

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7568655号
(P7568655)

(45)発行日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(24)登録日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 C 67/54 (2006.01) C 0 7 C 67/54
C 0 7 C 69/54 (2006.01) C 0 7 C 69/54 Z

請求項の数 11 (全16頁)

(21)出願番号	特願2021-569408(P2021-569408)	(73)特許権者	505005522 アルケマ フランス フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ 、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0
(86)(22)出願日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(65)公表番号	特表2022-533439(P2022-533439 A)	(72)発明者	トレチャク, サージ フランス国 5 7 5 0 1 サン タヴォル セデックス, ビービー 6 1 0 0 5, カーリング (アルケマ) - シーアー ルディーイー
(43)公表日	令和4年7月22日(2022.7.22)	(72)発明者	ヒルベルト, カミュ フランス国 5 7 5 0 1 サン タヴォル セデックス, ビービー 6 1 0 0 5, カーリング (アルケマ) - シーアー 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/FR2020/050691		
(87)国際公開番号	WO2020/234519		
(87)国際公開日	令和2年11月26日(2020.11.26)		
審査請求日	令和5年2月3日(2023.2.3)		
(31)優先権主張番号	1905414		
(32)優先日	令和1年5月23日(2019.5.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		

(54)【発明の名称】 高純度アルキルアクリレートを製造するための改良された方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化によって得られた粗反応混合物からの C₄ ~ C₁₀ アクリル酸エステルの回収 / 精製のためのプロセスであって、 - ヒドロキシプロピオン酸および - アクリロイルオキシプロピオン酸を含む酸不純物に富む流れが、粗反応混合物の蒸留中に側部出口を介して排出されることを特徴とする、プロセス。

【請求項 2】

酸不純物に富む流れが、気体形態または液体形態で排出されることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

酸不純物に富む流れが、液体形態で排出されることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

側部ドロオフが、粗反応混合物による蒸留塔への供給の高さよりも低い高さで行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

横方向に排出された酸不純物に富む流れが水での処理に供され、処理された流れを蒸留塔で再循環させることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

処理された流れが、蒸留塔において側部ドロオフよりも高い高さで再循環されること

を特徴とする、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

処理された流れが、蒸留塔において、蒸留塔への供給の高さよりも低い高さで再循環されることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

C₄ ~ C₁₀ アクリル酸エステルを、対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化によって得られた粗反応混合物から回収 / 精製するためのプロセスであって：

少なくとも、

i) 反応混合物を、

- 上部における、未反応の反応物で構成される流れ；
- 底部における、所望のエステルおよび重質副生成物を含む流れ；
- 側部ドロオフによる、酸不純物に富む流れ；

が得られることを可能にする、側部ドロオフを備えた蒸留塔においてトッピングに供する段階；

ii) トッピング塔からの底部流を精留塔に供して、

- 上部における、精製された所望のエステルと；
- 底部における、重質副生成物を含有する流れ、とに分離することを可能にし、重質副生成物を含有する流れは、存在する軽質化合物をトッピング塔に再循環させるため、および重質副生成物の最終残留物を除去するために膜エバポレータで濃縮されるか、または

テーリング塔で蒸留される段階、を含むプロセス。

【請求項 9】

横方向に排出された流れを処理する段階 iii) :

iii) 酸不純物に富む流れを水性流での洗浄段階に供して、沈降による分離後に、

- 酸不純物のすべてを含み、生物学的処理プラントに送ることができるか、または部分的に水性洗浄流として使用することができる水性相、および

- 所望のエステル、重質副生成物ならびに微量の水および微量の試薬を含み、少なくとも部分的にトッピング塔内で再循環される有機相を得ることを可能にする段階

をさらに含む、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

アクリル酸エステルが、2 - エチルヘキシルアクリレートであることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化による酸不純物を含まない C₄ ~ C₁₀ アクリル酸エステルの製造のためのプロセスであって、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項で定義された回収 / 精製のためのプロセスを含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対応するアルコールによる(メタ)アクリル酸の直接エステル化による、アルキル(メタ)アクリレートの製造に関する。

【0002】

本発明の対象事項は、最適化されたエネルギー条件下で純度および酸性度に関する基準を満たす生成物の高い生産性をもたらす C₄ ~ C₁₀ アルキルアクリレート、特に 2 - エチルヘキシルアクリレートの精製プロセスである。

【背景技術】

【0003】

(メタ)アクリル酸のエステル化は、水の生成を伴う平衡反応であり、水は平衡状態を(メタ)アクリル酸エステルの生成方向にシフトさせるために、反応中に除去する必要がある。

【0004】

10

20

30

40

50

一般的には触媒としてカチオン性樹脂の存在下で(メタ)アクリル酸を直接エステル化することによるC₄~C₁₀アルキル(メタ)アクリレートの製造中に生じる問題は、高純度の生成物を得るために反応段階後に必要な、一般にプロセスの生産性を損なう精製段階の複雑さに関連することが最も多い。

【0005】

アクリル酸を用いると、 α -ヒドロキシプロピオン酸(以下、「HPA」という)および β -アクリロイルオキシプロピオン酸(以下、「AAダイマー」または「di-AA」という)の形成が問題となるからである。

【0006】

HPAはおそらく、水の存在下でエステル化触媒と接触するAAダイマーから形成される。その形成は、反応実施条件、使用される触媒の性質および反応媒体中に存在する水の量に依存する。

10

【0007】

AAダイマーに関して、それらの形成は、分離して焼却されるべき重質副生成物の量の点で不利であり、結果的に生産性にとって不利である。

【0008】

メタクリル酸の場合にも同じ種類の不純物、特に α -ヒドロキシメチルプロピオン酸および β -メタクリロイルオキシプロピオン酸が形成され得る。

【0009】

これらの副産物は、出発物質の損失の問題、および、所望のエステルと共沸物を形成することができるため、すぐに除去するための分離の問題をさらに呈する。したがって、高純度の(メタ)アクリル酸エステルを得ることは困難である。

20

【0010】

さらに、用途分野の大部分、特に感圧接着剤(PSA)の分野は、厳密な純度基準(>99.7%)を満たし、酸性度を有さない、特に酸に関連する不純物(HPA+di-AAまたはAA)の含有量が90ppm未満であるモノマーからの(メタ)アクリルポリマーの調製を必要とする。

【0011】

これらの問題を解決するために、国際公開第2016/016528号パンフレットは、反応の収率の最適化、および反応によって生成された水の効果的な除去を可能にし、したがって、酸不純物および重質副生成物形成の原因である副反応を最小限に抑える実施条件を記載している。これらの実施条件は、エステル化反応のためのアルコールの余剰、およびエステル化反応器と、エステル化するアルコールとの共沸物の形態で生成された水を除去する蒸留塔のみを含む反応ループの循環に基づく。

30

【0012】

このプロセスは、微量の酸関連不純物を含有する精製エステルをもたらす。しかしながら、反応中のドリフト(例えば、樹脂の経時変化、実施条件の変更、または蒸留塔の効率の低下の後に、反応ループの出口でのHPA含有量が増加する)の場合にHPAを減らすための解決策は想定されていない。特に、反応中のこれらのドリフトは、精製ラインにおいて、著しい追加エネルギーコスト、および/または沈降タンクの追加、および最終精製塔の供給流全体を処理しなければならないエバポレータの追加につながり得る。

40

【0013】

垂直分割型蒸留塔(頭字語DWC-dividing wall columnで知られている)の開発により、高純度の(メタ)アクリル酸エステルを製造するための単純化された精製プロセスも提案されている。

【0014】

欧州特許出願第2659943号は、垂直分割型塔の構成および高純度の2-エチルヘキシルアクリレートを製造するためのその操作を記載している。この塔は、製造および操作が複雑であるが、2つの蒸留塔を備える従来のプラントと比較して、精製プロセスの設備コストおよびエネルギー消費を削減するという利点を示す。しかしながら、垂直分割型

50

塔の適切な機能に必要な安定化の問題、および 2 - エチルヘキシルアクリレートと共沸物を形成する H P A の分離に関連する問題は解決されていない。

【 0 0 1 5 】

国際公開第 2 0 1 8 / 1 1 4 4 2 9 号パンフレットでは、単一のリボイラーに接続された共通の下部を含む垂直分割型塔を使用して、2 - エチルヘキシルアクリレートまたは 2 - プロピルヘブチルアクリレートを精製する。しかしながら、H P A の形成の問題は対処されていない。

【 0 0 1 6 】

したがって、先行技術に記載されているアクリル酸エステルの合成 / 精製プロセスにおいて、酸不純物の除去、特に γ - ヒドロキシプロピオン酸 (H P A) の除去を改善する必要性が残っている。

10

【 0 0 1 7 】

ここで、側部ドローフを備え、反応セクションの出口に配置された蒸留塔を使用することにより、H P A およびアクリル酸ダイマーに濃縮された溶液を横方向に連続的にパージすることが可能になり、したがって精製生成物中の残留酸不純物の量が減少することが発見された。さらに、側部ドローフと排出された溶液の水による洗浄とを組み合わせることにより、排出相に存在するアクリル酸エステルを再循環させて、生成物の損失を最小限に抑えることが可能である。

【 0 0 1 8 】

したがって、本発明の対象事項は、実施が簡単であり、最適化された生産性で純度に関する基準を満たす生成物をもたらす、一方で使用される機器のアイテムのサイズおよびエネルギーコストを制限する、アルキルアクリレートの回収 / 精製のプロセスである。

20

【発明の概要】

【 0 0 1 9 】

本発明の対象事項は、対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化によって得られた粗反応混合物からの C₄ ~ C₁₀ アクリル酸エステルの回収 / 精製プロセスであって、 γ - ヒドロキシプロピオン酸および γ - アクリロイルオキシプロピオン酸などの酸不純物に富む流れが、粗反応混合物の蒸留中に側部出口を通して排出されることを特徴とするプロセスである。

【 0 0 2 0 】

「酸不純物に富む流れ」という用語は、エステル化反応中に生成されたこれらの酸不純物の大部分が、粗反応混合物が供給された蒸留塔から横方向に排出される流れに存在することを意味すると理解される。この流れは、アクリル酸エステルに加えて、微量の未反応の反応物、および沸点がアクリル酸エステルより高い重質副生成物、さらに微量の水も含む。

30

【 0 0 2 1 】

本出願会社は、驚くべきことに、粗反応混合物中に存在する軽質化合物を除去するために使用される蒸留塔 (トッピング) のプロファイルが、酸不純物の最大濃度 (「濃度バルジ」) を示し、これにより、側部ドローフを備えた蒸留塔を使用して、側部ドローフによって前記不純物を除去することが可能になることを見出した。

40

【 0 0 2 2 】

排出される酸不純物に富む流れは、気体形態または液体形態、好ましくは液体形態であり得る。

【 0 0 2 3 】

側部ドローフは、好ましくは蒸留塔の供給レベルよりも低いレベルで行われ、それによって、アクリル酸およびエステル化するアルコールなど、ドローフ流れ中のアップグレード可能な反応物の存在を最小限に抑えることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明による方法の一実施形態によれば、横方向に排出される酸不純物に富む流れは、前記酸不純物を分離し、蒸留塔で処理された流れを再循環させるために、水で処理される。

50

【 0 0 2 5 】

一実施形態によれば、大量の酸不純物を含まない処理された流れは、蒸留塔で再循環される。

【 0 0 2 6 】

大量の酸不純物を含まない処理された流れは、側部ドローフよりも低いレベルまたは高いレベルで蒸留塔に再循環させることができる。好ましくは、側部ドローフよりも高いレベルで再循環される。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、酸不純物を大量に含まない処理された流れは、蒸留塔の供給レベルよりも低いレベルで蒸留塔に再循環される。

【 0 0 2 8 】

本発明によるプロセスは、粗反応混合物中に存在する大量の酸不純物の分離を可能にする側部ドローフを備えた少なくとも1つの蒸留塔を含む精製システムを使用して実施される。好ましくは、前記蒸留塔は、反応媒体中に存在する未反応の反応物などの軽質化合物を上部で分離するトッピング塔である。

【 0 0 2 9 】

本発明の別の対象事項は、対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化によって得られた粗反応混合物からのC₄~C₁₀アクリル酸エステルの回収/精製プロセスあって、少なくとも以下の段階を含む。

【 0 0 3 0 】

i) 反応混合物を、

- 上部における、未反応の反応物で本質的に構成される流れ；
- 底部における、所望のエステルおよび重質副生成物を含む流れ；
- 側部ドローフによる、酸不純物に富む流れ；

が得られることを可能にする、側部ドローフを備えた蒸留塔においてトッピングに供する；

ii) トッピング塔からの底部流を蒸留塔に供して、

- 上部における、精製された所望のエステル；
- 底部における、重質副生成物を含有する流れの分離を可能にし、重質副生成物を含有する流れは、存在する軽質化合物をトッピング塔に再循環させるため、および重質副生成物の最終残留物を除去するために膜エバポレータで濃縮されるか、またはテーリング塔で蒸留される。

【 0 0 3 1 】

本発明によるプロセスは、横方向に排出された流れを処理する以下の段階iii)をさらに含むことができる。

iii) 酸不純物に富む流れを水性流での洗浄段階に供して、沈降による分離後に、

- 酸不純物のすべてを含み、生物学的処理プラントに送ることができるか、または部分的に水性洗浄流として使用することができる水性相、および
 - 所望のエステル、重質副生成物ならびに微量の水および微量の試薬を含み、少なくとも部分的にトッピング塔内で再循環される有機相
- を得ることを可能にする。

【 0 0 3 2 】

本発明によるプロセスによって、99.7%以上、実際はさらに99.8%超の純度を有し、酸不純物(HPA、AAダイマー、AA)の含有量が90ppm未満、実際はさらに60ppm未満であるC₄~C₁₀アクリル酸エステルを得ることができる。

【 0 0 3 3 】

好ましい実施形態では、横方向に排出された流れを処理後に再循環させることをさらに含み、本発明は、合理的なエネルギーバランスを維持しながら最適化された生産性をもたらす。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

本発明は、有利には、例えば接着剤またはコーティングの分野で使用され得るポリマーの製造に必要な純度基準を満たす、2-エチルヘキシルアクリレートまたは2-オクチルアクリレートの製造に適用される。

【0035】

本発明の別の対象事項は、対応するアルコールによるアクリル酸の直接エステル化による酸不純物を含まないC₄~C₁₀アクリル酸エステル、上記で定義した回収/精製プロセスを含む製造プロセスである。

【0036】

本発明の他の特性および利点は、添付の図1、図2、および図3を参照して、以下の詳細な説明を読むと、より明確に明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】先行技術による第1の精製プロセスの概略図である。

【図2】先行技術による第2の精製プロセスの概略図である。

【図3】本発明によるプロセスの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明は、C₄~C₁₀アルコールによるアクリル酸の直接エステル化によって得られた粗反応混合物の精製プロセスにおいて、好ましくはトッピング塔を備える側部ドロオフを使用して、酸不純物が豊富な流れのパージを実施することに基づいている。

【0039】

エステル化するアルコールは、4~10個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル鎖を含む第一級または第二級脂肪族アルコールであり得る。アルコールの例として、ブタノール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、2-オクタノール、n-デカノールおよび2-プロピルヘブタノールに言及することができる。

【0040】

好ましくは、アルコールは、2-エチルヘキサノールまたは2-オクタノールである。

【0041】

エステル化反応は、一般に、反応によって生成された水の抽出を可能にする蒸留塔が上に取り付けられた反応器内で行われる。反応の水は、エステル化するアルコールとの共沸物の形態で形成されるので、エステル化平衡をシフトさせるために除去される。

【0042】

エステル化反応の実施条件は重要ではなく、本発明によるプロセスは、反応混合物に、それを得るための方法が何であれ適用することが可能である。したがって、反応は、一般に70~100、好ましくは75~95の温度で、余剰の酸または余剰のアルコール中で行うことができる。

【0043】

反応器は、固定床反応器またはスラリー床反応器であり得る。反応器の上にある蒸留塔は一般に充填塔であり、上部コンデンサーおよび沈降タンクを備えており、上部で凝縮された蒸気を沈降によって分離し、塔内で再循環されるアルコールおよび微量のエステルを含む有機相と、除去される水性相とを分離することを可能にする。塔は、一般に、50 mmHg~70 mmHgの範囲の圧力で作動する。

【0044】

一般に、エステル化触媒として、カチオン性樹脂、好ましくは強カチオン性樹脂、例えばスルホン基を含むスチレン/ジビニルベンゼン型の強カチオン性スルホン化樹脂が使用される。樹脂の例として、MitsubishiによりDiaion(登録商標)PK208もしくはPK216の名称で販売されているもの、またはLanxessによりLewatit(登録商標)K2620もしくはK2621の名称で販売されているもの、またはRohm&HaasによりAmberlyst(登録商標)A15、A16もしくはA46の名称で販売されているものを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

エステル化反応は、一般に、フェノチアジン、ヒドロキノン（HQ）およびその誘導体、例えばヒドロキノンメチルエーテル（HQME）、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノール（BHT）、2,4-ジメチル-6-（tert-ブチル）フェノール（Topanol A）、チオカルバミンメチル酸またはジチオカルバミン酸の塩、N-オキシ化合物、例えば4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシル（4-OH-Tempo）、ニトロソ基を含む化合物、例えばN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンおよびそのアンモニウム塩、キノン、例えばベンゾキノン、ならびにアミン化合物、例えばパラ-フェニレンジアミン誘導体から選択される少なくとも1つの重合阻害剤の存在下、反応媒体中50ppm～5000ppmであり得る含有量で、場合により空気を枯渇させて、しかし一般には150ppm～1000ppmの含有量で行われる。重合阻害剤の添加は、反応物の導入と共に、または蒸留塔の上部で、異なる場所で行うことができる。

10

【 0 0 4 6 】

先行技術によるアクリル酸エステルの回収/精製プロセスの概略図を表す図1を参照すると、反応ゾーン（1）を出る粗反応混合物（2）はトッピング塔（3）に送られ、そこで、上部における本質的に未反応の反応物を含む流れ（4）と、底部における酸およびアルコールに関連する不純物ならびに重質副生成物を含む、所望のエステルを主に含む流れ（5）とに分離される。塔（3）は、例えば、トレイが穿孔されたタイプのトレイ塔、または充填塔である。流れ（5）は、精留塔（6）に送られ、上部では精製エステルの流れ（7）が得られ、底部では流れ（8）が得られ、これは、精製セクションの開始まで存在する軽質化合物（10）、例えば微量の未反応反応物を再循環させ、重質生成物の最終残留物（11）を除去するために、膜エバポレーター（9）で濃縮されるか、またはトッピング塔（図示せず）で蒸留される。

20

【 0 0 4 7 】

流れ（4）は、本質的に未反応の反応物、アクリル酸およびエステル化するアルコールを含み、それらは沸点が低いので、所望のエステルから分離される。このアップグレード可能な流れ（4）は、反応に再循環される。

【 0 0 4 8 】

図1に示される先行技術のこのプロセスによれば、反応に再循環される上部の流れ中に形成されたHPAを混入させるように、トッピング塔（3）の実施条件を適合させることが可能である。しかしながら、この実施形態で精製エステル中の酸不純物の量を制限できるとしても、エステルの精製のために底部から塔（6）への流量を一定に保つことが望まれる場合に、トッピング塔のボイラーのエネルギー増加をもたらすか、またはエネルギーコストを一定にするために、このトッピング塔（3）の底部から精製塔（6）への流量を減少させることによる生産の低下をもたらす。

30

【 0 0 4 9 】

先行技術によるアクリル酸エステルの回収/精製のための第2のプロセスの概略図を表す図2を参照すると、塔（3）でのトッピング後に反応混合物（2）を水で洗浄した後、精留塔（6）で不純物および重質副生成物を分離する。この実施形態によれば、トッピング塔からの底部流（5）は、水性流（20）で洗浄され、沈降タンク（12）での沈降による分離後に、結果として酸不純物のすべてを含む水性相（22）、ならびに所望のエステル、重質副生成物および微量の水およびアクリル酸を含む有機相（13）となる。

40

【 0 0 5 0 】

水による洗浄後に得られた有機相（13）は、蒸留塔または薄膜エバポレーター（15）を用いた蒸留によって水を除去する段階に供され、回収された水（21）を洗浄段階に再循環することが可能である。

【 0 0 5 1 】

その後、無水流（14）は、純粋なエステルの精留のために最終塔（6）に送られ、流れ（16）の底部で重質副生成物が除去される。

50

【0052】

これらの条件下で、塔(6)の上部の蒸留生成物(7)は、実質的に酸不純物を含まない精製エステルである。しかしながら、流れ(5)全体を処理するために大容量の沈降タンクが必要である事に加えて、洗浄された流れの一部をエバポレーター(15)を通過させて処理する必要がある。この実施形態は、エネルギー消費を非常に大きく増大させ、工業規模のプロセスに適合することは困難である。

【0053】

本発明は、トッピング塔(3)として側部ドロオフを備えた蒸留塔を使用することによって、先行技術の前記プロセスの欠点を克服する。

【0054】

図3に表される本発明によるプロセスの概略図によれば、反応混合物(2)を、側部ドロオフを備えるトッピング塔(3)に供給する。

【0055】

塔(3)に使用される内部構造物は、バルブトレイ、または堰を有する有孔トレイ、または逆流トレイ、例えばデュアルフロートレイ、リップルトレイもしくはShell Turbogridトレイ、または構造化充填物などの積層充填物、例えばSulzerのMellapak 250Xであり得る。

【0056】

トッピング塔(3)は、有利には、10~30の理論段数、好ましくは15~20の理論段数に相当するものを含む。

【0057】

トッピング塔(3)の流れ(2)による供給は、一般に、この塔の上部3分の1、好ましくは塔の上部から数えて理論段数3~10の間で行われる。

【0058】

塔は、有利には1/5~1/1、好ましくは1/3程度の還流比(塔に戻される凝縮液の流量/流れ(4)の流量)で動作する。

【0059】

塔(3)は、塔内の感熱性化合物の熱曝露を最小限に抑えるために、減圧下で動作することができる。有利には、塔(3)は、1.333~13.332kPa(10~100mmHg)の範囲の減圧下で動作する。

【0060】

塔(3)の上部流(4)は、未反応の反応物を本質的に含む。このアップグレード可能な流れ(4)は、有利には反応に再循環される。

【0061】

本発明によれば、流れ(31)は、塔(3)から横方向に排出される。この流れ(31)は、気体形態または液体形態、好ましくは液体形態であり得る。ドロオフは、塔の供給レベルよりも低いレベル、有利には塔の上部から数えて理論段数5~15の間、好ましくは8~12の間に配置される。この側部ドロオフの位置は、アップグレード可能な反応物(アクリル酸およびエステル化するアルコール)の存在を最小限に抑えながら、HPAおよびdi-AAの濃度を最大にするように賢明に選択される。この側部ドロオフは、一般に、汚損されずに動作するのに必要な量の安定剤を備える。気相ドロオフの場合、必要に応じて、別の安定剤を追加することもできる。有利には、100~5000ppmの重合阻害剤を本発明のプロセスによる精製システムに導入する。使用される重合阻害剤は、エステル化反応を安定化するために使用されるものと同じであり得る。

【0062】

一実施形態によれば、トッピング塔(3)の安定化は、好ましくは上部コンデンサーに注入される、第1の重合阻害剤を使用して行われる。アクリル酸エステル、およびガス流の形態で、または液体流として塔から横方向に排出されるHPAもまた、第1の阻害剤とは異なる重合阻害剤で安定化することができる。有機流(33)も、トッピング塔に再導入される前に、第1の阻害剤で安定化することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

阻害剤をより効果的にするために、酸素、空気、または7% O₂を含む「枯湯」空気を塔(3)の底部に注入することができる。好ましくは、注入される酸素の量は、塔内の有機蒸気の量に対して0.2%~0.5%の含有量に相当する。

【 0 0 6 4 】

排出流(31)は、水(32)が添加される沈降タンク(30)に送られる。好ましくは20~70の範囲の温度に冷却した後、水(32)は、側部ドロオフから生じる流れ(31)に対して、一般に5%~50%の割合で添加される。

【 0 0 6 5 】

洗浄、および相の沈降による分離の後、有機相(33)は、側部ドロオフよりも低くても、または高くてもよいレベルで、好ましくは側部ドロオフよりも高いレベルで、好ましくは塔の供給よりも低いレベルで、特に理論段数5~15、好ましくは7~12で塔(3)に再導入される。大量の酸不純物を含む水性相(34)は、流れ(31)を洗浄するために再び再利用することができ、または処理のために生物学的プラントに送ることができる。

10

【 0 0 6 6 】

トッピング塔(3)の底部で分離された流れ(5)は、精留塔(6)に送られ、上部では精製エステルの流れ(7)となり、底部では流れ(8)となる。

【 0 0 6 7 】

塔(6)は、例えば、有孔トレイまたは充填塔である。塔に使用される内部構造物は、バルブトレイ、または堰を有する有孔トレイ、または逆流トレイ、例えばデュアルフロートレイ、リップルトレイもしくはShell Turbogridトレイ、または構造化充填物などの積層充填物、例えばSulzerのMellapak 250Xであり得る。

20

【 0 0 6 8 】

蒸留塔(6)は、有利には、2~15の理論段数、好ましくは5~10の理論段数に相当するものを含む。

【 0 0 6 9 】

塔(6)は、1/5~1/1の範囲、好ましくは1/2程度の還流比(塔に戻される凝縮液の流量/流れ(7)の流量)で動作する。

30

【 0 0 7 0 】

塔(6)は、塔内の感熱性化合物の熱曝露を最小限に抑えるために、減圧下で動作することができる。有利には、塔(6)は、1.333~13.332 kPa(10~100 mmHg)の範囲の減圧下で動作する。

【 0 0 7 1 】

有利には、その動作温度は50~160である。

【 0 0 7 2 】

底部で分離された流れ(8)は、塔(3)または塔(6)の上流の精製セクションの開始まで存在する軽質化合物を再循環させるために薄膜エバポレーター(9)で濃縮され、重質生成物を含む残留物(11)の除去を可能にする。

40

【 0 0 7 3 】

本発明によれば、塔(6)の上部流(7)は、規格の通り、99.7%を超えるエステル純度および90 ppm未満の酸不純物(HPA + d i A A + A A)の含有量を有する所望のエステルからなる。含水量は、一般に400 ppm未満である。

【 0 0 7 4 】

以下の実施例は、本発明を例示するものであるが、本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 7 5 】

実験部

実施例では、別途指示がない限り、パーセンテージは重量で示され、以下の略語を使用

50

した。

AA : アクリル酸
 2EHA : 2 - エチルヘキシルアクリレート
 2EH : 2 - エチルヘキサノール
 HPA : - ヒドロキシプロピオン酸
 Di-AA : AAダイマー
 PTZ : フェノチアジン

【0076】

実験部では、先行技術による図1および図2ならびに本発明による図3を参照すると、塔3および6は固定構成を有する。

10

これら2つの塔の主な特性は以下の通りである。

塔3 : デュアルフロー型の45トレイ (塔の上部から数えて)

塔上部圧 : 25 mmHg

供給 : トレイ15

空気 : トレイ45

PTZ安定剤 : トレイ1

塔6 : デュアルフロー型の25トレイ (塔の上部から数えて)

塔上部圧 : 20 mmHg

供給 : トレイ25

空気 : トレイ25

PTZ安定剤 : トレイ1

20

【実施例】

【0077】

実施例1 (参照)

図1に示す2 - エチルヘキシルアクリレートの精製プロセスのトッピング塔(3)の供給流2は、第1の試験では75 ppmのHPAを含み、第2の試験では140 ppmのHPAを含む。

【0078】

プロセスを実施するための条件および様々な流れの組成を以下の表1に要約する。

【0079】

30

精製ラインの供給流中のHPA含有量が75 ppmである試験1の条件下で、図1に示す設備により、純度99.7%を有し、酸化合物(Di-AA + AA + HPA)を84 ppmの含有量で含む2EHAを4950 kg/時、すなわち約119 t/dで製造することが可能になる。この生成物は、商用の規格を満たす。

【0080】

この試験で塔3および6のボイラー、およびエバポレータ9において必要とされるエネルギーは、2222618 kcal/時である。

【0081】

精製ラインの供給流中のHPA含有量が140 ppmである試験2の条件下で、実質的に同等である、塔3および6のボイラーならびにエバポレータ9で必要とされるエネルギー(2222813 kcal/時)では、図1に示す設備は、酸化合物の含有量(< 90 ppm)に関する規格を満たす2EHAを製造することができず、流れ7中のDi-AA + AA + HPAの全含有量は156 ppmであり、99.6%の2EHAの純度は規格外である。

40

50

表 1

	流れ	2	4	5	7	11
	温度、°C	115	29.7	143.1	23.8	138
	重量流量、kg/時	13600	7570.199	6300	4949.999	331.745
試験 1	重量分率					
	AA	0.065	0.119	0	0	0
	2EH	0.231	0.423	0	0	0
	2EHA	0.649	0.405	0.941	0.997	0.326
	水	0.005	0.008	0	0	0
	Di-AA	0.001	10ppm	0.002	29ppm	0.007
	HPA、ppm	75	99	47	55	15
試験 2	AA	0.065	0.119	0	0	0
	2EH	0.231	0.423	0	0	0
	2EHA	0.649	0.406	0.94	0.996	0.325
	水	0.005	0.008	0	0	0
	Di-AA	0.001	10	0.002	29	0.007
	HPA、ppm	142	170	108	127	35

【0082】

実施例 2 (比較)

実施例 1 の試験 2 を、規格を満たす生成物を見出すために、特定の実施条件を変更しながら再現する。

【0083】

したがって、試験 3 では、トッピング塔 3 の上部で蒸留された流れ 4 の重量流量が増加し、その結果、2EHA の生成のための流量 (塔 6 の上部の流れ 7) が低下する。

【0084】

試験 4 では、トッピング塔 3 の再沸騰流量が増加し、その結果、精製プロセスのエネルギー消費が増加する。

【0085】

結果を表 2 にまとめる。

【0086】

試験 3 の条件は、試験 1 よりもわずかに低いエネルギー消費量 (2209593 kcal/時) で、規格を満たす生成物をもたらす。しかしながら、生産性の損失が認められる (119t/d から 107t/d)。

【0087】

試験 4 の条件は、規格に従った 2EHA を、試験 1 と同等の生産性であるが、10%程度超過したエネルギー消費で生成する。

10

20

30

40

50

表 2

	流れ	2	4	5	7	11	8
	温度、℃	115	29.7	143.1	23.8	138	144.3
試験 3	重量流量、kg/時	13600	8070.384	5800	4449.998	331.723	
	重量分率						
	AA	0.065	0.111	0	0	0	
	2EH	0.231	0.396	0	0	0	
	2EHA	0.649	0.442	0.937	0.998	0.326	
	水	0.005	0.008	0	0	0	
	Di-AA	0.001	11	0.002	22ppm	0.007	
	HPA、ppm	140	211	41	50	13	
試験 4	重量流量、kg/時	13 600	7570.203	6300	4949.999	331.963	1350
	重量分率						
	AA	0.065	0.119	0	0	0	0
	2EH	0.231	0.423	0	0	0	0
	2EHA	0.649	0.405	0.942	0.998	0.326	0.735
	水	0.005	0.008	0	0	0	0
	Di-AA	0.001	9	0.002	29	0.007	0.007
	HPA、ppm	140	220	44	52	14	15

【 0 0 8 8 】

実施例 3 (比較)

図 2 を参照すると、トッピング塔 3 からの底部流 5 は、沈降タンク 1 2 に送られ、7 0 で 2 0 % の水で洗浄される。有機流 1 3 は膜エバポレータ 1 5 によって取り込まれてから、塔 6 内で蒸留される。水性流 2 2 は生物学的処理に送られ、エバポレータからの上部流 2 1 は沈降タンク 1 2 の供給に戻される。

【 0 0 8 9 】

様々な流れの組成を表 3 に要約する。

表 3

流れ	2	4	5	20	22	14	21	16	7
温度、℃	115	29.7	143	20	20	110	110	138	23.8
重量流量、kg/時	13600	7570.284	6300	1260	1471.025	6317.276	432.724	17.03	4967.236
体積/時間による 累積流量	16.88	8.627	7.991	1.262	1.499	7.777	2389.327	0.017	5.631
重量分率									
AA	0.063	0.116	0	0	0	0	0	0	0
2EH	0.225	0.412	0	0	0	0	0	0	0
2EHA	0.658	0.42	0.943	0	0	0.976	0.963	0.316	0.996
水	0.005	0.008	0	1	0.856	0	0.031	0	0
Di-AA、ppm	181	3	395	0	10	0	0	0	0
HPA、ppm	136	186	75	0	315	0	0	0	0

【 0 0 9 0 】

流れ 5 の全体的な処理により、塔 6 に供給される流れ中の酸化合物の含有量を 0 p p m に減らすことができる。これにより、塔上部において、酸化合物を含まない蒸留流 7 が得られる。しかしながら、蒸留した 2 E H A の純度 9 9 . 6 % は、純度に関する規格を満たしていない。

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

さらに、この実施のエネルギーコストは、中間洗浄なしのプロセスに必要なエネルギーコストよりも18%増加する。

【0092】

実施例4（本発明による）

実施例1（試験2）を、本発明による構成（図3に示す）で再現する。供給流（2）は、140ppmのHPAを含有する。

【0093】

流れ31は、塔3のトレイ26で排出され、沈降タンク30内で水32で洗浄される。有機相33は、塔3のトレイ22で再循環され、水性相34は、生物学的処理に送られる。沈降タンク30での沈降による分離は、70の温度で、流れ31に対して20%の水を用いて行われる。

10

【0094】

横方向に排出された流れ31の処理によって、塔6の上部で抽出された流れ7について2EHAの全体的な規格を99.7%に維持しながら、酸（HPA+Di-AA）の含有量を58ppmに減少させることができることが分かる（表4参照）。

【0095】

さらに、この実施のエネルギーコストは、生産量の124t/dへの増加に対して、比較例1の実施のコストと比較してわずか1%の増加である。

表4

流れ	2	4	5	7	8	11	31	33	34
温度℃	115	29.7	143.1	23.8	144.2	138	138.9	70	70
重量流量、kg/時	13600	7365.358	6500	5149.999	1350	319.548	1000	995.525	204.475
重量分率									
AA	0.065	0.122	0	0	0	0	0	0	0
2EH	0.23	0.434	0	0	0	0	0.002	0.002	0
2EHA	0.649	0.389	0.943	0.997	0.74	0.326	0.95	0.954	0.001
水	0.005	0.009	0	0	0	0	0	0.005	0.953
Di-AA	0.001	0	0.001	29	0.007	0.006	0	0	0.001
HPA, ppm	140	44	25	29	9	8	2000	62	0.007

20

30

【0096】

実施例5（本発明による）

実施例4を、2EHAの生産量を119t/dに維持し、供給流2中のHPA含有量を140ppmに設定して、特定の実施条件を変更しながら再現する。

【0097】

- 沈降タンク30の沈降温度による分離の効果

20~70の範囲の沈降温度による分離は、この処理の性能品質に影響を及ぼさない（表5）。

40

表 5

沈降分離のT° (°C)	20	50	70
流れ31の流量(kg/時)	300	300	300
流れ32の流量(kg/時)	60	60	60
流れ7の生成(t/d)	119	119	119
使用エネルギー(kcal/時)	2239082	2235646	2233537
流れ7(重量分率)			
AA、ppm	0	0	0
2EHA、%	99.7	99.7	99.7
Di-AA、ppm	28	28	28
HPA、ppm	56	57	57

10

【0098】

- 流れ31の側部ドロオフの流量の影響

側部ドロオフ31の流量を増加させると、99.7%に維持された純度のレベルは増加しないが、精製流7の酸性度含有量を改善することができる(表6)。

表 6

沈降分離のT° (°C)	20	20	20
流れ31の流量(kg/時)	300	1000	10000
流れ32の流量(kg/時)	60	200	60
流れ7の生成(t/d)	119	119	124
使用エネルギー(kcal/時)	2239082	2258023	2263410
流れ7(重量分率)			
2EHA	99.7	99.7	99.7
AA、ppm	0	0	0
Di-AA、ppm	28	29	29
HPA、ppm	56	25	26

20

【0099】

- 流れ31に導入される洗浄水32の量の影響

横方向に排出される流れの流量に対して、洗浄水の流量は、洗浄処理にほとんど影響を与えない(表7)。

表 7

沈降分離のT° (°C)	70	70
流れ31の流量(kg/時)	300	300
流れ32の流量(kg/時)	30	60
流れ7の生成(t/d)	119	119
使用エネルギー(kcal/時)	2235646	2233537
流れ7(重量分率)		
2EHA	99.7	99.7
AA、ppm	0	0
Di-AA、ppm	28	28
HPA、ppm	59	57

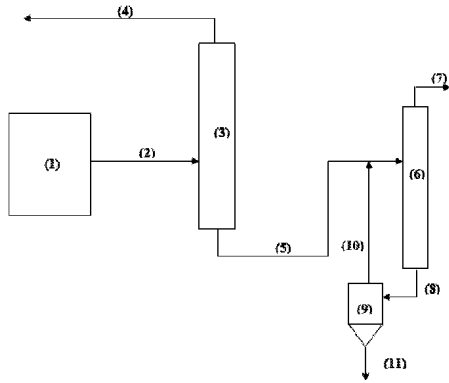
40

50

【 図面 】

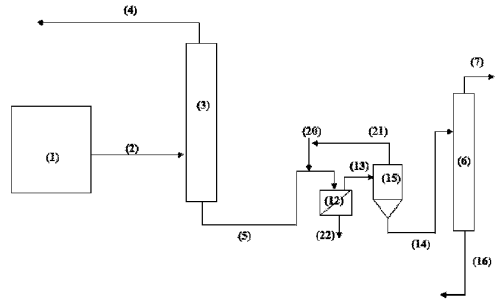
【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】

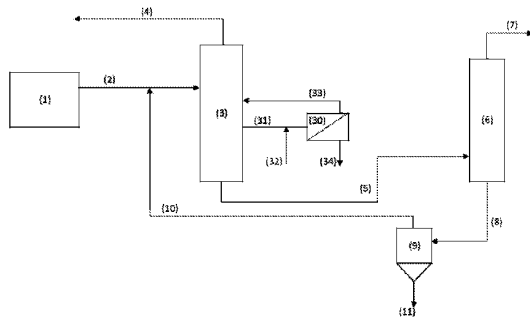
[Fig. 2]



10

【 図 3 】

[Fig. 3]



20

30

40

50

フロントページの続き

ルディーイー

審査官 石田 傑

- (56)参考文献 国際公開第2015/055843(WO, A1)
特開2003-171347(JP, A)
特表2016-529096(JP, A)
特表2017-522341(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C
CAplus/REGISTRY(STN)