

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07F 9/6574 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03136857.3

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1255415C

[22] 申请日 1998.7.23 [21] 申请号 03136857.3
分案原申请号 98807514.8

[30] 优先权

[32] 1997. 7. 29 [33] US [31] 60/054023

[71] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 T·富 J·M·加纳 W·丹

审查员 王 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 33 页

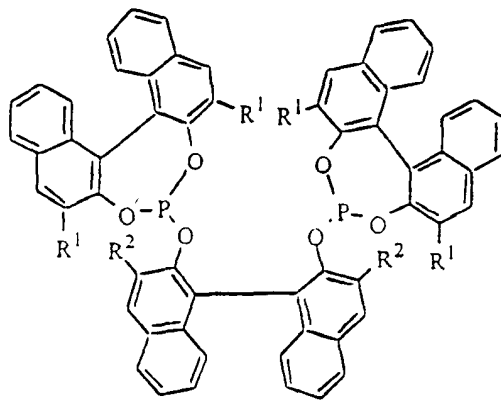
[54] 发明名称

用于二烯烃的氢氰化和非共轭 2-烷基-3-单烯烃腈的异构化的多齿亚磷酸酯配体和镍催化剂组合物

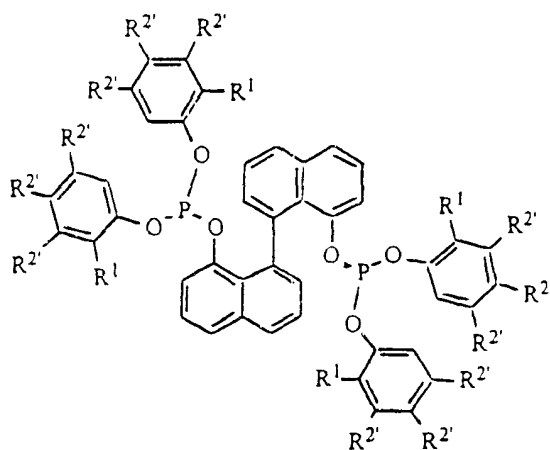
[57] 摘要

本发明提供了用于二烯烃的氢氰化和非共轭 2-烷基-3-单烯烃腈的异构化的改进的多齿亚磷酸酯配体和由其制备的镍催化剂前体组合物。

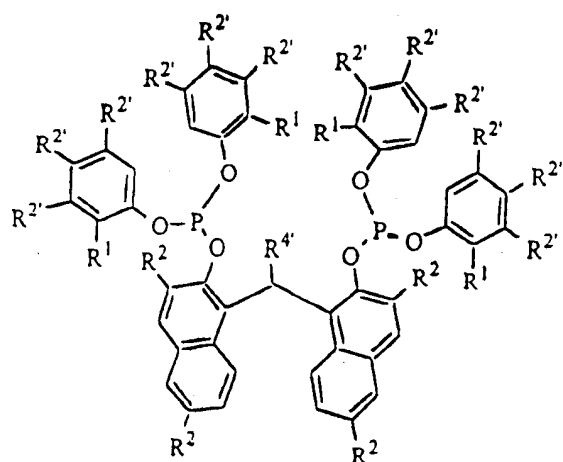
1. 选自由下式 X、XI、XII、XIII 和 XIV 表示的化合物组成组的多齿亚磷酸酯配体:



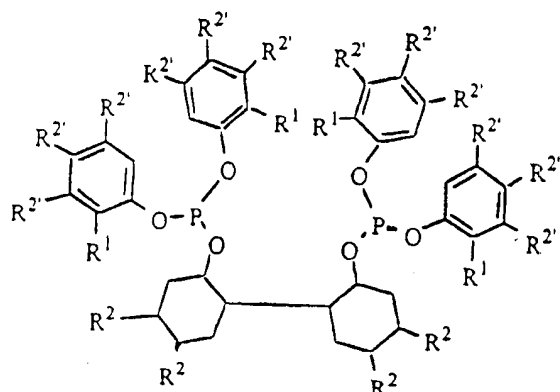
式X



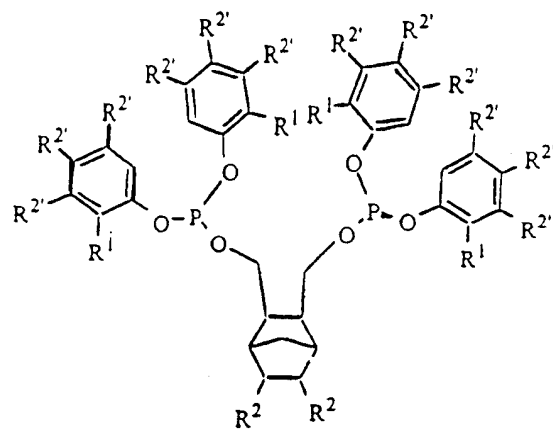
式XI



式XII



式XIII



式XIV

其中

每个 R^1 各自独立地是 1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基或 CH_2OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 其前提是至少一个 R^1 是伯烷基或 CH_2OR^3 ;

- 5 每个 R^2 各自独立地是氢、卤素、1-12 个碳原子的伯或仲烷基、 OR^3 或 $CO_2R^{3'}$, 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基, $R^{3'}$ 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基; 和

每个 $R^{2'}$ 各自独立地是氢、卤素、 CHO 、1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基、 OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基、 $CO_2R^{3'}$, 其中 $R^{3'}$ 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基或 $C(R^3)(O)$, 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 和

- 10 每个 R^4 各自独立地是氢、1-12 个碳原子的伯或仲烷基或是芳基。

2. 一种催化剂前体组合物, 其包含零价镍和权利要求 1 的多齿亚磷酸酯配体。

用于二烯烃的氢氰化和非共轭 2-烷基-3-单烯烃腈
的异构化的多齿亚磷酸酯配体和镍催化剂组合物

5 本申请是申请号 98807514.8 的中国专利申请的分案申请。

发明领域

总的来讲，本发明涉及一种用于二烯烃化合物氢氰化以制备非共轭非环状腈的改进的液相方法，并且还涉及用于所述腈的异构化液相方法，所述腈包括 3-和/或 4-单烯烃直链腈。其改进在于本发明方法是在零价镍和多齿亚磷酸酯配体存在下进行。

发明背景

催化氢氰化体系，特别是用于烯烃的氢氰化体系是本技术领域已知的。例如，在丁二烯氢氰化生成戊烯腈(PN)中使用的液相体系是本技术领域已知的。例如，Drinkard 在 US3496215 中公开了使用含单齿亚磷酸酯配体的镍催化剂进行丁二烯的氢氰化反应。与该专利相同，
15 本发明中使用的术语“戊烯腈”是指氰基丁烯。同样，“丁烯腈”是指氰基丙烯。如 Baker 等人在 J.Chem.Soc., Chem. Commun., 1991, 803-804 中所描述的那样，在丁二烯的液相氢氰化反应中使用与零价镍和铂配合的二齿亚磷酸酯配体是已知的。

20 将上述生成的戊烯腈进一步进行氢氰化和/或异构化可生成己二腈(ADN)，己二腈是工业上制备尼龙的重要原料。例如，Drinkard 在 US3536748 中公开了在零价镍配合物存在下进行 2-甲基-3-丁烯腈的液相异构化反应，Chia 在 US3676481 中公开了使用三烷基硼助催化剂另外的改进方法。

25 已活化烯烃，如共轭烯烃(例如丁二烯和苯乙烯)和应变烯烃(例如降冰片烯)的氢氰化反应可以在不使用路易斯酸助催化剂的条件下进行，而未活化烯烃，如 1-辛烯和 3-戊烯腈的氢氰化反应通常需使用路易斯酸助催化剂。例如，在 US3496217 中有关于在氢氰化反应中使用助催化剂的报道。

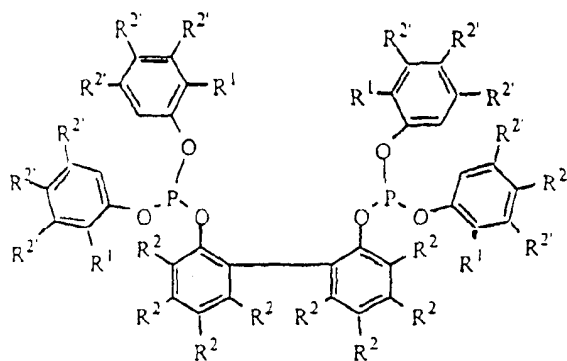
在本发明的二烯烃氢氰化反应中使用的一些多齿亚磷酸酯配体已被用于单烯烃的氢氰化反应。通常已知的是，在 W095/14659 和
30 US5512696 中公开了用于单烯烃氢氰化反应的二齿亚磷酸酯配体，其优选与路易斯酸助催化剂结合使用。

本发明提供了一种用于将诸如丁二烯的二烯烃化合物氢氰化和

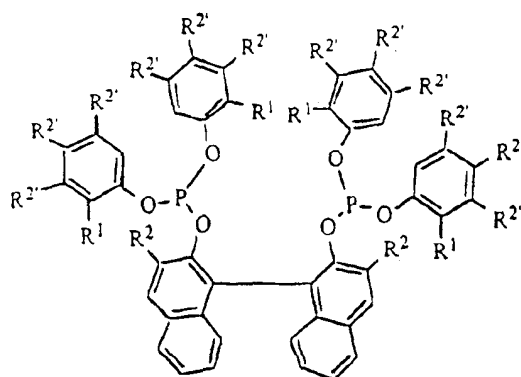
将非共轭非环状腈异构化的改进方法，该方法使用零价镍和多齿亚磷酸酯配体，而无需使用路易斯酸助催化剂。参考本发明的下述详细说明，本发明的其它目的和优点对于本领域技术人员而言是显而易见的。

5 发明概述

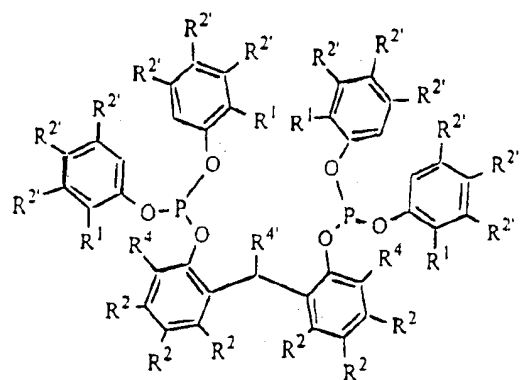
本发明提供了一种用于将二烯烃化合物进行液相氢氰化反应并将所得非共轭非环状腈进行异构化的改进方法，该方法包括将非环状脂族二烯烃化合物，优选丁二烯与 HCN 源反应，其改进之处包括在含有零价镍和至少一种选自由下式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII 和 XIV 表示的化合物组成组的多齿亚磷酸酯配体的催化剂前体组合物存在下进行氢氰化反应和/或异构化反应：



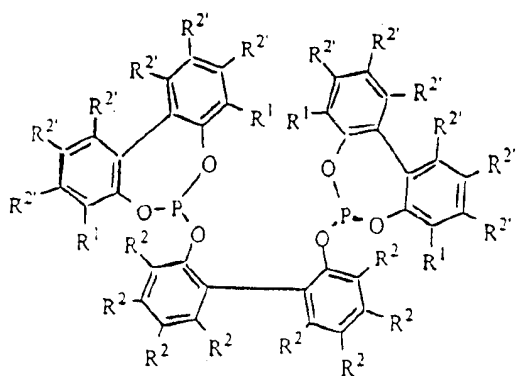
式I



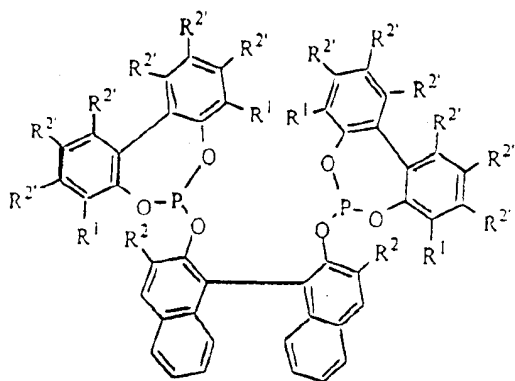
式II



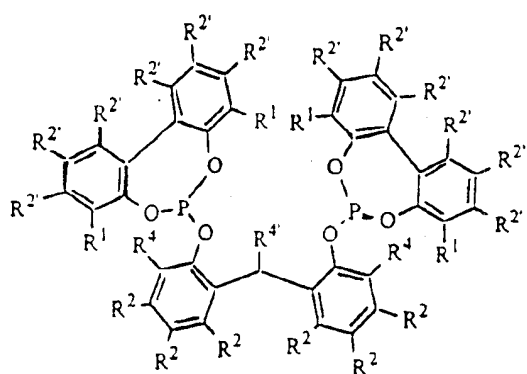
式III



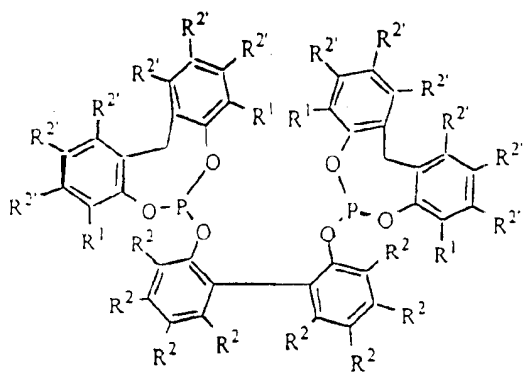
式IV



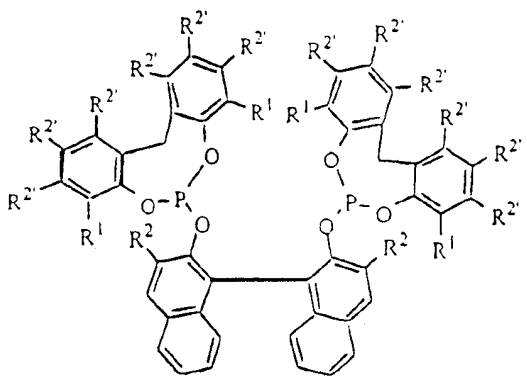
式V



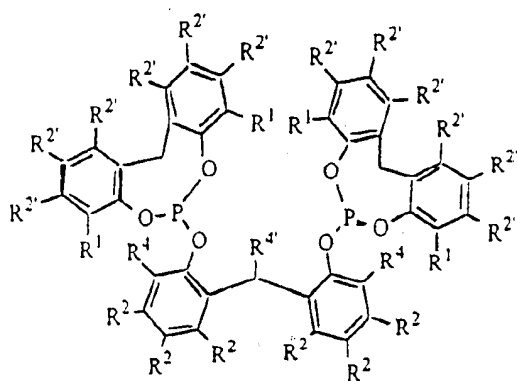
式VI



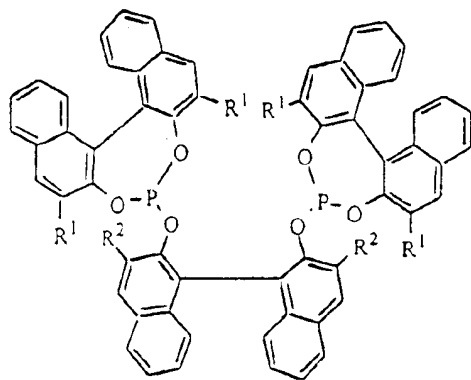
式VII



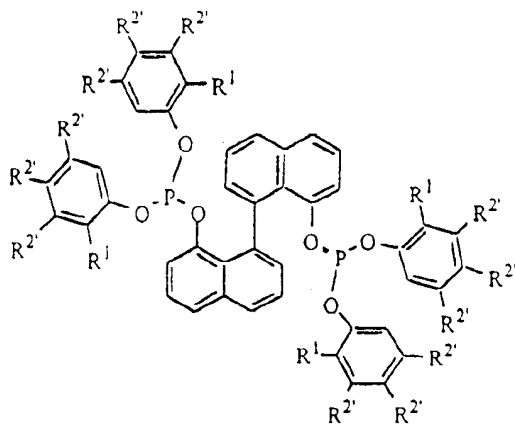
式VIII



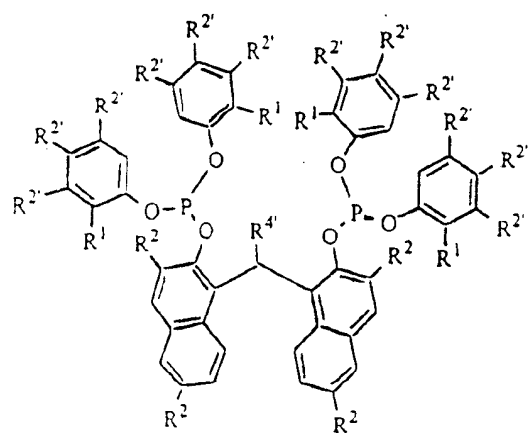
式IX



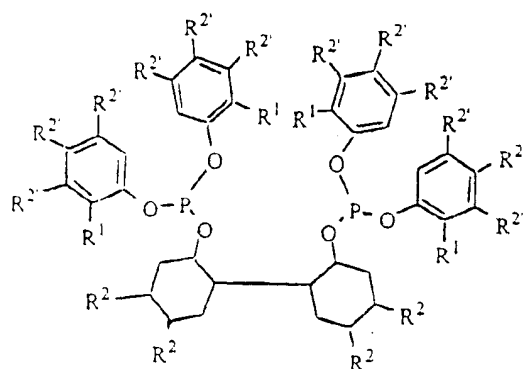
式X



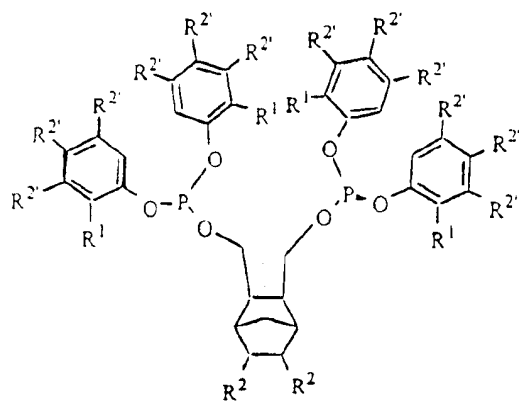
式XI



式XII



式XIII



式XIV

其中

每个 R^1 各自独立地是 1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基或 CH_2OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 其前提是至少一个 R^1 是伯烷基或 CH_2OR^3 ;

- 5 每个 R^2 各自独立地是氢、卤素、1-12 个碳原子的伯或仲烷基、 OR^3 或 $\text{CO}_2\text{R}^{3'}$, 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基, $R^{3'}$ 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基;

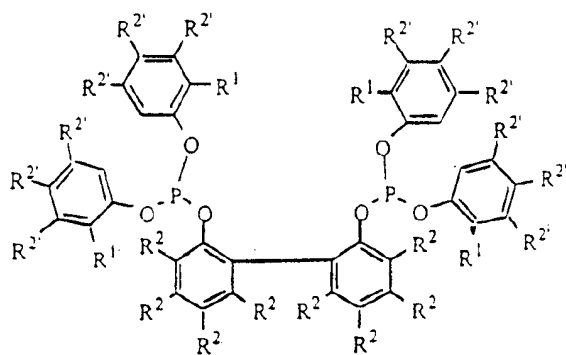
每个 $R^{2'}$ 各自独立地是氢、卤素、 CHO 、1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基、 OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基、 $\text{CO}_2\text{R}^{3'}$, 其中 $R^{3'}$ 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基或 $\text{C}(\text{R}^3)(\text{O})$, 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基;

- 10 每个 R^4 各自独立地是氢、1-12 个碳原子的伯或仲烷基或 CO_2R^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 和

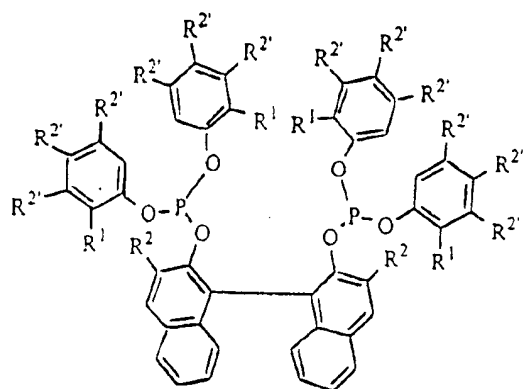
每个 R^4 各自独立地是氢、1-12 个碳原子的伯或仲烷基或是芳基。

- 15 本发明提供了一种用于二烯烃化合物的液相氢氰化的改进方法, 该方法包括将非环状脂族二烯烃化合物, 优选丁二烯与 HCN 源反应, 其改进之处包括在含有零价镍和至少一种选自由下式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII 和 XIV 表示的化合物组成组的多齿亚磷酸酯配体的催化剂前体组合物存在下进行氢氰化反应:

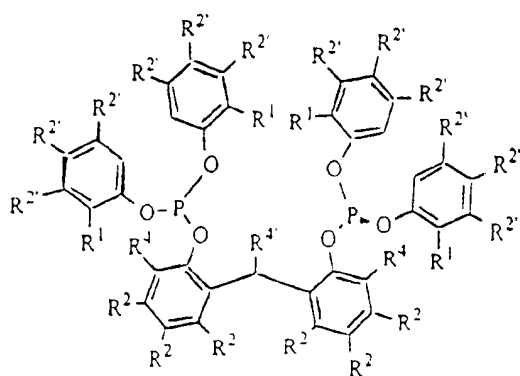
20



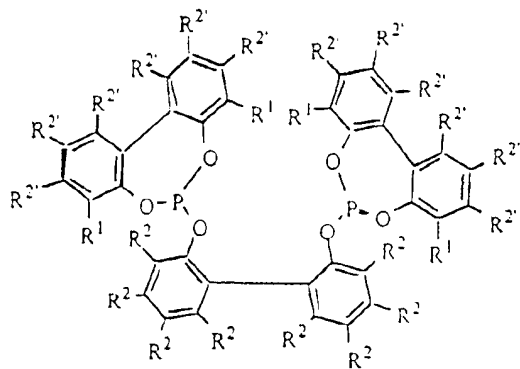
式I



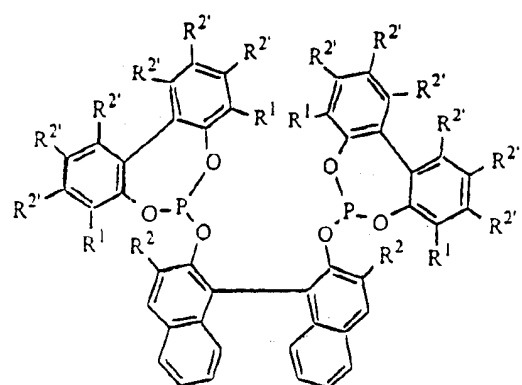
式II



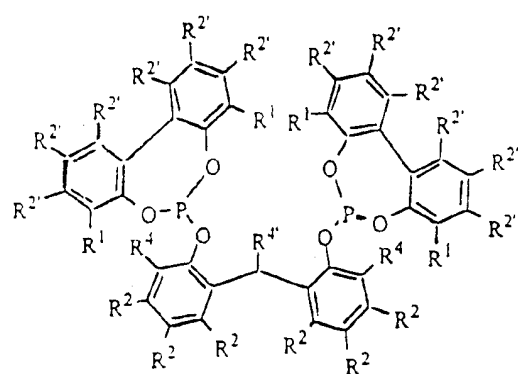
式III



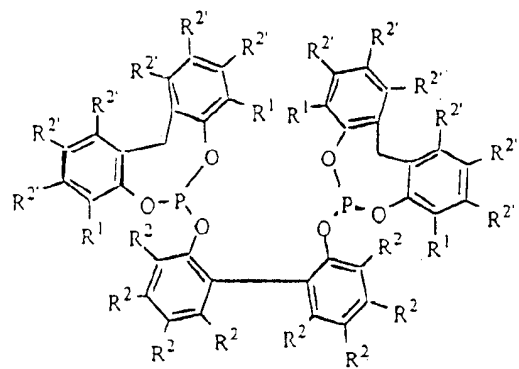
式IV



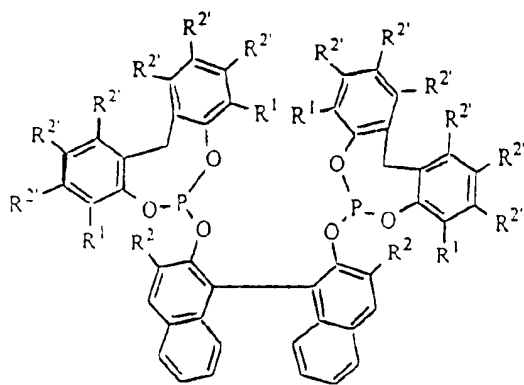
式V



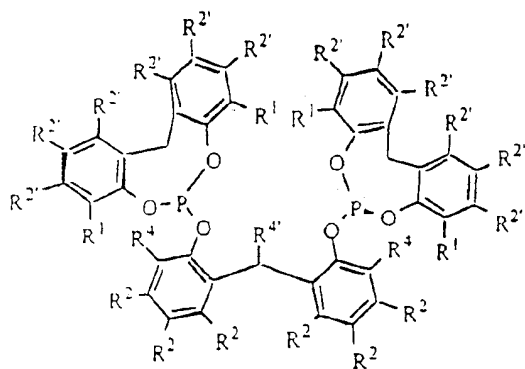
式VI



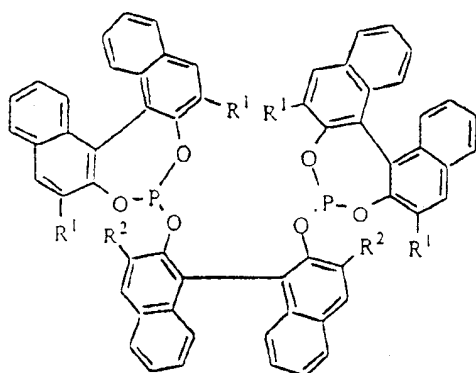
式VII



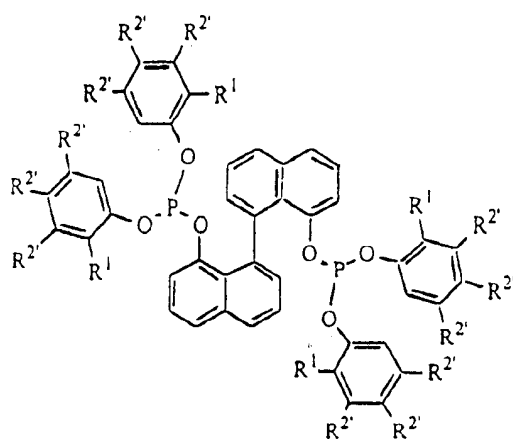
式VIII



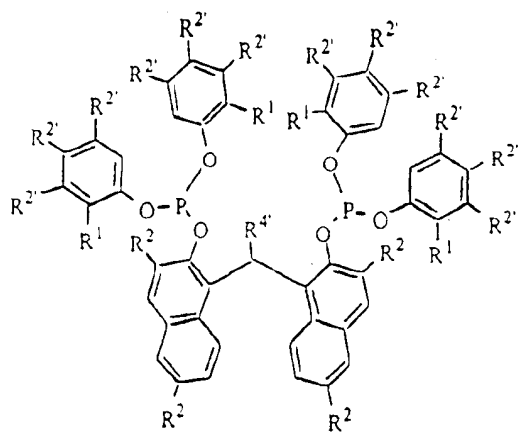
式IX



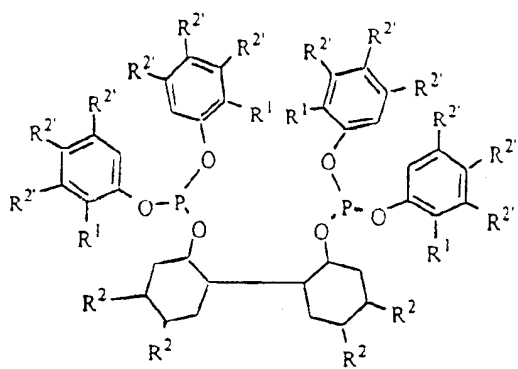
式X



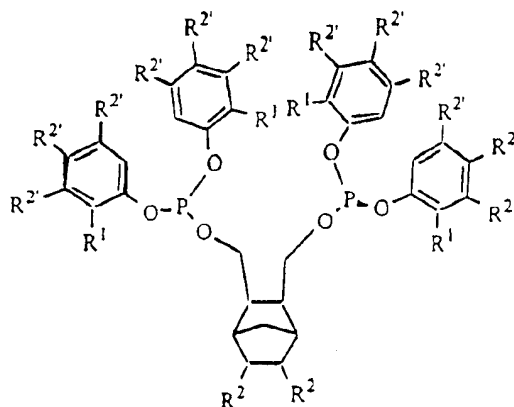
式XI



式XII



式XIII



式XIV

其中

每个 R^1 各自独立地是 1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基或 CH_2OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 其前提是至少一个 R^1 必须是伯烷基或 CH_2OR^3 ;

每个 R^2 各自独立地是氢、卤素、1-12 个碳原子的伯或仲烷基、 OR^3 或 CO_2R^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基, R^3 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基;

每个 $R^{2'}$ 各自独立地是氢、卤素、 CHO 、1-12 个碳原子的伯、仲或叔烷基、 OR^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基、 CO_2R^3 , 其中 R^3 是芳基或 C_1-C_{12} 烷基或 $C(R^3)(O)$, 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基;

每个 R^4 各自独立地是氢、1-12 个碳原子的伯或仲烷基或 CO_2R^3 , 其中 R^3 是 C_1-C_{12} 烷基; 和

每个 $R^{4'}$ 各自独立地是氢、1-12 个碳原子的伯或仲烷基或是芳基。

从原料二烯烃的氢氰化至得到最终产物 3-和/或 4-单烯烃直链腈, 反应可以非常方便地连续进行。当然, 该工艺过程也可以分步进行, 即, 在异构化之前可单独分离出由氢氰化反应得到的非共轭非环状腈。而且, 用任何方法制得的非共轭非环状腈均可用作本发明异构化反应的原料。

本发明还提供了式 X-XIV 表示的一些多齿亚磷酸酯配体以及由其制得的催化剂前体组合物。

本发明优选实施方案的详细说明

本发明方法中使用的催化剂前体组合物是由多齿亚磷酸酯配体和零价镍组成。

催化剂组合物被称作“前体”多半仅仅是指在氢氯化反应过程中，活性催化剂组合物的结构事实上可与烯烃配合。

5 这些配体可通过本领域已知的各种方法制备，例如，参见 W09303839；US4769498；US4688651 和 J. Amer. Chem. Soc., 1993, 115, 2066 中的描述。在三乙胺存在下，通过 o-甲酚的氯代亚磷酸酯(phosphorochloridite)与 1, 1'-联萘酚反应可以得到式 II 的配体。

10 氯代亚磷酸酯可采用本领域已知的各种方法制备，例如，参见在 Polymer, 1992, 33, 161；Inorganic Syntheses, 1966, 8, 68；US5210260 和 Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 535, 221 中的描述。如果是大体积邻位取代酚(例如，2-叔丁基苯酚)，则可通过 PCl_3 和酚就地生成氯代亚磷酸酯制备。如果是小体积基团，则一般需要通过高真空蒸馏进行提纯。大规模进行高真空蒸馏是困难的。

一种制备氯代亚磷酸酯的改进方法，包括用 HCl 处理 N, N-二烷基氨基亚磷酸二芳基酯(N, N-dialkyl diarylphosphoramidite)。用该方法已制得了 ClP(OMe)_2 ，参见 Z. Naturforsch., 1972, 27B, 1429；众所周知，正如在待审的于 1995 年 11 月 28 日提交的申请号为 08/563718 的专利申请中所描述的，用该方法已制得了由取代酚得到的氯代亚磷酸酯。N, N-二烷基氨基亚磷酸二芳基酯可用本领域已知的方法制备，例如，参见 Tetrahedron Letters, 1993, 34, 6451 和 Aust. J. Chem., 1991, 233 中的描述。

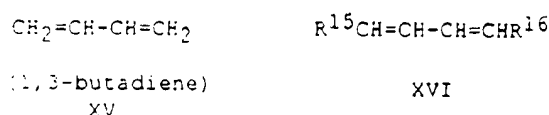
可用本领域的已知技术可制备或产生零价镍(US3496217、25 3631191、3846461、3847959 和 3903120 在本发明中全部引作参考)。含有可以被有机磷配体置换的配体的零价镍化合物优选用作零价镍源。这样的两种优选零价镍化合物是 Ni(COD)_2 (COD 是 1, 5-环辛二烯)和 $\text{Ni(P(O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ，它们都是本领域已知的。另外，二价镍化合物可与还原剂混合，且随后能在反应中用作合适的零价镍源。合适的二价镍化合物包括式 NiY_2 的化合物，其中 Y 为卤离子、羧酸根或乙酰丙酮根。合适的还原剂包括金属硼氢化物、金属铝氢化物、30 烷基金属化合物、Zn、Fe、Al、Na 或 H_2 。正如 US3903120 中所

述, 当与卤代催化剂混合时, 元素镍, 优选镍粉也是合适的零价镍源。

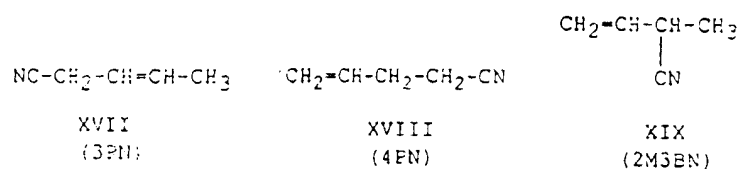
实际使用的催化剂前体是零价镍与多齿亚磷酸酯配体的配合物, 当零价镍与多齿亚磷酸酯配体混合时, 就生成了这种催化剂前体。对于 1 克原子的零价镍, 有效的催化剂一般需要至少 2 摩尔 P 原子。

本发明使用的二烯烃化合物反应物包括含有 4-10 个碳原子的基本共轭的二烯烃, 例如, 1, 3-丁二烯和顺-和反-2, 4-己二烯。由于丁二烯是工业上制备己二腈的重要原料, 所以特别优选丁二烯。其它合适的二烯烃化合物包括被不使催化剂失活的基团取代的二烯烃化合物, 例如, 顺-和反-1, 3-戊二烯。

下式 XV 和 XVI 分别表示具有代表性的合适的二烯烃化合物原料, 式 XVII、XVIII 和 XIX 表示由 1, 3-丁二烯和 HCN 得到的产物。



其中, 每个 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地是 H 或 C_1-C_3 烷基。



必须承认, 化合物 XV 是式 XVI 的特例, 其中, R^{15} 和 R^{16} 都是 H。

下文将描述本发明二烯烃氢氰化的实际操作过程。

氢氰化反应可以使用或不使用溶剂。溶剂在反应温度下必须为液态且对不饱和化合物和催化剂呈惰性。一般, 上述溶剂是烃, 例如, 苯、二甲苯或腈, 如乙腈、苄腈或己二腈。

在某种程度上, 恰当的反应温度与使用的特定催化剂、特定不饱和化合物和所希望的反应速度有关。一般, 温度为 $-25-200^\circ\text{C}$, 优选为 $0-150^\circ\text{C}$ 。

通过向反应器中加入所有反应物进行反应, 或者, 优选向反应器

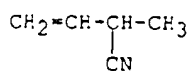
中加入催化剂或催化剂组分、不饱和化合物以及所用的任一溶剂并用氰化氢气体扫过反应混合物表面或鼓泡通过所述反应混合物进行反应。如需要，当使用气态不饱和有机化合物时，可将氰化氢和不饱和有机化合物一起加入到反应介质中。对于间歇操作，HCN 和催化剂的摩尔比一般为 10:1 - 100,000:1，优选为 100:1 - 5,000:1。在连续操作中，例如当采用固定床型催化剂操作时，必须使用较高比例的催化剂，例如，HCN:催化剂为 5:1 - 100,000:1，优选为 100:1 - 5,000:1。

10 优选通过诸如搅拌或摇动来搅拌反应混合物。通过常规技术，例如，通过从溶液中结晶产物或通过蒸馏可回收氰化反应产物。

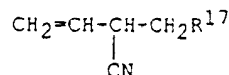
在本发明中，可分离出由二烯烃氢氰化反应制得的 2-烷基-3-单烯烃腈，也可以在相似的反应条件下连续进行异构化反应。

在本发明异构化反应中用作原料的 2-烷基-3-单烯烃腈可以由上述二烯烃的氢氰化反应制得，也可以由其它任何供应源得到。在本发明异构化反应中用作原料的 2-烷基-3-单烯烃腈中的双键可以与氰基的三键共轭。合适的原料 2-烷基-3-单烯烃腈也可以带有不进攻催化剂的基团，例如，可以有其它的氰基基团。原料 2-烷基-3-单烯烃腈优选含有 5-8 个碳原子且不带有任何其它取代基。2-甲基-3-丁烯腈在制备己二腈中是特别重要的。其它具有代表性的腈包括 2-乙基-3-丁烯腈和 2-丙基-3-丁烯腈。

下式 XX 和 XXI 表示合适的具有代表性的 2-烷基-3-单烯烃腈原料。当原料腈为 2-甲基-3-丁烯腈时，式 XXII 和 XXIII 是其异构化产物。



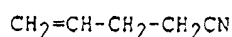
式XX



式XXI

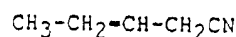
25

其中， R^{17} 是 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基。



式XXII

和



式XXIII

必须承认, 化合物 XX 是式 XXI 的特例, 其中, R^{17} 是 H.

本发明的异构化方法可以在例如常压和 10 - 200℃ 的任何温度条件下进行, 优选在 60 - 150℃ 进行。但是, 压力不是关键因素, 如需要, 可以在高于或低于常压的条件下进行。在液相或气相(考虑到 2 - 甲基 - 3 - 丁烯腈反应物和直链戊烯腈产物的相对挥发性)中都可以采用任何常规的间歇或连续流动法。反应器可以是任何抗机械和化学性材料, 且通常是玻璃或惰性材料或合金, 例如, 镍、铜、银、金、铂、不锈钢、Monel[®]、Hastelloy[®]等等。

反应通常在“纯净”条件下进行, 即, 反应中不加入稀释剂或溶剂。当然, 也可以使用不损害催化剂的任何溶剂或稀释剂。合适的溶剂包括脂族或芳族烃(己烷、环己烷、苯)、醚(乙醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙二醇二甲醚、苯甲醚)、酯(乙酸乙酯、苯甲酸甲酯)和腈(乙腈、苄腈)等等。

为了阻止催化剂的氧化失活, 反应需要非氧化性环境。因此, 氮气是通常和优选使用的, 当然, 在需要的情况下, 以氧化损失部分催化剂为代价, 也可以使用空气。

当在液相中, 在使用或不使用溶剂的条件下, 以常规的间歇操作进行本发明方法时, 在可操作的温度范围内, 催化镍配合物在一定程度上是可溶的, 并且, 在最优选的操作温度下通常是完全溶解的。然而, 镍配合物基本上是不挥发物, 而 2 - 甲基 - 3 - 丁烯腈反应物和直链戊烯腈产物是相对挥发的。因而, 在连续流动作业中, 在完全液相操作中, 催化剂可以是流动体系的一个组分, 在半气相操作中, 催化剂可以是易变的非流动液态, 在常规流动气相操作中, 催化剂可以是固定床型(通常在固体载体上)。

在本发明方法中, 时间因素并不重要, 且一般可根据实际情况进行控制。将 2 - 甲基 - 3 - 丁烯腈转化为直链戊烯腈, 为获得一定的转化率所需要的时间依赖于反应温度, 即, 在较低温度下操作一般比在较高温度下操作需要更长的时间。根据实际条件和操作方法, 实际反应时间可以在几秒至几小时之间。

对于间歇或连续操作, 2 - 甲基 - 3 - 丁烯腈与催化剂的摩尔比一般大于 1:1, 通常为 5:1 - 20000:1, 优选为 100:1 - 5000:1。

一般实施例

下面用一些优选实施方案的非限制性实施例来说明本发明，其中，除非另有说明，所有的份、比例和百分比都以重量为基准。

在下述实施例中，反应物储备溶液和催化剂的制备方法如下：

5 1, 3-丁二烯溶液(BD): 通过将已知量的丁二烯真空转移到三倍量的甲苯中，可制备 25 重量%的丁二烯溶液。将所得溶液储存在 -35℃ 的密封容器中直至将其用于试验。

HCN 溶液: 一般通过在手套箱中称取 2.00g 的液体 HCN 加入 6.00g 戊腈中，即可制得 25 重量%的 HCN 溶液。将所得溶液在 -35℃ 下保存直至将其用于试验。

10 催化剂溶液: 对于一般的多齿亚磷酸酯配体，可在甲苯或四氢呋喃中混合 0.84mmol 的 P 原子和 0.039g Ni(COD)_2 (0.14mmol)，使得溶液的总重量为 5.00g。混合后，通常将所得催化剂立即投入使用。

2-甲基-3-丁烯腈混合物(2M3BN): 以含有 81-82% 2M3BN 的戊烯腈异构体混合物的形式得到 2M3BN 样品，由 Fluka Chemical Corp. (Ronkonkoma, NY) 可购得上述含有 81-82% 2M3BN 的戊烯腈异构体混合物。将所得样品在氮气下蒸馏。一般通过混合 0.80g 戊腈和 9.20g 蒸馏的 2M3BN，将戊腈以 8 重量% 浓度作为内标加入。

20 在表 1 所示的实施例中，如下所述进行丁二烯氢氰化试验。在表 1 的实施例中，实施例 1-35 表示本发明的实施例，而实施例 A-E 表示现有技术。

25 将 0.064g 镍催化剂溶液 ($1.8 \mu\text{mol Ni}$)、0.090g HCN 储备溶液 ($830 \mu\text{mol HCN}$) 和 0.200g BD 储备溶液 ($925 \mu\text{mol BD}$) 加入到 4mL 隔膜密封螺帽加盖的小瓶中，密封小瓶，并将其置于 80℃ 的具有加热部件的反应装置中。在合适的时间取出样品，并骤冷至 -35℃。然后，将反应混合物稀释到用作 GC 溶剂的乙醚 (Et_2O) 中，以戊腈作为内标，对产物进行分析。

30 在表 2 所示的实施例中，如下所述进行 2M3BN 的异构化试验。在表 2 的实施例中，实施例 36-66 表示本发明的实例，而实施例 F-I 表示现有技术。

 将 0.070g 镍催化剂溶液 ($2.0 \mu\text{mol Ni}$) 和 0.100g 含 2M3BN 混合物 ($930 \mu\text{mol 2M3BN}$) 加入到 4mL 具有隔膜密封螺帽加盖的小瓶中，

密封小瓶，并将其置于 125℃ 的具有加热部件的反应装置中。在合适的时间取出样品，然后，将反应混合物稀释到用作 GC 溶剂的 Et₂O 中。在分析和计算 3PN 和 2M3BN 的反应产物混合物时，以戊腈作为内标。

表 1: 丁二烯的氢氰化

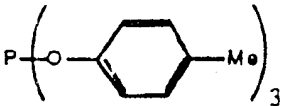
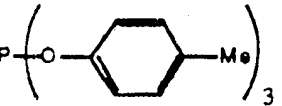
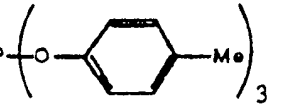
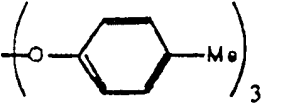
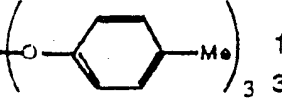
5	实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
A			01:30	4.1%	8.0%	12.1%	1.98
			03:00	4.9%	10.0%	14.9%	2.04
B			01:30	2.5%	4.5%	7.0%	1.83
			03:00	3.6%	6.6%	10.2%	1.86
C			01:30	2.8%	5.3%	8.1%	1.87
			03:00	4.2%	7.8%	12.0%	1.86
D			1:40 h	3.0%	5.5%	8.5%	1.87
			3:00 h	5.3%	10.2%	15.5%	1.94
E			1:30 hr	3.6%	7.1%	10.7%	1.95
			3:15 hr	5.4%	11.0%	16.4%	2.05

表 1: 丁二烯的氢氰化

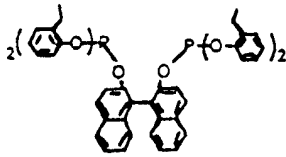
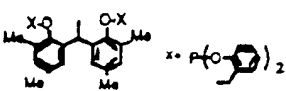
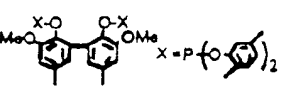
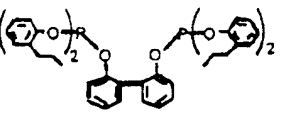
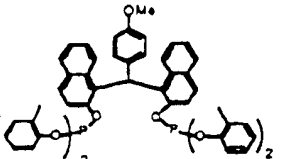
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
1		01:30	36.6%	20.3%	56.9%	0.56
		03:00	34.6%	22.0%	56.6%	0.64
2		01:30	43.7%	24.8%	68.5%	0.57
		03:00	47.8%	26.9%	74.6%	0.56
3		2:10	27.7%	37.3%	65.0%	1.34
		3:00	17.8%	53.4%	71.3%	2.99
4		1:30	39.6%	23.3%	62.9%	0.59
		3:00	54.6%	31.0%	85.6%	0.57
5		1:30	31.0%	20.4%	51.5%	0.66
		3:00	43.4%	27.4%	70.8%	0.63

表 1: 丁二烯的氢氟化

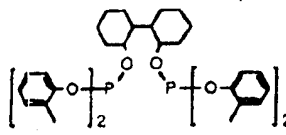
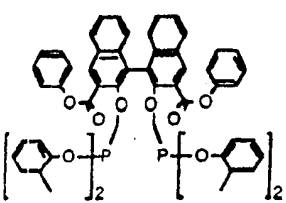
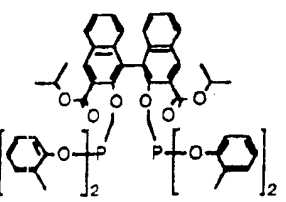
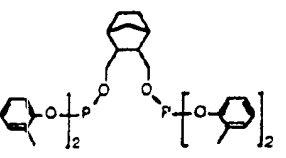
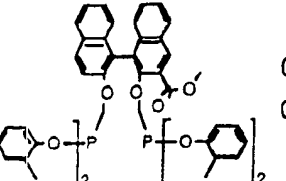
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
6		01:30	20.1%	29.2%	49.3%	1.45
		03:00	25.1%	36.3%	61.4%	1.45
7		01:30	36.4%	36.4%	72.8%	1.00
		03:00	34.9%	35.2%	70.1%	1.01
8		01:30	35.6%	32.1%	67.7%	0.90
		03:00	36.7%	34.8%	71.4%	0.95
9		01:30	8.6%	13.8%	22.4%	1.61
		03:00	12.8%	20.4%	33.2%	1.59
10		01:30	48.0%	34.0%	81.9%	0.71
		03:00	40.2%	27.2%	67.4%	0.68

表 1: 丁二烯的氢氰化

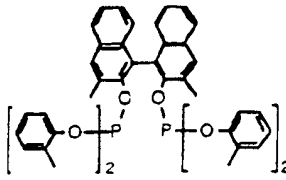
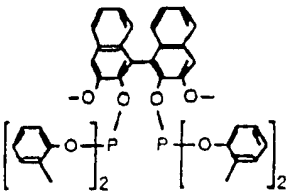
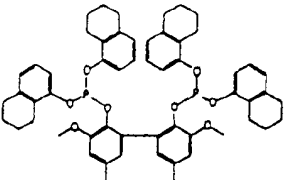
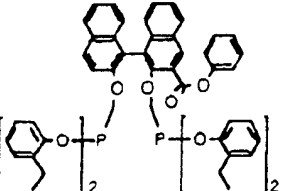
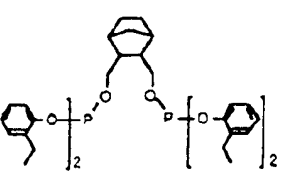
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
11		01:30	15.7%	48.7%	64.5%	3.10
		03:00	6.8%	60.7%	67.4%	8.97
12		01:30	43.4%	39.6%	83.0%	0.91
		03:00	40.4%	43.2%	83.5%	1.07
13		01:30	34.3%	43.0%	77.3%	1.25
		03:10	35.6%	39.3%	75.0%	1.10
14		1.5 hr	39.0%	31.1%	70.1%	0.80
		3.0 hr	34.0%	35.8%	69.8%	1.05
15		1.5 hr	7.8%	12.0%	19.8%	1.53
		3.0 hr	16.2%	24.8%	41.0%	1.53

表 1: 丁二烯的氢氰化

实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
----	----	----	-------	-------	------	---------

16		1.5 hr	45.2%	29.4%	74.6%	0.65
		3.0 hr	45.5%	29.6%	75.1%	0.65

17		1.5 hr	18.9%	23.8%	42.7%	1.26
		3.0 hr	22.8%	28.5%	51.3%	1.25

18		1.5 hr	29.3%	38.4%	67.7%	1.31
		3.0 hr	27.9%	42.0%	69.9%	1.50

19		1.5 hr	27.0%	36.4%	63.4%	1.35
		3.0 hr	27.8%	37.3%	65.1%	1.34

20		1.5 hr	43.2%	30.7%	73.8%	0.71
		3.0 hr	43.0%	32.6%	75.6%	0.76

表 1: 丁二烯的氢氰化

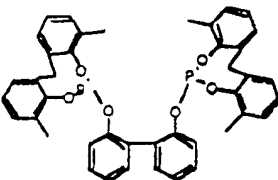
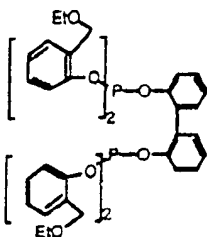
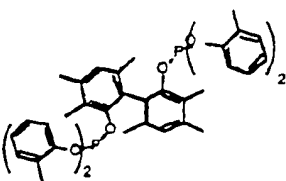
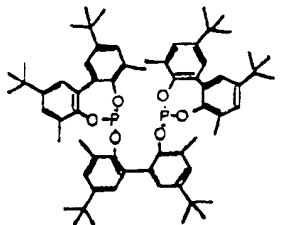
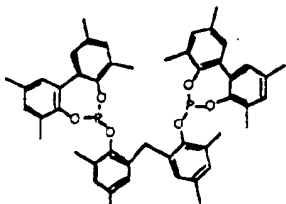
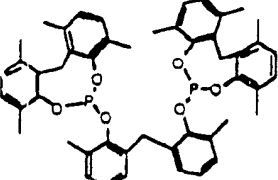
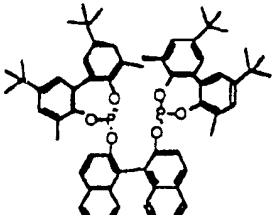
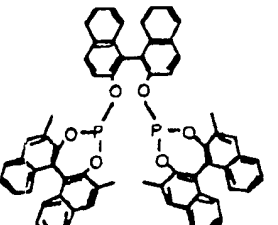
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
21		1.5 hr	38.2%	26.8%	64.9%	0.70
		3.0 hr	38.8%	27.1%	65.9%	0.70
22		1.5 hr	48.2%	35.4%	83.6%	0.73
		3.0 hr	47.6%	35.4%	82.9%	0.74
23		1.5 hr	30.4%	50.0%	80.4%	1.65
		3.0 hr	18.9%	59.3%	78.3%	3.13
24		1.5 hr	49.4%	13.2%	62.6%	0.27
		3.0 hr	53.1%	14.2%	67.3%	0.27
25		1.5 hr	30.8%	37.6%	68.4%	1.22
		3.0 hr	31.0%	37.8%	68.9%	1.22

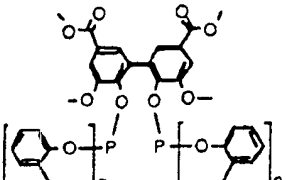
表 1: 丁二烯的氢氰化

实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
----	----	----	-------	-------	------	---------

26		1.5 hr	36.5%	47.5%	84.0%	1.30
		3.0 hr	34.3%	49.8%	84.1%	1.45

27		1.5 hr	65.3%	17.7%	82.9%	0.27
		3.0 hr	64.8%	17.7%	82.5%	0.27

28		1.5 hr	63.0%	8.6%	71.6%	0.14
		3.0 hr	66.1%	9.3%	75.4%	0.14

29		1.5 hr	18.8%	24.0%	42.8%	1.28
		3.0 hr	28.8%	37.1%	65.9%	1.29

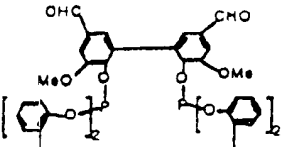
30		1.5 hr	29.2%	39.9%	69.1%	1.37
		3.0 hr	30.9%	41.9%	72.8%	1.36

表 1: 丁二烯的氢氰化

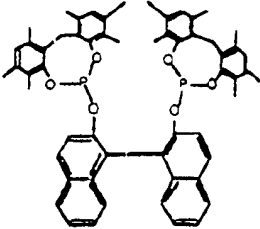
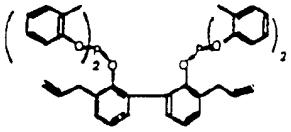
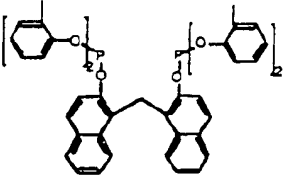
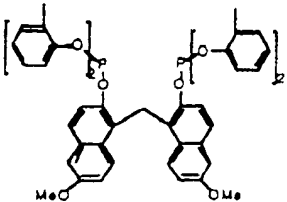
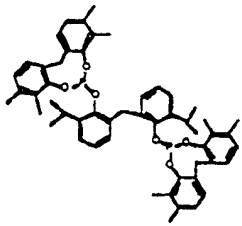
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	总 PN	3PN/2M3
31		1.5 hr	43.7%	26.0%	69.7%	0.60
		3.0 hr	39.7%	27.7%	67.4%	0.70
32		1.5 hr	10.4%	16.8%	27.2%	1.62
		3.0 hr	12.3%	20.0%	32.2%	1.63
33		1.5 hr	45.3%	35.7%	81.0%	0.79
		3.0 hr	44.7%	35.6%	80.4%	0.80
34		1.5 hr	40.8%	34.6%	75.3%	0.85
		3.0 hr	44.9%	37.7%	82.6%	0.84
35		1.5 hr	16.6%	20.0%	36.6%	1.20
		3.0 hr	19.6%	22.1%	41.7%	1.13

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

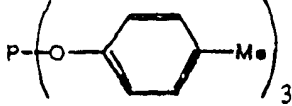
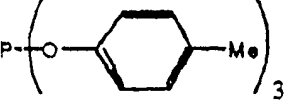
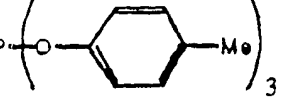
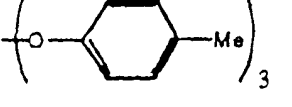
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
F		01:30	81.1%	20.9%	0.26
		03:00	52.3%	42.8%	0.82
G		01:30	89.6%	10.8%	0.12
		03:00	72.3%	24.7%	0.34
H		01:30	78.9%	11.9%	0.15
		03:00	83.9%	11.8%	0.14
I		1:30	90.9%	8.3%	0.09
		3:15	83.7%	12.6%	0.15

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

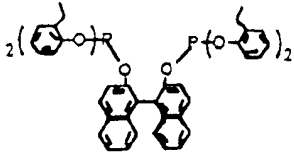
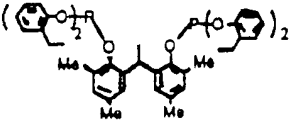
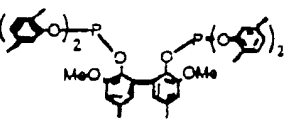
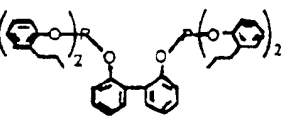
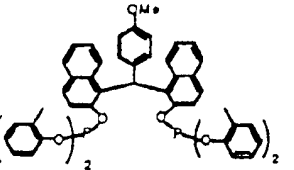
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
36		01:30	7.7%	93.0%	12.04
		03:00	5.9%	94.6%	16.03
37		01:30	25.4%	76.0%	2.99
		03:00	14.2%	86.4%	6.09
38		2:10 hr	5.6%	94.6%	16.96
		3:00 hr	5.6%	94.6%	16.85
39		1:30 hr	50.0%	48.2%	0.96
		3:00 hr	15.1%	83.9%	5.56
40		1:30 hr	64.0%	34.8%	0.54
		3:00 hr	43.0%	55.2%	1.28

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

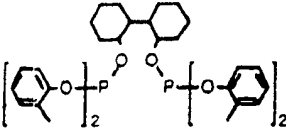
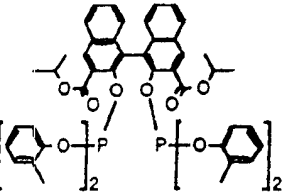
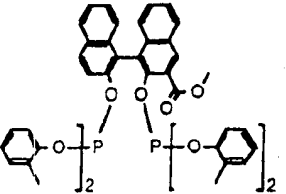
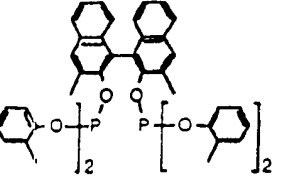
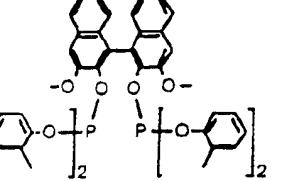
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
41		01:30	6.7%	89.2%	13.39
		03:00	5.3%	89.6%	16.83
42		01:30	24.1%	72.2%	3.00
		03:00	23.9%	73.4%	3.07
43		01:30	8.6%	88.4%	10.24
		03:00	5.8%	93.9%	16.25
44		01:30	5.5%	94.6%	17.29
		03:00	5.4%	93.4%	17.23
45		01:30	5.6%	94.5%	16.76
		03:00	5.7%	94.4%	16.71

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

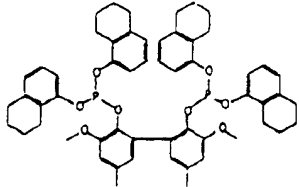
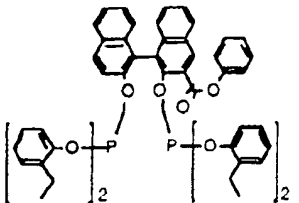
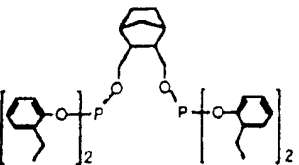
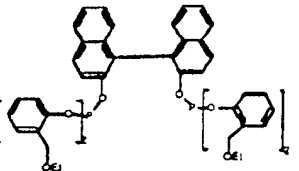
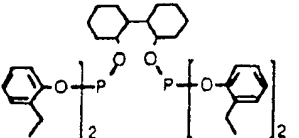
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
46		01:30	5.5%	93.8%	16.94
		03:10	5.0%	93.9%	18.67
47		1.5 hr	40.9%	51.4%	1.25
		3.0 hr	30.4%	61.3%	2.01
48		1.5 hr	16.7%	74.6%	4.47
		3.0 hr	6.3%	82.7%	13.21
49		1.5 hr	36.6%	60.8%	1.66
		3.0 hr	14.4%	81.8%	5.69
50		1.5 hr	5.5%	89.4%	16.19
		3.0 hr	5.2%	89.4%	17.10

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

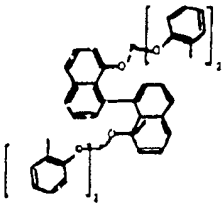
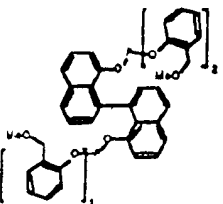
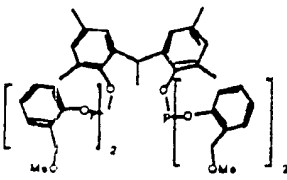
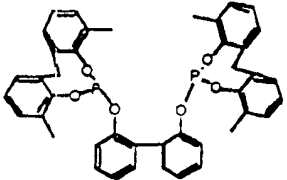
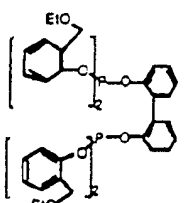
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
51		1.5 hr	5.4%	91.7%	17.12
		3.0 hr	5.7%	91.2%	16.08
52		1.5 hr	5.4%	90.5%	16.84
		3.0 hr	5.2%	90.2%	17.30
53		1.5 hr	7.0%	91.1%	13.05
		3.0 hr	5.8%	91.1%	15.73
54		1.5 hr	9.9%	88.6%	8.92
		3.0 hr	5.8%	92.3%	15.93
55		1.5 hr	16.8%	81.3%	4.84
		3.0 hr	9.0%	87.9%	9.75

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

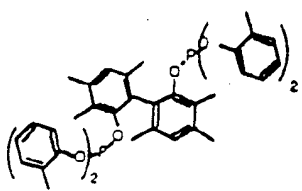
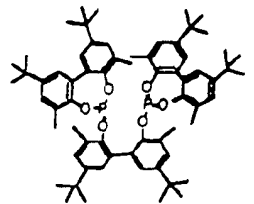
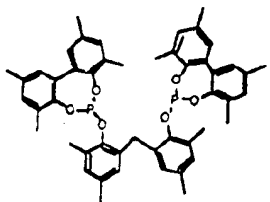
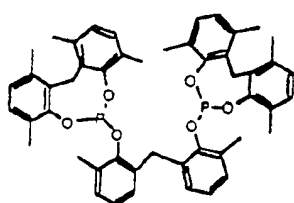
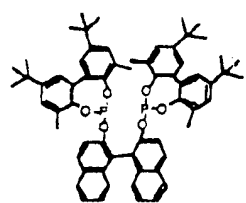
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
56		1.5 hr 3.0 hr	5.5% 5.3%	92.2% 92.7%	16.86 17.49
57		1.5 hr 3.0 hr	20.7% 9.9%	79.7% 90.0%	3.86 9.13
58		1.5 hr 3.0 hr	7.7% 5.1%	90.2% 91.9%	11.73 17.93
59		1.5 hr 3.0 hr	9.7% 5.7%	89.1% 93.1%	9.17 16.26
60		1.5 hr 3.0 hr	57.7% 32.3%	39.3% 65.2%	0.68 2.02

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

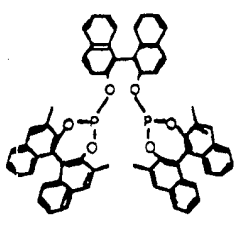
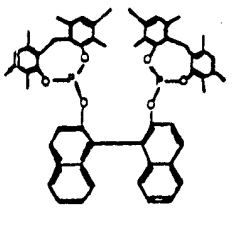
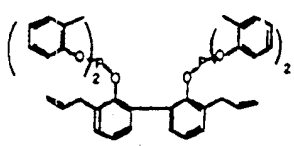
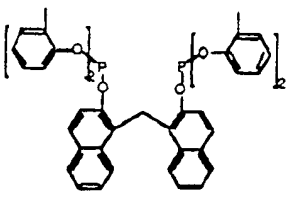
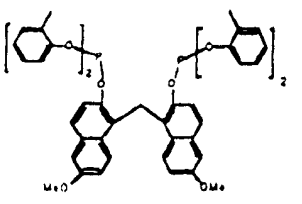
实例	结构	时间	% 2M3	% 3PN	3PN/2M3
61		1.5 hr	50.5%	47.1%	0.93
		3.0 hr	28.6%	69.2%	2.42
62		1.5 hr	18.5%	80.9%	4.39
		3.0 hr	5.7%	93.6%	16.53
63		1.5 hr	11.0%	87.7%	7.99
		3.0 hr	6.2%	91.7%	14.73
64		1.5 hr	70.7%	28.2%	0.40
		3.0 hr	47.6%	51.5%	1.08
65		1.5 hr	54.2%	45.3%	0.84
		3.0 hr	37.3%	62.3%	1.67

表 2: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化

<u>实例</u>	<u>结构</u>	<u>时间</u>	<u>% 2M3</u>	<u>% 3PN</u>	<u>3PN/2M3</u>
66		1.5 hr	10.4%	87.5%	8.44
		3.0 hr	11.1%	86.5%	7.80

5 尽管在上文中描述了本发明的特定实施方案，但本领域技术人员可以理解的是：只要不脱离本发明的精神或基本特征，则本发明可以有许多的改进方法、替代方法和变换方法。本发明的保护范围应参照所附权利要求书，而不应参照上文描述内容。