

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 novembre 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/101498 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07C 253/34

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001110

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2004 (07.05.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

03/05673 12 mai 2003 (12.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];
Avenue Ramboz BP 33, F-69192 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ROSIER, Cécile** [FR/FR]; 16, chemin des fournettes, F-69510 Soucieu en Jarrest (FR). **LECONTE, Philippe** [FR/FR]; 43, rue Sainte Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). **BOUR-GEOIS, Damien** [FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean Pierre**; Centre de Recherche de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, 85, rue des Frères Perret, F-69190 Saint Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE HYDROCYANATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCYANATION DE COMPOSES INSATURES

(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.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés insaturés en composés mononitriles insaturés ou en dinitriles. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication de dinitriles par double hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène comprenant une récupération et séparation du système catalytique. Le procédé de fabrication de dinitriles de l'invention par hydrocyanation de composés insaturés comprenant au moins une étape d'hydrocyanation en présence d'un système catalytique comprenant un complexe organométallique formé par un ou plusieurs ligands organophosphites monodentates, et un ou plusieurs ligands organophosphorés bidentates, et éventuellement un promoteur de type acide de Lewis, comprend au moins une étape de séparation par distillation d'un réactif utilisé dans le procédé ou d'un composé formé par la réaction à partir d'un milieu contenant ledit système catalytique.

WO 2004/101498 A2

PROCEDE D'HYDROCYANATION DE COMPOSES INSATURES

5 La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés insaturés en composés mononitriles insaturés ou en dinitriles.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication de dinitriles par double hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène comprenant une récupération et séparation
10 du système catalytique.

La réaction d'hydrocyanation est industriellement utilisée pour la synthèse de composés comprenant des fonctions nitriles à partir de composés comprenant des insaturations. Ainsi, l'adiponitrile, qui est un intermédiaire chimique important notamment dans la fabrication de
15 l'hexaméthylène diamine, monomère pour un certain nombre de polymères comme le polyamide, est fabriqué par hydrocyanation en deux étapes du butadiène ou d'une coupe d'hydrocarbures appelée coupe C4 comprenant du butadiène. Dans ce procédé de fabrication, les deux réactions sont mises en œuvre avec des systèmes catalytiques comprenant essentiellement les mêmes espèces, à savoir un complexe organométallique de coordination et au moins un ligand
20 organophosphoré de type organophosphite monodentate tel que le tritolylphosphite.

De nombreux brevets décrivent ce procédé de fabrication de l'adiponitrile, ainsi que les procédés de fabrication des catalyseurs.

Par ailleurs, pour l'économie du procédé il est important de pouvoir récupérer le système
25 catalytique et le recycler dans les étapes d'hydrocyanation.

Ainsi, le brevet US 4539302 décrit un procédé de récupération du catalyseur à partir du milieu réactionnel obtenu dans la deuxième étape du procédé de préparation de l'adiponitrile, à savoir l'hydrocyanation de nitriles insaturés en dinitriles.

30 Ce procédé de récupération par décantation permet de limiter les pertes en élément métallique et facilite le contrôle du rapport ligand organophosphoré/élément métallique pour l'hydrocyanation des nitriles insaturés. Ainsi, on peut, également, récupérer un système catalytique avec un rapport ligand/élément métallique élevé permettant un recyclage et une réutilisation du système catalytique dans les étapes de fabrication de catalyseur et/ou dans les étapes d'hydrocyanation
35 du butadiène ou l'isomérisation des pentènenitriles ramifiés.

De nombreux autres ligands organophosphorés ont été proposés pour la catalyse de ces réactions d'hydrocyanation.

Ainsi, les ligands bidentates de type organophosphite, organophosphinite, organophosphonite et organophosphine ont été décrits dans de nombreux brevets tels que, par exemple, les brevets WO9906355, WO9906356, WO9906357, WO9906358, WO9952632, WO9965506, WO9962855, 5 US5693843, WO961182, WO9622968, US5981772, WO0136429, WO9964155, WO0213964.

Enfin, il a également été proposé par le brevet WO 03/11457 d'utiliser un mélange de ligands mono et bidentate pour la catalyse des réactions d'hydrocyanation.

10 Dans le cas de mélanges de ligands, il est également important de pouvoir récupérer le catalyseur sans perdre de ligands ni d'élément métallique.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de dinitriles par hydrocyanation de composés insaturés utilisant un système catalytique comprenant un mélange 15 de ligands monodentates organophosphites et de ligands bidentates organophosphorés permettant une séparation et récupération du catalyseur et des différents produits avec une perte minimale en composés formant le système catalytique.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de dinitriles par hydrocyanation de 20 composés insaturés comprenant au moins une étape d'hydrocyanation en présence d'un système catalytique comprenant un complexe organométallique formé par un ou plusieurs ligands organophosphorés de type organophosphite monodentate, et un ou plusieurs ligands organophosphorés bidentates, et éventuellement un promoteur de type acide de Lewis, et au moins une étape de séparation par distillation d'un réactif utilisé dans le procédé ou d'un composé 25 formé par la réaction à partir d'un milieu contenant ledit système catalytique, caractérisé en ce que le milieu soumis à l'étape de séparation par distillation comprend un rapport du nombre de moles de ligands organophosphorés monodentates et bidentates exprimé en atome de phosphore par rapport au nombre d'atome d'élément métallique inférieur ou égal à 15 et/ou une concentration pondérale en élément métallique formant le complexe organométallique inférieure 30 ou égale à 1,3 % et en ce que la température de pied de distillation de l'étape de distillation est inférieure ou égale à 180°C.

Par température de pied de distillation, on entend la température du milieu contenu dans le bouilleur de l'installation de distillation, ainsi que la température des parois du bouilleur.

35

Les conditions de distillation et notamment la température maximale des parois du bouilleur permettent de limiter et même de supprimer la précipitation de l'élément métallique formant le

complexe organométallique. En effet, une température plus élevée peut provoquer une décomplexation du catalyseur entraînant la précipitation de l'élément métallique, au cours de l'étape de séparation ou distillation.

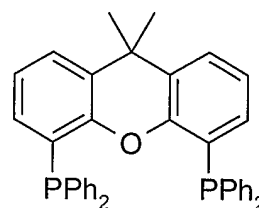
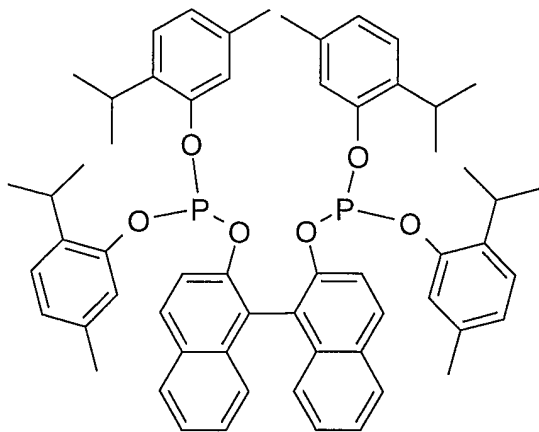
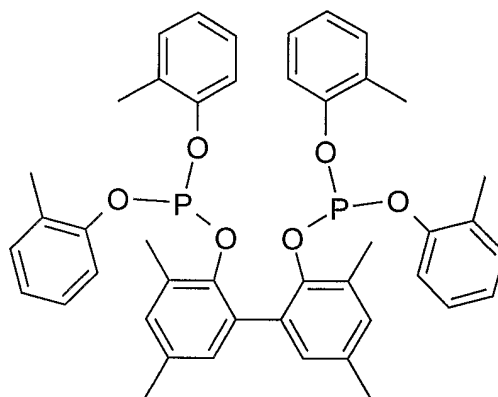
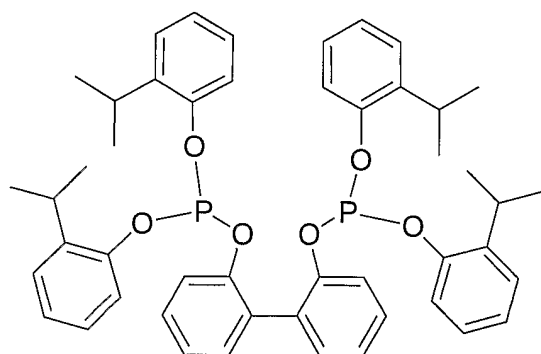
- 5 Les éléments métalliques présentant un effet catalytique dans une réaction hydrocyanation sont, par exemple, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le cérium. Le nickel est l'élément catalytique préféré. Pour plus de clarté, l'élément métallique sera désigné par le terme nickel dans la suite du présent texte, sans que cela ait une signification limitative.

10

Comme ligands monodentates organophosphites convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, le triphénylphosphite, le tritolylphosphite (TTP), le tricyménylphosphite.

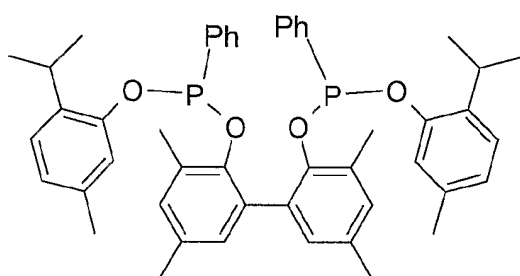
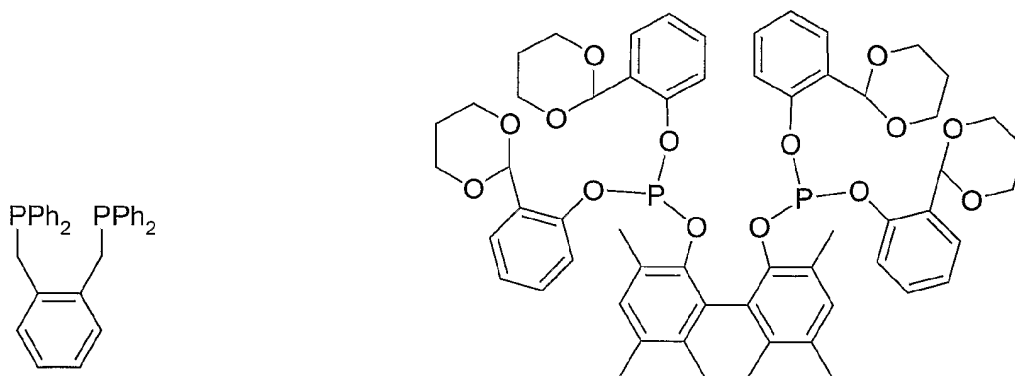
Comme ligands bidentates convenables pour l'invention, on peut citer les composés

- 15 organophosphites organophosphonites, organophosphinites, organophosphines et notamment ceux de structures suivantes dans lesquelles Ph signifie phényle :



20

4



5

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le système catalytique présent dans le milieu réactionnel comprend généralement un nombre de moles de ligands bidentates exprimé en nombre d'atome de phosphore par rapport à un atome d'élément métallique compris entre 1 et 4 (bornes incluses), tandis que celui de ligands monodentates exprimé en nombre d'atome de phosphore est compris entre 4 et 12 (bornes incluses).

Ces rapports peuvent être différents selon la réaction d'hydrocyanation mise en œuvre.

En effet, la fabrication de dinitriles est généralement réalisée en deux étapes successives

consistant dans une première étape à hydrocyanner avec HCN une dioléfine telle que le butadiène en mononitriles insaturés et dans une seconde étape à transformer ces mononitriles en dinitriles par réaction avec HCN. De plus, le procédé comprend généralement une étape d'isomérisation des mononitriles insaturés ramifiés obtenus en première étape pour les transformer en mononitriles linéaires qui seront transformés en dinitriles linéaires dans la seconde étape.

20

Ainsi, le rapport ligand/nickel utilisé en première étape est généralement plus élevé que celui utilisé dans la deuxième étape. De même, la concentration en nickel peut être différente dans les deux étapes.

Par ailleurs, dans la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés ou seconde étape, un

promoteur ou cocatalyseur est généralement utilisé. Comme promoteurs préférés, les acides de Lewis sont généralement choisis.

5 A titre d'exemple, 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).

10 Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont avantageusement 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 souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, halogénoacétates, perhalogénoacétates, carboxylates et phosphates.

15 A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer 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 chlorure d'indium, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le
20 lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium; le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thullium, 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 comme le triphénylborane, le
25 tétraisopropylate de titane.

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

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, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

30 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,005 à 50 moles par mole de nickel.

Dans chacune de ces étapes, le milieu réactionnel obtenu après la réaction d'hydrocyanation est
35 avantageusement soumis à une séparation par distillation du réactif qui n'a pas réagi, à savoir le butadiène ou le nitrile insaturé, pour être recyclé.

Selon l'invention ces étapes de séparation sont réalisées en respectant une température de pied de distillation, suivant les conditions de rapport ligand/nickel et concentration en nickel indiquées précédemment pour éviter ou limiter la décomplexation du nickel et sa précipitation.

- 5 Selon des caractéristiques préférées de l'invention, le rapport ligand total/nickel exprimé en nombre d'atome de phosphore par rapport au nombre d'atome de nickel, est de préférence inférieur ou égal à 15, avantageusement compris entre 5 et 15, la concentration pondérale en nickel étant avantageusement comprise entre 0,1 % et 2% de préférence entre 0,1 % et 1,2 % (bornes incluses).

10

Par ligand total, on entend la totalité des molécules de ligands monodentates et bidentates. Dans le présent texte l'expression ligand/nickel se rapporte toujours au rapport de la totalité des molécules de ligands mono et bidentates par rapport au nombre d'atome de nickel, sauf indication explicite différente.

15

Ainsi, dans le cas de la séparation du butadiène ou des composés résiduels d'une coupe C4, par distillation du milieu réactionnel issu de la première étape d'hydrocyanation, la température maximale du pied de distillation est inférieure ou égale à 180°C pour un rapport de mole de ligand bidentate, exprimé en atome de phosphore au nombre d'atome de nickel compris entre 1 et 4 (bornes incluses) et celui du ligand monodentate compris entre 4 et 12 (bornes incluses). En outre, selon une caractéristique préférée de l'invention, la concentration pondérale en nickel est supérieure ou égale à 0,1%, avantageusement supérieure à 0,2 %

20

De même, dans l'étape de séparation des nitriles insaturés à partir du milieu issu de la seconde étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés, la température de pied de distillation est avantageusement inférieure ou égale à 140°C pour un rapport de mole de ligand bidentate, exprimé en atome de phosphore au nombre d'atome de nickel compris entre 1 et 4 (bornes incluses) et celui du ligand monodentate compris entre 4 et 7 (bornes incluses). En outre, selon une caractéristique préférée de l'invention, la concentration pondérale en nickel est supérieure ou égale à 0,2%.

25

30

Par ailleurs, dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'extraction du complexe organométallique et des ligands organophosphorés du milieu contenant les nitriles et en particulier les dinitriles par une extraction liquide/liquide au moyen d'un solvant d'extraction. Comme solvant d'extraction convenable, on peut citer à titre d'exemple, les hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires ou cycliques comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le

35

cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et plus généralement les cycloparaffines ou analogues. Le cyclohexane est le solvant d'extraction préféré.

La solution de ligands et de complexe organométallique dans le solvant d'extraction est également soumise à une distillation pour séparer le solvant d'extraction et recycler les ligands et le complexe organométallique ainsi récupérés. Dans la présente invention, le solvant d'extraction est un réactif utilisé pour la mise en œuvre du procédé.

Cette séparation est également effectuée en respectant les caractéristiques de l'invention indiquées précédemment telles que rapport ligand/nickel, concentration en nickel et température de pied de distillation.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, cette séparation du cyclohexane est effectuée avec une température de pied de distillation inférieure ou égale à 180°C pour une concentration pondérale en nickel supérieure ou égale à 0,7%. En outre, selon une caractéristique préférée de l'invention, le rapport de mole de ligand bidentate, exprimé en atome de phosphore au nombre d'atome de nickel est compris entre 1 et 4 (bornes incluses) et celui du ligand monodentate est supérieur ou égal à 8.

Selon l'invention, dans les étapes de séparation par distillation à partir d'un milieu contenant le système catalytique, la température maximale du pied de distillation est déterminée en fonction du rapport ligand/nickel et de la concentration en nickel dans le milieu. Ainsi cette température est d'autant plus élevée que le rapport ligand/nickel et/ou la concentration en nickel sont élevés.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend une étape de séparation du système catalytique et des dinitriles réalisée dans une étape de décantation en deux phases dense et légère. Le milieu alimenté dans cette étape de décantation est soit le milieu obtenu après la seconde étape d'hydrocyanation soit le pied de distillation obtenu à l'étape de séparation des nitriles insaturés n'ayant pas réagi.

Ainsi, la phase inférieure ou dense comprend la majeure partie du nickel et du ligand bidentate et une partie du ligand monodentate, la phase supérieure ou légère étant constituée par les dinitriles et la partie restante du nickel et des ligands mono et bidentate.

Le milieu alimenté dans l'étape de décantation est avantageusement refroidi à une température comprise entre 25 et 75 °C, de préférence entre 30 et 55°C.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, la phase supérieure récupérée à l'étape de décantation contient un rapport molaire ligand/nickel avantageusement supérieur à 8.

5 Selon l'invention, la récupération totale du complexe métallique et des ligands est effectuée par une extraction liquide/liquide de ceux-ci au moyen d'un solvant d'extraction non miscible avec les dinitriles. Cette opération correspond à celle décrite précédemment, les solvants étant identiques.

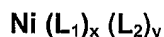
10 Dans ce mode de réalisation, il est avantageux, préalablement à l'étape de distillation des nitriles insaturés n'ayant pas réagi, d'ajuster et de contrôler la concentration en nickel dans le milieu par addition d'une partie de la phase inférieure ou dense récupérée à l'étape de décantation.

15 En effet, la concentration en nickel utilisé dans le milieu d'hydrocyanation quand il est associé à un ligand bidentate conformément au procédé de l'invention, peut être très faible comme, par exemple, de l'ordre de 100 à 2000 mg de nickel/kg de milieu réactionnel. Pour obtenir une concentration en nickel convenable pour favoriser la décantation, il peut être nécessaire d'ajouter une certaine quantité de système catalytique dans le milieu réactionnel sortant de l'étape d'hydrocyanation. Cet ajustement de la concentration en nickel peut être effectuée comme indiqué précédemment.

20

Le procédé de l'invention permet donc une récupération et séparation du catalyseur avec une perte d'élément métallique et donc de catalyseur minimisée.

25 La présente invention s'applique de manière préférentielle à l'hydrocyanation de butadiène et de nitriles insaturés linéaires ou ramifiés comprenant de 3 à 8 atomes de carbone et plus préférentiellement de 3-pentenenitrile et/ou 4-pentenenitrile pour la production d'adiponitrile avec utilisation d'un catalyseur du type représenté par la formule suivante :



Dans laquelle L_1 représente un ligand monodentate et L_2 un ligand bidentate.

30 x et y représentent des nombres décimaux allant de 0 à 4, la somme $x + 2y$ étant égale à 3 ou 4. Le catalyseur peut être constitué d'un mélange de complexes répondant à la formule générale ci-dessus.

35 Le système catalytique ou le milieu réactionnel peut également comprendre une quantité de ligand organophosphorés mono et/ou bidentate sous forme libre, c'est-à-dire non lié au nickel. Les systèmes catalytiques de l'invention peuvent être obtenus par formation dans une première étape d'un complexe organométallique entre le nickel et le ligand monodentate. Des procédés de

formation de tels complexes sont par exemple, décrits dans les brevets US 3903120 et US 4,416,825 .

Dans une seconde étape, le ligand bidentate est ajouté dans le milieu contenant le dit complexe organométallique.

5

Les première et seconde étapes d'hydrocyanation sont avantageusement réalisées en série.

Dans ce cas, il est avantageux qu'au moins une partie du catalyseur récupéré, notamment celui récupéré à l'extraction liquide/liquide, et plus particulièrement le catalyseur récupéré dans la phase supérieure de l'étape de décantation, soit recyclée et utilisée comme catalyseur dans la première étape d'hydrocyanation du butadiène, et/ou à l'étape d'isomérisation des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires. L'utilisation d'un système catalytique identique ou similaire pour l'hydrocyanation du butadiène et celle des pentènenitriles est préférée.

Toutefois, il est également possible d'utiliser le système catalytique décrit ci-dessus uniquement dans l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés, le système catalytique utilisé dans la première étape d'hydrocyanation du butadiène et l'étape d'isomérisation étant différent par la nature des composés.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration.

Abréviations utilisées dans les exemples :

PN : pentènenitriles

DN : dinitriles (mélange de dinitriles AdN, MGN, ESN contenant majoritairement de l'AdN)

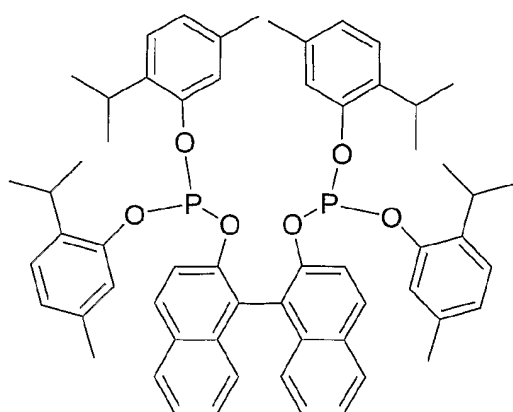
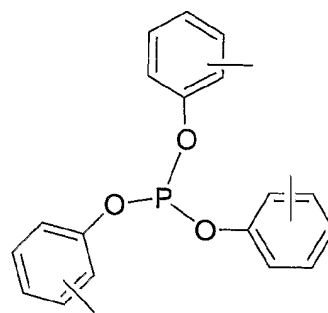
AdN : adiponitrile

MGN : méthylglutaronitrile

ESN : éthylsuccinonitrile

Ligands :

10

Ligand **A****TTP**Exemple 1 : Distillation des pentènenitriles (PN)

5

Sous atmosphère inerte, on prépare un mélange de composition suivante (les pourcentages sont exprimés en poids, les rapports sont des rapports molaires) :

- 10 Ni = 1,2%
 TTP/Ni = 5
 Ligand **A**/Ni = 1
 P/Ni = 7
 DN = 38.5%
 15 PN = 5%

Ce mélange est introduit dans un tube qui est scellé et chauffé pendant 2h à une certaine température (voir tableau), puis on détermine la perte en nickel complexé par analyse chromatographique :

20

Température	Perte Ni
130°C	0%
150°C	25%

Exemple 2 : Etape de distillation de la solution obtenue après extraction liquide/liquide

Sous atmosphère inerte, on prépare un mélange de composition suivante (les pourcentages sont exprimés en poids, les rapports sont des rapports molaires) :

5

 $\text{Ni} = 1,0\%$ $\text{TTP/Ni} = 12$ $\text{Ligand A/Ni} = 1$ $\text{P/Ni} = 13$

10

 $\text{PN} = 11\%$

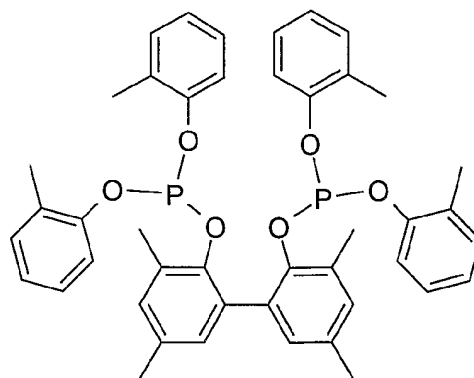
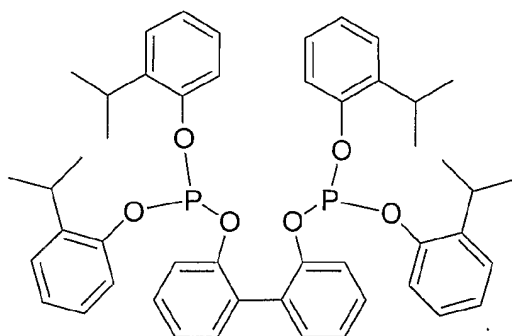
Ce mélange est introduit dans un tube qui est scellé et chauffé pendant 2h à une certaine température (voir tableau) et on détermine la perte en nickel complexé par analyse chromatographique :

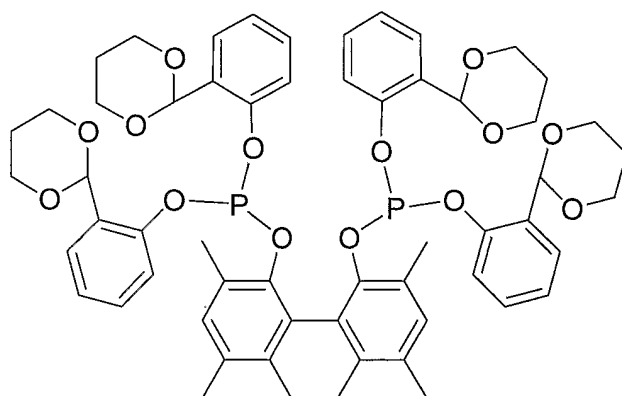
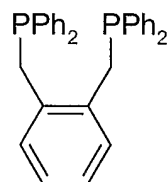
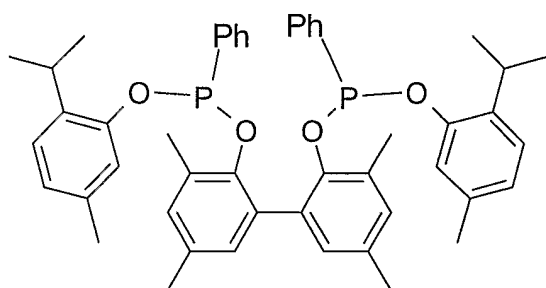
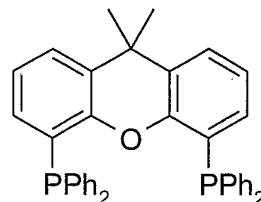
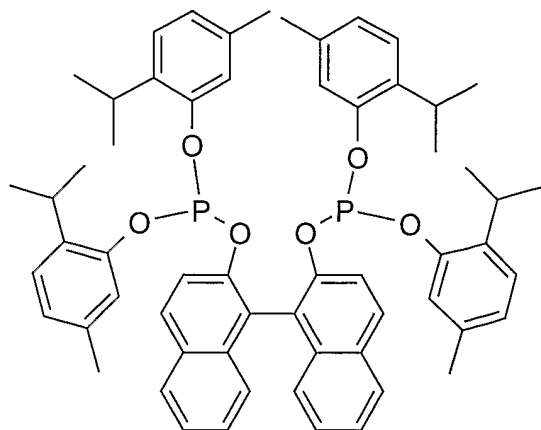
15

Température	Perte Ni
170°C	0%
190°C	45%

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocyanation de composés insaturés comprenant au moins une étape d'hydrocyanation en présence d'un système catalytique comprenant un complexe organométallique formé par un ou plusieurs ligands organophosphorés de type organophosphite monodentate, et un ou plusieurs ligands organophosphorés bidentates, et éventuellement un promoteur de type acide de Lewis, et au moins une étape de séparation par distillation d'un réactif utilisé dans le procédé ou d'un composé formé au cours de la réaction d'hydrocyanation, à partir d'un milieu contenant ledit système catalytique, caractérisé en ce que le milieu soumis à l'étape de séparation par distillation comprend un rapport du nombre de moles de ligands organophosphorés exprimé en atome de phosphore par rapport au nombre d'atome d'élément métallique inférieur ou égal à 15 et/ou une concentration pondérale en élément métallique formant le complexe organométallique inférieure ou égale à 1,3%, et en ce que la température de pied de distillation de l'étape de distillation est inférieure ou égale à 180°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand monodentate est un composé choisi dans le groupe comprenant le triphénylphosphite, le tritolylphosphite, le tricyménylphosphite.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré bidentate est choisi dans le groupe comprenant les organophosphites organophosponites, organophosphinites, organophosphines.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré bidentate est choisi dans le groupe comprenant les composés de structures suivantes dans lesquelles Ph signifie phényle :





5

-

5. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le promoteur est choisi dans le groupe comprenant les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, lesdits composés étant choisis dans le groupe comprenant les halogénures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, halogénoacétates, perhalogénoacétates, carboxylates, phosphates, les aryles boranes.

15

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi dans le groupe comprenant 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 chlorure d'indium, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, 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 thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium, le triphényl borane, le tétraisopropylate de titane et leurs mélanges
- 5
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé insaturé est le butadiène et/ou un composé nitrile insaturé.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le nitrile insaturé est un composé aliphatique linéaire ou ramifié comprenant de 3 à 8 atomes de carbone
- 15 9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le nitrile insaturé est un pentènenitrile.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de
- 20 séparation par distillation est une étape de distillation du milieu issu d'une étape d'hydrocyanation pour séparer le composé insaturé n'ayant pas réagi.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la récupération du système catalytique des dinitriles formés comprend une étape de décantation du milieu réactionnel issu de l'hydrocyanation d'un nitrile insaturé, après éventuellement séparation
- 25 par distillation du nitrile insaturé n'ayant pas réagi.
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le milieu réactionnel issu de l'hydrocyanation d'un nitrile insaturé après éventuellement séparation dudit mononitrile
- 30 n'ayant pas réagi ou la phase supérieure ou légère récupérée à l'étape de décantation est soumise à une extraction liquide/liquide pour extraire les ligands organophosphorés et le complexe organométallique présents dans lesdits milieux.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le solvant d'extraction est choisi
- 35 dans le groupe comprenant l'hexane, l'heptane, octane, heptane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane.

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'étape de séparation est une étape de distillation du solvant d'extraction de la solution obtenue après l'extraction liquide/liquide.
- 5 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'une partie de ladite phase inférieure est recyclée dans le milieu réactionnel issu de l'hydrocyanation, avant l'étape de distillation des nitriles insaturés.