[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C253/34
C07C255/03
C07C255/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97114941.0

[45]授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1090176C

[22]申请日 1997.6.20
[21]申请号 97114941.0
[30]优先权
[32]1996.6.20 [33]JP [31]178696/96
[73]专利权人 三菱人造丝株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 村尾耕三 石井胜男 堀之内哲朗
[56]参考文献

JP58－1108B	1983. 1.10	C07C121/32
US3541131	1970.11.17	C07C121/32

审查员 朱宝华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 腈的纯化

[57]摘要

一种纯化腈的方法，该方法包括使含有醛的腈与带有多胺的阳离子交换树 脂接触以便从这种腈中除去醛。该离子交换树脂可以再生和重复再使用。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1、纯化腈的方法，该方法包括使含有醛的腈与载带有多胺的阳离子交换树脂接触以便从这种腈中除去醛。

2、根据权利要求 1 的方法，其中所说的腈含有 2 ~ 4 个碳原子。

3、根据权利要求 1 的方法，其中所说的多胺选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1.3-丙二胺和肼.

4、根据权利要求 1 的方法，其中所说的腈选自含 2 ~ 4 个碳原子的脂族腈和芳族腈组成的组中。

5、根据权利要求 1 的方法，其中所说的醛选自由丙烯醛、甲基丙烯醛、乙醛、丙醛和苯甲醛组成的组中.

6、根据权利要求 1 的方法，其中所说的腈在与所述阳离子树脂接触之后含有所述醛的量小于 1 ppm .

7、一种纯化腈的方法，该方法包括以下的步骤:

(1)把含有醛的腈与载带有多胺的阳离子交换树脂相接触;

(2)再生步骤(1)中的阳离子交换树脂; 和

(3)使用再生的阳离子交换树脂重复步骤(1)。

8、根据权利要求 7 的方法，其中所说的接触步骤包括让所述含醛的腈和载带着多胺的阳离子交换树脂连续地接触。

9、根据权利要求 7 的方法，其中所说的接触步骤包括让所述含醛的腈和载带着多胺的阳离子交换树脂分批地接触。

10、根据权利要求 7 的方法，该方法还包括使用所述再生的阳离子交换树脂多次重复步骤(1)和(2)。

11、根据权利要求 7 的方法，其中所说的再生包括让所述阳离子交换树脂与一种酸的水溶液接触随后用水洗涤。

12、根据权利要求 11 的方法，该方法还包括让再生的阳离子交换树脂与多胺的水溶液接触。

13、根据权利要求 7 的方法，其中所说的多胺选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1.3-丙二胺和肼.

14、根据权利要求 7 的方法，其中所说的腈选自含 2 ~ 4 个碳原子的脂族

腈和芳族腈组成的组中。

15、根据权利要求 7 的方法，其中所说的醛选自丙烯醛、甲基丙烯醛、乙醛、丙醛和苯甲醛组成的组中。

16、根据权利要求 7 的方法，其中所说的腈在与所述阳离子交换树脂接触之后含有所述醛的量小于 1 ppm。

说　　明　　书

腈的纯化

本发明涉及纯化腈的的方法，更具体的说，涉及从一种腈中高效而经济地除去痕量醛的方法。

腈，尤其是脂族腈，是通过链烯烃的氨氧化获得的。这样获得的腈不可避免地含有痕量的醛杂质，后者在回收腈的阶段中或在成品腈的染色阶段中会弄脏物料体系。另外，化学技术近来的发展要求更高纯度的腈。然而，腈的挥发度常常接近作为杂质存在于其中的醛的挥发度。这样，采用蒸馏法分离这些成分是不经济的，要求许多的设备和大量的能量。所以，在该技术领域中，有必要研制一种把杂质醛从腈中分离出去的经济的方法。

可以追溯出有几种提议，包括例如一种方法是把亚硝酸氢钠加入到甲基丙烯腈中以便除去呈加成盐的甲基丙烯醛（见 JP-A-57-62 247,这里术语“ JP-A ”表示“未审查公开的日本专利申请”），一种方法是把乙酰丙酮等加入到丙烯腈中，再通过蒸馏或类似的方法除去在乙酰丙酮和丙烯醛之间的反应产物（见 JP-B-57-26586,这里缩略语“ JP-B ”表示“已审查公开的日本专利申请”），一种方法是使用臭氧从乙腈中除去丙烯醛（见 DD 217212 ）。

也曾经提议使用一种离子交换剂从丙烯腈中除掉丙烯醛的方法。例如，已知使用一种带有伯氨基团和/或仲氨基团作为离子交换基团的多孔阴离子交换树脂（见 JP-B-58-1108 ）或一种阴离子交换树脂凝胶（见 JP-A-58-134 063 ）。这些方法表明有可能在体系中专门除去醛而不产生其它杂质。

然而，根据使用带有作为离子交换基体的伯氨基团和/或仲氨基团的阴离子交换树脂的方法，其氨基和醛基经受一种氨基-羰基反应而形成共价键。这样，醛基不能够按通常的方式被释放。结果是，使用过的离子交换树脂很难再生，必须丢弃，从而增加了这种方法的处理费用。

因此，本发明的一个目的是提供一种从腈中除去醛的方法，采用能够再生和重复使用的离子交换树脂。

作为多方面研究的结果，本发明人已经找到了一种带有极其有效地从腈中除去醛的多胺的阳离子树脂从而完成了本发明。

本发明提供了一种纯化腈的方法，该方法包括使含有醛的腈与带有多胺的阳离子树脂接触以便从腈中除去醛.

本发明中所使用的阳离子交换树脂没有特别的限制. 适用的阳离子交换树脂的例子是多孔的或高多孔（微-网状的）的阳离子交换树脂，例如DIAION PK和HPK系列树脂（由Mitsubishi Chimical Co.,Ltd.生产）;Amberlyst系列树脂（由Japan Organo Co.生产）； Amberlite 200 C （P和T）,XT-1024和252， IRC-50，和HX-204（都是由Japan Organo Co.,Ltd.生产）；以及Duolite C-26和265（二个都是由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.生产）. 这些市场上可以购到的阳离子交换树脂可以原样使用，或者用水洗涤之后，或者用一种酸水溶液预处理之后随着用水洗涤.

在这种阳离子交换树脂上载带着的多胺类包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、 1,3-丙二胺、 1,4-丁二胺、 1,6-六亚乙基二胺、胍和肼. 其中，优选的是乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、 1,3-亚丙基二胺和肼. 这些多胺可以单独使用，或它们中的二个或多个结合在一起使用.

根据本发明的方法处理的腈包括脂族腈和芳族腈. 具体的实例为2 ~ 4个碳原子的脂族腈，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙腈，和丙腈；芳族腈，例如苄腈. 存在于这些腈中并且采用本发明的方法除去的醛杂质包括丙烯醛、甲基丙烯醛、乙醛、丙醛和苯甲醛.

根据本发明的方法，含有醛的腈（通常的含量为1 ~ 10 ppm）能够被有效地纯化从而把腈中的醛浓度减小至小于1 ppm .

本发明表现出其明显的效果，特别是应用到当腈中含有挥发度接近于腈的醛时.

按照本发明的方法，不仅是醛，就是与氨基反应的其它羰基化合物，例如羧酸和酮类，亦能够被同时除去. 本发明的方法不仅可用于腈，也可以应用于含有醛的溶剂等.

所述的多胺是载带在离子交换树脂上的，例如通过分批地或连续地使该离子交换树脂与一种多胺的水溶液连续相接触. 该多胺水溶液的浓度一般从0.01 M至饱和浓度. 为了具有好的性能，该浓度最好是0.1~5 M .

把一种腈与载带在其上的阳离子交换树脂相接触可以分批的或连续的通过

使用固定床、活动床和流化床来进行。由于经济和操作上的缘故，推荐使用离子交换柱（即一种固定床）的柱操作。在这种情形中，当腈的流量取决于腈中醛的浓度和要除去的醛的程度时，这样处理的腈的量每小时应该不超过树脂容积的100倍。

当除去醛之后，用过的离子交换树脂能够很容易地再生。即，能够采用通常的方法容易地从树脂中释放出通过载带在离子交换树脂上的多胺与在腈中的醛之间的氨基-羰基反应生成的希夫碱（Schiff）碱），用以再生阳离子交换树脂，即通过树脂与一种酸的水溶液接触随后用水充分洗涤。

根据本发明，载带在阳离子交换树脂上的多胺可以采用通常的方法容易地从该树脂中释放用以再生阳离子交换树脂。因此，本发明能够重复下列的步骤：把一种多胺与一种离子交换树脂结合在一起，使一种作为腈杂质的醛与结合到离子交换树脂上的氨基之间进行氨基-羰基反应，对没有除去醛能力的用过的离子交换树脂重复地进行回收作业，从而有效地纯化腈。

下文中将参考后面的实施例更详细的描述本发明，不过这不应该理解为本发明将被这些实施例限制。

实施例1～5和比较实施例1

三个玻璃柱中的每一个之中都装入10 ml的一种强酸性离子交换树脂Amberlyst 15 WET（由Japan organo Co.,Ltd.生产）。在室温下使1 M列于下表1中的多胺以10 ml/hr的流量流过在下流体系中的柱4小时，以便把该多胺载带到离子交换树脂上。

将工业品级的丙烯醛含量为5 ppm的丙烯腈。工业品级的甲基丙烯醛含量为5 ppm的甲基丙烯腈和工业品级的乙醛含量为5 ppm的乙腈每种都以10 ml/hr的流量流过在下流体系中的各个柱。在把这些腈流过各个柱3天之后，从每个柱的液流中提取一个试样（一种腈化合物），并且使用毛细管汽相色谱仪（HP-5890 II，由Hewlett-packard Company制造；柱：DB225,由J&W生产）分析以便测定洗脱液的醛含量。

为了比较，相同的腈按照上述相同的方式处理，只是使用不带多胺的Amberlyst 15WET。

这样获得的结果列于表1中。

表1

实施例序号	多胺	丙烯腈中的丙烯醛浓度(ppm)	甲基丙烯腈中甲基丙烯醛的浓度(ppm)	乙腈中乙醛的浓度(ppm)
实施例1	乙二胺	<0.5	<0.5	<0.5
实施例2	二亚乙基三胺	<0.5	<0.5	<0.5
实施例3	三亚乙基四胺	<0.5	<0.5	<0.5
实施例4	1,3-丙二胺	<0.5	<0.5	<0 .5
实施例5	肼	<0.5	<0.5	<0.5
对比实例1	无	5.0	5.0	5.0

实施例6和对比实施例2

把10 ml的Amberlyst 35WET（由Japan organo Co.,Ltd.生产）装入一个璃柱中. 然后使1 M二亚乙基三胺水溶液以10 ml/hr的流量流过该玻璃柱4小时，以便把胺载带到离子交换树脂上. 该柱用1升的蒸馏水彻底地洗涤. 留存在柱中的水用通入不含丙烯醛的丙烯腈排出. 此后，让50升含有5 ppm丙烯醛的丙烯腈以400 ml/hr的流量流过在下流体系中的柱.

经上述处理之后，其离子交换树脂再用1升的蒸馏水在一个上流装置中洗涤，即让1升1 N硫酸水溶液以100 ml/hr的流量流过该柱以便再生该离子交换树脂. 该树脂再用二亚乙基三胺处理，并按上述相同的方式通以丙烯腈.

上述再生离子交换树脂和通以丙烯腈的步骤再重复8次（总共10次）. 每次流过的洗脱液都按照实施例1 ~ 5相同的方法测定丙烯醛浓度.

为了比较，在次通过之后让丙烯腈重复流过没有离子交换树脂的柱，并且每次都测定洗脱液的醛浓度. 所获得的结果列于下表2中.

表2

实施例序号	再生	醛浓度(ppm) 重复次数 0	1	2	3 ~ 8	9
实施例6	是	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
对比实施例2	否	<0.5	4.5	5,0	5.0	5.0

实施例7-11

将每种 10 ml 的 DIAION 228LH 、 Amberlyst 16WET 和 Amberlite IRC-50 放入各自的试管中并用纯水洗涤。往每个试管中加入 30 ml 的 1M 酰肼水溶液。然后在室温下把这些试管摇动 1 天。用无醛的腈洗涤其离子交换树脂。然后把 30 ml 列于下表 3 中的含醛的腈加入到试管中，随后摇动 2 小时。按照在实施例 1 ~ 5 相同的方法测定腈中的醛浓度。

在离子交换处理前后各个醛浓度列于下表 3 中。

表 3

实施例序号	离子交换树脂	腈	醛	醛浓度(ppm) 处理前	处理后
7	DIAION 228LH	丙烯腈	丙烯醛	1000	< 1
8	DIAION 228LH	甲基丙烯腈	甲基丙烯醛	200	20
9	DIAION 228LH	乙腈	乙醛	200	10
10	Amberlyst 16WET	丙烯腈	丙烯醛	1000	< 1
11	Amberlite IRC-50	丙烯腈	丙烯醛	1000	< 1

当本发明已经参考其具体的实施例详细地被描述时，对其能够作不离开其精神和范围的各种改动或改进对于本领域的技术人员将是明显的。