

發明專利說明書

200538428

(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：94102237

※申請日期：94.1.26

※IPC 分類：C07C 253/10, 255/07

一、發明名稱：(中文/英文)

氫氰化作用

HYDROCYANATION

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)

貝蕾爾

BIELLER

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 7 人)

姓 名：(中文/英文)

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

國 籍：(中文/英文)

- 1.-7.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；102004004672.7

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】

本發明係關於一種在至少有一觸媒的存在下以氫氰化1,3-丁二烯來製備3-戊烯腈之方法。

【先前技術】

己二腈，一種製造尼龍重要的中間物，係利用兩次1,3-丁二烯之氫氰化所製備。第一次氫氰化作用中，1,3-丁二烯在以磷配體穩定化之鎳(0)存在下與氰化氫反應生成3-戊烯腈。第二次氫氰化作用中，3-戊烯腈繼續與氰化氫反應生成己二腈，同樣有鎳觸媒，但添加路易斯(Lewis)酸。

第一次氫氰化作用中，1,3-丁二烯的用量超過與氰化氫反應的化學計算量。氫氰化作用中，氰化氫的用量幾乎完全耗盡。然而，本次氫氰化中反應廢液含有的氰化氫殘餘量為以重量比10至5000 ppm。

在移除未轉化的1,3-丁二烯時，該未耗盡的氰化氫會進入回收的1,3-丁二烯流。在某些不明的狀況下，其傳送了額外的氰化氫回到第一次的1,3-丁二烯的氫氰化作用，如此增加的高氰化氫含量會累積在反應混合物內。此外，當1,3-丁二烯中的氰化氫含量太高，在有氰化氫的存在下回收1,3-丁二烯可能發生問題，因為如果未轉化的氰化氫當含量高便能與所用的鎳(0)觸媒反應生成含有氰化鎳(II)的固體永遠破壞觸媒。

此外，在製備3-戊烯腈的製程中未轉化的氰化氫含量高，會發生高放熱聚合反應，有時還會導致反應槽爆炸。

再者，由於其已知的毒性，當1,3-丁二烯沒有回收至製程中及從製程移出時，1,3-丁二烯流中的高含量氰化氫便會產生問題。

因此，一本發明之目的係提供一種在至少有一觸媒存在下以氫氰化1,3-丁二烯製備3-戊烯腈之方法，其可避免上述問題並增加該方法的安全性。

【發明內容】

本目標的達成係從一種在至少有一觸媒存在下以氫氰化1,3-丁二烯製備3-戊烯腈的方法開始。根據本發明之方法包括從氫氰化作用的廢液中移出未氫氰化1,3-丁二烯並回收入製程中，同時測定1,3-丁二烯回收流中氰化氫之含量。

在本發明的內文中，測定1,3-丁二烯回收流中氰化氫含量係指，較佳的係以一定時間間隔來測量含量，更佳的係永續的測量，而且，當超過限定值時，該超量值會顯示來，且若合適便開始作適當測量，以防止氰化氫進一步污染1,3-丁二烯。以各種情況的1,3-丁二烯及氰化氫混合物為基準，較佳的限定值為10%重量比，更佳的為7%重量比，特佳的為5%重量比之氰化氫。在與上述所提的值相等或更低時，可有一初步警示，例如2.5%重量比或1.5%重量比。

在本發明內文中，丁二烯係指其包含的組成份亦存在市售1,3-丁二烯中之1,3-丁二烯。此外，亦可存在有戊烯腈異構物。較佳的戊烯腈異構物含量係小於1%重量比，更佳的係小於0.5%重量比，特別是小於1000 ppm重量比。

3-戊烯腈亦指對應的異構體，例如2-甲基-3-丁烯腈。

根據本發明方法係基於發現從氫氰化作用廢液蒸發1,3-丁二烯時，氰化氫變成氣相。根據本發明已發現，甚至是由含有1,3-丁二烯(b.p.^{1013 mbar} = -4°C)及氰化氫(b.p.^{1013 mbar} = +27°C)的混合物中分餾1,3-丁二烯時，儘管有31°C之大的沸點差，氰化氫總是在廢液的頂部。氰化氫及1,3-丁二烯形成一種沸點最小共沸混合物，因此不管氫氰化作用廢液被部份蒸發的情況為何，氰化氫總是以與1,3-丁二烯混合物形式蒸餾出。

在工業生產中，因為有戊烯腈、觸媒複合體、聚合氰化氫及固體存在，超出實際所有的可信分析方法的能力，所以發現很難直接從第一次氫氰化作用的廢液偵測氰化氫。特別是固體污垢的存在使許多不具有非接觸測量原理之分析方法為不可行的。

根據本發明，目前已發現在1,3-丁二烯回收流中的氰化氫含量係以至少一種由下列組成之群中選出的方法來測定：

- (1) 液相近紅外線透射光譜；
- (2) 氣相及/或液相中紅外線透射光譜；
- (3) 液相ATR中紅外線光譜；
- (4) 根據氰化氫及1,3-丁二烯的密度差之液相密度測量；
- (5) 測量熱傳導率；
- (6) 測量音速；
- (7) 測量介電常數；

- (8) 測量折射率；
- (9) 線上氣體色譜分析測定；
- (10) 測量液相熱容量；
- (11) 氰化氫之線上取樣及 Vollhardt 或 Liebig 滴定法，
及線上採集回收 1,3-丁二烯樣品。

在本發明內文中，「採集」係指在回收 1,3-丁二烯中氰化氫含量亦可用流通式或非接觸式測量系統決定，其詳述如下。

根據本發明，線上係指最好在製程中的流不中斷以便於取樣，因為適當的測量探針為連續流通式或無接觸式操作，或使用自動取樣系統，若合適其較佳的係於固定的時間間隔注滿取樣器或分析器。

特佳的係使用至少一種以電容測量方法之測量裝置，藉由測量介電系數以監測回收 1,3-丁二烯中氰化氫的含量。

根據本發明方法，較有利是監測的 1,3-丁二烯幾乎不含固體，因為通常固體會導致線上取樣系統阻塞因而減少可用性並對工廠安全不利，並無法使用光學方法，因為粒子(例如)防止或大大的減弱光的透射。在該情況下，幾乎不含固體係指固體含量最多為 500 ppm 重量比，更佳的最多為 100 ppm 重量比，特別的最多為 10 ppm 重量比。

前述之監測回收 1,3-丁二烯中氰化氫含量的方法，更佳的，係在以蒸發部份反應廢液所形成的產品流中進行，在該情況下蒸發的部份可再次凝結並於產生的純液相中進行分析。

如此可以知道無意間回收至氫氰化1,3-丁二烯反應器中之未定量的氰化氫，而因此可以適當方法來防止。該種適當方法為，例如，在氫氰化作用中增加氰化氫轉化的方法，例如增加溫度或額外計量，較佳的為新鮮觸媒，或關閉氰化氫入料系統，若需要關閉全部氫氰化作用。

根據本發明一特別具體實施例，藉由蒸發至少一部份的1,3-丁二烯氫氰化作用的廢液形成1,3-丁二烯回收流，在該情況下，在監測氰化氫之前，如需要，再凝結氫氰化作用廢液的蒸發部份。一種特別適合本項目的之方法係描述於DE-A-102 004 004 724中。另外，DE-A-102 004 004 718描述一種減少含戊烯腈混合物中氰化氫含量之方法，其中係利用共沸蒸餾1,3-丁二烯及氰化氫而達成該減量。當氫氰化作用的廢液中含有氰化氫時，上述1,3-丁二烯及氰化氫形成的共沸混合物總是會使回收的1,3-丁二烯中具有氰化氫。根據本發明方法的進一步較佳具體實施例，至少一部份的氫氰化作用廢液蒸發成為1,3-丁二烯及氰化氫共沸混合物。

由測量回收的1,3-丁二烯的氰化氫濃度及相對的流速便能測定反應器本身的氰化氫濃度及除了正常供料入反應器的氰化氫外，與回收1,3-丁二烯一起導入的氰化氫含量。

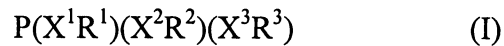
氰化氫的含量較佳的下在氣相的濃縮收集器或液相的濃縮液收集槽中測量，或在溢流操作中，於從氫氰化作用的廢液中回收含氰化氫的1,3-丁二烯蒸餾裝置的濃縮液收集器之幫浦循環系統中測量。

根據本發明氫氰化1,3-丁二烯之方法，較佳的係在至少一種具有磷配體之均質溶解鎳(0)複合物存在下進行。

含磷配體及/或無磷配體的Ni(0)複合物，較佳的，為均質溶解的鎳(0)複合物。

鎳(0)複合物之磷配體及游離磷配體，較佳的係選自單牙或雙牙磷，亞磷酸鹽，亞膦酸鹽及膦酸鹽。

這些磷配體較佳的具有式1：



在本發明內文中，化合物1為單一化合物或為前述分子式不同之化合物的混合物。

在本發明內文中， X^1 、 X^2 、 X^3 各自分別為氧或單鍵。當所有的 X^1 、 X^2 及 X^3 為單鍵時，化合物1為式 $P(R^1R^2R^3)$ 之膦，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義如本說明書所述。

當 X^1 、 X^2 及 X^3 中二個基團為單鍵而一個基團為氧時，化合物1為式 $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ 之亞膦酸鹽，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義如下文所述。

當 X^1 、 X^2 及 X^3 中一個基團為單鍵而二個基團為氧時，化合物I為式 $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ 或 $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ 之膦酸鹽，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義如本說明書所述。

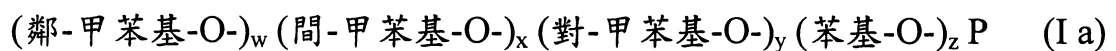
在一較佳具體實施例中，所有的 X^1 、 X^2 及 X^3 基均為氧，因而化合物I，有利的為分子式 $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 之亞磷酸鹽，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 之定義以下文所述。

根據本發明， R^1 、 R^2 、 R^3 各自分別為相同或不同有機基。 R^1 、 R^2 及 R^3 各自分別為烷基較佳的具有1至10碳原子，如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異-丁基、第二-丁基、第三-丁基、芳香族羥基如苯基，鄰-甲苯基、間-甲苯基、對-甲苯基、1-萘基、2-萘基、烴基，較佳的具有1至20碳原子，如1,1'-二苯酚、1,1'-二萘酚。 R^1 、 R^2 及 R^3 基可直接鍵結一起，即不單獨的經由中間磷原子。較佳的 R^1 、 R^2 及 R^3 基不直接鍵結一起。

在一較佳具體實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 係從苯基，鄰-甲苯基，間-甲苯基及對-甲苯基組成之基中選出。在一最佳具體實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 中最多有二個基團應為苯基。

在另一較佳具體實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 的最大二基必須為鄰-甲苯基。

可使用的特佳化合物1為式1a之化合物，



其中w, x, y及z各為一自然數並適用下列條件：

$$w + x + y + z = 3 \text{ 及 } w, z \leq 2.$$

該等化合物Ia為，例如(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(間-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(鄰-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P、(對-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(鄰-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P、(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)(苯基-O-)P、(對-甲苯基-O-)₃P、(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)₂P、(鄰-甲苯基-O-)(對-甲苯

基-O-)₂P、(間-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P、(鄰-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P、(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)P、(間-甲苯基-O-)₃P、(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)₂P、(鄰-甲苯基-O-)₂(間-甲苯基-O-)P或該等化合物的混合物。

例如，包括(間-甲苯基-O-)₃P、(間-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P、(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)₂P及(對-甲苯基-O-)₃P之混合物，可由包括由原油蒸餾獲得之間-甲酚及對-甲酚的混合物反應，特別是以莫耳比例2：1，與三鹵化磷，如三氯化磷反應來獲得。

於另一的同樣較佳的具體實例中，磷配體為詳述於DE-A 199 53 058之式1b亞磷酸鹽：



其中

R¹：芳香基具有C₁-C₁₈-烷基取代基於氧原子的鄰位上，其連結磷原子至芳香系統，或具有芳香族取代基於氧原子的鄰位上，其連結磷原子至芳香系統，或具有稠合芳香系統於氧原子的鄰位上，其連結磷原子至芳香系統。

R²：芳香族基具有C₁-C₁₈-烷基取代基於氧原子的間位上，其連結磷原子至芳香系統，或具有芳香族取代基於氧原子的間位上，其連結磷原子至芳香系統，或具有稠合芳香族系統於氧原子的間位上，其連結磷原子至芳香系統，該芳香族基具有氫原子於氧原子的鄰位上，

其連結磷原子至芳香系統。

R^3 ：芳香基具有 C_1 - C_{18} -烷基取代基於氧原子的對位上，其連結磷原子至芳香系統，或具有芳香族取代基位於氧原子的對位上，其連結磷原子至芳香系統，本芳香族基具有氫原子位於氧原子的鄰位上，其連結磷原子至芳香系統。

R^4 ：芳香基其具有 R^1 、 R^2 及 R^3 定義以外的取代基於氧原子的鄰，間及對位上，其連結磷原子至芳香系統，本芳香族基具有氫原子於氧原子的鄰位上，其連結磷原子至芳香系統。

x ：1 或 2，

y 、 z 、 p ：各自為 0、1 或 2，但其條件為 $x+y+z+p=3$ 。

較佳式 1b 之亞磷酸鹽可從 DE-A 199 53 058 取得。較有利 R^1 基為鄰-甲苯基，鄰-乙基苯基，鄰-正-丙基苯基，鄰-異丙基苯基，鄰-正-丁基苯基，鄰-第二-丁基苯基，鄰-第三-丁基苯基，(鄰-苯基)苯基或 1-萘酚基組。

較佳 R^2 基為間-甲苯基、間-乙基苯基、間-正-丙基苯基、間-異丙基苯基，間-正-丁基苯基、間-第二-丁基苯基、間-第三-丁基苯基、(間-苯基)苯基或 2-萘基基團。

較有利 R^3 基為對-甲苯基、對-乙基苯基、對-正-丙基苯基、對-異丙基苯基，對-正-丁基苯基、對-第二-丁基苯基、對-第三-丁基苯基或(對-苯基)苯基組。

較佳的， R^4 基為苯基， p 為零。化合物 1b 的指數 x 、 y 、 z 及 p ，有下列可能性：

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

較佳的式1b亞磷酸鹽為其中p為0，而 R^1 、 R^2 及 R^3 各自係由鄰-異丙基苯基，間-甲苯基及對-甲苯基中選出，及 R^4 為苯基。

特佳的的式1b之亞磷酸鹽為其中 R^1 為鄰-異丙基苯基， R^2 為間-甲苯基，而 R^3 為對-甲苯基具有上表所列的指數；另外其中 R^1 為鄰-甲苯基， R^2 為間-甲苯基，而 R^3 為對-甲苯基具有上表所列的指數；另外其中 R^1 為1-萘基， R^2 為間-甲苯基，而 R^3 為對-甲苯基具有上表所列的指數；另外其中 R^1 為鄰-甲苯基， R^2 為2-萘基，而 R^3 為對-甲苯基具有上表所列的指數；最後其中 R^1 為鄰-異丙基苯基， R^2 為2-萘基，而 R^3 為對-甲苯基具有上表所列的指數；以及這些亞磷酸鹽的混合物。

式1b之亞磷酸鹽可由下列方法獲得

- 將三鹵化磷與由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 組成之基中選出之醇或其混合物反應得到二鹵基磷單酯，
- 將上述二鹵化磷單酯與由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 組成之基中選出之醇或其混合物反應得到單鹵化磷二酯及

c) 上述單鹵化磷二酯與由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 組成之基中選出之醇或其混合物反應形成式 1b 之亞磷酸鹽。

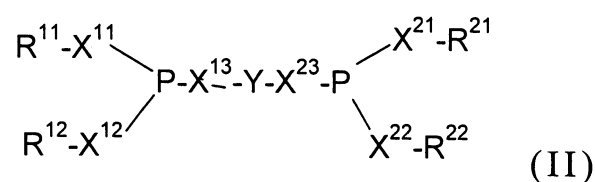
本反應可用三個分開的步驟來進行。同樣，也可以結合其中的兩步驟，即為 a) 及 b) 或 b) 及 c)。或者，結合所有的步驟 a)、b) 及 c)。

由 R^1OH 、 R^2OH 、 R^3OH 及 R^4OH 組成之基中選出之醇或其混合物的適當參數及量可用一些簡單的初步試驗來測定。

原則上，有用的三鹵化磷為所有的三鹵化磷，較佳的，使用的鹵化物為 Cl、Br、I，尤其 Cl，及其混合物。亦可使用各種相同或不同經鹵素取代之磷混合物如三鹵化磷。特佳的為 PCl_3 。製備亞磷酸鹽 1b 之反應條件的進一步細節及處理可參考 DE-A 199 53 058。

亞磷酸鹽 1b 亦可以不同的亞磷酸鹽 1b 混合物的形式作為配體來使用。該種混合物可在例如，製備亞磷酸鹽 1b 中獲得。

然而，較佳的，磷配體應為多牙的，特別為雙牙的。因此，所使用的配體較佳的係具有式 II



其中

X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 各為氧或單鍵

R^{11} 、 R^{12} 各自分別為相同或不同，分離或橋聯有機基
 R^{21} 、 R^{22} 各自分別為相同或不同，分離或橋聯有機基，
 Y 為橋聯基。

在本發明內文中，化合物11為單一化合物或為前述分子式之不同化合物的混合物。

在一較佳具體實施例中， X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{21} 、 X^{22} 、 X^{23} 各為氧。在該情況下，橋聯基團 Y 與亞磷酸鹽基團結合。

在另一較佳具體實施例中， X^{11} 及 X^{12} 各為氧而 X^{13} 為單鍵，或 X^{11} 及 X^{13} 各為氧而 X^{12} 為單鍵，而使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍的磷原子為膦酸鹽的中心原子。如此， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為氧，或 X^{21} 及 X^{22} 各為氧而 X^{23} 為單鍵，或 X^{21} 及 X^{23} 各為氧而 X^{22} 為單鍵，或 X^{23} 為氧而 X^{21} 及 X^{22} 各為單鍵，或 X^{21} 為氧而 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，而使由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍的磷原子為亞磷酸鹽、膦酸鹽、亞膦酸鹽或膦，較佳的亞膦酸鹽的中心原子。

在另一較佳具體實施例中， X^{13} 為氧而 X^{11} 及 X^{12} 各為單鍵，或 X^{11} 為氧而 X^{12} 及 X^{13} 各為單鍵，而使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍的磷原子為膦酸鹽的中心原子。如此， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為氧，或 X^{23} 為氧而 X^{21} 及 X^{22} 各為單鍵，或 X^{21} 為氧而及 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，而使由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍的磷原子為亞磷酸鹽、膦酸鹽、亞膦酸鹽或膦，較佳的膦酸鹽的中心原子。

在另一較佳具體實施例中， X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 各為單鍵，而

使由 X^{11} 、 X^{12} 及 X^{13} 包圍的磷原子為磷的中心原子。如此， X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為氧，或 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 各為單鍵，而使由 X^{21} 、 X^{22} 及 X^{23} 包圍的磷原子為亞磷酸鹽或磷，較佳的為磷的中心原子。

橋聯基團 Y 較有利的為經取代之芳基基團，由例如 C_1 - C_4 -烷基，鹵素如氟、氯、溴、鹵化烷基如三氟甲基，芳基如苯基等取代，或未經取代，較佳的基團係具有 6 至 20 碳原子之芳香系統，特別是焦兒茶酚、雙(苯酚)或雙(萘酚)。

R^{11} 及 R^{12} 基各自為相同或不同的有機基。較有利 R^{11} 及 R^{12} 基為芳基，較佳的為具有 6 至 10 碳原子，其可為未經取代，或單或多取代的，特別是經 C_1 - C_4 -烷基、鹵素如氟、氯、溴、鹵化烷基如三氟甲基，芳基如苯基等取代，或未經取代之芳基基團。

R^{21} 及 R^{22} 基各自為相同或不同有機基。有利的 R^{21} 及 R^{22} 基為芳基，較佳的為具有 6 至 10 碳原子，其可為未經取代，或單或多取代的，特別是經 C_1 - C_4 -烷基、鹵素如氟、氯、溴、鹵化烷基如三氟甲基，芳基如苯基等取代，或未經取代之芳基基團。

於所述方式中， R^{11} 及 R^{12} 基可各為分離或橋接。 R^{21} 及 R^{22} 基亦可各為分離或橋接。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 及 R^{22} 基可以各為分離、兩個為橋聯的及兩個為分離的，或全部為橋聯的。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為 US

5,723,641中所述的式I、II、III、IV及V的化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,512,696中所述的式I、II、III、IV、V、VI及VII之化合物，特別是實例1至31所使用之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,821,378中所述之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV及XV之化合物，特別是實例1至73所使用之化合物。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,512,695中所述之式I、II、III、IV、V及VI的化合物，尤其例子1至6所使用之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,981,772所述之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII及XIV的化合物，特別是例子1至66所使用之化合物。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 6,127,567中所述及實例1至29所使用之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 6,020,516所述之式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX及X之化合物，特別是實例1至33所使用之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,959,135中所述及實例1至13所使用之化合物。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,847,191中所述之式I、II及III之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為US 5,523,453中所述，特別是式1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、

14、15、16、17、18、19、20及21所示之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為WO 01/14392所述，較佳的為式V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XXI、XXII、XXIII所示之化合物。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為WO 98/27054中所述之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為WO 99/13983中所述之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為WO 99/64155中所述之化合物。

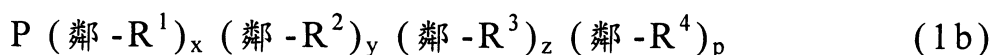
在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為德國專利申請案DE 100 380 37中所述之化合物。在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為德國專利申請案DE 100 460 25中所述之化合物。在一特別佳的具體實施例中，使用的化合物為德國專利申請案DE 101 502 85中所述之化合物。

在一特佳的具體實施例中，使用的化合物為德國專利申請案DE 101 502 86中所述的化合物。在一特別佳的具體實施例中，使用的化合物為德國專利申請案DE 102 071 65中所述的化合物。在本發明的另一特佳的具體實施例中，使用US 2003/0100442 A1中所述之磷螯合配體。

在本發明的另一特佳的具體實施例中，係使用德國專利申請案第DE 103 50 999.2號之10.30.2003中所述的螯合磷配體，該專利具有較早的生效日期但在該發明生效日期並未出版。

所述化合物 I、Ia、Ib 及 II 及其製備本身為已知。使用的磷配體亦可為包括至少兩種化合物 I、Ia、Ib 及 II 之混合物。

根據本發明方法之一特佳的具體實施例，鎳(0)複合物之磷配體及/或游離磷配體係選自三甲苯基亞磷酸鹽，雙牙磷螯合配體及式 1b 的亞磷酸鹽



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自分別係選自鄰-異丙基苯基、間-甲苯基及對-甲苯基， R^4 為苯基； x 為 1 或 2，及 y 、 z 、 p 各自為 0、1 或 2，但其限制條件為 $x+y+z+p=3$ ；及其混合物。

氫氰化作用可於任何熟習本項技術者所知之裝置中進行。使用的反應裝置為習用之裝置，例如 1996 紐約 John Wiley & Sons 出版，Kirk-Othmer 著，化學技術大全 (Encyclopedia of Chemical Technology)，第 4 版第 20 卷，1040-1055 頁所述。例如攪拌槽反應器，環型反應器，氣體循環反應器，泡柱式反應器或管式反應器，在每種情況下若需要，可具有移除反應熱之裝置。本反應可於多數的裝置中進行，例如 2 或 3 個裝置。

根據本發明方法之一較佳的具體實施例，已發現有利的反應器為具有反向混合特徵之反應器或具有反向混合特徵之串級式反應器。已發現具有反向混合特徵之特別有利的串級式反應器為在與氰化氫計量有關之橫流模式下操作之反應器。

氫氰化作用可在批式模式、連續式或半批式操作下進

行。

較佳的，氫氰化作用係連續的以一或多個攪拌步驟來進行。當使用多個步驟時，較佳的，該多個製程步驟係連續相連。在該情況下，從一個製程步驟得來之產品係直接傳送至下一製程步驟。氰化氫係直接加入第一個製程步驟中或各別的步驟間。

當氫氰化作用係在半批式操作係進行，反應器最好一開始就裝入觸媒組份及1,3-丁二烯，同時於反應時間內計量氰化氫加到反應混合物中。

本氫氰化作用可有或無溶劑的存在下進行。當使用溶劑時，溶劑應為液體並在給予的反應溫度及給予的反應壓力下對不飽和化合物及至少一種的觸媒係呈惰性。一般而言，使用的溶劑為碳氫化合物，例如苯或二甲苯，或腈類，例如乙腈或苄腈。然而，較佳的，係使用配體為溶劑。

氫氰化作用可將所有反應劑裝入反應器來進行。然而，較佳的，係於反應器中填入至少一種觸媒、1,3-丁二烯，若需要，溶劑。較佳的，氣體氰化氫係浮在反應混合物的表面上或通過反應混合物。裝置中加料的進一步程序為於裝置中填入至少一中觸媒、氰化氫，及若需要，溶劑，並慢慢加入1,3-丁二烯於反應混合物。或者，亦可能將反應物導入反應器並將反應混合物加熱至反應溫度然後加入液體形式的氰化氫。此外，氰化氫也可以在加熱達反應溫度之前加入。反應係在習知的溫度、氣壓、反應時間等氫氰

化作用條件下進行。

氫氰化作用較佳的係在0.1至500 MPa的壓力下進行，更佳的為0.5至50 MPa，特別是1至5 Mpa。氫氰化作用較佳的係在273至473 K的溫度下進行，更佳為313至423 K，特別是333至393 K。已發現有利的液體反應器階段之平均停留時間範圍，在每種情況下為每反應器0.001至100小時，較佳的為0.05至20小時，更佳的為0.1至5小時。

在一具體實施例中，氫氰化作用可在一氣相存在下，若需要，及固體懸浮相的存在下以液相來進行。在每個情況下，起始物質氰化氫及1,3-丁二烯都以液體或氣體形式計量。

在另一具體實施例中，氫氰化作用係以液相來進行，於該情況下，反應器的壓力可使所有反應物如1,3-丁二烯、氰化氫及至少一種觸媒以液體形式計量並以液相存在於反應混合物中。固體懸浮相亦可存在於反應混合物中及亦可與至少一種觸媒一起計量，例如由觸媒系統之降解產品所組成包括鎳(II)化合物。

本發明進一步係關於使用至少一種由下列組成之群中選出之方法：

- (1) 液相近紅外線透射光譜；
- (2) 氣相及/或液相中紅外線透射光譜；
- (3) 液相ATR中紅外線光譜；
- (4) 根據氰化氫及1,3-丁二烯的密度差，測量液相密度；

- (5) 測量熱傳導率；
- (6) 測量音速；
- (7) 測量介電常數；
- (8) 測量折射率；
- (9) 線上氣體色譜分析測定；
- (10) 測量液相熱容量；
- (11) 氰化氫之線上取樣及 Vollhardt 或 Liebig 滴定法，
監測包含 1,3-丁二烯及氰化氫流中之氰化氫含量。

以方法 1，或在某些情況下以方法 2，3 至 5 及 8 至 11 之測量方法，較佳的係以流經一可將樣品計量至一特別儀器之適當的取樣系統來進行，例如，於較佳固定時間間隔。這些方法亦可以直接流過適當的測量裝置來進行，如此一來便不需要取樣系統。

測量方法 6 及 7 較佳的係使用不接觸產品並位於流通裝置外的測量探針來進行。較佳的，這些測量係在裝置或管線上進行，更佳的，係在回收含氰化氫之 1,3-丁二烯的蒸餾裝置頂部濃縮液收集器之幫浦循環系統的管線上，或含氰化氫之 1,3-丁二烯的儲槽上進行。較佳的測量點係無氣相，更佳的為溢流操作下之管線。

校正測量探針較佳的係以連續導入許多已知含量及/或已知測量參數如音速或介電係數之測試混合物至測量點來進行，同時記錄校正曲線。

特佳的，係以電容測量方法測量量度的裝置測量介電係數來監測回收 1,3-丁二烯中氰化氫含量。

測定介電係數的適合測量探針為，例如，Endress+Hauser Multicap DC16或Vega EL21商標之量度測量探針。

係使用適當的測試混合物校正適當的測量探針。

前述的這些測量方法，較佳的係使用於在至少有一觸媒存在氫氰化1,3-丁二烯來製備3-戊烯腈之方法中。測量幾乎不含固體之流中的氰化氫為較佳的。

根據本發明方法之一具體實施例中，係以電容測量方法測量量度的儀器測量相對介電係數來測量回收至氫氰化作用中含有1,3-丁二烯之流中氰化氫含量。

【實施方式】

例1：測量丁二烯中之氰化氫

本實例說明以兩廠商製造的電容量測量探針(Endress+Hauser，型號：Multicap DC16；Vega，型號：EL21)之測量。本探針交替安裝在充滿丁二烯及氰化氫混合物的恆溫管DN50內。探針訊號決定的範圍溫度為0至10°C及氰化氫濃度為0至5%重量比。本測量係使用由Almatis公司根據DE-A-102 004 004 684之實例以F200氧化鋁乾燥及分解之不穩定、蒸餾氰化氫及丁二烯。

將丁二烯導入裝置內循環流。本循環系統置有反應槽B1(設計成DN50 x 500 mm套管)配備有特別電容量探針及一溫度計及一壓力計。反應槽B1使用低溫衡溫器經夾套冷卻。丁二烯由齒輪幫浦P1(操作範圍0.5至5 l/min)從反應槽B1抽取並經過液-氣取樣器接頭流回反應槽B1。幫浦P1配有溢流閥Y1($p_e=4$ bar)及循環管路至泵的吸入口。泵體利

用追蹤冷卻至約 -5°C 。B1為溢流操作。使用排氣管的窺視鏡作為空氣貯存器。B1解壓經溢流閥Y2($p_e=2\text{ bar}$)流入排氣管。B1具有安全閥Y3， $p_e=5\text{ bar}$ 。

使用特別探針深入丁二烯循環測量氰化氫。經由液-氣筒B2 ($V=25\text{ ml}$)計量。液-氣筒預先注入含小量氰化氫的丁二烯母液。從B2取出材料放入B1循環系統以調整取樣路徑。計量添加後，添加的氰化氫量由幫浦循環混合。

探針的測量訊號轉換成類比訊號。能利用的探針測量範圍如下列。測量範圍預先校正，系統放空並將專用三氯甲烷注入循環系統測量。

測量探針	丁二烯中氰化氫濃度 [%重量比]	溫度[$^{\circ}\text{C}$]	輸出訊號[%]
Endress&Hauser Multicap DC16	0.0%	0°C	26.2%
Endress&Hauser Multicap DC16	0.0%	5°C	25.9%
Endress&Hauser Multicap DC16	0.0%	10°C	25.6%
Endress&Hauser Multicap DC16	0.0%	15°C	25.3%
Endress&Hauser Multicap DC16	0.8%	10°C	30.5%
Endress&Hauser Multicap DC16	1.5%	1°C	36.5%
Endress&Hauser Multicap DC16	1.5%	5°C	35.8%
Endress&Hauser Multicap DC16	1.5%	10°C	34.8%
Endress&Hauser Multicap DC16	3.2%	-1°C	50.1%
Endress&Hauser Multicap DC16	3.2%	5°C	48.9%
Endress&Hauser Multicap DC16	3.2%	10°C	47.3%

Endress&Hauser Multicap DC16	5.1%	0°C	74.0%
Endress&Hauser Multicap DC16	5.1%	5°C	71.0%
Endress&Hauser Multicap DC16	5.1%	10°C	68.0%
Vega EL21	0.0%	5°C	27.9%
Vega EL21	2.1%	5°C	42.1%
Vega EL21	4.2%	5°C	61.5%
Vega EL21	6.6%	5°C	87.8%

例 2：液態 IR

傳統 FT-IR 儀器裝有一壓力筒 ($p_{e,max}=25$ bar) 具有亞硒酸鋇窗及 0.1 mm 筒長。測量管排空後，經取樣器注入 5 ml 樣品。另外，也可能經隔膜用注射筒注入樣品。測量吸收。

使用充滿 3PN 的壓力筒校正氰化氫光譜並記錄作為背景。利用累積 2070 至 2110 cm^{-1} 範圍的吸收頻帶測量氰化氫濃度。低於 500 ppm 重量比，背景雜訊太高無法偵測氰化氫頻帶。

增加丁二烯的氰化氫試驗獲得下列測量結果：

丁二烯中氰化氫濃度	吸收
500 ppm 重量比	0.028
1200 ppm 重量比	0.042
3700 ppm 重量比	0.11
1% 重量比	0.32
5% 重量比	1.2
10% 重量比	2.0

校正後，將例 1 所述之循環系統的 5 ml 樣品排入空筒，該筒也曾用來將含氰化氫的丁二烯母液注入循環系統。將壓力 5 巴 (bar) 的氮注入筒內充分壓縮樣品體積。取樣時循環系統具有的氰化氫濃度為 1.5% 重量比 (從母計量計算)。

IR 儀器決定的吸收為 0.51。

五、中文發明摘要：

本發明係描述一種在至少有一觸媒的存在下以氫氰化1,3-丁二烯來製備3-戊烯腈之方法，其中從氫氰化作用的廢液回收未氫氰化的1,3-丁二烯並加入製程再使用，同時監測回收1,3-丁二烯的氰化氫含量。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種在至少有一觸媒存在下氫氰化1,3-丁二烯來製備3-戊烯腈之方法，其包括從氫氰化作用的廢液中除去未氫氰化的1,3-丁二烯並將其回收加入製程，同時測定回收的1,3-丁二烯流之氰化氫含量。
2. 如請求項1之方法，其中1,3-丁二烯回收流中之氰化氫含量係以至少一種選自下列所組成之群之方法來測定：
 - (1) 液相近紅外線透射光譜；
 - (2) 氣相及/或液相中紅外線透射光譜；
 - (3) 液相ATR中紅外線光譜；
 - (4) 根據氰化氫及1,3-丁二烯的密度差，測量液相密度；
 - (5) 測量熱傳導率；
 - (6) 測量音速；
 - (7) 測量介電常數；
 - (8) 測量折射率；
 - (9) 線上氣體色譜分析測定；
 - (10) 測量液相熱容量；
 - (11) 氰化氫之線上取樣及Vollhardt或Liebig滴定法，及線上採取回收1,3-丁二烯樣品。
3. 如請求項1或2之方法，其中1,3-丁二烯回收流中之氰化氫含量之監測，係使用至少一利用電容測量方法測量量度的裝置測量相對介電係數來進行。
4. 如請求項1或2之方法，其中該監測的1,3-丁二烯幾乎不

含固體。

5. 如請求項1或2之方法，其中1,3-丁二烯回收流係藉由蒸發至少一部份的氫氰化作用的廢液所生成，且如適當，在監測氰化氫之前係再次凝結氫氰化作用廢液的蒸發部份。
6. 如請求項5之方法，其中至少一部份的氫氰化作用廢液係蒸發成為1,3-丁二烯及氰化氫共沸混合物。
7. 如請求項1或2之方法，其中該氫氰化作用係在至少有一種具有磷配體之均質溶解的鎳(0)複合物存在下進行。
8. 如請求項7之方法，其中磷配體係由單牙或雙牙亞磷酸鹽、膦酸鹽、膦或亞膦酸鹽組成之群中選出。
9. 一種由至少一種下列組成之群中選出之方法於監測包含1,3-丁二烯及氰化氫流中之氰化氫含量之用途：
 - (1) 液相近紅外線透射光譜；
 - (2) 氣相及/或液相中紅外線透射光譜；
 - (3) 液相ATR中紅外線光譜；
 - (4) 根據氰化氫及1,3-丁二烯的密度差，液相密度測量；
 - (5) 測量熱傳導率；
 - (6) 測量音速；
 - (7) 測量介電常數；
 - (8) 測量折射率；
 - (9) 線上氣體色譜分析測定；
 - (10) 測量液相熱容量；

(11) 氰化氫之線上取樣及 Vollhardt 或 Liebig 滴定法。

10. 如請求項 9 之用途，其中該監測係在至少有一觸媒存在
下氫氰化 1,3-丁二烯製備 3-戊烯腈之方法中進行。

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)