

發明專利說明書 200538127

(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：94102087

※ 申請日期：94.1.25

※IPC 分類：B01J

C07C253/10, 253/34, 255/07

一、發明名稱：(中文/英文)

3-戊烯腈之製備

PREPARATION OF 3-PENTENENITRILE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 津斯 史切戴爾
SCHEIDEL, JENS
2. 堤姆 榮侃
JUNGKAMP, TIM
3. 邁可 巴茲齊
BARTSCH, MICHAEL
4. 傑德 哈德連
HADERLEIN, GERD
5. 勞伯 鮑曼
BAUMANN, ROBERT
6. 赫曼 陸肯
LUYKEN, HERMANN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY
5. 德國 GERMANY
6. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2004年01月29日；102004004720.0

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製備3-戊烯腈之方法。

【先前技術】

己二腈係於尼龍製造中之重要之開始材料及係經由1,3-丁二烯之雙重氫氰化反應而獲得。於第一氫氰化反應中，1,3-丁二烯係氫氰化成為3-戊烯腈，及獲得之副產物主要係2-甲基-3-丁烯腈、4-戊烯腈、2-戊烯腈類、2-甲基-2-丁烯腈類、C₉腈類及甲基基戊二腈。於第二，隨後之氫氰化反應中，3-戊烯腈係與氰化氫反應以產生己二腈。兩種氫氰化反應皆係由鎳(0)-磷錯合物催化。

由於2-甲基-3-丁烯腈係以其他方式氫氰化成為所不希望之副產物甲基基戊二腈，因此對於第二氫氰化反應，使用之3-戊烯腈不含2-甲基-3-丁烯腈，係重要的。

鎳催化之烯烴氫氰化反應之一般回顧係於Tolman等人，Adv. Cat. 33, 1-46 (1985)中提供。

1,3-丁二烯使用式Ni[P(OR)₃]₄之鎳催化劑之氫氰化反應係於美國專利3,496,215中敘述。此種方法之一項缺點係，未載明用於完全地回收該1,3-丁二烯或該催化劑之適合之技術。

雖然美國專利5,693,843、美國專利5,696,280、美國專利5,821,378及美國專利5,981,772於個別之具體實施例未顯示用於回收該等催化劑成分之適合程序，但是該等專利敘述1,3-丁二烯使用多配位基磷配位子之氫氰化反應。

於一個或多個反應器中氫氰化反應之性能及彼等之連結係於美國專利4,810,815中敘述，及可能的結果係攪拌槽或攪拌槽之組合之連續操作之提及者，但於實例中僅詳細地敘述半批式之方式，熟諳此技藝之士不能自其直接地辨別於該等條件下該方法必須於連續之攪拌槽中進行。

用於自於烯烴之氫氰化反應中之有機腈類移出有機磷化合物及彼等之金屬錯合物之方法係於美國專利3,773,809中敘述。該移出係經由以環石蠟烴或石蠟烴接觸該產物而達成。此生成液體多相之系統。由於二腈類於該反應產物中之濃度係太低，因此經由萃取而移出及回收催化劑成分之此種方法不能適用於1,3-丁二烯之氫氰化反應中。

【發明內容】

因此本發明之一項目的係提供一種用於經由1,3-丁二烯之氫氰化反應而製備3-戊烯腈之整合方法，其中獲得實質上不含2-甲基-3-丁烯腈之3-戊烯腈，使用之1,3-丁二烯較佳係循環以增加方法產率及催化劑較佳係自該等戊烯腈類移出及循環以為了其經濟使用之目的。

已知，於氫氰化反應條件下，特別地於鎳(0)錯合物之存在下，2-甲基-3-丁烯腈反應以產生甲基基戊二腈。因此本發明之另一項目的係提供一種用於經由1,3-丁二烯之氫氰化反應而製備3-戊烯腈之方法，其中較佳地很少之2-甲基-3-丁烯腈係循環進入該氫氰化反應中。因此，於根據本發明之方法中，該循環之催化劑流及該1,3-丁二烯之循環部分應實質上很不含2-甲基-3-丁烯腈。

此外，已知，均勻地溶解之氫氰化反應催化劑係熱不安定的。因此本發明之另一項目的係提供一種用於經由氫氰化1,3-丁二烯而製備3-戊烯腈之方法，其中催化劑較佳係曝露於很低之熱應力。

根據本發明，此種目的係經由一種用於製備3-戊烯腈之方法而達成。

根據本發明之方法係以下列方法步驟為特徵：

- (a) 於至少一種催化劑上以氰化氫反應1,3-丁二烯以獲得包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該至少一種催化劑及1,3-丁二烯之流1，
- (b) 於塔中蒸餾流1以獲得高-1,3-丁二烯流2作為頂部產物及包含3-戊烯腈、該至少一種催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之低-1,3-丁二烯流3作為底部產物，
- (c) 於塔中蒸餾流3以獲得包含1,3-丁二烯之流4作為頂部產物、包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈於該塔之側抽出之流5、及包含該至少一種催化劑之流6作為底部產物，
- (d) 蒸餾流5以獲得包含2-甲基-3-丁烯腈之流7作為頂部產物、及包含3-戊烯腈之流8作為底部產物。

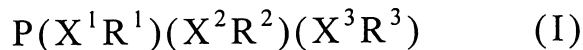
方法步驟(a)包含1,3-丁二烯與氰化氫於至少一種催化劑上之反應。使用之催化劑係鎳(0)催化劑錯合物。

包含磷配位子之鎳(0)錯合物及/或自由態磷配位子較佳係均勻地溶解之鎳(0)錯合物。

鎳(0)錯合物之磷配位子及自由態磷配位子較佳係自單-

或雙配位基磷類、亞磷酸酯類、次磷酸酯類(phosphinites)及亞磷酸酯類(phosphonites)選出。

此等磷配位子較佳地具有式I



於本發明之情況中，化合物I係前述式之單一化合物或不同化合物之混合物。

根據本發明， X^1 、 X^2 、 X^3 分別獨立地係氧或單鍵。當所有之 X^1 、 X^2 及 X^3 基皆係單鍵時，化合物I係式 $P(R^1R^2R^3)$ 之磷，具有於此說明書中指定之 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義。

當兩個之 X^1 、 X^2 及 X^3 基係單鍵及一個係氧時，化合物I係式 $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ 之亞磷酸酯，具有於此說明書中指定之 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義。

當一個之 X^1 、 X^2 及 X^3 基係單鍵及兩個係氧時，化合物I係式 $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ 或 $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ 之亞磷酸酯，具有於此說明書中指定之 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義。

於一種較佳具體實施例中，所有之 X^1 、 X^2 及 X^3 基應皆係氧，致使化合物I有利地係式 $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 之亞磷酸酯，具有於此說明書中指定之 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義。

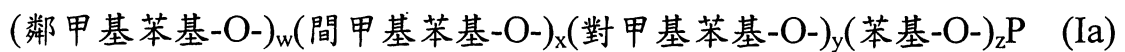
根據本發明， R^1 、 R^2 、 R^3 分別獨立地係相同或不同之有機自由基。 R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地係較佳地具有1至10個碳原子之烷自由基，諸如甲基基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基，芳基類諸如苯基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、1-萘基、2-萘基，

或烴基，較佳具有1至20個碳原子者，諸如1,1'-聯苯酚、1,1'-聯萘酚。該等 R^1 、 R^2 及 R^3 基可係直接鍵結一起，即不是祇經由中央之磷原子而鍵結。較佳者係，該等 R^1 、 R^2 及 R^3 基不是直接鍵結一起。

於一種較佳具體實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 基係由苯基、鄰甲基苯基、間甲基苯基及對甲基苯基組成之群中選出之自由基。於一種特別較佳具體實施例中，最多兩個之該等 R^1 、 R^2 及 R^3 基應係苯基。

於另一種較佳具體實施例中，最多兩個之該等 R^1 、 R^2 及 R^3 基應係鄰甲基苯基。

可使用之特別較佳之化合物I係式Ia者

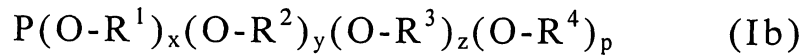


其中 w 、 x 、 y 、 z 分別係自然數，及適用下列之條件： $w+x+y+z=3$ 及 w 、 $z \leq 2$ 。

此等化合物Ia係，例如，(對甲基苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(間甲基苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(鄰甲基苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(對甲基苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間甲基苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(鄰甲基苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰甲基苯基-O-)(間甲基苯基-O-)(苯基-O-)P、(對甲基苯基-O-)₃P、(間甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)₂P、(鄰甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)₂P、(間甲基苯基-O-)₂(對甲基苯基-O-)P、(鄰甲基苯基-O-)₂(對甲基苯基-O-)

O-)P、(鄰甲基苯基-O-)(間甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)P、(間甲基苯基-O-)₃P、(鄰甲基苯基-O-)(間甲基苯基-O-)₂P、(鄰甲基苯基-O-)₂(間甲基苯基-O-)P或此等化合物之混合物。包含(間甲基苯基-O-)₃P、(間甲基苯基-O-)₂(對甲基苯基-O-)P、(間甲基苯基-O-)(對甲基苯基-O-)₂P及(對甲基苯基-O-)₃P之混合物可係，例如，經由以三鹵化磷(諸如三氯化磷)反應包含間甲基酚及對甲基酚之混合物(特定言之於2:1之莫耳比者，如於原油之蒸餾處理中獲得者)而獲得。

於另一種，同樣較佳之具體實施例中，該等磷配位子係式Ib之亞磷酸酯，如於德國專利-A 199 53 058中詳細地敘述：



其中

R¹：於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有C₁-C₁₈-烷基取代基、或於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有芳族取代基、或於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有稠合之芳族系統之芳自由基，

R²：於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之間位中具有C₁-C₁₈-烷基取代基、或於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之間位中具有芳族取代基、或於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之間位中具有稠合之芳族系統之芳自由基，該芳自由基於對於將磷原子連

結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有氫原子，

R^3 ：於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之對位中具有 C_1 - C_{18} -烷基取代基、或於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之對位中具有芳族取代基之芳自由基，該芳自由基於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有氫原子，

R^4 ：於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰-、間-及對位中具有與對於 R^1 、 R^2 及 R^3 定義者不同之取代基之芳自由基，該芳自由基於對於將磷原子連結於芳族系統之氧原子之鄰位中具有氫原子，

x ： 1 或 2，

y 、 z 、 p ：分別獨立地 0、1 或 2，附有 $x + y + z + p = 3$ 之條件。

式 Ib 之較佳之亞磷酸酯類可係採用自德國專利-A 199 53 058。 R^1 自由基有利地可係鄰甲基苯基、鄰乙基苯基、鄰正丙基苯基、鄰異丙基苯基、鄰正丁基苯基、鄰第二丁基苯基、鄰第三丁基苯基、(鄰苯基)苯基或 1-萘基。

較佳之 R^2 自由基係間甲基苯基、間乙基苯基、間正丙基苯基、間異丙基苯基、間正丁基苯基、間第二丁基苯基、間第三丁基苯基、(間苯基)苯基或 2-萘基。

有利之 R^3 自由基係對甲基苯基、對乙基苯基、對正丙基苯基、對異丙基苯基、對正丁基苯基、對第二丁基苯基、對第三丁基苯基或(對苯基)苯基。

R^4 自由基較佳係苯基。 p 較佳係 0。對於在化合物 Ib 中之指數 x 、 y 、 z 及 p ，具有下列之可能性：

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

式Ib之較佳之亞磷酸酯類係其中p係0，及 R^1 、 R^2 及 R^3 分別係自鄰異丙基苯基、間甲基苯基及對甲基苯基獨立地選出，及 R^4 係苯基者。

式Ib之特別較佳之亞磷酸酯類係其中 R^1 係鄰異丙基苯自由基、 R^2 係間甲基苯自由基及 R^3 係對甲基苯自由基具有於以上表中指定之指數者；亦其中 R^1 係鄰甲基苯自由基、 R^2 係間甲基苯自由基及 R^3 係對甲基苯自由基具有於該表中指定之指數者；亦其中 R^1 係1-萘自由基、 R^2 係間甲基苯自由基及 R^3 係對甲基苯自由基具有於該表中指定之指數者；亦其中 R^1 係鄰甲基苯自由基、 R^2 係2-萘自由基及 R^3 係對甲基苯自由基具有於該表中指定之指數者；及最後其中 R^1 係鄰異丙基苯自由基、 R^2 係2-萘自由基及 R^3 係對甲基苯自由基具有於該表中指定之指數者；及亦此等亞磷酸酯之混合物。

式Ib之亞磷酸酯類可係經由下列而獲得

- a) 以由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 或其等混合物組成之群中選出之醇反應三鹵化磷以獲得二鹵亞磷酸單酯，

- b) 以由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 或其等混合物組成之群中選出之醇反應該提及之二鹵亞磷酸單酯以獲得單鹵亞磷酸二酯及
- c) 以由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 或其等混合物組成之群中選出之醇反應該提及之單鹵亞磷酸二酯以獲得式 Ib 之亞磷酸酯。

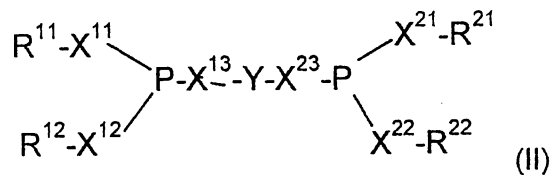
該反應可係以三個分別之階段進行。同樣地，可合併該等三個階段之兩個，即 a) 與 b) 或 b) 與 c)。或者，所有之階段 a)、b) 及 c) 可係合併一起。

由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 或其等混合物組成之群中選出之醇類之適合之參數或數量可係經由少數簡單之初步實驗而容易地決定。

理論上，有用之三鹵化磷類係所有之三鹵化磷，較佳係其中使用之鹵素係 Cl、Br、I (特定言之 Cl) 及其等混合物者。使用多種相同或相異地經鹵素取代之磷類之混合物作為該三鹵化磷，亦係可能的。特別較佳者係 PCl_3 。對於在亞磷酸酯類 Ib 之製備中之反應條件及用於處理之進一步細節，可採用來自德國專利 -A 199 53 058 者。

亞磷酸酯類 Ib 亦可係以不同之亞磷酸酯類 Ib 類之混合物之形式使用作為配位子。此種混合物可係，例如，於亞磷酸酯類 Ib 之製備中獲得。

然而，較佳者係多配位基，特定言之雙配位基，之磷配位子。因此，使用之配位子較佳地具有式 II



其中

X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 分別獨立地係氧或單鍵，
 R^{11} 、 R^{12} 分別獨立地係相同或相異，分開或橋聯之有機自由基，

R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地係相同或相異，分開或橋聯之有機自由基，

Y 係橋聯基。

於本發明之情況中，化合物II係單一化合物或前述之式之不同化合物之混合物。

於一種較佳具體實施例中， X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 分別可係氧。於此種案例中，橋聯基Y係鍵結於亞磷酸基。

於另一種較佳具體實施例中， X^{11} 及 X^{12} 分別可係氧及 X^{13} 係單鍵，或者 X^{11} 及 X^{13} 分別係氧及 X^{12} 係單鍵，致使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 圍繞之磷原子係亞磷酸酯之中央原子。於此種案例中， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係氧，或者 X^{21} 及 X^{22} 分別可係氧及 X^{23} 係單鍵，或者 X^{21} 及 X^{23} 分別可係氧及 X^{22} 係單鍵，或者 X^{23} 可係氧及 X^{21} 及 X^{22} 分別係單鍵，或者 X^{21} 可係氧及 X^{22} 及 X^{23} 分別係單鍵，或者 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係單鍵，致使

由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 圍繞之磷原子可係亞磷酸酯、亞膦酸酯、次膦酸酯或膦(較佳係亞膦酸酯)之中央原子。

於另一種較佳具體實施例中， X^{13} 可係氧及 X^{11} 及 X^{12} 分別係單鍵，或者 X^{11} 可係氧及 X^{12} 及 X^{13} 分別係單鍵，致使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 圍繞之磷原子係亞膦酸酯之中央原子。於此種案例中， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係氧，或者 X^{23} 可係氧及 X^{21} 及 X^{22} 分別係單鍵，或者 X^{21} 可係氧及 X^{22} 及 X^{23} 分別係單鍵，或者 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係單鍵，致使由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 圍繞之磷原子可係亞磷酸酯、次膦酸酯或膦(較佳係次膦酸酯)之中央原子。

於另一種較佳具體實施例中， X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 分別可係單鍵，致使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 圍繞之磷原子係膦之中央原子。於此種案例中， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係氧，或者 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 分別可係單鍵，致使由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 圍繞之磷原子可係亞磷酸酯或膦(較佳係膦)之中央原子。

橋聯基 Y 較佳係經取代(例如，經由 C_1 - C_4 -烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、經鹵化之烷基(諸如三氟甲基基)、芳基(諸如苯基))、或係未經取代之芳基，較佳係於芳族系統中具有 6 至 20 個碳原子之基，特定言之兒茶酚、雙(酚)或雙(萘酚)。

R^{11} 及 R^{12} 自由基分別獨立地可係相同或不同之有機自由基。有利之 R^{11} 及 R^{12} 自由基係芳自由基，較佳係具有 6 至 10 個碳原子者，其等可係未經取代的或經單-或多取代的，特定言之經由 C_1 - C_4 -烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、經鹵化之烷基(諸如三氟甲基基)、芳基(諸如苯基)取代者、或未經取

代之芳基。

R^{21} 及 R^{22} 自由基分別獨立地可係相同或不同之有機自由基。有利之 R^{21} 及 R^{22} 自由基係芳自由基，較佳係具有6至10個碳原子者，其等可係未經取代的或經單-或多取代的，特定言之經由 C_1 - C_4 -烷基、鹵素(諸如氟、氯、溴)、經鹵化之烷基(諸如三氟甲基基)、芳基(諸如苯基)取代者、或未經取代之芳基。

R^{11} 及 R^{12} 自由基分別可係分隔的或橋聯的。 R^{21} 及 R^{22} 自由基分別亦可係分隔的或橋聯的。以敘述之方式，該等 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 及 R^{22} 自由基分別可係分隔的，其中兩個可係橋聯的及兩個分隔的，或者所有四個可皆係橋聯的。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,723,641中載明之式I、II、III、IV及V之化合物者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,512,696中載明之式I、II、III、IV、V、VI及VII之化合物者，特定言之於該專利中於實例1至31中使用之化合物。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,821,378中載明之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV及XV之化合物者，特定言之於該專利中於實例1至73中使用之化合物。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,512,695中載明之式I、II、III、IV、V及VI之化合物者，特定言之於該專利中於實例1至6中使用之化合物。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利

5,981,772中載明之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII及XIV之化合物者，特定言之於該專利中於實例1至66中使用之化合物。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利6,127,567中載明者及於該專利中於實例1至29中使用之化合物。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利6,020,516中載明之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX及X之化合物者，特定言之於該專利中於實例1至33中使用之化合物。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,959,135中載明者，及於該專利中於實例1至13中使用之化合物。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,847,191中載明之式I、II及III之化合物者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於美國專利5,523,453中載明者，特定言之於該專利中於式1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20及21中圖示之化合物。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於WO 01/14392中載明者，較佳係於該專利中於式V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XXI、XXII、XXIII中圖示之化合物。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於WO 98/27054中載明者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於WO 99/13983中載明者。於一種特別較佳具體

實施例中，有用之化合物係於WO 99/64155中載明者。

於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於德國專利申請案德國專利100 380 37中載明者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於德國專利申請案德國專利100 460 25中載明者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於德國專利申請案德國專利101 502 85中載明者。

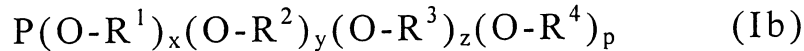
於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於德國專利申請案德國專利101 502 86中載明者。於一種特別較佳具體實施例中，有用之化合物係於德國專利申請案德國專利102 071 65中載明者。於本發明之另一種特別較佳具體實施例中，有用之磷鉗合物配位子係於美國專利2003/0100442 A1中載明者。

於本發明之另一種特別較佳具體實施例中，有用之磷鉗合物配位子係於2003年10月30日之德國專利申請案參考號碼德國專利103 50 999.2中載明者，該專利具有較早之優先權日(priority date)，但於本專利申請案之優先權日時，該優先權日尚未公佈。

敘述之化合物I、Ia、Ib及II及彼等之製備就其本身而論係已為吾人所知的。使用之磷配位子亦可係包含至少兩種之該等化合物I、Ia、Ib及II之混合物。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，鎳(0)錯合物之磷配位子及/或自由態磷配位子係自亞磷酸三甲基苯酯、雙配位基磷鉗合物配位子及式Ib之亞磷酸酯

類、及其混合物選出



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 分別係自鄰異丙基苯基、間甲基苯基及對甲基苯基獨立選出， R^4 係苯基； x 係 1 或 2，及 y 、 z 、 p 分別獨立地係 0、1 或 2，附有 $x+y+z+p=3$ 之條件。

根據本發明之方法之方法步驟(a)可係於熟諳此技藝之士已知之任何適合之裝置中進行。對於該反應有用之裝置係對於此種目的習用者，如，例如，於：Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996，第 1040 至 1055 頁中敘述，諸如攪拌槽反應器、環路反應器、氣體循環反應器、氣泡塔反應器或管狀反應器，於每種案例中倘若適合，則具有移出反應之熱之裝置。該反應可係於多個，諸如兩個或三個，裝置中進行。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，已發現有利之反應器係具有逆混特徵之反應器或具有逆混特徵之反應器之組合。已發現，以交叉流動方式操作之具有逆混特徵之反應器之組合，對於氰化氫之計量係特別有利的。

氫氰化反應可係於溶劑之存在或不存在下進行。當使用溶劑時，該溶劑於指定之反應溫度及指定之反應壓力下應係液體及對於該等不飽和之化合物及該至少一種催化劑係惰性的。就大體而論，使用之溶劑係烴類，例如苯或甲基苯，或腈類，例如乙腈或苯甲基腈。然而，較佳者係使用

配位子作為溶劑。

該反應可係以批式方式、連續地或以半批式操作進行。

氫氰化反應可係經由以所有之反應物裝載該裝置而進行。然而，當該裝置係以催化劑、不飽和之有機化合物及，倘若適合，溶劑填充時，係較佳的。該氣體氰化氫較佳係浮於反應混合物之表面上或係流動通過該反應混合物。裝載該裝置之另一種程序係以催化劑、氰化氫及，倘若適合，溶劑填充該裝置，及緩慢地計量不飽和之化合物進入反應混合物中。或者，將反應物引進入反應器中及致使反應混合物到達反應溫度，於該溫度將氰化氫以液體形式加入該混合物中，亦係可能的。此外，亦可於加熱至反應溫度之前，將氰化氫加入。反應係於對於溫度、大氣壓力、反應時間、及其他係習用之氫氰化反應條件下進行。

較佳者係於一個或多個攪拌之方法步驟中連續地進行氫氰化反應。當使用多個之方法步驟時，較佳者係以串聯連結該等方法步驟。於此種案例中，產物係自一個方法步驟直接轉移至下一個方法步驟。氰化氫可係直接進料進入第一方法步驟中，或於個別之方法步驟之間進料進入。

當根據本發明之方法係以半批式操作進行時，較佳者係最初於反應器中裝載催化劑成分及1,3-丁二烯，而氰化氫係於反應時間之期間內計量進入反應混合物中。

反應較佳係於0.1至500百萬帕(MPa)之絕對壓力進行，更佳係0.5至50百萬帕，特定言之係1至5百萬帕。反應較佳係於凱氏溫度273度至473度之溫度進行，更佳係凱氏溫度313

度至423度，特定言之係凱氏溫度333度至393度。已發現，於每種案例中每個反應器之液體反應器相之有利之平均滯留時間係於0.001至100小時之範圍內，較佳係0.05至20小時，更佳係0.1至5小時。

於一種具體實施例中，反應可係於液相中於氣相之存在下及，倘若適合，則於固體懸浮相之存在下進行。該等開始之材料，氰化氫及1,3-丁二烯，可係分別以液體或氣體形式計量進入。

於另一種具體實施例中，反應可係於液相中進行，於此種案例中於反應器中之壓力係致使所有之原料諸如1,3-丁二烯、氰化氫及該至少一種催化劑係以液體形式計量進入及係以液相於反應混合物中者。固體懸浮相可係存在於反應混合物中及亦可係連同該至少一種催化劑一起計量進入，例如由(除了其他以外)包含鎳(II)化合物之催化劑系統之降解反應產物組成者。

於方法步驟(a)中，獲得流1，其包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該至少一種催化劑及未轉化之1,3-丁二烯、及亦未轉化之氰化氫之剩餘物。於每種案例中以流1之總組合物為基準，此種流1較佳地具有下列組成：1至80重量%(更佳係5至50重量%)之該至少一種催化劑、0.1至50重量%(更佳係1至25重量%)之1,3-丁二烯、1至80重量%(更佳係10至50重量%)之包含反-3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈及亦另外戊烯腈異構物之戊烯腈類、及0.1重量ppm至10重量%(更佳係10重量ppm至1重量%)之氰化氫。

包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該至少一種催化劑及未轉化之1,3-丁二烯之流1隨後係轉移進入於方法步驟(b)中之蒸餾裝置中。於此蒸餾裝置中，流1係蒸餾以獲得高-1,3-丁二烯流2作為頂部產物及包含3-戊烯腈、該至少一種催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之低-1,3-丁二烯流3作為底部產物。

根據本發明之方法之方法步驟(b)可係於熟諳此技藝者已知之任何適合裝置中進行。用於蒸餾之適合裝置係如，例如，於：Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996，第334-348頁中敘述，諸如篩盤式塔、泡罩盤式塔、具有結構化填料或不規則填料之塔、或單一階段蒸發器諸如落膜蒸發器、薄膜蒸發器、急驟蒸發器、多相螺旋管蒸發器、自然循環蒸發器或強制循環急驟蒸發器。蒸餾可係於多個，諸如兩個或三個，裝置中進行，較佳係於單一裝置中進行。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，具有結構化填料之塔內部零件係存在於蒸餾裝置中及較佳地產生於2個與60個之間，更佳地於3個與40個之間，特定言之於4個與20個之間，分離階段。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，與方法步驟(b)之蒸餾裝置相關之該至少一個蒸發器階段係以致使受蒸發之材料經歷很小熱損害(如，例如，經由落膜蒸發器、多相螺旋管蒸發器、薄膜蒸發器或短路徑蒸發器經由該材料於蒸發器表面上之短暫接觸時間及蒸發器表面之

很低溫度而達成)之方式設計。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，方法步驟(b)之蒸餾裝置係以分隔之底部操作，於該案例中，自於談到之蒸餾塔之第一塔底部引導通常比流3較大數倍之循環流至蒸發器，但來自該蒸發器之液體流出物流不直接返回至該第一塔底部而係收集於與該第一塔底部隔開之第二塔底部中，流3係自該第二塔底部獲得及容許該維持過量之蒸發器循環流溢流進入第一塔底部中以獲得一種混合物，作為來自第二塔底部之流3，與自第一塔底部抽出之蒸發器循環流比較，該混合物係已移除低沸點物質。使用之蒸發器較佳係落膜蒸發器。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，蒸餾係以一起少於10小時之液相於該等一個或多個蒸餾裝置之底部區域中之平均滯留時間進行，更佳係少於5小時，特定言之係少於1小時。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，於蒸餾裝置之頂部之冷凝作用係以致使該頂部流出物之次流係溢流(flushed)返回進入冷凝器之方式進行。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，蒸餾可係連同直接冷凝器進行，致使冷凝作用係於塔一部分中進行，該部分較佳地係以結構化之塔填料、於此填料下方之收集杯、自該收集杯之液體抽出、連結於該液體抽出具具有泵及熱交換器之泵送之循環系統、及亦至少一個用於使於循環中泵送之液體流接觸於該收集杯上方之填料之裝置

裝備。

為了達成對於1,3-丁二烯之很高方法產率，儘管於階段(a)中僅部分之轉化，但是較佳者係循環該高-1,3-丁二烯流2進入方法步驟(a)中。倘若需要，則流2之循環進入方法步驟(a)中亦可僅係部分的。

於另一種具體實施例中，於階段(b)之蒸餾中，可將對於在方法步驟(a)中之反應所另外需要之1,3-丁二烯加入塔之頂部區域中或流2中。

於另一種具體實施例中，根據於"Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, chapter "Butadiene-6. Stabilization, Storage and Transportation"中之敘述，加入之1,3-丁二烯包含安定劑，諸如第三丁基兒茶酚或2,6-二第三丁基對甲基酚。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，直接使用於方法步驟(a)中、或加入階段(b)中及經由流2而轉移至階段(a)之1,3-丁二烯係經由接觸具有小於10埃之細孔尺寸之分子篩或經由接觸鋁氧而不含水及，當安定劑存在時，不含安定劑。

於另一種特別較佳具體實施例中，直接使用於方法步驟(a)中或進料進入流2之1,3-丁二烯係不含安定劑而使用，於該案例中，壓力條件之適合之選擇維持於方法步驟(b)之蒸餾裝置之頂部區域中之冷凝溫度低於凱氏溫度273度，俾能避免1,3-丁二烯之聚合反應，特別地俾能限制玉米花狀(popcorn)聚合物晶種之成長。

於方法步驟(b)中之絕對壓力較佳係0.001至100巴，更佳係0.01至10巴，特定言之係0.5至5巴。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之底部中之溫度較佳係30至140°C(更佳係50至130°C，特定言之係60至120°C)之方式進行。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之頂部之冷凝溫度較佳係-50至140°C(更佳係-15至60°C，特定言之係5至45°C)之方式進行。於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，於該蒸餾裝置之頂部及於底部中皆維持前述之溫度範圍。

於該蒸餾裝置之頂部之回流比較佳係以致使流2包含1至1000 ppm，更佳係5至500 ppm，特定言之10至200 ppm，之2-甲基-3-丁烯腈之方式調節。

此促成該包含少量2-甲基-3-丁烯腈之循環之1,3-丁二烯，2-甲基-3-丁烯腈於方法步驟(a)中反應以產生甲基基戊二腈。

於方法步驟(b)中，高-1,3-丁二烯流2係如頂部產物獲得及低-1,3-丁二烯流3如底部產物獲得。該等流之名稱如高-1,3-丁二烯流或低-1,3-丁二烯係以於方法步驟(b)中使用之流1之1,3-丁二烯之含量為基準。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，該高-1,3-丁二烯流2包含總量50至100重量%(更佳係80至100重量%，特定言之係85至99重量%)之1,3-丁二烯及丁烯異構物、及亦總量0至50重量%(更佳係0至20重量%，特定言之係10重量ppm至1重量%)之戊烯腈異構物，其中實質上2-甲基-3-丁烯腈及反-3-戊烯腈係存在於流2中。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，於每種案例中以流3之總組合物為基準，該低-1,3-丁二烯流3包含總量0至50重量%(更佳係1至30重量%，特定言之係2至20重量%)之1,3-丁二烯及丁烯異構物。於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，於流2中及於流3中皆達成1,3-丁二烯之前述規格。

源自方法步驟(b)及包含3-戊烯腈、該至少一種催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之該低-1,3-丁二烯流3隨後係轉移至於**方法步驟(c)**中之蒸餾裝置中。於此蒸餾裝置中，流3係蒸餾以獲得包含1,3-丁二烯之流4作為頂部產物、包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈於塔之側抽出之流5、及包含該至少一種催化劑之流6作為底部產物。

根據本發明之方法之方法步驟(c)可係於熟諳此技藝者已知之任何適合裝置中進行。用於此種蒸餾之適合裝置係如，例如，於：Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996，第334-348頁中敘述，諸如篩盤式塔、泡罩盤式塔、具有結構化填料或不規則填料之塔、或單一階段蒸發器諸如落膜蒸發器、薄膜蒸發器、急驟蒸發器、多相螺旋管蒸發器、自然循環蒸發器或強制循環急驟蒸發器。蒸餾可係於多個，諸如兩個或三個，裝置中進行，較佳係於一個裝置中進行。

於一種特別較佳具體實施例中，於方法步驟(c)中之蒸餾裝置包含至少一個具有汽提部分之蒸餾塔。特別較佳者係

包含，作為於方法步驟(c)中之蒸餾裝置，僅一個以汽提方式操作之蒸餾塔之具體實施例。

於蒸餾裝置中之蒸餾塔較佳係以結構化填料裝備，該結構化填料產生於2至50個，更佳地3至40個，特定言之4至30個，理論板數。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，與方法步驟(c)之蒸餾裝置相關之該至少一個蒸發器階段係以致使受蒸發之材料經歷很小熱損害(如，例如，經由落膜蒸發器、多相螺旋管蒸發器、薄膜蒸發器或短路徑蒸發器經由該材料於蒸發器表面上之短暫接觸時間及蒸發器表面之很低溫度而達成)之方式設計。

於方法步驟(c)中之絕對壓力較佳係0.001至10巴，更佳係0.010至1巴，特定言之係0.02至0.5巴。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之底部中之溫度較佳係30至140°C(更佳係50至130°C，特定言之係60至120°C)之方式進行。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之頂部之冷凝溫度較佳係-50至140°C(更佳係-15至60°C，特定言之係5至45°C)之方式進行。於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，於該蒸餾裝置之頂部及於底部中皆維持前述之溫度範圍。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，140°C之底部溫度因此不超過於方法步驟(b)及(c)者。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，該蒸餾係以一起少於10小時，更佳係少於5小時，特定言之係少於1小時，之該液相於該等一個或多個蒸餾裝置之底部區域

中之平均滯留時間進行。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，該蒸餾係以一起少於10小時，更佳係少於5小時，特定言之係少於1小時，之該液相於方法步驟(b)及(c)中所有蒸餾裝置之底部區域中之平均滯留時間進行。

於方法步驟(c)之蒸餾中，獲得流4作為頂部產物。此種流4較佳地包含總量50至100重量%(更佳係80至100重量%，特定言之係90至99.9重量%)之1,3-丁二烯及丁烯異構物、及亦總量0至50重量%(更佳係0至20重量%，特定言之係10重量ppm至10重量%)之戊烯腈異構物，其中實質上2-甲基-3-丁烯腈及反-3-戊烯腈係存在於流4中。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，流4係以氣體形式於蒸餾裝置之頂部之至少一個冷凝器中獲得，及來自方法步驟(c)之蒸餾裝置之蒸氣流之戊烯腈成分係於該至少一個冷凝器中於上述範圍內之冷凝條件諸如壓力及溫度下至少部分地冷凝出，及至少部分地以液體形式循環進入該塔中，如包含戊烯腈類及亦1,3-丁二烯及丁烯異構物之流。

為了增加於根據本發明之方法中使用之1,3-丁二烯之方法產率，較佳者係循環流4進入方法步驟(a)中。倘若適合，則流4之循環進入方法步驟(a)中亦可僅係部分的。為了本發明之目的，流4於循環其之前，可另外經歷一種操作，例如壓縮至較高之壓力。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，流4

係經由方法步驟(b)而循環進入方法步驟(a)中，及視蒸餾條件而定，可存在於流4中之戊烯腈成分較佳係經由將流4循環進入方法步驟(b)之蒸餾裝置中而自流4移出，及僅流4之1,3-丁二烯及丁烯異構物餾分最後係經由流2而循環進入階段(a)中。

於方法步驟(c)中，除了流4以外，獲得另一種流5，其係於該塔之側抽出回收。除了其他之戊烯腈異構物及1,3-丁二烯及丁烯異構物之剩餘成分以外，此種流5包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈。於每種案例中以流5為基準，於流5中之3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈之比例較佳係總量80至100重量%，更佳係85至99.998重量%，特定言之係90至99.9重量%。於每種案例中以流5為基準，於流5中之1,3-丁二烯及丁烯異構物之比例較佳係0至20重量%，更佳係10重量ppm至5重量%，特定言之係50重量ppm至2重量%。流5較佳係以蒸氣之形式抽出。

蒸餾裝置之側抽出較佳係安置於流3之進料點之下方，更佳係於對應於流3之進料點之下方1至20個(特定言之係2至10個)蒸餾分離階段之位置。

於方法步驟(c)中獲得之底部產物係流6，其包含該至少一種催化劑、及亦反-3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈。於每種案例中以流6為基準，於流6中之戊烯腈異構物之比例較佳係總量0.1至80重量%，更佳係5至50重量%，特定言之係10至40重量%。

特別較佳者係將流6至少部分地循環進入氫氰化反應之

方法步驟(a)中，及再生係如於德國專利-A-103 51 002中敘述。於根據本發明之方法之另一種具體實施例中，方法步驟(c)之蒸餾單元可係以一個或多個於流3之進料點上方或下方之另外之液體或蒸氣側抽出操作，俾能抽出排放物或循環流。

此外，完全或部分地使用來自方法步驟(c)之流6作為用於其他氫氰化反應之催化劑流，例如用於氫氰化3-戊烯腈，亦係可能的。當催化劑流6係使用於氫氰化3-戊烯腈時，於此種催化劑流6中之2-甲基-3-丁烯腈之含量很低，係較佳的。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，於方法步驟(c)中，以致使流6係經由該底部而獲得，與流5比較，該流6具有降低之2-甲基-3-丁烯腈之濃度(該降低係以2-甲基-3-丁烯腈之濃度對於反-3-戊烯腈之比例為基準)之方式選擇於方法步驟(c)中之蒸餾裝置之側抽出之位置及理論板數之總數目。特別較佳者係於側抽出之位置與底部之間具有1至50個，特定言之係2至20個，蒸餾分離階段。倘若適合，則2-甲基-3-丁烯腈之此種移除亦可係於如具有汽提部分之蒸餾塔設計之分離裝置中達成。以催化劑流6為基準，2-甲基-3-丁烯腈於催化劑流6中之比例較佳係0至5重量%，更佳係10重量ppm至2重量%，特定言之係50重量ppm至0.5重量%。於根據本發明之方法之另一種具體實施例中，流6，於為了排放之目的而移出次流6b之後，再生或使用於另一種氫氰化反應中(例如3-戊烯腈轉變成為己二腈之氫氰

化反應)，可係由新鮮之催化劑之流補充俾能確保於方法步驟(a)中之該至少一種催化劑之必要數量。該新鮮之催化劑流可係源自選擇之合成、源自再生方法或源自用於自氫氰化反應方法回收該催化劑之方法，特別係源自於氫氰化3-戊烯腈成為己二腈之方法中之萃取方法步驟。

於一種較佳具體實施例中，該新鮮之催化劑流係直接進料至方法步驟(a)或進料至於其中抽出次流6b之點之下游之流6。

於另一種較佳具體實施例中，引導該新鮮之催化劑流進入方法步驟(c)之蒸餾裝置中，以為了能控制至方法步驟(a)之整個催化劑流之戊烯腈含量於上述之限制內。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，調節催化劑排出物之數量及因此用於補充所需要之新鮮催化劑之數量致使，以於每種案例中以催化劑循環為基準，於催化劑循環中之甲基基戊二腈之含量不高於50重量%(更佳地不高於20重量%，特定言之不高於10重量%)，俾能使排出之特定之催化劑流以甲基基戊二腈對於鎳(0)之吸收之很較小之抑制效應而存在於再生中。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，調節催化劑排出物之數量及因此用於補充所需要之新鮮催化劑之數量致使，於每種案例中以催化劑循環為基準及於每種案例中如金屬之鎳(0)計算，於催化劑循環中之鎳(0)錯合物之含量不降低至低於0.05重量%(更佳地不低於0.1重量%，特定言之不低於0.2重量%)，俾能於階段(a)中之反應之期間

或於階段(b)及(c)中之蒸餾方法之期間(較佳係於階段(a)中之反應之期間)儘管鎳(0)錯合物之損失,但是仍然確保氫氰化反應催化劑之活性。

於根據本發明之方法中,當流5係以蒸氣形式於方法步驟(c)中之側抽出獲得時,係特別較佳的。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中,轉移於方法步驟(a)中獲得之流1直接進入方法步驟(c)中而排除方法步驟(b),係可能的。

流5隨後係轉移至於**方法步驟(d)**中之另一個蒸餾裝置。於此蒸餾裝置中,流5係蒸餾以獲得包含2-甲基-3-丁烯腈之流7、及包含3-戊烯腈之流8。流7係於蒸餾裝置之頂部獲得,而流8係於蒸餾裝置之底部獲得。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中,於某些案例中如氣體側抽出餾出物獲得之流5係以氣體形式轉移至方法步驟(d)之蒸餾裝置中,及於方法步驟(d)之蒸餾裝置中於流5之進料點之位置之壓力係低於或相等於在方法步驟(c)之蒸餾裝置中於流5之側抽出之位置之壓力。

不排除於此專利說明書之範圍外者係方法不同形式,其中階段(d)之壓力係自由地選擇及氣體流5,倘若適合,則係壓縮至比於(c)中之抽出點較高之壓力,俾能將其進料至階段(d)。

根據本發明之方法之方法步驟(d)可係於熟諳此技藝者已知之任何適合裝置中進行。用於此種蒸餾之適合裝置係如,例如,於: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical

Technology, 4th Ed. Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, 第334-348頁中敘述, 諸如篩盤式塔、泡罩盤式塔、具有結構化填料或不規則填料之塔、或單一階段蒸發器諸如落膜蒸發器、薄膜蒸發器、急驟蒸發器、多相螺旋管蒸發器、自然循環蒸發器或強制循環急驟蒸發器。蒸餾可係於多個, 諸如兩個或三個, 裝置中進行, 較佳係於一個裝置中進行。

該等塔較佳地包含結構化填料。該等結構化填料較佳地產生於5至100個, 更佳地10至80個, 特定言之15至50個, 理論板數。

於方法步驟(d)中之壓力較佳係0.001至100巴, 更佳係0.01至20巴, 特定言之係0.05至2巴。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之底部中之溫度較佳係30至250°C(更佳係50至200°C, 特定言之係60至180°C)之方式進行。蒸餾係以致使於該蒸餾裝置之頂部之冷凝溫度較佳係-50至250°C(更佳係0至180°C, 特定言之係15至160°C)之方式進行。於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中, 於該蒸餾裝置之頂部及於底部中皆維持前述之溫度範圍。

於根據本發明之方法之一種具體實施例中, 於方法步驟(d)中獲得之流7係循環進入方法步驟(a)中及/或進入方法步驟(b)中, 及以致使2-甲基-3-丁烯腈係至少部分地異構化成為反-3-戊烯腈之方式, 選擇於方法步驟(a)中之反應條件或液相於方法步驟(b)之底部中之滯留時間。

於根據本發明之方法之另一種具體實施例中, 流7係於方

法步驟(d)之蒸餾裝置中如側抽出流獲得，及獲得之此種蒸餾裝置之頂部產物係一種流，其除了2-甲基-3-丁烯腈外，亦實質上包含(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及於某些案例中1,3-丁二烯及丁烯異構物、及亦乙烯基環己烯及亞乙基環己烯。

於流7中之反-3-戊烯腈之含量較佳係0至50重量%，更佳係100重量ppm至20重量%，特定言之係1至15重量%。於流8中之2-甲基-3-丁烯腈之含量較佳係0至10重量%，更佳係5重量ppm至5重量%，特定言之係50重量ppm至1重量%。

根據本發明之方法使3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈能於整合之方法中製備，該方法，由於1,3-丁二烯流及催化劑流之循環，可能至實質上完全之程度，因此對於原料具有高之方法產率。可以致使首先當該方法係以製造規模以工業上可達到之滯留時間實施時，底部蒸發器溫度係低致使彼等較佳地不導致催化劑損害，及其次該等特定之蒸餾階段之頂部產物之冷凝於以經濟上可接受之成本以製造規模之熱移除係可能之溫度優先地發生之方式，選擇對於1,3-丁二烯及戊烯腈異構物自該催化劑流之蒸餾移出所需要之溫度及壓力條件。

【實施方式】

根據本發明之方法之一種具體實施例係參考圖1詳細地舉例說明。

圖1顯示根據本發明之方法之一種具體實施例之略圖。將1,3-丁二烯(BD)、氰化氫(HCN)及均相鎳(0)催化劑(CAT)引進入反應器R1中。於此反應器中，發生1,3-丁二烯之氫氰

化反應。此生成流1，其實質上包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該鎳(0)催化劑、1,3-丁二烯及氰化氫。此種流隨後係轉移至蒸餾塔K1。於該處，發生流1之分離成為包含1,3-丁二烯並且係循環進入反應器R1中之流2，及包含3-戊烯腈、該鎳(0)催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之流3。

流3隨後係轉移至第二蒸餾塔K2。於該處，剩餘之1,3-丁二烯(流4)係經由該塔之頂部而自流3移出，其係循環進入塔K1中，及亦該催化劑係隨著流6自該塔之底部移出，該流6係已移除3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈。流6係循環進入反應器R1中。於塔K2之側抽出，獲得流5。此種流5包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈。流4係循環進入K1中。

流5隨後係轉移至第三蒸餾塔K3。於該處，實現該流之分離成為包含3-戊烯腈並且係於該塔之底部抽出之流8、及包含2-甲基-3-丁烯腈並且係於該蒸餾塔之頂部抽出之流7。

可將包含3-戊烯腈之流8進料至轉變成為己二腈之進一步之氰氫化反應。

本發明係參考下列之工作實例詳細地舉例說明。

於該等實例中，使用下列之縮語：

HCN：氰化氫

CAT：催化劑

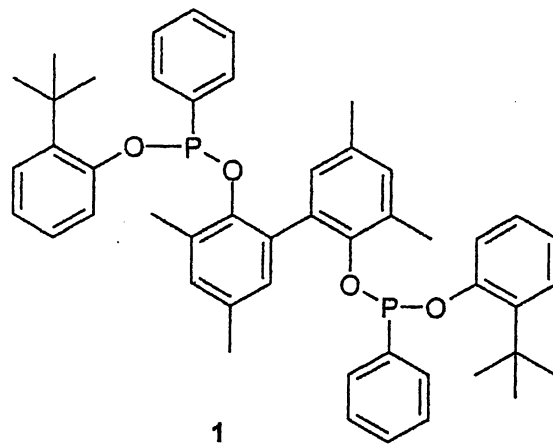
BD：1,3-丁二烯

REG：再生作用階段。

實例1：

實例1係參考圖2舉例說明。

於實例1中，對於1,3-丁二烯之氫氰化反應，使用以具有配位子之混合物之鎳(0)錯合物為主之催化劑系統。該用於氫氰化反應之配位子混合物包含約60莫耳%之亞磷酸三(間/對甲基苯酯)及40莫耳%之鉗合物亞膦酸酯1：



於方法步驟(a)中，引導下列之流進入容量25升之環路反應器R1中，該反應器係以噴嘴、脈動交換管、外部泵送之循環及配置於該泵送之循環系統中以移出反應之能量之熱交換器裝備，及係於凱氏溫度357度加熱：

- (1) 10公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化之氰化氫；
- (2) 22公斤/小時之包含0.25重量%之順-2-丁烯之商業以第三丁基兒茶酚安定化之1,3-丁二烯，該1,3-丁二烯係已經由與鋁氧接觸而處理俾能移除水及安定劑；
- (3) 8公斤/小時之來自方法步驟(b)之塔K1之循環之1,3-丁二烯(流2)，致使獲得之進料至反應器R1之整個1,3-丁二烯係30公斤/小時包含90重量%之1,3-丁二烯、5重量%之順-2-丁烯及5重量%之1-丁烯之流；

(4) 21公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液，該溶液係如於此實例中以下敘述而獲得，如來自方法步驟(c)之塔(K2)之流6a。

自反應器R1抽出之流1(63公斤/小時)包含總量11重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯(對應於1,3-丁二烯之79%之轉化)、及亦總量63重量%之戊烯腈類(其中31重量%之反-3-戊烯腈、29重量%之2-甲基-3-丁烯腈、次要數量之順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈、4-戊烯腈及少量之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及(E)-2-甲基-2-丁烯腈)、及亦該等催化劑成分及催化劑降解產物及甲基基戊二腈。

於方法步驟(b)中，流1係進料至蒸餾塔K1，其係以精餾及汽提部分操作，及係以落膜蒸發器及分隔之塔底部、及亦具有結構化填料(其產生10個理論板數)之塔內部零件裝備。塔K1係於頂部以直接冷凝器操作，該直接冷凝器係由以結構化填料裝備之塔部分組成及具有總收集杯、泵送之循環及外部熱交換器。塔K1係於2.0巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度288度之及底部抽出溫度凱氏溫度363度操作。

流2係經由塔K1之頂部獲得，其，如於開始敘述，係作為循環流計量進入反應器R1中。以致使流2包含約100 ppm之2-甲基-3-丁烯腈之方式，調節於塔K1之頂部之回流比。

59公斤/小時之流3係經由塔K1之底部獲得，其包含2.9重量%之1,3-丁二烯、4.6重量%之順-2-丁烯、67重量%之戊烯腈類、及另外亦該等催化劑成分。與進料比較，相對於1,3-

丁二烯，順-2-丁烯係明顯地濃化。

於方法步驟(c)中，引導流3進入至蒸餾塔K2中，其係以汽提方式操作及係以落膜蒸發器、具有後冷凝器之頂部冷凝器、及亦具有結構化填料(其產生10個理論板數)之塔內部零件裝備。該塔係於150毫巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度329度及底部抽出溫度凱氏溫度373度操作。該塔之蒸氣流係於凱氏溫度308度部分地冷凝及於凱氏溫度263度以後冷凝器處理。如此已移除2-甲基-3-丁烯腈及其他戊烯腈類之流4係於壓縮機V1中壓縮至1.2巴之絕對壓力。該經壓縮之氣體流係於凱氏溫度279度大部分冷凝以獲得流4a(5公斤/小時)、及次流4b(約50升(標準溫度及壓力)/小時，包含44重量%之順-2-丁烯)係以氣體形式處理。流4a係以液體形式循環進入塔K1之分隔之塔底部之回流部分中。

流5(40公斤/小時)係於塔K2之氣體側抽出獲得，其包含約50 ppm之1,3-丁二烯、46重量%之2-甲基-3-丁烯腈及48重量%之反-3-戊烯腈，及亦，至較低之程度，除了其他戊烯腈異構物以外，(E)-2-甲基-2-丁烯腈及(Z)-2-甲基-2-丁烯腈。以致使相對於反-3-戊烯腈，於經由該底部而獲得之流6中之2-甲基-3-丁烯腈成分係已移除至低於在汽提部分中之側抽出餾出物之方式，選擇側抽出之位置。

除了流3以外，引導13公斤/小時之催化劑流(流10)進入塔K2中，其包含總量73重量%之戊烯腈類、0.5重量%之Ni(0)、18重量%之配位子混合物及約5重量%之己二腈。

催化劑流6係經由塔K2之底部獲得，其包含0.5重量%之

Ni(0)、約 100 ppm 之 2-甲基-3-丁烯腈及 35 重量%之剩餘之戊烯腈類。流 6 係部分地(流 6a)循環進入反應器 R1 中(21 公斤/小時)。另一部分(流 6b: 5.4 公斤/小時)係進料至再生作用(REG)俾能,於再生作用之後,使用於,例如,於根據德國專利-A-102 004 004 683 之 3-戊烯腈之氫氰化反應之實例 1 中。

於方法步驟(d)中,引導流 5 至蒸餾塔 K3,該塔係以循環蒸發器及頂部冷凝器、及亦以產生 30 個理論板數之結構化填料裝備。塔 K3 係於 180 毫巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度 345 度及底部抽出溫度凱氏溫度 363 度操作。

引導 39 公斤/小時之流 9 進入塔 K3 中,其包含 54 重量%之反-3-戊烯腈、23 重量%之 2-甲基-3-丁烯腈及 16 重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦少量另外之戊烯腈異構物。流 9 可係,如來自用於異構化 2-甲基-3-丁烯腈成為 3-戊烯腈之方法之循環之戊烯腈流獲得,如於德國專利-A-102 004 004 671 之實例 1 中敘述。

40 公斤/小時之流 7 係經由塔 K3 之頂部獲得,其包含 10 重量%之反-3-戊烯腈、68 重量%之 2-甲基-3-丁烯腈、16 重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦總量 0.1 重量%之 1,3-丁二烯及順-2-丁烯。此種流可係進料至用於異構化 2-甲基-3-丁烯腈成為 3-戊烯腈之方法,如於德國專利-A-102 004 004 671 之實例 1 中敘述。

39 公斤/小時之流 8 係經由塔 K3 之底部獲得,其包含總量 97 重量%之反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈及 4-戊烯腈、及亦約

100 ppm之2-甲基-3-丁烯腈及約1重量%之(E)-2-甲基-2-丁烯腈。

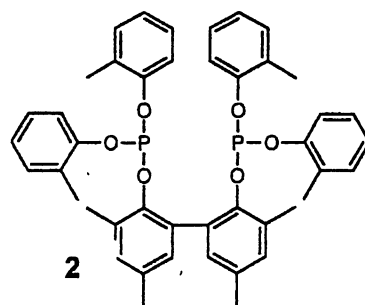
實例1顯示，於氫氰化反應方法中，丁二烯及催化劑之實質上完全之回收如何係可能的。於實例1中，催化劑係以兩階段於塔K1及塔K2中於溫和之條件下移出，及該腈流可係於塔K2中實質上不含丁二烯而回收。

於實例1中發現，由於流6及因此亦流6b係實質上不含2-甲基-3-丁烯腈及丁二烯而獲得，因此回收之催化劑流之組合物係特別適合於使用於氫氰化戊烯腈成為己二腈之方法中。

實例2：

實例2係參考圖3舉例說明。

於實例2中，對於1,3-丁二烯之氫氰化反應，使用以具有鉗合物亞磷酸酯2作為配位子之鎳(0)錯合物為主之催化劑系統。



於方法步驟(a)中，引導下列之流進入由兩個反應器R1a及R1b組成之系統中，每個反應器屬於容量12升，及其等分別係以噴嘴、脈動交換管、外部泵送之循環及配置於該泵送之循環系統中以移出反應之能量之熱交換器裝備，及於

凱氏溫度363度加熱：

- (1) 引導6公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化之氯化氫至R1a；
- (2) 引導6公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化之氯化氫至R1b；
- (3) 引導25公斤/小時之包含0.25重量%之順-2-丁烯之商業1,3-丁二烯至R1a，該1,3-丁二烯係已經由與鋁氧接觸而處理俾能移除水及安定劑；
- (4) 引導2公斤/小時之來自於方法步驟(b)中之塔K1之循環之1,3-丁二烯至R1a(流2)，致使獲得之進料至反應器R1之全部1,3-丁二烯係27公斤/小時包含98重量%之1,3-丁二烯及總量2重量%之順-2-丁烯及1-丁烯之流；
- (5) 引導14公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至R1a，該溶液係如於此實例中以下敘述而獲得，如來自方法步驟(c)之塔(K2)之流6a。

自反應器R1b抽出之流1(54公斤/小時)包含總量4重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯(對應於1,3-丁二烯之94%之轉化)、及亦總量74重量%之戊烯腈類(其中33重量%係反-3-戊烯腈、37重量%係2-甲基-3-丁烯腈、次要數量係順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈、4-戊烯腈及少量係(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及(E)-2-甲基-2-丁烯腈)、及亦該等催化劑成分及催化劑降解產物及甲基基戊二腈。

於方法步驟(b)中，流1係進料至蒸餾塔K1，其係如精餾

塔操作及係以落膜蒸發器、及亦具有產生4個理論板數之結構化填料之塔內部零件裝備。塔K1係於頂部以直接冷凝器操作，該直接冷凝器係由以不規則填料裝備之塔部分組成及具有總收集杯、泵送之循環及外部熱交換器。塔K1係於0.8巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度263度及底部抽出溫度凱氏溫度393度操作。

流2係經由塔K1之頂部獲得，其，如於開始敘述，係作為循環流計量進入反應器R1a中。以致使流2包含0.1重量%之2-甲基-3-丁烯腈之方式，調節於塔K1之頂部之回流比。

52公斤/小時之流3係經由塔K1之底部獲得，其包含0.3重量%之1,3-丁二烯、0.1重量%之順-2-丁烯、76重量%之戊烯腈類、及另外亦該等催化劑成分。

於方法步驟(c)中，引導流3進入蒸餾塔K2中，其係以汽提方式操作及係以落膜蒸發器、具有後冷凝器之頂部冷凝器、及亦以具有產生4個理論板數之結構化填料之塔內部零件裝備。該塔係於70毫巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度333度及底部抽出溫度凱氏溫度373度操作。

流5(40公斤/小時)係於塔K2之氣體頂部抽出獲得，其包含0.4重量%之1,3-丁二烯、54重量%之2-甲基-3-丁烯腈及42重量%之反-3-戊烯腈，及亦至較低之程度，除了其他戊烯腈異構物以外，(E)-2-甲基-2-丁烯腈及(Z)-2-甲基-2-丁烯腈。

引導3公斤/小時之催化劑流(流4)進入塔K2中，其包含總量45重量%之戊烯腈類、1.5重量%之Ni(0)及鉗合物配位

子，其係，例如，經由以鉗合物亞磷酸酯2反應Ni(0)(環辛二烯基)₂錯合物而獲得。

催化劑流6係經由塔K2之底部而獲得，其包含1.2重量%之Ni(0)、0.3重量%之2-甲基-3-丁烯腈及17重量%之剩餘之戊烯腈類。流6係部分地(流6a)循環進入反應器R1中(14公斤/小時)。另一部分(流6b：3.8公斤/小時)係進料至再生作用(REG)及，於再生作用(REG)之後，例如，可係使用於3-戊烯腈之氫氰化反應中或，倘若適合，則係循環進入1,3-丁二烯經由根據本發明之方法之氫氰化反應中。

於方法步驟(d)中，引導流5至蒸餾塔K3，其係以循環蒸發器及頂部冷凝器、及亦以產生45個理論板數之結構化填料裝備。塔K3係於1.0巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度395度及底部抽出溫度凱氏溫度416度操作。

將24公斤/小時之循環流9進料進入塔K3中，其包含70重量%之反-3-戊烯腈、14重量%之2-甲基-3-丁烯腈及7重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦少量之另外之戊烯腈異構物。流9可係，例如，如來自用於異構化2-甲基-3-丁烯腈成為3-戊烯腈之方法之循環之戊烯腈流獲得，如於德國專利-A-102 004 004 671之實例2中敘述。

30公斤/小時之流7係經由塔K3之頂部獲得，其包含1重量%之反-3-戊烯腈、85重量%之2-甲基-3-丁烯腈、8重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦總量3重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯。以致使1重量%之3-戊烯腈係於頂部獲得之方式，調節塔K3之回流比。此種流可係，例如，進料至用於異構

化2-甲基-3-丁烯腈成為3-戊烯腈之方法，如於德國專利-A-102 004 004 671之實例2中敘述。

38公斤/小時之流8係經由塔K3之底部獲得，其包含總量97重量%之反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈及4-戊烯腈、及亦約10 ppm之2-甲基-3-丁烯腈及約2重量%之(E)-2-甲基-2-丁烯腈及少量之甲基金戊二腈。流8可係進料至用於氫氰化3-戊烯腈成為己二腈之方法，如於德國專利-A-102 004 004 683之實例2中敘述。

於實例2，流6、及因此亦流6b係於塔K2中獲得而無於談到之分離階段，具有顯著比例之2-甲基金-2-丁烯腈(以於實例2中之催化劑流之腈含量為基準，約1.5重量%而非於實例1中之約0.1重量%)，當此種催化劑於再生作用之後係使用以氫氰化3-戊烯腈成為己二腈時，其經由甲基金戊二腈之生成而導致於有價值之產物中之顯著之損失。

實例3：

實例3係參考圖4舉例說明。

於實例3中，對於1,3-丁二烯之氫氰化反應，使用以具有配位子之混合物之鎳(0)錯合物為主之催化劑系統。用於氫氰化反應之配位子混合物包含約80莫耳%之亞磷酸三(間/對甲基苯酯)及20莫耳%之鉗合物亞磷酸酯2。

於方法步驟(a)中，引導下列之流進入由以串聯連結之三個連續攪拌之槽R1a、R1b及R1c組成之系統中，每個槽屬於容量10升，及加熱其等至凱氏溫度373度：

(1) 引導5.2公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安

定化之氰化氫至R1a；

- (2) 引導4.0公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化之氰化氫至R1b；
- (3) 引導23公斤/小時之來自於方法步驟(b)中之蒸發器B1之冷凝器如流2之1,3-丁二烯至R1a，其包含92重量%之1,3-丁二烯、2重量%之反-3-戊烯腈、4重量%之2-甲基-3-丁烯腈及約2重量%之順-2-丁烯；
- (4) 引導4.1公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至R1a，該溶液係如於此實例中以下敘述而獲得，如來自於方法步驟(c)中之精餾塔K2之流6a；
- (5) 引導3.7公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至R1a(CAT)，其包含總量45重量%之戊烯腈類、1.1重量%之Ni(0)、38重量%之配位子混合物及約12重量%之己二腈。

反應器R1c係於凱氏溫度353度以來自反應器R1b之流出物操作，作為後反應器。

自反應器R1c抽出之流1(37公斤/小時)包含7重量%之1,3-丁二烯(對應於1,3-丁二烯之86%之轉化)、及亦總量77重量%之戊烯腈類(其中33重量%係反-3-戊烯腈、41重量%係2-甲基-3-丁烯腈、次要數量係順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈、4-戊烯腈、及少量者係(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及(E)-2-甲基-2-丁烯腈)、及亦該等催化劑成分、催化劑降解產物及甲基基戊二腈。

於方法步驟(b)中，流1係進料至蒸發器階段B1，其係以

循環蒸發器裝備。蒸發器階段B1係於頂部以冷凝器操作，該冷凝器係以來自回流容器之冷凝之物質溢流。蒸發器階段B1係於0.5巴絕對壓力之頂部壓力、冷凝溫度凱氏溫度253度及底部抽出溫度凱氏溫度363度操作。

將18.5公斤/小時之商業1,3-丁二烯計量進入蒸發器階段B1之凝液收集容器中，該凝液包含0.25重量%之順-2-丁烯，其係已經由用分子篩接觸而處理，使用之1,3-丁二烯之水含量係已降低至低於10重量ppm之H₂O。

自蒸發器階段B1之凝液收集容器，抽出流2作為循環及新計量之1,3-丁二烯之總量及循環至反應器R1a，如以上敘述。

37公斤/小時之流3係經由蒸發器階段B1之底部獲得，其包含總量1重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯、82重量%之戊烯腈類及另外亦該等催化劑成分。

於方法步驟(f)中，引導流3進入反應器R2中，該反應器於凱氏溫度383度加熱及設計如具有下游遲延區之攪拌槽，及2-甲基-3-丁烯腈係於鎳催化劑及路以士酸之存在下異構化成為反-3-戊烯腈。

引導戊烯腈循環流9進入反應器R2中(10公斤/小時)，其係如於方法步驟(e)中於塔4中之底部產物獲得，包含60重量%之2-甲基-3-丁烯腈、總量10重量%之反-3-戊烯腈連同另外之戊烯腈類異構物、及亦乙烯基環己烯及少量之1,3-丁二烯。

自反應器R2獲得流4(45公斤/小時)，其包含62重量%之

反-3-戊烯腈及14重量%之2-甲基-3-丁烯腈(對應於2-甲基-3-丁烯腈之70重量%之轉化成為反-3-戊烯腈)、及亦該等催化劑成分。

於方法步驟(c)中，引導流4進入至精餾塔K2中，其係以落膜蒸發器及冷凝器裝備，及係如汽提塔於50毫巴之絕對壓力及底部抽出溫度凱氏溫度393度以使10個蒸餾分離階段可獲得之塔內部零件操作。

自精餾塔K2之冷凝器獲得流5(38公斤/小時)，其包含91重量%之戊烯腈異構物及亦約1重量%之1,3-丁二烯及，至較低之程度，(E)-2-甲基-2-丁烯腈、(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及乙烯基環己烯。

催化劑流6(7公斤/小時)係經由精餾塔K2之底部獲得，其包含1.3重量%之Ni(0)、約20 ppm之2-甲基-3-丁烯腈、17重量%之剩餘之戊烯腈類、剩餘之催化劑成分、己二腈及甲基基戊二腈。流6係部分地(流6a)循環進入反應器R1中(4.4公斤/小時)。剩餘部分(流6b)可係進料至再生作用(REG)，及隨後使用，例如，於3-戊烯腈之氫氰化反應中(根據美國專利2003/0100442或根據德國專利-A-103 51 002)。此外，該催化劑，倘若適合，則於移除氯化鋅之後，可係再使用於根據本發明用於氫氰化1,3-丁二烯之方法中。

於方法步驟(d)中，引導流5至蒸餾塔K3中，其係以強制循環蒸發器及頂部冷凝器、及亦以產生30個理論板數之塔內部零件裝備。塔K3係於0.12巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度334度及底部抽出溫度凱氏溫度352度操

作。

10公斤/小時之流7係經由塔K3之頂部獲得，其包含5重量%之反-3-戊烯腈、60重量%之2-甲基-3-丁烯腈、4重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦總量4重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯。以致使5重量%之3-戊烯腈係於頂部獲得之方式，調節塔K3之回流比。

27公斤/小時之流8係經由塔K3之底部獲得，其包含總量98重量%之反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈及4-戊烯腈、及亦約1000 ppm之2-甲基-3-丁烯腈及約2重量%之(E)-2-甲基-2-丁烯腈。

於方法步驟(e)中，引導流7進入蒸餾塔K4中，其係如精餾塔操作及係以強制循環蒸發器、頂部冷凝器、回流分流器(reflux divider)、及亦具有產生15個理論板數之結構化填料之塔內部零件裝備。塔K4係於380毫巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度361度及底部抽出溫度凱氏溫度365度操作。

於塔K4中，液體流10係於頂部獲得(0.6公斤/小時)，其包含總量4重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯、54重量%之2-甲基-3-丁烯腈、38重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及2.5重量%之乙烯基環己烯。以致使塔K3之頂部抽出流7包含總量30重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及乙烯基環己烯之方式，調節自塔K4之頂部抽出之流10之數量。於塔K4中，於如部分冷凝器操作之頂部冷凝器獲得氣體流(195升(標準溫度及壓力)/小時)，其實質上包含1,3-丁二烯。

於塔K4中，流9係經由底部而獲得(9.4公斤/小時)及，除了3-戊烯腈以外，實質上包含於該異構化反應中未轉化之2-甲基-3-丁烯腈及係於階段(f)中循環進入異構化反應器R2中。

於實例3中，來自實例1之蒸餾裝置K1係設計如單一階段蒸發器B1，與實例1比較，其導致腈類(特別地2-甲基-3-丁烯腈)於循環之丁二烯中之明顯地較高濃度，及導致較高之丁二烯損失。

實例4：

實例4係參考圖5舉例說明。

於實例4中，對於1,3-丁二烯之氫氰化反應，使用以具有配位子之混合物之鎳(0)錯合物為主之催化劑系統。用於氫氰化反應之配位子混合物包含約80莫耳%之亞磷酸三(間/對甲基苯酯)及20莫耳%之鉗合物亞磷酸酯1。

於方法步驟(a)中，引導下列之流進入由以串聯連結之兩個連續攪拌之槽R1a及R1b組成之系統中，每個槽屬於容量50升，其等係加熱至凱氏溫度363度：

- (1) 以相等份量引導18公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化之氰化氫至反應器R1a及R1b，
- (2) 引導62公斤/小時之來自於方法步驟(b)中之蒸發器B1之頂部之1,3-丁二烯作為流2至反應器R1a，其包含87重量%之1,3-丁二烯、3重量%之反-3-戊烯腈、6重量%之2-甲基-3-丁烯腈及約2重量%之順-2-丁烯，
- (3) 引導61公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至反應器R1a，

該溶液係如於此實例中以下敘述而獲得，如來自於方法步驟(c)中之蒸發器階段B2之流6a，

- (4) 引導6.7公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至反應器R1a(CAT)，該溶液係如於德國專利-A-102 004 004 683之實例1中敘述而獲得，如來自本專利申請書之實例2之方法步驟(4)之塔K4之底部抽出餾出物，其包含總量45重量%之戊烯腈類、1.1重量%之Ni(0)、38重量%之配位子混合物及約12重量%之己二腈，該1,3-丁二烯流及該催化劑流係於與氰化氫接觸之前預混合，
- (5) 29公斤/小時之腈循環流9，其係如塔K4之底部抽出餾出物獲得，如於此實例中以下敘述，其包含19重量%之反-3-戊烯腈、62重量%之2-甲基-3-丁烯腈、另外之腈類及乙烯基環己烯。

自反應器R1b抽出之流1(177公斤/小時)包含11重量%之1,3-丁二烯(對應於1,3-丁二烯之66%之轉化)、及亦總量64重量%之戊烯腈類(其中32重量%係反-3-戊烯腈、30重量%係2-甲基-3-丁烯腈、次要數量係順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈、4-戊烯腈、及少量者係(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及(E)-2-甲基-2-丁烯腈)、及亦該等催化劑成分及催化劑降解產物。

於方法步驟(b)中，流1係進料至蒸發器階段B1，其係以落膜蒸發器裝備。蒸發器階段B1係於頂部以冷凝器操作，該冷凝器係以來自回流容器之冷凝之物質溢流。蒸發器階

段B1係於1.3巴絕對壓力之頂部壓力、冷凝溫度凱氏溫度278度及底部抽出溫度凱氏溫度403度操作。

將37公斤/小時之商業1,3-丁二烯計量進入蒸發器階段B1之凝液收集容器中，該凝液包含0.25重量%之順-2-丁烯，其係已經由用分子篩接觸而處理，使用之1,3-丁二烯之含水量係已降低至低於5重量ppm及於使用之1,3-丁二烯中存在之第三丁基兒茶酚安定劑以於ppm尺度之濃度進入該凝液收集容器中及冷凝器溢流環路中。

流2係自蒸發器階段B1之凝液收集容器抽出如循環及新計量之1,3-丁二烯之總量及循環至反應器R1a，如以上敘述。

152公斤/小時之流3係經由蒸發器階段B1之底部獲得，其包含0.9重量%之1,3-丁二烯、16重量%之2-甲基-3-丁烯腈、51重量%之反-3-戊烯腈及另外之戊烯腈異構物、及另外亦該等催化劑成分。蒸發器階段之底部流出物之組成容許於該蒸發器之底部中2-甲基-3-丁烯腈轉變成為反-3-戊烯腈之50重量%之轉化率係達成。

於方法步驟(c)中，引導流3進入蒸發器階段B2中，其係以落膜蒸發器及冷凝器裝備，及係於260毫巴之絕對壓力及底部抽出溫度凱氏溫度383度操作。

自蒸發器階段B2，流5係以氣體形式獲得(83公斤/小時)，其包含93重量%之戊烯腈異構物、約1重量%之1,3-丁二烯及，至較低之程度，(E)-2-甲基-2-丁烯腈、(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及乙烯基環己烯。引導流5進入於方法步驟(d)中之蒸

餾塔 K3 中。

催化劑流 6(69 公斤/小時)係經由蒸發器階段 B2 之底部獲得，其包含 0.6 重量%之 Ni(0)、2 重量%之 2-甲基-3-丁烯腈及 42 重量%之剩餘之戊烯腈類。流 6 係大部分(流 6a)循環進入反應器 R1 中(61.4 公斤/小時)。剩餘部分(流 6b)係進料至再生作用(REG)，例如根據德國專利-A-103 51 002，及可係使用於 3-戊烯腈之氫氰化反應中，例如根據德國專利-A-102 004 004。

於方法步驟(d)中，以氣體形式引導流 5 至蒸餾塔 K3，其係以強制循環急驟蒸發器及頂部冷凝器、及亦以產生 30 個理論板數之結構化填料裝備。塔 K3 係於 80 毫巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度 375 度及底部抽出溫度凱氏溫度 343 度操作。

36 公斤/小時之流 7 係經由塔 K3 之頂部獲得，其包含 15 重量%之反-3-戊烯腈、64 重量%之 2-甲基-3-丁烯腈、3 重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及亦總量 4 重量%之 1,3-丁二烯及順-2-丁烯。以致使 15 重量%之反-3-戊烯腈係於頂部獲得之方式，調節塔 K3 之回流比。

47 公斤/小時之流 8 係經由塔 K3 之底部獲得，其包含總量 98 重量%之反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈及 4-戊烯腈、及亦 100 ppm 之 2-甲基-3-丁烯腈及約 1 重量%之(E)-2-甲基-2-丁烯腈。

於方法步驟(e)中，引導流 7 進入蒸餾塔 K4 中，其係如精餾塔操作及係以強制循環蒸發器、頂部冷凝器、回流分流

器、及亦具有產生45個理論板數之結構化填料之塔內部零件裝備。該塔係於320毫巴之絕對頂部壓力、冷凝溫度凱氏溫度288度及底部抽出溫度凱氏溫度363度操作。

於此塔K4中，液體流10係於頂部獲得(6.8公斤/小時)，其包含總量10重量%之1,3-丁二烯及順-2-丁烯、80重量%之2-甲基-3-丁烯腈、8重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、及0.5重量%之乙烯基環己烯。於塔K4中，氣體流係於如部分冷凝器操作之頂部冷凝器獲得(約250升(標準溫度及壓力)/小時)，其實質上包含1,3-丁二烯。

於塔K4中，流9係經由底部而獲得(28.7公斤/小時)及，除了3-戊烯腈類以外，實質上包含於該異構化反應中未轉化之2-甲基-3-丁烯腈，及係循環進入氫氰化反應器R1中。

於實例4中，來自實例1之蒸餾裝置K1及蒸餾裝置K2皆係分別設計如單一階段蒸發器B1及B2，與實例1比較，甚至當於階段B1中之條件係適應時，其導致明顯之丁二烯損失，及該催化劑流係比於實例1中者受到很較多熱應力。

實例5：

實例5係參考圖6舉例說明。

於實例5中，對於1,3-丁二烯之氫氰化反應，使用以具有鉗合物亞膦酸酯1作為配位子之鎳(0)錯合物為主之催化劑系統。

於方法步驟(a)中，引導下列之流進入容量30升之連續攪拌之槽R1中，加熱該槽至凱氏溫度363度：

(1) 16公斤/小時經由蒸餾而不含水之液體，未經安定化

之氯化氫，

- (2) 50公斤/小時之來自於方法步驟(b)中之蒸發器B1之頂部之1,3-丁二烯作為流2，其包含94重量%之1,3-丁二烯、2重量%之反-3-戊烯腈、4重量%之2-甲基-3-丁烯腈及約1重量%之順-2-丁烯，
- (3) 10公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液，該溶液係如於此實例中以下敘述而獲得，如來自於方法步驟(c)中之蒸發器階段B2之流6a，其包含總量42重量%之戊烯腈類、23重量%之配位子、0.9重量%之鎳(0)、及亦於每種案例中約10重量%之己二腈及甲基基戊二腈，
- (4) 引導4公斤/小時之鎳(0)催化劑溶液至R1(CAT)，其包含總量45重量%之戊烯腈類、1.5重量%之Ni(0)及48重量%之配位子。

自反應器R1抽出之流1(89公斤/小時)包含17重量%之1,3-丁二烯(對應於1,3-丁二烯之71%之轉化)、及亦總量73重量%之戊烯腈類(其中32重量%係反-3-戊烯腈、36重量%係2-甲基-3-丁烯腈、次要數量係順-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-2-戊烯腈、4-戊烯腈、及少量者係(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及(E)-2-甲基-2-丁烯腈)、及亦該等催化劑成分及催化劑降解產物。

於方法步驟(b)中，流1係進料至蒸餾塔K1，其係以落膜蒸發器裝備及係如具有產生可利用之8個蒸餾分離階段之塔內部零件之汽提塔操作。該蒸餾塔K1係於頂部以冷凝器操作，該冷凝器係以來自回流容器之冷凝之物質溢流。蒸

餾塔K1係於1.3巴絕對壓力之頂部壓力、冷凝溫度凱氏溫度278度及底部抽出溫度凱氏溫度403度操作。

來自塔K3之腈循環流7，如以下敘述，係循環進入蒸餾塔K1中。

34公斤/小時之商業1,3-丁二烯係計量進入蒸餾塔K1之凝液收集容器中，其包含0.25重量%之順-2-丁烯，其係已經由以鋁氧接觸而處理，使用之1,3-丁二烯之水含量係已降低至低於10重量ppm之H₂O及第三丁基兒茶酚安定劑之含量係已降低至低於10 ppm。

自蒸發器階段之凝液收集容器，抽出流2作為循環及新計量之1,3-丁二烯之總量及循環至反應器R1，如以上敘述。

76公斤/小時之流3係經由蒸餾塔K1之底部獲得，其包含0.8重量%之1,3-丁二烯、12重量%之2-甲基-3-丁烯腈、69重量%之反-3-戊烯腈及另外之戊烯腈異構物、及另外亦該等催化劑成分。蒸發器階段之底部流出物之組成對應於在該蒸發器階段K1之底部中2-甲基-3-丁烯腈轉變成反-3-戊烯腈之75重量%之轉化率。

於方法步驟(c)中，引導流3進入蒸發器階段B2中，其係以落膜蒸發器及冷凝器裝備，及係於220毫巴之絕對壓力及底部抽出溫度凱氏溫度381度操作。

自蒸發器階段B2，以氣體形式獲得流5(58公斤/小時)，其包含97重量%之戊烯腈異構物、及亦約1重量%之1,3-丁二烯及，至較低之程度，(E)-2-甲基-2-丁烯腈、(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及乙烯基環己烯。

催化劑流6(17公斤/小時)係經由蒸發器階段B2之底部而獲得，其包含0.9重量%之Ni(0)、0.3重量%之2-甲基-3-丁烯腈及42重量%之剩餘之戊烯腈類。流6係大部分(流6a)循環進入反應器R1中(10公斤/小時)。剩餘部分(流6b)係進料至再生作用(REG)，例如根據美國專利2003/0100442，及於再生作用之後，可係使用於3-戊烯腈之氫氰化反應中，或係循環進入根據本發明之方法中，進入用於氫氰化1,3-丁二烯之方法步驟中。

於方法步驟(d)中，流5係以液體形式冷凝及引導至蒸餾塔K3，其係以強制循環蒸發器及頂部冷凝器、及亦以產生50個理論板數之結構化填料裝備。塔K3係於0.200巴絕對壓力之頂部壓力、頂部溫度凱氏溫度342度及底部抽出溫度凱氏溫度366度操作。

流10係於塔K3之頂部獲得，其包含10重量%之1,3-丁二烯、18重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈、68重量%之2-甲基-3-丁烯腈、及亦另外之戊烯腈異構物及乙烯基環己烯類。以致使頂部抽出流包含18重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈之方式，調節塔K3之回流比。

8公斤/小時之流7係於塔K3之液體側抽出獲得，其包含0.5重量%之反-3-戊烯腈、85重量%之2-甲基-3-丁烯腈、5重量%之(Z)-2-甲基-2-丁烯腈及10重量%之乙烯基環己烯。流7係循環進入於階段(b)中之蒸餾塔K1中。

47公斤/小時之流8係經由塔K3之底部而獲得，其包含總量98重量%之反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈及4-戊烯腈、及亦

100 ppm之2-甲基-3-丁烯腈及約1重量%之(E)-2-甲基-2-丁烯腈。

於實例5中，由於與實例1、2或3之比較中，於至B2之進料中之2-甲基-3-丁烯腈含量係經由先前之異構化反應而明顯地降低，因此來自實例1之蒸餾裝置K1係設計如具有汽提部分之蒸餾塔；來自實例1之蒸餾裝置K2於此處可係設計如單一階段蒸發器B2。於與實例4之比較中，根據實例5之程序導致較低之丁二烯損失，但是該催化劑流仍然係比於實例1或2中者很較污染的。

【圖式簡單說明】

圖1表示根據本發明之方法之一種具體實施例之略圖；

圖2表示根據本發明之實例1之方法之略圖；

圖3表示根據本發明之實例2之方法之略圖；

圖4表示根據本發明之實例3之方法之略圖；

圖5表示根據本發明之實例4之方法之略圖；

圖6表示根據本發明之實例5之方法之略圖。

【主要元件符號說明】

R1 反應器

R1a 反應器

R1b 反應器

R1c 反應器

R2 反應器

K1 蒸餾塔

K2 蒸餾塔

K3	蒸餾塔
K4	蒸餾塔
V1	壓縮機
B1	蒸發器階段
B2	蒸發器階段

五、中文發明摘要：

本發明係揭示一種用於製備3-戊烯腈之方法，該方法係以下列方法步驟為特徵：

- (a) 於至少一催化劑上以氰化氫反應1,3-丁二烯以獲得包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該至少一催化劑及1,3-丁二烯之流1，
- (b) 於塔中蒸餾流1以獲得高-1,3-丁二烯流2作為頂部產物及包含3-戊烯腈、該至少一催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之低-1,3-丁二烯流3作為底部產物，
- (c) 於塔中蒸餾流3以獲得包含1,3-丁二烯之流4作為頂部產物、包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈於該塔之側抽出之流5、及包含該至少一催化劑之流6作為底部產物，
- (d) 蒸餾流5以獲得包含2-甲基-3-丁烯腈之流7作為頂部產物、及包含3-戊烯腈之流8作為底部產物。

六、英文發明摘要：

41

(1)

紙本(雙面)

+

磁片

Preparation of 3-pentenenitrile

Abstract

5

A process is described for preparing 3-pentenenitrile, characterized by the following process steps:

- 10 (a) reacting 1,3-butadiene with hydrogen cyanide over at least one catalyst to obtain a stream 1 which comprises 3-pentenenitrile, 2-methyl-3-butenitrile, the at least one catalyst and 1,3-butadiene,
- 15 (b) distilling stream 1 in a column to obtain a high-1,3-butadiene stream 2 as the top product and a low-1,3-butadiene stream 3 as the bottom product which comprises 3-pentenenitrile, the at least one catalyst and 2-methyl-3-butenitrile,
- 20 (c) distilling stream 3 in a column to obtain a stream 4 as the top product which comprises 1,3-butadiene, a stream 5 which comprises 3-pentenenitrile and 2-methyl-3-butenitrile at a side draw of the column, and a stream 6 as the bottom product which comprises the at least one catalyst,
- (d) distilling stream 5 to obtain a stream 7 as the top product which comprises 2-methyl-3-butenitrile, and a stream 8 as the bottom product which comprises 3-pentenenitrile.

德

2004.1.29

1020040047>0.0

原文說明書電子檔名: P:\Foreign Spec\98895-filing
存檔人: KUO

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備3-戊烯腈之方法，其特徵為下列方法步驟：
 - (a) 於至少一催化劑上以氰化氫反應1,3-丁二烯以獲得包含3-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、該至少一催化劑及1,3-丁二烯之流1，
 - (b) 於塔中蒸餾流1以獲得高-1,3-丁二烯流2作為頂部產物及包含3-戊烯腈、該至少一催化劑及2-甲基-3-丁烯腈之低-1,3-丁二烯流3作為底部產物，
 - (c) 於塔中蒸餾流3以獲得包含1,3-丁二烯之流4作為頂部產物、包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈於該塔之側抽出之流5、及包含該至少一催化劑之流6作為底部產物，
 - (d) 蒸餾流5以獲得包含2-甲基-3-丁烯腈之流7作為頂部產物、及包含3-戊烯腈之流8作為底部產物。
2. 如請求項1之方法，其中於方法步驟(a)中之該反應係於均勻地溶解之鎳(0)催化劑上進行，該催化劑係以磷配位子安定化。
3. 如請求項2之方法，其中該磷配位子係由磷類、亞磷酸酯類、次磷酸酯類、及亞磷酸酯類組成之群中選出。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中來自方法步驟(b)之該高-1,3-丁二烯流2係至少部分地循環進入方法步驟(a)中。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於方法步驟(c)中，該流6係經由底部而獲得，具有相較於該流5為低之2-甲

基-3-丁烯腈之濃度，該降低係以2-甲基-3-丁烯腈對於反-3-戊烯腈之濃度比例為基準。

6. 如請求項1至3中任一項之方法，其中來自方法步驟(c)之該流6係至少部分地循環進入方法步驟(a)中。
7. 如請求項1至3中任一項之方法，其中來自方法步驟(c)之該流4係至少部分地循環進入方法步驟(a)及/或(b)中。
8. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該流5係於方法步驟(c)中之該側抽出以蒸氣形式抽出。
9. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該流1係直接轉移至方法步驟(c)而排除方法步驟(b)。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中來自方法步驟(d)之該流7係至少部分地循環進入方法步驟(a)及/或方法步驟(b)中。
11. 如請求項1至3中任一項之方法，其中，於方法步驟(c)中，於該側抽出之位置與該塔底部之間具有1至50個蒸餾分離階段。
12. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於方法步驟(c)中獲得之該催化劑流6中之2-甲基-3-丁烯腈之比例係0至5重量%。
13. 如請求項1至3中任一項之方法，其中，於方法步驟(b)及(c)中，該底部溫度不超過140°C。
14. 如請求項1至3中任一項之方法，其中於方法步驟(b)及(c)中之該等蒸餾裝置中一起之平均滯留時間之和不超過10小時。

十一、圖式：

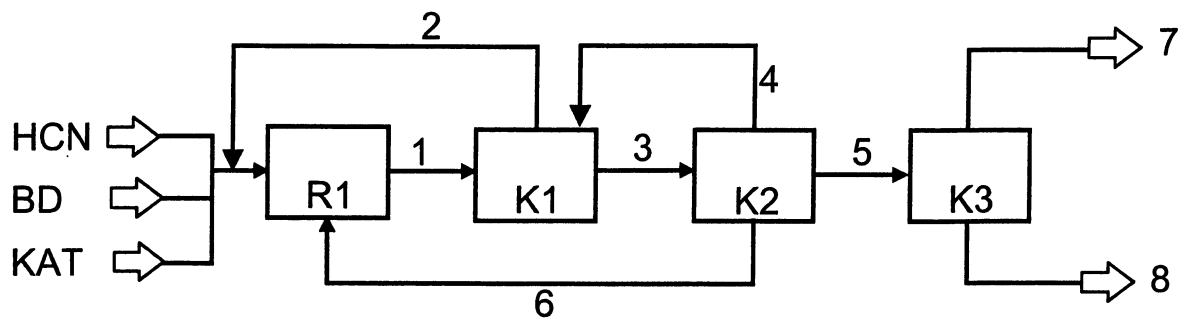


圖 1

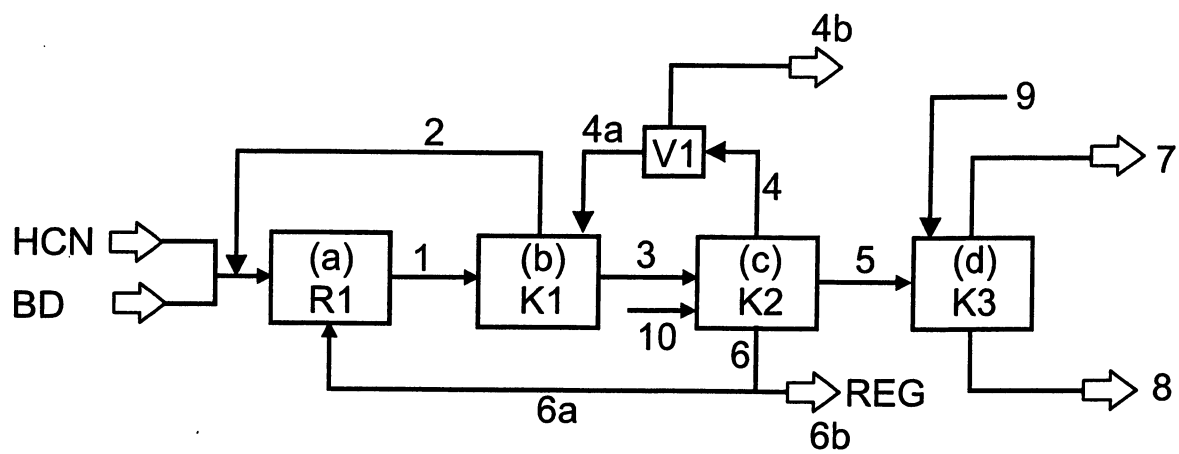


圖 2

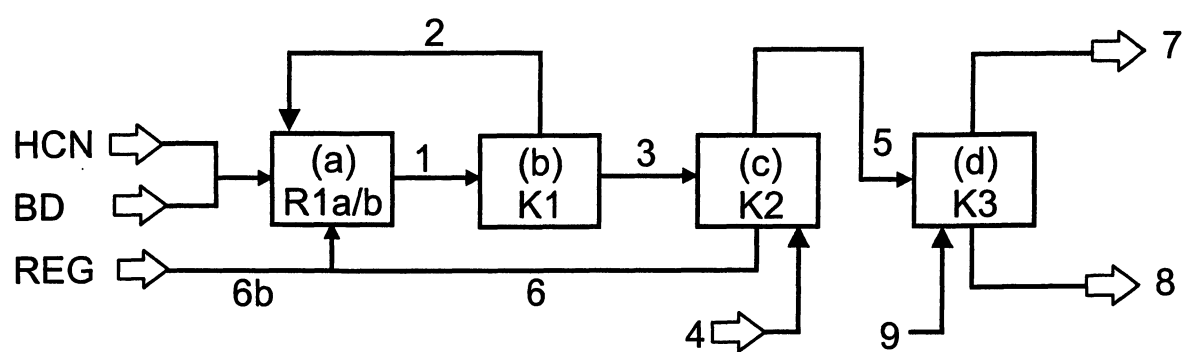


圖 3

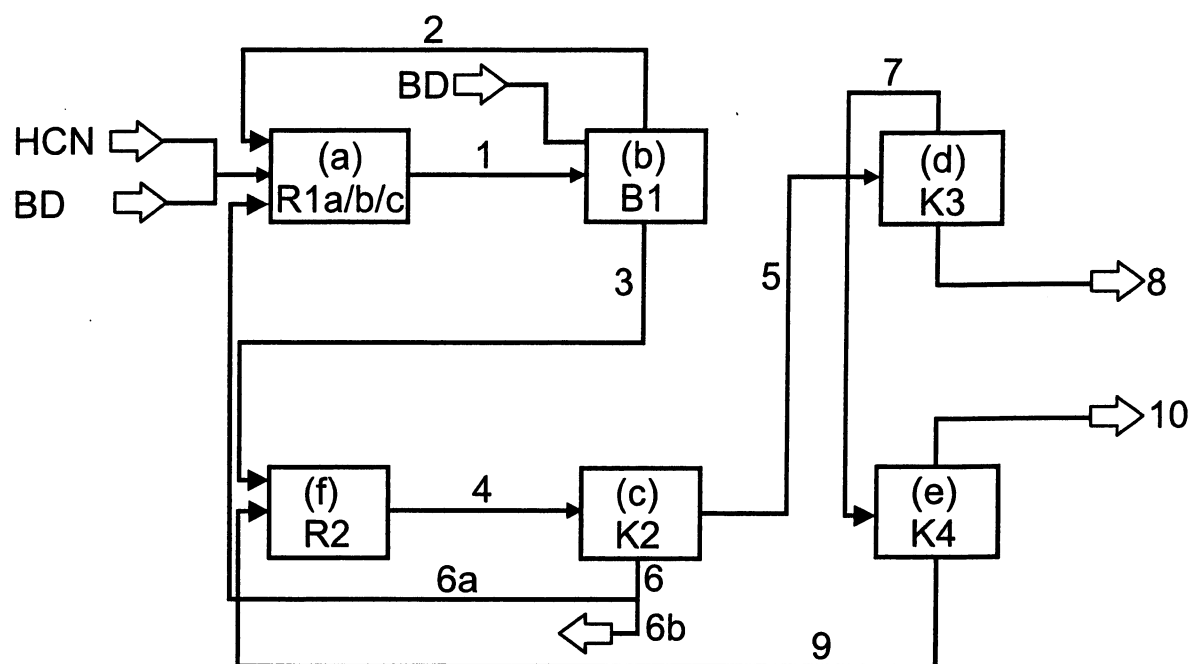


圖 4

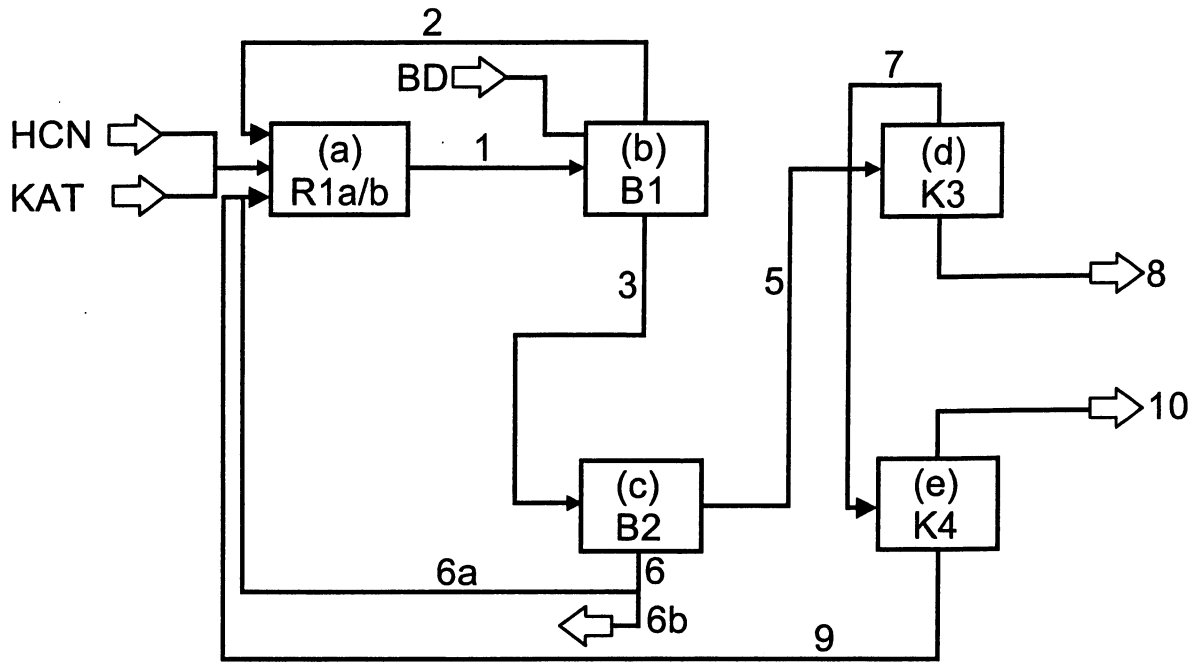


圖 5

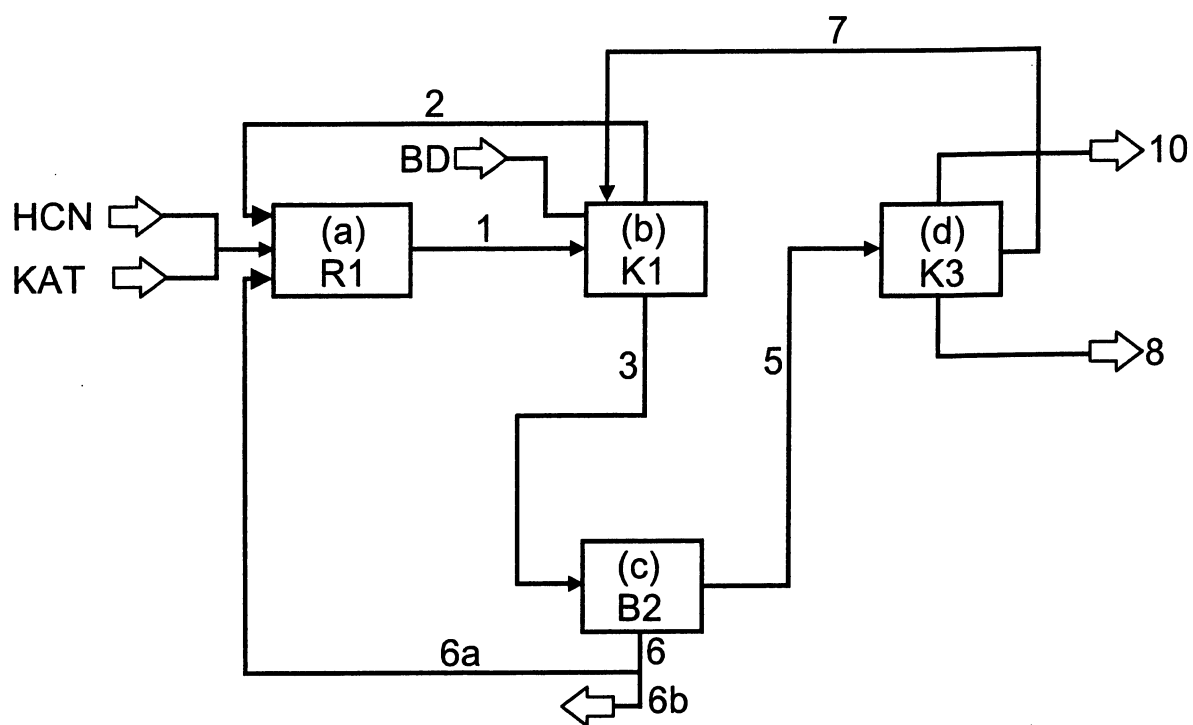


圖 6

七、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：

R1 反應器

K1 蒸餾塔

K2 蒸餾塔

K3 蒸餾塔

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)