

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1999.02.05. 案 號 : 199 04 820.7 , ☒ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

五、發明說明 ()

本發明係關於一種藉由視需要分級結晶以純化可結晶化合物的方法及裝置，其中基本上含有一種所要化合物及至少一種雜質的已熔融物質或混合物進行至少部分結晶作用。

目前，用於聚合物製造的化學起始物質及中間物，尤其是起始材料係以大量生產。為了符合增加品質的需求，這些產物中的雜質必須幾乎不存在。

除了蒸餾作用以外，結晶方法在近幾年來也不斷被作為純化方法。後者方法為有利的，因為無法被蒸餾方法去除的雜質可以由結晶方式去除。

然而，結晶方法包括下列缺點：可能存在於已熔融物質中的雜質將也在結晶過程中沈澱。這是一個已知的事實：所要的產物在結晶過程中在母液或已熔融的物質中消耗，雜質因而累積。因此，某些雜質在純化期間達到或超過其溶解度極值。雜質將在溶解度極值一達到時沈澱。這些不想要的結晶接著在結晶器的底部或牆壁上進行沈降作用。當這些結晶黏在表面時，其在排放非結晶已熔融之物質時仍留在結晶器內。然後，當使結晶的沈積層熔化時-正常而言形成二或多個部分，仍存在於結晶器的底部及牆壁上的已沈澱雜質將被受熱的熔融物質再吸收。結果，雜質從未被完全去除並且集中於結晶器內。

如果所要的化合物在靜態結晶器內至少部分純化，則雜質將也會併入經結晶的物質中，因為已熔融物質沒有攪拌。

五、發明說明 ()

例如，上述類型的問題發生於純化丙烯酸時。視生產方法及接著的蒸餾效率而定，經預先純化的丙烯酸將包含或多或少高比例之在丙烯酸製程中被視為副產物的馬來酸及吩噻嗪（PTZ）。

根據 EP-A-0,616,998 所揭示的純化方法，使用動態及靜態結晶的組合方法純化丙烯酸，其中使用靜態結晶法純化來自動態結晶作用的殘餘物，而經純化的丙烯酸再次進行動態結晶。結果，再餉進靜態結晶器的已熔融丙烯酸物質已經含有高百分比的副產物，例如馬來酸及吩噻嗪（PTZ）。當冷卻已熔融的物質時，馬來酸及吩噻嗪（PTZ）沈澱而其部分將接著併入結晶的沈積層。

因此，在工業純化工廠內，一天可以產生數百公斤的馬來酸。顯然地，固態馬來酸可能堵塞管線及閥。同樣地，該馬來酸可能以固體形式沈積於結晶器牆壁上或其底部。因此，傾發現需要去除這些沈澱物。

已經有各種解決方法提出如何將已沈澱的副產物從已熔融的物質中分離。一種解決方法建議利用過濾方法去除已沈澱的雜質。為此，將靜態結晶器 11 與分離器 13 連接，如第 1 圖所示。正常而言，分離器 13 可以是過濾器，而且可以是離心裝置，吸濾器，或其他任何可以分離固態及液態物質的裝置。分離器 13 係經由管線 15，17 與結晶器 11 連接。管線 17 係與管 19，21 連接，管 19，21 設於結晶器 11 底部區域之對邊上。管 19，21 具有許多開口 23，其較佳以與結晶器底部成某角度來定向。接收器溝道 25 係

五、發明說明()

設於設計成 V 形剖面之底部 24 的中心。收集器溝道係經由管線 15 與分離器 13 連接。管線 15 係設有用來使已熔融物質循環的泵 27。

結晶期間所沈澱之雜質的去除係以下列方式進行：將已熔融物質藉由泵 27 經過管線 15 抽送並送經將固體保留於其中的分離器 13。從分離器 13 卸料的已熔融物質接著再經由管線 17 飼進結晶器 11。較佳地，選擇從開口 23 卸料之已熔融物質的流速，使得結晶器底部 24 的區域裡形成層流。依此，已熔融物質的循環將不干擾結晶方法。藉由連續抽出已熔融物質的底層，可以去除逐漸沈積的雜質。顯然地，此等分離器可以與產物沈積於經冷卻表面上的其它任何結晶器（例如，落膜（falling film）或靜態結晶器）組合。然而，在使用上述分離器時無法完全避免雜質沈澱併入結晶中。同樣地，傾發現，不僅馬來酸可能發生沈澱作用，而且其它化合物也可能如此。

因此，本發明目的在於提供一種方法及裝置，藉以可以大幅避免上述問題發生。尤其，該方法及裝置應可有效地純化產物-使用分級結晶的純化方法由於物質會沈澱而受到阻礙或不可行-，並且可進一步降低剩餘雜質的百分比。其它目的在於提供純化丙烯酸改良方法及裝置。

根據本發明，其係使用一種方法，其中萬一在純化過程進行沈澱作用時由於超過溶解度極限而有至少一種雜質存在時，則將已熔融的物質或混合物加入溶劑或溶劑混合物，其數量足以使各別雜質保留在溶液中。

五、發明說明 ()

溶劑或溶劑混合物較佳具有對至少一種雜質的高親和力，亦即，溶劑對雜質的溶解能力較佳比欲純化的產物好。此為有利的，因為只需要將少量的溶劑加入已熔融的物質中，以避免雜質沈澱。而且，該情況裡，只有少量欲純化的產物溶解於溶劑中，而得以保持方法的效率。

很方便地，根據這些物質在各別溶劑中的已知溶解度選擇適當的溶劑或溶劑混合物。如一般所知，舉例而言，極性化合物在極性溶劑中具有特別良好的溶解度而非極性物質在非極性溶劑中具有特別良好的溶解度。為了增加特定雜質的溶解度，特別較佳將溶劑加入已熔融物質中，其在所使用物質中已存在被當作雜質。

本發明針對已知結晶方法的新穎改良方法可以用在發生雜質沈澱之任何物質的純化作用裡。分級結晶方法較佳作為結晶方法。尤其，欲使用分級結晶方法純化的物質為丙烯酸，甲基丙烯酸，廢水，甲撐二苯基異氰酸酯（MDI），甲苯二異氰酸酯（TDI），己內醯胺，苯甲酸，雙酚 A，硝基氯苯，直鏈及支鏈脂肪酸，聯氨，酚類，例如對-，間-，及鄰-甲酚，2,6-及 3,5-二甲基酚，萘酚及 o, o'-二酚，氯化烴類，例如二氯苯及硝基氯苯，萘，1-，2-甲基萘，乙醯萘，芴，菲，己二腈，環己二胺，以及 C₁₇ 以上的石蠟。

尤其，本發明的方法適合於藉由去除馬來酸及/或其酞類及必要時去除其它雜質來純化丙烯酸。

本發明也關於一種結晶裝置及工廠，其不同於已知裝

五、發明說明()

置之處在於裝置設有計量溶劑或溶劑混合物的連接件。溶劑較佳加入貯留槽或立即儲存已獲得之份數的槽中。將溶劑直接加入結晶器中也是較佳的作法。

請參考圖式，本發明之具體實施例將說明如下。本說明僅供例示之用，因此不限制本發明之精神範疇。

第 1 圖係顯示具有分離器之靜態結晶器的概視圖。

第 2 圖係顯示本發明之結晶器的概視圖。

第 3 圖同樣是概視圖，顯示本發明的結晶工廠。

第 2 圖顯示本發明的結晶器 70。該結晶器 70 為第 1 圖的結晶器，然而，額外具有可以用來計量溶劑以加入結晶器的連接件 49。熟習此項技藝者將明白，該結晶器應可為任何的結晶器。

第 3 圖概示的結晶工廠基本上是由已知類型所組成，因而不詳細描述結晶器 31，設於結晶器 31 之下游的計量槽 33，及其中將所使用物質立即儲存之所謂的不連續槽 35。結晶器 31，計量槽 33 及不連續槽 35 經由管線 37，39，41 連接。分別使用輸送泵 43，45 將已熔融的物質從計量槽 33 送到不連續槽 35 並且接著從不連續槽 35 送到結晶器 31。

該結晶工廠的特別特徵在於，除了用來供應所使用物質的連接件 47 以外，槽 35 設有用來供應溶劑或溶劑混合物的另一連接件 49。沒有詳細描述的計量裝置可以計量出相對應雜質百分比之溶劑數量，以致於可以避免雜質沈澱。

五、發明說明 ()

萬一在上述過程中產生的沈澱物可以經由設於管線 39 內的過濾器 51 過濾掉。

熟習此項技藝者將明白，溶劑的計量可以利用自動化方式進行。例如，一旦特定組成物的結晶累積於過濾器 51 裡，則增加溶劑的計量。

連接管線 39 之二個分開的管線 53，55 可經由關閉閥 57，58 的方式，將經純化的產物或剩餘的殘留物排出。此外，關閉閥 59，61 係分別設於結晶器 31 及計量槽 33 之間，以及計量槽 33 和槽 35 之間。

將瞭解的是，第 2 圖僅概略描述的工廠事實上可以具有多個槽和結晶器。例示說明的工廠係已經揭示於 EP-A-0,616,998，其主要內容在此以參考方式併入本案，因此視為本發明內容的一部份。

以丙烯酸純化的實施例作為範例，更詳細地說明本發明之方法如下。

除了其它雜質以外，利用蒸餾方法純化的丙烯酸可以包含馬來酸，其酞類，及吩噻嗪，這些物質分別在濃度超過 4%（馬來酸）及 1.5%（吩噻嗪）時從已熔融的物質中沈澱。結晶過程中由於超過溶解度極限而沈澱的各別固體數量可以從下列實施例推論而得（表 1 及 2）。

表 1，2 及 3 的第一行係顯示所使用物質的各別組成，第二行則顯示經純化丙烯酸的組成（使用靜態結晶法）-然後可以進一步利用降膜(falling film)結晶方法純化-，而第三行則說明所得殘餘物的組成。

五、發明說明()

從表 2 可看出，獲得 17.3 克殘餘物（＝母液），3.6 %（＝0.62 克）PTZ。然而，因為 PTZ 的溶解度僅約為 1.5 %，所以獲得 0.4 公斤的固態 PTZ。

從表 1 可看出，類似馬來酸及其酞類，表 1 的特徵指的是馬來酸及其酞類，以馬來酸代稱。馬來酸在丙烯酸中的溶解度大約 4%。殘餘物（13.2 公斤）包含 20.4% 或 2.7 公斤的馬來酸，2.4 公斤由於超過溶解度極值而形成的固態沈澱物。

如果將包含總共 15% 雜質（請參考表 1 及表 2）的所使用物質加入對馬來酸及其酞類具有良好溶解力的溶劑，則可能將全部的馬來酸保留於溶液中，亦即，不再發生沈澱現象。

因為知道馬來酸及其酞類在水中的溶解度高，所以可以避免由於將水加入已熔融的丙烯酸中而使馬來酸沈澱，雖然馬來酸在結晶過程會在母液中累積。在說明的實施例（表 3）裡，需要加入 6.8 公斤的水以保持馬來酸溶於殘餘物中。加水的好處在於，水在丙烯酸原料中已經存在，被視為雜質，亦即，在加水時沒有另外倒入其它雜質。

因為吩噻嗪僅少量溶於水（不像極性物質），所以加水對吩噻嗪並沒有實質影響，亦即當超過 1.5% 的吩噻嗪同時存在於母液中時，吩噻嗪將繼續沈澱。

根據本發明方法的有利第一具體實施例，建議加入水和低分子量醇（甲醇，乙醇，正-或異丙醇）的混合物以使馬來酸及吩噻嗪皆保留於溶液中。原則上，可以使用溶劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明()

的任何混合物，其可達到增加傾向沈澱之二種物質之溶解度。

因為添加溶劑需要進一步冷卻已熔融殘餘物，所以造成方法需要更多不想要的能量平衡。因此，致力保持添加儘可能少次的溶劑。

或者是，建議使用混合方法，亦即將去除相對於馬來酸而言獲得數量實質上較小的吩噻嗪及藉由添加水以使馬來酸及其酞類保留於溶液中。由於結合這兩種方法之故，就能量平衡的觀點來看，可以達到方法的最佳功效。

表 1：丙烯酸純化過程中馬來酸在殘餘物中累積的情況（沒有添加溶劑）

數量 [公斤]	重量	馬來酸 [%]	丙烯酸 [%]	其它雜質 [%]
所使用物質	100	4.0	85.0	11.0
經純化的部分	86.8	1.5	88.4	10.1
殘餘物	13.2	20.4	62.7	16.8

表 2：丙烯酸純化過程中吩噻嗪在殘餘物中累積的情況（沒有添加溶劑）

數量 [公斤]	重量	吩噻嗪 [%]	丙烯酸 [%]	其它雜質 [%]
所使用物質	100	1.4	85.0	13.6
經純化的部分	82.7	0.9	89.6	9.4
殘餘物	17.3	3.6	62.8	33.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

表 3：丙烯酸純化過程中已溶解之馬來酸在殘餘物中累積的情況（沒有添加溶劑）

數量 [公斤]	重量	馬來酸 [%]	丙烯酸 [%]	其它雜 質[%]	溶劑 [%]
所使用的物質	106.8	3.7	79.6	10.3	6.4
經純的部分	87.6	1.3	86.8	9.8	2.1
殘餘物	19.2	15.1	46.5	12.5	25.9

圖式主要元件符號說明

11	靜態結晶器
13	分離器
15，17	管線
19，21	管
23	管開口
25	控制器溝道
31	結晶器
33	計量槽
35	不連續槽
37，39，41	管線
43，45	輸送泵
47	供用過物質使用的槽連接件
49	供溶劑使用的槽連接件
51	過濾器
53，55	管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

57, 58	管線 53, 55 用的關閉閥
59, 61	關閉閥
70	根據本發明的結晶器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

使用結晶以純化物質的方法和裝置

在使用視需要分級結晶法純化物質混合物時，在結晶過程中，除了所要產物以外，可沈澱出雜質，因為這些雜質存在的濃度是如此的高，以致於超過溶解度極值。因此，建議欲純化的物質混合物或已熔融物質添加對容易沈澱的雜質親和力高的溶劑或溶劑混合物，以致於各別的雜質被保留在溶液中。就容易沈澱的多種化合物而言，可以藉由添加適當溶劑的方式使部分的雜質保留於溶液中，而其它部分的雜質可以藉由機械方式，例如過濾作用，離心作用等方式去除。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

A process and a device for the purification of materials using crystallization

In the purification of mixtures of substances using optionally fractional crystallization, impurities may precipitate in addition to the desired product during the crystallization process because these impurities are present at such high concentrations that the solubility limit is surpassed. Therefore, the suggestion is made to add the mixture of substances or the molten material to be purified with a solvent or a mixture of solvents which has a high affinity to the impurity having the tendency to precipitate, so that the respective impurity is retained in solution. In case of multiple compounds having a tendency to precipitate, part of the impurities can be retained in solution by adding a suitable solvent, and the other part of the impurities can be removed by mechanical means such as suction filtration, centrifuging etc..

六、申請專利範圍

7.根據申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其中利用至少一分離器（51）將其它沈澱雜質去除。

8.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中分離器為過濾器等，吸濾器等或離心器等。

9.一種結晶器（70），其特徵在於包括用來計量溶劑或溶劑混合物的連接件（49）。

10.根據申請專利範圍第 9 項之結晶器，其中連接件與溶劑或溶劑混合物的計量裝置連接。

11.一種結晶裝置，其具有用來接收欲純化之化合物或欲純化之物質混合物之至少一結晶器（31）及至少一槽（35），用來將化合物從結晶器（31）供應並排放到槽（35）以及用來將化合物從槽（35）供應並排放到結晶器（31）之管線（37，39，41）及連接件，以及與管線（37，39，41）連接以將化合物經由該管線（37，39，41）輸送的輸送泵（43，45），其特徵在於其包含用來計量溶劑或溶劑混合物的連接件（49）。

12.根據申請專利範圍第 11 項之結晶裝置，其中連接件（49）設於槽（35）上。

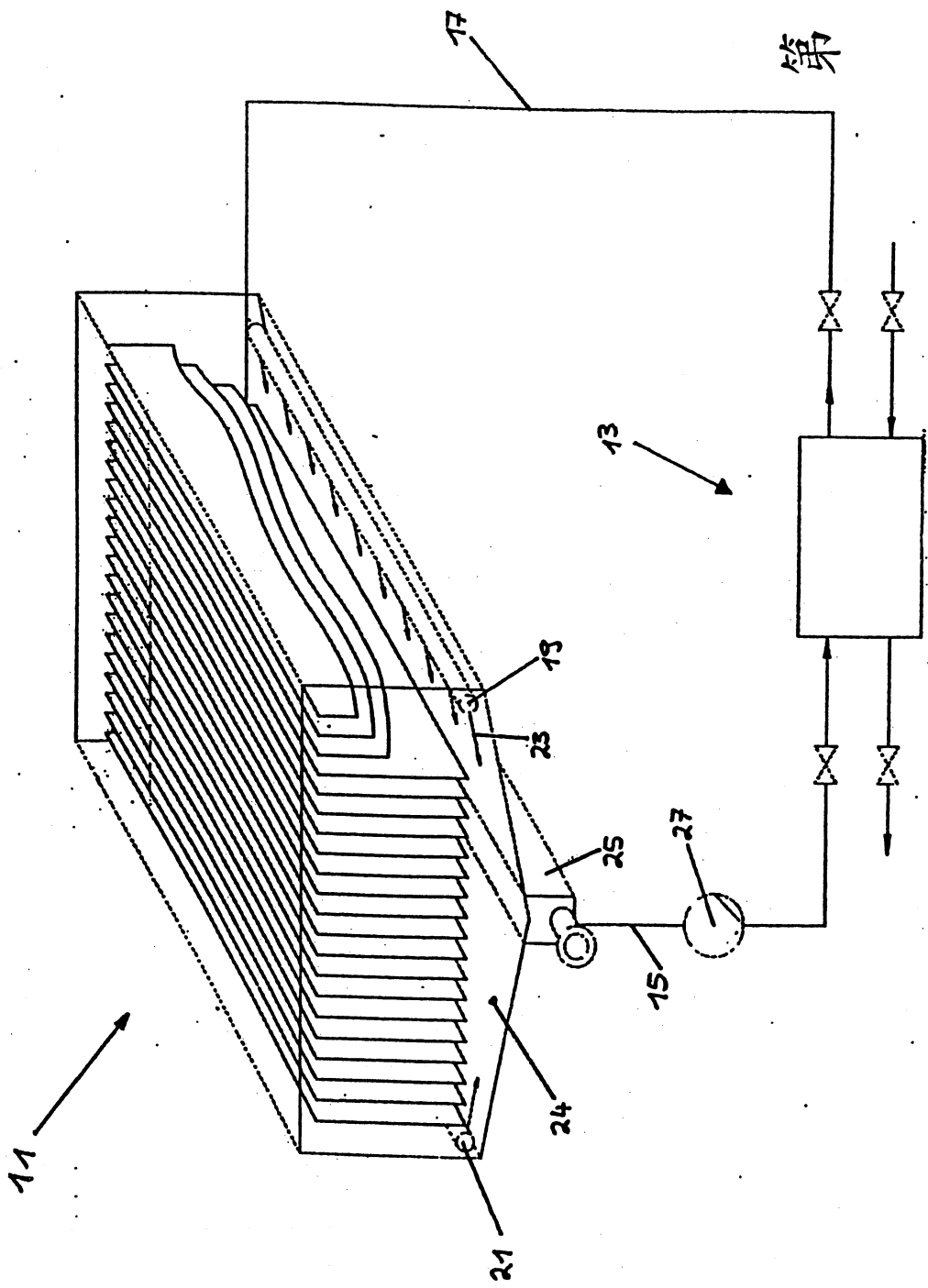
13.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之結晶裝置，其中包含與結晶器連接以將沈澱物從已熔融物質中去除的分離器（51）。

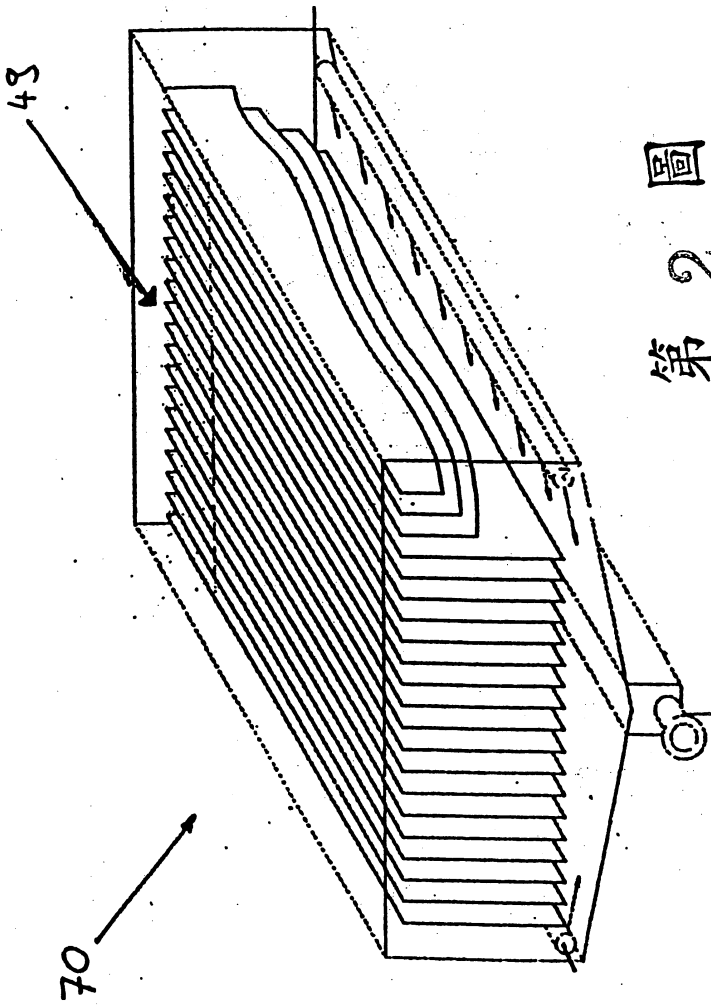
14.根據申請專利範圍第 13 項之結晶裝置，其中分離器為過濾器，吸濾器等及/或離心器等。

公告本

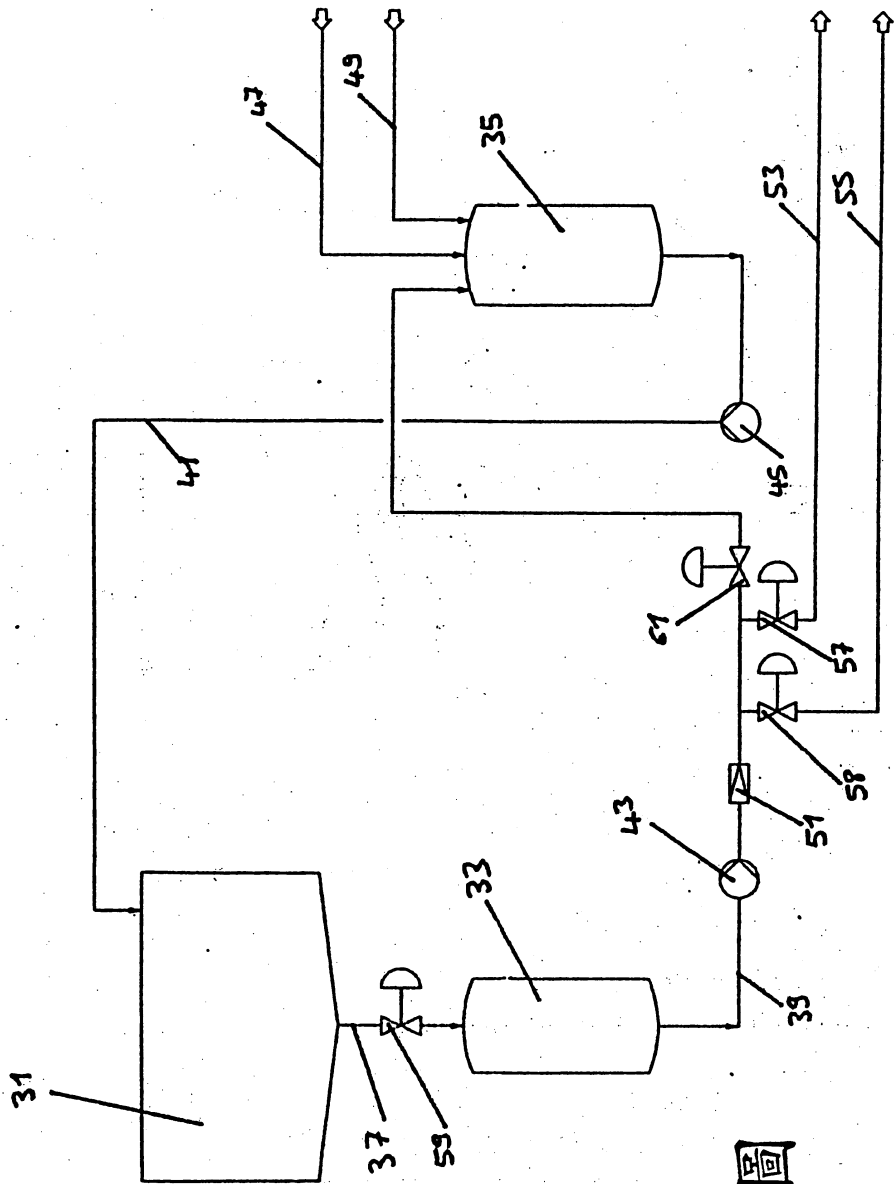
88101066

圖
第 1





第 2 圖



第 3 圖

申請日期	89.1.24
案 號	89101066
類 別	B01D9/00, C07C51/43

A4
C4

528615

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	使用結晶以純化物質的方法和裝置
	英 文	A process and a device for the purification of materials using crystallization
二、發明 創作人	姓 名	布伯.君特
	國 籍	德國
	住、居所	德國 D-45772 馬爾,坎普街 94 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	斯塔克豪森股份有限公司&兩合公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國 47805 克瑞費爾得,貝克發得 25 號
	代 表 人 姓 名	1.庫爾特.達門 2.沃夫岡.霍伯納

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種經由視需要之分級結晶以純化可結晶化合物之方法，其中已熔融的物質或實質上含有所要化合物及至少一雜質的混合物進行至少部分結晶作用，並且將溶劑或溶劑混合物加入已熔融物質或混合物中，其數量能使至少一種容易沈澱的雜質保留於溶液中，其特徵在於若存在二或多種容易沈澱之雜質，則藉由添加適當溶劑或溶劑混合物的方式使至少數量上更明顯的雜質保留於溶液中，而且剩餘雜質仍繼續沈澱，儘管該溶劑或溶劑混合物的添加部分被分離器（51）從已熔融物質中去除。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶劑溶解至少一種容易沈澱之雜質的能力比溶解欲純化之產物的能力高。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中若有二種或多種容易沈澱的雜質存在，則加入適合於使多種雜質保留於溶液中的溶劑或溶劑混合物。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將所形成包含為純化形式之所要化合物的經結晶產物熔融並且收集已熔融的物質，視需要地分級，必要時將所獲得之分級物進一步結晶/熔融循環。

5.一種使用結晶方法純化被污染的丙烯酸之方法，其特徵在於包含丙烯酸及雜質的已熔融物質或混合物係加入水/醇混合物。

6.根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中將馬來酸，其酞類及/或吩噻嗪及視需要的其它雜質與丙烯酸分離。