

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5535187号  
(P5535187)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C 0 7 C 51/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 51/48
<b>C 0 7 C 51/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 51/06
<b>C 0 7 C 57/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C 57/04
<b>B 0 1 J 27/053</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 27/053 Z
<b>C 0 7 B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 29 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-500128 (P2011-500128)	(73) 特許権者	390009128
(86) (22) 出願日	平成21年1月13日 (2009.1.13)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ ット ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2011-514374 (P2011-514374A)		Evonik Roehm GmbH
(43) 公表日	平成23年5月6日 (2011.5.6)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシェンアレー (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/050295		Kirschentallee, D-64 293 Darmstadt, Germ any
(87) 国際公開番号	W02009/115350	(74) 代理人	100099483
(87) 国際公開日	平成21年9月24日 (2009.9.24)		弁理士 久野 琢也
審査請求日	平成23年12月7日 (2011.12.7)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102008000787.0		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成20年3月20日 (2008.3.20)	(74) 代理人	100112793
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸の精製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタクリル酸の精製法において、メタクリルアミドと水との反応により得られた反応混合物を、水性媒体と混合することにより冷却し、かつ引き続き少なくとも1の相分離器に導通することを特徴とする、メタクリル酸の精製法。

【請求項 2】

水性媒体を、反応により得られた反応混合物の分離により得ることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

相分離器からの水性媒体を使用することを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

水性媒体が、20 ~ 80 の範囲の温度を有していることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

相分離器を2つ使用し、反応混合物を、第一の相分離器から第二の相分離器に導入することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

第二の相分離器中に含有されている無機相の搬出を制御することを特徴とする、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

20

無機相の搬出物の制御を、差圧の測定および/または容量測定により行うことを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

搬出物流を、ふるいに通過させて比較的粗大な粒子を保持することを特徴とする、請求項 6 または 7 記載の方法。

【請求項 9】

比較的粗大な粒子を機械的に粉碎することを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

反応により得られた反応混合物対水性媒体の体積比が、2 : 1 ~ 1 : 5 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 11】

反応を、90 ~ 150 の範囲の温度で行うことを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

反応を、1.5 パール ~ 6 パールの範囲の圧力で行うことを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

下から上へと貫流される管型反応器中で反応を実施することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

反応が酸により触媒されることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 15】

反応混合物が、少なくとも 1 の安定化剤を含有することを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

メタクリル酸アミド 10 ~ 40 質量%、  
水 20 ~ 50 質量%、  
硫酸 30 ~ 65 質量%、および  
付加的な添加剤 0 ~ 5 質量%  
を含有する混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 17】

使用される混合物の pH 値が、1 ~ 2 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

管型反応器中での滞留時間が、10 分 ~ 2 時間の範囲であることを特徴とする、請求項 13 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

分離された反応混合物の有機相を、2 段階の蒸留により精製することを特徴とする、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 20】

第二の蒸留塔の塔底液を、循環式蒸発器により蒸発させ、第二の蒸留塔に導入することを特徴とする、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項記載の方法を実施するための装置において、装置が、少なくとも 1 の相分離器を有しており、その際、相分離器は返送流により供給部に結合されており、該供給部により反応混合物が相分離器に案内されることを特徴とする、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項記載の方法を実施するための装置。

【請求項 22】

50

相分離器と、反応混合物を相分離器に案内する供給部とを結合している返送部が、熱交換器を備えていることを特徴とする、請求項 2 1 記載の装置。

【請求項 2 3】

装置が、2つの相分離器を有していることを特徴とする、請求項 2 1 または 2 2 記載の装置。

【請求項 2 4】

第一の相分離器が返送流により、反応混合物を相分離器に案内する供給部と結合しており、かつ第二の相分離器が、無機搬出物の制御装置を有していることを特徴とする、請求項 2 3 記載の装置。

【請求項 2 5】

第二の相分離器が、第一の相分離器より大きな体積を有していることを特徴とする、請求項 2 1 から 2 4 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 2 6】

第二の相分離器が、比較的粗大な粒子を保持する少なくとも 1 のふるいが設けられている、少なくとも 1 の取出箇所を有していることを特徴とする、請求項 2 1 から 2 5 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 2 7】

取出箇所が、ふるいにより保持される比較的粗大な粒子が機械的に粉碎されるように変更されていることを特徴とする、請求項 2 6 記載の装置。

【請求項 2 8】

ふるいが、穿孔を有する挿入管の形で構成されていることを特徴とする、請求項 2 6 または 2 7 記載の装置。

【請求項 2 9】

相分離器が、耐酸性の金属から構成されているか、または被覆された金属、たとえばエナメル層またはジルコニウム層を有する金属から構成されていることを特徴とする、請求項 2 1 から 2 8 までのいずれか 1 項記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクリル酸の精製法ならびに当該方法を実施するための装置に関する。

【0002】

メタクリル酸を製造するための方法はすでに久しく知られている。慣用の方法は、炭化水素ガス、たとえばプロピレンまたはブチレンを制御しながら酸化することである。この方法の欠点は、全体的に見て、この方法により得られる収率が比較的低いことである。

【0003】

さらに、メタクリル酸は、メタクリルアミドと水との反応によっても得られる。この方法は特に US 7, 253, 307 に記載されている。この刊行物によれば、メタクリルアミドと水との反応は、攪拌式反応器中で、または管型反応器中で行うことができる。有利にはこの反応は、3.65 ~ 7.70 バールの範囲の圧力および 50 ~ 210 の範囲の温度で実施される。得られる反応混合物は、熱交換器により例や腐れ、かつ相分離器に導通される。その際に水相が有機相から分離される。所望の生成物は引き続き有機相から分離される。

【0004】

US 7, 253, 307 に記載のメタクリル酸の製造方法は、すでに高い純度での良好な収率につながる。しかしメタクリル酸は、化学工業における重要な製品であり、多くの重要な製品のための出発材料である。従って、最大の収率、低い製造コストにおいて特に高い純度は、このように重要な生成物のための製造法の経済的な成功にとって重要である。収率、装置の寿命または類似の方法の特徴に関してすでに比較的わずかな改善さえも、廃棄物の量および製造コストに関して重要な進歩につながる。

【0005】

10

20

30

40

50

従来技術を鑑みると、本発明の課題は、特に簡単で、かつ安価に実施することができるメタクリル酸の製造法もしくは精製法を提供することである。この場合、特に、収率、純度およびメタクリル酸を製造するための装置の寿命が向上されるべきである。さらに、望ましくない副生成物の形成が最小化されるべきである。さらに、できる限り安価なメタクリル酸の製造を可能にするメタクリル酸製造装置を提供することも本発明の課題である。

【0006】

前記の課題ならびに明示的に記載されていないものの、ここで導入的に議論されている関連において容易に導き出すことができるか、または包含されているその他の課題は、請求項1のすべての特徴を有する方法によって解決される。本発明による方法の有利な実施態様は、従属請求項に記載されている。方法を実施するための装置に関しては、請求項2

10

【0007】

従って本発明の対象は、メタクリルアミドと水との反応により得られた反応混合物を、水性媒体と混合することにより冷却し、かつ引き続き相分離器に導通することを特徴とする、メタクリル酸の精製法である。

【0008】

この措置によって意外にも、特に優れた特性プロフィールを備えたメタクリル酸の製造法もしくは精製法を提供することが可能になった。意外なことに、本発明による方法によって、特に簡単で、確実かつ安価なメタクリル酸の製造が可能になる。この場合、特に収率、純度およびメタクリル酸を製造するための装置の寿命を改善することができる。さらに、望ましくない副生成物の形成は、本発明による方法によって最小化することができる。本発明による方法を実施するために有利な装置は、容易に予測することができない方法で、前記の利点に貢献することができる。

20

【0009】

本発明による方法によれば、メタクリルアミドと水とを反応させることによりメタクリル酸が得られる。この反応は、加水分解反応またはけん化反応とよぶことができる。

【0010】

反応はバッチ式で、または連続的に、たとえば管型反応器または攪拌式反応器中で行うことができる。本発明の特別な態様によれば、反応は管型反応器中で連続的に行う。「連続的」および「管型反応器」という概念は、当業界では公知である。連続的な反応とは、特に、比較的長い時間にわたって原料を供給し、かつ生成物を反応混合物から除去する反応であると理解すべきである。管型反応器は、その中で反応が行われる、少なくとも1つの管型の領域を有している。これらの反応器は通常、比較的簡単な構造を有しているので、投資コストは比較的わずかである。

30

【0011】

有利には、管型反応器内で、反応混合物の流れの方向に圧力差が存在していてもよい。この圧力差は特に、管型反応器内部の異なった部分領域により、たとえば互いに境界付けしあっている弁によって達成することができる。本発明による方法の有利な実施態様によれば、この特徴は、静水圧によって生じることができ、その際、反応混合物は流れの方向において、異なった高さで貫流する。

40

【0012】

有利に存在する、管型反応器の原料供給部と生成物排出部との間の圧力差自体は重要ではなく、その際、意想外の利点は、高い圧力差において明らかに示される。しかし高い圧力差は、むしろ高い投資コストと結びついている。予想外の利点は特に、圧力差が少なくとも0.5バール、特に有利には少なくとも1バール、およびとりわけ有利には少なくとも1.5バールである場合に達成することができる。この場合、圧力勾配は、任意の形であってよく、たとえば段の形であってよい。しかし特に有利であるのは、圧力が連続的に変化する方法である。これは特に、反応混合物の流れの方向により規定される反応器の軸が、地表面に対して傾斜している管型反応器によってもたらすことができる。有利にはこの傾斜角は約90°である、つまり管型反応器は地表面に対してほぼ垂直に配置されてお

50

り、その際、わずかな逸脱、たとえば10°未満、有利には5°未満の逸脱は、むしろ認容可能である。

【0013】

特に有利な実施態様によれば、原料は反応の開始時に高い圧力で、および反応の終了時にはそれより低い圧力で反応させることができる。この変化は有利には、地表面に対して傾斜角を有している管型反応器が、下から上へと貫流されて、流れの方向が、地表面に対して垂直に配向されている方向部材を有していることによって実施することができる。

【0014】

反応は過圧または減圧で行うことができる。生成物の収率および純度ならびに装置の寿命に関する意想外の利点は、特に反応を1バール～8バールの範囲の圧力、有利には1.5バール～6バール、および特に有利には2バール～5バールの範囲の圧力で行うことにより達成することができる。

10

【0015】

有利には、反応の開始時には1.5～6バール、特に2～4.5バール、および特に有利には2.5～3.5バールの範囲の圧力で、および反応の終了時には、1～5バールの範囲、特に有利には1.5～4、およびとりわけ有利には2～3バールの範囲の圧力で反応を実施することができる。反応温度は同様に広い範囲であってよい。しかし、たとえば収率、反応速度および装置の寿命に関して予測することができない利点は、反応を90～150の範囲、有利には100～140の範囲の温度で行う場合に達成することができる。

20

【0016】

前記の改善は意外にも、反応の開始時に、反応の終了時よりも低い温度で原料を反応させることによりさらに向上することができる。有利には反応の終了時の温度は、反応の開始時の温度よりも少なくとも5高く、有利には少なくとも10高い。有利には反応の終了時の温度は、反応の開始時の温度よりも最大で25高く、有利には最大で20高い。反応の開始時の反応はたとえば100～130の範囲、有利には105～125の範囲、および特に有利には110～120の範囲の温度であってよい。反応の終了に向かって温度は110～150の範囲であると特に有利である。特別な実施態様では、最大で達成される温度は最大で160、特に有利には最大で150、およびとりわけ有利には最大で135であってよい。有利には温度は管型反応器の少なくとも2つの領域において測定し、かつ制御することができる。

30

【0017】

原料以外に、反応混合物は、当業界において自体公知の添加剤を含んでいてもよい。これには特に触媒、たとえば酸、および不飽和化合物の重合を防止する安定化剤が含まれる。

【0018】

有利には反応は酸によって触媒することができ、その際、特に有利には硫酸を使用することができる。硫酸は反応混合物に付加的に添加することができる。さらに、硫酸はすでに原料、たとえばメタクリルアミドおよび/または水中に含有されていてもよい。使用される混合物のpH値は、有利には1～7の範囲、特に有利には1～2の範囲であってよい。

40

【0019】

不飽和化合物の望ましくない重合を防止するために、反応の際に重合防止剤を使用することができる。これらの化合物、たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンエーテル、たとえばヒドロキノンモノメチルエーテルまたはジ-t-ブチルピロカテキン、フェノチアジン、N,N-(ジフェニル)-p-フェニレンジアミン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、p-フェニレンジアミン、メチレンブルーまたは立体障害フェノールは、当業界で周知である。これらの化合物は、単独で、または混合物の形で使用することができ、かつ一般に市場で入手可能である。安定化剤の作用は多くの場合、重合の際に生じる遊離基のためのラジカル捕捉剤として作用するものである。

50

。さらなる詳細に関しては、慣用されている専門文献、特にRoempp-Lexikon Chemie, J. Falbe, M. Regiz編、Stuttgart, New York、第10版(1996年)、キーワード「酸化防止剤(Antioxidantien)」および当該箇所で引用されている文献を参照されたい。

**【0020】**

管型反応器への水の装入は基本的に、水が、けん化反応またはその後のプロセス段階で否定的な影響を与えるような含有物を含有していない限りは、任意の供給源からの水が反応器に供給されるように行うことができる。たとえば反応器に脱塩水または井戸水を供給することができる。しかし同様に、たとえばメタクリル酸の精製の際に生じるような、水と有機化合物とからなる混合物を供給することも可能である。ここに記載した方法の有利な実施態様の範囲内で、反応器は少なくとも部分的に水およびそのような有機化合物からなる混合物を装入する。水対メタクリルアミドのモル比は、使用される反応混合物中で、たとえば7:1~1:1、特に有利には5.5:1~4:1の範囲であってよい。

10

**【0021】**

有利には、  
メタクリル酸アミド 10~40質量%、特に有利には20~30質量%、  
水 20~50質量%、特に有利には26~32質量%、  
硫酸 30~65質量%、特に有利には40~52質量%、および  
付加的な添加剤 0~5質量%、特に有利には0.1~4質量%  
を含有する混合物を使用することができる。

20

**【0022】**

意外な利点は特に、10分~2時間、特に有利には20分~1時間の範囲の滞留時間で達成することができる。

**【0023】**

本発明を成功させるためには、反応により得られた反応混合物を水性媒体と混合することにより冷却し、かつ引き続き相分離器に導通することである。このことにより意外にも、装置の寿命を向上することができ、その際、さらなる利点も達成される。特にこのような態様によってメタクリル酸の収率が向上し、かつ反応混合物中の副生成物、特に固体の成分の形成を最小化することができる。

**【0024】**

有利には、得られた反応混合物を冷却するための水性媒体は、20~80、特に有利には40~75の範囲の温度を有する。反応により得られた反応混合物対水性媒体の体積比は、2:1~1:5、特に有利には1:1~1:3の範囲であってよい。

30

**【0025】**

冷却のために使用される水性媒体は、製造プロセスに改めて供給することができる。水性媒体はたとえば水からなるか、またはその他の成分を含有していてもよいが、しかし反応混合物に否定的な影響を与えるものであるべきではない。特に有利には、反応により得られた反応混合物を分離することにより得られる水性媒体を使用する。この措置によりコストを著しく低減することができる。技術的に特に有利には、相分離器からの水性媒体を使用することができる。この実施態様は、分離の際に得られる水相はむしろ、有機成分、特に固体の副生成物の割合が比較的 low、その際、この割合は、精製により、または第一の相分離器の適切な体積およびこれと結びついた還流比によってさらに最小化することができるという意外な知見によって可能である。

40

**【0026】**

本発明による方法を実施するために、装置は、得られる反応混合物を有機相と水相とに分離する相分離器をまさに1つ有していることができる。有利には装置は、2以上の相分離器を有しており、反応混合物は、第一の相分離器から、第二の相分離器へと案内される。

**【0027】**

方法のこの実施態様により、冷却循環を特に容易に、ひいてはメンテナンス負担が低い

50

方法で有機相の搬出物から分離することができる。特に第二の相分離器中で得られる無機相の搬出物を制御して、装置の寿命をさらに改善することができる。無機相の搬出物の制御は、差圧測定および/または容量測定により行うことができる。

【0028】

排出流はふるいに通過させることもでき、このことにより比較的粗大な粒子が保持される。最初の保持された、比較的粗大な粒子は、有利には機械的に粉碎することができる。この粉碎はたとえば乱流によって行うことができる。この実施態様は、装置の妨げのない運転のさらなる改善に貢献し、その際、この実施態様は特に、反応混合物の特別な冷却により可能である。というのも、このことにより副生成物の形成が著しく最小化されるために、単にわずかな量の粗大な粒子を粉碎する必要が生じるのみだからである。

10

【0029】

分離された水相中に含有されている有機化合物は、本発明による方法の特別な実施態様により単離することができる。このために、分離された水相をまず、蒸気が供給されて水相中に已然として存在する有機成分が排出される容器に導入することができる。排出された有機成分は、高い割合のメタクリル酸を含有しているので、精製し、回収することができる。

【0030】

特別な実施態様によれば、分離された反応混合物の有機相は、二段階の蒸留により精製することができる。有利にはまず、沸点の低い副生成物を有機相から分離して、粗メタクリル酸を第一の蒸留塔の塔底から第二の蒸留塔に移す。

20

【0031】

有機相の沸点の低い成分を分離するために、粗メタクリル酸を有利には、蒸留塔の上半分に供給する。蒸留塔の塔底は有利には、約50～約120の壁温度が達成されるように加熱する。精製は通常、真空下で実施される。蒸留塔内の圧力は有利には約40～約300ミリバールである。

【0032】

塔頂で沸点の低い成分が取り出される。特にこれらはたとえばエーテル、アセトンおよびギ酸メチルでありうる。引き続き蒸気を1もしくは複数の熱交換器を介して凝縮させる。その際、たとえばいくつかの場合には、まず直列に接続され、水により冷却される2つの熱交換器により凝縮を実施することが有利であることが実証されている。しかし同様に、この箇所で、1の熱交換器のみを使用することも可能である。熱交換器は有利には流速を向上し、かつ完全な表面の濡れを達成するために垂直な状態で運転される。1もしくは複数の水冷式の熱交換器の後方には、塩水冷却式の熱交換器が接続されていてもよいが、しかし2以上の塩水冷却式熱交換器のカスケードが後方に接続されていることも可能である。装置の別の実施態様によれば、沸点の低い成分を、低沸点成分出口を介して排出することもできる。熱交換器のカスケードでは、蒸気を凝縮し、安定化剤を添加し、かつたとえば相分離器に供給する。蒸気は水も含有していることがあるので、場合により生じる水相を廃棄処理するか、またはさらなる使用に供給する。さらなる使用としてはたとえばけん化反応への返送が考えられる。

30

【0033】

分離された有機相は部分的に返送流として塔頂に供給することができる。有機相の一部はふたたび熱交換器の頭部および蒸留塔の塔頂に噴霧するために使用することができる。分離される有機相は、安定化剤が添加されている相であるため、一方では静止帯域の形成を効果的に防止することができる。他方、安定化剤の存在は、分離された蒸気の重合傾向をさらに抑制する。

40

【0034】

熱交換器から得られた凝縮液流はさらに、有利には相分離器中で十分な分離効果を達成できるように脱塩水が添加される。

【0035】

凝縮後に熱交換器カスケード中に残留している気体状の化合物は、有利には減圧発生器

50

としてのスチームジェットにより再度、1もしくは複数のさらなる熱交換器を介して凝縮することができる。その際、経済的な観点から有利に、このような後凝縮の範囲では前精製から凝縮されるのは気体状の物質のみでないことが判明した。従ってたとえば、このような後凝縮に、メタクリル酸の主精製段階から生じる、さらなる気体状の物質を供給することが可能である。このような方法実施の利点は、たとえば主精製の範囲で凝縮されなかったメタクリル酸の割合を、前精製の範囲で再度、相分離器を介して精製塔に移すことができることである。従ってたとえば、収率を最大にすることが可能になり、かつメタクリル酸の損失をできる限りわずかにすることが保証される。さらに、このさらなる熱交換器の設計および運転を適切に選択することにより、この熱交換器から排出される排ガスの組成、特に低沸点成分の含有率を調整することができる。

10

## 【0036】

メタクリル酸をさらに精製するために、前精製された粗メタクリル酸を新ためて蒸留に供する。その際、粗メタクリル酸から蒸留塔により高沸点成分を除去し、こうして純粋なメタクリル酸が得られる。

## 【0037】

蒸留塔は基本的に、当業者にとって適切であると考えられる任意の態様に相応するものであってよい。しかし、得られる生成物の純度に関して、多くの場合、1もしくは複数の充填物を備えた蒸留塔を運転する場合に有利であることが判明しており、これはたとえば以下の規定に相応するものである：

一方では蒸留塔には、メタクリル酸により貫流される他の導管においてと全く同様に、できる限りわずかな、いわゆる「死空間」が形成されるべきである。この死空間は、メタクリル酸の比較的長い滞留時間につながり、その重合が促進される。さらに意外なことに、死空間はむしろ、任意で使用される安定化剤または安定化剤混合物が十分には供給されないことが確認された。メタクリル酸の重合はふたたび高価な製造の中断およびポリマーが添加された相応する部分のクリーニングにつながる。死空間の形成は特に、蒸留塔の設計によっても適切な運転法によっても常に十分な量の液体により負荷されるので、蒸留塔を常時パージし、かつ特に塔の内部構造物、たとえば充填物に達成されることによって対処することができる。従って蒸留塔は、塔の内部構造物を噴霧するために設計されている噴霧装置を有していてもよい。さらに蒸留塔の内部構造物は相互に、死空間が生じないように結合されていてもよい。これは排出流のための開口部または中断された接合部、たとえば以下に記載するようなものによって実現することができる。このような接合部は、少なくとも約2、有利には少なくとも約5、および特に有利には少なくとも約10の中断部分を有しており、その高さは1mまでである。この中断部分の長さは、中断部分が少なくとも約10、有利には少なくとも約20、および特に有利には少なくとも約50%の、しかし一般には95%を越えないように選択されていてもよい。もう1つの構造上の措置は、蒸留塔の内部領域に、特にメタクリル酸と接触する領域に、特に蒸留塔内部構造物の全面積の約50%未満、有利には約25%未満、および特に有利には約10%未満に水平に広がるものでもよい。従ってたとえば蒸留塔の内部に接続する管片が、円錐形に、もしくは斜めの面を有しているように構成されていてもよい。さらに、1つの措置は、蒸留塔を運転している間に塔底に存在している液状のメタクリル酸の量が、できる限りわずかに維持され、かつ他方、この量の過熱は、気化の間の中程度の温度および大きな蒸発面積にもかかわらず、回避されるものであってよい。この場合、蒸留塔塔底の液体量が、蒸留塔中のメタクリル酸の全量の約0.1~15%、および有利には約1~10%であることが有利な場合がある。

20

30

40

## 【0038】

メタクリル酸の精製の範囲では、高沸点成分を生成物の蒸留により分離する。塔底温度は壁温度が約120より低い場合に、有利には約50~約80、特に約60~約75である。

## 【0039】

蒸留塔の塔底で生じる材料は有利には連続的に排出し、かつ1の熱交換器または複数の

50

熱交換器のカスケードを介して、約40～約80、有利には約40～約60の範囲、および特に有利には約50～60の範囲の温度に冷却する。

【0040】

収率を改善するためには、第二の蒸留塔の塔底液を再度蒸発させることができる。有利には第二の蒸留塔のこの塔底液を循環式蒸発器により蒸発させ、第二の蒸留塔に導入することができる。この実施態様は、コストの理由から薄層蒸発器に対して有利である。しかし循環式蒸発器は、固体の副生成物が蒸発すべき混合物中に含有されている場合にはメンテナンス負担が大きくなる。しかし意外なことに、意想外に効果的な反応混合物の冷却は、予想外のわずかな副生成物の形成および固体成分の効果的な最小化につながり、循環式蒸発器の使用が可能になる。

10

【0041】

頭頂部で蒸留により精製したメタクリル酸を取り出し、1の熱交換器または2以上の熱交換器のカスケードにより冷却する。その際、蒸気の熱は水冷式の熱交換器により、または塩水冷却式の熱交換器により、または両方の組合せにより排出することができる。いくつかの場合には、蒸気を蒸留塔から2以上の並列に接続された、水による冷却により運転される熱交換器中へ排出する場合に有利であることが実証された。水冷式熱交換器からの凝縮されない割合は、たとえば1の塩水冷却式熱交換器または直列もしくは並列に配置されていてもよい2以上の塩水冷却式熱交換器のカスケードに導入することができる。装置の別の実施態様によれば、沸点の低い成分を、低沸点成分排出部を介して排出することができる。熱交換器から得られる凝縮液は、回収容器に導入され、ポンプによってもう1つの熱交換器または2以上の熱交換器のカスケードを介してバッファ容器に供給される。凝縮液流は、その際、たとえば1もしくは2の水冷却式熱交換器の、および1もしくは2の塩水冷却式熱交換器のカスケードを介して、約18～約50、有利には約18～約40の範囲、および特に有利には約18～30の範囲の温度に冷却される。

20

【0042】

凝縮液流から部分流を取り出し、これを塔頂を介して蒸留塔に返送する。その際、塔頂への凝縮液流の供給は、基本的に任意の方法で、たとえば分配装置により行うことができる。しかし、凝縮液流の一部を蒸留塔の塔頂の上部の蒸気導管に供給、たとえば噴霧する場合に有利である。さらに、この供給により安定化剤が塔頂に導入されることは有利である。

30

【0043】

蒸留塔へ返送するための凝縮液のもう1方の部分流は、たとえば蒸気導管へ導入する前に分岐して、直接頭頂部に導入することができる。ここでもまた、この供給部で安定化剤が蒸留塔の塔頂に導入されることは有利である。この場合、蒸留塔の塔頂への導入はたとえば、蒸留塔の塔頂部の内部が、頭頂部において、メタクリル酸の重合が行われうる静止帯域が形成されることがないように凝縮液で噴霧されるように構成することができる。さらに、蒸留塔に返送される凝縮液の部分流に、重合を防止するための安定化剤が添加される場合には有利であり得る。これはたとえば、塔頂を噴霧するための凝縮液部分流に、相応する量の重合防止剤を安定化剤として添加することにより行うことができる。その際、いくつかの場合には凝縮液部分流が、安定化剤の添加の後であって、塔頂に入る前に適切な混合装置、有利にはスタチックミキサーを通過して、凝縮液部分流中で、できる限り均一な安定化剤の分散が達成されることが有利であることが判明した。

40

【0044】

精製法の範囲で生じる、凝縮することができなかつた気体状の物質はたとえば廃棄処理に供給される。

【0045】

本発明による方法を実施するための装置は、アミドと水とを反応させるために公知の反応器を有してよい。これは特に攪拌式反応器ならびに管型反応器が含まれる。有利にはほぼ垂直に配置された管型反応器を使用する。このことにより、装置の寿命ならびに生成物の収率および純度に関する意想外の利点を達成することができる。

50

## 【0046】

有利には管型反応器は、少なくとも2つ、特に有利には少なくとも3つの熱交換器を有しており、これらを介して反応温度を所望の特性に調整することができる。

## 【0047】

原料は、ポンプを介して管型反応器に導入することができる。メンテナンスにより条件付けられた運転の中断を回避するために、並列に接続されていてもよい2以上のポンプが備えられていてもよい。原料の混合は、有利には流れの方向で見てポンプの前で行われ、その際、装置は特に有利にはポンプと管型反応器との間の領域に混合のためのさらなる構造物を有していない。この措置により運転の安全性および装置の寿命に関して、ならびに生成物の収率および純度に関して意外な利点を達成することができる。

10

## 【0048】

本発明による方法を実施するために有利な装置は、少なくとも1の相分離器を有しており、その際、相分離器は返送流により供給部と結合されており、これにより反応混合物は相分離器に案内される。このような装置は同様に本発明の対象である。

## 【0049】

有利には相分離器と、反応混合物を相分離器に導入する供給部を結合している返送部は、熱交換器を備えていてもよい。このことにより返送される相を温度調整することができる。

## 【0050】

装置は、1、2もしくはそれ以上の相分離器を有していてもよく、その際、少なくとも2の相分離器を有する装置が有利である。有利には第一の相分離器は返送部により供給部と結合されていてよく、該供給部を介して反応混合物は相分離器に案内される。第二の相分離器は、有利には無機搬出物を制御するための装置を含む。有利には第二の相分離器は、第一の相分離器よりも大きな体積を有している。第二の相分離器は、少なくとも1の取り出し箇所を有していてもよく、ここには少なくとも1のふるいが備えられており、比較的粗大な粒子が保持される。この場合、取り出し箇所は有利には、ふるいによって保持される比較的粗大な粒子が機械的に粉碎されるように設計変更されている。機械的な粉碎は特に乱流によってもたすことができ、その際、このことにより達成されるふるいにおける粒子の摩擦が粉碎につながる。たとえばふるいは穿孔を備えた挿入管の形で構成されていてもよい。

20

30

## 【0051】

酸と接触する装置の部材、特に管型反応器、ポンプおよび相分離器は、有利には耐酸性の金属、たとえばジルコニウム、タンタル、チタンまたはステンレススチールから構成されているか、または被覆された金属、たとえばエナメル層またはジルコニウム層を有している金属から構成されている。さらに、プラスチック、たとえばPTFE被覆された部材、グラファイト添加された部材、またはグラファイトからなる工具もまた、特にポンプ中で使用することができる。

## 【0052】

メタクリル酸を製造するために使用されるメタクリルアミドは、有利にはいわゆるACH法により得ることができる。青酸とアセトンから出発して、第一工程でアセトンシアンヒドリンを製造し、これを引き続きメタクリルアミドへと反応させる。これらの工程は特にUS 7, 253, 307、EP-A 1666451およびDE 102006058251.9に記載されている。

40

## 【0053】

前記の事項を今度は非限定的な図面に基づいて例示的に説明する。図面に記載されている装置は、ここではメタクリル酸を製造するための装置である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図1】メタクリルアミドと水との反応のための装置の概略図を示す。

【図2】メタクリル酸を前精製するための装置の概略図を示す。

50

【図3】メタクリル酸をさらに精製するための装置の概略図を示す。

【図4】メタクリルアミドの加水分解のための装置から得られる水相をストリッピングするための装置の概略図を示す。

【0055】

図1には、装置10の有利な実施態様が記載されており、ここでメタクリルアミドと水との反応が行われる。導管100を介して、ポンプ101および102により搬送されるアミドが反応器103に案内される。反応のために必要とされる水は、外部の供給源を介して、図1において導管104により導管100と結合している導管100に供給される。さらに、少なくとも水の一部を後に記載する相分離器116から導管118を介して導管100に導入することができる。この場合、供給は、流れの方向から見て、ポンプ101および102の前で行われる。ポンプ101および102は、並列に接続されている。ポンプ101および102が並列に接続されていることにより運転の確実性を向上することができる。反応混合物を安定化するために、導管105を介して安定化剤を供給することができる。

10

【0056】

管型反応器103は、本願において管型反応器の一体化された部材として構成されている、有利には2つ、特に有利には3つの熱交換器106、107および108により温度調整することができる。このために、冷却液を使用することができ、該冷却液を、管型反応器の種々のセグメントに備えられているジャケットに案内する。

【0057】

反応した反応混合物を導管109により排出し、第一の相分離器110に供給する。第一の相分離器中では、水相の一部が分離される。この水相の一部は、導管111を介して導管109に返送される。この循環は、並列に接続されたポンプ112、113により維持される。導管111を介して返送される水相の冷却性能を改善するために、ここに記載される実施態様は、熱交換器114を有している。

20

【0058】

冷却された反応混合物を、導管115を介して第一の相分離器110から第二の相分離器116に案内する。第二の相分離器116は、特に搬出物を制御するための装置を有しているが、これは本願の図面には記載されていない。水相は導管117を介して搬出され、その際、水相の一部は特に導管118を介してアミドを案内する導管100に導入することができる。

30

【0059】

水相の、返送されない部分は後処理することができる。このために適切な装置は、図4に概略図が記載されている。有機相を導管119を介してこの装置の当該部分から排出する。有利には有機相を二段階の方法で精製する。図1に記載されている装置は、種々の箇所、記載されていない気体分離器を有している。有利には特に第二の相分離器116の後であって、蒸留装置の前に、気体分離器が備えられていてもよい。

【0060】

図2は、有利な蒸留装置20を記載しており、該装置を介して、反応混合物から得ることができる有機相の低沸点成分を分離することができる。

40

【0061】

たとえば図1に記載されている装置10からの搬出物から得られる有機相は、導管200を介して蒸留塔201に導入される。この導入はたとえば蒸留塔の塔頂の範囲で行うことができる。低沸点成分は、蒸留塔201の塔頂範囲から導管202を介して熱交換器203に移すことができる。熱交換器203中で、蒸気を冷却し、導管204を介して搬出し、その際、凝縮された物質の一部を、導管205を介して蒸留塔201へ返送することができる。安定化のために、蒸留塔に安定化剤組成物を導入することができる。これはたとえば供給部206を介して行うことができ、該供給部を介して安定化剤混合物を導管205に導入することができる。

【0062】

50

蒸留塔の塔底液の一部は、導管 207 を介して塔底蒸発器 208 中で蒸発させ、蒸留塔に返送することができる。蒸留塔の塔底液は導管 209 を介してポンプ 210 により系から搬出することができる。

【0063】

図 3 には、蒸留装置 30 の有利な実施態様が記載されており、該装置により前記の蒸留装置の塔底で得られたメタクリル酸をさらに精製することができる。

【0064】

メタクリル酸を含有する組成物は、導管 300 を介して蒸留塔 301 に導入することができる。この組成物の難揮発性成分は、導管 302 を介して塔底により蒸留塔から搬出される。この搬出物の一部は、導管 303 により、有利に循環式蒸発器として構成されている塔底蒸発器 304 中で蒸発され、蒸留塔 301 の塔底に導入することができる。

10

【0065】

メタクリル酸を含有する蒸気は導管 305 を介して蒸留塔から取り出し、熱交換器 306 中で凝縮される。凝縮されたメタクリル酸は、導管 307 により蒸留装置 30 から取り出される。熱交換器 306 中で凝縮された相の一部を、導管 308 により第二の熱交換器 309 に導入し、ここで冷却することができる。ポンプ 310 によりこうして冷却された相を蒸留塔 301 の塔頂に案内することができる。蒸留塔 301 中に含有されている組成物を安定化するために、安定化剤を使用することができる。安定化剤の供給はたとえば導管 311 を介して行うことができ、該導管を介して安定化剤を熱交換器 309 に導入することができる。

20

【0066】

図 4 には、メタクリルアミドを加水分解するための装置 10 から得られた水相をストリッピングするための有利な装置が記載されている。水相は導管 400 を介して酸容器 401 に導入することができ、これは供給部 402 を介して蒸気が供給される。このことにより放出される気体状の物質は、導管 403 を介して凝縮器 404 に導入される。水相は、導管 405 を介して蒸留塔 406 に移され、該蒸留塔は供給部 407 を介して同様に蒸気が供給される。水性の搬出物は、導管 408 を介して排出することができる。蒸気相は導管 409 を介して凝縮器 404 に導入される。凝縮された相は、導管 410 を介して、装置から取り出され、特に図 1 に記載されているけん化プロセスに供給することができる。というのも、この相は、高い割合の水および易揮発性有機成分、特にメタクリル酸およびメタクリルアミドを含有しているからである。

30

【0067】

以下では、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、これにより本願発明が限定されるべきではない。

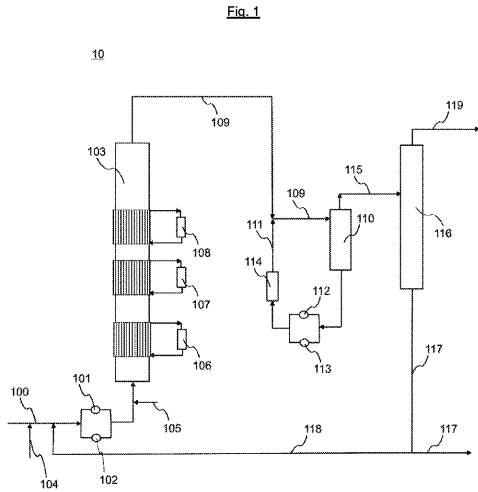
【0068】

例 1

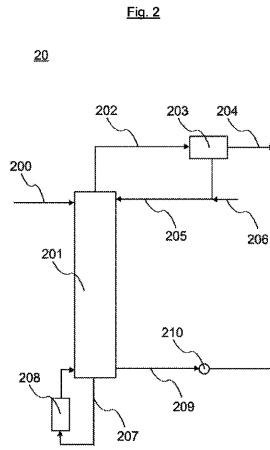
図 1 に記載の装置中でメタクリル酸 (MAS) を製造する。この場合、管型反応器 103 (反応器、高さ 19.7 m、直径 0.78 m、最大で可能な圧力 6 バール、最大で可能な温度 200 ) により、装置のほぼ支障のない運転が、6 ヶ月以上にわたって保証される。この場合、装置の負荷は広い範囲で変更することができる。20000 トン/年の MAS の負荷が、少なくとも 99.5% (HPLC) の純度で達成される。

40

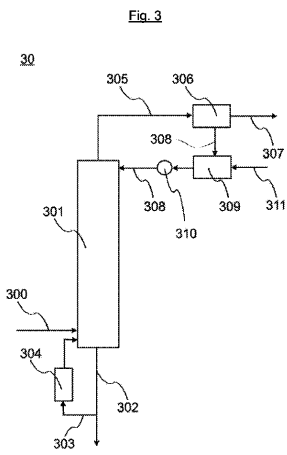
【 図 1 】



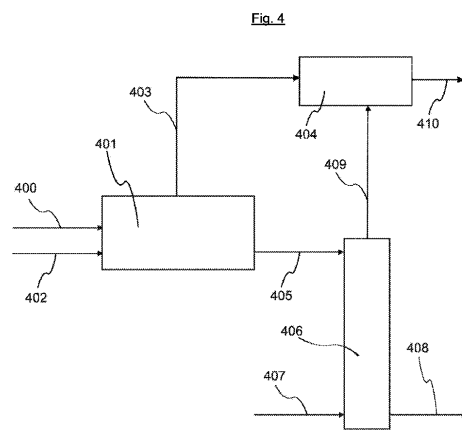
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ウド グロップ  
ドイツ連邦共和国 バート エンドルフ ヴァイトラーナー シュトラーセ 16
- (72)発明者 シュテファニー ゴーネマン  
ドイツ連邦共和国 オーヴェラート ハウプトシュトラーセ 83 ベー
- (72)発明者 ゲイド プロッツマン  
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ルートヴィヒシュトラーセ 13
- (72)発明者 トーマス メルツ  
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム イェーガースブルガーシュトラーセ 11 アー

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特開2004-155757(JP,A)  
特開昭54-061116(JP,A)  
特開昭49-013111(JP,A)  
特開昭50-004015(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C51/  
C07C57/