

公告本

## 發明專利說明書

100年1月5日修正本

中文說明書替換本(100年1月)

(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：093113213

※申請日期：93.05.11.

B01J 31/18  
※IPC 分類：C07C 253/00

## 一、發明名稱：(中文/英文)

不飽和化合物之氫氰化方法

PROCESS FOR THE HYDROCYANATION OF UNSATURATED  
COMPOUNDS

## 二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

盧森堡商伊唯斯科技公司

INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.

代表人：(中文/英文)

克莉絲蒂娜 W 季兒佛

GEERLOF, CHRISTINA W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士聖嘉倫市斐斯塔洛齊街2號

ZWEIGNIEDERLASSUNG ST. GALLEN, PESTALOZZISTRASSE 2,

9000 ST. GALLEN, SWITZERLAND

國籍：(中文/英文)

盧森堡 LUXEMBOURG

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.達曼 伯伊歐斯

BOURGEOIS, DAMIEN

2.希希里 洛希爾

ROSIER, CECILE

3.菲利普 里康提

LECONTE, PHILIPPE

住居所地址：(中文/英文)

1.法國里昂市帕度路 63 號

63 RUE DE LA PART DIEU, 69003 LYON, FRANCE

2.法國紹修因傑瑞斯市奇明迪斯佛尼堤斯路 16 號

16, CHEMIN DES FOURNETTES, F-69510 SOUCIEU EN JARREST,  
FRANCE

3.法國梅蘇市聖比菲街 43 號

43, RUE SAINTE BEUVE, 69330 MEYZIEU, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均法國 FRANCE

#### 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. 法國；2003年05月12日；0305673

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】

本發明係關於一種將不飽和化合物氫氰化成不飽和單腈化合物或二腈化合物之方法。

本發明更詳言之係關於藉由將如丁二烯之二烯雙氫氰化來製造二腈之方法，其包含催化體系之回收及分離。

### 【先前技術】

工業上將氫氰化反應用於自包含不飽和度之化合物合成包含腈官能團之化合物。因此，藉由在兩個階段中將丁二烯或包含丁二烯之烴餾分(已知為C4餾分)進行氫氰化作用來製造重要之化學中間體(尤其在製造用於如聚醯胺之許多聚合物的單體己二胺中)己二腈。在此製造方法中，以包含基本上相同之實體的催化體系來進行兩個反應，該等實體即為有機金屬配位錯合物及至少一種單牙有機亞磷酸酯型有機磷配位體，諸如三甲苯亞磷酸酯。

許多專利揭示製造己二腈之此方法及製造該等催化劑之方法。

此外，能回收該催化體系且使其能在氫氰化階段中重複使用對於該方法之經濟性是重要的。

因此，美國專利第4 539 302號揭示一種自用於製備己二腈(即將不飽和腈氫氰化成二腈)之方法的第二階段中所得之反應介質來回收該催化劑之方法。

藉由沈降回收之此方法使得可能對金屬元素之損失加以限制且有利於控制用於氫氰化不飽和腈之有機磷配位體/

金屬元素之比值。因此，亦可能以配位體/金屬元素之高比值回收催化體系，其使得可能在製造催化劑之階段中及/或在氫氰化丁二烯或異構化支鏈戊烯腈之階段中催化體系重複使用及再使用催化體系。

已提供了許多其它有機磷配位體用於催化此等氫氰化反應。

因此，已經在許多專利中揭示了有機亞磷酸酯、有機次磷酸酯、有機磷酸酯及有機磷型雙牙配位體，諸如(例如)：專利 WO 99/06355、WO 99/06356、WO 99/06357、WO 99/06358、WO 99/52632、WO 99/65506、WO 99/62855、US 5 693 843、WO 96/1182、WO 96/22968、US 5 981 772、WO 01/36429、WO 99/64155或WO 02/13964。

最後，在專利 WO 03/11457中亦已安排將單牙及雙牙配位體之混合物用於催化氫氰化反應。

在配位體混合物之狀況中，能夠將催化劑回收而不損失配位體或金屬元素亦很重要。

### 【發明內容】

本發明目的之一為提供一種藉由使用催化體系藉由氫氰化不飽和化合物來製造二腈之方法，該催化體系包含催化體系單牙有機亞磷酸酯配位體與雙牙有機磷配位體之混合物，其使得可能分離及回收催化劑及各種產物而形成催化體系之化合物損失最小。

為此目的，本發明提供一種藉由將不飽和化合物氫氰化來製造二腈之方法，該方法包含：在包含藉由一種或多種

單牙有機亞磷酸酯型有機磷配位體及一種或多種雙牙有機磷配位體所形成之有機金屬錯合物及視情況之路易斯酸型促進劑之催化體系的存在下之至少一個氫氰化階段，及藉由將用於該方法中之反應物或自包含該催化體系之介質由反應所形成之化合物加以蒸餾來進行分離之至少一階段，其特徵在於：受到藉由蒸餾進行分離之階段的介質包含小於或等於15之單牙及雙牙有機磷化配位體莫耳數(以磷原子表示)關於金屬元素原子數之比值及/或以重量計小於或等於1.3%之形成有機金屬錯合物之金屬元素濃度，且該分離階段之塔底餾出物溫度小於或等於180°C。

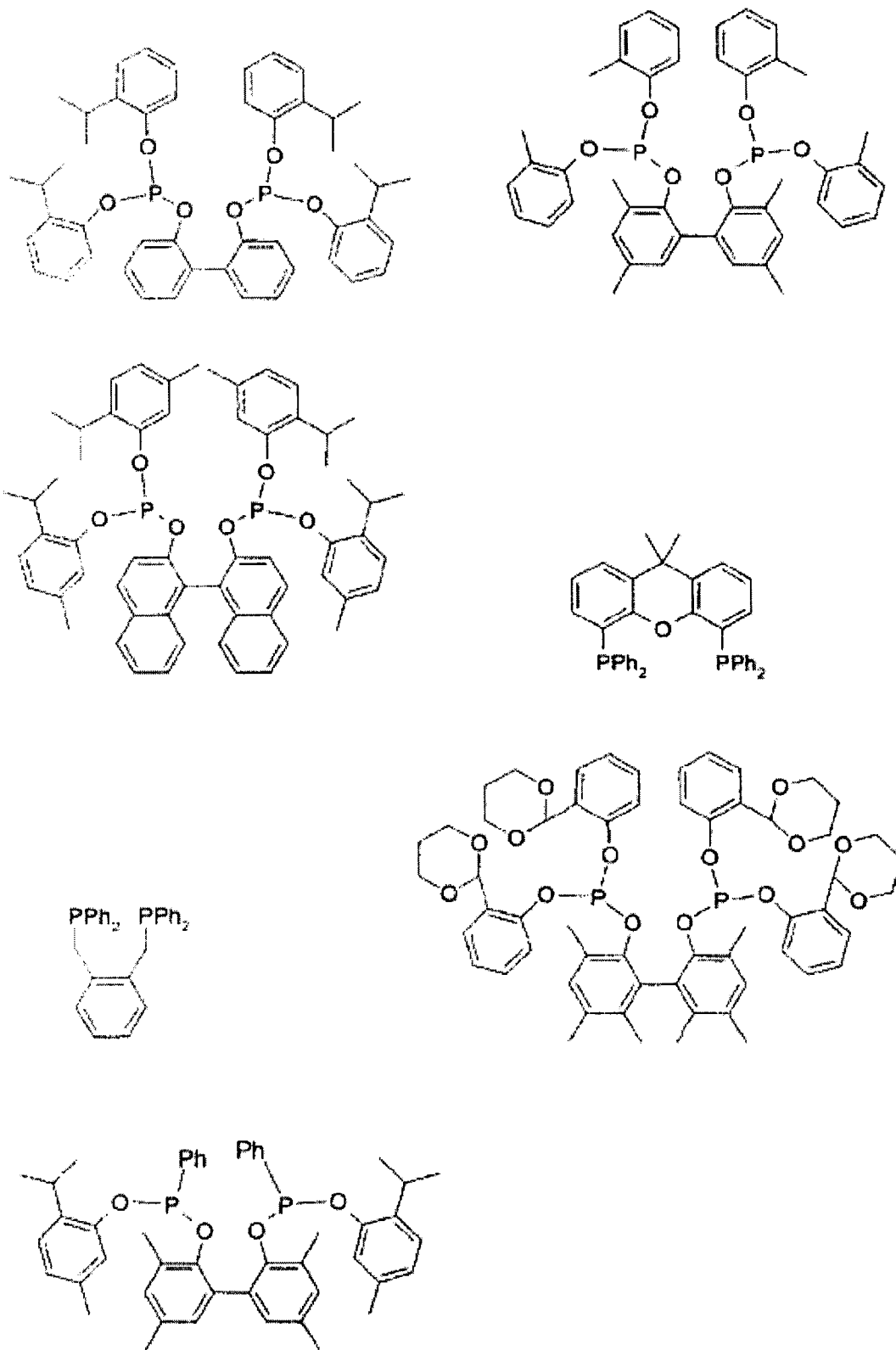
應理解術語"塔底餾出物溫度"意為存在於蒸餾裝置之鍋爐中的介質溫度及鍋爐壁之溫度。

蒸餾條件且尤其為鍋爐壁之最大溫度使得可能限制且甚至消除形成有機金屬錯合物之金屬元素進行沈澱。此係因為在分離或蒸餾階段之過程中更高溫度會造成催化劑解絡合，導致金屬元素沈澱。

在氫氰化反應中表現催化效果之金屬元素為(例如)：鎳、鈷、鐵、鈉、銻、鈹、鐵、鉍、鉑、銅、銀、金、鋅、鎘或銻。鎳為較佳之催化元素。為更清晰起見，在本文後續部分中藉由術語"鎳"表示金屬元素而此不具有限制意義。

可提及的適合於本發明之單牙有機亞磷酸酯配位體係例如亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲苯酯(TTP)或亞磷酸三甲基異丙苯酯。

可提及之適合於本發明之雙牙配體為有機亞磷酸酯、有機膦酸酯、有機次膦酸酯或有機膦化合物及尤其為彼等具有如下結構之物質，其中Ph為苯基：



根據本發明之較佳特徵，存在於反應介質中之催化體系一般包含在1至4間(包含該上下限)之莫耳量之雙牙配位體，其表示為相對於一金屬元素原子之磷原子數，而以磷原子數表示之單牙配位體莫耳數為4與12之間(包括上下限)。

根據所進行之氫氰化反應此等比值可不同。此係因為製造二腈通常在兩個連續階段中進行，在第一階段中，存在以HCN將二烯(諸如丁二烯)氫氰化以得到不飽和單腈，且在第二階段中，存在藉由與HCN反應將此等單腈轉化成二腈。此外，該方法通常包含將獲自第一階段之支鏈不飽和單腈異構化之階段，以便將其轉化成在第二階段中將被轉化成直鏈二腈之直鏈單腈。

因此，用於第一階段中之配位體/鎳之比值通常高於在第二階段中使用之配位體/鎳比值。同樣，在兩個階段中鎳濃度可不同。

此外，在氫氰化不飽和單腈之反應或第二階段中，通常使用促進劑或助催化劑。通常選擇路易斯酸作為較佳之促進劑。

舉例而言，可特定使用由G.A.Olah編輯之著作"Friedel-Crafts and Related Reactions"第I卷，第191至197頁(1963)中提及之路易斯酸。

在本方法中可作為助催化劑施用之路易斯酸最好選自元素週期表之Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb及VIII族元素的化合物。此等化合物通常為鹽，尤其為



根據本發明之較佳特徵，以鎳原子數關於磷原子數表示之總配位體/鎳比值較佳小於或等於15，較佳在5與15之間，鎳濃度以重量計有利地為在0.1%與2%之間，較佳在0.1%與1.2%之間(包括界限)。

應理解術語"總配位體"意為單牙及雙牙配位體的全部分子。在本文中，除非另作清楚說明，"配位體/鎳"之表達係關於單牙及雙牙配位體之全部分子關於鎳原子數之比值。

因此，在藉由蒸餾得自第一氫氰化階段之反應介質來分離丁二烯或C4石油餾分之狀況中，對於以磷原子表示之雙牙配位體對鎳原子數之莫耳比值在1與4之間(包括界限)且單牙配位體對鎳原子數之莫耳比值在4與12(包括界限)之間，塔底餾出物之最大溫度小於或等於180°C。此外，根據本發明之較佳特徵，以重量計之鎳濃度大於或等於0.1%，有利地為大於0.2%。

同樣，在自由氫氰化不飽和腈之第二階段所得之介質分離不飽和腈之階段中，對於以磷原子表示之雙牙配位體對鎳原子數之莫耳比值在1與4之間(包括界限)且單牙配位體對鎳原子數之莫耳比值在4與7(包括界限)之間，塔底餾出物溫度有利地為小於或等於140°C。此外，根據本發明之較佳特徵，以重量計之鎳濃度大於或等於0.2%。

此外，在一實施例中，本發明之方法可包含使用萃取溶劑藉由液/液萃取自包含腈及尤其為二腈之介質來萃取有機金屬錯合物及有機磷配位體之階段。可提及之合適萃取溶劑例如飽和的、直鏈或環狀、脂肪族烴，諸如己烷、庚

烷、辛烷、環己烷、環戊烷、環庚烷及更一般之環烷或類似物。環己烷為較佳之萃取溶劑。

在萃取溶劑中之配位體及有機金屬錯合物溶液亦經受蒸餾以便分離萃取溶劑且重複使用因此而回收之配位體及有機金屬錯合物。在本發明中，該萃取溶劑為用於執行該方法之反應物。

亦在進行此分離之同時觀察上述之本發明特徵，諸如配位體/鎳比值、鎳濃度及塔底餾出物溫度。

根據本發明之較佳實施例，對於以重量計大於或等於0.7%之鎳濃度以小於或等於180°C之塔底餾出物溫度進行此環己烷之分離。此外，根據本發明之較佳特徵，以磷原子表示之雙牙配位體對鎳原子數之莫耳比值在1與4之間(包括界限)且單牙配位體對鎳原子數的莫耳比值大於或等於8。

根據本發明，在藉由蒸餾自包含催化體系之介質開始進行分離之階段中，最大塔底餾出物溫度經測定且為在介質中配位體/鎳比值及鎳濃度之函數。因此，此溫度隨著配位體/鎳比值增加及/或隨著鎳濃度增加而增加。

在本發明之較佳實施例中，該方法包含在沈降成兩個密相及輕相之階段中分離催化體系及二腈之階段。饋入此沈降階段之介質為在第二氫氰化階段後獲得之介質或在分離未反應之不飽和腈的階段中獲得之塔底餾出物兩者中之任一者。

因此，下部相或密相包含大部分之鎳及雙牙配位體以及

一部分單牙配位體，上部相或輕相由二腈以及鎳之剩餘部分及單牙與雙牙配位體之剩餘部分所組成。

有利的為將饋入該沈降階段之介質冷卻至在25與75°C之間的溫度，較佳在30與55°C之間。

根據本發明方法之另一特徵，在沈降階段中回收之上部相包含較佳大於8之配位體/鎳莫耳比值。

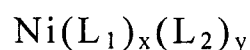
根據本發明，藉由對此等物質之液/液萃取使用與二腈不混溶之萃取溶劑來進行金屬錯合物及配位體之全部回收。此操作對應於以上描述，溶劑是相同的。

在此實施例中，較佳在蒸餾未反應不飽和腈之階段前，藉由添加在沈降階段中回收之一部分下部相或密相來調節及控制介質中之鎳濃度。

此係因為當根據本發明之方法用鎳與雙牙配位體組合時，用於氫氰化介質之鎳濃度會很低，諸如(例如)每千克反應介質約100至2000毫克鎳。為得到適合於促進沈降之鎳濃度，可能需要添加特定量之催化體系至自氫氰化階段退出之反應介質。可如上所述進行此對鎳濃度的調節。

因此本發明之方法使得可能回收及分離催化劑而金屬元素之損失最小化且因此催化劑之損失最小化。

本發明較佳運用於氫氰化丁二烯及包含3至8個碳原子之直鏈或支鏈不飽和腈及更佳用於使用以下式表示之類型的催化劑來生產己二腈之3-戊烯腈及/或4-戊烯腈：



其中 $\text{L}_1$ 表示單牙配位體且 $\text{L}_2$ 表示雙牙配位體，

x及y表示0至4範圍內之小數， $x \oplus 2y$ 之總和等於3或4。

該催化劑可由對應於上述通式之錯合物的混合物組成。

該催化體系或反應介質亦可包含一定量自由形式(亦即不與鎳結合)之單牙及/或雙牙有機磷配位體。可藉由第一階段中在鎳與單牙配位體之間形成有機金屬錯合物獲得本發明之催化體系。形成該等錯合物之方法(例如)揭示於美國專利第3 903 120號及美國專利第4 416 825號中。

在第二階段中，將該雙牙配位體添加至包含該有機金屬錯合物之介質。

較佳連續進行第一及第二氫氰化階段。在此狀況中，有利的為將至少一部分經回收之催化劑、特別為回收於液/液萃取之催化劑、及更特別為回收於沈降階段之上部相之催化劑重複利用且在氫氰化丁二烯之第一階段及/或將支鏈不飽和腈異構化成直鏈不飽和腈之階段中用作催化劑。較佳將相同或類似之催化體系用於丁二烯及戊烯腈之氫氰化作用。

然而，亦可能將上述之催化體系單獨用於氫氰化不飽和腈之階段，就該等化合物之性質而言用於氫氰化丁二烯之第一階段及異構化階段中之催化體系是不同的。以圖例之方式根據以下單獨舉出之實例本發明之其他細節及優勢將變得更加顯而易見。

參照以下僅供說明之實例可更明瞭本發明之其他細節及優點。

### 【實施方式】

用於該等實例中之縮寫：

PN：戊烯腈

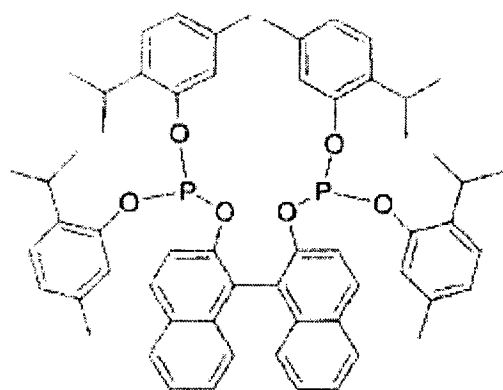
DN：二腈 (AdN、MGN及ESN之二腈混合物、主要包含 AdN)

AdN：己二腈

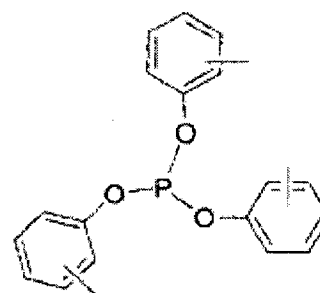
MGN：甲基戊二腈

ESN：乙基丁二腈

配位體：



配位體 A



TTP

### 實例 1：蒸餾戊烯腈 (PN)

在惰性氣氛下製備有以下組合物之混合物 (以重量表示百分比；比值為莫耳比值)：

Ni=1.2%

TTP/Ni=5

配位體 A/Ni=1

P/Ni=7

DN=38.5%

PN=5%

將此混合物注入一試管中，將試管密封且在特定溫度(見表)下加熱2小時，接著藉由色譜分析來測定經錯合之鎳的損失：

溫度	鎳之損失
130°C	0%
150°C	25%

#### 實例2：蒸餾在液/液萃取後所得溶液之階段

在惰性氣氛下製備有以下組合物之混合物(百分比以重量表示；比值為莫耳比值)：

Ni=1.0%

TTP/Ni=12

配位體 A/Ni=1

P/Ni=13

PN=11%

將此混合物注入一試管中，將試管密封且在特定溫度(見表)下加熱2小時，接著藉由色譜分析來測定經錯合之鎳的損失：

溫度	鎳之損失
170°C	0%
190°C	45%

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種將不飽和化合物氫氰化成不飽和單腈化合物或二腈化合物之方法。

本發明更詳言之係關於一種藉由將如丁二烯之二烯雙氫氰化來製造二腈之方法，其包含回收及分離催化體系。藉由氫氰化不飽和化合物來製造本發明之二腈之方法至少包含藉由蒸餾用於該方法中之反應物或蒸餾由自包含該催化體系之介質進行反應所形成之化合物來進行分離的階段，該方法包含在包含藉由一種或多種單牙有機亞磷酸酯配位體及一種或多種二牙有機磷配位體所形成之有機金屬錯合物及視情況之路易斯酸(Lewis acid)型促進劑所形成之催化體系存在下之至少一氫氰化階段催化體系。

## 六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the hydrocyanation of unsaturated compounds to unsaturated mononitrile compounds or to dinitrile compounds.

It relates more particularly to a process for the manufacture of dinitriles by double hydrocyanation of diolefins, such as butadiene, comprising a recovery and separation of the catalytic system. The process for the manufacture of dinitriles of the invention by hydrocyanation of unsaturated compounds, comprising at least one stage of hydrocyanation in the presence of a catalytic system comprising an organometallic complex formed by one or more monodentate organophosphite ligands and one or more bidentate organophosphorus ligands and optionally a promoter of Lewis acid type, comprises at least one stage of separation by distillation of a reactant used in the process or of a compound formed by the reaction from a medium comprising the said catalytic system.

## 十、申請專利範圍：

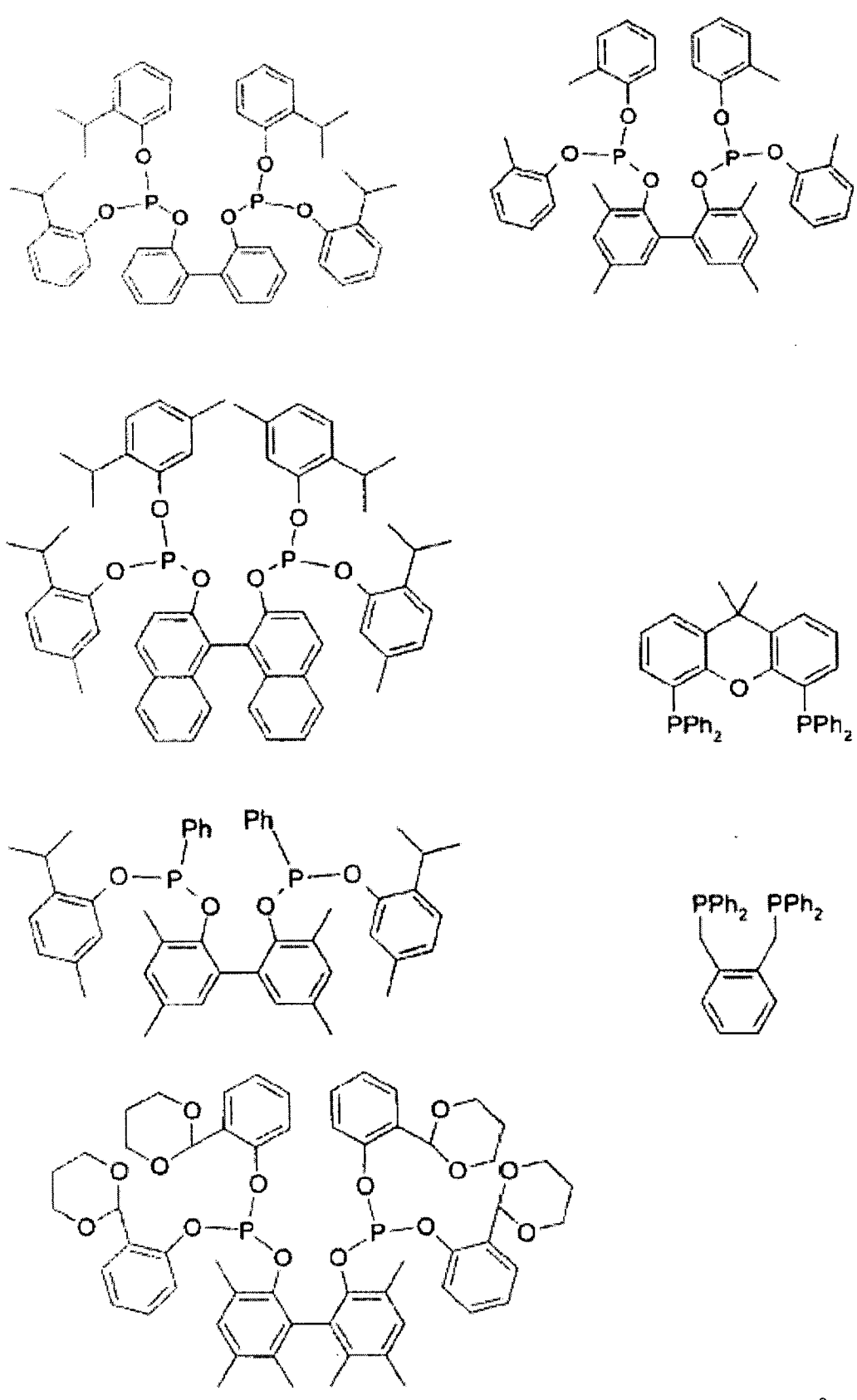
1. 一種用於氫氰化不飽和化合物之方法，其包含：

(a)使用至少一氫氰化階段以氫氰化不飽和化合物，其中該氫氰化係在包含藉由一種或多種單牙有機亞磷酸酯型有機磷配位體及一種或多種雙牙有機磷配位體所形成之有機金屬錯合物及視情況之路易斯酸型促進劑之催化體系存在下進行，其中形成包含反應物及進行反應所形成之化合物之反應介質；及

(b)自該反應介質分離反應物或氫氰化反應所形成之化合物，其使用藉由將用於該方法中之反應物或自包含該催化體系之介質進行反應所形成之化合物加以蒸餾來進行分離之至少一階段，其中藉由蒸餾進行分離之階段的反應介質包含小於或等於15之以磷原子表示之有機磷配位體莫耳數相對於金屬元素原子數之比值及/或小於或等於1.3%之形成有機金屬錯合物之以重量計之金屬元素濃度，且該分離階段中塔底餾出物溫度小於或等於180°C，其中該一種或多種單牙有機亞磷酸酯型有機磷配位體係亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲苯酯或亞磷酸三甲基異丙苯酯；

其中該不飽和化合物為丁二烯及/或不飽和腈化合物；

其中該雙牙有機磷配位體係選自由具有以下結構之化合物組成之群，其中Ph為苯基：



2. 如請求項1之方法，其中該路易斯酸型促進劑係選自由來自元素週期表之Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、

VIb、VIIb或VIII族元素之鹵化物、硫酸鹽、磺酸鹽、鹵代烷基磺酸鹽、全鹵代烷基磺酸鹽、鹵代乙酸鹽、全鹵代乙酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽、芳基硼烷、氟代烷基磺酸鹽及全氟代烷基磺酸鹽之化合物所組成之群。

3. 如請求項2之方法，其特徵在於該路易斯酸型促進劑係選自由氯化鋅，溴化鋅，碘化鋅，二氯化錳，二溴化錳，氯化鎘，溴化鎘，氯化亞錫，溴化亞錫，硫酸亞錫，酒石酸亞錫，氯化銻，三氟代甲基磺酸銻，三氟代醋酸銻，稀土元素之氯化物，稀土元素之溴化物，二氯化鈷，氯化亞鐵，氯化鈮，三苯基硼烷，及四異丙醇鈦組成之群。
4. 如請求項1之方法，其特徵在於該不飽和化合物為具有3至8個碳原子之直鏈或支鏈腈。
5. 如請求項4之方法，其特徵在於該不飽和腈為戊烯腈。
6. 如請求項1之方法，其中藉由蒸餾進行分離之階段自該反應介質分離未反應之不飽和化合物。
7. 如請求項1之方法，進一步包含回收催化體系，其藉由視情況在藉由蒸餾分離未反應之不飽和腈後，將得自氫氰化階段之反應介質進行沈降。
8. 如請求項6之方法，進一步包含藉由液/液萃取，以自不飽和腈之氫氰化而得之反應介質中萃取有機磷配位體及有機金屬錯合物之步驟，其中該萃取有機磷配位體及有機金屬錯合物之步驟係視情況在自反應介質分離未反應之單腈後進行，或在進行形成上部相及下部相且該上部相經萃取之沈降階段之後進行。

9. 如請求項8之方法，其中該萃取溶劑係己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷或環庚烷。
10. 如請求項6之方法，其中該分離階段為自液/液萃取後所獲溶液蒸餾該萃取溶劑之階段。
11. 如請求項6之方法，進一步包含進行形成上部相及下部相之沈降階段，其中在蒸餾不飽和腈之階段前，使部分之該下部相再循環於氫氰化作用得到之反應介質中。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：( 無 )

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)