

發明專利說明書

200538429

(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： P 4102755

※ 申請日期： 84.1.28

※ IPC 分類： ~~C07B~~

C07C 253/30, 255/07

一、發明名稱：(中文/英文)

反應性蒸餾中順-2-戊烯腈轉化為 3-戊烯腈之異構化作用

ISOMERIZATION OF CIS-2-PENTENENITRILE TO

3-PENTENENITRILE IN A REACTIVE DISTILLATION

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 9 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 貞斯 史契戴爾

SCHEIDEL, JENS

2. 克理斯添 密勒

MILLER, CHRISTIAN

3. 羅勃 鮑曼

BAUMANN, ROBERT

4. 堤姆 榮侃

JUNGKAMP, TIM

5. 麥可 巴茲齊

BARTSCH, MICHAEL

6. 傑德 哈德連

HADERLEIN, GERD

7. 赫曼 陸肯

LUYKEN, HERMANN

8. 沃夫崗 思傑爾

SIEGEL, WOLFGANG

9. 彼得 巴瑟勒

BASSLER, PETER

國 籍：(中文/英文)

1.-9. 均德國 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；102004004717.0

2.

3.

☐ 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】

本發明係關於一種使反應物流中之戊烯腈異構化之方法。

【先前技術】

己二腈為耐綸產生中之重要起始材料且可由1,3-丁二烯之雙重氫氰化作用而獲得。在第一氫氰化作用中，1,3-丁二烯係氫氰化為3-戊烯腈，其間所獲得之副產物主要為順-2-戊烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、C₉腈及甲基戊二腈。在隨後的第二氫氰化作用中，使3-戊烯腈與氰化氫反應以生成己二腈。兩次氫氰化作用均係由鎳(0)-磷錯合物催化。與3-戊烯腈(例如反-3-戊烯腈)不同，順-2-戊烯腈在含鎳(0)之催化劑存在下不能氫氰化為己二腈。此情形會降低己二腈合成的產率。

因此，需要使順-2-戊烯腈異構化為反-3-戊烯腈以接著能夠使其再循環至己二腈合成中。

US 3,526,654揭示了在二氧化矽、氧化鋁或矽酸鈣鈉存在下使順-2-戊烯腈轉化為反-3-戊烯腈之異構化作用，該等催化劑係以各種變體存在。該異構化作用係在溫度為25°C至500°C之液相或氣相中進行。此方法因轉化率低及異構化作用時間長而不經濟。通常，可藉由增加反應溫度來提高異構化速率。然而，此結論並不適於達成將順-2-戊烯腈轉化為反-3-戊烯腈之異構化目的，因為就戊烯腈而言，在US 3,526,654所揭示之溫度範圍內增加反應溫度會導致工

業上不可接受之高產量的寡聚物及聚合物形成。

DE-A-103 23 803描述了在氧化鋁作為催化劑時將順-2-戊烯腈轉化為反-3-戊烯腈之異構化作用。在該異構化作用中，通常達到基於順-2-戊烯腈之30%產率。當順-2-戊烯腈之轉化率增加時，結果係相對於所要形成之反-3-異戊腈而言，所形成之反-2-異戊腈增加。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種尤其能夠使順-2-戊烯腈異構化為反-3-戊烯腈之方法，其基於異構化反應物之轉化率在經濟上可為吾人所接受。同時，應達到基於順-2-戊烯腈之反-3-戊烯腈之高時空產率。

【實施方式】

本發明之目的係由一種使反應物流中之戊烯腈異構化之方法來達成。

在根據本發明之方法中，該異構化作用係在至少一種均勻溶解之催化劑作用下發生。

在本發明之較佳實施例中，順-2-戊烯腈係異構化為反-3-戊烯腈。

在順-2-戊烯腈之異構化作用中，該反應物流可包含其它組分，該等組分詳言之係選自由C5-單腈、C6-二腈、脂族C1-至C16-烷烴、環狀C1-至C16-烷烴、脂族C1-至C16-烯烴、環狀C1-至C16-烯烴組成之群，更佳係起始於由反-3-戊烯腈、反-2-戊烯腈、順-3-戊烯腈、4-戊烯腈、Z-2-甲基-2-丁烯腈、E-2-甲基-2-丁烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、甲基戊

二腈、乙基丁二腈、己二腈、戊腈、環己烷、甲基環己烷、正庚烷、正辛烷、乙烯基環己烷、亞乙基環己烯及乙烯基環己烯組成之群。

在該反應物流中，順-2-戊烯腈之含量較佳為0.5至100重量%，更佳為1.0至98重量%，詳言之為1.5至97重量%。

根據本發明之方法所用之反應物流包含順-2-戊烯腈，該反應物流通常係由實際上已知之方法獲得。其實例為一種使3-戊烯腈氫氰化之方法，3-戊烯腈係指反-3-戊烯腈、順-3-戊烯腈、其混合物或包含順-或反-3-戊烯腈之混合物。另外，該反應物流亦可源自4-戊烯腈或包含4-戊烯腈之混合物轉化為己二腈之氫氰化作用。

在一較佳實施例中，根據本發明之方法可併入用於製備己二腈之氫氰化方法中。

實施例 I

在第一較佳實施例中，該發明性異構化作用可在熟習此項技術者已知之任何合適裝置中進行。因此，用於該反應之合適裝置為(例如)如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 第20卷, John Wiley & Sons, New York, 1996, 第1040至1055頁所述之常用裝置，例如攪拌型槽式反應器、環流反應器、氣體循環反應器、氣泡塔反應器或管狀反應器，較佳為管狀反應器，其在所有情況下均為適當之熱傳遞裝置。該反應可在複數個(諸如兩個或三個)裝置中進行。

在該反應之後，較佳對反應排出物進行蒸餾處理。

該蒸餾過程可在熟習此項技術者已知之任何合適裝置中進行。舉例而言，合適的蒸餾裝置係如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 第8卷，John Wiley & Sons, New York, 1996，第334至338頁所述，諸如篩盤塔、泡帽盤式塔、具有規整填料或隨機填料之塔，其亦可作為間壁式塔進行操作。此等蒸餾裝置各自配備有合適之蒸發裝置，諸如降膜蒸發器、薄膜蒸發器、多相螺旋管狀蒸發器、自然循環蒸發器或強制循環閃蒸器，且亦配備有用於冷凝蒸氣流之裝置。該蒸餾作用可在複數個(諸如兩個或三個)裝置中進行。另外，就進料流之部分蒸發而言，該蒸餾作用可在一階段內實現。

在該蒸餾中，與反應排出物相比，富集異構化產物(較佳為3-戊烯腈)的物流係在底部獲得；且與反應排出物相比，耗盡異構化產物(較佳為3-戊烯腈)的物流係作為頂部物流而獲得。較佳可將該底部物流送至使3-戊烯腈氫氰化之過程中，其中若適當，則可以合適方式較佳地藉由蒸餾來預先移除所剩餘之均勻溶解催化劑。

因此，實施例I之方法較佳係在一包含至少一反應器及至少一蒸餾裝置之裝置單元中進行；若使用一個以上反應器，則該等反應器係直接串接；且若使用一個以上蒸餾裝置，則該等蒸餾裝置係直接串接；且該至少一蒸餾裝置係與該至少一反應器之下游連接。在本發明之內容中，"向下直接連接"及"該至少一蒸餾裝置係與該至少一反應器之下游連接"意謂將該等反應器串接而不中斷蒸餾裝置，以致該

異構化物流在已通過所存在之所有反應器之前並未導入第一蒸餾裝置中。

實施例 II

一種改良轉化率之手段係移除該異構化作用之反應產物，以此來使平衡偏移至所要之異構化異戊腈之側。一種自平衡移除該異構化異戊腈之手段係利用該異構化異戊腈與待異構化的異戊腈相比具有較高沸點。由此產生了最初的第二較佳實施例。

在該第二較佳實施例中，根據實施例 I 在電池下游串接至少兩個根據實施例 I 之裝置單元，其方式係將已耗盡異構化產物(較佳為 3-戊烯腈)之蒸餾裝置頂部物流用作該裝置單元之反應物流。若適當，則可以合適方式自底部物流中去除(較佳地蒸餾、分離或兩者併用)剩餘之均勻溶解催化劑，且隨後(例如)將底部物流送至使 3-戊烯腈氫氰化之過程中。吾人尤其青睞於共同處理底部物流且同樣地移除仍待轉化之順-2-戊烯腈且將其作為反應物流再循環至電池中。催化劑物流可完全導入根據實施例 I 之第一裝置單元之反應器中，或在所有情況下將其分離且逐份導入根據實施例 I 之串接裝置單元之反應器中。

因此，根據實施例 II 之方法較佳係在一個以上裝置單元中實現，該等個別裝置單元係串接且該等個別裝置單元包含至少一反應器及至少一蒸餾裝置；若在裝置單元中使用一個以上反應器，則該等個別裝置單元之反應器係直接串接；且若在特定裝置單元中使用一個以上蒸餾裝置，則該

等個別裝置單元之蒸餾裝置係直接串接；且該至少一蒸餾裝置係與該特定裝置單元中之至少一反應器之下游連接。

在實例施I及II中，催化劑物流可由新近使用之催化劑及在至少一底部物流之移除中所獲得之任何再循環催化劑組成。

實施例III

實施例III構成了另一種藉由自平衡移除異構化反應產物來增加轉化率之手段。

根據第三較佳實施例，根據本發明之方法可在一蒸餾塔中進行，該蒸餾塔至少包含一底區、一反應區及一頂區。該底區、反應區及頂區係按以上給定之序列由下至上在蒸餾塔中排列。此並不排除反應亦可在底區或頂區中發生。

若該異構化作用係在蒸餾塔中進行，則該蒸餾塔可另外包含具有蒸餾分離作用之內部構件。此等額外內部構件較佳係安置於反應區之上。在上部分離區(亦即在反應區以上之分離區)中，低沸點次要組分已大體上自高沸點組分中移除。例如，任何與反應物流一起引入之E-2-甲基-2-丁烯腈在此均與反-3-戊烯腈及反-2-戊烯腈分離。同樣地，反-3-戊烯腈及反-2-戊烯腈亦可自未異構化之順-2-戊烯腈中耗盡。

在反應區中之內部構件之分離作用會自低沸點組分中大體上移除高沸點異構化產物。例如，反-2-戊烯腈及反-3-戊烯腈已與未轉化之順-2-戊烯腈分離。

此等分離僅係以實例之方式詳述且不具限制性。

將該塔分割為純粹蒸餾分離區及反應區係由包含催化劑之介質的進料點及催化劑在現有壓力及溫度條件下之蒸發行爲所決定。

若在最優塔組態下，則反應物流中之所有順-2-戊烯腈不需額外反應器即可轉化且不需額外分離裝置即可在底部獲得所有反-3-戊烯腈。具有蒸餾分離作用之額外內部構件(分離區)通常有利，但並非必需。所用任何蒸餾塔之分離區及反應區通常係由複數個具不同功能之不同子區域組成。該等子區域因傳輸氣體至塔頂之任務及沿塔底方向牽引液體之任務而不同。此外，液體分配器可有必要位於反應區內以確保液體沿塔截面進行最優化分佈。用於將熱引入塔內的內部構件亦可安置於反應區中。

為達成蒸餾塔之蒸餾分離作用，可應用具蒸餾分離作用之內部構件。用於蒸餾塔之內部構件較佳為規整片狀金屬填料、規整織物填料、泡帽盤、雙流盤或隨機填料床或此等分離用內部構件類別中之兩者或兩者以上之組合。

吾人亦青睞於使用具有大量分離階段之塔內部構件，諸如具有規則結構之金屬織物填料或片狀金屬填料，例如Sulzer MELAPAK、Sulzer BX、Montz B1型或Montz A3型。為執行根據本發明之方法，吾人青睞於使用包括反應區及分離區在內具有10至100個塔盤(更佳地10至60個塔盤)之蒸餾塔。就其它塔內部構件而言，相同情況亦適用於稱作理論塔板者。

蒸餾塔反應區之尺寸係取決於所要之轉化程度及反應物

流中之順-2-戊烯腈的量。包含催化劑之介質的饋入較佳比頂部抽取低10(更佳為5)個理論蒸餾階段，尤其係在亦將回流導入塔內之進料點以上。

催化劑可與該反應物流一起或分別引入塔中。

該或該等反應物流(在此僅係指該反應物流)可經由該塔之各進料點饋入。

在蒸餾塔中，較佳以在充分高之選擇性下達成高反應速度之方式來調整壓力及溫度。頂區壓力之調整方式最好使底區溫度介於30與300°C之間，較佳地介於40與250°C之間，詳言之介於50與200°C之間。在該蒸餾塔中之滯留時間較佳為1分鐘至10小時，更佳為12分鐘至3小時。

最佳溫度及壓力條件通常係由將異構化作用插入該方法中(例如，將1,3-丁二烯雙氫氰化為己二腈)及催化劑的工作溫度來決定。可使用真空泵及/或壓力調節設備來調整壓力，以使壓力條件與該方法之要求相符。

為了增加在反應區中之滯留時間，有可能使子流通過一或多個側取塔流出蒸餾塔、通過一或多個管道且若適當，在所有情況下借助泵使離開此等管道之子流再循環至塔中。該等管道中可饋入多相催化劑。在一較佳實施例中，可加熱該等管道。該等管道之溫度較佳應與抽取塔盤中之液相溫度一致。

吾人亦已發現最好經由蒸發器且亦額外地經由外部熱交換器或經由直接安置於塔內部構件上之熱交換器向蒸餾系統中供熱，該蒸餾系統係由蒸餾塔及若適當之(多個)管道組

成。

另外，亦有可能經由側取塔自該塔的任何點抽出子流。例如，有可能在總回流下操作該塔，並經由在催化劑填料以下但在原料以上的側取塔來排出沸點範圍介於待異構化異戊腈與已異構化異戊腈之間的中間沸物。

若根據本發明之方法使用蒸餾塔，則在塔頂部會積聚待異構化之未轉化戊烯腈及來自反應物流之任何具有比待異構化之戊烯腈低的沸點之組分，在某些情況下亦積聚異構化作用之低沸點副產物。在本發明之較佳實施例中，該頂部物流係經由一管線而導入一冷凝器中，冷凝且經由另一管線排出。一部分冷凝物較佳可在回流時排回至蒸餾塔中。在一較佳實施例中，引回至塔中之部分冷凝物的量係大於該冷凝物之50%，較佳地大於該冷凝物之90%。如此，塔內之內部回流會達成有利之濃度分佈。

根據本發明之方法係在均相催化劑作用下進行，該催化劑較佳係選自由C1-至C20-單-及-二胺組成之群，較佳為C4-至C9-二胺，更佳為己胺。此外，待用之均相催化劑亦可為選自由含有機氮物質之布朗斯特(Brønsted)酸加合物組成之群之離子性液體。

根據實施例I至III中之一者，在一尤其較佳實施例中，根據本發明之異構化方法可整合為一總方法，其中：

a)在含鎳(0)之催化劑存在下，由實際上已知之方法將3-戊烯腈或包含3-戊烯腈之混合物氫氰化為己二腈，同時獲得作為副產物之順-2-戊烯腈；

b)例如，藉由蒸餾自產物混合物中全部或部分地移除順-2-戊烯腈，若適當則同時移除源自氫氰化作用之其它物質，

c)由根據本發明之上述方法使來自步驟b)之順-2-戊烯腈異構化以得到包含反-3-戊烯腈之底部物流，該底部物流具有或不具有選自由反-2-戊烯腈、4-戊烯腈及順-3-戊烯腈組成之群之其它化合物；且獲得頂部物流，其包含未異構化之順-2-戊烯腈及任何具有比反-3-戊烯腈低的沸點且選自由諸如Z-2-甲基-2-丁烯腈、E-2-甲基-2-丁烯腈、2-甲基-3-丁烯腈、戊腈之C5-腈組成之群之化合物；並得到源自氫氰化作用且具有比反-3-戊烯腈低的沸點之其它組分；

d)例如，藉由蒸餾自步驟c)所獲得之底部物流中移除所存在之任何順-2-戊烯腈，或將其再循環至步驟c)中，同時獲得殘餘物流；

e)若適當，則藉由適當移除所存在之任何異構化催化劑而將步驟d)所獲得之殘餘物流全部或部分地再循環至步驟a)中。

來自步驟c)之底部物流可含有殘餘比例之順-2-戊烯腈。以底部物流計，該比例較佳係低於10重量%，更佳地低於1重量%。

來自步驟c)之頂部物流可含有殘餘比例之反-3-戊烯腈。以頂部物流計，該比例較佳係低於10重量%，更佳地低於5重量%。

在步驟a)中，所用之含鎳(0)催化劑較佳可為除了含鎳(0)以外亦具有單價或多價配位體或單價及多價配位體之混合

物之催化劑，更佳地可具有單價配位體及螯合配位體，尤其較佳為具有複數個(諸如兩個或三個)能與該鎳(0)結合的三價磷原子之螯合配位體，各三價磷原子可作為膦、亞膦酸酯、亞膦酸二酯或亞磷酸酯單獨存在。尤其有利地，該催化劑亦應含有路易斯酸。此等催化劑系統本身已為吾人所知。

現參考下列實例來詳細說明本發明。

操作實例：

在與反-3-戊烯腈之混合物中，對順-2-戊烯腈進行均相催化之異構化作用。

下列實例1及2係用以說明添加均勻溶解物質所產生之異構化能力。

實例1：

程序：

最初將30 g順-2-戊烯腈(氣體層析分析，面積%：98.74%之順-戊烯腈、0.64%之Z-2-甲基-2-丁烯腈、0.40%之反-2-戊烯腈、0.22%之4-戊烯腈)饋入三頸燒瓶中。隨後將已確定量之己胺添加至該順-2-戊烯腈中。經由一燒瓶頸將溫度計插入該燒瓶中，將回流冷凝器連接至中間燒瓶頸且在第三個燒瓶頸處，使用隔膜來密封該燒瓶以在實驗期間取樣。在實驗之前及期間，在該裝置中充以氫氣。在密封之後，在油浴中將該燒瓶加熱至內部溫度為100°C。每隔定期時間間隔，使用注射器經由隔膜來取樣且借助於氣體層析法進行分析。在實驗開始時存在一澄清、無色相；在實驗結束以後，仍存在現稍微帶黃色之澄清相。己胺在氣體層

析法所用之 Stabilwax 管柱上無流動性，此為腈之所以負責實質上 100% GC 峰之原因。所有具較高保持時間之組分均係在高沸物組分存在下與反-3-戊烯腈混和。

在該實例中，在進行該實驗時添加 6.0 g 己胺。

所用之縮寫係如下所述：

Z2M2BN： Z-2-甲基-2-丁烯腈

C2PN： 順-2-戊烯腈

T2PN： 反-2-戊烯腈

4PN： 4-戊烯腈

T3PN： 反-3-戊烯腈

結果

運行時間	Z2M2BN	C2PN	T2PN	4PN	T3PN	高沸物
0 h	0.64%	98.74%	0.40%	0.22%	0.00%	0.00%
2 h	0.64%	93.01%	1.02%	4.14%	0.82%	0.37%
4 h	0.64%	88.09%	2.03%	7.36%	1.18%	0.71%
6 h	0.64%	83.65%	3.24%	10.09%	1.36%	1.02%

實例 2：

程序：

如實例 1 所述。

在該實例中，在進行該實驗時添加 15.0 g 己胺。

結果

運行時間	Z2M2BN	C2PN	T2PN	4PN	T3PN	高沸物
0 h	0.63%	98.10%	0.46%	0.53%	0.00%	0.00%
2 h	0.62%	80.63%	4.15%	11.42%	1.30%	1.58%
4 h	0.61%	70.42%	7.88%	16.45%	1.53%	3.13%
6 h	0.61%	62.77%	11.51%	18.97%	1.60%	4.53%

實例 1 及實例 2 表明，因添加己胺而發生順-2-戊烯腈之異構體形成。己胺係均勻溶解。

五、中文發明摘要：

本發明描述一種使反應物流中之戊烯腈異構化之方法，其中該異構化作用係在均勻溶解之催化劑作用下實現。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種使反應物流中之戊烯腈異構化之方法，其中該異構化作用係在至少一種均勻溶解於該反應物流中之催化劑作用下發生。
2. 如請求項1之方法，其中順-2-戊烯腈係異構化為反-3-戊烯腈。
3. 如請求項1或2之方法，其係在一包含至少一反應器及至少一蒸餾裝置之裝置連接中進行；若使用一個以上反應器，則該等反應器係直接串接；且若使用一個以上蒸餾裝置，則該等蒸餾裝置係直接串接；且該至少一蒸餾裝置係與該至少一反應器之下游連接。
4. 如請求項1或2之方法，其係在一個以上裝置連接中進行，該等個別裝置連接係串接且該等個別裝置連接包含至少一反應器及至少一蒸餾裝置；若在該裝置連接中使用一個以上反應器，則該等個別裝置連接之反應器係直接串接；且若在該特定裝置連接中使用一個以上蒸餾裝置，則該等個別裝置連接之蒸餾裝置係直接串接；且在該特定裝置連接中，該至少一蒸餾裝置係與該至少一反應器之下游連接。
5. 如請求項1或2之方法，其中該異構化作用係在一蒸餾塔中進行。
6. 如請求項1或2之方法，其中該異構化作用係在作為該均勻溶解催化劑之離子性液體存在下進行，且該離子性液體係選自由有機含氮物質之布朗斯特(Brønsted)酸加合物

組成之群。

7. 如請求項1或2之方法，其中所用之該均勻溶解催化劑為C1-至C20-單-或-二胺。
8. 如請求項1或2之方法，其中該反應物流包含選自由C5-單腈、C6-二腈、脂族C1-至C16-烷烴、環狀C1-至C16-烷烴、脂族C1-至C16-烯烴、環狀C1-至C16-烯烴組成之群之其它組分。
9. 如請求項1或2之方法，其中該反應物流係源自3-戊烯腈之氫氰化方法。

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)