

Brevet N° **84088** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
 du 14 avril 1982  
 Titre délivré : 13 AVR 1982



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Intellectuelle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, à WILMINGTON, Delaware, Etats-Unis d'Amérique, représentée par Monsieur Jacques de Muysen, agissant en qualité de mandataire (1) (2)

dépose(nt) ce quatorze avril 1982 quatre-vingt-deux (3)  
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Perfectionnement au procédé de préparation de dinitriles par hydrocyanation de nitriles non saturés". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de WILMINGTON, Del. le 15 février 1982  
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
 le 14 avril 1982.

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
voir au verso (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) brevet déposée(s) par (7) aux Etats-Unis d'Amérique  
 le 15 avril 1981 (No. 254,487). (8)

au nom de s. inventeurs (9)  
domicile  
élit(éissent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35, bld. Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
 annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)  
 Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

14 avril 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes,

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

- 1.- Willis Jon BARNETTE, 8317 Canterbury Drive, à ORANGE, Texas 77630, Etats-Unis d'Amérique
- 2.- Farland Edward HENRY, P.O. Box 485, à ORANGE, Texas 77630, Etats-Unis d'Amérique
- 3.- Morris RAPOPORT, 16 Knotty Pine, à ORANGE, Texas 77630, Etats-Unis d'Amérique

Brevet N°	<b>84088</b>	GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
du	14 avril 1982	
Titre délivré :		



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, à (1)  
WILMINGTON, Delaware, Etats-Unis d'Amérique, représentée  
par Monsieur Jacques de Muysen, agissant en qualité de (2)  
mandataire

dépose(nt) ce quatorze avril 1982 quatre-vingt-deux (3)  
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Perfectionnement au procédé de préparation de dinitriles (4)  
par hydrocyanation de nitriles non saturés".

2. la délégation de pouvoir, datée de WILMINGTON, Del. le 15 février 1982  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
le 14 avril 1982.

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
voir au verso (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) brevet déposée(s) en (7) aux Etats-Unis d'Amérique  
le 15 avril 1981 (No. 254,487). (8)

au nom de s. inventeurs (9)  
domicile  
élu(éissent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35, bld. Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)  
Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des  
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

14 avril 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes,

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu d'être représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt  
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)  
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

**REVENDEICATION DE LA PRIORITE**

de la demande de brevet / du modèle d'utilité /

Ét / Aux ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 15 avril 1981

**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

**BREVET D'INVENTION**

au

**Luxembourg**

au nom de : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

pour : "Perfectionnement au procédé de préparation de dinitriles  
par hydrocyanation de nitriles non saturés".

La présente invention concerne la récupération de constituants catalytiques et, plus particulièrement, un procédé pour la récupération de complexes de nickel de valence zéro à partir du courant obtenu par l'hydrocyanation d'oléfines, par exemple lors de la préparation d'adiponitrile par hydrocyanation de butadiène en utilisant des complexes de nickel comme catalyseurs avec des triarylboranes, par exemple le triphénylborane, comme promoteurs des catalyseurs.

Le procédé d'hydrocyanation auquel la présente invention est particulièrement applicable est décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 496 218 délivré le 17 Février 1970. Le catalyseur utilisé dans le procédé est à base de nickel de valence zéro; une forme particulière de ce catalyseur est décrite dans le brevet des E.U.A. N° 3 766 237 délivré le 16 octobre 1973.

Le brevet des E.U.A. N° 4 082 811 délivré le 4 avril 1978 décrit un procédé d'hydrocyanation associé à un procédé de récupération du catalyseur. L'opération particulière à laquelle la présente invention s'applique se trouve dans la colonne 2, lignes 39-42 de ce brevet.

La possibilité d'extraire un mélange de catalyseurs au nickel à partir de dinitriles et spécialement à partir d'adiponitrile est examinée en détail dans le brevet des E.U.A. N° 3 773 809, délivré le 20 Novembre 1973. Ce brevet décrit plusieurs composés organiques qui peuvent être utilisés dans l'extraction et donne des analyses détaillées des phases qui sont obtenues lors de l'extraction. Dans la colonne 4, lignes 3-15, l'utilisation d'un arylborane comme promoteur du catalyseur est décrite.

L'invention concerne un procédé pour la production de dinitriles, par exemple d'adiponitrile, par hydrocyanation de nitriles organiques éthyléniquement non-saturés, non-conjugués, ayant de 4 à 20 atomes de carbone, par exemple de 3- et/ou 4-pentènenitriles, en

présence d'un catalyseur à base de nickel de valence zéro  
activé par un organoborane, par exemple par du triphényl-  
borane, et contenant un excès de ligand neutre pour  
donner un produit de réaction comprenant des nitriles  
5 n'ayant pas réagi, des dinitriles, du catalyseur, du  
ligand neutre et du catalyseur désactivé, selon lequel  
le produit de réaction est mis en contact avec un hydro-  
carbure aliphatique ou alicyclique, caractérisé en ce  
qu'on injecte au moins environ 150 parties par million  
10 d'ammoniac essentiellement exempt d'eau dans le produit  
de réaction avant que le produit de réaction ne soit mis  
en contact avec l'hydrocarbure.

L'art antérieur auquel on se réfère ci-dessus  
décrit des procédés d'hydrocyanation auxquels la présente  
15 invention est applicable. Spécifiquement, la présente  
invention concerne le traitement du produit d'hydrocyana-  
tion par un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique  
pour récupérer le catalyseur à partir des mono- et dini-  
triles comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 4 082 811,  
20 par exemple dans la colonne 2, lignes 23-42, et dans le  
brevet des E.U.A. N° 3 773 809, dont les contenus sont  
incorporés ici par cette référence. Dans tous les cas,  
une proportion importante, par exemple une proportion  
de 50 % à 95 % des constituants volatils du produit de  
25 réaction, par exemple des mononitriles n'ayant pas  
réagi, est séparée, par exemple par distillation à  
évaporation instantanée, avant que le courant ne soit  
mis en contact avec l'hydrocarbure. Le courant qui  
après élimination des constituants volatils est mis en  
30 contact avec un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique  
peut être obtenu par l'hydrocyanation de n'importe quel  
nitrile organique éthyléniquement non-saturé, non-  
conjugué, ayant de 4 à 20 atomes de carbone. Est par-  
ticulièrement intéressante, l'hydrocyanation de pentène-  
35 nitriles, par exemple de cis- et trans-3-pentènenitrile  
(3-PN), de 4-pentènenitrile (4-PN) et de leurs mélanges  
(3- et 4-PN) pour produire de l'adiponitrile (ADN) qui

est un intermédiaire utilisé dans la production d'hexaméthylènediamine. Cette diamine est utilisée pour produire du polyhexaméthylèneadipamide, un polyamide du commerce utile dans la formation de fibres, de pellicules et d'articles moulés.

Typiquement, le catalyseur qui est utilisé dans l'hydrocyanation est un catalyseur à base de nickel de valence zéro ( $\text{Ni}^0$ ) préparé comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 903 120 délivré le 2 septembre 1975. Est particulièrement intéressant, un catalyseur ayant la formule générale  $\text{NiL}_4$  dans laquelle L est un ligand neutre tel qu'un phosphite de triaryle de la formule  $\text{P(OAr)}_3$  dans laquelle Ar est un groupe aryle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone. Des exemples des groupes aryle sont les groupes méthoxyphényle, tolyle, xylyle et phényle. Des groupes méta- et para-tolyle et leurs mélanges sont les groupes aryle préférés. Habituellement, on utilise un excès de ligand.

Les promoteurs qui sont utilisés avec le catalyseur décrit ci-dessus sont des triarylboranes comprenant ceux de la formule  $\text{BR}_3$  dans laquelle R est un groupe aryle ou aryle substitué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, par exemple phényle, ortho-tolyle, para-tolyle, naphthyle, méthoxyphényle, biphényle, chlorophényle ou bromophényle. On préfère le triphénylborane (TPB).

Une analyse représentative d'un produit de réaction d'hydrocyanation avant élimination des substances volatiles et indiquant les plages de concentrations des constituants est donnée dans le Tableau I. Les concentrations varieront suivant les conditions de réaction.

TABLEAU I

	<u>Composé</u>	<u>Quantité (% en poids)</u>
	Ligand neutre (L)	15-35
	3- et 4- PN	20-60
5	Adiponitrile (ADN)	15-50
	Autres dinitriles	< 3
	Catalyseur soluble et promoteur (Ni <sup>0</sup> -BR <sub>3</sub> )	< 1
	Matières solides*	0,1-0,4
10	Autres matières organiques	4-8

\*Généralement comme défini dans le brevet des E.U.A. N° 4 082 811 à la colonne 3, lignes 55-60.

- Habituellement, au moins 50-95 % des mononitriles présents dans le produit sont éliminés par des méthodes évidentes pour l'homme de l'art, par exemple par distillation à évaporation instantanée, pour permettre la formation de deux phases liquides quand le produit est mis en contact avec l'hydrocarbure. Des hydrocarbures utilisables sont notamment des paraffines et des cycloparaffines (hydrocarbures aliphatiques et alicycliques) ayant un point d'ébullition compris entre 30°C environ et 135°C environ, y compris le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane et le n-octane ainsi que les hydrocarbures paraffiniques à chaîne ramifiée correspondants ayant un point d'ébullition compris dans l'intervalle spécifié. Des hydrocarbures alicycliques utiles sont notamment le cyclopentane, le cyclohexane et le cycloheptane ainsi que des hydrocarbures alicycliques alcoylés ayant un point d'ébullition compris dans l'intervalle spécifié.
- On peut aussi utiliser des mélanges d'hydrocarbures tels que, par exemple, des mélanges des hydrocarbures indiqués ci-dessus ou de l'heptane du commerce qui contient un certain nombre d'hydrocarbures en plus de n-heptane. Le cyclohexane est le solvant préféré.
- La phase la plus légère (hydrocarbure) est dirigée vers un équipement approprié pour récupération du catalyseur, des corps en réaction, etc., pour recyclage à

l'hydrocyanation tandis que la phase la plus lourde (inférieure) contenant principalement des dinitriles est dirigée vers le recueil du produit après élimination des matières solides qui s'accumulent dans la phase la plus  
5 lourde. Ces matières solides contiennent des constituants intéressants qui sont recueillis aussi, par exemple par le procédé décrit dans le brevet des E.U.A. N° 4 082 811.

On a découvert que durant des périodes prolongées  
10 d'extraction continue, une petite quantité des matières solides a tendance à se rassembler à l'interface entre les deux phases liquides et à revêtir les gouttelettes de liquide lourd passant de la phase la plus légère à la phase la plus lourde, entraînant finalement la  
15 formation d'un mélange cellulaire de globules qui sont revêtus de ces matières solides. Les matières solides, quand elles sont séchées, sont une poudre grise d'une grosseur de particules de 1 à 20 micromètres et peuvent contenir environ 0,1-3 % de bore. On pense que leur  
20 composition chimique est très similaire à celle des matières solides décrites dans le brevet des E.U.A. N° 4 082 811 (voir le Tableau I du brevet). Ce mélange cellulaire interfacial, gêne, s'il ne l'arrête pas, la séparation de phases. Il faut donc l'enlever de  
25 l'interface, car il s'accumule si la séparation de phases doit être conduite de manière continue.

On a découvert que la présence de quantités mineures d'ammoniac substantiellement exempt d'eau causera une décomposition du mélange cellulaire ou au moins  
30 retardera sa formation dans une mesure telle qu'une séparation de phases efficace soit réalisée de manière continue. Il faut au moins environ 150 et de préférence au moins 200 parties par million en poids d'ammoniac par rapport au poids du produit de réaction pour que  
35 l'on obtienne ce résultat. Bien que la limite supérieure de la quantité d'ammoniac utilisée ne soit pas critique et que, en fait, on puisse ajouter assez d'ammoniac

pour dissoudre les matières solides, il n'est généralement pas nécessaire d'introduire plus d'environ 500 ppm d'ammoniac pour éliminer la formation du mélange cellulaire ou au moins rester maître de cette formation.

5 La présence d'eau dans le système d'hydrocyanation est indésirable et pour cette raison l'ammoniac doit être exempt d'eau, c'est-à-dire contenir moins de 0,3% d'eau par rapport au poids d'ammoniac. L'ammoniac anhydre disponible dans le commerce est très satisfaisant. La forme dans laquelle l'ammoniac est introduit  
10 n'est pas critique.

La température du courant dans lequel l'ammoniac est introduit peut varier entre de larges limites, mais habituellement il est commode de maintenir la température dans l'intervalle d'environ 25-80°C. Des  
15 méthodes pour obtenir un contact suffisant de l'ammoniac avec le courant seront évidentes pour l'homme de l'art.

Les exemples et expériences comparatives suivants sont présentés pour illustrer, sans la limiter, l'invention. Les parties et les pourcentages sont en poids,  
20 à moins d'indication contraire.

Exemples 1 et 2 et expériences comparatives

On utilise ci-après les abréviations et définitions suivantes :

25 TTP = le produit de réaction de  $\text{PCl}_3$  et de m,p-crésol disponible dans le commerce qui contient des quantités mineures de phénols voisins

30 Conversion =  $\frac{\text{moles de 3- et 4-PN consommées}}{\text{moles de 3- et 4-PN introduites}} \times 100$

Rendement (ADN) =  $\frac{\text{moles d'ADN produites}}{\text{moles de 3- et 4-PN consommées}} \times 100$

35 Rendement (2-PN) =  $\frac{\text{moles de 2-PN produites}}{\text{moles de 3- et 4-PN consommées}} \times 100$

L'appareillage utilisé comprend 3 ballons en verre comme réacteurs, ayant des capacités d'environ 25 cm<sup>2</sup>, qui sont montés en série, avec le débord du premier réacteur dirigé par gravité vers le deuxième réacteur et  
5 le débord du deuxième réacteur dirigé par gravité vers le troisième réacteur. Le débord du dernier réacteur est retenu dans un récipient du recueil de produit qui est changé périodiquement. Chaque réacteur est équipé d'un moyen de chauffage électrique commandé individuellement  
10 et de tubulures latérales pour prélever des échantillons du contenu durant le cours d'un essai. Le premier réacteur est pourvu d'un orifice d'entrée pour une solution de catalyseur, une solution de promoteur et des pentène-  
15 nitriles. Chaque réacteur comporte aussi un orifice pour des introductions d'acide cyanhydrique au-dessous des niveaux des liquides dans les ballons. Une entrée d'azote est prévue vers l'espace des vapeurs de chaque réacteur et du récipient de recueil de produit pour  
20 fournir une atmosphère non-oxydante. Les pentènenitriles qui sont introduits dans le réacteur et sont utilisés pour préparer les solutions décrites ci-après contiennent environ 98 % de 3PN et 1 % de 4PN avec des quantités de l'ordre de traces d'autres nitriles. Des pentène-  
25 nitriles d'une pureté moindre peuvent être utilisés avec des résultats sensiblement similaires. La solution de catalyseur qui est introduite dans le premier réacteur est préparée en faisant réagir un mélange contenant 77 % de TTP, 20 % de 3- et 4- PN, 3 % de poudre de nickel, mélange auquel on a ajouté 100 ppm de  
30 catalyseur chlorure sous la forme de trichlorure de phosphore. On chauffe le mélange pendant 16 heures à 80°C, on le refroidit et on le filtre pour obtenir une solution contenant environ 2,7 % en poids de nickel de valence zéro (Ni<sup>0</sup>). On prépare la solution de promoteur  
35 en dissolvant un mélange de TPB anhydre dans les nitriles décrits ci-dessus pour obtenir une solution contenant environ 20 % en poids de triphénylborane. L'acide cyanhy-

drique utilisé dans les exemples est essentiellement exempt d'acide sulfurique et contient seulement des quantités de l'ordre de traces d'anhydride sulfureux. On refroidit l'acide cyanhydrique à environ 0°C pour empêcher une dégradation avant son introduction. On fait démarrer le système en introduisant de la solution de catalyseur, des pentènenitriles et de la solution de promoteur dans chaque réacteur à la température ambiante. On commence ensuite l'agitation. Après chauffage des réacteurs à 60°C, on commence l'introduction d'acide cyanhydrique, des solutions de catalyseur et de promoteur et des pentènenitriles et on les règle de manière à obtenir des rapports totaux de l'acide cyanhydrique à Ni<sup>0</sup>, à TPB, à TTP et aux 3- et 4-PN de 25,0, 390,7, 2,90 et 0,192, respectivement. Une proportion d'environ 0,378 pour cent en poids de Ni<sup>0</sup> est présente dans les ingrédients introduits. ADN est produit à raison de 3,43 grammes/cm<sup>3</sup>/min x 10<sup>-4</sup>. Le produit contient 58,4 pour cent en poids de 3- et 4-PN; la conversion en ADN est de 20% et le rendement en ADN est de 87,4 %. Le rendement en 2-PN est de 8,4%.

On recueille le produit de réaction et ensuite on le distille sous vide de manière à éliminer une portion majeure des nitriles n'ayant pas réagi. Il a l'analyse indiquée dans le Tableau II.

TABLEAU II

	<u>Composé</u>	<u>Quantités (% en poids)</u>
	Ligand neutre (TTP)	44,2
30	3- et 4-PN	7,5
	ADN	37,9
	Autres dinitriles	< 3
	Autres composés organiques	< 1
35	Catalyseur soluble et promoteur (en Ni <sup>0</sup> et TPB)	< 1
	Matières solides*	< 1

\*Généralement comme défini dans le brevet des E.U.A. N° 4 082 811 à la colonne 3, lignes 55-60.

On ajoute de l'ammoniac gazeux anhydre à 25°C à cinq portions du produit de réaction ci-dessus en injectant une quantité mesurée d'ammoniac dans le produit dans la quantité indiquée dans le Tableau III. Une portion n'est pas traitée. On introduit environ 20 cm<sup>3</sup> de chaque portion dans un cylindre gradué de 50 cm<sup>3</sup> en même temps que 25 cm<sup>3</sup> de cyclohexane de la qualité "réactif". On ferme les cylindres, on les chauffe à 60°C et on les renverse quinze fois, après quoi on laisse les phases se séparer à 60°C. Les résultats sont présentés dans le Tableau III. On note que, à mesure que la quantité d'ammoniac est accrue, il y a une tendance accrue à ce que les matières solides migrent à la phase inférieure.

15

TABLEAU III

<u>Expérience comparative</u>	<u>Ammoniac ajouté (ppm)</u>	<u>Mélange cellulaire interfacial (% en volume)</u>
A	0	9 %
B	25	9 %
20 C	50	8 %
D	100	8 %
<u>Exemple</u>		
I	200	0 %
II	500	0 %

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production de dinitriles par l'addition d'acide cyanhydrique à des nitriles éthyléniquement non-saturés, non-conjugués, ayant de 4 à 5 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur au nickel de valence zéro activé par un arylborane, dans lequel le mélange de réaction ainsi obtenu est mis en contact dans la phase liquide avec un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique après élimination d'une quantité 10 suffisante de mononitriles pour permettre la formation de deux phases liquides, caractérisé en ce qu'on introduit au moins environ 150 ppm en poids d'ammoniac essentiellement exempt d'eau avant sa mise en contact avec l'hydrocarbure.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit au moins environ 200 ppm d'ammoniac.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit environ 200-500 ppm d'ammoniac.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange de réaction est maintenu à une température de 25-80°C.