

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(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

C07C 231/24

C07C 233/05

F I

C07C 231/24

C07C 233/05

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-517700 (P2004-517700)
 (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) 国際出願番号 PCT/US2003/019405
 (87) 国際公開番号 W02004/002926
 (87) 国際公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)
 (31) 優先権主張番号 10/186, 764
 (32) 優先日 平成14年7月1日 (2002. 7. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

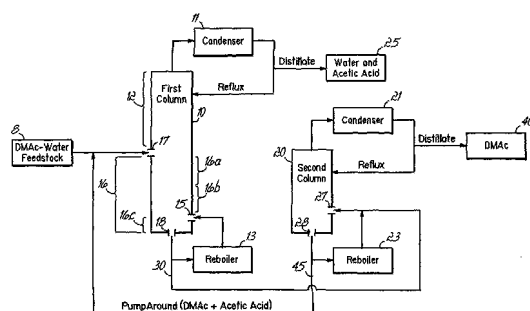
(71) 出願人 595181003
 マリンクロッド・インコーポレイテッド
 Mallinckrodt INC.
 アメリカ合衆国、63134 ミズーリ州
 、セントルイス、マクドネル プールバー
 ド675、ピー・オー・ボックス 584
 O
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100067035
 弁理士 岩崎 光隆
 (74) 代理人 100064610
 弁理士 中嶋 正二
 (74) 代理人 100072730
 弁理士 小島 一晃

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、夾雑物含有溶液を、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、酢酸夾雑のない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。本方法は標準的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】

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 1 4】

D M A c 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 1 5】

D M A c 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 1 6】

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态で、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 1 7】

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 1 8】

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라운드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 1 9】

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라운드流を得る、請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 2 0】

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 2 1】

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 1 5 % の総温度差がその頂部部分において生じ、

< 約 1 5 % 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 7 0 % 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 2 0 に記載の装置。 40

【請求項 2 2】

該制御器が、第 1 カラムのリボイラー上にある、請求項 2 0 に記載の装置。

【請求項 2 3】

水性溶液中で酢酸から N , N - ジメチルアセトアミド (D M A c) 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 D M A c 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

DMAc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、DMAc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24】

実質的に純粋なDMAc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23に記載の方法。

【請求項25】

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23に記載の方法。

10

【請求項26】

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23に記載の方法。

【請求項27】

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)、

20

(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；(ii) 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；(iii) 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]

30

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】

【0001】

発明の分野

本発明は、総括すれば、酢酸が夾雑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続蒸留して、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。

40

【0002】

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。

【0003】

連続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。連続蒸留は、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

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す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、およびトレパ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もの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からの蒸気と接触し、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。

【0006】

20

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はリボイラーの底部生成物となることになる。

【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。

【0009】

40

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つて、所望するDMAc成分の実質的損失をきたすこととなる。

【0011】

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、供給口との相対的關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央にある側部供給口を通して第1蒸留カラムに供給する。

【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라운드)、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。

【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ェアにより、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。

【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し、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

10

20

30

40

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央部分にある供給口、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、見た目の中央部分にある供給口、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

【 0 0 1 6 】

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央部分にある供給口内に、該カラムの下方底部分には低沸点成分が実質的に存在しないが第 1 カラムの上方底部分では低沸点成分が圧倒的に豊富となるようにしか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。

【 0 0 1 7 】

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 1 A ~ 図 1 P 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

【 0 0 1 8 】

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の分離を不要とし、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。

【 0 0 1 9 】

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 の見た目の中央にあるとする。底部分 16 は、さらに図解のように、上方底部分 16 a、中央底部分 16 b、および下方底部分 16 c の各部分に分けられる。頂部部分 12 および底部分 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

【 0 0 2 0 】

50

第 1 カラム 1 0 は、その頂部上方にコンデンサー 1 1、そしてその底部にリボイラー 1 3 を備えている。第 2 カラム 2 0 もまた、その頂部上方にコンデンサー 2 1、そしてその底部にリボイラー 2 3 を備えている。第 1 カラム 1 0 の出口 1 8 から出る流体を、第 2 カラム 2 0 の入口 2 7 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 1 0 の出口 1 8 から出る流体を、リボイラー 2 3 を経由し、次いで第 2 カラム 2 0 に入るようにすることもできる。第 2 カラム 2 0 の出口 2 8 からの流体を、第 1 カラム 1 0 の供給口 1 7 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。

【 0 0 2 1 】

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 1 0 の上方底部分 1 6 a 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 1 0 中に、供給材料 8 として導入する。カラム 1 0 の温度は、第 1 カラム 1 0 の上方底部分 1 6 a 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 1 6 c 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。

10

【 0 0 2 2 】

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 1 0 の頂部部分 1 2 において生じる該カラム中の総温度差が約 1 5 % より少なく、上方底部分 1 6 a において生じる該カラム中の総温度差が約 1 5 % より少なく、該カラム中、中央底部分 1 6 b および下方底部分 1 6 c において生じる温度差が約 7 0 % 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 1 0 の操作圧力に従って変わる。

20

【 0 0 2 3 】

この温度は、第 1 カラムリボイラー 1 3 への熱入力を調節するか、または第 1 カラム 1 0 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 1 6 a は供給口 1 7 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 1 0 の蒸留生成物 2 5 になるようにしている。第 1 カラム 1 0 の底部生成物 3 0 は、乾燥した DMAc と酢酸不純物を含有し、リボイラー 1 3 配列の一部である入口 1 5 を経由して第 1 カラム 1 0 中に再 - 供給する。この第 1 カラム中の底部生成物 3 0 は、第 2 カラム 2 0 中へも入口 2 7 を経由して供給する。純粋な DMAc は、第 2 カラム 2 0 の蒸留生成物 4 0 である。第 2 カラム 2 0 の底部物 4 5 は、乾燥した DMAc と酢酸を含有し、第 1 カラム 1 0 の供給口 1 7 へ戻す。この底部ポンプアラウンド流 4 5 は、第 1 カラム 1 0 中で、湿った上方底部分 1 6 a 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する。

30

【 0 0 2 4 】

供給材料 8 と底部ポンプアラウンド 4 5 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 1 0 のオーバーヘッド蒸留物 2 5 へ移行する結果となる。カラム 1 0 および 2 0 の各底部物（流れ 3 0 および 4 5）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 2 0 がその蒸留生成物 4 0 として純粋の DMAc を生成するようになる。

40

【 0 0 2 5 】

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 2 5 % 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

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

【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。

30

【0028】

【表 1】

ステージ番号	温度(℃)	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℃
コンデンサー手前の頂部蒸気	54.0℃
総温度差	60.4℃

【0030】

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℃
コンデンサー手前の頂部蒸気	54.0℃
上方温度差	5.2℃

40

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 17	60.2℃
材料供給ステージ	59.2℃
上方底温度差	1.0℃

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

【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℃
ステージ 17	60.2℃
中央 - 底部分と下方 - 底部分との温度差	54.2℃

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

【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 16 a 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 16 a が生じ、その結果、酢酸をオーバーヘッドにストリップさせる。第 1 カラム 10 中では、上方底部分 16 a と中央底部分 16 b 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 16 c 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 16 c は実質的に乾いているのに、第 1 カラム 10 の上方底部分 16 a 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 16 c 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 16 c 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 80 mg / kg（0.008%）酢酸濃度の、新鮮なまたは未使用 DMAc と比較した：

【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

10

従って、本発明の方法は、商業的に入手可能なDMAcの2倍のDMAc収量を与えた。

【0038】

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雑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。

20

【図面の簡単な説明】

【0039】

【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】

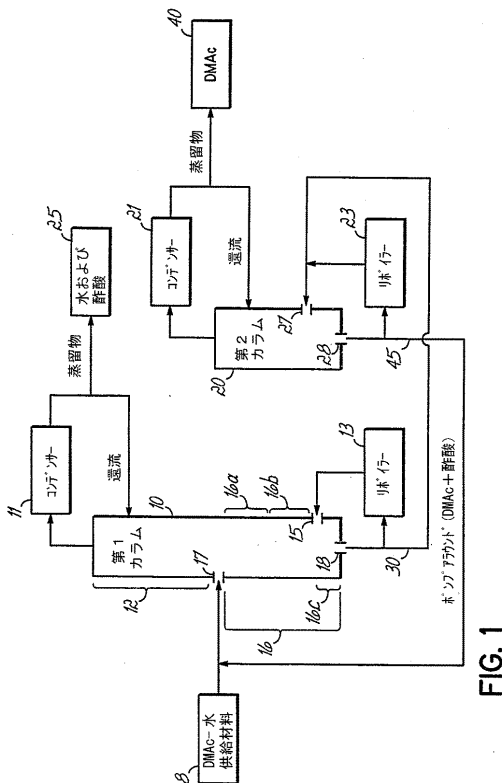


FIG. 1

【図1A】

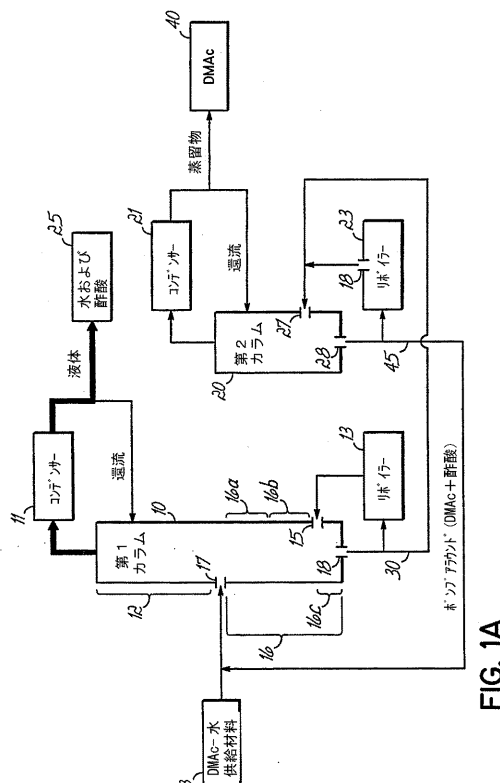
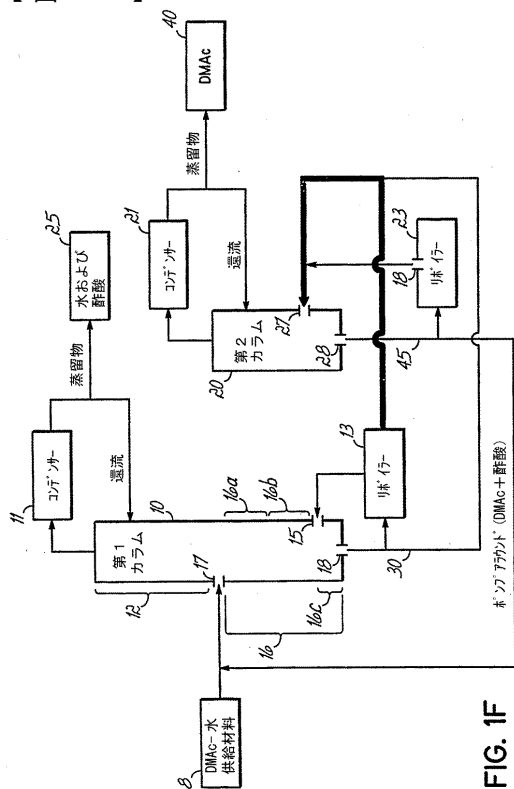
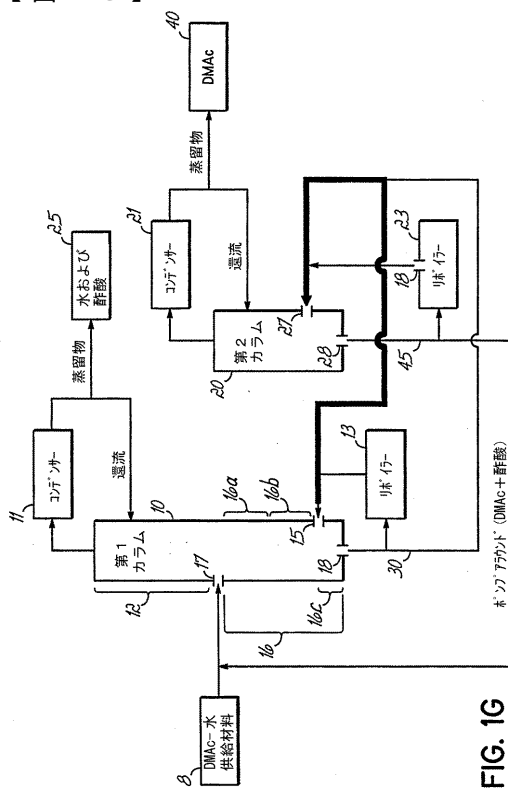


FIG. 1A

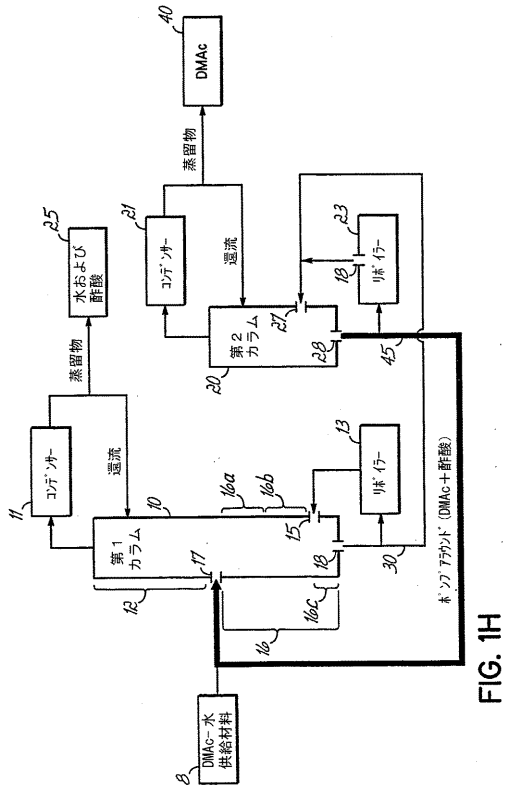
【 図 1 F 】



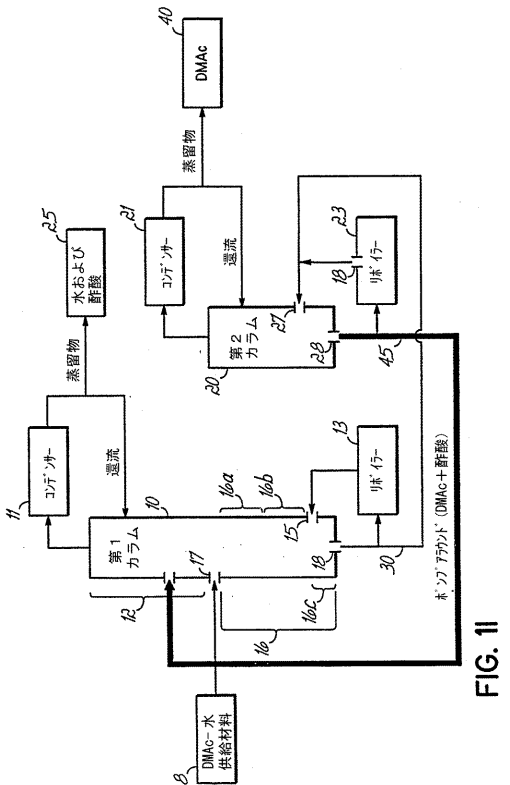
【 図 1 G 】



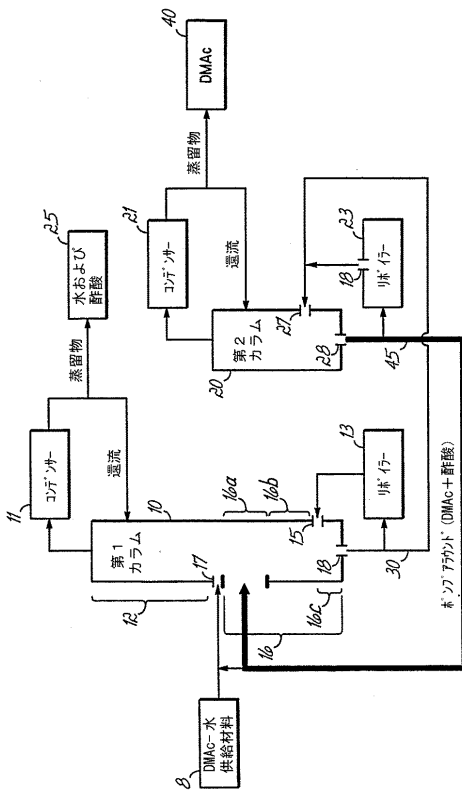
【 図 1 H 】



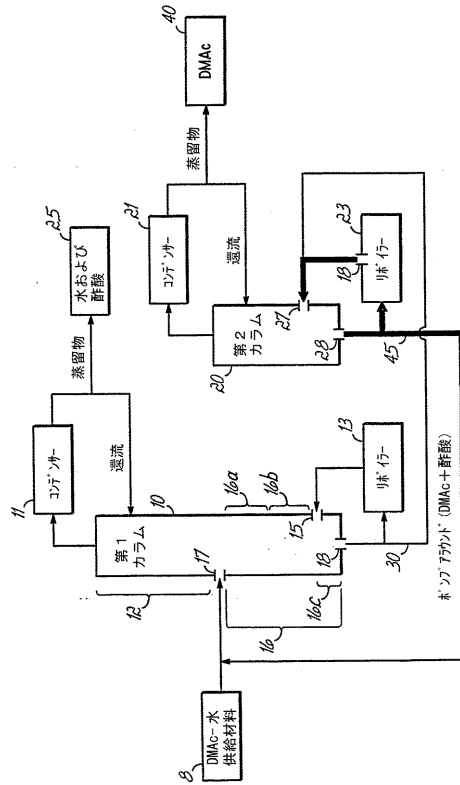
【 図 1 I 】



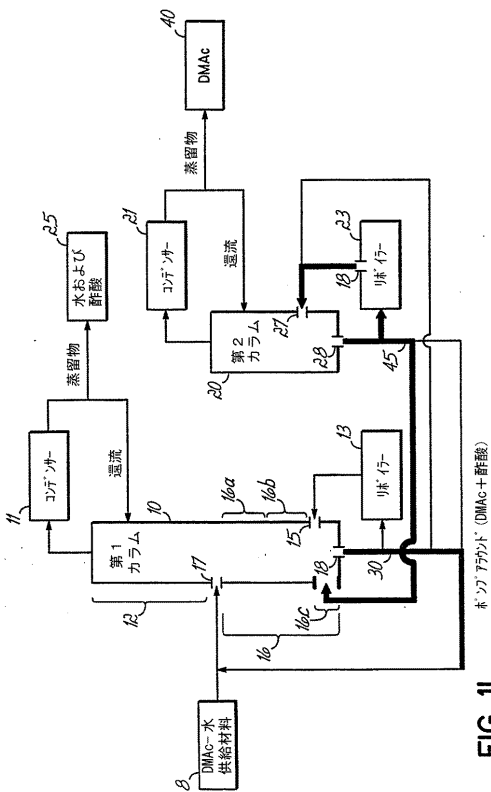
【 図 1 J 】



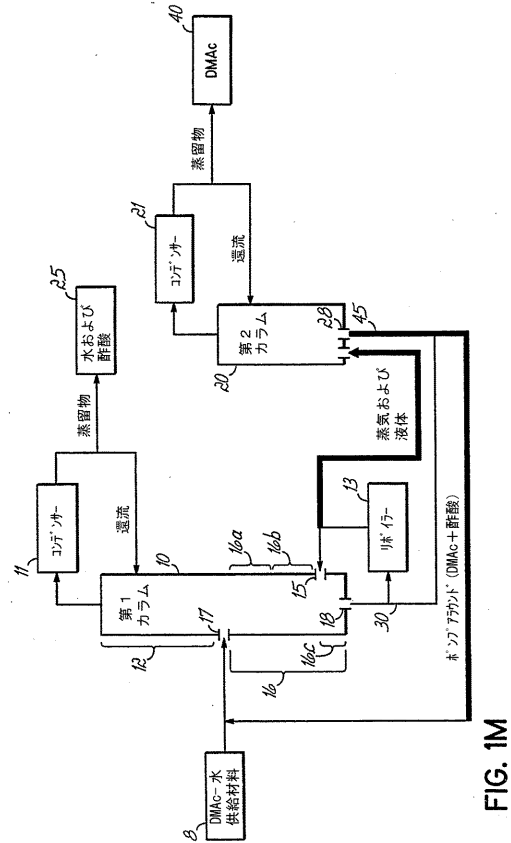
【 図 1 K 】



【 図 1 L 】



【 図 1 M 】



【図 1 N】

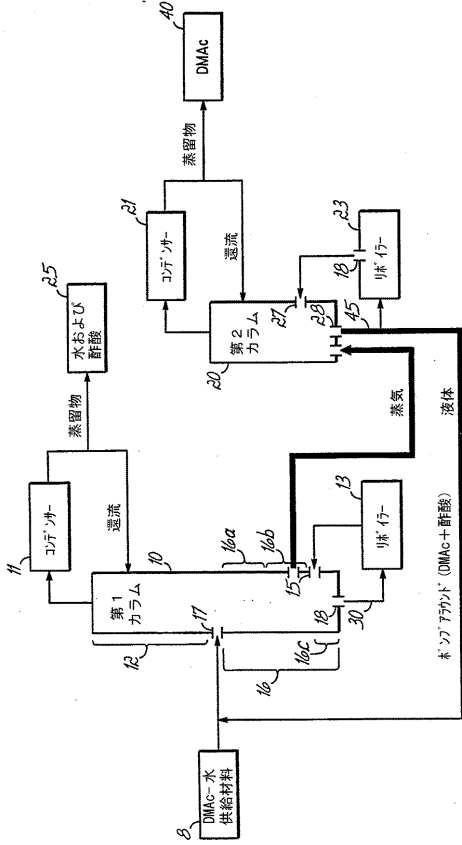


FIG. 1N

【図 1 O】

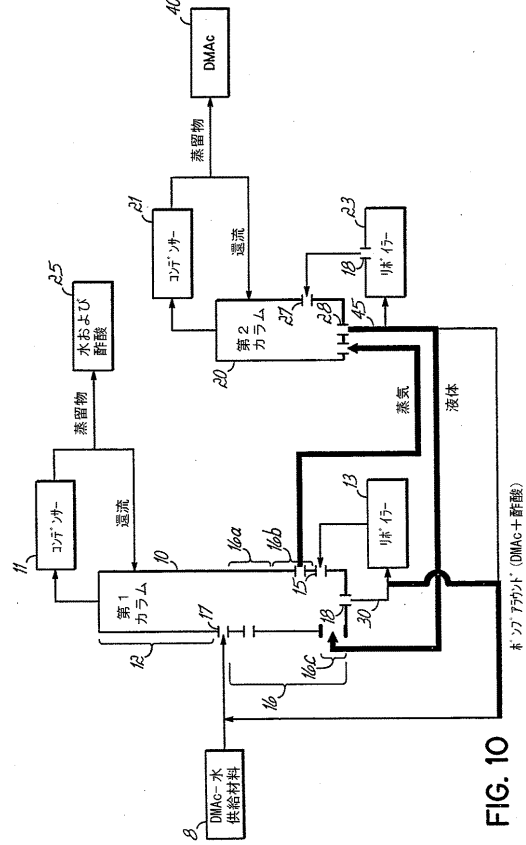


FIG. 1O

【図 1 P】

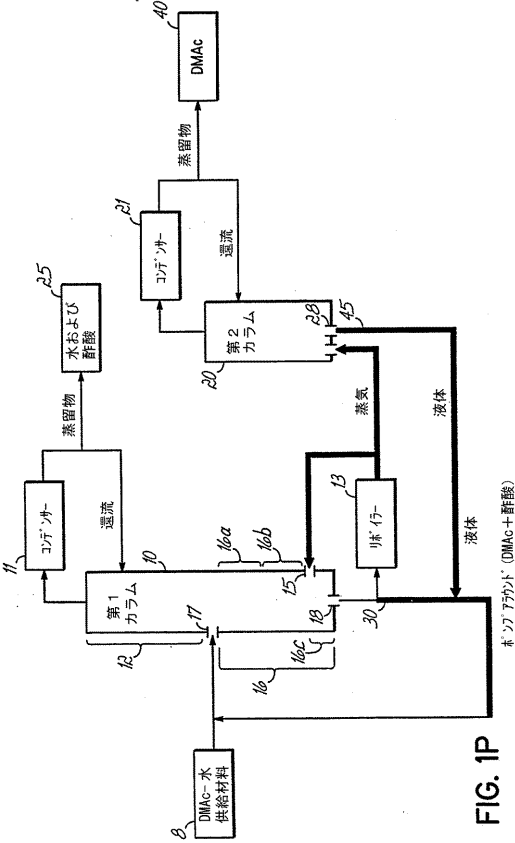


FIG. 1P

【図 2】

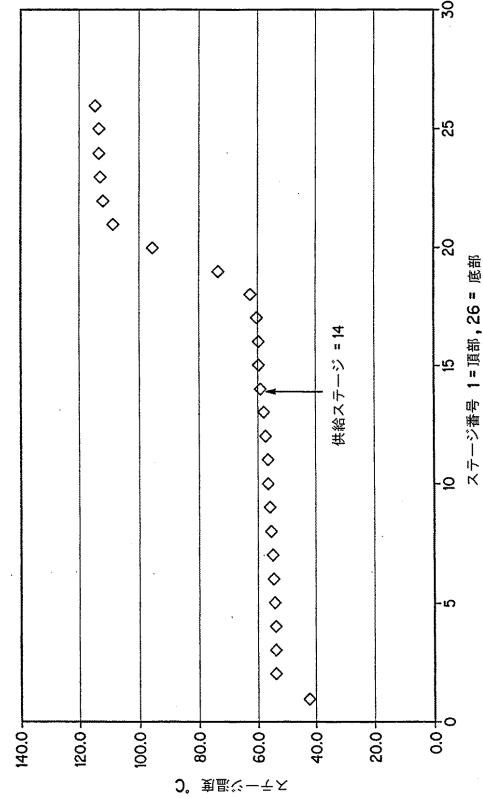
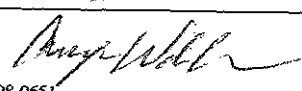


FIG. 2

【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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,180,474 A (SKATULLA et al) 19 January 1993, abstract, drawing.</td> <td>20-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,159,344 A (MARION et al) 12 December 2000, column 5, lines 65-66 through column 6, lines 1-6.</td> <td>20-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,124,004 A (GRETHLEIN et al) 23 June 1992, abstract.</td> <td>20-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,177,111 A (PIEPER et al) 04 December 1979, see entire document.</td> <td>1-19, 23-26.</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 3,959,371 A (GAVLIN et al) 25 May 1976, see entire document.</td> <td>1-19, 23-26</td> </tr> </tbody> </table>			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
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.																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">* Special categories of cited documents:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" 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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			* Special categories of cited documents:		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" 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	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"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)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed							
* Special categories of cited documents:																				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" 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	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																			
"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)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family																			
"P" 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