

發明專利說明書

(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：P4143277

※ 申請日期：P4, 12. 6

※IPC 分類：C07C 153/10, 153/34, 155/04
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備二腈化合物之方法

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF DINITRILE COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞化學公司

RHODIA CHIMIE

代表人：(中文/英文)

丹尼爾 戴洛斯

DELOS, DANIEL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國玻隆畢安可市艾達斯蓋洛街26號

26, QUAI ALPHONSE LE GALLO F-92512, BOULOGNE

BILLANCOURT CEDEX, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 飛利浦 黎康德
LECONTE, PHILIPPE
2. 比艾翠絲 巴拉度
BARATEAU, BEATRICE

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
2. 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；2004年12月07日；0412975

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】

本發明係關於藉由烯烴之雙氫氰化作用製備二腈化合物之方法。

本發明特別係關於藉由存在於烴(例如石油餾份及更特別稱為C4餾份之已知的石油餾份)混合物中之烯烴的雙氫氰化作用製備二腈化合物之方法。

【先前技術】

製備二腈化合物之方法，特別是已二腈之製備方法，藉由二烯烴之雙氫氰化，例如1,3-丁二烯，為已知及工業上使用之方法。然而為了防止副產物之形成而需要提供分離階段，使用1,3-丁二烯必須包含非常少雜質。丁烯係萃取自石油餾份，係指如藉由萃取蒸餾方法得到之C4餾份。

為了要免除丁二烯之分離及純化階段，已建議直接使用C4餾份及如包含二烯烴之烴混合物，例如丁二烯、烯，特別是丁烯及炔。

因此，根據美國專利6 197 992，經轉換之後能類似之烴混合物，在混合物中，將炔及1,2-二烯或烯於烴之混合物中進行選擇性氫化。

另外，美國專利4 434 316揭露用於包含二烯烴及烯之烴混合物中氫氰化方法。此方法能分離及回收烯，其與氫氰酸反應較慢。然而，此本文件並無揭示回收包含腈官能基產物之方法。

最後，許多之專利揭示多種用於處理及純化C4餾份之方

法，特別是將炔或丙二烯轉變成烷或烯之選擇性氫化方法，至少就化學觀點而言，其氫氰化程序並不麻煩。

【發明內容】

本發明之其目的係提供藉由雙氫氰化作用沒有預先處理之烴混合物，特別是含二烯烴及如炔類之化合物的烴混合物，以製備二腈化合物之方法。

【實施方式】

就此目的，本發明係提供藉由雙氫氰化作用包含至少一種二烯烴及炔類之烴混合物，以製備二腈化合物之方法，其特徵在於其包括：

- 在包含零氧化態之金屬及有機磷配體之催化系統的存在下，藉由烴混合物與氫氰酸間之反應，進行二烯烴之第一氫氰化作用，
- 自反應介質中分離直鏈不飽和腈以形成第一流PN1，
- 在氫氰酸及包含零氧化態之金屬、有機磷配體及路易斯酸之催化系統的存在下，在此第一流PN1上進行第二氫氰化作用，
- 以蒸餾分離至少部分未轉換之不飽和腈，以形成第二流PN2，
- 以溶劑藉由液體/液體萃取，自催化系統中分離所形成的二腈化合物，以形成第一二腈流DN1，
- 將該等流PN2及DN1共同供料至蒸餾階段，以產生包含該溶劑之上餾份F1及包含二腈及不飽和腈化合物之下餾份Q1，

- 將下餾份 Q1 供料至第二蒸餾階段，以自二腈分離不飽和腈，形成上餾份 F2，形成下餾份 Q2，
- 將下餾份 Q2 供料至第三蒸餾階段，以得到包含直鏈二腈之餾份及包含沸點較直鏈二腈低之化合物之上餾份。

術語"烴混合物"意指包含至少一種二烯烴之化合物，其能得到假設之二腈及其他烴例如炔、烯、丙二烯或其他。

通常，這些烴混合物係以餾份型式得到，係指如於原油精煉作業間之石油餾份。

在本發明較佳之具體實施例中，亦即己二腈之製備，較佳之石油餾份係指如 C4 餾份之餾份，如其包含特別是含 4 個碳原子之烴，包括己二腈之前驅體 1,3-丁二烯。

在丁二烯之氫氰化作用之案例中，用於二烯烴之雙氫氰化方法包括在第一階段加入氰基以得到一直鏈或支鏈之不飽和單腈例如戊烯腈或甲基丁烯腈之混合物。

在戊烯腈中，將第二氰基加到不飽和單腈中，3-及 4-戊烯腈為在第二氫氰化階段將產生己二腈之化合物。

這些氫氰化反應係在同相或異相催化系統之存在下進行。

通常所用的催化系統係以帶有單或多牙帶之有機磷配體例如有機亞磷酸酯類、有機亞膦酸酯、有機亞膦酸二酯類或有機膦類之零氧化態之鎳金屬或鈮複合物為基底。

類似配體及催化系統揭示於許多專利中，例如法國專利 1 544 656、1 544 658、1 589 943、1 590 300、1 593 627、1 599 627 及 2 196 326。如揭示於法國專利 1 589 943 中，

除了二個氫氰化階段之外，此方法包含在上述之催化系統存在下但無氫氰酸存在下，進行異構化階段，例如，在此階段，將甲基丁二烯腈異構化得到3-或4-戊烯腈。

第二氫氰化階段通常在促進劑之存在下進行，例如路易斯酸。較佳係使用氯化鋅作為路易斯酸，如同三苯基硼。

藉由二烯烴氫氰化製備二腈之方法中引用許多階段分離及純化各種產物。

因此，在第一反應器的出口，係以蒸餾或快速蒸餾將未反應的二烯烴及烴分離。

經由蒸餾或快速蒸餾，腈化合物陸續地自催化系統中分離，將催化劑回收至反應器中。

有利地，此方法係包含藉由以蒸餾分離直鏈不飽和腈及支鏈不飽和腈。將後者導入異構化階段。

引進直鏈不飽和腈(PN1流)至第二氫氰化反應器。於第二反應器之出口至少部分分離未反應之腈，藉由蒸餾或快速蒸餾而形成不飽和腈流PN2。

分離之後，將二腈化合物以環己烷型態之溶劑於液體/液體萃取階段，自催化系統中分離出，如揭示於，例如法國專利2 113 471中。包含二腈之流，係指DN1，導入到各種純化階段以萃取溶劑殘留物、不飽和腈及最終非直鏈二腈及各種副產物。

根據本發明，將腈流PN2與流DN1在其中一個純化階段中混合，較佳地在分離不飽和腈化合物階段之前，及更佳地係在使用溶劑分離柱於液體/液體萃取階段之前，如下

所示。

根據本發明之其一特性，二腈流DN1之純化係在第一位置，在能自腈化合物分離溶劑之塔中進行，將單腈流PN2進料與流DN1連接至此分離溶劑階段。

然後將包括二腈及不飽和腈化合物之下餾份Q1進料至第二蒸餾階段以便從不飽和單腈中分離二腈。分離共軛不飽和單腈後，將存在於上餾份F2中之不飽和腈化合物有利地回收至第二氫氰化反應器。

在本發明之一具體實施例中，溶劑不飽和單腈之分離可在單一塔中進行，取代上述之兩個塔。

最後，直鏈二腈，例如己二腈，於蒸餾階段回收形成之下餾份Q2以便從支鏈二腈，例如甲基戊二腈中分離直鏈的二腈。

本發明之方法使其能使用包括特別是炔化合物之碳氫化合物混合物，作為二腈之來源。這是因為將這些化合物帶入存在氫氰化催化系統中能三聚化。因此，在包含丙炔或丁炔之C4餾份之情況下，後者，經由三聚作用將產生三甲基苯(TMB)及三乙基苯(TEB)。這些化合物之沸點係介於那些不飽和腈及二腈之間。

根據本發明之方法，當將PN2流之單腈與DN1流混合時，其可能回收，為了於氫氰化程序中將其回收之目的，無TBM及/或VEB型態副產物之戊腈，後者將留在包含二腈之餾份中。這是因為，在分離二腈與單腈間之塔中，將會發現三聚合產物在下餾份中，亦即在包含二腈之餾份

中。因此，回收至第二氫氰化反應器中之不飽合單腈將不再包含三聚合產物。於二腈純化其中之一階段中，可將後者抽出及自二腈化合物中分離出。

本發明之方法因此能移除三聚作用產物，同時防止其累積並回收至第二氫氰化反應器中。

本發明之方法能使用包含至少一種二烯烴及其他化合物，例如炔之烴混合物作為原料。

在製造己二腈之案例中，在製造聚醯胺單體例如己二胺或己內醯胺，之重要化學中間產物，本發明之方法能使用未純化之丁二烯，特別是包含炔之丁二烯。此結果從經濟上的觀點來說為重要的，因為分離炔及丁二烯需要蒸餾階段其為困難及資金成本昂貴的。

本發明之方法可包括其他階段特別是能分離催化劑或萃取以固體形式存在之催化劑殘餘物之階段，例如在氧化狀態之金屬元素。

因此本發明之方法能使用包括丁二烯及特別是工業生產之C4石油餾份之烴混合物，作為製造己二腈之原料。此C4餾份能直接使用不用預先處理或經部分純化。然而，其不需要進行純化以便從此餾份中萃取炔化合物。

本發明之其他優點及細節將由參考單一附圖(其中方塊圖所標示係代表本發明方法)所產生之本發明方法的具體實施例之觀點清楚地彰顯出。

根據一本發明之具體實施例，將形成C4石油餾份之烴混合物進料至帶有氫氰酸之氫氰化反應器1。反應器為習用

反應器用以在高溫壓力下進行反應。所使用之催化系統，在本發明之實例中，為一帶有三苯基亞磷酸鹽之零氧化態鎳複合物。

此反應條件係揭示於文獻中，例如在上述提及之歐洲專利 1 344 770 及美國專利 5 981 772 中。

反應介質係自反應器 1 中取出而未轉化的烴係於塔 2 中分離。

將包含不飽和腈化合物物流進料至閃蒸塔 4 中其能分離在底層，經由管路 3 回收至反應器 1 之催化系統，及在上層，特別是不飽和腈化合物之有機化合物。

將包含單腈化合物流有利地進料至蒸餾塔 5 以便回收，如上餾份，支鏈不飽和腈，例如 2-甲基-3-丁烯腈 (2M3BN)，及下餾份，直鏈不飽和腈化合物，例如 3-戊烯腈或 4-戊烯腈，形成 PN1 流。

後者之物流進料至第二氫氰化反應器 6。

含支鏈腈之物流進料至異構化反應器 7。此異構化反應係根據揭露於，例如在美國專利 5 981 772 及法國專利 1 589 943 中之條件來進行。

用於異構化階段之催化系統為有利係與用於第一氫氰化階段之反應器 1 相同。

快速分離由異構化反應器 7 中所產生之介質以便自催化劑中分離腈有機化合物。將回收之腈化合物進料之蒸餾階段 8 以便分離上層之支鏈共軛腈化合物與下餾份之非共軛腈化合物。將下餾份輸送到塔 5 進料處以分離直鏈腈及支

鏈腈。

第二氫氰化反應器6之出口，反應介質係置於蒸餾階段9或快速蒸餾，以便分離未轉化的單腈，收集成為上餾份及形成流PN2。

將包含二腈及腈之下餾份進料至各種分離階段，包括液體/液體萃取10，以便自催化系統中分離二腈及自溶劑15中分離出經由管路16回收後，將後者回收。

在烴溶劑之存在下進行液體/液體萃取其能萃取有機金屬複合物。可提及的，適合之烴溶劑，為環己烷。

根據本發明，將含二腈及少量溶劑之相層，形成流DN1，與於分離階段9出口回收之單腈流PN2混合。

將此混合物進料之蒸餾塔11以便分離上餾份F1之殘餘溶劑，例如環己烷。

將下餾份Q1進料至另一個蒸餾塔12以便回收作為上餾份F2之單腈及下餾份Q2之二腈。

根據本發明，自炔異構化得來之化合物，例如TMB或TEB亦回收在含二腈之下餾份Q2中。

因此，包含單腈之上餾份F2能經由管路17回收至第二氫氰化反應器6，在13中純化以移除單腈後，其值不能增加以得到己二腈，例如2-戊烯腈或戊腈。

包含二腈之流Q2隨後進料至純化階段14，其可包括幾個連續排列之蒸餾塔使能回收包含支鏈二腈，例如3-甲基戊二腈之餾份及由炔之異構化得到之產物(TMB、TEB)及含直鏈二腈，例如己二腈之餾份。

本發明之方法能移除如廢水、自導入烴混合物之炔異構化得到之產物或具有沸點係介於腈與二腈間之任何其他產物。

進行試驗其中係將包含己二腈、甲基戊二腈、3-戊烯腈、環己烷及三甲基苯(TMB)之混合物進料至蒸餾塔11。TMB之重量比濃度為0.1%。將此混合物依640 g/h之流率進料。

塔11之上餾份係由環己烷組成並不包含TMB。

將含TMB之下餾份進料至塔12分離單腈，特別是3-戊烯腈。

回收於塔12之上餾份主要包含3-PN。TMB之重量比濃度為0.0005%。

將包括二腈之下餾份進料至塔14以分離並純化直鏈二腈。包含特別是支鏈二腈之上餾份，亦包含TMB。回收至上餾份之TMB量實質上代表所有導入塔11之TMB (99.9%導入量)。

當然，在不悖離本發明範疇下，本發明之方法可包含其他用於多流分離及純化之階段。

【圖式簡單說明】

圖1代表本發明方法之方塊圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-----|
| 1 | 反應器 |
| 2 | 塔 |
| 3 | 管路 |

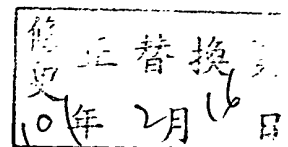
五、中文發明摘要：

本發明係關於藉由烯烴之雙氫氰化作用製備二腈化合物之方法。

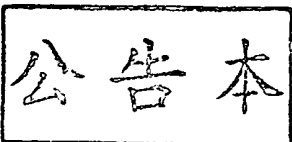
本發明特別係關於藉由存在於烴(例如石油餾份及更特別稱為C4餾份之已知的石油餾份)混合物中之烯烴的雙氫氰化作用製備二腈化合物之方法。

本發明之方法包括用於分離多種化合物之連續階段，其可移除存在於C4餾份中之副產物，例如炔類之三聚合作用之產物，及因此避免其在氫氰化反應器中之累積。

六、英文發明摘要：



4	閃蒸塔
5	蒸餾塔
6	第二氫氰化反應器
7	異構化反應器
8	蒸餾階段
9	蒸餾階段
10	液體/液體萃取
11	蒸餾塔
12	蒸餾塔
13	純化
14	純化階段
15	溶劑
16	管路
17	管路
PN1	第一流
PN2	第二流
F1	上餾份
F2	上餾份
Q1	下餾份
Q2	下餾份
DN1	第一二腈流

中華民國101年2月16日
修正本第 094143277 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(101 年 2 月)

十、申請專利範圍：

1. 一種藉由包含至少一種二烯烴之烴混合物的雙氫氰化作用來製備二腈化合物之方法，其特徵在於該方法包括：
 - 在包含零氧化態之金屬及有機磷配體之催化系統的存在下，藉由烴混合物與氫氰酸間之反應，進行二烯烴之第一氫氰化作用，
 - 自反應介質中分離直鏈不飽和腈以形成第一流PN1，
 - 在氫氰酸及包含零氧化態之金屬、有機磷配體及路易斯酸之催化系統的存在下，在該第一流PN1上進行第二氫氰化作用，
 - 以蒸餾從該反應介質中分離未轉化之不飽和腈，以形成第二流PN2，
 - 在該反應介質中，以溶劑藉由液體/液體萃取，自催化系統中分離已形成的二腈化合物，以形成第一二腈流DN1，
 - 將該等流PN2及DN1共同供料至蒸餾階段，以產生包含該溶劑之上餾份F1及包含二腈及不飽和腈化合物之下餾份Q1，
 - 將下餾份Q1供料至第二蒸餾階段，以自二腈分離不飽和腈，形成上餾份F2，形成下餾份Q2，
 - 將下餾份Q2供料至第三蒸餾階段，以得到包含直鏈二腈之餾份及包含沸點較直鏈二腈低之化合物之上餾份。
2. 根據請求項1之方法，其特徵在於該烴混合物係包含二

烯烴。

3. 根據請求項2之方法，其特徵在於該烴混合物係包含丁二烯。
4. 根據請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該烴混合物為C4石油餾份。
5. 根據請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該催化系統係包括一具有有機磷化合物於零氧化態之鎳複合物。
6. 根據請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該使用於液體/液體萃取階段之溶劑係選自由環己烷組成之群。
7. 根據請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該路易斯酸係選自由氯化鋅及三苯基硼烷組成之群。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

三 替 換 頁
101 年 2 月 16 日

1	反應器
2	塔
3	管路
4	閃蒸塔
5	蒸餾塔
6	第二氫氰化反應器
7	異構化反應器
8	蒸餾階段
9	蒸餾階段
10	液體/液體萃取
11	蒸餾塔
12	蒸餾塔
13	純化
14	純化階段
15	溶劑
16	管路
17	管路
PN1	第一流
PN2	第二流
F1	上餾份
F2	上餾份
Q1	下餾份
Q2	下餾份
DN1	第一二腈流

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)