

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 吉洛米 吉爾博
GERBER, JEROME
2. 丹尼爾 阿莫洛斯
AMOROS, DANIEL
3. 菲利普 里康提
LECONTE, PHILIPPE

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 07 月 25 日；0309152

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】

本發明涉及一種製備及分離二腈化合物之方法。

本發明尤其涉及一種從源自不飽和單腈氫氫化之介質中製備及分離二腈化合物之方法。

【先前技術】

二腈化合物，如己二腈，是製備許多化合物之重要化學中間體。己二腈尤其是一種合成多種用於製備諸如聚醯胺之類聚合物單體之化學中間體。

此外，工業中使用之二腈化合物合成方法包括二烯烴例如丁二烯，之兩步驟氫氫化反應。

在第一步驟中，合成反應使得生成不飽和單腈成為可能。所生成之不飽和單腈作為第二步反應之起始進料，係藉與氫氫酸反應而被轉化為二腈。通常，這兩個步驟是隨著兩個步驟間不同物流(例如，催化系統物流)之運動而依次進行。當然，這兩步驟反應也可以分別獨立地進行。

來自第二步驟之反應介質包括生成之二腈，未轉化之單腈，和催化系統，以及各種副產物。

本方法包括幾個用於處理該反應介質之步驟，其目的為一方面要將催化系統分離出來，另一方面，要從單腈中將二腈分離出來，這樣有利於該單腈化合物之再循環。

催化系統之分離通常係藉沈降和/或使用諸如烴類萃取溶劑之液/液萃取的分離來實現。

在蒸餾階段對由單腈和二腈組成之有機相進行處理，一

方面是爲了將單脞從二脞中分離出來，另一方面，是爲了分離出重產物。在現有方法中，該蒸餾階段包括兩個蒸餾塔；在第一個蒸餾塔內，沸點低於二脞化合物沸點之產物，例如單脞，被分離出來並於塔頂進行回收；含有二脞之重餾出物被引入到第二個蒸餾塔中，在其中可以將二脞蒸餾出來，並在塔頂進行回收。

該方法存在一些缺陷，其中包括將二脞化合物在高溫下停留了相對較長之時間。

在高溫下停留二脞化合物會加速自二脞分解生成副產物之過程。因而，在為己二脞之情況下，還特別形成了副產物亞氨基氰基環戊烷(ICC P)。該副產物非常難於自己二脞中分離出來。此外，在己二脞轉換爲其他化合物諸如六亞甲基二胺之過程中，該副產物將會轉化爲其他難分離之化合物。因此，在己二脞轉化爲六亞甲基二胺之氫化過程中，ICC P被轉化成了氨基亞甲基環戊胺(AMCPA)。這些雜質在聚合物例如聚醯胺的製備過程中將無法被接受，尤其是當後者用於製備紡織紗之時。

【發明內容】

本發明其目的之一就是提供一種新型製備及分離二脞化合物之方法以克服上述缺點，尤其在回收和提取生成之二脞化合物時，該方法使得限制和盡可能地減小副產物之形成成為可能。

本發明之主題有關一種從源自不飽和單脞氰氫化之介質中製備及分離二脞化合物之方法，其特徵在於該方法包括

以下步驟：

- ▶ 於蒸餾塔之理論塔板處將含該等二腈之介質引入到蒸餾塔中。
- ▶ 於塔頂處回收沸點低於該等二腈沸點之化合物。
- ▶ 自塔體上比引入含該等二腈之介質位置低的某一理論塔板處回收含二腈化合物之中間餾出物。
- ▶ 在塔底處回收沸點高於該等二腈沸點之產物。

根據本發明的特徵之一，塔底溫度應低於200℃，最好是介於140℃至190℃之間。該塔底溫度將可以限制副產物之形成，尤其是二腈之熱分解產物形成。術語"塔底溫度"應理解為意指蒸餾塔蒸發器中液相溫度及所述蒸發器壁溫。

作為優選，含該等二腈之中間餾出物可不設回流或設有回流進行回收，回流比占所回收餾出物之1%至6重量%。回流可在與所述餾出物取出塔板相同之塔板處引入到塔內，也可在不同塔板處引入到塔內。

根據本發明之另一個特徵，係藉本發明所述方法所生成之二腈化合物可用如下通式表示(I)：



式中，R基代表碳原子數為2到10之飽和烴基。

本發明之優選二腈化合物選自己二腈，甲基戊二腈和乙基琥珀腈組成之群組。

蒸餾過程應根據待分離二腈化合物之性質於適宜壓力下進行，壓力以介於1 kPa與5 kPa之間最佳。

本發明所述之蒸餾過程可在任何合適設備中進行，如板

式蒸餾塔、填料塔或分配塔。可以根據待處理化合物之性質來確定塔之理論塔板數。一般來說，理論塔板數介於6和20之間之塔均適用於本發明。

以液態或氣態存在的含二腈化合物之中間餾出物可較佳地從蒸餾塔內取出。對於氫氰化過程而言，塔頂所收集之餾出物中包含存在於介質中之不飽和單腈。

本發明所述之方法使得回收二腈化合物成為可能，該二腈含有極少量由二腈化合物熱分解所產生之副產物。因此可從所回收之二腈中進一步分離，例如係藉蒸餾，一方面來回收己二腈，另一方面回收所形成之其他二腈，如甲基戊二腈或乙基琥珀腈。

此外，本發明所述之方法係藉使用單個蒸餾塔就可獲得雜質濃度非常低之二腈化合物，這也即是說，與目前工廠所使用的兩蒸餾塔相串聯之方法相比，本方法所需資金和生產費用較少。

【實施方式】

對比實施例1：

參考圖1，在1處向第一蒸餾塔2中加入由己二腈製備過程所產生之混合物，該己二腈是在含鎳有機金屬配合物、亞磷酸三甲苯酯和路易斯酸(ZnCl_2)組成之催化系統存在下，藉戊烯腈之氫氰化作用製備而得的；該第一蒸餾塔2由填料填裝而成，理論塔板數顯示為6。塔底溫度為 161°C ，操作壓力為2 kPa。

以回流4取出塔頂餾出物。該取出之餾出物5中含有沸點

低於己二腈沸點之產物，或是更通常情況下，含有沸點比介質中所存在之該等二腈沸點低之產物。如下面表1所示，該頂部餾出物主要包括未轉化為二腈類之戊烯腈類。

存在於塔底之液體在含有蒸發器之回路7內迴圈。尾部餾出物6在塔2之底部取出或從該迴圈中取出。

餾出物6被引入到第二蒸餾塔8中，在所述之實例中，蒸餾塔8與蒸餾塔2相類似。塔底溫度為164℃，壓力為2 kPa。

餾出物6於蒸餾塔8之中間塔板處引入。該等二腈化合物，包括己二腈，係以回流10以塔頂餾出物9形式回收。

沸點比己二腈及所存在之其他二腈化合物沸點高的化合物以尾部餾出物11形式被回收。如蒸餾塔2一樣，存在於塔底之液體12在含有蒸發器之迴圈回路中迴圈。

下面表I中給出了各種餾出物之組成。

混合物之停留時間，尤其是己二腈和其他二腈之停留時間為在蒸餾塔2和蒸餾塔8中停留時間之和。

第二蒸餾塔8之塔頂餾出物9中，ICCP之重量百分比濃度為0.08%。

表 I

	混合物1	餾出物5	餾出物6	餾出物9	餾出物11
戊烯腈 (%，重量百分比)	19.6	97.6	0.16	0.17	0
二腈 (%，重量百分比)	80	2.4	99.34	99.82	90.99
重質化合物 (%，重量百分比)	0.4	0	0.5	0.01	9.01
總物流(kmol/h)	1	0.2	0.8	0.76	0.04

術語"重質化合物"是指沸點高於己二腈沸點之化合物。

實施例2

參考圖2，在13處將與實施例1相一致之混合物引入到填料蒸餾塔14之中間塔板上。該塔之理論塔板數為6，操作壓力為2 kPa，塔底溫度為164°C。

沸點比所存在之二腈沸點低之化合物，尤其是沸點低於己二腈沸點之化合物，係以回流16以頂部餾出物15之形式被回收。下面表II給出了該頂部餾出物15之組成，其主要包括未轉化之戊烯腈。

沸點比所存在之二腈沸點高之化合物，尤其是沸點高於己二腈沸點之化合物，係藉以該塔底通過一個含有蒸發器之回路18的液體迴圈，以餾出物17形式於塔14之底部被回收。組分17在回路18中再循環之前，最好被濃縮。

含己二腈之二腈係回收在餾出物19中，該餾出物19是取自於位於塔中部比待處理混合物加入塔內之位置13低之塔板處。

下面表II中給出了各種餾出物之組成。

混合物之停留時間，尤其是含己二腈之二腈之停留時間，具有和實施例1蒸餾塔8內所觀測之數值相同之數量級。因此，本發明所述之方法可分離及回收二腈包括己二腈，且該化合物在該蒸餾塔中之停留時間低於實施例1中所測之停留時間。這是因為在使用本發明所述之方法時，消減了化合物在塔2內之停留時間。

本發明所述之方法使人們可以回收含重量百分比為

0.04%ICCP之二腈。

表 II

	混合物1	餾出物15	餾出物19	餾出物17
戊烯腈 (%，重量百分比)	19.6	97.6	0.17	0
己二腈 (%，重量百分比)	80	2.4	99.82	90.99
重質化合物 (%，重量百分比)	0.4	0	0.01	9.01
總物流(kmol/h)	1	0.2	0.76	0.04

【圖式簡單說明】

根據對本發明所述方法之實施例所述，一些本發明之其他優點和細節則更顯清晰，實施例僅以例證方式提出，並引入圖表以做參考，其中：

- 圖1代表一種先前技術所用之二腈分離裝置之結構圖。
- 圖2代表一種符合本發明方法之二腈分離裝置之具體設備結構圖。

【主要元件符號說明】

2	第一蒸餾塔
4	回流
5	塔頂餾出物
6	尾部餾出物
7	回路
8	第二蒸餾塔
9	塔頂餾出物
10	回流

11	尾部餾出物
12	塔底液體
14	填料蒸餾塔
15	頂部餾出物
16	回流
17	餾出物
18	回路
19	餾出物

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種製備及分離二腈化合物之方法。

本發明尤其涉及一種從源自不飽和單腈類氰氫化之介質中製備及分離二腈化合物之方法。

本發明包括以下步驟：先將含有該等二腈之介質引入蒸餾塔之中；而後回收該等精製二腈作為中間餾出物，該等重產物作為塔尾之餾出物移除，該等輕產物，其中含不飽和單腈類，作為塔頂之餾出物回收。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

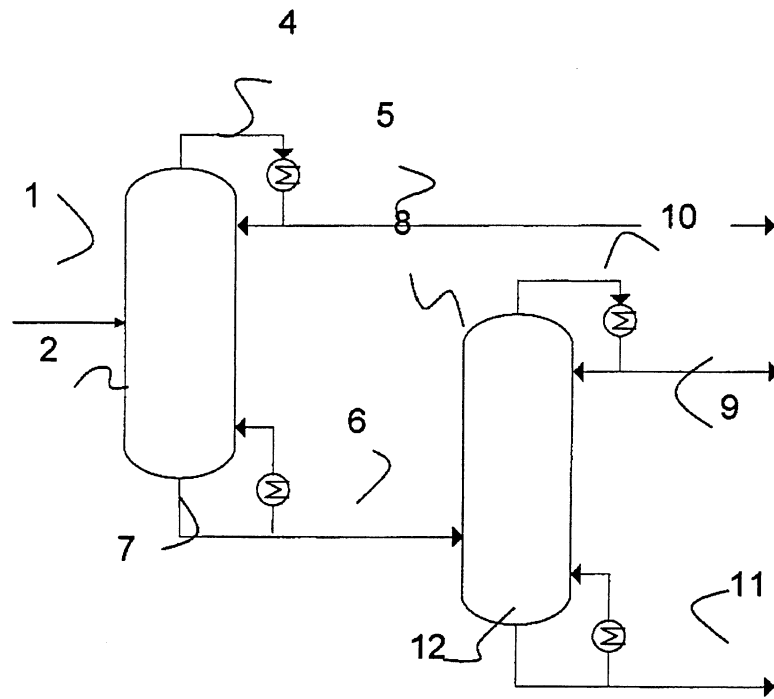


圖 1

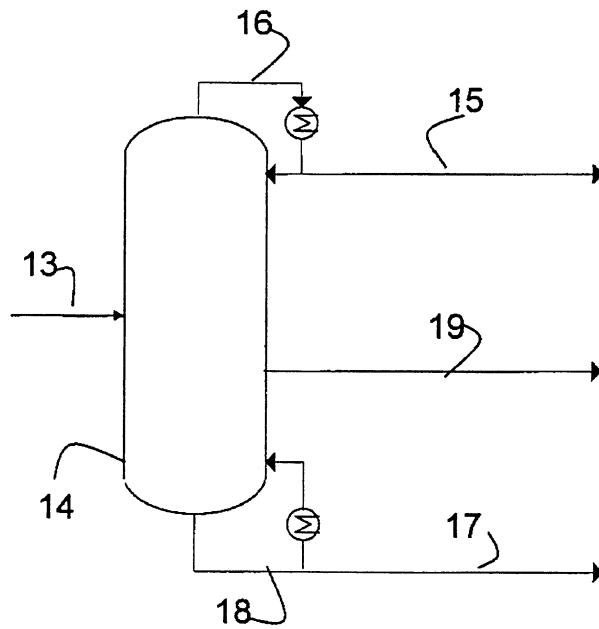


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

14 填料蒸餾塔

15 頂部餾出物

16 回流

17 餾出物

18 回路

19 餾出物

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)

I298319

公告本

96年12月7日修(更)正替換頁

發明專利說明書

中文說明書替換頁(96年12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：093122202

※ 申請日期：93.07.23.

※IPC 分類：C07C 253/10 (2006.01)
253/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

分離二腈化合物之方法

PROCESS FOR THE SEPARATION OF DINITRILE COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞波利亞米德加工廠

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

代表人：(中文/英文)

珍-皮瑞爾 艾森

ESSON, JEAN-PIERRE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國聖逢斯市蘭玻茲街

AVENUE RAMBOZ BP 33, 69192 SAINT-FONS CEDEX, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

公告、申請專利範圍：

1. 一種從源自不飽和單腈類氫氰化反應之介質中分離二腈類之方法，其特徵在於該方法包括：
 - (1) 向一蒸餾塔內加入含該等二腈之介質；
 - (2) 於塔頂處回收沸點低於該等二腈沸點之化合物；
 - (3) 自塔體上某一理論塔板處回收含該等二腈之中間餾出物，該板位置比引入含該等二腈之介質位置低，及
 - (4) 於塔底處回收沸點高於該等二腈沸點之產物。
2. 如請求項 1 之方法，其特徵在於該塔底溫度低於 200℃，介於 140℃ 和 190℃ 之間更佳。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於所述之中間餾出物之回收過程中不設回流。
4. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該中間餾出物是在回流占中間餾出物 1%~6% 重量百分比之回流比下進行回收。
5. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該等二腈化合物是可用下列通式 (I) 表示之化合物：
$$\text{NC-R-CN} \quad (\text{I})$$
式中，R 基代表碳原子數為 2 到 10 之飽和烴基。
6. 如請求項 5 之方法，其特徵在於該等二腈為己二腈，甲基戊二腈和乙基琥珀腈。
7. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該方法係在介於 1 kPa 與 5 kPa 之壓力下進行。
8. 如請求項 1 或 2 之方法，其特徵在於該蒸餾塔為板式塔、填料塔或分配塔。