

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 泰 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-531634

(P2005-531634A)

(43) 公表日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

C 07 C 231/24

C 07 C 233/05

F 1

C O 7 C 231/24

C O 7 C 233/05

テーマコード（参考）

4H006

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 18 頁)

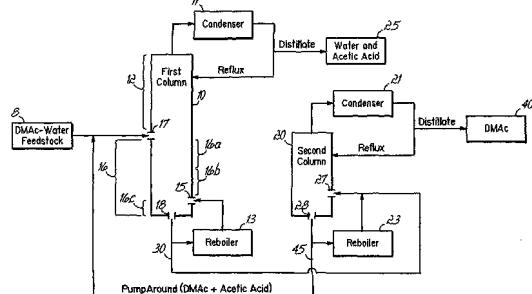
(21) 出願番号	特願2004-517700 (P2004-517700)	(71) 出願人	595181003 マリンクロッド・インコーポレイテッド M a l i n c r o d t I N C. アメリカ合衆国、63134 ミズーリ州 、セントルイス、マクドネル ブルバー ド675、ピー・オー・ボックス 584 O
(86) (22) 出願日	平成15年6月18日 (2003. 6. 18)		
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月20日 (2004. 12. 20)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/019405		
(87) 國際公開番号	W02004/002926		
(87) 國際公開日	平成16年1月8日 (2004.1.8)		
(31) 優先権主張番号	10/186,764	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葉
(32) 優先日	平成14年7月1日 (2002. 7. 1)	(74) 代理人	100067035 弁理士 岩崎 光隆
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100064610 弁理士 中嶋 正二
		(74) 代理人	100072730 弁理士 小島 一晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N, N-ジメチルアセトアミドの精製

(57) 【要約】

酢酸を不純物として含有する水性溶液から、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を精製する方法。2本の分画蒸留カラムを順に配置する。第1カラムに、夾雜物含有溶液を、酢酸がオーバーヘッド水中に分配される結果を生じる温度プロファイルで供給する。第1カラムの底部分に残る物質は、第1カラムにそして第2カラムにもリサイクルし、酢酸夾雜のないDMAcを回収し、残留するDMAcと酢酸はさらなる分離のために第1カラムに戻す。本方法は標準の分画蒸留操作および装置を使用するので、より複雑な抽出および/またはクロマトグラフィー分離を不要とする。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酢酸を含有する水性DMAc溶液から、DMAcを分離する方法であって、
(a) 該溶液を、供給口と入口とを備えかつ頂部部分と底部分とがあり、該底部分には上方底部分、中央底部分および下方底部分がある第1蒸留カラムに、該カラムの下方底部分は実質的に乾燥しているが該カラムの上方底部分は実質的に湿っているようにし、酢酸が該第1カラムのオーバーヘッド流と底部流とに分配されるようにするに十分な温度で、供給すること、

(b) 該第1カラムの底部流を第2蒸留カラムの入口に供給して、精製されたDMAcはオーバーヘッド流中へ分配され、DMAcと酢酸との混合物は底部流へ分配されるようにすること、さらに、

(c) 該DMAcと酢酸との混合物から、酢酸の追加的部分を、該第1カラムのオーバーヘッド流へ分配すること、
を含む、方法。

【請求項 2】

さらに、該第2カラムのオーバーヘッド部分から精製されたDMAcを回収することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

カラムの温度プロファイルが、
第1カラム内の総温度差の<約15%がその頂部部分において生じ、
第1カラム内の総温度差の<約15%がその上方底部分において生じ、そして、
第1カラム内の総温度差の>約70%がその中央および下方底部分において生じる
結果となるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

該第2カラムからの底部流を、第1カラムへ、ポンプアラウンド流として供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

該第1カラムの底部流を、第2カラムへ、液体供給物として供給する、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

該第1カラムの底部流を、第2カラムへ供給される蒸気側流として供給する、請求項4に記載の方法。

【請求項 7】

該底部ポンプアラウンド流を、第1カラムへその供給口で供給する、請求項4に記載の方法。

【請求項 8】

該底部ポンプアラウンド流を、第1カラムへその供給口の上方に設けてある入口で供給する、請求項4に記載の方法。

【請求項 9】

該底部ポンプアラウンド流を、第1カラムへその上方底部分内に設けてある入口で供給する、請求項4に記載の方法。

【請求項 10】

該第2カラムの底部ポンプアラウンド流が、共沸濃度以下の酢酸を含有するものである、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

温度が、第1カラムの操作圧力の関数である、請求項3に記載の方法。

【請求項 12】

第1カラムのオーバーヘッド流中に分配した酢酸を液体として回収する、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

第1カラムのオーバーヘッド流中に分配した酢酸を蒸気として回収する、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

DMAcを第2カラムのオーバーヘッドから液体として回収する、請求項2に記載の方法。

【請求項15】

DMAcを第2カラムのオーバーヘッドから蒸気として回収する、請求項2に記載の方法。

【請求項16】

第1カラムの底部流を、液体、蒸気、および液体／蒸気混合物から成る群から選択される物理的状態で、第2蒸留カラムへ供給する、請求項1に記載の方法。 10

【請求項17】

第2カラムからの底部流を第1カラムへ供給することにより、酢酸の追加的部分を分配する、請求項1に記載の方法。

【請求項18】

第2カラムからの底部流を第1カラムへ戻してから、第1カラムからの底部ポンプアラウンド流を供給することにより、酢酸の追加的部分を分配する、請求項1に記載の方法。

【請求項19】

第1および第2カラム共用のリボイラーを用いて底部ポンプアラウンド流を得る、請求項4に記載の方法。 20

【請求項20】

供給材料溶液中の流体成分を分離する装置であって、
(a) 溶液の供給口、オーバーヘッド蒸留物流用のオーバーヘッドコンデンサー、底部蒸留物流用のリボイラー、および出口を備えている第1蒸留カラム、但し、該カラムには頂部部分と底部分とがあり、該底部分には、上方底部分、中央底部分、および下方底部分があり、該第1蒸留カラムには第2蒸留カラムが順に設置されている、

(b) 第1カラムからの底部蒸留物流用の供給口、オーバーヘッド蒸留物流用のオーバーヘッドコンデンサー、所望による底部物用リボイラー、および出口を備えている、第2蒸留カラム、

(c) 第2カラムからの底部物流を第1カラムへ供給するためのポンプ、および 30

(d) カラムの上方底部分は実質的に湿っており、カラムの下方底部分は実質的に乾燥しているように温度プロファイルを調節する制御器、

を含む装置。

【請求項21】

該制御器が、オーバーヘッド蒸留物流と底部蒸留物流温度間の第1カラム内温度プロファイルを、

<約15%の総温度差がその頂部部分において生じ、

<約15%の総温度差が第1カラム内の上方底部分において生じ、そして、

>約70%の総温度差がその中央底部分および下方底部分において生じる、
ように調節する、請求項20に記載の装置。 40

【請求項22】

該制御器が、第1カラムのリボイラー上にある、請求項20に記載の装置。

【請求項23】

水性溶液中で酢酸からN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を精製する方法であって、

該溶液を、酢酸水溶液が該第1カラムからの蒸留物流として分配されるに十分な条件下に第1蒸留カラムの供給口へ供給すること、

第1カラム底部からの非-蒸留底部物のポンプアラウンドを、第1カラムの供給口および第2蒸留カラムへ、実質的に精製されたDMAcが第2カラムからの蒸留物として蒸留されるに十分な条件下に供給すること、および

10

20

30

40

50

D M A c と酢酸とを含有する第 2 カラムからの非 - 蒸留底部物を、酢酸水溶液はさらに第 1 カラムのオーバーヘッドに分配し、D M A c は第 1 カラムの底部物に分離するために第 1 カラムに供給すること、
を含む方法。

【請求項 2 4】

実質的に純粋な D M A c を、第 2 カラムからの蒸留物として回収することをさらに含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

該条件が、該第 1 カラムの下方底部分が実質的に乾燥しているようにするに十分な温度プロファイルを含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

該温度プロファイルが、該カラムの上方底部分が実質的に湿っているようにする、該供給ステージの温度以下で温度平坦部を生じさせるものである、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

低沸点第一成分、高沸点第二成分、および該第二成分と高沸点の 2 成分共沸物を形成する第三成分、とを含有する溶液中の、少なくとも 1 成分の精製方法であって、

(a) 該溶液を第 1 蒸留カラムに、該カラムの下方底部分には該第一成分が実質的に存在しないが該カラムの上方底部分には該第一成分が実質的に豊富にあるようになり、該第三成分が該第 1 カラムのオーバーヘッド流と底部流との間で分配されるようになるに十分な温度で、供給すること（但し、該第 1 カラムは、供給口および入口を備え、頂部部分および底部分があり、該底部分には、上方底部分、中央底部分、および下方底部分がある）、
(b) 該第 1 カラムの底部流を、第 2 蒸留カラムの入口に供給して、実質的に精製された第二成分をオーバーヘッド流中に、そして第二成分と第三成分の混合物を底部流中に分配させること、および

(c) 該第 2 カラムからの底部流を該第 1 カラムの供給口へ供給して、該第二成分と該第三成分との混合物から該第三成分の追加的部分を該第 1 カラムのオーバーヘッド流中に分配させること [但し、(i) 該第一成分は低沸点化合物であり、少なくとも約 25 % の濃度で供給材料中に存在し；(i i) 該第二成分は該第一成分より相対的に高沸点化合物であり、少なくとも約 5 % の濃度で供給材料中に存在し；(i i i) 該第三成分は供給材料中に最大で約 5 % の濃度で存在し、該第二成分と高沸点共沸物を形成する]

を含み；そして

(d) 該第一成分が、2 成分共沸物を解消し、制御し、または緩和させ得るものである、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は、総括すれば、酢酸が夾雜不純物として存在する場合の水 - N , N - ジメチルアセトアミド供給材料を連續蒸留して、該材料から N , N - ジメチルアセトアミドを精製する方法に関する。

【0 0 0 2】

背景技術

溶液の複数成分を分離する方法である蒸留は、気相と液相との間での各成分の分配に依存するものである。気相は液相から蒸発により生じる。気相から凝縮により、異なる組成で新しい液相が生じる。

【0 0 0 3】

連續蒸留は比較的にシンプルであり、混合物の蒸発性成分をそれらの沸点の相違に基づいて分離する、普通に採用されている方法である。連續蒸留は、概念的には、各ステージで液相と気相とを親密に接触させる多数の理想的蒸留ステージから成っている。液相および気相の各成分は、凝縮と蒸発によって再分布し、そして異なる組成の新液相および新気

10

20

30

40

50

相が該ステージから生じる。1ステージで生じる組成変化は軽微であるとしても、多ステージを向流配置で使用すれば、通算では大きな組成変化を来すことができ、かくして本質的に純粋な成分の生成物を得ることができる。

【0004】

連続蒸留は、通常、凝縮表面積を増加させて気相と液相とが接触し易くなるようにしたカラム群を用いて実施する。カラム群は、例えば、備え付けの蒸留フィンガー群、または篩板、バブルキャップ、およびトレーバルブのような内蔵物群を有し、それらが理想的ステージに近接させると容易に理解できる。カラム内蔵物、例えば、ランダムパッキングまたは構造物化した詰め物は、理想的ステージを明瞭に定義するものではないが、連続蒸留には良く採用されている。

10

【0005】

連続蒸留プロセスの古典的な構成は、オーバーヘッドに単一のコンデンサー、底部に単一のリボイラー（再沸器、reboiler）を備えた、1本の蒸留カラムである。該カラムの見た目の中程に供給材料を供給する。沸点が高い方の成分は、このリボイラーステージで底部物として除去される。沸点が低い方の成分は、このコンデンサーステージで蒸留液として除去される。蒸留液の一部はカラムの頂部に戻る（還流する）。還流液は、カラム全域でリボイラーカーの蒸気と接触し、分離が行われる。連続蒸留のスケール設定および仕様設計のための技法は良く知られている。それぞれの設計仕様は、分離しようとする成分毎に、またそれら各成分に特有の蒸発性能毎に特定のものとなる。

20

【0006】

N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）と水との混合物の場合、それぞれ純粋成分の沸点から予期されるように蒸発性が大きく相違するので、純粋な2成分の分離は簡単である。DMAcの大気圧下の沸点は166である。水の大気圧下の沸点は100である。DMAcと水から成る供給材料の連続蒸留においては、水がコンデンサーからの蒸留液となり、DMAcはリボイラーカーの底部生成物となることになる。

30

【0007】

酢酸が、DMAcと水から成る供給材料中に、しばしば不純物として存在する。これは、DMAcが分解して酢酸とジメチルアミン（DMA）とに成り得るからであろう。あるいは、DMAcを溶媒として使用する化学合成に由来して、酢酸が存在することになるのかもしれない。

30

【0008】

しかしながら、DMAcと酢酸の混合物は、酢酸の沸点118がDMAcの沸点と十分に離れているにもかかわらず、それぞれを各成分画分に分離することは容易でない。これは水素結合形成効果によるものであって、酢酸の存在下では、DMAcが塩基として作用し、酢酸に対して強力な吸引力を及ぼすからである。DMAcと酢酸とは、高沸点の共沸混合物（azeotropic mixture）、それは2またはそれ以上の液体の溶液であって蒸留してもその組成が変わらないものと定義されるものである、を形成する。より具体的には、21%の酢酸と79%のDMAcとからなるこの共沸混合物は、大気圧下で、約171の沸点を有する。

40

【0009】

古典的な連続蒸留配置では、共沸混合物を形成する混合物を、純粋な2成分の流れに分離することができない。蒸留カラムから得られる生成物群の1つは共沸組成になってゆく。高沸点の共沸物（azeotropes）は、それが生成すると、リボイラーカーの底部生成物中に濃縮される。低沸点の共沸物は、それが生成する場合、コンデンサーの生成蒸留液中に濃縮される。

水、DMAc、および酢酸の混合物を、古典的な連続蒸留カラム配置に供給すると、酢酸がDMAcと高沸点の共沸物を形成するので、カラムの底部中に酢酸が分離してDMAcを汚染する。

【0010】

DMAcを、カラムの底部またはその近傍での側流・蒸気流として除去しようとする試

50

みは、有効な解決策ではなかった。酢酸濃度がカラムの底部において増加してゆき、結局は、DMAc-酢酸共沸物に達してしまうからである。この共沸物蒸気は、カラムを昇って移動してゆき、側流-DMAc蒸気流を汚染する。カラムの底部物を排除すれば、カラム底部における酢酸濃度を共沸物よりずっと少ない濃度に制御することはできる。しかしながら、望ましくないことに、これはDMAcの大量損失をきたすこととなる。底部DMAc生成物を第2蒸留カラムにおいて再蒸留し、DMAcをオーバーヘッド生成物として除去するようにしても、やはり、酢酸濃度を共沸物組成以下に制御するために第2カラムの底部物を除去することが必要となって、所望するDMAc成分の実質的損失をきたすこととなる。

【0011】

10

フランス特許第1,549,711号は、供給材料がDMAcと酢酸であり第3成分たる水は実質的に乾燥している、第2カラムの底部物を、圧力を変えて運転している第3カラムに供給して共沸物組成を変え得ることを開示する。しかしながら、これには、余分な費用と第3カラムステージを必要とする。しかも、このシステムには、DMAc、水、および酢酸の分離は開示されていない。

それ故、上記各課題の克服方法が要望されている。

【0012】

発明の概要

本発明は、その一実施態様においては、酢酸を含有するDMAc水性溶液から、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を分離する方法に関する。第1蒸留カラムには、供給口との相対的関係で頂部部分と底部分とがある。底部分は、さらに上方底部分、中央底部分、および下方底部分に分けられる。溶液は、該カラムの見た目の中間に側部供給口を通して第1蒸留カラムに供給する。

20

【0013】

カラムの温度プロファイルを制御して、カラムの下方底部分は実質的に乾燥しており、カラムの上方底部分は実質的に湿っており、酢酸はオーバーヘッド蒸留物流と底部生成物流とに分配されるようにする。第1蒸留カラムの底部物を第2蒸留カラムの供給口に供給し、精製DMAcが蒸留されてオーバーヘッド流になり、DMAcと酢酸の混合物が底部流中に供給されるようにする。第2カラムからの底部流は、第1カラムの入口に入れ(ポンプアラウンド)、DMAcと酢酸の混合物から追加的な酢酸部分を第1カラムのオーバーヘッド流へと分配し、そのようにして元の供給物中の酢酸を実質的に全て第1カラムのオーバーヘッド流へと蒸留させる。精製DMAcは第2カラムのオーバーヘッド画分から回収する。

30

【0014】

本発明は、別の実施態様においては、供給溶液中の各液体成分を分離するための装置に関する。この装置は、第1蒸留カラムおよびそれと順に連なる第2蒸留カラムを備えている。第1蒸留カラムは、溶液の供給口、オーバーヘッド蒸留物流用のオーバーヘッドコンデンサー、底部物流用のリボイラー、および出口を備えている；該カラムには頂部部分および底部分があり、底部分には、上方底部分、中央底部分、および下方底部分がある。第2蒸留カラムには、第1カラムからの底部物流用の供給口、蒸留してくるオーバーヘッド流用のオーバーヘッドコンデンサー、および底部物用の第2リボイラーがある。ポンプで第2カラムからの底部物流を第1カラムの供給口へと還流させる。第1カラム還流と第1カラムリボイラーとを制御するハードウエアにより、カラムの温度プロファイルを調節して、第1カラムの下方底部分には最低沸点成分が実質的に存在しないようにし、かつ、第1カラムの上方底部分で最低沸点成分が圧倒的に豊富となるようにする。この温度プロファイルは、リボイラーへの熱入力を調節することにより、あるいは、カラムへの還流の流速を調節することにより制御することができる。

40

【0015】

本発明は、他の実施態様においては、水溶液中で酢酸からDMAcを精製する方法に関する、この方法では、該溶液を、水性酢酸が第1カラムからの蒸留物と乾燥非-蒸留底部生

50

成物とに分配されるに十分な条件下に、第1蒸留カラム内に供給する。第1カラムからの底部生成物を第1カラムの入口へ、そして、第2蒸留カラムからのそれもその入口へ、精製DMAcが第2カラムからの蒸留物として蒸留されるに十分な条件下に、ポンプでそれぞれ戻す。そして、第2カラムからのDMAcと酢酸とを含有する非-蒸留底部生成物を、さらなる水性酢酸とDMAcとの分配のために第1カラムへ逆供給する。第2カラム底部生成物の第1カラムへの戻しは、第1カラムの見た目の中間部分にある供給口、底部のリボイラー、あるいはその他の入口、のいずれへでもよい。この第1カラムに戻す底部生成物は、見た目の中間部分にある供給口、あるいは、第1カラムの上方底部内あるいはその上方にあるその他任意の入口、のいずれへでもよい。精製DMAcは、第2カラムからの蒸留物として回収する。

10

【0016】

本発明は、一般的に、高沸点成分と高沸点の2成分共沸物を形成する第三成分で汚染された低沸点成分の溶液から、高沸点成分を精製する方法にも関する。該溶液を、第1蒸留カラムの見た目の中間部分にある供給口内に、該カラムの下方底部には低沸点成分が実質的に存在しないが第1カラムの上方底部では低沸点成分が圧倒的に豊富となるようにしつつ第三沸点成分を第1カラムからの蒸留物中に分配させるような、温度プロファイルにおいて供給する。第1カラムからの非-蒸留底部生成物は、高沸点成分が精製された成分として第2カラムから蒸留されるに十分な条件下に、第2カラムに供給する。第1カラムからの非-蒸留底部物の部分は、第1カラムの供給口あるいはその他の入口へポンプで供給することもできる。この高沸点成分と第三成分の混合物を含有する第2カラムからの非-蒸留底部生成物を、さらなる高沸点および低沸点成分の分配のために、供給口または他の入口を経由して第1カラム内に逆供給する。この方法は、低沸点成分が、高沸点成分の第三成分との高沸点共沸物を軽減できる各システムに、一般的に適用可能である。

20

本発明の上記およびその他の実施態様は、以下の各図、記載、および実施例を参照してさらによく理解されよう。

【0017】

図面の簡単な説明

図1は、本発明システムの実用例を図解説明する。

図1A～図1Pは、図1のシステムの多様な配置例を図解説明する。

図2は、本発明システムを用いる各カラムステージの温度グラフである。

30

【0018】

発明の詳細な説明

N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)の水性溶液から、酢酸を不純物として分離する方法を開示する。この方法は、二連カラム配置を用いる連続蒸留技法を採用するものである。これは、より複雑な溶媒抽出および/またはクロマトグラフィー的またはスペクトル的分離を不要とし、所望のDMAcの、効率良く、正確で、かつ再現性のある、しかも高収率、高純度での分離を、提供するものである。

【0019】

第1の分画蒸留カラム10および第2の分画蒸留カラム20を、図1のように、順に配置する。第1カラム10は、図解のように、頂部部分12と、供給口または入口17および出口18を備えた底部部分16とに分けられる。供給口17の的確な位置は、当業者に知られているように、最適設計によって決められ、カラムの正確な-中央点にある必要はない。それ故、供給口17の位置は、カラム10の見た目の中間にあるとする。底部部分16は、さらに図解のように、上方底部16a、中央底部16b、および下方底部16cの各部分に分けられる。頂部部分12および底部部分16を構成するステージの数は、当業者に知られているように、特定のカラム設計および適用に応じて特定される。これらのパラメータの例には、供給材料の組成、還流率、その他がある。第2カラム20は、第1カラム10からの流出物が第2カラム12の入口27から流入するように配置する。第2カラムの底部物は、出口28から出す。

40

【0020】

50

第1カラム10は、その頂部上方にコンデンサー11、そしてその底部にリボイラー13を備えている。第2カラム20もまた、その頂部上方にコンデンサー21、そしてその底部にリボイラー23を備えている。第1カラム10の出口18から出る流体を、第2カラム20の入口27へポンプで直接送り込むことができる。あるいは、第1カラム10の出口18から出る流体を、リボイラー23を経由し、次いで第2カラム20に入るようすることもできる。第2カラム20の出口28からの流体を、第1カラム10の供給口17中にポンプで再圧入(ポンプポンプアラウンド流体)することもできる。

【0021】

一般的には、DMAc-水供給材料8中に入ってくる酢酸のすべてが、DMAcおよび酢酸の底部ポンプアラウンドを経由する2本建てカラム配置を用い、かつ、第1カラム10の上方底部分16aが湿っているようにする操作条件を用いて排除される。より具体的には、図1に示すように、精製しようとする水性DMAc混合物を、第1蒸留カラム10中に、供給材料8として導入する。カラム10の温度は、第1カラム10の上方底部分16aの温度は、カラムのこの部分が実質的に湿っていることを示す温度になっているが、下方底部分16cの温度は、それより高くこの部分が実質的に乾燥したままであることを示すように制御する。

【0022】

分離を行うために必要な温度プロファイルは、カラムの底部温度引くカラムの頂部温度の総温度差の百分率で記載する。それは、第1カラム10の頂部部分12において生じる該カラム中の総温度差が約15%より少なく、上方底部分16aにおいて生じる該カラム中の総温度差が約15%より少なく、該カラム中、中央底部分16bおよび下方底部分16cにおいて生じる温度差が約70%より大きい。百分率温度差とは対照的に、的確な温度は、第1カラム10の操作圧力に従って変わる。

【0023】

この温度は、第1カラムリボイラー13への熱入力を調節するか、または第1カラム10上の蒸留物の還流速度を調節して制御する。このようにして得られる温度プロファイルには、供給ステージ温度より低い温度の平坦部(plateau)を生じ、該カラムの上方底部分が実質的に湿っているようにする。湿った上方底部分16aは供給口17より下方にあり、そして、酢酸の一部がオーバーヘッドの方へストリップされて、第1カラム10の蒸留生成物25になるようにしている。第1カラム10の底部生成物30は、乾燥したDMAcと酢酸不純物を含有し、リボイラー13配列の一部である入口15を経由して第1カラム10中に再-供給する。この第1カラム中の底部生成物30は、第2カラム20中へも入口27を経由して供給する。純粋なDMAcは、第2カラム20の蒸留生成物40である。第2カラム20の底部物45は、乾燥したDMAcと酢酸を含有し、第1カラム10の供給口17へ戻す。この底部ポンプアラウンド流45は、第1カラム10中で、湿った上方底部分16aを経由して流れ、再度酢酸の一部がオーバーヘッドへ取り出されるようになる。

【0024】

供給材料8と底部ポンプアラウンド45の両方中の酢酸部分をストリップする効果を合算すると、供給材料8中の酢酸全量に等しい量の酢酸が第1カラム10のオーバーヘッド蒸留物25へ移行する結果となる。カラム10および20の各底部物(流れ30および45)中の酢酸は、DMAcと酢酸の共沸組成物より十分に低い濃度で平衡するので、第2カラム20がその蒸留生成物40として純粋のDMAcを生成するようになる。

【0025】

DMAc、酢酸および水の3-成分系の分離について具体的に述べてきたが、本発明は、次のような他の任意の3-成分系、即ち(a)第一成分が低沸点化合物であって、供給材料中に実質的部分(それは少なくとも約25%の濃度においてである)で存在し;(b)第二成分が第一成分と対比して相対的に高沸点化合物であって、供給材料中に実質的部分(それは少なくとも約5%の濃度においてである)で存在し;(c)第三成分が供給材料中に最小成分(それは最も多くても約5%の濃度においてである)として存在し、かつ

10

20

30

40

50

、第二成分と高沸点共沸物を形成するものであり；そして、(d)第一成分は上記2成分共沸物を解消し、制御し、または緩和させ得るものである；についても用いることができる。

【0026】

第1および第2蒸留カラムは他の配列も可能であり、いずれも本発明の範囲内にある。例をあげれば、第1カラムのコンデンサーは、その全部が図1Aの液体生成物の除去のためのものであってもよく、あるいはその一部が図1Bの蒸気生成物の除去のためのものであってもよい。第2カラムのコンデンサーは、その全部が図1Cの液体生成物の除去のためのものであってもよく、あるいはその一部が図1Dの蒸気生成物の除去のためのものであってもよい。他の例としては、第1カラムからの底部生成物を、図1Eの液体として、図1Fの共用リボイラーを用いる液体／蒸気混合物として、あるいは図1Gの蒸気側流として除去することができる。さらなる他の例としては、底部物ポンプアラウンド流を第1カラム中に、図1Hの供給口で、図1Iの供給口の上方に設けた入口で、あるいは図1Jの上方底部分内の入口で、戻し入れることもできる。さらなる別の例としては、底部物ポンプアラウンド流を、図1Kの第2カラムから取得してもよく、あるいは、第1カラムへ戻る第2カラム底部ポンプアラウンド路を備えた図1Lの第1カラムから取得してもよい。別の例では、底部物ポンプアラウンド流は、第2カラム上のリボイラーを除いてでも、図1Mの第1および第2カラムに共用のリボイラーを用いることによって、図1Nの第2カラムへ供給しさらに底部物ポンプアラウンド流へ向かう蒸気側流によって、図1Oの第2カラムへ供給しさらに底部物ポンプアラウンド流へ向かう蒸気側流によって、または、図1Pの共用のケトルリボイラーによって、取得することができる。

10

20

30

【0027】

実施例

第1カラム10の上方底部分16aを湿っているようにする、コンデンサーとリボイラーを含み、26段ステージを用いる連続蒸留工程、温度プロファイルを、下記表1中に示す。この実施例では、第1カラム10を、頂部圧103mmHg、底部圧153mmHg、そして圧力低下50mmHgで操作する。しかしながら、下記表中に示した各特定温度は、第1カラム10の操作時圧力の関数であって、これらの各特定温度または各特定圧力は決まったものではない。従って、該カラムの下方底部分が実質的に乾いているようにする任意の温度および／または圧力を用いることができる。

【0028】

【表1】

ステージ番号	温度(°C)	圧力(mm Hg)
1	42.1	103.0 サブクーリング付コンデンサー
2	54.0	113.0
3	54.3	114.7
4	54.6	116.3
5	54.9	118.0
6	55.2	119.7
7	55.5	121.3
8	55.8	123.0
9	56.1	124.7
10	56.4	126.3
11	56.7	128.0
12	57.1	129.7
13	57.8	131.3
14	59.2	133.0 材料供給
15	59.5	134.7
16	59.8	136.3
17	60.2	138.0
18	62.3	139.7
19	73.5	141.3
20	95.9	143.0
21	109.0	144.7
22	112.3	146.3
23	113.2	148.0
24	113.6	149.7
25	113.9	151.3
26	114.4	153.0 リボイラー

10

20

30

【0029】

カラム中の総温度差は下記のように計算された：

【表2】

カラム底	114.4°C
コンデンサー手前の頂部蒸気	54.0°C
総温度差	60.4°C

【0030】

40

カラム頂部中の温度差は下記のように計算された：

【表3】

材料供給ステージ温度	59.2°C
コンデンサー手前の頂部蒸気	54.0°C
上方温度差	5.2°C

これを、総温度差の百分率として再計算すると、 $5.2 / 60.4 = 8.6\%$ となった。

【0031】

カラム底部分(16)の上方底部分トップ3ステージの温度差は下記のように計算された

50

:

【表4】

ステージ1 7	60.2°C
材料供給ステージ	59.2°C
上方底温度差	1.0°C

これを、総温度差の百分率として再計算すると、 $1.01 / 60.4 = 1.7\%$ となつた。

【0032】

中央 - 底部分と下方 - 底部分との温度差は下記のように計算された：

【表5】

カラム底	114.4°C
ステージ1 7	60.2°C
中央 - 底部分と下方 - 底部分との温度差	54.2°C

これを、総温度差の百分率として再計算すると、 $54.2 / 60.4 = 89.7\%$ となつた。

【0033】

図2中にグラフ化した温度プロファイルは、上記カラムの様々な部分における温度差百分率を図示説明するものである。このグラフには、該カラム10の上方底部分16a内の温度（本実施例におけるステージ15～17）には穏やかな変化しかみられない（即ち、温度平坦部）という、特徴的な形がある。この特徴的な形は、該カラムの操作圧とは無関係に生じ、かつ、凝縮手前の頂部の蒸気温度と底部の液体温度との間の総温度差によって決まる。

【0034】

この温度プロファイルにより、供給口17に湿った上方底部分16aが生じ、その結果、酢酸をオーバーヘッドにストリッピングさせる。第1カラム10中では、上方底部分16aと中央底部分16bとの間に約70%以上の温度差（本実施例におけるステージ15～20）が生じ、下方底部分16cに約15%以下の温度差が生じ、さらに頂部12に15%以下の温度差（本実施例におけるステージ2～13）が生じる。これらの諸条件により、第1カラム10の下方底部分16cは実質的に乾いているのに、第1カラム10の上方底部分16aは実質的に湿ったままである、という結果が生じる。このような条件下に、夾雑酢酸を、第1カラム10のオーバーヘッド流25と底部流30との間に分割する。

【0035】

第1カラム10の底部分16cからの流出液30、および/または第2供給カラム45は、第1カラム10の供給口17へ、ポンプアラウンドループ中をリサイクルして戻す。これにより、実質的に酢酸の全てが、第1カラム10のオーバーヘッド水25中に集められる。

【0036】

第1カラム10の下方底部分16cからの、主としてDMAcと酢酸とを含有する材料を、再蒸留のために第2カラム20に供給する。この材料は、第1カラムからの液体または蒸気側流のいずれかとして第2カラム20中に受け入れてもよい。酢酸はどの場合も、共沸濃度より低い濃度で存在するから、純粋成分40としてのDMAcの分離や第2カラム20の操作に悪影響を与えない。

【0037】

ある供給材料中のDMAcは、本発明システムの2種を独立使用した結果、下記パラメータ群の特性値のものとなった。これらの結果を、商業的に入手可能な約80mg/kg(0.008%)酢酸濃度の、新鮮なまたは未使用DMAcと比較した：

10

20

30

40

50

【表6】

表 2

	アッセイ 1	アッセイ 2
DMAcアッセイ	100.0%	99.7-99.8%
水含量	< 0.01%	< 0.01%
酢酸含量	< 0.01%	0.2-0.3%
着色	< 5 ユニット	< 5 ユニット
全存在塩基由来ジメチルアミンとしての塩基画分	1-3 mg/kg	1-3 mg/kg

[0 0 3 8]

本明細書中に示しかつ記載した本発明の実施例は、当業者である発明者が好ましいとした実施態様に過ぎず、いかなる意味においても限定しようとするものではないと理解されなければならない。例えば、本発明の方法は、所望の低沸点生成物を、それを第1カラム蒸留物から回収することによって、沸点がそれより高い夾雜物から回収するためにも使用できる。それ故、本発明の精神および特許請求の範囲から逸脱することなく、これらの実施態様に多様な改変、修飾または変更をなし、あるいは行うことができる。

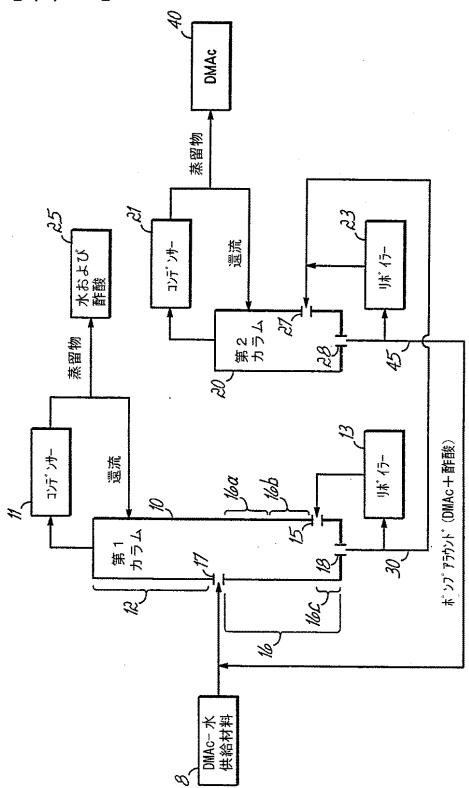
【図面の簡単な説明】

〔 0 0 3 9 〕

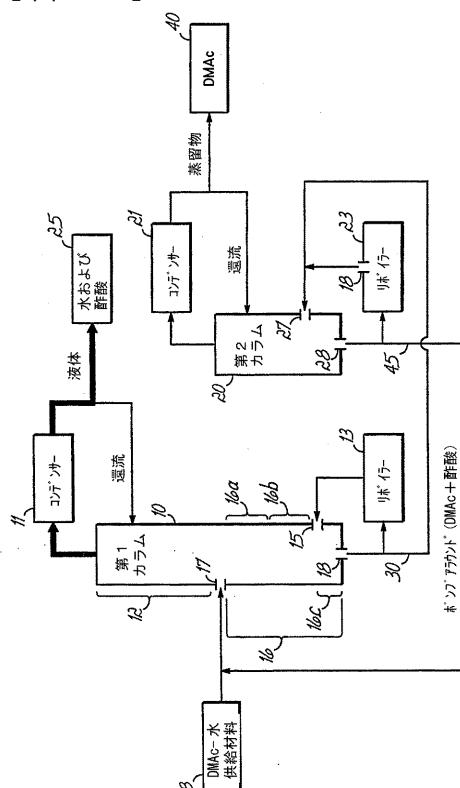
【図1】図1は、本発明システムの実用例を図解説明する。図1A～図1Pは、図1のシステムの多様な配置例を図解説明する。

【図2】図2は、本発明システムを用いる各カラムステージの温度グラフである。

【 図 1 】



【 図 1 A 】



【 図 1 B 】

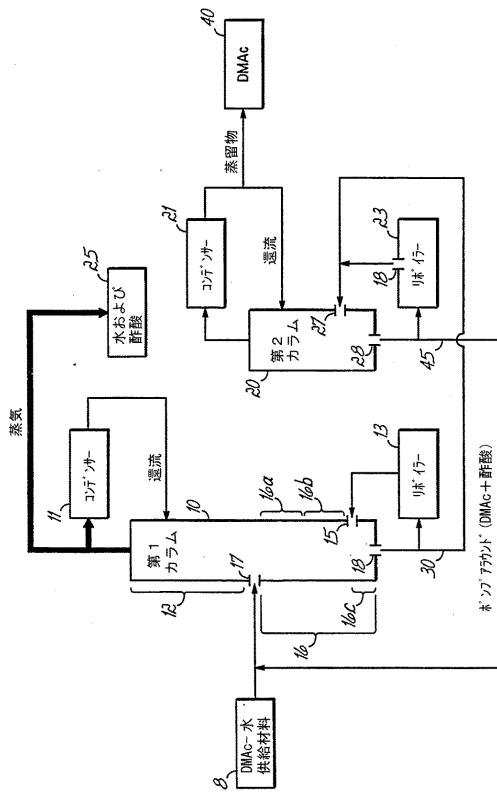


FIG. 1B

【 図 1 C 】

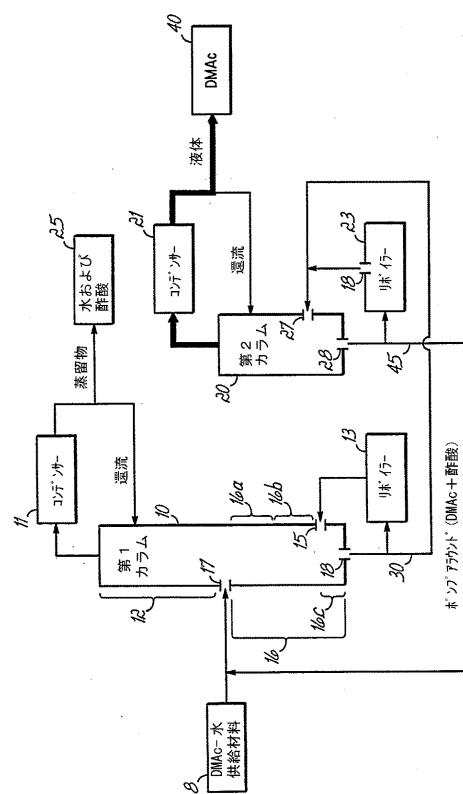


FIG. 1C

【 図 1 D 】

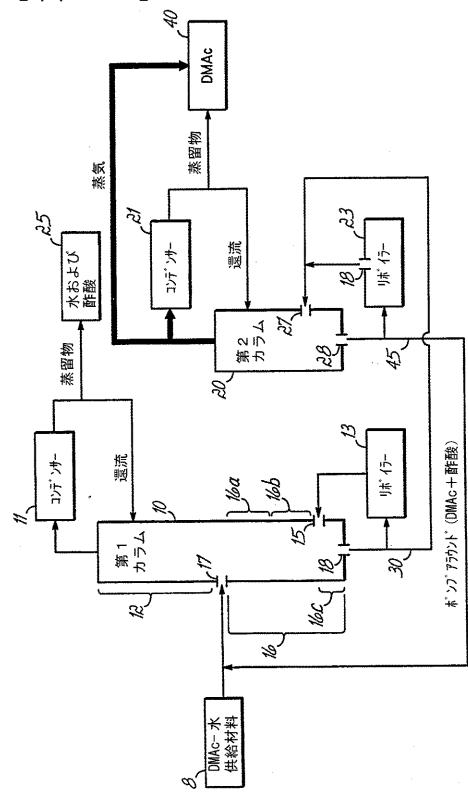


FIG. 1D

【 図 1 E 】

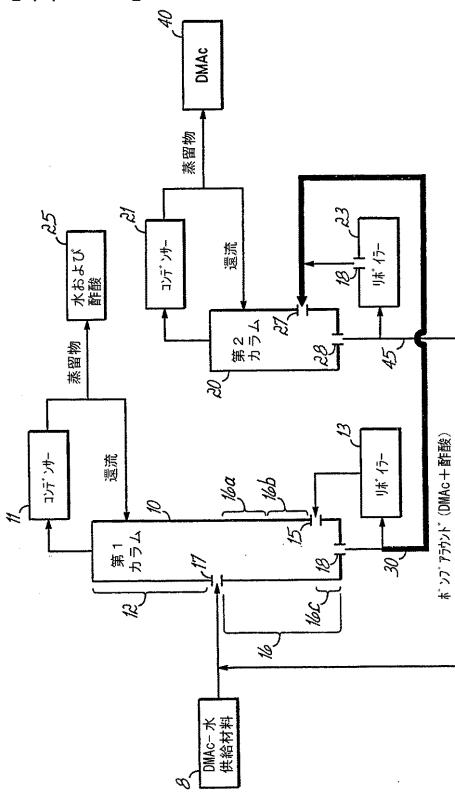


FIG. 1E

【 図 1 F 】

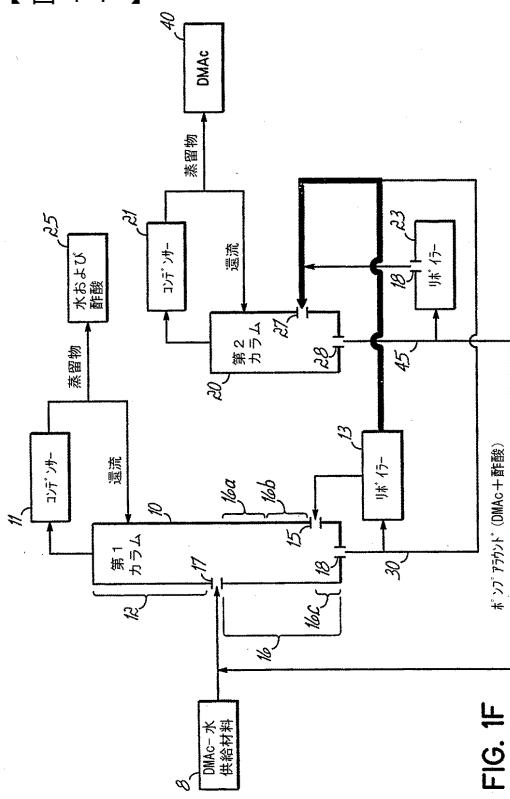


FIG. 1F

【 図 1 G 】

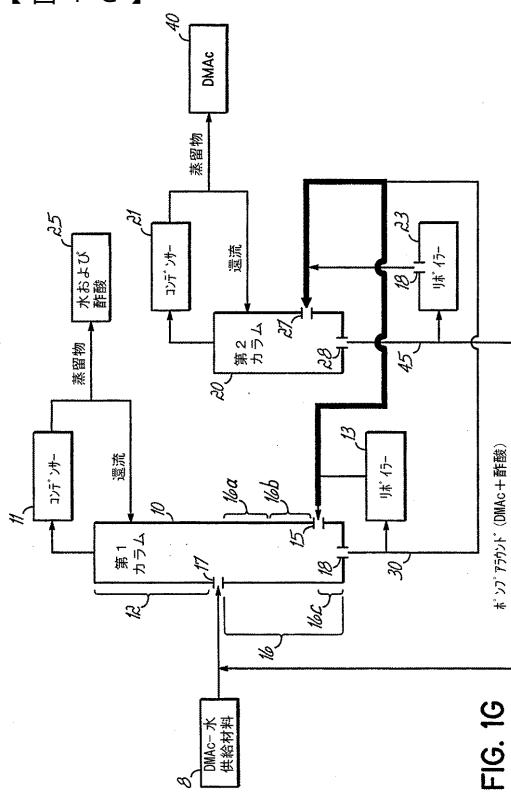


FIG. 1G

【 図 1 H 】

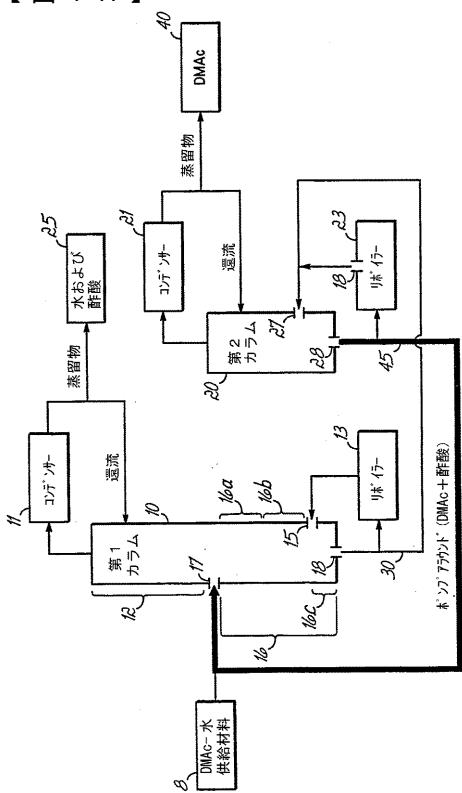


FIG. 1H

【 図 1 】

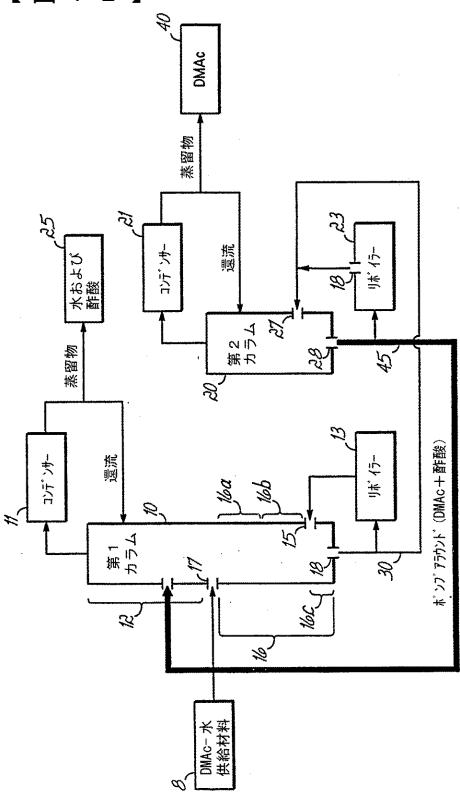


FIG. 1

【 図 1 J 】

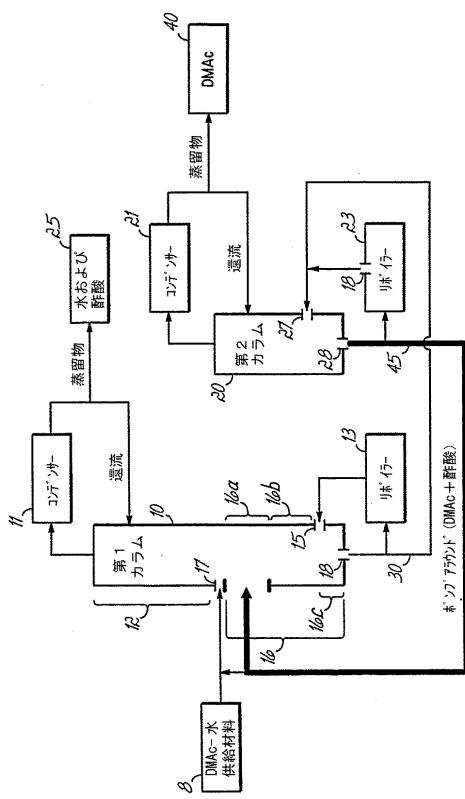


FIG. 1J

【 図 1 K 】

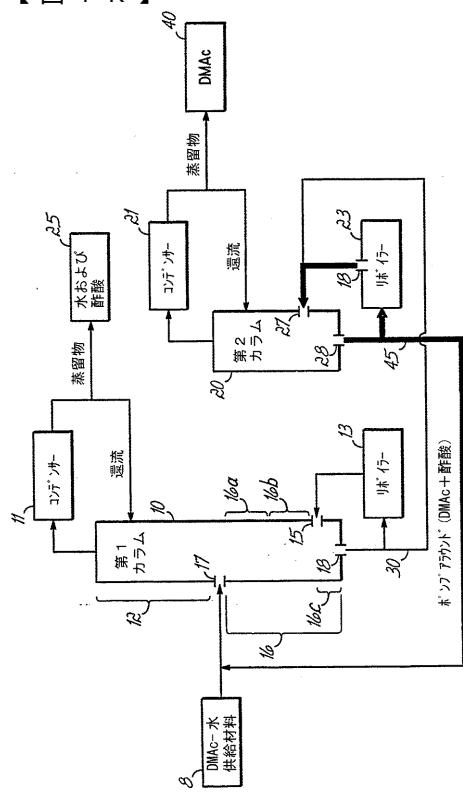


FIG. 1K

【 図 1 L 】

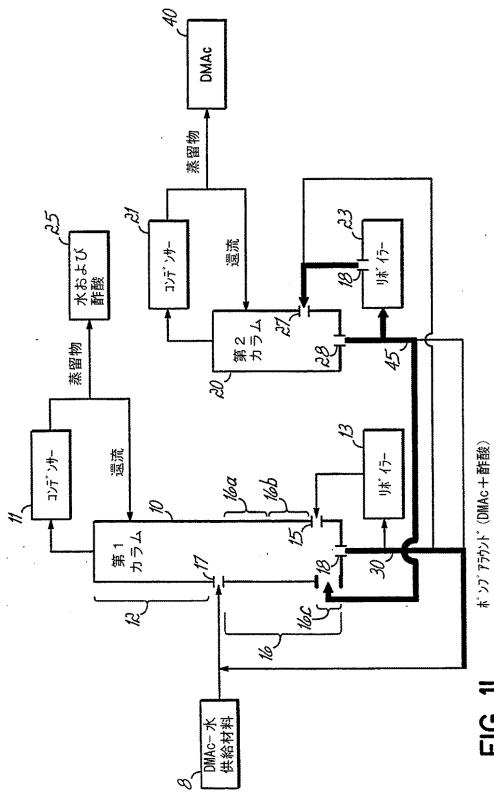


FIG. 1L ホソフアラウト[®] (DMAc + 酢酸)

【 図 1 M 】

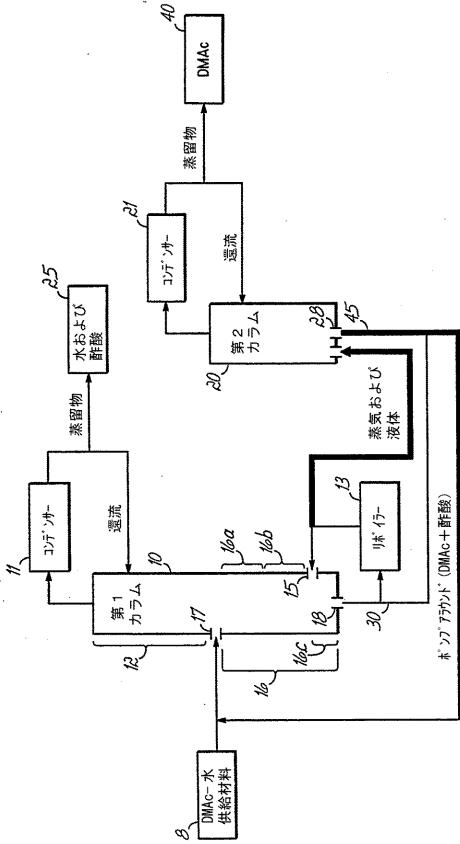
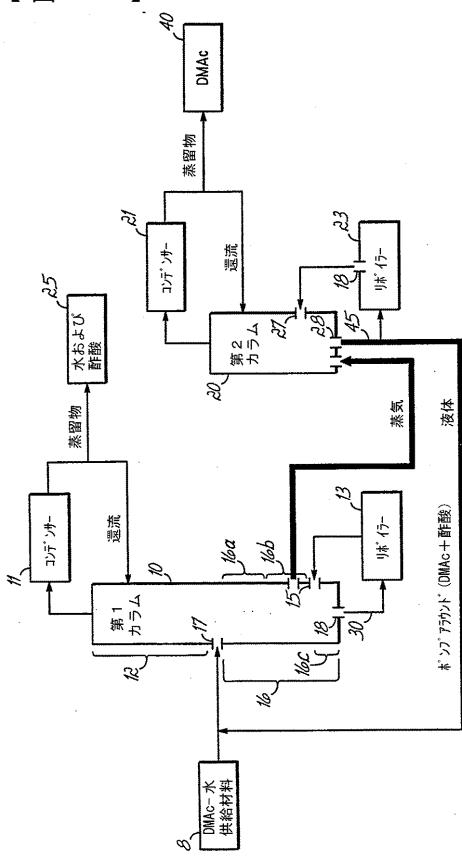


FIG. 1M

【 図 1 N 】



卷之三

【図10】

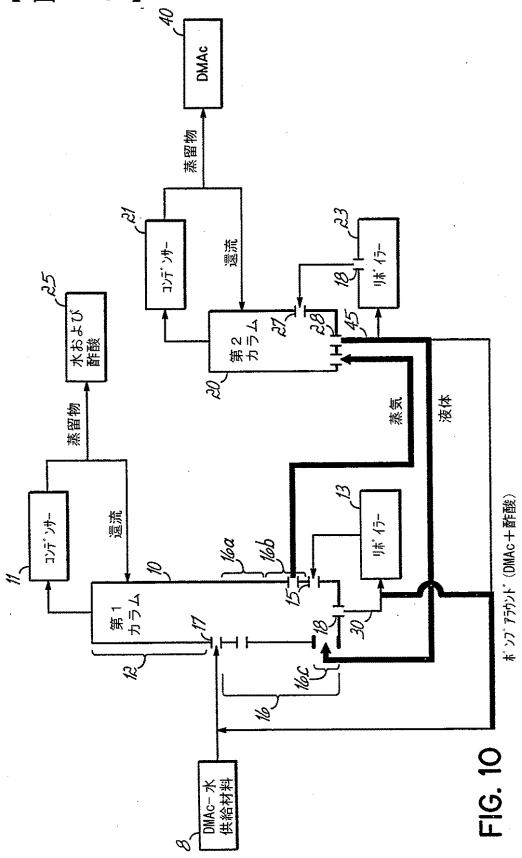


FIG. 10

【 図 1 P 】

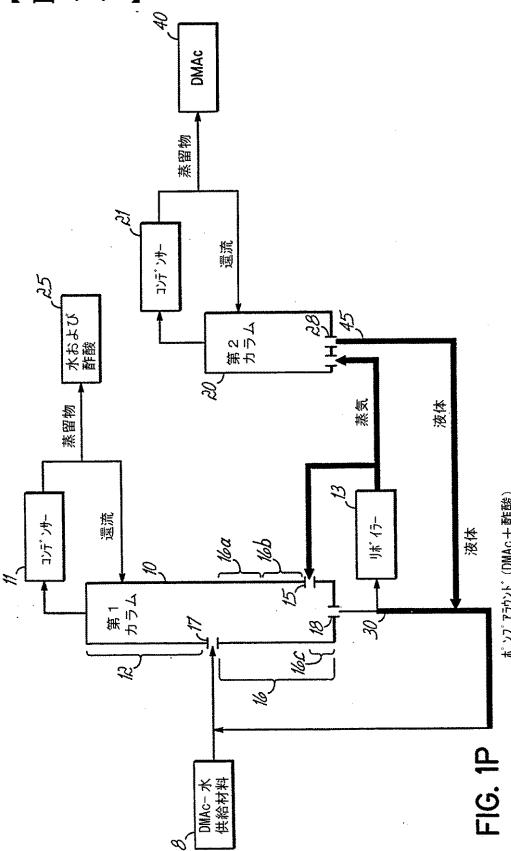


FIG. 1P  液体

【 図 2 】

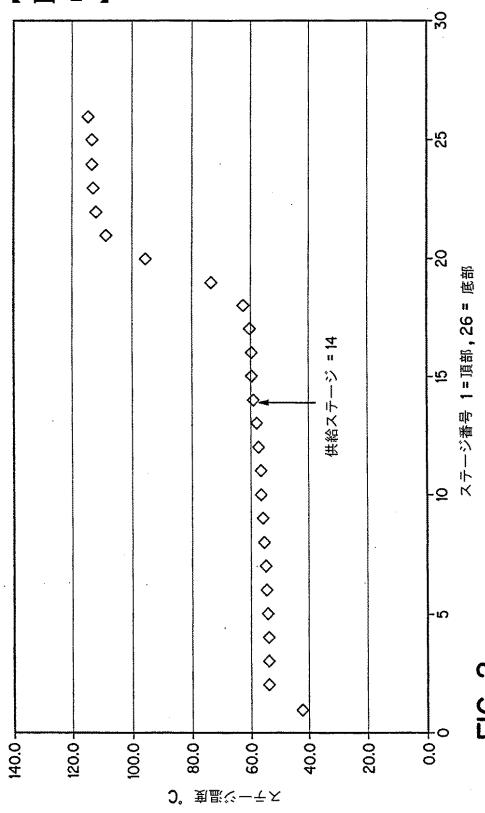
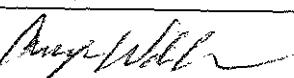


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/19405
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : B01D 3/14, 3/42; C07C 233/00. US CL : 203/2, 22, 23, 25, 27, 73, 78, 80, DIG.8, DIG.9; 564/216. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 203/2, 22, 23, 25, 27, 73, 78, 80, DIG.8, DIG.9; 564/216.		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST, WEST		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,180,474 A (SKATULLA et al) 19 January 1993, abstract, drawing.	20-22
Y	US 6,159,344 A (MARION et al) 12 December 2000, column 5, lines 65-66 through column 6, lines 1-6.	20-22
Y	US 5,124,004 A (GRETHLEIN et al) 23 June 1992, abstract.	20-22
A	US 4,177,111 A (PIEPER et al) 04 December 1979, see entire document.	1-19, 23-26.
A	US 3,959,371 A (GAVLIN et al) 25 May 1976, see entire document.	1-19, 23-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "P" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "R" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2003 (11.11.2003)	Date of mailing of the international search report 13 APR 2004	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Virginia Manoharan  Telephone No. 703-308-0651	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD, MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マイケル・ジェイ・ジェンティルコア

アメリカ合衆国 6 3 0 4 3 ミズーリ州メリーランド・ハイツ、フェザント・ラン・ドライブ 2 3 5
8 番

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC53 AD13 BD21 BD82 BV23