



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217316 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100124053

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C07C253/10 (2006.01)

C07C253/34 (2006.01)

C07C255/04 (2006.01)

B01J23/755 (2006.01)

B01J31/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/07

美國

61/362,175

(71)申請人：伊唯斯科技公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L. (LU)

瑞士

(72)發明人：墨爾比 賴瑞 E MOERBE, LARRY E. (US)；曹 曾 H CHAO, TSENG H. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 152 頁

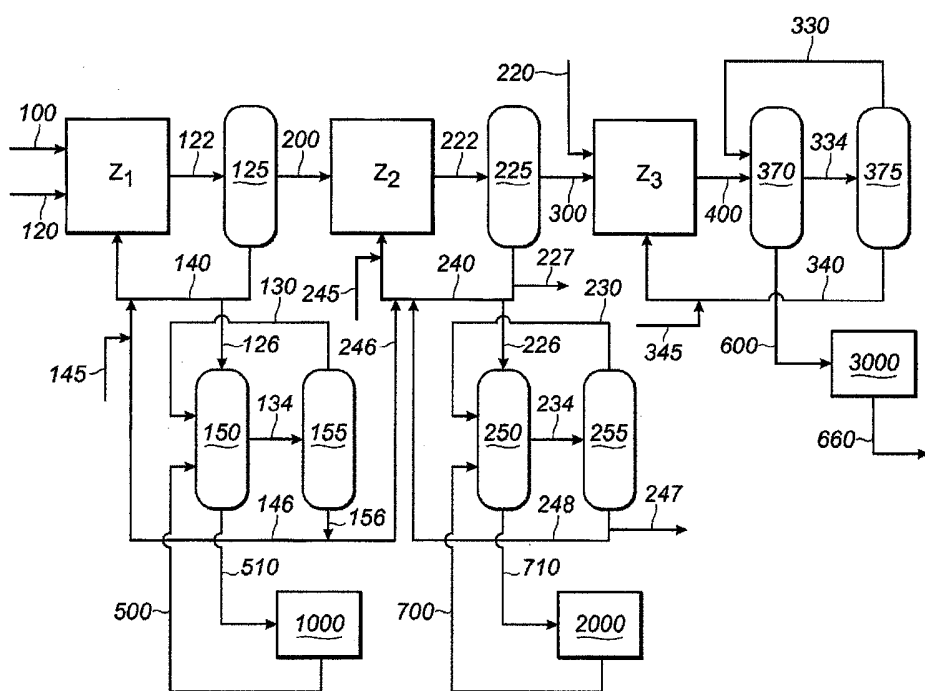
(54)名稱

製造腈的方法

PROCESS FOR MAKING NITRILES

(57)摘要

藉由 3-戊烯腈與氰化氫反應製造己二腈。3-戊烯腈藉由 1,3-丁二烯與氰化氫反應製造。1,3-丁二烯進料包括少量第三丁基兒茶酚。用於 1,3-丁二烯與氰化氫反應以製造 3-戊烯腈之催化劑進行再循環。至少一部分再循環之催化劑藉由萃取方法進行純化。



100：管線

120：管線

122：管線/反應產物
流/物流

125：分離區段

126：催化劑淨化流/
淨化流/取出流/管線

130：管線

134：管線

140：管線/濃縮催化
劑流/催化劑再循環管
線/底部產物流/催化劑
再循環流/第一催化劑
增濃之物流/第一催化
劑再循環流/底部物流/
物流

145：管線/補充催化
劑流

146：管線/催化劑再
循環流/物流

150：液體/液體萃取
區/萃取區

155：蒸餾裝置/蒸餾
塔/塔

156：管線

200：產物流/管線/
2M3BN 增濃之物流/
第一 2-甲基-3-丁烯腈
增濃之物流/物流/產物
流

220：管線

222：流出物流/管線/
第二 3-戊烯腈增濃之
物流/物流

225：分離區段

226：催化劑淨化流/
管線/淨化流

227：管線

230：管線

234：管線

240：催化劑再循環管
線/濃縮催化劑流/戊烯
腈耗乏流/第二催化劑
增濃之物流/管線

245：管線

246：管線

247：管線

248：管線

250：液體/液體萃取
區/萃取區

255：蒸餾裝置/蒸餾
塔

300：3PN 產物流/管
線/2M3BN 耗乏流/進
料流/物流

330：管線

334：管線

340：管線/再循環催化劑流/再生催化劑流

345：管線

370：液體/液體萃取區/萃取區

375：蒸餾裝置/蒸餾塔

400：管線/物流

500：管線/再循環流

510：管線

600：管線/萃餘物流

660：管線/底部物流

700：管線/再循環流

710：管線

1000：分離區段

2000：分離區段

3000：己二腈純化區段/己二腈回收區段

Z_1 ：第一反應區

Z_2 ：第二反應區/第二異構化反應區

Z_3 ：第三反應區/第三氫氰化區



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217316 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100124053

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C07C253/10 (2006.01)

C07C253/34 (2006.01)

C07C255/04 (2006.01)

B01J23/755 (2006.01)

B01J31/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/07

美國

61/362,175

(71)申請人：伊唯斯科技公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L. (LU)

瑞士

(72)發明人：墨爾比 賴瑞 E MOERBE, LARRY E. (US)；曹 曾 H CHAO, TSENG H. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 152 頁

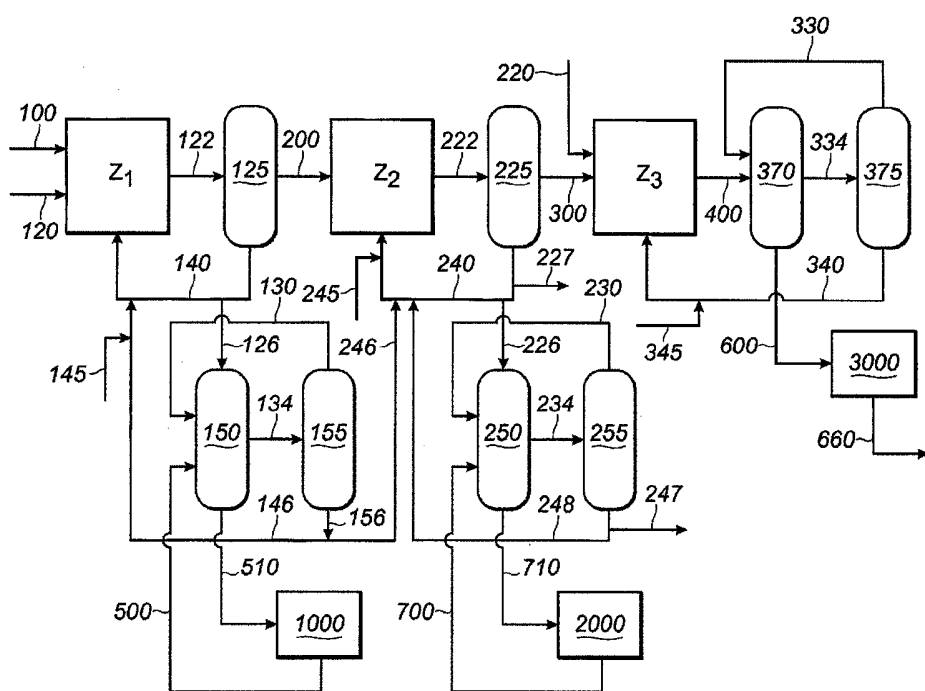
(54)名稱

製造腈的方法

PROCESS FOR MAKING NITRILES

(57)摘要

藉由 3-戊烯腈與氰化氫反應製造己二腈。3-戊烯腈藉由 1,3-丁二烯與氰化氫反應製造。1,3-丁二烯進料包括少量第三丁基兒茶酚。用於 1,3-丁二烯與氰化氫反應以製造 3-戊烯腈之催化劑進行再循環。至少一部分再循環之催化劑藉由萃取方法進行純化。



100：管線

120：管線

122：管線/反應產物
流/物流

125：分離區段

126：催化劑淨化流/
淨化流/取出流/管線

130：管線

134：管線

140：管線/濃縮催化
劑流/催化劑再循環管
線/底部產物流/催化劑
再循環流/第一催化劑
增濃之物流/第一催化
劑再循環流/底部物流/
物流

145：管線/補充催化
劑流

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

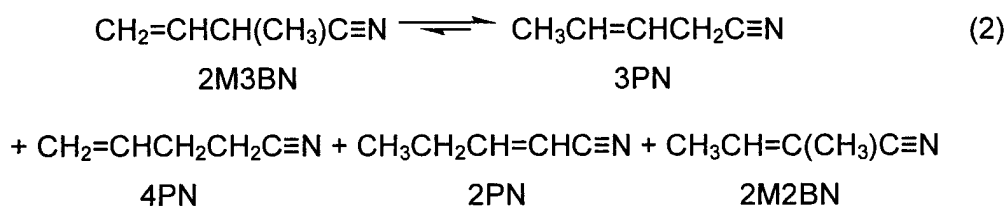
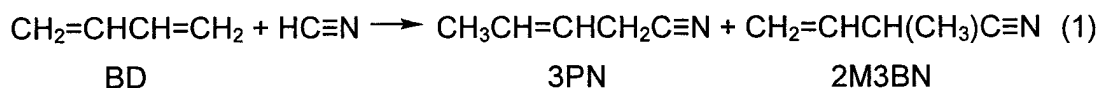
本發明係關於一種製造腈之方法。更特定言之，本發明係關於一種用於提供改良之3-戊烯腈及己二腈化學產率之改良的多反應區方法。在第一反應區中，進行1,3-丁二烯之氫氰化。1,3-丁二烯包括少量第三丁基兒茶酚(TBC)。

本申請案主張2010年7月7日申請之美國臨時申請案第61/362175號之權益。

【先前技術】

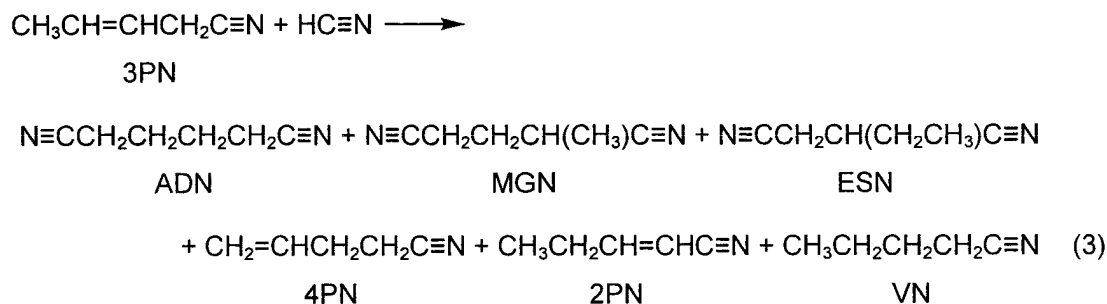
己二腈(ADN)為一種在適用於形成薄膜、纖維及模製物品之耐綸聚醯胺的工業生產中具有商業重要性之通用中間物。ADN可藉由在包含各種含磷配位基之過渡金屬錯合物存在下使1,3-丁二烯(BD)氫氰化來產生。舉例而言，包含零價鎳及單牙含磷配位基之催化劑在先前技術中已有充分記錄；參見例如美國專利第3,496,215號；第3,631,191號；第3,655,723號及第3,766,237號；及Tolman, C. A., McKinney, R. J., Seidel, W. C., Druliner, J. D.及Stevens, W. R., *Advances in Catalysis*, 1985, 第33卷, 第1-46頁。亦揭示在包含零價鎳及某些多牙亞磷酸酯配位基之催化劑下進行之烯系不飽和化合物之氫氰化反應的改良；例如參見：美國專利第5,512,696號；第5,821,378號；第5,959,135號；第5,981,772號；第6,020,516號；第6,127,567號；及第6,812,352號。

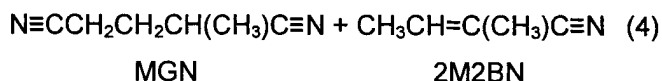
3-戊烯腈(3PN)可經由如下說明之一系列反應形成。



根據本文中使用的縮寫，BD為1,3-丁二烯，HC≡N為氰化氫，且2M3BN為2-甲基-3-丁烯腈。增加由BD氫氰化反應獲得之3PN之化學產率的方法包括在如美國專利第3,536,748號中揭示之NiL₄錯合物存在下使2M3BN催化異構化成3PN(以上方程式2)。BD氫氰化及2M3BN異構化之副產物可包括4-戊烯腈(4PN)、2-戊烯腈(2PN)、2-甲基-2-丁烯腈(2M2BN)及2-甲基戊二腈(MGN)。

在包含各種含磷配位基之過渡金屬錯合物存在下，諸如ADN、MGN及乙基丁二腈(ESN)之二腈可藉由3PN及2M3BN之氫氰化反應形成，如以下方程式3及4中所說明。方程式4亦顯示當2M3BN在可自戊烯腈氫氰化反應區轉入之路易斯酸促進劑存在下不合需要地發生異構化時，可形成2M2BN。





諸如共軛烯烴(例如 1,3-丁二烯)之活化烯烴之氫氰化可在不使用路易斯酸促進劑下以適用速率進行。然而，諸如 3PN 之未活化烯烴之氫氰化需要至少一種路易斯酸促進劑以獲得產生直鏈腈(諸如 ADN)之在工業上適用之速率及產率。舉例而言，美國專利第 3,496,217 號、第 4,874,884 號及第 5,688,986 號揭示在包含含磷配位基之鎳催化劑下進行非共軛烯系不飽和化合物之氫氰化反應時使用路易斯酸促進劑。

自 BD 及 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 產生 ADN 之整合方法可包含 BD 氫氰化、使 2M3BN 異構化以產生 3PN、及使戊烯腈 (包括 3PN) 氫氰化以產生 ADN 及其他二腈。整合方法揭示於例如美國專利申請案 2009/0099386 A1 中。

美國專利公開案第2007/0260086號揭示一種製備二腈之方法，其目的在於回收由單牙及雙牙配位基之混合物形成之催化劑以及能夠在氫氰化及/或異構化階段中再使用如此回收之催化劑。

美國專利公開案第2008/0221351號揭示一種製備ADN之整合方法。第一方法步驟包括利用至少一種零價鎳催化劑使BD氫氰化以產生3PN。整合方法之第二方法步驟涉及利用至少一種零價鎳催化劑及至少一種路易斯酸使3PN氫氰化以產生ADN。在此整合方法中，一個方法步驟中所用之

至少一種零價鎳催化劑轉移至另一方法步驟中。

第三丁基兒茶酚(TBC)為一種聚合抑制劑，其抑制1,3-丁二烯之聚合，尤其在儲存1,3-丁二烯時。1,3-丁二烯之商業來源常包括少量TBC以抑制1,3-丁二烯之聚合。

TBC可與某些含磷配位基，諸如單牙亞磷酸酯配位基及雙牙亞磷酸酯配位基反應。氫氰化催化劑可包含可與TBC反應之含磷配位基。

歐洲專利公開案第1 344 770號描述TBC與包含亞磷酸酯、亞膦酸酯(phosphonite)及次膦酸酯(phosphinite)配位基之氫氰化催化劑反應所帶來的問題。問題在使用雙牙配位基時尤其明顯，因為此等配位基傾向於少量使用且昂貴。EP 1 344 770描述藉由多種技術移除TBC，該等技術包括氣化或使液體1,3-丁二烯流經吸收床，諸如氧化鋁。

【發明內容】

使1,3-丁二烯與HCN在第三丁基兒茶酚存在下反應，同時使與由催化劑與第三丁基兒茶酚反應引起之催化劑降解相關之問題減至最少。使用於1,3-丁二烯與HCN反應之催化劑與用於3-戊烯腈與HCN反應之催化劑隔離。此隔離涉及純化及再循環用於1,3-丁二烯與HCN反應之催化劑之特定方式。此隔離使用於3-戊烯腈與HCN反應之催化劑因催化劑與第三丁基兒茶酚反應所致的降解減至最少。

以包含兩個步驟之方法製造戊烯腈。在第一步驟[亦即步驟(a)]中，使1,3-丁二烯與氰化氫在第一反應區(Z_1)中包含零價鎳(Ni^0)及第一含磷配位基之第一催化劑存在下反

應以產生包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之反應器流出物。在第二步驟[亦即步驟(b)]中，至少一部分在第一步驟中製造之2M3BN在第二反應區(Z_2)中在包含零價鎳(Ni^0)及第二含磷配位基之第二催化劑存在下異構化以產生包含3PN之反應產物。

包含3PN之流出物流可自第二反應區(Z_2)回收。3PN亦可藉由蒸餾來自第一反應區(Z_1)之反應產物進行回收。可在第三反應步驟[亦即步驟(c)]中使回收之3PN與HCN在第三反應區(Z_3)中在包含零價鎳(Ni^0)及第三含磷配位基之第三催化劑存在下接觸。第三反應區(Z_3)中之反應在路易斯酸促進劑存在下進行。

引入反應區中之催化劑連同反應物及產物一起流入、流經及流出反應區。引入反應區中之任何路易斯酸促進劑亦連同反應物、產物及催化劑流一起流經反應區。流經第一反應區之催化劑在本文中亦稱為第一催化劑。此第一催化劑包含零價鎳及第一含磷配位基。流經第二反應區之催化劑在本文中亦稱為第二催化劑。此第二催化劑包含零價鎳及第二含磷配位基。

第一反應區實質上不含路易斯酸促進劑。控制再循環催化劑流以避免將流經第三反應區(Z_3)之路易斯酸促進劑引入第一反應區(Z_1)中。

除3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)外，步驟(a)之反應產物進一步包含二腈。此等二腈包含己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)。己二腈(ADN)可藉由3-戊烯

腈(3PN)與HCN反應形成。甲基戊二腈(MGN)可藉由2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)與HCN反應形成。

在第一反應區(Z_1)中形成MGN尤其成問題，因為2M3BN在可將其回收且異構化成3PN之前發生轉化。在回收3PN且與HCN反應以形成ADN之方法中，在第一反應區(Z_1)中產生1莫耳MGN會導致損失2莫耳HCN及1莫耳BD，其本來可轉化成ADN。因此，第一反應區(Z_1)中不合需要地產生MGN導致以所反應HCN及BD之莫耳數計的ADN產率不合需要地降低。

隨著催化劑流經第一及第二反應區，催化劑之零價鎳含量可能降低且可能產生催化劑降解副產物。此等催化劑降解副產物包含鎳之氧化形式、配位基之氧化形式及配位基之水解形式。

濃縮連同產物一起自第一反應區流出之至少一部分催化劑或連同產物一起自第二反應區流出之至少一部分催化劑或連同產物一起自第一與第二反應區兩者流出之至少一部分催化劑且再循環至第一反應區或第二反應區或第一與第二反應區兩者中。自第一反應區流出之催化劑之濃縮可以一或多個蒸餾步驟進行。類似地，自第二反應區流出之催化劑之濃縮可以一或多個蒸餾步驟進行。

在一實施例中，濃縮連同產物一起自第一反應區流出之至少一部分催化劑且再循環至第一反應區中。在另一實施例中，濃縮連同產物一起自第二反應區流出之至少一部分催化劑且再循環至第一反應區中。在另一實施例中，濃縮

連同產物一起自第一與第二反應區兩者流出之至少一部分催化劑且再循環至第一反應區中。在另一實施例中，濃縮連同產物一起自第一反應區流出之至少一部分催化劑且再循環至第二反應區中。在另一實施例中，濃縮連同產物一起自第二反應區流出之至少一部分催化劑且再循環至第二反應區中。在另一實施例中，濃縮連同產物一起自第一與第二反應區兩者流出之至少一部分催化劑且再循環至第一反應區中。在另一實施例中，濃縮連同產物一起自第一與第二反應區兩者流出之至少一部分催化劑且再循環至第一與第二反應區兩者中。

催化劑尤其在用於濃縮催化劑之塔之塔底部產物中濃縮。在第一反應區(Z_1)中產生或再循環至此第一反應區(Z_1)中之二腈亦在用於濃縮催化劑之塔之塔底部產物中變濃。與含有高濃度單腈(諸如3PN及2M3BN)之催化劑溶液相反，催化劑在含有高濃度此等二腈之溶液中傾向於熱穩定性較低。當二腈之產生或積累過高時，催化劑之鎳/配位基錯合物可能缺乏熱穩定性且可能分解，從而在鎳/配位基錯合物暴露於最高溫度所處之塔底部產物中釋放游離配位基及非錯合鎳。未與配位基錯合之鎳變得不可溶且可在高溫表面，諸如交換管及塔壁析出，此又產生許多問題，包括活性催化劑損失及通過容量(throughput capacity)損失，最終導致需要停止生產。

使用至少兩個且視情況三個各別液體/液體萃取步驟來純化或再生催化劑。來自第一反應區之至少一部分濃縮催

化劑藉由在第一液體/液體萃取步驟中移除催化劑降解副產物及反應副產物進行純化。使用各別液體/液體萃取步驟處理來自第三反應區之產物。來自第一液體/液體萃取步驟之經純化催化劑再循環至第一反應區中。視情況，當第一催化劑與第二催化劑相同時，一部分此經純化催化劑可再循環至第二反應區中。視情況，對於各催化劑使用三個各別液體/液體萃取區段。如本文所用，術語「萃取區段」及「萃取區」係指用於計量、裝料、混合、容納、分離及再循環液體-液體萃取製程之組分的設備及方法步驟。根據使用三個各別萃取區段或萃取區之方案，一部分第一催化劑在第一液體/液體萃取區中萃取，一部分第二催化劑在第二液體/液體萃取區中萃取，且至少一部分，例如全部第三催化劑在第三液體/液體萃取區中萃取。此三個區具有專用萃取設備，且不同區中之設備不共用。

第一液體/液體萃取步驟包含將一部分催化劑再循環流、第一萃取溶劑流及包含己二腈(ADN)之二腈再循環流引入第一液體/液體萃取區中。第一液體/液體萃取步驟另外包含在第一液體/液體萃取區中將液體分離成第一溶劑相及第一萃餘物相。第一溶劑相包含萃取溶劑及催化劑。第一萃餘物相包含己二腈(ADN)、甲基戊二腈(MGN)、沸點高於己二腈(ADN)之化合物及沸點低於甲基戊二腈(MGN)之化合物。

來自在第一液體/液體萃取步驟中獲得之第一溶劑相之催化劑再循環至第一反應區中。視情況，當第一與第二含

磷配位基相同時，一部分此經純化催化劑可再循環至第二反應區中。

第一萃餘物相可在一或多個蒸餾步驟中蒸餾以使己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)與沸點高於己二腈(ADN)之化合物及沸點低於甲基戊二腈(MGN)之化合物分離以獲得第一精製二腈流。第一精製二腈流可進一步蒸餾以自第一精製二腈流移除甲基戊二腈(MGN)以獲得己二腈增濃之第二精製二腈流。至少一部分第二精製二腈流作為二腈再循環流再循環至第一液體/液體萃取步驟中。

第三催化劑不與第一液體/液體萃取步驟中用於純化第一催化劑之第一萃取溶劑接觸。

在第三反應區(Z_3)中存在路易斯酸促進劑促進3-戊烯腈(3PN)與HCN反應產生己二腈(ADN)。然而，在第一反應區(Z_1)中存在路易斯酸促進劑會促進3-戊烯腈(3PN)與HCN反應產生己二腈(ADN)及促進2-甲基-3-丁烯腈與HCN反應產生甲基戊二腈(MGN)。若路易斯酸引入第一反應區(Z_1)中，則第一反應區(Z_1)中路易斯酸促進劑之量應小於足以使MGN之產生比不存在路易斯酸促進劑下MGN之產生增加不超過10%，例如不超過5%的量。第一反應區中Ni之原子當量數與路易斯酸之莫耳數的比率在正常製程操作期間(例如至少50%時間，例如製造3-戊烯腈之至少95%)可小於10:1。

第三反應區(Z_3)中之路易斯酸促進劑具有高於己二腈之沸點。可使步驟(c)中流經第三反應區(Z_3)之反應產物、第

三催化劑及路易斯酸促進劑與萃取溶劑在萃取區中接觸以產生包含第三催化劑之溶劑相及包含來自步驟(c)之己二腈產物之萃餘物相。萃餘物相亦包含不為己二腈之化合物，諸如(1)沸點高於己二腈之化合物及(2)沸點低於己二腈之化合物。萃餘物相可在一或多個蒸餾步驟中蒸餾以回收經純化己二腈產物流且移除萃餘物相中不為己二腈之化合物。舉例而言，大部分路易斯酸促進劑傾向於分配至萃餘物相中，但至少少量促進劑亦可分配至溶劑相中。化合物在兩個相之間的分配論述於美國專利第3,773,809號中。萃餘物相中之全部路易斯酸促進劑皆可在用於回收己二腈產物之蒸餾步驟中移除。回收之己二腈產物可用於向第一催化劑之萃取區提供二腈，促進分離可能需要此舉。用於再生第一催化劑之萃取區不同於用於再生第三催化劑之萃取區。此等萃取區中萃取溶劑之組成可相同或不同。來自此等區之萃餘物相可在相同或不同蒸餾裝置中進行蒸餾。

零價鎳可在催化劑在第一液體/液體萃取步驟中純化之後及在經純化第一催化劑再循環之前添加至來自液體/液體萃取步驟之經純化第一催化劑中。出於本發明之目的，應瞭解流經反應區之催化劑在其傳送至相同或不同反應區時進行再循環。經純化催化劑可進行處理以增加其鎳含量，如 Ostermaier 之美國專利第4,416,825號中所教示。需要時亦可添加補充配位基，例如在催化劑純化步驟之後。

在一實施例中，添加用來補充在處理步驟期間因催化劑降解或不合需要之移除所致之零價鎳損失的所有零價鎳皆

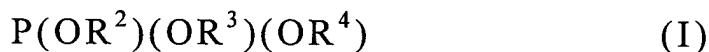
可在催化劑已穿過第一液體/液體萃取區之後添加至經純化第一催化劑中。

至少一部分濃縮第一催化劑可在未液體/液體萃取步驟中純化下直接再循環至第一反應區中。在該種實施例中，可自再循環之催化劑流獲取淨化流。淨化流可引導至純化或再生催化劑之第一液體/液體萃取步驟。

當第一及第二催化劑之配位基相同時，且當第一及第二催化劑均流經第一及第二反應區時，第一及第二催化劑可再循環至第一反應區或第二反應區或第一與第二反應區兩者中，但不再循環至第三反應區中。第三催化劑可再循環至第三反應區中，但不再循環至第一反應區中。在一些實施例中，第三催化劑可再循環至第二反應區中，但不再循環至第一反應區中。

第三反應區中使用之路易斯酸促進劑之實例包括氯化鋅及三苯基硼。

流經第一反應區(Z_1)之第一催化劑之第一含磷配位基可為例如單牙含磷配位基。流經第二反應區(Z_2)之第二催化劑之第二含磷配位基可為例如單牙或雙牙含磷配位基。流經第三反應區(Z_3)之用於3PN與HCN之反應之第三催化劑的第三含磷配位基可為例如雙牙含磷配位基。第一含磷配位基及第二含磷配位基可相同或不同。第二含磷配位基及第三含磷配位基可相同或不同。第一含磷配位基之實例為下式之單牙配位基



其中 R^2 、 R^3 及 R^4 相同或不同且為芳基，例如苯基及甲基，其中芳基或苯基各視情況經至多四個烷基取代，各烷基具有1-4個碳原子。第一含磷配位基之特定實例為參(甲基)亞磷酸酯(TTP)及TTP之改質形式，在本文中稱為「MTTP」。在MTTP中，TTP中之至少一個甲基經苯基置換。TTP可藉由使 PCl_3 與一或多種甲酚異構體反應來製備，甲酚異構體為最終產物中甲基之來源。MTTP可藉由使 PCl_3 與苯酚(為最終產物中苯基之來源)與一或多種甲酚異構體之混合物反應來製備。TTP與MTTP兩者通常均包含化合物之混合物。

己二腈可用於製造適用於合成耐綸-6,6之前驅體。舉例而言，己二腈可轉化成可用於製造耐綸-6,6之己二胺。根據本發明，提供一種製造己二胺之方法，其包含如本文所述製造己二腈，繼而使由此獲得之己二腈氫化以產生己二胺之方法。亦提供一種製造耐綸-6,6之方法，其包含如本文所述製造己二腈，繼而使由此獲得之己二腈氫化以產生己二胺，隨後使己二胺與己二酸反應以產生耐綸-6,6之方法。

【實施方式】

儘管以下[實施方式]出於說明之目的含有許多細節，但一般技術者應瞭解，以下詳情之許多變化及改變在本文揭示之實施例之範疇內。

因此，在不喪失所主張本發明之任何普遍性且不對所主張本發明強加任何限制的情況下闡述以下實施例。在更詳

細描述本發明之前，應瞭解本發明不限於所述特定實施例，因為此等實施例可變化。亦應瞭解本文中使用的術語僅出於描述特定實施例之目的，且不欲具有限制性，因為本發明之範疇將僅受隨附申請專利範圍限制。

本文中使用的某些縮寫及定義包括以下：

ADN=己二腈；BD=1,3-丁二烯；c2PN=順-2-戊烯腈；c3PN=順-3-戊烯腈； $C_8H_{13}C\equiv N$ =化學式為 $C_8H_{13}C\equiv N$ 之二烯非環狀及單烯環狀單腈化合物； $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ =化學式為 $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ 之單烯非環狀及脂族環狀二腈化合物；二腈=ADN、MGN及ESN，除非明確限定；ESN=乙基丁二腈； $HC\equiv N$ 或HCN=氰化氫（亦即氫氰酸）；2M2BN=包括(E)-2M2BN與(Z)-2M2BN異構體兩者之2-甲基-2-丁烯腈，除非明確限定；2M3BN=2-甲基-3-丁烯腈；(E)-2M2BN=(E)-2-甲基-2-丁烯腈；(Z)-2M2BN=(Z)-2-甲基-2-丁烯腈；MGN=2-甲基戊二腈；有機單腈=包含單一腈基之有機化合物，例如戊烯腈；有機二腈=包含兩個腈基之有機化合物，例如ADN；戊烯腈=4PN、3PN、2PN、2M3BN及2M2BN異構體，除非明確限定；2PN=包括c2PN與t2PN異構體兩者之2-戊烯腈，除非明確限定；3PN=包括c3PN與t3PN兩者之3-戊烯腈，除非明確限定；4PN=4-戊烯腈；ppm=以重量計之百萬分份數，除非另外規定；t2PN=反-2-戊烯腈；t3PN=反-3-戊烯腈；VN=戊腈。

如本文所用，化合物之沸點(BP)係指化合物之純形式在大氣壓下沸騰時之溫度。所列沸點為來自化學文獻之至少

一個可靠來源中所列之化合物的沸點溫度。

如本文所用，術語「蒸餾裝置」及「蒸餾塔」可互換使用，且此等術語通常均指用於進行蒸餾步驟之設備。出於本發明之目的，閃蒸器視為蒸餾塔。

本文中描述製造諸如3PN及ADN之腈之方法。在一實施例中，3PN作為最終產物回收。在另一實施例中，3PN用作製造AND之整合方法中之進料。

例如在製造己二腈(ADN)之整合方法之第一階段中製造3PN的方法可涉及使1,3-丁二烯(BD)與氰化氫($\text{HC}\equiv\text{N}$)在第一反應區(Z_1)中在第一催化劑存在下反應。反應可在足以產生包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之反應產物之反應條件下進行。2M3BN可在第二反應區(Z_2)中在第二催化劑存在下在足以產生包含3PN之反應產物之異構化條件下進行異構化。可自第一反應區(Z_1)與第二反應區(Z_2)兩者之流出物回收3PN。在整合方法之第二階段中，可使回收之3PN與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 在第三反應區(Z_3)中在第三催化劑存在下反應。第二階段反應可在足以產生包含ADN之反應產物之反應條件下進行。可回收ADN。整合方法不需要第一階段與第二階段在共同位置進行。

所有三個反應區中可使用相同催化劑。在所有三個反應區中使用相同催化劑可降低資金及操作成本。然而，單一催化劑在所有三個反應區(Z_1 、 Z_2 及 Z_3)之間的轉移或共具有缺點，因為該種方法之效能可能受到任一或所有3個反應區中之單一催化劑限制。在所需分離步驟期間單一催

化劑之物理性質亦可能產生缺點。舉例而言，在產物分離系列中某些點處之再沸器溫度可使熱穩定性較低之催化劑降解。藉助於為個別反應區選擇催化劑且限制催化劑在反應區及/或反應階段之間的轉移，可自BD及 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 達成較高3PN及ADN產物品質及化學產率。

為個別反應步驟選擇催化劑且限制催化劑在反應步驟之間的轉移有助於控制反應副產物形成。此等副產物至少包括：4-乙烯基-1-環己烯、2-甲基-2-丁烯腈、及化學式為 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 之單腈化合物。如本文所揭示，在各方法階段之間分別處理催化劑組分且不將其共混會提供一旦反應副產物形成即對其自一個方法步驟向另一方法步驟中之流動進行管理的機會。舉例而言，可控制催化劑流中之反應副產物自產生3PN之第一方法階段(例如在 Z_1 及 Z_2 中)向產生ADN之第二方法階段(在 Z_3 中進行)中的轉移，且反之亦然。

圖1之概述

參考圖1對製造己二腈之代表性方法進行更詳細描述，圖1提供該種方法之簡化示意圖。圖1展示第一反應區(Z_1)，在其中使包含1,3-丁二烯及氰化氫之混合物在例如包含共同構成第一催化劑系統之零價Ni及第一含磷配位基之第一催化劑存在下接觸以產生實質上包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)的反應產物。

如圖1中所示，1,3-丁二烯反應物經由管線100饋送至第一反應區(Z_1)中，氰化氫反應物經由管線120饋送至第一反

應區(Z_1)中，且催化劑經由管線140饋送至第一反應區(Z_1)中。經由管線122自第一反應區(Z_1)獲取反應產物流。管線122中流經第一反應區(Z_1)之反應產物流包含產物、副產物、未反應之反應物及催化劑。反應產物流122引入分離區段125中以尤其獲得濃縮催化劑流140及包含2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之產物流200。分離區段125可包含一或多個蒸餾塔。分離區段125之一實例展示於圖4中。未反應之氰化氫及1,3-丁二烯亦可在分離區段125中與反應產物及催化劑分離。未反應之1,3-丁二烯可經由圖1中未示之管線再循環至第一反應區(Z_1)中。包含3-戊烯腈(3PN)之物流亦可經由圖1中未示之管線自分離區段125取出。至少一部分在分離區段125中與反應產物分離之催化劑可經由管線140再循環至第一反應區(Z_1)中。

在第一反應區(Z_1)中反應之後，在第二反應區(Z_2)中在異構化催化劑存在下進行2M3BN之實質性異構化以產生實質上包含3PN之反應產物。異構化催化劑在本文中亦稱為第二催化劑。異構化催化劑可與引入第一反應區(Z_1)中之催化劑相同。視情況，異構化催化劑可不同於引入第一反應區(Z_1)中之催化劑。

如圖1中所示，包含2M3BN之進料經由管線200引入第二反應區(Z_2)中。催化劑經由管線240引入第二反應區(Z_2)中。來自第二反應區(Z_2)之流出物流222包含催化劑及3PN產物。此流出物流222傳送至分離區段225中以尤其獲得3PN產物流300及濃縮催化劑流240。分離區段225可包含一

或多個蒸餾裝置。圖5展示該種分離區段225之一實例。

用於向第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)供應催化劑之催化劑再循環系統展示於圖1中。此等催化劑再循環系統包含用於在再循環之前純化至少一部分催化劑之其他系統。

在用於向第一反應區(Z_1)供應催化劑之催化劑再循環系統中，管線140中濃縮催化劑流之一部分轉移至催化劑淨化流126中。

淨化流126中之催化劑呈包括諸如反應副產物及催化劑降解副產物之雜質的溶液形式。淨化流126中之催化劑饋送至液體/液體萃取區150中以至少部分純化或再生催化劑。催化劑因至少一些副產物自催化劑溶液移除而純化或再生。

諸如烷烴之非極性溶劑經由管線130饋送至液體/液體萃取區150中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線500饋送至液體/液體萃取區150中。

在一實施例中，混合催化劑淨化流126與管線500中之極性溶劑，隨後將組合之物流饋入萃取區150中。儘管圖1示意性展示分別添加至萃取區150中之淨化流126及再循環流500，但應瞭解催化劑淨化流126及管線500中之極性溶劑較佳在將組合之物流饋入萃取區150中之前進行混合。

在萃取區150中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含極性溶劑及例如反應副產物及催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。經由管線134將非極性相自萃取區

150取至蒸餾裝置155中。經由管線510將極性相自萃取區150取至分離區段1000中。

分離區段1000之一實例更詳細描述於圖2中。分離區段1000可總共包括一系列塔(K_1 、 K_2 、 K_3 及 K_4)，其用於自極性溶劑移除某些反應副產物及某些催化劑降解產物。 K_4 之塔底部提供極性溶劑，其經由管線500返回至萃取區150中。

非極性溶劑在蒸餾裝置155中蒸餾回收且經由管線130返回至萃取區150中。萃取區150、管線134、蒸餾裝置155及管線130共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。萃取區150、管線510、分離區段1000及管線500共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。其他非極性溶劑及極性溶劑可由圖1中未示之管線引入萃取區150中。可添加此其他溶劑以啟動及補充在液體/液體萃取步驟過程中損失之溶劑。

蒸餾塔155之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此催化劑在至少一些催化劑降解產物及/或反應副產物已自含有催化劑之溶液分離的意義上為經部分純化或再生的。此經部分純化之催化劑可經由管線156自蒸餾塔155獲取且在再循環之任何點引入第一反應區(Z_1)中。在圖1中，經部分純化之催化劑可經由管線156自蒸餾塔155獲取且轉移至管線146中以引入催化劑再循環管線140中以便再循環至第一反應區(Z_1)中。圖1展示物流146在取出流126之下游引入，但此物流可視情況在取出流126之上游引入。物流146

亦可視情況添加至與第一反應區(Z_1)相關之任何含催化劑物流中。視情況，管線156中經部分純化之催化劑流的至少一部分可再循環至第二反應區(Z_2)中。在圖1中，管線156中之經部分純化之催化劑流可轉移至管線246中以引入催化劑再循環管線240中以便再循環至第二反應區(Z_2)中。然而，應瞭解圖1中未示之其他途徑可用於將經部分純化之第一催化劑運送至第二反應區(Z_2)中。

隨後返回至第一反應區(Z_1)或視情況第二反應區(Z_2)中之經部分純化之第一催化劑流可與其他零價Ni及/或其他含磷配位基一起提供。在圖1中，其他零價Ni及/或其他含磷配位基可經由管線145提供。亦如圖1中所示，隨後饋送至第二反應區(Z_2)中之經部分純化之第一催化劑流可與經由管線245提供之其他零價Ni及/或含磷配位基一起提供。然而，應瞭解補充催化劑可經由圖1中未示之不同途徑添加。舉例而言，補充催化劑流145可饋入第一反應區催化劑環路之其他區段中或例如直接饋入第一反應區(Z_1)中。

在圖1中所示之一特定實施例中，第二反應區(Z_2)具有用於向第二反應區(Z_2)供應催化劑之第二催化劑回收系統。在此第二催化劑再循環系統中，管線240中濃縮催化劑流之一部分轉移至催化劑淨化流226中。此催化劑淨化流226饋送至液體/液體萃取區250中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線230饋送至液體/液體萃取區250中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線700饋送至液體/液體萃取區250中。來自圖1中未示之來源之二腈可添加至萃取區

250中，如為完成所要相分離及萃取所需。

在一實施例中，混合催化劑淨化流226與管線700中之極性溶劑，隨後將組合之物流饋入萃取區250中。儘管圖1示意性展示分別添加至萃取區250中之淨化流226及再循環流700，但應瞭解催化劑淨化流226及管線700中之極性溶劑較佳在將組合之物流饋入萃取區250中之前進行混合。

在一實施例中，來自第三反應區(Z_3)之精製二腈產物流之一部分可用作饋送至萃取區250中之進料。舉例而言，側部物流(未圖示)可自管線500獲取且引入萃取區250中。在萃取區250中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含例如極性溶劑、反應副產物及某些催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。非極性相經由管線234自萃取區250取至蒸餾裝置255中。極性相經由管線710自萃取區250取至分離區段2000中。分離區段2000更詳細描述於圖2中。

分離區段2000總共包括一系列塔(K_1 、 K_2 、 K_3 及 K_4)，其用於分離某些反應副產物及催化劑降解產物。 K_4 之塔底部提供極性溶劑，其經由管線700返回至萃取區250中。相分離所需之呈己二腈形式之其他極性溶劑可經由圖1中未示之管線由第三反應區(Z_3)中產生之己二腈提供。

非極性溶劑在蒸餾裝置255中蒸餾回收且經由管線230返回至萃取區250中。萃取區250、管線234、蒸餾塔255及管線230共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區250中之回收環路。萃取區250、管線710、分離區段2000及管線

700共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區250中之回收環路。

蒸餾塔255之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此催化劑在至少一些催化劑降解產物及/或反應副產物已自含有催化劑之溶液分離之意義上為部分純化或再生的。此經部分純化之催化劑可經由管線248自蒸餾裝置255獲取以引入催化劑再循環管線240中以便再循環至第二反應區(Z_2)中。視情況，側部物流可自管線248取至管線247中，且此側部物流可用作饋送至第一反應區(Z_1)中之催化劑進料，例如藉由將來自管線247之側部物流引入管線146或管線140中。隨後饋送至第二反應區(Z_2)中之任何經部分純化之催化劑流可與例如經由管線245提供之其他零價Ni及/或含磷配位基一起提供。儘管圖1中未示，但管線245可視情況直接饋送至管線246或管線248而非管線240中。引入補充催化劑之其他方式在此項技術中為已知的且可使用。

儘管圖1中未示，但第一反應區(Z_1)與第二反應區(Z_2)可共用單一催化劑回收系統。當第一與第二含磷配位基相同時，共用催化劑回收系統可合乎需要。在該種共用系統中，以下特徵可去除或關閉：管線226、230、234、247、248、700及710；萃取區250；蒸餾裝置255；及分離區段2000。替代經由管線226獲取淨化流，淨化流可經由管線227獲取且引入管線126中或直接引入萃取區150中。根據圖1中所示之組態，在該種共用催化劑回收系統中，進入第二反應區(Z_2)中之任何經部分純化之催化劑流皆將穿過

管線 246 及 240。

管線 300 中之 3PN 產物引入第三反應區 (Z_3) 中，在其中使 3PN 與 HCN 反應。來自分離區段 125 之 3PN 亦可經由圖 1 中未示之一或多條管線引入第三反應區 (Z_3) 中。HCN 反應物進料經由管線 220 引入第三反應區 (Z_3) 中。包含例如共同構成第三催化劑系統之零價 Ni 及第三含磷配位基、以及路易斯酸促進劑的第三催化劑經由管線 340 引入第三反應區 (Z_3) 中。3PN 與 HCN 在第三反應區 (Z_3) 中之反應產生含有己二腈之反應產物。由管線 400 自第三反應區 (Z_3) 獲取反應產物流。反應產物流包含例如己二腈、催化劑、促進劑及未反應之反應物。反應產物流可視情況在分離催化劑與己二腈產物之前穿過分離區段(圖 1 中未示)以移除未反應之反應物。

來自管線 400 中產物流之催化劑及己二腈產物傳送至液體/液體萃取區 370 中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線 330 饋送至液體/液體萃取區 370 中。引入液體/液體萃取區 370 中之非極性溶劑可具有與引入液體/液體萃取區 150 中之非極性溶劑相同或不同的組成。來自管線 330 之非極性溶劑與來自管線 400 之己二腈產物一起構成不可混溶組分之萃取劑系統。在萃取區 370 中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含己二腈、促進劑及催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。

非極性相經由管線 334 自萃取區 370 取至蒸餾裝置 375 中。包含己二腈之極性相經由管線 600 自萃取區 370 取至己

二腈純化區段3000中。己二腈純化區段3000更詳細描述於圖3中。

己二腈純化區段3000可總共包括一系列塔(K'_1 、 K'_2 、 K'_3 及 K'_4)，其用於分離諸如反應副產物及催化劑降解產物之雜質。 K'_4 之塔底部提供經純化之己二腈產物，其在管線660中回收。一部分經純化之己二腈產物可視情況返回至萃取區150或萃取區250中(由圖1中未示之管線)以有助於此等萃取區中之相分離。

非極性溶劑在蒸餾裝置375中蒸餾回收且經由管線330返回至萃取區370中。萃取區370、管線334、蒸餾裝置375及管線330共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區370中之回收環路。蒸餾塔375之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此經部分純化之催化劑可經由管線340自蒸餾塔375獲取以便將催化劑再循環至第三反應區(Z_3)中。管線340中隨後返回至第三反應區(Z_3)中之經部分純化的第三催化劑流可與補充量之其他零價Ni及/或第三含磷配位基以及促進劑一起提供。在圖1中，補充量之其他零價Ni及/或第三含磷配位基及/或促進劑可經由管線345添加。然而，應瞭解存在其他方式引入補充催化劑及促進劑。舉例而言，所有或一部分再循環催化劑流340可饋入催化劑反應器中以增加其鎳含量且來自催化劑反應器之流出物可在適合點引入。

圖2之概述

圖2展示蒸餾系列，其可用作圖1中所示之分離區段1000

或分離區段2000。在圖2中，管線515表示圖1之管線510或管線710。管線515將來自萃取區150或萃取區250之萃餘物流輸送至如圖1中所示之分離區段1000或分離區段2000中。管線515中之萃餘物流首先傳送至蒸餾塔K₁中，在其中分離萃取溶劑與萃餘物流之較高沸點組分。特定言之，諸如環己烷之萃取溶劑經由管線525自蒸餾塔K₁取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線520自蒸餾塔K₁取出。

管線520中之溶劑耗乏流接著傳送至蒸餾塔K₂中，在其中分離戊烯腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分。特定言之，所存在之諸如3PN及任何2M3BN之戊烯腈經由管線550自蒸餾塔K₂取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線530自蒸餾塔K₂取出。

管線530中之戊烯腈耗乏流接著傳送至蒸餾塔K₃中，在其中分離二腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分。特定言之，諸如ADN及MGN之二腈經由管線535自蒸餾塔K₃取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線540自蒸餾塔K₃取出。管線540中之此等較高沸點組分可包含例如催化劑降解產物。

管線535中二腈增濃之物流接著傳送至蒸餾塔K₄中，在其中分離己二腈與諸如MGN之較低沸點二腈。特定言之，MGN經由管線420自蒸餾塔K₄取出。管線420中之含MGN物流亦可包括C₈H₁₃C≡N化合物及酚系化合物。己二腈增濃之物流經由管線560自蒸餾塔K₄取出。在圖2中，管線560表示圖1之管線500或管線700。如圖1中所示，管線500中

己二腈增濃之物流再循環至液體/液體萃取區150中，且管線700中己二腈增濃之物流再循環至液體/液體萃取區250中。

圖3之概述

圖3展示蒸餾系列，其可用作圖1中所示之己二腈純化區段3000。管線600將來自萃取區370之萃餘物流輸送至蒸餾塔K'₁中，在其中分離萃取溶劑與萃餘物流之較高沸點組分。特定言之，諸如環己烷之萃取溶劑經由管線625自蒸餾塔K'₁取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線620自蒸餾塔K'₁取出。

管線620中之溶劑耗乏流接著傳送至蒸餾塔K'₂中，在其中分離戊烯腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分。特定言之，所存在之諸如3PN及任何2M3BN之戊烯腈經由管線650自蒸餾塔K'₂取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線630自蒸餾塔K'₂取出。

管線630中之戊烯腈耗乏流接著傳送至蒸餾塔K'₃中，在其中分離二腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分。特定言之，諸如ADN及MGN之二腈經由管線635自蒸餾塔K'₃取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線640自蒸餾塔K'₃取出。管線640中之此等較高沸點組分可包含例如催化劑降解產物。

管線635中二腈增濃之物流接著傳送至蒸餾塔K'₄中，在其中分離己二腈與諸如MGN之較低沸點二腈。特定言之，MGN經由管線650自蒸餾塔K'₄取出，且經純化之己二腈流

經由管線660自蒸餾塔K'₄取出。

圖4之概述

圖4為可用作圖1中所示之分離區段125之蒸餾系列之一實例的示意圖。包含3PN、2M3BN、至少一種催化劑及BD之物流122轉移至裝置810中進行蒸餾。在此裝置中，蒸餾物流122以獲得BD增濃之物流812及包含3PN、2M3BN及至少一種催化劑之BD耗乏流813。BD增濃之物流812可再循環至第一反應區(Z₁)中。

包含3PN、2M3BN及至少一種催化劑之BD耗乏流813接著轉移至另一裝置820中以便進一步蒸餾。在此裝置中，蒸餾物流813以獲得BD增濃之頂部產物流824、包含3PN及2M3BN之物流825、及至少一種催化劑增濃之底部產物流140。BD增濃之物流824亦可再循環至第一反應區(Z₁)中。若過量二腈引入裝置820中，則催化劑可能熱降解，從而導致鎳及配位基解離且導致鎳在高溫表面，諸如交換器管及再沸器壁表面上析出，或者引發鎳固體例如在塔底部產物中沈澱。

包含3PN及2M3BN之物流825至少部分轉移至另一蒸餾裝置830中。在此裝置中，蒸餾物流825之餾出物以獲得2M3BN增濃之物流200及包含3PN之2M3BN耗乏流838。如2001年12月達拉斯得克薩斯大學(University of Texas at Dallas)之Decio Heringer Coutinho之博士畢業論文的「Nylon Intermediates Refining」章節中所述，物流200可在蒸餾裝置之頂部區域獲得，而物流838可在蒸餾裝置之

底部區域獲得。

圖4說明用於蒸餾來自第一反應區(Z_1)之流出物之一蒸餾系統。然而，應瞭解設計及操作其他蒸餾系統以達成相同或基本上相同結果在此項技術中之技能範圍內。舉例而言，視催化劑之熱穩定性而定，可將蒸餾裝置810與蒸餾裝置820組合成單一蒸餾裝置，其中BN增濃之物流作為頂部取出物取出，PN增濃之物流作為側部取出物取出，且催化劑增濃之物流作為底部取出物取出。

圖5之概述

圖5為可用作圖1中所示之分離區段225之蒸餾系列之一實例的示意圖。蒸餾在第二反應區中獲得之物流222中之異構化反應流出物以回收催化劑及產物。在圖5中未示之蒸餾步驟中，輕沸物(light boiler)可首先自物流222移除。低沸物(Low boiler)為沸點溫度低於戊烯腈之化合物。輕沸物之實例包括丁烷、丁二烯及環己烷。物流222中沸點溫度與戊烯腈相同或較高之化合物引入蒸餾裝置940中。包含3PN、2M3BN及(Z)-2M2BN之戊烯腈增濃之物流942可自蒸餾裝置940獲得。物流942亦可包含選自4PN、(E)-2M2BN或其組合之其他戊烯腈以及具有經驗式 C_8H_{12} 之視情況二聚化之BD化合物，諸如VCH及亞乙基環己烯異構體。至少一種催化劑增濃之戊烯腈耗乏流240可作為底部產物獲得。

美國專利第3,852,329號描述一種用於「使損失成諸如2-甲基-2-丁烯腈之不合需要產物減少」的方法。蒸餾物流

942之一目標在於自3PN及2M3BN反應產物混合物淨化至少一部分較低沸點(Z)-2M2BN異構體。

包含3PN、2M3BN及(Z)-2M2BN之物流942在蒸餾裝置950中蒸餾。物流954作為(Z)-2M2BN增濃之塔頂產物獲得。包含3PN及2M3BN之物流955作為底部產物獲得且(Z)-2M2BN耗乏。(Z)-2M2BN之「增濃」及「耗乏」係相對於其在物流942中之濃度。

物流954亦可包含選自包含2M3BN、(E)-2M2BN之群之其他戊烯腈以及具有經驗式 C_8H_{12} 之視情況二聚化BD化合物，諸如VCH及亞乙基環己烯異構體。物流955亦可包含選自包含4PN、2PN及(E)-2M2BN之群之其他戊烯腈。

在一實施例中，以使二聚化BD化合物在物流954中增濃及在物流955中耗乏之方式操作蒸餾，增濃與耗乏兩者均相對於二聚化BD化合物在物流942中之濃度。在另一實施例中，二聚化BD化合物經由使該等化合物與2M3BN共沸而在物流954中增濃。在另一實施例中，相對於物流954之總質量，物流954包含大於1重量%，例如大於5重量%，例如大於10重量%之2M3BN。

包含3PN及2M3BN之物流955可至少部分轉移至蒸餾裝置960中。在此裝置中，蒸餾物流955以獲得2M3BN增濃之物流967及包含3PN之2M3BN耗乏流300。如2001年12月達拉斯得克薩斯大學之Decio Heringer Coutinho之博士畢業論文的「Nylon Intermediates Refining」章節中所述，物流967可在蒸餾裝置之頂部區域獲得，而物流300可在蒸餾

裝置之底部區域獲得。

圖5說明用於蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物之一蒸餾系統。然而，應瞭解設計及操作其他蒸餾系統以達成相同或基本上相同結果在此項技術中之技能範圍內。舉例而言，移除低沸物之蒸餾步驟可插入如上所述之系統中。亦可共用用於蒸餾來自第一反應區之流出物之設備。舉例而言，藉由蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物獲得之包含3PN及2M3BN的物流可傳送至於蒸餾來自第一反應區(Z_1)之流出物的蒸餾裝置，諸如蒸餾裝置830中以獲得3PN增濃之物流及2M3BN增濃之物流。

圖6之概述

圖6說明具有上部取出物出口、底部取出物出口及側部取出物出口之蒸餾塔之特徵。戊烯腈增濃之物流自頂部取出物出口取出。催化劑增濃之物流自底部取出物出口取出。此蒸餾塔可經設計及操作以最佳化自側部取出物出口取出之沸點介於147與295°C之間的液體之收集。

在圖6中，進料經由物流852引入蒸餾塔850中。物流852中之進料包含(1)戊烯腈，包括3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈，(2)己二腈，(3)沸點介於3-戊烯腈沸點與己二腈沸點之間的化合物，及(4)沸點高於己二腈之化合物。

3-戊烯腈具有147°C之沸點。其他戊烯腈具有低於147°C之沸點。己二腈具有295°C之沸點。沸點介於147°C與295°C之間的化合物在本文中亦稱為「中沸物(intermediate boilers)」。可存在於進料流852中之中沸物包含選自由以下

組成之群之一或多種化合物：苯酚、甲酚、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、甲基戊二腈(MGN)及第三丁基兒茶酚(TBC)。

進料流 852 中沸點高於己二腈之化合物包括催化劑及催化劑降解副產物。經由物流 852 引入蒸餾塔 850 中之進料流可藉由在足以產生丁二烯增濃之物流及丁二烯耗乏流之條件下蒸餾來自第一反應區(Z_1)之反應流出物獲得。此丁二烯耗乏流可經由物流 852 饋送至蒸餾塔 850 中。

在進料入口與上部取出物出口之間提供包含至少一個，例如至少兩個分離段之精餾區段。在圖 6 中，進料入口之位置展示為物流 852 進入蒸餾塔 850 中之位置。此外，上部取出物出口之位置展示為物流 856 退出蒸餾塔 850 之位置。亦在蒸餾塔 850 中在進料流 852 進入蒸餾塔 850 中之位置上提供填料區段 854。相對於戊烯腈在進料流 852 中之濃度，物流 856 富含戊烯腈。

化合物經由物流 858 自蒸餾塔 850 之底部取出物出口取出。相對於催化劑在進料流 852 中之濃度，物流 858 富含催化劑。物流 858 經由泵 860 傳送至物流 862 中。一部分含有催化劑之物流 862 可再循環至第一反應區(Z_1)中且一部分物流 862 可作為淨化流取出，該淨化流隨後例如在液體/液體萃取區中純化。一部分物流 862 作為側部物流 864 取出，其又在熱交換器 866 中加熱。經加熱物流 868 接著返回至蒸餾塔 868 之下部區段中。包含物流 858、泵 860、物流 862、側部物流 864、熱交換器 866、物流 868 及塔底部產物之環路構成用於提供穿過蒸餾塔 850 向上傳送之蒸氣的再沸器區

段。此蒸氣包含戊烯腈蒸氣及己二腈蒸氣。

在此再沸器區段上方且在來自物流**852**之進料之進入點上方，提供液體收集裝置**870**。此液體收集裝置**870**可為煙囪式塔盤(chimney tray)。此液體收集裝置**870**具有至少一個開口，其允許穿過塔向上升高之蒸氣穿過裝置。然而，液體收集裝置**870**不允許穿過塔下降之液體穿過。舉例而言，液體收集裝置**870**可具有用於收集液體之塔盤區段。因此，收集在塔中自液體收集裝置**870**上方某一點下降之液體。

在液體收集裝置**870**中收集之液體經由物流**872**自蒸餾塔取出。此物流**872**經由泵**874**傳送至物流**876**中。物流**874**中所收集液體之一部分作為側部物流**878**取出。物流**876**中所收集液體之一部分在熱交換器**880**中加熱。經加熱物流**882**接著在液體收集裝置**870**上方某一點返回至蒸餾塔中。包含物流**872**、泵**874**、物流**876**、熱交換器**880**、物流**882**及液體收集裝置**870**之環路構成用於加熱所收集液體之再沸器區段。此再沸器區段以使氣化之所收集液體中戊烯腈的百分比大於氣化之所收集液體中己二腈的百分比的方式操作。由熱交換器**880**供應之熱可足以恢復在經由再沸器環路收集及再循環液體期間所損失之熱而無需供應額外熱量。熱交換器**880**可視為調溫加熱器(trim heater)。

液體返回點附近自用於加熱來自側部取出物流**872**之所收集液體之再沸器泵送液體之泵在圖6中展示為物流**882**進入蒸餾塔**850**中之點。液體返回點附近此泵上方之蒸餾塔

區段可視為塔**850**之戊烯腈閃蒸器區段。此戊烯腈閃蒸器區段可含有一或多個呈塔盤或填料形式之分離段。此等分離段在圖6中藉由填料**854**說明。來自戊烯腈閃蒸器之塔頂流富含戊烯腈且通常無需冷凝及回流至閃蒸器中。

蒸餾塔**850**可以使得作為物流**862**取出之催化劑增濃之物流包含至少5重量%戊烯腈(包括3-戊烯腈與2-甲基-3-丁烯腈之總和)的方式操作。蒸餾塔**850**可另外以使得己二腈及中沸物(包括例如MGN、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚)收集於液體收集裝置**870**中的方式操作。所收集液體在物流**878**中取出。此物流**878**可直接或間接(例如傳送至催化劑淨化流中)傳送至萃取區中。以此方式，達成傳送至萃取區中且與再循環催化劑分離之中沸物的量增加。在另一方案中，物流**878**中之化合物可在蒸餾製程中分離及回收。

低沸物、中沸物及高沸物

當1,3-丁烯腈與氰化氫反應時，產生3-戊烯腈與2-甲基-3-丁烯腈兩者。2-甲基-3-丁烯腈之所列沸點為 125°C ，順-2-戊烯腈之所列沸點為 $127\text{-}128^{\circ}\text{C}$ ，且反-3-戊烯腈之所列沸點為 $144\text{-}147^{\circ}\text{C}$ 。在一種製造己二腈之整合方法中，3-戊烯腈與氰化氫反應產生己二腈。己二腈之所列沸點為 295°C 。

當藉由上述方法產生3-戊烯腈及己二腈時，亦可能產生反應副產物及催化劑降解副產物。未反應之反應物亦可夾帶於來自用於產生戊烯腈及己二腈之反應區之流出物中。

來自反應區之流出物中之某些化合物在本文中稱為低沸

物、中沸物或高沸物。

如本文所用，術語「低沸物」係指沸點低於2-甲基-3-丁烯腈之所列沸點(亦即125°C)的化合物。此等低沸物之實例包括1-丁烯、1,3-丁二烯、反-2-丁烯、氰化氫及環己烷。1-丁烯之所列沸點為-6.3°C。1,3-丁二烯之所列沸點為-4.5°C。反-2-丁二烯之所列沸點為1°C。氰化氫之所列沸點為25.7°C。環己烷之所列沸點為80.7°C。(Z)-2M2BN之所列沸點為121.6°C。

沸點介於147°C與295°C之間的化合物在本文中稱為中沸物。3-戊烯腈之所列沸點可高達147°C。295°C為己二腈之所列沸點。作為中沸物之化合物之實例包括C₉單腈、苯酚、甲酚、TBC、MGN及ESN。C₉單腈涵蓋廣泛範圍之沸點介於147°C與295°C之間的化合物。苯酚及甲酚之所列沸點介於180°C與210°C之間。第三丁基兒茶酚(TBC)之所列沸點為285°C。甲基戊二腈，尤其2-甲基戊二腈(MGN)之所列沸點為269-271°C。2-乙基丁二腈(ESN)之所列沸點為264°C。

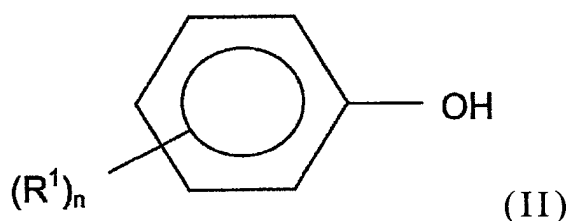
高沸物具有高於己二腈之沸點，亦即高於295°C之所列沸點。高沸物之實例包括TTP或MTTP、含磷配位基降解產物、Ni(CN)₂、ZnCl₂及三苯基硼。

來自反應區Z₁、Z₂及Z₃之流出物包括低沸物、中沸物及高沸物。諸如3-戊烯腈及己二腈之所要產物需要純化，因為此等所要產物之溶液需要與作為低沸物、中沸物及高沸物之雜質分離。欲再循環之催化劑亦需要藉由自包括催化

劑溶液之物流移除某些反應副產物及催化劑降解副產物而純化或再生。

在第一反應區(Z_1)中產生之反應副產物包括 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物。此等 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物可藉由1,3-丁二烯之二聚化及此等二聚體之氫氰化產生。 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物可在用於純化來自第一反應區(Z_1)或第二反應區(Z_2)或第一反應區(Z_1)與第二反應區(Z_2)兩者之催化劑的萃取區中與催化劑分離。 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物之正常沸點通常在 150°C 至 295°C 之範圍內。

來自第一反應區(Z_1)之反應產物可包含一或多種具有下式之酚系化合物



其中 R^1 為H或具有1至4個碳原子之烷基，且 n 為0至4，其限制條件為當式(II)之酚系化合物具有1個以上烷基時，此等烷基可相同或不同。此等酚系化合物之實例包括苯酚及甲酚。特定言之，甲酚用於製造TTP配位基，且苯酚與甲酚兩者用於製造MTTP配位基。因此，當第一含磷配位基為TTP時，甲酚可作為雜質存在，且當第一含磷配位基為MTTP時，苯酚與甲酚兩者可作為雜質存在。甲酚亦可由於TTP配位基之不當水解而在第一反應區(Z_1)中或在萃取區上游之另一點產生。此外，苯酚與甲酚兩者亦可由於

MTTP配位基之不當水解而在第一反應區(Z_1)中或在萃取區上游之另一點產生。苯酚及甲酚雜質之近似沸點落在 180°C 至 210°C 之範圍內。藉由限制進入第三反應區(Z_3)中式(II)酚系化合物的量，第三催化劑，特定言之第三含磷配位基之降解可減少。

在萃取區上游之蒸餾步驟中，諸如3PN及2M3BN之沸點低於例如 150°C 之化合物與沸點較高之含催化劑物流分離。因為第三丁基兒茶酚、 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚之沸點高於 150°C ，所以其可連同催化劑一起在萃取區上游之蒸餾系列中傳送。然而，當第三丁基兒茶酚、 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚存在時，顯著量之此等化合物溶解於萃取區之萃餘物相中。萃餘物相中之 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚可在用於產生欲傳送至萃取區中之二腈再循環流的蒸餾系列中與二腈分離。

催化劑純化

催化劑降解產物及反應副產物之積累可藉由純化在製造己二腈之方法中用於使1,3-丁二烯氫氰化之催化劑的特定方式減少。催化劑可在液體/液體萃取處理中純化。特定言之，可使用各別萃取區來純化第一及第三催化劑。在圖1中，此等區由萃取區150及萃取區370表示。

添加補充催化劑

在第一反應區(Z_1)中之反應過程中，以及在反應器流出物之後續處理中，例如在蒸餾期間，一部分第一催化劑可能降解或損失。需要補充降解或損失之催化劑。如圖1中

所示，已由於降解而損失之催化劑在萃取處理後補充。在圖1中，在催化劑穿過萃取區150後，經由管線145添加補充催化劑至催化劑再循環流146中。然而，應瞭解穿過萃取區150之催化劑可與補充催化劑一起提供且在不同位置再引入反應系統中。

移除 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物

在1,3-丁二烯與HCN在第一反應區(Z_1)中之反應期間產生之反應副產物包括 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物。此等 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物可藉由1,3-丁二烯之二聚化及此等二聚體之氫氰化產生。當此等 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物引入用於藉由使3PN與HCN反應產生己二腈之反應區中時，此等 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物可能與HCN反應而產生不合需要之 $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ 化合物。以下論述移除此等 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物之方法。

$C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物在液體/液體萃取區中與第一催化劑分離。在圖1中，此分離在萃取區150中進行。進入萃餘物流中之 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物可轉而藉由蒸餾移除。在圖2中， $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物經由物流420在塔 K_4 中自己二腈移除。

分別經由管線510及710進入分離區段1000及2000中之萃餘物流中顯著量的 C_9 單腈可連同MGN一起傳送至管線420中。

C_9 單腈在用於自 C_9 單腈移除戊烯腈之蒸餾步驟中可能未與戊烯腈完全分離。因此，藉由蒸餾自萃餘物相之較高沸點組分移除之戊烯腈可含有一些 C_9 單腈。可處理自萃餘物相之較高沸點組分移除之戊烯腈以移除 C_9 單腈。自萃餘物

相之較高沸點組分移除之戊烯腈可用於製備用於再循環至第一反應區(Z_1)、第二反應區(Z_2)或第一反應區(Z_1)與第二反應區(Z_2)兩者中之補充催化劑。

來自步驟(a)之第一反應區之流出物可在單一蒸餾塔中蒸餾以提供2M3BN增濃之物流及3-戊烯腈與 C_9 單腈兩者增濃之物流。可蒸餾3-戊烯腈及 C_9 單腈增濃之物流以使3-戊烯腈與 C_9 單腈分離。

來自步驟(a)之第一反應區之流出物可在單一蒸餾塔中蒸餾以提供(i)2M3BN增濃之物流，(ii)3-戊烯腈增濃之物流，及(iii) C_9 單腈增濃之物流。2M3BN增濃之物流可作為頂部取出物獲取，3-戊烯腈增濃之物流可作為側部取出物獲取，且 C_9 單腈增濃之物流可作為底部取出物獲取。

在本說明書之上下文中， C_9 單腈通常定義為包含總計九個碳原子(C_9)之脂族單腈化合物。具有碳-碳雙鍵之 C_9 單腈能夠進一步與氰化氫反應從而產生 C_{10} 二腈，諸如 $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ 。不受理論束縛，提出 C_9 單腈為具有化學式 $C_8H_{13}C\equiv N$ 之二烯非環狀 C_9 單腈化合物及具有化學式 $C_8H_{13}C\equiv N$ 之單烯環狀 C_9 單腈化合物的各種異構體。具有化學式 $C_8H_{13}C\equiv N$ 之化合物可藉由組合2個1,3-丁二烯分子與1個氰化氫分子而產生。

用以定量製程樣品中五碳戊烯腈異構體(由1,3-丁二烯氫氰化及2-甲基-3-丁烯腈異構化產生)及六碳二腈(由戊烯腈氫氰化產生)之量的氣相層析(GC)方法亦可用於定量 C_9 單腈化合物。視所用GC管柱而定， C_9 單腈可顯示為滯留時

間介於3-戊烯腈與己二腈之彼等峰之間的GC峰；觀測結果與此等C₉單腈在一組指定條件下具有處於在相同條件下3-戊烯腈之沸點與己二腈之沸點之間中間的沸點一致。使用GC/利用電子碰撞電離方法進行之質譜，一或多個正離子之選自由 m/e (質量/電荷比) = 135 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}]^+$ 、134 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{H}]^+$ 、120 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{CH}_3]^+$ 、106 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、95 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}]^+$ 、94 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{C}_3\text{H}_5]^+$ 、及 81 $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N} \text{ 減 } \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}]^+$ 組成之群的觀測結果可接著用於鑑別此等峰中之哪些峰包含C₉單腈並藉此藉由GC分析來定量製程樣品中C₉單腈的量。

在3-戊烯腈在含磷配位基之鎳錯合物及路易斯酸存在下進行氫氰化以產生己二腈期間，GC分析提供以下證據：具有碳-碳雙鍵之某些C₉單腈化合物亦可氫氰化產生具有總計十個碳原子(C₁₀)之脂族二腈化合物。不受理論束縛，咸信此等C₁₀二腈為具有化學式 $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 之單烯非環狀C₁₀二腈化合物及具有化學式 $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 之環狀C₁₀二腈化合物的各種異構體。

C₁₀二腈顯示GC峰具有滯留時間在用作GC內標之1,6-二氰基己烷[八碳二腈]之滯留時間之前及之後。使用GC/利用電子碰撞電離方法之質譜，一或多個正離子選自由 m/e (質量/電荷比) = 162 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2]^+$ 、161 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{H}]^+$ 、147 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{CH}_3]^+$ 、135 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{C}_2\text{H}_3]^+$ 或 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{HC}\equiv\text{N}]^+$ 、134 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{C}_2\text{H}_4]^+$ 、122 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2 \text{ 減 } \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}]^+$ 、121 $[\text{C}_8\text{H}_{14}$

$(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 減 C_3H_5]+、120 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 減 C_3H_6]+、119 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 減 C_3H_7]+ 及 105 $[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ 減 C_4H_9]+ 組成之群的觀測可用於鑑別此等峰中包含 C_{10} 二腈之峰並進而藉由 GC 分析來定量製程樣品中 C_{10} 二腈的量。

第三丁基兒茶酚之移除

第三丁基兒茶酚(TBC)為一種聚合抑制劑，其抑制1,3-丁二烯之聚合，尤其在儲存1,3-丁二烯時。1,3-丁二烯之商業來源通常包括少量TBC以抑制1,3-丁二烯聚合。

TBC可與某些含磷配位基，諸如單牙亞磷酸酯配位基及雙牙亞磷酸酯配位基反應。氫氰化催化劑可包含可與TBC反應之含磷配位基。

歐洲專利公開案第1 344 770號描述TBC與包含亞磷酸酯、亞膦酸酯及次膦酸酯配位基之氫氰化催化劑反應的問題。問題在使用雙牙配位基時明顯，因為此等配位基傾向於少量使用且昂貴。EP 1 344 770描述藉由多種技術移除TBC，包括氣化或使液體1,3-丁二烯流經吸收床，諸如氧化鋁。

TBC可在液體/液體萃取區中與第一催化劑分離。在圖1中，此分離在萃取區150中進行。進入萃餘物流中之TBC可進而藉由蒸餾移除。在圖2中，TBC連同甲基戊二腈一起經由流420在塔K₄中由己二腈移除。然而，因為TBC傾向在介於甲基戊二腈與己二腈沸騰溫度之間的溫度沸騰，所以藉由蒸餾移除TBC可能困難，且管線515中萃餘物流中之至少一部分第三丁基兒茶酚可能需要幾次通過二腈回

收環路以移除。舉例而言，第三丁基兒茶酚可連同管線 500 中二腈增濃流一起傳送至萃取區 150 中。然而，因為第三丁基兒茶酚例如相較於環己烷相對具有極性，所以其在萃取區 150 中傾向於分離至萃餘物相中。以此方式，阻止第三丁基兒茶酚向下游傳送，例如傳送至圖 1 中所示之第三反應區 (Z_3) 中。MGN 之沸點在 269°C 至 271°C 之範圍內，第三丁基兒茶酚之沸點為 285°C ，己二腈之沸點為 295°C 。因此，藉由控制塔 K_4 中之蒸餾條件，萃餘物流中任何第三丁基兒茶酚之至少一部分可連同 MGN 一起移除於管線 420 中。

含磷配位基視其組成而可能與或不與 TBC 反應。當第一含磷配位基不與 TBC 反應時，TBC 可進入第一萃取區之萃餘物相中。此萃餘物相中之 TBC 可基本上截留在萃餘物相中或可如上所述藉由蒸餾逐漸移除。以此方式，阻止 TBC 傳送至下游，在下游中 TBC 可能與第三含磷配位基反應。

當 TBC 與第一含磷配位基反應時，亦阻止其傳送至下游而可能與第三含磷配位基反應。TBC 可與某些含磷配位基 (諸如含亞磷酸酯配位基) 反應產生酚系化合物作為副產物。舉例而言，TBC 可與 TTP 反應產生甲酚，且 TBC 可與 MTTP 反應產生苯酚及甲酚。當 TBC 與第一含磷配位基之反應產生酚系化合物時，此等酚系化合物可進入第一萃取區之萃餘物相中，且酚系化合物可藉由蒸餾萃餘物相進行移除。以此方式，阻止因 TBC 與第一含磷配位基反應產生之酚系化合物傳送至下游，在下游此等酚系化合物潛在地

可與第三含磷配位基反應。

移除酚系化合物

諸如苯酚及甲酚之酚系化合物可作為催化劑雜質存在於用於使BD與HCN反應或用於使2M3BN異構化之催化劑中。酚系化合物可由含磷配位基之水解產生。酚系化合物可與用於使3PN與HCN反應之催化劑中之配位基反應。酚系化合物與催化劑配位基之此等反應可能導致3PN與HCN反應之產率或效率降低。

酚系化合物自用於3PN與HCN反應之反應區上游的反應流移除。

酚系化合物在液體/液體萃取區中與第一催化劑分離。在圖1中，此分離在萃取區150中進行。進入萃餘物流中之酚系化合物可轉而藉由蒸餾移除。在圖2中，酚系化合物經由物流420在塔K₄中自己二腈移除。

第一含磷配位基、第二含磷配位基及第三含磷配位基可為可與酚系化合物，諸如苯酚或甲酚反應之配位基。此等反應性配位基可為亞磷酸酯配位基或亞膦酸酯配位基或次膦酸酯配位基。

酚系化合物可為第一含磷配位基之來源中之雜質。舉例而言，TTP(亦即參(甲苯基)亞磷酸酯)或MTTP可藉由使至少一種式(II)之酚系化合物與PCl₃反應產生。當酚系化合物為第一含磷配位基之來源中之雜質時，酚系化合物連同該第一含磷配位基一起饋送至步驟(a)中。

酚系化合物可藉由使催化劑降解之水解反應產生。催化

劑中之某些含磷配位基，諸如亞磷酸酯配位基或亞膦酸酯配位基或次膦酸酯配位基與水反應產生酚系化合物。舉例而言，TTP(亦即參(甲苯基)亞磷酸酯)與水反應產生甲酚，且MTTP與水反應產生苯酚與甲酚之混合物。酚系化合物及含磷配位基降解產物可因發生於第三反應區上游之水解反應產生。舉例而言，水解反應可在第一反應區中或在第一反應區下游，例如在蒸餾塔中發生。含磷配位基降解產物亦可因發生於第三反應區上游之氧化反應或氧化反應與水解反應兩者產生。

若水或另一質子性化合物(諸如第三丁基兒茶酚)存在於獲取淨化流之點之上游的系統中，則酚系化合物可因第一含磷配位基水解或第一含磷配位基與質子性化合物反應產生。若產生酚系化合物，則其可存在於催化劑再循環流140及催化劑淨化流126中。連同第一含磷配位基一起引入第一反應區(Z_1)中之酚系化合物亦可存在於催化劑再循環流140及催化劑淨化流126中。至少一部分式(II)之酚系化合物將在萃取區150中連同某些反應副產物及例如因第一催化劑氧化產生的某些催化劑降解產物一起萃取至萃餘物相中。

移除含磷配位基降解產物

當氫氰化催化劑包含含磷配位基時，該配位基可由於水解反應或氧化反應而降解。此等水解反應或氧化反應會產生不當雜質。含磷配位基之水解及氧化產物論述於美國專利第3,773,809號中。

含磷配位基降解產物自用於3PN與HCN反應之反應區上游的反應流移除。

含磷配位基降解產物在液體/液體萃取區中與第一催化劑分離。在圖1中，此分離在萃取區150中進行。進入萃餘物流中之含磷配位基降解產物可轉而藉由蒸餾移除。在圖2中，含磷配位基降解產物經由物流640在塔K₃中自二腈移除。

移除甲基戊二腈(MGN)

當1,3-丁二烯與氰化氫反應產生作為單腈化合物之3-戊烯腈時，亦可能產生少量二腈化合物，包括己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)。甲基戊二腈之積累可引起與催化劑純化及再循環、催化劑/配位基穩定性及蒸餾塔再沸器中之催化劑熱敏感性相關的問題。

藉由移除在1,3-丁二烯與氰化氫之反應中產生之MGN的特定方式來使甲基戊二腈(MGN)之積累減至最少。

MGN在液體/液體萃取區中與第一催化劑分離。在圖1中，此分離在萃取區150中進行。進入萃餘物流中之MGN可轉而藉由蒸餾移除。在圖2中，MGN經由物流420在塔K₄中自己二腈移除。

阻止路易斯酸進入第一反應區(Z₁)中

諸如3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈之戊烯腈係在1,3-丁烯腈與氰化氫在催化劑存在下之反應中產生。然而，在此反應中，諸如己二腈及甲基戊二腈之二腈亦作為副產物產生。若在BD與HCN之此反應期間存在路易斯酸促進劑，

則包括甲基戊二腈之二腈之產生增加。當不合需要之甲基戊二腈在1,3-丁二烯與HCN反應之過程中產生時，本來將轉化成所要己二腈之有價值的1,3-丁二烯反應物顯著損失。

3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈可藉由蒸餾與催化劑分離並回收。分離之催化劑可再循環。然而，二腈較難以與催化劑分離且傾向於積累在催化劑再循環流中。二腈在用於1,3-丁二烯氫氰化之反應器中之積累可降低有效反應器體積，藉此負面影響反應效率。此外，二腈在濃縮催化劑組合物(諸如存在於某些蒸餾塔底部產物中之濃縮催化劑組合物)中之積累可導致催化劑分解或沈澱。

藉由限制路易斯酸流入用於1,3-丁二烯與氫化氫反應之反應區中來使二腈之不當產生及二腈在催化劑再循環流中之不當積累的影響降至最低。可藉由自催化劑再循環流移除甲基戊二腈來進一步使二腈在催化劑再循環流中之不當積累的影響降至最低。

1,3-丁二烯在第一反應區 Z_1 中之氫氰化

如圖1中所示，含有1,3-丁二烯(BD)之原料可例如經由管線100饋送至第一反應區(Z_1)中，氫化氫進料可例如經由管線120饋送至第一反應區(Z_1)中，且第一催化劑可例如經由管線140饋送至第一反應區(Z_1)中。

1,3-丁二烯原料

以原料之總重量計，1,3-丁二烯原料可包含至少98 wt%、較佳至少99 wt%、且更佳至少99.5 wt% 1,3-丁二

烯。在一實施例中，以原料之總重量計，原料包含99.5至99.9 wt% 1,3-丁二烯。原料之其餘部分可包含殘餘含量之不合需要的雜質，諸如丁烷、丁烯、1,2-丁二烯及炔類，諸如丙炔。原料亦可包含第三丁基兒茶酚(TBC)，例如4-第三丁基兒茶酚。至少95%之TBC可以4-第三丁基兒茶酚形式存在。存在於原料中之一部分TBC可視情況在將1,3-丁二烯饋入第一反應步驟中之前移除。含有BD之進料可包含少於總計100 ppm之炔類。

HCN進料

饋送至第一反應區(Z_1)及第三反應區(Z_3)中之 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 進料可為安德盧梭法(Andrussow process)之產物，其在進入烯烴氫氰化反應區中之前藉由蒸餾乾燥至水含量少於約250 ppm，例如水含量少於125 ppm，例如水含量少於80 ppm。然而，HCN進料將通常含有至少一些水。極乾燥HCN不穩定，且出於此原因，提供完全無水之HCN可能不合需要。因此，HCN進料可包含至少10 ppm，例如至少25 ppm，例如至少50 ppm之水。

氰化氫($\text{HC}\equiv\text{N}$)較佳實質上不含一氧化碳、氧氣及氮。此 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 可以蒸氣、液體或其混合物形式引入第一反應區(Z_1)及第三反應區(Z_3)中；參見例如歐洲專利公開案第1 344 770號。作為替代，可使用氰醇作為 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之來源；參見例如美國專利第3,655,723號。

第一反應區(Z_1)中之設備

$\text{HC}\equiv\text{N}$ 進料、含有BD之進料及催化劑組合物在可含於熟

習此項技術者已知之任何適合設備中之反應區中接觸。可使用一或多件習知設備來提供反應區，例如連續攪拌槽反應器、環型氣泡塔反應器、氣體循環反應器、氣泡塔反應器、管狀反應器或其組合，視情況具有用於移除至少一部分反應熱之裝置。

第一反應區(Z_1)中之反應條件

非氧化及無水環境會延遲催化劑之氧化鈍化。因此，通常使用乾燥惰性氛圍，例如氮氣，但可以經由氧化及水解損失一部分催化劑為代價使用空氣。

較佳使用實質上不含氧氣、炔類及水之BD進行1,3-丁二烯(BD)氫氰化。BD可以蒸氣、液體或其混合物形式引入氫氰化反應區中；參見例如歐洲專利公開案第1 344 770號。BD在接觸催化劑之前可至少部分耗乏第三丁基兒茶酚。

BD氫氰化反應溫度通常維持在約 -25°C 至約 200°C 之範圍內，例如在約 0°C 至約 150°C 之範圍內。一般而言，反應壓力應足以維持BD及 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與溶解於液體反應混合物中之催化劑接觸，其中此壓力至少部分為存在於反應混合物中之未反應BD之量的函數。儘管所揭示之方法不受此反應步驟之壓力上限限制，但出於實用目的，壓力可通常在約15絕對磅/平方吋(psia)至約300絕對磅/平方吋(約1.03巴(bar)至約20.7巴)之範圍內。

BD與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之總進料莫耳比可在約1:1至約100:1之範圍內，例如在約1:1至約2:1之範圍內。反應區內之過量BD可

使BD氫氰化反應期間二腈之形成減少。

在 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與BD之反應中， $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與催化劑之進料莫耳比可在約5:1至約100,000:1之範圍內，例如在約100:1至約5,000:1之範圍內。

在第一催化劑包含單牙配位基之一實施例中， $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與BD之反應之催化劑中單牙配位基與鎳的莫耳比可為約4:1至約50:1，例如約4:1至約30:1，例如約4:1至約15:1。

BD氫氰化反應區中之滯留時間通常根據對獲得BD、 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 或其組合之某一程度之轉化的需要來確定。BD氫氰化反應區可包含一或多個實體反應器。舉例而言，BD氫氰化區可包括一或多個塞式流動反應器與一或多個連續攪拌槽反應器的組合。當使用實質上提供連續攪拌槽反應器之混合特性之反應器時，「滯留時間」為組合之進料置換此反應步驟之1個反應器體積所需的時間。除滯留時間之外，催化劑濃度及反應溫度亦將影響反應物向產物之轉化。一般而言，滯留時間將在約0.1小時至約15小時之範圍內，例如在約1小時至約10小時之範圍內。 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 轉化率可例如大於99%。一般而言，BD氫氰化反應區中之BD轉化率可小於99%，例如總計介於80與95%之間，例如總計為90%。 HCN 可在氫氰化反應區內階段性添加。

蒸餾來自第一反應區(Z_1)之反應器流出物

來自BD氫氰化反應區之反應產物混合物(包括BD、3PN、2M3BN及催化劑)可在一或多個蒸餾裝置中蒸餾以回收BD增濃之物流、包括3PN及2M3BN之戊烯腈增濃之物

流、及包括催化劑之催化劑增濃之物流。BD增濃之物流及催化劑增濃之物流可再循環至BD氫氰化反應中。戊烯腈增濃之物流可進一步蒸餾以獲得2M3BN增濃之物流及包括3PN之2M3BN耗乏流。

來自BD氫氰化製程之2M3BN增濃之物流可為饋送至2M3BN異構化製程之2M3BN進料。在圖1及圖4中，此2M3BN增濃之物流由物流200表示。包括3PN之2M3BN耗乏流可用作饋送至第三反應區(Z_3)中之3PN進料。包括3PN之2M3BN耗乏流在圖4中表示為物流838。

如上所述，1,3-丁二烯與氰化氫在第一催化劑存在下在第一反應區(Z_1)中之反應產生包含1,3-丁二烯、3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈及第一催化劑之第一反應流出物(物流122)。反應流出物之此等組分可至少部分藉由由圖1中之分離區段125示意性表示之一或多個蒸餾步驟進行分離。分離區段125之一實例更詳細展示於圖4中。特定言之，此等蒸餾步驟可在一或多個蒸餾塔中進行以提供：

- 1) 至少一種1,3-丁二烯增濃之物流812及824；
- 2) 第一2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流200；
- 3) 第一3-戊烯腈增濃之物流838；及
- 4) 第一催化劑增濃之物流140。

此等物流富含特定組分，因為其具有濃度比管線122中來自第一反應區(Z_1)之流出物高的此等組分。舉例而言，第一催化劑增濃之物流140具有濃度比管線122中之流出物流高的催化劑。第一2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流200及第

一 3-戊烯腈增濃之物流 **838** 可各含有少於總計 500 百萬分份 (以重量計) 之含磷配位基，例如少於 350 百萬分份 (以重量計) 之含磷配位基，例如少於 200 百萬分份 (以重量計) 之含磷配位基。若來自第一反應區 (Z_1) 之流出物中存在過量二腈，則催化劑可能會熱降解，從而導致鎳/配位基錯合物在用於獲得第一催化劑增濃之物流 **140** 之蒸餾裝置的塔底部產物中解離。

可藉由蒸餾方法使 3-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈混合物與至少一種含磷配位基至少部分分離。舉例而言，此分離可藉由包含進料入口；上部取出物出口；及底部取出物出口之蒸餾裝置促成。包含 3PN、2M3BN 及至少一種包括含磷配位基之催化劑的含磷配位基流 (諸如物流 **813**) 可經由進料入口流入第一蒸餾裝置之進料段中。蒸餾裝置可包括汽提區段、精餾區段或兩者。在進料入口與上部取出物出口之間可存在至少 1 個分離段。包含 3-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈之戊烯腈增濃之物流可自上部取出物出口取出。相對於饋送至蒸餾塔中之含磷配位基流，此物流耗乏至少一種含磷配位基。戊烯腈耗乏流可自底部取出物出口取出。相對於饋送至蒸餾塔中之含磷配位基流，此戊烯腈耗乏流富含含磷配位基。可操作第一蒸餾裝置以使戊烯腈耗乏流包含至少 5 重量% 戊烯腈 (包括 3-戊烯腈與 2-甲基-3-丁烯腈之總和)。

包含 3-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈之戊烯腈增濃之物流可在第二蒸餾裝置中蒸餾以獲得作為頂部產物的 2-甲基-3-丁

烯腈增濃之物流及作為底部產物的2-甲基-3-丁烯腈耗乏流(亦即3-戊烯腈增濃之物流)。

第一3-戊烯腈增濃之物流可包含少量2-甲基-3-丁烯腈。此等少量2-甲基-3-丁烯腈可在一或多個蒸餾塔中與3-戊烯腈分離，其中2-甲基-3-丁烯腈作為頂部產物回收且3-戊烯腈作為底部產物回收。舉例而言，可組合兩個或兩個以上3-戊烯腈增濃之物流且在單一或共用蒸餾塔中蒸餾或此等物流可在各別蒸餾塔中蒸餾。由此蒸餾回收之2-甲基-3-丁烯腈可作為進料傳送至第二反應區(Z_2)中，且由此蒸餾回收之3-戊烯腈可作為進料傳送至第三反應區(Z_3)中。

蒸餾來自 Z_1 之流出物以最佳化中沸物之移除

可藉由以特定方式蒸餾來自第一反應區(Z_1)之反應產物流來促進自反應系統移除中沸物，諸如MGN、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚。舉例而言，在自來自第一反應區(Z_1)之反應產物流移除未反應之1,3-丁二烯及氰化氫之後，包含戊烯腈、零價鎳及第一含磷配位基之物流可饋送至具有進料入口、上部取出物出口及底部取出物出口之蒸餾塔中。蒸餾塔可具有汽提區段、精餾區段或兩者。包含至少一個分離段之精餾區段提供於進料入口與上部取出物出口之間。戊烯腈增濃之物流自上部取出物出口取出。催化劑增濃之物流自底部取出物出口取出。蒸餾塔以使催化劑增濃之物流包含至少5重量%戊烯腈(包括3-戊烯腈與2-甲基-3-丁烯腈之總和)的方式操作。以此方式，中沸物傾向於傳送至催化劑增濃之物流中。此等化合物可接著藉由

萃取製程自反應系統至少部分移除至萃餘物中且藉由上述萃餘物處理製程自萃餘物至少部分移除。

在用於蒸餾來自第一反應區(Z_1)之耗乏1,3-丁二烯及氰化氫之反應產物流的此製程之一修改形式中，蒸餾塔另外具有側部取出物出口。包含至少2個分離段之精餾區段提供於進料入口與上部取出物出口之間。戊烯腈增濃之物流自上部取出物出口取出。催化劑增濃之物流自底部入口取出。蒸餾塔另外在精餾區段中具有液體收集裝置，諸如煙囪式塔盤。精餾區段之液體收集裝置中之液體在介於進料段與上部取出物出口之間的位置收集。取出至少一部分所收集之液體以獲得側部取出物流。蒸餾塔可以使得催化劑增濃之物流包含至少5重量%戊烯腈(包括3-戊烯腈與2-甲基-3-丁烯腈之總和)的方式操作。蒸餾塔亦可以使得二腈及中沸物(諸如MGN、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚)傾向於經由側部取出物出口離開塔的方式操作。來自側部取出物之物流可接著直接或間接傳送至萃取系統中。在另一實施例中，來自側部取出物之物流傳送至蒸餾塔中以選擇性移除苯酚、甲酚及 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物。以此方式，使至少一部分 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚與再循環之催化劑分離。

第一催化劑之再循環及純化

第一催化劑增濃之物流自分離區段125流經管線140。取出管線140中此催化劑增濃之物流的一部分，形成穿過管線126之第一催化劑淨化流。此淨化流包含第一催化劑、

催化劑降解產物及反應副產物。來自管線126中第一催化劑淨化物之第一催化劑的至少一部分饋送至包含液體-液體萃取之第一催化劑再生區中以使催化劑降解產物及反應副產物與第一催化劑至少部分分離。

物流140中第一催化劑之至少80%、較佳至少90%，例如93至96%、至少99%、至少99.9%及實質上全部再循環。一部分第一催化劑再循環流140在淨化流126中取出以進行純化及回收。在所揭示方法之實施例中，最小量的所取出、純化、回收及視情況進行處理以增加其鎳含量之循環催化劑係選自2重量%、5重量%、10重量%、15重量%及20重量%之循環催化劑。在其他實施例中，少於100重量%、75重量%、50重量%及25重量%之循環催化劑可取出、純化、回收及視情況進行處理以增加其鎳含量。純化及回收之催化劑接著返回至第一(Z_1)或第二(Z_2)反應區中。

應用於第一及第三催化劑之純化步驟分開進行以避免(至少降低至如上文所述之最低程度)第一催化劑與第三催化劑在第一(Z_1)及第二(Z_2)反應區以及第三(Z_3)反應區中共混。

在催化劑再生區中進行之製程可包含以下步驟：

- 1) 將包含二腈之二腈流及包含萃取溶劑之萃取溶劑流引入萃取區中；
- 2) 使催化劑淨化物與來自萃取溶劑流之萃取溶劑及來自二腈流之二腈在萃取區中接觸以在萃取區內獲得至少2個不可混溶液體相，包括萃取物相及萃餘物相；

- 3) 自萃取物相取出包含萃取溶劑及催化劑之萃取物流；
- 4) 自萃餘物相取出包含二腈、催化劑降解產物及反應副產物之萃餘物流；
- 5) 蒸餾萃取物流以獲得至少一個萃取溶劑增濃之物流及包含經分離催化劑之萃取溶劑耗乏流(亦即催化劑增濃之物流)；及
- 6) 視情況以一或多個步驟蒸餾萃餘物相以淨化催化劑降解產物且提供此等催化劑降解產物耗乏之二腈流。催化劑降解產物之沸點可低於或高於己二腈，且此視情況選用之蒸餾步驟可由一般技術者考慮欲蒸餾組分之蒸氣-液體平衡資料進行相應組態。

催化劑之純化或再生使得催化劑降解產物被移除。此等催化劑降解產物可包括以下一或多者：例如一或多種含磷配位基水解產物，例如苯酚及經取代苯酚；一或多種含磷配位基氧化產物，諸如由亞磷酸酯配位基氧化產生之磷酸酯； $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ ；配位基水解產物及鎳金屬。

催化劑之純化或再生亦使得反應副產物被移除。此等反應副產物之實例包括 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基戊二腈及乙基丁二腈。

第一萃取區

第一萃取區展示於圖1中。催化劑淨化流126饋送至液體/液體萃取區150中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線130饋送至液體/液體萃取區150中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線500饋送至液體/液體萃取區150中。經

由管線 500 引入萃取區 150 中之極性溶劑包含己二腈。催化劑淨化流 126 包含在第一反應區 (Z_1) 中形成之反應副產物及催化劑降解副產物。在萃取區 150 中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含極性溶劑及例如反應副產物及催化劑降解產物之極性相 (例如萃餘物)。非極性相經由管線 134 自萃取區 150 取至蒸餾塔 155 中。極性相經由管線 510 自萃取區 150 取至分離區段 1000 中。

提供至萃取區之萃取溶劑可為至少一種選自由以下組成之群之烴化合物：直鏈脂族烴、分支鏈脂族烴、未經取代之環脂族烴及經烷基取代之環脂族烴。此等萃取溶劑可在 1 個大氣壓下在 30°C 至 135°C ，例如 60°C 至 100°C 之範圍內沸騰。饋送至萃取區中之二腈進料可主要由己二腈構成。MGN 及 ESN 可在再循環至液體/液體萃取區中之前自二腈流至少部分移除。

萃取區可包含複數個萃取段。催化劑淨化流及視情況包含中沸物之側部取出物流可饋入萃取區之不同萃取段中。側部取出物流可在蒸餾含有催化劑之戊烯腈期間產生，獲得作為上部取出物的戊烯腈增濃之物流及作為下部取出物的催化劑增濃之物流。催化劑淨化流與側部取出物流兩者均可包含二腈及中沸物，諸如 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚。萃取物相及萃餘物相可以逆流方式在萃取區內流動。包含中沸物之上述側部取出物流可饋入多段萃取區中及比第一段更接近取出萃餘物相之萃取段的萃取段中。萃取溶劑可饋入萃取區之自萃取區取出萃餘物相以獲得萃餘物流

的相同萃取段中。催化劑增濃之物流可饋入萃取區之自萃取區取出萃取物相以獲得萃取物流的相同萃取段中。在多段萃取區中，一部分催化劑增濃之物流亦可饋入萃取區之自萃取區取出萃餘物相以獲得萃餘物流的相同萃取段中。

包含來自補充催化劑反應器之補充催化劑之物流亦可引入萃取區下游之催化劑環路中。在包含例如至少3個，例如至少4個，例如至少5個萃取段之多段萃取區中，催化劑之補充亞磷酸酯配位基可在饋入催化劑淨化流之階段附近引入。

在產生萃取物相及萃餘物相之萃取區中，單腈化合物之總莫耳數除以二腈化合物之總莫耳數的莫耳比應足以達成此相分離。舉例而言，此莫耳比可介於0與0.5，例如0.005至0.5，例如0.01至0.25，例如0.05至0.20，例如0.05與0.15，例如0.1與0.5之間。萃取區中之單腈可包括4-戊烯腈、3-戊烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈及戊腈。萃取區中之二腈可包括己二腈、2-甲基戊二腈及乙基丁二腈。為達成將催化劑適當萃取至萃取溶劑相中，應控制催化劑增濃之物流向萃取區中之流動及萃取溶劑相自萃取區之流動。此外，應控制催化劑增濃之物流向萃取區中之流動及萃取溶劑向萃取區中之流動。舉例而言，進入萃取區中之萃取溶劑之質量流量除以饋送至萃取區中以供接觸的二腈及催化劑進料之質量流量之總和的比率可小於約2，例如小於1.5，例如小於1.2。另外，應控制自萃取區取出之萃餘物流之流動及催化劑流向萃取區中之

流動。舉例而言，自萃取區取出之萃餘物流之質量流量除以進入萃取區中以供接觸的戊烯腈耗乏流之質量流量的比率可大於約0.9。Walter之美國專利第3,773,809號教示一種適合液體/液體萃取方法之一實例。

萃取區中促進相分離及催化劑萃取之溫度可為25°C至135°C，例如25°C至90°C，例如50°C至75°C。萃取區中單腈(例如來自組合之催化劑增濃之物流及二腈流)之濃度例如可介於總單腈之2-20重量%，例如5-15重量%之間，其中單腈組分計算為包含2-戊烯腈、3-戊烯腈、4-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈及戊腈之單腈化合物之重量的總和。

萃取溶劑之再循環

非極性溶劑可蒸餾回收且再循環至萃取區中用於純化(亦即再生)催化劑。舉例而言，如圖1中所示，非極性溶劑可在蒸餾塔155中蒸餾回收且經由管線130返回至萃取區150中。萃取區150、管線134、蒸餾塔155及管線130共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。萃取區150、管線510、分離區段1000及管線500共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。

萃取物流可在至少一個蒸餾塔中在1絕對磅/平方吋至22絕對磅/平方吋(0.07巴至1.5巴)壓力下及低於約160°C，例如低於約150°C，例如低於約140°C之基礎溫度(base temperature)下蒸餾。選擇基礎溫度以便部分維持催化劑組合物之熱穩定性。

蒸餾來自第一反應區(Z_1)之萃餘物

來自萃取區之萃餘物流可在一或多個蒸餾塔中蒸餾以使二腈與萃餘物流之其他組分，諸如萃取溶劑、戊烯腈、反應副產物及催化劑降解產物分離。與萃餘物流之其他組分分離之二腈可接著再循環至萃取區中。

萃餘物相之蒸餾展示於如上所述之圖2中。

儘管大部分萃取溶劑在萃取區中分離至溶劑相中，但一些萃取溶劑萃取至萃餘物相中。因此，萃餘物流包含一些萃取溶劑。萃餘物流可另外包含以下一或多者：至少一種戊烯腈（通常為戊烯腈之混合物）、第三丁基兒茶酚、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚、甲酚及包含己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)之二腈。在萃餘物流之第一蒸餾步驟中，沸點低於戊烯腈之萃取溶劑可與萃餘物流之其他較高沸點組分分離獲得萃取溶劑耗乏之萃餘物流。此等萃取溶劑之沸點可為例如30°C至135°C，例如60°C至100°C。該種萃取溶劑之一實例為環己烷，其沸點(BP)為81°C。

在萃餘物流之第二蒸餾步驟中，戊烯腈可自萃餘物流之其他較高沸點組分移除獲得戊烯腈耗乏之萃餘物流。此戊烯腈耗乏之萃餘物流可包含例如總計至少0.01重量%，例如至少0.07重量%，例如至少0.1重量%，例如少於1重量%之包括4-戊烯腈、3-戊烯腈及2-戊烯腈之總和的戊烯腈。可作為塔頂物流在此第二蒸餾步驟中移除之戊烯腈之實例包括2-甲基-3-丁烯腈、反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈及順-2-戊烯腈。此等移除之戊烯腈之近似沸點可在

120°C 至 150°C 之範圍內。塔可在足以使大部分中沸物，諸如 C₉ 單腈保留在戊烯腈耗乏流中之條件下操作。此等條件可涉及對塔進行操作以使得至少一些戊烯腈包括在戊烯腈耗乏流中。

在上述第二蒸餾步驟中獲得之戊烯腈耗乏之萃餘物流可引入至少一個第三蒸餾步驟中。在此第三蒸餾步驟中，沸點高於二腈之組合物作為底部物流與二腈及諸如第三丁基兒茶酚、C₈H₁₃C≡N 化合物、苯酚及甲酚之化合物(若存在)分離。此等底部產物之沸點可為例如至少 300°C。相反，來自上述第二蒸餾步驟之戊烯腈耗乏之萃餘物流中的大部分二腈將傾向於具有在 260°C 至 300°C 之近似範圍內的沸點。

萃餘物流之第三蒸餾步驟可在一或多個蒸餾塔中進行。在此第三蒸餾步驟使用單一蒸餾塔的一實例中，沸點例如低於 250°C 之化合物作為塔頂物流取出，沸點例如為 260°C 至 300°C 之化合物作為側部取出物自蒸餾塔取出，且沸點例如高於 300°C 之化合物作為底部物流取出。在第三蒸餾步驟之此實例中，塔頂物流可包含諸如 C₈H₁₃C≡N 化合物、苯酚及甲酚之化合物，側部物流可包含諸如第三丁基兒茶酚及二腈之化合物，且底部物流可包含諸如催化劑降解產物(包括例如 Ni(CN)₂ 及由有機亞磷酸酯配位基氧化形成之有機磷酸酯)之化合物。舉例而言，參(甲苯基)磷酸酯為參(甲苯基)亞磷酸酯之氧化副產物。

此分離亦可在 2 個蒸餾塔中進行。當第三蒸餾步驟使用 2

個蒸餾塔時，可操作第一蒸餾塔以產生包含沸點高於 300°C 之化合物之底部物流及包含二腈及例如 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚之塔頂物流。此塔頂物流可接著傳送至第二蒸餾塔中以產生作為底部物流之二腈及包含 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚之塔頂物流。

當來自第三蒸餾步驟之二腈流包含甲基戊二腈(MGN)，特定言之2-甲基戊二腈(2-MGN)時，可進一步蒸餾此物流以自此物流移除MGN，藉此產生用於再循環至萃取區中之己二腈增濃之物流。2-MGN具有 269°C 至 271°C 之近似沸點，而己二腈具有 295°C 之近似沸點。第三丁基兒茶酚，尤其4-第三丁基兒茶酚，具有 285°C 之沸點。上述用於處理萃餘物流之第三蒸餾步驟之塔頂分割點亦可調整以使得MGN連同 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚一起作為具有側部取出口之單一蒸餾塔的塔頂物或當使用2個塔時作為第二蒸餾塔之塔頂物加以移除。自己二腈移除MGN防止MGN之不當積累。MGN之移除亦有助於自催化劑再循環流及整個反應系統移除 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、苯酚及甲酚。移除MGN另外有助於移除任何2-乙基丁二腈，其為ADN及MGN之異構體。2-乙基丁二腈之沸點為 264°C 。二腈流中任何第三丁基兒茶酚之至少一部分可與MGN一起移除。自蒸餾塔回收之含MGN物流可進一步藉由移除雜質(諸如苯酚、甲酚及TBC)進行純化。經純化之MGN可進行商業銷售。MGN適用作纖維工業中之溶劑/中間物。

儘管以上描述用於將來自萃取區之萃餘物流轉化成經純

化之己二腈流(其轉而再循環至萃取區中)的特定蒸餾步驟，但應瞭解其他蒸餾步驟為可能的。設計及操作此等步驟在此項技術中之普通技能範圍內。自萃餘物中己二腈移除之化合物的物流可處置、進一步精製、用於不同反應製程中或再循環至總反應系統中之適當點。

來自上述第三蒸餾步驟之包含催化劑降解產物的底部產物可傳送至刮膜式蒸發器(WFE)中以回收此等底部產物中之己二腈。刮膜式蒸發器亦可用於在己二腈回收區段3000中自催化劑降解產物回收己二腈。來自分離區段1000及分離區段2000之催化劑降解產物可饋送至己二腈回收區段3000中之刮膜式蒸發器中以回收在此等區段中與二腈分離之所有濃縮催化劑降解產物中的己二腈。

再循環催化劑引入第一反應區(Z_1)中

在催化劑已穿過用於自催化劑蒸餾非極性溶劑之蒸餾裝置後，經純化(亦即經再生)之催化劑可再循環至第一反應區中。當第一及第二催化劑包含相同含磷配位基時，至少一部分經純化(亦即經再生)之第二催化劑可再循環至第一反應區中。舉例而言，參考圖1，蒸餾塔155之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此經部分純化之催化劑可經由管線156及146自蒸餾塔155獲取以引入催化劑再循環管線140中以便再循環至第一反應區(Z_1)中。視情況，側部物流可自管線246取至管線200或240中，且此側部物流可用作饋送至第二反應區(Z_2)中之催化劑進料。隨後饋送至第二反應區(Z_2)中之任何經部分純化之第一催化劑流可與例如

經由管線245提供之其他零價Ni及/或第一含磷配位基一起提供。儘管圖1中未示，但管線245可視情況直接饋送至管線246或管線248而非管線240中。

管線156中來自塔155之塔底部產物的組成可包含例如1-2 wt%零價Ni、70-90 wt%含磷配位基、少於4 wt%萃取區150中所用之非極性溶劑(諸如環己烷)、少於10 wt%戊烯腈、及少於10 wt%二腈。

第二反應區(Z_2)中2-甲基-3-丁烯腈之異構化

如圖1中所示，含有2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之原料可例如經由管線222饋送至第二反應區(Z_2)中，且第二催化劑可例如經由管線240饋送至第二反應區(Z_2)中。

在第二反應區(Z_2)中，至少一部分第一2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流在包含零價鎳及至少一種含磷配位基之第二催化劑存在下反應。在圖1中，此第一2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流經由管線200自分離區段125傳送至第二反應區(Z_2)中。圖1未展示用於自分離區段125取出上述第一3-戊烯腈增濃之物流及1,3-丁二烯增濃之物流的管線。第一3-戊烯腈增濃之物流可例如繞過第二反應區(Z_2)且直接饋送至第三反應區(Z_3)中或饋送至圖1中所示用於將進料引入第三反應區(Z_3)中之進料管線，諸如管線300中。如上文所提及，1,3-丁二烯增濃之物流可重新再循環至第一反應區(Z_1)中。

2-甲基-3-丁烯腈進料

饋送至第二反應區(Z_2)中之2-甲基-3-丁烯腈進料係自以

上本文所述之蒸餾步驟獲得。此進料可包含至少 30 wt% 2M3BN。此進料亦可包含少於 70 wt% 除 2M3BN 以外之戊烯腈、及少於 1 wt% 之第一含磷配位基，例如少於 0.1 wt%。

第二反應區 (Z_2) 中之設備

使含有 2M3BN 之進料及催化劑組合物在可含於熟習此項技術者已知之任何適合設備中之反應區中接觸。可使用一或多件習知設備來提供反應區，例如連續攪拌槽反應器、環型氣泡塔反應器、氣體循環反應器、氣泡塔反應器、管狀反應器或其組合，視情況具有用於移除至少一部分反應熱之裝置。

第二反應區 (Z_2) 中之反應條件

對於異構化反應步驟，2M3BN 與催化劑之進料莫耳比一般大於 1:1，通常在約 5:1 至 20,000:1，例如約 100:1 至約 5,000:1 之範圍內。

當使用單牙配位基時，對於異構化反應，催化劑中單牙配位基與零價鎳之莫耳比可為約 1:1 至約 50:1，例如約 1:1 至約 30:1。當使用雙牙配位基時，對於異構化反應，催化劑中雙牙配位基與零價鎳之莫耳比可為 1:1 至 10:1，例如 1:1 至 5:1。

用於異構化反應之反應區中之滯留時間可為約 0.1 小時至約 15 小時、例如約 1 小時至約 10 小時。

對於 2M3BN 異構化產生 3PN 而言，反應溫度可維持在約 0°C 至約 200°C 之範圍內，例如約 50°C 至約 165°C 之範圍

內。此外，儘管本發明不受此反應步驟之壓力上限限制，但出於實用目的，壓力通常在約15絕對磅/平方吋至約300絕對磅/平方吋(約1.03巴至約20.7巴)之範圍內。

蒸餾來自第二反應區(Z_2)之反應器流出物

來自2M3BN異構化反應區之反應產物混合物可包括某些輕沸物、3PN、2M3BN、(Z)-2M2BN及催化劑。至少一些輕沸物可在第一蒸餾步驟中移除。接著，耗乏輕沸物之物流可在一或多個蒸餾裝置中蒸餾以回收(Z)-2M2BN增濃之物流、包括3PN及2M3BN之(Z)-2M2BN耗乏流、及包括催化劑之催化劑增濃之物流。至少一部分催化劑增濃之物流可再循環至2M3BN異構化反應中。

(Z)-2M2BN耗乏流可進一步蒸餾以獲得2M3BN增濃之物流及包括3PN之2M3BN耗乏流。來自BD氫氰化製程之2M3BN增濃之物流可為饋送至2M3BN異構化製程之2M3BN進料。

來自第二反應區(Z_2)之流出物包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈及第二催化劑。在圖1中，來自第二反應區(Z_2)之此流出物穿過管線222。反應流出物之此等組分可至少部分藉由由圖1中之分離區段225圖解表示之一或多個蒸餾步驟進行分離。分離區段225之一實例更詳細展示於圖5中。特定言之，此等蒸餾步驟可在一或多個蒸餾塔中進行以提供：

- 1) 第二2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流967；
- 2) 第二3-戊烯腈增濃之物流222；及

3) 第二催化劑增濃之物流 240。

第二2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流及第二3-戊烯腈增濃之物流可各含有少於總計500百萬分份(以重量計)之含磷配位基。舉例而言，第二3-戊烯腈增濃之物流可含有少於300 ppm，例如少於100 ppm之含磷配位基。

第二3-戊烯腈增濃之物流可包含少量2-甲基-3-丁烯腈。此等少量2-甲基-3-丁烯腈可在一或多個蒸餾塔中與3-戊烯腈分離，其中2-甲基-3-丁烯腈作為頂部產物回收且3-戊烯腈作為底部產物回收。舉例而言，可組合第一及第二3-戊烯腈增濃之物流且在單一或共用蒸餾塔中蒸餾或此等物流可在各別蒸餾塔中蒸餾。由此蒸餾回收之2-甲基-3-丁烯腈可作為進料傳送至第二反應區(Z_2)中，且由此蒸餾回收之3-戊烯腈可作為進料傳送至第三反應區(Z_3)中。

第二3-戊烯腈增濃之物流可另外包含(Z)-2-甲基-2-丁烯腈且第二3-戊烯腈增濃之物流可蒸餾以獲得作為頂部產物之包含2-甲基-3-丁烯腈及(Z)-2-甲基-2-丁烯腈以及如先前所述之其他低沸物的(Z)-2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流、及作為底部產物之包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈及視蒸餾條件而定包含一些(Z)-2-甲基-2-丁烯腈之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈耗乏流。

用於蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物之至少一個蒸餾系統如上所述。然而，應瞭解設計及操作其他蒸餾系統以達成相同或基本上相同的結果在此項技術中之技能範圍內。舉例而言，藉由蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物獲

得之包含3PN及2M3BN的物流可傳送至用於蒸餾來自第一反應區(Z_1)之流出物形式之蒸餾裝置，諸如蒸餾裝置830中以獲得3PN增濃之物流及2M3BN增濃之物流。

至少一部分第二3-戊烯腈增濃之物流可用於製備催化劑溶液。特定言之，至少一部分第二3-戊烯腈增濃之物流可傳送至催化劑反應區中，在其中鎳金屬與含磷配位基反應產生包含催化劑及戊烯腈之催化劑溶液。一部分此催化劑溶液可傳送至第二反應區(Z_2)中。當第一及第二催化劑包含相同含磷配位基時，一部分催化劑可傳送至第一反應區(Z_1)中。

第二催化劑之再循環及純化

第二催化劑增濃之物流經由管線240自分離區段225傳送。取出管線240中此催化劑增濃之物流的一部分，形成穿過管線226之第二催化劑淨化流。此淨化流包含第二催化劑、催化劑降解產物及反應副產物。來自管線226中第二催化劑淨化流之第二催化劑的至少一部分可饋送至包含液體-液體萃取之第二催化劑再生區中以使催化劑降解產物及反應副產物與分離之第一催化劑至少部分分離。根據圖1中未示之方案，管線226中之至少一部分第二催化劑淨化物可饋送至第一催化劑再生區中。在該種方案中，第二催化劑再生區可省略。

使物流240中第二催化劑之至少10%，例如至少50%，例如75%，例如80%至90%進行再循環，且取出淨化流226中之剩餘量以進行純化及回收。在一實施例中，20至60重量

%之循環催化劑可取出、純化、回收且視情況進行處理以增加其鎳含量。經純化及回收之催化劑接著返回至第一(Z_1)或第二(Z_2)反應區中。視第二催化劑之活性而定，所揭示方法之一實施例可包括將第二催化劑饋入第二反應區(Z_2)中且其不進行再循環。

在催化劑再生區中進行之製程可包含以下步驟：

- 1) 將包含二腈之二腈流及包含萃取溶劑之萃取溶劑流引入萃取區中；
- 2) 使催化劑淨化物與來自萃取溶劑流之萃取溶劑及來自二腈流之二腈在萃取區中接觸以在萃取區內獲得至少2個不可混溶液體相，包括萃取物相及萃餘物相；
- 3) 自萃取物相取出包含萃取溶劑及催化劑之萃取物流；
- 4) 自萃餘物相取出包含二腈、催化劑降解產物及反應副產物之萃餘物流；
- 5) 蒸餾萃取物流以獲得至少一個萃取溶劑增濃之物流及包含經分離催化劑之萃取溶劑耗乏流(亦即催化劑增濃之物流)；及
- 6) 視情況，以一或多個步驟蒸餾萃餘物相以淨化催化劑降解產物且提供耗乏此等催化劑降解產物之二腈流。催化劑降解產物之沸點可低於或高於己二腈，且此視情況選用之蒸餾步驟可由一般技術者考慮欲蒸餾組分之蒸氣-液體平衡資料進行相應組態。

催化劑之純化或再生使得移除催化劑降解產物。此等催化劑降解產物包括以下一或多者：例如一或多種含磷配位

基水解產物，例如苯酚及經取代苯酚；一或多種含磷配位基氧化產物，諸如由亞磷酸酯配位基氧化產生之磷酸酯； $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ ；配位基水解產物及鎳金屬。

催化劑之純化或再生亦使得移除反應副產物。此等反應副產物之實例包括 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基戊二腈及乙基丁二腈。

第二萃取區

第二萃取區展示於圖 1 中。催化劑淨化流 226 饋送至液體/液體萃取區 250 中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線 230 饋送至液體/液體萃取區 250 中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線 700 饋送至液體/液體萃取區 250 中。經由管線 700 引入萃取區 250 中之極性溶劑包含在第一反應區 (Z_1) 中形成之反應副產物及催化劑降解副產物。在萃取區 250 中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含極性溶劑及例如反應副產物及催化劑降解產物之極性相 (例如萃餘物)。非極性相經由管線 234 自萃取區 250 取至蒸餾塔 255 中。極性相經由管線 710 自萃取區 250 取至分離區段 2000 中。

向萃取區提供之萃取溶劑可為至少一種選自由以下組成之群之烴化合物：直鏈脂族烴、分支鏈脂族烴、未經取代之環脂族烴及經烷基取代之環脂族烴。此等萃取溶劑可在 1 個大氣壓下在 30°C 至 135°C ，例如 60°C 至 100°C 之範圍內沸騰。饋送至萃取區中之二腈進料可主要由己二腈構成。MGN 及 ESN 可在再循環至液體/液體萃取區中之前自二腈

流移除。然而，即使MGN及ESN被移除，亦可能仍存在少量MGN及ESN，因為己二腈之此等異構體在用於處理萃餘物流之蒸餾製程中可能未完全移除。

萃取區可包含複數個萃取段。催化劑淨化流及視情況包含中沸物之側部取出物流可饋入萃取區之不同萃取段中。側部取出物流可在蒸餾含有催化劑之戊烯腈期間產生以獲得作為上部取出物的戊烯腈增濃之物流及作為下部取出物的催化劑增濃之物流。催化劑淨化流與側部取出物流兩者均可包含二腈及中沸物，諸如 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚。萃取物相及萃餘物相可以逆流方式在萃取區內流動。上述包含中沸物之側部取出物流可饋入多段萃取區中及比第一段更接近取出萃餘物相之萃取段的萃取段中。萃取溶劑可饋入萃取區之自萃取區取出萃餘物相以獲得萃餘物流的相同萃取段中。催化劑增濃之物流可饋入萃取區之自萃取區取出萃取物相以獲得萃取物流的相同萃取段中。在多段萃取區中，一部分催化劑增濃之物流亦可饋入萃取區之自萃取區取出萃餘物相以獲得萃餘物流的相同萃取段中。

包含補充配位基之物流亦可引入萃取區中。

在產生萃取物相及萃餘物相之萃取區中，單腈化合物之總莫耳數除以二腈化合物之總莫耳數的莫耳比應足以達成此相分離。舉例而言，此比率可介於0與0.5，例如0.005至0.5，例如0.01至0.25，例如0.05至0.20，例如0.05與0.15，例如0.1與0.5之間。萃取區中之單腈可包括4-戊烯腈、3-戊烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈及

戊腓。萃取區中之二腓可包括己二腓、2-甲基戊二腓及乙基丁二腓。為達成將催化劑適當萃取至萃取溶劑相中，應控制催化劑增濃之物流向萃取區中之流動及萃取溶劑相自萃取區之流動。饋入萃取區中之萃取溶劑與催化劑之比率實質上與以上對於萃取區150所述相同。在指定壓力下，二腓之沸點可高於3-戊烯腓之沸點。此等二腓化合物之實例包括己二腓、2-甲基戊二腓、乙基丁二腓及此等二腓之混合物。萃取區中促進相分離及催化劑萃取之溫度可為25°C至135°C，例如25°C至90°C，例如50°C至75°C。萃取區中單腓(例如來自組合之催化劑增濃之物流及二腓流)之濃度例如可介於總單腓之2-20重量%，例如5-15重量%之間，其中單腓組分計算為包含2-戊烯腓、3-戊烯腓、4-戊烯腓、2-甲基-3-丁烯腓、2-甲基-2-丁烯腓及戊腓之單腓化合物之重量的總和。

萃取溶劑之再循環

非極性溶劑可蒸餾回收且再循環至萃取區中以供純化(亦即再生)催化劑。舉例而言，如圖1中所示，非極性溶劑可在蒸餾塔255中蒸餾回收且經由管線230返回至萃取區250中。萃取區250、管線234、蒸餾塔255及管線230共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區250中之回收環路。萃取區250、管線710、分離區段2000及管線700共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。

萃取物流可在至少一個蒸餾塔中在1絕對磅/平方吋至22絕對磅/平方吋(0.07巴至1.5巴)壓力下及低於約160°C，例

如低於約150°C，例如低於約140°C，例如低於約130°C或例如低於約120°C之基礎溫度下蒸餾。選擇基礎溫度以便部分維持催化劑組合物之熱穩定性。

蒸餾來自第二反應區(Z₂)之萃餘物

來自萃取區之萃餘物流可在一或多個蒸餾塔中蒸餾以使二腈與萃餘物流之其他組分，諸如萃取溶劑、戊烯腈、反應副產物及催化劑降解產物分離。與萃餘物流之其他組分分離之二腈可接著再循環至萃取區中。

萃餘物相之蒸餾展示於如上所述之圖2中。

儘管大部分萃取溶劑在萃取區中分離至溶劑相中，但一些萃取溶劑萃取至萃餘物相中。因此，萃餘物流包含一些萃取溶劑。萃餘物流可另外包含以下一或多者：至少一種戊烯腈(通常為戊烯腈之混合物)、第三丁基兒茶酚、C₈H₁₃C≡N化合物、苯酚、甲酚及包含己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)之二腈。在萃餘物流之第一蒸餾步驟中，沸點低於戊烯腈之萃取溶劑可與萃餘物流之其他較高沸點組分分離獲得萃取溶劑耗乏之萃餘物流。此等萃取溶劑之沸點可為例如30°C至135°C，例如60°C至100°C。該種萃取溶劑之一實例為環己烷，其沸點(BP)為81°C。

在萃餘物流之第二蒸餾步驟中，戊烯腈可自萃餘物流之其他較高沸點組分移除獲得戊烯腈耗乏之萃餘物流。此戊烯腈耗乏之萃餘物流可包含例如總計至少0.01重量%，例如至少0.07重量%，例如至少0.1重量%，例如少於1重量%之包括4-戊烯腈、3-戊烯腈及2-戊烯腈之總和的戊烯腈。

可作為塔頂物流在此第二蒸餾步驟中移除之戊烯腈之實例包括2-甲基-3-丁烯腈、反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈及順-2-戊烯腈。此等移除之戊烯腈之近似沸點可在120°C至150°C之範圍內。

在上述第二蒸餾步驟中獲得之戊烯腈耗乏之萃餘物流可引入至少一個第三蒸餾步驟中。在此第三蒸餾步驟中，沸點高於二腈之組分作為底部物流與二腈及諸如第三丁基兒茶酚、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚之化合物(若存在)分離。此等底部產物之沸點可為例如至少300°C。相反，來自上述第二蒸餾步驟之戊烯腈耗乏之萃餘物流中的大部分二腈將傾向於具有在260°C至300°C之近似範圍內的沸點。

萃餘物流之第三蒸餾步驟可在一或多個蒸餾塔中進行。在此第三蒸餾步驟使用單一蒸餾塔的一實例中，沸點例如低於250°C之化合物作為塔頂物流取出，沸點例如為260°C至300°C之化合物作為側部取出物自蒸餾塔取出，且沸點例如高於300°C之化合物作為底部物流取出。在第三蒸餾步驟之此實例中，塔頂物流可包含諸如 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚之化合物，側部物流可包含諸如第三丁基兒茶酚及二腈之化合物，且底部物流可包含諸如催化劑降解產物(包括例如 $Ni(CN)_2$ 及由有機亞磷酸酯配位基氧化形成之有機磷酸酯)之化合物。舉例而言，參(甲基)磷酸酯為參(甲基)亞磷酸酯之氧化副產物。

此分離亦可在2個蒸餾塔中進行。當第三蒸餾步驟使用2個蒸餾塔時，可操作第一蒸餾塔以產生包含沸點高於

300°C 之化合物之底部物流及包含二腈及例如 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚之塔頂物流。此塔頂物流可接著傳送至第二蒸餾塔中以產生作為底部物流之二腈及包含低沸物 (諸如 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚) 之塔頂物流。

當來自第三蒸餾步驟之二腈流包含甲基戊二腈 (MGN)，特定言之 2-甲基戊二腈 (2-MGN) 時，此物流可進一步蒸餾以自此物流移除 MGN，藉此產生用於再循環至萃取區中之基本上純的己二腈流。2-MGN 具有 269°C 至 271°C 之近似沸點，而己二腈具有 295°C 之近似沸點。第三丁基兒茶酚，尤其 4-第三丁基兒茶酚，具有 285°C 之沸點。上述用於處理萃餘物流之第三蒸餾步驟之塔頂分割點亦可調整以使得 MGN 連同 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚一起作為具有側部取出口之單一蒸餾塔的塔頂物或當使用 2 個塔時作為第二蒸餾塔之塔頂物移除。自己二腈移除 MGN 防止 MGN 之不當積累。MGN 之移除亦有助於自催化劑再循環流及整個反應系統移除 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚。移除 MGN 另外有助於移除任何 2-乙基丁二腈，其為 ADN 及 MGN 之異構體。2-乙基丁二腈之沸點為 264°C。二腈流中任何第三丁基兒茶酚之至少一部分可與 MGN 一起移除。

儘管以上描述用於將來自萃取區之萃餘物流轉化成經純化己二腈流 (其轉而再循環至萃取區中) 的特定蒸餾步驟，但應瞭解其他蒸餾步驟為可能的。設計及操作此等步驟在此項技術中之普通技能範圍內。自萃餘物中己二腈移除之化合物的物流可處置、進一步精製、用於不同反應製程中

或再循環至總反應系統中之適當點。

來自上述第三蒸餾步驟之包含催化劑降解產物的底部產物可傳送至刮膜式蒸發器(WFE)中以回收此等底部產物中之己二腈。刮膜式蒸發器亦可用於在己二腈回收區段3000中自催化劑降解產物回收己二腈。來自分離區段1000及分離區段2000之催化劑降解產物可饋送至己二腈回收區段3000中之單一刮膜式蒸發器中以回收在此等區段中與二腈分離之所有濃縮催化劑降解產物中的己二腈。

再循環催化劑引入第二反應區(Z_2)中

在催化劑已穿過用於自催化劑蒸餾非極性溶劑之蒸餾裝置後，經純化(亦即經再生)之第二催化劑可再循環至第二反應區中。當第一及第二催化劑包含相同含磷配位基時，至少一部分經純化(亦即經再生)之第二催化劑可再循環至第一反應區中。當第二及第三催化劑包含相同含磷配位基時，至少一部分經純化(亦即經再生)之第二催化劑可再循環至第三反應區中。舉例而言，參考圖1，來自蒸餾塔255之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此經部分純化之催化劑可經由管線248自蒸餾塔255獲取以引入催化劑再循環管線240中以便再循環至第二反應區(Z_2)中。視情況，當第一及第二催化劑包含相同含磷配位基時，側部物流可自管線248取至管線247中，且此側部物流可用作饋送至第一反應區(Z_1)中之催化劑進料。隨後饋送至第一反應區(Z_1)中之任何經部分純化之第二催化劑流可與例如經由管線145提供之其他零價Ni及/或第一含磷配位基一起提供。儘

管圖1中未示，但管線145可視情況直接饋送至管線140而非管線146中。在第二反應區(Z_2)與第三反應區(Z_3)共用催化劑之一實施例中，第二反應區(Z_2)之補充催化劑可自第三反應區(Z_3)之催化劑再循環流回收。此實施例未在圖中說明。

第三反應區 Z_3 中3-戊烯腈之氫氟化

如圖1中所示，含有3-戊烯腈(3PN)之原料可例如經由管線300饋送至第三反應區(Z_3)中，氟化氫進料可例如經由管線220饋送至第三反應區(Z_3)中，且第三催化劑可例如經由管線340饋送至第三反應區(Z_3)中。催化劑進料亦包含路易斯酸促進劑。

第一3-戊烯腈流係由蒸餾來自第一反應區(Z_1)之流出物獲得。第二3-戊烯腈流係由蒸餾第二反應區(Z_2)之流出物獲得。在第三反應區(Z_3)中，至少一部分第一3-戊烯腈增濃之物流及第二3-戊烯腈增濃之物流與氟化氫在包含零價鎳及至少一種含磷配位基之第三催化劑及至少一種促進劑存在下反應。在圖1中，第二3-戊烯腈增濃之物流經由管線300自分離區段225傳送至第三反應區(Z_3)中。圖1未展示用於自分離區段225取出上述第二2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流及第二1,3-丁二烯增濃之物流的管線。第二2-甲基-3-丁烯腈增濃之物流可例如重新再循環至第二反應區(Z_2)中。

3-戊烯腈原料

饋送至第三反應區(Z_3)中之3-戊烯腈進料係自以上本文

所述之蒸餾步驟獲得。此進料可包含至少 95 wt% 3PN。此進料亦可包含少於 5 wt% 除 3PN 以外之戊烯腈、及少於 0.1 wt% 之第一含磷配位基。

3PN 進料可包含少於 5000 百萬分份 (ppm) C_9 單腈，例如少於 2000 百萬分份 (ppm) C_9 單腈，例如少於 1000 百萬分份 (ppm) C_9 單腈，例如少於 600 百萬分份 (ppm) C_9 單腈。

HCN 進料

饋送至第一反應區 (Z_1) 及第三反應區 (Z_3) 中之 $HC\equiv N$ 進料可為安德盧梭法之產物，其在進入烯烴氫氰化反應區中之前藉由蒸餾乾燥至水含量少於約 250 ppm，例如水含量少於 125 ppm，例如水含量少於 80 ppm。然而，HCN 進料將通常含有至少一些水。極乾燥 HCN 不穩定，且較佳使用無水 HCN。因此，HCN 進料可包含至少 10 ppm，例如至少 25 ppm，例如至少 50 ppm 水。

氰化氫 ($HC\equiv N$) 較佳實質上不含一氧化碳、氧氣及氮。此 $HC\equiv N$ 可以蒸氣、液體或其混合物形式引入第一反應區 (Z_1) 及第三反應區 (Z_3) 中；參見例如歐洲專利公開案第 1 344 770 號。作為替代，可使用氰醇作為 $HC\equiv N$ 之來源；參見例如美國專利第 3,655,723 號。

第三反應區 (Z_3) 中之設備

$HC\equiv N$ 進料、含有 3PN 之進料及催化劑組合物在可含於熟習此項技術者已知之任何適合設備中之反應區中接觸。可使用一或多件習知設備來提供反應區，例如連續攪拌槽反應器、環型氣泡塔反應器、氣體循環反應器、氣泡塔反

應器、管狀反應器或其組合，視情況具有用於移除至少一部分反應熱之裝置。

第三反應區(Z_3)中之反應條件

3PN 氫氰化可藉由以蒸氣、液體或其混合物形式使 $HC\equiv N$ 與 3PN 反應來進行。作為替代，可使用氰醇作為 $HC\equiv N$ 之來源。

製造 3-戊烯腈之步驟及使 3-戊烯腈與氰化氫反應之步驟無需在相同位置或設施中進行。舉例而言，第二反應區及第三反應區可彼此分開至少 500 公尺之距離。第三反應區可能夠分別且獨立於第一反應區及第二反應區操作。

在 3PN 氫氰化反應中，提供促進劑以增強二腈之產生。如此項技術中所已知，促進劑會影響催化劑活性與對所要 ADN 之選擇性兩者。所用促進劑包括原子序數為 13、21-32、39-50 及 57-80 之金屬(例如鋅)之鹽、及式 BR'_3 化合物，其中 R' 為具有至多 18 個碳原子之烷基或芳基，例如三苯基硼 $(C_6H_5)_3B$ 。金屬鹽之陰離子包括鹵離子(例如氯離子)、硫酸根、磷酸根及低碳脂族羧酸根。適用促進劑在此項技術中通常稱為路易斯酸。促進劑與催化劑中鎳之莫耳比足以促進 3-戊烯腈氫氰化，且在一實施例中，可在 1:20 至 50:1 範圍內，例如當路易斯酸促進劑為 $ZnCl_2$ 時在 0.2:1 至 2:1 範圍內。

在 3PN 氫氰化製程中，來自 BD 氫氰化製程之 2M3BN 耗乏流、來自 2M3BN 異構化製程之 2M3BN 耗乏流或其組合為適用進料流。3PN 氫氰化反應溫度可維持在約 $0^\circ C$ 至約

150°C 之範圍內，例如在約 25°C 至約 80°C 之範圍內。一般而言，反應壓力應足以維持 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與溶解於液體反應混合物中之催化劑接觸。此壓力至少部分為存在於反應混合物中之未反應 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之量的函數。儘管此反應步驟之壓力上限不限於任何特定壓力，但出於實用目的，壓力通常在約 15 絕對磅/平方吋至約 300 絕對磅/平方吋(約 1.03 巴至約 20.7 巴)之範圍內。

3PN 與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之總進料莫耳比可在 1:1 至 100:1 之範圍內，例如在 1:1 至約 5:1 之範圍內。

在 3PN 與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之反應中， $\text{HC}\equiv\text{N}$ 與催化劑之莫耳比可在 10:1 至 5000:1，例如 100:1 至 3000:1 之範圍內，例如在 300:1 至 2000:1 之範圍內。

3PN 與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 之反應中使用之含磷配位基較佳為雙牙配位基。對於 3PN 氫氰化步驟，催化劑中雙牙配位基與鎳之莫耳比可為 1:1 至 10:1，例如 1:1 至 5:1，例如 1:1 至 3:1。

用於此反應步驟之 3PN 氫氰化反應區中之滯留時間通常根據對獲得戊烯腈、 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 或其組合之某一程度轉化的需要來確定。除滯留時間外，催化劑濃度及反應溫度亦將影響反應物向產物之轉化。一般而言，滯留時間將在約 0.1 小時至約 30 小時之範圍內，例如在約 1 小時至約 20 小時之範圍內。 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 轉化率可大於 99%。

處理來自第三反應區 (Z_3) 之反應流出物

來自第三反應區 (Z_3) 之流出物包含己二腈、第三催化劑、催化劑促進劑及催化劑降解產物。在圖 1 中，來自第

三反應區(Z_3)之此反應流出物經由管線400傳送至液體/液體萃取區370中。一或多個蒸餾段(未說明)可包括在第三反應區(Z_3)與液體/液體萃取區370之間以移除包括未反應3-戊烯腈之較低沸點組分。萃取溶劑經由管線330饋送至萃取區370中。在萃取區370中，形成萃取物相及萃餘物相。萃取物相包含萃取溶劑及第三催化劑，且萃餘物相包含己二腈、催化劑降解產物及促進劑。萃取物相經由管線334傳送至蒸餾塔375中，在其中使萃取溶劑與催化劑分離。來自蒸餾塔375之萃取溶劑穿過管線330且重新再循環至萃取區370中。催化劑流自蒸餾塔375獲取且重新再循環至第三反應區(Z_3)中。萃餘物相經由管線600自萃取區370取至己二腈純化區段3000中。經純化之己二腈產物流經由管線660回收。

可根據美國專利第3,773,809號及第6,936,171號中所述之方法，使來自3PN氫氰化反應區之包括戊烯腈(諸如3PN、2PN及(E)-2M2BN)、二腈(諸如ADN及MGN)、催化劑、催化劑降解產物及促進劑之反應產物混合物與非極性烴萃取溶劑在萃取區中接觸。自萃取區取出包括催化劑及萃取溶劑之萃取物流及包括萃取溶劑、戊烯腈、二腈、催化劑降解產物及促進劑之萃餘物流。萃取物流可饋入蒸餾裝置中。

蒸餾萃取物流以獲得第一萃取溶劑增濃之物流及包括所回收催化劑之催化劑增濃之物流。包括含磷配位基之鎳錯合物之催化劑增濃之物流可再循環以使3PN與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 在促

進劑存在下接觸產生ADN。

萃餘物流可在一或多個蒸餾塔中蒸餾以獲得第二萃取溶劑增濃之物流、包括3PN之戊烯腈增濃之物流、二腈增濃之物流、包括催化劑降解產物及促進劑之二腈耗乏流、MGN增濃之物流、及包括所回收ADN之MGN耗乏流。

來自第一及第二萃取溶劑增濃之物流之萃取溶劑可在萃取區中再使用。來自戊烯腈增濃之物流之戊烯腈可用作製備第一、第二或第三催化劑之溶劑來源。3PN亦可與戊烯腈增濃之物流分離且可在促進劑存在下接觸催化劑及 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 以產生ADN，其限制條件為3PN充分不含能夠與3PN與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 反應之催化劑中所用之含磷配位基反應的 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{N}$ 化合物或諸如苯酚或甲酚之化合物。

萃取物流可在至少一個蒸餾塔中在1絕對磅/平方吋至22絕對磅/平方吋(0.07巴至1.5巴)壓力下及低於約 150°C ，例如低於約 140°C ，例如低於約 130°C ，或例如低於約 120°C 之基礎溫度下進行蒸餾。選擇基礎溫度以便部分維持催化劑組合物之熱穩定性。

萃餘物相之蒸餾展示於如上所述之圖3中。

儘管大部分萃取溶劑在萃取區中分離至溶劑相中，但一些萃取溶劑萃取至萃餘物相中，該萃餘物相經由管線600傳遞至圖3中之蒸餾塔 K'_1 中。因此，萃餘物流包含一些萃取溶劑。萃餘物流600可另外包含以下一或多者：至少一種戊烯腈(通常為戊烯腈之混合物)、中沸物及包含己二腈(ADN)及甲基戊二腈(MGN)之二腈。在萃餘物流之第一蒸

餾步驟中，沸點低於戊烯腈之萃取溶劑(在圖3中，經由物流625取出)可與萃餘物流之其他較高沸點組分分離以獲得萃取溶劑耗乏之萃餘物流，其經由管線620自塔K'₁取出。經由管線625取出之萃取溶劑之沸點可為例如30°C至135°C，例如60°C至100°C。該種萃取溶劑之一實例為環己烷，其沸點(BP)為81°C。

在萃餘物流之第二蒸餾步驟中，戊烯腈可自萃餘物流之其他較高沸點組分移除以獲得戊烯腈耗乏之萃餘物流。在圖3中，此戊烯腈耗乏之萃餘物流630藉由在蒸餾塔K'₂中蒸餾萃取溶劑耗乏流620獲得。此戊烯腈耗乏之萃餘物流630可包含例如總計至少0.01重量%之戊烯腈，包括4-戊烯腈、3-戊烯腈及2-戊烯腈之總和。可作為塔頂物流650在此第二蒸餾步驟中移除之戊烯腈之實例包括2-甲基-3-丁烯腈、反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈及順-2-戊烯腈。此戊烯腈耗乏之萃餘物流可包含例如總計至少0.01重量%，例如0.07重量%，例如0.1重量%，例如少於1重量%之包括4-戊烯腈、3-戊烯腈及2-戊烯腈之總和的戊烯腈。此等移除之戊烯腈之近似沸點在120°C至150°C之範圍內。

在上述第二蒸餾步驟中獲得之戊烯腈耗乏之萃餘物流630可引入至少一個第三蒸餾步驟中。在圖3中，此第三蒸餾步驟在塔K'₃中進行。在此第三蒸餾步驟中，沸點高於二腈之組合物作為底部物流640與二腈及存在之任何共沸物(諸如中沸物)分離。物流640中此等底部產物之沸點可為例如至少300°C。相反，來自上述第二蒸餾步驟之戊烯腈

耗乏之萃餘物流 630 中的大部分二腈將傾向於具有在 260°C 至 300°C 之近似範圍內的沸點。此等二腈及中沸物傾向於作為塔頂取出物經由物流 635 取出。

在圖 3 中，物流 635 可接著傳送至蒸餾塔 K'_4 中以產生作為底部物流 660 之己二腈及包含 MGN 及中沸物之塔頂物流 650。

來自塔 K'_3 之包含催化劑降解產物的物流 640 可傳送至刮膜式蒸發器 (WFE) 中以回收此等底部產物中之己二腈。來自圖 2 中之塔 K_3 之一或多個包含催化劑降解副產物的物流亦可視情況傳送至此刮膜式蒸發器中。

儘管以上描述用於將來自萃取區之萃餘物流轉化成經純化己二腈流的特定蒸餾步驟，但應瞭解其他蒸餾步驟為可能的。設計及操作此等步驟在此項技術中之普通技能範圍內。自萃餘物中己二腈移除之化合物的物流可處置、進一步精製、用於不同反應製程中或再循環至總反應系統中之適當點。

己二腈 (ADN) 之產率及純度

自 1,3-丁二烯之己二腈化學產率可大於 60%，例如大於 85% 或大於 90%，且自氯化氫之己二腈化學產率可大於 60%，例如大於 85% 或大於 90%。

藉由限制進入第三反應區 (Z_3) 中之 C_9 單腈之量，可限制在第三反應區中產生之式 $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ 二腈之量。舉例而言，來自第三 (Z_3) 反應區之反應產物可實質上包含含有己二腈 (ADN) 且具有少於 5000 百萬分份 (ppm)；較佳少於 2000

百萬分份(ppm)；最佳少於500百萬分份(ppm)化學式 $C_8H_{14}(C\equiv N)_2$ 之二腈(DDN)的二腈產物。

視情況選用之共用催化劑再生區

本文所述之藉由移除催化劑降解產物及反應副產物使催化劑得以部分純化的區在本文中稱為純化區或再生區。當第一及第二催化劑之含磷配位基相同時，第一與第二催化劑再生區可組合(共混)成包含液體-液體萃取之共用催化劑再生區。此方案另外包含向共用催化劑再生區中饋送至少一部分來自第一催化劑淨化物之第一催化劑、饋送至少一部分來自第二催化劑淨化物之第二催化劑或饋送其組合以使催化劑降解產物及反應副產物與經分離催化劑至少部分分離。

可使至少一部分來自共用催化劑再生區之經分離催化劑與1,3-丁二烯及氰化氫在第一反應區(Z_1)中接觸以產生第一反應流出物。

可使至少一部分來自共用催化劑再生區之經分離催化劑與2-甲基-3-丁烯腈在第二(Z_2)反應區中接觸以產生第二反應流出物。

可使來自共用催化劑再生區之催化劑與1,3-丁二烯與氰化氫兩者在第一反應區(Z_1)中且與2-甲基-3-丁烯腈在第二反應區(Z_2)中接觸。

當第一與第二催化劑之配位基不同時，第一及第二催化劑通常不使用視情況選用之共用催化劑再生區。

第一、第二及第三催化劑

如本文所用，術語「催化劑」在其含義內包括催化劑前驅體組合物。此含義指示零價鎳在一些點與至少一種含磷配位基結合。此外，在氫氰化期間發生其他反應，例如初始催化劑組合物與烯系不飽和化合物錯合。如本文所用，術語「催化劑」在其含義內亦包括再循環催化劑，亦即已在本發明之製程中使用之包含零價鎳及至少一種含磷配位基的催化劑返回或可返回至製程中且再次使用或重複使用。催化劑之適合溶劑包括適用於製程中之萃取溶劑，例如極性溶劑，諸如腈，例如戊烯腈，諸如3-戊烯腈；及非極性溶劑，諸如脂族烴，例如環己烷。

第一、第二及第三催化劑各包含零價鎳及含磷配位基。此等催化劑可相同或不同。視情況，第一、第二及第三催化劑皆不同。視情況，第一催化劑與第二催化劑相同，且第三催化劑不同。視情況，第二催化劑與第三催化劑相同，且第一催化劑不同。視情況，第一及第二催化劑包含相同或不同單牙配位基，且第三催化劑包含雙牙配位基。視情況，第一催化劑包含單牙配位基，且第二催化劑及第三催化劑包含相同或不同雙牙配位基。

由1,3-丁二烯與氰化氫之反應獲得己二腈之化學產率可增加超過可在第一催化劑、第二催化劑及第三催化劑之含磷配位基相同且相同催化劑流入第一、第二及第三反應區中時達成之化學產率。

BD與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 反應所用之第一催化劑可包含例如零價Ni及至少一種單牙含磷配位基。此外，3PN與 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 反應所用

之第三催化劑可與第一(Z_1)及第二(Z_2)反應區隔離。另外，較佳至少在避免第一及第三催化劑之混合物引入反應區中之程度上隔離純化第一及第三催化劑之步驟。

可藉由不使第三催化劑重新再循環(直接或間接)至第一(Z_1)及第二(Z_2)反應區中或實際上再循環至第二(Z_2)反應區或向其中引入之物流之上游的任何位置來使第三催化劑與第一(Z_1)及第二(Z_2)區隔離。

當第一及第二催化劑之配位基為單牙配位基且第三催化劑之配位基為雙牙配位基時，可使第三催化劑與第一及第二反應區隔離。藉由將第三催化劑與第一(Z_1)及第二(Z_2)反應區隔離，第一或第二反應區中之第三催化劑中含磷多牙配位基的濃度可不超過100 ppm，例如不超過50 ppm，例如不超過10 ppm，例如不超過5 ppm，例如不超過1 ppm，且例如實質上為零。

儘管少量(例如痕量)第一催化劑可能存在於饋送至第三反應區(Z_3)中之進料流300中，但第一催化劑較佳不有意引入第三(Z_3)反應區中。因此，在一較佳實施例中，來自蒸餾塔155之管線156中之經純化第一催化劑流再循環至以下至少一者中：經由管線146傳送至第一反應區中(Z_1)中及視情況經由管線246傳送至第二反應區(Z_2)中，但管線156中之此物流均不傳送至第三反應區(Z_3)中。一般而言，至少90%，例如至少95%，例如至少99%，例如至少99.9%且適當地實質上全部第一催化劑再循環至第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)中之至少一者中，及/或少於10%，例如少於

5%，例如少於1%，例如少於0.1%，且適當地無第一催化劑引入第三反應區(Z_3)中。

然而，本發明容許一些第一催化劑傳送至第三反應區(Z_3)下游，但此通常藉由不同於如將根據本文中之方法描述所瞭解使管線156中經純化之第一催化劑流自蒸餾塔155傳送至第三反應區(Z_3)中的途徑來達成。舉例而言，一些第一催化劑可能由於裝置擾亂或操作者過失而無意地傳送至第三反應區(Z_3)中，但無需關閉整個整合製程及自第三反應區(Z_3)移除第一催化劑。

當第一催化劑之配位基為單牙配位基且第三催化劑之配位基為雙牙配位基時，第三反應區(Z_3)中第一催化劑之含磷單牙配位基的濃度可不超過500 ppm、較佳不超過100 ppm、較佳不超過50 ppm、較佳不超過10 ppm、較佳不超過5 ppm、較佳不超過1 ppm、且較佳實質上為零。

鎳金屬與至少一種游離含磷配位基之反應教示於美國專利第3,903,120號、第4,385,007號、第4,416,825號；美國專利申請公開案第20040176622號及PCT專利申請公開案第1995011077號中，該等文獻以引用的方式併入本文中。

包含至少一種含磷配位基之催化劑組合物可實質上不含一氧化碳、氧氣及水中之至少一者且保持與一氧化碳、氧氣及水中之至少一者分離。此等催化劑組合物可根據此項技術中熟知之技術預先形成或當場製備。舉例而言，催化劑組合物可藉由使單牙或雙牙亞磷酸酯配位基與具有易於經有機亞磷酸酯配位基置換之配位基之零價鎳化合物，諸

如 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ 及 $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (均為此項技術中所熟知)接觸形成，其中1,5-環辛二烯(COD)、參(鄰甲苯基)亞磷酸酯 $[\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$ 及乙烯(C_2H_4)為易於置換之配位基，其中小寫「o」表示鄰位。如美國專利第3,903,120號中所述，元素鎳(較佳鎳粉)當與鹵化催化劑組合時亦為零價鎳之適合來源。

或者，二價鎳化合物可在單牙或雙牙亞磷酸酯配位基存在下與還原劑組合用作反應中零價鎳之來源。適合二價鎳化合物包括式 NiZ_2 化合物，其中Z為鹵離子、羧酸根或乙醯基丙酮酸根。適合還原劑包括金屬硼氫化物、金屬鋁氫化物、金屬烷、Li、Na、K、Zn、Fe或 H_2 及此項技術中已知之電化學手段。參見例如美國專利第6,893,996號，其以引用的方式併入本文中。在催化劑組合物中，雙牙亞磷酸酯配位基可以超過可理論上在指定時間與鎳配位之量存在。

當二價鎳化合物與還原劑反應時，可產生路易斯酸作為副產物。舉例而言，當 NiCl_2 與零價Zn在配位基存在下反應時，形成包含零價Ni之催化劑及路易斯酸 ZnCl_2 。可使用該種反應產物作為饋送至第三反應區(Z_3)中之催化劑與路易斯酸兩者之進料。然而，此反應產物應在催化劑用作饋送至第一反應區(Z_1)中之進料前經受適當純化步驟以移除路易斯酸。該種純化步驟可涉及液體/液體萃取及蒸餾。較佳使用零價Ni而非二價Ni作為第一催化劑之鎳來源。

適於製備可用作第一、第二或第三催化劑之催化劑之方法描述於國際申請案第PCT/US10/60381號、國際申請案第PCT/US10/60388號、美國申請案第12/968,341號及美國臨時申請案第61/495,784號及第61/495,789號中。

可將催化劑組合物溶解於不與氫氰化反應混合物反應且可與氫氰化反應混合物混溶的溶劑中。適合溶劑包括例如具有1至10個碳原子之脂族及芳族烴、及腈溶劑，諸如乙腈。或者，3PN、異構戊烯腈之混合物、異構甲基丁烯腈之混合物、異構戊烯腈與異構甲基丁烯腈之混合物、或來自先前反應階段(campaign)之反應產物可用於溶解催化劑組合物。

如以上本文所論述，催化劑可藉由液體/液體萃取，隨後蒸餾以移除萃取溶劑來再生。可使在此蒸餾步驟中回收之催化劑中鎳錯合物的濃度增加之後，再使至少一部分包含零價鎳及至少一種含磷配位基之濃縮鎳錯合物與1,3-丁二烯及氰化氫在第一(Z_1)反應區中接觸以產生第一反應流出物；及與2-甲基-3-丁烯腈在第二(Z_2)反應區中接觸以產生第二反應流出物；或其組合。可藉由使至少一部分萃取溶劑耗乏流與鎳金屬在有機腈溶劑中接觸來增加鎳錯合物之濃度。

含磷配位基

本發明之方法中使用之催化劑包括零價鎳及至少一種含磷(含P)配位基，諸如亞磷酸酯配位基、亞膦酸酯配位基、次膦酸酯配位基、膦配位基、及混合含P配位基或此

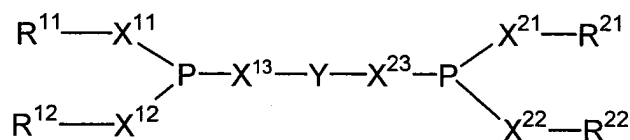
等成員之組合。

含P配位基與鎳化學鍵結為包含零價鎳之錯合物，且未與錯合物鍵結之游離含P配位基可為單牙或多牙配位基，例如雙牙或三牙配位基。術語「雙牙」在此項技術中為熟知的且意謂配位基之兩個磷原子可均與單一金屬原子鍵結。術語「三牙」意謂配位基上之三個磷原子可與單一金屬原子鍵結。術語「雙牙」及「三牙」在此項技術中亦稱為螯合配位基。

如本文所用，術語「混合含P配位基」意謂包含至少一種選自由以下組成之群之組合的含P配位基：亞磷酸酯-亞膦酸酯、亞磷酸酯-次膦酸酯、亞磷酸酯-膦、亞膦酸酯-次膦酸酯、亞膦酸酯-膦、及次膦酸酯-膦或此等成員之組合。

選自第一催化劑、第二催化劑及第三催化劑之群之催化劑中的至少一者就至少一種含磷配位基而言可不同。

第一催化劑之適合含磷配位基係選自由以下組成之群：式I化合物、式III化合物、式IV化合物、式IVa化合物或其組合。第二催化劑之適合含磷配位基係選自由以下組成之群：式I化合物、式III化合物、式IV化合物、式IVa化合物或其組合。第三催化劑之適合含磷配位基係選自由以下組成之群：式I化合物、式III化合物、式IV化合物、式IVa化合物或其組合。式III具有以下結構，



式 III

其中，

X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 獨立地表示氧或單鍵；

R^{11} 、 R^{12} 獨立地表示相同或不同單一或橋連有機基團；

R^{21} 、 R^{22} 獨立地表示相同或不同單一或橋連有機基團；且

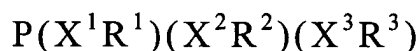
Y表示橋基。

在一較佳實施例中， X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 可各為氧。在該種情況下，橋基Y與亞磷酸酯基鍵結。在另一較佳實施例中， X^{11} 及 X^{12} 可各為氧且 X^{13} 為單鍵，或 X^{11} 及 X^{13} 各為氧且 X^{12} 為單鍵，使得由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍之磷原子為亞磷酸酯之中心原子。在該種情況下， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為氧，或 X^{21} 及 X^{22} 可各為氧且 X^{23} 為單鍵，或 X^{21} 及 X^{23} 可各為氧且 X^{22} 為單鍵，或 X^{23} 可為氧且 X^{21} 及 X^{22} 各為單鍵，或 X^{21} 可為氧且 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為單鍵，使得由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍之磷原子可為亞磷酸酯、亞磷酸酯、次磷酸酯或磷，較佳亞磷酸酯之中心原子。在另一較佳實施例中， X^{13} 可為氧且 X^{11} 及 X^{12} 各為單鍵，或 X^{11} 可為氧且 X^{12} 及 X^{13} 各為單鍵，使得由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍之磷原子為亞磷酸酯之中心原子。在該種情況

下， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為氧，或 X^{23} 可為氧且 X^{21} 及 X^{22} 各為單鍵，或 X^{21} 可為氧且 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為單鍵，使得由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍之磷原子可為亞磷酸酯、亞膦酸酯或膦，較佳亞膦酸酯之中心原子。在另一較佳實施例中， X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 可各為單鍵，使得由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍之磷原子為膦之中心原子。在該種情況下， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為氧，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 可各為單鍵，使得由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍之磷原子可為亞磷酸酯或膦，較佳膦之中心原子。橋基Y較佳為例如經 C_1 - C_4 烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、鹵化烷基(諸如三氟甲基)、芳基(諸如苯基)取代或未經取代之芳基，較佳為在芳族系統，特定言之鄰苯二酚、雙(苯酚)或雙(萘酚)中具有6至20個碳原子之基團。 R^{11} 及 R^{12} 基團可各獨立地為相同或不同有機基團。有利的 R^{11} 及 R^{12} 基團為芳基，較佳為具有6至10個碳原子之芳基，其可未經取代或特定言之經 C_1 - C_4 烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、鹵化烷基(諸如三氟甲基)、芳基(諸如苯基)或未經取代之芳基單取代或多取代。 R^{21} 及 R^{22} 基團可各獨立地為相同或不同有機基團。有利的 R^{21} 及 R^{22} 基團為芳基，較佳為具有6至10個碳原子之芳基，其可未經取代或特定言之經 C_1 - C_4 烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、鹵化烷基(諸如三氟甲基)、芳基(諸如苯基)或未經取代之芳基單取代或多取代。 R^{11} 及 R^{12} 基團可各分開或橋連。 R^{21} 及 R^{22} 基團亦可各分開或橋連。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 及 R^{22} 基團可各分開、兩者可橋連及兩者分開、或所有四者皆可以所述方

式橋連。

式IV具有以下結構，

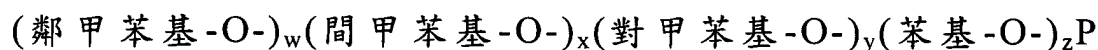


式IV

其中，

X^1 、 X^2 、 X^3 獨立地表示氧或單鍵；且

R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立地為相同或不同有機基團。 R^1 、 R^2 及 R^3 各獨立地為較佳具有1至10個碳原子之烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基；芳基，諸如苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、1-萘基、2-萘基；或較佳具有1至20個碳原子之烴基，諸如1,1'-聯苯酚、1,1'-聯萘酚。 R^1 、 R^2 及 R^3 基團可直接鍵結在一起，亦即不單獨經由中心磷原子鍵結。 R^1 、 R^2 及 R^3 基團不直接鍵結在一起較佳。在一較佳實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 基團為選自由苯基、鄰甲苯基、間甲苯基及對甲苯基組成之群之基團。在一特別較佳實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 基團中最多兩者應為苯基。在另一較佳實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 基團中最多兩者應為鄰甲苯基。可使用之特別較佳化合物為以下式(IVa)化合物：



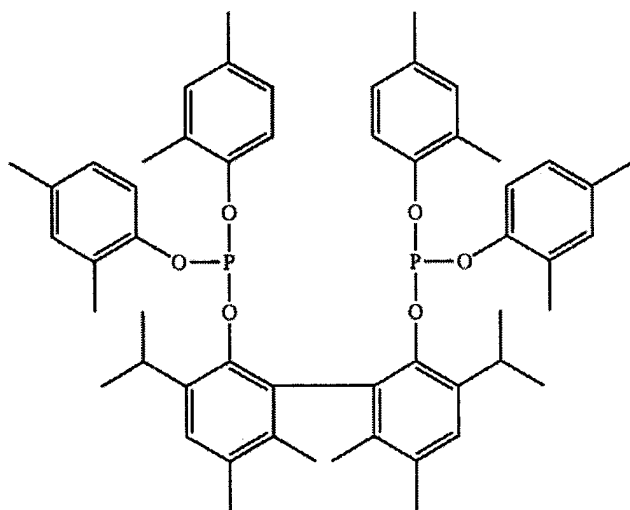
式(IVa)

其中 w 、 x 、 y 、 z 各為自然數且以下條件適用：

$$w+x+y+z=3 \text{ 且 } w、z \leq 2。$$

此等化合物(IIa)之實例為(鄰甲苯基-O-)₃P、(對甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(間甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(鄰甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(對甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(鄰甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間甲苯基-O-)(對甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰甲苯基-O-)(對甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰甲苯基-O-)(間甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(對甲苯基-O-)₃P、(間甲苯基-O-)(對甲苯基-O-)₂P、(鄰甲苯基-O-)(對甲苯基-O-)₂P、(間甲苯基-O-)₂(對甲苯基-O-)P、(鄰甲苯基-O-)₂(對甲苯基-O-)P、(鄰甲苯基-O-)(間甲苯基-O-)(對甲苯基-O-)P、(間甲苯基-O-)₃P、(鄰甲苯基-O-)(間甲苯基-O-)₂P、(鄰甲苯基-O-)₂(間甲苯基-O-)P或此等化合物之混合物。

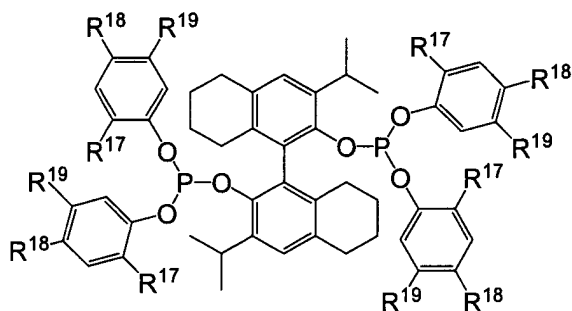
適用於本發明方法中之雙牙亞磷酸酯配位基之一實例為具有以下所示式V之配位基：



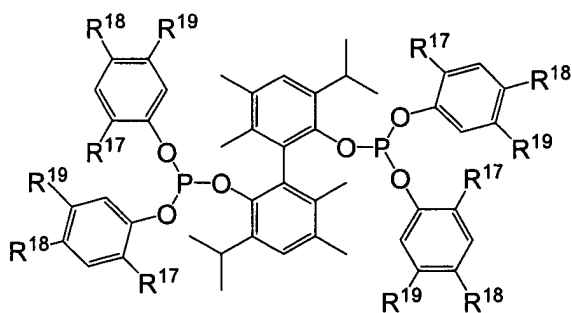
V。

適用於本發明方法中之雙牙亞磷酸酯配位基之其他實例

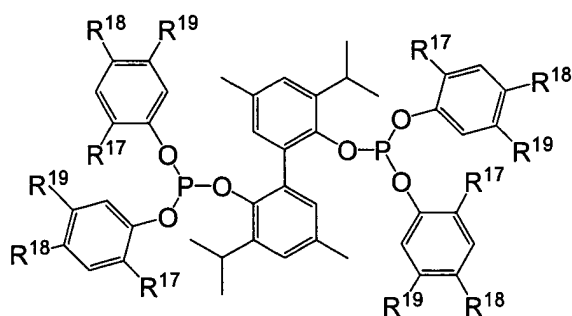
包括具有以下所示式VI至IX之配位基，其中對於各式， R^{17} 係選自由甲基、乙基或異丙基組成之群，且 R^{18} 及 R^{19} 獨立地選自H或甲基：



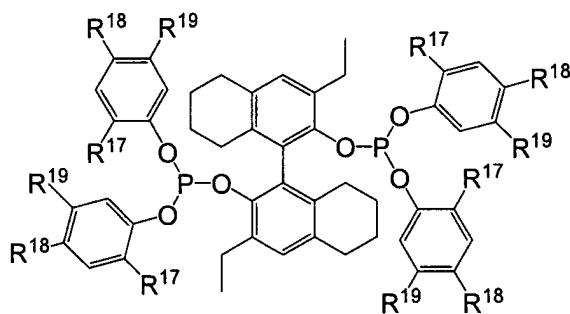
VI



VII

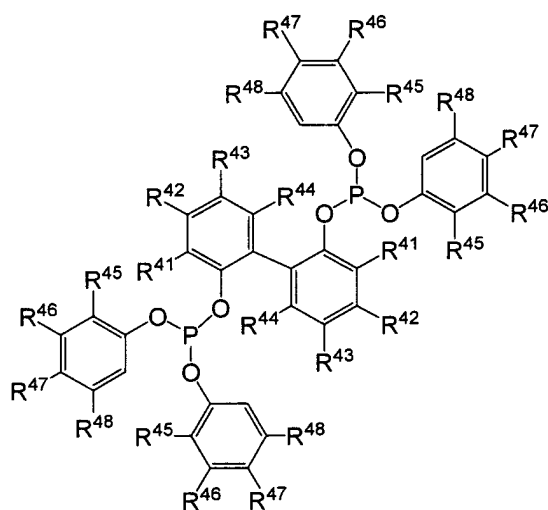


VIII

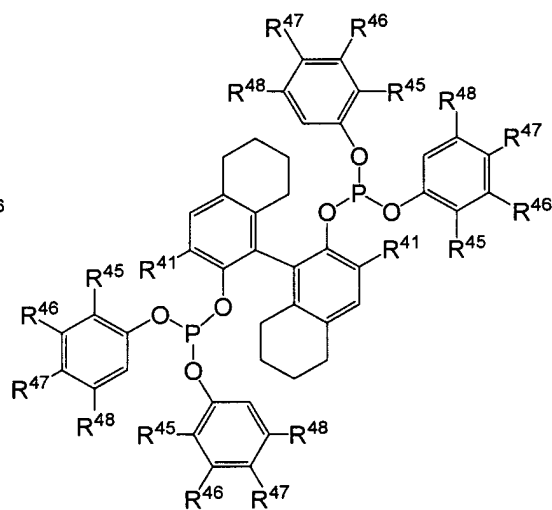


IX。

適用於本發明方法中之雙牙亞磷酸酯配位基之其他實例包括選自由式X及式XI表示之群之成員的配位基，其中所有相同參考字符皆具有相同含義，除非另外明確限定：



式 X



式 XI

其中，

R^{41} 及 R^{45} 獨立地選自由 C_1 至 C_5 烴基組成之群，且 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 各獨立地選自由 H 及 C_1 至 C_4 烴基組成之群。

舉例而言，雙牙亞磷酸酯配位基可選自由式X及式XI表示之群之成員，其中：

R^{41} 為甲基、乙基、異丙基或環戊基；

R^{42} 為 H 或甲基；

R^{43} 為 H 或 C_1 至 C_4 烴基；

R^{44} 為 H 或甲基；

R^{45} 為甲基、乙基或異丙基；且

R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 獨立地選自由 H 及 C_1 至 C_4 烴基組成之群。

作為其他實例，雙牙亞磷酸酯配位基可選自由式 X 表示之群之成員，其中：

R^{41} 、 R^{44} 及 R^{45} 為甲基；

R^{42} 、 R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 為 H；且

R^{43} 為 C_1 至 C_4 烴基；

或

R^{41} 為異丙基；

R^{42} 為 H；

R^{43} 為 C_1 至 C_4 烴基；

R^{44} 為 H 或甲基；

R^{45} 為甲基或乙基；

R^{46} 及 R^{48} 為 H 或甲基；且

R^{47} 為 H、甲基或第三丁基；

或雙牙亞磷酸酯配位基可選自由式 XI 表示之群之成員，其中：

R^{41} 為異丙基或環戊基；

R^{45} 為甲基或異丙基；且

R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 為 H。

作為另一實例，雙牙亞磷酸酯配位基可由式X表示，其中 R^{41} 為異丙基； R^{42} 、 R^{46} 及 R^{48} 為H；且 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及 R^{47} 為甲基。

應認識到式V至XI為三維分子之二維表示且繞化學鍵之旋轉可存在於分子中從而產生不同於所示組態的組態。舉例而言，分別繞式V至XI之聯苯、八氫聯萘及/或聯萘橋基之2位與2'位之間的碳-碳鍵的旋轉可使各式之兩個磷原子彼此更緊密接近且可允許亞磷酸酯配位基以雙牙方式與鎳結合。術語「雙牙」在此項技術中為熟知的且意謂配位基之兩個磷原子可均與單一鎳原子鍵結。

第一催化劑之至少一種含磷配位基可例如選自由式IV化合物組成之群，其中式IV具有以上結構。

第二催化劑之至少一種含磷配位基可例如選自由式III及式IV化合物組成之群，其中式III及式IV具有以上結構。

第三催化劑之至少一種含磷配位基可選自由式III化合物組成之群，其中式III具有以上結構。

路易斯酸促進劑

在第三反應區(Z_3)中進行使3-戊烯腈氫氰化以產生己二腈之反應較佳在用於促進此反應之促進劑存在下進行。促進劑可為路易斯酸，諸如無機化合物、有機金屬化合物或其組合，其中路易斯酸之陽離子係選自由以下組成之群：鈮、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、銅、鋅、硼、鋁、鈮、鋳、鈮、鉬、鎳、鎳、鉕、鉕、鉕、鉕、鉕及錫。然而，在第一反應區(Z_1)中進行使1,3-丁二烯氫氰化及在第二反

應區(Z_2)中進行使2-甲基-3-丁烯腈異構化之反應較佳在不
存在或實質上不存在該種促進劑下進行。應瞭解表述實質
上不存在允許存在一些可量測之促進劑，其限制條件為促
進劑之量不足以顯著影響在第一反應區(Z_1)及第二反應區
(Z_2)中進行之反應之選擇性或產率。

二腈可在第一反應區中因3PN或2M3BN與HCN反應產
生。路易斯酸能夠促進第一反應區中二腈之形成。路易斯
酸較佳不以可偵測量引入第一反應區中。然而，可偵測量
之路易斯酸可引入第一反應區中，其限制條件為使二腈形
成減至最少。舉例而言，可偵測量之路易斯酸可引入第一
反應區中，其限制條件為不使無路易斯酸引入第一反應區
中時所產生二腈之量增加超過5 wt%。

路易斯酸可由於裝置擾亂或操作者過失而無意地引入第
一反應區中。然而，可維持3-戊烯腈之連續產生，其限制
條件為在3-戊烯腈產生至少95%之過程中，第一反應區中
Ni之原子當量數與路易斯酸之莫耳數的比率小於10:1。

可使在第一及第二反應區中產生之3-戊烯腈與氰化氫在
第一及第二反應區下游的第三反應區中反應以產生包含己
二腈之二腈。催化劑及路易斯酸促進劑可連同反應物及產
物一起流經第三反應區。較佳無自第三反應區流出之路易
斯酸促進劑流入第一反應區中。然而，有可能自第三反應
區流出之路易斯酸促進劑之一部分流入第一反應區中，其
限制條件為如上所論述，使二腈在第一反應中之不當產生
減至最少。

蒸餾設備

本文所述之蒸餾步驟可在熟習此項技術者已知之任何適合設備中進行。適於此蒸餾之習知設備之實例包括篩盤塔、泡盤塔、規整填料塔、隨機填料塔或單級蒸發器，諸如降膜蒸發器、薄膜蒸發器、閃蒸蒸發器、多相螺旋管蒸發器、自然循環蒸發器或強制循環閃蒸器。可在一或多件設備中進行蒸餾。

蒸餾設備包含至少一個蒸餾塔。蒸餾塔可在進料位置上方具有結構化填料區段以防止催化劑夾帶於餾出物中且產生適當分離。

以下實例說明本發明及其使用能力。此等實例本質上視為具有說明性而不具限制性。

實例1-反應區 Z_1 、 Z_2 及 Z_3 中之共用催化劑回收系統及雙牙配位基。

此實例1描述使1,3-丁二烯氫氰化以製造己二腈之兩步方法的操作，其中對於用於使1,3-丁二烯氫氰化之第一反應區(Z_1)、用於使混合戊烯腈異構化以使混合物中3-戊烯腈增濃之第二反應區(Z_2)及用於使3-戊烯腈氫氰化成己二腈之第三反應區(Z_3)中之每一者，使用單一共用催化劑純化系統。此等實例使用術語「催化劑環路」來包括所鑑別之反應區(Z_1 、 Z_2 或 Z_3)以及可包括用於分離、純化及再循環催化劑以及添加新鮮補充催化劑之製程設備的其相關催化劑處理設備。

將1,3-丁二烯及氰化氫饋入如圖1中所示之第一反應區

(Z_1)中，在其中使混合物在包含共同構成催化劑系統之零價Ni及含亞磷酸酯配位基之第一催化劑存在下接觸產生實質上包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)的反應產物。在此實例1中，催化劑系統包含如本文所揭示之式III之雙牙亞磷酸酯配位基。

如圖1中所示，1,3-丁二烯反應物經由管線100饋送至第一反應區(Z_1)中，氰化氫反應物經由管線120饋送至第一反應區(Z_1)中，且催化劑經由管線140饋送至第一反應區(Z_1)中。經由管線122自第一反應區(Z_1)獲取反應產物流。管線122中流經第一反應區(Z_1)之反應產物流包含產物、副產物、未反應之反應物及催化劑。反應產物流122引入分離區段125中以尤其獲得濃縮催化劑流140及包含2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之產物流200。分離區段125包含如圖4中所示之一或多個蒸餾塔。未反應之氰化氫及1,3-丁二烯亦可在分離區段125中與反應產物及催化劑分離，但HCN通常在正常單元操作期間反應而消除。未反應之1,3-丁二烯經由圖1中未示之管線再循環至第一反應區(Z_1)中。包含3-戊烯腈(3PN)之物流亦可經由圖1中未示之管線自分離區段125取出。至少一部分在分離區段125中與反應產物分離之催化劑經由管線140再循環至第一反應區(Z_1)中。

在第一反應區(Z_1)中之反應之後，在第二反應區(Z_2)中在異構化催化劑存在下進行2M3BN之實質性異構化以產生實質上包含3PN之反應產物。在此實例1中，異構化催化劑為引入第一反應區(Z_1)中之相同催化劑組合物。

如圖1中所示，包含2M3BN之進料經由管線200引入第二反應區(Z_2)中。催化劑經由管線240引入第二反應區(Z_2)中。來自第二反應區(Z_2)之流出物流222包含催化劑及3PN產物。此流出物流222傳送至分離區段225中以尤其獲得3PN產物流300及濃縮催化劑流240。分離區段225包含如圖5中所示之一系列蒸餾塔。

用於向第一反應區(Z_1)、第二反應區(Z_2)及第三反應區(Z_3)供應催化劑之催化劑再循環系統展示於圖1中。在此實例中，催化劑再循環系統不同於圖1中所示之催化劑再循環系統。特定言之，此實例1中之所有3個反應區共用單一催化劑純化及再生系統。

在用於向第一反應區(Z_1)供應催化劑之催化劑再循環系統中，管線140中之一部分濃縮催化劑流轉移至催化劑淨化流126中。此催化劑淨化流126與物流226混合且連同物流400一起饋入萃取區370中。再生催化劑流340接著分別作為物流140及240返回至 Z_1 及 Z_2 中。

在此實例1中，第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)不具有分隔之專用催化劑回收系統。其共用如上文對於第三反應區(Z_3)所述之催化劑回收系統。組合來自第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)之催化劑淨化流且饋入如圖1中所示之萃取區370中。

在此實例1中，來自第三反應區(Z_3)之路易斯酸與再循環至共用液體-液體萃取區370及催化劑純化及回收步驟中之催化劑一起轉移至反應區 Z_1 及 Z_2 中。

實例1操作參數及結果

在第一反應區(Z_1)中，鎳劑量維持在約500 ppm重量(以總進料計)。配位基劑量控制在雙牙配位基:鎳之莫耳比為約3:1。

當丁二烯塔(第一反應區之後的第一蒸餾塔)中之底部(再沸器之製程側)操作溫度超過約125°C時，觀測到催化劑損失。儘管本發明之範疇不受理論之引述限制，但咸信催化劑之雙牙配位基組分之損失歸因於熱降解。為維持配位基總量，丁二烯塔底部(第一反應區之後的第一塔)控制在125°C。最初，此舉會導致戊烯腈增濃之底部產物中未反應丁二烯的含量高得不可接受。為嘗試解決此問題，丁二烯塔進行升級以便進行真空操作，且安裝用於冷凝塔頂物之冷凍設備。安裝另一監測設備以偵測氧氣自大氣之侵入且降低在氧氣存在下1,3-丁二烯聚合不受控制之風險。

在連續操作條件下進行製程，且催化劑中之殘餘路易斯酸濃度增加。催化劑中路易斯酸之物理狀態似乎不為關鍵，且可以溶液形式或藉由夾帶存在於催化劑中。路易斯酸之存在似乎與第一反應區(Z_1)中1,3-丁二烯轉化為MGN增加相關。1,3-丁二烯之此最初轉化為MGN導致ADN產率損失。

實例2-隔離之催化劑回收系統。

此實例2說明隔離之催化劑回收系統。特定言之，此實例2說明一種使用3個各別催化劑回收系統之方法，其中反應區 Z_1 、 Z_2 及 Z_3 各含有包含鎳及具有以上式III結構之雙牙

含亞磷酸酯配位基之催化劑。

在此實例2中，如圖1中所示，1,3-丁二烯反應物經由管線100饋送至第一反應區(Z_1)中，氰化氫反應物經由管線120饋送至第一反應區(Z_1)中，且催化劑經由管線140饋送至第一反應區(Z_1)中。經由管線122自第一反應區(Z_1)獲取反應產物流。管線122中流經第一反應區(Z_1)之反應產物流包含產物、副產物、未反應之反應物及催化劑。反應產物流122引入分離區段125中以尤其獲得濃縮催化劑流140及包含2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之產物流200。分離區段125可包含一或多個蒸餾塔。分離區段125之一實例展示於圖4中。未反應之氰化氫及1,3-丁二烯亦可在分離區段125中與反應產物及催化劑分離。未反應之1,3-丁二烯可經由圖1中未示之管線再循環至第一反應區(Z_1)中。包含3-戊烯腈(3PN)之物流亦可經由圖1中未示之管線自分離區段125取出。至少一部分在分離區段125中與反應產物分離之催化劑可經由管線140再循環至第一反應區(Z_1)中。

在第一反應區(Z_1)中之反應之後，在第二反應區(Z_2)中在異構化催化劑存在下進行2M3BN之實質性異構化以產生實質上包含3PN之反應產物。異構化催化劑在本文中亦稱為第二催化劑。異構化催化劑可與引入第一反應區(Z_1)中之催化劑相同。視情況，異構化催化劑可不同於引入第一反應區(Z_1)中之催化劑。

如圖1中所示，包含2M3BN之進料經由管線200引入第二反應區(Z_2)中。催化劑經由管線240引入第二反應區(Z_2)

中。來自第二反應區(Z_2)之流出物流222包含催化劑及3PN產物。此流出物流222傳送至分離區段225中以尤其獲得3PN產物流300及濃縮催化劑流240。分離區段225可包含一或多個蒸餾裝置。圖5展示該種分離區段225之一實例。

用於向第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)供應催化劑之催化劑再循環系統展示於圖1中。此等催化劑再循環系統包含用於在再循環之前純化至少一部分催化劑之其他系統。

在用於向第一反應區(Z_1)供應催化劑之催化劑再循環系統中，管線140中之一部分濃縮催化劑流轉移至催化劑淨化流126中。

淨化流126中之催化劑呈包括諸如反應副產物及催化劑降解副產物之雜質的溶液形式。淨化流126中之催化劑饋送至液體/液體萃取區150中以至少部分純化或再生催化劑。催化劑因至少一些副產物自催化劑溶液移除而純化或再生。

諸如烷烴之非極性溶劑經由管線130饋送至液體/液體萃取區150中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線500饋送至液體/液體萃取區150中。在萃取區150中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含極性溶劑及例如反應副產物及催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。非極性相經由管線134自萃取區150取至蒸餾裝置155中。極性相經由管線510自萃取區150取至分離區段1000中。

分離區段1000之一實例更詳細描述於圖2中。分離區段1000可總共包括一系列塔(K_1 、 K_2 、 K_3 及 K_4)，其用於自極性溶劑移除某些反應副產物及某些催化劑降解產物。 K_4 之塔底提供極性溶劑，其經由管線500返回至萃取區150中。

非極性溶劑在蒸餾裝置155中蒸餾回收且經由管線130返回至萃取區150中。萃取區150、管線134、蒸餾裝置155及管線130共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。萃取區150、管線510、分離區段1000及管線500共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區150中之回收環路。其他非極性溶劑及極性溶劑可由圖1中未示之管線引入萃取區150中。可添加此其他溶劑以啟動及補充在液體/液體萃取步驟之過程中損失之溶劑。

來自蒸餾塔155之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此催化劑在至少一些催化劑降解產物及/或反應副產物已自含有催化劑之溶液分離之意義上經部分純化或再生。此經部分純化之催化劑可經由管線156自蒸餾塔155獲取且在再循環之任何點引入第一反應區(Z_1)中。在圖1中，經部分純化之催化劑可經由管線156自蒸餾塔155獲取且轉移至管線146中以引入催化劑再循環管線140中以便再循環至第一反應區(Z_1)中。圖1展示在取出流126之下游引入物流146，但此物流可視情況在取出流126之上游引入。物流146亦可視情況添加至與第一反應區(Z_1)相關之任何含催化劑物流中。

隨後返回至第一反應區(Z_1)中之經部分純化之第一催化

劑流可與其他零價Ni及/或其他含磷配位基一起提供。在圖1中，其他零價Ni及/或其他含磷配位基可經由管線145提供。亦如圖1中所示，隨後饋送至第一反應區(Z_1)中之經部分純化之第一催化劑流可與經由管線145提供之其他零價Ni及/或含磷配位基一起提供。然而，應瞭解補充催化劑可經由圖1中未示之不同途徑添加。舉例而言，補充催化劑流145可饋入第一反應區催化劑環路之其他區段中或例如直接饋入第一反應區(Z_1)中。

在此實例2中，第二反應區(Z_2)具有用於向第二反應區(Z_2)供應催化劑之第二催化劑回收系統。在此第二催化劑再循環系統中，管線240中之一部分濃縮催化劑流轉移至催化劑淨化流226中。此催化劑淨化流226饋送至液體/液體萃取區250中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線230饋送至液體/液體萃取區250中。不可與非極性溶劑混溶之極性溶劑亦經由管線700饋送至液體/液體萃取區250中。來自圖1中未示之來源之二腈可添加至萃取區250中，此舉為達成所要相分離及萃取所需。舉例而言，可使用一部分來自第三反應區(Z_3)之精製二腈產物流。舉例而言，側部物流(未圖示)可自管線500獲取且引入萃取區250中。在萃取區250中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含例如極性溶劑、反應副產物及某些催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。非極性相經由管線234自萃取區250取至蒸餾裝置255中。極性相經由管線710自萃取區250取至分離區段2000中。分離區段2000更詳細描述於圖2中。

分離區段2000總共包括一系列塔(K_1 、 K_2 、 K_3 及 K_4)，其用於分離某些反應副產物及催化劑降解產物。 K_4 之塔底提供極性溶劑，其經由管線700返回至萃取區250中。相分離所需之呈己二腈形式之其他極性溶劑可經由圖1中未示之管線自第三反應區(Z_3)中產生之己二腈提供。

非極性溶劑在蒸餾裝置255中蒸餾回收且經由管線230返回至萃取區250中。萃取區250、管線234、蒸餾塔255及管線230共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區250中之回收環路。萃取區250、管線710、分離區段2000及管線700共同形成用於將極性溶劑再循環至萃取區250中之回收環路。

來自蒸餾塔255之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此催化劑在至少一些催化劑降解產物及/或反應副產物已自含有催化劑之溶液分離之意義上經部分純化或再生。此經部分純化之催化劑可經由管線248自蒸餾裝置255獲取以引入催化劑再循環管線240中以便再循環至第二反應區(Z_2)中。隨後饋送至第二反應區(Z_2)中之任何經部分純化之催化劑流可與例如經由管線245提供之其他零價Ni及/或含磷配位基一起提供。儘管圖1中未示，但管線245可視情況直接饋送至管線246或管線248而非管線240中。引入補充催化劑之其他方式在此項技術中為已知的且可使用。

管線300中之3PN產物引入第三反應區(Z_3)中，在其中使3PN與HCN反應。來自分離區段125之3PN亦可經由圖1中

未示之一或多條管線引入第三反應區(Z_3)中。HCN反應物進料經由管線220引入第三反應區(Z_3)中。視情況包含共同構成第三催化劑系統之零價Ni及雙牙含亞磷酸酯配位基、以及路易斯酸促進劑的第三催化劑經由管線340引入第三反應區(Z_3)中。3PN與HCN在第三反應區(Z_3)中之反應產生含有己二腈之反應產物。反應產物流藉由管線400自第三反應區(Z_3)獲取。反應產物流包含例如己二腈、催化劑、促進劑及未反應之反應物。反應產物流可視情況在分離催化劑與己二腈產物之前穿過分離區段(圖1中未示)以移除未反應之反應物。

來自管線400中之產物流之催化劑及己二腈產物傳送至液體/液體萃取區370中。諸如烷烴之非極性溶劑經由管線330饋送至液體/液體萃取區370中。引入液體/液體萃取區370中之非極性溶劑可具有與引入液體/液體萃取區150中之非極性溶劑相同或不同的組成。來自管線330之非極性溶劑與來自管線400之己二腈產物一起構成不可混溶組分之萃取劑系統。在萃取區370中，形成包含非極性溶劑及催化劑之非極性相及包含己二腈、促進劑及催化劑降解產物之極性相(例如萃餘物)。

非極性相經由管線334自萃取區370取至蒸餾裝置375中。包含己二腈之極性相經由管線600自萃取區370取至己二腈純化區段3000中。己二腈純化區段3000更詳細描述於圖3中。

己二腈純化區段3000可總共包括一系列塔(K'_1 、 K'_2 、 K'_3)

及 K'_4)，其用於分離諸如反應副產物及催化劑降解產物之雜質。 K'_4 之塔底提供經純化之己二腈產物，其在管線660中回收。一部分經純化之己二腈產物可視情況返回至萃取區150或萃取區250中(藉由圖1中未示之管線)以促進此等萃取區中之相分離。

非極性溶劑在蒸餾裝置375中蒸餾回收且經由管線330返回至萃取區370中。萃取區370、管線334、蒸餾裝置375及管線330共同形成用於將非極性溶劑再循環至萃取區370中之回收環路。來自蒸餾塔375之塔底部產物包括經部分純化之催化劑。此經部分純化之催化劑可經由管線340自蒸餾塔375獲取以將催化劑再循環至第三反應區(Z_3)中。管線340中隨後返回至第三反應區(Z_3)中之經部分純化的第三催化劑流可與補充量之其他零價Ni及/或第三含磷配位基以及促進劑一起提供。在圖1中，補充量之其他零價Ni及/或第三含磷配位基及/或促進劑可經由管線345添加。然而，應瞭解存在其他方式引入補充催化劑及促進劑。舉例而言，全部或一部分再循環催化劑流340可饋入催化劑反應器中以增加其鎳含量且來自催化劑反應器之流出物可在適合點引入。

圖2展示蒸餾系列，其可用作圖1中所示之分離區段1000或分離區段2000。在圖2中，管線515表示圖1之管線510或管線710。管線515將來自萃取區150或萃取區250之萃餘物流輸送至如圖1中所示之分離區段1000或分離區段2000中。管線515中之萃餘物流首先傳送至蒸餾塔 K_1 中，在其

中使萃取溶劑與萃餘物流之較高沸點組分分離。特定言之，諸如環己烷之萃取溶劑經由管線525自蒸餾塔K₁取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線520自蒸餾塔K₁取出。

管線520中之溶劑耗乏流接著傳送至蒸餾塔K₂中，在其中使戊烯腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分分離。特定言之，諸如3PN及2M3BN之戊烯腈經由管線550自蒸餾塔K₂取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線530自蒸餾塔K₂取出。

管線530中之戊烯腈耗乏流接著傳送至蒸餾塔K₃中，在其中使二腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分分離。特定言之，諸如ADN及MGN之二腈經由管線535自蒸餾塔K₃取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線540自蒸餾塔K₃取出。管線540中之此等較高沸點組分可包含例如催化劑降解產物。

管線535中二腈增濃之物流接著傳送至蒸餾塔K₄中，在其中使己二腈與諸如MGN之較低沸點二腈分離。特定言之，MGN經由管線420自蒸餾塔K₄取出。管線420中含有MGN之物流亦包括C₈H₁₃C≡N化合物及酚系化合物。己二腈增濃之物流經由管線560自蒸餾塔K₄取出。在圖2中，管線560表示圖1之管線500或管線700。如圖1中所示，管線500中己二腈增濃之物流再循環至液體/液體萃取區150中，且管線700中己二腈增濃之物流再循環至液體/液體萃取區250中。

圖3展示蒸餾系列，其可用作圖1中所示之己二腈純化區段3000。管線600將來自萃取區370之萃餘物流輸送至蒸餾塔K'₁中，在其中使萃取溶劑與萃餘物流之較高沸點組分分離。特定言之，諸如環己烷之萃取溶劑經由管線625自蒸餾塔K'₁取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線620自蒸餾塔K'₁取出。

管線620中之溶劑耗乏流接著傳送至蒸餾塔K'₂中，在其中使戊烯腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分分離。特定言之，諸如3PN及2M3BN之戊烯腈經由管線650自蒸餾塔K'₂取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線630自蒸餾塔K'₂取出。

管線630中之戊烯腈耗乏流接著傳送至蒸餾塔K'₃中，在其中使二腈與萃餘物流中殘餘之較高沸點組分分離。特定言之，諸如ADN及MGN之二腈經由管線635自蒸餾塔K'₃取出，且萃餘物流之較高沸點組分經由管線640自蒸餾塔K'₄取出。管線640中之此等較高沸點組分可包含例如催化劑降解產物。

管線635中二腈增濃之物流接著傳送至蒸餾塔K'₄中，在其中使己二腈與諸如MGN之較低沸點二腈分離。特定言之，MGN增濃之物流經由管線650自蒸餾塔K'₄取出，且經純化之己二腈流經由管線660自蒸餾塔K'₄取出。

圖4為可用作圖1中所示之分離區段125之蒸餾系列之一實例的示意圖。包含3PN、2M3BN、至少一種催化劑及BD之物流122轉移至裝置810中進行蒸餾。在此裝置中，蒸餾

物流 122 以獲得 BD 增濃之物流 812 及包含 3PN、2M3BN 及至少一種催化劑之 BD 耗乏流 813。BD 增濃之物流 812 可再循環至第一反應區 (Z_1) 中。

包含 3PN、2M3BN 及至少一種催化劑之 BD 耗乏流 813 接著轉移至另一裝置 820 中以供進一步蒸餾。在此裝置中，蒸餾物流 813 以獲得 BD 增濃之頂部產物流 824、包含 3PN 及 2M3BN 之物流 825、及至少一種催化劑增濃之底部產物流 140。BD 增濃之物流 824 亦可再循環至第一反應區 (Z_1) 中。若過量二腈存在於例如裝置 810 或 820 中，則催化劑可具有較低熱穩定性，從而導致鎳在高溫表面，諸如交換器管及再沸器壁表面上析出。或者，此可引發鎳固體例如在塔底部產物中沈澱。過量二腈之存在亦可限制最大操作溫度且需要較密切製程控制，尤其溫度控制。

包含 3PN 及 2M3BN 之物流 825 至少部分轉移至另一蒸餾裝置 830 中。在此裝置中，蒸餾物流 825 之餾出物以獲得 2M3BN 增濃之物流 200 及包含 3PN 之 2M3BN 耗乏流 838。物流 200 可在蒸餾裝置之頂部區域獲得，而物流 838 可在蒸餾裝置之底部區域獲得。

圖 4 說明用於蒸餾來自第一反應區 (Z_1) 之流出物之一蒸餾系統。然而，應瞭解設計及操作其他蒸餾系統以達成相同或基本上相同結果在此項技術中之技能範圍內。舉例而言，視催化劑之熱穩定性而定，可將蒸餾裝置 810 與蒸餾裝置 820 組合成單一蒸餾裝置，其中 BN 增濃之物流作為頂部取出物取出，PN 增濃之物流作為側部取出物取出，且催

化劑增濃之物流作為底部取出物取出。

圖5為可用作圖1中所示之分離區段225之蒸餾系列之一實例的示意圖。蒸餾在第二反應區中獲得之物流222中之異構化反應流出物以回收催化劑及產物。物流222引入蒸餾裝置940中。包含3PN、2M3BN及(Z)-2M2BN之戊烯腈增濃之物流942可自蒸餾裝置940獲得。物流942亦可包含選自4PN、(E)-2M2BN或其組合之其他戊烯腈以及具有經驗式 C_8H_{12} 之視情況二聚化BD化合物，諸如VCH及亞乙基環己烯異構體。至少一種催化劑增濃之戊烯腈耗乏流240可作為底部產物獲得。

可蒸餾物流942以自3PN及2M3BN反應產物混合物淨化至少一部分較低沸點(Z)-2M2BN異構體。

包含3PN、2M3BN及(Z)-2M2BN之物流942在蒸餾裝置950中蒸餾。物流954作為(Z)-2M2BN增濃之塔頂產物獲得。包含3PN及2M3BN之物流955作為底部產物獲得且(Z)-2M2BN耗乏。(Z)-2M2BN之「增濃」及「耗乏」係相對於其在物流942中之濃度而言。

物流954亦可包含選自包含2M3BN、(E)-2M2BN之群之其他戊烯腈以及具有經驗式 C_8H_{12} 之視情況二聚化BD化合物，諸如VCH及亞乙基環己烯異構體。物流955亦可包含選自包含4PN、2PN及(E)-2M2BN之群之其他戊烯腈。

視情況以使得二聚化BD化合物在物流954中增濃及在物流955中耗乏之方式操作蒸餾，增濃與耗乏兩者均相對於二聚化BD化合物在物流942中之濃度而言。視情況，二聚

化BD化合物經由該等化合物與2M3BN之共沸而在物流954中增濃。由於上述操作，相對於物流954之總質量，物流954包含大於1重量%，例如大於5重量%，例如大於10重量%之2M3BN。

包含3PN及2M3BN之物流955可至少部分轉移至蒸餾裝置960中。在此裝置中，進行物流955之蒸餾以獲得2M3BN增濃之物流967及包含3PN之2M3BN耗乏流300。物流967可在蒸餾裝置之頂部區域獲得，而物流300可在蒸餾裝置之底部區域獲得。

圖5說明用於蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物之一蒸餾系統。然而，應瞭解設計及操作其他蒸餾系統以達成相同或基本上相同結果在此項技術中之技能範圍內。舉例而言，移除低沸物之蒸餾步驟可插入如上所述之系統中。亦可共用用於蒸餾來自第一反應區之流出物之設備。舉例而言，藉由蒸餾來自第二反應區(Z_2)之流出物獲得之包含3PN及2M3BN的物流可傳送至用於蒸餾來自第一反應區(Z_1)之流出物形式之蒸餾裝置，諸如蒸餾裝置830中以獲得3PN增濃之物流及2M3BN增濃之物流。

實例1與實例2之比較-第一(Z_1)及第二(Z_2)反應區之催化劑中之路易斯酸。

在實例1中，第一(Z_1)及第二(Z_2)區之催化劑中之殘餘路易斯酸濃度增加。催化劑中路易斯酸之物理狀態似乎不為關鍵，且可以溶液形式或藉由夾帶存在於催化劑中。觀測到路易斯酸之存在與第一反應區(Z_1)中1,3-丁二烯轉化為

MGN增加相關。1,3-丁二烯之此最初轉化為MGN導致ADN產率損失。

實例3-隔離之催化劑回收系統。

實例3說明部分隔離之催化劑回收系統，其在 Z_1/Z_2 催化劑環路中具有單牙配位基且在 Z_3 催化劑環路中具有雙牙配位基，其中 Z_1 及 Z_2 催化劑環路共用第一催化劑回收區段且 Z_3 催化劑環路具有專用第二催化劑回收系統。在此實例3中，隔離 Z_1/Z_2 催化劑回收區段與 Z_3 催化劑回收區段以使 Z_1/Z_2 之單牙配位基流入 Z_3 之雙牙配位基、及 Z_3 之雙牙配位基及路易斯酸流入 Z_1/Z_2 之單牙配位基減至最少。

對於此實例3，重複實例2，例外之處為第一反應區(Z_1)及第二反應區(Z_2)共用圖1中未示之單一催化劑回收系統。當如同在此實例3中之情況下，第一及第二含亞磷酸酯配位基相同時，共用催化劑回收系統可為合乎需要的，其中 Z_1 與 Z_2 兩者均使用包含單牙亞磷酸酯配位基之催化劑。在該種共用系統中，以下特徵可去除或關閉：管線226、230、234、247、248、700及710；萃取區250；蒸餾裝置255；及分離區段2000。替代經由管線226獲取淨化流，淨化流可經由管線227獲取且引入管線126中或直接引入萃取區150中。根據圖1中所示之組態，在該種共用催化劑回收系統中，進入第二反應區(Z_2)中之任何經部分純化之催化劑流皆將穿過管線246及240。

實例2與實例3之比較

相較於實例2，以1,3-丁二烯進料計，取代單牙配位基與

隔開 Z_1/Z_2 催化劑回收區段與 Z_3 催化劑回收區段耦合使每次 C_9 單腈自第一反應區 (Z_1) 之產生減少約 0.3%。此等 C_9 單腈易於在第三反應區 (Z_3) 中轉化成 C_{10} 二腈 (亦稱為癸烯二腈或 DDN)，使所產生 ADN 之品質降級並導致自 1,3-丁二烯獲得 ADN 之產率損失。

相較於實例 2，實例 3 亦使每次第一反應區 (Z_1) 中 VCH (乙烯基環己烷) 之形成減少約 0.5%。此合乎需要，因為 1,3-丁二烯轉化成 VCH (而非轉化成 3-戊烯腈且接著進一步轉化成己二腈) 代表 ADN 產率損失。

實例 3 使不合需要之副產物 (尤其包括 2-戊烯腈) 自第一反應區 (Z_1) 之產生減少約 1.0%。此為顯著的，因為反應區 (Z_1) 出口中之 2-戊烯腈通過第二異構化反應區 (Z_2) 而不實質上反應成 3-戊烯腈，且接著通過第三氫氰化區 (Z_3) 而不實質上反應形成 ADN。因此，1,3-丁二烯轉化成 2-戊烯腈就 ADN 而言意謂產率損失。

在第一及第二反應區 (Z_1 及 Z_2) 中使用單牙亞磷酸酯配位基 (而非雙牙亞磷酸酯配位基) 允許增加蒸餾裝置 810 中之最大溫度。此消除對真空操作之需要，因此提高丁二烯回收步驟之安全性及可靠性。

實例 4 至 7-移除 TBC

以下實例 4 至 7 說明自 1,3-丁二烯移除 TBC 之方法。自饋送至第一反應區 (Z_1) 中之 1,3-丁二烯進料移除 TBC 減少因 TBC 與存在於 Z_1 中之亞磷酸酯配位基反應產生之不合需要副產物的形成。

實例 4

在實例 4 中，3 種市售 1,3-丁二烯進料分別且依序饋入第一反應區 (Z_1) 中。該 3 種市售 1,3-丁二烯進料含有 50、100 及 500 ppm TBC(第三丁基兒茶酚)。為進行比較，使含有 50 ppm TBC 之進料與適合吸附劑(諸如活性碳或活性氧化鋁)接觸以自 1,3-丁二烯進料萃取基本上全部 TBC，因此提供含有少於約 1 ppm(重量)TBC 之用於比較實例 4 之進料。如一般技術者所已知，任何適合吸附劑可用於此實例 4 中。

	TBC 含量，ppm(重量)，以 1,3-丁二烯進料計	實例 2 之製程組態-第一反應區 (Z_1) 中之雙牙配位基-每單位時間損失之 Z_1/Z_2 催化劑總量相對於 TBC 反應產物的重量百分比。	實例 3 之製程組態-第一反應區 (Z_1) 中之單牙配位基-每單位時間損失之 Z_1/Z_2 催化劑總量相對於 TBC 反應產物的重量百分比。
比較實例 4	<1	0	0
實例 4a	50	10	1
實例 4b	100	20	2
實例 4c	500	100	10

實例 5-使 1,3-丁二烯驟沸以移除 TBC

實例 5 說明用於自 1,3-丁二烯進料移除 TBC 之兩種方法之第一者。

在接近大氣壓力下將 1,3-丁二烯饋入驟沸桶中。輸入驟沸桶中之熱量為每公斤 1,3-丁二烯進料約 417.8 千焦。TBC 作為底部產物取出。1,3-丁二烯接著冷卻且冷凝，隨後使

經純化之1,3-丁二烯流至第一反應區(Z_1)中。

實例6-鹼洗以移除TBC

使1,3-丁二烯驟沸且饋入逆流氣體-液體接觸器之下部入口，而NaOH水溶液經由液體分佈器饋入接觸器之頂部。經純化之濕潤1,3-丁二烯塔頂物流接著饋入裝有平行管路與閥門以允許選擇性吸附及再生之多床分子篩乾燥器中。乾燥氮氣或乾燥火炬氣(flare gas)反向裝料穿過分子篩床用於再生。經乾燥、鹼洗之1,3-丁二烯含有少於約5 ppm TBC。

實例7-直接吸附以移除TBC

液體1,3-丁二烯饋入如Diaz之美國專利4,547,619中所教示含有活性碳吸附劑之兩個吸附床的第一者中。如關於實例6之分子篩乾燥器所述，活性碳吸附床裝有平行管路及閥門以允許選擇性吸附及再生。需要時，吸附劑床藉由加熱或藉由使經加熱非氧化性氣體(諸如氮氣)或過熱蒸汽穿過吸附床進行選擇性再生。控制商業供應之1,3-丁二烯穿過吸附劑床之流動以提供含有少於約5 ppm TBC之經純化1,3-丁二烯中間產物流。

實例8-產生乙烯基環己烷(VCH)-正常單元操作

重複實例2及3且監測VCH形成。VCH為第一反應區(Z_1)之不合需要之副產物。VCH為由1,3-丁二烯形成之環狀二聚化產物且因此代表己二腈之產率損失。在正常連續操作期間，量測實例2之第一反應區(Z_1)之粗反應產物的VCH含量且與實例3之第一反應區(Z_1)之粗反應產物的VCH含量進

行比較。實例2粗戊烯腈產物流中之VCH形成比實例3之VCH形成高約1%。

實例9-產生乙烯基環己烷(VCH)-啟動及關閉單元操作

在單元啟動及單元關閉期間重複實例8。在單元啟動及關閉期間，1,3-丁二烯再循環增加，部分歸因於每次之轉化率較低以及設計成使單元操作穩定。VCH產生隨第一反應區之催化劑與1,3-丁二烯之間的接觸時間而增加，其中實例3(Z_1 及 Z_2 中為單牙配位基， Z_3 中為雙牙配位基)製程組態中之VCH形成總是低於實例2組態(所有 Z_1 、 Z_2 及 Z_3 反應區中為雙牙配位基)之VCH形成。

實例10-移除 C_9 單腈

此實例10說明 C_9 單腈在整合催化劑回收/再生環路中之積累。重複實例1且量測第一反應區(Z_1)之出口處 C_9 單腈的濃度。在操作期間，以總反應區流出物計，濃度在約1000 ppm至約10,000 ppm範圍內變化。使用實例1之整合催化劑純化系統， C_9 單腈在催化劑環路中累積。當 C_9 單腈之濃度在催化劑環路中積累時，此等 C_9 單腈至少部分轉移至饋送至第三反應區(Z_3)中之3-戊烯腈增濃之進料中，在第三反應區中其易於轉化成DDN且使所產生粗二腈產物的品質降級。

實例11-用隔離之催化劑回收系統移除 C_9 單腈

重複實例3。

相對於來自第一反應區(Z_1)之流出物，物流126具有較高 C_9 單腈濃度(C_9 單腈增濃)。此等 C_9 單腈在液體/液體萃取系

統中在萃餘物與萃取物相之間分配。萃餘物經由管線510及515饋入分離區段1000之第一塔 K_1 中。C₉單腈在 K_1 底部物流520中濃縮，其在底部物流520中饋入塔 K_2 中。操作塔 K_2 以使大部分C₉單腈在底部物流530中離開塔，其在底部物流530中流至塔 K_3 且經由535離開，接著經由420自塔 K_4 離開。

實例12-移除C₉單腈與MGN

重複實例3。

此實例12說明藉由以特定方式蒸餾來自第一反應區(Z_1)之反應產物流可促進最終經由用於處理來自萃取器之萃餘物流之蒸餾系列自反應系統移除MGN、C₉單腈、苯酚及甲酚。舉例而言，在經由如圖4中所示之蒸餾裝置810自反應產物流122移除未反應之1,3-丁二烯及氰化氫後，蒸餾裝置820接受來自蒸餾裝置810之底部物流(在此實例12中實質上不含1,3-丁二烯)且受到控制以使C₉單腈在底部物流140中濃縮。藉由選擇整流區段中之段數及回流比來控制蒸餾裝置820以使C₉單腈在底部物流140中濃縮。蒸餾裝置820以使得催化劑增濃之物流包含至少5重量%戊烯腈(包括3-戊烯腈與2-甲基-3-丁烯腈之總和)的方式操作。以此方式，MGN、C₉單腈、苯酚及甲酚傾向於傳送至催化劑增濃之物流中。

此等化合物可接著藉由如上所述之液體/液體萃取製程自底部物流140移除，且因此至少部分自反應系統移除。

可調整蒸餾裝置820中之製程條件以增加戊烯腈在底部

物流140中之相對濃度，因此減小C₉單腈在頂部物流824中之相對濃度。此舉傾向於使自系統移除C₉單腈得到改良。

約90重量%存在於來自與第一反應區(Z₁)相關之催化劑回收系統之萃餘物中的C₉單腈在塔K₄之塔頂物流中移除。視對來自第三反應區(Z₃)之所產生二腈流出物的純度要求而定，調整蒸餾裝置820中之條件以使C₉單腈在饋送至第三反應區(Z₃)中之裝料中的濃度小於1500 ppm，例如小於1000、小於500 ppm或小於100 ppm。

實例13-增強C₉單腈之移除-煙囪式塔盤側部取出物塔

重複實例12。

此實例13說明使用包括在圖1中之分離區段125中的圖4之蒸餾裝置820之底部塔盤的特定塔盤及泵送系統(pumparound)組態來增強C₉單腈之移除。

伴隨將催化劑再循環至第一反應區(Z₁)中的一個問題在於在第一反應區(Z₁)中形成之二腈傾向於在催化劑再循環環路中積累。此問題藉由在戊烯腈分離塔(本文中稱為蒸餾裝置820)中安裝煙囪式塔盤得到至少部分緩解。

對於此實例13，圖4中之蒸餾裝置820配備有煙囪式塔盤。

圖4中具有煙囪式塔盤之此蒸餾裝置820在圖6中說明為蒸餾裝置850。

煙囪式塔盤870位於恰好在進料入口852上方之點。液體在煙囪式塔盤上累積且經由管線872及泵874取出，經由管線876饋入容量足以使饋送至調溫加熱器中之進料之至少

一部分氣化的調溫加熱器880中。經加熱物流882接著返回至煙囪式塔盤870中或返回至沿蒸餾裝置850恰好煙囪式塔盤870上方之點。

催化劑增濃之液體在蒸餾裝置850之底部區段中累積，且由再沸器866加熱。在煙囪式塔盤870上方，戊烯腈分離塔可含有一或多個呈塔盤或填料854形式之分離段。可使塔頂物流856部分冷凝且液體回流至蒸餾裝置850之頂部。

泵874下游之側部取出物流878富含C₉單腈及二腈。實例13之此製程組態使饋送至第一反應區(Z₁)中之再循環催化劑流的C₉單腈及二腈含量降低且提供C₉單腈及二腈濃縮之物流以自第三反應區(Z₃)上游之製程更有效移除此等組分。藉由操作實例13之此煙囪式塔盤側部取出物組態，使C₉單腈及二腈向第三反應區(Z₃)中之流動減少。

實例14-實例2與3中C₉單腈形成之比較

重複實例2及3，且量測來自第一反應區(Z₁)之C₉單腈之總產量。

在實例3中，包含單牙配位基之催化劑自第一反應區(Z₁)產生含有約500 ppm C₉單腈之混合戊烯腈產物。在實例2中，包含雙牙配位基之催化劑自第一反應區(Z₁)產生含有約1000至10000 ppm或10000 ppm以上C₉單腈之混合戊烯腈產物。

實例15-專用3-戊烯腈蒸餾

此實例15說明降低C₉單腈在饋送至第三反應區(Z₃)中之進料中之濃度的另一方案。

一種降低 C_9 單腈在饋送至第三反應區 (Z_3) 中之 3-戊烯腈進料中之含量的方法為藉由蒸餾 3-戊烯腈進料流來改進實例 2 之操作以提供 3-戊烯腈增濃之塔頂物流及 C_9 單腈增濃之底部物流。

將來自第一反應區 (Z_1) 之 3-戊烯腈產物及來自第二反應區 (Z_2) 之視情況異構化戊烯腈流出物(「異構物」)饋入配備有塔頂冷凝器及具有一或多個用於調整塔壓力及回流比之控制閥之返回管道的多段蒸餾塔中。多段蒸餾塔亦包括在進料點下方用於氣化塔中之液體的一或多個再沸器及視情況選用之段間加熱器。控制塔操作以提供 3-戊烯腈增濃之塔頂物流及 C_9 單腈及二腈(包括 MGN)增濃之底部物流。相較於在無此額外蒸餾步驟下操作之實例 2 及 3，輸入此塔中用於驟沸、冷卻及冷凝來自第二反應區 (Z_2) 之基本上全部 3-戊烯腈流出物的能量使 ADN 製程之每單位時間總能量消耗顯著增加。

實例 16-增強中沸物之移除

在此實例 16 中，重複實例 13。

實例 16 說明藉由選擇性處理自如圖 6 中所示之蒸餾裝置 850 取出之物流 878，最終經由蒸餾及液體/液體分離區段增強諸如 MGN、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚之中沸物自反應系統的移除。

此等化合物可接著藉由萃取製程自反應系統至少部分移除至萃餘物中且藉由上述萃餘物處理製程自萃餘物至少部分移除。來自側部取出物 878 之物流可接著直接或間接(例

如傳送至催化劑淨化流中)傳送至萃取區段中。以此方式，達成傳送至萃取區段中且與再循環催化劑分離之MGN、 $C_8H_{13}C\equiv N$ 化合物、苯酚及甲酚之量增加。視情況，物流878可在多段萃取區段之第一段之後饋送至多段萃取區段中以進一步改良 C_9 單腈排除。

實例17-TBC副產物

此實例17說明第三丁基兒茶酚(TBC)在所揭示方法中之行為。

第三丁基兒茶酚(TBC)為一種聚合抑制劑，其抑制1,3-丁二烯之聚合，尤其當儲存1,3-丁二烯時。1,3-丁二烯之商業來源常包括少量TBC以抑制1,3-丁二烯之聚合。

TBC與單牙亞磷酸酯配位基及雙牙亞磷酸酯配位基反應。

1,3-丁二烯進料中之TBC會引發許多問題。TBC與第一反應區(Z_1)中之配位基反應形成與鎳錯合之TBC副產物及與催化劑配位基反應之TBC副產物。此等含鎳錯合物之催化活性似乎低於第一催化劑之鎳-配位基錯合物。第一反應區(Z_1)中TBC反應之反應性TBC副產物另外包括諸如苯酚及甲酚之化合物，其可進一步與第三反應區(Z_3)中之催化劑配位基反應。此等反應性TBC副產物與第三反應區(Z_3)中催化劑配位基之反應導致類似問題，因為產生新的含鎳錯合物。此等新產生之含鎳錯合物之催化活性低於第三催化劑之鎳-配位基錯合物。如下所述，一部分反應性TBC副產物排入液體/液體萃取區段之萃餘物相中且自製程

移除。

重複實例2及3。上述反應性TBC副產物(例如苯酚及甲酚)作為塔頂物自圖2之K₄塔取出。藉由操作戊烯腈分離塔(K₂)以維持大部分TBC副產物不進入戊烯腈分離塔塔頂物中，使得經由K₄塔進行此取出成為可能。

實例18-配位基水解產物

重複實例2。第一、第二及第三反應區(Z₁、Z₂及Z₃)中之催化劑含有雙牙亞磷酸酯配位基。

第一反應區(Z₁)催化劑環路中之一部分雙牙配位基與水反應形成輕配位基水解產物(LLHP)及重配位基水解產物(HLHP)。來自催化劑環路之淨化物在萃取系統中接觸。來自萃取系統之萃餘物(極性)相饋入分離區段1000中。LLHP經由K₄之塔頂物420自系統移除且HLHP經由來自K₃之管線540自系統移除。

實例19-移除配位基水解產物

重複實例3。第一及第二反應區(Z₁及Z₂)中之催化劑含有單牙亞磷酸酯配位基且第三反應區(Z₃)中之催化劑含有雙牙亞磷酸酯配位基。

第一反應區(Z₁)催化劑環路中之一部分雙牙配位基與水反應形成輕配位基水解產物(LLHP)及重配位基水解產物(HLHP)。來自催化劑環路之淨化物在萃取系統中接觸。

來自萃取系統之萃餘物(極性)相饋入分離區段1000中。LLHP經由K₄之塔頂物420自系統移除且HLHP經由來自K₃之管線540自系統移除。

實例 20-經由液體-液體萃取移除 MGN

重複實例 3。第一反應區之粗產物主要含有戊烯腈及未反應之 1,3-丁二烯，但亦含有少部分二腈，包括己二腈 (ADN) 及甲基戊二腈 (MGN)。

自第一反應區 (Z_1) 或第二反應區 (Z_2) 或第一與第二反應區兩者流出之催化劑在一或多個蒸餾塔中濃縮且在至少一個催化劑再循環流中再循環至第一反應區 (Z_1) 或第二反應區 (Z_2) 或第一與第二反應區 (Z_1 及 Z_2) 兩者中。

在液體/液體萃取步驟中，使至少一部分催化劑再循環流與萃取溶劑接觸以產生溶劑相及萃餘物相。溶劑相包含萃取溶劑及催化劑且萃餘物相包含二腈化合物 (包含 MGN)、沸點高於二腈化合物之化合物、及沸點低於二腈化合物之化合物。來自在液體/液體萃取步驟中獲得之溶劑相之催化劑接著再循環至第一反應區或第二反應區或第一與第二反應區兩者中。

實例 21-使第一及第二反應區與第三反應區之路易斯酸隔離

重複實例 3，例外之處為來自第三反應區 Z_3 之 $ZnCl_2$ (路易斯酸) 再饋入第一反應區 (Z_1) 中。連續監測來自第一反應區 (Z_1) 之粗產物的二腈含量。在部分打開控制閥以將來自第三反應區之路易斯酸以約 100 ppm 之鋅濃度 (以饋入第一反應區中之總催化劑計) 下再饋入第一反應區中之後若干分鐘，進一步打開控制閥以增加饋入第一反應區中之鋅裝料至約 500 ppm。在 100 ppm 鋅下，粗產物含有約 0.5 重量 % MGN。增加路易斯酸裝料至 500 ppm 使 MGN 之產量增加至

來自第一反應區(Z_1)之粗產物的約1.0重量%。

實例22-萃取溶劑中之氯化鋅

重複實例1。如Walter之美國專利3,778,809中所教示，分析來自共用催化劑萃取系統之環己烷萃取物之Zn。

再循環催化劑中約100 ppm之Zn與約0.8% MGN產率相關聯。使再循環催化劑中之Zn含量再增加100 ppm使MGN產率再增加0.5%至總計1.3%(重量)。

實例23

此實例23為藉由進行丁二烯之雙重氫氰化來製造己二腈之方法。

該方法使包含1,3-丁二烯(BD)及氰化氫(HCN)之混合物在第一反應區中在包含零價Ni及第一含磷配位基之第一催化劑存在下反應以產生包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之反應產物。將來自第一反應區之反應產物饋入第二反應區中，在該第二反應區中至少一部分2M3BN在第二催化劑存在下異構化。第二催化劑包含零價Ni及第二含磷配位基。第二反應區產生3PN增濃之異構物產物。

在包含零價Ni及第三含磷配位基之第三催化劑存在下，將包含來自第二(異構化)反應步驟之3PN以及氰化氫(HCN)之混合物連同路易斯酸促進劑一起饋入第三反應區中以產生包含己二腈之反應產物。

催化劑連同反應物及產物一起流經第一、第二及第三反應區。

對於饋送至第一反應區中之每一百萬份1,3-丁二烯，至

少 10 ppm 第三丁基兒茶酚亦饋送至第一反應區中。

自第一反應區流出之第一催化劑在一或多個蒸餾步驟中濃縮且在至少一個催化劑再循環流中再循環至第一反應區中。

在液體/液體萃取步驟中，使流至第一反應區中之催化劑再循環流之一部分與萃取溶劑接觸以產生溶劑相及萃餘物相。溶劑相包含催化劑。萃餘物相包含催化劑降解產物。

來自在液體/液體萃取步驟中獲得之溶劑相之催化劑再循環至第一反應區中。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 24

實例 24 重複實例 23 之製程，例外之處為在將催化劑再循環流引入液體/液體萃取步驟中之前不向此物流中添加零價鎳。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 25

實例 25 重複實例 23 及 24 之製程。

液體/液體萃取步驟包括將一部分催化劑再循環流、萃取溶劑及二腈引入液體/液體萃取區中。來自萃取區之液體接著在液體/液體萃取區中分離成包含催化劑之溶劑相及包含二腈及催化劑降解產物之萃餘物相。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 26

實例26重複實例23至25之製程。

蒸餾來自液體/液體萃取區之溶劑相以移除萃取溶劑且獲得再循環至第一反應區中之經萃取催化劑流。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例27

實例27重複實例23至26之製程。

添加零價鎳至經萃取催化劑流中且經萃取催化劑流再循環至第一反應區中。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例28

實例28重複實例23至27之製程。

萃餘物相包括萃取溶劑、戊烯腈、二腈及催化劑降解產物。

使二腈與萃取溶劑、戊烯腈及催化劑降解產物分離。

分離之二腈再循環至液體/液體萃取步驟中。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例29

實例29重複實例23至28之製程。

在各實例中，第一含磷配位基為不與第三丁基兒茶酚反應之配位基。來自液體/液體萃取步驟之萃餘物相包含第三丁基兒茶酚。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例30

實例30重複實例29之製程。

在各實例中，第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 31

實例 31 重複實例 23 至 28 之製程。

在各實例中，第一與第三含磷配位基兩者均與第三丁基兒茶酚反應。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 32

實例 32 重複實例 31 之製程。

在各實例中，第一含磷配位基為單牙含亞磷酸酯配位基，且第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 33

實例 32 重複實例 28 之製程。

在各實例中，第一含磷配位基為 TTP 或 MTTP，且第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基。第三丁基兒茶酚與 TTP 或 MTTP 反應產生包含甲酚之催化劑降解產物。液體/液體萃取步驟之萃餘物相包含甲酚。蒸餾萃餘物相以移除甲酚。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 34

實例 34 重複實例 23 至 33 之製程。

對於饋送至第一反應區中之每一百萬份 1,3-丁二烯，20

至 100 ppm 第三丁基兒茶酚亦饋送至第一反應區中。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 35

實例 35 重複實例 23 至 28 之製程。

第一含磷配位基、第二含磷配位基及第三含磷配位基各為亞磷酸酯配位基或亞膦酸酯配位基或次膦酸酯配位基。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

實例 36

實例 36 重複實例 23 至 28 之製程。

第一含磷配位基及第二含磷配位基為單牙亞磷酸酯配位基且第三含磷配位基為雙牙亞磷酸酯配位基。

分別自各反應區回收所要單腈、異構物及二腈產物。

應注意比率、濃度、量及其他數值資料在本文中可以範圍格式表示。應瞭解該種範圍格式僅出於方便及簡潔起見而使用且因此應以靈活方式解釋為不僅包括明確敘述為範圍之界限之數值，而且亦包括該範圍內涵蓋之所有個別數值或子範圍，如同各數值及子範圍明確引述一般。為進行說明，「約 0.1% 至約 5%」之濃度範圍應解釋為不僅包括明確敘述之約 0.1 wt% 至約 5 wt% 之濃度，而且亦包括所指示範圍內之個別濃度(例如 1%、2%、3% 及 4%)及子範圍(例如 0.5%、1.1%、2.2%、3.3% 及 4.4%)。術語「約」可包括數值修改至 $\pm 1\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 8\%$ 或 $\pm 10\%$ 。此外，片語「約『x』至『y』」包括「約『x』至約『y』」。

儘管已具體描述本發明之說明性實施例，但應瞭解本發

明能夠具有其他及不同實施例且各種其他修改將為熟習此項技術者顯而易知且可易於由熟習此項技術者在不脫離本發明之精神及範疇下作出。因此，本發明申請專利範圍之範疇不欲限於本文中闡述之實例及描述，而是希望申請專利範圍解釋為涵蓋存在於本發明中的具有可專利新穎性之所有特徵，包括將由熟習本發明所屬技術者當做其相等物的所有特徵。

【圖式簡單說明】

圖1為製造3-戊烯腈之整合方法的代表圖，該方法包含使1,3-丁二烯氫氰化、使2-甲基-3-戊烯腈異構化及使3-戊烯腈氫氰化之步驟。

圖2為圖1中所示之分離區段1000或分離區段2000之一實例的代表圖。

圖3為圖1中所示之己二腈純化區段3000之一實例的代表圖。

圖4為圖1中所示之分離區段125之一實例的代表圖。

圖5為圖1中所示之分離區段225之一實例的代表圖。

圖6為可用於自使1,3-丁二烯與氰化氫發生反應之第一反應區(Z_1)之流出物分離戊烯腈、催化劑及反應副產物之蒸餾裝置的代表圖。

【主要元件符號說明】

100	管線
120	管線
122	管線/反應產物流/物流

125	分離區段
126	催化劑淨化流/淨化流/取出流/管線
130	管線
134	管線
140	管線/濃縮催化劑流/催化劑再循環管線/底部 產物流/催化劑再循環流/第一催化劑增濃之 物流/第一催化劑再循環流/底部物流/物流
145	管線/補充催化劑流
146	管線/催化劑再循環流/物流
150	液體/液體萃取區/萃取區
155	蒸餾裝置/蒸餾塔/塔
156	管線
200	產物流/管線/2M3BN增濃之物流/第一2-甲基- 3-丁烯腈增濃之物流/物流/產物流
220	管線
222	流出物流/管線/第二3-戊烯腈增濃之物流/物流
225	分離區段
226	催化劑淨化流/管線/淨化流
227	管線
230	管線
234	管線
240	催化劑再循環管線/濃縮催化劑流/戊烯腈耗 乏流/第二催化劑增濃之物流/管線
245	管線

246	管線
247	管線
248	管線
250	液體/液體萃取區/萃取區
255	蒸餾裝置/蒸餾塔
300	3PN產物流/管線/2M3BN耗乏流/進料流/物流
330	管線
334	管線
340	管線/再循環催化劑流/再生催化劑流
345	管線
370	液體/液體萃取區/萃取區
375	蒸餾裝置/蒸餾塔
400	管線/物流
420	管線/物流/ K_4 之塔頂物
500	管線/再循環流
510	管線
515	管線
520	管線/ K_1 底部物流
525	管線
530	管線/底部物流
535	管線
540	管線
550	管線
560	管線

600	管線/萃餘物流
620	管線/萃取溶劑耗乏流
625	管線/物流
630	管線/戊烯腈耗乏之萃餘物流
635	管線/物流
640	管線/底部物流/物流
650	管線/塔頂物流
660	管線/底部物流
700	管線/再循環流
710	管線
810	蒸餾裝置/裝置
812	BD增濃之物流/1,3-丁二烯增濃之物流
813	BD耗乏流/物流
820	蒸餾裝置/裝置
824	BD增濃之頂部產物流/BD增濃之物流/1,3-丁 二烯增濃之物流/頂部物流
825	物流
830	蒸餾裝置
838	2M3BN耗乏流/第一3-戊烯腈增濃之物流/物流
850	蒸餾塔/蒸餾裝置/塔
852	物流/進料流/進料入口
854	填料區段/填料
856	物流/塔頂物流
858	物流

860	泵
862	含有催化劑之物流/物流
864	側部物流
866	熱交換器/再沸器
868	經加熱物流/蒸餾塔/物流
870	液體收集裝置/煙囪式塔盤
872	側部取出物流/管線/物流
874	泵/物流
876	物流/管線
878	側部物流/側部取出物流/側部取出物/物流
880	熱交換器/調溫加熱器
882	經加熱物流/物流
940	蒸餾裝置
942	戊烯腈增濃之物流/物流
950	蒸餾裝置
954	物流
955	物流
960	蒸餾裝置
967	2M3BN增濃之物流/第二2-甲基-3-丁烯腈增 濃之物流/物流
1000	分離區段
2000	分離區段
3000	己二腈純化區段/己二腈回收區段
K ₁	蒸餾塔/塔

K_2	蒸餾塔/塔/戊烯腈分離塔
K_3	蒸餾塔/塔
K_4	蒸餾塔/塔
K'_1	蒸餾塔/塔
K'_2	蒸餾塔/塔
K'_3	蒸餾塔/塔
K'_4	蒸餾塔/塔
Z_1	第一反應區
Z_2	第二反應區/第二異構化反應區
Z_3	第三反應區/第三氫氰化區

發明專利說明書

101.

1	-	5	修正
年	月	日	補充

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124053

※申請日：100.7.7

※IPC 分類：C07C; B01J

一、發明名稱：(中文/英文)

製造腈的方法

PROCESS FOR MAKING NITRILES

C07C 253/10

(2006.01)

253/34

(2006.01)

253/34

(2006.01)

B01J 23/55

(2006.01)

31/18

(2006.01)

二、中文發明摘要：

藉由3-戊烯腈與氰化氫反應製造己二腈。3-戊烯腈藉由1,3-丁二烯與氰化氫反應製造。1,3-丁二烯進料包括少量第三丁基兒茶酚。用於1,3-丁二烯與氰化氫反應以製造3-戊烯腈之催化劑進行再循環。至少一部分再循環之催化劑藉由萃取方法進行純化。

三、英文發明摘要：

Adiponitrile is made by reacting 3-pentenitrile with hydrogen cyanide. The 3-pentenitrile is made by reacting 1,3-butadiene with hydrogen cyanide. The 1,3-butadiene feed includes a small amount of tertiary-butylcatechol. The catalyst for the reaction of 1,3-butadiene with hydrogen cyanide to make 3-pentenitrile is recycled. At least a portion of the recycled catalyst is purified by an extraction process.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造己二腈之方法，該方法包含以下步驟：

- (a) 在第一反應區中使包含1,3-丁二烯(BD)及氰化氫(HCN)之混合物在包含零價Ni及第一含磷配位基之第一催化劑存在下反應以產生包含3-戊烯腈(3PN)及2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)之反應產物；
- (b) 在第二反應區中在包含零價Ni及第二含磷配位基之第二催化劑存在下使步驟(a)之該2M3BN之至少一部分異構化以產生包含3PN的反應產物；及
- (c) 在第三反應區中使包含來自步驟(b)之3PN以及氰化氫(HCN)的混合物在包含零價Ni及第三含磷配位基之第三催化劑存在下且在路易斯酸(Lewis acid)促進劑存在下反應以產生包含己二腈之反應產物，

其中催化劑連同反應物及產物一起流經該第一反應區、該第二反應區及該第三反應區，

其中，對於饋送至該第一反應區中之每一百萬份1,3-丁二烯，至少10 ppm第三丁基兒茶酚亦饋送至該第一反應區中，

其中自該第一反應區流出之第一催化劑在一或多個蒸餾步驟中濃縮且在至少一個催化劑再循環流中再循環至該第一反應區中，

其中在液體/液體萃取步驟中，使流至該第一反應區中之該催化劑再循環流之一部分與萃取溶劑接觸以產生溶劑相及萃餘物相，

其中該溶劑相包含催化劑，其中該萃餘物相包含催化劑降解產物，且

其中來自該液體/液體萃取步驟中獲得之該溶劑相之催化劑再循環至該第一反應區中。

2. 如請求項1之方法，其中在該催化劑再循環流引入液體/液體萃取步驟中之前不向此流中添加零價鎳。
3. 如請求項1或請求項2之方法，其中該液體/液體萃取步驟包含將該催化劑再循環流之一部分、萃取溶劑及二腈引入液體/液體萃取區中，及在該液體/液體萃取區中使液體分離成包含催化劑之溶劑相及包含二腈及催化劑降解產物之萃餘物相。
4. 如請求項1或2之方法，其中蒸餾來自該液體/液體萃取區之該溶劑相以移除萃取溶劑且獲得經萃取之催化劑流，其再循環至該第一反應區中。
5. 如請求項1或2之方法，其中添加零價鎳至該經萃取之催化劑流中且該經萃取之催化劑流再循環至該第一反應區中。
6. 如請求項1或2之方法，其中該萃餘物相包含萃取溶劑、戊烯腈、二腈及催化劑降解產物，

其中使二腈與萃取溶劑、戊烯腈及催化劑降解產物分離，且

其中該等分離之二腈再循環至該液體/液體萃取步驟中。

7. 如請求項1或2之方法，其中該第一含磷配位基為不與第

三丁基兒茶酚反應之配位基，且

其中該萃餘物相包含第三丁基兒茶酚。

8. 如請求項7之方法，其中該第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基。

9. 如請求項1或2之方法，其中該第一含磷配位基及該第三含磷配位基與第三丁基兒茶酚反應。

10. 如請求項9之方法，其中該第一含磷配位基為單牙含亞磷酸酯配位基，且

其中該第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基。

11. 如請求項6之方法，其中該第一含磷配位基為TTP或MTTP，

其中該第三含磷配位基為雙牙含亞磷酸酯配位基，

其中第三丁基兒茶酚與TTP或MTTP反應產生包含甲酚之催化劑降解產物，

其中該萃餘物相包含甲酚，且

其中蒸餾該萃餘物相以移除甲酚。

12. 如請求項1或2之方法，其中，對於饋送至該第一反應區中之每一百萬份1,3-丁二烯，20至100 ppm第三丁基兒茶酚亦饋送至該第一反應區中。

13. 如請求項1或2之方法，其中該第一含磷配位基、該第二含磷配位基及該第三含磷配位基各為亞磷酸酯配位基或亞膦酸酯(phosphonite)配位基或次膦酸酯(phosphinite)配位基。

14. 如請求項1或2之方法，其中該第一含磷配位基及該第二

含磷配位基為單牙亞磷酸酯配位基且該第三含磷配位基
為雙牙亞磷酸酯配位基。

八、圖式：

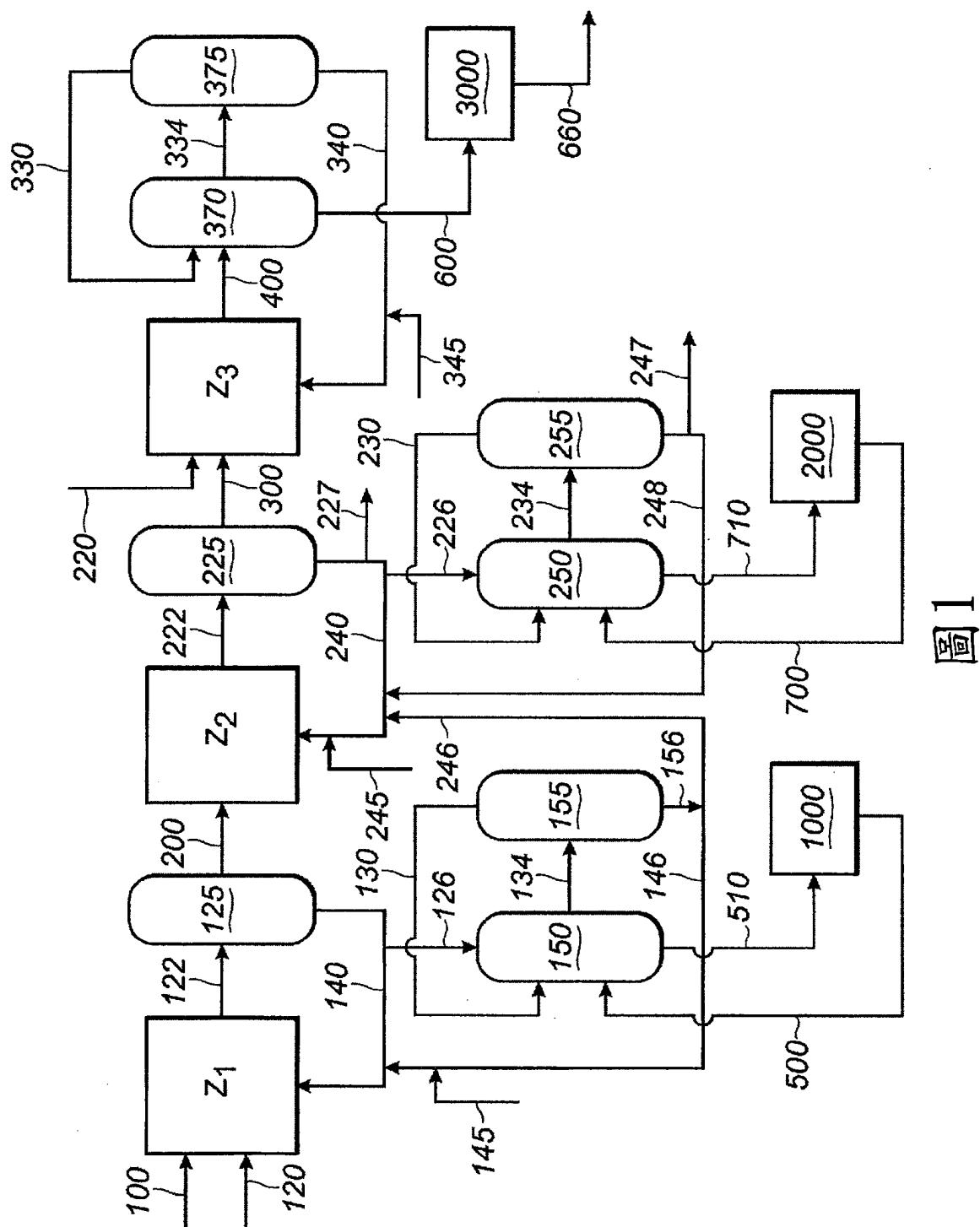


圖1

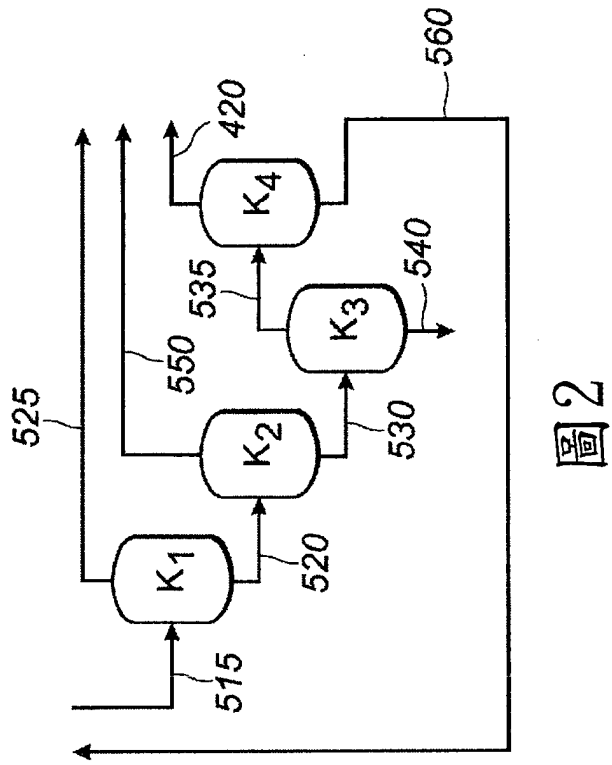


圖2

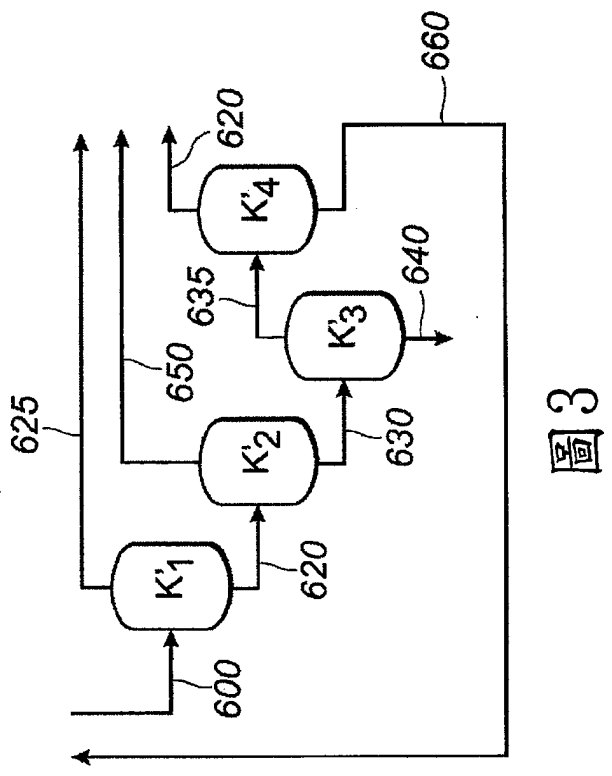


圖3

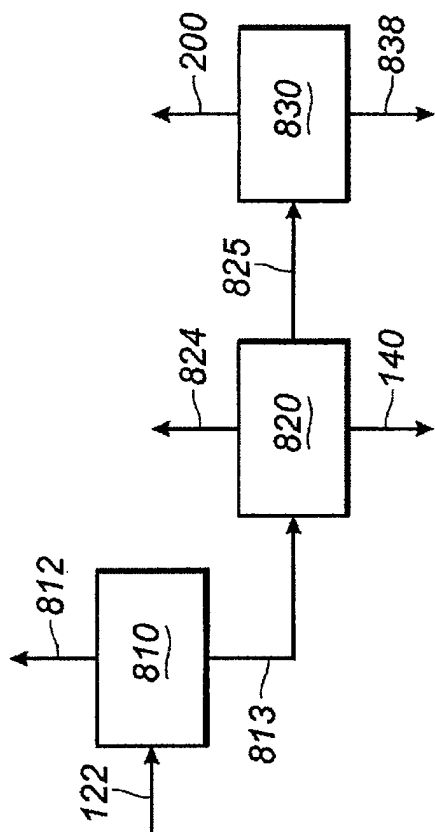


圖4

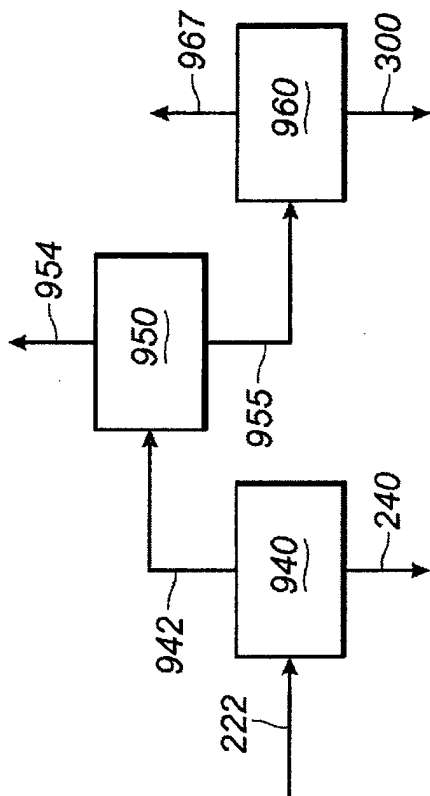


圖5

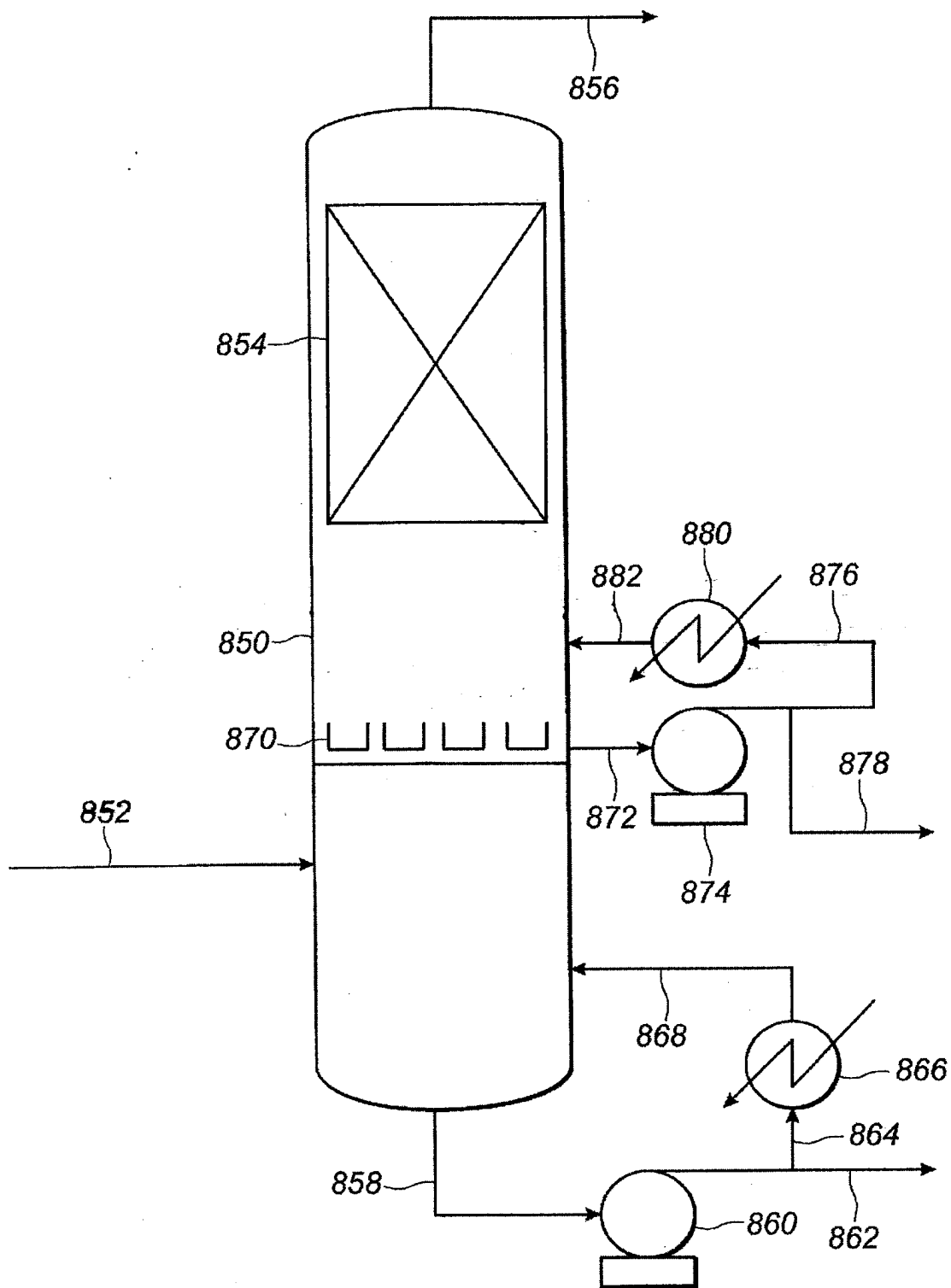


圖6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	管線
120	管線
122	管線/反應產物流/物流
125	分離區段
126	催化劑淨化流/淨化流/取出流/管線
130	管線
134	管線
140	管線/濃縮催化劑流/催化劑再循環管線/ 底部產物流/催化劑再循環流/第一催化 劑增濃之物流/第一催化劑再循環流/底 部物流/物流
145	管線/補充催化劑流
146	管線/催化劑再循環流/物流
150	液體/液體萃取區/萃取區
155	蒸餾裝置/蒸餾塔/塔
156	管線
200	產物流/管線/2M3BN增濃之物流/第一2- 甲基-3-丁烯腈增濃之物流/物流/產物流
220	管線
222	流出物流/管線/第二3-戊烯腈增濃之物 流/物流

225	分離區段
226	催化劑淨化流/管線/淨化流
227	管線
230	管線
234	管線
240	催化劑再循環管線/濃縮催化劑流/戊烯 腈耗乏流/第二催化劑增濃之物流/管線
245	管線
246	管線
247	管線
248	管線
250	液體/液體萃取區/萃取區
255	蒸餾裝置/蒸餾塔
300	3PN產物流/管線/2M3BN耗乏流/進料流/ 物流
330	管線
334	管線
340	管線/再循環催化劑流/再生催化劑流
345	管線
370	液體/液體萃取區/萃取區
375	蒸餾裝置/蒸餾塔
400	管線/物流
500	管線/再循環流
510	管線

600	管線/萃餘物流
660	管線/底部物流
700	管線/再循環流
710	管線
1000	分離區段
2000	分離區段
3000	己二腈純化區段/己二腈回收區段
Z_1	第一反應區
Z_2	第二反應區/第二異構化反應區
Z_3	第三反應區/第三氫氰化區

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)