

申請日期	90.10.17
案 號	90125669
類 別	C07C7/11, 255/08

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
~~新 型~~

一、發明 新 型 名 稱	中 文	腈化物方法
	英 文	"NITRILE PROCESS"
二、發明人 創 作 人	姓 名	1.珍娜瑪麗羅潔絲 JANET MARIE ROGERS 2.羅勃克里佛布萊克史東 ROBERT CLIFFORD BLACKSTONE 3.傑佛瑞強何薩格 JEFFREY JON HORSAGER
	國 籍	1.美國 2.美國 3.美國
	住、居所	1.美國德克薩斯州玻蒙市影子路5045號 2.美國德克薩斯州玻蒙市威廉斯堡路1530號 3.美國明尼蘇達州伍伯路市大橡樹路10318號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安.迪.麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 2000年11月10日 09/710,996 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明有關一種自包括腈化物及氰化氫之混合物回收或純化腈化物之方法，及有關一種自煙及氨製造腈化物尤其是丙烯腈之方法。

發明背景

腈化物如丙烯腈或其衍生物如甲基丙烯腈為重要之工業化學品，尤其用於塑膠、表面塗料及黏著劑工業。例如，丙烯腈可用以製造丙烯酸纖維、為合成抗氧化劑、醫藥、染料及表面活性劑之中間物。其亦可作為天然聚合物之改質劑或作為儲存穀類之殺蟲燻蒸消毒劑。

藉由使煙如烯煙進行催化氨氧化反應製造丙烯腈或其衍生物為已知且廣泛使用。例如，用以製造丙烯腈之煙為丙烯或丙烷。此方法中，煙、氨及空氣在觸媒上在升溫下反應，產生丙烯腈、乙腈及氰化氫之蒸氣混合物以及水及副反應產物。該熱蒸氣接著冷卻及以硫酸驟冷移除未反應氨。蒸氣接著輸送至回收系統。首先吸附於水中產生含反應產物(丙烯腈、乙腈及氰化氫)之含水液流。含水液流接著以一系列蒸餾管柱中處理而回收及純化該等產物。移除乙腈回收後，氰化氫接著自丙烯腈液流中蒸除，輸送至純化管柱中及冷凍儲存。

乙酸一般在分離氰化氫及丙烯腈期間導入。然而，此方法中使用乙酸有某些缺點。有些乙酸仍留於丙烯腈液流中，引起金屬設備腐蝕，且潛在留在丙烯腈中為雜質。此外，其與殘留氨反應形成乙酸銨，接著由循環液流攜帶回至

五、發明說明 (2)

回收及純化系統之第一部份，在該處易分解或釋出對製程有害之氨。

更強之無機酸如磷酸及硫酸亦經常用於製程中供直接由甲烷或甲醇作為碳源製造氰化氫。由於該等製程產生極少可回收之副產物，因此無機酸不會對系統產生不利影響。然而，無機酸無法用於丙烯腈為主要產物之方法中，因其會與丙烯腈反應之故，尤其是在無水條件如丙烯腈純化製程中。

因此，持續需要發展一種純化腈化物如丙烯腈之方法。

發明概述

本發明方法包括(1)使包括腈化物及氰化氫之產物混合物與具有 $pK_a \leq 4.4$ 之酸或酸前驅物接觸，產生酸處理之產物；及(2)自酸處理之產物回收腈化物，其中酸不為乙醇酸。

發明詳細說明

依據本發明，可自任何來源獲得產物混合物，只要產物混合物包括腈化合物及氰化氫即可。目前較好產物混合物之製備過程係包括使煙例如烯煙與氨及空氣接觸產生包括腈化物及氰化氫之產物混合物。

包括腈化合物及氰化氫之產物混合物通常與酸或可就地產生酸之化合物接觸，產生酸處理之產物。依據本發明，在腈化合物回收或純化期間，產物混合物可與酸接觸。該酸較好 $pK_a \leq 4.4$ ，更好 ≤ 4.3 ，最好 ≤ 4.2 。通常， pK_a 較低值約 1.9。適宜酸實例包含(但不限於)琥珀酸、乳酸、甲酸、乙醇酸、檸檬酸、富馬酸、康樟酸、胺基磺酸、該等酸之酯

五、發明說明 (3)

類，及其兩種或多種之組合。

酸或酸前驅物用量可為任何量，只要該量可實質上避免產物混合物(或其成分)聚合即可，因此促進腈化物如丙烯腈之回收或純化。通常，酸對產物混合物中存在之氰化氫之莫耳比可在約0.001:1至約1000:1之範圍。或者，酸或酸前驅物之量為可降低產物混合物pH至約4.2或更低之量。該接觸一般在約25°C至約130°C之範圍，較好約30°C至約100°C，在可順應溫度範圍之壓力下進行，且進行時間為足以分離、回收或純化腈化物之時間，通常約10秒至約2小時。

依據本發明，"腈化物"一詞表示式RCN之化合物，其中R為每基含1至約10個碳原子之烴基。目前較佳之腈化物為丙烯腈、甲基丙烯腈、或其組合。該烴可為乙烯、丙烯、異丁烯、丁烯、戊烯、丙烷或其兩種或多種之組合。較佳烴為丙烯，因為可由其製得丙烯腈之故。

烴與氫及空氣之接觸一般在氣相於適宜容器如具有空氣壓縮機及驟冷管柱之流體化床反應器中進行。烴如丙烯及氫可氣化並導入容器或反應氣中。烴對氫之莫耳比可為任何比例，只要可製得腈化物即可。通常，莫耳比可在約0.1:1至約10:1之範圍，較好約0.2:1至約5:1之範圍，且最好約0.5:1至約2:1之範圍。該接觸可在任何適宜條件下進行，如溫度範圍自約250至約600，較好約300至550，及最好約350至約500°C之範圍，及壓力為可適應溫度範圍者，且進行時間為足以製得腈化物之時間，通常約10秒至約2小時。

烴與氫及空氣之接觸亦可在氫氧化觸媒存在下進行，如

五、發明說明(4)

揭示於US 3,936,360及4,981,670所揭示，其揭示併於本文供參考。由於氮氧化觸媒為熟知本技藝者悉知，因此其揭示在本文中略去。該接觸產生包括腈化物及氰化氫之產物混合物，通常為氣相或汽相。

通常，任何來源產生之產物混合物冷卻至約200至約270℃之溫度而產生冷卻之產物混合物。冷卻之產物混合物接著以包括水及循環液流之驟冷溶液(如US 3,936,360所揭示)驟冷至約30至約90℃，產生驟冷之混合物。驟冷之混合物接著在約70至約90℃與硫酸接觸。硫酸量可為任何量，只要足以使任何過量或氮反應而產生驟冷產物即可。

消耗之驟冷溶液一般再經處理使得高沸點物質、主要觸媒細粒、媒焦及其他有機物質得以濃縮、冷卻及與烯烴與氮接觸產生之水一起回至廢液處理中。

通常，產物混合物蒸氣回至吸收器中及將有機物質吸收於冷凍水中。自含有溶解之有機物質之吸收器之含水液流中之腈化物及氰化氫與大量水分離。通常分離可使用水作為溶劑藉共沸萃取蒸餾進行。若烯烴為丙烯，則產物混合物中通常亦存在有乙腈且可與丙烯腈及氰化氫分離。丙烯腈及氰化氫經由上端液流移除且可再度純化。乙腈與其他有機物質在底部液流(含有水及乙腈)與水分離。水可循環且在吸收器及腈化物回收兩者中作為溶劑。

產物混合物可再藉任何本技藝悉知方法純化，如US 3,936,360所揭示者。由於純化為悉知，固於本文略去其描述。

五、發明說明 (5)

實例

下列實例欲說明本發明但不限制本發明範圍。

藉由溶解1克酸於125毫升(約100克)工廠汽提塔頂端之新收取液流中進行測試。當新收取時，此液流幾近無色，但正常在24小時內發展顏色、非揮發物質及固體。各樣品儲存在室溫之加蓋瓶中及定期追蹤顏色。1個月後，顏色發展似乎漸緩，因而讀取最終顏色讀數。接著丟棄樣品。亦包含無任何酸之對照組樣品及使用乙酸之第二對照組樣品。

此實例說明該等酸在粗至丙烯腈液流加工或儲存期間比乙酸為更有效之穩定助劑，且可使用較小量。結果如下。

酸	pKa	APHA顏色 ^a
己二酸	4.43	206
琥珀酸	4.16	38
乳酸	3.86	17
甲酸	3.75	8
檸檬酸	3.13	11
富馬酸	3.02	7
康寧酸	2.29	9
馬來酸	1.94	12
胺基磺酸	0.99	24
乙酸	4.75	60
乙醇酸	3.83	16
無(對照組)		黑色且含固體而渾濁

五、發明說明 (6)

^a APHA顏色為美國公共衛生協會依據鉑-鈷標準之顏色測定法且藉光譜儀測定。

該結果顯示所有經測試且pKa小於4.4之酸具有比乙酸更佳之結果。

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：腈化物方法)

本發明揭示一種純化腈化物如丙烯腈之方法。該方法包括(1)使包括丙烯腈及氰化氫之產物混合物與酸或酸前驅物接觸產生酸處理之產物；及(2)自酸處理之產物回收腈化物。該產物混合物可藉使氫與烴如烯烴在可有效產生腈化物及氰化氫之條件下接觸所產生。

"NITRILE PROCESS"

英文發明摘要 (發明之名稱：

A process for purifying a nitrile such as acrylonitrile is disclosed. The process comprises (1) contacting a product mixture, which comprises acrylonitrile and hydrogen cyanide, with an acid or a precursor of the acid to produce an acid-treated product; and (2) recovering the nitrile from the acid-treated product. The product mixture can be produced by contacting ammonia with a hydrocarbon such as an olefin under a condition effective to produce a nitrile and hydrogen cyanide.

六、申請專利範圍

1. 一種純化腈化物之方法，其包括(1)使包括腈化物及氰化氫之混合物與酸或該酸前驅物接觸，產生酸處理之混合物；及(2)自該酸處理之產物回收腈，其中該酸之pKa為1.9至4.4，其中該酸不為乙醇酸。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該酸為琥珀酸、乳酸、甲酸、甘油酸、檸檬酸、富馬酸、康檸酸、馬來酸、胺基磺酸、其酯或其兩種或多種之組合。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該酸對該氰化氫之莫耳比自0.001:1至1000:1之範圍。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該產物混合物之製備係藉使烴或烯烴或丙烯與氮接觸而產生包括丙烯腈及氰化氫之產物混合物。
5. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該產物混合物中存在之該酸量為足以降低該產物混合物之pH至低於4.2者。
6. 一種純化腈化物之方法，其包括(1)使烴與氮接觸產生包括腈化物及氰化氫之產物混合物；(2)使該產物混合物與具有1.9至4.3之pKa之酸接觸，產生酸處理之產物；及(3)自該酸處理之產物回收腈化物，其中該酸不為乙醇酸。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該酸為琥珀酸、乳酸、甲酸、甘油酸、檸檬酸、富馬酸、康檸酸、馬來酸、胺基磺酸、其酯或其兩種或多種之組合。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該腈化物為丙烯腈。
9. 一種純化腈化物之方法，其包括(1)使丙烯與氨接觸產生包括丙烯腈及氰化氫之產物混合物；(2)使該產物混合物與酸接觸，產生酸處理之產物；及(3)自該酸處理之產物回收丙烯腈，其中該酸為琥珀酸、乳酸、甲酸、甘油酸、檸檬酸、富馬酸、康檸酸、馬來酸、胺基磺酸、其酯或其兩種或多種之組合。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該酸為甲酸。