

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6088058号
(P6088058)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 7 C 51/06 (2006.01)	C O 7 C 51/06	
C O 7 C 57/04 (2006.01)	C O 7 C 57/04	
C O 7 C 67/20 (2006.01)	C O 7 C 67/20	
C O 7 C 69/54 (2006.01)	C O 7 C 69/54	Z
C O 7 C 231/12 (2006.01)	C O 7 C 231/12	

請求項の数 13 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-534518 (P2015-534518)	(73) 特許権者	590002035
(86) (22) 出願日	平成25年9月9日(2013.9.9)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-533820 (P2015-533820A)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(43) 公表日	平成27年11月26日(2015.11.26)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/058679		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(87) 国際公開番号	W02014/051971		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(87) 国際公開日	平成26年4月3日(2014.4.3)		0 0
審査請求日	平成27年5月7日(2015.5.7)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/707, 394		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成24年9月28日(2012.9.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセトンシアノヒドリンおよび硫酸からMMAおよび／またはMAAを生成するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタクリル酸の調製のためのプロセスであって、

(i) アセトンシアノヒドリンを含む第 1 の原材料と、硫酸、発煙硫酸、またはそれらの混合物を含む第 2 の原材料とを第 1 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i) 前記第 1 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 3 の原材料とを第 2 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i i) 前記第 2 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 4 の原材料とを第 3 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i v) 前記各加水分解反応器の加水分解可能な内容物を連続的に加水分解して、第 1 、第 2 、および第 3 の加水分解生成物であって、各生成物が、アルファ - サルフェートイソブチラミドおよびアルファ - ヒドロキシイソブチラミドを含む、生成物をそれぞれ形成することと、

(v) 前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを熱分解システムへ連続的に供給することと、

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i - 1) 前記熱分解生成物および水を酸形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i - 1) 前記酸形成反応器において、前記熱分解生成物および前記水を連続的に反応させて、メタクリル酸を含む酸形成生成物を形成することと、

を含み、前記第 1 の加水分解反応器中の平均温度は 55 ～ 70 である、プロセス。

【請求項 2】

メタクリル酸のエステルの調製のためのプロセスであって、

(i) アセトンシアノヒドリンを含む第 1 の原材料と、硫酸、発煙硫酸、またはそれらの混合物を含む第 2 の原材料とを第 1 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i) 前記第 1 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 3 の原材料とを第 2 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i i) 前記第 2 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 4 の原材料とを第 3 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i v) 前記各加水分解反応器の加水分解可能な内容物を連続的に加水分解して、第 1、第 2、および第 3 の加水分解生成物であって、各生成物が、アルファ - サルフェートイソブチラミドおよびアルファ - ヒドロキシイソブチラミドを含む、生成物をそれぞれ形成することと、

(v) 前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを熱分解システムへ連続的に供給することと、

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i - 2) 前記熱分解生成物およびアルコールをエステル形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i - 2) 前記エステル形成反応器において、前記熱分解生成物および前記アルコールを連続的に反応させて、メタクリル酸のエステルを含むエステル形成生成物を形成することと、

を含み、前記第 1 の加水分解反応器中の平均温度は 55 ～ 70 である、プロセス。

【請求項 3】

メタクリル酸およびそのエステルの調製のためのプロセスであって、

(i) アセトンシアノヒドリンを含む第 1 の原材料と、硫酸、発煙硫酸、またはそれらの混合物を含む第 2 の原材料とを第 1 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i) 前記第 1 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 3 の原材料とを第 2 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i i) 前記第 2 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 4 の原材料とを第 3 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i v) 前記各加水分解反応器の加水分解可能な内容物を連続的に加水分解して、第 1、第 2、および第 3 の加水分解生成物であって、各生成物が、アルファ - サルフェートイソブチラミドおよびアルファ - ヒドロキシイソブチラミドを含む、生成物をそれぞれ形成することと、

(v) 前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを熱分解システムへ連続的に供給することと、

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i - 3) 前記熱分解生成物の第 2 の部分およびアルコールをエステル形成反応器へ連続的に供給しつつ、前記熱分解生成物の第 1 の部分および水を酸形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i - 3) 前記酸形成反応器において、前記熱分解生成物の前記第 1 の部分および前記水を連続的に反応させて、メタクリル酸を含む酸形成生成物を形成することと、

(v i i i - 4) 前記エステル形成反応器において、前記熱分解生成物の前記第 2 の部分および前記アルコールを連続的に反応させて、メタクリル酸のエステルを含むエステル形成生成物を形成することと、

を含み、前記第 1 の加水分解反応器中の平均温度は 55 ～ 70 である、プロセス。

【請求項 4】

前記熱分解システムが 2 つ以上の熱分解反応器を並列に含み、前記熱分解反応器それぞ

10

20

30

40

50

れからの熱分解生成物の第 1 の部分および水が前記酸形成反応器へ連続的に供給され、前記熱分解反応器それぞれからの熱分解生成物の第 2 の部分およびアルコールが前記エステル形成反応器へ連続的に供給される、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記加水分解の前記生成物は、前記加水分解反応器中に存在する間、溶液の状態のままである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

前記第 2 の加水分解反応器の平均温度は、80 ~ 105 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

前記第 3 の加水分解反応器の平均温度は、100 ~ 105 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 8】

前記プロセスは、塩結晶が形成されない条件下において運転される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

前記第 2 の加水分解反応器の平均温度は 80 ~ 105 であり、前記第 3 の加水分解反応器の平均温度は 100 ~ 105 である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 10】

前記アセトンシアノヒドリンの 20 ~ 40 重量%が前記第 2 の加水分解反応器へ供給される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 11】

前記アセトンシアノヒドリンの 10 ~ 40 重量%が前記第 3 の加水分解反応器へ供給される、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 12】

前記 3 つの加水分解反応器それぞれへ供給されるアセトンシアノヒドリンの量は、前記第一の加水分解反応器に対して前記アセトンシアノヒドリンの 33 ~ 50 重量%、前記第二の加水分解反応器に対して前記アセトンシアノヒドリンの 30 ~ 33 重量%、前記第三の加水分解反応器に対して前記アセトンシアノヒドリンの 20 ~ 33 重量%である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 13】

前記 3 つの加水分解反応器は順番に用いられ、所与の加水分解反応器に先行する前記加水分解反応器からの流出は、前記順番における前記次の加水分解反応器へ供給され、アセトンシアノヒドリンを含む原材料は各加水分解反応器へ供給される、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2012 年 9 月 28 日に出願された仮特許出願第 61 / 707 , 394 号からの優先権を主張し、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、メタクリル酸 (「MAA」) およびメタクリル酸エステル、例えばメタクリル酸メチル (「MMA」) のための高収率の生成プロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

複数の商用プロセスが、MMA の調製のために用いられている。1 つのそのようなプロセスにおいて、MMA は、アセトンシアノヒドリン (「ACH」) から調製される。このプロセスについて、米国特許第 4 , 529 , 816 号 (「816」) 中に記載がある。こ

10

20

30

40

50

のプロセスにおいて、ACHを(1)硫酸によって加水分解して、アルファ - ヒドロキシイソブチラミド(「HI B A M」)およびその硫酸エステル、アルファ - サルフェートイソブチラミド(「SI B A M」)を生成し、(2)HI B A MおよびSI B A Mを熱変換するかまたは熱分解して2 - メタクリルアミド(「M A M」)および少量のメタクリル酸(「M A A」)を得て、その後これらの2 - メタクリルアミド(「M A M」)および少量のメタクリル酸(「M A A」)を(3)メタノールでエステル化してMMAを生成する。残留HI B A Mをメチルアルファ - ヒドロキシイソ酪酸エステル(「MO B」)にエステル化する。反応ステップ(2)において、SI B A MからMAMへの変換は、HI B A MからMAMへの変換よりも容易に発生する。HI B A MからMAMへの熱変換を促進するため、熱および滞留時間増加双方の提供が必要になる。所望の生成物への熱変換が低減すると、プロセスの全体的収率が低下する。MAAを調製するプロセスは、MAMおよびMAAをメタノールでエステル化する代わりに水をMAMおよびMAA混合物へ付加してMAMをMAAへ変換する点以外は、MMA調製に用いられるプロセスと同じであり得る。

【0004】

この化学的性質を用いる1つの手段が、米国特許出願公開第2003/0208093号中に開示されている。そのプロセスにおいて、1～5個の加水分解反応器が、熱分解およびプロセスの後続ステップを完了する一体型追加システムを供給するために用いられる。

【0005】

ACH加水分解プロセスにおいて、ACHからアセトンおよびHCNへの熱分解に対する反応収率が失われる場合がある。このような高酸性環境においては、これらの直接的分解生成物も消費される。例えば、アセトンが硫酸に反応して、アセトンモノおよびジスルホン酸(AMSAおよびADSA)ならびに水が形成される。HCNがホルムアミドに加水分解し、その後ホルムアミドは分解してCOおよびNH₃の均等物となる(硫酸と共に硫酸水素アンモニウムを形成する)。

【0006】

ACH加水分解プロセスは、発熱性が高いため、混合および反応による熱による温度上昇に起因して、さらなるACH分解が発生する。この問題を管理するためには、ACH導入時点において混合を効率的に行うことにより熱放散を迅速に行い、また冷却により反応温度を最小限に抑える必要がある。しかし、後者は、粘度増加、および低温における反応混合物の固化または「ソルティング」による制約を受ける。「ソルティング」という用語は、硫酸と存在するアミド種との間に発生する酸塩基相互作用を暗示するため、一般的に用いられる。その結果、ACH加水分解プロセスは、典型的には、粘度の実際管理およびソルティング回避のため、ソルティング温度をちょうど上回って運転される。

【0007】

このように加水分解温度を実際の制限内において最低限に抑えるアプローチは直接的であるものの、このアプローチは、特に多反応器加水分解系において、ACHからMAMへのプロセス収率全体の向上のための完全な論理的根拠を提供していない。完全な向上であれば、理想的には、1)各運転温度を低下させることが可能な加水分解反応器の組成が達成され、また、2)熱分解ステップを通じて反応生成物の全体的収率が向上する。これらの目的のための合理的な道筋を得るためには、プロセス/組成/特性の相互関係の深い理解が必要になる。残念なことに、これらの相互関係は多変量性が高く、決定的な予測能力の点において、ほとんど解明されていないままである。

【0008】

加水分解の向上からMMAプロセスにおける正味の取得量を確保するためには、熱分解ステップを通して正味の正の全体的収率で変換する加水分解組成が必要になる。この後者のステップにおいても、HI B A Mが所望のプロセス中間MAMへ変換される。一般的なHI B A Mレベルに起因して、このステップは省略することができないが、その条件は厳しく、MMAプロセスにおける収率損失の大半に関係している。そのため、加水分解の向上は、HI B A Mから得られた値と、その他3つの加水分解収率要素の構成要素であるS

10

20

30

40

50

I B A M、M A M、およびM A Aとのバランスをうまくとる必要がある。仮定的に言えば、H I B A M加水分解収率を選択的に増加させる向上は、熱分解後の全体的収率の低下に繋がり得る。

【 0 0 0 9 】

M M AおよびM A A市場は、極めて費用重視である。プロセス収率が少しでも向上すれば、市場において大きな強みになり得る。M M Aおよび/またはM A Aを調製する商業的プロセスの収率向上が必要とされている。

【発明の概要】

【 0 0 1 0 】

本発明は、メタクリル酸およびそのエステル調製のためのこのようなプロセスであって、

(i) アセトンシアノヒドリンを含む第 1 の原材料と、硫酸、発煙硫酸、またはそれらの混合物を含む第 2 の原材料とを第 1 の加水分解反応器中へ連続的に供給することと、

(i i) 第 1 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 3 の原材料とを第 2 の加水分解反応器中へ連続的に供給することと、

(i i i) 第 2 の加水分解反応器の流出流れと、アセトンシアノヒドリンを含む第 4 の原材料とを第 3 の加水分解反応器中へ連続的に供給することと、

(i v) 各加水分解反応器の加水分解可能な内容物を連続的に加水分解して、第 1、第 2、および第 3 の加水分解生成物をそれぞれ形成することであって、各生成物は、アルファ - サルフェートイソブチラミドおよびアルファ - ヒドロキシイソブチラミドを含む、形成

(v) 第 3 の加水分解反応器の流出流れを熱分解システムへ連続的に供給することと、を含み、第 1 の反応器中の平均温度は、55 ~ 70 である、プロセスである。

【 0 0 1 1 】

驚くべきことに、A C H加水分解生成物の収率が、本発明のプロセスによって向上した。下流の熱分解生成物の収率も、予想外に向上した。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本明細書において用いられる、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つ」、および「1つ以上」は、互換的に用いられる。「含む (c o m p r i s e s)」、「含む (i n c l u d e s)」、およびこれらの変化形は、当該用語が説明および特許請求の範囲において現れた場合、制限的な意味を持たない。よって、例えば、「a」に続く疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成という用語は、「1つ以上の」疎水性ポリマーの粒子を含む組成を意味するものとして解釈され得る。

【 0 0 1 3 】

また、本明細書において、数値範囲が終点によって示される場合、当該範囲内に含まれる全ての数値を含む (例えば、1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 などを含む)。本発明の目的のため、当業者が理解するであろう内容に従って、数値範囲は、当該範囲内に含まれる全ての可能な部分範囲を含みかつ支持することが意図されることを理解されたい。例えば、1 ~ 100 という範囲は、1.01 ~ 100、1 ~ 99.99、1.01 ~ 99.99、40 ~ 60、1 ~ 55 などを含むことが意図される。

【 0 0 1 4 】

また、本明細書において、数値範囲および/または数値の記載は、特許請求の範囲中のそのような記載を含め、用語「約」を含むものとして読まれ得る。そのような場合、「約」という用語は、本明細書中に記載される数値範囲および/または数値と実質的に同じ数値範囲および/または数値を指す。

【 0 0 1 5 】

他に特筆なき限りまたは文脈から暗示されない限り、全ての部分およびパーセンテージは重量に基づいており、全ての試験方法は、本出願の出願日時点のものである。米国特許実務の目的のため、いかなる引用される特許、特許出願または公開文献全ての内容は、そ

10

20

30

40

50

の全体（または参照により組み込まれるその相当する米国版）が、特に定義の開示について（本開示中に具体的に記載される任意の定義と矛盾しない範囲まで）そして当該分野における一般的知識について、参照により組み込まれる。

【 0 0 1 6 】

本発明のプロセスは、硫酸を使用した A C H の加水分解を介したメタクリル酸およびそのエステル調製の調製に用いることができる。A C H およびその調製のための商業的方法は、当業者にとって周知である。硫酸は、特定の反応物質および反応のための溶媒双方として機能する。硫酸は 9 5 % を超える濃度で用いると好適である。別の実施形態において、発煙硫酸または硫酸および発煙硫酸の組み合わせが、硫酸の代わりに用いられ得る。有利なことに、A C H および硫酸は、液相でプロセスへ供給される。本発明の一実施形態において、用いられる硫酸の合計量は、A C H のモル当たり少なくとも 1 . 4 モルであり、好適には A C H のモル当たり 1 . 5 ~ 1 . 8 モルの酸である。加水分解ステップにおいて、低レベルの水および他の不純物を有する A C H を用いるのが好適である。

10

【 0 0 1 7 】

A C H から M A A および / またはメタクリル酸エステルを作製する一体型プロセスの一例について、米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 0 8 0 9 3 号中に記載がある。そのプロセスの場合と同様に、M A A および / またはメタクリル酸エステルを A C H から生成する第 1 の段階は、加水分解系における A C H の加水分解を含み、M A A およびメタクリル酸エステル双方における加水分解プロセスの一般的な化学的性質は極めて類似し得る。A C H を加水分解系において加水分解して、アルファ - サルフェートイソブチラミド（「S I B A M」）およびアルファ - ヒドロキシイソブチラミド（「H I B A M」）を含む加水分解混合物を生成する。A C H およびモル過剰の硫酸が、加水分解反応器中へ供給される。本発明の加水分解系は、直列接続された複数の反応器を用い、また、複数の反応物質付加ポイントを用いる。加水分解反応において、メタクリルアミド（M A M）へ変換するのが S I B A M よりも困難である H I B A M の形成を最小限にするために、無水条件が好適である。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の一実施形態において、これらのプロセス全てのための加水分解反応を、「一体型加水分解系」において組み合わせることができる。よって、本発明の一実施形態のプロセスは、実質的に同じ装置の少なくとも 2 本のラインを含む M A A およびメタクリル酸エステルのための平行な加水分解トレインを有するよりも、一体型加水分解系が 1 つだけあればよい。メタクリル酸エステルおよび M A A の反応ステップは異なるため、この一般的な一体化スキームは、熱分解ステップから反応ステップまで継続することができる。このように装置を共有することにより、資本コストの低減、必要な人件費の低減、および長期運転コストの低減を介して、製造業者にとって実質的なコスト節減につながる。また、製造業者は、これらのプロセスの組み合わせによって達成される経済規模により、さらなる節減を達成することができる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施形態において、3 ~ 5 個の加水分解反応器を直列接続して、M A A およびメタクリル酸エステル双方の生成のための一体型加水分解系を形成する。加水分解反応の実行に適した当該分野において公知の任意の反応器、例えば米国特許第 7 , 5 8 2 , 7 9 0 号に開示されているような連続撹拌槽反応器、管型反応器または米国特許第 8 , 1 4 3 , 4 3 4 号に開示されているような「ループ反応器」が利用され得る。しかし、そのような反応器は、反応による腐食作用に対して耐性を持たなくてはならないため、加水分解反応器および反応器補助装置は、望ましくは、腐食耐性を有する材料によって構成され得る。「反応器補助装置」という用語は、任意および全ての 2 次装置、例えば交換器、器具類、ミキサーおよびポンプ、ならびに反応器へ接続された関連した配管を意味する。「関連した配管」という用語を非限定的に挙げると、フィードライン、下部ライン、オーバーフローライン、通気管路、反応抑制剤付加ライン、および酸素付加ラインがある。

40

【 0 0 2 0 】

50

腐食作用に対して耐性を有する適切な構成材料を非限定的に挙げると、ステンレススチール（例えば、300シリーズ、904L、6-moly）、HASTELLOY（例えば、B、B-2、B-3、C-22、およびC-276）、市販のタンタルおよびジルコニウム材料、ならびにそれらの合金がある。いくつかの実施形態において、製造業者は、被覆ベース材料の利用により、構築コストを低減することができる。「被覆ベース材料」とは、一般的に腐食耐性ではないと考えられる材料、例えば炭素鋼と、腐食耐性を有する被覆部またはコーティング、例えばガラス、エポキシ、エラストマー、フッ素重合体（例えば、TEFLON）または上記に羅列した金属のうちの1つとの組み合わせである。被覆ベース材料は、腐食耐性を有する被覆部またはコーティングをベースメタル上に配置するかまたは任意選択的に被覆部をベースメタルに接合することにより、構築される。被覆部により、ベースメタルのプロセス流れとの接触が回避される。直径の大きな（公称直径が3.8cm以上の）配管、ならびに高流速用途（流速が0.15メートル/秒以上）における熱交換器管および著しい金属の厚み（金属厚さが3mm以上）が構造強度を提供するために使用され得る他の構成要素には、被覆ベース金属構造が特に好適である。上に説明した材料、例えばステンレススチール（例えば、300シリーズ、904L、6-moly）、HASTELLOY合金、タンタル、およびジルコニウム、および被覆ベース金属材料を本明細書中以下において「腐食耐性材料」と呼ぶ。

10

【0021】

一般的に、ACHに対する硫酸の比の増加と共に、加水分解温度は低下し得る。温度は、当該分野において公知の多様な手段、例えば内部冷却コイルの利用または外部熱交換器を通じた反応器内容物の一部の再循環、を通して制御することができる。温度は、加水分解反応全体を通して一定に保持してもよいし、あるいは、特に複数の加水分解反応器が連続して用いられる場合、反応時において変化させてもよい。1個よりも多くの反応器が用いられる場合、好適には第1の反応器の温度範囲を55 ~ 70、後続反応器の温度範囲を80 ~ 105にするとよい。3個の加水分解反応器が用いられる本発明の一実施形態において、第2の反応器の温度は好適には80 ~ 95であり、第3の反応器の温度は好適には100 ~ 105である。

20

【0022】

粘度およびソルティングは、加水分解混合物の組成により影響を受ける。一般的に、付加されるACHが硫酸に相対して多いほど、粘度およびソルティング温度も高くなる。詳細には、粘度およびソルティングは、硫酸、HIBAM、SIBAM、MAM、MAA、AMSA、ADSA、硫酸水素アンモニウム、および酸-アミド間の相互作用に主に関係する他の構成要素の組成マトリックスによって決定される。もちろん、組成は、以下のプロセス条件によって決定される：フィード組成（無水硫酸または先行の加水分解反応器流出）、モル比、反応温度、滞留時間、および混合均一性とその他の要因。有利なことに、プロセスは、実質的に塩結晶が形成されないような条件下において運転される。

30

【0023】

反応時間は、1分から1時間の範囲で変化し得る。本発明の一実施形態において、加水分解反応は、有利なことに、MAM、SIBAM、およびHIBAMの収率を最大化するのに十分な時間にわたって行われる。本発明の一実施形態において、3個の加水分解反応器を備えたシステムにおいて、第1の加水分解反応器中の滞留時間は18 ~ 31分であり、第2の加水分解反応器中の滞留時間は5 ~ 18分であり、第3の加水分解反応器中の滞留時間は4 ~ 17分である。

40

【0024】

本発明の一実施形態において、ACHは、3個の加水分解反応器を備えたシステムにおいて、ACHの30 ~ 55重量%が第1の加水分解反応器へ供給され、ACHの20 ~ 40重量%が第2の加水分解反応器へ供給され、ACHの10 ~ 40重量%が第3の加水分解反応器へ供給され、供給されるACHの合計量が100%となる条件で供給される。別の実施形態において、3個の加水分解反応器それぞれに供給されるACH量は、ACHの33 ~ 50重量%が第1の反応器へ供給され、ACHの30 ~ 33重量%が第2の反応器

50

へ供給され、A C Hの20～33重量%が第3の反応器へ供給されるような量である。

【0025】

1つ以上の重合反応抑制剤を加水分解系へ付加することにより、重合を回避することができる。反応抑制剤を加水分解系へ付加するための適切な位置は当該分野において公知であり、例を非限定的に挙げると、加水分解系の上流の原材料流れ、加水分解反応器（単数または複数）そのものおよびその反応器補助装置がある。複数の反応器が直列接続されて用いられる場合、反応抑制剤を第1の反応器へ付加するのが好適である。しかし、所望であれば、異なる反応抑制剤を1つの反応抑制剤付加ポイントまたは複数の反応抑制剤付加ポイントを介して個別に各反応器へ付加してもよい。

【0026】

本発明のプロセスの一実施形態における次のステップは、加水分解混合物を熱分解トレイン中において熱分解させることである。熱分解は、当業者にとって公知である。熱分解は、米国特許出願公開第2003/0208093号に記載のように達成することができる。

【0027】

熱分解反応器の流出混合物は、少なくとも1個の反応器へ送られ得、ここで、混合物は、メタノールと接触し、当該分野において公知の方法により反応して、エステル化混合物を生成し、このエステル化混合物は、非限定的に、大部分を占めるMMAと、より少量のMAA、MAM、メチル-アルファ-メトキシイソ酪酸エステル（「アルファ-MEMOB」）、メチル-ベータ-メトキシイソ酪酸エステル（「ベータ-MEMOB」）、MOB、メタノール、鉱酸およびMMA/MAAコポリマーとを含み、あるいは、熱分解反応器流出混合物を水と接触させ、当該分野において公知の方法により反応させて、大部分を占めるMAAを含む混合物を生成し得る。反応条件は重要ではなく、広範囲において変更可能である。唯一の要求は、分解生成物につながる副反応が受容できない範囲まで発生しないような、十分に緩やかな条件である。反応は、典型的には、85～180の温度範囲において行われる。温度は、1つの値に維持してもよいし、あるいは、反応の過程において変更してもよい。エステル化反応は、連続流攪拌槽反応器または栓流反応器内において行われ得る。あるいは、エステル化反応は、並列または直列接続され得る1つ以上の反応器中において行われ得る。

【0028】

反応生成物の精製および回収は、当業者に周知の方法により、達成することができる。

【0029】

本発明の特定の実施形態

以下の実施例は、本発明の例示のために記載するものであり、その範囲を制限するものとして解釈されるべきではない。

【0030】

実施例 1

直列配置の3つの連続流型攪拌槽反応器内において、アセトンシアノヒドリン（ACH）（>99.99重量%アッセイ）を硫酸（99.2重量%アッセイ）と加水分解した。反応器システムは、円筒型の被覆ガラス反応フラスコ（「レジネットル」）、すなわち、1,000mlの第1の反応器と、500mlの第2の反応器と、1,000mlの第3の反応器とを含む。各々は、1組の内部混合パッフル（反応器1つ当たり4枚のパッフル）と、2～3個の混合羽根車（ブレード2枚、45度ピッチ）とを含む。1,830g/時間で硫酸を第1の反応器へ供給し、合計1,073g/時間でACHを第1の反応器（ACH合計の50%）、第2の反応器（30%）、および第3の反応器（20%）へ供給する。重合反応抑制剤フィード混合物は、アセトン（>99.99%）中の15重量%フェノチアジン（PTZ、99%）であり、ACH主要フィードと混合されて、300ppmPTZをACH中に提供する。運転圧力は1atm絶対である。温度および可動範囲は、以下の通りである。

【0031】

【表 1】

実施例 1 の条件

	加水分解 反応器 1	加水分解 反応器 2	加水分解 反応器 3
温度 (°C)	65	90	100
可動範囲 (ml)	580	382	339
混合能力 (hp/mgal)	4.24	13.5	4.24

【0032】

最終加水分解反応生成物（加水分解反応器 3 流出）を ^1H 核磁気共鳴分光法（ ^1H NMR）により分析した。内部標準である 3.3 g のメタンスルホン酸と、10 g の生成物サンプルとを 80 で 3 時間混合することにより、分析サンプルを調製した。次に、各分析サンプル混合物の 0.05 ml のアリコートを生体中において 0.5 ml のニトロメタンへ付加した。加水分解収率は、以下のように定義される：

【0033】

【数 1】

$$\text{加水分解収率(\%)} = \frac{n_{\text{MAM}}^{\text{out}} + n_{\text{SIBAM}}^{\text{out}} + n_{\text{HIBAM}}^{\text{out}} + n_{\text{MAA}}^{\text{out}}}{n_{\text{ACH}}^{\text{in}}} \times 100$$

式中、

【0034】

【数 2】

$n_{\text{MAM}}^{\text{out}}$ = 加水分解反応器流出中の MAM モル流量

$n_{\text{SIBAM}}^{\text{out}}$ = 加水分解反応器流出中の SIBAM モル流量

$n_{\text{HIBAM}}^{\text{out}}$ = 加水分解反応器流出中の HIBAM モル流量

$n_{\text{MAA}}^{\text{out}}$ = 加水分解反応器流出中の MAA モル流量

$n_{\text{ACH}}^{\text{in}}$ = 加水分解反応器フィード中の ACH モル流量

【0035】

定常状態の加水分解反応収率（加水分解反応器 3 の流出）は 95.8% であり、12 回の反復実験において収集された 211 個の分析サンプルからの標準誤差は 0.14% であった。

【0036】

実施例 2

実施例 1 の加水分解生成物を、4 つの栓流管型反応器を直列に含む熱変換装置へ直接供給した。これらの反応器は、蒸気熱型の単一シェルおよび単一管熱交換器である。0.25 インチの O.D. Hastelloy HC-276 管類である、管側において反応を実行した。運転圧力は 65 psig である。温度および可動範囲は、以下の通りである。

【0037】

【表 2】

実施例 2 の条件

	熱変換反応器 1	熱変換反応器 2	熱変換反応器 3	熱変換反応器 4
温度 (°C)	122	156	156	100
反応器容積 (ml)	7.5	11.2	22.0	15.0

【0038】

最終熱変換生成物（熱変換反応器 4 の流出）を、 ^1H NMR によって分析した。内部標準である 4.5 g のメタンスルホン酸と、10 g の生成物サンプルとを 80 で 3 時間混合することにより、分析サンプルを調製した。その後、各分析サンプル混合物の 0.05 ml のアリコート を NMR バイアル中の 0.5 ml のニトロメタンへ付加した。熱変換収率は、以下のように定義される：

【0039】

【数 3】

$$\text{熱変換収率(\%)} = \frac{n_{\text{MAM}}^{\text{out}} + n_{\text{MAA}}^{\text{out}}}{n_{\text{ACH}}^{\text{in}}} \times 100$$

式中、

【0040】

【数 4】

$n_{\text{MAM}}^{\text{out}}$ = 反応器流出の熱分解における MAM モル流量

$n_{\text{MAA}}^{\text{out}}$ = 反応器流出の熱分解における MAA モル流量

$n_{\text{ACH}}^{\text{in}}$ = 反応器流出の熱分解における ACH モル流量

【0041】

定常状態の熱変換収率（熱変換反応器 4）は 90.6% であり、15 回の反復実験にわたって収集された 302 個の分析サンプルからの標準誤差は 0.14% であった。

【0042】

ACH を 3 個の加水分解反応器全へ供給した。第 3 の反応器は、熱除去能力を備え、リサイクル流れを用いない。各加水分解反応温度は全て、従来技術と比較して低い。本発明において述べるような ACH フィードの多段化により、加水分解プロセスの最後へ向かって移動する ACH 部分の加水分解反応滞留時間が低減する。よって、後続段階の ACH から形成された対応する SIBAM を MAM へ変換するための時間が低減する。驚くべきことに、我々は、このように加水分解滞留時間が低減するのにもかかわらず、上記した 3 段階プロセスにより、加水分解および熱分解システム双方を通じて生産性および収率が向上することを発見した。詳細には、所与の供給速度について、加水分解からの SIBAM + HIBAM + MAM + MAA および熱分解からの MAM + MAA の絶対速度が増加する。これも驚くべきことに、3 段階プロセスの条件が、第 3 の加水分解段階の最低運転温度を低下させる。

【0043】

よって、本発明のプロセスは、固定資産である加水分解系の利用（反応器カウント、順序、サイズ、および容積）のため、および固定された全体的原材料フィード（すなわち、

10

20

30

40

50

固定された全体的 A C H および硫酸フィード) のための、A C H 加水分解および熱分解反応生産性および収率を、驚くほどに、そして同時に向上させる。本発明は、配管および熱交換ハードウェアに効果的に限った最小限の変更、既存の加水分解反応システムへの最小限の変更によって、経済的に顕著な利益を得ることを可能にする。そのような向上は、今日の市場への継続的供給を担う A C H および硫酸ベースの技術を用いた既存の商業規模の M M A 工場のコスト競合力を拡大するうえで貴重である。

本開示は以下も包含する。

[1]

メタクリル酸およびそのエステルの調製のためのプロセスであって、

(i) アセトンシアノヒドリンを含む第 1 の原材料と、硫酸、発煙硫酸、またはそれらの混合物を含む第 2 の原材料とを第 1 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i) 前記第 1 の加水分解反応器の流出流と、アセトンシアノヒドリンを含む第 3 の原材料とを第 2 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i i i) 前記第 2 の加水分解反応器の流出流と、アセトンシアノヒドリンを含む第 4 の原材料とを第 3 の加水分解反応器内に連続的に供給することと、

(i v) 前記各加水分解反応器の加水分解可能な内容物を連続的に加水分解して、第 1 、第 2 、および第 3 の加水分解生成物をそれぞれ形成することであって、各生成物が、アルファ - サルフェートイソブチラミドおよびアルファ - ヒドロキシイソブチラミドを含む、形成することと、

(v) 前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを熱分解システムへ連続的に供給することと、を含み、前記第 1 の反応器中の平均温度は 5 5 ~ 7 0 である、プロセス。

[2]

前記加水分解の前記生成物は、前記反応器中に存在する間、実質的に溶液の状態のままである、上記態様 1 に記載のプロセス。

[3]

前記第 2 の加水分解反応器の平均温度は、8 0 ~ 1 0 5 である、上記態様 1 または 2 のいずれかに記載のプロセス。

[4]

前記第 3 の加水分解反応器の平均温度は、1 0 0 ~ 1 0 5 である、上記態様 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

[5]

前記プロセスは、塩結晶が実質的に形成されないような条件下において運転される、上記態様 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

[6]

前記第 2 の加水分解反応器の平均温度は 8 0 ~ 1 0 5 であり、前記第 3 の加水分解反応器の平均温度は 1 0 0 ~ 1 0 5 である、上記態様 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

[7]

前記 A C H の 2 0 ~ 4 0 重量 % が前記第 2 の加水分解反応器へ供給される、上記態様 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロセス。

[8]

前記 A C H の 1 0 ~ 4 0 重量 % が前記第 3 の加水分解反応器へ供給される、上記態様 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

[9]

前記 3 加水分解反応器それぞれへ供給される A C H の量は、前記 A C H の 3 3 ~ 5 0 重量 % が前記第 1 の反応器へ供給され、前記 A C H の 3 0 ~ 3 3 重量 % が前記第 2 の反応器へ供給され、前記 A C H の 2 0 ~ 3 3 重量 % が前記第 3 の反応器へ供給されるようなものである、上記態様 1 に記載のプロセス。

[1 0]

4 ~ 5 の反応器は順番に用いられ、所与の反応器に先行する前記反応器からの流出は、

10

20

30

40

50

前記順番における前記次の反応器へ供給され、A C Hを含む原材料は各反応器へ供給される、上記態様 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

[1 1]

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i) 前記熱分解生成物および水を酸形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i) 前記酸形成反応器において、前記熱分解生成物および前記水を連続的に反応させて、メタクリル酸を含む酸形成生成物を形成することと、をさらに含む、上記態様 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のプロセス。

[1 2]

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i) 前記熱分解生成物およびアルコールをエステル形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i) 前記エステル形成反応器において、前記熱分解生成物および前記アルコールを連続的に反応させて、メタクリル酸のエステルを含むエステル形成生成物を形成することと、をさらに含む、上記態様 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のプロセス。

[1 3]

前記熱分解システムが 2 つ以上の熱分解反応器を並列に含む場合、前記熱分解反応器それぞれからの熱分解生成物の第 1 の部分および水が前記酸形成反応器へ連続的に供給され、前記熱分解反応器それぞれからの熱分解生成物の第 2 の部分およびアルコールが前記エステル形成反応器へ連続的に供給される、上記態様 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のプロセス。

。

[1 4]

(v i) 前記熱分解システムにおいて、前記第 3 の加水分解反応器の流出流れを連続的に熱分解して、メタクリルアミドを含む熱分解生成物を形成することと、

(v i i) 前記熱分解生成物の第 2 の部分およびアルコールをエステル形成反応器へ連続的に供給しつつ、前記熱分解生成物の第 1 の部分および水を酸形成反応器へ連続的に供給することと、

(v i i i) 前記酸形成反応器において、前記熱分解生成物の前記第 1 の部分および前記水を連続的に反応させて、メタクリル酸を含む酸形成生成物を形成することと、

(i x) 前記エステル形成反応器において、前記熱分解生成物の前記第 2 の部分および前記アルコールを連続的に反応させて、メタクリル酸のエステルを含むエステル形成生成物を形成することと、をさらに含む、上記態様 1 に記載のプロセス。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 233/09 (2006.01) C 0 7 C 233/09 B

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(72)発明者 アンドリュー・エム・レモンズ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 7 3 シュウエンクスビル ゴーシェン・ロード 2
3 4

(72)発明者 ミン・エヌ・ゴー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 フィラデルフィア サウス・ブロード・ストリート 1 4 3
0

(72)発明者 ムハント・サチオササム

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 8 9 1 4 チャルフォント ステットソン・ドライブ 1
3 4

(72)発明者 ドナルド・リー・ゾロトロフェ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 8 9 7 4 アイビーランド サケッツフォード・ロード
6 0 0

審査官 福山 則明

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 3 1 8 5 1 5 (U S , A 1)

特表 2 0 1 0 - 5 1 1 6 5 1 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 4 3 7 3 2 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 5 9 7 2 8 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 2 0 9 0 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 5 5 7 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 5 1 / 0 6

C 0 7 C 5 7 / 0 4

C 0 7 C 6 7 / 2 0

C 0 7 C 6 9 / 5 4

C 0 7 C 2 3 1 / 1 2

C 0 7 C 2 3 3 / 0 9

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

C A S R E A C T (S T N)