

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215843号
(P5215843)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013.3.8)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 51/47 (2006.01)	C O 7 C 51/47
C O 7 C 57/07 (2006.01)	C O 7 C 57/07
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 C
B O 1 D 9/02 (2006.01)	B O 1 D 9/02 6 O 1 G
	B O 1 D 9/02 6 2 5 D
請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-507085 (P2008-507085)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年4月20日 (2006.4.20)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2008-536893 (P2008-536893A)		ア
(43) 公表日	平成20年9月11日 (2008.9.11)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/061714		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/111565		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年10月26日 (2006.10.26)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成21年1月7日 (2009.1.7)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102005018702.1	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成17年4月21日 (2005.4.21)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100128679
(31) 優先権主張番号	60/673,339		弁理士 星 公弘
(32) 優先日	平成17年4月21日 (2005.4.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水圧洗浄カラムを調節する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水圧洗浄カラムを調節する方法であり、前記カラムはカラムを区切る円筒形被膜(1)を有し、カラム内にシリンダー軸に並行に1個以上のフィルター管(2)がカラムを通して伸びており、カラムはカラムの第2端部の近くにフィルター管壁中に少なくとも1個のフィルター(3)を有し、フィルターは圧力P1下に存在するフィルター管内部とカラム内部の間に唯一の直接結合を形成し、その際母液中に懸濁される精製すべき物質の結晶を有する少なくとも1個の懸濁液の流れ(4)を、カラム(5)の第1端部に、P1より大きい圧力P2を有して連続的に供給し、フィルターを通過して母液(7)をフィルター管内部に導入し、フィルター管を通過してカラムから排出し、カラムの第1端部でおよび/またはこの端部とフィルター開始部分の間で、場合により制御溶液(9)を洗浄カラムに供給し、カラム中の母液および場合により制御液流により精製すべき物質の結晶層(10)を形成し、前記結晶層はカラムの第1端部に向かった構造前部(11)を有し、構造前部に導入される懸濁液の結晶が連続的に結晶層に蓄積し、結晶層を、カラム中の母液および場合により制御液流の水圧流動圧力損失から生じる力によりフィルターを通りフィルターおよび洗浄カラム(12)の第2端部の間に配置される洗浄帯域に移送し(13)、構造前部に向かい合う結晶層の端部で連続的に結晶を排出し(14)、

排出した結晶を溶融し(15)、溶融物の一部を洗浄液流としてカラムの第2端部から出発して結晶の移送方向に向って結晶層を通過し(16)、および構造前部の位置を、洗浄カラムに供給される制御溶液の流量を使用しておよび/または洗浄カラムに供給される懸濁液(4)の流量を使用して調節する、水圧洗浄カラムを調節する方法において、

洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を、構造前部の前方に配置された懸濁帯域(17)中の少なくとも1つの位置と、構造前部から結晶層の端部までに伸びる帯域中の少なくとも1つの位置の間でカラム中に存在する少なくとも1つの圧力の差 P_{SK} を使用する(参考にする)ことにより調節することを特徴とする、水圧洗浄カラムを調節する方法。

10

【請求項2】

洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を、構造前部から結晶層の端部まで伸びる帯域中で異なる高さにそれぞれの参考位置が配置される2つの圧力差(P_{SK})¹および(P_{SK})²の比Vを使用することにより決定する請求項1記載の方法。

【請求項3】

P_{SK} が50~8000ミリバールである請求項1記載の方法。

【請求項4】

Vが0.1~0.8である請求項2記載の方法。

【請求項5】

構造前部から結晶層の端部まで伸びる帯域内部の2つの参考位置の距離が10~1000mmである請求項2または4記載の方法。

20

【請求項6】

使用されるそれぞれの圧力の差 P_{SK} がそれぞれの付随する静水圧の差により調節される P_{SKB} の形で使用される請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

懸濁液中に懸濁した結晶がアクリル酸結晶である請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を、構造前部の前方に配置された懸濁帯域(17)中の少なくとも1つの位置と、洗浄帯域(19)の開始部分まで伸びる結晶層の濃縮帯域(18)中の少なくとも1つの位置の間でカラム中に存在する少なくとも1つの圧力の差 P_{SK} を使用する(参考にする)ことにより調節することを特徴とする、請求項1~7までのいずれか1項記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水圧洗浄カラム(図1参照、以下の数字の番号および特許請求の範囲の数字の番号に関する)を調節する方法に関し、前記カラムはカラムを区切る円筒形被膜(1)を有し、カラム内にシリンダー軸に並行に1個以上のフィルター管(2)がカラムを通過して伸びており、カラムはカラムの第2端部の近くにフィルター管壁中に少なくとも1個のフィルター(3)を有し、フィルターは圧力P1下に存在するフィルター管内部とカラム内部の間に唯一の直接結合を形成し、その際精製すべき(できるだけ純粋な分離される)物質の母液中に懸濁される結晶を有する少なくとも1個の懸濁液の流れ(4)を、カラム(5)の第1端部で、P1より大きい圧力P2を有して(例えばポンプ(6)を使用して)同じく連続的に供給し、フィルターを通過して母液(7)をフィルター管内部に導入し、フィルター管を通過してカラムから排出し、

40

カラムの第1端部でおよび/またはこの端部とフィルター開始部分の間で場合により制御溶液(9)を洗浄カラムに供給し、

50

カラム中の母液流および場合により制御溶液流により精製すべき物質の結晶層(10)を形成し、前記層はカラムの第1端部に向かった構造前部(11)を有し、構造前部に導入される懸濁液の結晶が連続的に結晶層に蓄積し、結晶層を、カラム中の母液および場合により制御溶液流の水圧流動圧力損失から生じる力によりフィルターを通りフィルターおよび洗浄カラム(12)の第2端部の間に存在する洗浄帯域に移送し(13)、構造前部に向かい合う結晶層の端部で連続的に結晶を排出し(14)、排出した結晶を溶融し(15)、溶融物の一部を洗浄液流としてカラムの第2端部から出発して結晶の移送方向に向かって結晶層を通過し(16)、および構造前部の位置を、洗浄カラムに供給される制御溶液の流量を使用しておよび/または洗浄カラムに供給される懸濁液(4)の流量を使用して調節する。

10

【0002】

本発明は特に刊行物WO01/77056、WO04/35514、WO03/41833、WO02/9839、WO03/41832、DEA10036881、WO02/55469およびWO03/8378に記載されるような、汚染されたアクリル酸中でアクリル酸結晶をその懸濁液から洗浄により分離するために運転する、水圧洗浄カラムの調節に関する。この文献中の数字の番号はこの文献に添付される図面に関する。

【0003】

円筒形および管状の用語はこの文献においてすべての幾何学的形(成形体)を含み、その横断面が円形または円に類似する(例えば楕円または多角形、例えば規則的多角形、六角形または八角形)ことを意味すると理解される。

20

【0004】

母液の用語はこの文献において特に精製すべき物質および汚染物からの溶融物および/または精製すべき物質および溶剤もしくは溶剤混合物からの溶液および汚染物を含むと理解される。同様に洗浄液流として分離される結晶の溶融物の用語は、有利に分離される結晶の溶融物および溶剤もしくは溶剤混合物中の分離される結晶の飽和溶液を含むと理解される。相当して分離される結晶から溶融するという用語は、溶剤もしくは溶剤混合物中の分離される結晶から飽和して溶解することを含む。アクリル酸はそれ自体または塩またはエステル形で特に種々の使用分野(例えば接着剤、超吸収剤、結合剤)のためのポリマーの製造に重要である。

30

【0005】

この文献の前提部分による方法は公知である(例えばEPA097405、WO03/041832、DEA10036881、WO02/09839、WO03/041833、WO01/77056およびWO03/063997を参照)。

【0006】

一般に、所望の化合物(化学物質)の高い純度を得るために、きわめて有効で安価な方法を形成する懸濁結晶化を続けて行う。

【0007】

化合物の合成の際に所望の物質が一般に純粋生成物としてでなく、化合物の混合物の部分として生成し、前記混合物は所望の物質のほかに未反応出発化合物のような汚染物、溶剤、副生成物または好ましくない異性体を含む。

40

【0008】

所望の物質は結晶化可能な化合物(例えばアクリル酸)であり、前記化合物は合成工程の後に液体化合物混合物中に存在するか、または混合物に変換することができ(例えばEPA1015411、DEA19606877、DEA10336386、EPA792867、DEA10235847、WO03/078378、DEA19606877、DEA10336386、EPA792867、DEA10235847、WO03/078378、WO02/055469を参照、アクリル酸もしくはメタクリル酸の場合)、所望の物質の精製法として懸濁結晶化(特に溶融物からの)が好ましく、所望の化合物の高い純度を得るためにきわめて有効な、安価な方法を形成する。

50

【 0 0 0 9 】

その際液体中で結晶が成長する際に汚染物が広い範囲で結晶格子から排除され、母液に戻されることを利用する。その際懸濁結晶化は層結晶化に比べて連続的方法で実施できる利点を有する。更に結晶の純度がそのかなり遅い成長速度によりきわめて高い。遅い成長速度にもかかわらず、懸濁結晶化を使用して高い生成物供給量を達成することができ、それというのも結晶化が同時に成長する結晶子の大きい数により成長に使用する大きい全面積と結びつくからである。

【 0 0 1 0 】

すでに 1 工程結晶化法において所望の化合物のきわめて高い純度の結晶が得られる。懸濁結晶化は原則的に溶液からおよび溶融物から行うことができる。

10

【 0 0 1 1 】

その際結晶化された目的生成物の純度に決定的に影響を与える決定的な工程は固 / 液分離法による、汚染物を富化された形でおよび目的生成物の結晶化されない部分を有する母液からの高純度結晶の分離である。

【 0 0 1 2 】

前記分離課題にとって洗浄カラムの使用が有利である。洗浄カラムは一般に処理室を区切る円筒形の壁（被膜）を有する。

【 0 0 1 3 】

処理室の前方にしばしば分配室を配置し、分配室に洗浄カラム中で分離すべき結晶懸濁液を供給する。分配室から処理室へのその通路上に結晶懸濁液を十分に均一に処理室の横断面にわたり分配する。処理室中で特に母液の排出によりより緻密な結晶層が生じ、これを処理室を通り搬送する（これは結晶層の強制的搬送を伴うカラムの場合は上から下におよび下から上に行うことができる）。処理室の横断面はその長さが一般に一定である。洗浄液として、予めカラム中で分離された結晶の溶融物（または溶剤もしくは溶剤混合物中の同じ飽和溶液）を向流で結晶層を通過する。

20

【 0 0 1 4 】

洗浄カラム中で緻密な結晶層を形成するために、実際に種々の方法を使用する。重力により分離する洗浄カラムの場合は結晶懸濁液を上からカラムに導入し、沈殿工程で単独の搬送作用により重力により結晶層が形成される。この種の洗浄カラムでの分離法は本発明の方法の対象でない。

30

【 0 0 1 5 】

結晶層の強制的な搬送を伴う洗浄カラムはこのような重力による洗浄カラムと異なり、結晶層の搬送方向に少なくとも 1 つの重力と異なる搬送作用する力を作用することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

圧力カラム（水圧洗浄カラムまたは水圧カラムと呼ばれる）および機械的カラムでの結晶層の強制的搬送を伴う洗浄カラムは基本的に異なる。

【 0 0 1 7 】

機械的洗浄カラムは結晶の機械的強制搬送装置を有する。これは最も簡単な場合は半透過性ピストンであってもよく、ピストンは母液を透過するが、供給される懸濁液中の結晶を透過せず（W O 0 3 / 0 4 1 8 3 2 の図 3）、その圧力の変動により結晶層の圧縮および搬送を生じる。結晶層への圧縮およびその搬送は機械的洗浄カラムの場合はフィルターによる母液の分離および回転する搬送部品（例えばスクリュー、攪拌機、渦巻き、螺旋）によるフィルターから結晶層への結晶の機械的搬送により行うことができる（W O 0 3 / 0 4 1 8 3 2 の図 4 参照）。その際フィルターは回転する搬送部品に組み込まれていてもよい。機械的洗浄カラムでの分離法は本発明の方法の対象でない。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の方法に適した水圧洗浄カラムの場合は、結晶懸濁液を洗浄カラムの端部で圧力下にある円筒形洗浄カラムに搬送する（例えば図 1 のポンプ（ 6 ）により）。シリンダー軸に並行に少なくとも 1 個のフィルター管（図 1 の（ 2 ））がカラムを通過して伸びてお

50

り、フィルター管は結晶懸濁液供給の指標として少なくとも1個のフィルター（図1の（3））を有し、フィルターは圧力 P_1 下に存在するフィルター管内部とカラムの内部の唯一の直接結合を形成する。

【0019】

一般にフィルター管は洗浄帯域に突出するが、洗浄カラムのこの領域でもはや中空でない（例えばW001/77056、W003/41883およびW003/41832を参照）。フィルター管のこの部分はフィルター管排出部分と呼ばれる。

【0020】

供給カラム圧力 $P_2 > P_1$ により特徴付けられる液体の流れは結晶の結晶層への圧縮およびその搬送を生じる。

10

【0021】

母液をフィルターにより洗浄カラムから流出する（フィルターの反対側で常圧、減圧または過剰気圧が存在してもよい）。結晶層はいわゆる構造前部（図1の（11））を有し、構造前部に連続的に導入される結晶懸濁液の結晶が付着する。構造前部は懸濁液から結晶層への移行部分と呼ばれ、懸濁液中の結晶含量のかなり急激な上昇により特徴付けられる。構造前部は結晶層から懸濁帯域（図1の（17））を分離する。構造前部は多くの場合に濾過前部と呼ばれる。

【0022】

構造前部に向かい合う結晶層の端部で連続的に成長する結晶物を除去する（図1の（14））。これは例えば1種のローターナイフまたはスクレーパーにより行うことができ、結晶層から連続的に結晶を除去する。連続的結晶の除去はW003/063997号に記載のように行うこともできる。そこで洗浄溶融物の適当な衝突により結晶層からの結晶の連続的分解が生じる。一方で構造前部での結晶の連続的付加により、他方で結晶層の構造前部に向かい合う端部での成長する結晶の連続的除去により結晶層の搬送装置が決定される（搬送装置は上から下に向かっておよび下から上に向かって示される）。結晶層から除去される結晶は、有利に純粋溶融物（もしくは溶剤または溶剤混合物）に再懸濁した後に熱媒体により溶融される（もしくは有利に飽和して溶解する）。溶融物（または純粋溶融物）の一部は純粋生成物流として排出され（図1の（20））、純粋溶融物の他の部分は洗浄液として結晶層の搬送方向に対して構造前部と反対側の端部で処理室に戻される（押し戻される）。その際洗浄液は一般に融点温度を有する。有利に結晶層端部に隣接する（一般にもはや洗浄カラムに組み込まれない）分離した空間（懸濁室）で再懸濁を行い、前記空間中で例えばローターナイフが除去された結晶を取り入れる（図1の（21））。引き続きこの懸濁液を有利な方法で熱媒体（図1の（15））により溶融物循環（図1の（22））に供給し、熱媒体により間接的な方法で結晶の溶融に必要な熱を取り入れる。しばしば70～80質量%、有利な場合は80%より高く100質量%までの溶融した結晶を純粋生成物として（図1の（20））溶融物循環から排出する。取り出した量の純粋生成物の調節は有利に生成物調節弁（図1の（23））により行う。溶融物循環中の搬送は有利に搬送ポンプ（図1の（24））により行う。溶融物循環中の循環量は有利に除去される精製した結晶物 1 m^3 当たり $2\sim 30\text{ m}^3/\text{h}$ 、多くは $5\sim 20\text{ m}^3/\text{h}$ （溶融物として計算して）である。すなわち再懸濁液は使用技術的に有利に少ない結晶含量を有し、これが搬送を促進する。

20

30

40

【0023】

溶融物循環からどれだけ多くの純粋溶融物が洗浄溶融物として洗浄カラムに侵入するかは有利に溶融物循環（懸濁室）中の圧力により調節する（この圧力は間接的に生成物調節弁の調節により決定する）。通常の場合は除去される結晶物量の部分量である。

【0024】

除去される結晶の溶融は直接洗浄カラム中で（例えば構造前部からそれた処理室の端部で暖めるための相当する組み込まれた装置により）行うことができる。引き続きカラムから生じた溶融物の一部を取り出す。他の部分は水圧洗浄カラム中で洗浄溶融物として生じる。

50

【 0 0 2 5 】

純粋溶融物の搬送により結晶層の搬送方向に反対に、特に母液を含浸した結晶層がほとんど純粋溶融物に押し込まれ、逆転し、結晶層中の母液が純粋溶融物により（純粋溶融物と母液の間に十分に安定な相界面を形成して）かなり簡単に押し戻される。

【 0 0 2 6 】

定常状態でこの方法の結果として決められた高さの結晶層の上に（フィルターと結晶排出口の間に存在する）洗浄前部（相界面）が形成され、洗浄前部は最高温度および濃度勾配が生じる結晶層中の位置として決定される（洗浄前部の内部で純粋溶融物から母液もしくは母液および調節溶液からの混合物へのいわば相の移行が行われる）。洗浄前部中で温度が実際に低い母液温度から高い純粋溶融物温度に上昇し、洗浄前部の上側および下側で実質的に一定の温度が存在する。洗浄前部中で純粋溶融物および母液が（すでに述べたように）粗く圧縮されて互いに衝突するので、洗浄前部の高さまで母液濃度から純粋溶融物濃度への好ましくない不純物の濃度の上昇が行われる。洗浄前部から構造前部までの領域は母液帯域と呼ばれ、洗浄前部から構造前部までの領域と反対の結晶層の端部は純粋溶融物帯域と呼ばれる。

10

【 0 0 2 7 】

汚染された懸濁液中の晶出温度は純粋生成物の融点より低いので、すでに洗浄前部の領域で更に冷たい結晶と洗浄溶融物の温度の相殺が生じ、その際洗浄溶融物が部分的にまたは完全に再結晶する。これにより洗浄溶融物の少なくとも一部が回収される。他の部分は分離された母液と一緒にフィルターをとおり洗浄カラムを離れ、例えば精製すべき液体化合物混合物の取得に戻され、または更に洗浄され（図1の（25））および/または場合により少なくとも部分的に更になお記載すべき調節溶液（図1の（9））として使用される。

20

【 0 0 2 8 】

洗浄溶融物の前記再結晶が著しいほど、母液中の晶出温度が純粋生成物の融点もしくは洗浄溶液の飽和温度より低い（典型的な温度差は5～15 Kである）。定量的な再結晶を行う場合は、すでに記載された溶融循環（図1の（22））から100%の溶融された結晶を純粋生成物として取り出すことができる。

【 0 0 2 9 】

水圧洗浄カラムの処理室の横断面は円形、卵形または角形（例えば規則的な多角形）であつてもよい。

30

【 0 0 3 0 】

洗浄帯域（結晶取り出しで開始してフィルターの開始部分まで伸びる結晶層の部分）中で適当な精製作用を達成するために、洗浄前部を、結晶取り出しの上の所定の最低高さに配置しなければならない。同様にして構造前部を水圧洗浄カラムの有効な運転を保証するために、良好に配置しなければならない。

【 0 0 3 1 】

結晶層は、フィルターを通過してフィルターの向こう側の洗浄帯域に至る母液（または母液および制御液）の水圧流の圧力の低下から生じる力により搬送するので、濃縮帯域（構造前部から洗浄帯域の開始までの結晶層の領域）が長すぎる場合は、水圧洗浄カラムにとってエネルギー的に好ましくない。濃縮帯域の長さの増加とともに摩擦および関係する流れの圧力の低下が増加する。反対に濃縮帯域の不十分な長さは適当に圧縮された結晶層を形成するために不十分であり、不利である。更に過剰に低い流れ圧力低下は結晶層を完全に十分に搬送することができない。

40

【 0 0 3 2 】

水圧洗浄カラムの安定な運転を保証するために、すなわち一定の良好な精製作用で決められた空時収率を保証するために、洗浄前部および構造前部の位置に影響する外的な混乱する要因の一定の補償が必要である。このような混乱する要因は例えば懸濁液の流速の変動、懸濁液中の結晶含量の変化、結晶粒度分布の変動または結晶器に供給される製造工程からの生成物混合物の変動である。

50

【 0 0 3 3 】

洗浄前部の位置は典型的に洗浄溶融物の量の調節により調節する。これは例えばドイツ特許 (D E - A) 第 1 0 0 3 6 8 8 1 号および W O 0 2 / 0 9 8 3 9 号に記載されるように行うことができる。

【 0 0 3 4 】

構造前部および過前部の位置は洗浄カラム中の水圧条件 (これが結晶層の進行速度を決定する) により影響されるので、ドイツ特許 (D E - A) 第 1 0 0 3 6 8 8 1 号および W O 0 2 / 0 9 8 3 9 号の思想による 1 つの可能性は、水圧低下を調節し、従って制御液 (図 1 の (9)) としてフィルター (および適当な場合は洗浄溶融物および適当な場合は制御液) により除去される母液の一部を洗浄カラムに、結晶除去と反対の端部におよび / またはこの端部とフィルターの開始位置の間に戻す (適当な場合は、制御液をいくつかの位置で同時に搬送する) ことにより洗浄カラム中の進行する力を調節することである。循環すべき制御液の流速は相当する制御流ポンプ (図 1 の (8)) を使用して、例えば回転速度を変動することによりおよび / または付加的な調節弁により適当に調節する。しかし有用な制御液は原則的に精製すべき物質からなり、母液と異なるかまたは母液と同じである (有利に精製すべき物質で飽和された) 溶融物および / または溶液であり、外部供給源から取り出され、すなわち例えば精製すべき物質の製造の進行中に、結晶器および / または他の処理工程から、洗浄カラム自体から取り出されない溶融物および / または溶液である。使用される制御液が前記および以下に記載される制御液種類の混合物であってもよいことは理解される。ポンプの代りに静水圧ヘッドにより洗浄カラムに制御液を押し入れることもできる。2 つの供給変法の組み合わせももちろん可能である。例えば使用される制御液は懸濁液流 (4) を製造するために使用される結晶器 (図 1 の (4)) から直接取り出される母液またはここに配置される懸濁液であってもよい。制御液は濃縮帯域中の再結晶を大部分防ぐために、有利に母液より高い純度を有しない。言い換えると懸濁結晶化に使用される出発溶融物自体は制御液として有用である。他の有用な制御液は第 1 に精製される物質がわずかに溶解するから完全に溶解しないまでであり、第 2 に洗浄カラムに供給される結晶懸濁液の温度より低い凝固点を有する液体である。例えば連続的運転中に、図 1 による水圧洗浄カラム中で結晶層が上昇する (構造前部が上方に移動する) 場合に、制御液の流速が増加し (それとともに洗浄カラム中の母液および制御液の水圧低下が増加し) 、結晶層が下降する場合は減少する。制御液の流速の変化は決められた特性により、例えば流速と時間との線的变化として行われる。選択的にまたは付加的に懸濁液 (4) 自体の流速は構造の位置を調節するために相当して増加または減少できる。

【 0 0 3 5 】

制御液を洗浄カラムに、洗浄カラムの結晶取り出しと反対側の端部とフィルターの開始部分の間に、いくつかの位置で (いくつかの高さで) 押し入れる (これは一般に異なる圧力で行わなければならない) 、この圧力は適当に弁により設定することができ、洗浄カラム中の特定の供給位置に存在する圧力に相当し、またはこれよりわずかに高く、同時に洗浄カラムに押し入れられる制御液は種々の化学的組成を有することができ、これらは有利に化学的に同じである) 場合は、全制御流量の増加および減少はそれぞれ個々の制御液流の寄与が増加または減少するように行うことができる。有利に前記増加および減少は、種々の位置で単位時間当たり供給される制御流体積の比が互いに対して一定に維持されるように行う。液体制御流が空白流を有してもよいことは理解される。これらは構造前部の特性に無関係に安定に維持される大きさを有する制御液流である。これらは基本的に制御に対する基本的寄与を形成する。有利に 1 つのみの制御流を使用し、有利に洗浄カラムに (懸濁帯域に) 結晶取り出しと反対の端部に (圧力 P 2 で) 押し入れる (搬送する) 。有利にこの制御流は排他的にフィルター管 (図 1 の (9)) により洗浄カラムの外部に供給される液体からなり、制御ポンプ S (図 1 の (8)) により洗浄カラムに適当に供給 (搬送) する。

【 0 0 3 6 】

しかし原則的に制御液流は制御液流を、例えばポンプ (6) の上流および / または下流

10

20

30

40

50

に、洗浄カラムに供給される懸濁液流(4)に供給することにより洗浄カラムに供給できる。

【0037】

構造前部および濾過前部の位置を監視するために、W002/09839号およびドイツ特許(DE-A)10036881号は光学的位置の検査を勧める。しかし光学的位置の検査の欠点は、少なくとも検査位置で洗浄カラムの円筒形被膜が透明な材料(例えばガラス)からなることが必要であることである。しかし水圧洗浄カラムの処理室の被膜は有利に(例えばW003/041832号は)金属から製造される。金属壁に透明な窓を設置することは原則的に可能であるが、その圧密の製造(水圧洗浄カラムの場合に必要な)は、技術および使用に関して簡単でなく、特に危険な物質の場合に、安全に関して問題である。更に限られた視野での窓による点の監視は不十分である。その代りに期待されることは、濃縮帯域の全部の長さを捕らえる(見る)監視の変法である。更に光学センサーはかなり高価である。

10

【0038】

本発明の課題は、特定の時間に水圧洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液の流速を技術水準より有利なパラメータを使用して決定する、水圧洗浄カラム内部の構造前部の位置を調節する改良された方法を提供することである。

【0039】

従って、水圧洗浄カラムを調節する方法が見出され、前記カラムはカラムを区切る円筒形被膜(1)を有し、カラム内にシリンダー軸に並行に1個以上のフィルター管(2)がカラムを通過して伸びており、カラムはカラムの第2端部の近くにフィルター管壁中に少なくとも1個のフィルター(3)を有し、フィルターは圧力P1下に存在するフィルター管内部とカラム内部の間に唯一の直接結合を形成し、その際母液中に懸濁される精製すべき物質の結晶を有する少なくとも1個の懸濁液の流れ(4)を、カラム(5)の第1端部に、P1より大きい圧力P2を有して(例えばポンプ(6)を使用して)連続的に供給し、フィルターを通過して母液(7)をフィルター管内部に導入し、フィルター管を通過してカラムから排出し、カラムの第1端部でおよび/またはこの端部とフィルター開始の間で、場合により制御溶液(9)を洗浄カラムに供給し、カラム中の母液および場合により制御液流により精製すべき物質の結晶層(10)を形成し、前記結晶層はカラムの第1端部に向かった構造前部(11)を有し、構造前部に導入される懸濁液の結晶が連続的に結晶層に蓄積し、結晶層を、カラム中の母液および場合により制御液流の水圧流動圧力損失から生じる力によりフィルターを通りフィルターおよび洗浄カラム(12)の第2端部の間に配置される洗浄帯域に移送し(13)、構造前部に向かい合う結晶層の端部で連続的に結晶を排出し(14)、排出した結晶を溶融し(15)、溶融物の一部を洗浄液流としてカラムの第2端部から出発して結晶の移送方向に向って結晶層を通過し(16)、および構造前部の位置を、洗浄カラムに供給される制御溶液の流量を使用しておよび/または洗浄カラムに供給される懸濁液(4)の流量を使用して調節する、水圧洗浄カラムを調節する方法において洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を、構造前部(17)の前方に配置された懸濁帯域中の少なくとも1つの位置と、構造前部から結晶層の端部までに伸びる帯域(有利に洗浄帯域(19)の開始まで延びる結晶層の濃縮帯域(18))中の少なくとも1つの位置の間でカラム中に存在する少なくとも1つの圧力の差 P_{SK} を使用する(参考にする)ことにより決定(調節)することを特徴とする。

20

30

40

【0040】

本発明により有利に圧力差 P_{SK} は、静水圧の差により調節されるその P_{SKB} の形で洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を決定するために

50

使用される。

【 0 0 4 1 】

本発明の方法の基礎は静水圧により調節され、水圧洗浄カラムに関して図 2 に示される圧力条件である。この図において、数字の番号は以下のように定義される。

1 = 結晶層から結晶を連続的に取り出す手段（例えばローターブレード）

2 = 結晶層

3 = 懸濁帯域

4 = 構造前部

5 = フィルター管

6 = 水圧洗浄カラム内部で、その長さの関数として、静水圧により調節される圧力。

10

【 0 0 4 2 】

静水圧により調節された圧力の表現は水圧洗浄カラム中の所定の位置で存在する圧力からこの位置で存在する静水圧を引いた圧力を意味する。言語的に簡単にするために、この圧力をこの明細書では調節された圧力 P と呼ぶ。静水圧の語はこの位置の上に配置されたカラムの質量により使用される圧力を意味する。

【 0 0 4 3 】

懸濁帯域内部で調節された圧力は実質的に一定であり、運転圧力水準 P_2 で存在する。調節された圧力は引き続き段階的に構造前部をこえて結晶層（濃縮帯域）内部でフィルターの高さに低下する。

【 0 0 4 4 】

結晶取り出しの高さで、調節された圧力は洗浄圧力水準である。これは洗浄溶融物を洗浄カラムに返送する圧力である。この圧力は同様に洗浄帯域内部で（しばしばほぼ線的に）低下する。運転圧力および洗浄圧力は摩擦に依存して互いに対して固定した比で存在する。

20

【 0 0 4 5 】

懸濁帯域内部の位置の調節された圧力と構造前部から結晶層の端部までに伸びる帯域内部（有利に濃縮帯域内部）の位置の調節された圧力の間で差が決定される場合は、この圧力差 P_{SKB} は洗浄カラムの運転状態の直接的な尺度であり、有利な方法で洗浄カラムに供給される制御液および / または懸濁液の流速を決定するために使用できる。

【 0 0 4 6 】

実際に最大空時収率および得られる最大カラム供給量および運転圧力の理由でしばしば生じるように、 P_{SKB} 値が大きい場合は、 P_{SKB} 値に随伴する調節されない P_{SK} での静水圧差から生じる割合は小さく、必要な、要求される調節精度内で無視できる。

30

【 0 0 4 7 】

これらの場合に、本発明の方法に直接的 P_{SK} 値を静水圧差により調節されないその形で使用し、洗浄カラムに供給される制御液および / または懸濁液（4）の流速を決定することができる。

【 0 0 4 8 】

しかし本発明により特に精度を高めて洗浄カラムに供給される制御液および / または懸濁液（4）の流速の調節に関して、静水圧の圧力差により調節された P_{SK} 値、すなわち P_{SKB} 値をこの測定に使用することが好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

以下に記載するように、ほかに記載されない限り、 P_{SK} は P_{SK} および P_{SKB} を表す。言い換えると P_{SK} に該当するすべてのことは相当する P_{SKB} に該当する。

【 0 0 5 0 】

本発明により有利に、構造前部から結晶層の端部までに突出する帯域内に存在し、 P_{SK} を決定するために使用されるすべての参照位置は結晶取り出しと、空白流でない結晶取り出しの後の制御流の次の供給位置の間の領域に配置される。本発明により適当にこの

50

次の供給位置は（構造前部から見て）フィルターの開始位置から濃縮帯域の長さの少なくとも $1/5$ だけ、有利に少なくとも $1/4$ だけ、より有利に少なくとも $1/3$ だけ離れている。

【0051】

構造前部の位置が洗浄カラム内部で混乱により移動する場合は、（洗浄カラム内部で2つの測定点の位置が維持される条件で） P_{SK} の値が変化する。図2の構造前部が下方に移動を開始する場合に、 P_{SK} は小さくなる。これは制御液の流速が低下しおよび/または懸濁液流（4）の流速が増加する信号である。図2の構造前部が上方に移動を開始する場合は、 P_{SK} は大きくなる。これは制御液の流速が増加しおよび/または懸濁液（4）の流速が減少する信号である。

10

【0052】

実験的に P_{SK} は簡単な方法でシリンダー被膜に2つの開放したドリル孔（洗浄カラムの周囲に、有利に重なって、すなわち同じに配置される）を備えることにより導出できる。2つのドリル孔の一方は懸濁帯域の一方の高さに（例えば図2の（8））配置され、2つのドリル孔の他方は例えば濃縮帯域の高さに（例えば図2の（7））または一般に構造前部から結晶層の端部まで突出する帯域内部の高さに配置される。開放したドリル孔に結合するラインはそれぞれ2つのドリル位置の間に存在する圧力の差を直接決定し、一般に他の信号、例えば電気信号に変換する測定ヘッドに達する。

【0053】

測定ヘッド上の2つのラインを1つの同じ高さに供給する場合は、測定ヘッドで検査される圧力の差は一般にもはや2つのドリル孔の間に存在する静水圧の差を有せず、すなわち使用される測定方法の結果として静水圧の差により自動的に調節される。この場合は測定は直ちに P_{SKB} を生じる。すべてのラインを付属した分離した測定ヘッドに供給できることは理解される。測定ヘッドを同じ高さに配置する場合は、関係する P_{SKB} は測定ヘッドで検出される圧力の簡単な差の形成により生じる。特に簡単な方法で P_{SKB} は圧力差測定膜を使用して決定できる。2つのラインの一方は膜の左側で終了し、2つのラインの他方は膜の右側で終了する。膜を有する測定ヘッドは直ちに P_{SKB} を示す。

20

【0054】

2つのラインは有利に液体で充填され、閉塞しない。有用な液体は例えば母液および純粋溶解物である、水溶性結晶（例えばアクリル酸結晶）の懸濁液の場合は充填液として水を使用することが適当である。第1に水はアクリル酸と異なりラジカル重合する傾向がなく、水は開放したドリル孔中で成長するアクリル酸結晶のための顕著な解離能力を有する。水は有利に少量の溶解した重合開始剤（例えばフェノチアジン、ヒドロキノンのモノメチルエーテル、*p*-ニトロソフェノール、ヒドロキノン、ニトロソジエチルアニリン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンN-オキシドおよび/または4-オキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンN-オキシド）を有する。ラインの水性充填物は適当に時折または連続的に洗浄カラムの連続運転の間に交換される。有利に特定のドリル孔は結晶層の搬送に抵抗を形成しないために、水圧洗浄カラムの被膜の内面で滑らかに終了する。

30

40

【0055】

この開放ドリル孔の導入オリフィスの直径はカラムの内側から見て、 P_{SK} を測定する目的で、視野の適用位置から適当に5mm以下、しばしば3mm以下、一般に0.1mm以下である。視野の適用位置から適当に連続的に狭くなるかまたはカラム内部に向って壁により段階的に狭くなるドリル孔を使用できる。

【0056】

本発明により有利に濃縮帯域に沿って開放したドリル孔をその全部の長さに対して、少なくとも $1/3$ の長さ、より有利に少なくとも $2/3$ の長さ、特に少なくとも $3/4$ の長さで、構造前部をこえて配置する。濃縮帯域に沿った開放したドリル孔をフィルター高さに配置できることは理解される。洗浄帯域内部の懸濁帯域に配置されない P_{SK} 参照位

50

置の配置は本発明により有利でない。

【0057】

もちろん計算により（材料の密度が知られている）静水圧の差を決定し、測定した圧力の差 P_{SK} （例えば異なる高さで配置された測定ヘッドを加圧するために開放したドリル孔からラインが供給される場合に）から減じることができる。

【0058】

水圧洗浄カラムの周囲の周りに（有利に均一に）分配された濃縮帯域に沿って（または一般に構造前部から結晶層の端部まで突出する帯域に沿って）1つの同じ高さで複数の開放したドリル孔を備えることができることが理解される。この方法で複数の圧力の差 P_{SK} を同時に決定し、制御液の流速および/または懸濁液流（4）の決定（調節）に利用できる。

10

【0059】

本発明により有利に洗浄カラムに供給または返送される制御液の流速および/または洗浄カラムに供給される懸濁液流（4）の流速を、濃縮帯域（または一般に構造前部から結晶層の端部まで突出する帯域）中の個々の参考位置が異なる高さにある、2つの圧力の差（ P_{SK} ）¹ および（ P_{SK} ）²（有利に両方とも個々の随伴する静水圧の差により調節された）の比Vを使用することにより決定する。懸濁帯域中のその個々の参考位置は有利に同じ高さに配置される。しかしこれらは原則的に異なる高さの位置を推定できる。両方の圧力の差のために懸濁帯域中の1つの同じ参考位置を使用できる。

【0060】

20

定常運転状態でこの比Vは0より大きく（値0は消失する結晶層長さに相当する）、1より小さく（値1は限定されない結晶層の長さに相当する）、しばしば0.1以上（または0.2以上）であり0.8以下である。これは特に2つの参考位置が懸濁帯域内部に存在せず、濃縮帯域内部に存在する場合に該当する。

【0061】

構造前部の位置が変化する場合は、Vの値は変化し、制御液および/または懸濁液（4）の流速の変化を示す。図1の構造前部が上方に移動する場合に、Vは増加し、供給される制御液の流速の増加および/または供給される懸濁液（4）の流速の減少を示す。図1の構造前部が下方に移動する場合は、Vが低下し、供給される制御液の流速の減少および/または供給される懸濁液（4）の流速の増加を示す。

30

【0062】

構造前部の位置の変化の表示としてのVの使用の利点は構造前部の位置の変化以外の変化を生じ（例えば結晶層を流れる液体の量の変化および/または結晶の形および/または大きさの変化）、 P_{SK} の変化は（ P_{SK} ）¹ および（ P_{SK} ）² で同じ作用を示し、従って商Vの形成で生じる作用を互いに中和することである。

【0063】

簡単な方法で、例えば濃縮帯域（または一般に構造前部から結晶層の端部まで突出する帯域）に沿って図2による水圧洗浄カラム中に開放したドリル孔（7）の上に他の開放したドリル孔（9）を備えることにより実験的に（ P_{SK} ）¹ および（ P_{SK} ）² を導出することができる（開放したドリル孔（7）、（9）および（8）は有利に水圧洗浄カラムの周辺で互いに分岐していないが、他方の下に直に一方が備えられている）。

40

【0064】

開放したドリル孔（8）から例えば分岐圧力管がそれぞれ1つまたは2つの枝によりそれぞれ圧力測定膜の左側に達する。1つの圧力測定膜の右側に、例えば圧力ラインが開放したドリル孔（9）から案内され、他の圧力測定膜の右側に、圧力ラインが相当する方法で開放したドリル孔（7）から案内される。

【0065】

複数の、例えば5または4までの、三重の（有利に同じ高さで穿孔される）開放したドリル孔（7）、（8）および（9）が水圧洗浄カラムの周囲に備えられている。この方法で比Vの全部の組が同時に得られる。大部分の比Vが同じ方向に測定技術により解決でき

50

る偏差を有する場合に、適当に、視野の適用位置から制御液および/または懸濁液(4)の流速が増加または減少する。

【0066】

水圧洗浄カラム中の運転圧力(気圧に対して高い圧力として報告された)はしばしば10バールまでであり、多くの場合に6バールまでおよびしばしば1~5バールまたは0.5~4バールである。母液の水圧流動圧力損失は一般に100ミリバール以上であり、5バール以下または10バール以下である。

【0067】

ブレードの回転速度は一般に0/分より大きく、100/分以下であり、または60/分以下の値である。溶融物循環での温度は除去される洗浄した結晶の融点より、典型的に0.01~5、しばしば0.1~3高い温度である。

10

【0068】

水圧洗浄カラム中の結晶層の全部の高さは典型的に300~2000mm、しばしば500~1500mmであり、多くの場合は400~1000mmである。フィルター部品の長さはしばしば20~200mmである。フィルターの穿孔に関してW003/041833号の7頁の説明に従うことができる。フィルター管ディスプレイサーの長さはしばしば100~500mmである。水圧洗浄カラムの典型的な内径は300~3000mmである。フィルター管の典型的な内径は5~200mm、しばしば10~100mmであり、多くの場合は20~80mmである。

【0069】

20

工業的規模の用途の場合のフィルター管の数は本発明により3~200またはそれ以上であってもよい。洗浄帯域の長さは被膜から被膜に最も近いフィルター管の距離(この距離は一般に25~500mm、しばしば40~250mm、しばしば80~200mmである)の典型的に0.5~20倍、有利に1~8倍、有利に2~5倍である。

【0070】

本発明により、2つの(有利に調節された)圧力の差(P_{SK})¹および(P_{SK})²の比Vにおいて、有利に濃縮帯域(または一般に構造前部から結晶層の端部まで突出する帯域内部)に配置された2つの参考位置の間の距離(相当する開放したドリル孔の間の距離)が10~1000mm、有利に50~500mm、より有利に100~300mmまたは200mmである場合が有利である。有利に濃縮帯域内部に配置され、構造前部から構造前部に最も近い2つの参考位置の距離は本発明により適当に100~2000mm、有利に200~1000mmである。

30

【0071】

本発明の方法の利点は特にその経済的実現性にあり、連続的に使用できる調節および制御法であることにある。W003/041833号およびW003/041832号に記載されるように、特に水圧洗浄カラムに使用できる。母液と純粋溶融物の異なる温度は15までおよびそれ以上であってもよい。多くの場合に異なる温度は4~10であり、母液の不純物含量が低い場合はしばしば2~4である。

【0072】

本発明の方法は、すでに記載したように、W001/77056号、W002/055469号およびW003/078378号に記載されるように、汚染されたアクリル酸溶融物(またはメタクリル酸溶融物)中のその懸濁液からアクリル酸結晶(またはメタクリル酸結晶)の精製する除去に特に適している。これは特にアクリル酸結晶が立体から立方体の外観を有し、長さ(L)と厚さ(D)の比、 $L:D=1:1\sim L:D=6:1$ 、有利に $1:1\sim 4:1$ 、より有利に $1.5:1\sim 3.5:1$ の範囲を示す場合に該当する。結晶の厚さDは典型的に20~600 μm 、しばしば50~300 μm の範囲である。結晶の長さLは典型的に50~1500 μm 、しばしば200~800 μm の範囲である。

40

【0073】

これらは特に、例えば以下のものからなる粗製アクリル酸の懸濁結晶化により得られる懸濁液である。

50

アクリル酸 6.5 質量% または 7.0 質量% または 7.5 質量% または 8.5 ~ 9.9.5 質量%
 水 0 質量% 以上、一般に 0.1 ~ 4.0 質量%、または 2.0 質量% まで
 アクロレイン 0 質量% 以上、一般に 0.001 ~ 5 質量%
 メタクロレイン 0 質量% 以上、一般に 0.001 ~ 1.0 質量%
 メタクリル酸 0 質量% 以上、一般に 0.001 ~ 1.0 質量%
 酢酸 0 質量% 以上、一般に 0.01 ~ 5 質量%
 プロピオン酸 0 質量% 以上、一般に 0.01 ~ 5 質量%
 ホルムアルデヒド 0 質量% 以上、一般に 0.001 ~ 5 質量%
 他のアルデヒド 0 質量% 以上、一般に 0.001 ~ 5 質量% (一部の条件下でそれぞれの
 アルデヒド、例えばベンズアルデヒドに関する) および
 マレイン酸 0 質量% 以上、一般に 0.01 ~ 5 質量%。

10

【0074】

特にこれらは例えば以下のものからなる粗製アクリル酸の懸濁結晶化により得られる懸濁液である。

アクリル酸 7.0 質量% 以上
 水 2.0 質量% まで
 酢酸 1.5 質量% まで
 プロピオン酸 5 質量% まで
 低分子アルデヒド 5 質量% まで
 重合開始剤 3 質量% までおよび
 アクリル酸オリゴマー (マイケル付加) 5 質量% まで。

20

【0075】

特にこれらは例えば以下のものからなる粗製アクリル酸の懸濁結晶化により得られる懸濁液である。

アクリル酸 9.0 ~ 9.8 質量%
 水 0.2 ~ 5 質量%
 アクロレイン 0.001 ~ 3 質量%
 メタクロレイン 0.001 ~ 3 質量%
 酢酸 0.001 ~ 3 質量%
 プロピオン酸 0.001 ~ 3 質量%
 他のアルデヒド 0.001 ~ 3 質量% および
 マレイン酸 0.001 ~ 3 質量%。

30

【0076】

懸濁結晶化を並列に運転される少なくとも 2 個または少なくとも 3 個の懸濁結晶器中で行うことが有利である。これらの結晶器から結晶懸濁液を結合した緩衝容器に供給し、得られた全部の結晶懸濁液を連続的に均一化し、混合する。緩衝容器から並列して運転される有利に少なくとも 2 個の、特に少なくとも 3 個の水圧洗浄カラムに供給する。並列に運転される懸濁結晶器の開始および並列に運転される水圧洗浄カラムの開始を互いに調節せずにまたは並行して行うことができる。その場合に被膜が同様に調節せずに形成され、相当して除去される。

40

【0077】

個々の洗浄カラムおよび個々の懸濁結晶器は運転中に 2 つが不足した第 3 の体積を取り入れるように技術的に設計されている。

【0078】

有利に使用される懸濁結晶器は例えば WO 04 / 35514 号に記載される。

【0079】

しかし本発明の方法は、例えばキシレン結晶懸濁液を使用する EP - A 97405 号に記載される、他の結晶懸濁液の場合にも適している。N - ビニルピロリドン結晶懸濁液の場合にも好ましい。

【0080】

50

本発明の方法の重要な利点は金属被膜を有する水圧洗浄カラムの場合に使用できることである。これらは純粋金属または合金、例えば炭素鋼、鉄ベース合金（ステンレス鋼、例えばCr/Ni付加物を有するもの）またはニッケルベース合金（例えばハステロイ）であってもよい。精製法で除去される物質がアクリル酸である場合は、壁材料は有利にステンレス鋼、特にステンレス鋼1.4571または1.4541または1.4306または1.4404である。処理室を区切る金属壁の厚さは約3~30mm、しばしば4~20mm、一般に5~15mmである。後者は特にステンレス鋼の場合に該当する。

【0081】

本発明の方法は水圧洗浄カラムの被膜がガラスまたは合成樹脂から製造される場合にも使用できる。

10

【0082】

本発明の方法での典型的な値 P_{SK} または P_{SKB} はしばしば50~8000ミリバールであり、多くの場合に100~4000ミリバール、しばしば200~1000ミリバールまたは750ミリバールまでである。

【0083】

本発明の方法での典型的な値 V は0.1~0.8、しばしば0.2~0.4である。

【0084】

本発明の方法において前記値で調節することができる。

【0085】

本発明の調節法はDE-A10036881およびWO02/09839に記載される調節法と組み合わせて使用できる。

20

【0086】

この種の有効な選択法は制御液および/または懸濁液(4)の流速を決定する放射線測定法である。この方法において - 放射器を使用し、結晶層に放射する。放射線が結晶層を通過する際の放射線の吸収は結晶層の長さに依存し、構造前部の位置に依存する。この方法は制御液および/または懸濁液(4)の流速を放射線信号の弱化によりきわめて簡単に調節(決定)する。

【0087】

本発明により実質的に定常状態の懸濁液流(4)を選択し、実質的に排他的に制御液の流量により構造前部の位置を調節することが好ましい。言い換えると本発明の方法は特に水圧洗浄カラムを調節する方法からなり、前記カラムはカラムを区切る円筒形被膜(1)を有し、カラム内にシリンダー軸に並行に1個以上のフィルター管(2)がカラムを通過して伸びており、カラムはカラムの第2端部の近くにフィルター管壁中に少なくとも1個のフィルター(3)を有し、フィルターは圧力 P_1 下に存在するフィルター管内部とカラム内部の間に唯一の直接結合を形成し、その際母液中に懸濁される精製すべき物質の結晶を有する少なくとも1個の懸濁液の流れ(4)を、カラム(5)の第1端部に、 P_1 より大きい圧力 P_2 を有して(例えばポンプ(6)を使用して)連続的に供給し、フィルターを通過して母液(7)をフィルター管内部に導入し、フィルター管を通過してカラムから排出し、カラムの第1端部でおよび/またはこの端部とフィルター開始の間で、場合により制御溶液(9)を洗浄カラムに供給し、カラム中の母液および場合により制御液流により精製すべき物質の結晶層(10)を形成し、前記結晶層はカラムの第1端部に向かった構造前部(11)を有し、構造前部に導入される懸濁液の結晶が連続的に結晶層に蓄積し、結晶層を、カラム中の母液および場合により制御液流の水圧流動圧力損失から生じる力によりフィルターを通りフィルターおよび洗浄カラム(12)の第2端部の間に配置される洗浄帯域に移送し(13)、構造前部に向かい合う結晶層の端部で連続的に結晶を排出し(14)、排出した結晶を溶融し(15)、溶融物の一部を洗浄液流としてカラムの第2端部から出

30

40

50

発して結晶の移送方向に向って結晶層を通過し(16)、および構造前部の位置を、洗浄カラムに供給される制御溶液の流量を使用しておよび/または洗浄カラムに供給される懸濁液(4)の流量を使用して調節する、水圧洗浄カラムを調節する方法において、

洗浄カラムに供給される制御液および/または懸濁液(4)の流量を、構造前部(17)の前方に配置された懸濁帯域中の少なくとも1つの位置と、構造前部から結晶層の端部までに伸びる帯域(有利に洗浄帯域(19)の開始まで延びる結晶層の濃縮帯域(18))中の少なくとも1つの位置の間でカラム中に存在する少なくとも1つの圧力の差 P_{SK} を使用する(参考にする)ことにより決定(調節)することを特徴とする。

【0088】

実施例

分別凝縮カラムの側面取り出し中でプロペンの2工程不均一接触気相部分酸化の生成物ガス混合物の分別凝縮により、以下の組成物含量を有する粗製アクリル酸毎時1.5tを取り出した。

アクリル酸	96.1質量%
アクロレイン	446質量ppm
アリルアクリレート	20質量ppm
ジアクリル酸	3764質量ppm
酢酸	7460質量ppm
フルフラール	6719質量ppm
ベンズアルデヒド	7131質量ppm
プロピオン酸	751質量ppm
フェノチアジン	91質量ppm
MEHQ	247質量ppm
水	0.83質量%。

【0089】

粗製アクリル酸に水22.5kg/hを連続的に付加することにより、含水量が2.3質量%に増加し、引き続き20の温度で懸濁結晶器に供給した。使用される結晶器は直径1.25mを有する7個の冷却円板および約2500リットルの容積を有する結晶器(製造GMF、オランダ)であった。冷却剤として水/グリコール混合物(70/30体積%)を冷却円板により導入した(不導入温度=1.5~2)。溶融物および冷却剤は向流で導入した。溶融物が結晶器を通過すると、8に冷却し、懸濁液の全質量に対して約24質量%の結晶が形成された。

【0090】

この懸濁液の一部を(回転速度が調節された)回転ピストンポンプを使用して水圧洗浄カラムに連続的に供給した。この洗浄カラムは内径263mmを有する円筒形処理室を有し、処理室を区切り、壁厚5mmを有する1.4571ステンレス鋼から製造された金属壁を有した。液体の除去のために、外径48mm(壁厚2mm)を有する(同じステンレス鋼から製造された)中心に設置されたフィルター管を洗浄カラムに使用した。処理室の長さは1230mmであった。

【0091】

フィルター管の長さは1225mmであった。フィルター管の長さは60mmであった。フィルターは(頭部から測定して)970mmの長さのパイプの後に設置された。洗浄カラムの下側端部で回転ブレード(60rpm)を使用して結晶を取り出した。搬送方向は上から下であった。

【0092】

取り出した結晶を、14(精製法で取り出した結晶の融点)で運転する溶融物循環で再懸濁させた。同時にMEHQ(ヒドロキノンのモノメチルエーテル)および空気(散布による)を重合開始剤として循環懸濁液に導入した(MEHQ278質量ppm)。間接的方法により熱交換器を介して循環懸濁液に熱を導入し、懸濁している結晶を大部分溶融

10

20

30

40

50

した。溶融物循環に使用されるポンプは倍増作用軸面シールを有する遠心ポンプ（1500 rpm）であった。使用される遮断液は冷却水で間接的に冷却された水／グリコール混合物（85 / 15 体積％）であった。カラム中の洗浄前部の位置は洗浄カラム中に異なる高さで軸方向に設置された複数の温度計により監視し、溶融物循環から取り出された純粋生成物の量の調節により調節した。結晶層の高さ（構造前部）を、定常状態で、懸濁帯域内部の第1開放ドリル孔と、第1開放ドリル孔の300 mm下方の第2開放ドリル孔の間に存在する調節された圧力の差 $P_{SKB} = 250$ ミリバールに調節して制御した（図3は構造前部と第1開放ドリル孔の同じ位置を有する第2開放ドリル孔の間の距離（横座標、mm）の関数としての典型的な特性 P_{SKB} （縦座標、mm）を示す）。水圧洗浄カラムは冷却円板結晶器から1400 kg / hの懸濁液流量が充填された。懸濁液の温度は8であった。2.0 ~ 2.2バールの気圧に対して高い圧力を洗浄カラムの頭部で設定し、平均約2.05バールの狭い範囲で変動した。カラムの下側端部での高い圧力は1.8 ~ 2.0バールであった。定常状態で制御流ポンプを使用して洗浄カラムに（回転ピストンポンプの下流の懸濁液の供給物に）返送された制御流（フィルターにより流出する流れの分流）は1400 kg / hであった。

10

【0093】

溶融物循環から取り出された精製したアクリル酸の純粋生成物流は325 kg / hであった。これは懸濁液と一緒に洗浄カラムに供給される結晶物質流に対して96.7質量％の収率に相当する。純粋生成物は以下の組成物含量を有した。

アクリル酸	99.75 質量％
アクロレイン	検出不可能
アリルアクリレート	検出不可能
酢酸	1457 質量 ppm
フルフラール	3 質量 ppm
ベンズアルデヒド	2 質量 ppm
プロピオン酸	209 質量 ppm
フェノチアジン	検出不可能
MEHQ	278 質量 ppm
水	0.05 質量％未満。

20

【0094】

洗浄前部および構造前部は試験全体にわたり満足する安定性を有した。

30

【0095】

2005年4月21日に出願した米国特許60 / 673339号は文献の引用により本発明に含まれる。前記思想に関して、本発明から多くの変更および逸脱が可能である。従って本発明が特許請求の範囲の内部でここに記載される方法と異なる方法で実施できることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0096】

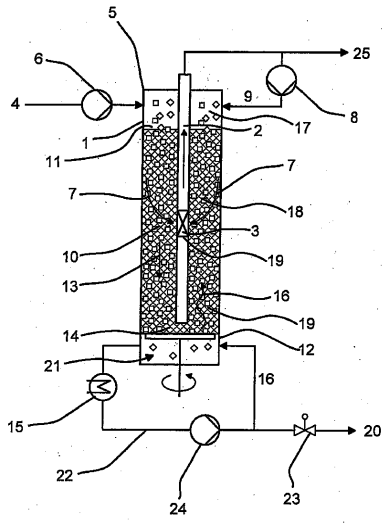
【図1】本発明による水圧洗浄カラムの断面図である。

【図2】本発明による水圧洗浄カラムの概略図である。

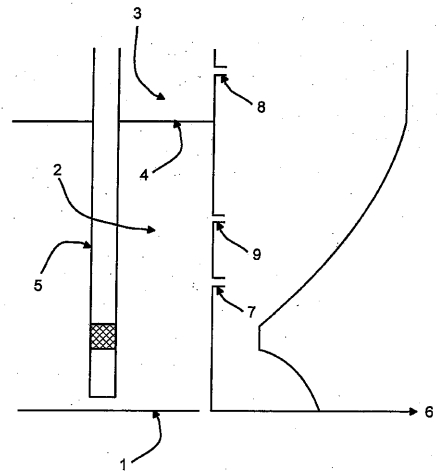
40

【図3】構造前部と第1開放ドリル孔の同じ位置を有する第2開放ドリル孔の間の距離（横座標、mm）の関数としての典型的な特性 P_{SKB} （縦座標、mm）を示すグラフである。

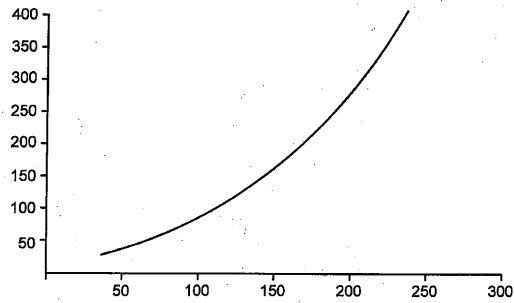
【 図 1 】
FIG.1



【 図 2 】
FIG.2



【 図 3 】
FIG.3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D 9/02 6 2 2
 B 0 1 D 9/02 6 1 5 A
 B 0 1 D 9/02 6 0 4
 B 0 1 D 9/02 6 2 5 B
 B 0 1 D 9/02 6 2 5 Z
 B 0 1 D 9/02 6 0 3 E
 B 0 1 D 9/02 6 1 4
 B 0 1 D 9/02 6 0 2 B

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(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 イェルク ハイレク

ドイツ連邦共和国 バメンタール イム シュラーク 17

(72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー - エンゲル

ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー パーンホーフシュトラッセ 82

(72)発明者 ウルリッヒ ハモン

ドイツ連邦共和国 マンハイム カルミートシュトラッセ 8

(72)発明者 トーマス ヴァルター

ドイツ連邦共和国 ハスロッホ ドクトア - ズィーベンブファイファー - シュトラッセ 11バー

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 特表2003 - 530376 (JP, A)

特表2005 - 509009 (JP, A)

特開昭59 - 006935 (JP, A)

米国特許第03267686 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 5 1 / 4 7

C 0 7 C 5 7 / 0 7

B 0 1 D 9 / 0 2

B 0 1 D 2 9 / 2 4

B 0 1 D 2 9 / 3 6