



(19) **UA** (11) **79 378** (13) **C2**  
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200510683, 07.05.2004

(24) Дата начала действия патента: 11.06.2007

(30) Приоритет: 12.05.2003 FR 03/05673

(46) Дата публикации: 11.06.2007 C07C 253/34  
20070101AFI20070115RUUA C07C 255/04  
20070101ALI20070115RUUA

(86) Заявка PCT:  
PCT/FR2004/001110, 20040507

(72) Изобретатель:

Розье Сесиль, FR,  
Леконт Филипп, FR,  
Буржуа Дамьен, FR

(73) Патентовладелец:

РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМИДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ ГИДРОЦИАНИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Данное изобретение касается способа гидроцианирования ненасыщенных соединений к ненасыщенным мононитрильным соединениям и к динитрильным соединениям. Оно относится к способу получения динитрилов путем двойного гидроцианирования диолефинов, таких как бутадиен, который включает восстановление и отделение каталитической системы. Способ получения динитрилов путем гидроцианирования ненасыщенных соединений включает, по крайней мере, одну стадию гидроцианирования в присутствии каталитической системы, которая содержит металлоорганический комплекс, образованный одним или более монодентатными

фосфиторганическими лигандами и одним или более бидентатными органофосфорными лигандами и необязательно промотором типа кислоты Льюиса, и по крайней мере одну стадию отделения путем дистилляции реагента, примененного в способе, или соединения, образованного реакцией из среды, которая содержит указанную каталитическую систему.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 8, 11.06.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 79378 C2

UA 79378 C2



(19) **UA** (11) **79 378** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

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

(21), (22) Application: a200510683, 07.05.2004

(24) Effective date for property rights: 11.06.2007

(30) Priority: 12.05.2003 FR 03/05673

(46) Publication date: 11.06.2007 C07C 253/34  
20070101AFI20070115RHUA C07C 255/04  
20070101ALI20070115RHUA

(86) PCT application:  
PCT/FR2004/001110, 20040507

(72) Inventor:  
ROSIER, Cecile, FR,  
LECONTE, Philippe, FR,  
BOURGEOIS, Damien, FR

(73) Proprietor:  
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, FR

**(54) method for the hydrocyanation of unsaturated compounds**

**(57) Abstract:**

The invention relates to a method for the hydrocyanation of unsaturated compounds into unsaturated mononitrile compounds or into dinitriles. More specifically, the invention relates to a method of producing dinitriles, involving the double hydrocyanation of diolefins such as butadiene and comprising the recovery and separation of the catalytic system. The inventive method of producing dinitriles involving hydrocyanation of unsaturated compounds comprises at least one hydrocyanation step in the presence of a catalytic system containing an organometallic complex which is formed by one or

more monodentate organophosphite ligands and one or more bidentate organophosphorous ligands and, optionally, a Lewis acid-type promoter. The invention also comprises at least one distillation separation step involving distillation of a reagent used in the method or a compound formed by the reaction from a medium containing the aforementioned catalytic system.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 8, 11.06.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 7 9 3 7 8 C 2

U A 7 9 3 7 8 C 2



(19) **UA** (11) **79 378** (13) **C2**  
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
а200510683, 07.05.2004

(24) Дата набуття чинності: 11.06.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 12.05.2003 FR 03/05673

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 11.06.2007 C07C 253/34  
20070101AFI20070115RHUA C07C 255/04  
20070101ALI20070115RHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
PCT/FR2004/001110, 20040507

(72) Винахідник(и):  
Розьє Сесіль , FR,  
Леконт Філіпп , FR,  
Буржуа Дам'єн , FR

(73) Власник(и):  
РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR

(54) СПОСІБ ГІДРОЦІАНУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

(57) Реферат:

Даний винахід стосується способу гідроціанування ненасичених сполук до ненасичених мононітрильних сполук або до динітрильних сполук.

Він належить більш конкретно до способу одержання динітрилів шляхом подвійного гідроціанування діолефінів, таких як бутадієн, який включає відновлення та відокремлення каталітичної системи. Спосіб одержання динітрилів шляхом гідроціанування ненасичених сполук

включає принаймні одну стадію гідроціанування у присутності каталітичної системи, яка містить металоорганічний комплекс, утворений одним або більше монодентатними фосфіторганічними лігандами та одним або більше бідентатними органофосфорними лігандами і необов'язково промотором типу кислоти Льюїса, та принаймні одну стадію відокремлення шляхом дистиляції реагенту, використаного у способі, або сполуки, утвореної реакцією із середовища, яке містить вказану каталітичну систему.

UA 79378 C2

UA 79378 C2

## Опис винаходу

Даний винахід відноситься до способу гідроціанування ненасичених сполук до ненасичених мононітрильних сполук або до динітрильних сполук.

Він відноситься більш конкретно до способу виробництва динітрилів шляхом подвійного гідроціанування діолефінів, таких як бутадієн, яка вміщує в себе відновлення та відокремлення каталітичної системи.

Реакцію гідроціанування використовують промисловим способом для синтезу сполук, які містять нітрильні функціональні фуни, зі сполук, які містять ненасичені зв'язки. Таким чином, адипонітрил, що є важливою хімічною проміжною сполукою, зокрема у виробництві гексаметилен діаміну, мономером для низки полімерів, таких як поліамід, виготовляють шляхом гідроціанування в два етапи бутадієну або фракції вуглеводню, відомої як фракція C4, що містить бутадієн. У цьому виробничому процесі проводять дві реакції з каталітичними системами, які містять по суті однакові складові, а саме, металоорганічний координаційний комплекс і принаймні один фосфорорганічний ліганд монодентатного фосфіторганічного типу, такий як тритоліл фосфіт.

У численних патентах розкрито цей спосіб виробництва адипонітрилу та способи виробництва каталізаторів.

Крім того, для економії способу важливим є мати можливість відновлювати каталітичну систему та повторно використовувати її на етапах гідроціанування.

Таким чином, у [патенті США 4 539 302] розкрито спосіб відновлення каталізатора з реакційного середовища, одержаного на другому етапі способу приготування адипонітрилу, а саме, гідроціанування ненасичених нітрилів до динітрилів.

Цей спосіб відновлення шляхом осадження робить можливим обмежити втрати металевого елемента та полегшує контроль співвідношення

фосфорорганічний ліганд/металевий елемент для гідроціанування ненасичених нітрилів. Таким чином, також можливо відновлювати каталітичну систему з високим співвідношенням ліганд/металевий елемент, що робить можливим повторне та багаторазове використання каталітичної системи на етапах виробництва каталізатора та/або на етапах гідроціанування бутадієну або ізомеризації розгалужених пентеннітрилів.

Інші численні фосфорорганічні ліганди було забезпечено для каталізу цих реакцій гідроціанування.

Так, бідентатні ліганди фосфіторганічного, фосфініторганічного, фосфоніторганічного та фосфіноорганічного типу було розкрито у численних патентах, таких, як, наприклад, [патенти WO 99/06355, WO 99/06356, WO 99/06357, WO 99/06358, WO 99/52632, WO 99/65506, WO 99/62855, США 5 693 843, WO 96/1182, WO 96/22968, США 5 981 772, WO 01/36429, WO 99/64155 або WO 02/13964].

Нарешті, також було передбачено, у патенті WO 03/11457, використовувати суміш моно- та бідентатних лігандів для каталізу реакцій гідроціанування.

У випадку сумішей лігандів, також важливо мати можливість відновлювати каталізатор без втрати лігандів або металевого елемента.

Однією з цілей даного винаходу є забезпечення способу виробництва динітрилів шляхом гідроціанування ненасичених сполук із використанням каталітичної системи, яка містить суміш монодентатних фосфіторганічних лігандів та бідентатних фосфорорганічних лігандів, що робить можливим відокремлення та відновлення каталізатора і різноманітних продуктів з мінімальною втратою сполук, що утворюють каталітичну систему.

У цьому зв'язку, винахід забезпечує спосіб виробництва динітрилів шляхом гідроціанування ненасичених сполук, який вміщує принаймні один етап гідроціанування з у присутності каталітичної системи, яка містить металоорганічний комплекс, утворений одним або більше фосфорорганічними лігандами монодентатного фосфіторганічного типу та одним або більше бідентатними фосфорорганічними лігандами та не обов'язково промотором типу л'юїсівської кислоти, та принаймні один етап відокремлення шляхом дистиляції реагенту, що використовується у способі, або сполуки, утвореної шляхом реакції із середовища, яке містить згадану каталітичну систему, який відрізняється тим, що середовище, піддане етапу відокремлення шляхом дистиляції, має співвідношення числа молей монодентатних та бідентатних фосфорорганічних лігандів, виражене як фосфористі атоми, відносно числа атомів металевого елемента, яке є меншим, ніж або дорівнює 15, та/або концентрацію за вагою металевого елемента, що утворює металоорганічний комплекс, яка є меншою, ніж або дорівнює 1,3%, і тим, що температура дистиляційного залишку етапу дистиляції є меншою, ніж або дорівнює 180°C.

Термін "температура дистиляційного залишку" розуміють як температуру середовища, присутнього у бойлері дистиляційної установки, і температуру стін бойлера.

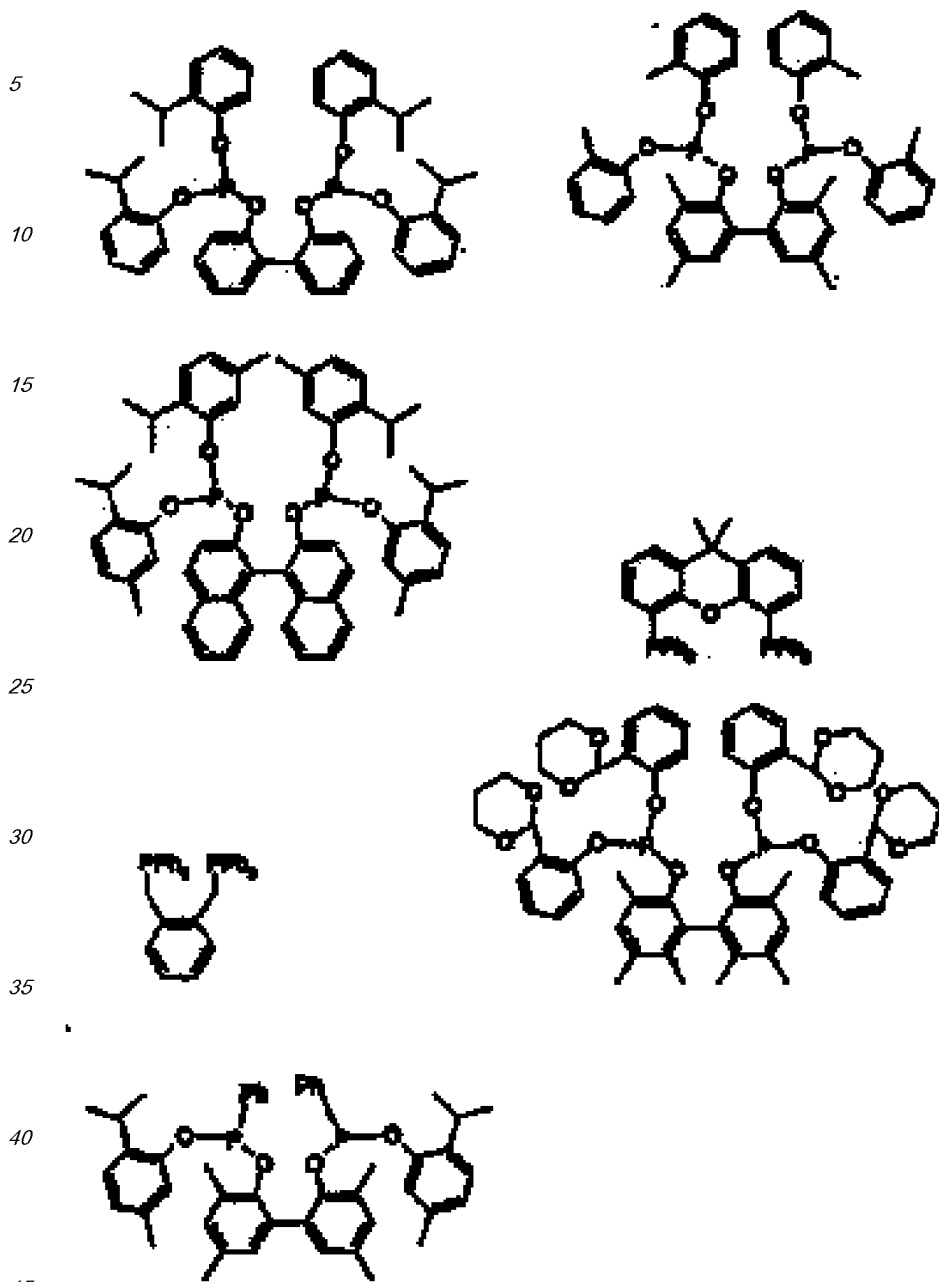
Умови дистиляції та, зокрема, максимальна температура стін бойлера роблять можливим обмеження і навіть виключення осадження металевого елемента, що утворює металоорганічний комплекс. Це відбувається тому, що більш висока температура може викликати декомплексацію каталізатора, результатом чого є осадження металевого елемента, на етапі відокремлення або дистиляції.

Металевими елементами, що виявляють каталітичну дію в реакції гідроціанування, є, наприклад, нікель, кобальт, залізо, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платина, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій або церій. Нікель є каталітичним елементом, якому надають перевагу. Для більшої ясності, металевий елемент позначатиметься терміном "нікель" впродовж цього тексту, причому це не має обмежувачого значення.

Можна зазначити як монодентатні фосфіторганічні ліганди, придатні для цього винаходу, як приклад, трифеніл фосфіт, тритоліл фосфіт (ТТФ) або трицименіл фосфіт.

Можна зазначити як бідентатні ліганди, які є придатними для цього винаходу, фосфіторганічні, фосфоніторганічні, фосфініторганічні або фосфіноорганічні суміші та, зокрема, ті, що мають такі структури, в

яких Ph означає феніл:



Згідно з кращою характеристикою винаходу, каталітична система, присутня у реакційному середовищі, звичайно містить число молів бідентатних лігандів, виражене як число фосфористих атомів відносно атома металевого елемента, від 1 до 4 (інтервали значень включно), в той час як число молів монодентатних лігандів, виражене як число фосфористих атомів, є від 4 до 12 (інтервали значень включно).

Ці відношення можуть відрізнитись відповідно до проведеної реакції гідроціанування. Це має місце тому, що виробництво динітрилів звичайно здійснюють у два послідовні етапи, які полягають, на першому етапі, у гідроціануванні діолефіну, такого як бутадієн, з HCN для одержання ненасичених мононітрилів та, на другому етапі, у перетворенні цих мононітрилів на динітрили шляхом реагування з HCN. Крім того, спосіб звичайно містить стадію ізомеризації розгалужених ненасичених мононітрилів, одержаних на першому етапі, з метою перетворення їх на лінійні мононітрили, які будуть перетворені на лінійні динітрили на другому етапі.

Таким чином, співвідношення ліганд/нікель, використане на першому етапі, звичайно є вищим, ніж те, що використане на другому етапі. Подібним чином, концентрація нікелю може відрізнитися на цих двох етапах.

Крім того, у реакції для гідроціанування ненасичених нітрилів або на другому етапі звичайно використовують промотор або співкаталізатор. Звичайно обирають л'юїсівські кислоти як кращі промотори.

Зокрема, можна використовувати, як приклад, л'юїсівські кислоти, згадані у роботі за редакцією ГАОлах "Реакція Фріделя-Крафтса та подібні реакції", том I, стор. 191-197(1963).

Л'юїсівські кислоти, які можна використати як співкаталізатори у даному способі, переважно обирають зі сполук елементів з Груп Ib, Iib, IIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Періодичної таблиці елементів. Ці сполуки звичайно є солями, зокрема галідами, такими як хлориди або броміди, сульфати, сульфонати, галоалкілсульфонати, пергаліалкілсульфонати, зокрема фторалкілсульфонати або

перфторалкілсульфонати, галоацетати, пергалоацетати, карбоксилати та фосфати.

Можна зазначити як не обмежувальні приклади таких л'юїсівських кислот хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, дихлорид олова, дибромід олова, сульфат олова, тартрат олова, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію, хлориди або броміди рідкоземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодим, неодим, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, тулій, іттербій та лютецій, хлорид кобальту, дихлорид заліза або хлорид ітрію.

Також можна використовувати як л'юїсівську кислоту сполуки, такі як трифенілборан або тетраізопроксид титану.

Звичайно, можна застосовувати суміші декількох л'юїсівських кислот.

Дуже особлива перевага надається, з-поміж л'юїсівських кислот, хлориду цинку, броміду цинку, дихлориду олова, диброміду олова, трифенілборану, трифторметилсульфонату індію, трифторацетату індію та сумішам хлориду цинку/дихлориду олова.

Співкаталізатор л'юїсівської кислоти, який звичайно застосовують, представляє від 0,005 до 50 молей на моль нікелю.

На кожному з цих етапів реакційне середовище, одержане після реакції гідроціанування, переважно піддають відокремленню шляхом дистиляції реагента, що не прореагував, а саме, бутадієну або ненасиченого нітрилу, з метою повторного використання.

Згідно з винаходом, ці етапи відокремлення проводять під наглядом за температурою дистиляційного залишку відповідно до умов співвідношення ліганд/нікель та концентрації нікелю, вказаної вище, з метою уникнення або обмеження декомплексації нікелю та його осадження.

Відповідно до кращих характеристик винаходу загальне співвідношення ліганд/нікель, виражене як число фосфористих атомів відносно числа атомів нікелю, є переважно нижчим або таким, що дорівнює 15, краще від 5 до 15, причому краще, якщо концентрація за вагою нікелю є від 0,1% до 2%, краще від 0,1% до 1,2% (інтервали значень включно).

Термін "загальний ліганд" розуміють як усі молекули монодентатних та бідентатних лігандів. У даному тексті, вираз "ліганд/нікель" також відноситься до співвідношення усіх молекул моно- та бідентатних лігандів відносно числа атомів нікелю, якщо чітко не вказано інакше.

Таким чином, у разі відокремлення бутадієну або нафтової фракції C4 шляхом дистиляції реакційного середовища, одержаного з першого етапу гідроціанування, максимальна температура дистиляційних залишків є меншою, ніж або дорівнює 180°C для відношення молей бідентатного ліганду, виражених як фосфористі атоми, до числа атомів нікелю від 1 до 4 (інтервали значень включно) та відношення молей монодентатного ліганду до числа атомів нікелю від 4 до 12 (інтервали значень включно). Додатково, відповідно до кращої характеристики винаходу, концентрація за вагою нікелю є більшою, ніж або дорівнює 0,1%, переважно більше, ніж 0,2%.

Подібним чином, на етапі відокремлення ненасичених нітрилів із середовища, одержаного на другому етапі гідроціанування ненасичених нітрилів, температура дистиляційного залишку є переважно меншою, ніж або дорівнює 140°C для відношення молей бідентатного ліганду, виражених як фосфористі атоми, до числа атомів нікелю від 1 до 4 (інтервали значень включно) та відношення молей монодентатного ліганду до числа атомів нікелю від 4 до 7 (інтервали значень включно). Додатково, відповідно до кращої характеристики винаходу, концентрація за вагою нікелю є більшою, ніж або дорівнює 0,2%.

Крім того, в одному втіленні, спосіб за винаходом може містити етап екстрагування металоорганічного комплексу та фосфорорганічних лігандів із середовища, яке містить нітрили та, зокрема, динітрили, шляхом екстрагування рідина/рідина із використанням розчинника екстрагування. Можна зазначити як придатний розчинник екстрагування, наприклад, насичені, лінійні або циклічні, аліфатичні вуглеводні, такі як гексан, гептан, октан, циклогексан, циклопентан, циклогептан, та більш загально циклопарафіни або аналоги. Циклогексан є кращим розчинником екстрагування.

Розчин лігандів та металоорганічного комплексу в розчиннику екстрагування також піддають дистиляції з метою відокремлення розчинника екстрагування та повторного використання лігандів і металоорганічного комплексу, відновлених таким чином. У даному винаході розчинник екстрагування є реагентом, який використовують для впровадження способу.

Це відокремлення також проводять при дотриманні характеристик винаходу, зазначених вище, таких як співвідношення ліганд/нікель, концентрація нікелю та температура дистиляційного залишку.

Згідно з кращим втіленням винаходу це відокремлення циклогексану проводять при температурі дистиляційного залишку, яка є нижчою, ніж або дорівнює 180 °C при концентрації за вагою нікелю, яка є більшою, ніж або дорівнює 0,7%. Додатково, згідно з кращою характеристикою винаходу відношення молей бідентатного ліганду, виражених як фосфористі атоми, до числа атомів нікелю є від 1 до 4 (інтервали значень включно) та відношення молей монодентатного ліганду до числа атомів нікелю є більшим, ніж або дорівнює 8.

Згідно з винаходом, на етапах відокремлення шляхом дистиляції, яке починається із середовища, що містить каталітичну систему, визначають максимальну температуру дистиляційних залишків, і вона є функцією співвідношення ліганд/нікель та концентрації нікелю у середовищі. Таким чином, ця температура збільшується по мірі збільшення співвідношення ліганд/нікель та/або збільшення концентрації нікелю.

У кращому втіленні винаходу спосіб містить етап відокремлення каталітичної системи та динітрилів, яке проводять на етапі осадження на дві, щільну та легку, фази. Середовищем, яке подають на цей етап осадження, є або середовище, одержане після другого етапу гідроціанування, або дистиляційні залишки, одержані на етапі відокремлення ненасичених нітрилів, що не прореагували.

Таким чином, нижня або щільна фаза містить більшу частину нікелю та бідентатного ліганду та частку

монодентатного ліганду, причому верхня або легка фаза складається з динітрилів та частки нікелю та моно- і бідентатних лігандів, що лишилися.

Середовище, яке подають на етап осадження, переважно охолоджують до температури від 25 до 75 °С, краще від 30 до 55°С.

Згідно з іншою характеристикою способу за винаходом, верхня фаза, відновлена на етапі осадження, містить молярне співвідношення ліганд/нікель, яке переважно є більшим, ніж 8.

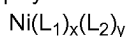
Згідно з винаходом, загальне відновлення металевого комплексу та лігандів здійснюють шляхом їх екстрагування рідина/рідина із використанням розчинника екстрагування, який не змішується з динітрилами. Ця операція відповідає тій, що описана вище, причому розчинники є ідентичними.

У цьому втіленні є корисним, до етапу дистиляції ненасичених нітрилів, що не прореагували, відрегулювати та контролювати концентрацію нікелю у середовищі шляхом додання частки нижньої або щільної фази, відновленої на етапі осадження.

Причиною цьому є те, що концентрація нікелю, що використовується у середовищі гідроціанування, коли нікель використовують у поєднанні з бідентатним лігандом згідно зі способом за винаходом, може бути дуже низькою, такою, як, наприклад, порядку від 100 до 2000мг нікель/кг реакційного середовища. З метою одержання концентрації нікелю, придатної для сприяння осадженню, може бути необхідним додати певну кількість каталітичної системи до реакційного середовища, що виходить з етапу гідроціанування. Цю підгонку до концентрації нікелю можна зробити, як це зазначено вище.

Спосіб за винаходом, таким чином, робить можливим відновлення та відокремлення каталізатора із втратою металевого елемента, а, отже, каталізатора, яку доводять до мінімуму.

Даний винахід переважно застосовують для гідроціанування бутадієну або / лінійних чи розгалужених ненасичених нітрилів, які містять від 3 до 8 атомів вуглецю, і переважніше 3-пентеннітрилу та/або 4-пентеннітрилу для виробництва адипонітрилу із використанням каталізатора типу, представленого такою формулою:



в якій  $L_1$  представляє монодентатний ліганд і  $L_2$  бідентатний ліганд,  $X$  та  $y$  представляють десяткові числа від 0 до 4, причому сума  $x+y$  дорівнює 3 або 4.

Каталізатор може складатись із суміші комплексів, що відповідають вищевказаній загальній формулі.

Каталітична система або реакційне середовище може також вміщувати кількість моно- та/або бідентатного фосфорорганічного ліганду у вільній формі, тобто не зв'язаний з нікелем. Каталітичні системи за винаходом можна одержати шляхом утворення, на першому етапі, металоорганічного комплексу між нікелем і монодентатним лігандом. Способи утворення таких комплексів розкрито, наприклад, у [патентах США 3 903 120 та 4 416 825].

На другому етапі бідентатний ліганд додають до середовища, яке містить згаданий металоорганічний комплекс.

Перший та другий етапи гідроціанування переважно проводять послідовно. У цьому разі, є корисним принаймні для частки відновленого каталізатора, зокрема того, що було відновлено в екстрагуванні рідина/рідина, і більш конкретно каталізатора, відновленого у верхній фазі етапу осадження, бути використаним повторно і застосованим як каталізатор на першому етапі гідроціанування бутадієну та/або на етапі ізомеризації розгалужених ненасичених нітрилів до лінійних ненасичених нітрилів. Використання ідентичної або подібної каталітичної системи для гідроціанування бутадієну та пентеннітрилів є кращим.

Однак, також можливо використовувати каталітичну систему, описану вище, виключно на етапі гідроціанування ненасичених нітрилів, причому каталітична система, яку використовують на першому етапі гідроціанування бутадієну, та етап ізомеризації відрізняються по суті сполук.

Інші деталі та переваги винаходу стануть більш очевидними у світлі прикладів, наданих нижче виключно з метою пояснення.

Скорочення, використані N прикладах:

ПН: пентеннітрили

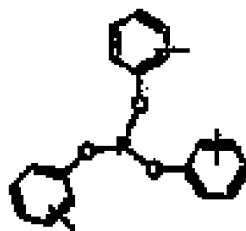
ДН: динітрили (суміш динітрилів АдН, МГН та ЕСН, яка переважно містить АдН)

12

АдН: адипонітрил МГН: метилглутаронітрил ЕСН: етилсукцинонітрил Ліганди:



Ліганд А



ТПР

Приклад 1: Дистиляція пентеннітрилів (ПН)

Суміш з наступним складом готують в інертній атмосфері (процентний вміст виражений за вагою; співвідношення є молярними відношеннями):

Ni = 1,2%  
TTP/Ni = 5  
Ліганд A/Ni = 1  
P/Ni = 7  
ДН = 38,5%  
ПН = 5%

Цю суміш вводять у трубку, яку запаюють і нагрівають при певній температурі (див. Таблицю) впродовж 2 годин, потім втрату комплексованого нікелю визначають шляхом хроматографічного аналізу:

Температура	Втрата Ni
130°C	0%
150°C	25%

Приклад 2: Етап дистиляції розчину, одержаного після екстрагування рідина/рідина

Суміш з наступним складом готують в інертній атмосфері (процентний вміст виражений за вагою; співвідношення є молярними співвідношеннями):

Ni = 1,0%  
TTP/Ni = 12  
Ліганд A/Ni = 1  
P/Ni = 13  
ПН = 11%

Цю суміш вводять у трубку, яку запаюють і нагрівають при певній температурі (див. Таблицю) впродовж 2 годин, і втрату комплектованого нікелю визначають шляхом хроматографічного аналізу:

Температура	Втрата Ni
170°C	0%
190°C	45%

### Формула винаходу

1. Спосіб гідроціанування ненасичених сполук, вибраних з групи, що включає бутадієн та/або ненасичені C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>нітрильні сполуки, який включає принаймні одну стадію гідроціанування у присутності каталітичної системи, яка містить металоорганічний комплекс, утворений одним або більше фосфорорганічними лігандами монодентатного фосфіторганічного типу та одним або більше бідентатними фосфорорганічними лігандами, і принаймні одну стадію відокремлення шляхом дистиляції реагенту, використаного у способі, або сполуки, утвореної в ході реакції, від середовища, яке містить вказану каталітичну систему, який відрізняється тим, що середовище, яке піддають стадії відокремлення шляхом дистиляції, має відношення числа молів фосфорорганічних лігандів, виражене числом атомів фосфору, по відношенню до числа атомів металу, яке менше або дорівнює 15, та/або масовий вміст металу, що утворює металоорганічний комплекс, менший або дорівнює 1,3 %, і тим, що температура дистиляційного залишку на стадії дистиляції є меншою або дорівнює 180 °С.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що монодентатним лігандом є сполука, вибрана з групи, що включає трифенілфосфіт, тритолілфосфіт та трицименілфосфіт.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що бідентатний фосфорорганічний ліганд вибирають з групи, що включає органофосфіти, органофосфоніти, органофосфініти та органофосфіни.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що бідентатний фосфорорганічний ліганд вибирають з групи, що включає сполуки з наступними структурами, в яких Ph означає феніл:

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що каталітична система додатково містить промотор типу кислоти Льюїса.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що промотор вибирають з групи, яка включає сполуки елементів груп Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Періодичної системи елементів, причому вказані сполуки вибирають з групи, яка включає галогеніди, сульфати, сульфонати, галогеналкілсульфонати, пергалогеналкілсульфонати, галогенацетати, пергалогенацетати, карбоксилати, фосфати, арилборани, фторалкілсульфонати та перфторалкілсульфонати.

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що кислоту Льюїса вибирають з групи, яка включає хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, дихлорид олова, дибромід олова, сульфат олова, тартрат олова, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію, хлориди або броміди рідкоземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодим, неодим, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, тулій, ітербій та лютецій, хлорид кобальту, дихлорид заліза, хлорид ітрію, трифенілборан, тетраізопропілат титану та їх суміші.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що ненасиченим нітрилом є пентеннітрил.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що стадією відокремлення шляхом дистиляції є стадія дистиляції середовища, одержаного на стадії гідроціанування, з метою відокремлення ненасиченої сполуки, що не прореагувала.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що відокремлення каталітичної системи від утворених динітрилів включає стадію осадження реакційного середовища, одержаного на стадії гідроціанування ненасиченого нітрилу, необов'язково, після відокремлення шляхом дистиляції ненасиченого нітрилу, що не прореагував.

11. Спосіб за п. 9 або 10, який відрізняється тим, що реакційне середовище, одержане на стадії гідроціанування ненасиченого нітрилу, необов'язково після відокремлення вказаного ненасиченого нітрилу, що не прореагував, або верхню чи легку фазу, одержану на стадії осадження, піддають рідинно-рідинній екстракції з метою екстрагування фосфорорганічних лігандів та металоорганічного комплексу, присутніх у вказаних середовищах.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що розчинник екстракції вибирають із групи, яка включає гексан, гептан, октан, циклогексан, циклопентан та циклогептан.

13. Спосіб за п. 11 або 12, який відрізняється тим, що фосфорорганічні ліганди та металоорганічний комплекс відокремлюють від розчину, одержаного після рідинно-рідинної екстракції, на стадії відокремлення, що полягає в дистиляції розчинника екстракції.

14. Спосіб за одним з пп. 10-13, який відрізняється тим, що частину вказаної нижньої фази рециркулюють в реакційне середовище, одержане на стадії гідроціанування, до стадії дистиляції ненасичених нітрилів.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 8, 11.06.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.