



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1914155 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200580003622.9

C07C 255/07(2006.01)

(22) 申请日 2005.01.27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1266424 A, 2000.09.13, 全文.

102004004673.5 2004.01.29 DE

US 3850973 A, 1974.11.26, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 王影

2006.07.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/000780 2005.01.27

(87) PCT申请的公布数据

W02005/073173 DE 2005.08.11

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·容坎普 R·巴默 M·巴尔奇

G·哈德莱因 H·鲁肯

J·沙伊德尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 黄革生

(51) Int. Cl.

C07C 253/10(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

丁二烯的氢氰化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种借助在至少一种催化剂存在下氢氰化 1,3-丁二烯而制备 3-戊烯腈的方法,其中该反应在包含外部泵送循环和用于驱动内部循环的喷嘴的回路型泡罩塔中进行。

1. 一种通过在至少一种作为催化剂的含有选自单齿和双齿膦、亚磷酸酯、次膦酸酯和亚膦酸酯的磷配体的 Ni(0) 配合物存在下氢氰化 1,3- 丁二烯而制备 3- 戊烯腈的方法, 该方法包括在具有至少一个进料管线和至少一个卸料管线、外部泵送循环系统、入口管和至少一个用于驱动内部循环的喷嘴的回路反应器中进行氢氰化。

2. 根据权利要求 1 的方法, 该方法连续进行。

3. 根据权利要求 1 的方法, 该方法在液相中进行。

4. 根据权利要求 2 的方法, 该方法在液相中进行。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述回路反应器处于液泛操作, 其中液泛模式是指喷嘴喷雾至液相中, 且不混入反应器中的气相, 从而在反应体积中没有显著比例的气相。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中除了所述回路反应器外, 将一个或多个另外的反应器用于氢氰化, 此时至少两个反应器串联连接, 将氰化氢引入一个以上的反应器中并将 1,3- 丁二烯和至少一种催化剂引入串联连接的第一个反应器中。

7. 根据权利要求 5 的方法, 其中除了所述回路反应器外, 将一个或多个另外的反应器用于氢氰化, 此时至少两个反应器串联连接, 将氰化氢引入一个以上的反应器中并将 1,3- 丁二烯和至少一种催化剂引入串联连接的第一个反应器中。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中在所述回路反应器内在内部入口管中输送氰化氢且围绕该入口管同轴输送泵送循环料流。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中在所述回路反应器中在内部循环料流与驱动射流混合之前具有最长循环时间的点取出 3- 戊烯腈。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中将 1,3- 丁二烯和 / 或至少一种催化剂计量加入外部泵送回路中。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中将计量加入氰化氢的入口点冷却。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中在所述回路反应器下游连接具有管状特征的后反应器。

丁二烯的氢氰化方法

[0001] 本发明涉及一种通过在至少一种催化剂存在下氢氰化 1,3- 丁二烯而制备 3- 戊烯腈的方法。

[0002] 己二腈是尼龙生产中的重要原料且通过对 1,3- 丁二烯进行二次氢氰化而得到。在第一次氢氰化中,将 1,3- 丁二烯氢氰化成 3- 戊烯腈。在随后的第二次氢氰化中,使 3- 戊烯腈与氰化氢反应而得到己二腈。这两次氢氰化均由镍 (0)- 磷配合物催化。

[0003] 当 1,3- 丁二烯的氢氰化过程中氰化氢浓度太高时,结果是形成氰化镍 (II)。这些镍 (II) 盐的形成可归因于镍 (0) 催化剂被氰化氢氧化。

[0004] 在 J. Am. Chem. Soc. 116, 第 9869 页 (1994) 中, Casalnuovo 描述了将烯烃氢氰化并通过用氰化氢将镍 (0) 催化剂氧化而以平行反应形成氰化镍 (II) 的反应机理。

[0005] 由制备 3- 戊烯腈的现有方法不能了解如何在 1,3- 丁二烯的氢氰化过程中将氰化氢的浓度保持足够低,从而一方面确保足够的氢氰化反应速率且另一方面可以避免氰化镍 (II) 的形成。

[0006] 因此,本发明的目的是提供一种通过在至少一种催化剂存在下氢氰化 1,3- 丁二烯而制备 3- 戊烯腈的方法,其中实现了足够的氢氰化速率且同时避免了氰化镍 (II) 的形成。

[0007] 该目的的实现由一种通过在至少一种催化剂存在下氢氰化 1,3- 丁二烯而制备 3- 戊烯腈的方法开始。在本发明方法中,氢氰化在具有至少一个进料管线和至少一个卸料管线、外部泵送循环系统、入口管和至少一个用于驱动内部循环的喷嘴的回路反应器中进行。泵送循环产生了通过喷嘴喷雾所必需的起始压力。在优选实施方案中,泵送回路的构造使泵送循环系统中管线和设备中的体积可以用作后反应区。

[0008] 由于较短的混入时间和相关的氰化氢局部浓度过量程度较小,在 1,3- 丁二烯的氢氰化中使用回路反应器是有利的,因为氰化镍形成速率随产物形成速率而降低。

[0009] 在本发明的一个实施方案中,连续进行本发明方法。

[0010] 在本发明的另一个实施方案中,在液相中进行本发明方法。因此,优选调节反应器中的压力以使反应物在所用反应温度下呈液体形式。还优选 1,3- 丁二烯和氰化氢以液体形式用于本发明方法中。

[0011] 在本发明方法的另一个实施方案中,回路反应器处于液泛操作。液泛模式是指喷嘴喷雾至液相中,且不混入反应器中的气相,从而在反应体积中没有显著比例的气相,优选没有气相,且优选在回路反应器内部没有气相。在本发明方法中优选液泛模式,因为在两相模式中 1,3- 丁二烯在液相中耗尽。因此富积氰化氢且更大程度地形成氰化镍 (II)。

[0012] 对于氢氰化而言,使用一个或多个反应器且在使用多个反应器时优选串联连接反应器。

[0013] 在本发明方法的一个实施方案中,除了回路反应器外还使用一个或多个其他反应器,此时至少两个反应器串联连接,将氰化氢引入一个以上的反应器中并将 1,3- 丁二烯和至少一种催化剂引入串联连接的第一个反应器中。

[0014] 在本发明方法的一个实施方案中,仅使用一个反应器,将氰化氢、1,3- 丁二烯和至

少一种催化剂计量加入其中。

[0015] 在本发明方法中,这些反应器中的一个或多个可以是回路反应器,更优选向其中引入氰化氢的反应器。

[0016] 1,3-丁二烯、至少一种催化剂和氰化氢可以由单独的进料而计量加入本发明所用回路反应器的内部回路中。优选由喷嘴计量加入氰化氢。在本发明方法中使用的回路反应器更优选装有用于氰化氢进料和用于外部循环料流进料的喷嘴。这提供了在内部循环料流与驱动射流混合之前具有最长循环时间的点将 3-戊烯腈作为反应器的反应产物而取出的可能性。

[0017] 此外,优选在内部入口管中输送氰化氢且围绕该入口管同轴输送泵送循环料流,因为这对反应物提供了非常良好的混合而没有氰化氢相对于该泵送循环料流中存在的至少一种催化剂的局部浓度过量。这些浓度过量又导致氰化镍(II)化合物的形成速率增加。

[0018] 在本发明方法的另一个实施方案中,将 1,3-丁二烯和/或至少一种催化剂计量加入回路反应器的外部泵送回路中。

[0019] 在本发明方法的另一个实施方案中,用于本发明方法中的回路反应器具有垂直构造且喷嘴安装在顶部。

[0020] 优选冷却用于将氰化氢计量加入回路反应器中的入口点。

[0021] 为了防止下游工艺段中的结垢,优选在该回路反应器的下游连接后反应器且该反应器优选具有管状特征。

[0022] 本发明方法包括 1,3-丁二烯与氰化氢在至少一种催化剂上的反应。所用催化剂为镍(0)催化剂配合物。

[0023] 含有磷配体和/或游离磷配体的 Ni(0)配合物优选为均匀溶解的镍(0)配合物。

[0024] 镍(0)配合物的磷配体和游离磷配体优选选自单齿或双齿膦、亚磷酸酯、次膦酸酯(phosphinite)和亚膦酸酯。

[0025] 这些磷配体优选具有式 I:

[0026] $P(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3)$ (I)。

[0027] 在本发明上下文中,化合物 I 为单一的上式化合物或不同的上式化合物的混合物。

[0028] 根据本发明, X^1 、 X^2 、 X^3 各自独立地为氧或单键。当所有基团 X^1 、 X^2 和 X^3 为单键时,化合物 I 为式 $P(R^1R^2R^3)$ 的膦,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如说明书所规定。

[0029] 当基团 X^1 、 X^2 和 X^3 中的两个为单键且一个为氧时,化合物 I 为式 $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ 的次膦酸酯,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如下所规定。

[0030] 当基团 X^1 、 X^2 和 X^3 中的一个为单键且两个为氧时,化合物 I 为式 $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ 或 $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ 的亚膦酸酯,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如说明书所规定。

[0031] 在优选实施方案中,所有基团 X^1 、 X^2 和 X^3 应为氧,从而使化合物 I 有利地为式 $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 的亚膦酸酯,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如下所规定。

[0032] 根据本发明, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为相同或不同的有机基团。 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为优选具有 1-10 个碳原子的烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基,芳基如苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、1-萘基、2-萘基,或优选具有 1-20

个碳原子的烃基,如 1,1' - 联苯酚、1,1' - 联萘酚。基团 R^1 、 R^2 和 R^3 可以直接键合在一起,即不只是经由中心磷原子。优选基团 R^1 、 R^2 和 R^3 不直接键合在一起。

[0033] 在优选实施方案中,基团 R^1 、 R^2 和 R^3 为选自苯基、邻甲苯基、间甲苯基和对甲苯基的基团。在特别优选的实施方案中,基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中最多两个应为苯基。

[0034] 在另一个优选实施方案中,基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中最多两个应为邻甲苯基。

[0035] 可以使用的特别优选的化合物 I 是式 Ia 的那些:

[0036] (邻甲苯基 -O-)_w(间甲苯基 -O-)_x(对甲苯基 -O-)_y(苯基 -O-)_zP (Ia) 其中 w、x、y 和 z 各自为自然数且满足下列条件: $w+x+y+z = 3$ 且 $w, z \leq 2$ 。

[0037] 该类化合物 Ia 例如为 (对甲苯基 -O-)(苯基 -O-)₂P、(间甲苯基 -O-)(苯基 -O-)₂P、(邻甲苯基 -O-)(苯基 -O-)₂P、(对甲苯基 -O-)₂(苯基 -O-)P、(间甲苯基 -O-)₂(苯基 -O-)P、(邻甲苯基 -O-)₂(苯基 -O-)P、(间甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)(苯基 -O-)P、(邻甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)(苯基 -O-)P、(邻甲苯基 -O-)(间甲苯基 -O-)(苯基 -O-)P、(对甲苯基 -O-)₃P、(间甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)₂P、(邻甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)₂P、(间甲苯基 -O-)₂(对甲苯基 -O-)P、(邻甲苯基 -O-)₂(对甲苯基 -O-)P、(邻甲苯基 -O-)(间甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)P、(间甲苯基 -O-)₃P、(邻甲苯基 -O-)(间甲苯基 -O-)₂P、(邻甲苯基 -O-)₂(间甲苯基 -O-)P 或该类化合物的混合物。

[0038] 包含 (间甲苯基 -O-)₃P、(间甲苯基 -O-)₂(对甲苯基 -O-)P、(间甲苯基 -O-)(对甲苯基 -O-)₂P 和 (对甲苯基 -O-)₃P 的混合物例如可以通过使在原油的蒸馏后处理中得到的尤其以 2 : 1 的摩尔比包含间甲酚和对甲酚的混合物与三卤化磷如三氯化磷反应而得到。

[0039] 在另一个同样优选的实施方案中,磷配体是详述于 DE-A 199 53 058 中的式 Ib 的亚磷酸酯:

[0040] $P(O-R^1)_x(O-R^2)_y(O-R^3)_z(O-R^4)_p$ (Ib)

[0041] 其中

[0042] R^1 : 在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位具有 C_1 - C_{18} 烷基取代基或在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位具有芳族取代基或在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位具有稠合芳族体系的芳族基团,

[0043] R^2 : 在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的间位具有 C_1 - C_{18} 烷基取代基或在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的间位具有芳族取代基或在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的间位具有稠合芳族体系的芳族基团,该芳族基团在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位带有氢原子,

[0044] R^3 : 在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的对位具有 C_1 - C_{18} 烷基取代基或在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的对位具有芳族取代基的芳族基团,该芳族基团在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位带有氢原子,

[0045] R^4 : 在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位、间位和对位带有对 R^1 、 R^2 和 R^3 所定义的那些以外的取代基的芳族基团,该芳族基团在将磷原子连接于芳族体系上的氧原子的邻位带有氢原子,

[0046] x : 1 或 2,

[0047] y、z、p : 各自独立地为 0、1 或 2,条件是 $x+y+z+p = 3$ 。

[0048] 优选的式 Ib 的亚磷酸酯可以在 DE-A 199 53 058 中找到。基团 R^1 可以有利地为邻甲苯基、邻乙基苯基、邻正丙基苯基、邻异丙基苯基、邻正丁基苯基、邻仲丁基苯基、邻叔丁基苯基、(邻苯基)苯基或 1-萘基。

[0049] 优选的基团 R^2 为间甲苯基、间乙基苯基、间正丙基苯基、间异丙基苯基、间正丁基苯基、间仲丁基苯基、间叔丁基苯基、(间苯基)苯基或 2-萘基。

[0050] 有利的基团 R^3 为对甲苯基、对乙基苯基、对正丙基苯基、对异丙基苯基、对正丁基苯基、对仲丁基苯基、对叔丁基苯基或(对苯基)苯基。

[0051] 基团 R^4 优选为苯基。p 优选为 0。对于化合物 Ib 中的符号 x、y、z 和 p, 存在下列可能性：

[0052]

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

[0053] 优选的式 Ib 的亚磷酸酯是其中 p 为 0, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自邻异丙基苯基、间甲苯基和对甲苯基且 R^4 为苯基的那些。

[0054] 特别优选的式 Ib 的亚磷酸酯是其中 R^1 为邻异丙基苯基, R^2 为间甲苯基, R^3 为对甲苯基且各符号如上表所规定的那些; 以及其中 R^1 为邻甲苯基, R^2 为间甲苯基, R^3 为对甲苯基且各符号如表中所规定的那些; 另外还有其中 R^1 为 1-萘基, R^2 为间甲苯基, R^3 为对甲苯基且各符号如表中所规定的那些; 以及其中 R^1 为邻甲苯基, R^2 为 2-萘基, R^3 为对甲苯基且各符号如表中所规定的那些; 以及其中 R^1 为邻异丙基苯基, R^2 为 2-萘基, R^3 为对甲苯基且各符号如表中所规定的那些; 还有这些亚磷酸酯的混合物。

[0055] 式 Ib 的亚磷酸酯可以通过如下方法得到：

[0056] a) 使三卤化磷与选自 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 和 R^4OH 的醇或其混合物反应, 得到二卤代亚磷酸单酯,

[0057] b) 使所述二卤代亚磷酸单酯与选自 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 和 R^4OH 的醇或其混合物反应, 得到单卤代亚磷酸二酯, 和

[0058] c) 使所述单卤代亚磷酸二酯与选自 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 和 R^4OH 的醇或其混合物反应, 得到式 Ib 的亚磷酸酯。

[0059] 该反应可以在三个分开的步骤中进行。同样, 可以将这三个步骤中的两个组合, 即 a) 与 b) 组合或 b) 与 c) 组合。或者可以将所有步骤 a)、b) 和 c) 组合在一起。

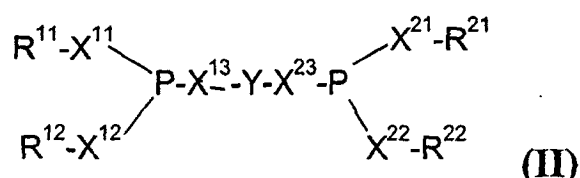
[0060] 选自 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 和 R^4OH 的醇或其混合物的合适参数和用量可以通过几个简单的初步实验而容易地确定。

[0061] 有用的三卤化磷原则上是所有三卤化磷, 优选其中所用卤素为 Cl、Br、I, 尤其是 Cl 的那些及其混合物。还可以使用各种相同或不同的卤素取代的磷的混合物作为三卤化磷。特别优选 PCl_3 。有关亚磷酸酯 Ib 的制备的反应条件和后处理的其他细节可以在 DE-A 199 53 058 中找到。

[0062] 亚磷酸酯 Ib 还可以不同亚磷酸酯 Ib 的混合物形式用作配体。该类混合物例如可以在亚磷酸酯 Ib 的制备中得到。

[0063] 然而, 优选磷配体为多齿配体, 尤其是双齿配体。所用配体因此优选具有式 II:

[0064]



[0065] 其中

[0066] X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 各自独立地为氧或单键,

[0067] R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为相同或不同的分开或桥接的有机基团,

[0068] R^{21} 、 R^{22} 各自独立地为相同或不同的分开或桥接的有机基团, Y 为桥接基团。

[0069] 在本发明上下文中, 化合物 II 为单一的上式化合物或不同的上式化合物的混合物。

[0070] 在优选实施方案中, X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 可以各自为氧。此时, 桥接基团 Y 键合于亚磷酸酯基团上。

[0071] 在另一个优选实施方案中, X^{11} 和 X^{12} 可以各自为氧且 X^{13} 为单键, 或者 X^{11} 和 X^{13} 各自为氧且 X^{12} 为单键, 从而使被 X^{11} 、 X^{12} 和 X^{13} 包围的磷原子为亚磷酸酯的中心原子。此时, X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为氧, 或者 X^{21} 和 X^{22} 可以各自为氧且 X^{23} 为单键, 或者 X^{21} 和 X^{23} 可以各自为氧且 X^{22} 为单键, 或者 X^{23} 可以为氧且 X^{21} 和 X^{22} 各自为单键, 或者 X^{21} 可以为氧且 X^{22} 和 X^{23} 各自为单键, 或者 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为单键, 从而使被 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 包围的磷原子可以为亚磷酸酯、亚膦酸酯、次膦酸酯或膦, 优选亚膦酸酯的中心原子。

[0072] 在另一个优选实施方案中, X^{13} 可以为氧且 X^{11} 和 X^{12} 各自为单键, 或者 X^{11} 可以为氧且 X^{12} 和 X^{13} 各自为单键, 从而使被 X^{11} 、 X^{12} 和 X^{13} 包围的磷原子可以为亚膦酸酯的中心原子。此时, X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为氧, 或者 X^{23} 可以为氧且 X^{21} 和 X^{22} 各自为单键, 或者 X^{21} 可以为氧且 X^{22} 和 X^{23} 各自为单键, 或者 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为单键, 从而使被 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 包围的磷原子可以为亚磷酸酯、次膦酸酯或膦, 优选次膦酸酯的中心原子。

[0073] 在另一个优选实施方案中, X^{11} 、 X^{12} 和 X^{13} 可以各自为单键, 从而使被 X^{11} 、 X^{12} 和 X^{13} 包围的磷原子可以为磷的中心原子。此时, X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为氧, 或者 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 可以各自为单键, 从而使被 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 包围的磷原子可以为亚磷酸酯或磷, 优选磷的中心原子。

[0074] 桥接基团 Y 有利地例如被 C_1 - C_4 烷基, 卤素如氟、氯、溴, 卤代烷基如三氟甲基, 芳基如苯基取代的芳基, 或者为未取代的芳基, 优选在芳族体系中具有 6-20 个碳原子的基团, 尤其是邻苯二酚、双(苯酚)或双(萘酚)。

[0075] 基团 R^{11} 和 R^{12} 可以各自独立地为相同或不同的有机基团。有利的基团 R^{11} 和 R^{12} 是芳基, 优选具有 6-10 个碳原子的那些, 它们可以未被取代或尤其被 C_1 - C_4 烷基, 卤素如氟、氯、溴, 卤代烷基如三氟甲基, 芳基如苯基或未取代的芳基单或多取代。

[0076] 基团 R^{21} 和 R^{22} 可以各自独立地为相同或不同的有机基团。有利的基团 R^{21} 和 R^{22} 为芳基, 优选具有 6-10 个碳原子的那些, 它们可以未被取代或尤其被 C_1 - C_4 烷基, 卤素如氟、氯、溴, 卤代烷基如三氟甲基, 芳基如苯基或未取代的芳基单或多取代。

[0077] 基团 R^{11} 和 R^{12} 可以各自分开或桥接。基团 R^{21} 和 R^{22} 也可以各自分开或桥接。基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 和 R^{22} 可以以所述方式各自分开, 可以两个桥接且两个分开, 或者可以所有 4 个桥接。

[0078] 在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 723, 641 中所规定的式 I、II、III、IV 和 V 的那些。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 512, 696 中所规定的式 I、II、III、IV、V、VI 和 VII 的那些, 尤其是在其中的实施例 1-31 中使用的化合物。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 821, 378 中所规定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV 和 XV 的那些, 尤其是在其中的实施例 1-73 中使用的化合物。

[0079] 在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 512, 695 中所规定的式 I、II、III、IV、V 和 VI 的那些, 尤其是在其中的实施例 1-6 中使用的化合物。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 981, 772 中所规定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII 和 XIV 的那些, 尤其是在其中的实施例 1-66 中使用的化合物。

[0080] 在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 6, 127, 567 中所规定的那些以及在其中的实施例 1-29 中使用的化合物。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 6, 020, 516 中所规定的式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX 和 X 的那些, 尤其是在其中的实施例 1-33 中使用的化合物。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 959, 135 中所规定的那些以及在其中的实施例 1-13 中使用的化合物。

[0081] 在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 847, 191 中所规定的式 I、II 和 III 的那些。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 US 5, 523, 453 中所规定的那些, 尤其是在其中以式 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 和 21 说明的化合物。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 WO 01/14392 中所规定的那些, 优选在其中以式 V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XXI、XXII、XXIII 说明的化合物。

[0082] 在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 WO 98/27054 中所规定的那些。在特别优选的实施方案中, 有用的化合物是 WO 99/13983 中所规定的那些。在特别优选的实施方案中,

方案中,有用的化合物是 WO 99/64155 中所规定的那些。

[0083] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是德国专利申请 DE 100 38037 中所规定的那些。在特别优选的实施方案中,有用的化合物是德国专利申请 DE 100 460 25 中所规定的那些。在特别优选的实施方案中,有用的化合物是德国专利申请 DE 101 502 85 中所规定的那些。

[0084] 在特别优选的实施方案中,有用的化合物是德国专利申请 DE 101 50286 中所规定的那些。在特别优选的实施方案中,有用的化合物是德国专利申请 DE 102 071 65 中所规定的那些。在本发明的进一步特别优选的实施方案中,有用的磷螯合配体是 US 2003/0100442 A1 中所规定的那些。

[0085] 在本发明的进一步特别优选的实施方案中,有用的磷螯合配体是 2003 年 10 月 30 日的德国专利申请参考号 DE 103 50 999.2 中所规定的那些,该申请具有较早的优先权日但在本申请的优先权日尚未公布。

[0086] 所述化合物 I、Ia、Ib 和 II 及其制备本身是已知的。所用磷配体还可以是包含化合物 I、Ia、Ib 和 II 中的至少两种的混合物。

[0087] 在本发明方法的特别优选的实施方案中,镍(0)配合物的磷配体和/或游离磷配体选自亚磷酸三甲苯酯、双齿磷螯合配体和式 Ib 的亚磷酸酯:

[0088] $P(O-R^1)_x(O-R^2)_y(O-R^3)_z(O-R^4)_p$ (Ib)

[0089] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自邻异丙基苯基、间甲苯基和对甲苯基, R^4 为苯基; x 为 1 或 2 且 y 、 z 、 p 各自独立地为 0、1 或 2,条件是 $x+y+z+p = 3$;及其混合物。

[0090] 氢氰化优选在 0.1-500MPa,更优选 0.5-50MPa,尤其是 1-5MPa 的压力下进行。该反应优选在 273-473K,更优选 313-423K,尤其是 333-393K 的温度下进行。已经发现反应器液相的有利平均停留时间在每种情况下每个反应器为 0.001-100 小时,优选 0.05-20 小时,更优选 0.1-5 小时。

[0091] 1,3-丁二烯可以相对于氰化氢以 1:1 的摩尔比计量加入,基于反应器组的所有进料总和。然而,如 DE-A-102004004696 所述,优选通过以使 1,3-丁二烯和氰化氢之间的摩尔比为 1.6:1 至 1.1:1,更优选 1.6:1 至 1.3:1 的方式计量加入 1,3-丁二烯而进行反应。在将氰化氢分成等份加入多个反应器的情况下,从单个反应器看这导致 1,3-丁二烯更大过量,这些过量未被上述说明所排除。

[0092] 回路反应器的尺寸优选设计成使来自该回路反应器的流出物料流中的氰化氢残留含量低于 10 重量%,更优选低于 5 重量%,尤其是 1 重量%,基于流出物料流的质量。这些说明适用于基于 1,3-丁二烯的目标转化率,优选在催化剂部分失活时还适用于比目标转化率更低的转化率。

[0093] 由于混入时间短和相关的氰化氢局部浓度过量程度较小,优选在制备 3-戊烯腈的方法中使用回路反应器。这相对于产物形成速率降低了氰化镍的形成速率。此外,反应的能量可以容易地从该体系中取出,因为该回路反应器按照本发明在外部循环系统中装有至少一个换热器。

[0094] 实施例:

[0095] 下列实施例举例说明喷射回路反应器在氰化氢的低出口浓度方面的优点。

[0096] 在所有实施例中,使用容量为 12L 的喷射回路反应器。内管的直径为 50mm 且长度

为 1.4m。泵送循环系统由泵和用作除去反应热的冷却器的传热器组成。该设备和泵送回路的管线具有的体积共计为 20L。

[0097] 在垂直回路反应器的顶部通过冷却到 0℃ 的驱动喷嘴喷雾氰化氢；在 100℃ 的温度下将 1,3-丁二烯和催化剂料流引入泵送的回路中。从在反应器高度约 75% 处的内部循环系统的外边缘取出产物料流。将泵送循环料流在反应器底端取出并由喷嘴送回。在这两个点之间测量温差，该温差为回路反应器内部反应速率的度量。反应器底部出口的温度通过在外部冷却器中除去热而控制。

[0098] 所用镍 (0) 配合物的稳定化配体是螯合配体 1 和亚磷酸三-间/对-甲苯酯的混合物。该催化剂溶液通过将 40kg 含有 2.3 重量% 镍 (0)、15 重量% 3-戊烯腈且余量为亚磷酸三-间/对-甲苯酯的混合物与 104kg 含有 23.1% 配体 1 且余量为 3-戊烯腈的另一混合物混合得到下文称为催化剂溶液的溶液而得到。

[0099] 从来自回路反应器的流出物料流中取样。通过在冷却到 0℃ 的氢氧化钠水溶液中吸收氰化氢而定量除去该料流中的氰化氢含量，该含量通过随后立即滴定该氢氧化钠溶液而测定。

[0100] 缩写：

[0101] HCN = 氰化氢

[0102] BD = 1,3-丁二烯

[0103] CAT = 催化剂溶液

[0104] ΔT = 泵送循环料流取出点与泵送循环料流进料点之间的温差。

[0105] 实施例 1：

[0106] 将 7.5kg/h HCN 供入反应器中；将 18.0kg/h BD 和 11.7kg/h CAT 计量加入泵送回路中。得到 37.2kg/h 产物料流。在运行 48 小时之后， ΔT 为 4K。此时的分析得到流出物料流中 HCN 含量为 90 重量 ppm。

[0107] 该实施例表明在待处理产物料流中出现低 HCN 浓度。与实施例 2 相比，丁二烯的转化率高。

[0108] 实施例 2：

[0109] 将 7.5kg/h HCN 供入反应器中；将 18.0kg/h BD 和 2.6kg/h CAT 计量加入泵送回路中。得到 28.1kg/h 产物料流。在运行 46 小时之后， ΔT 为 2K。此时的分析得到流出物料流中 HCN 含量为 1470 重量 ppm。

[0110] 该实施例表明即使在因高于实施例 1 中的催化剂时空速度而引起的较低转化率下，待处理的产物料流仅含有少量 HCN。

[0111] 实施例 3：

[0112] 将 7.5kg/h HCN 供入反应器中；将 21.0kg/h BD 和 31.7kg/h CAT 计量加入泵送回路中。得到 60.2kg/h 产物料流。在离开反应器之后，如 DE-A-102004 004 724 的实施例 1 所述对流出物料流进行后处理。不经卸料且不补充上述用量的新鲜催化剂而再循环得到的催化剂再循环料流。丁二烯的量还含有以此方式再循环的丁二烯，且该再循环的丁二烯还补充有所需适当用量的新鲜丁二烯。

[0113] 在运行 2 小时之后， ΔT 为 5.5K。此时的分析得到流出物料流中 HCN 含量低于 10 重量 ppm。在运行 126 小时后， ΔT 为 2.5K。此时的分析得到流出物料流中 HCN 含量为 2260

重量 ppm。

[0114] 该实施例表明即使当转化率因催化剂在封闭的催化剂循环中失活而下降时,待处理产物流中的 HCN 含量仍保持较低。