

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713247-6 A2**



* B R P I O 7 1 3 2 4 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 13/07/2007
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 253/10
C07C 255/04

(54) **Título:** PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ADIPONITRILA

(30) **Prioridade Unionista:** 14/07/2006 US 60/830,864

(73) **Titular(es):** INVISTA TECHNOLOGIES S. À R. L., EMPR. LUXEMBURGUESA

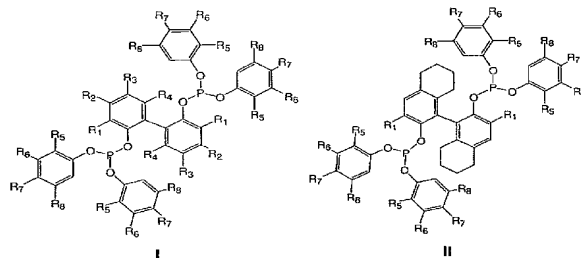
(72) **Inventor(es):** CHRISTIAN P. LENGES, JAMES MICHAEL GARNER, RONALD J. MC KINNEY, WILSON TAM

(74) **Procurador(es):** Cristiane Araújo Rodrigues

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007073414 de 13/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/008927de 17/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ADIPONITRILA. A presente invenção fornece um processo de hidrocianação que compreende: contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma temperatura na faixa de cerca de 0°C a cerca de 150°C na presença de pelo menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise, em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita, em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.





**“PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
ADIPONITRILA”**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

O presente pedido refere-se a pedidos atribuídos em comum
5 depositados simultaneamente em quatorze de julho de 2006 como Pedidos nº
60/830.864, 60/830.869, 60/830.970, 60/830.865 e 60/830.986.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à hidrocianação de 2-pentenitrila
para produzir adiponitrila e outras dinitrilas. Mais especificamente, a presente
10 invenção refere-se a um processo de hidrocianação de 2-pentenitrila
utilizando uma composição precursora de catalisador que compreende um
níquel com valência zero e pelo menos um ligante fosfito bidentado.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Sistemas catalisadores de hidrocianação, particularmente com
15 referência à hidrocianação de olefinas, são bem conhecidos na técnica. Os
sistemas úteis para a hidrocianação de 1,3-butadieno para formar 3-
pentenonitrila (3PN) e para a hidrocianação subsequente de 3PN para formar
adiponitrila (ADN), por exemplo, são conhecidos no campo comercialmente
importante de síntese de nylon. A hidrocianação de olefinas utilizando
20 complexos metálicos de transição com ligante fosfito monodentado é bem
documentada no estado da técnica. Vide, por exemplo, as Patentes Norte-
Americanas nº 3.496.215, 3.631.191, 3.655.723 e 3.766.237; e Tolman, C. A.,
McKinney, R. J., Seidel, W. C., Druliner, J. D. e Stevens, W. R., *Advances in
Catalysis*, Vol. 33, pág. 1 (1985). Também são descritos aprimoramentos na
25 hidrocianação catalisada por níquel com valência zero de compostos
etilenicamente insaturados com a utilização de certos ligantes de fosfito
multidentado. Esses aprimoramentos são descritos, por exemplo, nas Patentes
Norte-Americanas nº 5.821.378, 5.981.772, 6.020.516 e 6.284.865.

A hidrocianação de olefinas ativadas tais como olefinas conjugadas (por exemplo, 1,3-butadieno e estireno) e olefinas de linhagem (tais como norborneno) pode processar-se sob velocidades úteis sem o uso de um promotor ácido Lewis. A hidrocianação de olefinas desativadas, tais como 1-octeno e 3PN, entretanto, necessita da utilização de pelo menos um promotor ácido Lewis para obter velocidades e rendimentos industrialmente úteis para a produção de nitrilas lineares, tais como cianeto de n-octila e adiponitrila, respectivamente.

O uso de um promotor na reação de hidrocianação é descrito, por exemplo, na Patente Norte-Americana nº 3.496.217. Essa patente descreve um aprimoramento na hidrocianação utilizando um promotor selecionado a partir de uma grande quantidade de compostos de cátions metálicos como promotores catalisadores de níquel com uma ampla variedade de contraíons. A Patente Norte-Americana nº 3.496.218 descreve um catalisador de hidrocianação de níquel promovido com vários compostos que contêm boro, incluindo trifenilboro e boroidretos de metais álcali. A Patente Norte-Americana nº 4.774.353 descreve um processo de preparação de dinitrilas, incluindo ADN, a partir de nitrilas insaturadas, incluindo pentenonitrilas (PN), na presença de um catalisador de níquel com valência zero e um promotor de triorganoestanho. Além disso, a Patente Norte-Americana nº 4.874.884 descreve um processo de produção de ADN por meio da hidrocianação catalisada por níquel com valência zero de pentenonitrilas na presença de uma combinação sinérgica de promotores selecionados de acordo com a cinética de reação desejada da síntese de ADN. Adicionalmente, também é descrito o uso de ácidos Lewis para promover a hidrocianação de pentenonitrilas para produzir ADN utilizando catalisadores de níquel com valência zero com ligantes de fosfito multidentado. Vide, por exemplo, as Patentes Norte-Americanas nº 5.512.696, 5.723.641, 5.959.135, 6.127.567 e 6.646.148.

Uma desvantagem reconhecida dos sistemas e processos catalíticos descritos acima é a incapacidade de hidrocianar os isômeros de 2-pentenitrila conjugados, 2PN. A Patente Norte-Americana nº 3.564.040 descreve que 3PN é isomerizado lentamente em 2PN durante o processo de hidrocianação e o 2PN produzido desta forma é tratado na forma de perda de rendimento. Além disso, demonstrou-se que 2PN é um inibidor de catálise e um veneno catalisador à medida que aumenta a concentração. A fim de reduzir este efeito de envenenamento, 2PN é tipicamente separado antes da reciclagem de pentenitrila recuperado para o reator.

A fim de abordar os efeitos negativos de 2PN, a Patente Norte-Americana nº 3.564.040 descreve um método de manutenção da concentração em estado estável de 2PN abaixo de 5% molar com base nas nitrilas presentes na mistura de reação. Como trans-2PN é de difícil separação de uma mistura de 3PN e 4PN por meio de destilação devido às suas volatilidades relativas próximas, o método descrito envolve a isomerização catalítica de trans-2PN em cis-2PN seguida por destilação fracional da mistura de isômeros PN para remover o isômero cis-2PN mais volátil. Os sistemas catalíticos utilizados para isomerizar trans-2PN em cis-2PN são aqueles que também servem para hidrocianar PN em ADN, particularmente catalisadores de níquel derivados de ligantes de fosfito monodentado conforme descrito nas Patentes Norte-Americanas nº 3.496.217 e 3.496.218.

Sistemas catalisadores alternativos de isomerização de trans-2PN em cis-2PN são descritos nas Patentes Norte-Americanas nº 3.852.325 e 3.852.327. A principal vantagem dos sistemas catalisadores ali descritos é evitar a migração apreciável de uniões duplas carbono-carbono nos isômeros de PN, o que permite a isomerização de trans-2PN em cis-2PN sem isomerização adicional substancial do 3PN em 2PN. Os catalisadores descritos na Patente Norte-Americana nº 3.852.325 são compostos com a fórmula geral

R_3C-X , tais como brometo de trifenilmetila, em que R é um radical arila que contém até dezoito átomos de carbono e -X é do grupo que consiste de -H, -Cl, -Br, -I, -SH, $-B(C_6H_5)_4$, $-PF_6$, $-AsF_6$, $-SbF_6$ e $-BF_4$, enquanto os sistemas catalisadores descritos na Patente Norte-Americana nº 3.852.327 são
5 composições de ácido Lewis e base Lewis, tais como combinações de cloreto de zinco com trifenilfosfina.

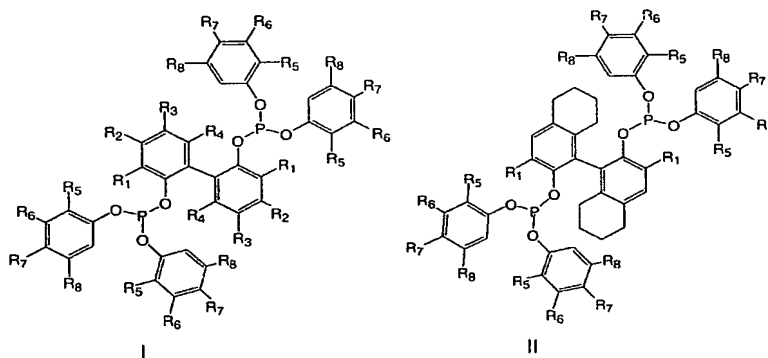
Um método diferente de remoção do 2PN de misturas de isômeros de PN que contém 3PN e 4-pentenitrila (4PN) é descrito na Patente Norte-Americana nº 3.865.865. O 2PN e/ou 2-metil-2-butenonitrilas
10 (2M2BN) podem ser separados seletivamente de uma mistura de isômeros de PN que contém 3PN e 4PN por meio de contato da mistura de nitrilas com uma solução aquosa de um agente de tratamento que compreende íons de sulfito e bissulfito e cátions de amônio ou metais alcali para produzir uma fase aquosa que contém o aduto bissulfito do 2PN e/ou 2M2BN e uma fase orgânica que
15 contém o 3PN e 4PN, substancialmente livre de 2PN ou 2M2BN. A fase orgânica recuperada pode fornecer um material de alimentação de PN para hidrocianação adicional para produzir adiponitrila com quantidades grandemente reduzidas do subproduto indesejado 2PN que são prejudiciais para a eficiência do catalisador.

20 Recentemente, foi descrita uma classe de catalisadores de hidrocianação composta de níquel com valência zero e um ligante de fosfito bidentado que são geralmente mais ativos que o catalisador de hidrocianação composto de fosfitos monodentados e níquel. Como resultado, esta classe de catalisadores pode ser utilizada efetivamente em concentrações muito mais
25 baixas e ao longo de uma faixa mais ampla de condições de reação. A Patente Norte-Americana nº 5.688.986 descreve que pelo menos um membro desta classe de catalisadores é capaz de hidrocianação de olefinas conjugadas a nitrilas, tais como 2PN. Observamos, entretanto, que esta capacidade não é

uma característica geral desta classe de catalisadores. Seria desejável, portanto, identificar sistemas catalisadores de hidrocianação que podem ser resistentes aos efeitos de inibição e envenenamento de 2PN. Também seriam desejáveis processos que utilizem esses sistemas catalisadores para produzir os valiosos produtos 3PN, 4PN e/ou ADN a partir de 2PN, tal como por meio de isomerização de 2PN para formar 3PN e/ou 4PN e por meio da hidrocianação de 2PN para formar ADN.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Em um primeiro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação que compreende: contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma temperatura na faixa de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C na presença de pelo menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise, em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que o promotor de ácido Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de $ZnCl_2$ e $FeCl_2$ ou uma combinação destes membros.

5 Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que a temperatura de reação encontra-se na faixa de cerca de 25 °C a cerca de 80 °C.

10 Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que a razão molar entre o promotor de ácido Lewis e o níquel presente na reação varia de cerca de 1:10 a cerca de 10:1.

15 Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que a composição precursora de catálise compreende adicionalmente pelo menos um ligante de fosfito monodentado.

20 Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, em que R_1 é metila, etila, isopropila ou ciclopentila; R_2 é H ou metila; R_3 é H ou hidrocarbila C_1 a C_4 ; R_4 é H ou metila; R_5 é metila, etila ou isopropila; e R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 .

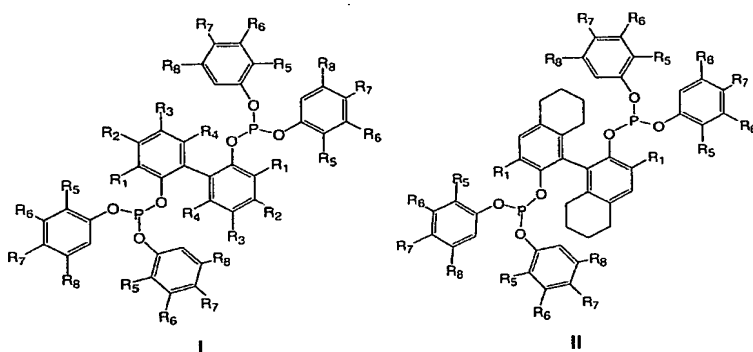
25 Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que R_1 , R_4 e R_5 são metila; R_2 , R_6 , R_7 e R_8 são H; e R_3 é hidrocarbila C_1 a C_4 .

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um

processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que R₁ é isopropila; R₂ é H; R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄; R₄ é H ou metila; R₅ é metila ou etila; R₆ e R₈ são H ou metila; e R₇ é H, metila ou butila terciário.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de hidrocianação conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II, em que R₁ é isopropila ou ciclopentila; R₅ é metila ou isopropila; e R₂, R₆, R₇ e R₈ são H.

Em ainda um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila, que compreende: contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma temperatura na faixa de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C na presença de pelo menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise, em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são

selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 .

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que o promotor de ácido Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de $ZnCl_2$ e $FeCl_2$ ou uma combinação destes membros.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que a temperatura de reação encontra-se na faixa de cerca de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a cerca de $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que a razão molar entre o promotor de ácido Lewis e o níquel presente na reação varia de cerca de 1:10 a cerca de 10:1.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que a composição precursora de catálise compreende adicionalmente pelo menos um ligante de fosfito monodentado.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, em que R_1 é metila, etila, isopropila ou ciclopentila; R_2 é H ou metila; R_3 é H ou hidrocarbila C_1 a C_4 ; R_4 é H ou metila; R_5 é metila, etila ou isopropila; e R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 .

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que o

ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que R₁, R₄ e R₅ é metila; R₂, R₆, R₇ e R₈ são H; e R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que R₁ é isopropila; R₂ é H; R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄; R₄ é H ou metila; R₅ é metila ou etila; R₆ e R₈ são H ou metila; e R₇ é H, metila ou butila terciário.

Em um outro aspecto, a presente invenção pode fornecer um processo de produção de adiponitrila conforme descrito acima, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II, em que R₁ é isopropila ou ciclopentila; R₅ é metila ou isopropila; e R₂, R₆, R₇ e R₈ são H.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um processo de hidrocianação de 2PN na presença de pelo menos um ácido Lewis e uma composição precursora de catálise especificada. O 2PN pode estar presente em uma mistura de nitrilas insaturadas não conjugadas. Além disso, a presente invenção fornece um processo de produção de ADN a partir de 2PN na presença de pelo menos um ácido Lewis e uma composição precursora de catálise especificada. Adicionalmente, descobriu-se que as composições precursoras de catálise de acordo com a presente invenção possuem a capacidade de alterar a razão entre cis e trans-2PN, bem como a capacidade de isomerização de 2PN em 3PN e 4PN na presença de HCN.

Os processos de acordo com a presente invenção podem compreender o uso de uma composição precursora de catálise que pode resistir aos efeitos inibidores e envenenadores do isômero de pentenonitrila

conjugado 2PN. O uso da classe mais ampla de catalisadores, das quais estes ligantes de fosfito bidentado e composições precursoras de catálise são um subconjunto, para a hidrocianação de 3PN foi descrito nas Patentes Norte-Americanas nº 6.127.567 e 6.171.996.

5 ADN apresenta interesse específico por tratar-se de um intermediário importante e comercialmente versátil na produção industrial de poliamidas de nylon úteis na formação de filmes, fibras e artigos moldados.

Da forma utilizada no presente, o termo "2PN" indica 2-
 10 pentenonitrila e 2-pentenonitrilas e inclui cis-2-pentenonitrila (cis-2PN) e trans-2-pentenonitrila (trans-2PN), a menos que especificado em contrário. Da forma similar, o termo "3PN" indica 3-pentenonitrila e 3-pentenonitrilas e inclui cis-3-pentenonitrila (cis-3PN) e trans-3-pentenonitrila (trans-3PN), a menos que especificado em contrário. O termo "4PN" indica 4-
 15 pentenonitrila. A expressão "nitrilas insaturadas não conjugadas" indica nitrilas insaturadas diferentes de 2PN e inclui 3PN, 4PN e metilbutenonitrilas não conjugadas. A expressão "nitrilas insaturadas" inclui 2PN, 3PN, 4PN e metilbutenonitrilas.

O 2PN útil na presente invenção pode ser preparado por meio da
 20 reação de cianeto de hidrogênio com 1,3-butadieno (BD). Utilizando complexos metálicos



trans- e cis-

3-Pentenonitrila

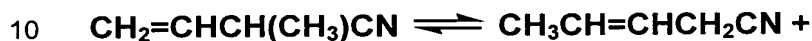
2-Metil-3-

Butenonitrila

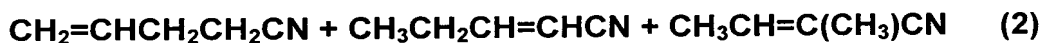
25 de transição com fosfitos monodentados (por exemplo, as Patentes Norte-Americanas nº 3.496.215, 3.631.191, 3.655.723 e 3.766.237) e catalisadores de níquel com valência zero com ligantes de fosfito multidentado (por exemplo, as Patentes Norte-Americanas nº 5.821.378, 5.981.772, 6.020.516 e

6.284.865), o produto de pentenonitrila predominante formado por meio da hidrocianação de BD é trans-3PN. Conforme descrito no estado da técnica, o produto de hidrocianação de BD ramificado, 2-metil-3-butenonitrila (2M3BN), pode ser isomerizado em trans-3PN utilizando as mesmas composições catalisadoras empregadas para a hidrocianação de BD. Vide, por exemplo, as

5 Patentes Norte-Americanas nº 3.536.748 e 3.676.481. O produto trans-3PN predominante da hidrocianação de BD e isomerização de 2M3BN também contém quantidades menores de 4PN, cis-3PN, trans-2PN, cis-2PN e 2-metil-2-butenonitrilas.



2-Metil-3-butenonitrila 3-Pentenonitrila



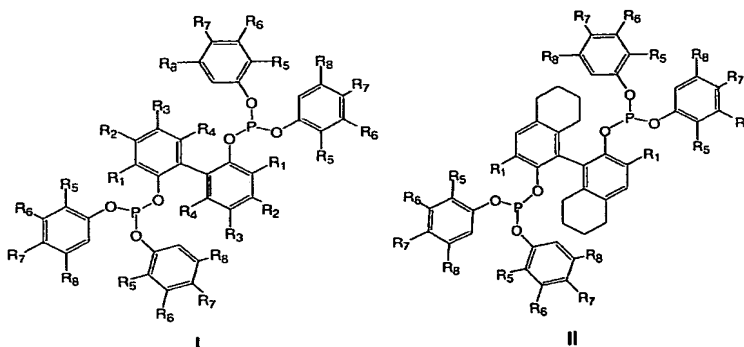
4-Pentenonitrila trans- e cis- 2-Metil-2-butenonitrilas
2-Pentenonitrila

15 A 2PN útil na presente invenção pode ser elaborada em quantidades maiores durante a hidrocianação de 3PN e/ou 4PN para formar ADN, dentre outras dinitrilas, a partir da isomerização simultânea de 3PN em 2PN, conforme descrito no estado da técnica. A separação do isômero cis-2PN por meio da destilação fracional de misturas de isômeros

20 de PN, conforme descrito no estado da técnica, pode fornecer uma fonte de 2PN isolado a ser utilizado com a presente invenção. Vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 3.852.327. Pode-se também utilizar 2PN produzida por meio de um processo diferente ou preparada em uma instalação fabril separada.

25 A composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência possuem o mesmo significado, exceto

conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que R_1 e R_5 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C_1 a C_5 ; e R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 .

Reconhecer-se-á que a Fórmula I e a Fórmula II são representações bidimensionais de moléculas tridimensionais e que a rotação em volta de uniões químicas pode ocorrer nas moléculas para gerar configurações diferentes das exibidas. Rotação em volta da união entre carbonos entre as posições 2 e 2' dos grupos de ponte de bifenila e octaidrobinaftila da Fórmula I e Fórmula II, respectivamente, podem trazer, por exemplo, os dois átomos de fósforo de cada Fórmula em maior proximidade entre si e podem permitir que o ligante de fosfito una-se a um único átomo de níquel de forma bidentada. O termo "bidentado" é bem conhecido na técnica e indica que os dois átomos de fósforo do ligante são unidos a um único átomo de níquel.

O termo "hidrocarbila" é bem conhecido na técnica e designa uma molécula de hidrocarboneto da qual tenha sido removido pelo menos um átomo de hidrogênio. Essas moléculas podem conter uniões simples, duplas ou triplas.

O termo "arila" é bem conhecido na técnica e designa uma molécula de hidrocarboneto aromático da qual tenha sido removido pelo menos um átomo de hidrogênio.

Exemplos de grupos arila apropriados incluem aqueles que

contêm seis a dez átomos de carbono, que podem ser não substituídos ou substituídos de forma simples ou múltipla. Substituintes apropriados incluem, por exemplo, hidrocarbila C₁-C₄ ou halogênio tal como flúor, cloro ou bromo, ou hidrocarbila halogenado tal como trifluorometila, ou arila tal como fenila.

5 Cada composição precursora catalisadora útil na presente invenção pode ser considerada uma composição "precursora", pelo fato de que o níquel com valência zero em algum ponto une-se a um ligante de fosfito bidentado e, adicionalmente, pelo fato de que todas as reações adicionais prováveis ocorrem durante a hidrocianação, tais como a formação de complexo
10 da composição catalisadora inicial em um composto etilenicamente insaturado.

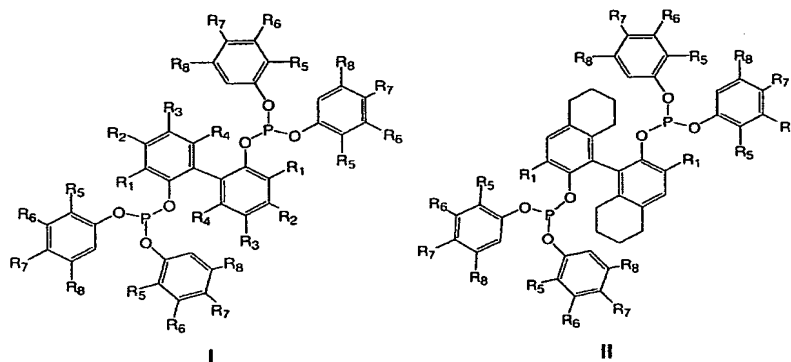
Da forma utilizada no presente, a expressão "composição precursora de catálise" também inclui no seu significado catalisador reciclado, ou seja, uma composição precursora de catálise que compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado que, tendo sido
15 utilizado no processo de acordo com a presente invenção, é devolvido ou pode ser devolvido ao processo e novamente utilizado.

As composições precursoras de catálise podem compreender adicionalmente pelo menos um ligante de fosfito monodentado, desde que o ligante de fosfito monodentado não prejudique os aspectos benéficos da
20 presente invenção. O ligante de fosfito monodentado pode estar presente na forma de impureza a partir da síntese do ligante de fosfito bidentado, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.069.267 ou o ligante de fosfito monodentado pode ser agregado na forma de um componente adicional da composição precursora de catálise.

25 As composições precursoras de catálise podem compreender adicionalmente pelo menos um promotor de ácido Lewis.

O ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais

todos os caracteres de referência possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que:

- 5 - R_1 e R_5 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C_1 a C_5 ; e R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 . O ligante de fosfito bidentado pode ser selecionado, por exemplo, a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela
- 10 Fórmula II, em que:
- R_1 é metila, etila, isopropila ou ciclopentila;
 - R_2 é H ou metila;
 - R_3 é H ou hidrocarbila C_1 a C_4 ;
 - R_4 é H ou metila;
 - 15 - R_5 é metila, etila ou isopropila; e
 - R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C_1 a C_4 .

Como exemplos adicionais, o ligante de fosfito bidentado pode ser selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em

20 que R_1 , R_4 e R_5 são metila; e R_2 , R_6 , R_7 e R_8 são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e R_3 é hidrocarbila C_1 a C_4 . Alternativamente, o ligante de fosfito bidentado pode ser selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I em que R_1 é

isopropila; R₂ é H; R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄; R₄ é H ou metila; R₅ é metila ou etila; R₆ e R₈ são H ou metila; e R₇ é H, metila ou butila terciário; ou o ligante de fosfito bidentado pode ser selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II, em que R₁ é isopropila ou ciclopentila; R₅ é metila ou isopropila; e R₆, R₇ e R₈ são H.

Os ligantes de fosfito bidentado úteis nas composições precursoras de catálise empregadas na presente invenção podem ser preparados por qualquer meio sintético apropriado conhecido na técnica, tal como conforme descrito nas Patentes Norte-Americanas nº 6.171.996, 5.512.696, 6.069.267 e 2004/0106815, todas as quais são incorporadas ao presente como referência. A reação de dois equivalentes de um fenol orto-substituído com tricloreto de fósforo, por exemplo, gera o cloridito de fósforo correspondente. A reação entre o cloridito de fósforo e o bifenol ou octaidrobinaftol substituído desejado na presença de trietilamina gera o ligante de fosfito bidentado. O ligante de fosfito bidentado bruto pode ser trabalhado por meio do processo descrito na Patente Norte-Americana nº 6.069.267. Conforme ali descrito, a mistura de produto ligante de fosfito bidentado pode conter tipicamente o produto desejado com seletividade de cerca de 70% a cerca de 90%, em que outros subprodutos de fosfito tais como fosfitos monodentados compõem o saldo da mistura de produto. O próprio ligante de fosfito bidentado dessas misturas de ligante de fosfito monodentado e bidentado é apropriado para uso com a presente invenção.

As composições precursoras de catálise empregadas para este processo deverão idealmente ser substancialmente livres de monóxido de carbono, oxigênio e água e podem ser formadas previamente ou preparadas *in situ*, de acordo com métodos bem conhecidos na técnica. A composição precursora de catálise pode ser formada por meio de contato do ligante de fosfito bidentado com um complexo de Ni com valência zero que possui

ligantes facilmente deslocados. Exemplos desses complexos de níquel com valência zero incluem $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD é 1,5-ciclooctadieno), $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ e $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, todos os quais são conhecidos na técnica, em que 1,5-ciclooctadieno (COD), tris(orto-tolil)fosfito $[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$ e etileno (C_2H_4) são os ligantes facilmente deslocados. Alternativamente, compostos de níquel divalente podem ser combinados com um agente redutor, para servir de uma fonte de níquel com valência zero na reação, na presença de ligantes de fosfito bidentado da Fórmula I ou da Fórmula II. Os compostos de níquel divalente apropriados incluem compostos da fórmula NiZ_2 , em que Z é haleto, carboxilato ou acetilacetato. Agentes redutores apropriados incluem boroidretos metálicos, hidretos de alumínio metálico, alquilas metálicos, Li, Na, K, Zn ou H_2 . Vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 6.893.996. Na composição precursora de catálise, o ligante de fosfito bidentado pode estar presente em quantidade excessiva àquela que pode ser teoricamente coordenada no níquel em um dado momento.

Os processos de acordo com a presente invenção podem ser conduzidos na presença de pelo menos um promotor ácido Lewis que afeta a atividade e a seletividade do sistema catalisador. Os promotores exibem acidez Lewis, conforme indicado pela sua capacidade de coordenação em um complexo que contém cianeto metálico ou uma organonitrila, conforme medido espectroscopicamente por uma alteração na faixa infravermelha atribuída ao cianeto metálico ou organonitrila estirada mediante coordenação ao promotor. Um exemplo dessa alteração espectroscopicamente observada para um promotor solúvel com uma substância de cianeto de níquel (Ni-CN) é descrito em *Advances in Catalysis*, Vol. 33 (1985), págs. 12-13. Os promotores ácido Lewis podem compreender um composto inorgânico ou organometálico no qual o cátion é selecionado a partir do grupo que consiste de escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, boro, alumínio, ítrio,

zircônio, nióbio, molibdênio, cádmio, rênio, lantânio, érbio, itérbio, samário, tântalo e estanho, como é bem conhecido na técnica. Exemplos de promotores ácidos Lewis incluem, mas sem limitar-se a BPh_3 , $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_2$,
 5 $TiCl_4(THF)_2$, $MnCl_2$, $ScCl_3$, $AlCl_3$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl$, $(iso-C_4H_9)_2AlCl$, Ph_2AlCl , $PhAlCl_2$, $ReCl_5$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3 , $CrCl_2$, $MoCl_5$, YCl_3 , $CdCl_2$, $LaCl_3$, $Er(O_3SCF_3)_3$, $Yb(O_2CCF_3)_3$, $SmCl_3$, $B(C_6H_5)_3$, $TaCl_5$, $SnCl_2$, $Ph_3Sn(O_3SC_6H_5CH_3)$ e $R_9SnO_3SCF_3$, em que R_9 é um grupo alquila ou arila e Ph é fenila), ou uma de suas combinações. Os promotores preferidos incluem
 10 $FeCl_2$ e $ZnCl_2$. A razão molar entre promotor e Ni presente na reação pode variar, por exemplo, de cerca de 1:10 a cerca de 10:1.

A composição precursora de catálise pode ser dissolvida em um solvente que é não reativo com relação à mistura de reação de hidrocianação e miscível com ela. Os solventes apropriados incluem, por
 15 exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com um a dez átomos de carbono e solventes de nitrila, tais como acetonitrila. Alternativamente, 3PN, uma mistura de pentenonitrilas isoméricas, uma mistura de metilbutenonitrilas isoméricas, uma mistura de pentenonitrilas isoméricas e metilbutenonitrilas isoméricas, ou o produto de reação de uma campanha
 20 de reação anterior pode ser utilizado para dissolver a composição precursora de catálise.

Os processos de acordo com a presente invenção podem ser conduzidos com ou sem um solvente. Quando conduzido com um solvente, o solvente deverá ser líquido à temperatura e pressão de reação e deverá ser
 25 inerte para a 2PN e o catalisador. Exemplos desses solventes incluem hidrocarbonetos tais como benzeno ou xileno ou nitrilas tais como 3PN, acetonitrila ou benzonitrila.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser

tipicamente conduzido em uma faixa de temperatura de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C, tal como cerca de 25 °C a cerca de 80 °C.

Embora a pressão atmosférica seja apropriada para condução dos processos de acordo com a presente invenção, podem ser utilizadas pressões mais altas e mais baixas. Neste particular, podem ser utilizadas pressões de cerca de 0,05 a cerca de 10 atmosferas (cerca de 5,0 a cerca de 1013 kPa). Pressões mais altas, de até cerca de 10.000 kPa ou mais, podem ser utilizadas, se desejado, mas qualquer benefício que possa ser obtido por meio disso pode não ser justificado em vista do aumento de custo dessas operações.

A razão molar de alimentação geral entre HCN e níquel com valência zero pode estar, por exemplo, na faixa de cerca de 100:1 a cerca de 3000:1, tal como na faixa de cerca de 300:1 a cerca de 2000:1. Ao ligar-se o reator, o recipiente de reação pode ser carregado parcialmente, por exemplo, com uma solução de uma composição precursora de catálise em substrato de pentenonitrilas ou o produto de reator de uma campanha de reação anterior, seguida pelo início de todas as alimentações do reator. A remoção contínua do produto do reator pode iniciar-se mediante estabelecimento dos níveis de fluido desejados no(s) recipiente(s) de reação.

HCN, substancialmente livre de monóxido de carbono, oxigênio, amônia e água, pode ser introduzido na reação na forma de vapor, líquido ou suas misturas. Como alternativa, pode-se utilizar uma cianoidrina como fonte de HCN. Vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 3.655.723.

O meio de reação pode ser agitado, tal como por meio de mistura ou vibrações. Alternativamente, a mistura dos reagentes e da mistura de reação pode ser atingida por qualquer meio bem conhecido na técnica que forneça transferência de massa suficiente para evitar áreas com alta e/ou baixa concentração de reagente na mistura de reação. O produto de reação e os componentes da composição precursora de catálise podem ser recuperados

por meio de métodos convencionais conhecidos na técnica, tais como por meio de extração de líquidos conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.936.171 e por meio de destilação. A reação pode ser conduzida em bateladas, de forma semi-contínua ou contínua.

5 A isomerização de 2PN em 3PN e 4PN na presença de HCN pode ser útil pelo fato de poder fornecer os isômeros de 3PN e 4PN desejados, que podem ser hidrocianados para formar ADN. Além disso, a isomerização de 2PN em outros isômeros de PN pode ser vantajosa devido à redução da quantidade de inibição de 2PN. A alteração da razão entre cis-2PN e trans-2PN pode
10 também ser vantajosa ao permitir a purga de cis-2PN de misturas de pentenonitrila. Desta forma, 2PN pode ser purgada a partir da mistura de 3PN, 4PN e catalisador, que é reciclada para o reator de hidrocianação e evita-se o acúmulo de 2PN.

Realizações que se enquadrem dentro do escopo da presente
15 invenção podem ser adicionalmente compreendidas em vista dos exemplos não limitadores a seguir.

EXEMPLOS

Os procedimentos a seguir podem ser utilizados para o tratamento de cis-2PN antes da sua utilização em reações de
20 hidrocianação. Cis-2-pentenonitrila (98%) produzida a partir de um processo de hidrocianação de 3PN e 1,3-butadieno pode ser obtida comercialmente por meio da Sigma-Aldrich Chemical Company. Impurezas de hidroperóxido podem ser comuns nesse reagente e são tipicamente prejudiciais para o desempenho do catalisador de hidrocianação.
25 Impurezas de hidroperóxido podem ser medidas e reduzidas em cis-2PN, se necessário, por meio de titulação, tal como com trifenilfosfina, antes da purificação por meio de destilação. Pode-se utilizar destilação sob uma atmosfera de nitrogênio para remover a maior parte do oxigênio, água,

peróxidos e ferventes pesados realizando-se, por exemplo, um corte frontal e um corte central durante a destilação. A cis-2PN purificada do corte central pode ser transferida para uma caixa seca cheia com um gás inerte tal como nitrogênio e pode ser adicionalmente seca sobre peneiras moleculares 3A (que tenham sido secas anteriormente e tido seus gases retirados sob nitrogênio).

O protocolo experimental a seguir foi utilizado para cada um dos experimentos exibidos na Tabela I abaixo.

Foi preparada uma solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) por meio de dissolução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,039 g) em tolueno (2,79 g). Uma solução em tolueno de um ligante da Fórmula I ou da Fórmula II (0,230 ml de 0,21 mol de ligante/l de tolueno) foi tratada com solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,320 ml) e completamente misturada para fornecer uma solução precursora de catalisador. Uma solução de cis-2-pentenitrila (cis-2PN)/ ZnCl_2 foi preparada por meio da dissolução de ZnCl_2 (0,017 g em 1,02 g de cis-2PN). Uma amostra de solução de catalisador (0,100 ml) foi tratada com solução de cis-2PN/ ZnCl_2 (0,025 ml) e a mistura foi aquecida a 50 °C. A partir de uma amostra de HCN anidra não inibida líquida à temperatura ambiente, vapor de HCN foi fornecido continuamente para a mistura de reação ao longo de um período de dezesseis horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura de reação foi tratada com acetonitrila (0,125 ml) e analisada por meio de cromatografia de gás para determinar a quantidade produzida de adiponitrila (ADN), 2-metilglutaronitrila (MGN) e 2-etilsuccinonitrila (ESN). A Tabela I relata o percentual de cis-2PN que foi convertido em dinitrilas (ADN+MGN+ESN). Em todos os casos, ADN compreendeu mais de 90% das dinitrilas produzidas. Nas Tabelas, n-C₃H₇ é normal-propila, i-C₃H₇ é iso-propila, n-C₄H₉ é normal-butila, n-butila é normal-butila, sec-C₄H₉ é butila secundário e t-C₄H₉ é grupo butila terciário.

Exemplo	Fórmula do Ligante	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	% conversão de c2PN
1	I	Me	H	Me	Me	Me	H	H	H	7
2	I	Me	H	Me	Me	Me	H	Me	H	14
3	I	Me	H	Me	Me	Me	H	H	Me	5
4	I	Me	H	Me	Me	Me	H	Me	Me	5
5	I	Me	H	Me	Me	Me	Me	H	H	2
6	I	Me	H	Me	H	Me	H	Me	H	2
7	I	Me	H	Me	Me	C2H5	H	H	H	1
8	I	Me	H	Me	Me	i-C3H7	H	H	Me	0.4
9	I	Me	H	Me	Me	n-C3H7	H	H	H	0.4
10	I	Me	H	Me	Me	i-C3H7	H	H	H	0.1
11	I	Me	H	i-C3H7	Me	Me	H	H	H	0.5
12	I	Me	H	n-C4H9	Me	Me	H	H	H	20
13	I	Me	H	t-C4H9	Me	Me	H	H	H	6
14	I	Me	H	H	Me	i-C3H7	H	H	H	1
15	I	Me	H	H	Me	sec-C4H9	H	H	H	0.1
16	I	Me	Me	Me	Me	Me	H	H	H	51
17	I	C2H5	H	C2H5	C2H5	Me	H	H	H	0.7
18	I	C2H5	H	t-C4H9	H	Me	H	H	H	0.3
19	I	i-C3H7	H	H	H	i-C3H7	H	H	H	0.7
20	I	i-C3H7	H	H	Me	Me	H	H	H	7
21	I	i-C3H7	H	H	Me	Me	H	Me	H	4
22	I	i-C3H7	H	H	Me	Me	H	H	H	2
23	I	i-C3H7	H	H	Me	Me	Me	H	H	1
24	I	i-C3H7	H	H	Me	Me	H	H	Me	0.4
25	I	i-C3H7	H	Me	H	Me	H	H	H	6
26	I	i-C3H7	H	Me	H	Me	H	Me	H	5

Exemplo	Fórmula do Ligante	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	% conversão de c2PN
27	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	14
28	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	t-C4H9	H	43
29	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	Me	32
30	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	Me	H	31
31	I	i-C3H7	H	Me	Me	C2H5	H	H	H	21
32	I	i-C3H7	H	Me	Me	i-C3H7	H	H	H	0.3
33	I	i-C3H7	H	Me	Me	i-C3H7	H	H	Me	0.1
34	I	i-C3H7	H	C2H5	H	Me	H	H	H	3
35	I	i-C3H7	H	C2H5	Me	Me	H	H	H	21
36	I	i-C3H7	H	C2H5	Me	i-C3H7	H	H	H	2
37	I	i-C3H7	H	i-C3H7	H	Me	H	H	H	1
38	I	i-C3H7	H	n-C3H7	Me	Me	H	H	H	19
39	I	i-C3H7	H	i-C3H7	Me	Me	H	H	H	8
40	I	i-C3H7	H	n-C3H7	Me	i-C3H7	H	H	H	1
41	I	i-C3H7	H	t-C4H9	Me	Me	H	H	H	5
42	I	i-C3H7	H	t-C4H9	H	Me	H	H	H	0.6
43	I	ciclopentila	H	H	Me	n-C3H7	H	H	H	0.3
44	II	C2H5	H	-	-	i-C3H7	H	H	H	2
45	II	i-C3H7	H	-	-	i-C3H7	H	H	H	30
46	II	ciclopentila	H	-	-	Me	H	H	H	46
47	II	ciclopentila	H	-	-	i-C3H7	H	H	H	5

EXEMPLOS 48 A 69

O protocolo experimental a seguir foi utilizado para cada um dos experimentos exibidos na Tabela II abaixo.

Foi preparada uma solução de Ni(COD)₂ (COD = 1,5-ciclooctadieno) por meio de dissolução de Ni(COD)₂ em tolueno. Uma solução em tolueno de um ligante da Fórmula I ou II foi tratada com a solução de Ni(COD)₂ e completamente misturada para fornecer uma solução precursora de catalisador. Foi preparada uma solução de cis-2PN e promotor por meio da dissolução do promotor apropriado em cis-2PN. Uma amostra de solução catalisadora foi tratada com a solução de cis-2PN e promotor e a mistura foi ajustada à temperatura ambiente. Durante os tempos de reação relacionados abaixo, vapor de HCN foi fornecido continuamente para a solução catalisadora de 2PN a partir de uma amostra de HCN anidra não inibida líquida à temperatura ambiente. A temperatura especificada foi mantida durante o período de reação. Após o término da reação, a mistura foi tratada com acetonitrila e analisada por meio de cromatografia de gás para determinar a quantidade de adiponitrila (ADN), 2-metilglutaronitrila (MGN) e 2-etilsuccinonitrila (ESN) produzida. A Tabela II relata o percentual de cis-2PN que foi convertido em dinitrilas (ADN+MGN+ESN). Em todos os casos, ADN compreendeu mais de 90% das dinitrilas produzidas.

Para os Exemplos 48 a 51, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 a 200. A razão molar entre promotor e Ni foi de 3 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 25 °C por 95 horas.

Para os Exemplos 52 a 55, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 67. A razão molar entre promotor e Ni foi de 1 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 50 °C por seis horas.

Para o Exemplo 56, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 67. A razão molar entre promotor e Ni foi de 3 para 1. A razão molar entre

ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 25 °C por setenta horas.

Para o Exemplo 57, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 200. A razão molar entre promotor e Ni foi de 1 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 50 °C por setenta horas.

5 Para os Exemplos 58 a 60, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 67. A razão molar entre promotor e Ni foi de 3 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 25 °C por 72 horas.

10 Para os Exemplos 61 a 64, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 67. A razão molar entre promotor e Ni foi de 3 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 25 °C por 72 horas.

Para o Exemplo 65, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 200. A razão molar entre promotor e Ni foi de 1 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 2 para 1. A reação foi conduzida a 50 °C por seis horas.

15 Para os Exemplos 66 a 69, a razão molar entre Ni e cis-2PN foi de 1 para 67. A razão molar entre promotor e Ni foi de 3 para 1. A razão molar entre ligante e Ni foi de 3 para 1. A reação foi conduzida a 25 °C por 72 horas.

TABELA II

Exemplo	Fórmula de Ligante	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	Promotor	% conversão de cis-2PN
48	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	ZnBr ₂	13.0
49	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	FeBr ₂	18.4
50	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	CoCl ₂	10.2
51	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	17.1
52	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	45.0
53	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	Me	H	FeCl ₂	51.4
54	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	Me	H	H	FeCl ₂	40.2
55	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	t-C4H9	H	FeCl ₂	59.6

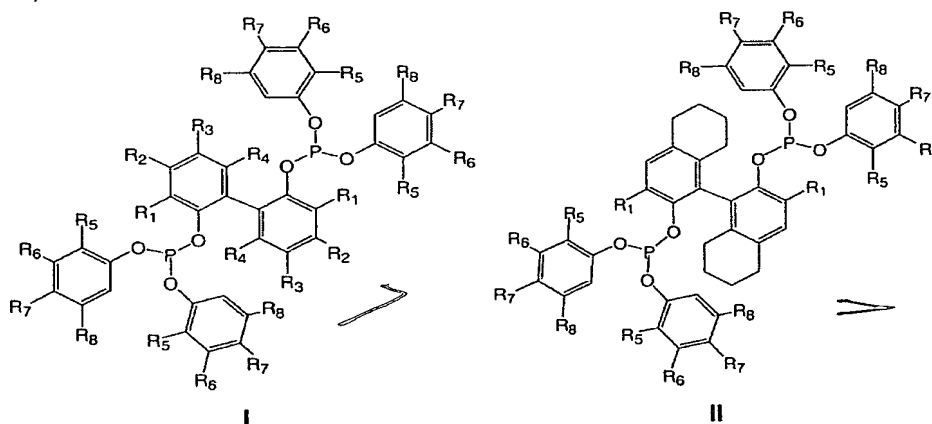
Exemplo	Fórmula de Ligante	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	Promotor	% conversão de cis-2PN
56	I	i-C3H7	H	Me	Me	Me	H	t-C4H9	H	LaCl ₃	3.0
57	I	i-C3H7	H	Me	H	Me	H	H	H	FeCl ₂	9.0
58	I	Me	H	Me	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	6.5
59	I	i-C3H7	H	i-C3H7	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	8.1
60	I	i-C3H7	H	Me	H	Me	H	Me	H	FeCl ₂	4.8
61	II	Ethyl	H	-	-	i-C3H7	H	H	H	FeCl ₂	2.2
62	I	i-C3H7	H	Etila	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	20.6
63	I	i-C3H7	H	Etila	Me	i-C3H7	H	H	H	FeCl ₂	2.1
64	II	i-C3H7	H	-	-	Me	H	H	H	FeCl ₂	29.7
65	I	Me	Me	Me	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	37.8
66	I	Me	H	n-Butila	Me	Me	H	H	H	FeCl ₂	20.1
67	II	Ciclopentila	H	-	-	Me	H	H	H	FeCl ₂	29.2
68	II	Ciclopentila	H	-	-	i-C3H7	H	H	H	FeCl ₂	4.2
69	I	i-C3H7	H	Me	Me	Et	H	H	H	FeCl ₂	13.2

Embora tenham sido descritas realizações específicas da presente invenção no relatório descritivo acima, os técnicos no assunto compreenderão que a presente invenção é capaz de numerosas modificações, substituições e redistribuições sem abandonar o espírito ou os atributos essenciais da presente invenção. Dever-se-á fazer referência às reivindicações anexas e não ao relatório descritivo acima, como indicando o escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO, que compreende:

- contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma temperatura na faixa de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C na presença de pelo menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise, em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.

- ### 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, em que:

- R₁ é metila, etila, isopropila ou ciclopentila;
- R₂ é H ou metila;
- R₃ é H ou hidrocarbila C₁ a C₄;
- R₄ é H ou metila;

- R₅ é metila, etila ou isopropila; e
- R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir

do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
5 ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que R₁, R₄ e R₅ são metila; R₂, R₆, R₇ e R₈ são H e R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
10 ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I em que R₁ é isopropila; R₂ é H; R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄; R₄ é H ou metila; R₅ é metila ou etila; R₆ e R₈ são H ou metila; e R₇ é H, metila ou butila terciário.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
15 ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II em que R₁ é isopropila ou ciclopentila; R₅ é metila ou isopropila; e R₂, R₆, R₇ e R₈ são H.

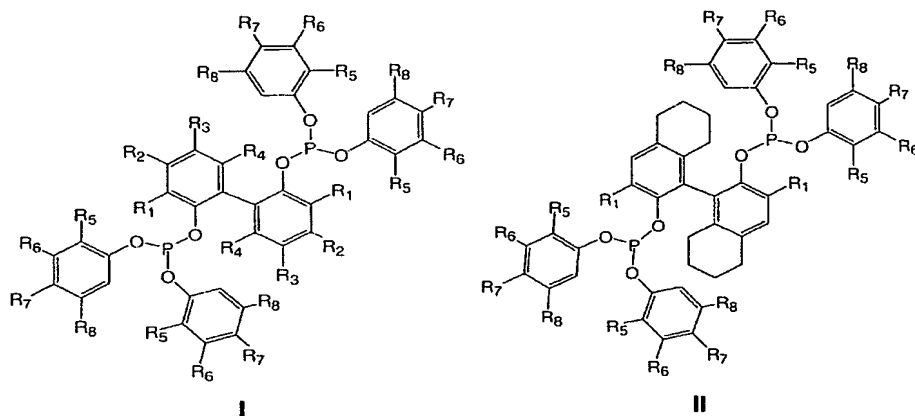
6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
20 promotor de ácido Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de ZnCl₂ e FeCl₂ ou uma combinação destes membros.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura de reação encontra-se na faixa de cerca de 25 °C a cerca de 80 °C.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a
25 razão molar entre o promotor ácido Lewis e o níquel presente na reação varia de cerca de 1:10 a cerca de 10:1.

9. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ADIPONITRILA, que compreende:

- contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma temperatura na faixa de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C na presença de pelo menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise, em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita:



em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, em que:

- R₁ é metila, etila, isopropila ou ciclopentila;
- R₂ é H ou metila;
- R₃ é H ou hidrocarbila C₁ a C₄;
- R₄ é H ou metila;
- R₅ é metila, etila ou isopropila; e
- R₆, R₇ e R₈ são selecionados independentemente a partir

do grupo que consiste de H e hidrocarbila C₁ a C₄.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula I, em que:

5 - R₁ é isopropila; R₂ é H; R₃ é hidrocarbila C₁ a C₄; R₄ é H ou metila; R₅ é metila ou etila; R₆ e R₈ são H ou metila; e R₇ é H, metila ou butila terciário.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que o ligante de fosfito bidentado é selecionado a partir de um membro do grupo representado pela Fórmula II em que R₁ é isopropila ou ciclopentila; R₅ é metila ou isopropila; e R₂, R₆, R₇ e R₈ são H.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que o promotor de ácido Lewis compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste de ZnCl₂ e FeCl₂ ou uma combinação destes membros.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que a temperatura de reação é de cerca de 25 °C a cerca de 80 °C.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que a razão molar entre o promotor ácido Lewis e Ni presente na reação varia de cerca de 1:10 a cerca de 10:1.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição precursora de catálise compreende adicionalmente pelo menos um ligante fosfito monodentado.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que a composição precursora de catálise compreende adicionalmente pelo menos um ligante fosfito monodentado.

RESUMO**“PROCESSO DE HIDROCIANAÇÃO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ADIPONITRILA”**

A presente invenção fornece um processo de hidrocianação que
5 compreende: contato de 2-pentenitrila com cianeto de hidrogênio sob uma
temperatura na faixa de cerca de 0 °C a cerca de 150 °C na presença de pelo
menos um promotor de ácido Lewis e uma composição precursora de catálise,
em que a composição precursora de catálise compreende um níquel com
valência zero e pelo menos um ligante de fosfito bidentado selecionado a partir
10 de um membro do grupo representado pela Fórmula I e pela Fórmula II, nas
quais todos os caracteres de referência similares possuem o mesmo
significado, exceto conforme adicionalmente limitado de forma explícita.

em que R₁ e R₅ são selecionados independentemente a partir do
grupo que consiste de hidrocarbila C₁ a C₅; e R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ e R₈ são
15 selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de H e
hidrocarbila C₁ a C₄.