

明 細 書

発明の名称：メタクリル酸の精製方法

技術分野

[0001] 本発明はメタクリル酸の精製方法に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸は、イソブチレン、第3級ブチルアルコール、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドを分子状酸素で1段又は2段の反応で接触気相酸化して得られる。この生成物中には、目的物のメタクリル酸（沸点161℃／760mmHg、融点15℃）の他に、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、シトラコン酸、安息香酸、トルイル酸、テレフタル酸、アクリル酸等のカルボン酸類や、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、メタクロレイン、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類が副生物として含まれる。これらの不純物の大部分は、抽出や蒸留等の通常の精製手段で分離精製が可能である。しかし、微量に含まれる不純物、例えば、アルデヒド類を除去することは困難である。アルデヒド類は紫外外部領域で吸収するため、アルデヒド類が多く残存するメタクリル酸製品には着色が生じる場合がある。このような着色を回避するためには、アルデヒド類の残存量をできる限り低減することが求められる。このような状況下において、蒸留法と比較してより高純度の精製メタクリル酸が得られる晶析法が検討されている。

[0003] 特許文献1には、粗製メタクリル酸に、第二成分としてメタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールを添加した溶液からメタクリル酸を晶析させ、析出した結晶と母液とを分離することによって、精製されたメタクリル酸を製造する方法が記載されている。

[0004] 特許文献2には、外部循環装置やジャケット装置等を備えた冷却器を用い、該冷却器の伝熱面を介して熱交換を行う冷却式晶析法によって結晶を析出させる場合に、伝熱面上に結晶（スケール）が成長して冷却能力が低下して

いくことを加味して、晶析器の運転条件の変更、冷却器の切り替え、または冷却器の再生処理条件の変更を行う方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3 5 5 9 5 2 3 号公報

特許文献2：特開2 0 0 3 - 1 2 6 6 0 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、一定の管理基準に基づいて晶析装置の運転条件を制御しているにもかかわらず、得られるメタクリル酸の結晶量が減少し、晶析装置としての生産性が大きく低下する場合がある。この際、特許文献2に記載されているような冷却式晶析法を用いる場合においては、装置の冷却量を増加させ、生産量を回復させる対策を行うことが一般的である。しかし、冷却量を増加させた場合、冷却面でのスケーリング加速に伴う冷却器の切り替えや再生頻度が上昇し、更なる生産性の低下要因となる等の問題があった。

[0007] 本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、高純度のメタクリル酸結晶を高い生産性で得ることができる晶析方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るメタクリル酸の精製方法は、マレイン酸濃度が2 0 0 0 質量 p p m 以下及びアクリル酸濃度が2 0 0 0 質量 p p m 以下である粗製メタクリル酸を原料として用い、スラリー温度を- 1 0 ~ 1 0 ℃としてメタクリル酸の晶析操作を行う。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高純度のメタクリル酸結晶を高い生産性で得ることができる晶析方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1、比較例1及び比較例2における、メタクリル酸モル分率に対するスラリー温度を示した図である。

[図2]実施例1、比較例1及び比較例2における結晶析出量の経時変化を示した図である。

[図3]実施例1、比較例1及び比較例2における、混合溶液中のマレイン酸濃度に対する結晶析出速度定数（K）とメタクリル酸飽和結晶析出量（w*）を示した図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明に係るメタクリル酸の精製方法は、マレイン酸濃度が2000質量ppm以下及びアクリル酸濃度が2000質量ppm以下である粗製メタクリル酸を原料として用い、スラリー温度を-10～10℃としてメタクリル酸の晶析操作を行う。

[0012] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、晶析操作の原料となる粗製メタクリル酸中のマレイン酸及びアクリル酸の濃度が、メタクリル酸結晶の生産性に大きく影響していることを見出した。また、晶析操作においてスラリー温度を制御することで、伝熱面におけるスケーリングの発生及びスラリーの攪拌操作性の低下を防ぎ、またメタクリル酸結晶の生産性を向上できることを見出した。本発明によれば、必要以上に冷却能力を強化することなく、高純度のメタクリル酸結晶を高い生産性で得ることができる。以下に、本発明に係る方法の実施形態について詳細を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0013] 本発明では、精製対象である原料として、粗製メタクリル酸を用いる。粗製メタクリル酸は、例えば直接酸化法やACH法等の種々の方法により製造することができる。直接酸化法では、例えば、イソブチレン、第3級ブチルアルコール、メタクロレイン及びイソブチルアルデヒドからなる群から選択される少なくとも一つの化合物を分子状酸素により1段又は2段の反応で接触気相酸化する。得られた反応ガスを凝縮して得た凝縮液、或いは該反応ガスの凝縮液に水を加える、又は該反応ガスを水に吸収させて得られるメタク

リル酸水溶液から有機溶剤を用いてメタクリル酸を抽出する。該抽出液を蒸留することにより有機溶剤及び不揮発分を除去して粗製メタクリル酸を得ることができる。A C H法では、例えば、副生するメタクリル酸を抽出や蒸留により分離して粗製メタクリル酸を得ることができる。

[0014] なお、粗製メタクリル酸とは、本発明に係る精製方法により除去される不純物を含むメタクリル酸のことを示す。また、精密蒸留や晶析により精製されたメタクリル酸であっても、本発明に係る方法により除去される不純物を含む場合には、本発明の精製対象である粗製メタクリル酸とする。

[0015] 本発明に係る方法では、微量不純物として含まれるマレイン酸の濃度が2000質量ppm以下及びアクリル酸の濃度が2000質量ppm以下である粗製メタクリル酸を原料として用いる。該微量不純物の濃度が前記範囲を超えると、メタクリル酸の見かけ上の固液平衡温度が低下し、同じ冷却温度における飽和結晶析出量が減少する。また、これら不純物による阻害効果により、一定時間内に得られる結晶量、即ち結晶析出速度が低下し、メタクリル酸結晶の生産性が低下する。粗製メタクリル酸のマレイン酸濃度は0質量ppm以上、1500質量ppm以下が好ましく、0質量ppm以上、1000質量ppm以下がより好ましく、0質量ppm以上、500質量ppm以下がさらに好ましい。粗製メタクリル酸のアクリル酸濃度は0質量ppm以上、1500質量ppm以下が好ましく、0質量ppm以上、1000質量ppm以下がより好ましく、0質量ppm以上、500質量ppm以下がさらに好ましい。なお、粗製メタクリル酸のマレイン酸濃度及びアクリル酸濃度の少なくとも一方が0質量ppmであってもよい。

[0016] マレイン酸の濃度測定は、高速液体クロマトグラフィー（本体：HP1100（製品名、Agilent Technologies製）、分析カラム：CAPCELLPAK C18（商品名、（株）資生堂製））により行う。また、アクリル酸の濃度測定は、ガスクロマトグラフィー（本体：GC-17A（製品名、（株）島津製作所製）、分析カラム：HP-FFAP（商品名、Agilent Technologies製））により行う。

[0017] 原料として用いる粗製メタクリル酸のマレイン酸濃度及びアクリル酸濃度の少なくとも一方が本発明に係る濃度範囲を超えている場合には、本発明における精製の前に、蒸留、抽出等を行うことで、マレイン酸濃度及びアクリル酸濃度を本発明に係る濃度範囲内とすることができる。通常得られる粗製メタクリル酸中には、マレイン酸及びアクリル酸が本発明に係る濃度範囲を超えて含まれるため、精製前に、蒸留および抽出の少なくとも1つの操作により粗製メタクリル酸中のマレイン酸濃度およびアクリル酸濃度を低減することが好ましい。

[0018] 粗製メタクリル酸には、マレイン酸及びアクリル酸以外にも、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シトラコン酸、安息香酸、トルイル酸、テレフタル酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、メタクロレイン、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、フルフラール等の不純物が含まれていてもよい。粗製メタクリル酸に含まれるこれらのマレイン酸及びアクリル酸以外の不純物の濃度は、合計7000質量ppm以下であることが好ましく、5000質量ppm以下であることがより好ましく、3000質量ppm以下であることがさらに好ましい。なお、前記不純物の合計濃度は、ガスクロマトグラフィー（本体：GC-17A（製品名、（株）島津製作所製）、分析カラム：HP-FFAP（商品名、Agilent Technologies製））により測定した値である。

[0019] また、原料である粗製メタクリル酸に第二成分として1種又は2種以上の極性有機物質を混合し、晶析操作を行ってもよい。第二成分として極性有機物質を混合すると、晶析の操作性が向上するため好ましい。

[0020] 第二成分である極性有機物質としては、晶析の際にメタクリル酸と固溶体を形成しない極性有機物質であれば特に制限なく用いることができる。このような極性有機物質としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ

チル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等が挙げられる。この中でも、極性有機物質としては、メタノール、メタクリル酸メチル及びアクリル酸メチルからなる群から選択される化合物が好ましい。極性有機物質としては、これらの化合物を単独で用いることができ、2種以上を混合して用いることもできる。

[0021] 粗製メタクリル酸に対する第二成分の添加量は、粗製メタクリル酸と第二成分との合計100質量%中1～35質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることが更に好ましい。第二成分の添加量を1質量%以上とすることにより、メタクリル酸の結晶が析出し始める温度、すなわち結晶析出温度と、メタクリル酸の凝固点との温度差が大きくなり、晶析操作が容易となる。また、第二成分の添加量を35質量%以下とすることにより、結晶析出温度が大幅に低下することがなく、冷却に多くのエネルギーやコストを必要としない。

[0022] 第二成分の種類及び添加量は、晶析時の操作性の観点から、第二成分を添加した混合溶液の結晶析出温度が $-10\sim 10^{\circ}\text{C}$ となるように選択することが好ましく、 $-2\sim 10^{\circ}\text{C}$ となるように選択することがより好ましく、 $3\sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように選択することがさらに好ましい。第二成分の添加量は、メタクリル酸と第二成分との固液平衡データを取得することにより決定できる。なお、結晶析出温度とは、晶析操作が連続式の場合はスラリーの保持温度を示し、晶析操作が回分式の場合は冷却による結晶析出時のスラリーの温度から最終到達温度までの温度を示す。結晶の析出は目視により確認することができる。

[0023] なお、粗製メタクリル酸に第二成分を混合した混合溶液に対して晶析操作を行う場合には、本発明で範囲を規定しているマレイン酸及びアクリル酸の濃度は、第二成分を含まない該粗製メタクリル酸におけるマレイン酸及びアクリル酸の濃度を示す。

[0024] 本発明に係る方法において用いる晶析装置は特に限定されないが、例えば、「化学工学便覧 改訂第六版」丸善株式会社発行、平成11年、489～

523頁に記載されている装置を使用できる。また、BMC (Backmixing Column Crystallizer) 型晶析器 (新日鉄化学社: 日本)、CDC (Cooling Disk Crystallizer) 晶析装置 (Gouda社: オランダ)、FFC (Falling Film Crystallizer) 晶析装置 (Sulzer Chemtech社: スイス) 等を用いることもできる。特に、攪拌槽と、該攪拌槽の周面に外側から冷却媒体を接触させるための冷却ジャケットを備える冷却器とを備え、該攪拌槽の周面を伝熱面として熱交換により攪拌槽内を冷却し、攪拌槽内に懸濁結晶スラリーを保持することができる懸濁型ジャケット冷却式晶析槽 (攪拌槽型晶析装置) が好ましい。なお、本発明に係る方法において、晶析操作は連続式であっても回分式であってもよい。

[0025] 前記晶析装置の晶析槽に前記粗製メタクリル酸 (必要に応じて、第二成分である極性有機溶媒を混合した混合溶液) を投入し、冷却することでメタクリル酸結晶を析出させる (晶析操作)。これにより、メタクリル酸結晶が析出したスラリーを得ることができる。冷却時にはスラリーを攪拌しながら冷却することが好ましい。

[0026] 本発明において、晶析操作における晶析槽内のスラリー温度は $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ である。スラリー温度は $-2 \sim 10^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $3 \sim 10^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。スラリー温度が -10°C 未満であると、スラリー中の結晶濃度が高くなりすぎるだけでなく、結晶同士の衝突による破砕が進行する結果、微結晶が発生し、得られるスラリーの操作性の低下、固液分離後の結晶表面付着母液量の増加を招く。一方、スラリー温度が 10°C を超えると、スラリー中の結晶濃度が低下するため、生産性が低下する。なお、スラリー温度とは、晶析操作が連続式の場合スラリーの保持温度を示し、晶析操作が回分式の場合スラリーの最終到達温度を示す。

[0027] 晶析装置として懸濁型ジャケット冷却式晶析槽を用いた場合、結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値 (最大) は 15°C 以下であることが好ましく、 10°C 以下であることがより好ましく、 7°C 以下であることが

さらに好ましい。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値を 15℃以下とすることにより、伝熱面での過飽和度が過剰となることがなく、伝熱面でのスケーリングの発生を防止できる。また、微結晶の発生を抑制でき、得られるスラリーの操作性が向上し、固液分離後の結晶表面付着母液量を低減できる。

[0028] 続いて、得られたスラリーをメタクリル酸結晶と母液とに分離する。これにより、精製メタクリル酸の結晶を得ることができる。一方、分離される母液には、通常、濃縮された不純物、メタクリル酸、第二成分を添加した場合には第二成分が含まれる。

[0029] メタクリル酸結晶と母液とを分離する方法としては、固体と液体とを分離することができる方法であれば特に制限はない。例えば、ろ過装置、遠心分離装置等の公知の固液分離装置、およびこれらの組み合わせを用いることができる。また、分離を行う装置の具体例としては、例えば、清水忠造：“クレハ連続結晶精製装置による有機化合物の精製”、ケミカルエンジニアリング、第27巻、第3号（1982）、第49頁に掲載されているKCP装置等が挙げられる。なお、分離の操作の形式は回分式及び連続式のいずれでもよい。

[0030] 分離された母液からは、メタクリル酸や第二成分を回収し、再利用又は再精製することができる。母液から回収されたメタクリル酸は、エステル化反応によりメタクリル酸エステルを製造するための原料として使用することもできる。ここで、分離された母液は、そのままメタクリル酸エステルの製造原料として使用することができるため、経済性の観点から特に再精製を行うことなく用いることが好ましい。分離した母液を用いるエステル製造の際、原料であるアルコール及び／又はメタクリル酸を母液にさらに追加してもよい。また、分離された母液を晶析原料として再利用する場合には、粗製メタクリル酸を追加することにより、第二成分を除いた状態を基準として原料中のマレイン酸濃度が2000質量ppm以下及びアクリル酸濃度が2000質量ppm以下となるようにする。または、蒸留、晶析、抽出等の分離操作

を行って母液中のマレイン酸及びアクリル酸の濃度を低減した後、再利用してもよい。

[0031] 以下に、一例として、第二成分としてメタノールを用いた場合の、精製における結晶析出量等の算出方法を以下に示す。なお、第二成分としてメタノール以外の成分を用いる場合や、第二成分を用いない場合にも、同様の方法で算出できる。まず、メタクリル酸とメタノール、メタクリル酸とマレイン酸はそれぞれ固溶体を形成しない（メタノールとマレイン酸は全量母液側に存在する）と仮定し、下記式（１）及び（２）から結晶析出量を算出する。

[0032] [数1]

$$w_c = w_{MAA0} - w_{MAA} \quad (1)$$

[0033] [数2]

$$w_{MAA} = \frac{w_{MeOH}}{C_{MeOH}} - w_{MeOH} - w_{MAL-A} \quad (2)$$

なお、前記式（１）及び（２）において、 w_c はメタクリル酸結晶析出量〔g〕、 w_{MAA0} は初期メタクリル酸量〔g〕、 w_{MAA} は母液中メタクリル酸量〔g〕、 w_{MeOH} は母液中メタノール量〔g〕、 w_{MAL-A} は母液中マレイン酸量〔g〕、 C_{MeOH} は母液中メタノール濃度〔質量分率〕を示す。

[0034] 結晶析出の推進力をスラリー温度に対するメタクリル酸の飽和析出量と母液中のメタクリル酸濃度との差と考えると、下記式（３）を立てることができる。下記式（３）を積分することで下記式（４）が得られる。下記式（４）中の K 、 w^* を対象に、精製中におけるサンプリングによって得られる結晶析出量を用いて、最小二乗法によるパラメータフィッティングを行う。このパラメータを用いて経時における結晶析出量の変化を計算することができる。

[0035] [数3]

$$\frac{dw_c}{d\theta} = K \frac{w_c^* - w_c}{w_c^*} \quad (3)$$

[0036] [数4]

$$w_c = w_c^* - w_c^* \exp\left(-\frac{K\theta}{w_c^*}\right) \quad (4)$$

なお、前記式（３）及び（４）において、 w_c はメタクリル酸結晶析出量〔g〕、 θ は経過時間〔s〕、 K は結晶析出速度定数〔g／s〕、 w_c^* はメタクリル酸飽和結晶析出量〔g〕を示す。

[0037] 本発明では、前記式（４）にて定義される結晶析出速度定数 K が、マレイン酸濃度が6300質量ppmの場合の1.5倍以上であることが、メタクリル酸結晶の生産性の観点から好ましい。

実施例

[0038] 以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0039] 実施例及び比較例において、晶析装置としては攪拌機構を備えたガラス製懸濁型ジャケット冷却式晶析槽（140ml）を用い、回分式にて晶析操作を行った。熱媒体としては、エタブラインEC-Z（商品名、東京ファインケミカル（株）製）を用いた。

[0040] マレイン酸を除く成分の濃度測定には、ガスクロマトグラフィー（本体：GC-17A（製品名、（株）島津製作所製）、分析カラム：HP-FFAP（商品名、Agilent Technologies製））を用いた。マレイン酸の濃度測定には、高速液体クロマトグラフィー（本体：HP1100（製品名、Agilent Technologies製）、分析カラム：CAPCELLPAK C18（商品名、（株）資生堂製））を用いた。なお、プロピオン酸の検出限界は10質量ppm、マレイン酸の検出限界は10質量ppm、アクリル酸の検出限界は10質量ppm、トルアルデヒドの検出限界は300質量ppmである。

[0041] （実施例１）

直接酸化法により第３級ブチルアルコールを分子状酸素により接触気相酸化した。得られた反応ガスを水に吸収させ、得られるメタクリル酸水溶液が

ら有機溶剤を用いてメタクリル酸を抽出した。この抽出液を蒸留することにより有機溶剤及び不揮発分を除去して得た、表 1 に示される不純物を含有する粗製メタクリル酸 A 57.0 g を原料として用いた。

[0042] [表1]

表 1

不純物の種類	不純物濃度 (質量 p p m)
プロピオン酸	9
マレイン酸	検出されず
アクリル酸	180
トルアルデヒド	検出されず

前記粗製メタクリル酸 A と、メタノール (第二成分) 3.0 g との混合溶液を前記ガラス製懸濁型ジャケット冷却式晶析槽に入れ、小型攪拌子による攪拌下、15～20℃で保持した。

[0043] ジャケットに前記熱媒体 (設定温度: 6.0℃) を流通させ、晶析槽内の混合溶液を 120 分間冷却した。晶析槽内の溶液温度は K 型熱電対を用い、経時的に測定を行った。流通開始 2 分後、混合溶液温度が 7.4℃となったところで結晶が析出した。120 分後、晶析槽内のスラリーの最終到達温度は 6.3℃であり、伝熱面にスケールの形成は確認されなかった。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大 1.3℃であった。なお、実施例、比較例すべてにおいて結晶析出温度よりもジャケット内熱媒温度の方が低かった。また、所定の時間毎に晶析槽内の母液を約 1 ml サンプルングし、母液中のメタノール濃度を測定した。表 2 に晶析槽内の母液中のメタクリル酸モル分率とスラリー温度の経時変化を示す。また、図 1 にメタクリル酸モル分率に対するスラリー温度を示したグラフを示す。なお、表 2 及び図 1 におけるメタクリル酸モル分率は、母液全体量からメタノール分を差し引くことで算出した。

[0044] 次に、メタクリル酸とメタノール、メタクリル酸とマレイン酸はそれぞれ固溶体を形成しない (メタノールとマレイン酸は全量母液側に存在する) と仮定し、前記式 (1) 及び (2) から結晶析出量を算出した。図 2 に結晶析

出量の経時変化を示す。なお、表2及び図1のメタクリル酸モル分率、前記式(1)及び(2)の計算においては、サンプリングによる晶析槽内の溶液の減少分を考慮した。

[0045] 次に、前記式(4)中の K 、 w^* を対象に、サンプリングによって得られた結晶析出量を用いて、最小二乗法によるパラメータフィッティングを行った。マレイン酸濃度に対する K 、 w^* の値を図3に示す。また、このパラメータを用いて計算した結晶析出量の経時変化を図2に示す。

[0046] (比較例1)

実施例1における粗製メタクリル酸A 57.0 gにマレイン酸0.36 gを混合した粗製メタクリル酸B (マレイン酸濃度: 6300質量ppm、アクリル酸濃度: 180質量ppm)を原料として用いた。該粗製メタクリル酸Bと、メタノール(第二成分) 2.9 gとの混合溶液を用いて晶析操作を行った以外は実施例1と同様とした。なお、該メタノールの添加量は、混合溶液のメタクリル酸濃度(モル分率基準)が、実施例1における混合溶液のメタクリル酸濃度と同様になるようにした。

[0047] 流通開始2分後、混合溶液温度が7.8℃となったところで結晶が析出した。120分後、晶析槽内のスラリーの最終到達温度は6.3℃であり、伝熱面にスケールの形成は確認されなかった。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大1.6℃であった。表2に晶析槽内の母液中のメタクリル酸モル分率、スラリー温度の経時変化を示す。図1にメタクリル酸モル分率に対するスラリー温度を示したグラフを示す。図2に結晶析出量の経時変化を示す。図3にマレイン酸濃度に対する K 、 w^* の値を示す。また、このパラメータを用いて計算した結晶析出量の経時変化を図2に示す。なお、表2及び図1におけるメタクリル酸モル分率は、母液全体量からメタノール、マレイン酸分を差し引くことで算出した。

[0048] (比較例2)

実施例1における粗製メタクリル酸A 57.0 gにマレイン酸0.6 gを混合して粗製メタクリル酸C (マレイン酸濃度: 10400質量ppm、ア

クリル酸濃度：180質量ppm)を原料として用いた。該粗製メタクリル酸Cと、メタノール(第二成分)2.8gとの混合溶液を用いて晶析操作を行った以外は実施例1と同様とした。なお、該メタノールの添加量は、混合溶液のメタクリル酸濃度(モル分率基準)が、実施例1における混合溶液のメタクリル酸濃度と同様になるようにした。

[0049] 流通開始3分後、混合溶液温度が6.9℃となったところで結晶が析出した。120分後、晶析槽内スラリーの最終到達温度は6.3℃であり、伝熱面にスケールの形成は確認されなかった。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大0.9℃であった。表2に晶析槽内の母液中のメタクリル酸モル分率、スラリー温度の経時変化を示す。図1にメタクリル酸モル分率に対するスラリー温度を示したグラフを示す。図2に結晶析出量の経時変化を示す。図3にマレイン酸濃度に対するK、w*の値を示す。また、このパラメータを用いて計算した結晶析出量の経時変化を図2に示す。なお、表2及び図1におけるメタクリル酸モル分率は、母液全体量からメタノール、マレイン酸分を差し引くことで算出した。

[0050] [表2]

表2

時間 (分)	実施例1		比較例1		比較例2	
	メタクリル酸 モル分率	温度 (℃)	メタクリル酸 モル分率	温度 (℃)	メタクリル酸 モル分率	温度 (℃)
3	0.876	7.3	0.876	7.6	0.876	6.9
15	0.858	6.6	0.865	6.7	0.865	6.7
45	0.852	6.4	0.860	6.4	0.862	6.4
60	0.853	6.3	0.858	6.4	0.860	6.4
90	0.853	6.3	0.857	6.3	0.859	6.3
120	0.853	6.3	0.856	6.3	0.859	6.3

表2、図1及び図2から、粗製メタクリル酸のマレイン酸濃度が2000質量ppmを超える比較例1、2では、晶析槽内の母液組成が平衡に達する速度、即ち結晶析出速度が、粗製メタクリル酸のマレイン酸濃度が2000質量ppm以下の実施例1よりも遅いことが確認された。また、比較例1及び2では、実施例1より120分後に得られる結晶量が少ないことが確認さ

れた。

[0051] 図3から、比較例1及び2では実施例1と比較して、メタクリル酸の見かけ上の固液平衡温度が低下し、同じ冷却温度（6．3℃）におけるメタクリル酸飽和結晶析出量（w*）が減少することが確認された。さらに、不純物による阻害効果により、一定時間内に得られる結晶量、即ち結晶析出速度が低下し、メタクリル酸結晶の生産性の低下が生じることが確認された。

[0052] （実施例2）

メタクロレインを分子状酸素で接触気相酸化し、得られた反応精製ガスを凝縮、抽出した後、蒸留することにより粗製メタクリル酸Dを得た。粗製メタクリル酸Dについて成分分析を行ったところ、表3に示される不純物が含まれていた。

[0053] [表3]

表3

不純物の種類	不純物濃度（質量 p p m）
プロピオン酸	1 7 7
マレイン酸	2 5 2 2
アクリル酸	2 1 6 3
トルアルデヒド	2 5 0

粗製メタクリル酸Dを更に蒸留し、粗製メタクリル酸Eを得た。得られた粗製メタクリル酸Eについて成分分析を行ったところ、表4に示される不純物が含まれていた。

[0054] [表4]

表4

不純物の種類	不純物濃度（質量 p p m）
プロピオン酸	2 0
マレイン酸	検出されず
アクリル酸	1 1 2
トルアルデヒド	検出されず

粗製メタクリル酸E 5 7．0 gを原料として用いた。該粗製メタクリル酸Eと、メタノール（第二成分）3．0 gとの混合溶液を前記ガラス製懸濁型ジャケット冷却式晶析槽に入れ、小型攪拌子による攪拌条件下、2 0～2 5

℃で保持した。

[0055] ジャケットに前記熱媒体（設定温度：6.0℃）を流通させ、晶析槽内の混合溶液を60分間冷却した。晶析槽内の溶液温度は測温抵抗体（Pt-100）を用い、経時的に測定を行った。流通開始5分後、混合溶液温度が7.7℃となったところで結晶が析出した。60分後、晶析槽内のスラリーの到達温度は6.6℃であり、伝熱面にスケールの形成は確認されなかった。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大1.7℃であった。

[0056] 続いて、得られたスラリーを、環境温度10℃の保冷庫内でアスピレーターを用いて、30秒間吸引ろ過を行い、メタクリル酸結晶Eを得た。得られた結晶量を仕込みのメタクリル酸量で割ったメタクリル酸回収率を表5に示す。また、得られたメタクリル酸結晶Eについて成分分析を行ったところ、表6に示される不純物が含まれていた。なお、メタクリル酸結晶Eについては、マレイン酸の分析は実施しなかった。

[0057] （比較例3）

実施例2における粗製メタクリル酸D 57.0gを原料として用いた。該粗製メタクリル酸Dと、メタノール（第二成分）3.0gとの混合溶液を用いて晶析操作を行った以外は実施例2と同様とした。流通開始7分後、混合溶液温度が6.7℃となったところで結晶が析出した。60分後、晶析槽内のスラリーの到達温度は6.6℃であり、伝熱面にスケールの形成は確認されなかった。結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大0.7℃であった。

[0058] その後、実施例2と同様にしてメタクリル酸結晶Dを得た。得られた結晶量を仕込みのメタクリル酸量で割ったメタクリル酸回収率を表5に示す。また、得られたメタクリル酸結晶Dについて成分分析を行ったところ、表6に示される不純物が含まれていた。なお、メタクリル酸結晶Dについては、マレイン酸の分析は実施しなかった。

[0059]

[表5]

表 5

	メタクリル酸回収率 (%)
実施例 2	24.5
比較例 3	14.3

[0060] [表6]

表 6

不純物の種類	不純物濃度 (質量 ppm)	
	実施例 2 (メタクリル酸結晶 E)	比較例 3 (メタクリル酸結晶 D)
プロピオン酸	検出されず	90
アクリル酸	20	580
トルアルデヒド	検出されず	990

表 5 から、マレイン酸濃度が 2000 質量 ppm を超え、アクリル酸濃度が 2000 質量 ppm を超える粗製メタクリル酸を原料とした場合、一定時間内に得られるメタクリル酸の結晶量、即ち生産性が低下することが確認された。

[0061] (比較例 4)

ジャケットに流通させる熱媒体の設定温度を -20°C とした以外は実施例 2 と同様に晶析操作を行った。流通開始 2 分後、混合溶液温度が 7.8°C となったところで結晶が析出した。15 分後、晶析槽内のスラリーの到達温度が -12°C の時点で、伝熱面に多量のスケールが形成されているのが確認されると共に、晶析槽内のスラリー濃度が高く攪拌ができない状態となったため、晶析操作を中止した。なお、結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値は最大 28.5°C であった。

[0062] この結果から、スラリー温度が $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲外の条件の場合、伝熱面のスケールリングが進行するだけでなく、得られるスラリーの操作性が低下することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] マレイン酸濃度が2000質量ppm以下及びアクリル酸濃度が2000質量ppm以下である粗製メタクリル酸を原料として用い、スラリー温度を-10～10℃としてメタクリル酸の晶析操作を行うメタクリル酸の精製方法。

[請求項2] 晶析装置として懸濁型ジャケット冷却式晶析槽を用い、結晶析出温度とジャケット内熱媒温度との差の絶対値が15℃以下である請求項1に記載のメタクリル酸の精製方法。

[請求項3] 下記式(4)にて定義される結晶析出速度定数Kが、マレイン酸濃度が6300質量ppmの場合の1.5倍以上である請求項1または2に記載のメタクリル酸の精製方法。

[数1]

$$w_c = w_c^* - w_c^* \exp\left(-\frac{K\theta}{w_c^*}\right) \quad (4)$$

(式(4)において、 w_c はメタクリル酸結晶析出量[g]、 θ は経過時間[s]、Kは結晶析出速度定数[g/s]、 w_c^* はメタクリル酸飽和結晶析出量[g]を示す。)

[請求項4] 精製前に、蒸留および抽出の少なくとも1つの操作により粗製メタクリル酸中のマレイン酸濃度およびアクリル酸濃度を低減する請求項1から3のいずれか1項に記載のメタクリル酸の精製方法。

[請求項5] 粗製メタクリル酸に含まれるマレイン酸とアクリル酸以外の不純物の濃度が、合計7000質量ppm以下である請求項1から4のいずれか1項に記載のメタクリル酸の精製方法。