



(10) 授权公告号 CN 116057034 B

(45) 授权公告日 2025.05.09

(21) 申请号 202180061621.9

(22) 申请日 2021.09.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116057034 A

(43) 申请公布日 2023.05.02

(30) 优先权数据
2020-153287 2020.09.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033037 2021.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/054841 JA 2022.03.17

(73) 专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府

(72) 发明人 和田裕贵 迎真志 竹本安孝
酒井丰文

(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 李恩华

(51) Int.Cl.
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 110678440 A, 2020.01.10
JP 2002001017 A, 2002.01.08
JP 2006069959 A, 2006.03.16
JP 2009530103 A, 2009.08.27

审查员 王叶亭

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供即使为母液的纯度低、固液分离性差的含有晶体的浆料,也可以充分降低杂质、其分离效率优异的方法。本发明为一种化合物的制造方法,其中,该制造方法包括:将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体溶解的工序;以及将含有在该溶解的工序中得到的溶解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,该回送的工序中回送的循环液中,相对于该溶解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。

1. 一种化合物的制造方法,其特征在于,
该制造方法包括:
将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;
从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体熔解的工序;以及
将含有在该熔解的工序中得到的熔解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,
其中,回送的循环液的流动以相对于晶体的移动方向成为逆流的方式回送,
该回送的工序中回送的循环液中,相对于该熔解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液;
所述制造方法还包括:使用过滤器对液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤,使用与该过滤器连接的管提取母液的工序。
2. 根据权利要求1所述的化合物的制造方法,其特征在于,被供给到所述液压式清洗柱的所述浆料的母液中的所述化合物的纯度为97质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述液压式清洗柱的外壁面被加热。
4. 根据权利要求3所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述液压式清洗柱的外壁面被比所述化合物的熔点高至少3°C的热介质加热。
5. 根据权利要求1或2所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述过滤器的热导率与所述管的热导率不同。
6. 根据权利要求1或2所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述制造方法还包括从含化合物的溶液得到含有化合物的晶体的浆料的工序。
7. 根据权利要求6所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述含化合物的溶液为(甲基)丙烯酸水溶液或粗(甲基)丙烯酸溶液。
8. 根据权利要求1或2所述的化合物的制造方法,其特征在于,所述制造方法还包括从原料得到含化合物的溶液的工序。
9. 根据权利要求8所述的化合物的制造方法,其中,所述原料为选自由丙烷、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、甘油和3-羟基丙酸组成的组中的至少一种。
10. 一种化合物的纯化方法,其特征在于,
该纯化方法包括:
将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;
从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体熔解的工序;以及
将含有在该熔解的工序中得到的熔解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,
其中,回送的循环液的流动以相对于晶体的移动方向成为逆流的方式回送,
该回送的工序中回送的循环液中,相对于该熔解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液;

所述纯化方法还包括：使用过滤器对液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤，使用与该过滤器连接的管提取母液的工序。

化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物的制造方法。更具体而言,涉及化合物的制造方法、化合物的纯化方法、纯化装置、以及液压式清洗柱用母液提取装置。

背景技术

[0002] 化合物例如(甲基)丙烯酸等易聚合性化合物作为树脂的原料等在工业上被广泛利用。其中,研究了各种可以降低杂质的优异的纯化技术。

[0003] 工业上,化合物的纯化前的粗制化合物大多经过连续式的纯化工序纯化。例如公开了,对使原料气体发生催化气相氧化反应而得到的含丙烯酸的气体进行捕集、析晶纯化,将残留母液所包含的丙烯酸的迈克尔加成物分解并返回到捕集工序的丙烯酸的制造方法(例如参照专利文献1)。通过该方法,能够以高收率制造丙烯酸。

[0004] 上述纯化工序中,有时使用液压式清洗柱(HWC[Hydraulic wash column])等清洗柱。以往的使用了清洗柱的纯化方法公开于专利文献2~4、非专利文献1。

[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:日本特表2003-530376号公报

[0009] 专利文献3:日本特表2005-509010号公报

[0010] 专利文献4:日本特表2005-509009号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Verdoes等人、其他1名、“High purity products by crystallisation”、Speciality Chemicals Magazine、2009年9月、pp.32-35

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 如上所述,制造化合物时,要求更优异的纯化技术,期待杂质的分离效率优异。本发明是鉴于上述现状而提出的,其目的在于,提供即使为母液的纯度低、固液分离性差的含有晶体的浆料,也可以充分降低杂质、其分离效率优异的方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等对化合物的制造方法进行研究,在化合物的纯化中,着眼于使用清洗效率高的液压式清洗柱。并且发现,从液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将含有在熔解该晶体的工序中得到的熔解液的循环液的一部分,以相对于该熔解液100质量%相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液的方式向液压式清洗柱回送,由此可以使分离效率优异,从而完成了本发明。

[0017] 即,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:将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆

料,将提取的循环浆料所包含的晶体熔解的工序;以及将含有在该熔解的工序中得到的熔解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,该回送的工序中回送的循环液中,相对于该熔解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。

[0018] 需要说明的是,上述的专利文献2~4、非专利文献1中存在关于清洗柱的记载,但是专利文献2、非专利文献1中没有将熔解的工序中得到的熔解液的超过30质量%作为清洗液向液压式清洗柱回送的公开,没有公开通过使清洗液量为大量,即使例如成为纯化对象的浆料中的母液的纯度低的情况下、杂质的分离效率也优异这种构成与效果的关联性。另外,专利文献3、4中根本没有关于清洗液量的记载。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的制造方法在杂质的分离效率方面优异。

附图说明

[0021] 图1为例示出本发明的制造方法的纯化装置的示意图。

具体实施方式

[0022] 以下对本发明进行详细说明。

[0023] 需要说明的是,以下记载的本发明的各个优选特征2个以上组合而成的方式也为本发明的优选方式。

[0024] 以下首先对本发明的化合物的制造方法进行记载。接着依次对本发明的化合物的纯化方法、本发明的纯化装置、本发明的液压式清洗柱用母液提取装置进行说明。

[0025] (本发明的化合物的制造方法)

[0026] 本发明的化合物的制造方法包括:将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体熔解的工序;以及将含有在该熔解的工序中得到的熔解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,该回送的工序中回送的循环液中,相对于该熔解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。

[0027] 上述供给的工序、上述熔解的工序和上述回送的工序基本上对纯化对象依次进行(例如如图1所示那样,将含有晶体的浆料11a向液压式清洗柱1内借由供给管线11/管4供给后,从液压式清洗柱1的底部的循环浆料的提取口20提取含有晶体的循环浆料,通过将循环浆料的提取口20和熔解的设备22连接的提取管线21,将循环浆料所包含的晶体在熔解的设备22熔解。含有在熔解的设备22熔解而得到的熔解液的循环液的至少一部分通过将熔解的设备22和回送口25连接的回送管线24、向液压式清洗柱1内回送。需要说明的是,其他循环液通过从回送管线24分支的产品提取管线23作为产品23a从纯化装置提取)。以下首先对回送的工序进行说明,接着对供给的工序、熔解的工序、其他工序依次进行说明。需要说明的是,连续式的纯化工序中,通常作为纯化装置整体看时,各工序同时进行。

[0028] 本说明书中,“化合物”指的是利用本发明的制造方法得到的化合物,并非指的是本发明的制造方法中的原料、副产物、溶剂。“化合物”可以改称为“目的化合物”或“目的物”。本说明书中,“杂质”指的是“化合物”以外的成分,例如原料、副产物、溶剂。

[0029] <回送的工序>

[0030] 上述回送的工序中,将含有在上述溶解的工序中得到的溶解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送,回送的工序中回送的循环液中,相对于该溶解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。本说明书中,相对于溶解液100质量%的清洗晶体的清洗液的质量比率也称为回送比率。需要说明的是,溶解液含有于循环液中,因此不能作为溶解液分离。

[0031] 上述循环液含有通过上述溶解的工序得到的溶解液。即,通过将提取的循环浆料中的晶体溶解而成为溶解液,悬浮的循环浆料成为未悬浮的循环液。

[0032] 上述循环液从液压式清洗柱作为含有晶体的循环浆料提取,然后,作为含有在溶解的工序中得到的溶解液的循环液,其一部分向液压式清洗柱回送,由此通过液压式清洗柱内进行循环,换言之,在通过液压式清洗柱内的循环路径中流动。需要说明的是,本说明书中,在循环路径中流动的循环浆料中的液态成分也称为循环液。

[0033] 通过上述溶解的工序得到的溶解液是指从液压式清洗柱提取的循环浆料所包含的晶体在溶解的工序中溶解而得到的液体,不包括循环浆料所包含的循环液(液态成分)。

[0034] 在此,循环浆料指的是化合物的晶体和循环液的悬浮液、在循环路径中流动。

[0035] 上述循环路径为通过液压式清洗柱进行循环的路径,具体而言,可列举出包含将上述液压式清洗柱中的循环浆料的提取口和上述溶解的设备连接的提取管线、将溶解的设备和上述液压式清洗柱中的回送口连接的回送管线的循环路径。循环浆料或含有溶解液的循环液在该循环路径中循环。本说明书中,该循环路径也称为熔体回路。

[0036] 循环路径中、循环浆料流动的部分为从向循环液导入液压式清洗柱的晶体而形成循环浆料起、直至循环浆料所包含的晶体溶解为止的部分。例如在上述的熔体回路中,液压式清洗柱的底部的从回送口25回送的循环液在液压式清洗柱内与晶体混合,由此形成循环浆料,在循环浆料的提取口20和溶解的设备22之间的路径(提取管线21)流通。需要说明的是,上述循环浆料所包含的循环液实质上包含在回送的工序中向液压式清洗柱回送的循环液中、没有形成清洗晶体的清洗液而再循环的循环液。

[0037] 上述清洗液是指向液压式清洗柱回送的循环液的一部分,其在回送到液压式清洗柱之后,从液压式清洗柱的提取口被提取,不在循环路径中再循环,而是例如通过液压式清洗柱的晶体床的晶体的间隙,以相对于晶体的移动方向成为逆流的方式(优选的是,朝上)流动,对液压式清洗柱内的晶体进行清洗。

[0038] 需要说明的是,如上所述,上述清洗液在回送到液压式清洗柱之后,不在循环路径中再循环,而是从在循环路径流动的循环液中去除。产品也从在上述循环路径流动的循环液中被提取而去除。另一方面,从液压式清洗柱提取晶体,向在循环路径中流动的循环液导入。从循环路径去除的部分与向循环路径导入的部分在连续运转中是平衡的,上述清洗液的量和提取的产品的量之和等于从液压式清洗柱提取的晶体的量,即在溶解的工序中得到的溶解液的量。由此,上述清洗液的量也是从提取的晶体的溶解液的量减去产品的提取量而得到的量。

[0039] 上述回送的工序中的回送比率能够通过由供给到液压式清洗柱的浆料流量和由采样、比重计测、母液的凝固点等求出的浆料浓度换算供给到溶解的工序的晶体量,用流量计测设备测定作为产品提取的循环液的流量,或者根据向液压式清洗柱供给的浆料(以下,也称为供给浆料)的母液、提取的母液、提取的产品中的杂质浓度求出。

[0040] 以下例示出上述回送的工序中的回送比率的算出方法。以下的例示中为了简化,在该回送比率的算出中,将晶体的纯度假定为100%。

[0041] 用流量计计测向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料11a的流量。例如设为流量100kg/h。

[0042] 对含有晶体的浆料11a进行取样,比较晶体溶解前的母液的纯度94.4%和晶体溶解后的液体的纯度95.0%,浆料浓度算出为10质量%。

[0043] 或者,计测含有晶体的浆料11a的比重,结果为1.07。通过液体的比重1.05、晶体的比重1.25,浆料浓度算出为10质量%。

[0044] 在此,假定含有晶体的浆料11a和上述循环浆料所包含的晶体量相同。可以使用该循环浆料利用相同的方法直接算出晶体量。

[0045] 由此,上述循环浆料所包含的晶体量为10kg/h(=100kg/h×10质量%)。

[0046] 另外,产品23a的流量利用流量计计测为6.0kg/h。

[0047] 因此,清洗液的量为从溶解液的量(循环浆料所包含的晶体量)减去产品的提取量而得到的量、为 $10-6.0=4.0$ kg/h。回送比率为清洗液的量除以提取的晶体的溶解液的量而得到的值、为40%(=4.0/10×100%)。

[0048] 上述回送的工序,如上所述,将含有上述溶解的工序中得到的溶解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送,回送的工序中回送的循环液中、相对于该溶解液100质量%相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。回送的循环液的流动优选以相对于晶体(床)的移动方向成为逆流的方式回送,若根据清洗液和晶体的比重适当确定即可。例如晶体的比重大于母液的比重的情况下,优选循环液朝上回送。在此,朝上优选为实质上相对于水平面垂直朝上。由此可以有效地清洗晶体。

[0049] 上述回送的工序中的回送比率,相对于上述溶解的工序中得到的溶解液100质量%相当于超过30质量%、优选相当于31质量%以上、更优选相当于35质量%以上、进一步优选相当于40质量%以上。

[0050] 上述回送比率优选相当于80质量%以下、更优选相当于75质量%以下、进一步优选相当于70质量%以下。

[0051] 需要说明的是,伴随上述回送的工序,提取产品的产品提取速度对于工业规模的液压式清洗柱而言,为5kg/h~ 4.0×10^4 kg/h。

[0052] 在本发明的制造方法中,上述液压式清洗柱优选其外壁面被加热。

[0053] 本发明的制造方法中,在上述回送的工序中,将比以往多的清洗液回送来使用,因此向液压式清洗柱供给的从过滤器提取的母液的上述化合物的纯度升高,随之母液的凝固点升高,有可能产生由于冻结所导致的配管的闭塞等。特别是如后文所述那样使用过滤器将含有晶体的浆料过滤的情况下,该过滤器有可能由于冻结而闭塞。另外,有可能产生由于通过壁面附近的清洗液、母液的冻结所导致的晶体床的移动力的降低所伴随的处理量降低等。通过上述液压式清洗柱的外壁面被加热,可以防止冻结、可以稳定地制造上述化合物。

[0054] 上述液压式清洗柱优选其外壁面被热介质加热。

[0055] 作为热介质,没有特别限定,可以使用任意的液体或者气体,可列举出例如水、防冻液、甲醇水(甲醇水溶液)、气体等。上述热介质若考虑纯化的化合物的凝固点等适当选择即可。

[0056] 对于上述热介质的流量,若以热介质的入口温度与出口温度之差小于 5°C 、优选小于 3°C 、更优选小于 1°C 的方式适当设定即可。

[0057] 本发明的制造方法中,上述液压式清洗柱优选其外壁面被比上述化合物的熔点高至少 3°C 的热介质加热。

[0058] 上述热介质的温度如上所述优选比上述化合物的熔点高 3°C 以上、更优选高 5°C 以上、进一步优选高 7°C 以上。

[0059] 另外,上述热介质的温度优选比上述化合物的熔点高 30°C 以下、更优选高 20°C 以下。换言之,上述热介质的温度通常比上述化合物的熔点高,但是其差优选为 30°C 以下、更优选 20°C 以下。上述化合物的熔点指的是成为目的的化合物的熔点、优选为 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $1\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选 $3\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

[0060] 上述加热也可以是通过热介质等对液压式清洗柱的一部分加热来进行,但优选为对上述液压式清洗柱的实质上整体加热来进行(夹套式)。

[0061] 对于夹套式而言,热介质为液体的情况下,优选从夹套的下方供给热介质,此时,上述热介质的温度优选为入口温度。

[0062] 也可以从夹套的上方供给热介质,此时,上述的热介质温度优选为出口温度。

[0063] 需要说明的是,上述液压式清洗柱内基本上在加压下(优选的是, $0.05\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 的范围内)运转。

[0064] <供给的工序>

[0065] 在上述供给的工序中,将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给。该含有晶体的浆料是化合物的晶体和母液的悬浮液,换言之,向液压式清洗柱供给的含有化合物的晶体的浆料的液体部分是母液。需要说明的是,如后文所述,该含有晶体的浆料可以通过在含化合物的溶液(例如(甲基)丙烯酸水溶液或者粗(甲基)丙烯酸溶液)中生成晶体而得到,但该含化合物的溶液既可以是自己制备的溶液,也可以是从其他地方供应的溶液。需要说明的是,在此所说的含化合物的溶液也包括粗制化合物。

[0066] 在向上述液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料中,晶体的质量比率优选为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。

[0067] 上述晶体的质量比率优选为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。

[0068] 需要说明的是,在本说明书中,在仅称为“向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料”的情况下,向该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。

[0069] 向上述液压式清洗柱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,可列举出上述化合物、上述化合物的水溶液等。需要说明的是,上述母液通常包含除上述化合物、水以外的杂质。

[0070] 在本发明的化合物的制造方法中,向上述液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料的母液中的上述化合物的纯度(质量比率)优选为97质量%以下。由此,本发明的效果变得显著。

[0071] 上述母液中的化合物的质量比率更优选为96质量%以下。

[0072] 上述母液中的化合物的质量比率优选为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。

[0073] 在本发明的制造方法中,如上所述,上述化合物的熔点优选为0°C~80°C,更优选为1°C~50°C,进一步优选为3°C~40°C,特别优选为5°C~20°C。

[0074] 另外,作为具有上述熔点的化合物,优选为具有反应性的双键的易聚合性化合物。

[0075] 其中,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)丙烯酸是丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0076] 在上述母液中,水的质量比率优选为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。

[0077] 上述母液中,水的质量比率优选为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。

[0078] 从本发明的效果变得显著的观点考虑,在上述母液中,除上述化合物、水以外的杂质的质量比率优选为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。

[0079] 在上述母液中,除上述化合物、水以外的杂质的质量比率优选为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。

[0080] 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,可列举出例如乙酸、糠醛等。

[0081] 在该情况下,从本发明的效果变得显著的观点考虑,在上述母液中,乙酸的质量比率优选为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。

[0082] 在上述母液中,乙酸的质量比率优选为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。

[0083] 在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,从本发明的效果变得显著的观点考虑,在上述母液中,糠醛的质量比率更优选为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。

[0084] 在上述母液中,糠醛的质量比率优选为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。

[0085] 在上述供给的工序中,含有晶体的浆料的供给速度没有特别限定,但对于工业规模的液压式清洗柱而言,例如是 $0.2 \times 10^3 \text{kg/h} \sim 4.0 \times 10^5 \text{kg/h}$ 。

[0086] 在上述供给的工序中,含有晶体的浆料的供给温度可以根据上述化合物的熔点等适当地设定,例如可以在0°C~80°C的范围内适当调整。

[0087] 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°C~13°C,更优选为6°C~12°C。

[0088] 上述含有晶体的浆料的供给温度是即将向上述液压式清洗柱供给之前的含有晶体的浆料中的母液的温度。

[0089] <溶解的工序>

[0090] 在上述溶解的工序中,从液压式清洗柱提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体溶解。

[0091] 晶体源自形成于液压式清洗柱的下部的晶体床。在晶体的提取中,可以使用后述

的从液压式清洗柱内的晶体床提取晶体的机构来进行。

[0092] 在晶体的提取中,通常,循环液也一起被提取,作为含有晶体的循环浆料被提取,供于熔解的工序。

[0093] 例如,在从上述液压式清洗柱提取的含有晶体的循环浆料中,晶体的质量比率优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为3质量%以上,特别优选为5质量%以上。

[0094] 上述晶体的质量比率优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,特别优选为10质量%以下。

[0095] 需要说明的是,在本说明书中,从上述液压式清洗柱提取的含有晶体的循环浆料或晶体是指刚从液压式清洗柱提取之后的含有晶体的循环浆料或晶体,例如是指将循环浆料的提取口与熔解的设备连接的提取管线(管)内的含有晶体的循环浆料或晶体。

[0096] 从液压式清洗柱提取的含有晶体的循环浆料的提取速度没有特别限定,但对于工业规模的液压式清洗柱而言,例如为 $2 \times 10^3 \text{kg/h} \sim 5 \times 10^5 \text{kg/h}$ 。

[0097] 提取的晶体的熔解可以使用加热器来进行。作为加热器,可列举出向含有晶体的浆料高效地传递热的结构,例如垂直多管式热交换器、水平多管式热交换器、双重管式热交换器、螺旋热交换器、板式热交换器、电加热器等。优选的是,该加热器设于熔体回路中,循环浆料(熔解后为循环液)通过设于熔体回路中的泵进行循环的强制循环式。

[0098] 上述熔解的工序中的加热温度若根据上述化合物的熔点适当地设定即可,例如可以在 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内适当调整。

[0099] 例如在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,上述熔解的工序中的加热温度优选为 15°C 以上,更优选为 18°C 以上。另外,该加热温度优选为 50°C 以下,更优选为 40°C 以下。

[0100] 在向该熔解的设备供给热介质来加热的情况下,上述熔解的工序中的加热温度是该热介质的温度。

[0101] 另外,优选将上述熔解的工序(熔解的设备)出口的、含有熔解液的循环液的温度设定为比含有通过该熔解的工序得到的熔解液的循环液(例如含有通过热交换器等、此时浆料中的晶体熔解而得到的熔解液的循环液)的熔点高 $1^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 的温度。

[0102] 上述熔解的工序中的熔解时间若适当确定为晶体充分熔解的程度即可。

[0103] <提取母液的工序>

[0104] 本发明的制造方法优选还包括使用过滤器将液压式清洗柱内的含有晶体的浆料过滤,使用与该过滤器连接的管提取母液的工序。另外,在上述提取母液的工序中,优选与母液一起提取上述的清洗液的一部分。因此,提取的母液优选含有上述清洗液的一部分。

[0105] 提取的母液可以回收而再利用。通过将提取的母液例如作为向液压式清洗柱供给的含有晶体的浆料的至少一部分再利用,可以进一步改善上述化合物的品质。

[0106] 需要说明的是,晶体的比重大于母液的情况下,在供给的工序中供给的浆料中所包含的母液从上向下流动,与从下向上流动的清洗液碰撞、被推回,通过过滤器而被提取。

[0107] 本发明的制造方法中,优选上述过滤器的热导率与上述管的热导率不同。

[0108] 例如优选上述过滤器的热导率低于上述管的热导率。由此,与在为比较低的温度的液压式清洗柱的上部延伸的管连接的上述过滤器被冷却,可以充分防止上述过滤器由于母液的冻结而闭塞。例如本发明的制造方法中,由于使用大量的清洗液,从过滤器提取的母

液的纯度高,过滤器附近的母液的凝固点升高,结果若该凝固点高于为比较低的温度的与过滤器相比靠上侧的含有晶体的浆料的温度,则过滤器借由在液压式清洗柱的上部延伸的管被冷却,由此有可能产生由于母液的冻结所导致的过滤器的闭塞,但是可以充分防止这种闭塞。

[0109] 例如上述过滤器的热导率优选比上述管的热导率低 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、更优选低 $5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、进一步优选低 $15\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上。

[0110] 另外,上述过滤器的热导率优选比上述管的热导率低 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、更优选低 $25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、进一步优选低 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。换言之,上述过滤器的热导率通常比上述管的热导率低,但是其差优选为 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、更优选 $25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、进一步优选 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

[0111] 上述过滤器的热导率优选为 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、更优选 $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、进一步优选 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

[0112] 上述过滤器的热导率其下限值没有特别限定,通常为 $0.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上。

[0113] 另外,优选上述过滤器的材质与上述管的材质不同。

[0114] 例如上述过滤器,对其材质没有特别限定,例如可以为由不锈钢等金属构成的过滤器、由聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、聚醚酮(PEK)等树脂构成的过滤器,优选为后者。另外,上述管对其材质没有特别限定,优选由金属或合金构成。

[0115] 其中,上述管的热导率相对于上述过滤器的热导率之比优选为 $10\sim 100$ 。

[0116] 上述比更优选为 $15\sim 80$ 、进一步优选 $50\sim 75$ 。

[0117] 由此,在本发明的制造方法中可以稳定地得到化合物。

[0118] 在上述提取母液的工序中提取的母液通常含有上述化合物。作为上述母液,可列举出上述化合物溶解而成的液体、上述化合物的水溶液等。需要说明的是,上述母液通常含有除了上述化合物、水以外的杂质。

[0119] 需要说明的是,在上述提取母液的工序中提取的母液指的是在上述提取母液的工序中刚通过过滤器之后的母液。

[0120] 上述提取母液的工序可以使用泵等适当进行。

[0121] <得到含有晶体的浆料的工序>

[0122] 本发明的制造方法优选还包括从含化合物的溶液得到含有化合物的晶体的浆料的工序。

[0123] 含化合物的溶液可以通过例如用吸收塔捕集作为由化学转化器得到的反应产物的化合物的气体而得到,另外,将捕集得到的物质纯化而成的粗制化合物也包含于含化合物的溶液中。含化合物的溶液并不限定于自己合成而得到的溶液,也可以是从其他地方供应的溶液。可以对含化合物的溶液例如进行冷却,得到含有化合物的晶体的浆料。

[0124] 上述含化合物的溶液含有除上述化合物、水以外的杂质。

[0125] 在本发明的制造方法中,上述含化合物的溶液优选为(甲基)丙烯酸水溶液或者粗(甲基)丙烯酸溶液。

[0126] (甲基)丙烯酸水溶液是指(甲基)丙烯酸溶解于水而成的溶液。粗(甲基)丙烯酸溶液是指由(甲基)丙烯酸构成的溶液,含有(甲基)丙烯酸制造时的副产物等杂质。

[0127] 需要说明的是,作为上述杂质,可列举出例如丙酸、乙酸、马来酸、苯甲酸、丙烯酸二聚物等酸类、丙烯醛、糠醛、甲醛、乙二醛等醛类、甲基异丁基酮、甲苯、原白头翁素、丙酮等。

[0128] 通过本发明的制造方法,可以将含化合物的溶液所包含的杂质充分去除。

[0129] <得到含化合物的溶液的工序>

[0130] 在本发明的制造方法中,上述制造方法优选还包括从原料得到含化合物的溶液的工序。

[0131] 关于上述得到含化合物的溶液的工序,只要得到含化合物的溶液,就没有特别限定,但在上述化合物为(甲基)丙烯酸的情况下,例如可以通过日本特开2007-182437号公报(专利文献1)所记载的丙烯酸的合成工序、丙烯酸的捕集工序等适当地进行。

[0132] 在本发明的化合物的制造方法中,上述原料优选为选自由丙烷、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-羟基丙酸组成的组中的至少1种。另外,上述(甲基)丙烯酸和/或原料也可以由能够再生的原料衍生,生成生物基的(甲基)丙烯酸。

[0133] 需要说明的是,在上述得到含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,产生水、丙酸、乙酸、马来酸、苯甲酸、丙烯酸二聚物等酸类、丙烯醛、糠醛、甲醛、乙二醛等醛类、甲基异丁基酮、甲苯、原白头翁素、丙酮等作为杂质,但通过本发明的制造方法的利用液压式清洗柱的纯化等,可以使杂质的分离效率优异、有效地得到产品。

[0134] (化合物的纯化方法)

[0135] 另外,本发明也是一种化合物的纯化方法,该纯化方法包括:将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循环浆料所包含的晶体溶解的工序;以及将含有在该溶解的工序中得到的溶解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的工序,该回送的工序中回送的循环液中,相对于该溶解液100质量%,相当于超过30质量%的量成为清洗晶体的清洗液。

[0136] 通过本发明的纯化方法,可以有效地将含有晶体的浆料纯化。

[0137] 本发明的纯化方法中的优选的方式与上述本发明的制造方法中的优选的方式是同样的。

[0138] (纯化装置)

[0139] 本发明进而为一种纯化装置,其为纯化晶体的纯化装置,该纯化装置包含如下而构成:液压式清洗柱,其设置有含有晶体的循环浆料的提取口和含有提取的晶体的溶解液的循环液的回送口;管,其将含有晶体的浆料向液压式清洗柱供给;过滤器,其对该液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤;管,其与该过滤器连接,提取母液;将从该提取口提取的循环浆料所包含的晶体溶解的设备;将含有在该溶解晶体的设备中得到的溶解液的循环液的一部分以其至少一部分成为清洗晶体的清洗液的方式向液压式清洗柱回送的机构;以及控制该循环液的回送量的机构,该过滤器的热导率跟与该过滤器连接的提取母液的管的热导率不同。

[0140] 本发明的纯化装置通过包括将含有在上述溶解晶体的设备中得到的溶解液的循环液的一部分向液压式清洗柱回送的机构(回送机构),清洗效率优异。

[0141] 上述回送机构只要是用于将上述循环液的一部分与循环液的其他部分分开并向液压式清洗柱回送的机构即可,例如在存在从将上述熔解的设备与上述回送口连接的回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,可列举出该分支路。作为该分支路,可列举出例如T字路(丁字路)。

[0142] 优选的是,上述回送口设于液压式清洗柱的底部,以能够将循环液朝上回送。上述回送机构例如也可以是上述分支路和设于液压式清洗柱的底部的回送口的组合。

[0143] 本发明的纯化装置还包括控制上述循环液的回送量的机构。

[0144] 本发明的纯化装置通过还包括控制上述循环液的回送量的机构(控制机构),例如能够调整上述循环液的回送量,能够根据需要使杂质的分离效率优异,高效地得到产品。

[0145] 作为上述控制机构,可列举出例如安装于上述回送机构(分支路)部分的管线的阀等。

[0146] 上述控制机构既可以是对循环液的回送量直接进行控制的机构,也可以是间接进行控制的机构。

[0147] 在上述控制机构是对循环液的回送量直接进行控制的机构的情况下,作为该控制机构,可列举出例如安装于图1所示的回送管线24的阀(未图示)。

[0148] 另外,上述控制机构为对循环液的回送量间接进行控制的机构的情况下,作为该控制机构,可列举出例如安装于与产品提取口(未图示)连接的产品提取管线23的阀(未图示)。通过调整安装于产品提取管线23的阀,结果可以控制回送管线24中的循环液的回送量。

[0149] 需要说明的是,也可以在产品提取管线23和回送管线24这两者设置阀。

[0150] 例如,能够根据产品提取管线23、回送管线24中的流量控制上述阀。另外,也能够于液压式清洗柱内设置多点式温度计,根据内温控制上述阀。

[0151] 本发明的纯化装置所包含的液压式清洗柱的尺寸没有特别限定,例如该柱内(晶体室内)的内径优选为30mm~2000mm。另外,其高度优选为1000mm~15000mm。

[0152] 本发明的液压式清洗柱内的过滤含有晶体的浆料的过滤器的尺寸没有特别限定,但例如其内径优选为10mm~30mm。另外,其高度优选为20mm~300mm。

[0153] 上述过滤器可列举出例如设有很多圆形的孔、狭缝(切口)、矩形的孔的过滤器。另外,其形状没有特别限定,可列举出与管同样的形状,例如圆柱形状等。

[0154] 在过滤器的孔形状是圆形的情况下,其直径若根据晶体的尺寸适当调整即可,例如优选为50 μm ~500 μm 。另外,作为其孔数,没有特别限定,例如若根据压力损失等进行调整即可。

[0155] 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。

[0156] 与上述过滤器连接的提取母液的管没有特别限定,例如对于工业规模的液压式清洗柱而言,优选的是,每液压式清洗柱截面积1 m^2 并联连接50根~350根管。

[0157] 本发明的纯化装置中,优选上述过滤器的热导率跟与该过滤器连接的提取母液的管的热导率不同。

[0158] 上述过滤器和与该过滤器连接的提取母液的管的优选方式,在本发明的制造方法中如上所述。

[0159] 例如在本发明的纯化装置中,与上述过滤器连接的提取母液的管的热导率相对于

上述过滤器的热导率之比优选为10~100。

[0160] 本发明的纯化装置优选包括从液压式清洗柱内的晶体床提取晶体的机构。

[0161] 从晶体床提取晶体的机构没有特别限定,可列举出日本特表2005-509009号公报(专利文献4)所记载的转子叶片或者刮削器、欧洲专利第1469926号说明书所记载的利用液体动压的机构等,可以使用它们中的1种或者2种以上。在使用上述转子叶片或者刮削器的情况下,优选转速为20rpm~60rpm,作为材质,优选为不锈钢等金属。

[0162] 本发明的纯化装置优选还包括加热上述液压式清洗柱的外壁面的机构。

[0163] 将大量的清洗液向液压式清洗柱回送等,液压式清洗柱内的母液中的上述化合物的纯度升高,母液的凝固点升高的情况下,有可能产生由于母液的冻结所导致的配管的闭塞,使用过滤器将液压式清洗柱内的含有晶体的浆料过滤的情况下,该过滤器有可能由于冻结而闭塞等。另外,有可能产生由于通过壁面附近的清洗液、母液的冻结所导致的晶体床的移动力的降低所伴随的处理量降低等。通过本发明的纯化装置还包括加热上述液压式清洗柱的外壁面的机构,可以将上述液压式清洗柱的外壁面加热,由此可以防止冻结、可以稳定地使用纯化装置。

[0164] 作为对上述液压式清洗柱的外壁面进行加热的机构,没有特别限定,可列举出热介质、蒸汽通道、电通道、调整柱的环境温度的公知的加热器,例如也可以通过热介质等对上述液压式清洗柱的一部分加热来进行,也可以对上述液压式清洗柱的实质上整体加热来进行(夹套式)。

[0165] 在上述加热的机构例如是夹套式的情况下,其材质没有特别限定,既可以是金属(例如SUS,碳钢[Carbon steel])制,也可以是树脂制。

[0166] 在上述夹套的外侧也能够进一步设置保温材料、通道等。

[0167] 上述夹套的结构没有特别限定。

[0168] 在上述夹套内部没有特别限定,但也可以设置挡板等促进导热的结构。

[0169] 上述夹套的平均厚度(热介质流动的部分的空间的宽度)例如优选为5mm~200mm。

[0170] 上述夹套借由液压式清洗柱的壁面的热通量优选超过 $100\text{W}/\text{m}^2$,更优选超过 $200\text{W}/\text{m}^2$,进一步优选超过 $500\text{W}/\text{m}^2$ 。

[0171] 上述夹套借由液压式清洗柱的壁面的热通量的上限值没有特别限定,通常为 $4000\text{W}/\text{m}^2$ 以下。

[0172] 也可以在上述夹套的侧面壁设置窥镜(观察窗)、手孔(在维护时用于将手放入内部的孔)。在该情况下,可以用罩覆盖它们。在设置窥镜、手孔的情况下,其设置数量没有限定。

[0173] 需要说明的是,如上所述,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)、气体等。上述热介质若考虑纯化的化合物的凝固点等适当选择即可。

[0174] 对于上述热介质的流量,若以加热的机构中的热介质的入口温度与出口温度之差小于 5°C 、优选小于 3°C 、更优选小于 1°C 的方式适当设定即可。

[0175] 将含有晶体的浆料向液压式清洗柱供给的管、也可以与管的前端连接的供给喷嘴(浆料供给口)的数量没有特别限定,既可以是1个,也可以是多个(在图1中,示出将含有晶体的浆料向液压式清洗柱供给的管为1个的情况)。

[0176] 上述供给喷嘴也可以在其前端具有使浆料分散的分散机构。

[0177] 上述液压式清洗柱也可以还包括分散室、中央排开体(参照日本特表2005-509010号公报[专利文献3])。

[0178] 本发明的纯化装置可以还包括与将上述液压式清洗柱内的含有晶体的浆料过滤的过滤器连接的前导管。

[0179] 上述前导管通常配置于过滤器的下侧。另外,上述前导管对其材质没有特别限定,例如优选为由聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚醚酮(PEEK)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、聚醚酮(PEK)等树脂构成的前导管。

[0180] 通过还包括上述前导管,将过滤器的下部的晶体难以堆积的部分排除,其结果可以均匀/牢固地生成晶体床。

[0181] 也可以在上述液压式清洗柱的主体或者周边设置温度计(多点式等)、压力计、界面计(光学式等)等仪表化设备类。

[0182] 另外,上述液压式清洗柱本身也可以处于温度调节后的壳体中(大致在建筑物内等)。

[0183] 另外,如上所述,本发明的纯化装置包括上述回送机构并且还包括上述控制机构。

[0184] 作为上述控制机构,可列举出例如设置于产品提取管线23和/或回送管线24的阀。进而通过在将含有晶体的浆料11a向液压式清洗柱供给的供给管线11(包括管4)、产品提取管线23、回送管线24设置流量计,根据流量控制上述阀,能够适当地调整流量。另外,也能够于液压式清洗柱内设置多点式温度计,根据内温控制上述阀。

[0185] 本发明的纯化装置优选还包括产品提取口。例如,本发明的纯化装置更优选还包括从将上述溶解的设备与上述回送口连接的回送管线分支的产品提取管线和与产品提取管线连接的产品提取口。

[0186] 在图1中示出本发明的纯化装置的一例。含有晶体的浆料11a借由将含有晶体的浆料11a向液压式清洗柱供给的供给管线11(包括管4)被供给到液压式清洗柱1内,虽未图示,但晶体堆积于液压式清洗柱1的下部,形成晶体床。在液压式清洗柱1内设置将该液压式清洗柱内的含有晶体的浆料过滤的过滤器2、和与该过滤器连接的提取母液的管3,可以从含有晶体的浆料将母液12回收/再利用。

[0187] 另外,从液压式清洗柱1的底部,提取在通过液压式清洗柱1的底部的熔体回路中循环的循环液的同时提取晶体,作为含有晶体的浆料,通过将循环浆料的提取口20和溶解的设备22连接的提取管线21被移送到将循环浆料所包含的晶体溶解的设备22。含有利用溶解的设备22溶解而得到的溶解液的循环液,其一部分通过将溶解的设备22和回送口25连接的回送管线24、被回送到液压式清洗柱1内,被回送的循环液的一部分成为清洗晶体的清洗液,剩余的被回送的循环液从循环浆料的提取口20与晶体一起被提取而在熔体回路中再循环。另外,含有在溶解的设备22溶解而得到的溶解液的循环液的一部分,作为经过纯化的产品23a,通过从回送管线24分支并与产品提取口连接的产品提取管线23被从纯化装置提取。

[0188] (纯化装置的使用方法)

[0189] 本发明也为包括使用本发明的纯化装置将化合物纯化的工序的纯化装置的使用方法。

[0190] (液压式清洗柱用母液提取装置)

[0191] 并且,本发明也为一种液压式清洗柱用母液提取装置,其为从液压式清洗柱中提

取母液的液压式清洗柱用母液提取装置,该装置包含如下而构成:过滤器,其对液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤;以及管,其与该过滤器连接,提取母液,该过滤器的热导率跟与该过滤器连接的提取母液的管的热导率不同。

[0192] 需要说明的是,从上述液压式清洗柱提取母液的液压式清洗柱用母液提取装置可以改称为从含有晶体的浆料分离(晶体和)母液的液压式清洗柱用母液提取装置。

[0193] 对上述液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤的过滤器、和与该过滤器连接的提取母液的管的优选方式在本发明的制造方法中如上所述。

[0194] 例如本发明的液压式清洗柱用母液提取装置中,与上述过滤器连接的提取母液的管的热导率相对于上述过滤器的热导率之比优选为10~100。

[0195] (母液提取装置的使用方法)

[0196] 本发明也为包括使用本发明的母液提取装置将化合物纯化的工序的母液提取装置的使用方法。

[0197] 实施例

[0198] 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,也能够符合前述/后述的主旨的范围内适当加以变更来实施,这些均包含在本发明的保护范围内。

[0199] 需要说明的是,以下在没有特别说明的情况下,“%”表示“质量%”,“份”表示“质量份”。

[0200] (气相色谱仪/液相色谱仪的测定设备)

[0201] 使用如下测定设备,进行乙酸、糠醛的测定。

[0202] 气相色谱仪:岛津制作所社制GC-2014

[0203] 液相色谱仪:岛津制作所社制LC-20AD HPLC单元

[0204] (丙烯酸水溶液的获得方法)

[0205] 按照国际公开第2010/032665号所记载的方法,将丙烯进行催化气相氧化,得到含丙烯酸的气体,将所得到的含丙烯酸的气体用吸收塔进行处理,从而得到丙烯酸水溶液。

[0206] (供给浆料的获得方法)

[0207] 向传热面积 1.4m^2 的析晶槽供给丙烯酸水溶液。向析晶槽的周壁所具备的夹套供给制冷剂,间接地进行冷却,从而用析晶槽的内部所具备的刮削器刮取附着于析晶槽的内表面的晶体,制备含有晶体的浆料(供给浆料)。

[0208] (纯化装置)

[0209] 作为纯化装置,使用除了构成为包括以下的设备的、过滤器2和母液提取管3的根数不同以外,与图1所示的纯化装置同样的纯化装置。

[0210] 液压式清洗柱1:内径60mm、高度2000mm

[0211] 过滤器2:内径25mm、长度(高度)200mm、根数1根、热导率 $0.25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、材质PEEK、过滤器部结构 $250\mu\text{m}$ 直径的圆形孔

[0212] 与过滤器2连接的提取母液的管3:内径25mm、长度1600mm、根数1根、热导率 $16.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、材质SUS

[0213] 提取母液的管3与过滤器2的热导率比: $16.3/0.25=65.2$

[0214] 向液压式清洗柱1内的循环液回送:通过回送口25从柱底部朝上回送

- [0215] 夹套结构:装置整体(未图示)
- [0216] 将含有晶体的浆料11a向液压式清洗柱1内供给的管4:内径25mm、根数1根
- [0217] 晶体的提取管线等熔体回路管线(提取口20、提取管线21、产品提取管线23、回送管线24、回送口25)的内径:25mm
- [0218] 熔解的设备22:双重管式热交换器
- [0219] 在熔体回路中的产品提取管线23设置流量控制阀(未图示)。
- [0220] (纯化装置的运转方法)
- [0221] 如以下这样进行纯化装置的运转。
- [0222] 在浆料浓度(晶体浓度)10质量%、浆料温度10.5°C、流量220kg/h的条件下,向准备的上述液压式清洗柱供给下述表1中记载的母液浓度的含有丙烯酸的晶体的浆料(供给浆料)。液压式清洗柱的运转内压设定于0.4MPa,设置于柱底部的刮削器的转速设为30rpm。另外,向夹套导入热介质。
- [0223] 通过设置于柱底部的刮削器,从液压式清洗柱1的提取口20将晶体与循环液一起提取,作为循环浆料,以流量220kg/h移送至进行熔解的设备即加热器(双重管式热交换器)。
- [0224] 将双重管式热交换器的热介质温度设定于30°C,加热器的出口的液体(循环液)的温度为20°C。将上述循环液的一部分作为产品从产品提取管线23提取,同时将剩余的上述循环液以表1中记载的回送比率回送至液压式清洗柱。需要说明的是,回送比率指的是在将含有在熔解的工序中得到的溶解液的循环液向液压式清洗柱回送时,清洗晶体的清洗液相对于该提取的晶体的溶解液100质量%的比率。
- [0225] 另外,从上述液压式清洗柱通过母液提取管,提取含有晶体的浆料(供给浆料)与从产品提取管线23提取的产品的差分的流量的母液。
- [0226] (分离效率的测定)
- [0227] 使用高效液相色谱和气相色谱,测定产品中及供给浆料的母液中的丙烯酸(AA)、作为杂质的乙酸及糠醛的浓度,根据以下式子,求出乙酸和糠醛的分离效率。
- [0228] 式:(乙酸分离效率) = (供给浆料的母液中的乙酸浓度) / (产品中的乙酸浓度)
- [0229] (糠醛分离效率) = (供给浆料的母液中的糠醛浓度) / (产品中的糠醛浓度)
- [0230] 它们的分离效率表示乙酸和糠醛被引入到晶体的难度,数值越大则表示分离效率越良好。
- [0231] <实施例1>
- [0232] 将夹套的入口温度设定于23°C,利用上述的纯化装置及其运转方法得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。
- [0233] <实施例2>
- [0234] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。
- [0235] <实施例3、4>
- [0236] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,将夹套的入口温度设定于24°C,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、

以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0237] <实施例5>

[0238] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,将夹套的入口温度设定于25°C,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0239] <实施例6>

[0240] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,将夹套的入口温度设定于27°C,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0241] <比较例1>

[0242] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0243] <比较例2>

[0244] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,将夹套的入口温度设定于24°C,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0245] <比较例3>

[0246] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0247] <比较例4>

[0248] 如表1中记载那样变更供给浆料的母液浓度和回送比率,将夹套的入口温度设定于24°C,除此之外与实施例1同样地得到作为产品的丙烯酸。产品中的乙酸和糠醛的浓度、以及乙酸和糠醛的分离效率如表1所示。

[0249] [表1]

	回送比率	母液浓度 (%)			产品浓度 (ppm)		分离效率	
		乙酸	糠醛	AA	乙酸	糠醛	乙酸	糠醛
实施例1	31%	0.30	0.20	98.0	340	0.28	8.8	7118
比较例1	30%	0.19	0.28	99.5	271	1.45	7.0	1931
比较例2	30%	1.0	0.28	97.2	1177	0.63	8.1	4476
比较例3	29%	0.19	0.27	98.9	221	0.90	8.6	3000
实施例2	32%	0.32	0.21	98.0	362	0.29	8.9	7194
实施例3	35%	0.40	0.20	97.9	449	0.27	8.9	7407
实施例4	40%	0.60	0.19	97.7	663	0.24	9.1	7947
实施例5	60%	3.0	0.28	95.2	2929	0.15	10.2	18467
实施例6	70%	3.0	0.27	93.2	2388	0.07	12.4	39143
比较例4	30%	3.0	0.27	93.2	4743	90.4	6.2	30

[0251] 由上述表1的结果可知,通过化合物的制造方法包括:将含有化合物的晶体的浆料向液压式清洗柱供给的工序;从该液压式清洗柱中提取含有晶体的循环浆料,将提取的循

环浆料所包含的晶体溶解的工序;以及将含有在该溶解的工序中得到的溶解液的循环液的一部分以相对于该溶解液100质量%超过30质量%成为清洗晶体的清洗液的方式向液压式清洗柱回送的工序,杂质的分离效率优异,可以有效地得到产品。

- [0252] 附图标记说明
- [0253] 1 液压式清洗柱
- [0254] 2 对液压式清洗柱内的含有晶体的浆料进行过滤的过滤器
- [0255] 3 与过滤器连接的提取母液的管
- [0256] 4 将含有晶体的浆料向液压式清洗柱供给的管
- [0257] 11 (将含有晶体的浆料向液压式清洗柱供给的) 供给管线
- [0258] 11a 含有晶体的浆料
- [0259] 12 母液
- [0260] 20 循环浆料的提取口
- [0261] 21 将循环浆料的提取口和溶解的设备连接的提取管线
- [0262] 22 溶解的设备
- [0263] 23 (与产品提取口连接的) 产品提取管线
- [0264] 23a (经过纯化的) 产品
- [0265] 24 (将溶解的设备和上述回送口连接的) 回送管线
- [0266] 25 (含有提取的晶体的溶解液的循环液的) 回送口
- [0267] P 泵

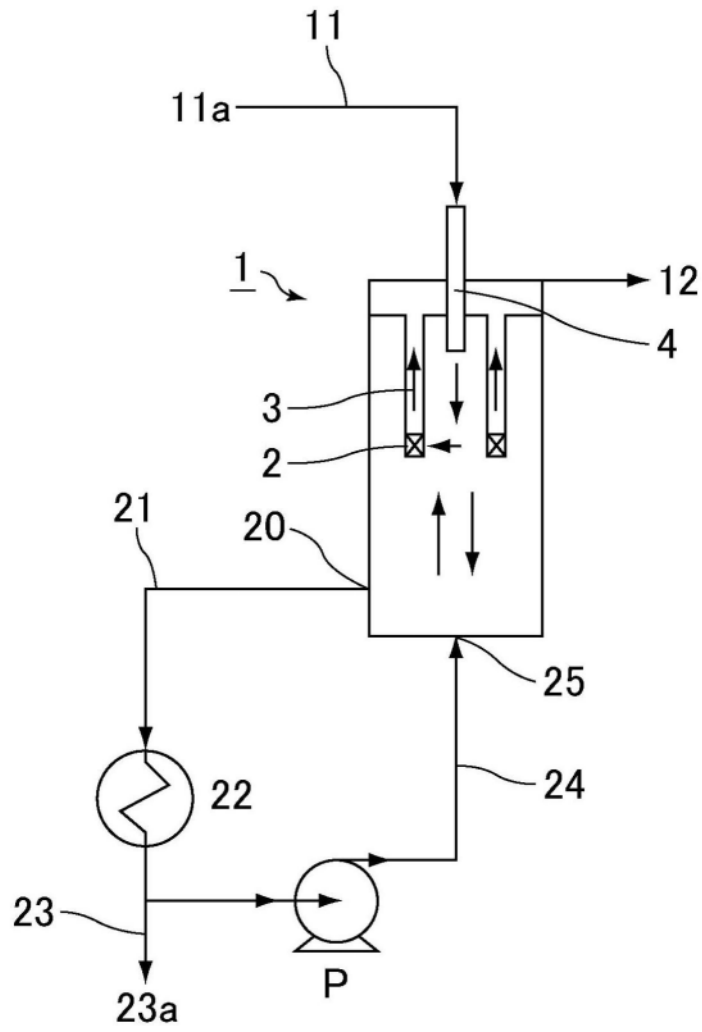


图1