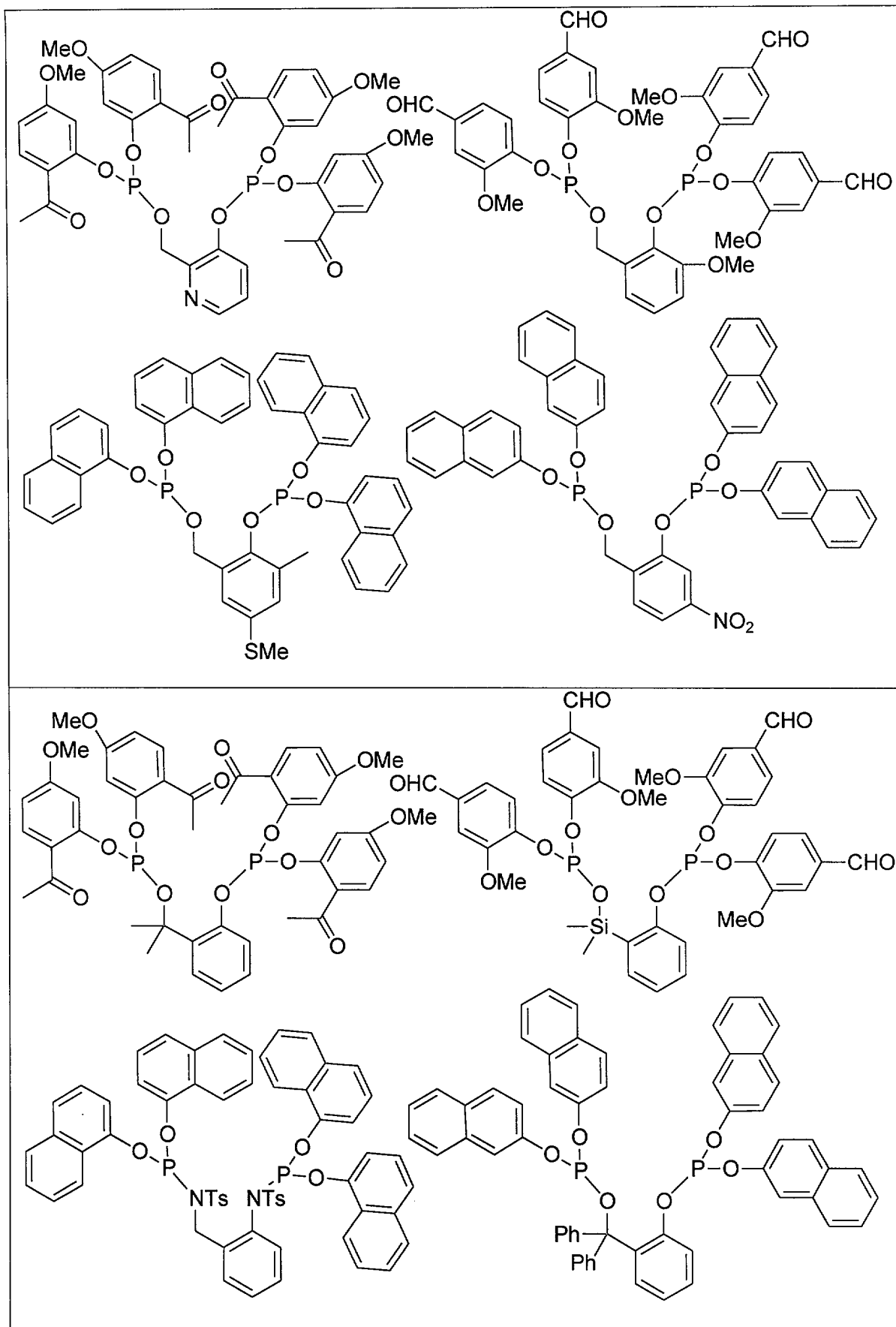


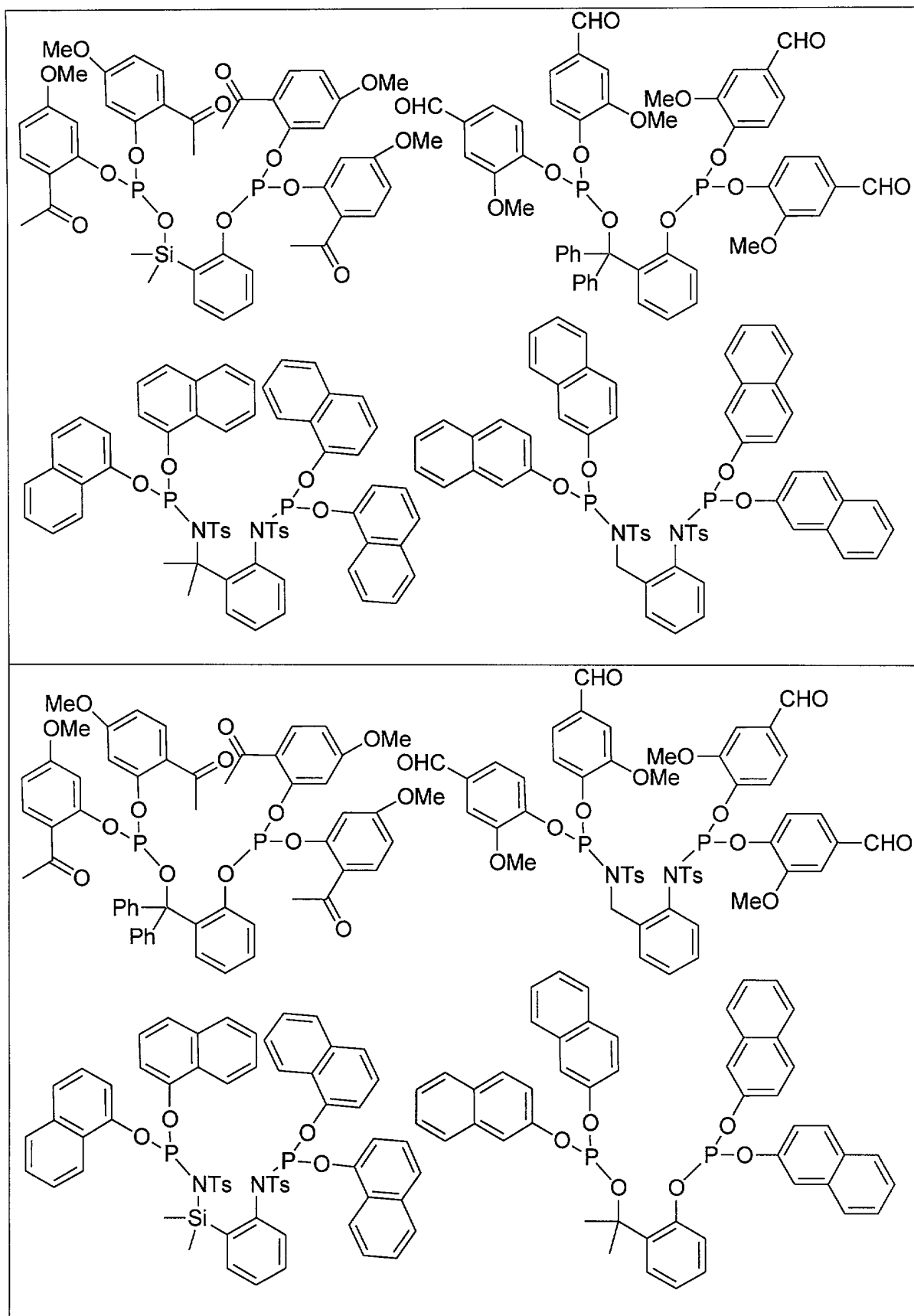


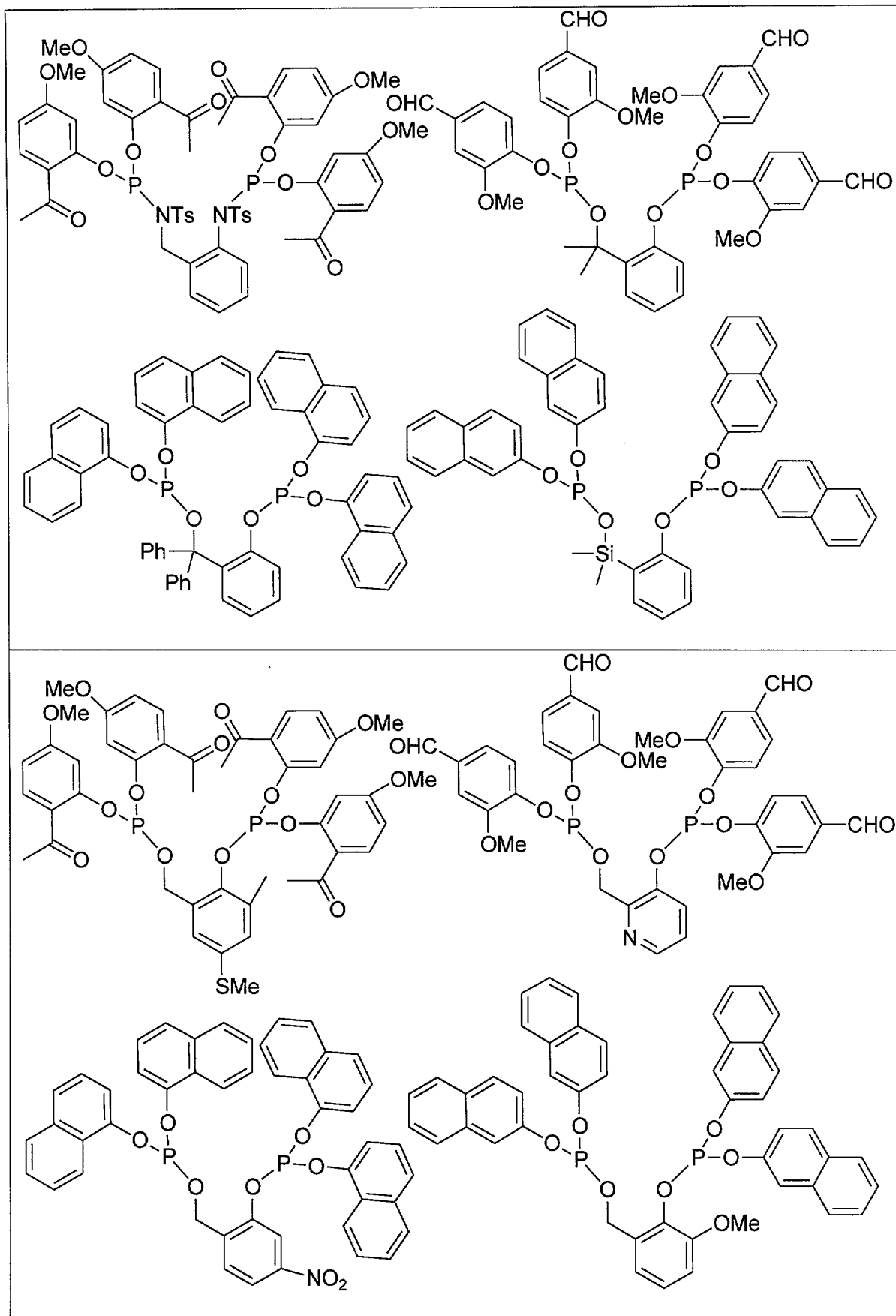


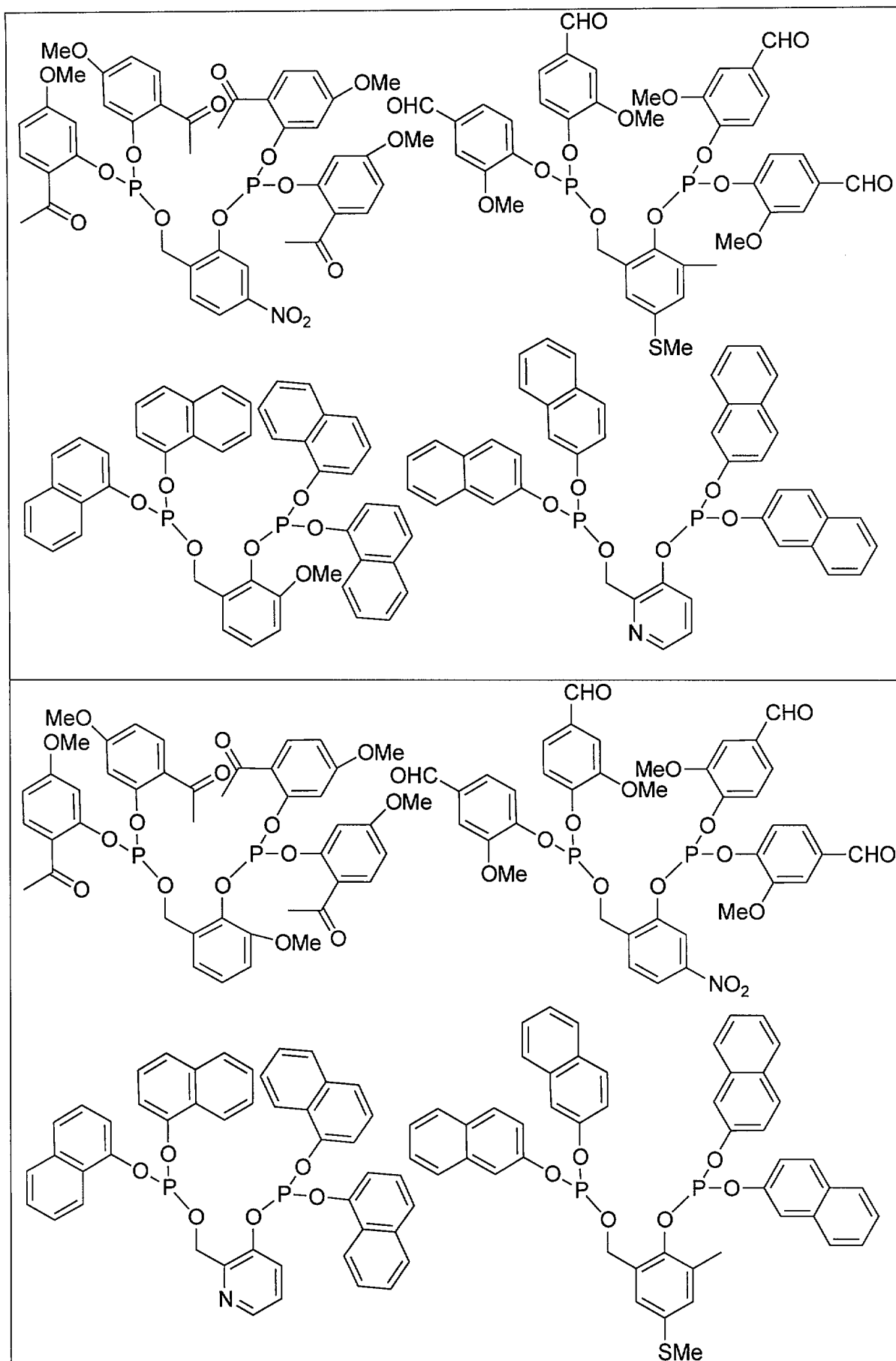


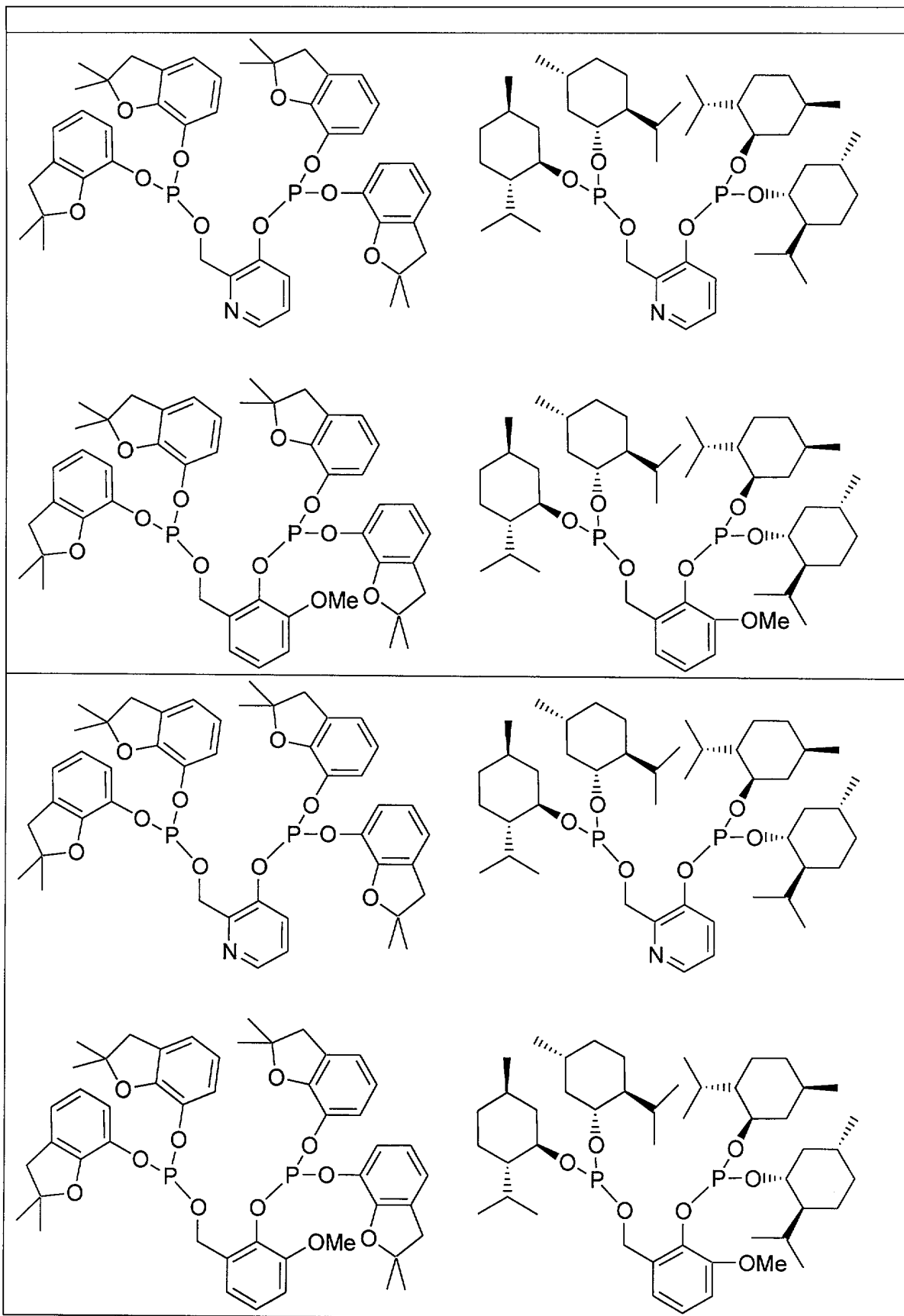


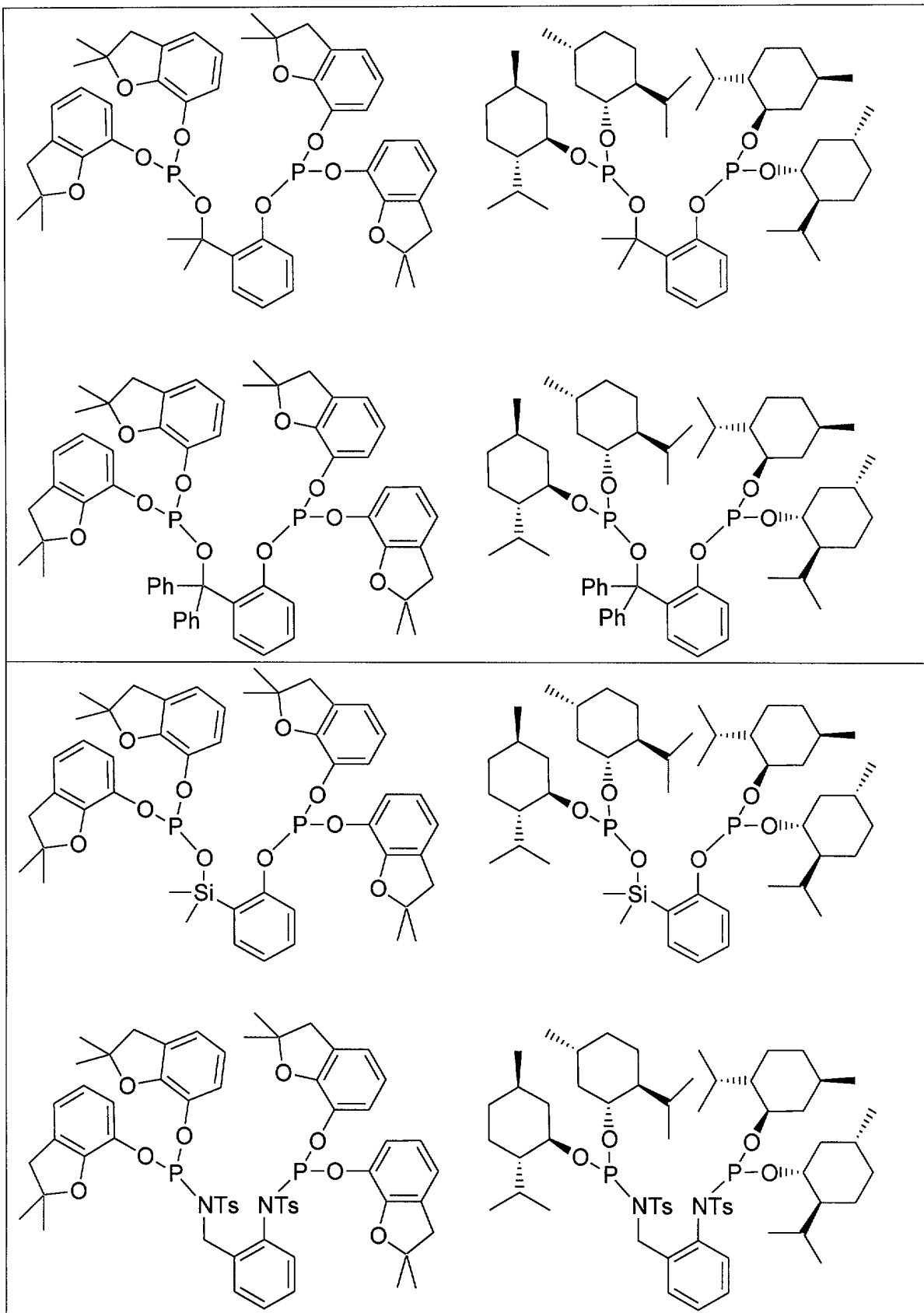


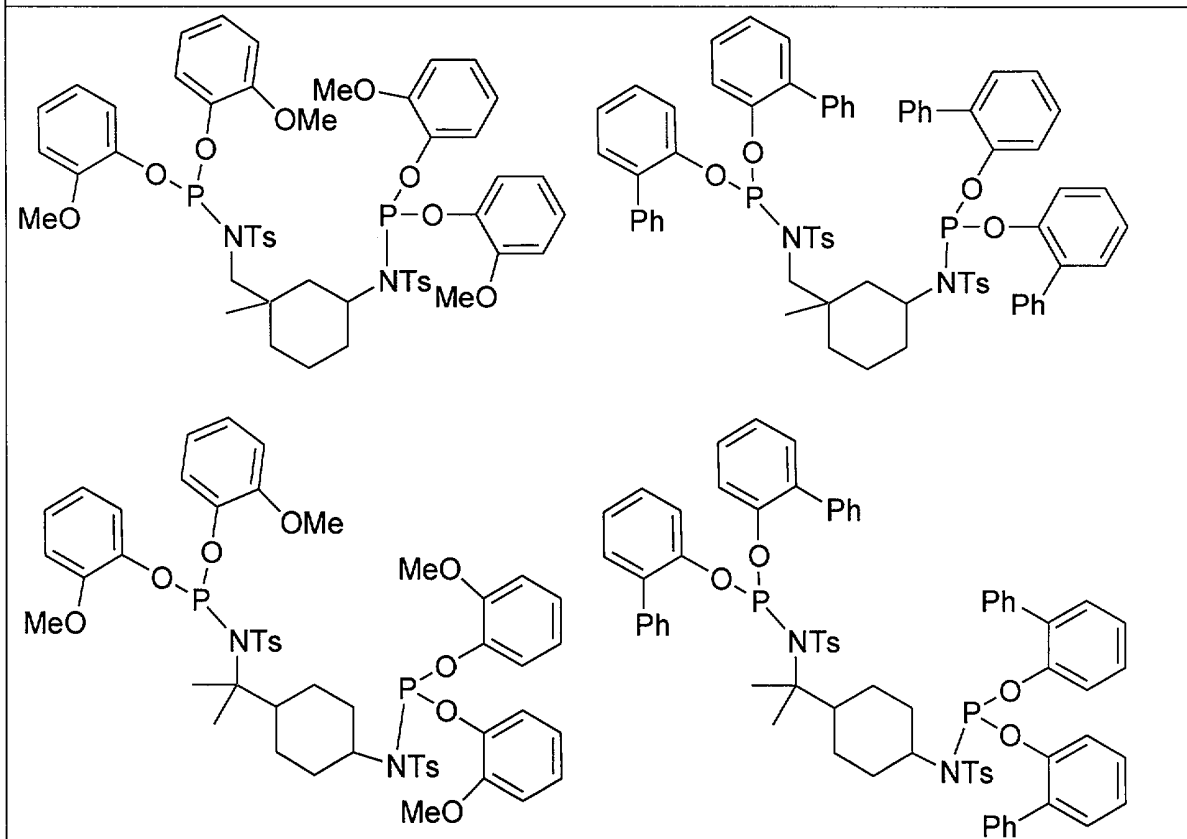
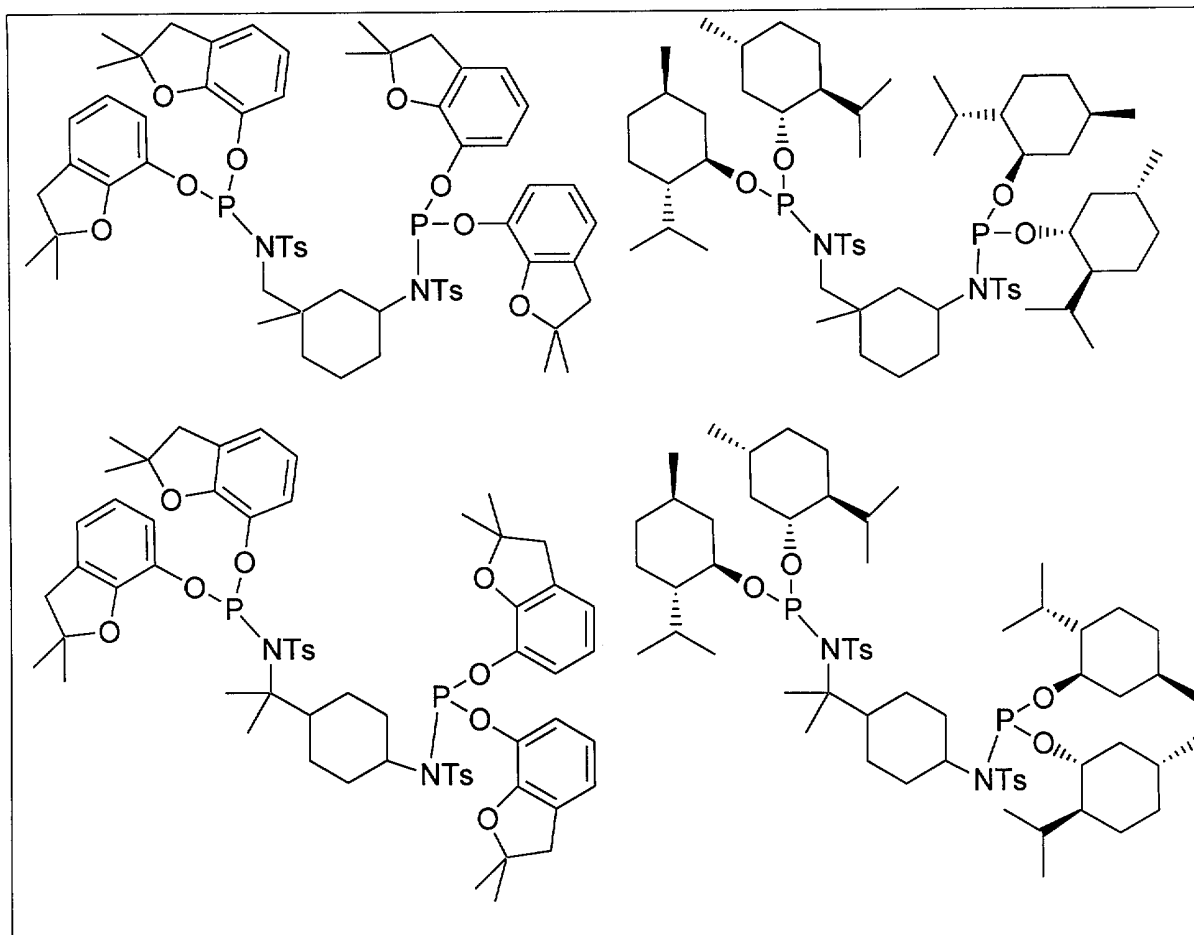


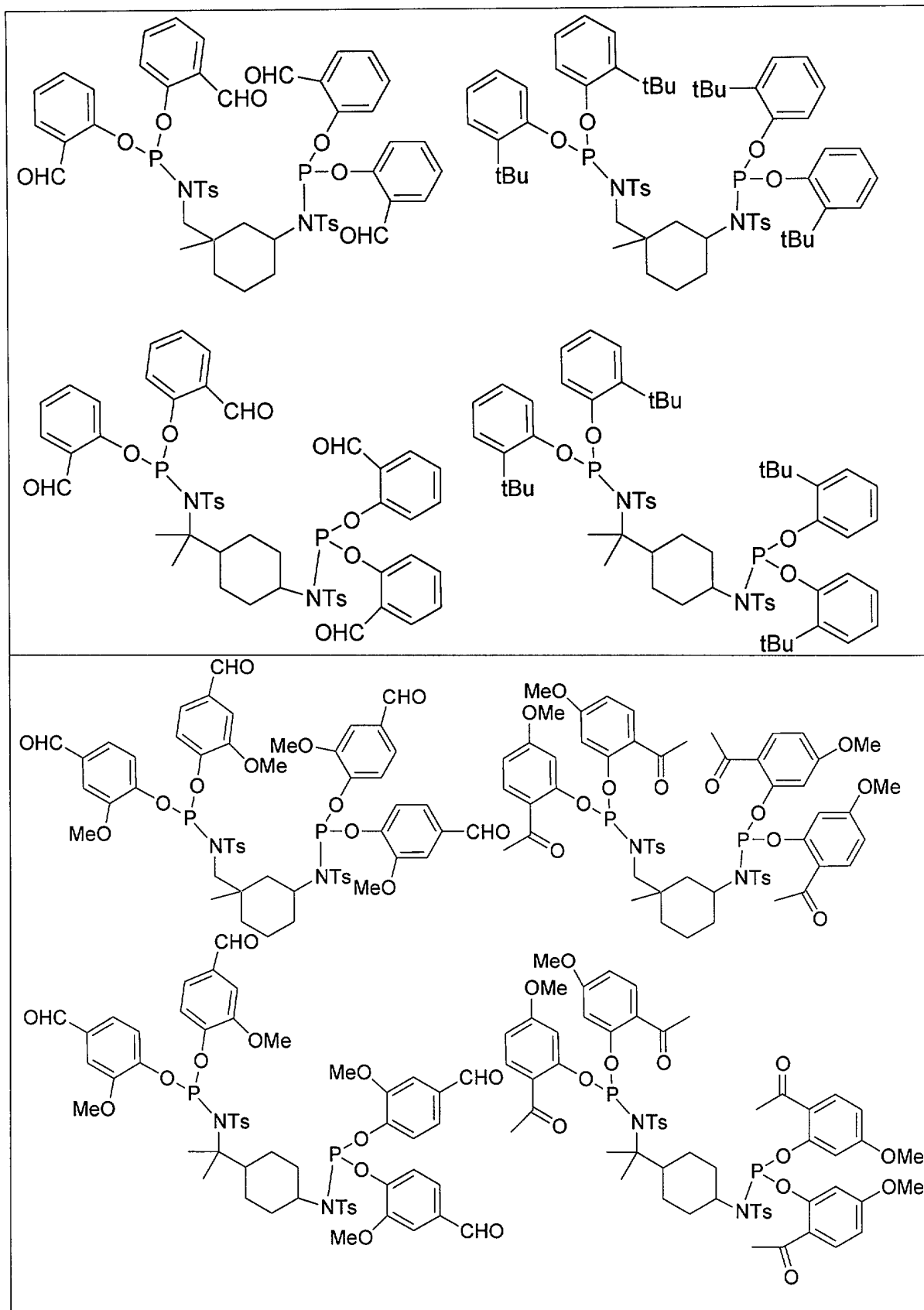


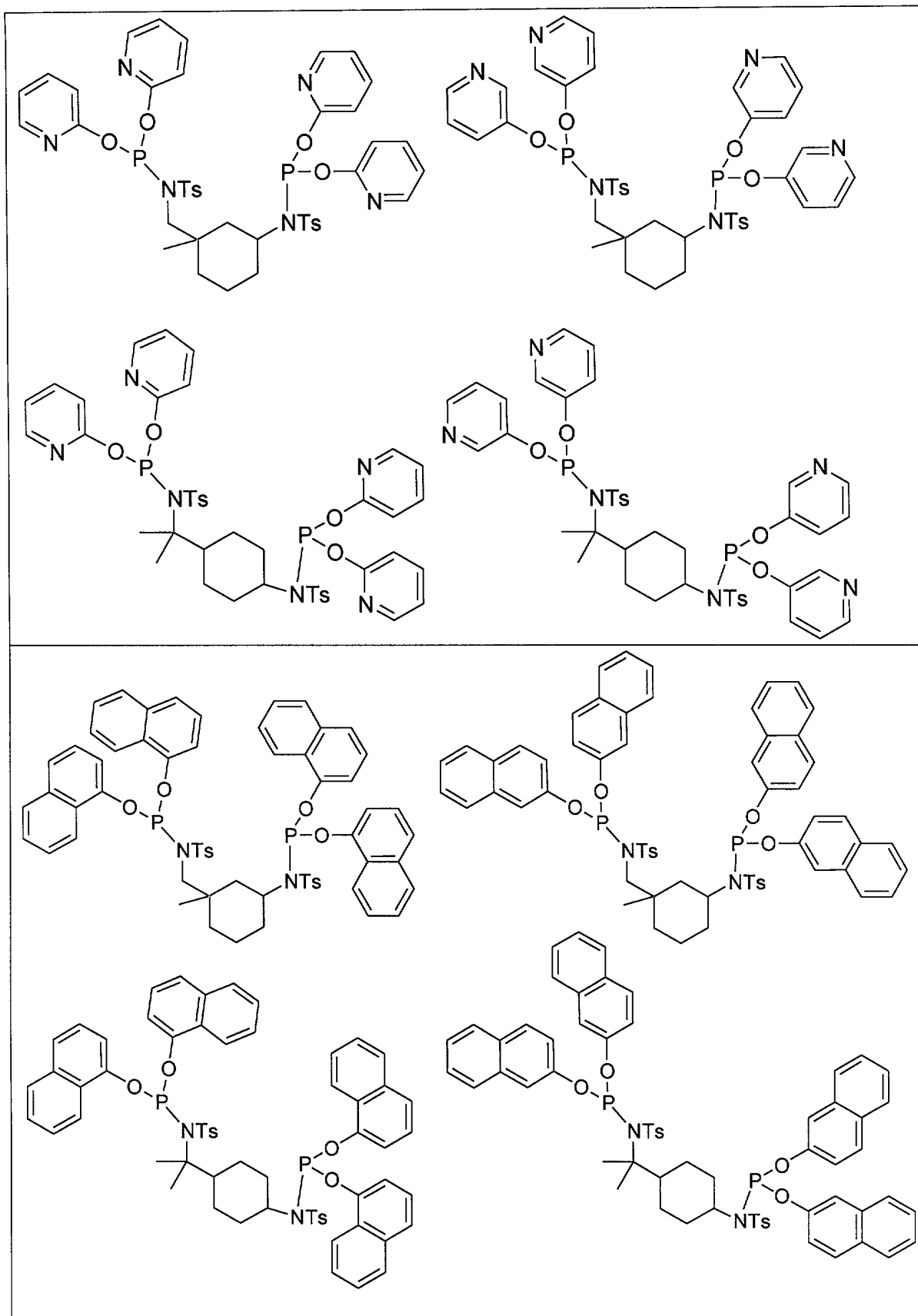


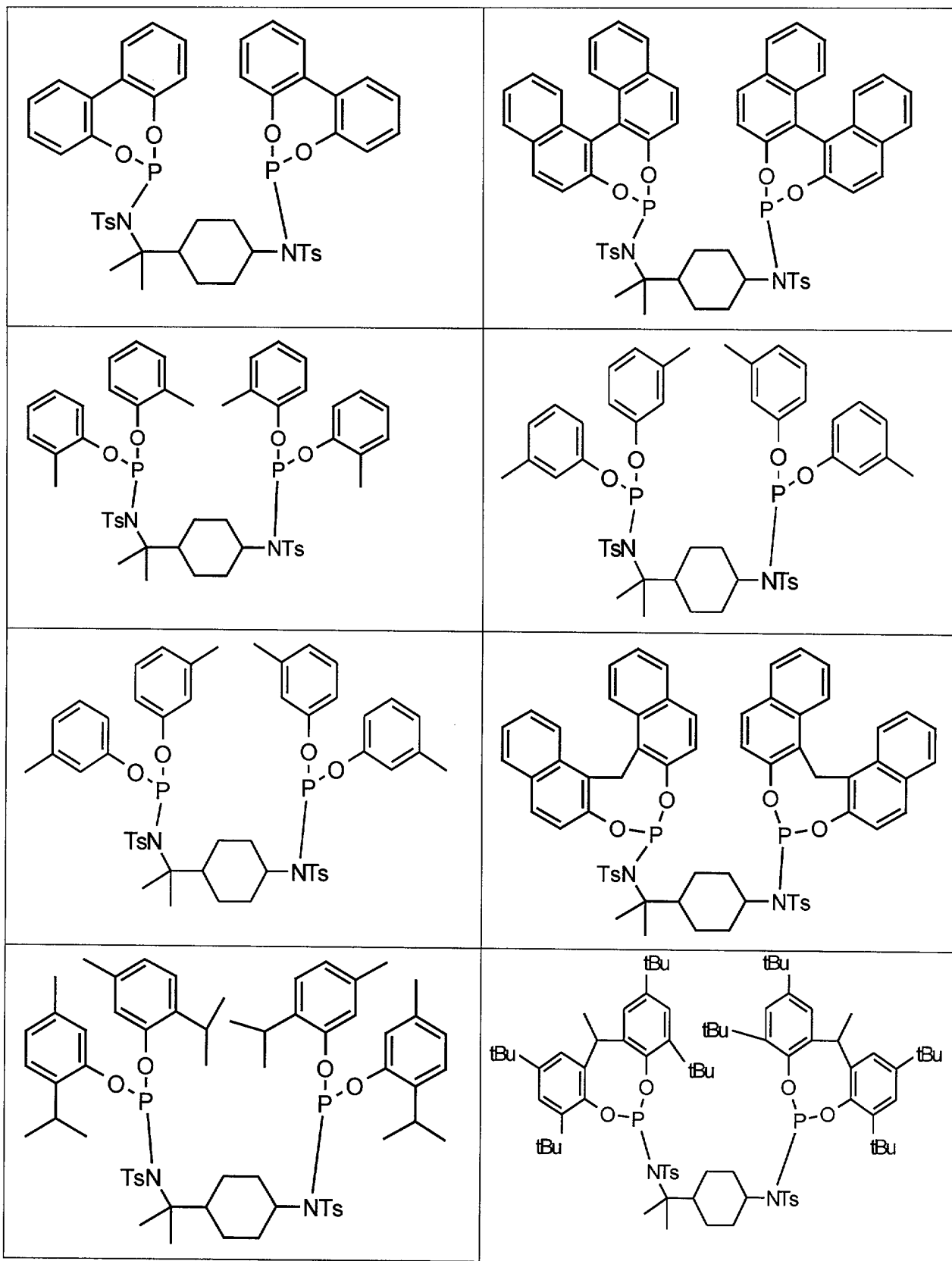


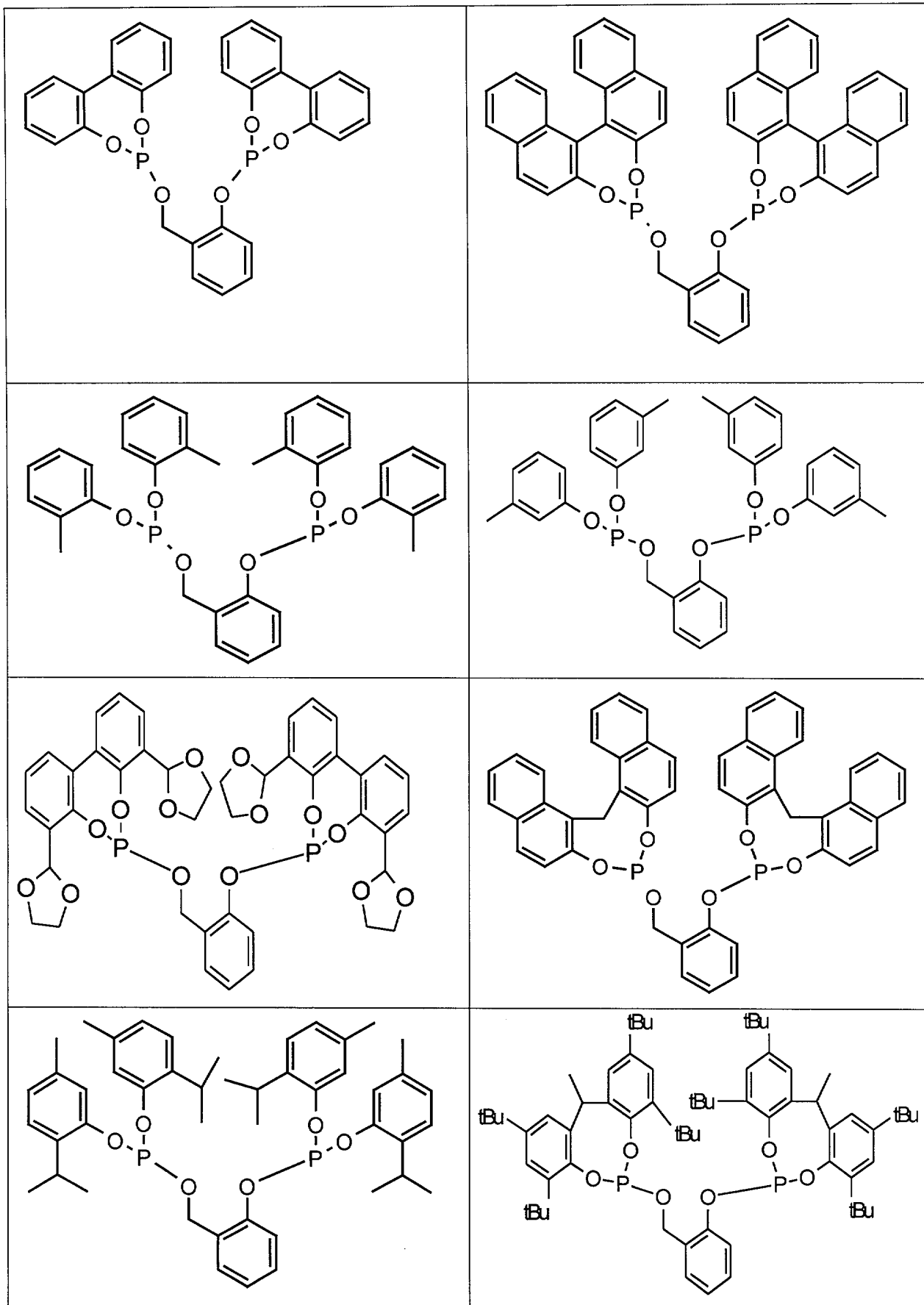


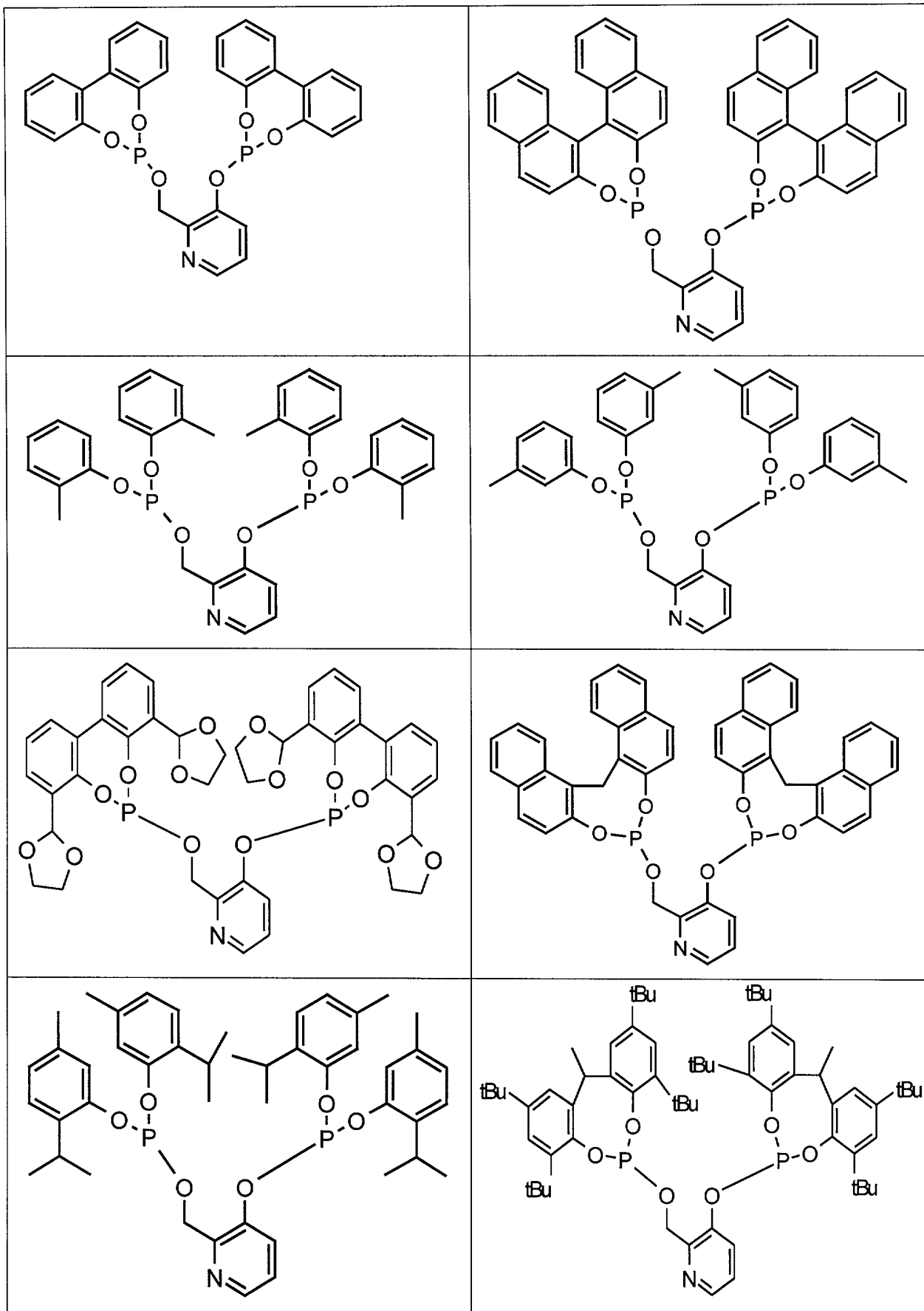


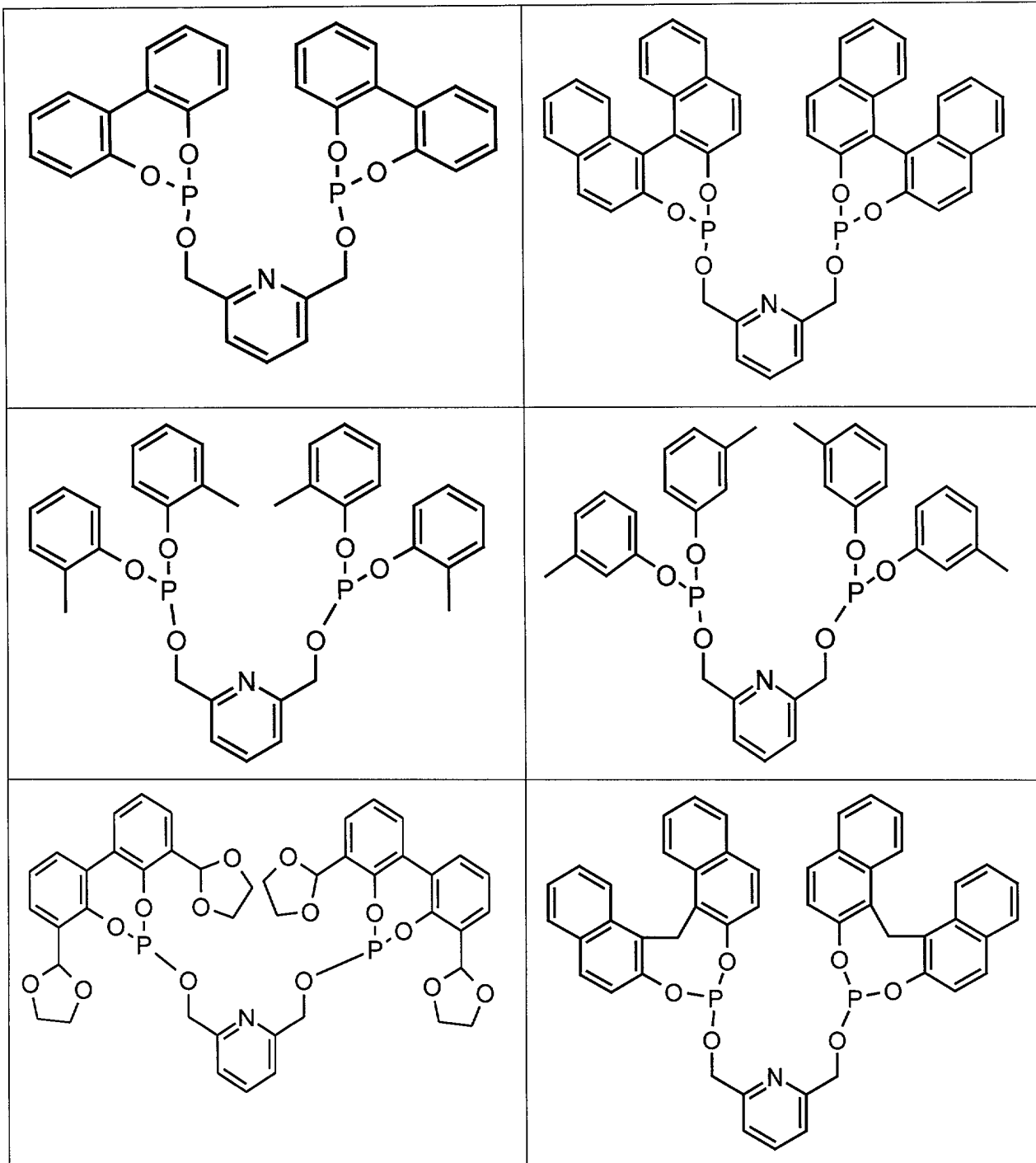


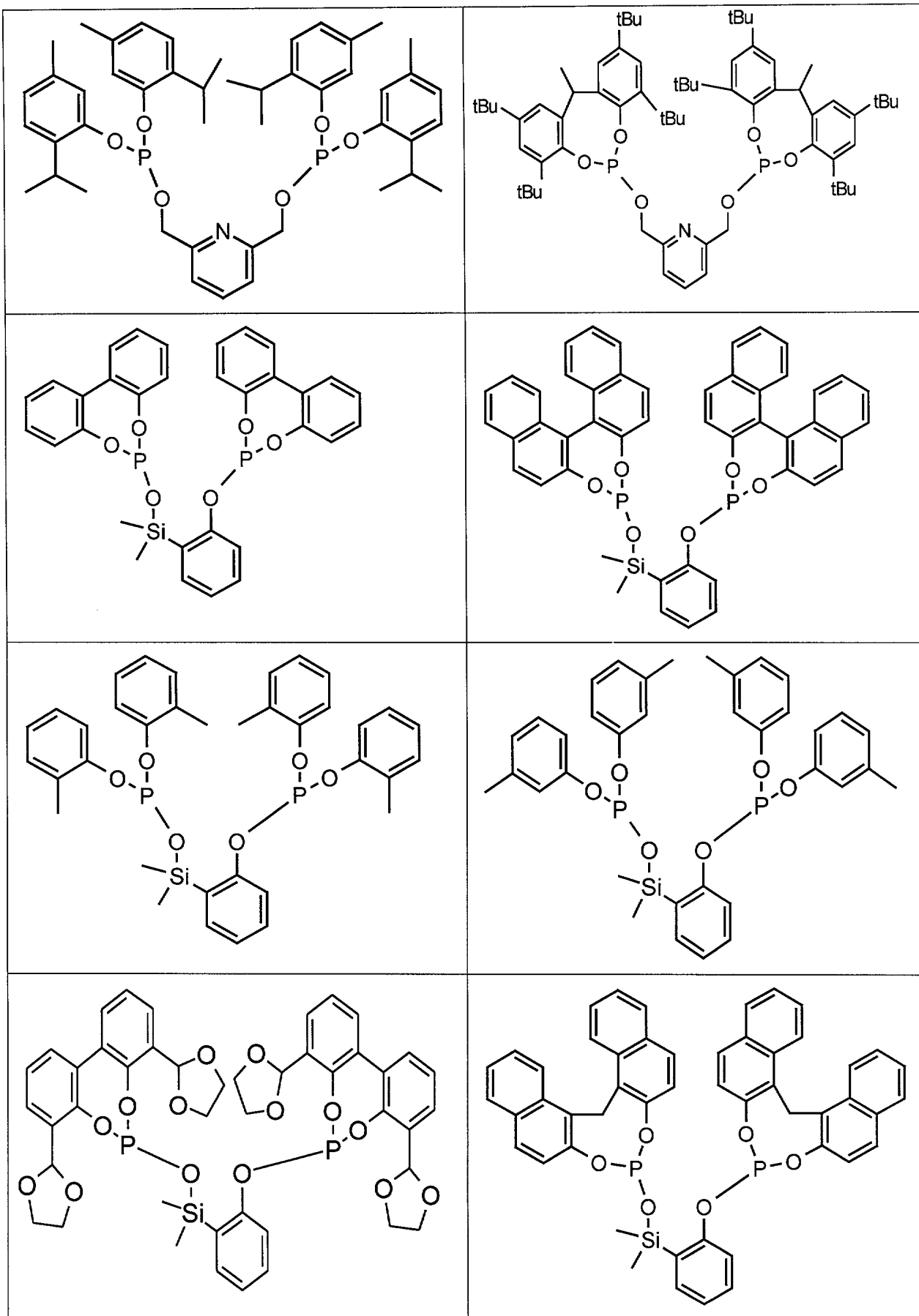


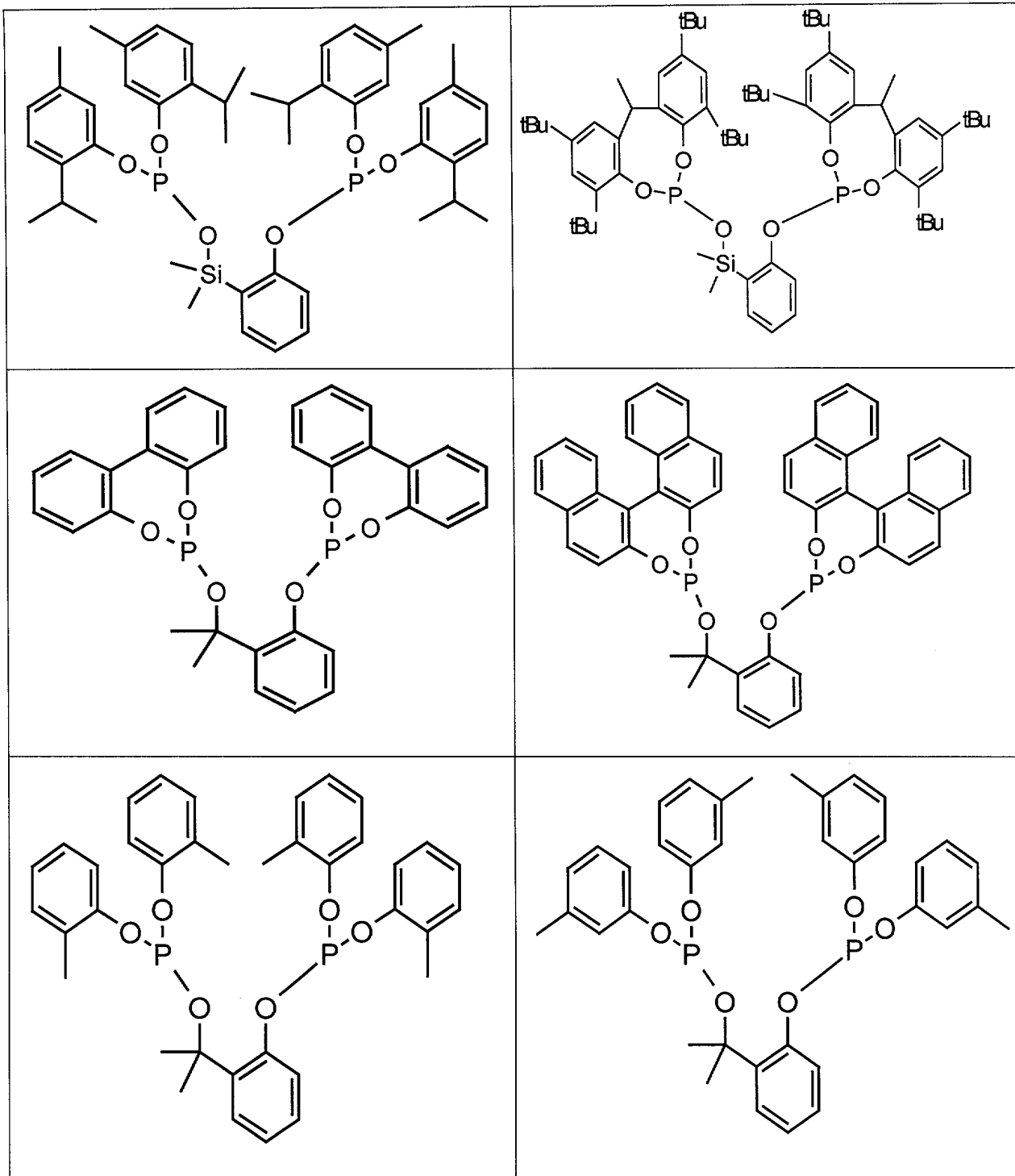


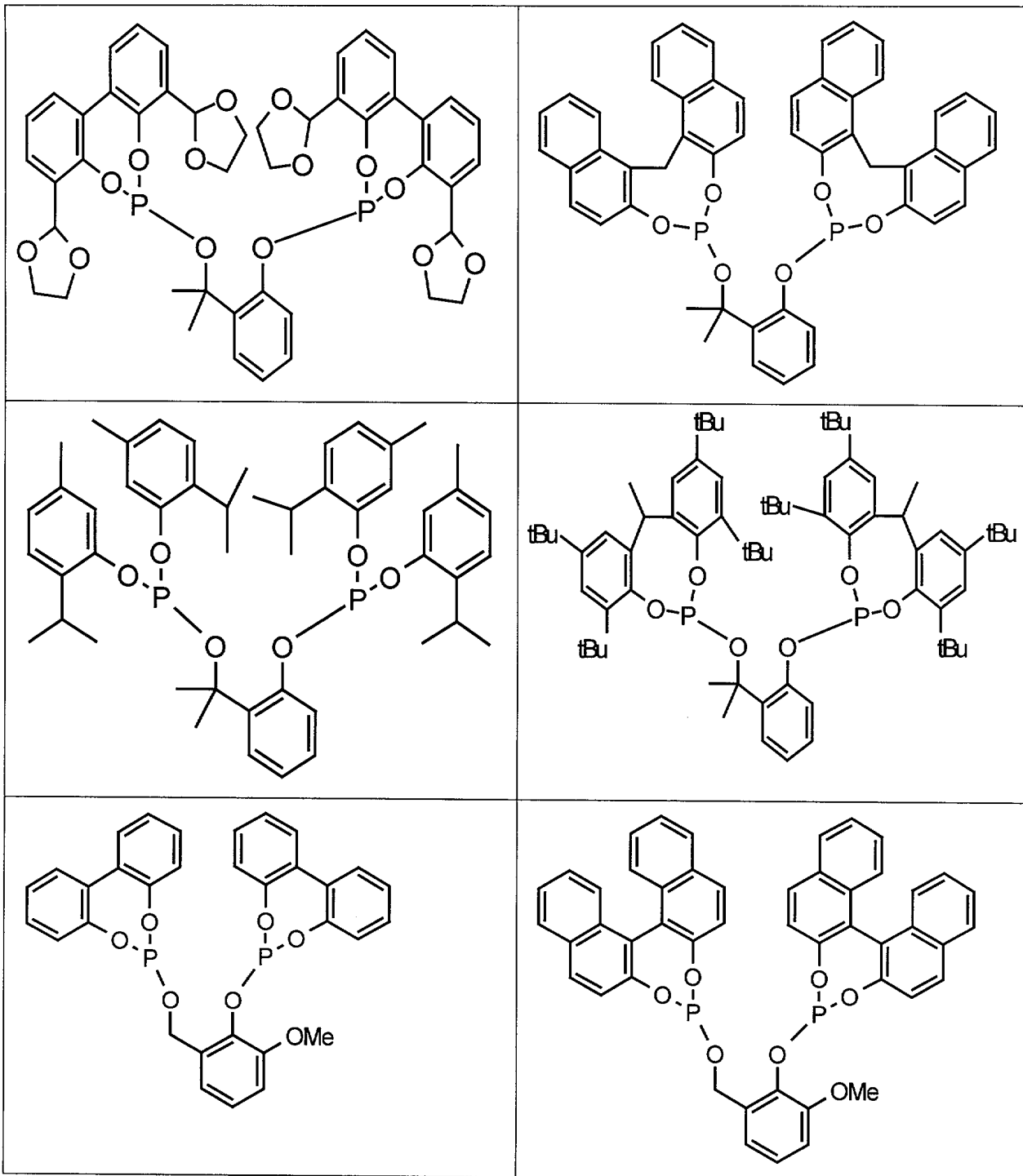


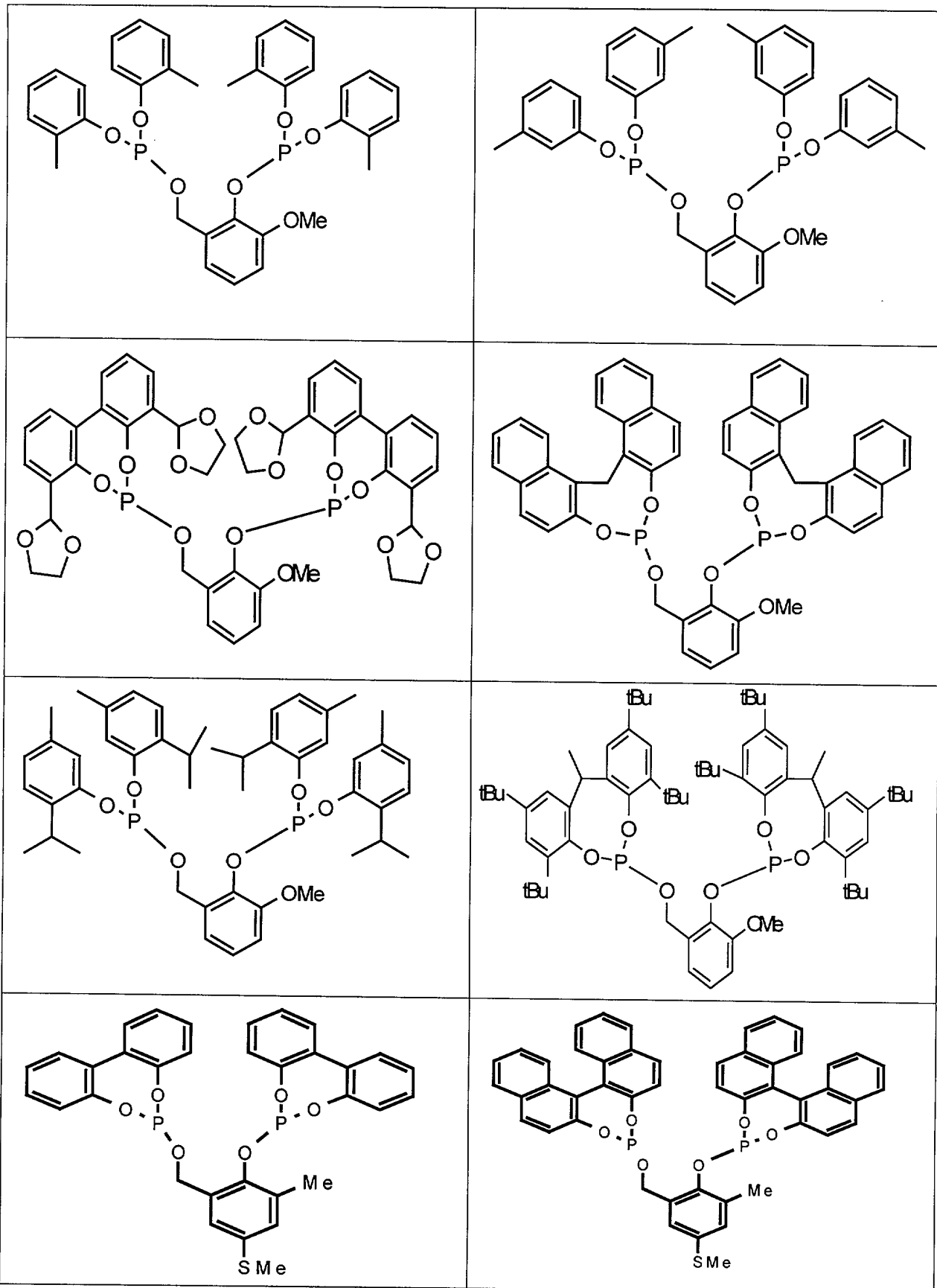


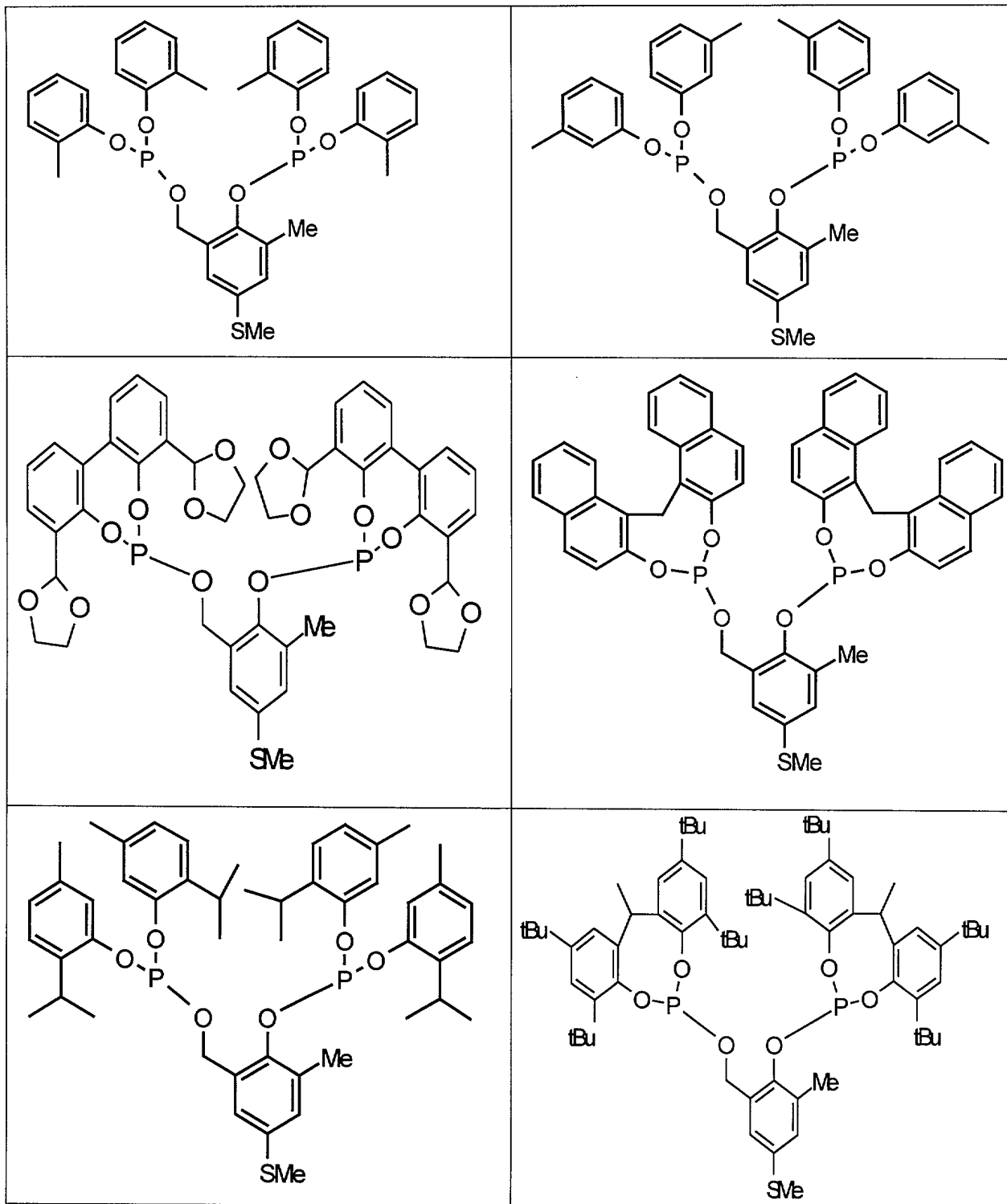


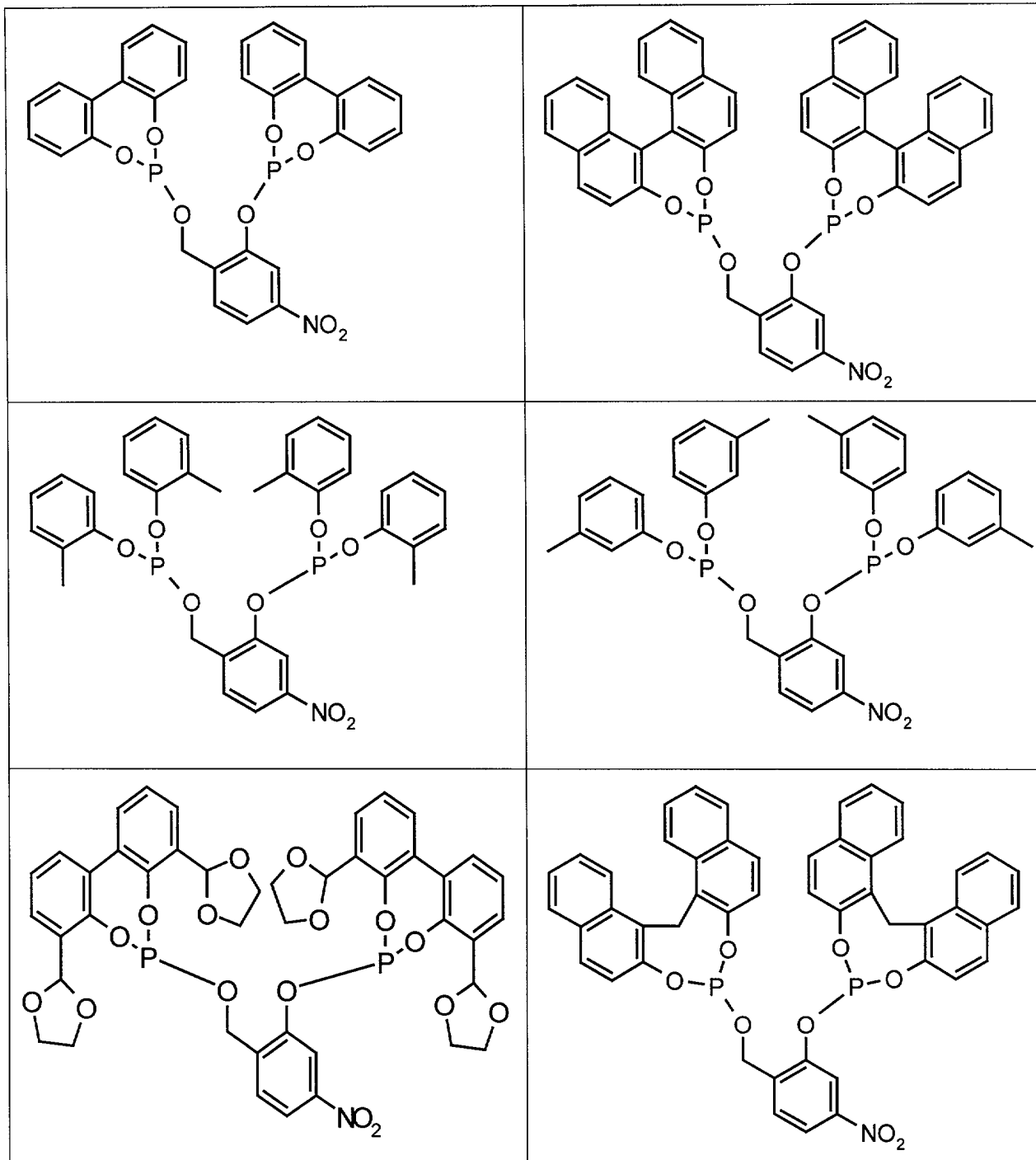


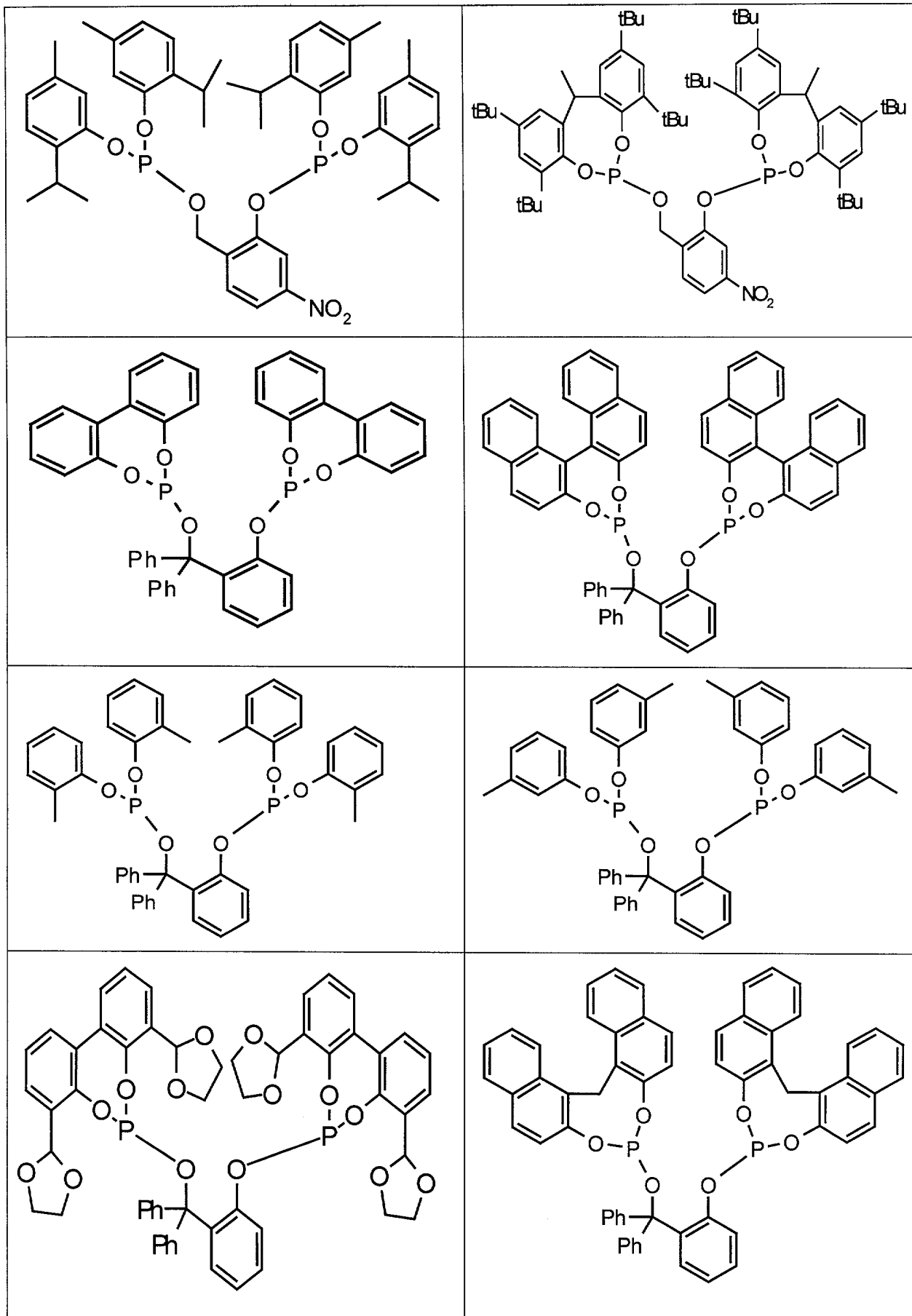


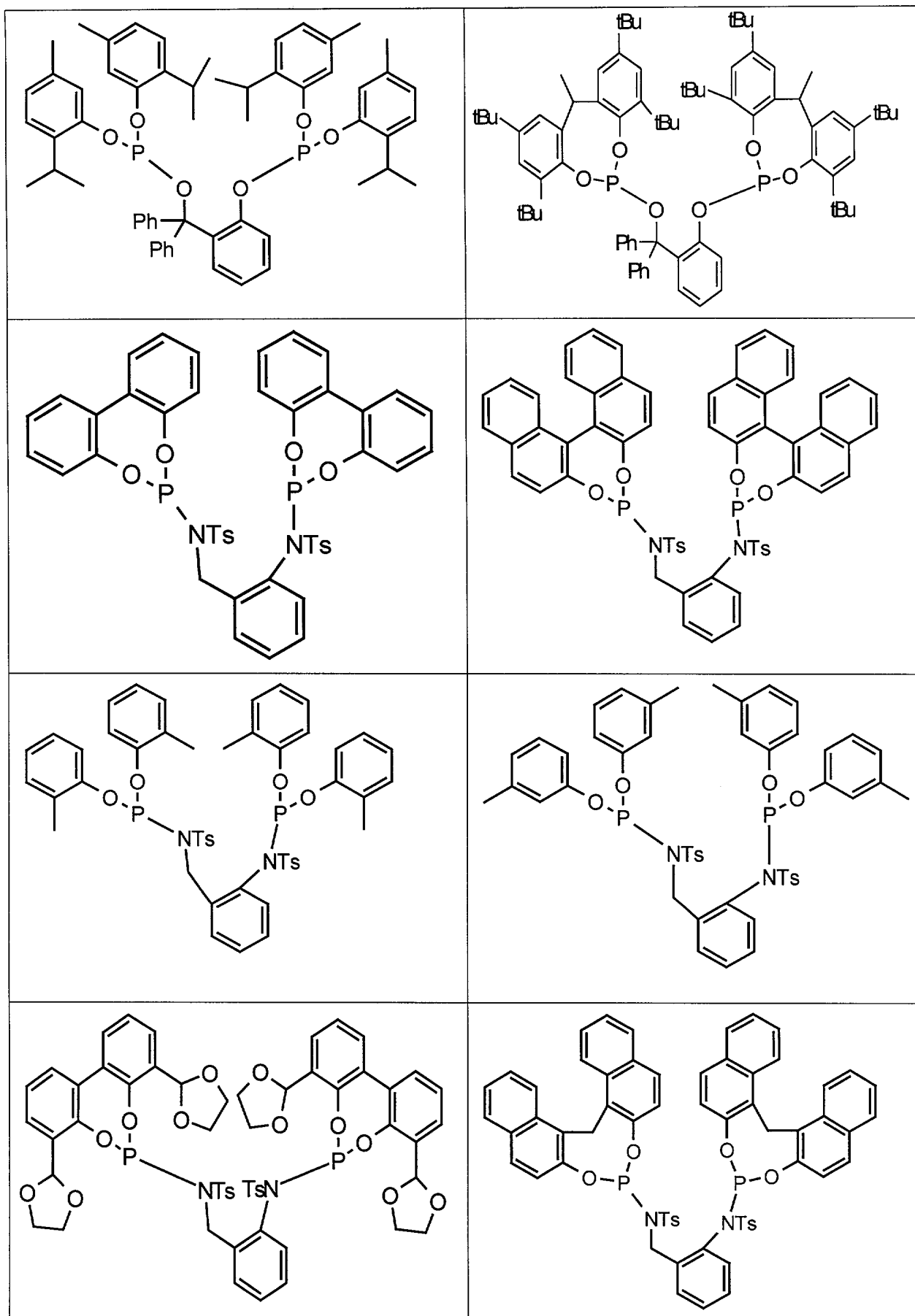


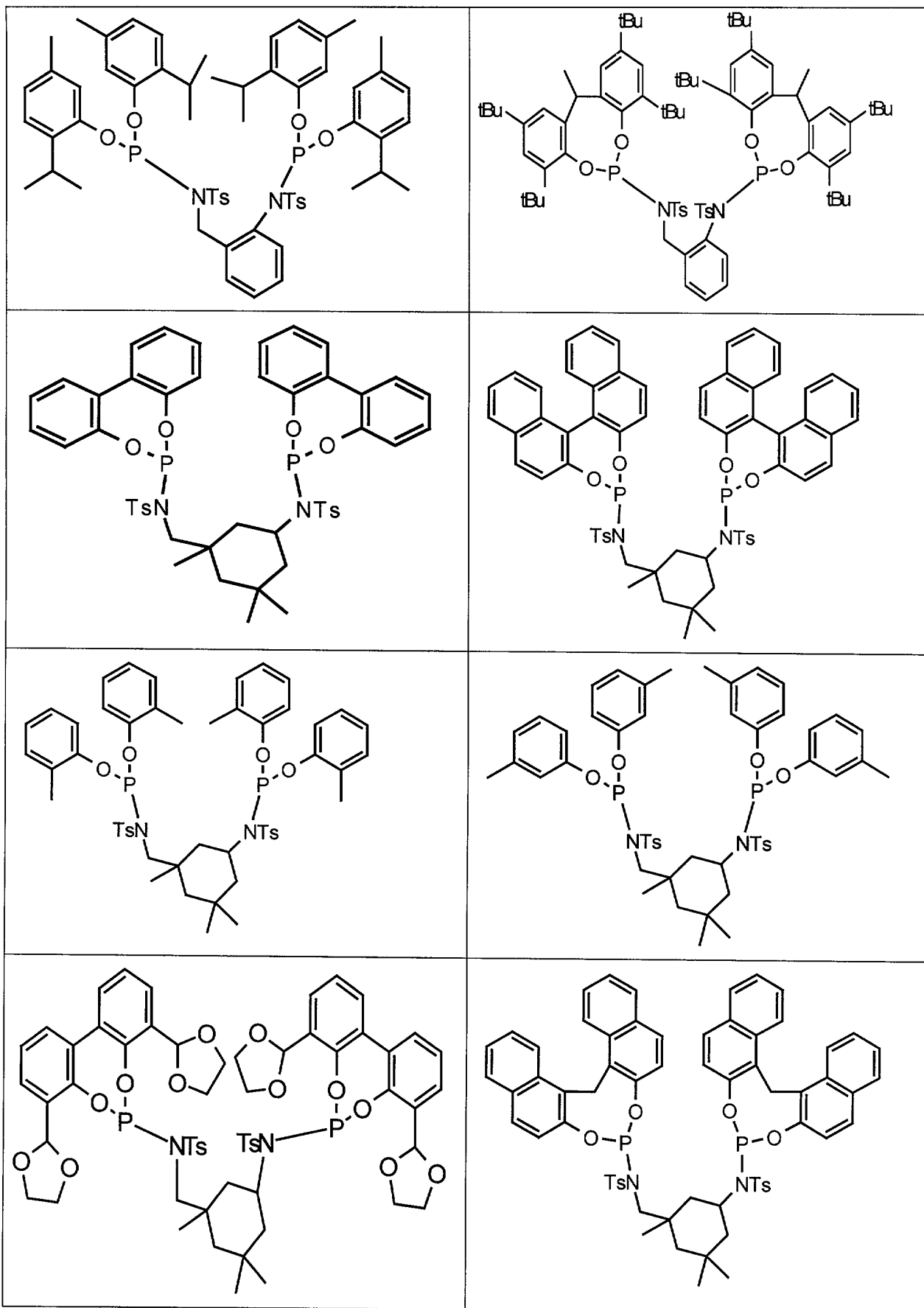


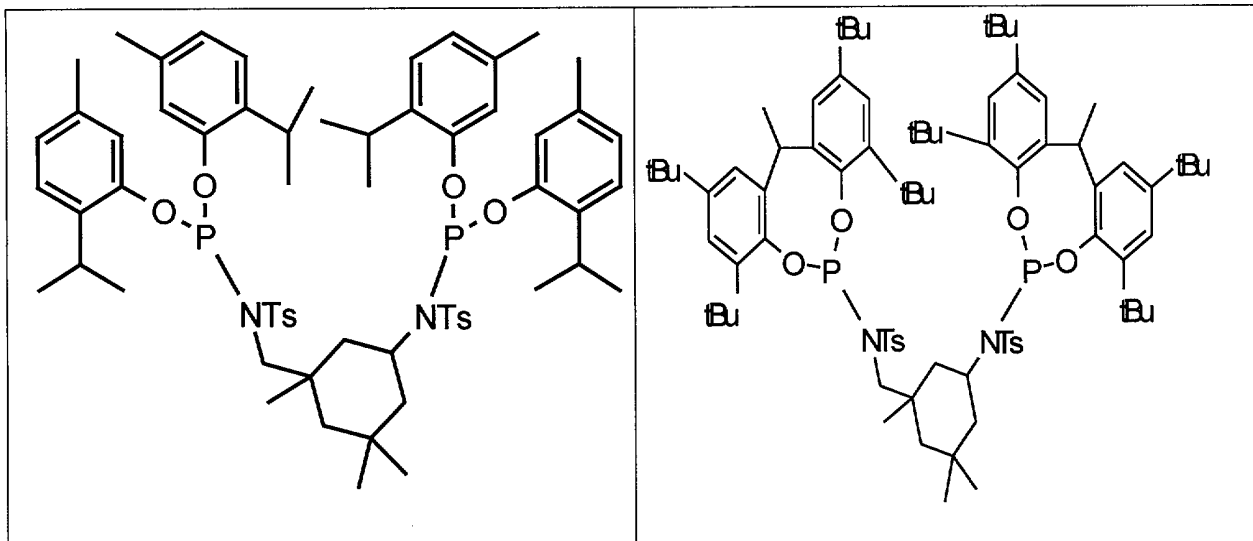












DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 6 300 515 B1 (MIKAEL RETBOLL) 9 octobre 2001 (2001-10-09) * le document en entier *	1-22	C07C255/04 C07F9/655
X	* colonne 20, composé (P7) *	23,24	
Y	--- DE 196 02 301 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 25 juillet 1996 (1996-07-25) * le document en entier *	1-24	
Y	--- DE 100 52 462 A (BASF AG) 2 mai 2002 (2002-05-02) * revendications 1,12,13 *	1-24	
A	--- WO 02 13964 A (BASF AG) 21 février 2002 (2002-02-21) * le document en entier *	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 juin 2003		Beslier, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM P0465

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0208899 FA 630245

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-06-2003**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6300515	B1	09-10-2001	JP	2000355572 A	26-12-2000
DE 19602301	A	25-07-1996	DE	19602301 A1	25-07-1996
			JP	8259578 A	08-10-1996
			US	5663403 A	02-09-1997
			US	5728861 A	17-03-1998
DE 10052462	A	02-05-2002	DE	10052462 A1	02-05-2002
			AU	3546101 A	20-08-2001
			BR	0108254 A	05-03-2003
			CA	2399431 A1	16-08-2001
			CN	1398200 T	19-02-2003
			WO	0158589 A1	16-08-2001
			EP	1257361 A1	20-11-2002
WO 0213964	A	21-02-2002	DE	10038037 A1	18-04-2002
			AU	8201201 A	25-02-2002
			WO	0213964 A2	21-02-2002

EPO FORM P0465