

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480013768.7

[51] Int. Cl.

C07D 201/16 (2006.01)

C07D 207/267 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360503C

[22] 申请日 2004.5.19

[21] 申请号 200480013768.7

[30] 优先权

[32] 2003.5.21 [33] JP [31] 143731/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/007130 2004.5.19

[87] 国际公布 WO2004/103965 英 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.21

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 杉浦秀人 矢野齐

[56] 参考文献

US5329021A 1994.7.12

CN1069898C 2001.8.22

审查员 张 锐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 4 页

[54] 发明名称

精制 N-乙基-2-吡咯烷酮的方法

[57] 摘要

描述了一种通过结晶精制 N-乙基-2-吡咯烷酮的方法。该方法的特征在于在稳定剂的存在下进行含有粗制 N-乙基-2-吡咯烷酮的母液的结晶。在通过结晶精制 N-乙基-2-吡咯烷酮的方法中,提高了 N-乙基-2-吡咯烷酮的收率。

1. 通过结晶精制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的方法, 其特征在于: 在稳定剂的存在下进行含有粗制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的母液的结晶, 其中所述稳定剂选自以下的一种或多种: 2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯, 2,6-二-叔丁基-对甲酚, 丁基化羟基苯甲醚, β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸硬脂酯, 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基酚), 4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基酚), 4,4'-亚丁基-二(3-甲基-6-叔丁基酚), 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基) 丁烷, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基) 苯, 四[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基) 丙酸酯]甲烷, 酮-胺缩合物, 二烯丙基二胺, N,N-二甲基苄胺, N,N-二甲苯胺, P-N,N-二甲基氨基哌嗪; 酮-二烯丙基胺缩合物, 三乙胺, 三正丁胺, N-甲基吗啡, 和苯二胺。

2. 权利要求 1 的方法, 其中稳定剂选自以下的一种或多种: 2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯, 2,6-二-叔丁基-对甲酚, 和苯二胺。

3. 权利要求 1 的方法, 其中稳定剂选自以下的一种或多种: N,N'-二仲丁基对苯二胺, N,N-二乙基对苯二胺, 对苯二胺, N,N'-二苯基对苯二胺, 和 2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯。

4. 权利要求 1 到权利要求 3 任一项的方法, 其中稳定剂的量基于粗制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的重量不大于 1.5% 重量, 不包括 0 在内。

5. 权利要求 1 的方法, 进一步包括过滤由结晶产生的浆液, 并精制由过滤得到的粗制晶体。

精制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的方法

技术领域：

本发明涉及一种通过结晶获得高纯度的 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的方法（术语“N-乙烯基-2-吡咯烷酮”有时也被称作“NVP”）。

背景技术

乙烯基吡咯烷酮聚合物广泛地应用于化妆制品、化学制品、药物制剂、食品添加剂、个人护理制品等等中。在这些领域中，强烈的需要高纯度的产品并需要去除产生臭味和颜色的杂质。

为了适用这些需要，已经提出了从 NVP 除去这些杂质的方法（美国专利 US5710284 和 5329021）。

发明公开

然而在此类专利出版物中均没有记载有关改善由于在结晶期间 NVP 聚合而导致产率降低的方法。

因此本发明的一个目的在于在通过结晶精制 NVP 的方法中改善 NVP 的纯度和弥补产率的降低。

本发明涉及通过结晶精制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的方法，其特征在于：在稳定剂的存在下进行含有粗制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的母液的结晶。

按照该方法，通过在稳定剂存在下的一种很简单的结晶方法，可以提供高纯度 NVP 并改善产率的降低。

本发明的上述及其它目的、特征及优点将通过下面优选实施方案的说明变得明朗化。

附图简述

收入并构成说明书一部分的附图，图解说明了本发明的几个方面，并与说明书一起用来解释本发明的原理。在附图中：

图 1 是方框图，说明利用本发明所预期的结晶来精制 NVP 的方法；

图 2 是部分剖面的截面示意图，图解说明在本发明中使用的多级冷却和结晶装置；

图 3 是截面示意图，说明在本发明中使用的塔型精制装置；

图 4 是方框图，说明用于精制原料液体的蒸馏装置；和

图 5 是方框图，说明用于精制原料液体的蒸馏装置的另一个例子。

本发明的最佳实施方式

本发明涉及通过结晶精制或纯化 NVP 的方法，其特征在于：在一种稳定剂 (stabilizer) 或稳定试剂 (stabilizing agent) 的存在下，在具有作为主要成分的 NVP 并包含杂质(粗制的 NVP)的母液中进行结晶。本文中使用的词语“通过结晶精制”是指在其中至少包括一步结晶的精制方法。该方法的例子可以包括多级分级结晶的方法、包括单一或多元动态和静态结晶步骤的方法、和包括进行结晶处理并随后精制所得到晶体的方法。在本说明书中，结晶和精制方法将作为典型实施例来解释说明。

图 1 是方框图，图解说明了在本发明中通过将 NVP 结晶来精制 NVP 的方法。在图 1 中，使包含粗制 NVP 的母液中加入稳定剂 2，然后将其提供给结晶步骤 1。附带地，将稳定剂 2 预先以高浓度溶解或分散在精制的 NVP 中(稳定剂混合物步骤 4)。在过滤步骤 3 中，将来自结晶步骤 1 的浆液过滤。将在过滤步骤 3 中获得的晶体提供给晶体精制步骤 5。进一步的，将在晶体精制步骤 5 中精制的 NVP 输进给储罐中(精制 NVP 贮存步骤 7)，并加入稳定剂 2。在结晶步骤 1 和贮存步骤 7 中的稳定剂 2 可以相同，如图 1 所示，或彼此不同(没有显示)。通过回收(回收液体混合物步骤 6)，将来自过滤步骤 3 的分离的包含 NVP 的滤液和来自晶体精制步骤 5 的分离的包含 NVP 的液体加入到母液中。

现在，依次将在此精制方法中所使用的原料和步骤描述如下。

(i) 原料

对于通过该精制工艺提纯的粗制 NVP 没有特别的限制。用于精制目的的粗制 NVP 的例子可以包括通过 2-吡咯烷酮与乙炔的乙烯化作用获得的那些；通过在乙醇胺的作用下将丁内酯转化为 1-(β -氧乙基)-2-吡咯烷酮、并用亚硫酸氯将羟基转化为氯代基团，通过脱氯化氢而

获得的 NVPs; 通过从乙酸酐和 N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮反应产生的乙酸酯中间体中除去乙酸获得的 NVPs; 和通过 N-羟乙基-2-吡咯烷酮的气相脱水反应获得的 NVPs (有时称为“气相脱水反应”)。可以将这种粗制 NVP 提供给随后的结晶步骤。在大量包含杂质的粗制 NVP 的情况下, 优选通过已知工艺例如分馏纯化之后再使用 NVP, 以便可以提高精制产率并缩短处理时间。在此说明书中, 以典型实例对通过气相脱水反应和随后的蒸馏形成的粗制 NVP 加以描述。

下面将说明气相脱水反应。通过在催化剂的存在下进行 N-羟乙基-2-吡咯烷酮的气相分子内脱水反应并将反应产物通过蒸馏纯化而获得粗制 NVP。粗制 NVP 通常包含约 0.5%-约 0.01% 的杂质, 例如副产物水、N-羟乙基-2-吡咯烷酮分解产生的 2-吡咯烷酮、未改变的原料 N-羟乙基-2-吡咯烷酮和聚合物。当然, 在该精制步骤期间出现的包含 NVP 的液体可以与粗制 NVP 混合使用。利用已知的混合装置进行这种混合。

(ii) 结晶步骤

本发明的所预期的结晶要求能够形成过冷的液体 NVP 并从其中提取晶体, 但本发明并不限制于此。关于结晶, 它可以采用任何已知的方法和装置, 例如, 连续结晶器例如强制循环型装置、多级结晶器、输送层型装置、分级层型装置、湍流型混合和分级装置、双重结晶器、直接制冷剂接触冷却和结晶器和借助于形成团粒工艺的装置; 和冷却型结晶器例如箱式结晶器、斯温森-沃克结晶器、霍华德式结晶器和转筒结晶片机。在本说明书中, 将引用多级结晶器作为典型例子。

图 2 是部分剖面的截面示意图, 说明本发明中使用的多级冷却型结晶器。在图 2 中, 装置是水平结晶槽 20, 其内部被许多冷却板 21 隔开。结晶槽 20 被绝热材料 (没有显示) 覆盖, 并配有盖 27。通过冷却板 21 的中心放置的搅拌轴 22 具有圆盘状的搅动叶轮 23。搅动叶轮 23 分别配有刮板 24, 以保持冷却板 21 的表面处于干净状态。搅动叶轮 23 通过马达 (没有显示) 以规定速率旋转。原料液体通过原料进口 25 进入, 并从冷却板 21 底下的导管依次移到右边。内部的液体基本上以塞式流动形式移动。输入的液体物料从出口 28 溢出。虽然可以采用任何液流模式向多个冷却板 21 供应致冷剂, 但例如可以给所有的冷却板 21 平行地提供具有相同温度的致冷剂。致冷剂通过致冷剂进口 26 进入并

通过出口（没有显示）排出。通过使致冷剂按这样的方式流动，可以防止出现局部过冷和在结晶器中晶核形成过多。

在图2中，母液中的NVP是利用致冷剂例如水或乙二醇水溶液结晶的。本文中，用于结晶的熔化或溶解的包含NVP的原料被称为“母液”。通过调节排出液体的温度（例如在-20℃至13.5℃范围内），以便保持母液中的浆液浓度在规定的水平，例如在5-60%范围内，并处理母液约四个小时的时间，而实施结晶。

在该情况下，在稳定剂的存在下进行母液中的结晶就变得重要了。要求该稳定剂能够防止NVP和包含在其中的杂质聚合（但并不是限制于此），例如酚类型氧化抑制剂或胺类型阻聚剂。

酚类型氧化抑制剂的例子可以包括2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯, 2,6-二-叔丁基-对甲酚, 丁基化羟基苯甲醚, β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂酯, 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基酚), 4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基酚), 4,4'-亚丁基-二(3-甲基-6-叔丁基酚), 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯, 和四[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。胺类型阻聚剂的例子可以包括二烯丙基胺例如酮-胺缩合物, 二烯丙基二胺, N,N-二甲基苄胺, N,N-二甲苯胺, P-N,N-二甲基氨基吡嗪; 酮-二烯丙基胺缩合物, 三乙胺, 三正丁胺, N-甲基吗啡, 和苯二胺。当然, 这些稳定剂可以单独或组合使用。其中, 从防止NVP聚合的能力的观点来说, 苯二胺类型阻聚剂或酚类型氧化抑制剂显示出特别的优越性。特别是, N,N'-二-仲丁基-对苯二胺, 对苯二胺, N,N'-二乙基-对苯二胺, N,N'-二苯基对苯二胺和2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯显示了有利的一面。从过滤和晶体精制步骤中获得的回收液体, 如下文中所述, 当其包含规定量的稳定剂时, 可以再次按这种方式使用。当没有包括稳定剂时, 在结晶之前将其加入到液体中。基于NVP的重量, 要求稳定剂的量（但并不是限制于此）足以消除或减少结晶步骤中的成分例如NVP的聚合, 通常不超过1.5%重量（不包括0在内）, 并优选在0.1 ppm-1.0%重量的范围内。

可以将稳定剂按如此的量加入到原料液体或母液中。在低浓度稳定剂的情况下, 优选将稳定剂以规定浓度例如0.1-10 g/kg预先溶解或分散在精制NVP、原料液体或母液中, 然后将得到的介质加入到液体

中。使用已知的搅拌装置进行混合。利用这种特性的介质，可以使稳定剂准确地加入并快速和彻底地分散或溶解。

通过在规定量的稳定剂存在下进行结晶，可以消除或减少 NVP 的聚合，并防止液体或浆液的粘度提高。从而可以推断，在过滤 NVP 晶体期间，粘附到 NVP 晶体上的杂质量可以降低，并且在晶体精制步骤期间，可以促进纯度提高。

将通过出口排出的浆液提供给随后的过滤步骤。

(iii) 过滤步骤

要求过滤（但并不是限制于此）能够分离获得的结晶相和残余液体相。可以采用任何已知的连续和间歇的过滤方法。从便于将结晶步骤转变至晶体精制步骤的观点来说，优选使用带式过滤器。

尽管随结晶条件变化，从过滤步骤处获得的滤液通常包含不少于 95% 的 NVP，因此可以将其再次提供给结晶步骤用于回收 NVP。滤液通常包含稳定剂，不需要加入新的稳定剂。当稳定剂小于规定量时，加入稳定剂之后再把滤液提供给结晶步骤。

当将在下面描述的从过滤步骤分离的液体和从晶体精制步骤分离的液体回收作为结晶原料时，随着晶体的沉淀，母液中的杂质被浓缩。以较高杂质浓度获得的精制 NVP，具有质量方面不合格的可能性。因此，在对于精制 NVP 的质量没有产生不利影响的情况下，控制母液中的杂质浓度是合适的。

结晶步骤的母液中的杂质浓度的控制，可以在浓度达到需要控制的水平的时候很方便地完成，例如通过向结晶步骤中提供新的粗制 NVP，以便降低或控制结晶步骤系统之内的杂质浓度低于固定水平（不包括 0 在内），例如低于 10%，优选低于 6%，同时从系统中除去过滤步骤获得的部分或全部滤液而不再补充到结晶步骤。

当从精制系统中以基于粗制 NVP 的重量约 3% 的指定量除去滤液而不提高母液中的杂质浓度时，将滤液转至结晶步骤是适当的。3% 这个值是一种量度，其取决于设定的目标纯度，并因此需要按照目标纯度提高而相应提高。这是因为存在一种趋势：越想更高地精制 NVP，越优选更高的粗制 NVP 中的 NVP 纯度。附带地，从精制系统中除去的包含 NVP 的滤液，可以例如通过重新蒸馏或结晶至相同的纯度等级回收。

将在过滤步骤中获得的粗制晶体或滤饼提供给随后的晶体精制步骤。附带地，术语“NVP 晶体”在关于一般含义的 NVP 晶体中采用，甚至包括粗制的 NVP 晶体，而术语“粗制的 NVP 晶体”在区别精制之前包含杂质的晶体时使用。

(iv) 晶体精制步骤

本文中使用的术语“晶体精制”是指利用发汗现象进行的晶体精制。要求发汗（但并不是限制于此）能够熔化部分 NVP 晶体，换句话说，熔化晶体的相对不纯部分，从而能够使晶体得到精制。对于发汗操作本身，可用已知的装置和方法例如降膜型装置（MWB）和塔型精制装置。MWB 重复以下过程：使原料以液膜形式在圆筒内部向下流动、利用致冷剂引起晶体在圆筒上沉淀、允许沉淀逐渐达到指定厚度、然后升高致冷剂温度从而引起发汗并允许杂质流下和而后使留下的晶体层熔化。塔型精制装置通过向上传输晶体、同时允许它们与回流液接触从而引起发汗而进行晶体精制。

图 3 是截面示意图，说明在本发明中使用的塔型精制装置。在图 3 中，进料器 31 部署在塔 30 的下部，并且配备有几个叶轮的两个搅拌轴 32 部署在塔 30 内部。从高于塔 30 的角度来观察该装置，呈现类似于眼镜的双轴结构。在图 3 中，只显示了两个轴中的一个。使用马达（没有显示）使配备有几个叶轮的两个搅拌轴 32 以指定速率例如 $1-2 \text{ min}^{-1}$ 旋转。在塔的上部提供有产物出口 33。加热设备 34（未示出，只标明了安放位置）部署在低于产物出口 33 的位置并在塔 30 的上部，以熔化部分滤饼。在接近塔 30 的底部部分提供有多孔板 35，其下面有熔化液体出口 36。在塔 30 的塔顶部分和塔底部分，在配有叶轮的两个搅拌轴 32 和塔 30 之间形成有密封 37。附带地，塔 30 的主体部分被绝热材料（没有显示）覆盖。

在图 3 中，从过滤步骤获得的滤饼，通过部署在塔 30 下半部的进料器 31 连续地补充。利用配有叶轮的、以低速相向旋转的两个搅拌轴 32，将滤饼向上输送。已经到达塔 30 上部的大部分滤饼通过产物出口 33 从系统中排出，并使通过加热器 34 熔化的其余滤饼，借助于重力作为回流液在塔 30 的内部向下流。回流液通过与滤饼接触，能够熔化部分滤饼，并且引起发汗现象，使滤饼中的杂质传输至其表面。由于借助于下降回流液捕获这些杂质，在向着塔 30 下半部的部分回流液具有

增加的杂质浓度，最后浓缩的杂质从塔 30 的下半部排出。因此该装置是这样构成的：包含杂质的液体可以通过多孔板 35 并从熔化液体出口 36 排出，并且滤饼不容易下落。

基于所获得滤饼的重量，要求用于回流目的的将要熔化的 NVP 晶体的比例（但并不是限制于此）通常在 5-70%重量范围内，优选在 10-50%重量范围内。

搅拌轴用来增加固体-液体接触的效率。尤其在两个轴的叶轮重叠的部分，因为挤压滤饼而促进发汗作用。

晶体精制步骤是通过用温度为 20℃-50℃ 的热水部分熔化如上所述的滤饼来操作的。保留时间通常在 0.5-3 小时范围内。从熔化液体出口 36 流出的液体包含约 99% NVP，尽管随精制条件变化。它因此与如上所述滤液混合，并作为回收液体提供给结晶步骤。从熔化液体出口 36 流出的液体仍然携带稳定剂。

同时，将已经在晶体精制步骤处理的滤饼熔化，把它提供给储罐。

据推断，在晶体精制步骤中，杂质由于下面的原因而被精制。NVP 的粗制晶体不必具有高纯度，因为该晶体被母液所污染，例如母液粘附在其上或结合到其中，而结晶本身具有高纯度。因此，在比结晶温度更高的温度下，利用其作用是保持晶体的发汗操作进行精制。当用塔顶部降下的熔化液体洗涤 NVP 的粗制晶体时，可以除去附着于它们表面的母液。当晶体部分地熔化时，结合在晶体中的母液通过所得到的管道传送至晶体的表面，并且将杂质选择性地除去。

进一步的，通过常规蒸馏根据包含在 NVP 中的杂质的沸点进行的精制可能不能进行杂质的实质上的除去。与此相反，本发明的方法中使用的上述“发汗现象”，是基于 NVP 的部分熔化，并且尽管所包含杂质的熔点有波动，发汗现象还是能够显示出来。因此，通过本发明的方法，可以利用上述发汗现象不管杂质熔点的波动从 NVP 的粗制晶体中除去所包含的杂质。

(v) 贮存步骤

被引入储罐中的精制 NVP 不包含稳定剂。因此，可以指定数量加入稳定剂，例如基于 NVP 的重量，不超过 1.5%重量，优选不超过 1%重量（没有包括 0 在内）。稳定剂可以与结晶步骤中使用的稳定剂相同或不同。可以直接在精制 NVP 中加入稳定剂。在稳定剂浓度低的地

方,最好将稳定剂以指定浓度例如 0.1-10 g/kg 溶解或分散在精制的 NVP 中,然后将得到的包含稳定剂的介质加入。以这种加入方式,可以进行准确和快速的加入,并引起完全分散或溶解。

精制 NVP 的纯度通常在约 99.9-100% 的范围内,优选在约 99.996-100% 的范围内。当对过滤器流出的滤液进行晶体精制而没有加入任何稳定剂时,相对于粗制 NVP,损失的比例是 3%。然而,当晶体精制在稳定剂的存在下进行,损失的比例可以减少几个百分点-50%,优选约 50%。

作为本发明的优选实施方案,可以提到的为一种工艺,包括:在稳定剂的存在下,通过结晶在母液中沉淀晶体并精制所述晶体而实施晶体精制步骤,并且为了达到回收目的,将至少一部分从过滤步骤和晶体精制步骤产生的回收液体返还至母液中。优选本方法是因为它不仅可以提高所制备的 NVP 的纯度,而且可以提高其产率。

实施例

现在,将参考下列实施例详细描述本发明。然而,所提供的下列实施例不会限制本发明,并可以在没有偏离本发明在上文和下文中所描述精神的情况下通过加以改进来实施。所有这样的改进都包括在本发明的技术范围之内。在实施例中使用的单位“%”和“ppm”是以重量为基准,除非另作说明。

作为原料的 NVP 和在单独的实施例中的 NVPs,用用于有机物质的气相色谱法测定组成和通过 Karl Fischer 法测定水。在气相色谱法中,在容许测定准确至 0.5 ppm 的条件下进行测定分析。

(NVP 的制备过程)

将 N-羟乙基-2-吡咯烷酮进行气相脱水反应,然后通过蒸馏纯化产物,得到原料 NVP。

在 90℃,将 50 g 水中的 3.45 g 硝酸锂溶液加热并搅拌。将该热搅拌溶液和加入到其中的 30 g 氧化硅一起加热并浓缩,然后在 120℃、在空气中干燥 20 小时。将由此得到的固态物质粉碎至 9-16 目,然后在 500℃、在空气中煅烧两个小时,制备除去氧的组成是原子比为 $\text{Li}_1\text{Si}_{10}$ 的催化剂。向不锈钢制成的和测定内径为 10 mm 的反应管中装入 5 mL 得到的催化剂,并将反应管浸于 400℃ 的熔盐浴中。

用氮气稀释 N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、直到其分压达到 1.01×10^4 Pa (76 mmHg) 而得到物料, 将该物料以 200 h^{-1} 的空速提供到反应管中, 以引起反应。除了氮气之外, 冷却并收集得到的反应气体。

发现收集的液体中包含 NVP、上述物料和沸点比 NVP (除去物料)、水和有气味组份高的化合物。

图 4 是方框图, 说明用于精制原料液体的蒸馏装置。使用示于图 4 的装置, 将上述收集的液体作为原料液体连续地蒸馏。接触液体的蒸馏装置部分用不锈钢制成, 例如 SUS 304, 密封垫用 Teflon (聚四氟乙烯树脂) 制成。将源于储罐 41 的原料液体在连续蒸馏塔 I (第一蒸馏塔) 中蒸馏, 通过管路 48 从其顶部排出水和有气味的组份, 从其底部得到作为塔底物的脱水液体。连续蒸馏塔 I 用 35 mm 玻璃管制成, 并通过装填直径为 35 mm 的不锈钢苏采尔填料构成, 在其富集部分具有 4 个构件并在其回收部分具有 6 个构件。在连续蒸馏塔 I 中, 从放出罐 43 到连续蒸馏塔 I 回流的馏出液的量是通过设定工作压力在 1.33×10^4 Pa (100 毫米汞塔) 和回流比为 1 加以调节的。从罐 41 至连续蒸馏塔 I 每单位时间所提供的原料液体的量 (以下简称“提供速率”), 每单位时间从连续蒸馏塔 I 所排出的并通过管路 48 经由冷凝器 44 和放出罐 43 提取的蒸馏液体的量 (以下简称“蒸馏速率”), 和从连续蒸馏塔 I 经由管路 49 提取的塔底物 (脱水液体) 的量 (以下简称“提取速率”) 以及有关液体的化学组成列于表 1 中。进一步的, 连续蒸馏塔 I 的顶部和底部的温度分别示于表 2 中。

表 1

		组成 (g/h)			
		水	NVP	HEP	高沸点化合物
连续蒸馏塔 I	提供速率	43.2	327.6	20.8	8.4
	蒸馏速率	43.2	0	0	0
	提取速率	0	321.8	20.8	14.2

在表中:

NVP: N-乙基-2-吡咯烷酮

HEP: N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮

高沸点化合物：沸点比 NVP 高的化合物（不包括 HEP）。

表 2

	连续蒸馏塔 I
塔的顶部温度 (℃)	53
塔的底部温度 (℃)	159

图 5 是方框图，说明用于精制原料液体的另一种蒸馏装置。使用示于图 5 的装置，将生成的塔底物（脱水液体）与 0.19 倍塔底物重量的水混合而得到的溶液，从罐 51 连续提供给连续蒸馏塔 II（第二蒸馏塔）。接触液体的蒸馏装置部分用不锈钢制成，例如 SUS 304，密封垫用 Teflon（聚四氟乙烯树脂）制成。连续蒸馏塔 II 用 35 mm 玻璃管制成，并通过装填直径为 35 mm 的不锈钢苏采尔填料构成，在其富集部分具有 4 个构件并在其回收部分具有 6 个构件。将源于连续蒸馏塔 II 的提取液体通过管路 58 提供给连续蒸馏塔 III（第三蒸馏塔）。连续蒸馏塔 III 用 50 mm 玻璃管制成，并通过装填直径为 50 mm 的不锈钢苏采尔填料构成，在其富集部分具有 7 个构件并在其回收部分具有 7 个构件。在连续蒸馏塔 II 中，从放出罐 53 到连续蒸馏塔 II 回流的馏出液的量是通过设定工作压力在 1.33×10^4 Pa（100 毫米汞塔）和回流比为 1 加以调节的。在连续蒸馏塔 III 中，从放出罐 56 到连续蒸馏塔 III 回流的馏出液的量是通过设定工作压力在 1.33×10^3 Pa（10 毫米汞塔）和回流比为 1 加以调节的。参考数字 54 和 57 各自表示冷凝器，参考数字 52，55 和 59 各自表示排出管。连续蒸馏塔 II 和 III 各自的提供速率、蒸馏速率和提取速率与相关液体的化学组成一起示于表 3 中。连续蒸馏塔 II 和 III 各自的顶部和底部的温度示于表 4 中。

表 3

		组成 (g/h)			
		水	NVP	HEP	高沸点化合物
连续蒸馏塔 II	提供速率	68.5	321.8	20.8	14.2
	蒸馏速率	68.5	0	0	0
	提取速率	0	318.6	20.8	17.4
连续蒸馏塔 III	提供速率	0	318.6	20.8	17.4
	蒸馏速率	0	312.2	0	0
	提取速率	0	0	20.8	23.8

表 4

温度 (℃)	连续蒸馏塔 II	连续蒸馏塔 III
塔顶	53℃	91℃
塔底	159℃	193℃

发现通过蒸馏而得到的粗制 NVP 包含 99.92% NVP、600 ppm 有机杂质和 200 ppm 水。

实施例 1：CDC + KCP

将原料 NVP (母液) 连续地提供给水平多级冷却和结晶装置 (CDC, 得自于 GOUDA Corp.), 以制备包含粗制 NVP 晶体的母液。CDC 与液体接触的部分-传热冷却板用不锈钢例如 SUS 304 制成, 刮板、密封垫和轴密封用 Teflon (聚四氟乙烯树脂) 制成。CDC 是按下列条件操作的: 提供给 CDC 的母液的速率设定在 75 kg/h, 包括 10.8 kg/h 的新 NVP, 浆液浓度设定在 20%, 温度设定在 6.5℃, 保留时间设定在 4 小时。在该 CDC 中, 粗制 NVP 晶体的形成速率是 15 kg/h。

然后浆液从 CDC 中排出, 随后使用带式过滤器过滤。将过滤得到的滤饼连续提供给塔精制装置 (KCP, 测定塔的直径为 3 英寸, 高度约 1 m, 得自于 Kureha Techno Eng K.K.), 在其中保持一小时, 用温度 30℃-50℃ 的热水加热塔顶部分, 以 10.5 kg/h 的速度制备精制 NVP。

KCP 部分和搅拌轴用不锈钢例如 SUS 304 制成, 进料器用涂有氟树脂的 SUS 304 制成, 密封垫和轴密封用 Teflon (聚四氟乙烯树脂) 制成。将因此得到的精制 NVP 和作为稳定剂加入到其中的 10 ppm N,N'-二-仲丁基-对苯二胺放在一起贮存。对于源于过滤器的滤液, 将占新 NVP 的 3% 的原料损失比例(也就是 0.3 kg/h)丢弃, 并将剩余部分与新 NVP 混合, 提供给 CDC。

在 CDC 运行稳定的时候测定从 KCP 获得的 NVP, 发现其具有 99.9964% 的纯度。

当新 NVP 中加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺作为稳定剂、直到其浓度达到 0.25 ppm、然后以同样方式处理时, 产生的 NVP 的纯度增至 99.9980%。当原料的损失比例减少到等于没有加入稳定剂时所得到的 NVP 纯度的水平时, 发现在损失比例为 1.5% 时的 NVP 纯度是 99.9965%。通过加入稳定剂, 精制产率提高了 1.5% (相当于加入稳定剂之前的 50%)。

由于发现从 KCP 获得的 NVP 中包含不可检测出的稳定剂, 所以, 在加入 10 ppm N,N'-二-仲丁基-对苯二胺之后, 得到成品的精制 NVP。

实施例 2: CDC + KCP

按照实施例 1 的方法进行操作, 同时将所加入的 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺的量从 0.25 ppm 改变至 1% 重量。

损失比例为 1.5% 的 NVP 纯度是 99.9965%, 表明 NVP 是以与加入 0.25 ppm N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时所得到的产率相等的产率来制备的。

实施例 3-5: CDC + KCP

按照实施例 1 的方法进行操作, 同时以相同数量分别使用对苯二胺、N,N'-二乙基-对苯二胺和 N,N'-二苯基对苯二胺来代替 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺。

损失比例为 1.5% 的 NVP 纯度分别是 99.9960%、99.9962% 和 99.9962%, 表明 NVPs 是以与使用 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时所得到的产率基本相等的产率来制备的。

实施例 6: CDC + KCP

按照实施例 1 的方法进行操作, 同时使用 50 ppm 的 2,6-二-叔丁基-4-羟基甲苯代替 0.25 ppm 的 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺。

损失比例为 1.5% 的 NVP 纯度是 99.9957%，表明 NVP 是以与加入 0.25 ppm N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时所得到的产率基本上相等的产率来制备的。

实施例 7：槽式结晶塔 + KCP

按照实施例 1 的方法进行操作，同时使用槽式结晶塔代替 CDC。

没有加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时得到的 NVP 纯度为 99.992%。

当以与实施例 1 相同的浓度向新 NVP 中加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时，产生的 NVP 的纯度增至 99.994%。当原料的损失比例降低到 NVP 纯度等于没有加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时所得到的纯度时，在损失比例 1.7% 处得到 99.992% 的 NVP 纯度。通过加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺，精制产率提高 1.3%（相当于加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺之前所得到的产率的 43%）。

实施例 8：槽式结晶塔

将原料 NVP（母液）连续地提供给常规槽式结晶塔，以得到粗制 NVP 晶体。结晶塔是按下列条件操作的：提供给槽式结晶塔的母液的速率设定在 50 kg/h，包括 8.25 kg/h 的新 NVP，浆液浓度设定在 15%，温度设定在 6.5℃，保留时间设定在 2 小时。

然后上述浆液从槽式结晶塔中排出，随后使用离心分离器过滤。将过滤产生的滤饼熔化，以 7.5 kg/h 的比例得到 NVP。对于源于分离器的滤液，将占新 NVP 的 10% 的原料损失比例（也就是 0.75 kg/h）丢弃，并将剩余部分再次提供给槽式结晶塔。

在槽式结晶塔运行稳定的时候测定从离心分离器获得的 NVP，发现其具有 99.97% 的纯度。

当以向新 NVP 中加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、直到其浓度达到 0.5 ppm 的方式进行相同操作时，产生的 NVP 的纯度增至 99.98%。当原料损失比例降低到等于没有加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺时所得到的 NVP 纯度水平时，在损失比例 9.6% 处 NVP 纯度是 99.97%。通过加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺，精制的收率提高了 0.4%（相当于在加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺之前得到的收率的 4%）。

由于发现因此获得的 NVP 中包含不可检测出的 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺，所以，在加入 10 ppm N,N'-二-仲丁基-对苯二胺之后，以成

品的形式得到 NVP.

实施例 9: CDC

按照实施例 8 的方法进行操作, 同时使用 CDC 代替槽式结晶塔。当测定产品来证实通过加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺导致收率的改善时, 发现收率提高了 0.4% (相当于加入 N,N'-二-仲丁基-对苯二胺之前所得到产率的 4%)。结果等于实施例 6 中所得到的结果。

工业实用性

本方法可以应用于通过结晶精制 N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

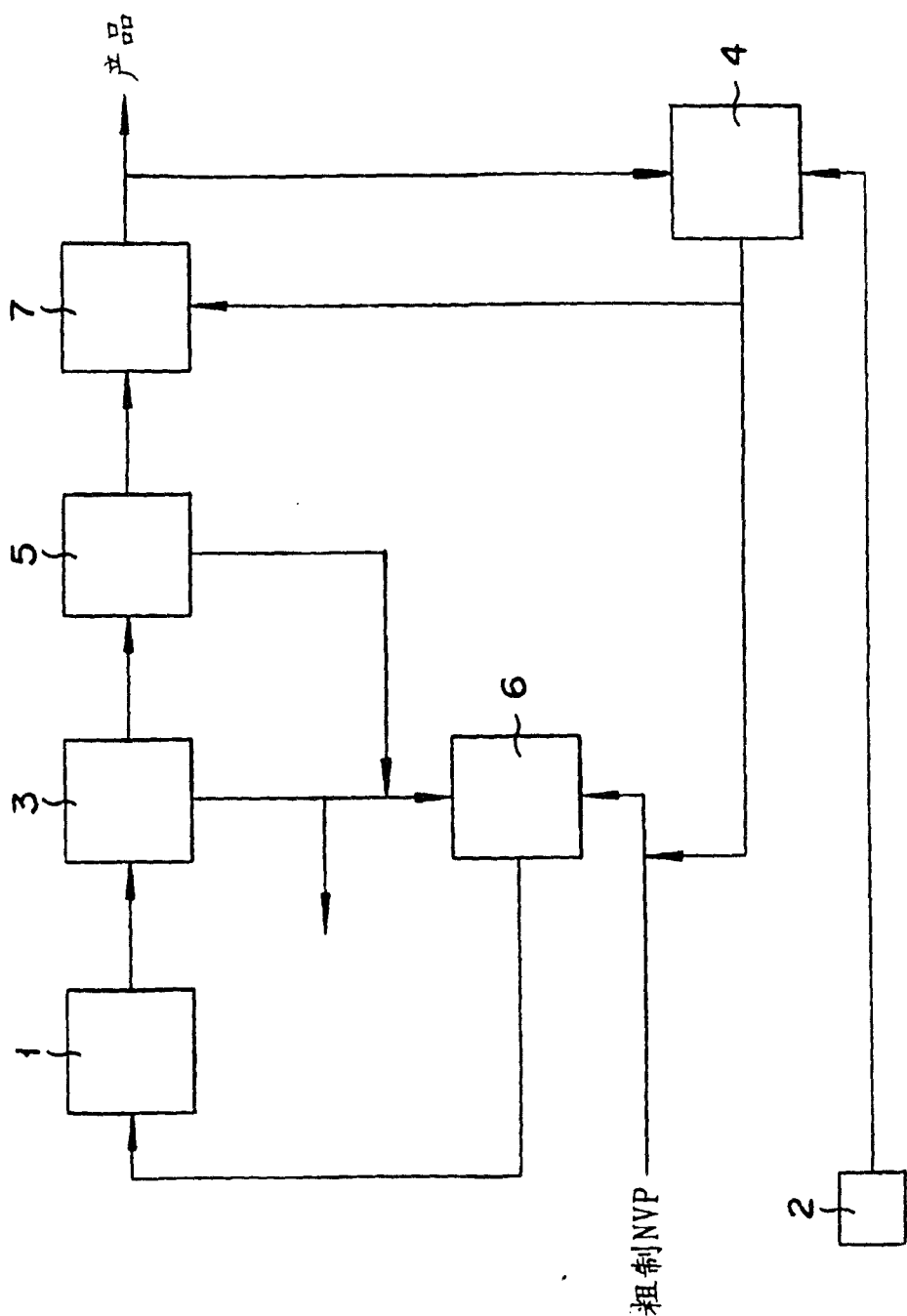


图 1

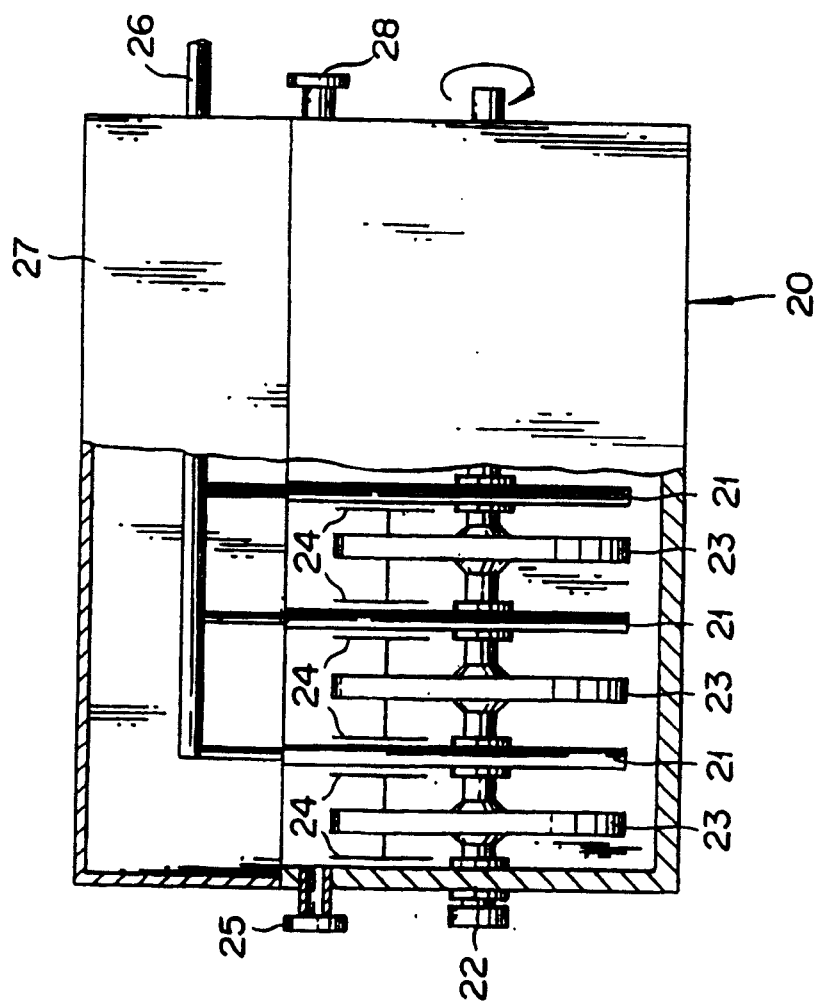


图 2

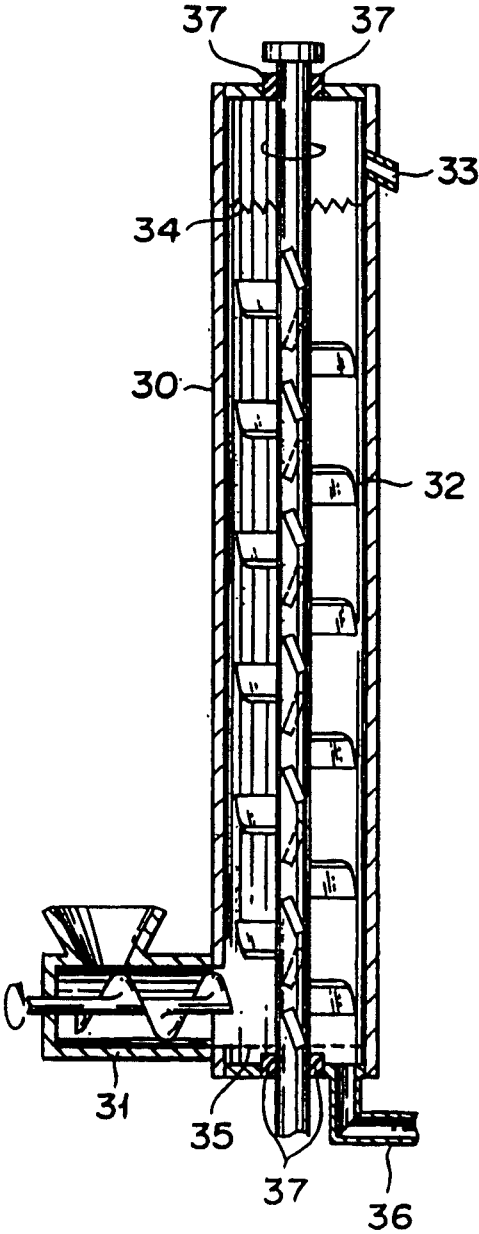


图 3

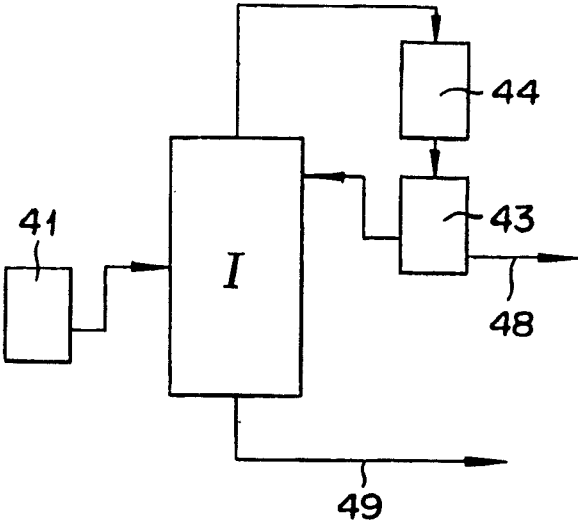


图 4

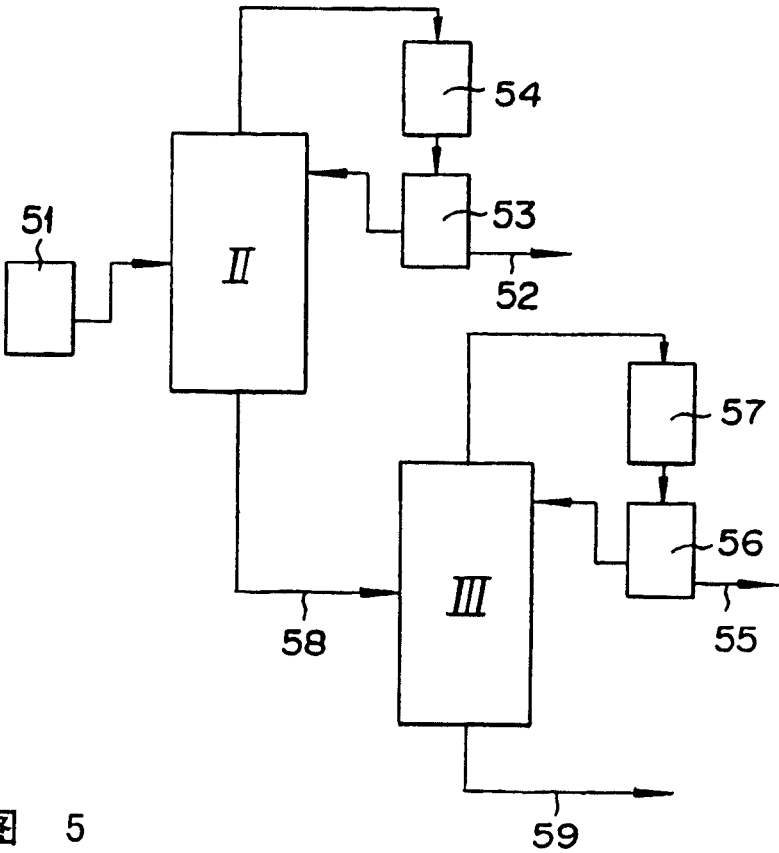


图 5