(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4032033号
(P4032033)
(45)発行日　平成20年1月16日(2008.1.16)　(24)登録日　平成19年10月26日(2007.10.26)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C07C 51/44 | (2006.01) | C07C | 51/44 | |
| B01D 3/14 | (2006.01) | B01D | 3/14 | A |
| C07C 57/04 | (2006.01) | C07C | 57/04 | |

請求項の数 6　外国語出願　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2004-55722(P2004-55722)
(22)出願日　平成16年3月1日(2004.3.1)
(65)公開番号　特開2005-23060(P2005-23060A)
(43)公開日　平成17年1月27日(2005.1.27)
審査請求日　平成16年4月1日(2004.4.1)
(31)優先権主張番号　60/483703
(32)優先日　平成15年6月30日(2003.6.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002035
ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
アメリカ合衆国 １９１０６－２３９９
ペンシルバニア州 フィラデルフィア，インディペンデンス モール ウエスト １００
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(74)代理人　100117570
弁理士 近藤 実
(74)代理人　100101281
弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高純度メタクリル酸の製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
高純度のメタクリル酸の調製法であって、
（ｉ）第一蒸留塔および第二蒸留塔を提供し；
（ｉｉ）メタクリル酸、軽質留分および重質留分を含む粗メタクリル酸流れを前記第一蒸留塔に供給し；
（ｉｉｉ）前記第一蒸留塔において前記粗メタクリル酸流れを蒸留して、第一オーバーヘッド蒸気流れおよび第一ボトム液体流れを形成し；
（ｉｖ）前記第一ボトム液体流れを前記第二蒸留塔に供給し；
（ｖ）前記第二蒸留塔において前記第一ボトム液体流れを蒸留して、第二オーバーヘッド蒸気流れおよび第二ボトム液体流れを形成し；さらに
（ｖｉ）生成物流れを前記第二蒸留塔の中間セクションから抜き取ることを含む、前記調製法。
【請求項２】
前記第一オーバーヘッド蒸気流れが、実質的にアセトン、水、および他の軽質留分を含み、前記第一ボトム液体流れが実質的にメタクリル酸、２－ヒドロキシイソ酪酸、および他の重質留分を含む請求項１記載の高純度メタクリル酸の調製法。
【請求項３】
前記第二オーバーヘッド蒸気流れが、実質的にアセトン、水、およびメタクリル酸を含み、前記第二ボトム液体流れが実質的に２－ヒドロキシイソ酪酸を含む請求項１記載の高

純度メタクリル酸の調製法。
【請求項４】
高純度のメタクリル酸の調製法であって、
（ｉ）第一蒸留塔および第二蒸留塔を提供し；
（ｉｉ）メタクリル酸、軽質留分および重質留分を含む粗メタクリル酸流れを前記第一蒸留塔に供給し；
（ｉｉｉ）前記第一蒸留塔において前記粗メタクリル酸流れを蒸留して、第一オーバーヘッド蒸気流れおよび第一ボトム液体流れを形成し；
（ｉｖ）前記第一オーバーヘッド蒸気流れを凝縮させて、リフラックス流れおよびフィード流れを形成し；
（ｖ）前記フィード流れを前記第二蒸留塔へ導き；
（ｖｉ）前記第二蒸留塔において前記フィード流れを蒸留して、第二オーバーヘッド蒸気流れおよび第二ボトム液体流れを形成し；さらに
（ｖｉｉ）生成物流れを前記第二蒸留塔の中間セクションから抜き取ることを含む、前記調製法。
【請求項５】
前記第一オーバーヘッド蒸気流れが、実質的にメタクリル酸、アセトン、水、および他の軽質留分を含み、前記第一ボトム液体流れが実質的に２－ヒドロキシイソ酪酸および他の重質留分を含む請求項４記載の高純度メタクリル酸の調製法。
【請求項６】
前記第二オーバーヘッド蒸気流れが、実質的にアセトンおよび水を含み、前記第二ボトム液体流れが実質的に重質留分を含む請求項４記載の高純度メタクリル酸の調製法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも９９重量％のメタクリル酸、０．０５重量％以下の水、および他の等級のメタクリル酸と比較して一定の減少した量の他の不純物を有する実質的に純粋なメタクリル酸の製造法に関する。より詳細には、本発明の方法により製造される実質的に純粋なメタクリル酸は、ある種の特殊ポリマー（ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　ｐｏｌｙｍｅｒ）用フィードストックとしての使用に適している。
【背景技術】
【０００２】
メタクリル酸（「ＭＡＡ」）は広範囲の用途において用いられる。典型的な最終用途としては：アクリル系プラスチックシート；成形用樹脂；ポリ塩化ビニル改質剤；加工助剤；アクリル系ラッカー；床磨き剤；シーラント；車のトランスミッション液；クランクケースオイル改質剤；自動車コーティング；イオン交換樹脂；セメント改質剤；水処理ポリマー；電子接着剤；金属コーティング；およびアクリル繊維が挙げられる。ＭＡＡは、これが用いられている生成物に付与する硬度のためにこれらの用途および他の用途において特に貴重である。ＭＡＡはさらに、これが用いられる製品の化学安定性および光安定性、ならびに紫外線耐性を向上させる。従って、ＭＡＡは、優れた透明度、強度および耐候性を有する樹脂を要求する用途において用いられることが多い。ＭＡＡ市場は、非常にコストに敏感であり、従ってプロセス収率における改良はわずかであっても、有意なコスト節減につながり得る。
【０００３】
精製されていないＭＡＡは一般に約５％以上の不純物量を有し、本発明において「粗メタクリル酸」または「粗ＭＡＡ」と称する。ＭＡＡ中の不純物は：水、酢酸、アクリル酸、アセトン、メタクロレイン、アクロレイン、イソ酪酸、２－ヒドロキシイソ酪酸（ＨＩＢＡ）、メシチルオキシド、３－メタクリルオキシ－２－メチルプロピオン酸（「ＭＯＭＰＡ」、メタクリル酸二量体ともいう）、メチルメタクリレート、プロピオン酸、およびメタクリルアミドの１以上を含み得る。未精製粗メタクリル酸中の特定の不純物の存在は

、本来の粗メタクリル酸の製造に用いられる製造法に少なくとも一部依存する。

【０００４】

例えば、粗メタクリル酸が、アセトンシアノヒドリンと硫酸を反応させてメタクリルアミド（ＭＡＭ）中間体を形成することから誘導されるならば、ＭＡＭ中間体を次に水と反応させて、メタクリル酸を形成し（本発明において「ＡＣＨプロセス」と称する）、ＨＩＢＡ、メタクリルアミド、および水などの不純物が典型的には存在し得る。

【０００５】

別法として、粗メタクリル酸が、ブチレン、イソブチレン、ブタン、イソブタン、ｔ－ブチルアルコール、またはメタクロレインを包含するリストから選択される１以上の原料の触媒気相酸化から誘導されるならば（本発明において「Ｃ－４プロセス」と称する）、メタクロレイン、アクロレイン、および水などの不純物が典型的に存在し得る。

【０００６】

ＭＡＡ中に存在する不純物は、ＭＡＡの最終用途の基本的性質に悪影響を及ぼし得る。従って、非常に低い重量パーセンテージの不純物を有するＭＡＡが非常に望ましい。

【０００７】

５重量％未満の不純物量を有する精製されたＭＡＡは本発明において精メタクリル酸（ｇｌａｃｉａｌ ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ ａｃｉｄ）（ＧＭＡＡ）と称する。商業的に入手可能なＧＭＡＡ製品は、典型的には約９８．５～９９．５重量％のメタクリル酸含量、約０．２～０．３重量％の水分、および約２０～２５ＡＰＨＡ（すなわち、Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｐｕｂｌｉｃ Ｈｅａｌｔｈ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎにより確立された色測定基準）の製品色を有する（例えば、“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｓｐｅｃｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｆｏｒ Ｇｌａｃｉａｌ Ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ Ａｃｉｄ”，Ｄ３８４５－９６（２０００）、ＡＳＴＭおよび“Ｇｌａｃｉａｌ Ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ Ａｃｉｄ” Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ，ＴＩ／ＥＤ １６５５ｅ ２００２年２月、ＢＡＳＦ Ａｋｔｉｅｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ参照）。

【０００８】

しかしながら、製品明細書においては確認されないが、商業的なＧＭＡＡ製品はさらに水以外の不純物を含み、このような特定されない不純物が商業的なＧＭＡＡの高い製品色（すなわち、ＡＰＨＡ値）の原因であることは、当業者には明らかである。これらの特定されない不純物は前記のような化合物を含み得、これらは一般に未精製粗ＭＡＡにおいてみられる。ＧＭＡＡを製造する方法は水以外の不純物を一貫して調節しないので、かかる不純物の濃度が商業的ＧＭＡＡの製品明細書において一致しないのは驚くべきことではない。

【０００９】

１重量％以下の不純物量を有し、０．０５重量％以下が水である精製されたＭＡＡは、本発明において高純度精メタクリル酸（ＨＰＭＡＡ）と称する。ＨＰＭＡＡが望ましい生成物であるが、これは製造するのにコストがかかる。

【００１０】

粗メタクリル酸からＨＰＭＡＡを製造するための３塔蒸留法が、同時係属出願中の米国特許番号１０／４２０，２７３（２００３年４月２２日提出）に記載されているＨＰＭＡＡの製造者らは、資本費用および運転費用をさらに減少させることができるＨＰＭＡＡにおける改善を非常に歓迎するであろう。従って、製造業者にとって減少したコストでＨＰＭＡＡ製造するための方法に対する要望があるが取り組まれていない。

【００１１】

水分含量が低いので、ＨＰＭＡＡはＭＡＡを含む特殊ポリマーの製造においてフィードストックとして適当であり、本発明において「特殊ＭＡＡポリマー」と称する。特殊ＭＡＡポリマーおよびその製造法の代表例は、ＵＳ５，００２，９７９；ＵＳ２００３／００２８０７１；ＵＳ２００２／０１５６２２０；ＵＳ４，５３１，９３１；ＵＳ５，９７３，０４６；およびＵＳ３，２６４，２７２に記載されている。

【００１２】

多くの特殊ＭＡＡポリマープロセスにおいて、水の存在は、ポリマー最終製品の形成および組成にとって特に有害である。したがって、特殊ＭＡＡポリマー製造者は残存する微量の水を除去するために原料モノマーを処理するのが一般的である。例えば、アニオン性重合において、水は連鎖停止剤としての働きをし、ジイミン触媒に基づく重合プロセスにおいては（例えばＵＳ６，３１０，１６３）、水は触媒それ自身と干渉し得る。一般的処理法は、モノマーを中性アルミナを通すか、またはモノマーをモレキュラシーブ上で乾燥することを含む。しかしながら、このような追加の精製工程により、特殊ＭＡＡポリマー製造に不要なコストおよび複雑さが加わる。このコストは、モノマーが高濃度の水を含む場合に増大する。従って、たとえ水分量を０に減少させることができなくても、原料モノマーの水分量を減少させることが、かかる処理工程の程度および関連するコストを減少させることによりポリマー製造プロセスに有益な影響を及ぼすことは明らかである。ＧＭＡＡを包含するメタクリル酸中に存在し得る水以外の不純物も特殊ＭＡＡポリマーの製造に有害な影響を及ぼし得る。

【００１３】

例えば、ＭＡＡ中に存在し得る有機不純物、例えば酢酸およびアルデヒド（例えば、メタクロレイン）は、特殊ＭＡＡポリマー調製中に望ましくない連鎖移動剤として作用し得る。他の有機不純物、例えば、ＭＡＡの二量体（ＭＯＭＰＡ）およびメチルメタクリレートはポリマー分子中に組み入れられ、ポリマーの性質における望ましくない変化につながる。

【００１４】

メタクリル酸中の潜在的な有機不純物の中でも、ＨＩＢＡの存在が特殊ポリマーの調製について特に問題である。ＨＩＢＡ二量体は、環化して、３，３，６，６－テトラメチル－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン（テトラメチルグリコリドともいう）を生じ得る。テトラメチルグリコリドをポリマー鎖中に組み入れることにより、最終特殊ポリマーの酸および塩基に対する耐性が低下し、これはエチレン－ＭＡＡ（Ｅ－ＭＡＡ）コポリマーにおいて特に望ましくない。ＨＩＢＡの二量化および環化はさらに、その場で水を生じ、これはポリマー製造プロセスをさらに複雑にする。

【００１５】

メタクリル酸中のＨＩＢＡはさらに特殊ＭＡＡポリマー調製プロセス中に酸触媒分解を受け、水、アセトン、および一酸化炭素を包含する分解生成物を形成し、これによりポリマー最終製品の構造および分子量が変更される。この水形成反応は、例えばメタクリル酸が強酸触媒の溶媒として使用されるプロセスにおいて特に問題である（例えば、ＵＳ５．９４８，８７４）。

【００１６】

従って、メタクリル酸中に存在する不純物は特殊ＭＡＡポリマー特性、例えばメルトインデックス、透明性、または酸に対する耐性などに対して著しい悪影響を及ぼし得ることは当業者には明らかであろう。場合によっては、不純物の存在が特定の用途、例えば非生体反応性または眼適合性ポリマーのインビボ使用についてポリマーを不適当にする可能性がある。他の場合においては、望ましくない不純物の影響は、さらに加工した後にのみ、たとえば特殊ＭＡＡポリマーを他の物質と配合している間またはその後に明らかになる。

【００１７】

従って、特殊ＭＡＡポリマーの製造に特に好適な高純度のメタクリル酸生成物を製造する取り扱われていない要望も存在する。生成物メタクリル酸中の不純物量がにごくわずか減少しただけでも、特殊ＭＡＡポリマーの品質および製造コストに、顕著なよい影響が得られるならば、特殊ＭＡＡポリマーの製造業者らは、典型的なＨＰＭＡＡ規格よりも不純物量がさらに低いメタクリル酸生成物を製造できる粗メタクリル酸を精製するための改良されたプロセスの出現を非常に歓迎するであろう。

【００１８】

本発明の精製法は、粗メタクリル酸から望ましくない不純物を除去し、これによりＨＰＭＡＡ、ならびに特殊ＭＡＡポリマー製造において使用するために特に望ましい最小量の

不純物量を有するＭＡＡのグレードを経済的に製造するために用いることができる。

【００１９】

本発明の目的、特徴および利点は、以下の本発明のいくつかの具体例の記載から明らかになるであろう。これらの具体例は開示の目的のためであって、添付の図面と関連させて考慮することができる。以下の記載事項を添付の図面と関連させて参照することにより、本発明の具体例およびその利点をさらによく理解することができる。図中、同じ参照番号は、同じ機構を示す。

【００２０】

【特許文献１】米国特許番号１０／４２０，２７３号明細書

【特許文献２】米国特許第５，００２，９７９号明細書

【特許文献３】米国特許出願公開第２００３／００２８０７１号明細書

【特許文献４】米国特許出願公開第２００２／０１５６２２０号明細書

【特許文献５】米国特許第４，５３１，９３１号明細書

【特許文献６】米国特許第５，９７３，０４６号明細書

【特許文献７】米国特許第３，２６４，２７２号明細書

【特許文献８】米国特許第６，３１０，１６３号明細書

【特許文献７】米国特許第５．９４８，８７４号明細書

【非特許文献１】“Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｓｐｅｃｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｆｏｒ Ｇｌａｃｉａｌ Ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ Ａｃｉｄ”，Ｄ３８４５－９６（２０００）、ＡＳＴＭ

【非特許文献２】“Ｇｌａｃｉａｌ Ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ Ａｃｉｄ” Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ，ＴＩ／ＥＤ １６５５ｅ ２００２年2月、ＢＡＳＦ Ａｋｔｉｅｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００２１】

本発明はＨＰＭＡＡを製造するための新規でかつ経済的な方法を提供する。本発明は、様々な不純物（一般に、軽質留分不純物（ｌｉｇｈｔ ｉｍｐｕｒｉｔｉｅｓ）、重質留分不純物（ｈｅａｖｙ ｉｍｐｕｒｉｔｉｅｓ）、および水）をＭＡＡ流れから除去して、結果として得られる生成物が実質的に精製されたメタクリル酸になるように蒸留塔を使用することにより、粗ＭＡＡ、または他の商業的等級のＭＡＡを精製してＨＰＭＡＡを製造にすることを包含する。さらに詳細には、実質的に精製されたメタクリル酸、ＨＰＭＡＡは、ＨＰＭＡＡの合計重量に基づいて０．０５重量％以下の水を有する少なくとも９９％純粋なＭＡＡである。本発明の向上されたプロセスは、投資が軽減され、操作の複雑さが最小限に抑えられた２－塔蒸留システムを含む。運転費用も従って軽減される。本発明の向上された方法は、典型的なＨＰＭＡＡの純度規格を超えるメタクリル酸を製造する方法で操作することができ、これにより特殊ＭＡＡポリマーの調製において使用するために特に有利なメタクリル酸が得られる。

【課題を解決するための手段】

【００２２】

すでに記載したように、ＭＡＡから不純物を排除してＨＰＭＡＡを製造することにより、特殊ＭＡＡポリマーの最終用途の前駆体としてのＭＡＡの機能が向上される。ＨＰＭＡＡに起因する特徴のいくつかは、低色相（ＡＰＨＡ値）、酸性または塩基性物質の影響に対する耐性、およびポリマーの反応温度を制御する能力を包含する。ＨＰＭＡＡはまた特殊ＭＡＡポリマー製造中に用いられる触媒の機能または操作を妨害しないものであるべきである。特殊ＭＡＡポリマーの多くの最終用途、例えばフィルムおよびコンタクトレンズも、色の均一性または高度の透明性を要求する。低色相ＭＡＡもＥ－ＭＡＡコポリマーを製造する場合、特に目的が透明性が重要な特徴であることが多いイオノマーを製造することである場合に好ましい。加えて、色は一般に不純物量が増大するにつれて増大するので、メタクリル酸生成物の色はその相対的純度の指数である。この理由のために、特殊ＭＡ

Ａポリマー製造業者らは色の低い原料メタクリル酸、すなわち生成物の色が２０ＡＰＨＡ以下、たとえば１５ＡＰＨＡ未満、または１０ＡＰＨＡ未満のものを利用することが望ましいことを見いだした。生成物の色の測定値は５ＡＰＨＡ程度、またはそれ以下である。本発明のプロセスは、低色相および低レベルの不純物、たとえばこれらに限定されないが、酢酸、アクリル酸、アルデヒド、ＨＩＢＡ、ＭＯＭＰＡ、メチルメタクリレート、アセトン、および水などを有する生成物メタクリル酸を製造する。

【００２３】

明確にするために、次の定義を本明細書において使用する：「トップ」とは蒸留塔の最上部に存在する蒸気スペースである；「ボトム」とは、蒸留塔の最下部に存在する液体溜である；「上部セクション」とは「トップ」の下方に隣接する蒸留塔のほぼ最上部１／３である；「下部セクション」とは、「ボトム」の上方に隣接する蒸留塔のほぼ最下部１／３である；「中間セクション」とは、「上部セクション」と「下部セクション」の中間の蒸留塔のほぼ１／３である；「ライン」とは、ユニット中へ、ユニットから外へ、または２以上のユニット間で蒸気および／または液体を輸送するための流体接続であり、バルブ、コンデンサー、流量計などの通常の周辺装置を包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２４】

本発明の一具体例を図１に示し、これは２つの蒸留塔を使用する。この具体例において、粗ＭＡＡ流れ１００が２つの蒸留塔の第一のものであるＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に提供される。粗ＭＡＡ流れ１００は、例えばＡＣＨ－プロセスから発する粗ＭＡＡ流れまたはＣ－４プロセスから発する粗ＭＡＡ流れ、または別の精製プロセスから発する部分的に精製された商業的等級のＭＡＡ流れを包含する、精製を必要とするメタクリル酸を含む任意の流れであり得る。軽質留分塔１１０において、粗ＭＡＡ製造プロセスにおいて製造される軽質留分不純物はＭＡＡから分離され、軽質留分塔１１０から軽質留分オーバーヘッド流れ１０５として分離される。軽質留分オーバーヘッド流れ１０５の正確な組成は、粗ＭＡＡの特定の供給源によって変わる。図１に示すプロセスに関して、軽質留分オーバーヘッド流れ１０５は、これらに限定されないが、アセトン、水、酢酸、アクリル酸、メタクロレイン、およびアクロレインを包含する１以上の成分を含む。ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０は塔付属部品（図示せず）も含み、ここにおいて「塔付属部品」なる用語は、あらゆる二次装置および塔に連結した関連する配管、例えば真空装置、リボイラー、コンデンサー、ポンプ、およびこれらに限定されないが、フィードライン、ボトムライン、オーバーヘッドライン、ベントライン、阻害剤添加ライン、酸素添加ライン、リフラックスライン、およびランダウンライン、例えば当業者に周知のものを包含するプロセスラインを意味する。

【００２５】

ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０およびその塔付属部品は好ましくは腐食耐性の物質で構築される。適当な腐食作用に対して耐性の構築物質は、これらに限定されないが：３００シリーズステンレス鋼、９０４Ｌ、６－ｍｏｌｙステンレス鋼、ＨＡＳＴＥＬＬＯＹ（登録商標）（例えば、Ｂ、Ｂ－２、Ｂ－３、Ｃ－２２、およびＣ－２７６）、タンタル、およびジルコニウムを包含する。いくつかの具体例において、製造業者らは被覆されたベースメタル（ｂａｓｅ　ｍｅｔａｌ）を用いることにより建築費用を低減することができる。「被覆されたベースメタル」材料は、ガラス、エポキシ、エラストマー、フルオロポリマー（例えば、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標））、または前記腐食耐性金属の一つなどの腐食に対抗できるその上の皮膜と組合わされた炭素鋼などの一般に腐食耐性でないと考えられる材料である。被覆されたベースメタルは、腐食に対抗できる皮膜をベースメタル上に置き、任意により該被膜をベースメタルと結合させることにより構築される。被膜は、ベースメタルとプロセス流れ間の接触を防止する。被覆された卑金属構造は、大直径配管（呼称直径３．８ｃｍ以上）および高速送達（流体速度０．１５メートル／秒以上）における熱交換チューブおよび他の構成物について特に好ましく、ここにおいて構造的強度を提供するためにかなりの金属の厚さ（３ｍｍ以上の金属の厚さ）を使用できる。前記物質、たと

えば３００シリーズステンレス鋼、９０４Ｌ、６－ｍｏｌｙステンレス鋼、ＨＡＳＴＥＬＬＯＹ（登録商標）（例えば、Ｂ、Ｂ－２、Ｂ－３、Ｃ－２２、およびＣ－２７６）、タンタル、ジルコニウム）、および被覆されたベースメタル材料を以下、包括的に「腐食耐性金属」と称する。

【００２６】

内部成分、例えばトレイまたはパッキングをＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０において必要に応じて用いることができる。かかる内部成分は、存在するならば塔自体と同じ材料から作るかまたは１以上の異なる材料から構築することができる；例えば、塔の上部は３００シリーズステンレス鋼パッキングを含み、塔の下部はＨＡＳＴＥＬＬＯＹ（登録商標）Ｂ－２パッキングを含む。トレイをＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０において用いることができる。有孔プレートトレイはＭＡＡポリマー蓄積に対して特に耐性であることが判明しているので有効である。本発明において用いられる「有孔プレートトレイ（ｐｅｒｆｏｒａｔｅｄ　ｐｌａｔｅ　ｔｒａｙ）」なる用語は、平面部分を貫通する複数の孔を有する平面部分を含むトレイを意味する。これらに限定されないが、堰、下降管、バッフル、ディストリビューター、バルブ、バブルキャップ、およびドレン穴を包含する任意のトレイ機構も存在してよい。有孔プレートトレイの例は、シーブトレイ、デュアルフロートレイ、およびコンビネーションバルブおよび有孔トレイを包含する。２つの理論的分離段階がＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０内で望ましい。トレイを用いるならば、２～１０の有孔プレートトレイを用いるのが好ましい。

【００２７】

塔のボトムでの温度を最低限に抑えるために、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０を真空下で操作することができる。例えば、一具体例において、塔のボトムでの圧力を４０ｍｍＨｇ～８０ｍｍＨｇに維持して、塔のボトムを７０℃から１１０℃の範囲の温度で操作できるようにすることができる。

【００２８】

少なくとも一つの熱交換器をＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０の加熱装置として用いることができる。緩熱蒸気はこれらの熱交換器の有効な熱源である。リボイラーが熱交換器として用いられるならば、これは蒸留塔の内部であっても、外部であってもよい。ボルテックスブレーカーもＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０のボトムにおいて有用である。

【００２９】

メタクリル酸の重合を阻害するために、水溶性または有機可溶性重合禁止剤をＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に添加するのが有用であることが多い。適当な例としては、これらに限定されないが：ヒドロキノン（ＨＱ）；４－メトキシフェノール（ＭＥＨＱ）；４－エトキシフェノール；４－プロポキシフェノール；４－ブトキシフェノール；４－ヘプトキシフェノール；ヒドロキノンモノベンジルエーテル；１，２－ジヒドロキシベンゼン；２－メトキシフェノール；２，５－ジクロロヒドロキノン；２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン；２－アセチルヒドロキノン；ヒドロキノンモノベンゾエート；１，４－ジメルカプトベンゼン；１，２－ジメルカプトベンゼン；２，３，５－トリメチルヒドロキノン；４－アミノフェノール；２－アミノフェノール；２－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェノール；２－メルカプトフェノール；４－メルカプトフェノール；カテコールモノブチルエーテル；４－エチルアミノフェノール；２，３－ジヒドロキシアセトフェノン；ピロガロール－１，２－ジメチルエーテル；２－メチルチオフェノール；ｔ－ブチルカテコール；ジ－ｔｅｒｔ－ブチルニトロキシド；ジ－ｔｅｒｔ－アミルニトロキシド；２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；４－オキソ－２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；４－ジメチルアミノ－２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；４－アミノ－２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；４－エタノールオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－ピペリジニルオキシ；２，２，５，５－テトラメチル－ピロリジニルオキシ；３－アミノ－２，２，５，５－テトラメチル－ピロリジニルオキシ；２，２，５，５－テトラメチル－１－オキサ－３－アザシクロペンチル－３－オキシ

；２，２，５，５－テトラメチル－３－ピロリニル－１－オキシ－３－カルボン酸；２，２，３，３，５，５，６，６－オクタメチル－１，４－ジアザシクロヘキシル－１，４－ジオキシ；４－ニトロソフェノレートの塩；２－ニトロソフェノール；４－ニトロソフェノール；ジメチルジチオカルバミン酸銅；ジエチルジチオカルバミン酸銅；ジブチルジチオカルバミン酸銅；サリチル酸銅；メチレンブルー；鉄；フェノチアジン（ＰＴＺ）；３－オキソフェノチアジン；５－オキソフェノチアジン；フェノチアジン二量体；１，４－ベンゼンジアミン；Ｎ－（１，４－ジメチルペンチル）－Ｎ’－フェニル－１，４－ベンゼンジアミン；Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－１，４－ベンゼンジアミン；Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンおよびその塩；酸化窒素；ニトロソベンゼン；ｐ－ベンゾキノン；またはその異性体；これらの２以上の混合物；前記の１以上と分子酸素との混合物が挙げられる。

【００３０】

阻害剤は単独で使用できるか、または適当な希釈剤と組み合わせることができる。好ましい希釈剤としては、これらに限定されないが、ＭＡＡ、水、およびアセトンを含む有機混合物が挙げられる。ヒドロキノン（ＨＱ）阻害剤はＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０における使用に特に有効であり、直接、または希釈剤と共にＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。用いられる場合、阻害剤は、１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ軽質留分塔フィードあたり１ｋｇ～１０ｋｇのＨＱの割合、例えば、１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ軽質留分塔フィードあたり１．３ｋｇ～８ｋｇのＨＱの割合で添加することができる。別の例は、１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ軽質留分塔フィードあたり１．５ｋｇ～５ｋｇのＨＱである。

【００３１】

フェノール系阻害剤、例えばＨＱおよびＭｅＨＱを使用する場合、阻害剤の有効性を向上させるために酸素含有ガスを蒸留塔に添加することができる。本発明において用いられる「酸素含有ガス」なる用語は、０．０１％から１００％までの酸素を含むガスを意味する。酸素含有ガスは、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０およびその塔付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。操作温度および圧力は精製システム内の引火限界および酸素溶解度に影響を及ぼし、これらの特性は酸素含有ガスについて使用される適当な酸素濃度を決定する際に考慮しなければならない。当業者らはこれらのファクターを考慮することができ、純粋な酸素または大気が一般的に用いられうる。驚くべきことに、本発明者らは酸素添加に関して従来考慮されなかった精製システム内での阻害－すなわち、ＭＡＡ含有流れそれ自体内での高酸素濃度を回避すること－の有効性に影響を及ぼす重要なファクターがあることを見いだした。酸素濃度が阻害剤濃度に対して高い場合、酸素はモノマーラジカルの形成を促進することにより実際に重合速度を増大させることができる。この理由のために、阻害剤が存在しない場合に酸素含有ガスをＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に添加することは推奨されない。さらに、酸素含有ガスおよび阻害剤が精製システムに添加される場合、酸素含有ガスを阻害剤添加速度に対して規定された割合で添加することができる。最適の酸素対阻害剤比は、使用される阻害剤に関して変化するであろう。

【００３２】

ＨＱが選択された阻害剤である場合、精製システムに添加される、酸素含有ガスフィードとＨＱ阻害剤フィードの比は、０．６５モル～１０モル$O_2$／モルＨＱ、例えば、１モル～８．５モル$O_2$／モルＨＱまたは１．５モル～６モル$O_2$／モルＨＱに維持されうる。

【００３３】

ＭＥＨＱが選択された阻害剤である場合、精製システムに添加される、酸素含有ガスフィードとＭＥＨＱ阻害剤フィードの比は、１モル～１１．５モル$O_2$／モルＭＥＨＱ、例えば、１．５モル～９モル$O_2$／モルＭＥＨＱまたは２モル～６モル$O_2$／モルＭＥＨＱに維持されうる。

【００３４】

軽質留分オーバーヘッド流れ１０５は、他の場所（例えばＭＡＡプロセス）で使用するためにリサイクルしてもよいし、またはアセトン回収容器に送ってもよい。縮合重合を最小限に抑えるために、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０およびその付属部品（コンデンサーおよび相互連結蒸気ラインを含む）上の蒸気スペースをＭＡＡの露点より高い温度に維持することができる。断熱および電気または蒸気トレーシングがこの目的のために有効である。

【００３５】

ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０から除去された後に、軽質留分オーバーヘッド流れ１０５が１以上のコンデンサー（図示せず）中で凝縮されるならば、流れ中のＭＡＡが凍結するのを回避するために、１６℃より高い温度の冷媒をコンデンサーにおいて使用することができる。特定の態様においては、１６℃～３５℃の範囲の温度の水がコンデンサーの冷媒として使用される。一具体例において、凝縮物の一部を再循環ライン（図示せず）を通ってコンデンサーと任意にコンデンサーの蒸気インレットラインに再循環させて、付着物を最小限に抑え、コンデンサー効率を向上させることができる。凝縮物を再循環ラインから外部に自由に流出させるか、またはチューブシート、コンデンサー内部表面、および／またはインレット蒸気ライン内壁に適用することができる。阻害剤がコンデンサーに添加されるならば、これは阻害剤の分配を向上させるためにこの凝縮物再循環流れ中に添加されるう。もう一つの例において、凝縮物をＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０および／またはその付属部品の内部表面上にスプレーできる装置にこの凝縮物再循環流れの少なくとも一部を通して、重合可能な凝縮物を洗い流すことができる。

【００３６】

もう一つの具体例において、任意の部分コンデンサー配列（図示せず）が用いられ、ここにおいて、軽質留分オーバーヘッド流れ１０５は、少なくとも一つのＭＡＡ／水流れおよび一つの水／アセトン流れを含む２以上の流れに分割される。このようにして、ＭＡＡ／水流れをＭＡＡプロセス中に直接リサイクルすることができ、水／アセトン流れを、アセトン回収操作、スクラバー、またはフレアなどの別のプロセスに導くことができる。

【００３７】

ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０のボトムセクションから抜き取られるのは、典型的にはＭＡＡおよび重質留分、例えばＨＩＢＡを含有し、一般に実質的にはアセトンおよび水のないボトム流れ１１５である。ボトム流れ１１５を第二の不純物除去装置、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０に供給する。ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０において、粗ＭＡＡ製造プロセスにおいて生じる重質留分不純物をＭＡＡから分離する。重質留分不純物は、これらに限定されないが、イソ酪酸、ＨＩＢＡ、メシチルオキシド、ＭＯＭＰＡ、メチルメタクリレート、プロピオン酸、メタクリルアミド、スルフェートおよびＰＴＺを包含する。ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０およびその塔付属部品は好ましくはＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０についてすでに記載したような腐食耐性物質で構築される。

【００３８】

トレイまたはパッキングなどの内部成分を必要に応じてＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０において用いることができる。もし存在するならば、内部成分は塔それ自体と同じ材料で作ってもよいし、あるいは１以上の異なる材料から構築してもよい；例えば、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の上部は３００シリーズステンレス鋼トレイを含み、一方、塔の下部は９０４Ｌトレイを含むことができる。トレイ、例えば有孔プレートトレイは、ＭＡＡポリマー蓄積に対して特に耐性であることが判明しているので、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０において用いることができる。少なくとも５の理論的分離段階がＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０内で望ましいことが確認された。トレイを使用するならば、５～１５の有孔プレートトレイを使用するのが好ましい。さらに、ボトム温度を最低に抑えるために、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０を真空下で操作することが可能である。例えば、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０のボトムでの圧力は５０ｍｍＨｇ～１００ｍｍＨｇに維持され、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０のボトムが８０℃～１２０℃の範囲の温度で操作されるようにするべきである。

【００３９】

少なくとも一つの熱交換器（図示せず）をＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の加熱装置として使用することができる。緩熱蒸気が熱交換器の熱源として好ましい。リボイラーを熱交換器として用いるならば、これは塔の内部であっても、外部であってもよい。ボルテックスブレーカーもＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０のボトムにおいて有用である。

【００４０】

重質留分、例えば、ＨＩＢＡおよび他の不純物は、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０のボトムから重質留分ボトム流れ１３０を経て除去される。ＨＰＭＡＡ重質留分塔ボトム流れ１３０は廃棄されうるが、任意にこの流れのいくつかの成分を回収し、燃料として用いることができる。任意に、ボトム流れ１３０をさらに独立したストリッピングシステム（図示せず）において処理して、残存するＭＡＡを回収することができる。独立したストリッピングシステムの一具体例（図示せず）において、ボトム流れ１３０を１以上のガラスで裏打ちされたストリッピング容器中で生蒸気（ＭＡＡ含有重質留分塔ボトム流れと直接接触するようになる流れ）で加熱することができる。ＭＡＡの回収を最大にするために、ストリッピング容器を大気圧以下で操作することができる。回収されたＭＡＡを、例えばＭＡＡプロセスまたはメタクリル酸エステルプロセス中にリサイクルすることができる。一具体例において、硫黄を回収するために、重質留分塔ボトムはさらに廃硫酸ユニットにおいて、単独またはＡＣＨベースのＭＡＡプロセス酸残留物、ＡＣＨベースのＭＭＡプロセス酸残留物、およびアクリルエステルプロセス酸残留物から選択される廃酸流れと組み合わせて処理される。

【００４１】

縮合重合を最小限に抑えるために、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０およびその付属部品（コンデンサーおよび相互連結蒸気ラインを含む）上の蒸気スペースをＭＡＡの露点より高い温度に維持することができる。断熱および電気または蒸気トレーシングがこの目的に有効である。

【００４２】

ＨＰＭＡＡ重質留分オーバーヘッド流れ１２５は著しい量のＭＡＡならびに水、アセトン、および他の軽質留分を含有する。軽質留分の少なくとも一部を除去するために、オーバーヘッド流れ１２５は１以上のコンデンサー（図示せず）において少なくとも部分的に凝縮させることができる。オーバーヘッド流れ１２５がこのように凝縮されるならば、流れ中のＭＡＡの凍結を回避するために、予熱された水をコンデンサーにおいて用いることができる。生成物流れ１３５の所望の純度を維持するために、しばしば凝縮物の一部を、重質留分リフラックス流れ１５５を経てＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０に戻す必要がある。戻される凝縮物のフラクションは、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の操作条件および生成物流れ１３５において望ましいＭＡＡ純度によって０％から１００％まで変化し得る。一具体例において、付着物を最小限に抑え、コンデンサー効率を向上させるために、凝縮物の一部をコンデンサーと任意にコンデンサーインレットラインに再循環させることができる。凝縮物を再循環ラインから自由に流出させるてもよいし、あるいはチューブシート、コンデンサー内部表面、および／またはインレット蒸気ライン内壁に適用することができる。阻害剤がコンデンサーに添加されるならば、これは阻害剤の分散を向上させるためにこの凝縮物再循環流れ中に添加される。もう一つの例において、この凝縮物再循環流れの少なくとも一部を、凝縮物をＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０および／またはその付属部品の内部表面上にスプレーできる装置を通して、重合可能な凝縮物を洗い流すことができる。ＭＡＡおよび軽質留分不純物を含む残存する凝縮物を次にＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に重質留分塔リサイクル流れ１６５として戻す。

【００４３】

塔１２０のトップからではなく、プロセスの第二の蒸留塔のサイドから、すなわち、図１に示すＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０から生成物流れ１３５を除去することにより、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の操作が向上され、高純度のＨＰＭＡＡが製造される。この構造は、「サイドドロー」構造と呼ばれる。ＨＰＭＡＡの純度の増大は、塔のトップでのトレイよりも軽質留分不純物が少ないＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の中間セクションにおける

トレイ組成のためにサイドドロー構造を使用することにより達成できる。

【００４４】

さらに、最高温度は、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０のボトムで起こり、ポリマーまたは形成され得る他の望ましくない不溶性不純物は、塔のボトムから直接抜き取られるＨＰＭＡＡ生成物に対してサイドドロー流れ中に存在する可能性が低い。生成物流れ１３５の当該分野において公知の手段を通した任意の濾過を用いることができるが、この具体例におけるサイドドロー構造の使用は、ＨＰＭＡＡ生成物流れにおける潜在的な不溶性不純物の量を減少させることができる。したがって、濾過の必要性は最小限に抑えられるかまたはおそらくは排除され、操作費用が軽減される。サイドドロー構造は、本発明に従って、第二の塔が重質留分塔でなく、軽質留分塔である場合でさえも、２塔精製システムの第二の蒸留塔に代わりに適用することができる。これは、図３に示す具体例の記載と関連して以下で明らかにされる。

【００４５】

図２は、図１の重質留分除去塔１２０に関する使用に適用されるサイドドロー構造の一具体例を表す概略断面図である。このサイドドロー構造は、シーブトレイなどの有孔蒸留トレイに関して使用することができるが、他のタイプのトレイに関する使用についても好適である。図２に示すように、配管接続２００は蒸留塔２０２の内壁で作られる。図１の具体例に関して、図２の蒸留塔２０２は重質留分除去塔１２０と類似している。図２に示す配管接続は、下降管２１０における液体の蓄積を、開口部２０５を通って抜き取ることができるようにする。インレット堰２２５は、サイドドロートレイ２２０上への下降管２１０からの流出を制限し、これにより開口部２０５を通って液体を流出させるように下降管２１０における十分な液体ヘッドが維持される。この液体流出は、サイドドロー生成物流れ１３５である。堰２２５の適当な高さは、下降管２１０内の液体の高さ２１５（「下降管バックアップ」ともいう）、サイドドロートレイ２２０上の圧力、下降管クリアランス２３０、サイドドロー生成物流れ１３５の所望の流速、および開口部２０５の直径を包含する多くの変数によって変わる。蒸留設計の通常の熟練者らはインレット堰２２５について適当な高さを選択することができる。例えば、可能な一配列において、下降管２１０内の液体の高さ２１５は１１インチ（２７．９４ｃｍ）であり、サイドドロートレイ２２０上の圧力は４５ｍｍＨｇであり、下降管クリアランス２３０は３／４インチ（１．９１ｃｍ）であり、サイドドロー生成物流れ１３５の所望の流速は約１１０００ｋｇ／時であり、開口部２０５の直径は３インチ（７．６２ｃｍ）であり、堰２２５の高さは６インチ（１５．２４ｃｍ）である。

【００４６】

前記のような１以上の阻害剤をＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０に希釈剤の有無にかかわらず添加することが有用である場合が多い。阻害剤はＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。

【００４７】

ＨＱ阻害剤を使用する場合、阻害剤は、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィード１０００００ｋｇあたり１ｋｇ～１０ｋｇのＨＱの割合、例えば、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィード１００００ｋｇあたり１．３ｋｇ～８ｋｇのＨＱの割合、またはＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィード１００００ｋｇあたり１．５ｋｇ～５ｋｇのＨＱの割合で添加することができる。

【００４８】

ＭＥＨＱが特に有効な阻害剤であり、直接、またはＭＡＡなどの希釈剤とともに、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０およびその付属部品全体にわたって１以上の場所において添加することができる。使用される場合、ＭＥＨＱは１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔フィード流れ１１５につき１ｋｇ～１５ｋｇのＭＥＨＱの割合、例えば、１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔フィード流れ１１５につき１．５ｋｇ～１２ｋｇのＭＥＨＱの割合、または１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔フィード流れ１１５につき２ｋｇ～９ｋｇのＭＥＨＱの割合で添加することができる。

【００４９】
前記のように、フェノール系阻害剤、例えばＨＱおよびＭＥＨＱを使用する場合、阻害剤の有効性を向上させるために酸素含有ガスを蒸留塔に添加することができる。酸素含有ガスをＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０に関する操作条件および装置および推奨される酸素対阻害剤の比は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に関して記載したのと同じである。
【００５０】
ＨＰＭＡＡ生成物流れのサイドドロー除去は、ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０において使用される阻害剤の選択肢の数を増大させる。これは、阻害剤が一般にボトム流れから蒸留塔１２０を出る重質留分成分であるという事実による。従って、生成物流れが塔１２０のボトムから抜き取られる一具体例において、任意の添加される阻害剤はこれとともに流出する。対照として、生成物が図１に示すように塔のサイドから抜き取られる場合、阻害剤は全て生成物とともに抜き取られるわけではない。従って、図１に示す具体例において、広範囲に及ぶ阻害剤をＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０それ自体に直接供給することができ、サイドドロー流れが除去される地点より下の位置で塔に添加されると仮定すると、生成物ＨＰＭＡＡにおいて望ましくない阻害剤さえも含んでもよい。
【００５１】
従って、いくつかの具体例において、塔のボトムにおけるポリマー形成を最小限に抑えるために、ＰＴＺを直接ＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０の下部セクションに添加することができる。使用されるならば、ＰＴＺは１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィードにつき０．００５ｋｇ～８ｋｇのＰＴＺの割合、例えば１００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィードにつき０．０１ｋｇ～５ｋｇのＰＴＺの割合、または１０００００ｋｇのＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０フィードにつき０．０５ｋｇ～１ｋｇのＰＴＺの割合で添加することができる。
【００５２】
重合を阻害するために、ＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５を貯蔵前に冷却することができる。全ての重合可能なモノマーについて、輸送および貯蔵における重合を防止するために、生成物メタクリル酸が重合禁止剤を含むのが有益である。蒸留塔において使用するのに好適なものとして、上述された任意の阻害剤が本発明の目的のために使用することができる。しかしながら、ＭＡＡを特殊ポリマー製造においてにおいて用いる場合、ＭｅＨＱが阻害剤として最も一般的に用いられ、典型的には２００ｐｐｍから３００ｐｐｍの間の濃度で用いられる。本発明のいくつかの具体例において、ＨＰＭＡＡ生成物流れ阻害剤濃度が最終生成物規格内にあることを確実にするために、変動可能な量のＭｅＨＱ阻害剤をＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５に直接添加することができる。
【００５３】
メタクリル酸は、重合反応においてポリマー製造業者により使用される前にＭｅＨＱ阻害剤が存在してはならないわけでなはい。これは、ＭＡＡが混合物の合計重量に基づいてモノマー混合物の５０重量％未満であるコポリマーの調製に特に当てはまる。このような場合、阻害されていないモノマーについてよりも幾分多い開始剤を使用できる。別法として、ＭｅＨＱはフェノール系阻害剤であるので、特殊ＭＡＡポリマー製造業者の一部は代わりに酸素の不在下で重合反応を行うことを選択し、これによりＭｅＨＱを反応系において実質的に不活性にすることができる。しかしながら、開始剤量を調節するか、または酸素を反応系から排除することは現実的でないならば、使用前にＭｅＨＱ阻害剤を除去するために、メタクリル酸生成物のアルカリ洗浄、適当なイオン交換樹脂での処理、または蒸留などの公知方法を用いることができる。
【００５４】
本発明により製造されるＨＰＭＡＡ生成物流れの例は、ＭＡＡのアッセイが少なくとも９９重量％であり、水が５００ｐｐｍ（０．０５重量％Ｈ２Ｏ）までの濃度で存在し、ＭＡＡのメタクロレイン含量が１０００ｐｐｍ（０．１重量％メタクロレイン）までであり

、ＭＡＡのＨＩＢＡ含量が９０００ｐｐｍ（０．９重量％ＨＩＢＡ）までである（全ての重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００５５】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのもう一つの例は、ＨＰＭＡＡのアッセイが少なくとも９９重量％であり、水が３００ｐｐｍ（０．０３重量％Ｈ２Ｏ）までの濃度で存在し、ＭＰＭＡＡのメタクロレイン含量が５００ｐｐｍ（０．０５重量％メタクロレイン）までであり、ＨＰＭＡＡのＨＩＢＡ含量が５０００ｐｐｍ（０．５重量％ＨＩＢＡ）までである（全ての重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００５６】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのさらにもう一つの例は、ＨＰＭＡＡのアッセイが少なくとも９９重量％であり、水が２００ｐｐｍ（０．０２重量％Ｈ２Ｏ）までの濃度で存在し、ＨＰＭＡＡのメタクロレイン含量が２００ｐｐｍ（０．０２重量％メタクロレイン）までであり、ＨＰＭＡＡのＨＩＢＡ含量が１５００ｐｐｍ（０．１５重量％ＨＩＢＡ）までである（全ての重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００５７】

本発明により製造される生成物ＨＰＭＡＡ流れのさらなる例は、ＨＰＭＡＡのアッセイが少なくとも９９重量％であり、水が１５０ｐｐｍ（０．０１５重量％Ｈ２Ｏ）までの濃度で存在し、ＨＰＭＡＡのメタクロレイン含量が５０ｐｐｍ（０．００５重量％メタクロレイン）までであり、ＨＰＭＡＡのＨＩＢＡ含量が１０００ｐｐｍ（０．１０重量％ＨＩＢＡ）までである（全ての重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００５８】

本発明により製造されるＨＰＭＡＡ生成物流れの一例は、さらに、ＨＰＭＡＡのＭＯＭＰＡとＭＭＡとの合計含量が１０００ｐｐｍ（ＭＯＭＰＡとＭＭＡの両方で０．１重量％）までであり、ＨＰＭＡＡのメタクリルアミド含量が７５０ｐｐｍ（０．０７５重量％ＭＡＭ）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００５９】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのもう一つの例は、さらに、ＨＰＭＡＡのＭＯＭＰＡとＭＭＡとの合計含量が５００ｐｐｍ（ＭＯＭＰＡとＭＭＡの両方で０．０５重量％）までであり、ＨＰＭＡＡのメタクリルアミド含量が５００ｐｐｍ（０．０５重量％ＭＡＭ）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６０】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのさらにもう一つの例は、さらに、ＨＰＭＡＡのＭＯＭＰＡとＭＭＡとの合計含量が２００ｐｐｍ（ＭＯＭＰＡとＭＭＡの両方で０．０２重量％）までであり、ＨＰＭＡＡのメタクリルアミド含量が１００ｐｐｍ（０．０１重量％ＭＡＭ）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６１】

本発明により製造される生成物ＨＰＭＡＡ流れのさらにもう一つ例は、さらに、ＨＰＭＡＡのＭＯＭＰＡとＭＭＡとの合計含量が１００ｐｐｍ（ＭＯＭＰＡとＭＭＡの両方で０．０１重量％）までであり、ＨＰＭＡＡのメタクリルアミド含量が２５ｐｐｍ（０．００２５重量％ＭＡＭ）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６２】

本発明により製造されるＨＰＭＡＡ生成物流れの例は、さらに、ＨＰＭＡＡ生成物流れの酢酸含量が１０００ｐｐｍ（０．１重量％酢酸）までであり、アセトン含量が８００ｐｐｍ（０．０８重量％アセトン）までであり、アクリル酸含量が４００ｐｐｍ（０．０４

重量％アクリル酸）までであり、プロピオン酸含量が２００ｐｐｍ（０．０２重量％プロピオン酸）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６３】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのもう一つの例は、さらに、ＨＰＭＡＡ生成物流れの酢酸含量が７５０ｐｐｍ（０．０７５重量％酢酸）までであり、アセトン含量が４００ｐｐｍ（０．０４重量％アセトン）までであり、アクリル酸含量が２００ｐｐｍ（０．０２重量％アクリル酸）までであり、プロピオン酸含量が１５０ｐｐｍ（０．０１５重量％プロピオン酸）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６４】

本発明のＨＰＭＡＡ生成物流れのさらにもう一つの例は、さらに、ＨＰＭＡＡ生成物流れの酢酸含量が２００ｐｐｍ（０．０２重量％酢酸）までであり、アセトン含量が５０ｐｐｍ（０．００５重量％アセトン）までであり、アクリル酸含量が２５ｐｐｍ（０．００２５重量％アクリル酸）までであり、プロピオン酸含量が１００ｐｐｍ（０．０１重量％プロピオン酸）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６５】

本発明により製造されるＨＰＭＡＡ生成物流れのさらなる例は、さらに、ＨＰＭＡＡ生成物流れの酢酸含量が１００ｐｐｍ（０．０１重量％酢酸）までであり、アセトン含量が２５ｐｐｍ（０．００２５重量％アセトン）までであり、アクリル酸含量が１０ｐｐｍ（０．００１重量％アクリル酸）までであり、プロピオン酸含量が５０ｐｐｍ（０．００５重量％プロピオン酸）までである（全重量百分率はＨＰＭＡＡ生成物流れの合計重量に基づく）組成物を包含する。

【００６６】

改良されたＨＰＭＡＡ精製システムのもう一つの例を図３に示す。この具体例は、本発明に従って粗ＭＡＡ流れ３００を精製してＨＰＭＡＡ生成物流れにするために「逆順序（ｒｅｖｅｒｓｅ－ｏｒｄｅｒ）」の構造を利用する。粗ＭＡＡ流れ３００をまず第一の不純物除去装置、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０に供給する。ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０において、ＨＩＢＡを含む重質留分を塔のボトムからライン３１５を通って除去する。当業者には理解されるように、この具体例において重質留分を早期に除去することにより、次の塔におけるＨＩＢＡの水および軽質留分への分解が最小限に抑えられる。

【００６７】

ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０およびその塔付属部品は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０についてすでに記載したように、好ましくは腐食耐性材料で構築される。内部成分、例えばトレイまたはパッキングをＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０において必要に応じて用いることができる。内部成分は、もし存在するならば塔自体と同じ材料から作るかまたは１以上の異なる材料から構築することができる。トレイ、例えば有孔プレートトレイがＭＡＡポリマー蓄積に対して特に耐性であることが判明しているので、これらをＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０において使用することができる。少なくとも５の理論的分離段階がＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０内で望ましいことが確認された。トレイを使用するならば、５～１５の有孔プレートトレイを使用するのが好ましい。塔のボトムでの温度を最低に抑えるために、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０を真空下で操作することが可能である。例えば、一具体例において、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０のボトムでの圧力は５０ｍｍＨｇ～９０ｍｍＨｇに維持され、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０のボトムが８５℃～１２５℃の範囲の温度で操作されるようにする。少なくとも一つの熱交換器（図示せず）をＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０の加熱装置として使用することができる。緩熱蒸気が熱交換器の熱源として有効に使用される。リボイラーを熱交換器として用いるならば、これは塔の内部であっても、外部であってもよい。ボルテックスブレーカーもＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０のボトムにおいて有用である。

【００６８】
いくつかの阻害剤が処理前から粗ＭＡＡ中に存在し得るが、前記のような阻害剤を希釈剤の有無にかかわらずＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０に添加するのが有用であることが多い。ＨＱ阻害剤は特に有効であり、直接または水などの希釈剤とともに、ＨＰＭＡＡ高沸点留部分塔３１０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。もし使用するならば、阻害剤を、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０へのフィード１０００００ｋｇあたり１ｋｇから１０ｋｇのＨＱの割合、例えば、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０へのフィード１００００００ｋｇあたり１．３ｋｇから８ｋｇのＨＱの割合、またはＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０へのフィード１００００００ｋｇあたり１．５ｋｇから５ｋｇのＨＱの割合で添加することができる。

【００６９】
前記のように、フェノール系阻害剤、例えばＨＱおよびＭＥＨＱを使用する場合、阻害剤の有効性を向上させるために酸素含有ガスを蒸留塔に添加することができる。酸素含有ガスをＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０に関する操作条件および装置および推奨される酸素対阻害剤の比は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に関して記載したのと実質的に同じである。

【００７０】
ＨＩＢＡ、および他の重質留分不純物は、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０のボトムから流れ３１５を経て除去され、廃棄してもよいし、燃料として使用するために回収してもよい。任意に、重質留分塔ボトムは、残存するＭＡＡを回収するために独立したストリッピングシステムにおいてさらに処理することができる。独立したストリッピングシステムの一具体例（図示せず）において、重質留分塔ボトムは１以上のガラスで裏打ちされたストリッピング容器中で生蒸気で加熱される。ＭＡＡの回収を最大にするために、ストリッピング容器を減圧下で操作することができる。一具体例において、重質留分塔ボトムを廃硫酸ユニットにおいて、単独またはＡＣＨベースのＭＡＡプロセス酸残留物、ＡＣＨベースのＭＭＡプロセス酸残留物、およびアクリルエステルプロセス酸残留物を含む群から選択される廃酸流れとの組み合わせにおいてさらに処理して、硫黄を回収することができる。

【００７１】
ＨＰＭＡＡ重質留分塔オーバーヘッド流れ３０５はかなりの量のＭＡＡならびに水、アセトン、他の軽質留分、および微量の重質留分を含有する。ＨＰＭＡＡ重質留分オーバーヘッド流れ３０５は、１以上のコンデンサー（図示せず）において少なくとも部分的に凝縮することができる。さらに、凝縮された流れをリフラックス流れ３５５およびフィード流れ３６５に分割することができる。

【００７２】
軽質留分塔フィード流れ３６５の必要とされる純度を維持するために、しばしば凝縮物の一部を重質留分塔３１０にリフラックス流れ３５５を介して戻す必要があり；戻される凝縮物のフラクションは、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０の操作条件およびフィード流れ３６５の所望の純度レベルによって、０％～１００％まで変化し得る。残存する凝縮物を次いでフィード流れ３６５を介してＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０に移す。流れにおけるＭＡＡの凍結を回避するために予熱された水を重質留分塔コンデンサー（図示せず）において使用することができる。縮合重合を最小限に抑えるために、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０上の蒸気スペース、およびコンデンサーおよび相互連結蒸気ラインを包含するその付属部品をＭＡＡの露点より高い温度に維持することができる。断熱および電気または蒸気トレーシングがこの目的について有効である。

【００７３】
一具体例において、凝縮物の一部をコンデンサー（図示せず）、および任意にコンデンサーインレットラインに再循環させて、付着物を最小限に抑え、コンデンサー効率を向上させることができる。凝縮物を再循環ラインから外部に自由に流出させるか、またはチューブシート、コンデンサー内部表面、および／またはインレット蒸気ライン内壁に適用す

ることができる。阻害剤がコンデンサーに添加されるならば、これは阻害剤の分配を向上させるためにこの凝縮物再循環流れに添加される。一具体例において、この凝縮物再循環流れの少なくとも一部を、凝縮物をＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０および／またはその付属部品の内部表面上にスプレーできる装置を通して、重合可能な凝縮物を洗い流すことができる。

【００７４】

ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０は、水、アセトンおよび他の軽質留分不純物が存在する場合にこれをＭＡＡから流れ３２５を介して除去する。部分コンデンサー配列（図示せず）を使用することができ、ここにおいて流れ３２５は少なくとも部分的に凝縮されて液体になる。流れ３２５がこのように凝縮されるならば、予熱された水を冷媒として用いて流れ３２５におけるＭＡＡの凍結を回避することができる。縮合重合を最小限に抑えるために、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０上の蒸気スペース、およびコンデンサーおよび相互接続蒸気ラインを包含するその付属部品をＭＡＡの露点より高い温度に維持することができる。断熱および電気または蒸気トレーシングがこの目的について有効である。一具体例において、凝縮物の一部をコンデンサーおよび任意にコンデンサーインレットラインに再循環させて、付着物を最小限に抑え、コンデンサー効率を向上させることができる。凝縮物を再循環ラインから外部に自由に流出させるか、またはチューブシート、コンデンサー内部表面、および／またはインレット蒸気ライン内壁に適用することができる。阻害剤がコンデンサーに添加されるならば、これは阻害剤の分配を向上させるためにこの凝縮物再循環流れに添加される。一具体例において、この凝縮物再循環流れの少なくとも一部を、凝縮物をＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０および／またはその付属部品の内部表面上にスプレーできる装置を通して、重合可能な凝縮物を洗い流すことができる。

【００７５】

ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０およびその塔付属部品は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０についてすでに記載したように、好ましくは腐食耐性材料で構築される。内部成分、例えばトレイまたはパッキングをＨＰＭＡＡ重質留分塔３２０において必要に応じて用いることができる。内部成分は、もし存在するならば塔自体と同じ材料から作るかまたは１以上の異なる材料から構築することができる。有孔プレートトレイがＭＡＡポリマー蓄積に対して特に耐性であることが判明しているので、特に有効である。少なくとも２の理論的分離段階がＨＰＭＡＡ重質留分塔３２０内で望ましいことが確認された。トレイを用いるならば、２～１０の有孔プレートトレイを使用するのが好ましい。ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０は、ボトム温度を最低にするために、真空下（すなわち、大気圧以下）で操作することができる。一具体例において、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０のボトムでの圧力は６０ｍｍＨｇ～１００ｍｍＨｇに維持され、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０のボトムが７５℃～１１５℃の範囲の温度で操作されるようにする。

【００７６】

少なくとも一つの熱交換器（図示せず）をＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０の加熱装置として使用することができる。緩熱蒸気が熱交換器の熱源として好ましい。リボイラーを熱交換器として用いるならば、これは塔の内部であっても、外部であってもよい。ボルテックスブレーカーもＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０のボトムにおいて有用である。

【００７７】

ＨＰＭＡＡ生成物流れ３５０は、９９％以上の純度を有し、０．０５％未満の水を含有する塔３２０のサイドからＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０を出る。流れ３５０の配管を塔３２０のサイドに連結するために、適当な連結手段、例えば前記の、図２に示すようなものが使用される。重質留分除去塔１２０のサイドドローと同様に、図３のＨＰＭＡＡ軽質留分塔のサイドドローの詳細を図２に示す。図３の逆順序のプロセスに関して、図２に示す蒸留塔２０２はＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０である。同様に、開口部２０５を出る流れは生成物流れ３５０である。生成物流れ３５０は重合を阻害するために貯蔵前に冷却することができる。

【００７８】

生成物流れ３５０の任意の濾過を図１に示す前記具体例において記載したように使用することができるが、この具体例におけるサイドドロー構造の使用は、ＨＰＭＡＡ生成物流れにおける潜在的な不純物の量を減少させることができる。従って、濾過の必要性を最小限に抑え、操作費用を減少させることができる。

【００７９】

図３に示すように、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０のボトムに蓄積し得る重質留分不純物は、流れ３３０を介して除去され、ＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０にリサイクルされる。このリサイクル工程により、流れ３３０中に存在するＭＡＡを塔３１０中に回収できる。流れ３３０中に存在する任意の重質留分および望ましくない不純物は、流れ３１５中の他の重質留分成分とともにＨＰＭＡＡ重質留分塔３１０から流出する。

【００８０】

阻害剤、例えば前記のようなものをＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０に、任意に希釈剤とともに添加することが有用であることが多い。阻害剤をＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０およびその付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。

【００８１】

ＨＰＭＡＡ生成物流れ３５０のサイドドロー除去は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０において使用される阻害剤の選択肢の数を増大させる。これは、阻害剤が一般にそのボトムから蒸留塔を出る高沸点成分であるという事実による。従って、生成物流れが塔のボトムから抜き取られる場合、塔に添加される任意の阻害剤はこれと共に出ていく。対照的に、生成物が塔のサイドから抜き取られる場合、生成物除去地点より下、例えば、サイドドロートレイより下で塔に添加される任意の阻害剤は、生成物とともに抜き取られず；むしろ生成物は除去するために塔のボトムに落下する。従って、図３に示す逆順序の具体例において、広範囲に及ぶ阻害剤をＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０において使用することができ、異なる阻害剤を必要に応じてＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０における異なる位置で添加することができる。

【００８２】

ＰＴＺはＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０のボトムにおけるポリマー形成を最小限に抑えるために特に有用である。使用される場合、ＰＴＺは（任意に希釈剤とともに）サイドドロートレイより下のＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０上の一地点で、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり０．００５ｋｇ～８ｋｇのＰＴＺの割合、例えばＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり０．０１ｋｇ～５ｋｇのＰＴＺの割合、またはＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり０．０５ｋｇ～１ｋｇのＰＴＺの割合で添加することができる。

【００８３】

ＨＱ阻害剤を使用するならば、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり１ｋｇ～１０ｋｇのＨＱの割合、例えば、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり１．３ｋｇ～８ｋｇのＨＱの割合、またはＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０フィード１００００ｋｇあたり１．５ｋｇ～５ｋｇのＨＱの割合で（任意に希釈剤とともに）添加することができる。

【００８４】

ＭＥＨＱ阻害剤をこの具体例においてＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０に添加することもでき、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０およびその付属部品全体にわたって、直接またはＭＡＡなどの希釈剤とともに添加することができる。一般に、前記のようなＨＰＭＡＡ重質留分塔１２０についてのＭＥＨＱ添加割合を使用するならば、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０において満足できる性能が達成される。ＨＰＭＡＡ生成物流れ阻害剤濃度が最終生成物規格内にあることを確実にするために、任意に、変化し得る量のＭＥＨＱ阻害剤をＨＰＭＡＡ生成物流れ３５０に直接添加することができる。

【００８５】

前記のように、フェノール系阻害剤、例えばＨＱおよびＭＥＨＱを使用する場合、阻害剤の有効性を向上させるために酸素含有ガスを蒸留塔に添加することができる。酸素含有

ガスをＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０およびその塔付属部品全体にわたって１以上の位置において添加することができる。ＨＰＭＡＡ軽質留分塔３２０に関する操作条件および装置および推奨される酸素対阻害剤の比は、ＨＰＭＡＡ軽質留分塔１１０に関して記載したのと実質的に同じである。

【００８６】

かなりの量のＨＩＢＡを含むメタクリル酸生成物から特殊ＭＡＡポリマーを製造することは前記のように困難であることに加えて、粗メタクリル酸中のＨＩＢＡの存在も、本発明の精製プロセスその他を含む精製プロセスにおいて有害な影響を及ぼし得ることが知られている。特に、粗メタクリル酸中に存在するＨＩＢＡは精製中に熱分解して、アセトン、一酸化炭素、および水を含む分解生成物を生じ得る。かかるインサイチュ分解生成物形成は、水およびアセトン除去の目的に対して逆効果であり、望ましい不純物量が少ない生成物ＭＡＡの達成が場合によっては妨げられ得る。

【００８７】

精製中のＨＩＢＡの分解が硫酸などの酸触媒により促進されることが確認されている。１以上のかかる酸触媒は、先の処理の結果として粗メタクリル酸中に存在し得る。たとえば、ＡＣＨプロセスから誘導される粗メタクリル酸は、残存する硫酸またはスルフェート（$SO_4^{-2}$）イオンを提供できる他の化合物を含有することができる。

【００８８】

ＨＩＢＡ分解の程度は、塔のボトムにおける酸触媒濃度、塔ボトム温度、およびボトム滞留時間を包含するいくつかのプロセス変数によって変わる。１以上のこれらの変数を調節することにより、精製中のＨＩＢＡ分解の程度を最小限に抑えることができ、これにより、精製システムにかかる水負荷量を減少させることにより精製プロセスの操作を向上させる。

【００８９】

大気圧未満（トレイ１より下の蒸気スペースにおいて測定）でＭＡＡ精製蒸留塔を操作することにより、１５０℃より低い塔ボトム温度を維持することが可能である。ＭＡＡ精製塔におけるＨＩＢＡ分解を最小限に抑えるために、塔のボトムでの温度を１４５℃以下、例えば１２０℃以下または１００℃以下に維持することができる。塔のボトムでの温度を９０℃以下に維持することもできる。

【００９０】

ＭＡＡ精製塔において低いボトム滞留時間を維持することは、ＨＩＢＡの分解を最小限に抑える働きをする。本発明において使用する場合、「ボトム滞留時間」なる用語は、塔およびその付属部品（これらに限定されないが、リボイラーおよび廃液溜とリボイラー間の相互接続配管を含む）のボトム廃液溜内に所定の単位体積の物質が残存する平均的時間を意味する。一般に、定常操作条件で、塔のボトム（廃液溜）、リボイラー、および関連するボトム配管中の合計プロセス流体体積を計算し、次いでこの合計プロセス流体体積をボトム流れの体積流速（除去速度）で割ることによりボトム滞留時間を決定できる。最大滞留時間は精製装置の物理的寸法（蒸留塔直径など）により最終的に決定されるが、用いられる実際のボトム滞留時間は、溜操作レベル、ボイルアップ速度、塔供給速度、および塔ボトム除去速度などのプロセス操作変数を調節することによりさらに制御することができる。ＨＩＢＡ分解は、ボトム滞留時間が４８時間以下、例えば２４時間以下、または１５時間以下、さらには５時間以下に維持される場合に最小限に抑えることができることが確認されている。

【００９１】

精製におけるＨＩＢＡの分解は、蒸留塔のボトムにおける合計酸触媒濃度（ボトム流れにおいて測定）を、ボトム流れの合計重量に基づいて２．５重量％（２５０００ｐｐｍ）以下、例えば１．５重量％（１５０００ｐｐｍ）以下、または０．５重量％（５０００ｐｐｍ）以下に維持することにより最小限に抑えることができる。これは、精製への粗ＭＡＡフィード中で低い酸触媒濃度を維持するか、またはＭＡＡ蒸発化速度およびボトム滞留時間などの塔操作変数の調節によりボトム組成を調節することにより達成することができ

る。酸触媒の少なくとも一部を中和し、これにより酸触媒濃度を低下させるために、任意の処理法、たとえば安定剤（後記）での処理も用いることができる。

【００９２】

前記方法に加えて、精製前の粗メタクリル酸中のＨＩＢＡ含量を最小限に抑えることにより、ＨＩＢＡの熱分解の問題が少なくとも一部回避される。ＡＣＨプロセスから誘導される粗メタクリル酸の場合において、ＨＩＢＡの形成、およびかくして得られる粗メタクリル酸中の最終ＨＩＢＡ含量を、様々な粗ＭＡＡ製造工程の最適化により最小限に抑えることができる。例えば、加水分解プロセス工程において本質的に無水条件を用いることにより、ＨＩＢＡ形成を最小限に抑えることができる。かかる無水条件は、ＨＩＢＡの形成を最小限に抑えるためのＭＡＡ製造プロセスの加水分解工程における、乾燥アセトンシアノヒドリン、乾燥硫酸（例えば、オレウム）、および$SO_3$添加（単独または組み合わせにおいて）の使用により達成することができる。加えて、高温、長い滞留時間、およびプラグフロー条件の使用（単独または組み合わせにおいて）は、ＭＡＡ製造プロセスの熱変換（ａｋａ：「クラッキング」）工程中のＨＩＢＡのＭＡＭへの変換を向上させる。

【００９３】

粗メタクリル酸のＨＩＢＡ含量は、ＨＩＢＡ中間体を経てＭＡＡを形成しないプロセスの使用によっても最小限に抑えることができることは当業者には明らかであろう。例えば、Ｃ－４ベースのメタクリル酸プロセスは典型的にはメタクロレインを中間体として利用し、従って結果として得られる粗ＭＡＡ生成物中にかなりの量のＨＩＢＡ不純物を含有しないことが無理なく予想できる。低ＨＩＢＡ含量メタクリル酸を得るための前記蒸留プロセスにおけるかかる「低ＨＩＢＡ」粗メタクリル酸流れの精製は、本発明の範囲内である。

【００９４】

精製前に粗メタクリル酸中のＨＩＢＡ含量を最小限に抑えることに加えて、さらに生成物メタクリル酸の品質を向上させ、不純物量を減少させるために、任意のＨＩＢＡ処理法を精製プロセス中、例えば本発明の蒸留法との組み合わせにおいて用いることができる。これらのＨＩＢＡ処理法は、精製中の熱分解を妨げるためのＨＩＢＡの安定化、および精製前のＨＩＢＡの除去を含む。

【００９５】

このような任意の処理法は、粗ＭＡＡ生成物中のＨＩＢＡ含量を最小限に押さえるために単独または前記粗ＭＡＡ製造工程と組み合わせて用いることができる。これらの任意のＨＩＢＡ処理法を使用することにより、前記の任意に処理された生成物メタクリル酸の品質をさらに向上させることができる。

【００９６】

すでに記載したように、ＨＩＢＡの熱分解反応は、硫酸などの酸触媒の存在により触媒されることが見いだされた。これらの酸触媒の少なくとも一部を粗メタクリル酸流れの精製前に中和することにより、ＨＩＢＡの分解を実質的に回避することができる。

【００９７】

このＨＩＢＡ処理法の一具体例において、粗メタクリル酸の、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、苛性、またはアンモニアなどの安定剤での処理は、酸触媒を中和させる働きをする。酸触媒の中和により形成される塩を次いで、公知濾過法により処理されたメタクリル酸から除去し、これによりＨＩＢＡを安定化し、熱分解を実質的に回避できる。

【００９８】

硫酸が粗ＭＡＡ中に存在する酸触媒である一具体例において、酸化マグネシウムが安定剤として使用される。しかしながら、この具体例において、中和の結果生じる実質的に不溶性の硫酸マグネシウム塩は処理後に粗メタクリル酸から濾過されない。処理された粗メタクリル酸を次いで本発明の蒸留プロセスにおいて精製する。蒸留プロセスからの重質留分流れは硫酸マグネシウム（$MgSO_4$）を含み、廃酸回収ユニット（図示せず）においてさらに処理される。廃酸回収ユニットにおける硫酸マグネシウムの存在は、プロセス装

置の腐食の防止に有利である。

【００９９】

別の具体例において、粗メタクリル酸流れを適当なイオン交換樹脂（ＩＥＲ）、例えば塩基性官能基を有する適当なＩＥＲと接触させて、酸触媒を除去することができる。粗ＭＡＡ流れをＩＥＲ床を通すか、またはＩＥＲを直接粗ＭＡＡ流れに添加することにより接触させることができ、続いて処理が完了した後に濾過する。塩基性官能基を有する適当なＩＥＲは、これらに限定されないが、ＡＭＢＥＲＬＹＳＴ（登録商標） Ａ－２１またはＡＭＢＥＲＬＹＳＴ（登録商標） Ａ－２６（両方ともＲｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ）から入手可能）を含む群から選択される１以上を包含する。これらの方法を用いて、ＨＩＢＡを安定化させ、精製中のＨＩＢＡの分解が実質的に回避される。

【０１００】

ＨＩＢＡの安定化と比較して、精製前のＨＩＢＡの分解は、精製プロセスにおけるＨＩＢＡの熱分解を最小限に抑え、粗ＭＡＡ流れ中のＨＩＢＡの濃度を減少させるＨＩＢＡ処理法である。ＨＩＢＡ分解処理法は、粗ＭＡＡ流れを１以上のルイス酸成分（例えば、強ルイス酸）と接触させることを含む。ルイス酸成分は、硫酸、リン酸、「超酸」（例えば、$TiOSO_4-H_2SO_4$または$ZrOSO_4-H_2SO_4$）、酸性官能基を有するイオン交換樹脂（これらに限定されないが、Ｒｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ）から入手可能なＡＭＢＥＲＬＹＳＴ（登録商標）１５など）、およびその組み合わせを含み得る。ルイス酸の添加後、混合物を次いで例えば９０℃以上に加熱して、最終精製前にＨＩＢＡを実質的に分解して、水、アセトン、および一酸化炭素にする。かかるＨＩＢＡ分解生成物は前記の本発明の精製プロセスにおいて軽質留分として除去され、その結果、少量の水およびＨＩＢＡ不純物を有するＭＡＡ生成物が得られる。

【０１０１】

ＨＩＢＡ還元の一具体例において、ＨＩＢＡを含むメタクリル酸を２０％$H_2SO_4$と組み合わせ、少なくとも１００℃に加熱し、任意に混合する。この混合物の加熱は、大気圧で行われる。ＨＩＢＡを実質的に分解し、結果として得られる軽質留分を次いで本発明の精製法にしたがって蒸留により除去する。

【０１０２】

本発明の開示により、精メタクリル酸、ＨＰＭＡＡ、および低ＨＩＢＡ含量のＨＰＭＡＡを包含する様々なＭＡＡ生成物を製造するために、これらの任意のＨＩＢＡ処理法は単独または他のメタクリル酸精製プロセスと組み合わせて使用することができることは、当業者には明らかであろう。これらの任意のＨＩＢＡ処理法はまた、これらに限定されないが、同時係属出願中の米国特許出願番号１０／４２０，２７３（２００３年４月２２日提出）に記載されている３塔蒸留プロセス、米国特許第３，４１４，４８５号に記載されている溶媒抽出法、ならびに結晶化法およびハイブリッド蒸留／結晶化精製プロセスを包含する他のメタクリル酸精製プロセスにもうまく適用できる。

【実施例】

【０１０３】

実施例１

本発明の精製プロセスに従ってＨＰＭＡＡを製造するために図１および図２に示す種類の２塔サイドドロー精製装置を使用した。この例において、軽質留分塔１１０は、５のシーブトレイを含み、重質留分塔１２０は１０のシーブトレイを含んでいた。各塔内の各トレイの位置は、参照番号を付けて表わされる（一番下のトレイを例えば「トレイ１」とする）。軽質留分塔１１０におけるシーブトレイは１／２”（１．２７ｃｍ）直径の穴および１３％の開放スペースを有する。全ての軽質留分塔トレイはその間に３３インチ（８３．８２ｃｍ）の間隔をあけて設置される。重質留分塔１２０におけるシーブトレイは１／２”（１．２７ｃｍ）直径の穴および１０．２％の開放スペースを有する。重質留分塔１２０におけるトレイは、その間に様々な間隔をあけて設置される：トレイ１～４は互いに

２４インチ（６０．９６ｃｍ）離れ、トレイ５はトレイ４の上方３６インチ（９１．４４ｃｍ）であり、トレイ５～１０は互いに３３インチ（８３．８２ｃｍ）離れて設置される。重質留分塔トレイ７は図２において示し、すでに詳細に記載した種類のサイドドロートレイである。この例において、両方の塔は大気圧未満で操作した。約７２５０ｋｇ／時の粗ＭＡＡフィード流れ１００を軽質留分塔１１０に供給した。粗ＭＡＡフィード流れ１００はＡＣＨプロセスから誘導され、粗ＭＡＡ流れの合計重量に基づいて、９５．０５重量％のＭＡＡ、２．００重量％の水、０．８重量％のＨＩＢＡ、０．２５重量％のメタクリルアミド、０．９０重量％のアセトン、および１．００重量％のＭＯＭＰＡを含んでいた。粗ＭＡＡ流れは重質留分塔リサイクル流れ１６５とともに軽質留分塔１１０のトレイ５（トップ）に同時供給された。水性ＨＱ阻害剤を軽質留分塔１１０に供給し；大気も塔１１０のボトムセクションにＨＱ阻害剤の有効性を確実にするために十分な速度で供給した。５８ｍｍＨｇボトム圧力で９０℃のボトム温度を維持するために十分な蒸気を軽質留分塔リボイラー（図示せず）に供給した。水およびアセトンを含む約９００ｋｇ／時の軽質留分流れ１０５を軽質留分塔１１０から除去した。軽質留分ボトム流れの合計重量に基づいて９８重量％より多いＭＡＡおよび１．０重量％以下の$H_2SO_4$を含む軽質留分ボトム流れ１１５を軽質留分塔１１０から抜き取り、重質留分塔１２０の廃液溜領域（トレイ１の下）に供給した。

【０１０４】

ＭｅＨＱ阻害剤のＭＡＡ中溶液を重質留分塔１２０に提供した。大気も重質留分塔１２０のボトムセクションにＭｅＨＱ阻害剤の有効性を確実にするために十分な速度で供給した。重質留分塔１２０において７５ｍｍＨｇのボトム圧力で１００℃のボトム温度を維持するために十分な蒸気を重質留分塔リボイラー（図示せず）に供給した。オーバーヘッド流れ１２５を重質留分塔１２０の上部セクションから抜き取り、凝縮させ、部分的に還流させた。約２８００ｋｇ／時のＭＡＡ含有重質留分塔リサイクル流れ１６５を軽質留分塔１１０に戻した。ＭＯＭＰＡ、ＭＡＭ、およびＨＩＢＡを含む約１５５０ｋｇ／時のボトム流れ１３０を重質留分塔１２０から除去した。重質留分塔１２０のボトムは、内径２．１ｍであり、作用体積４$m^3$を提供した。リボイラーおよび関連するボトム配管（図示せず）はさらに８．３$m^3$の体積を追加し、合計プロセス流体体積は１２．３$m^3$となった。ボトム除去速度１５５０ｋｇ／時で、結果として得られる滞留時間は約８時間と計算された。

【０１０５】

約５０８０ｋｇ／時のサイドドローＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５を重質留分塔１２０のトレイ７から除去した。サイドドローＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５は、サイドドローＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５の合計重量に基づいて９９．８６０重量％のＭＡＡ、０．１０８重量％のＨＩＢＡ、０．００７重量％のＭＯＭＰＡ、０．００２重量％（２０ｐｐｍ）の酢酸、０．００１重量％（７ｐｐｍ）のＭＭＡ、０．００４重量％のアセトン、および０．０１３重量％の水を含んでいた。サイドドローＨＰＭＡＡ生成物流れ１３５中のメタクリルアミド、アクリル酸、およびメタクロレイン濃度は、検出可能な限界より下であり、生成物色相測定値は２～７ＡＰＨＡ間で変化した。この向上された低不純物グレードのＨＰＭＡＡは、エチレン－ＭＡＡコポリマーおよびイオノマーを含む特殊ＭＡＡポリマーの製造において使用するのに特に望ましい。

【０１０６】

本発明のプロセスの前記例に多くの変更および修正ができることは当業者には明らかであろう。例えば、重質留分塔１２０におけるトレイの合計数の増加は一定の製造速度で製造されるＨＰＭＡＡの純度をさらに増大させる。かかる変化は本発明の範囲内に含まれる。

【０１０７】

さらに、リサイクル流れ１６５および／またはリフラックス流れ１５５の流速における変更も純度またはスループットを増大させるためにできることが理解されるであろう。例えば、リサイクル流れ１６５の流速を増大させることにより、生成物ＭＡＡの純度を増大

させることができるが、スループット（すなわち、生成物ＭＡＡ流れ１３５の製造速度）は同時に減少する。別法として、リサイクル流れ１６５の流速を減少させることにより、生成物ＭＡＡの純度は減少するが、生成物メタクリル酸の製造速度は増大する。経済的観点から、同じプロセス装置の製造速度が低いと、一般に全体的な製造コストが増大し、一方、高速では全体的な製造コストが一般的に下がる。従って、本発明のプロセスを使用して、合計製造コストを生成物純度に対してバランスをとって所定の特殊ＭＡＡポリマー用途について最適の溶液を得ることが可能である。かかる純度対製造コストの最適化－および例えばリボイラーへの蒸気流れおよび阻害剤添加速度などの関連する操作パラメータの必要とされる調節は本発明のプロセスおよび生成物の前記記載事項により当業者らがおこなうことができる。

【０１０８】

本明細書に記載した本発明は、目的を実行し、記載された目的および利点、ならびにこれに固有のその他のものを達成するためによく適合される。本発明のいくつかの具体例を記載したが、本発明の目的および範囲から逸脱することなく、手順、プロセス、操作条件および装置において多くの変更を行うことができる。例えば、本発明の精製プロセスは、プロセスの一部として粗ＭＡＡ流れを含む任意の工業プロセスにうまく適用できる。これらおよび他の同様の修正は当業者には容易に理解され、本発明の精神および範囲内に含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【０１０９】

【図１】図１は本発明にしたがってＨＰＭＡＡを製造するための方法の一具体例の流れ図である。

【図２】図２は本発明のＨＰＭＡＡの製造法に関連して有用なサイドドロー構造の一具体例の概略図である。

【図３】図３は本発明に従ってＨＰＭＡＡを製造する方法の別の例の流れ図である。

【符号の説明】

【０１１０】

１００　粗ＭＡＡ流れ
１０５　ＨＰＭＡＡ軽質留分オーバーヘッド流れ
１１０　ＨＰＭＡＡ軽質留分塔
１１５　ボトム流れ
１２０　ＨＰＭＡＡ重質留分塔
１２５　ＨＰＭＡＡ重質留分オーバーヘッド流れ
１３０　重質留分ボトム流れ
１３５　生成物流れ
１５５　重質留分リフラックス流れ
１６５　重質留分リサイクル流れ
２００　配管接続
２０２　蒸留塔
２０５　開口部
２１０　下降管
２１５　下降管２１０内の液体の高さ
２２０　サイドドロートレイ
２２５　インレット堰
２３０　下降管クリアランス
３００　粗ＭＡＡ流れ
３０５　ＨＰＭＡＡ重質留分塔オーバーヘッド流れ
３１０　ＨＰＭＡＡ重質留分塔
３１５　重質留分不純物流れ
３２０　ＨＰＭＡＡ軽質留分塔

３２５　　軽質留分不純物流れ
３３０　　重質留分不純物流れ
３５０　　生成物流れ
３５５　　リフラックス流れ
３６５　　フィード流れ

【図１】

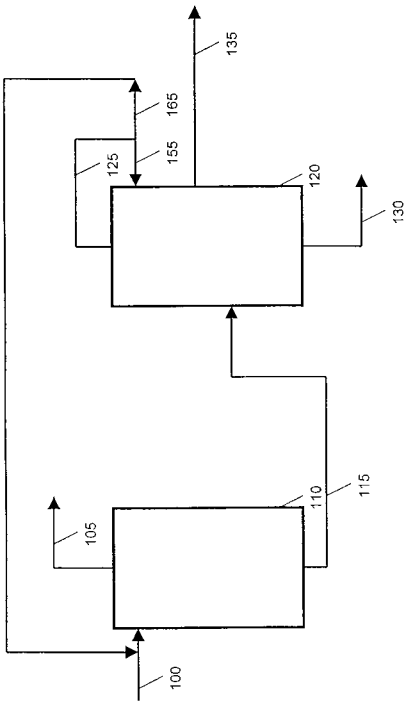



図1

【図２】

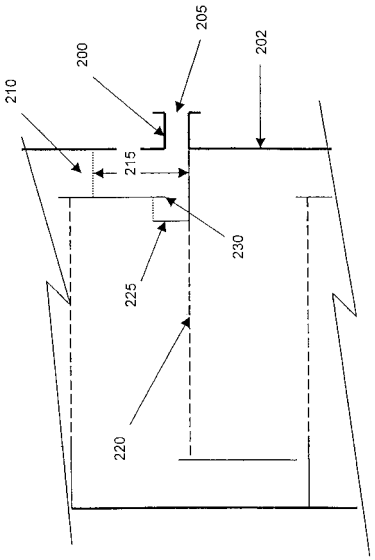



図2

【図３】

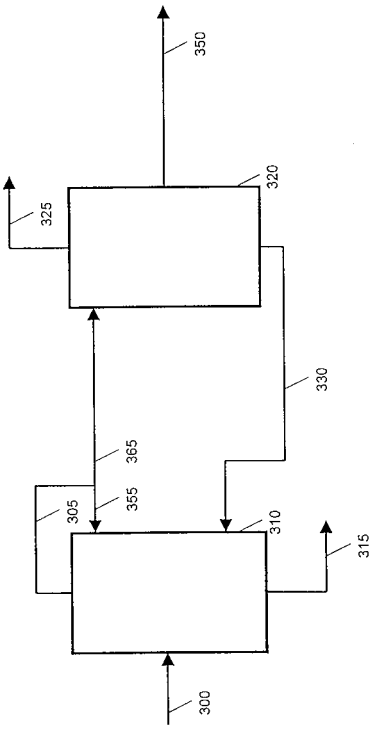



図3

フロントページの続き

(74)代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治
(72)発明者 マイケル・スタンレー・デコーシー
アメリカ合衆国テキサス州７７０６２，ヒューストン，ヘザー・ベンド・コート・１６４１４
(72)発明者 ジェームズ・エドワード・エルダー
アメリカ合衆国テキサス州７７０９６，ヒューストン，ダムフライズ・ドライブ・５６４３
(72)発明者 ジェイミー・ジェリック・ジョン・ジュリエット
アメリカ合衆国テキサス州７７０６２，ヒューストン，ローリング・ラン・コート・８３５

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開平０７－２７８０４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０３９４２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１２９３８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２３９３４１（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２０２１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ５１／４４
Ｂ０１Ｄ ３／１４
Ｃ０７Ｃ ５７／０４
ＣＡ（ＳＴＮ）