

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2010 (27.05.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/057544 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 253/34 (2006.01) C07C 255/04 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/005836
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2009 (12.08.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
1813/08 20. November 2008 (20.11.2008) CH
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LONZA LTD** [CH/CH]; Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEGRAF, Ellen** [DE/CH]; Apollostrasse 6, CH-3902 Brig-Glis (CH). **BREUER, Andreas** [DE/CH]; Haus Rubin, CH-3905 Saas Almagell (CH). **WENGER, Wolfgang** [CH/CH]; Märtmattenstrasse 1a, CH-3930 Visp (CH).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **LONZA LTD**; Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/057544 A1

(54) Title: METHOD FOR REMOVING HYDROGEN CYANIDE FROM ETHANE DINITRILE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON CYANWASSERSTOFF AUS ETHANDINITRIL

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing added hydrogen cyanide from ethane dinitrile, characterized in that the gaseous ethane dinitrile comprising hydrogen cyanide is brought into contact with an absorption means.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von beigemengtem Cyanwasserstoff aus Ethandinitril, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmiges, Cyanwasserstoffhaltendes Ethandinitril mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird.

Verfahren zur Entfernung von Cyanwasserstoff aus Ethandinitril

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Cyanwasserstoff aus Ethandinitril.

- 5 Ethandinitril, auch Dicyan genannt, ist ein farbloses und giftiges, stechend-süsslich riechendes Gas mit einem Siedepunkt von $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es verhält sich chemisch ähnlich wie ein Halogen und wird daher als Pseudohalogen bezeichnet. Ethandinitril ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Herstellung von vielen kommerziellen Endprodukten wie etwa von Kunstdüngern und Nitrilen. Ausserdem findet Ethandinitril in der
- 10 Schweisstechnik Anwendung, da es mit Sauerstoff in der am heissesten bekannten Flamme (4640 K) verbrennt. Weitere Anwendungsgebiete von Ethandinitril sind sein Einsatz als Hochleistungstreibstoff, als Stabilisator bei der Herstellung von Nitrozellulose oder als Begasungsmittel, insbesondere in der Landwirtschaft wie etwa zum Abtöten von Parasiten auf Agrarböden oder bei der Lagerung von Gütern
- 15 (WO 2005/037332, US 6,001,383).

Üblicherweise wird Ethandinitril durch Oxidation von Cyanwasserstoff grosstechnisch gewonnen, wobei typischerweise Chlor an einem aktivierten Siliziumdioxid-Katalysator oder Stickstoffdioxid an Kupfersalzen verwendet wird. Alternativ kann Ethandinitril durch katalytische Oxidation von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffperoxid in Gegen-

20 wart von Kupfer(II)- und Eisen(III)-Salzen produziert werden, wie beispielsweise in DE 2 012 509, DE 2 022 454, DE 2 022 455 und DE 2 118 819 beschrieben.

Ethandinitril, das zum Beispiel nach einem der obigen Verfahren durch Oxidation von Cyanwasserstoff gewonnen wurde, enthält in der Regel unumgesetzten Cyanwasserstoff, sowie Nebenprodukte wie Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid oder Wasser. Die

25 Reinigung von Ethandinitril, insbesondere die selektive und quantitative Entfernung von Cyanwasserstoff, ist äusserst anspruchsvoll. Der Grund ist, dass Ethandinitril und Cyanwasserstoff ein ähnliches chemisches Verhalten aufweisen und ähnliche Schmelz- und Siedepunkte haben, so dass es schwierig ist, reines Ethandinitril durch einfache Kondensation oder Destillation zu gewinnen.

30 Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein effizientes Verfahren zur Entfernung von Cyanwasserstoff aus Ethandinitril zur Verfügung zu stellen, bei dem die Ausbeute an reinem Ethandinitril möglichst hoch ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren gemäss Anspruch 1. Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Cyanwasserstoff aus Ethandinitril, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmiges, Cyanwasserstoffenthaltendes Ethandinitril mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung wird als Absorptionsmittel ein Feststoff eingesetzt, der den Cyanwasserstoff, der im Ethandinitril als Verunreinigung enthalten ist, bindet.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Feststoff Kieselgel, Aluminiumoxid, oder eine Mischung von Kieselgel und Aluminiumoxid. Besonders bevorzugt wird als Feststoff Kieselgel, Aluminiumoxid oder eine Mischung von Kieselgel und Aluminiumoxid eingesetzt.

Hier und im Folgenden soll unter dem Begriff „Kieselgel“ nicht nur Kieselgel in seiner reinen, farblosen Form verstanden werden, sondern auch farbige Kieselgele, die Metallsalze als Indikatoren enthalten. Beispiele für farbige Kieselgele sind Blaugel (enthält Cobalt(II)-chlorid) und Orangegel (enthält Ammoniumeisen(III)-sulfat).

15 Üblicherweise werden Kieselgele für die Entfernung von Wasser, d.h. für die Trocknung von wasserhaltigen Substanzen eingesetzt. Bei farbigem Kieselgel verändert sich dabei die Farbe des Metallsalzes aufgrund von Komplexbildung. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Kieselgel, Aluminiumoxid oder eine Mischung dieser beiden Substanzen selektiv Cyanwasserstoff absorbiert, während das chemisch
20 ähnliche Ethandinitril nicht absorbiert wird. Da Kieselgel und Aluminiumoxid nicht nur Cyanwasserstoff, sondern auch Wasser binden, wird gleichzeitig allenfalls im Rohprodukt enthaltenes Wasser entfernt. Dadurch kann ein zusätzlicher Trocknungsschritt des gereinigten Ethandinitrils vermieden werden. Beide Feststoffe können beispielsweise durch Erhitzen regeneriert und mehrfach eingesetzt werden. Sie sind
25 ausserdem käuflich erhältlich und kostengünstig.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Absorptionsmittel eine Flüssigkeit, die den Cyanwasserstoff löst. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Flüssigkeit aus der Gruppe bestehend aus Essigsäureanhydrid, Wasser, Ethylenglykolmonoether, Ethylenglykoldiether, Propylenglykolmonoether, Propylenglykoldiether, Butylenglykolmonoether, Butylenglykoldiether, Diethylenglykolmonoether, Diethylenglykoldiether, Triethylenglykolmonoether, Triethylenglykoldiether und
30 Mischungen der zuvor genannten Glykoether ausgewählt.

Essigsäureanhydrid ist besonders geeignet, da es relativ billig ist, und Transport, Lagerung und Entsorgung sehr unproblematisch sind. Da Essigsäureanhydrid

aufgrund seiner hohen Reaktivität auch das im Ethandinitril enthaltene Wasser entfernt, kann auf einen zusätzlichen Trocknungsschritt des Produktgases verzichtet werden.

Alternativ wird besonders bevorzugt als absorbierende Flüssigkeit Wasser verwendet.

5 Da sich beim Lösen des Cyanwasserstoffs der pH-Wert ändert, wird zur pH-Regulierung, während des Einleitens der zu reinigenden Gasmischung in das Wasser, eine wässrige, basische Lösung beigelegt. Geeignete Basen sind beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Wasser hat den Vorteil, dass es billig ist. Ausserdem kann die entstehende Lösung von Natrium- oder Kaliumcyanid ge-
10 gebenenfalls zur Gewinnung dieser Salze eingesetzt werden. Das Cyanwasserstoffhaltige Wasser kann auf an sich bekannte Weise entsorgt werden, zum Beispiel durch Hydrolyse oder Oxidation. Ein weiterer Vorteil ist, dass eventuelle Verunreinigungen des erfindungsgemäss gereinigten Ethandinitrils durch das verwendete Wasser sehr einfach entfernt werden können, beispielsweise mittels Trocknungsreagenzien wie
15 Kieselgel oder Aluminiumoxid.

Alternativ wird auch besonders bevorzugt ein Glykolether als absorbierende Flüssigkeit verwendet. Geeignete Glykolether sind Ethylenglykolmonoether, wie beispielsweise Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonoisopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonophenylether und Ethylenglykolmonobenzylether; Ethylenglykoldiether, wie
20 beispielsweise Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldipropylether, Ethylenglykoldiisopropylether und Ethylenglykoldibutylether; Propylenglykolmonoether, wie beispielsweise 1,2-Propylenglykolmonomethylether, 1,2-Propylenglykolmonoethylether, 1,3-Propylenglykolmonomethylether und 1,3-Propylenglykolmonoethylether; Propylenglykoldiether, wie beispielsweise 1,2-Propylenglykoldimethylether, 1,2-Propylenglykoldiethylether, 1,2-Propylenglykolmethylethylether,
25 1,2-Propylenglykoldipropylether, 1,2-Propylenglykolmethylbutylether, 1,3-Propylenglykoldimethylether, 1,3-Propylenglykoldiethylether, 1,3-Propylenglykolmethylethylether und 1,3-Propylenglykoldipropylether; Butylenglykolmonoether, wie beispielsweise Butylenglykolmonoethylether; Butylenglykoldiether, wie beispielsweise 1,2-Butylenglykoldimethylether; Diethylenglykolmonoether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonomethylether (Methylcarbitol[®]), Diethylenglykolmonoethylether (Carbitol[®]), Diethylenglykolmonopropylether, Diethylenglykolmonobutylether (Butylcarbitol[®]) und Diethylenglykolmonohexylether (Hexylcarbitol[®]); Di-
30 ethylenglykoldiether, wie beispielsweise Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldipropylether und Diethylenglykoldibutylether; Triethylen-

glykolmonoether, wie beispielsweise Triethylenglykolmonomethylether; Triethylenglykoldiether, wie beispielsweise Triethylenglykoldimethylether und Mischungen der zuvor genannten Glykolether. Es ist vorteilhaft, dass sich der absorbierte Cyanwasserstoff aufgrund der hohen Siedepunkte der erfindungsgemäss zu verwendenden Glykol-
5 ether durch thermische Behandlung entfernen lässt, so dass man die so erhaltenen Flüssigkeiten erneut einsetzen kann. Auch sind diese Glykolether käuflich erhältlich und stellen an Lagerung und Transport keine besonderen Ansprüche.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Absorptionsmittel eine wässrige, basische Lösung, die den Cyanwasserstoff unter Salzbildung absorbiert.
10 Bevorzugt enthält die basische, wässrige Lösung mindestens eine Base, die aus der Gruppe bestehend aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumcitrat, Kaliumcitrat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Magnesiumthiosulfat, Natriumbenzoat, Natriumhydrogenphosphit, Natriumsuccinat, Natriumsulfit, Natriumtartrat,
15 Kaliumtartrat, Natrium-Kalium-Tartrat, Natriumthiosulfat, Kaliumbenzoat, Natriumlactat, Kaliumlactat, Magnesiumlactat und Methylamin ausgewählt ist. Ein Überschuss an Base ist nicht nötig, so dass diese vorzugsweise in stöchiometrischer Menge eingesetzt wird. Durch Einstellung des pH-Werts der basischen wässrigen Lösung lässt sich selektiv Cyanwasserstoff aus dem Produktgemisch herauswaschen. Die
20 Entsorgung der verbrauchten Reagentien erfolgt einfach und umweltschonend durch Hochdruckhydrolyse.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Absorptionsmittel eine wässrige Metallsalzlösung, die den Cyanwasserstoff unter Komplexbildung absorbiert. Die wässrige Metallsalzlösung enthält bevorzugt mindestens ein Metallion, das aus der
25 Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Au^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} und Pd^{2+} ausgewählt ist. Die Entfernung des Cyanwasserstoffs basiert auf einer Komplexbildungsreaktion des Cyanid-Ions aus dem Cyanwasserstoff mit den Metallionen unter Ausbildung einer dativen Bindung und ist hoch selektiv. Auch ist die Ausbeute an reinem Ethandinitril sehr hoch. Der Einsatz der erfindungsgemäss ver-
30 wendeten Metallionen hat den Vorteil, dass die Metallionen rezykliert werden können. Da diese teilweise sehr wertvoll sind, können die Verfahrenskosten so massiv gesenkt werden. Im Weiteren können je nach verwendetem Metallion mehrere Cyanid-Ionen an ein Metallion koordinieren. So kann mit geringen Mengen von Metallionen gearbeitet werden. Die Komplexbildung ist in der Regel sehr schnell und vollständig. Die
35 gebildeten Komplexsalze sind vorzugsweise Feststoffe, die leicht abfiltriert werden können. Alternativ kann einfach das Wasser abdestilliert und anschliessend problem-

los entsorgt werden. Eventuelle Verunreinigungen des erfindungsgemäss gereinigten Ethandinitrils durch das Wasser aus der wässrigen Metallsalzlösung können sehr einfach entfernt werden, beispielsweise mittels Trocknungsreagenzien wie Kieselgel oder Aluminiumoxid.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das durch das erfindungsgemässe Verfahren von Cyanwasserstoff befreite Ethandinitril getrocknet und/oder zur Kondensation oder Desublimation gebracht.

Zum Trocknen, das heisst zum Entfernen von Wasser, wird das von Cyanwasserstoff befreite Ethandinitril vorzugsweise mit einem Sorptionsmittel in Kontakt gebracht.

- 10 Geeignete Sorptionsmittel sind beispielsweise Silicagel, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Calciumoxid, Natronkalk, Bariumoxid, Kaliumcarbonat, Phosphorpentoxid oder Molekularsiebe. Alternativ kann das Ethandinitril auch durch Ausfrieren von Wasser befreit werden.

- Das Kondensieren oder Desublimieren des Ethandinitrils dient insbesondere dazu, 15 Kohlendioxid zu entfernen. Zu diesem Zweck wird das von Cyanwasserstoff befreite und allenfalls getrocknete Ethandinitril auf eine Temperatur abgekühlt, bei der Ethandinitril flüssig oder fest wird, Kohlendioxid aber noch nicht. Durch einfache Trennung der Phasen kann dann das Kohlendioxid vom Ethandinitril getrennt werden. Vorzugsweise wird die Kondensation beziehungsweise das Ausfrieren bei Normal- 20 druck oder einem Überdruck, beispielsweise zwischen etwa 1 bis 15 bar, und einer Temperatur von -78 °C bis 30 °C durchgeführt, insbesondere bei einer Temperatur von -78 °C bis 20 °C .

Beispiele

25

Beispiel 1: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Kieselgel (Blaugel)

- In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 25,3 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 24,7 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von 30 120 min wurden bei einer Temperatur von 20 °C 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 209 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 6 -

Ethandinitril:	90,50%
Cyanwasserstoff:	1,80%
Wasser:	0,55%
Kohlendioxid:	7,20%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit Blaugel (mit CoCl_2 gefärbtes Kieselgel) und anschliessend zum Trocknen durch eine mit Molekularsieb (3 Å) gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten hatte das Ethandinitril-Gas gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende

5 Zusammensetzung:

Ethandinitril:	90,50%
Cyanwasserstoff:	—
Wasser:	—
Kohlendioxid:	9,40%

Das so erhaltene Ethandinitril wurde in einer Kühlfalle bei -78 °C selektiv ausgefroren. Das Entweichen des gasförmigen Kohlendioxids konnte in einem nachgeschalteten Absorber mit 20%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verfolgt werden.

Die Ausbeute an reinem Ethandinitril betrug 24 g (25%).

10

Beispiel 2: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Aluminiumoxid

In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 2,5 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 2,5 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von
15 120 min wurden bei einer Temperatur von 20 °C 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 126 g Wasserstoffperoxid (50%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	95,20%
Cyanwasserstoff:	2,20%
Wasser:	0,50%
Kohlendioxid:	2,10%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit Aluminiumoxid und anschliessend zum Trocknen durch eine mit Molekularsieb (3 Å) gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten wurde das Ethandinitril in 43%-iger Ausbeute und gemäss gaschromatographischer Analyse mit folgender Zusammensetzung erhalten:

Ethandinitril:	97,40%
Cyanwasserstoff:	0,50%
Wasser:	—
Kohlendioxid:	2,10%

Beispiel 3: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Diethylenglykolmonoethylether

In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 7,5 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 7,5 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von 180 min wurden bei einer Temperatur von 25 °C 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 209 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	95,60%
Cyanwasserstoff:	2,09%
Wasser:	0,57%
Kohlendioxid:	1,68%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit Diethylenglykolmonoethylether (Carbitol®) und anschliessend zum Trocknen durch eine mit Molekularsieb (3 Å) gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten hatte das Ethandinitril-Gas gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	94,60%
Cyanwasserstoff:	0,40%
Wasser:	—
Kohlendioxid:	4,93%

Das so erhaltene Ethandinitril wurde in einer Kühlfalle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ selektiv ausgefroren. Das Entweichen des gasförmigen Kohlendioxids konnte in einem nachgeschalteten Absorber mit 20%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verfolgt werden.

Die Ausbeute an reinem Ethandinitril betrug 73 g (68%).

5

Beispiel 4: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Essigsäureanhydrid

In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 2,5 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 2,5 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von
10 150 min wurden bei einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 126 g Wasserstoffperoxid (50%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	92,00%
Cyanwasserstoff:	1,70%
Wasser:	0,50%
Kohlendioxid:	5,80%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit Essigsäureanhydrid und an-
15 schliessend zum Trocknen durch einen mit Molekularsieb (3 \AA) gefüllten Trockenturm geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten wurde das Ethandinitril in 52%-iger Ausbeute und gemäss gaschromatographischer Analyse mit folgender Zusammensetzung erhalten:

Ethandinitril:	88,20%
Cyanwasserstoff:	0,20%
Wasser:	—
Kohlendioxid:	11,60%

20 Beispiel 5: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Wasser

In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 25,3 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 24,7 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von

120 min wurden bei einer Temperatur von 20 °C 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 209 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	91,60%
Cyanwasserstoff:	2,00%
Wasser:	0,57%
Kohlendioxid:	5,83%

- 5 Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit Wasser geleitet, wobei während dieses Vorgangs der pH-Wert des Wassers mit 10%-iger Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 reguliert wurde. Anschliessend wurde das erhaltene Gasgemisch zum Trocknen durch einen auf -10 °C gekühlten Rückflusskühler geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten hatte das Ethandinitril-Gas gemäss
- 10 gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	92,60%
Cyanwasserstoff:	0,40%
Wasser:	0,08%
Kohlendioxid:	6,93%

Das so erhaltene Ethandinitril wurde in einer Kühlfalle bei -78 °C selektiv ausgefroren. Das Entweichen des gasförmigen Kohlendioxids konnte in einem nachgeschalteten Absorber mit 20%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verfolgt werden.

Die Ausbeute an reinem Ethandinitril betrug 58 g (56%).

15

Beispiel 6: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Natriumcarbonat-Lösung

- In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 25,3 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 24,7 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von
- 20 140 min wurden bei einer Temperatur von 20 °C 77 g Cyanwasserstoff (100%) und 144,6 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 10 -

Ethandinitril:	90,90%
Cyanwasserstoff:	1,73%
Wasser:	0,56%
Kohlendioxid:	6,80%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit wässriger 5%-iger Natriumcarbonat-Lösung und anschliessend zum Trocknen durch einen mit Molekularsieb (3 Å) gefüllten Trockenturm geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten

5 Zusammensetzung:

Ethandinitril:	90,00%
Cyanwasserstoff:	0,13%
Wasser:	0,04%
Kohlendioxid:	9,80%

Das so erhaltene Ethandinitril wurde in einer Kühlfalle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ selektiv ausgefroren. Das Entweichen des gasförmigen Kohlendioxids konnte in einem nachgeschalteten Absorber mit 20%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verfolgt werden.

10 Beispiel 7: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Kupfer(II)sulfat-Lösung

In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 25,3 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 24,7 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von 360 min wurden bei einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 300 g Cyanwasserstoff (100%) und

15 632 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

Das bei der Reaktion entstehende Gas hatte gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	95,37%
Cyanwasserstoff:	1,95%
Wasser:	0,53%
Kohlendioxid:	2,15%

Das Gasgemisch wurde durch einen Gaswäscher mit 20%-iger wässriger Kupfer(II)sulfat-Lösung und anschliessend zum Trocknen durch eine mit Molekularsieb (3 Å) gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten

20

hatte das Ethandinitril-Gas gemäss gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ethandinitril:	97,20%
Cyanwasserstoff:	—
Wasser:	—
Kohlendioxid:	2,80%

Das so erhaltene Ethandinitril wurde in einer Kühlfalle bei -78 °C selektiv ausgefroren. Das Entweichen des gasförmigen Kohlendioxids konnte in einem nachgeschalteten
5 Absorber mit 20%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verfolgt werden.

Die Ausbeute an reinem Ethandinitril betrug 225 g (78%).

Beispiel 8: Herstellung von Ethandinitril und Reinigung mit Eisen(II)sulfat-Lösung

10 In einem 2 L-Rührwerk (Labmax) mit temperaturgeregeltem Mantel, Rührwerk, Rückflusskühler, pH-Sonde und zwei Dosiervorrichtungen wurden 25,3 g Eisen(III)sulfat-Hydrat und 24,7 g Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat in 308 mL Wasser gelöst. Innerhalb von 120 min wurden bei einer Temperatur von 15 °C 100 g Cyanwasserstoff (100%) und 251 g Wasserstoffperoxid (30%-ig) parallel zugetropft.

15 Das bei der Reaktion entstehende Gasgemisch wurde ohne vorgängige gaschromatographische Analyse durch einen Gaswäscher mit 10%-iger wässriger Eisen(II)sulfat-Lösung und anschliessend durch einen auf -10 °C gekühlten Rückflusskühler geleitet. Nach diesen Reinigungs- und Trockenschritten wurde das Ethandinitril in 74%-iger Ausbeute und gemäss gaschromatographischer Analyse mit folgender Zusammensetzung erhalten:

Ethandinitril:	89,60%
Cyanwasserstoff:	0,05%
Wasser:	0,15%
Kohlendioxid:	10,15%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von beigemengtem Cyanwasserstoff aus Ethandinitril, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmiges, Cyanwasserstoff-enthaltendes
5 Ethandinitril mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel ein Feststoff ist, der den Cyanwasserstoff bindet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff
10 Kieselgel, Aluminiumoxid oder eine Mischung von Kieselgel und Aluminiumoxid enthält.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel eine Flüssigkeit ist, die den Cyanwasserstoff in der Flüssigkeit löst.
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit
15 aus der Gruppe bestehend aus Essigsäureanhydrid, Wasser, Ethylenglykolmonoether, Ethylenglykoldiether, Propylenglykolmonoether, Propylenglykoldiether, Butylenglykolmonoether, Butylenglykoldiether, Diethylenglykolmonoether, Diethylenglykoldiether, Triethylenglykolmonoether, Triethylenglykoldiether und Mischungen der zuvor genannten Glykoether ausgewählt ist.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel eine wässrige, basische Lösung ist, die den Cyanwasserstoff unter Salz-
20 bildung absorbiert.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige, basische Lösung mindestens eine Base enthält, die aus der Gruppe bestehend
25 aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumcitrat, Kaliumcitrat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Magnesiumthiosulfat, Natriumbenzoat, Natriumhydrogenphosphit, Natriumsuccinat, Natriumsulfit, Natriumtartrat, Kaliumtartrat, Natrium-Kalium-Tartrat, Natriumthiosulfat, Kaliumbenzoat, Natriumlactat, Kaliumlactat, Magnesiumlactat und Methylamin ausgewählt ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmittel eine wässrige Metallsalzlösung ist, die den Cyanwasserstoff unter
30 Komplexbildung absorbiert.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Metallsalzlösung mindestens ein Metallion enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Au^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} und Pd^{2+} ausgewählt ist.
- 5 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das von Cyanwasserstoff befreite Ethandinitril getrocknet und/oder zur Kondensation oder Desublimation gebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/005836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C253/34 C07C255/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 031 265 A (HERBERT ZIMA) 24 April 1962 (1962-04-24)	1, 4, 5, 10
Y	column 2, line 62 - line 69	1-3, 6-9
X	US 3 183 060 A (WILHELM GRUBER) 11 May 1965 (1965-05-11)	1, 4, 5, 10
	column 2, line 18 - line 26	
Y	US 6 063 349 A (KOVEAL JR RUSSELL J [US]; CORKERN KEITH E [US]) 16 May 2000 (2000-05-16)	1-3
	column 2, line 13 - line 17	
Y	FR 2 292 511 A (GIAMMARCO GIUSEPPE [IT]) 25 June 1976 (1976-06-25)	1, 6, 7
	page 1, line 12 - line 25	
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

28/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tabanella, Stefania

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005836

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 54 006889 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 19 January 1979 (1979-01-19) abstract	1,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/005836

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3031265	A	24-04-1962	DE 1079611 B	14-04-1960
			DE 1079612 B	14-04-1960
			DE 1142850 B	31-01-1963
			FR 1245457 A	04-11-1960
			GB 948113 A	29-01-1964
			GB 877684 A	20-09-1961
US 3183060	A	11-05-1965	DE 1197860 B	05-08-1965
			GB 932520 A	31-07-1963
US 6063349	A	16-05-2000	AU 707647 B2	15-07-1999
			AU 6190896 A	13-02-1997
			CA 2181729 A1	09-02-1997
			DE 69607423 D1	04-05-2000
			DE 69607423 T2	03-08-2000
			EP 0757969 A1	12-02-1997
FR 2292511	A	25-06-1976	AU 8699275 A	24-11-1977
			BE 836122 A4	28-05-1976
			CA 1068473 A1	24-12-1979
			DE 2553400 A1	16-06-1976
			ES 442977 A2	01-07-1977
			GB 1532659 A	15-11-1978
			IN 145648 A1	25-11-1978
			JP 51077580 A	05-07-1976
			NL 7513878 A	01-06-1976
			SU 940633 A3	30-06-1982
			US 4073863 A	14-02-1978
			ZA 7507108 A	27-10-1976
JP 54006889	A	19-01-1979	JP 1163384 C	10-08-1983
			JP 57056364 B	29-11-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C253/34 C07C255/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 031 265 A (HERBERT ZIMA) 24. April 1962 (1962-04-24)	1, 4, 5, 10
Y	Spalte 2, Zeile 62 - Zeile 69	1-3, 6-9
X	US 3 183 060 A (WILHELM GRUBER) 11. Mai 1965 (1965-05-11)	1, 4, 5, 10
	Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 26	
Y	US 6 063 349 A (KOVEAL JR RUSSELL J [US]; CORKERN KEITH E [US]) 16. Mai 2000 (2000-05-16)	1-3
	Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 17	
Y	FR 2 292 511 A (GIAMMARCO GIUSEPPE [IT]) 25. Juni 1976 (1976-06-25)	1, 6, 7
	Seite 1, Zeile 12 - Zeile 25	
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. Oktober 2009	28/10/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Tabanella, Stefania
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005836

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP 54 006889 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 19. Januar 1979 (1979-01-19) Zusammenfassung	1,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3031265	A	24-04-1962	DE	1079611 B	14-04-1960
			DE	1079612 B	14-04-1960
			DE	1142850 B	31-01-1963
			FR	1245457 A	04-11-1960
			GB	948113 A	29-01-1964
			GB	877684 A	20-09-1961
US 3183060	A	11-05-1965	DE	1197860 B	05-08-1965
			GB	932520 A	31-07-1963
US 6063349	A	16-05-2000	AU	707647 B2	15-07-1999
			AU	6190896 A	13-02-1997
			CA	2181729 A1	09-02-1997
			DE	69607423 D1	04-05-2000
			DE	69607423 T2	03-08-2000
			EP	0757969 A1	12-02-1997
FR 2292511	A	25-06-1976	AU	8699275 A	24-11-1977
			BE	836122 A4	28-05-1976
			CA	1068473 A1	24-12-1979
			DE	2553400 A1	16-06-1976
			ES	442977 A2	01-07-1977
			GB	1532659 A	15-11-1978
			IN	145648 A1	25-11-1978
			JP	51077580 A	05-07-1976
			NL	7513878 A	01-06-1976
			SU	940633 A3	30-06-1982
			US	4073863 A	14-02-1978
ZA	7507108 A	27-10-1976			
JP 54006889	A	19-01-1979	JP	1163384 C	10-08-1983
			JP	57056364 B	29-11-1982