(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4383457号
(P4383457)

(45)発行日　平成21年12月16日(2009.12.16)　(24)登録日　平成21年10月2日(2009.10.2)

(51)Int.Cl.		F I
C07C 253/10	(2006.01)	C07C 253/10
C07C 253/34	(2006.01)	C07C 253/34
C07C 255/07	(2006.01)	C07C 255/07

請求項の数 9　(全 33 頁)

(21)出願番号	特願2006-550097 (P2006-550097)
(86)(22)出願日	平成17年1月27日 (2005.1.27)
(65)公表番号	特表2007-519672 (P2007-519672A)
(43)公表日	平成19年7月19日 (2007.7.19)
(86)国際出願番号	PCT/EP2005/000774
(87)国際公開番号	WO2005/073171
(87)国際公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)
審査請求日	平成18年9月14日 (2006.9.14)
(31)優先権主張番号	102004004720.0
(32)優先日	平成16年1月29日 (2004.1.29)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　シャイデル，イェンス
ドイツ、６９４９３、ヒルシュベルク、ビュテマー、ヴェーク、１２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】３－ペンテンニトリルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

３－ペンテンニトリルを製造する方法であって、

（ａ）１，３－ブタジエンを、少なくとも１種のリン配位子で安定化されている均一に溶解したニッケル（０）触媒であって前記リン配位子がホスフィン、ホスフィット、ホスフィニット、及びホスホニットから成る群から選択されている触媒上でシアン化水素と反応させて、３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル、前記少なくとも１種の触媒、及び１，３－ブタジエンを含む流１を得る段階、

（ｂ）流１を塔内で蒸留し、１，３－ブタジエンが濃縮された流２を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル、前記少なくとも１種の触媒、及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含みかつ１，３－ブタジエンが減少した流３を塔底生成物として、得る段階、

（ｃ）流３を塔内で蒸留して、１，３－ブタジエンを含む流４を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流５を塔の側方排出物として、前記少なくとも１種の触媒を含む流６を塔底生成物として、得る段階、

（ｄ）流５を蒸留して、２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流７を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリルを含む流８を塔底生成物として、得る段階、

を含み、かつ、

段階（ｂ）と（ｃ）において、塔底温度が１４０℃以下であり、

段階（ｂ）と（ｃ）の蒸留装置における平均滞留時間の合計が１０時間以下である、

ことを特徴とする方法。

【請求項２】
段階（ｂ）で得られた１，３－ブタジエンが濃縮された流２の少なくとも一部を段階（ａ）に循環させる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
段階（ｃ）において、トランス－３－ペンテンニトリルの濃度に対する２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度の比に基づいて２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度低下を表わすと、流５に比較して２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度が低下した流６が塔底を介して得られる、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
段階（ｃ）で得られた流６の少なくとも一部を段階（ａ）に循環させる、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
段階（ｃ）で得られた流４の少なくとも一部を段階（ａ）及び／又は（ｂ）に循環させる、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
流５を段階（ｃ）において側方排出口から蒸気の形態で排出させる、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
段階（ｄ）で得られた流７の少なくとも一部を段階（ａ）及び／又は（ｂ）に循環させる、請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
段階（ｃ）において、側方排出口の位置と塔底との間の蒸留分離段数が１～５０段である、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
段階（ｃ）で得られた触媒流６における２－メチル－３－ブテンニトリルの割合が０～５質量％である、請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、３－ペンテンニトリルを製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
アジポニトリルはナイロンの製造において重要な出発材料であり、１，３－ブタジエンに２個のシアン化水素を付加させることにより得られる。第１段階のシアン化水素付加では、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加により３－ペンテンニトリルが得られる。形成される副生成物は、主として、２－メチル－３－ブテンニトリル、４－ペンテンニトリル、２－ペンテンニトリル、２－メチル－２－ブテンニトリル、C_9ニトリル及びメチルグルタロニトリルである。続く第２段階のシアン化水素付加では、３－ペンテンニトリルがシアン化水素と反応してアジポニトリルが得られる。両段階のシアン化水素付加が、ニッケル（０）－リン錯体によって触媒される。
【０００３】
第２段階のシアン化水素付加において、使用される３－ペンテンニトリルが２－メチル－３－ブテンニトリルを含んでいないことが非常に重要である。というのは、そうしないと、２－メチル－３－ブテンニトリルにシアン化水素が付加して望ましくない副生成物のメチルグルタロニトリルが生成するからである。
【０００４】
ニッケルが触媒するオレフィンへのシアン化水素付加についての一般的な知見は、Ｔｏｌｍａｎらによる“Ａｄｖ．Ｃａｔ．３３，１－４６（１９８５）”にまとめられている。
【０００５】

式Ｎｉ［Ｐ（ＯＲ）$_3$］$_4$で表わされるニッケル触媒を使用した１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加は、ＵＳ３４９６２１５号公報に記載されている。この方法の問題点は、１，３－ブタジエン又は触媒を完全に回収するための好適な技術がなんら示されていないことである。

【０００６】

ＵＳ５６９３８４３号公報、ＵＳ５６９６２８０号公報、ＵＳ５８２１３７８号公報及びＵＳ５９８１７７２号公報は、多座配位リン配位子による１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加を開示しているが、それぞれの形態において触媒成分を回収するための好適な手順が開示されていない。

【０００７】

１個以上の反応器におけるシアン化水素付加の実施及びこれらの反応器の接続はＵＳ４８１０８１５号公報に記載されている。攪拌槽又は一連の攪拌槽の連続操作の可能性が記載されているものの、実施例には半回分法のみが詳細に記載されており、実施例の記載からは、連続的な攪拌槽ではどのような条件で操作を行えばよいのか、当業者は直接理解することができない。

【０００８】

オレフィンへのシアン化水素付加における有機ニトリルから有機リン化合物及びその金属錯体を除去する方法は、ＵＳ３７７３８０９号公報に記載されている。この除去は、生成物をシクロパラフィン又はパラフィン系炭化水素に接触することにより行われる。この操作により、液体多相系が形成される。この触媒成分を抽出によって除去、回収する方法は、１，３－ブタジエンのシアン化水素付加には適用できない。というのは、反応生成物におけるジニトリルの濃度が低すぎるからである。

【０００９】

【特許文献１】ＵＳ３４９６２１５号公報
【特許文献２】ＵＳ５６９３８４３号公報
【特許文献３】ＵＳ５６９６２８０号公報
【特許文献４】ＵＳ５８２１３７８号公報
【特許文献５】ＵＳ５９８１７７２号公報
【特許文献６】ＵＳ４８１０８１５号公報
【特許文献７】ＵＳ３７７３８０９号公報
【非特許文献１】Ａｄｖ．Ｃａｔ．３３，１－４６（１９８５）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

従って、本発明の目的は、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加によって３－ペンテンニトリルを製造するための統合された方法であって、３－ペンテンニトリルを２－メチル－３－ブタジエンを実質的に含まないように製造し、使用された１，３－ブタジエンを好ましくは生産収率を向上させるために循環させ、触媒を好ましくはペンテンニトリルから回収してその経済的な使用のために循環させる方法を提供することである。

【００１１】

２－メチル－３－ブテンニトリルがシアン化水素付加の条件下で特にニッケル（０）錯体の存在下で反応し、メチルグルタロニトリルが生成することが知られている。従って本発明の別の目的は、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加によって３－ペンテンニトリルを製造する方法であって、好ましくは２－メチル－３－ブテンニトリルがほとんどシアン化水素付加工程に循環されない方法を提供することである。従って、本発明の方法では、循環された触媒流又は１，３－ブタジエンのうちの循環された部分には、実質的に２－メチル－３－ブテンニトリルが含まれないのが望ましい。

【００１２】

その上、均一に溶解したシアン化水素付加触媒は熱的に不安定であることが知られている。従って本発明の更なる目的は、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加によって３

－ペンテンニトリルを製造する方法であって、触媒が好ましくは熱応力にほとんど晒されない方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上述の目的は、本発明の３－ペンテンニトリルの製造方法によって達成される。

【００１４】

本発明の方法は、以下に示す各段階によって特徴づけられる。

【００１５】

（ａ）１，３－ブタジエンを少なくとも１種の触媒上でシアン化水素と反応させて、３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び１，３－ブタジエンを含む流１を得る段階、

（ｂ）流１を塔内で蒸留し、１，３－ブタジエンが濃縮された流２を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含みかつ１，３－ブタジエンが減少した流３を塔底生成物として、得る段階、

（ｃ）流３を塔内で蒸留して、１，３－ブタジエンを含む流４を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流５を塔の側方排出物として、上記少なくとも１種の触媒を含む流６を塔底生成物として、得る段階、

（ｄ）流５を蒸留して、２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流７を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリルを含む流８を塔底生成物として、得る段階。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

段階（ａ）は、１，３－ブタジエンとシアン化水素との少なくとも１種の触媒上での反応を含む。使用される触媒は、ニッケル（０）錯体触媒である。

【００１７】

リン配位子を含むＮｉ（０）錯体及び／又は遊離リン配位子は、均一に溶解しているのが好ましい。

【００１８】

ニッケル（０）錯体のリン配位子及び遊離リン配位子は、単座配位又は二座配位のホスフィン、ホスフィット、ホスフィニット、及びホスホニットから選択されるのが好ましい。

【００１９】

これらのリン配位子として、式（Ｉ）

$$P(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3) \qquad (I)$$

で表わされる化合物が好ましい。本発明に関する限り、式（Ｉ）で表わされる化合物は単一の化合物であっても良く、上述の式で表わされる異なる化合物の混合物であっても良い。

【００２０】

本発明では、X^1、X^2、及びX^3はそれぞれ独立に酸素又は単結合を表わす。X^1、X^2、及びX^3の全部が単結合の場合には、化合物（Ｉ）は式Ｐ（$R^1R^2R^3$）で表わされるホスフィンである。R^1、R^2、及びR^3の意味は以下に示す。

【００２１】

X^1、X^2、及びX^3のうちの２個が単結合であり、１個が酸素である場合には、化合物（Ｉ）は式Ｐ（ＯＲ^1）（Ｒ^2）（Ｒ^3）又はＰ（Ｒ^1）（ＯＲ^2）（Ｒ^3）又はＰ（Ｒ^1）（Ｒ^2）（ＯＲ^3）で表わされるホスフィニットである。R^1、R^2、及びR^3の意味は以下に示す。

【００２２】

X^1、X^2、及びX^3のうちの１個が単結合であり、２個が酸素である場合には、化合物（Ｉ）は式Ｐ（ＯＲ^1）（ＯＲ^2）（Ｒ^3）又はＰ（Ｒ^1）（ＯＲ^2）（ＯＲ^3）又はＰ（ＯＲ^1）（Ｒ^2）（ＯＲ^3）で表わされるホスホニットである。R^1、R^2、及びR^3の意味は以下に示す。

【００２３】
好ましい形態では、X^1、X^2、及びX^3の全てが酸素である。すなわち、化合物（Ｉ）は式Ｐ（ＯＲ^1）（ＯＲ^2）（ＯＲ^3）で表わされるホスフィットであるのが好ましい。R^1、R^2、及びR^3の意味は以下に示す。
【００２４】
本発明において、R^1、R^2、及びR^3はそれぞれ互いに独立に同一であっても異なっていても良い有機基である。R^1、R^2、及びR^3はそれぞれ独立に、アルキル基、好ましくは炭素原子数が１～１０個であるアルキル基、例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、アリール基、例えばフェニル、ｏ－トリル、ｍ－トリル、ｐ－トリル、１－ナフチル、２－ナフチル、又はヒドロカルビル基、好ましくは炭素原子数が１～２０個のヒドロカルビル基、例えば１，１´－ビフェノール、１，１´－ビナフトールである。R^1、R^2、及びR^3は互いに直接結合していても良く、すなわち中心リン原子を介して単独で結合していなくとも良い。R^1、R^2、及びR^3は互いに直接結合していないのが好ましい。
【００２５】
好ましい形態では、R^1、R^2、及びR^3は、フェニル、ｏ－トリル、ｍ－トリル、ｐ－トリルからなる群から選択される基である。特に好ましい形態では、R^1、R^2、及びR^3のうちの最大２個がフェニル基である。
【００２６】
他の好ましい形態では、R^1、R^2、及びR^3のうちの最大２個がｏ－トリル基である。
【００２７】
使用可能な特に好ましい化合物Ｉは、式Ｉａ
$(o\text{-トリル-O-})_w(m\text{-トリル-O-})_x(p\text{-トリル-O-})_y(フェニル\text{-O-})_zP$　　（Ｉａ）
で表わされる化合物である。式中、ｗ、ｘ、ｙ、ｚはそれぞれ自然数であるが、ｗ＋ｘ＋ｙ＋ｚ＝３であり、ｗ，ｚ≦２である。
【００２８】
このような式（Ｉａ）で表わされる化合物としては、例えば、（ｐ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｐ－トリル－Ｏ－）$_2$（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）$_2$（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）$_2$（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（ｍ－トリル－Ｏ－）（フェニル－Ｏ－）Ｐ、（ｐ－トリル－Ｏ－）$_3$Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）$_2$（ｐ－トリル－Ｏ－）Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）$_2$（ｐ－トリル－Ｏ－）Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（ｍ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）$_3$Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）（ｍ－トリル－Ｏ－）$_2$Ｐ、（ｏ－トリル－Ｏ－）$_2$（ｍ－トリル－Ｏ－）Ｐ、又はこれらの化合物の混合物が挙げられる。
【００２９】
（ｍ－トリル－Ｏ－）$_3$Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）$_2$（ｐ－トリル－Ｏ－）Ｐ、（ｍ－トリル－Ｏ－）（ｐ－トリル－Ｏ－）$_2$Ｐ、及び（ｐ－トリル－Ｏ－）$_3$Ｐを含む混合物は、例えば、原油を蒸留精製して得られるｍ－クレゾール及びｐ－クレゾールを含む混合物、特に２：１のモル比でｍ－クレゾール及びｐ－クレゾールを含む混合物を、三ハロゲン化リン、例えば三塩化リンと反応させることによって得ることができる。
【００３０】
他の同様に好ましい形態では、リン配位子はＤＥ－Ａ－１９９５３０５８に詳細に記載されているような、式Ｉｂ
$P(O\text{-}R^1)_x(O\text{-}R^2)_y(O\text{-}R^3)_z(O\text{-}R^4)_p$　　（Ｉｂ）
で表わされるホスフィットである。

【００３１】
式中、R^1は、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置にC_1－C_{18}－アルキル置換基を有している芳香族基、又は芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置に芳香族置換基を有している芳香族基、又は芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置に縮合芳香族環を有している芳香族基を意味し、
R^2は、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｍ位の位置にC_1－C_{18}－アルキル置換基を有している芳香族基、又は芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｍ位の位置に芳香族置換基を有している芳香族基、又は芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｍ位の位置に縮合芳香族環を有している芳香族基であって、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置に水素を有する芳香族基を意味し、
R^3は、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｐ位の位置にC_1－C_{18}－アルキル置換基を有している芳香族基、又は芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｐ位の位置に芳香族置換基を有している芳香族基であって、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置に水素を有する芳香族基を意味し、
R^4は、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ、ｍ、及びｐ位の位置にR^1、R^2及びR^3に対して上述した基以外の基を有している芳香族基であって、芳香族環におけるリン原子と結合している酸素に対してｏ位の位置に水素を有する芳香族基を意味し、
ｘは１又は２を意味し、
ｙ、ｚ、ｐはそれぞれ独立に０、１又は２を意味し、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｐ＝３である。
【００３２】
好ましい式（Ｉｂ）で表わされるホスフィットは、ＤＥ－Ａ－１９９５３０５８号公報に記載されている。R^1は、好ましくはｏ－トリル、ｏ－エチルフェニル、ｏ－ｎ－プロピルフェニル、ｏ－イソプロピルフェニル、ｏ－ｎ－ブチルフェニル、ｏ－ｓ－ブチルフェニル、ｏ－ｔ－ブチルフェニル、（ｏ－フェニル）フェニル、又は１－ナフチルであることができる。
【００３３】
R^2は、好ましくはｍ－トリル、ｍ－エチルフェニル、ｍ－ｎ－プロピルフェニル、ｍ－イソプロピルフェニル、ｍ－ｎ－ブチルフェニル、ｍ－ｓ－ブチルフェニル、ｍ－ｔ－ブチルフェニル、（ｍ－フェニル）フェニル、又は２－ナフチルであることができる。
【００３４】
R^3は、好ましくはｐ－トリル、ｐ－エチルフェニル、ｐ－ｎ－プロピルフェニル、ｐ－イソプロピルフェニル、ｐ－ｎ－ブチルフェニル、ｐ－ｓ－ブチルフェニル、ｐ－ｔ－ブチルフェニル、（ｐ－フェニル）フェニルであることができる。
【００３５】
R^4は、好ましくはフェニルである。ｐは好ましくは０である。式（Ｉｂ）におけるｘ，ｙ，ｚ及びｐに対して、以下のような可能性が存在する。
【００３６】

【表１】

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

【００３７】
好ましい式（Ｉｂ）で表わされるホスフィットは、ｐが０であり、R^1、R^2及びR^3がそれぞれ独立にｏ－イソプロピルフェニル、ｍ－トリル、及びｐ－トリルから選択され、R^4がフェニルである化合物である。
【００３８】
特に好ましい式（Ｉｂ）で表わされるホスフィットは、R^1がｏ－イソプロピルフェニル、R^2がｍ－トリル、R^3がｐ－トリルで各指数が上表に示された値を有する化合物、R^1がｏ－トリル、R^2がｍ－トリル、R^3がｐ－トリルで各指数が上表に示された値を有する化合物、さらに、R^1が１－ナフチル、R^2がｍ－トリル、R^3がｐ－トリルで各指数が上表に示された値を有する化合物、R^1がｏ－トリル、R^2が２－ナフチル、R^3がｐ－トリルで各指数が上表に示された値を有する化合物、及び、R^1がｏ－イソプロピルフェニル、R^2が２－ナフチル、R^3がｐ－トリルで各指数が上表に示された値を有する化合物及びこれらのホスフィットの混合物である。
【００３９】
式（Ｉｂ）で表わされるホスフィットは、
ａ）三ハロゲン化リンをR^1ＯＨ、R^2ＯＨ、R^3ＯＨ及びR^4ＯＨ又はこれらの混合物からなる群から選択されたアルコールと反応させ、ジハロゲン化リンモノエステルを生成させ、
ｂ）得られたジハロゲン化リンモノエステルをR^1ＯＨ、R^2ＯＨ、R^3ＯＨ及びR^4ＯＨ又はこれらの混合物からなる群から選択されたアルコールと反応させ、モノハロゲン化リンジエステルを生成させ、
ｃ）得られたモノハロゲン化リンジエステルをR^1ＯＨ、R^2ＯＨ、R^3ＯＨ及びR^4ＯＨ又はこれらの混合物からなる群から選択されたアルコールと反応させ、式（Ｉｂ）で表わされるホスフィットを生成させる、
ことにより得ることができる。
【００４０】
反応は、３段階の分離した段階で行うことができる。同様に、上述の３段階のうちの２段階、すなわち、ａ）段階とｂ）段階又はｂ）段階とｃ）段階、を組み合わせることもできる。また、ａ）、ｂ）、ｃ）段階の全てを互いに組み合わせることもできる。
【００４１】
R^1ＯＨ、R^2ＯＨ、R^3ＯＨ及びR^4ＯＨ又はこれらの混合物からなる群から選択されたアルコールの量及び反応に適したパラメーターは、数回の簡単な予備実験により決定することができる。
【００４２】
有用な三ハロゲン化リンは、原則として全ての三ハロゲン化リンであるが、使用される

ハロゲンがＣｌ、Ｂｒ、Ｉ、特にＣｌである化合物又はこれらの混合物が好ましい。三ハロゲン化リンとして、種々の同一の又は異なるハロゲンで置換されたホスフィンの混合物を使用することもできる。特に好ましいのはPCl_3である。ホスフィット（Ｉｂ）の製造における反応条件及び精製に関する詳細は、ＤＥ－Ａ－１９９５３０５８号公報に記載されている。

【００４３】

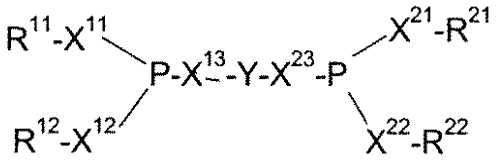
ホスフィット（Ｉｂ）はまた、異なるホスフィット（Ｉｂ）の混合物の形態で、配位子として使用することができる。このような混合物は、例えばホスフィット（Ｉｂ）の製造において得ることができる。

【００４４】

しかしながら、多座配位、特に二座配位のリン配位子が好ましい。したがって、好ましく使用される配位子は、式（ＩＩ）

【００４５】

【化１】



(II)

で表わされる配位子である。式中、X^{11}、X^{12}、X^{13}、X^{21}、X^{22}、X^{23}は、それぞれ独立に酸素又は単結合を意味し、

R^{11}、R^{12}はそれぞれ同一であっても異なっていても良く、単独の又は架橋した有機基を意味し、

R^{21}、R^{22}はそれぞれ同一であっても異なっていても良く、単独の又は架橋した有機基を意味し、

Ｙは架橋基を意味する。

【００４６】

本発明に関する限り、化合物ＩＩは単一の化合物でも良く、上述の式で表わされる異なる化合物の混合物であっても良い。

【００４７】

好ましい形態では、X^{11}、X^{12}、X^{13}、X^{21}、X^{22}、X^{23}は酸素であることができる。このような場合には、架橋基Ｙはホスフィット基に結合している。

【００４８】

他の好ましい形態では、X^{11}、X^{12}、X^{13}で囲まれているリン原子がホスホニットの中心原子であるように、X^{11}及びX^{12}が酸素であり、X^{13}が単結合であることができ、又はX^{11}及びX^{13}が酸素であり、X^{12}が単結合であることができる。この場合には、X^{21}、X^{22}、X^{23}で囲まれているリン原子がホスフィット、ホスホニット、ホスフィニット又はホスフィン、好ましくはホスホニットの中心原子であるように、X^{21}、X^{22}、X^{23}はそれぞれ酸素であることができ、又はX^{21}及びX^{22}が酸素であり、X^{23}が単結合であることができ、又は、X^{21}及びX^{23}が酸素であり、X^{22}が単結合であることができ、又は、X^{23}が酸素であり、X^{21}及びX^{23}がそれぞれ単結合であることができ、又は、X^{21}が酸素であり、X^{22}及びX^{23}がそれぞれ単結合であることができ、又はX^{21}、X^{22}、X^{23}がそれぞれ単結合であることができる。

【００４９】

他の好ましい形態では、X^{11}、X^{12}、X^{13}で囲まれているリン原子がホスフィニットの中心原子であるように、X^{13}が酸素であり、X^{11}及びX^{12}が単結合であることができ、又はX^{11}が酸素であり、X^{12}及びX^{13}が単結合であることができる。この場合には、X^{21}、X^{22}、X^{23}で囲まれているリン原子がホスフィット、ホスフィニット又はホスフィン、好

ましくはホスフィニットの中心原子であるように、X^{21}、X^{22}、X^{23}はそれぞれ酸素であることができ、又はX^{23}が酸素であり、X^{21}及びX^{22}が単結合であることができ、又は、X^{21}が酸素であり、X^{22}及びX^{23}が単結合であることができ、又はX^{21}、X^{22}、X^{23}がそれぞれ単結合であることができる。

【００５０】

他の好ましい形態では、X^{11}、X^{12}、X^{13}で囲まれているリン原子がホスフィンの中心原子であるように、X^{11}、X^{12}、X^{13}はそれぞれ単結合であることができる。このような場合には、X^{21}、X^{22}、X^{23}で囲まれているリン原子がホスフィット又はホスフィン、好ましくはホスフィンの中心原子であるように、X^{21}、X^{22}、X^{23}はそれぞれ酸素であることができ、又はX^{21}、X^{22}、X^{23}がそれぞれ単結合であることができる。

【００５１】

架橋基Ｙは、例えばC_1－C_4－アルキル、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、ハロゲン化アルキル、例えばトリフルオロメチル、アリール、例えばフェニルで置換されたアリール基又は非置換のアリール基であるのが好ましく、好ましくは芳香族環に６～２０個の炭素原子を有する基、特にピロカテコール、ビス（フェノール）又はビス（ナフトール）である。

【００５２】

R^{11}、R^{12}はそれぞれ同一であっても異なっていても良い有機基を意味することができる。好ましいR^{11}、R^{12}は、非置換であっても良く又は１個以上の置換基、特にC_1－C_4アルキル、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、ハロゲン化アルキル、例えばトリフルオロメチル、アリール、例えばフェニル、又は非置換アリール基で置換されていても良いアリール基、好ましくは炭素原子数が６～１０個のアリール基である。

【００５３】

R^{21}、R^{22}はそれぞれ同一であっても異なっていても良い有機基を意味することができる。好ましいR^{21}、R^{22}は、非置換であっても良く又は１個以上の置換基、特にC_1－C_4アルキル、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、ハロゲン化アルキル、例えばトリフルオロメチル、アリール、例えばフェニル、又は非置換アリール基で置換されていても良いアリール基、好ましくは炭素原子数が６～１０個のアリール基である。

【００５４】

R^{11}、R^{12}は、それぞれ単独の基であっても良く架橋していても良い。R^{21}、R^{22}もまた、それぞれ単独の基であっても良く架橋していても良い。R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}はそれぞれが単独の基であっても良く、２つが単独の基であって２つが架橋していても良く、４つ全てが上述のように架橋していても良い。

【００５５】

特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５７２３６４１号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ及びＶで表わされる化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５５１２６９６号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、ＶＩＩで表わされる化合物、特に例１～３１で使用されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５８２１３７８号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、ＶＩＩ、ＶＩＩＩ、ＩＸ、Ｘ、ＸＩ、ＸＩＩ、ＸＩＩＩ、ＸＩＶ及びＸＶで表わされる化合物、特に例１～７３で使用されている化合物である。

【００５６】

特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５５１２６９５号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩで表わされる化合物、特に例１～６で使用されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５９８１７７２号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、ＶＩＩ、ＶＩＩＩ、ＩＸ、Ｘ、ＸＩ、ＸＩＩ、ＸＩＩＩ、及びＸＩＶで表わされる化合物、特に例１～６６で使用されている化合物である。

【００５７】

特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ６１２７５６７号公報において特定されている化合物、特に例１～２９で使用されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ６０２０５１６号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、ＶＩＩ、ＶＩＩＩ、ＩＸ及びＸで表わされる化合物、特に例１～３３で使用されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５９５９１３５号公報において特定されている化合物、特に例１～１３で使用されている化合物である。

【００５８】

特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５８４７１９１号公報において特定されている式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩで表わされる化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＵＳ５５２３４５３号公報において特定されている化合物、特に式１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０及び２１で表わされる化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＷＯ０１／１４３９２号パンフレットにおいて特定されている化合物であり、特に式Ⅴ、ＶＩ、ＶＩＩ、ＶＩＩＩ、ＩＸ、Ｘ、ＸＩ、ＸＩＩ、ＸＩＩＩ、ＸＩＶ、ＸＶ、ＸＶＩ、ＸＶＩＩ、ＸＸＩ、ＸＸＩＩ、ＸＸＩＩＩで表わされる化合物である。

【００５９】

特に好ましい形態では、有用な化合物はＷＯ９８／２７０５４号パンフレットにおいて特定されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＷＯ９９／１３９８３号パンフレットにおいて特定されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はＷＯ９９／６４１５５号パンフレットにおいて特定されている化合物である。

【００６０】

特に好ましい形態では、有用な化合物はドイツ特許出願ＤＥ１００３８０３７号公報において特定されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はドイツ特許出願ＤＥ１００４６０２５号公報において特定されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はドイツ特許出願ＤＥ１０１５０２８５号公報において特定されている化合物である。

【００６１】

特に好ましい形態では、有用な化合物はドイツ特許出願ＤＥ１０１５０２８６号公報において特定されている化合物である。特に好ましい形態では、有用な化合物はドイツ特許出願ＤＥ１０２０７１６５号公報において特定されている化合物である。本発明のさらに別の特に好ましい形態では、有用なリンキレート配位子はＵＳ２００３／１００４４２Ａ１号公報において特定されている化合物である。

【００６２】

本発明のさらに別の特に好ましい形態では、有用なリンキレート配位子は、本出願の優先日より前の優先日を有するものの本出願の優先日の時点ではまだ公開されていない２００３年１０月３０日のドイツ特許出願ＤＥ１０３５０９９９．２号において特定されている化合物である。

【００６３】

上述の化合物Ｉ、Ｉａ、Ｉｂ、ＩＩ及びその製造方法自体は公知である。使用されるリン配位子は、化合物Ｉ、Ｉａ、Ｉｂ、ＩＩのうちの少なくとも２種を含む混合物であっても良い。

【００６４】

本発明の方法における特に好ましい形態では、ニッケル（０）錯体のリン配位子及び／又は遊離リン配位子は、トリトリルホスフィット、二座配位リンキレート配位子、及び式（Ｉｂ）

$$P(O-R^1)_x(O-R^2)_y(O-R^3)_z(O-R^4)_p \qquad (Ib)$$

で表わされ、R^1、R^2及びR^3がそれぞれ独立にｏ－イソプロピルフェニル、ｍ－トリル、及びｐ－トリルから選択され、R^4がフェニルであり、ｘが１又は２であり、ｙ、ｚ、ｐがそれぞれ独立に０、１、又は２であり、ｘ＋ｙ＋ｘ＋ｐ＝３であるホスフィット又はこれらの混合物である。

【００６５】
本発明の方法における段階（ａ）は、当業者に公知の適当な装置で行うことができる。反応のために有用な装置は、この目的のために慣用的な、例えば、Ｋｉｒｌ－Ｏｔｈｍｅｒの“Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，４ｔｈ ｅｄ．，Ｖｏｌ．２０，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，（１９９６）”の１０４０～１０５５頁に記載されている装置、例えば攪拌槽反応器、ループ反応器、ガス循環反応器、気泡塔反応器又は管状反応器であり、これらの反応器は必要に応じて反応熱除去装置を有していても良い。反応は、複数の、例えば２個又は３個の装置内で行うことができる。

【００６６】
本発明の方法の好ましい形態では、逆混合が可能な反応器又は一連の逆混合が可能な反応器が好ましいことがわかっている。シアン化水素の導入に関して十字流モードで操作される一連の逆混合が可能な反応器が、特に有用であることがわかっている。

【００６７】
シアン化水素付加は、溶媒の存在下又は不存在下で行うことができる。溶媒を使用する場合には、溶媒は設定された反応温度及び反応圧力の下で液体であり、上記不飽和炭化水素及び上記少なくとも１種の触媒に対して不活性である必要がある。一般に、使用される溶媒は炭化水素、例えばベンゼン若しくはキシレン、又はニトリル、例えばアセトニトリル若しくはベンゾニトリルである。しかしながら、配位子を溶媒として使用するのが好ましい。

【００６８】
反応は、回分法、連続法又は半回分法により行うことができる。

【００６９】
シアン化水素付加反応は、装置に全ての反応物を充填して行うことができる。しかしながら、装置に触媒、上記不飽和有機化合物及び場合により溶媒を充填するのが好ましい。気体状のシアン化水素を、反応混合物の表面上を通過させるか、又は反応混合物中を流通させるのが好ましい。装置内への供給手順に関しては、さらに、装置に触媒、シアン化水素及び場合により溶媒を充填し、上記不飽和化合物をゆっくりと反応混合物中に導入する手順が挙げられる。その代わりに、反応物を反応器に導入し、反応混合物を反応温度下に置き、この温度下でシアン化水素を液体の形態で反応混合物に添加しても良い。さらに、シアン化水素を反応温度に加熱する前に添加しても良い。反応は、慣用的なシアン化水素付加の温度、雰囲気、反応時間等の条件下で行われる。

【００７０】
シアン化水素付加を１以上の攪拌工程で連続的に行うのが好ましい。複数の工程を使用する場合には、各工程を直列につなげて行うのが好ましい。この場合には、生成物がある工程から直接次の工程に移送される。シアン化水素は、第１の工程に直接供給することができ、又はそれぞれの工程の間に直接供給することができる。

【００７１】
本発明の方法を半回分法で行う場合には、まず触媒成分と１，３－ブタジエンを反応器に導入し、シアン化水素を反応時間の間中反応混合物に供給するのが好ましい。

【００７２】
反応は、絶対圧力が好ましくは０．１～５００ＭＰａ、より好ましくは０．５～５０ＭＰａ、特に好ましくは１～５ＭＰａで行われ、温度が好ましくは２７３～４７３Ｋ、より好ましくは３１３～４２３Ｋ、特に好ましくは３３３～３９３Ｋの条件で行われる。有利な液体反応器相の平均滞留時間は、１反応器当たり、０．００１～１００時間、好ましくは０．０５～２０時間、より好ましくは０．１～５時間の範囲であることが判っている。

【００７３】
一形態では、反応を液相において気相及び場合により固体懸濁相の存在下で行うことができる。出発材料であるシアン化水素と１，３－ブタジエンは、それぞれ液体又は気体の形態で導入することができる。

【００７４】
他の形態では、反応器の圧力を、１，３－ブタジエン、シアン化水素及び上記少なくとも１種の触媒のような全ての供給原料が液体の形態で導入されかつこれらが反応混合物中に液相で存在するように調整し、反応を液相で行うことができる。固体懸濁相が反応混合物中に存在しても良く、例えば特にニッケル（ＩＩ）化合物を含む触媒組成物の分解生成物からなる少なくとも１種の触媒と共に導入されても良い。
【００７５】
段階（ａ）では、３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び未転化の１，３－ブタジエン、さらにまた未転化のシアン化水素の残留物を含む流１が得られる。この流１は、以下の組成、即ち、それぞれ流１の全組成に対して、１～８０質量％、より好ましくは５～５０質量％の上記少なくとも１種の触媒、０．１～５０質量％、より好ましくは１～２５質量％の１，３－ブタジエン、１～８０質量％、より好ましくは１０～５０質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル及び他のペンテンニトリル異性体を含むペンテンニトリル、０．１質量ｐｐｍ～１０質量％、より好ましくは１０質量ｐｐｍ～１質量％のシアン化水素、を有しているのが好ましい。
【００７６】
３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び未転化の１，３－ブタジエンを含む流１は、次いで、段階（ｂ）で蒸留装置に移送される。この蒸留装置では、流１を蒸留し、１，３－ブタジエンが濃縮された流２を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含みかつ１，３－ブタジエンが減少した流３を塔底生成物として得る。
【００７７】
本発明の方法の段階（ｂ）は、当業者に公知の適当な装置で行うことができる。蒸留のための好適な装置は、例えば、Ｋｉｒｌ－Ｏｔｈｍｅｒの“Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，４ｔｈ ｅｄ．，Ｖｏｌ．８，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，（１９９６）”の３３４～３４８頁に記載されている、網目段塔、泡鍾段塔、構造化充填物若しくは不規則な充填物を備えた塔、一段式蒸発器、例えば、流下薄膜型蒸発器、薄膜型蒸発器、フラッシュ蒸発器、多相螺旋管蒸発器、自然循環蒸発器、強制循環フラッシュ蒸発器、のような装置である。蒸留は、複数の装置、例えば２個若しくは３個の装置で行うことができるが、単一の装置で行うのが好ましい。
【００７８】
本発明の方法の好ましい形態では、構造化充填物を備えた塔内部部品が蒸留装置内に存在し、この内部部品の分離段数は、好ましくは２～６０段、より好ましくは３～４０段、特に好ましくは４～２０段である。
【００７９】
本発明の方法の特に好ましい形態では、段階（ｂ）の蒸留装置に関連する少なくとも１個の蒸発処理装置は、例えば流下薄膜型蒸発器、多相螺旋管蒸発器、薄膜型蒸発器又は短経路蒸発器によって達成されるように、蒸発されるべき材料の蒸発器の表面との接触時間が短くかつ蒸発器表面の温度が極めて低く、従って蒸発されるべき材料の熱損傷が極めて少なくなるように設計される。
【００８０】
本発明の方法の好ましい形態では、段階（ｂ）の蒸留装置は、分離した塔底と共に操作される。この場合には、一般に流３の量の数倍の量の循環流が、問題の蒸留塔の第１の塔底から蒸発器に導かれ、この蒸発器からの液体流出物流が直接第１の塔底に戻されず、その代わりに第１の塔底とは分離した第２の塔底に収集され、流３が第２の塔底から得られ、蒸留器の循環流の残余の部分が第１の塔底へと流れ込む。第２の塔底から流３として得られる混合物は、第１の塔底から排出された蒸発器の循環流に比較して、低沸点物が減少

した混合物である。

【００８１】

本発明の方法の別の好ましい形態では、１個以上の蒸留装置の塔底域における液相の平均滞留時間の合計が１０時間未満、より好ましくは５時間未満、特に好ましくは１時間未満である条件で、蒸留が行われる。

【００８２】

本発明の方法のさらに好ましい形態では、蒸留装置の塔頂での凝縮が、塔頂の流出物の支流が凝縮器内に戻って流れるように行われる。

【００８３】

本発明の方法の別の好ましい形態では、直接凝縮器で蒸留を行うことができ、この場合には、好ましくは構造化充填物、この充填物の下方の収集器、この収集器からの液体排出口、この液体排出口に取り付けられかつポンプと熱交換器を備えたポンプ式循環路、及び循環路でポンプでくみ上げられた液体流を上記収集器の上の充填物に流す少なくとも１個の装置を備えた塔部内で、凝縮が行われる。

【００８４】

１，３－ブタジエンの段階（ａ）における転化が部分的であっても本発明の方法における１，３－ブタジエンの歩留まりを向上させるために、１，３－ブタジエンが濃縮された流２を段階（ａ）に循環させるのが好ましい。流２の段階（ａ）への循環は、所望により流の一部であっても良い。

【００８５】

別の形態では、段階（ａ）における反応のために付加的に必要な１，３－ブタジエンを、塔の搭頂域または流２に添加することができる。

【００８６】

別の形態では、“Ｕｌｌｍａｎｎ´ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ Ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，６ｔｈ Ｅｄｉｔｉｏｎ，２０００ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｒｅｌｅａｓｅ，ｃｈａｐｔｅｒ ‘Ｂｕｔａｄｉｅｎｅ－６．Ｓｔａｂｉｌｉｚａｔｉｏｎ，Ｓｔｏｒａｇｅ ａｎｄ Ｔｒａｎｓｐｏｒｔａｔｉｏｎ’”の記載に従って、添加された１，３－ブタジエンがｔ－ブチルピロカテコール又は２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールのような安定剤を含む。

【００８７】

本発明の方法の特に好ましい形態では、段階（ａ）で直接使用されるか又は段階（ｂ）において添加されて流２を介して段階（ａ）に移送される１，３－ブタジエンから、これを細孔サイズが１０オングストローム未満であるモレキュラーシーブに接触させるか又はアルミナと接触させることによって、水及び存在する場合には安定剤を除去する。

【００８８】

別の特に好ましい形態では、段階（ａ）で直接使用されるか又は流２に供給される１，３－ブタジエンを安定剤を用いずに使用し、この場合には、１，３－ブタジエンの重合を防止し、特にポップコーン状のポリマー塊が成長するのを防止するために、圧力条件を適当に選択して、段階(ｂ)の蒸留装置の塔頂域における凝縮温度を２９３Ｋ未満に維持する。

【００８９】

段階（ｂ）における絶対圧は、０．００１～１００ｂａｒが好ましく、０．０１～１０ｂａｒがより好ましく、０．５～５ｂａｒが特に好ましい。蒸留は、蒸留装置の塔底の温度が、好ましくは３０～１４０℃、より好ましくは５０～１３０℃、特に好ましくは６０～１２０℃になるように行う。蒸留は、蒸留装置の搭頂の凝縮温度が好ましくは－５０～１４０℃、より好ましくは－１５～６０℃、特に好ましくは５～４５℃になるように行う。本発明の方法の特に好ましい形態では、上述の温度範囲が蒸留装置の塔頂と塔底の両方で維持される。

【００９０】

蒸留装置の搭頂での還流比は、流２が１～１０００ｐｐｍ、より好ましくは５～５００

ｐｐｍ、特に好ましくは１０～２００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリルを含むように調整するのが好ましい。

【００９１】

このことにより、段階（ａ）において反応してメチルグルタロニトリルを形成する２－メチル－３－ブテンニトリルがほとんど含まれていない１，３－ブタジエンを還流させることができる。

【００９２】

段階（ｂ）では、１，３－ブタジエンが濃縮された流２が搭頂生成物として、１，３－ブタジエンが減少した流３が塔底生成物として、得られる。“１，３－ブタジエンが濃縮された”、“１，３－ブタジエンが減少した”という表現は、段階（ｂ）において使用された流１の１，３－ブタジエン含有量との比較に基づいている。

【００９３】

本発明の方法の好ましい形態では、１，３－ブタジエンが濃縮された流２が、合計で５０～１００質量％、より好ましくは８０～１００質量％、特に好ましくは８５～９９質量％の１，３－ブタジエン及びブテン異性体を含み、さらに合計で０～５０質量％、より好ましくは０～２０質量％、特に１０質量ｐｐｍ～１質量％のペンテンニトリルを含む。ペンテンニトリルとしては、流２中に、実質的に２－メチル－３－ブテンニトリルとトランス－３－ペンテンニトリルとが存在する。

【００９４】

本発明の方法の好ましい形態では、１，３－ブタジエンが減少した流３が、それぞれ流３の全組成に対して合計で０～５０質量％、より好ましくは１～３０質量％、特に好ましくは２～２０質量％の１，３－ブタジエン及びブテン異性体を含む。本発明の方法の特に好ましい形態では、１，３－ブタジエンに関する上述の条件が流２と流３の両方において達成されている。

【００９５】

段階（ｂ）で得られかつ３－ペンテンニトリル、上記少なくとも１種の触媒、及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む１，３－ブタジエンが減少した流３は、次いで段階（ｃ）の蒸留装置に移送される。この蒸留装置では、流３を蒸留して、１，３－ブタジエンを含む流４を塔頂生成物として、３－ペンテンニトリル及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流５を塔の側方排出物として、上記少なくとも１種の触媒を含む流６を塔底生成物として得る。

【００９６】

本発明の方法の段階（ｃ）は、当業者に公知の適当な装置で行うことができる。蒸留のための好適な装置は、例えば、Ｋｉｒｌ－Ｏｔｈｍｅｒの“Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，４ｔｈ ｅｄ．，Ｖｏｌ．８，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，（１９９６）”の３３４～３４８頁に記載されている、網目段塔、泡鍾段塔、構造化充填物若しくは不規則な充填物を備えた塔、一段式蒸発器、例えば、流下薄膜型蒸発器、薄膜型蒸発器、フラッシュ蒸発器、多相螺旋管蒸発器、自然循環蒸発器、強制循環フラッシュ蒸発器、のような装置である。蒸留は、複数の装置、例えば２個若しくは３個の装置で行うことができるが、単一の装置で行うのが好ましい。

【００９７】

特に好ましい形態では、段階（ｃ）における蒸留装置は、ストリップ部を有する少なくとも１個の蒸留塔を含む。特に好ましいのは、段階（ｃ）の蒸留装置として、ストリップモードで操作される単一の蒸留塔を含む形態である。

【００９８】

蒸留装置における蒸留塔は、理論段数が２～５０段、より好ましくは３～４０段、特に好ましくは４～３０段である構造化充填物を備えているのが好ましい。

【００９９】

本発明の方法の特に好ましい形態では、段階（ｃ）の蒸留装置に関連する少なくとも１

個の蒸発処理装置は、例えば流下薄膜型蒸発器、多相螺旋管蒸発器、薄膜型蒸発器又は短経路蒸発器によって達成されるように、蒸発されるべき材料の蒸発器の表面との接触時間が短くかつ蒸発器表面の温度が極めて低く、従って蒸発されるべき材料の熱損傷が極めて少なくなるように設計される。

【０１００】

段階（ｃ）における絶対圧は、０．００１～１０ｂａｒが好ましく、０．０１～１ｂａｒがより好ましく、０．０２～０．５ｂａｒが特に好ましい。蒸留は、蒸留装置の塔底の温度が、好ましくは３０～１４０℃、より好ましくは５０～１３０℃、特に好ましくは６０～１２０℃になるように行う。蒸留は、蒸留装置の搭頂の凝縮温度が好ましくは－５０～１４０℃、より好ましくは－１５～６０℃、特に好ましくは５～４５℃になるように行う。本発明の方法の特に好ましい形態では、上述の温度範囲が蒸留装置の塔頂と塔底の両方で維持される。

【０１０１】

本発明の方法の別の好ましい形態では、段階（ｂ）と段階（ｃ）において１４０℃以上の塔底温度にはならない。

【０１０２】

本発明の方法の別の好ましい形態では、１個以上の蒸留装置の塔底域における液相の平均滞留時間の合計が１０時間未満、より好ましくは５時間未満、特に好ましくは１時間未満である条件で、蒸留が行われる。

【０１０３】

段階（ｃ）の蒸留において、流４が搭頂生成物として得られる。この流４は、好ましくは合計で５０～１００質量％、より好ましくは８０～１００質量％、特に好ましくは９０～９９．９質量％の１，３－ブタジエン及びブテン異性体を含み、さらに合計で０～５０質量％、より好ましくは０～２０質量％、特に１０質量ｐｐｍ～１質量％のペンテンニトリルを含む。ペンテンニトリルとしては、流４中に、実質的に２－メチル－３－ブテンニトリルとトランス－３－ペンテンニトリルとが存在する。

【０１０４】

本発明の方法の好ましい形態では、流４が、蒸留装置の塔頂の少なくとも１個の凝縮器において気体の形態で得られ、段階（ｃ)の蒸留装置の蒸気流から得られるペンテンニトリル成分の少なくとも一部が、上述の圧力及び温度の凝縮条件の範囲で、上記少なくとも１個の凝縮器において凝縮し、少なくとも一部がペンテンニトリル、１，３－ブタジエン及びブテン異性体を含む流として液体の形態で塔に循環される。

【０１０５】

本発明の方法において使用される１，３－ブタジエンの歩留まりを向上させるために、流４を段階（ａ）に循環させるのが好ましい。場合により、流４の一部を段階（ａ）に循環させても良い。この流を循環させる前に、流４に追加的に本発明の方法のための操作、例えば高圧への圧縮処理、を施すことができる。

【０１０６】

本発明の方法の特に好ましい形態では、流４が段階（ｂ）を介して段階（ａ）に循環され、蒸留条件に依存して流４中に存在することがあるペンテンニトリル成分が段階（ｂ）の蒸留装置に流４を循環させることによって流４から好ましく除去され、流４中の１，３－ブタジエンとブテン異性体の部分のみが流２を介して段階（ａ）に最終的に循環される。

【０１０７】

段階（ｃ）では、流４に加えて、さらに塔の側方排出口から回収される流５が得られる。この流５は、３－ペンテンニトリルと２－メチル－３－ブテンニトリルの他、他のペンテンニトリル異性体及び１，３－ブタジエンとブテン異性体の残留成分を含む。流５における３－ペンテンニトリルと２－メチル－３－ブテンニトリルの割合は、それぞれ流５に対して合計で好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは８５～９９．９９８質量％、特に好ましくは９０～９９．９質量％である。流５における１，３－ブタジエンとブテ

ン異性体の割合は、それぞれ流５に対して好ましくは０～２０質量％、より好ましくは１０質量ｐｐｍ～５質量％、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ～２質量％である。流５は、好ましくは蒸気形態で排出される。

【０１０８】

蒸留装置の側方排出口は、好ましくは流３の供給位置の下方、より好ましくは流３の供給口から蒸留分離段数が１～２０段、特に２～１０段下方に離れた位置に設けられる。

【０１０９】

段階（ｃ）で得られる塔底生成物は、上記少なくとも１種の触媒、トランス－３－ペンテンニトリル及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流６である。流６におけるペンテンニトリル異性体の割合は、合計でそれぞれ流６に対して好ましくは０．１～８０質量％、より好ましくは５～５０質量％、特に好ましくは１０～４０質量％である。

【０１１０】

流６の少なくとも一部を、段階（ａ）のシアン化水素付加段階に循環させるのが極めて好ましい。再生は、ＤＥ－Ａ－１０３５１００２号公報に記載されているように行われる。本発明の方法の別の好ましい形態では、段階（ｃ）の蒸留装置を、廃棄物又は循環流を排出するための１個以上の別の側方液体排出口又は側方気体排出口をこの装置の流３の供給点の上下に設け、操作しても良い。

【０１１１】

さらに、段階（ｃ）で得られた流６の一部又は全部を、他のシアン化水素付加のための触媒組成物として、例えば３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加のための触媒組成物として使用することもできる。触媒流６を３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加のために使用する場合には、この触媒流６における２－メチル－３－ブテンニトリルの含有量が極めて少量であるのが好ましい。

【０１１２】

本発明の方法の段階（ｃ）の好ましい形態では、段階（ｃ）の蒸留装置の側方排出口の位置及び総理論段数は、トランス－３－ペンテンニトリルの濃度に対する２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度の割合に基づいて２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度低下を表すと、流５に比較して塔底から得られる流６における２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度が低下するように選定される。特に好ましいのは、側方排出口の位置と塔底の間の蒸留分離段数が１～５０段、特に２～２０段の場合である。この２－メチル－３－ブテンニトリルの減少は、場合により、ストリップ部を有する蒸留塔として設計された分離装置で行うこともできる。触媒流６における２－メチル－３－ブテンニトリルの割合は、触媒流６に対して好ましくは０～５質量％、より好ましくは１０質量ｐｐｍ～２質量％、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ～０．５質量％である。本発明の方法の別の形態では、廃棄、再生、又は他のシアン化水素付加、例えば３－ペンテンニトリルからのアジポニトリルの製造のための支流６ａを除去した後の流６に、段階（ａ）における少なくとも１種の触媒の必要量を確保するために、新鮮な触媒流を追加することができる。新鮮な触媒流は、選択的合成工程、再生工程、又はシアン化水素付加工程からの触媒の回収工程、特に３－ペンテンニトリルにシアン化水素を付加してアジポニトリルを得る工程における抽出工程、から得ることができる。

【０１１３】

好ましい形態において、新鮮な触媒流は直接段階（ａ）に供給されるか、又は支流６ｂが排出される点の下流側で流６に供給される。

【０１１４】

別の好ましい形態では、新鮮な触媒流が段階（ｃ）の蒸留装置に導入される。このことにより、段階（ａ）への全触媒流のペンテンニトリル量を上述の範囲に制御できるようになる。

【０１１５】

本発明の方法の別の好ましい形態では、触媒廃棄量、従って追加する必要がある新鮮な触媒の量は、触媒循環流中のメチルグルタロニトリルの含有量が、触媒循環流に対して５

０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１０質量％以下になるように調整される。このことにより、再生段階における廃棄された触媒流のメチルグルタロニトリルによるニッケル（０）の取り込みへの妨害作用を最小限に抑えることができる。

【０１１６】

本発明の方法の別の好ましい形態では、触媒廃棄量、従って追加する必要がある新鮮な触媒の量は、触媒循環流におけるニッケル（０）錯体の含有量が、金属ニッケルとして計算した場合に、触媒循環流に対して０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、特に好ましくは０．２質量％以上になるように調整される。このことにより、段階（ａ）における反応の間又は段階（ｂ）及び（ｃ）における蒸留の間、好ましくは段階（ａ）における反応の間のニッケル（０）錯体の損失にもかかわらず、シアン化水素付加触媒の活性が確保される。

【０１１７】

本発明の方法では、流５が段階（ｃ）において側方排出口から蒸気形態で得られるのが特に好ましい。

【０１１８】

本発明の方法の別の好ましい形態では、段階（ａ）で得られた流１を、段階（ｂ）を省略して直接段階（ｃ）に移送することができる。

【０１１９】

流５は、次に段階（ｄ）における別の蒸留装置に移送される。この蒸留装置では、流５を蒸留して、２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流７と、３－ペンテンニトリルを含む流８を得る。流７は蒸留装置の塔頂から得られ、流８は蒸留装置の塔底から得られる。

【０１２０】

本発明の方法の特に好ましい形態では、場合によっては側方気体排出物として得られる流５を気体の形態で段階（ｄ）の蒸留装置に移送し、段階（ｄ）の蒸留装置における流５の供給点の位置における圧力を、段階（ｃ）の蒸留装置における流５の側方排出口の位置における圧力以下の圧力にする。

【０１２１】

本発明では、段階（ｄ）の圧力を自由に設定することを排除しておらず、気体流５を、場合により、圧縮して段階（ｃ）における排出位置における圧力より高くして段階（ｄ）に供給する。

【０１２２】

本発明の方法の段階（ｄ）は、当業者に公知の適当な装置で行うことができる。この蒸留のための好適な装置は、例えば、Ｋｉｒｌ－Ｏｔｈｍｅｒの“Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，４ｔｈ ｅｄ．，Ｖｏｌ．８，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，（１９９６）”の３３４～３４８頁に記載されている、網目段塔、泡鐘段塔、構造化充填物若しくは不規則な充填物を備えた塔、一段式蒸発器、例えば、流下薄膜型蒸発器、薄膜型蒸発器、フラッシュ蒸発器、多相螺旋管蒸発器、自然循環蒸発器、強制循環フラッシュ蒸発器、のような装置である。蒸留は、複数の装置、例えば２個若しくは３個の装置で行うことができるが、単一の装置で行うのが好ましい。

【０１２３】

塔は、構造化充填物を含むのが好ましい。構造化充填物の理論段数は、好ましくは５～１００段、より好ましくは１０～８０段、特に好ましくは１５～５０段である。

【０１２４】

段階（ｄ）における絶対圧は、０．００１～１００ｂａｒが好ましく、０．０１～２０ｂａｒがより好ましく、０．０５～２ｂａｒが特に好ましい。蒸留は、蒸留装置の塔底の温度が、好ましくは３０～２５０℃、より好ましくは５０～２００℃、特に好ましくは６０～１８０℃になるように行う。蒸留は、蒸留装置の塔頂の凝縮温度が好ましくは－５０～２５０℃、より好ましくは０～１８０℃、特に好ましくは１５～１６０℃になるように行う。本発明の方法の特に好ましい形態では、上述の温度範囲が蒸留装置の塔頂と塔底の

両方で維持される。

【０１２５】

本発明の方法の一形態では、段階（ｄ）において得られた流７が段階（ａ）及び／又は段階（ｂ）に循環され、段階（ａ）における反応条件又は段階（ｂ）の塔底における液相の滞留時間が、２－メチル－３－ブテンニトリルの少なくとも一部がトランス－３－ペンテンニトリルに異性化されるように選択される。

【０１２６】

本発明の方法の別の形態では、流７が段階（ｄ）の蒸留装置において側方排出流として得られ、この蒸留塔の搭頂で得られる生成物は、２－メチル－３－ブテンニトリルの他に、実質上（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルと、場合により１，３－ブタジエン及びブテン異性体、そしてビニルシクロヘキセン及びエチリデンシクロヘキサンを含む。

【０１２７】

流７におけるトランス－３－ペンテンニトリルの含有量は、好ましくは０～５０質量％、より好ましくは１００質量ｐｐｍ～２０質量％、特に好ましくは１～１５質量％である。流８における２－メチル－３－ブテンニトリルの含有量は、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは５質量ｐｐｍ～５質量％、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ～１質量％である。

【０１２８】

本発明の方法では、３－ペンテンニトリルと２－メチル－３－ブテンニトリルの製造を統合された方法で行うことができ、事実上全量の１，３－ブタジエン流と触媒流とを循環させることができるため、供給材料の歩留まりを高めることができる。触媒流から１，３－ブタジエン及びペンテンニトリル異性体を蒸留除去するのに必要な温度及び圧力の条件は、第一に、本発明の方法を生産規模で工業的に達成しうる滞留時間で行う場合に、蒸発器の塔底の温度を触媒の損傷を引き起こさないような低温にすることであり、第二に、特別な蒸留段階の搭頂生成物の凝縮を生産規模での熱除去が経済的に許容できる価格で可能な温度で行うことである。

【０１２９】

以下、図１を使用して本発明の方法の一形態を詳細に説明する。

【０１３０】

図１は、本発明の方法の一形態の概略図である。反応器Ｒ１に、１，３－ブタジエン、シアン化水素、及び均一ニッケル（０）触媒を導入する。この反応器内で、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加が起こる。ここで、実質的に３－ペンテンニトリル、２－メチル－３－ブテンニトリル、ニッケル（０）触媒、１，３－ブタジエン及びシアン化水素を含む流１が形成される。この流を、次いで蒸留塔Ｋ１に移送する。ここで、流１から、１，３－ブタジエンを含み反応器Ｒ１に循環される流２と、３－ペンテンニトリル、ニッケル（０）触媒及び２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流３とが分離する。

【０１３１】

流３を、次いで第二の蒸留塔Ｋ２に移送する。ここで、残留した１，３－ブタジエン（流４）が塔頂を介して流３から除去され、塔Ｋ１に循環される。また、触媒は、３－ペンテンニトリルと２－メチル－３－ブテンニトリルとが減少した流６と共に塔底から除去される。流６は反応器Ｒ１に循環される。塔Ｋ２の側方排出口からは、流５が得られる。この流５は３－ペンテンニトリルと２－メチル－３－ブテンニトリルを含む。流４は塔Ｋ１に循環される。

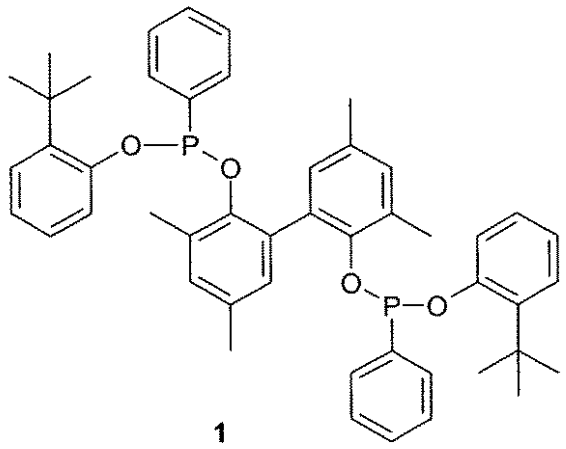
【０１３２】

流５は、次いで第三の蒸留塔Ｋ３に移送される。ここで、ペンテンニトリルを含み塔底から排出される流８と、２－メチル－３－ブテンニトリルを含み蒸留塔の塔頂から排出される流７に分離される。

【０１３３】

３－ペンテンニトリルを含む流８は、さらにアジポニトリル製造におけるシアン化水素付加のために供給することができる。

【実施例】
【０１３４】
以下、本発明を実施例を使用して詳細に説明する。
【０１３５】
以下の実施例における各記号は、以下の意味を表す：
ＨＣＮ：シアン化水素
ＣＡＴ：触媒
ＢＤ：１，３－ブタジエン
ＲＥＧ：再生工程。
【０１３６】
例１：
例１を、図２を参照して説明する。
【０１３７】
例１において、配位子混合物を有するニッケル（０）錯体に基づく触媒組成物が、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加のために使用される。シアン化水素付加のための配位子混合物は、約６０モル％のトリ（ｍ／ｐ－トリル）ホスフィットと４０モル％の以下のキレートのホスホニット１とを含んでいる。
【０１３８】
【化２】



1

【０１３９】
段階（ａ）では、ノズル、衝撃交換チューブ、外部ポンプ循環路、及び、反応エネルギーを除去するために外部ポンプ循環路に設けられた熱交換器を備えた容量２５Ｌのループ反応器Ｒ１に、以下の流を供給し、３５７Ｋに加熱する。
【０１４０】
（１）１０ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、
（２）２２ｋｇ／ｈの、０．２５質量％のシス－２－ブテンを含むｔ－ブチルピロカテコールで安定化された市販の１，３－ブタジエンであって、水と上記安定剤を除去するためにアルミナに接触させて処理した１，３－ブタジエン。
【０１４１】
（３）８ｋｇ／ｈの、反応器Ｒ１に供給される全１，３－ブタジエンが３０ｋｇ／ｈの流になるように段階（ｂ）の塔Ｋ１から循環させた１，３－ブタジエン(流２)であって、９０質量％の１，３－ブタジエン、５質量％のシス－２－ブテン及び５質量％の１－ブテンを含む１，３－ブタジエン、
（４）２１ｋｇ／ｈの、以下に示すように段階（ｃ）の塔Ｋ２からの流６ａとして得られたニッケル（０）触媒溶液。

【０１４２】
反応器Ｒ１から排出された流１（６３ｋｇ／ｈ）は、１，３－ブタジエンの転化率が７９％に相当する、合計で１１質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテン、合計で６３質量％のペンテンニトリル、及び触媒成分、触媒分解成分、メチルグルタロニトリルを含んでいる。このペンテンニトリルは、３１質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、２９質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、小量のシス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、及び、微量の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む。

【０１４３】
段階（ｂ）では、流１を、精留部とストリップ部を有するように操作されかつ流下薄膜型蒸発器、分離した塔底、及び理論段数が１０段の構造化充填物を備えた塔内部部品を備えた蒸留塔Ｋ１に供給する。塔Ｋ１は、塔頂に、構造化充填物、収集器、ポンプ循環路、及び外部熱交換器を備えた塔部からなる直接凝縮器を備えて操作される。塔Ｋ１は、塔頂の絶対圧が２．０ｂａｒ、搭頂温度が２８８Ｋ、及び塔底排出物温度が３６３Ｋの条件で操作される。

【０１４４】
塔Ｋ１の搭頂を介して、上述したような、循環流として反応器Ｒ１に導入される流２が得られる。塔Ｋ１の塔頂における還流比は、流２が約１００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリルを含むように調整される。

【０１４５】
塔Ｋ１の塔底を介して、２．９質量％の１，３－ブタジエン、４．６質量％のシス－２－ブテン、６７質量％のペンテンニトリルの他、触媒成分を含む流３が、５９ｋｇ／ｈの量で得られる。１，３－ブタジエンに対するシス－３－ブテンは、供給物と比較して明確に濃縮されている。

【０１４６】
段階（ｃ）では、流３をストリップモードで操作されかつ流下薄膜型蒸留器、後続凝縮器を備えた搭頂の凝縮器、及び理論段数が１０段である構造化充填物を有する搭内部部品を備えた蒸留塔Ｋ２に導入する。この搭は、塔頂の絶対圧が１５０ｍｂａｒ、搭頂温度が３２９Ｋ、及び塔底排出物温度が３７３Ｋの条件で操作される。搭の蒸気流の一部は３０８Ｋで凝縮され、２６３Ｋで後続凝縮器で処理される。得られた２－メチル－３－ブテンニトリルと他のペンテンニトリルが減少した流４を圧縮器Ｖ１で絶対圧１．２ｂａｒに圧縮する。圧縮された気流のほとんどを２７９Ｋで凝縮して流４ａ（５ｋｇ／ｈ）を得、支流４ｂ（約５０Ｌ（ＳＴＰ）／ｈ、４４質量％のシス－２－ブテン含有）を気体の形態で廃棄する。流４ａを液体の形態で搭Ｋ１の分離した塔底の還流部に循環させる。

【０１４７】
塔Ｋ２の側方気体排出口から、約５０ｐｐｍの１，３－ブタジエン、４６質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び４８質量％のトランス－３－ペンテンニトリルと、少量の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル及び（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、その他のペンテンニトリル異性体を含む流５（４０ｋｇ／ｈ）が得られる。側方排出口の位置は、塔底を介して得られた流６におけるトランス－３－ペンテンニトリルと比較した２－メチル－３－ブテンニトリル成分の量が側方排出口の下方のストリップ部で減少するように選択される。

【０１４８】
流３の他に、１３ｋｇ／ｈの全体で７３質量％のペンテンニトリル、０．５質量％のＮｉ（０）、１８質量％の配位子混合物及び約５質量％のアジポニトリルを含む触媒流（流１０）を、搭Ｋ２に導入する。

【０１４９】
塔Ｋ２の塔底を介して、０．５質量％のニッケル（０）、約１００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、３５質量％の残留ペンテンニトリルを含む触媒流６が得られる。

流６の一部（流６ａ）が反応器Ｒ１に循環される（２１ｋｇ／ｈ）。残余の部分（流６ｂ：５．４ｋｇ／ｈ）が再生工程（ＲＥＧ）に供給される。この流は、再生処理の後で、例えばＤＥ－Ａ－１０２００４００４６８３号公報の３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加方法の実施例１において使用される。

【０１５０】

段階（ｄ）では、流５を、循環蒸発器、搭頂凝縮器、理論段数が３０段の構造化充填物を備えた蒸留塔Ｋ３に導入する。搭Ｋ３は、塔頂の絶対圧が１８０ｍｂａｒ、搭頂温度が３４５Ｋ、及び塔底排出物温度が３６３Ｋの条件で操作される。

【０１５１】

３９ｋｇ／ｈの、５４質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、２３質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、１６質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルの他、少量の他のペンテンニトリル異性体を含有する流９を、搭Ｋ３に導入する。流９は、例えば、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６７１号公報の実施例１に記載されているような２－メチル－３－ブテンニトリルから３－ペンテンニトリルへの異性化の工程から循環されたペンテンニトリル流として得ることができる。

【０１５２】

塔Ｋ３の搭頂を介して、１０質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、６８質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、１６質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、合計で０．１質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテンを含む流７が、４０ｋｇ／ｈの量で得られる。この流は、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６７１号公報の実施例１に記載されているような２－メチル－３－ブテンニトリルから３－ペンテンニトリルへの異性化の工程に供給することができる。

【０１５３】

塔Ｋ３の搭底を介して、合計で９７質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、シス－３－ペンテンニトリル及び４－ペンテンニトリル、約１００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、約１質量％の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む流８が、３９ｋｇ／ｈの量で得られる。

【０１５４】

例１より、どのようにしてシアン化水素付加工程におけるブタジエンと触媒を事実上完全に回収することができるかがわかる。例１では、触媒を塔Ｋ１と塔Ｋ２の２段階で温和な条件で除去している。ニトリル流は、塔Ｋ２において実質上ブタジエンを含まない流として回収することができる。

【０１５５】

例１における回収された触媒流の組成は、ペンテンニトリルへのシアン化水素付加によるアジポニトリルの製造方法における使用に特に好適である。なぜなら、流６及び従って流６ｂは、実質的に２－メチル－３－ブテンニトリルとブタジエンを含まない流として得られるからである。

【０１５６】

例２：

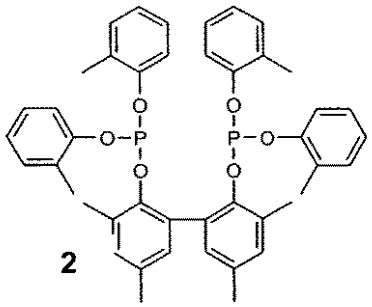
例２を、図３を参照して説明する。

【０１５７】

例２において、配位子としてキレートのホスフィット２を有するニッケル（０）錯体に基づく触媒組成物が、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加のために使用される。

【０１５８】

【化３】



2

【０１５９】
段階（ａ）では、ノズル、衝撃交換チューブ、外部ポンプ循環路、及び、反応エネルギーを除去するために外部ポンプ循環路に設けられた熱交換器を備えた容量１２Ｌの２個の反応器Ｒ１ａ及びＲ１ｂからなる装置に、以下の流を供給し、３６３Ｋに加熱する。
【０１６０】
（１）反応器Ｒ１ａに供給される、６ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、
（２）反応器Ｒ１ｂに供給される、６ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、
（３）反応器Ｒ１ａに供給される、２５ｋｇ／ｈの、０．２５質量％のシス－２－ブテンを含む市販の１，３－ブタジエンであって、水と安定剤を除去するためにアルミナに接触させて処理した１，３－ブタジエン。
【０１６１】
（４）２ｋｇ／ｈの、反応器Ｒ１に供給される全１，３－ブタジエンが２７ｋｇ／ｈの流になるように段階（ｂ）の塔Ｋ１から循環させた１，３－ブタジエン(流２)であって、９８質量％の１，３－ブタジエン、合計で２質量％のシス－２－ブテン及び１－ブテンを含む１，３－ブタジエン、
（５）１４ｋｇ／ｈの、以下に示すように段階（ｃ）の塔Ｋ２からの流６ａとして得られたニッケル（０）触媒溶液。
【０１６２】
反応器Ｒ１ｂから排出された流１（５４ｋｇ／ｈ）は、１，３－ブタジエンの転化率が９４％に相当する、合計で４質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテンを含み、また合計で７４質量％のペンテンニトリル。及び触媒成分、触媒分解成分、メチルグルタロニトリルを含んでいる。このペンテンニトリルは、３３質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、３７質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、小量のシス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、及び、微量の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む。
【０１６３】
段階（ｂ）では、流１を、精留塔として操作されかつ流下薄膜型蒸発器及び理論段数が４段の構造化充填物を備えた塔内部部品を備えている蒸留塔Ｋ１に供給する。塔Ｋ１は、塔頂に、不規則充填物、収集器、ポンプ循環路、及び外部熱交換器を備えた塔部からなる直接凝縮器を備えて操作される。塔Ｋ１は、塔頂の絶対圧が０．８ｂａｒ、搭頂温度が２６３Ｋ、及び塔底排出物温度が３９３Ｋの条件で操作される。
【０１６４】
塔Ｋ１の搭頂を介して、上述したような、循環流として反応器Ｒ１ａに導入される流２が得られる。塔Ｋ１の塔頂における還流比は、流２が０．１質量％の２－メチル－３－ブテンニトリルを含むように調整される。

【０１６５】
塔Ｋ１の塔底を介して、０．３質量％の１，３－ブタジエン、０．１質量％のシス－２－ブテン、７６質量％のペンテンニトリルの他、触媒成分を含む流３が、５２ｋｇ／ｈの量で得られる。
【０１６６】
段階（ｃ）では、流３をストリップモードで操作されかつ流下薄膜型蒸留器、後続凝縮器を備えた搭頂の凝縮器、及び理論段数が４段である構造化充填物を有する搭内部部品を備えた蒸留塔Ｋ２に導入する。この搭は、塔頂の絶対圧が７０ｍｂａｒ、搭頂温度が３３３Ｋ、及び塔底排出物温度が３７３Ｋの条件で操作される。
【０１６７】
塔Ｋ２の搭頂気体排出口から、０．４質量％の１，３－ブタジエン、５４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び４２質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、少量の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル及び（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、その他のペンテンニトリル異性体を含む流５（４０ｋｇ／ｈ）が得られる。
【０１６８】
全体で４５質量％のペンテンニトリル、例えばニッケル（０）（シクロオクタジエニル）$_2$錯体とキレートのホスフィット２との反応により得られた、１．５質量％のＮｉ（０）及びキレート配位子を含む触媒流（流４）を、３ｋｇ／ｈの量で搭Ｋ２に導入する。
【０１６９】
塔Ｋ２の塔底を介して、１．２質量％のニッケル（０）、０．３質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、１７質量％の残留ペンテンニトリルを含む触媒流６が得られる。流６の一部（流６ａ）が反応器Ｒ１に循環される（１４ｋｇ／ｈ）。残余の部分（流６ｂ：３．８ｋｇ／ｈ）が再生工程（ＲＥＧ）に供給される。この流は、再生処理の後で、例えば、３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加において使用することができ、あるいは、本発明の方法における１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加に循環することができる。
【０１７０】
段階（ｄ）では、流５を、循環蒸発器、搭頂凝縮器、理論段数が４５段の構造化充填物を備えた蒸留塔Ｋ３に導入する。搭Ｋ３は、塔頂の絶対圧が１．０ｂａｒ、搭頂温度が３９５Ｋ、及び塔底排出物温度が４１６Ｋの条件で操作される。
【０１７１】
７０質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、１４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、７質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルの他、少量の他のペンテンニトリル異性体を含有する循環流９を、２４ｋｇ／ｈの量で搭Ｋ３に導入する。流９は、例えば、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６７１号公報の実施例２に記載されているような２－メチル－３－ブテンニトリルから３－ペンテンニトリルへの異性化の工程から循環されたペンテンニトリル流として得ることができる。
【０１７２】
塔Ｋ３の搭頂を介して、１質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、８５質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、８質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、合計で３質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテンを含む流７が、３０ｋｇ／ｈの量で得られる。塔Ｋ３の還流比は、１質量％の３－ペンテンニトリルが搭頂で得られるように調整される。この流は、例えば、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６７１号公報の実施例２に記載されているような２－メチル－３－ブテンニトリルから３－ペンテンニトリルへの異性化の工程に供給することができる。
【０１７３】
塔Ｋ３の塔底を介して、合計で９７質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、シス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、及び４－ペンテンニトリル、約１０ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、約２質量％の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、少量のメチルグルタロニトリルを含む

流８が、３８ｋｇ／ｈの量で得られる。流８は、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６８３号公報の実施例２に記載されているような３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加によるアジポニトリルの製造の工程に供給することができる。

【０１７４】

例２では、塔Ｋ２で、問題の分離段階を行わずに流６及び支流６ｂが得られ、これらの流は２－メチル－３－ブテンニトリルをかなりの量（例１では触媒流のニトリル含有量に対して約０．１質量％であるのに対し、例２では約１．５質量％）含んでいる。このことは、この触媒流を再生工程の跡で３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加によるアジポニトリルの製造に使用した場合に、価値のある生成物がメチルグルタロニトリルの生成により減少することにつながる。

【０１７５】

例３：

例３を、図４を参照して説明する。

【０１７６】

例３において、配位子混合物を有するニッケル（０）錯体に基づく触媒組成物が、１，３－ブタジエンのシアン化水素付加のために使用される。シアン化水素付加のための配位子混合物は、約８０モル％のトリ（ｍ／ｐ－トリル）ホスフィットと２０モル％のキレートのホスフィット２とを含んでいる。

【０１７７】

段階（ａ）では、それぞれ容量１０Ｌの３個の直列に接続された攪拌槽Ｒ１ａ、Ｒ１ｂ及びＲ１ｃからなる装置に、以下の流を供給し、３７３Ｋに加熱する。

【０１７８】

（１）反応器Ｒ１ａに供給される、５．２ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、

（２）反応器Ｒ１ｂに供給される、４．０ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、

（３）反応器Ｒ１ａに供給される、２３ｋｇ／ｈの、段階（ｂ）の蒸発器Ｂ１の凝縮器から流２として得られた１，３－ブタジエンであって、９２質量％の１，３－ブタジエン、２質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び約２質量％のシス－２－ブテンを含む１，３－ブタジエン、

（４）４．１ｋｇ／ｈの、以下に示すように段階（ｃ）の精留塔Ｋ２からの流６ａとして得られたニッケル（０）触媒溶液、

（５）Ｒ１ａに供給される、合計で４５質量％のペンテンニトリル、１．１質量％のニッケル（０）、３８質量％の配位子混合物、及び約１２質量％のアジポニトリルを含むニッケル（０）触媒溶液。

【０１７９】

反応器Ｒ１ｃは、反応器Ｒ１ｂから排出された流出物による後続反応器として３５３Ｋで操作される。

【０１８０】

反応器Ｒ１ｃから排出された流１（３７ｋｇ／ｈ）は、１，３－ブタジエンの転化率が８６％に相当する、７質量％の１，３－ブタジエン、合計で７７質量％のペンテンニトリル、及び触媒成分、触媒分解成分、メチルグルタロニトリルを含んでいる。このペンテンニトリルは、３３質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、４１質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、小量のシス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、及び、微量の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む。

【０１８１】

段階（ｂ）では、流１を、循環蒸発器を備えた蒸発処理装置Ｂ１に供給する。蒸発処理装置Ｂ１は搭頂凝縮器を備えており、この凝縮器に還流器からの凝縮物質が流される。蒸発処理装置Ｂ１は、塔頂の絶対圧が０．５ｂａｒ、凝縮温度が２５３Ｋ、及び塔底排出物

温度が３６３Ｋの条件で操作される。

【０１８２】

１８．５ｋｇ／ｈの０．２５質量％のシス－２－ブテンを含む市販の１，３－ブタジエンを、蒸発処理装置Ｂ１の凝縮物収集器に導入する。但し、市販の１，３－ブタジエンのモレキュラーシーブとの接触処理により、使用される１，３－ブタジエンの水含有量が１０質量ｐｐｍ未満に低下している。

【０１８３】

蒸発処理装置Ｂ１の凝縮物収集器から、循環された１，３－ブタジエンと新しく導入された１，３－ブタジエンとが併せられた流２が排出され、上述のように反応器Ｒ１ａに循環される。

【０１８４】

蒸発処理装置Ｂ１の塔底を介して、合計で１質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテン、８２質量％のペンテンニトリルの他、触媒成分を含む流３が、３７ｋｇ／ｈの量で得られる。

【０１８５】

段階（ｆ）では、下流の遅延域を備えた攪拌槽として設計されておりかつ３８３Ｋに加熱された反応器Ｒ２に流３を導入し、２－メチル－３－ブテンニトリルをニッケル触媒とルイス酸の存在下でトランス－３－ペンテンニトリルに異性化する。

【０１８６】

段階（ｅ）において塔４の塔底生成物として得られた６０質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、合計で１０質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、その他のペンテンニトリル異性体、ビニルシクロヘキセン、及び微量の１，３－ブタジエンを含有する循環流９を、反応器Ｒ２に導入する（１０ｋｇ／ｈ）。

【０１８７】

反応器Ｒ２から、２－メチル－３－ブテンニトリルからトランス－３－ペンテンニトリルへの転化率が７０％に当る、６２質量％のトランス－３－ペンテンニトリルと１４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び触媒成分を含む流４が得られる（４５ｋｇ／ｈ）。

【０１８８】

段階（ｃ）では、流下薄膜型蒸発器と凝縮器を備えておりかつ絶対圧が５０ｍｂａｒ、蒸留分離段数を１０段にすることができる塔内部部品を備えており塔底排出物温度が３９３Ｋの条件下でストリップ塔として操作されている精留塔Ｋ２に、流４を導入する。

【０１８９】

精留塔Ｋ２の凝縮器から、９１質量％のペンテンニトリル異性体、約１質量％の１，３－ブタジエン、及びさらに少量の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、ビニルシクロヘキセンを含む流５が得られる（３８ｋｇ／ｈ）。

【０１９０】

精留塔Ｋ２の塔底を介して、１．３質量％のニッケル（０）、約２０ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、１７質量％の残留ペンテンニトリル、残留触媒成分、アジポニトリル及びメチルグルタロニトリルを含む触媒流６が得られる（７ｋｇ／ｈ）。流６の一部（流６ａ）を反応器Ｒ１に循環させる（４．４ｋｇ／ｈ）。残余の部分（流６ｂ）は、再生工程（ＲＥＧ）に供給し、次いで例えば（ＵＳ２００３／０１００４４２号公報の方法又はＤＥ－Ａ－１０３５１００２号公報の方法に従って）３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加において使用することができる。さらに、触媒を、本発明の方法において、場合による塩化亜鉛を除去した後で１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加のために再び使用しても良い。

【０１９１】

段階（ｄ）では、流５を、強制循環蒸発器、搭頂凝縮器、理論段数が３０段の塔内部部品を備えた蒸留塔Ｋ３に導入する。搭Ｋ３は、塔頂の絶対圧が０．１２ｂａｒ、搭頂温度

３３４Ｋ、及び塔底排出物温度３５２Ｋの条件で操作される。

【０１９２】

５質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、６０質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、４質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルの他、合計で４質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテンを含有する流７が、１０ｋｇ／ｈの量で搭Ｋ３の塔頂から得られる。塔Ｋ３の還流比は、５質量％の３－ペンテンニトリルが搭頂で得られるように調整される。

【０１９３】

塔Ｋ３の塔底を介して、合計で９８質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、シス－３－ペンテンニトリル、及び４－ペンテンニトリル、約１０００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、約２質量％の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む流８が、２７ｋｇ／ｈの量で得られる。

【０１９４】

段階（ｅ）では、精留塔として操作されかつ強制循環蒸発器、搭頂凝縮器、還流分割器、及び理論段数が１５段の構造化充填物を含む塔内部部品を備えている蒸留塔Ｋ４に、流７を導入する。塔Ｋ４は、塔頂の絶対圧が３８０ｍｂａｒ、搭頂温度が３６１Ｋ、及び塔底排出物温度が３６５Ｋの条件で操作される。

【０１９５】

塔Ｋ４では、搭頂で、合計で４質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテン、５４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、３８質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、２．５質量％のビニルシクロヘキセンを含む液体流１０が得られる（０．６ｋｇ／ｈ）。塔Ｋ４の塔頂から排出される流１０の量は、塔Ｋ３の搭頂から得られる流７が合計で３０質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル及びビニルシクロヘキセンを含有するように調整される。塔Ｋ４において、部分凝縮器（１９５ｌ（ＳＴＰ）／ｈ）として操作される搭頂凝縮器で、実質的に１，３－ブタジエンを含有する気体流が得られる。

【０１９６】

塔Ｋ４において、３－ペンテンニトリルに加えて、実質的に上記異性化段階で転化されなかった２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流９が塔底を介して得られ（９．４ｋｇ／ｈ）、段階（ｆ）の異性化反応器Ｒ２に循環される。

【０１９７】

例３では、例１における蒸留装置Ｋ１が単一段階の蒸発処理装置Ｂ１として設計されている。このことは、例１と比較すると、循環されるブタジエン中のニトリル、特に２－メチル－３－ブテンニトリルの濃度が明確に上昇すること、及びブタジエンの損失量が増加することにつながる。

【０１９８】

例４：

例４を、図５を参照して説明する。

【０１９９】

例４において、配位子混合物を有するニッケル（０）錯体に基づく触媒組成物が、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加のために使用される。シアン化水素付加のための配位子混合物は、約８０モル％のトリ（ｍ／ｐ－トリル）ホスフィットと２０モル％のキレートのホスホニット１とを含んでいる。

【０２００】

段階（ａ）において、それぞれ容量５０Ｌの２個の直列に接続された連続式攪拌槽Ｒ１ａ及びＲ１ｂから成りかつ３６３Ｋに加熱された装置に、以下の流を供給する。

【０２０１】

（１）反応器Ｒ１ａ及びＲ１ｂに等しい量で供給される、１８ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、

（２）応器Ｒ１ａに供給される、６２ｋｇ／ｈの、段階（ｂ）の蒸発器Ｂ１の搭頂から

流２として得られた１，３－ブタジエンであって、８７質量％の１，３－ブタジエン、３質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、６質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び約２質量％のシス－２－ブテンを含む１，３－ブタジエン、

（３）応器Ｒ１ａに供給される、６１ｋｇ／ｈの、以下に示すように段階（ｃ）の蒸発処理装置Ｂ２からの流６ａとして得られたニッケル（０）触媒溶液、

（４）Ｒ１ａに供給される、６．７ｋｇ／ｈの、合計で４５質量％のペンテンニトリル、１．１質量％のニッケル（０）、３８質量％の配位子混合物、及び約１２質量％のアジポニトリルを含む、ＤＥ－Ａ－１０２００４００４６８３号公報の実施例１に記載されているように、この出願の例２の段階（４）における塔Ｋ４の塔底排出物として得られた、ニッケル（０）触媒溶液（但し、上記１，３－ブタジエン流と触媒流とを、シアン化水素と接触される前に予備混合する）。

【０２０２】

（５）２９ｋｇ／ｈの、以下に示すように塔Ｋ４の塔底排出物として得られる１９質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、６２質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、他のニトリル、及びビニルシクロヘキセンを含むニトリル循環流９。

【０２０３】

反応器Ｒ１ｂから排出された流１（１７７ｋｇ／ｈ）は、１，３－ブタジエンの転化率が６６％に相当する、１１質量％の１，３－ブタジエン、合計で６４質量％のペンテンニトリル、触媒成分、触媒分解生成物を含んでいる。ペンテンニトリルは、３２質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、３０質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、少量のシス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、微量の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む。

【０２０４】

段階（ｂ）では、流下薄膜型蒸発器を備えた蒸発処理装置Ｂ１に流１を導入する。蒸発処理装置Ｂ１は、塔頂に、還流器からの凝縮材料が流れ込む凝縮器を備えて操作される。蒸発処理装置Ｂ１は、搭頂の絶対圧が１．３ｂａｒ、凝縮温度が２７８Ｋ、塔底排出物温度が４０３Ｋの条件で操作される。

【０２０５】

３７ｋｇ／ｈの０．２５質量％のシス－２－ブテンを含む市販の１，３－ブタジエンを、蒸発処理装置Ｂ１の凝縮物収集器に導入する。但し、市販の１，３－ブタジエンのモレキュラーシーブとの接触処理により、使用される１，３－ブタジエンの水含有量が５質量ｐｐｍ未満に低下しており、使用される１，３－ブタジエン中に存在するｔ－ブチルピロカテコール安定剤はｐｐｍの規模の濃度で凝縮物収集器及び凝縮器のフラッシュ循環路中に導入される。

【０２０６】

蒸発処理装置Ｂ１の凝縮物収集器から、循環された１，３－ブタジエンと新しく導入された１，３－ブタジエンとが併せられた流２が排出され、上述のように反応器Ｒ１ａに循環される。

【０２０７】

蒸発処理装置Ｂ１の塔底を介して、０．９質量％の１，３－ブタジエン、１６質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、５１質量％のトランス－３－ペンテンニトリルの他、他のペンテンニトリル異性体、さらに触媒成分を含む流３が、１５２ｋｇ／ｈの量で得られる。この蒸留処理装置の塔底流出物の組成によると、導入される蒸発器の塔底における２－メチル－３－ブテンニトリルからトランス－３－ペンテンニトリルへの転化率は５０％である。

【０２０８】

段階（ｃ）では、流下薄膜型蒸発器と凝縮器を備えておりかつ絶対圧が２６０ｍｂａｒ、塔底排出物温度が３８３Ｋの条件下で操作される蒸発処理装置Ｂ２に流３を導入する。

【０２０９】

蒸発処理装置Ｂ２から、９３質量％のペンテンニトリル異性体、約１質量％の１，３－ブタジエン、及びさらに少量の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、ビニルシクロヘキセンを含む流５が、気体の形態で得られる（８３ｋｇ／ｈ）。流５は、段階（ｄ）における蒸留塔Ｋ３に導入される。

【０２１０】

蒸発処理装置Ｂ２の塔底を介して、０．６質量％のニッケル（０）、２質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、４２質量％の残留ペンテンニトリルを含む触媒流６が得られる（６９ｋｇ／ｈ）。流６のほとんど（流６ａ）を反応器Ｒ１に循環させる（６１．４ｋｇ／ｈ）。残余の部分（流６ｂ）は、例えばＤＥ－Ａ－１０３５１００２に従って再生工程に供給し、例えばＤＥ－Ａ－１０２００４００４号公報の方法に従って３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加において使用することができる。

【０２１１】

段階（ｄ）では、強制循環フラッシュ蒸発器、搭頂凝縮器、理論段数が３０段の構造化充填物を備えた蒸留塔Ｋ３に、流５を気体の形態で導入する。搭Ｋ３は、塔頂の絶対圧が８０ｍｂａｒ、搭頂温度が３７５Ｋ、及び塔底排出物温度が３４３Ｋの条件で操作される。

【０２１２】

１５質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、６４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、３質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルの他、合計で４質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテンを含有する流７が、３６ｋｇ／ｈの量で、搭Ｋ３の塔頂から得られる。塔Ｋ３の還流比は、１５質量％の３－ペンテンニトリルが搭頂で得られるように調整される。

【０２１３】

塔Ｋ３の塔底を介して、合計で９８質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、シス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル及び４－ペンテンニトリル、１００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、約１質量％の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む流８が、４７ｋｇ／ｈの量で得られる。

【０２１４】

段階（ｅ）では、精留塔として操作されかつ強制循環蒸発器、搭頂凝縮器、還流分割器、及び理論段数が４５段の構造化充填物を含む塔内部部品を備えている蒸留塔Ｋ４に、流７を導入する。塔Ｋ４は、塔頂の絶対圧が３２０ｍｂａｒ、凝縮温度が２８８Ｋ、及び塔底排出物温度３６３Ｋの条件で操作される。

【０２１５】

塔Ｋ４では、搭頂で、合計で１０質量％の１，３－ブタジエンとシス－２－ブテン、８０質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、８質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、０．５質量％のビニルシクロヘキサンを含む液体流１０が得られる（６．８ｋｇ／ｈ）。塔Ｋ４では、部分凝縮器（約２５０ｌ（ＳＴＰ）／ｈ）として操作される搭頂凝縮器で、実質的に１，３－ブタジエンを含有する気体流が得られる。

【０２１６】

塔Ｋ４において、３－ペンテンニトリルに加えて、実質的に上記異性化段階で転化されなかった２－メチル－３－ブテンニトリルを含む流９が塔底を介して得られ（２８．７ｋｇ／ｈ）、シアン化水素付加のための反応器Ｒ１に循環される。

【０２１７】

例４では、例１における蒸留装置Ｋ１と蒸留装置Ｋ２が単一段階の蒸発処理装置Ｂ１、Ｂ２として設計されている。このことは、例１と比較すると、蒸発処理装置Ｂ１における条件が適合している場合でも、ブタジエンの損失量が大幅に増加することにつながり、また、触媒流が例１におけるよりも熱応力を大きく受ける。

【０２１８】

例５：

例５を、図６を参照して説明する。

【０２１９】

例５において、配位子としてキレートのホスホニット１を有するニッケル（０）錯体に基づく触媒組成物が、１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加のために使用される。

【０２２０】

段階（ａ）では、３６３Ｋに加熱されている容量３０Ｌの連続式攪拌槽Ｒ１に、以下の流を供給する。

【０２２１】

（１）１６ｋｇ／ｈの、蒸留によって水を除去した安定化されていない液体シアン化水素、

（２）５０ｋｇ／ｈの、９４質量％の１，３－ブタジエン、２質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、４質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、及び約１質量％のシス－２－ブテンを含む、段階（ｂ）の蒸発器Ｂ１の搭頂から得られる流２としての１，３－ブタジエン、

（３）１０ｋｇ／ｈの、以下に示すように段階（ｃ）の蒸発処理装置Ｂ２から得られた流６ａとしての、合計で４２質量％のペンテンニトリル、２３質量％の配位子、０．９質量％のニッケル（０）、約１０質量％のアジポニトリル、約１０質量％のメチルグルタロニトリルを含むニッケル（０）触媒溶液、

（４）４ｋｇ／ｈの、反応器Ｒ１に供給される合計で４５質量％のペンテンニトリル、１．５質量％のニッケル（０）及び４８質量％の配位子を含むニッケル（０）触媒溶液。

【０２２２】

反応器Ｒ１から排出された流１（８９ｋｇ／ｈ）は、１，３－ブタジエンの転化率が７１％に相当する、１７質量％の１，３－ブタジエン、合計で７３質量％のペンテンニトリル、触媒成分、触媒分解成分を含んでいる。このペンテンニトリルは、３２質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、３６質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、小量のシス－３－ペンテンニトリル、トランス－２－ペンテンニトリル、シス－２－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、及び、微量の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む。

【０２２３】

段階（ｂ）では、流１を、蒸留分離段数を８段にすることができる塔内部部品を備えたストリップ塔として操作されかつ流下薄膜型蒸発器を備えている蒸留塔Ｋ１に供給する。蒸留塔Ｋ１は、塔頂に、還流器からの凝縮物質が流れる凝縮器を備えて操作される。蒸留塔Ｋ１は、塔頂の絶対圧が１．３ｂａｒ、凝縮温度が２７８Ｋ、及び塔底排出物温度が４０３Ｋの条件で操作される。

【０２２４】

以下に示すように、塔Ｋ３からのニトリル循環流７が蒸留塔Ｋ１に循環される。

【０２２５】

３４ｋｇ／ｈの０．２５質量％のシス－２－ブテンを含む市販の１，３－ブタジエンを、蒸留塔Ｋ１の凝縮物収集器に導入する。但し、市販の１，３－ブタジエンのアルミナとの接触処理により、使用される１，３－ブタジエンの水含有量が１０質量ｐｐｍ未満に低下しており、ｔ－ブチルピロカテコール安定剤は１０ｐｐｍ未満である。

【０２２６】

蒸発処理装置の凝縮物収集器から、循環された１，３－ブタジエンと新しく導入された１，３－ブタジエンとが併せられた流２が排出され、上述のように反応器Ｒ１ａに循環される。

【０２２７】

蒸留塔Ｋ１の塔底を介して、０．８質量％の１，３－ブタジエン、１２質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、６９質量％のトランス－３－ペンテンニトリルの他、他のペンテンニトリル異性体、触媒成分を含む流３が、７６ｋｇ／ｈの量で得られる。蒸発処理装置の塔底流出物の組成は、蒸留塔Ｋ１の塔底における２－メチル－３－ブテンニトリル

からトランス－３－ペンテンニトリルへの転化率が７５％であることに対応する。

【０２２８】

段階（ｃ）では、流３を、流下薄膜型蒸留器及び凝縮器を備えた蒸発処理装置Ｂ２に導入する。この搭は、絶対圧が２２０ｍｂａｒ、塔底排出物温度が３８１Ｋの条件で操作される。

【０２２９】

蒸発処理装置Ｂ２から、９７質量％のペンテンニトリル異性体、約１質量％の１，３－ブタジエン、さらに少量の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、ビニルシクロヘキセンを含む流５（５８ｋｇ／ｈ）が気体の形態で得られる（５８ｋｇ／ｈ）。

【０２３０】

蒸発処理装置Ｂ２の塔底を介して、０．９質量％のニッケル（０）、０．３質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、４２質量％の残留ペンテンニトリルを含む触媒流６が得られる（１７ｋｇ／ｈ）。流６のほとんど（流６ａ）を反応器Ｒ１に循環させる（１０ｋｇ／ｈ）。残余の部分（流６ｂ）は、例えばＵＳ２００３／０１００４４２号公報の方法に従って再生工程に供給し、再生の後に、３－ペンテンニトリルへのシアン化水素付加において使用することができ、又は、本発明の方法における１，３－ブタジエンへのシアン化水素付加の段階において使用することができる。

【０２３１】

流５を凝縮し、液体の形態で、段階（ｄ）において、強制循環蒸発器、搭頂凝縮器、及び理論段数が５０段の構造化充填物を備えた蒸留塔Ｋ３に導入する。塔Ｋ３は、塔頂の絶対圧が０．２ｂａｒ、搭頂温度が３４２Ｋ、塔底排出物温度が３６６Ｋの条件下で操作される。

【０２３２】

蒸留塔Ｋ３の搭頂では、１０質量％の１，３－ブタジエン、１８質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、６８質量％の２－メチル－３－ブテンニトリルの他、別のペンテンニトリル異性体及びビニルシクロヘキセンを含む流１０が得られる。塔Ｋ３の還流比は、搭頂排出物流が１８質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含むように調整される。

【０２３３】

塔Ｋ３の側方液体排出口では、０．５質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、８５質量％の２－メチル－３－ブテンニトリル、５質量％の（Ｚ）－２－メチル－２－ブテンニトリル、及び１０質量％のビニルシクロヘキセンを含む流７が、８ｋｇ／ｈの量で得られる。流７は段階（ｂ）の蒸留塔Ｋ１に循環される。

【０２３４】

塔Ｋ３の塔底を介して、合計で９８質量％のトランス－３－ペンテンニトリル、シス－３－ペンテンニトリル及び４－ペンテンニトリルの他、１００ｐｐｍの２－メチル－３－ブテンニトリル、約１質量％の（Ｅ）－２－メチル－２－ブテンニトリルを含む流８が、４７ｋｇ／ｈの量で得られる。

【０２３５】

例５では、例１における蒸留装置Ｋ１がストリップ部を備えた蒸留塔として設計されている。例１における蒸留塔Ｋ２を単一段階の蒸発処理装置Ｂ２として設計することができる。蒸留処理装置Ｂ２への供給物における２－メチル－３－ブテンニトリル含有量が例１、２、３に比較すると、前の異性化段階によって顕著に減少しているからである。例４と比較すると、例５の手順によりブタジエンの損失量が減少するが、触媒流は依然として例１、２におけるよりも不純物を多く含む。

【図面の簡単な説明】

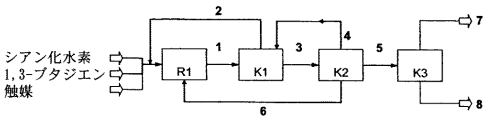
【０２３６】

【図１】本発明の方法の一形態を示す概略図である。

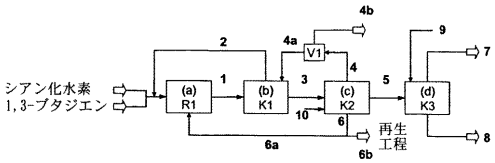
【図２】例１の方法を示す概略図である。

【図３】例２の方法を示す概略図である。
【図４】例３の方法を示す概略図である。
【図５】例４の方法を示す概略図である。
【図６】例５の方法を示す概略図である。

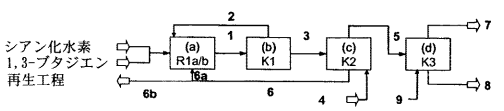
【図１】



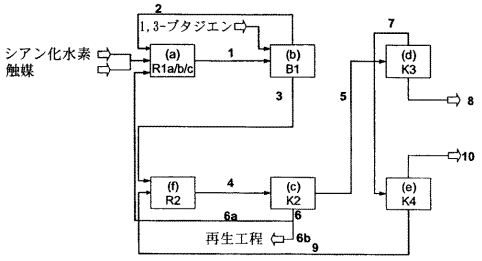
【図２】



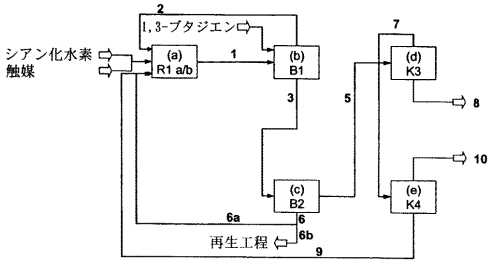
【図３】



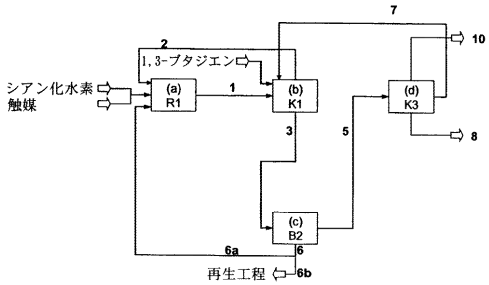
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　ユングカムプ，ティム
ベルギー、Ｂ－２９５０、カペレン、マグノーリアラーン、１９
(72)発明者　バルチュ，ミヒャエル
ドイツ、６７４３３、ノイシュタット、コンラート－アーデナウァ－シュトラーセ、３８
(72)発明者　ハーデルライン，ゲルト
ドイツ、６７２６９、グリューンシュタット、ホッホゲヴァネ、９３アー
(72)発明者　バウマン，ローベルト
ドイツ、６８１５９、マンハイム、２３、エー、７
(72)発明者　ルイケン，ヘルマン
ドイツ、６７０６９、ルートヴィッヒスハーフェン、ブリュッセラー、リング、３４

審査官　藤森　知郎

(56)参考文献　特表２００１－５０６２５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 253/10
C07C 253/34
C07C 255/07