



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117412796 A

(43) 申请公布日 2024.01.16

(21) 申请号 202280039801.1

(22) 申请日 2022.05.31

(30) 优先权数据

2021-093031 2021.06.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/022160 2022.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/255372 JA 2022.12.08

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 福本隼也 迎真志 松田敬幸

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 岳红杰

(51) Int.Cl.

B01D 9/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

纯化装置

(57) 摘要

本发明提供一种稳定地得到产品的方法。本发明是具有纯化装置所使用的槽和液压式清洗柱的化合物的纯化装置,其特征在于,该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽,该槽具备具有搅拌轴和轴承部的搅拌机,该纯化装置还具有:用于自该槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线;以及用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或熔解有该晶体的熔解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

1. 一种纯化装置,其是具有纯化装置所使用的槽和液压式清洗柱的化合物的纯化装置,其特征在于,

该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽,该槽具备具有搅拌轴和轴承部的搅拌机,

该纯化装置还具有:

用于自该槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线;以及

用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

2. 一种化合物的制造方法,其特征在于,

该制造方法包含以下工序:

将含有化合物的晶体的浆料向具备搅拌机的槽供给,该搅拌机具有搅拌轴和轴承部;

自该槽提取含有该化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给;以及

使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动,

该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽。

3. 根据权利要求2所述的化合物的制造方法,其特征在于,

所述化合物为(甲基)丙烯酸。

4. 根据权利要求3所述的化合物的制造方法,其特征在于,

所述(甲基)丙烯酸以从包括丙烷、丙烯、丙烯醛、异丁烯、甲基丙烯醛、乙酸、乳酸、异丙醇、1,3-丙二醇、甘油以及3-羟基丙酸的组中选择至少一种为原料。

5. 一种化合物的纯化方法,其特征在于,

该纯化方法包含以下工序:

将含有化合物的晶体的浆料向具备搅拌机的槽供给,该搅拌机具有搅拌轴和轴承部;

自该槽提取含有该化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给;以及

使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动,

该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽。

## 纯化装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纯化装置。更详细而言,涉及纯化装置、化合物的制造方法以及化合物的纯化方法。

### 背景技术

[0002] 纯化装置例如为了纯化作为树脂的原料等使用的化合物而在工业上被广泛利用。在化学工业的大部分领域中,要求得到杂质进一步降低的高质量的化合物,因此,对更优异的纯化装置进行了各种研究。

[0003] 在工业方面,化合物纯化前的粗制化合物大部分通过经由连续式的纯化工序而被纯化。例如,公开了如下丙烯酸的制造方法:收集使原料气体进行接触气相氧化反应而得到的含丙烯酸的气体并使其析晶纯化,将剩余母液中含有的丙烯酸的迈克尔加成物分解并送回至收集工序(例如,参照专利文献1)。

[0004] 在上述纯化工序中,为了以较高的产率得到更高纯度的化合物,而使用生成含有化合物的晶体的浆料的槽(析晶槽)、使化合物的晶体生长的槽(熟化槽)。在专利文献2~4中公开了以往的使用了析晶槽、熟化槽的纯化方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2007-182437号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-28214号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012-140471号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2002-204937号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 如上所述,谋求用于制造化合物的更优异的纯化装置,期望稳定地得到产品(化合物)的方法。本发明是鉴于上述现状而做成的,其目的在于提供一种稳定地得到产品的方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人们对稳定地得到产品的方法进行了研究,着眼于具有纯化装置所使用的槽和液压式清洗柱的纯化装置。于是,得出了以下见解而完成了本发明:槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽,该槽具备具有搅拌轴和轴承部的搅拌机,该纯化装置还具有用于自该槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线以及用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线,从而在该槽的使用时,能够防止含有晶体的浆料混入于旋转的搅拌轴与静止的轴承部之间,能够防止由晶体导致的搅拌轴、轴承的磨损,另外,在化合物为聚合性物质

的情况下,能够充分地防止该搅拌轴与该轴承部之间的由滑动导致的聚合和冻结,能够稳定地得到产品。

[0015] 即,本发明是一种纯化装置,其是具有纯化装置所使用的槽和液压式清洗柱的化合物的纯化装置,其特征在于,该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽,该槽具备具有搅拌轴和轴承部的搅拌机,该纯化装置还具有:用于自该槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线;以及用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或熔解有该晶体的熔解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

[0016] 发明的效果

[0017] 通过使用本发明的纯化装置,能够使装置长时间地稳定运行,能够提高生产率、削减维护费用。

## 附图说明

[0018] 图1是从侧面侧观察本发明的纯化装置具有的槽的一个例子的剖面示意图。

[0019] 图2a是表示本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的例子的示意图。

[0020] 图2b是表示本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的另一例子的示意图。

[0021] 图3是从侧面侧观察图1所示的槽具备的搅拌机的局部的示意图。

[0022] 图4是从侧面侧观察图1所示的槽具备的搅拌机的轴承部的剖视示意图。

[0023] 图5是表示本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的另一例子的示意图。

## 具体实施方式

[0024] 以下,详细地说明本发明。

[0025] 此外,将以下记载的本发明的各个优选的特征的两个以上组合而成的方式也是本发明的优选的方式。

[0026] 以下,首先记载本发明的纯化装置。接着,依次说明本发明的化合物的制造方法、本发明的化合物的纯化方法。

[0027] (本发明的纯化装置)

[0028] 本发明的纯化装置具有纯化装置所使用的槽和液压式清洗柱。而且,本发明的纯化装置具有上述的管线。以下依次说明槽、液压式清洗柱、管线、其他的装置等。

[0029] <槽>

[0030] 上述槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽。熟化槽通过以一定时间保持化合物的晶体从而使化合物的晶体生长。

[0031] 上述槽在槽内具备具有搅拌轴和轴承部的搅拌机。

[0032] 上述轴承部收容搅拌机的搅拌轴的至少局部并在与搅拌轴之间具有间隙即可。该轴承部可以与搅拌机的搅拌轴的至少局部接触,也可以不接触。

[0033] 上述轴承部在与搅拌机的搅拌轴的至少局部接触的情况下,可以与搅拌机的搅拌轴的至少局部直接接触,也可以经由滚珠、滚子(圆柱滚子)、轴套筒接触。

[0034] 例如,优选的是,上述轴承部收容搅拌机的搅拌轴的前端部,并支承该前端部。

[0035] 此外,在本说明书中,也将上述轴承部的用于收容搅拌轴的至少局部的、由底面部和/或侧面部包围而成的内部称为轴承部的内部。

[0036] 对于上述搅拌机的搅拌轴,其朝向没有特别限定,但优选沿着自槽的顶板侧向底面侧的方向设置。该搅拌轴沿着自槽的顶板侧向底面侧的方向设置是指,该搅拌轴可以不与槽的顶板以及底面接触,只要其方向(轴向)能够说是自槽的顶板侧向底面侧的方向即可。

[0037] 尤其是,上述搅拌机更优选的是,其搅拌轴方向以相对于垂直方向在 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 的范围内的方式设置,进一步优选的是,以在 $0^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 的范围内的方式设置,更进一步优选的是,以在 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 的范围内的方式设置,特别优选的是,以在 $0^{\circ} \sim 5^{\circ}$ 的范围内的方式设置,最优选的是,沿垂直方向设置。

[0038] 优选的是,上述轴承部例如由覆盖搅拌轴的前端部的底面侧的底面部和/或覆盖搅拌轴的前端部的侧面侧的侧面部构成。例如,上述轴承部可以仅由覆盖搅拌轴的前端部的侧面侧的侧面部构成。在该情况下,搅拌轴的下侧(底面侧)未由轴承部覆盖,而不是液体、浆料会滞留的构造,但使上述母液和/或熔解液向上述轴承部与搅拌轴的前端部的侧面侧之间的间隙流动,防止含有晶体的浆料混入于该间隙,从而能够发挥本发明的效果。此外,侧面部能够设为环状的环部等。

[0039] 上述轴承部的上表面的局部或全部未被覆盖。能够使轴承部内的液体经由该上表面流出。

[0040] 上述底面部可以相对于水平方向具有倾斜度,但优选为水平。

[0041] 上述轴承部的大小没有特别限定,能够根据搅拌机的大小适当设定,例如,优选其内径为 $10\text{mm} \sim 500\text{mm}$ 。

[0042] 此外,在从上表面侧观察上述槽时,上述轴承部的内径优选为上述槽的内径的 $1/1000$ 以上,更优选为 $1/800$ 以上。

[0043] 上述轴承部的内径优选为上述槽的内径的 $1/5$ 以下。

[0044] 在本说明书中,在从搅拌轴方向观察轴承部时,轴承部的内径为轴承部覆盖搅拌轴的侧面侧的部分的内径,在该部分的内侧为圆形状以外的形状的情况下,轴承部的内径是指与该部分的内侧对应的轮廓线上的两点间的距离(水平面上的距离)中的最大距离。

[0045] 槽的内径是指在从上表面侧观察上述槽时的内径,在槽为圆柱形状以外的形状的情况下,槽的内径是指在从上表面侧观察上述槽时与槽的内壁面对应的轮廓线上的两点间的距离(水平面上的距离)中的最大距离。

[0046] 另外,上述轴承部的内部的高度(深度)没有特别限定,能够根据搅拌机的大小适当设定,例如优选为 $30\text{mm} \sim 500\text{mm}$ 。

[0047] 此外,上述轴承部的内部的高度相对于上述槽内部的高度优选为 $1/1000$ 以上,更优选为 $1/800$ 以上,进一步优选为 $1/500$ 以上。

[0048] 上述轴承部的内部的高度相对于上述槽内部的高度优选为 $1/5$ 以下,更优选为 $1/10$ 以下。

[0049] 此外,在本说明书中,轴承部的内部的高度是指轴承部的内部整体的平均的高度。另外,在轴承部不存在上表面和/或底面的情况下,能够将轴承部的侧面部的内侧的高度设为轴承部的内部的高度。

[0050] 槽内部的高度是指槽内的上表面整体的平均高度与槽内的底面整体的平均高度之差。

[0051] 另外,上述搅拌轴与上述轴承部之间的距离(最短距离)优选为0.01mm~50mm的范围内,更优选为0.05mm~10mm的范围内。

[0052] 轴承部的材料没有特别限定,可列举出不锈钢等金属、树脂、碳纤维等碳系原材料、玻璃、这些的混合材料等,优选列举出碳系原材料、含碳系原材料的金属、含玻璃的Teflon(注册商标)等。

[0053] 上述槽能够在其使用时通过使用搅拌机而使槽的至少局部成为悬浮状态。在槽中的成为悬浮状态的部分,能够以一定时间保持晶体,在使晶体充分地生长之后,例如能够自槽的底面附近作为浆料等而进行提取。例如在熟化槽中,通过以一定时间保持晶体,从而利用奥斯特瓦尔德熟化,较细的晶体溶解,较大的晶体进一步生长,晶体直径分布变窄。由此,能够得到高质量的晶体,将这样的晶体向下一工序的液压式清洗柱中的纯化工序供给,从而能够使液压式清洗柱中的纯化效率进一步提高。另外,在析晶槽中,也能够通过以一定时间保持晶体,从而期待与熟化槽同等的效果。

[0054] 在上述槽中,通过使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动,从而能够防止含有晶体的浆料混入于该搅拌轴与该轴承部之间,能够防止由晶体导致的搅拌轴、轴承的磨损,搅拌轴、轴承的更换频率降低,从而能够削减维护费用。另外,在上述化合物为聚合性物质的情况下,在该搅拌轴与该轴承部之间,能够充分地防止由于滑动而聚合、冻结的情况,能够充分地保持上述的搅拌机的作用,能够长期稳定地得到产品。另外,能够利用液压式清洗柱内的压力,将母液和/或溶解液较地向槽的上述轴承部输送。

[0055] 此外,作为向上述搅拌轴与上述轴承部之间流动的液体,例如,如后所述,优选列举出从自液压式清洗柱提取的母液、自液压式清洗柱提取的含有晶体的溶解液的循环液选出的液体。

[0056] 上述搅拌机只要具有轴承部即可,能够使用公知的搅拌机。另外,作为搅拌机的材质,没有特别限定,优选列举出不锈钢等金属。

[0057] 上述搅拌机具有的搅拌轴的长度相对于上述槽内部的高度优选为1/5以上,更优选为1/2以上,进一步优选为4/5以上。

[0058] 对于搅拌轴的长度,其上限值没有特别限定,可以与上述槽内部的高度相同。

[0059] 上述搅拌轴的直径能够根据搅拌机的大小适当设定,例如优选为10mm~500mm。

[0060] 此外,在从上表面侧观察上述槽时,上述搅拌轴的直径优选为上述槽的内径的1/1000以上,更优选为1/800以上。

[0061] 上述搅拌轴的直径优选为上述槽的内径的1/5以下。

[0062] 在从上表面侧观察上述槽时,上述搅拌机具有的搅拌翼的长度(自搅拌轴到搅拌翼的前端的距离)优选为上述槽的内径的1/10以上,更优选为1/8以上。

[0063] 上述搅拌翼的长度通常为上述槽的内径的1/2以下。

[0064] 上述搅拌翼可以在轴向上存在多个。换言之,上述搅拌机可以具有多层翼。在该搅拌翼在轴向上存在多个的情况下,优选任一个搅拌翼在上述优选的内径的范围内,但更优选全部搅拌翼均在上述优选的内径的范围内。

- [0065] 上述槽通常在底面附近具备用于自槽提取含有化合物的晶体的浆料的提取口。
- [0066] 此外,在后述的图1等中,示出了在槽内仅具有一个含有上述晶体的浆料的提取口的情况,但也可以在槽内设有多个。
- [0067] 上述槽可以在槽内具备挡板(隔板)。该挡板例如优选沿着自槽的顶板侧向底面侧的方向设置。
- [0068] 另外,上述挡板优选设于槽的底面侧。
- [0069] 上述挡板设于槽的底面侧是指,上述挡板的重心的高度位于就槽的内容量而言成为下半部分的部位。
- [0070] 作为上述挡板的材料,例如可列举不锈钢等金属、树脂等。
- [0071] 上述挡板可以在上述槽内设有多个。
- [0072] 上述熟化槽中的化合物的滞留时间与被纯化的化合物的种类相对应地适当调整即可,但从整理向清洗柱输送的浆料的粒度分布、降低清洗柱中的回流比(清洗液流量/纯化化合物流量)的观点来看,滞留时间优选为0.5小时~6小时。在化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,更优选为1小时~5小时,进一步优选为1.2小时~4.5小时。
- [0073] 此外,上述滞留时间作为将熟化槽的悬浮部的容量除以自熟化槽向下一工序(后段)的液压式清洗柱供给浆料的流量而得到的值来计算。
- [0074] 关于析晶槽,根据所需的传热面积等来确定槽尺寸。析晶槽中的化合物的滞留时间根据运行条件而变化。
- [0075] 上述槽优选在顶板附近还具备用于向槽供给含有化合物的晶体的浆料的供给口。由此,能够向槽较好地供给含有化合物的晶体的浆料。
- [0076] 在后述的图1中,示出了仅有一个向槽输送浆料的管线52且在槽21仅设有一个上述浆料的供给口的情况,但也可以在槽设有多个。另外,构成上述供给口的喷嘴(管线52)可以设为将其前端弯曲而沿着槽的罐内壁面供给浆料,也可以设为将其前端配置于液体中而向液体中供给浆料。
- [0077] 优选的是,上述槽在顶板附近还具备用于自槽提取上清部的母液的提取口。提取出的母液能够进行再循环,由此,能够提高化合物的产率。例如,能够将提取出的母液送回上一工序(前段)的槽。对于构成该提取口的喷嘴或管,其材质没有特别限定,例如,能够为由金属或合金构成。
- [0078] 在后述的图1中,示出了在槽21仅设有一个上述母液的提取口的情况,但也可以在槽设有多个。
- [0079] 此外,在本说明书中,上清部是在上述槽的使用时来源于浆料的母液(上清液)所存在的部位。另外,悬浮部是在上述槽的使用时含有化合物的晶体的浆料(悬浮液)所存在的部位。利用挡板的大小、形状、配置等,能够确定上清部和悬浮部的范围。
- [0080] 可以是,上述槽还具备分隔板,该分隔板在含有上述晶体的浆料的供给口与上述母液的提取口之间沿着自该槽的顶板侧向底面侧的方向设置。由此,能够更进一步防止晶体混入于上述母液的提取口。
- [0081] 上述分隔板的大小能够根据上述槽的大小适当设定。
- [0082] 作为上述分隔板的材料,例如可列举不锈钢等金属、树脂等。
- [0083] 上述分隔板在槽内可以仅设有一个,也可以设有多个。

[0084] 可以是,上述槽在顶板附近还具备防止化合物的晶体混入于上述母液的提取口的堤部。

[0085] 上述堤部可以在槽内仅设有一个,在设有多个上述母液的提取口的情况下,可以针对每个该母液的提取口设置而在槽内设有多个,也可以针对多个母液的提取口设为共用的堤部。

[0086] 上述槽的大小没有特别限定,例如,优选其内径为100mm~50000mm。另外,优选其高度为1000mm~100000mm。

[0087] 也可以在上述析晶槽或熟化槽的主体或周边设置温度计、压力计、液面计(雷达式等)、液位开关(浮子式等)等仪表设备类。另外,也可以在上述熟化槽的侧板等设置侧玻璃(窥视窗),在该情况下,能够利用罩覆盖这些部件。另外,也可以在熟化槽的顶板、侧板等设置人孔、手孔(维护时用于使手进入于内部的孔)等,还可以在熟化槽的顶板等设置裂缝(日文:ラプチャー)等。这些部件的设置数量没有限定。

[0088] <液压式清洗柱>

[0089] 本发明的纯化装置构成为包括:液压式清洗柱,其设有含有晶体的循环浆料的提取口和提取出的含有晶体的溶解液的循环液的返送口;向液压式清洗柱供给含有晶体的浆料的管;过滤器,其过滤该液压式清洗柱内的含有晶体的浆料;与该过滤器连接的提取母液的管;以及溶解自该提取口提取出的循环浆料中含有的晶体的设备。

[0090] 与上述过滤器连接的提取母液的管通常配置于过滤器的上侧。本发明的纯化装置的一个优选的方式为,使提取出的母液的至少一部分向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动。此外,提取出的母液的剩余部分例如能够自顶板侧向槽供给,或与向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料混合之后自液压式清洗柱入口供给至液压式清洗柱内,而进行再利用。如此,能够向液压式清洗柱内部较好地供给浆料。如此,能够进行化合物的纯化,得到高纯度的化合物。另外,为了防止冻结,还能够使提取出的母液的剩余部分向设于液压式清洗柱的喷嘴流动。

[0091] 对于上述过滤器,其材质没有特别限定,例如能够由不锈钢等金属构成,或由聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)等树脂构成,优选为后者。另外,对于上述管,其材质没有特别限定,例如能够由金属或合金构成。

[0092] 可以是,本发明的纯化装置还具有与过滤上述液压式清洗柱内的含有晶体的浆料的过滤器连接的虚设管。

[0093] 上述虚设管通常配置于过滤器的下侧。另外,对于上述虚设管,其材质没有特别限定,例如优选由聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、全氟烷氧基烷烃(PFA)等树脂构成。

[0094] 可以是,在上述液压式清洗柱的主体或周边设置温度计(多点式等)、压力计、界面计(光学式等)等仪表设备类。

[0095] 可以是,本发明的纯化装置还具有连接液压式清洗柱的含有晶体的浆料的提取口(在本说明书中,也称为产品提取口)和溶解的设备的提取管线、以及连接该溶解的设备和设于上述液压式清洗柱的含有提取出的晶体的溶解液的循环液的返送口的返送管线。优选的是,上述提取管线设置于上述液压式清洗柱的底面附近。在本发明的纯化装置的使用时,该提取管线、该返送管线可以供循环浆料或含有溶解液的循环液循环。在本说明书中,也将该循环路径称为溶解环路。

[0096] 循环路径中的供循环浆料流动的部分是从向循环液导入液压式清洗柱的晶体而成为循环浆料开始到循环浆料中含有的晶体被熔解为止的部分。例如,可以是,在上述的熔解环路中,液压式清洗柱的底部的自返送口送回的循环液在液压式清洗柱内与晶体混合而成为循环浆料,并在循环浆料的提取口与熔解的设备之间的路径(提取管线)流通。

[0097] 可以是,本发明的纯化装置包括自液压式清洗柱内的晶体床提取晶体的机构。

[0098] 自晶体床提取晶体的机构没有特别限定,可列举日本特表2005-509009号公报所述的转子叶片或刮板、欧洲特许第1469926号说明书所述的液动压的机构等,能够使用其中的一种或两种以上。作为上述转子叶片或刮板的材质,优选为不锈钢等金属。

[0099] 作为上述熔解的设备,通常使用加热器。作为加热器,可列举高效地向含有晶体的浆料传递热的构造,例如垂直多管式换热器、水平多管式换热器、双重管式换热器、螺旋换热器、平板换热器、蛇管式换热器、电加热器等。该加热器设于熔解环路中,优选为循环浆料(熔解后为循环液)利用设于熔解环路中的泵进行循环的强制循环式。

[0100] 可以是,本发明的纯化装置还具有将含有利用熔解晶体的设备得到的熔解液的循环液的一部分送回液压式清洗柱的机构(返送机构)。

[0101] 上述返送机构为用于将上述循环液的一部分与循环液的其他部分分开并送回液压式清洗柱的机构即可,例如,在具有自连接上述熔解的设备和上述返送口的返送管线分支并与产品提取口连接的产品提取管线的情况下,可列举该分支通路。作为该分支通路,例如可列举T字通路(丁字通路)。

[0102] 作为上述返送机构,例如可列举将含有利用熔解晶体的设备得到的熔解液的循环液的一部分以使其至少一部分成为清洗晶体的清洗液的方式送回液压式清洗柱的机构。

[0103] 优选的是,上述返送口设于液压式清洗柱的底部,以能够将循环液朝上送回。

[0104] 可以是,本发明的纯化装置还具有用于提取含有利用熔解晶体的设备得到的熔解液的循环液的一部分并使其向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的机构。上述机构为用于将上述循环液的一部分与循环液的其他部分分开并送回槽的机构即可,例如,可列举用于自液压式清洗柱提取化合物的晶体并将其加热熔解而使含有加热熔解得到的熔解液的循环液的一部分向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

[0105] 此外,在本说明书中,能够说上述循环液包括上述母液和上述熔解液。

[0106] 对于本发明的纯化装置所包含的液压式清洗柱,其大小没有特别限定,例如,优选该柱内(晶体室内)的内径为30mm~2000mm。另外,优选其高度为1500mm~15000mm。

[0107] 对于过滤上述液压式清洗柱内的含有晶体的浆料的过滤器,其大小没有特别限定,例如,优选其内径为10mm~30mm。另外,优选其高度为20mm~300mm。

[0108] 上述过滤器例如可列举设有多个圆形的孔、狭缝(缺口)、矩形的孔。另外,其形状没有特别限定,可列举与管相同的形状,例如圆柱形状等。

[0109] 在过滤器的孔形状为圆形的情况下,其直径根据晶体的尺寸适当调整即可,例如优选为50 $\mu$ m~500 $\mu$ m。另外,其孔数没有特别限定,例如根据压力损失等调整即可。

[0110] 如上所述,与上述过滤器连接的、提取母液的管通常配置于过滤器的上侧。

[0111] 与上述过滤器连接的、提取母液的管没有特别限定,例如在工业规模的液压式清洗柱中,针对液压式清洗柱截面积每1m<sup>2</sup>并联连接有50~350个管。

[0112] 可以是,本发明的纯化装置还具有加热上述液压式清洗柱的外壁面的机构。

[0113] 作为加热上述液压式清洗柱的外壁面的机构,没有特别限定,可列举出热介质、蒸汽伴热、电伴热、对柱的环境温度进行调整的公知的加热器等,例如,可以是利用热介质等对上述液压式清洗柱的局部进行加热的机构,但优选为对上述液压式清洗柱的实质上的整体进行加热的机构(夹套式)。

[0114] 在上述加热的机构为例如夹套式的情况下,其材质没有特别限定,可以是金属(例如,SUS、碳钢(Carbon steel))制,也可以是树脂制。

[0115] 也能够对上述夹套的外侧还设置保温材料、伴热器等。上述夹套的结构没有特别限定。

[0116] 对于上述夹套内部,没有特别限定,可以设置隔板等促进热传递的构造。

[0117] 上述夹套的平均厚度(供热介质流动的部分的空间的宽度)例如优选为5mm~200mm。

[0118] 上述夹套的经由液压式清洗柱的壁面的热通量优选为 $100\text{W}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $200\text{W}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $500\text{W}/\text{m}^2$ 以上。

[0119] 对于上述夹套的经由液压式清洗柱的壁面的热通量,其上限值没有特别限定,但通常为 $4000\text{W}/\text{m}^2$ 以下。

[0120] 另外,上述化合物的熔点与向上述夹套供给的热介质的温度差优选为 $1^\circ\text{C}$ 以上,更优选为 $2^\circ\text{C}$ 以上,进一步优选为 $5^\circ\text{C}$ 以上。另外,其上限值没有特别限定,但通常为 $20^\circ\text{C}$ 。

[0121] 可以在上述夹套的侧面壁设置侧玻璃、手孔。在该情况下,能够利用罩覆盖这些部件。在设置侧玻璃、手孔的情况下,其设置数量没有限定。

[0122] 此外,作为上述热介质,没有特别限定,可列举出水、防冻液、甲醇水(甲醇水溶液)、气体、蒸气等。上述热介质考虑进行纯化的化合物的凝固点等适当选择即可。

[0123] 如后所述,对于向液压式清洗柱供给含有晶体的浆料的管、可以连接于管的前端的供给喷嘴(浆料供给口),其数量没有特别限定,可以是一个,也可以是多个(在图2a、图2b、图5中,示出了向液压式清洗柱供给含有晶体的浆料的管为一个的情况。)

[0124] 可以是,上述供给喷嘴在其前端具有使浆料分散的分散机构。

[0125] 可以是,上述液压式清洗柱还具有分散室、中央推开体(参照日本特表2005-509010号公报)。

[0126] <用于自槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线>

[0127] 本发明的纯化装置还具有用于自槽提取含有化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给的管线。该管线例如能够包括:自槽的含有化合物的晶体的浆料的提取口延伸到液压式清洗柱的含有晶体的浆料的供给口的管、以及根据需要而与管的端部连接的构成槽的含有化合物的晶体的浆料的提取口的喷嘴和构成液压式清洗柱的含有晶体的浆料的供给口的喷嘴。对于含有晶体的浆料的提取,例如能够使用泵,作为泵,优选为离心泵、隔膜泵、旋转泵等。

[0128] 对于上述管线,其数量没有特别限定,可以是一个,也可以是多个(在图2a、图2b、图5中,示出了用于自(熟化)槽向清洗柱输送浆料的管线53为一个的情况。)

[0129] 可以是,构成上述液压式清洗柱的含有晶体的浆料的供给口的喷嘴在其前端具有使浆料分散的分散机构。

[0130] <用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或

溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线>

[0131] 本发明的纯化装置还具有用于使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

[0132] 作为上述管线,例如,优选列举出用于自液压式清洗柱提取来源于含有化合物的晶体的浆料的母液并使提取的母液的至少一部分向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线、用于自液压式清洗柱提取该化合物的晶体并将其加热溶解而使含有加热溶解得到的溶解液的循环液的一部分向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的管线。

[0133] 来源于含有化合物的晶体的浆料的母液是从向液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料中去除固体成分而得到的,能够利用例如过滤、上清液的提取等方法从该含有化合物的晶体的浆料中去除固体成分而得到,但优选至少利用过滤去除固体成分而得到。例如,如上所述,能够使用过滤器过滤含有晶体的浆料,并使用与该过滤器连接的管提取母液。

[0134] 含有溶解液的循环液在上述的溶解环路循环。能够自溶解环路提取该循环液,并使其向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动。

[0135] 在上述槽为熟化槽的情况下,本发明的纯化装置还能够包括作为上述熟化槽的前段的析晶槽。

[0136] 在本发明的纯化装置还包括上述析晶槽的情况下,本发明的纯化装置能够具有一个或多个析晶槽。在本发明的纯化装置具有多个析晶槽(第1~N个析晶槽)的情况下,优选该多个析晶槽串联地连接。在该情况下,本发明的纯化装置通常具有用于根据期望而经由或不经由固液分离装置地自析晶槽向析晶槽输送含有化合物的晶体的浆料的管线。另外,在该情况下,本发明的纯化装置具有用于向至少一个析晶槽供给含有化合物的被纯化液的管线。另外,优选的是,本发明的纯化装置至少在第N个析晶槽具有用于向上述熟化槽供给含有化合物的晶体的浆料的管线。

[0137] 在本发明的纯化装置包括析晶槽和熟化槽的情况下,析晶槽和熟化槽中的至少一个槽为本发明的槽即可。

[0138] 优选的是,本发明的纯化装置还具有用于自上述液压式清洗柱将产品送出的管线。

[0139] 可以是,本发明的纯化装置还具有用于将母液自后段侧的槽或装置送回前段侧的槽或装置的管线。

[0140] 另外,可以是,本发明的纯化装置还包括控制上述浆料的送液量、上述母液的返送量的机构。作为该控制机构,例如可列举安装于各种管线的阀等。

[0141] 可以是,本发明的纯化装置适当包括其他纯化装置通常所使用的装置。

[0142] 另外,从防止含有晶体的浆料等冻结的观点来看,可以是,本发明的纯化装置包括用于加热槽、柱的外壁面的全部或局部的机构,也可以是,本发明的纯化装置自身处于被调温的壳体中(多为建筑物内等)。

[0143] 图1是从侧面侧观察本发明的纯化装置具有的槽的一个例子的剖面示意图。经由向槽输送浆料的管线52向槽21内供给含有晶体的浆料。接着,使槽21的搅拌机的搅拌轴旋转,从而槽内的至少局部成为悬浮状态,能够在悬浮部以一定时间保持含有晶体的浆料,能

够使浆料中的晶体生长。然后,能够自槽的底面附近经由用于自槽向清洗柱输送浆料的管线53提取含有晶体的浆料。

[0144] 图1所示的本发明的纯化装置具备用于使母液和/或熔解液向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线14,能够经由该管线14使母液和/或熔解液向轴承部3内流动。由此,能够防止含有晶体的浆料混入于搅拌轴与轴承部之间(轴承部内),能够防止由晶体导致的搅拌轴、轴承部的磨损,另外,在化合物为聚合性物质的情况下,能够在该搅拌轴与该轴承部之间充分地防止由滑动导致的聚合、冻结,能够稳定地得到产品。

[0145] 此外,如图1所示,还能够在槽中自设于上清部的母液的提取口经由管线72回收母液。在此,通过在上清部设置分隔板,能够将作为浆料的供给口的喷嘴与母液的提取口隔开,能够防止晶体混入于母液的提取口。而且,能够利用堤部覆盖母液的提取口,由此,也能够防止晶体混入于母液的提取口。

[0146] 图2a是表示本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的例子的示意图。自槽21提取含有晶体的浆料,并经由用于自槽向清洗柱输送浆料的管线53将其向液压式清洗柱41内供给。在液压式清洗柱41内,晶体向下方移动而形成晶体床。然后,在柱的下部进行晶体床的刮取、悬浮于循环液、加热熔解。得到的含有熔解液的循环液的一部分作为高纯度的化合物5被送出。剩余的循环液的一部分(清洗液)返回到液压式清洗柱41,与晶体床对流接触而清洗晶体。

[0147] 另外,在液压式清洗柱41内设有过滤该液压式清洗柱41内的含有晶体的浆料的过滤器和与该过滤器连接的提取母液的管,能够从含有晶体的浆料中回收母液。如此,来源于含有化合物的晶体的浆料的母液的一部分经由用于将其向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线76向槽21内的搅拌轴与轴承部之间供给。即,自母液的提取口经由管线提取母液,将其一部分经由管线76向槽21的搅拌轴与轴承部之间供给。此外,母液的剩余部分经由用于将提取出的母液的一部分自顶板侧送回槽的管线75、将提取出的母液的一部分再次输送至液压式清洗柱41的管线131被回收并再利用。例如,能够将经由管线75送回的母液自槽21的顶板与含有化合物的晶体的浆料一起向槽21内供给。另外,能够在将经由管线131输送来的母液与在管线53中输送的浆料混合之后,自液压式清洗柱41的入口向液压式清洗柱41内供给而再利用。如此,使用经由管线131输送来的母液,从而能够较好地使母液向液压式清洗柱41内部供给浆料。如此进行化合物的纯化,能够得到高纯度的化合物。而且,还能够将母液的剩余部分经由用于防止在液压式清洗柱41的顶板设置的喷嘴冻结的管线向该喷嘴供给。

[0148] 向上述轴承部供给的母液可以在加热之后进行供给。作为加热机构,优选列举出在输送向上述轴承部供给的母液的管线(管线76)的路径中设有使母液经过而进行加热的加热设备的机构、和/或直接加热输送上述母液的管线而对经过该管线的母液进行加热的机构、一并使用这些机构的机构。作为上述加热设备,例如可列举出垂直多管式换热器、水平多管式换热器、双重管式换热器、螺旋换热器、平板换热器等。作为直接加热输送上述母液的管线而对经过该管线的母液进行加热的机构,可列举出在该管线设有例如电加热器、蒸汽伴热、温水伴热、蒸汽夹套、温水夹套等的机构,直接加热该管线的范围可以是全部,也可以是局部。由此,能够防止轴承部内的冻结。

[0149] 另外,由于向上述轴承部供给的母液是自后段的液压式清洗柱提取出的母液,因此,相比于槽内的母液,纯度相等或较高,而容易冻结(凝固点略高)。因而,优选将母液在加

热之后进行供给。

[0150] 而且,在对聚合性物质进行纯化的情况下,由于向上述轴承部供给的母液是自纯化装置内的液压式清洗柱提取出的母液,因此,通常含有稳定剂。该母液能够充分地防止聚合。

[0151] 虽然未图示,但可以在管线75、管线76、管线131、用于防止在液压式清洗柱的顶板设置的喷嘴冻结的管线设置泵,通过适当设置阀、节流孔、流量计,从而能够适当地调整在各管线中流动的母液的量。

[0152] 此外,能够自液压式清洗柱41的底部的提取口提取晶体并加热熔解,将其至少一部分作为产品5进行利用。另外,能够使剩余部分作为清洗液返回至清洗柱。根据期望,能够设置提取晶体并加热熔解而使其一部分作为清洗液返回至清洗柱的管线。

[0153] 图2b是表示在本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的另一例子的示意图。

[0154] 图2b所示的纯化装置具有用于使自液压式清洗柱的底部提取晶体并进行加热熔解而得到的液体的一部分向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线59,来代替用于自液压式清洗柱的顶板提取来源于含有化合物的晶体的浆料的母液并使提取出的母液的一部分向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线76。通过使用这样的纯化装置使液体向槽的搅拌轴与轴承部之间流动,也能够防止含有晶体的浆料混入于搅拌轴与轴承部之间,能够防止由晶体导致的搅拌轴、轴承的磨损,另外,在化合物为聚合性物质的情况下,能够在搅拌轴与轴承部之间充分地防止由滑动导致的聚合、冻结,能够发挥本发明的效果。

[0155] 上述加热熔解得到的液体也可以在进一步加热之后进行供给。作为加热机构,优选列举出在用于使上述加热熔解得到的液体的一部分向槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线(管线59)的路径中设有使上述加热熔解得到的液体经过而进行加热的加热设备的机构、和/或直接加热输送上述加热熔解得到的液体的管线而对经过该管线的液体进行加热的机构、一并使用这些机构的机构。上述加热设备、加热的机构如以上所述。

[0156] 另外,由于向上述轴承部供给的上述加热熔解得到的液体是自后段的液压式清洗柱提取出的液体,因此,相比于槽内的母液,纯度相同或较高,而容易冻结(凝固点略高)。因而,优选将液体在加热之后进行供给。

[0157] 图3是从侧面侧观察图1所示的槽具备的搅拌机的局部的示意图。在图3中,示出了管线14经由供给口22连接于搅拌机的轴承部的底面的情况。此外,在图3中,示出了图1所示的轴承部3的更具体的一个例子。

[0158] 图4是从侧面侧观察图1所示的搅拌机的轴承部的剖视示意图。经过了管线14的母液能够自轴承部3e的底面侧向其内部供给,并向搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间流动。由此,能够充分地防止搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间的液体的冻结。另外,在搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间的液体含有易聚合性成分的情况下,也能够充分地防止其聚合。由此,能够充分地防止轴承部3e的内部堵塞等、搅拌机无法使用的情况。另外,能够防止含有晶体的浆料混入于搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间,能够防止由晶体导致的搅拌轴、轴承的磨损。根据以上所述,能够长期且更稳定地得到化合物。

[0159] 图5是表示本发明的纯化装置中能够应用本发明的管线的另一例子的示意图。图5所示的纯化装置是作为析晶装置而具有一个析晶槽和一个熟化槽的装置,设置有自一个作为上游的槽的熟化槽向析晶槽直接输送母液的管线,并设置有自作为最下游的槽的析晶槽

直接排出残渣(母液)的管线。

[0160] 向纯化装置供给的化合物的溶液1a被导入至熟化槽21。另外,在设置有冷却机构的析晶槽11中被冷却,含有析出的晶体的浆料经由管线51被输送至固液分离装置31。在固液分离装置31中,浆料被分离成母液和浓缩的晶体浆料,浓缩的晶体浆料经由管线52被输送至相邻的熟化槽21,母液经由管线61返回至析晶槽11。另外,自析晶槽11经由管线71向纯化装置外排出残渣,而对析晶槽11的液面进行调整。在熟化槽21中使晶体生长之后,含有晶体的浆料经由管线53被输送至液压式清洗柱41。另外,自熟化槽21向析晶槽11经由管线72直接输送母液,以调整熟化槽21的液面。

[0161] 此外,本发明的纯化装置并不限于其使用状态,只要具有上述的结构,并在本发明的纯化装置的使用时,能够使上述母液和/或溶解液向槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动即可。

[0162] (本发明的化合物的制造方法)

[0163] 本发明为一种化合物的制造方法,其特征在于,该制造方法包括以下工序:将含有化合物的晶体的浆料向具备搅拌机的槽供给,该搅拌机具有搅拌轴和轴承部;自该槽提取含有该化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给;以及使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动,该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽。

[0164] 在本发明的化合物的制造方法中,基本上对纯化对象依次进行上述向槽供给的工序、上述向液压式清洗柱供给的工序以及上述流动的工序(例如,如图2a所示,经由向槽输送浆料的管线52向槽21内供给含有晶体的浆料。接着,例如自槽的底面附近的提取口提取含有化合物的晶体的浆料,并经由管线53向液压式清洗柱41供给。然后,自液压式清洗柱的顶板附近的母液的提取口提取来源于该含有化合物的晶体的浆料的母液,并使提取出的母液的至少一部分经由管线76向槽的搅拌轴与轴承部之间流动。)。以下,依次说明上述向槽供给的工序、上述向液压式清洗柱供给的工序、上述流动的工序,接着,说明在槽内搅拌的工序、自槽提取母液的工序、其他的工序。此外,在连续式的纯化工序中,通常,在作为纯化装置整体进行观察时,各工序同时进行。

[0165] 在本说明书中,“化合物”是指利用本发明的制造方法得到的化合物,并不是指本发明的制造方法中的原料、副产物、溶剂。“化合物”能够换称为“目标化合物”或“目标物”。在本说明书中,“杂质”是指“化合物”以外的成分,例如指原料、副产物、溶剂。

[0166] <向槽供给的工序>

[0167] 在上述向槽供给的工序中,向具备搅拌机的槽供给含有化合物的晶体的浆料,该搅拌机具有搅拌轴和轴承部。该含有晶体的浆料为化合物的晶体与母液的悬浮液,换言之,向槽供给的含有化合物的晶体的浆料的液体部分为母液。此外,如后所述,该含有晶体的浆料能够通过含有化合物的溶液(例如,(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液)中生成晶体而得到,该含有化合物的溶液可以自行制备,也可以从他处采购。另外,也可以向槽(例如,熟化槽)供给含有化合物的溶液和自下一工序(清洗柱等)送回的母液等。此外,在此所说的含有化合物的溶液还包含粗制化合物。

[0168] 在上述向槽供给的工序中,优选的是,自槽的顶板附近向槽供给含有化合物的晶

体的浆料。例如,优选的是,经由设于槽的顶板的管或喷嘴向槽供给含有化合物的晶体的浆料。

[0169] 从更稳定地得到产品的观点来看,上述向槽供给的含有晶体的浆料中的晶体的质量比例优选为25质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为35质量%以上。

[0170] 从使浆料的流动性优异、使配管堵塞的风险更进一步减小的观点来看,上述晶体的质量比例优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为45质量%以下。

[0171] 上述向槽供给的含有晶体的浆料例如能够使用在固液分离装置中浓缩了的浆料。

[0172] 此外,在本说明书中,在仅提及“向槽供给的含有晶体的浆料”的情况下,该向槽供给的含有晶体的浆料是指即将向槽供给之前的含有晶体的浆料,例如是指用于向槽供给含有晶体的浆料的管或喷嘴内的含有晶体的浆料。

[0173] 上述向槽供给的含有晶体的浆料优选在其母液中含有上述化合物。作为上述母液,可列举上述化合物、上述化合物的水溶液等。此外,上述母液通常含有除上述化合物、水以外的杂质。

[0174] 在本发明的化合物的制造方法中,上述向槽供给的含有晶体的浆料优选为其母液中的上述化合物的纯度(质量比例)为99质量%以下。

[0175] 上述母液中的化合物的质量比例优选为80质量%以上。

[0176] 在本发明的制造方法中,上述化合物优选为具有反应性的双键的易聚合性化合物。在该情况下,也能够上述轴承部内充分地防止化合物的聚合。

[0177] 尤其是,在本发明的制造方法中,上述化合物更优选为不饱和羧酸,进一步优选为(甲基)丙烯酸,特别优选为丙烯酸。在本说明书中,(甲基)丙烯酸为丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0178] 在上述向槽供给的工序中,含有晶体的浆料的供给速度没有特别限定,在工业规模的槽中,例如为 $0.2 \times 10^3 \text{kg/h} \sim 4.0 \times 10^5 \text{kg/h}$ 。

[0179] 在上述向槽供给的工序中,含有晶体的浆料的供给温度能够根据上述化合物的熔点等适当设定,能够大致相对于该化合物的纯物质的熔点在如下范围内适当调整,优选为 $-1^\circ\text{C} \sim -15^\circ\text{C}$ ,更优选为 $-1.5^\circ\text{C} \sim -13.5^\circ\text{C}$ ,进一步优选为 $-3.5^\circ\text{C} \sim -12.5^\circ\text{C}$ ,特别优选为 $-5^\circ\text{C} \sim -11.5^\circ\text{C}$ 。

[0180] 例如在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,含有晶体的浆料的供给温度优选为 $0^\circ\text{C} \sim 12^\circ\text{C}$ ,更优选为 $1^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ ,进一步优选为 $2^\circ\text{C} \sim 8.5^\circ\text{C}$ 。

[0181] 上述含有晶体的浆料的供给温度为上述即将向槽供给之前的含有晶体的浆料(例如,向槽供给含有晶体的浆料的管或喷嘴内的含有晶体的浆料)中的母液的温度。

[0182] 此外,上述槽内可以在加压下运转,也可以在常压下运转,还可以在减压下运转,但从自液压式清洗柱向槽的上述轴承部较好地供给母液的观点来看,优选在比液压式清洗柱内的压力低的压力下运转,例如,优选在比液压式清洗柱内的压力至少低0.01MPa的压力下运转。

[0183] <向液压式清洗柱供给的工序>

[0184] 在上述向液压式清洗柱供给的工序中,自槽提取含有化合物的晶体的浆料,并向液压式清洗柱供给。

[0185] 在上述向液压式清洗柱供给的工序中,首先,自槽提取含有化合物的晶体的浆料。

含有化合物的晶体的浆料优选自槽的底面附近进行提取。

[0186] 接着,向液压式清洗柱供给提取出的含有化合物的晶体的浆料。在上述向液压式清洗柱供给的工序中,优选自液压式清洗柱的顶板或顶板附近向液压式清洗柱供给含有化合物的晶体的浆料。例如,优选经由设于液压式清洗柱的顶板的管或喷嘴向液压式清洗柱供给含有化合物的晶体的浆料。

[0187] 上述向液压式清洗柱供给的工序能够使用离心泵、隔膜泵、旋转泵等泵较好地进行。

[0188] 上述向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料中的晶体的质量比例优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上。

[0189] 上述晶体的质量比例优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,特别优选为20质量%以下。

[0190] 此外,在本说明书中,在仅提及“向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料”的情况下,该向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料是指即将向液压式清洗柱供给之前的含有晶体的浆料,例如,是指向液压式清洗柱供给含有晶体的浆料的管或喷嘴内的含有晶体的浆料。

[0191] 上述向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料与上述向槽供给的含有晶体的浆料同样,优选在其母液中含有上述化合物。作为上述母液,可列举上述化合物、上述化合物的水溶液等。此外,上述母液通常含有除上述化合物、水以外的杂质。

[0192] 上述母液中的化合物的纯度、水的质量比例、除化合物、水以外的杂质的质量比例的优选的范围与后述的流动的工序的母液中的化合物的纯度、水的质量比例、除化合物、水以外的杂质的质量比例的优选的范围相同。

[0193] 在上述向液压式清洗柱供给的工序中,含有晶体的浆料的供给速度没有特别限定,在工业规模的液压式清洗柱中,例如为 $0.2 \times 10^3 \text{kg/h} \sim 4.0 \times 10^5 \text{kg/h}$ 。

[0194] 在上述向液压式清洗柱供给的工序中,含有晶体的浆料的供给温度能够根据上述化合物的熔点等适当设定,例如能够在 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的范围内适当调整。

[0195] 例如在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,含有晶体的浆料的供给温度优选为 $5^\circ\text{C} \sim 13^\circ\text{C}$ ,更优选为 $6^\circ\text{C} \sim 12^\circ\text{C}$ 。

[0196] 上述含有晶体的浆料的供给温度为上述即将向液压式清洗柱供给之前的含有晶体的浆料(例如,向液压式清洗柱供给含有晶体的浆料的管或喷嘴内的含有晶体的浆料)中的母液的温度。

[0197] <流动的工序>

[0198] 上述流动的工序是使来源于上述向液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动的工序,例如,优选为,自液压式清洗柱提取上述来源于含有化合物的晶体的浆料的母液,使提取出的母液的至少一部分向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动,或者,自液压式清洗柱提取该化合物的晶体并加热溶解,进一步提取含有加热溶解而得到的溶解液的循环液的一部分,并使其向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动。

[0199] 在上述流动的工序中,首先自液压式清洗柱提取上述来源于含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液。在此,作为母液,优选为利用过滤、上清液的提取

等方法从液压式清洗柱内的含有晶体的浆料中去除固体成分而得到的母液,尤其是,更优选为使用过滤器过滤该浆料,并使用与该过滤器连接的管提取出的母液。

[0200] 对于上述过滤器,其材质没有特别限定,例如能够为由不锈钢等金属构成的构件、由聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)等树脂构成的构件,优选为后者。另外,对于上述管,其材质没有特别限定,优选由金属或合金构成。

[0201] 此外,在提取母液的工序中提取出的母液是指在上述提取母液的工序中提取后紧接着的管或喷嘴内的母液,例如,是经过上述过滤器后紧接着的管内的母液。

[0202] 液压式清洗柱内基本上在加压下(优选为0.05MPaG~1.0MPaG的范围内)运转。利用该压力,能够较好地向槽的上述轴承部内供给提取出的母液和/或熔解液。此外,也可以根据需要而使用泵等。

[0203] 在上述流动的工序中,接着,使提取出的母液和/或熔解液的至少一部分向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动。此外,在使提取出的母液的一部分向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动的情况下,优选对提取出的母液的剩余部分进行再利用。例如,能够经由用于将自液压式清洗柱取出的母液自顶板侧送回槽的管线75、将自液压式清洗柱取出的母液再次向液压式清洗柱输送的管线131回收提取出的母液的剩余部分,而进行再利用。例如,能够将经由管线75送回来的母液自槽的顶板与含有化合物的晶体的浆料一起向槽内供给。另外,能够在将经由管线131的母液与利用管线53输送的浆料混合之后,自液压式清洗柱入口向液压式清洗柱内供给,而进行再利用。由此,能够较好地向液压式清洗柱内部供给浆料。如此,进行化合物的纯化,得到高纯度的化合物。而且,还能够将母液的剩余部分经由用于防止设于清洗柱的顶板的喷嘴的冻结的管线而向该喷嘴供给。

[0204] 另外,在使提取出的含有熔解液的循环液的一部分向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动的情况下,能够将循环液的剩余部分作为产品取出,或作为清洗液返回至清洗柱。

[0205] 上述母液和/或熔解液实质上不含晶体,因此,能够充分地防止搅拌轴、轴承部的磨损,而适合作为冲洗液。另外,该母液和/或熔解液与槽内的母液相比而纯度相同或较高,因此,能够充分地防止对质量造成的不良影响(例如若使水向搅拌轴与轴承之间流动,则会导致杂质增加)。此外,这样的母液和/或熔解液与槽内的温度相比而凝固点较高,因此容易冻结。于是,在化合物为聚合性物质的情况下,该母液和/或熔解液通常含有稳定剂,而不易聚合。

[0206] 在本发明的纯化装置的使用时,上述母液和/或熔解液可以向上述轴承部内持续地供给,也可以间歇地供给。

[0207] 用于向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动的母液就质量比例而言优选为自液压式清洗柱提取出的母液的1/3以下,更优选为1/5以下,进一步优选为1/7以下。

[0208] 另外,用于向上述槽的上述搅拌轴与上述轴承部之间流动的母液就质量比例而言优选为自液压式清洗柱提取出的母液的1/10000以上,更优选为1/8000以上,进一步优选为1/5000以上。

[0209] 上述流动的工序能够通过使母液和/或熔解液自设于轴承部的底部或侧面部等的开口部流入而使液体在搅拌轴与轴承部之间流动来进行。尤其是,上述流动的工序优选使母液和/或熔解液自设于轴承部的底部的开口部流入。

[0210] 在上述流动的工序中,母液和/或熔解液的向轴承部的供给速度没有特别限定,在工业规模的槽中,例如为50kg/h~10000kg/h。

[0211] 在上述流动的工序中,向搅拌轴与轴承部之间流动的母液和/或熔解液的线速度优选为0.01m/s~30m/s的范围内,更优选为0.1m/s~10m/s的范围内。

[0212] 上述线速度能够通过如下方式计算:利用流量计测量槽内的在向轴承部供给母液和/或熔解液的管线中流动的母液和/或熔解液的体积流量,并将该体积流量除以该管线的在搅拌轴与轴承部之间母液和/或熔解液流动的截面积。

[0213] 在上述流动的工序中,向搅拌轴与轴承部之间流动的母液和/或熔解液的流量优选为0.001m<sup>3</sup>/h~20m<sup>3</sup>/h的范围内,更优选为0.1m<sup>3</sup>/h~3m<sup>3</sup>/h的范围内。

[0214] 上述流量为在上述的向轴承部供给母液和/或熔解液的管线中流动的母液和/或熔解液的体积流量,利用流量计测量。

[0215] 在上述流动的工序中,母液和/或熔解液的向轴承部供给的供给温度能够根据上述化合物的熔点等适当设定,例如能够在0℃~80℃的范围内适当调整。

[0216] 例如在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,母液和/或熔解液的向轴承部供给的供给温度优选为5℃~13℃,更优选为6℃~12℃。

[0217] 如上所述,上述母液通常含有上述化合物。作为上述母液,可列举上述化合物熔解而成的液体、上述化合物的水溶液等。此外,上述母液通常含有除上述化合物、水以外的杂质。

[0218] 在本发明的化合物的制造方法中,上述母液中的上述化合物的纯度(质量比例)优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下,进一步优选为97质量%以下,特别优选为96质量%以下。

[0219] 上述母液中的化合物的质量比例优选为85质量%以上,更优选为88质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0220] 上述母液中的水的质量比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。

[0221] 上述母液中的水的质量比例优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下,进一步优选为4质量%以下。

[0222] 上述母液中的除上述化合物、水以外的杂质的质量比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.4质量%以上,进一步优选为0.8质量%以上。

[0223] 上述母液中的除上述化合物、水以外的杂质的质量比例优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下,进一步优选为4质量%以下。

[0224] 在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,作为除上述化合物、水以外的杂质,例如可列举乙酸、糠醛等。

[0225] 在该情况下,上述母液中的乙酸的质量比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.7质量%以上。

[0226] 上述母液中的乙酸的质量比例优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下,进一步优选为4质量%以下。

[0227] 在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,上述母液中的糠醛的质量比例优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。

[0228] 上述母液中的糠醛的质量比例优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下。

[0229] 上述母液是即将向上述轴承部供给之前的母液(例如,槽内的向轴承部供给母液的管线(管)内的母液)。

[0230] <在槽内搅拌的工序>

[0231] 本发明的制造方法还可以包括在槽内搅拌含有化合物的晶体的浆料的工序。

[0232] 在上述搅拌的工序中,通常使用槽具备的搅拌机来搅拌含有晶体的浆料。

[0233] 在上述搅拌的工序中,搅拌机的转速优选为5rpm~500rpm的范围内,更优选为10rpm~300rpm的范围内。

[0234] 搅拌可以是间歇的搅拌,但在上述槽的使用过程中,优选基本上持续地进行。

[0235] <自槽提取母液的工序>

[0236] 本发明的制造方法还可以包含提取槽的上清部的母液的工序。

[0237] 提取出的母液能够再循环并进行再利用。通过将提取出的母液例如向前段的装置(例如,相对于熟化槽而言为析晶槽)供给并进行再利用,从而能够进一步提高上述化合物的品质。

[0238] 上述提取母液的工序可以使用泵等进行。

[0239] <得到含有晶体的浆料的工序>

[0240] 本发明的制造方法优选还包括自含有化合物的溶液得到含有化合物的晶体的浆料的工序。

[0241] 含有化合物的溶液优选为(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液。(甲基)丙烯酸水溶液是指(甲基)丙烯酸溶解于水中而得到的溶液。粗(甲基)丙烯酸溶液是指由(甲基)丙烯酸构成的溶液,且含有制造(甲基)丙烯酸时的副产物等杂质。这些溶液例如能够通过将作为利用丙烯、异丁烯的气相氧化反应得到的反应产物的化合物的气体在吸收塔中进行收集、以及根据需要进行蒸馏而得到,但并不限于自行合成而得到,也可以从他处采购。针对(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液,例如进行冷却,而能够得到含有(甲基)丙烯酸的晶体的浆料。

[0242] 此外,作为上述杂质,例如可列举丙酸、乙酸、马来酸、苯甲酸、丙烯酸二聚体等酸类、丙烯醛、糠醛、甲醛、乙二醛等醛类、丙酮、原白头翁素等。除此以外,有时含有甲苯、甲基异丁基酮等溶剂。

[0243] 根据本发明的制造方法,能够充分地去除含有化合物的溶液中所含的杂质。

[0244] <得到含有化合物的溶液的工序>

[0245] 在本发明的制造方法中,上述制造方法优选还包括自原料得到含有化合物的溶液的工序。

[0246] 在上述得到含有化合物的溶液的工序中,只要能够得到含有化合物的溶液即可,并没有特别限定,在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,例如,能够利用日本特开2007-182437号公报(专利文献1)所述的丙烯酸的合成工序、丙烯酸的收集工序等较好地进行。

[0247] 在本发明的化合物的制造方法中,优选的是,上述(甲基)丙烯酸以从包括丙烷、丙烯、丙烯醛、异丁烯、甲基丙烯醛、乙酸、乳酸、异丙醇、1,3-丙二醇、甘油以及3-羟基丙酸的组中选择的至少一种为原料。另外,上述(甲基)丙烯酸和/或原料也可以由可再生的原料衍

生,而生成生物基的(甲基)丙烯酸。

[0248] 此外,在上述得到含有化合物的溶液的工序中,基本上产生副产物等杂质。例如,在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,作为杂质而产生水、丙酸、乙酸、马来酸、苯甲酸、丙烯酸二聚体等酸类、丙烯醛、糠醛、甲醛、乙二醛等醛类、丙酮、甲基异丁基酮、甲苯、原白头翁素等,但通过本发明的制造方法的利用槽进行的纯化等,能够使杂质的分离效率优异,高效地得到产品。

[0249] (化合物的纯化方法)

[0250] 本发明还是一种化合物的纯化方法,其特征在于,该纯化方法包含以下工序:将含有化合物的晶体的浆料向具备搅拌机的槽供给,该搅拌机具有搅拌轴和轴承部;自该槽提取含有该化合物的晶体的浆料并向液压式清洗柱供给;以及使来源于向该液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的母液和/或溶解有该晶体的溶解液向该槽的该搅拌轴与该轴承部之间流动,该槽是生成含有化合物的晶体的浆料的析晶槽和/或能够在槽内以悬浮状态保持化合物的晶体的熟化槽。

[0251] 利用本发明的纯化方法,能够高效地使化合物纯化。

[0252] 本发明的纯化方法的优选的方式与上述的本发明的制造方法的优选的方式相同。

[0253] 实施例

[0254] 以下,列举实施例更具体地说明本发明,但本发明当然不受下述的实施例限制,也能够能够在能够符合上下文的主旨的范围内适当地施加变更来实施,这些都包含在本发明的技术范围内。

[0255] 此外,以下,在没有事先说明的情况下,“%”表示“质量%”,“份”表示“质量份”。

[0256] (气相色谱法·液相色谱法的测量仪器)

[0257] 气相色谱法:岛津制作所制GC-2014

[0258] 液相色谱法:岛津制作所制LC-20AD HPLC单元

[0259] 使用以上仪器进行乙酸、糠醛的测量。

[0260] (丙烯酸水溶液的获得方法)

[0261] 根据国际公布第2010/032665号所记载的方法,对丙烯进行接触气相氧化而得到含有丙烯酸的气体,将所得到的含有丙烯酸的气体在吸收塔中进行处理,从而得到丙烯酸水溶液。

[0262] (供给浆料的获得方法)

[0263] 向析晶槽供给丙烯酸水溶液。向配设于析晶槽的周壁的夹套供给制冷剂,间接地进行冷却,从而利用配设于析晶槽的内部的刮板刮取附着于析晶槽的内表面的晶体,而制备含有晶体的浆料(供给浆料)。

[0264] (纯化装置)

[0265] 作为纯化装置,使用构成为包括以下的设备的、与图2a、图3、图4所示的纯化装置(或其局部)相同的纯化装置。

[0266] 熟化槽21:内径5000mm、内部高度10000mm

[0267] 搅拌机:由搅拌轴3c(轴径135mm、轴长10000mm)、搅拌翼3b(搅拌翼长度1425mm、两层)以及轴承部3(如图4所示,由覆盖搅拌轴的前端部3d的底面部以及侧面部构成,上表面未被覆盖。内径135.4mm、内部的高度约150mm)构成。搅拌轴与轴承部3侧面部之间的距离为

0.2mm。

[0268] 液压式清洗柱41

[0269] 向熟化槽21输送浆料的管线52

[0270] 用于自熟化槽21向液压式清洗柱41输送浆料的管线53

[0271] 用于自上清部提取母液的管线72

[0272] 用于将提取出的母液的一部分自顶板侧送回熟化槽21的管线75

[0273] 用于使提取出的母液的一部分向熟化槽21的搅拌轴3c与轴承部3之间流动的管线76

[0274] 将提取出的母液的一部分再次向液压式清洗柱41输送的管线131

[0275] (实施例1)

[0276] 自熟化槽21的顶板供给含有丙烯酸的晶体的浆料,使用搅拌机搅拌浆料,一边在熟化槽21内以悬浮状态进行保持一边使晶体生长。

[0277] 在此,使来源于向液压式清洗柱41供给的含有化合物的晶体的浆料的母液经由管线76向熟化槽21的搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间以流量 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ (就质量比例而言为自液压式清洗柱提取出的母液的1/400)、线速度 $1.0\text{m/s}$ 、温度 $11^\circ\text{C}$ 的条件流动。向搅拌轴的前端部3d与轴承部3e之间流动的母液的组成为:丙烯酸94.7重量%、乙酸1.8重量%、糠醛0.1重量%。

[0278] 结果,搅拌机在未停止的情况下持续地正常工作。

[0279] (比较例1)

[0280] 除了不使母液向熟化槽的搅拌轴与轴承部之间流动以外,与实施例1同样地,向熟化槽供给含有丙烯酸的晶体的浆料,使晶体生长。

[0281] 结果,由于轴承部处的聚合,搅拌机停止,熟化槽内的均匀的悬浮状态消失,导致装置整体的停止。

[0282] 附图标记说明

[0283] 1a、化合物的溶液;3、轴承部;3b、搅拌翼;3c、搅拌轴;3d、搅拌轴的前端部;3e、轴承部;3f、轴承部的底座;5、产品;11、析晶槽;14、用于使母液和/或熔解液向(熟化)槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线;21、(熟化)槽;22、供给口;31、固液分离装置;41、液压式清洗柱;51、61、71、管线;52、向(熟化)槽输送浆料的管线;53、用于自(熟化)槽向清洗柱输送浆料的管线;59、用于使自液压式清洗柱的底部提取晶体并进行加热熔解而得到的液体的一部分向(熟化)槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线;72、用于自上清部提取母液的管线;75、用于将提取出的母液的一部分自顶板侧送回(熟化)槽的管线;76、用于使提取出的母液的一部分向(熟化)槽的搅拌轴与轴承部之间流动的管线;131、将提取出的母液的一部分再次向液压式清洗柱输送的管线。

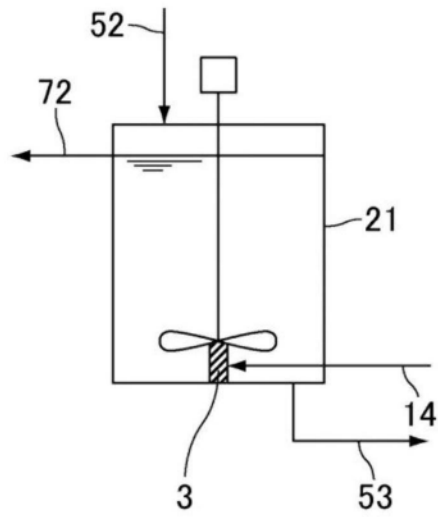


图1

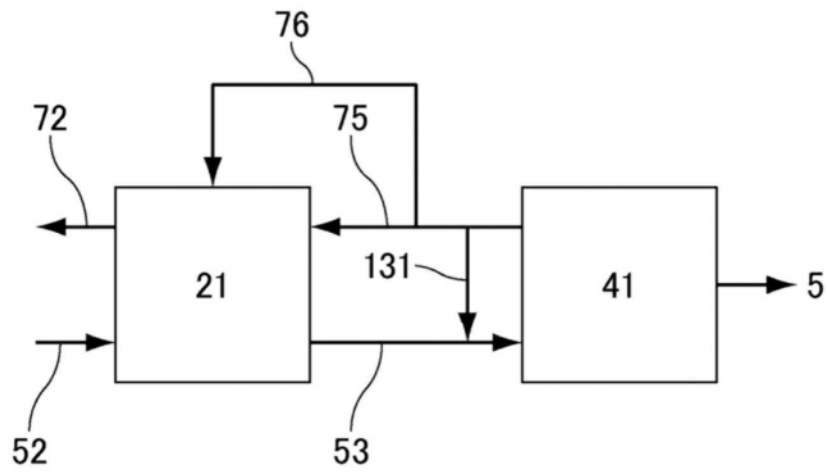


图2a

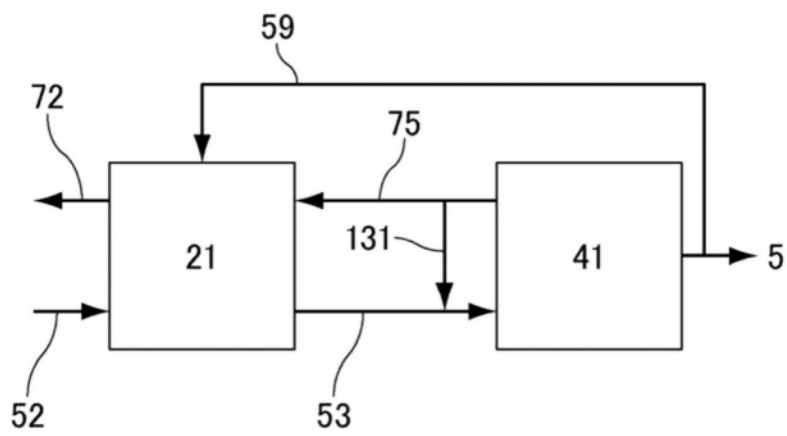


图2b

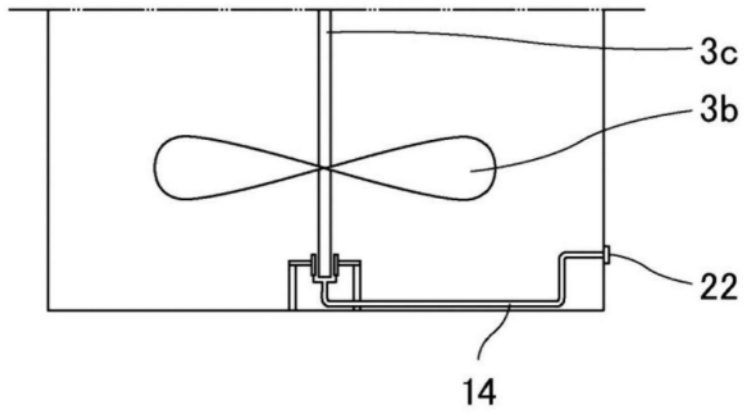


图3

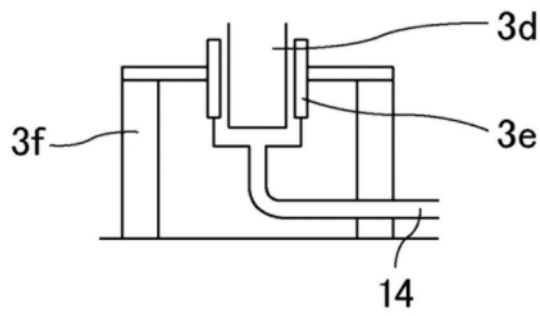


图4

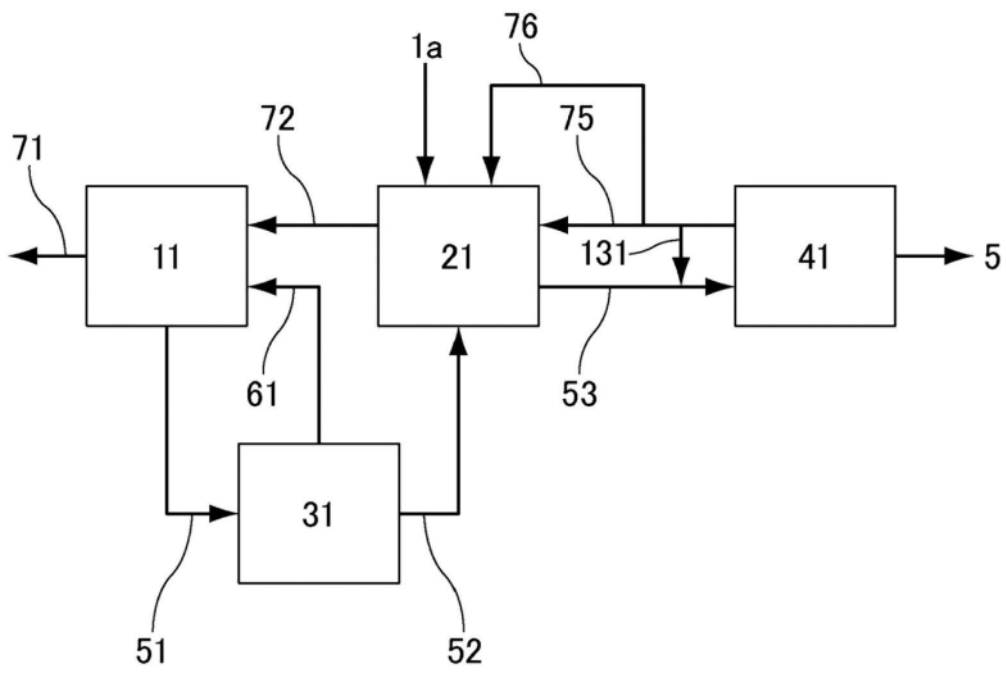


图5