

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5821660号  
(P5821660)

(45) 発行日 平成27年11月24日 (2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月16日 (2015.10.16)

(51) Int. Cl. F 1  
**C O 7 C 51/48 (2006.01)** C O 7 C 51/48  
**C O 7 C 57/07 (2006.01)** C O 7 C 57/07

請求項の数 4 (全 13 頁)

|           |                               |           |                     |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-13120 (P2012-13120)    | (73) 特許権者 | 000005968           |
| (22) 出願日  | 平成24年1月25日 (2012.1.25)        |           | 三菱化学株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開2013-151455 (P2013-151455A) |           | 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号   |
| (43) 公開日  | 平成25年8月8日 (2013.8.8)          | (74) 代理人  | 100086911           |
| 審査請求日     | 平成26年8月26日 (2014.8.26)        |           | 弁理士 重野 剛            |
|           |                               | (72) 発明者  | 矢野 利行               |
|           |                               |           | 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 |
|           |                               |           | 式会社内                |
|           |                               | (72) 発明者  | 高崎 研二               |
|           |                               |           | 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 |
|           |                               |           | 式会社内                |
|           |                               | (72) 発明者  | 坂倉 康之               |
|           |                               |           | 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 |
|           |                               |           | 式会社内                |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数3又は4の炭化水素を気相接触酸化反応処理して(メタ)アクリル酸含有酸化反応ガスを得る酸化反応工程と、

該酸化反応ガスを、フェノール系重合防止剤を含む吸収水が塔頂より供給される吸収塔に導入して、(メタ)アクリル酸水溶液を得る吸収工程と、

該(メタ)アクリル酸水溶液を非水溶性溶剤で抽出処理して(メタ)アクリル酸を含有する抽出液と抽残水とに分離する(メタ)アクリル酸抽出工程と、

該抽残水の一部を加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離し、得られた回収水を(メタ)アクリル酸製造工程へリサイクル利用すると共に、前記抽残水の残部を吸収水として前記吸収塔にリサイクルする抽残水処理工程とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法において、

該抽残水処理工程における前記抽残水及び高沸点有機物が濃縮された廃液のフェノール系重合防止剤濃度を0.5重量%以下に保つと共に、該抽残水処理工程における前記高沸点有機物が濃縮された廃液のマレイン酸濃度を30重量%以下に保つことを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項 2】

前記抽残水処理工程における加熱濃縮処理温度を70℃以下とすることを特徴とする請求項1に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記抽残水処理工程における加熱濃縮処理での濃縮廃液の滞留時間を3時間以下とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項4】

前記フェノール系重合防止剤がヒドロキノンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は(メタ)アクリル酸の製造方法に係り、詳しくは、(メタ)アクリル酸の製造にあたり、(メタ)アクリル酸の抽出塔から得られる抽残水を蒸発等で加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離する抽残水処理工程におけるフェノール樹脂の固形物の生成を防止して、プロセスの安定運転を行う(メタ)アクリル酸の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

(メタ)アクリル酸は、炭素数3(C3)の炭化水素であるプロピレンやプロパンあるいは炭素数4(C4)の炭化水素であるイソブチレンやブテン類及びターシャリーブタノールを、酸素源である空気及び水蒸気や窒素とともに、2種類の固体触媒を用いて気相接触酸化することによって、酸化反応ガスとして得られる。得られた酸化反応ガスは、冷却後、吸収塔で重合防止剤を含んだ吸収水と気液接触することにより(メタ)アクリル酸水溶液として分離され、吸収されないガスは廃ガス処理工程に導入されて無害化後廃棄されるが、一部は酸化反応工程にリサイクルされる。

20

【0003】

吸収塔から得られる(メタ)アクリル酸水溶液は、通常、抽出や共沸蒸留によって精製されて、(メタ)アクリル酸が製造される(非特許文献1)。抽出法では、ケトン類、アルコール類、エーテル類やエステル類あるいは炭化水素類から選択される抽出溶剤を用いて、抽出塔で(メタ)アクリル酸水溶液が抽出処理され、(メタ)アクリル酸と抽出溶剤との混合液である抽出液となる。この抽出液は、さらに(メタ)アクリル酸精製系に導入され、蒸留、晶析等で精製処理されて製品の(メタ)アクリル酸となる。

【0004】

30

一方、抽出塔で抽出されなかった抽残水中には、酸化反応の副生成物であるマレイン酸やホルムアルデヒド等と、重合防止剤として用いられたヒドロキノン等が含まれており、この抽残水の一部は吸収水として吸収塔に返送されて再利用され、残部は蒸発缶等で抽残水中に含まれる副生成物が濃縮分離除去され、回収水がリサイクル利用される。ここで、抽残水から分離された副生成物の濃縮液は、廃棄物として廃液処理工程に送られる(特許文献1及び2)。

【0005】

この抽残水の加熱濃縮工程において、抽残水中に残存する酸化反応の副生成物であるホルムアルデヒドと重合防止剤として吸収水に含まれて吸収塔に導入されたヒドロキノンが反応し、フェノール樹脂が固形物として生成し、この固形物が加熱濃縮工程での設備の閉塞や配管の詰まりなどの原因となることが知られている。特許文献3には、ホルムアルデヒドやアクロレイン等のアルデヒド類の濃度を低減することによって、このフェノール樹脂の生成を防止できることが開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公昭62-41659号公報

【特許文献2】特公昭58-21896号公報

【特許文献3】特開2009-263348号公報

【非特許文献】

50

## 【 0 0 0 7 】

【非特許文献 1】大森栄三著、「アクリル酸とそのポリマー〔Ⅰ〕」、第 3 版、株式会社昭晃堂、1978 年 4 月 28 日、p 10 から 13 ( 1・4 アクリル酸の精製法 )

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 8 】

しかし、特許文献 3 に開示されるアルデヒド類の低減方法では、例えば、ホルムアルデヒドは、水溶液中において水との水和反応によって、メチレングリコールなどの化合物を形成するため、蒸発缶内での挙動が複雑となることから、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類濃度を管理して所定濃度以下に制御することは実用上容易ではない。

10

## 【 0 0 0 9 】

本発明は上記従来の問題点を解決し、(メタ)アクリル酸の製造にあたり、(メタ)アクリル酸の抽出塔から得られる抽残水を蒸発等で加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離する抽残水処理工程におけるフェノール樹脂の固形物の生成を容易かつ確実に防止して、安定したプロセスの運転を行うことができる(メタ)アクリル酸の製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類の濃度管理よりも、フェノール樹脂生成反応の他方の基質であるハイドロキノンの濃度管理の方がより確実であること、さらには、酸化反応で副生するマレイン酸がフェノール樹脂生成反応に触媒的な作用を持つこと、また、温度などの操作因子の制御によってもフェノール樹脂の生成を抑制することができることを見出した。

20

## 【 0 0 1 1 】

本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

## 【 0 0 1 2 】

[ 1 ] 炭素数 3 又は 4 の炭化水素を気相接触酸化反応処理して(メタ)アクリル酸含有酸化反応ガスを得る酸化反応工程と、該酸化反応ガスを、フェノール系重合防止剤を含む吸収水が塔頂より供給される吸収塔に導入して、(メタ)アクリル酸水溶液を得る吸収工程と、該(メタ)アクリル酸水溶液を非水溶性溶剤で抽出処理して(メタ)アクリル酸を含有する抽出液と抽残水とに分離する(メタ)アクリル酸抽出工程と、該抽残水の一部を加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離し、得られた回収水を(メタ)アクリル酸製造工程へリサイクル利用すると共に、前記抽残水の残部を吸収水として前記吸収塔にリサイクルする抽残水処理工程とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法において、該抽残水処理工程における前記抽残水及び高沸点有機物が濃縮された廃液のフェノール系重合防止剤濃度を 0 . 5 重量 % 以下に保つと共に、該抽残水処理工程における前記高沸点有機物が濃縮された廃液のマレイン酸濃度を 3 0 重量 % 以下に保つことを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法。

30

## 【 0 0 1 4 】

[ 2 ] 前記抽残水処理工程における加熱濃縮処理温度を 7 0 以下とすることを特徴とする [ 1 ] に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

40

## 【 0 0 1 5 】

[ 3 ] 前記抽残水処理工程における加熱濃縮処理での濃縮廃液の滞留時間を 3 時間以下とすることを特徴とする [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

## 【 0 0 1 6 】

[ 4 ] 前記フェノール系重合防止剤がハイドロキノンであることを特徴とする [ 1 ] から [ 3 ] のいずれかに記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 7 】

本発明によれば、(メタ)アクリル酸の製造にあたり、(メタ)アクリル酸の抽出塔か

50

ら得られる抽残水を加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離する抽残水処理工程におけるフェノール樹脂の生成を工業的に有利な方法で容易かつ確実に防止し、フェノール樹脂の析出固形物による設備の閉塞や配管の詰まりなどのトラブルを防止して、長期に亘り安定かつ効率的な(メタ)アクリル酸の製造を行える。

【0018】

本発明によれば、抽残水を加熱濃縮処理する蒸発缶等を安定運転して抽残水の利用効率を高めて、(メタ)アクリル酸の製造工程から排出される廃水量を削減することができ、廃水の燃焼処理の負荷の低減、焼却処理に必要な助燃料の削減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の方法を実施するための(メタ)アクリル酸の製造設備の一例を概略的に示す系統図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に本発明の(メタ)アクリル酸の製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】

本発明の(メタ)アクリル酸の製造方法は、炭素数3又は4の炭化水素を気相接触酸化反応処理して(メタ)アクリル酸含有酸化反応ガスを得る酸化反応工程と、該酸化反応ガスを、フェノール系重合防止剤を含む吸収水が塔頂より供給される吸収塔に導入して、(メタ)アクリル酸水溶液を得る吸収工程と、該(メタ)アクリル酸水溶液を非水溶性溶剤で抽出処理して(メタ)アクリル酸を含有する抽出液と抽残水とに分離する(メタ)アクリル酸抽出工程と、該抽残水の一部を加熱濃縮処理して高沸点有機物が濃縮された廃液と回収水とに分離し、得られた回収水を(メタ)アクリル酸製造工程へリサイクル利用すると共に、前記抽残水の残部を吸収水として前記吸収塔にリサイクルする抽残水処理工程とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法において、該抽残水処理工程において、下記(1)の条件を満たすことを必須とし、好ましくは更に下記(2)～(4)の条件を満たすように条件設定を行うことを特徴とする。

(1) フェノール系重合防止剤濃度を0.5重量%以下に保つ。

(2) マレイン酸濃度を30重量%以下に保つ。

(3) 加熱濃縮処理温度を70以下とする。

(4) 加熱濃縮処理での廃液の滞留時間を3時間以下とする。

【0022】

即ち、抽残水処理工程においては、特許文献3に示されるように、ホルムアルデヒドとフェノール系重合防止剤が反応してフェノール樹脂が生成するが、本発明者らは、フェノール樹脂の生成条件を詳細に検討した結果、上記(1)の条件、更には上記(2)～(4)の条件を満たすことにより、フェノール樹脂の固体粒子の生成が抑えられ、装置の詰まりや配管閉塞といったトラブルを引き起こすことなく抽残水の加熱濃縮処理を行えることを見出した。

【0023】

上記の通り、本発明では、フェノール樹脂生成の反応原料であるフェノール系重合防止剤の、抽残水処理工程における濃度の上限を規定する(条件(1))。

即ち、本発明者らの検討により、抽残水処理工程でのフェノール樹脂の生成を防止するには、フェノール系重合防止剤濃度を制限することが最も簡便で、確実であることが判明した。

また、本発明者らが、抽残水処理工程における濃縮倍率を検討した結果、濃縮水である廃液中にはマレイン酸などの高沸点物質や重合防止剤などが濃縮され、これらの物質のうち、マレイン酸の廃液中の濃度がフェノール樹脂生成に関連することが判明した(条件(2))。このことから、マレイン酸は、フェノール樹脂生成反応に酸触媒としての作用を有していることが推定された。酢酸やアクリル酸はこのような触媒作用を示さず、これは酸強度の差によるものであることが示唆された。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明者らはまた、加熱濃縮処理温度が高過ぎるとフェノール樹脂生成の反応速度が高くなること（条件（３））、加熱濃縮処理での廃液の滞留時間が長過ぎるとやはりフェノール樹脂の生成が問題となること（条件（４））を見出した。

## 【 0 0 2 5 】

以下に、本発明の方法を実施するための（メタ）アクリル酸の製造設備の一例を概略的に示す系統図である図１を参照して、本発明を、（メタ）アクリル酸の製造の代表例として、プロピレンを原料としたアクリル酸の製造を例示して説明する。ただし、本発明はプロピレンを原料としたアクリル酸の製造に限らず、炭素数３の炭化水素又は炭素数４の炭化水素を原料とするアクリル酸又はメタクリル酸の製造全般に適用することができる。

10

## 【 0 0 2 6 】

## １）酸化反応工程

空気（１１）、希釈剤（１２）としての水蒸気及び／又は窒素、更に反応原料としてのプロピレン（１０）は混合されて、酸化反応器（前段反応器）（１）に供給される。前段反応器（１）に供給される反応原料ガスのプロピレンの濃度は通常６～１０容量％、酸素／プロピレン比は通常１．５～２．５である。前段反応器（１）には、モリブデン（Ｍｏ）－ビスマス（Ｂｉ）系の複合金属酸化物からなる固体触媒が充填されており、熱媒体の循環で３００～３５０に温度制御されている。前段反応器（１）の構造は、一般的には多管式熱交換器タイプやプレート熱交換器タイプである。前段反応器（１）でプロピレンがアクロレインに変換された反応生成ガスは、次いで、酸化反応器（後段反応器）（２）に供給される。なお、前段反応器（１）及び後段反応器（２）の反応圧力は、通常０．０２～０．２ＭＰａ－Ｇ（メガパスカル－ゲージ）である。後段反応器（２）には空気（１１）などが添加されることもある。後段反応器（２）には、モリブデン（Ｍｏ）－バナジウム（Ｖ）系の複合金属酸化物触媒が充填され、熱媒体の循環で２５０～３００に温度制御されている。後段反応器（２）の構造は、前段反応器（１）と同様なものが用いられる。後段反応器（２）でアクロレインがアクリル酸に転化され、酸化反応ガス（１３）が得られる。

20

## 【 0 0 2 7 】

## ２）吸収工程

酸化反応ガス（１３）は、熱交換器（８）で１５０～２００に冷却された後、吸収塔（３）へ導入され、熱交換器（９－２）で冷却された塔底液によって、急冷される。吸収塔（３）上部では、塔頂から供給された重合防止剤（１５）を含む吸収水（１７）と気液接触してアクリル酸が吸収され、アクリル酸水溶液（１４）となる。吸収塔（３）は通常理論段１０～２０段の段塔や充填塔が用いられる。吸収塔（３）の塔頂温度は通常３０～７０、塔底温度は通常３５～８５であり、熱交換器（９－２）を用いて温度制御される。圧力は０．００５～０．０２ＭＰａ－Ｇである。

30

## 【 0 0 2 8 】

吸収塔（３）の塔頂からの廃ガスは、主成分は窒素で、水及び未反応の酸素やプロピレンを含み、酸化反応の副生成物である二酸化炭素（ＣＯ<sub>２</sub>）及び酢酸やホルムアルデヒド等、更に吸収されなかった少量のアクリル酸を含む。該廃ガスはそのまま、一部が酸化反応工程へリサイクルされることもあるが、通常廃ガス処理工程（４）で無害化された後、酸化反応器（１）又は（２）にリサイクル（２３）され、残部は廃ガス（２２）として廃棄される。

40

## 【 0 0 2 9 】

重合防止剤（１５）としては、以下に例示するものが用いられるが、一般的にフェノール系重合防止剤が使用される。特にハイドロキノンのような水溶性のものが好適に用いられる。

## 【 0 0 3 0 】

塔底液のアクリル酸水溶液（１４）のアクリル酸濃度は３０～７０重量％程度であり、ホルムアルデヒド、酢酸、マレイン酸やフタル酸などの副生成物及び吸収塔（３）の塔頂

50

に添加された重合防止剤のハイドロキノン等を含む。塔底液のアクリル酸水溶液（１４）のハイドロキノン等のフェノール系重合防止剤の濃度は、通常０．０３～０．０７重量％である。アクリル酸水溶液（１４）の、ハイドロキノン以外に添加された重合防止剤も含めた重合防止剤の合計濃度は、通常０．０３～０．２重量％である。

#### 【００３１】

（メタ）アクリル酸の製造工程で重合防止剤として用いられる物質については種々提案されている。例えば、ハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテルのようなフェノール化合物以外にも、フェノチアジン化合物、銅塩化合物、マンガン塩化合物、アミン化合物、ニトロソ化合物やＮ－オキシル化合物などがある。

#### 【００３２】

それぞれの化合物について、例を挙げれば、フェノチアジン化合物としては、フェノチアジン、ビス－（－メチルベンジル）フェノチアジン等が挙げられる。

銅塩化合物としては、特に制限はなく、無機塩、有機塩のいずれであってもよく、多くの化合物が使用可能である。例えば、ジアルキルジチオカルバミン酸銅、酢酸銅、アクリル酸銅、ナフテン酸銅、硫酸銅、パラトルエン酸銅、硝酸銅及び炭酸銅があるが、吸収塔（３）の塔内液は水溶液であるので、水溶性の化合物が有効であり、例えば、酢酸銅、アクリル酸銅、炭酸銅、硫酸銅やパラトルエン酸銅が好適である。

マンガン塩化合物としては、酢酸マンガン、蟻酸マンガン、アクリル酸マンガン、ナフテン酸マンガン、硫酸マンガンや炭酸マンガンが好適である。

ニトロソ化合物及びアミン化合物としては、p－ニトロソフェノール、N－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン及びそのアンモニウム塩、あるいはN－ニトロソジフェニルアミン及びそのアンモニウム塩などが挙げられる。

N－オキシル化合物としては、第３ブチルニトロオキシド、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル、２，２，６，６－テトラメチル－４－ヒドロキシピペリジン－１－オキシル、４，４'，４''－トリス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシル）フォスファイトなどが挙げられる。

#### 【００３３】

これらの化合物から、特に水溶性の化合物の１種又は２種以上の混合物が好適に用いられ、吸収塔（３）の重合防止剤として使用可能である。フェノール系化合物、特にハイドロキノン是最も汎用の水溶性重合防止剤である。本発明では、後述のように、抽残水処理工程のフェノール系重合防止剤濃度を所定濃度以下とした上で、アクリル酸の重合防止効果を有効に得るために、ハイドロキノン等のフェノール系重合防止剤を、フェノール系重合防止剤以外の他の水溶性重合防止剤と併用して用いることが好ましい。例えば、ハイドロキノン等のフェノール系重合防止剤と他の水溶性重合防止剤をハイドロキノン等のフェノール系重合防止剤：他の水溶性重合防止剤＝１：０．１～１０（重量比）の割合で併用することが好ましい。

#### 【００３４】

##### ３）廃ガス処理工程

吸収塔（３）の塔頂から排出される廃ガスは、通常、水２７～３．５容量％、酸素（ $O_2$ ）５～８容量％、二酸化炭素（ $CO_2$ ）１～１．５容量％と共に、酢酸、ホルムアルデヒドやアクリル酸等の有機物を合計０．５容量％含む。この廃ガスの水濃度は、吸収塔（３）の塔頂温度で決まる。吸収塔（３）の塔頂温度が低すぎると、塔頂から排出される廃ガス中の水濃度が低くなり、抽出塔（５）での抽残水が増加し、最終的には廃水が増加することとなる。吸収塔（３）の塔頂温度が高すぎると、廃ガス中のアクリル酸濃度が増加し、アクリル酸の回収率が低下する。

該廃ガスの無害化処理は、通常触媒燃焼方式で行われる。該触媒としてはハニカム状のものなどが用いられる。

#### 【００３５】

##### ４）抽出工程

吸収塔（３）の塔底からのアクリル酸水溶液（１４）は、熱交換器（９－１）で冷却さ

10

20

30

40

50

れ、20～40 程度に温度制御されて、抽出塔(5)に供給され、抽出溶剤(16)と液々接触処理されて、アクリル酸の抽出液(18)と抽残水(19)に分離される。

【0036】

抽出塔(5)における抽出温度は、高すぎると、水と抽出溶剤の相互溶解度が増加し好ましくないことから、20～30 程度が好ましい。

【0037】

抽出溶剤(16)としては、以下に記載する非水溶性溶剤が好ましく用いられる。非水溶性溶剤で抽出することの長所は、抽出後の抽出液(18)中の水濃度が低くなるので、後工程のアクリル酸精製工程(7)において、アクリル酸の重合による閉塞などが防止できること、低い水濃度により精製工程(7)での熱負荷が削減されることなどである。

10

【0038】

アクリル酸の抽出に用いる非水溶性溶剤としては、非水溶性芳香族炭化水素溶剤が代表的なものであり、非水溶性芳香族炭化水素溶剤は抽出操作において、アクリル酸と酢酸の抽剤/水比の分配係数の比率が大きく、アクリル酸の選択率が高い長所がある(非特許文献1)。該非水溶性芳香族炭化水素溶剤は、20 における水の溶解度が1.5重量%以下のものが選択されるが、この水の溶解度が0.5重量%以下であることがより好ましく、0.1重量%以下であることが更に好ましく、0.06重量%以下であることが最も好ましい。非水溶性芳香族炭化水素溶剤の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。該非水溶性芳香族炭化水素溶剤は、1種類を用いてもよく2種類以上の混合溶剤として用いることもできる。また、他の非水溶性溶剤との混合溶剤として用いることも可能であるが、この場合、混合溶剤中の70重量%以上が非水溶性芳香族炭化水素溶剤であることが好ましい。該非水溶性芳香族炭化水素溶剤としては、抽出効率が高く、水の溶解度が低い点で、トルエンが最も好ましい。

20

【0039】

抽出溶剤(16)とアクリル酸水溶液(14)との重量比率(S/F比)は、通常1～5の範囲とされる。S/F比が1より低いと抽出液(18)中のアクリル酸濃度が高くなるが、アクリル酸の抽出率が低下し、抽出液(18)中の水濃度も増加するので好ましくない。S/F比が5を超えると抽出率は高いが抽出液(18)中のアクリル酸濃度が低下し、後の精製工程(7)での分離設備やエネルギーが多量となり、好ましくない。抽出液(18)中の水濃度を極力低下させるためには、S/F比を1.5～3.5とすることが好ましい。

30

【0040】

抽出塔(5)の理論段数は通常4段以上、好ましくは6段以上で、7段以上が最も好ましい。理論段数が多い程アクリル酸の抽出率が向上する。抽出塔(5)の理論段数の上限については特に制限はないが通常20段以下である。アクリル酸の抽出率は、通常95%以上で、好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。

【0041】

抽出塔(5)としては、棚段抽出塔、回転円盤抽出塔(RDC塔)や往復動プレート式抽出塔(例えば、カールカラム等)が用いられる。理論段数や処理液量の観点から、往復動プレート式抽出塔が好ましい。

40

【0042】

抽出塔(5)で得られる抽出液(18)のアクリル酸濃度は通常10～40重量%で、この抽出液(18)には酢酸と水が少量含まれる。一方、抽残水(19)は、酢酸、ホルムアルデヒドやマレイン酸などの酸化反応の副生成物、更に重合防止剤であるハイドロキノン等が含まれる。抽出液(18)及び抽残水(19)の組成は、液々平衡組成とS/F比、抽出塔(5)の理論段数などできまる。

【0043】

5) アクリル酸精製工程

抽出塔(5)の塔頂から得られる抽出液(18)は、アクリル酸精製工程(7)で蒸留分離などの精製手段で抽出溶剤と酢酸が分離され、アクリル酸(20)が製造される。蒸

50

留分離された抽出溶剤（１６）は、抽出塔（５）へリサイクルされる。抽出溶剤（１６）中のアクリル酸濃度は抽出塔（５）のアクリル酸抽出率に重要な影響を与える。抽出溶剤（１６）中のアクリル酸濃度は、低いほど抽出率が高くなるため、１重量％以下が好ましく、０．５重量％以下が最も好ましい。抽出溶剤（１６）中のアクリル酸濃度を０．４重量％以下にするためには、溶剤とアクリル酸との蒸留分離の為に、蒸留塔の段数を増加し、更に還流量も増加しなければならず、多大のエネルギーが必要となることから、これらの条件はアクリル酸の抽出率と蒸留負荷との関係で適当な条件に制御される。

#### 【００４４】

##### ６）抽残水処理工程

抽出塔（５）からの抽残水（１９）は、廃液として排出して処理する必要がある。廃液処理方法として燃焼処理や活性汚泥処理が一般的であるが、大量の抽残水の燃焼処理は多大なエネルギーが必要であるし、抽残水（１９）中にはホルムアルデヒドが通常０．５～１．５重量％含まれるため活性汚泥処理も困難である。このため、抽残水（１９）は、吸収塔（３）へリサイクルして吸収水として再利用することが好ましいが、抽残水（１９）中には、抽出塔（５）で抽出溶剤中に抽出されずに残留した酸化反応工程からの副生成物（例えば、マレイン酸やフタル酸など）が濃縮されているので、これらの副生成物の系内蓄積を防止した上で吸収塔（３）へリサイクルするためには、抽残水（１９）から該副生成物を分離し、分離した副生成物を廃液として系外に排出する必要がある。この抽残水（１９）の処理に際しては、抽残水（１９）の一部を吸収水としてそのまま吸収塔（３）へリサイクル（２４）し、残部についてのみ加熱濃縮処理して廃液を分離することにより、加熱濃縮処理のための設備の小型化やエネルギーの最適化を図る。

#### 【００４５】

抽残水（１９）の加熱濃縮に用いられる設備は、図１に示されるような、蒸発缶（６）が一般的である。蒸発缶（６）は蒸発槽と加熱蒸留用のリボイラーと蒸発蒸気を凝縮するコンデンサーを有している。該槽内には、飛沫同伴を防ぐミストセパレータを有していてもよいし、槽上部に棚段など蒸留部を有していてもよい。ただし、加熱濃縮設備は、蒸発缶に限定されるものではなく、例えば、多重効用缶、加熱用のジャケットあるいは熱交換器を有する攪拌槽、膜分離設備、放散塔、薄膜蒸発器あるいは遠心薄膜蒸発器（例えば、コントロなど）などを採用することもできる。

#### 【００４６】

蒸発缶等の濃縮器加熱用熱源は、蒸気や熱媒体が用いられる。あるいは高温のプロセス流体なども使用可能である。例えば、吸収塔（３）の塔底液の（メタ）アクリル酸水溶液（１４）なども６０～８０の温度である場合には、使用できるし、熱交換器（９－１）や（９－２）などの廃熱も有効利用できる。また、（メタ）アクリル酸精製工程（７）内の流体や熱交換器を熱源に利用できれば、エネルギー的にも効率的である。

#### 【００４７】

抽出塔（５）から排出される抽残水（１９）のうち、そのまま吸収塔（３）へリサイクルされる水の割合（以下「リサイクル比」と称す場合がある。）は、９０～７０％が好適である。この割合が９０％以上を超えると、系内のマレイン酸等の副生成物の濃度が上昇し、フェノール樹脂の生成が促進され、７０％未満では、蒸発缶（６）等の濃縮器での蒸発量が大きくなりすぎて、エネルギー的に得策ではない。

#### 【００４８】

本発明においては、抽残水処理工程において、即ち、抽残水（１９）、抽残水濃縮処理のための蒸発缶（６）等の濃縮器内液及び廃液（２１）において、フェノール系重合防止剤濃度、特にヒドロキノン濃度を０．５重量％以下の濃度に保つことによって、抽残水処理工程におけるフェノール樹脂の生成を実質的に防止する。ここで、ヒドロキノン等のフェノール系重合防止剤濃度は０．３５重量％以下がより好適である。この抽残水処理工程におけるフェノール系重合防止剤濃度は、吸収塔（３）の塔頂に添加するフェノール系重合防止剤量を調整することにより制御することができる。このフェノール系重合防止剤量の調整でアクリル酸の重合防止剤量が不足してアクリル酸の重合が発生する場合には



、前述の如く、フェノール系重合防止剤以外の水溶性重合防止剤を併用添加することが好ましい。

なお、上記フェノール系重合防止剤濃度の下限については特に制限はないが、吸収塔（３）の塔頂へのフェノール系重合防止剤の添加によるアクリル酸の重合防止効果の面で通常０．００１重量％以上である。

#### 【００４９】

マレイン酸は、蒸発缶（６）等の濃縮器内の濃縮液で最高濃度となるが、本発明では、更に、この濃縮液のマレイン酸濃度を３０重量％以下とすることでフェノール樹脂の生成をより確実に防止する。このマレイン酸濃度は２５重量％以下に制御することがより好適である。このマレイン酸濃度の下限には特に制限はないが、抽出塔（５）からの抽残水（１９）のリサイクル比を好適な割合とする点において、通常５重量％以上である。

10

#### 【００５０】

なお、濃縮液中のマレイン酸濃度は、前述の抽出塔（５）からの抽残水のリサイクル比を調整することにより制御することができ、前述の如く、リサイクル比は７０～９０％とすることが好ましい。

#### 【００５１】

本発明ではまた、抽残水処理工程における濃縮処理温度、即ち、蒸発缶（６）等の濃縮器の濃縮液の液温度を、好ましくは７０以下とする。この温度が高すぎると、フェノール樹脂生成速度が高くなって、固体粒子の生成により装置や配管の閉塞などが発生するおそれがある。該温度は、濃縮処理効率とフェノール樹脂の生成防止効果の面から４０～６

20

#### 【００５２】

蒸発缶（６）等の加熱濃縮器の圧力条件は、減圧下が好ましく、具体的には３０ｋＰａ以下であることが好ましい。或いは、放散塔のように不活性ガスなどの流通下において、蒸気分圧を下げるようにしてもよい。圧力が高過ぎると、加熱濃縮処理温度を高くする必要があり、温度が高すぎると上述の如く、フェノール樹脂の生成の問題がある。蒸発缶（６）の圧力の下限としては通常５ｋＰａ程度である。

#### 【００５３】

本発明ではまた、抽残水処理工程、即ち、蒸発缶（６）等の濃縮器内の加熱された液の平均滞留時間を、好ましくは３時間以内とする。このため、缶内の液滞留量を少なくして滞留時間を３時間以内にするために、例えば、蒸発缶（６）の場合は下部にポットを有するものを用いることが好ましい。また、薄膜蒸発器のように装置内滞留液量が少ない濃縮設備が適している場合もある。

30

#### 【００５４】

### ７）廃液処理工程

蒸発缶（６）より排出される廃液（２１）には、酸化反応工程で生成し、抽出塔（５）で抽残水（１９）中に残留した高沸点成分、ホルムアルデヒド及び重合防止剤等が含まれる。該廃液（２１）は、焼却処理等で処理されるが、通常有機物濃度が２５～３５重量％まで濃縮されているので、液量も少なく、焼却処理も容易で、助燃剤などの必要エネルギーも少なく有利である。

40

#### 【実施例】

#### 【００５５】

以下に、実験例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

#### 【００５６】

#### [ 実験例 １ ]

フラスコに水を１００ｍＬ入れ、ハイドロキノン（ＨＱ）、ホルムアルデヒド（ＨＣＨＯ）及びマレイン酸を表１に示す所定の濃度となるように添加し、表１に示す所定の温度に制御されたバス内に固定して、液を攪拌した。

３時間後にフラスコを取り出して、液の濁りの有無を目視観察することにより、固体微粒子の生成の有無を確認した。

50

液が濁っていることは、フェノール樹脂の固体微粒子が生成していることを示し、濁りがないことはフェノール樹脂の生成がないことを示す。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 】

| No. | 液中の濃度(重量%) |      |       | バス温度<br>(°C) | 液の濁りの有無<br>(3時間後) |
|-----|------------|------|-------|--------------|-------------------|
|     | HQ         | HCHO | マレイン酸 |              |                   |
| 1   | 0.34       | 1.2  | 25    | 65           | 無し                |
| 2   | 0.51       | 1.2  | 25    | 65           | 無し                |
| 3   | 0.6        | 1.2  | 25    | 65           | 濁りあり              |
| 4   | 0.3        | 1.0  | 25    | 65           | 無し                |
| 5   | 0.3        | 2.0  | 25    | 65           | 無し                |
| 6   | 0.3        | 3.0  | 25    | 65           | 無し                |
| 7   | 0.5        | 1.2  | 20    | 65           | 無し                |
| 8   | 0.5        | 1.2  | 25    | 65           | 無し                |
| 9   | 0.5        | 1.2  | 30    | 65           | 濁りあり              |
| 10  | 0.34       | 1.2  | 20    | 60           | 無し                |
| 11  | 0.34       | 1.2  | 20    | 65           | 無し                |
| 12  | 0.34       | 1.2  | 20    | 70           | 濁り開始              |
| 13  | 0.34       | 1.2  | 20    | 75           | 2時間後に濁り開始         |

【 0 0 5 8 】

表 1 より、マレイン酸濃度 3 0 重量 % 以下、温度 7 0 以下、滞留時間 3 時間以下の条件下、ハイドロキノン濃度が 0 . 5 重量 % 以下であるとフェノール樹脂生成の問題がないことが分かる。

【 0 0 5 9 】

[ 実施例 1 ]

図 1 に示すアクリル酸の製造工程に従って、アクリル酸の製造を行った。

プロピレン 9 . 0 容量 %、空気 6 8 . 5 容量 %、水及び窒素 2 2 . 5 容量 % からなる反応原料ガスを、Mo - Bi 系の固体触媒が充填された酸化反応器 ( 1 ) に供給して反応させ、アクロレインを製造した。この反応生成ガスに空気を追加混合して、プロピレンの供給量の 1 0 倍となるように調整し、Mo - V 系の固体触媒が充填された酸化反応器 ( 2 ) に供給してアクリル酸を製造した。反応温度は、酸化反応器 ( 1 ) 3 2 0 、酸化反応器 ( 2 ) 2 7 0 、圧力は酸化反応器 ( 1 ) 入口圧力 5 0 k P a ( ゲージ圧 ) とした。

【 0 0 6 0 】

酸化反応器 ( 2 ) から得られた酸化反応ガスを 1 5 0 まで冷却した後、理論段 1 4 段を有する吸収塔 ( 3 ) に導入して、アクリル酸水溶液を得た。吸収塔 ( 3 ) の塔頂からは、0 . 3 5 重量 % のハイドロキノンと 0 . 0 5 重量 % の酢酸銅の重合防止剤を溶解させた吸収水毎時 1 k g と、抽出塔 ( 5 ) からの抽残水と蒸発缶 ( 6 ) からの回収水の混合液毎時 1 2 . 2 k g を供給した。吸収塔 ( 3 ) の塔頂温度は 6 0 、塔底温度は 7 4 とした。塔底からはアクリル酸 5 7 . 0 重量 %、水 3 5 . 0 重量 %、酢酸 3 . 7 重量 %、ホルムアルデヒド 0 . 5 5 重量 %、マレイン酸 3 . 4 重量 %、ハイドロキノン 0 . 0 4 重量 %、酢酸銅 0 . 0 1 重量 % 及びその他有機物 0 . 2 5 重量 % の組成のアクリル酸水溶液を得た。アクリル酸水溶液の流量は毎時 3 0 . 5 k g であった。

## 【 0 0 6 1 】

このアクリル酸水溶液を 25 に冷却した後、アクリル酸水溶液 1 k g に対して抽出溶剤のトルエンを 1 . 6 k g の割合 ( S / F 比 1 . 6 ) で抽出塔 ( 5 ) に供給して抽出処理を行った。抽出塔 ( 5 ) は理論段 7 段の往復動プレート式向流抽出塔を用いた。抽出塔 ( 5 ) の塔頂よりアクリル酸とトルエンを主成分とする抽出液を毎時 6 6 . 2 k g で得ると共に、塔底より抽残水を毎時 1 3 . 1 k g で得た。

## 【 0 0 6 2 】

抽出液中のアクリル酸濃度は 2 6 . 4 重量 % であり、抽残水の組成はアクリル酸 0 . 7 重量 %、酢酸 8 . 6 重量 %、ホルムアルデヒド 1 . 3 重量 %、マレイン酸 7 . 2 重量 %、ヒドロキノン 0 . 1 重量 %、酢酸銅は 0 . 0 1 重量 % で、その他の有機物 0 . 4 重量 % であつた。

10

## 【 0 0 6 3 】

抽残水の一部毎時 3 . 5 k g を分離し、蒸発缶 ( 6 ) に供給して、液温度 6 5 、圧力 2 5 k P a で蒸発濃縮処理を行った。蒸発缶 ( 6 ) は、加熱用の熱交換器 ( リボイラー ) と下部にはジャケットと更に、回収水の凝縮器 ( コンデンサー ) を備え、蒸留部は無いが、蒸発缶 ( 6 ) の底部は濃縮液の滞留時間を小さくするために、缶の下部の断面積を縮小したポット部を有する構造である。蒸発缶 ( 6 ) からの回収水は毎時 2 . 5 k g で、この回収水はアクリル酸 0 . 8 重量 % 及び酢酸 1 1 . 9 重量 % を含んでいた。蒸発缶 ( 6 ) の下部から抜き出された濃縮液 ( 廃液 ) は、マレイン酸 2 4 . 5 重量 %、ヒドロキノン 0 . 3 5 重量 % を含んでいたが、フェノール樹脂の生成は無かつた。蒸発缶 ( 6 ) の底部での濃縮液の滞留時間は 3 時間であつた。回収水は残りの抽残水と共に吸収塔 ( 3 ) の塔頂にリサイクルした。

20

この蒸発缶 ( 6 ) では、固形分の発生は無く、長期に亘り順調に運転することができた。

## 【 符号の説明 】

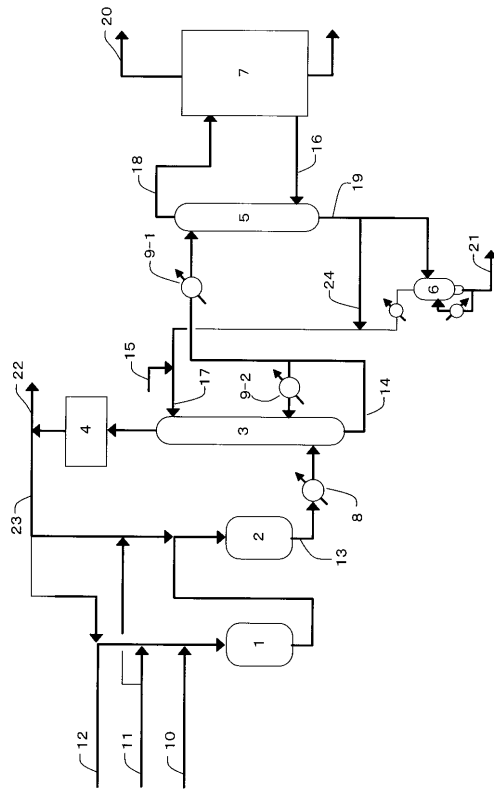
## 【 0 0 6 4 】

- 1 , 2 酸化反応器
- 3 吸収塔
- 4 廃ガス処理工程
- 5 抽出塔
- 6 蒸発缶
- 7 アクリル酸精製工程
- 8 熱交換器
- 9 - 1 , 9 - 2 熱交換器
- 1 0 プロピレン
- 1 1 空気
- 1 2 希釈剤 ( 水蒸気あるいは窒素 )
- 1 3 酸化反応ガス
- 1 4 アクリル酸水溶液
- 1 5 重合防止剤
- 1 6 抽出溶剤
- 1 7 吸収水
- 1 8 抽出液
- 1 9 抽残水
- 2 0 アクリル酸
- 2 1 廃液
- 2 2 廃ガス
- 2 3 リサイクルガス
- 2 4 抽残水リサイクル

30

40

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 進  
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 6 3 3 4 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 6 3 3 4 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 7 C 5 1 / 0 0 - 5 1 / 6 4  
C 0 7 C 5 7 / 0 0 - 5 7 / 7 6