

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003)

PCT

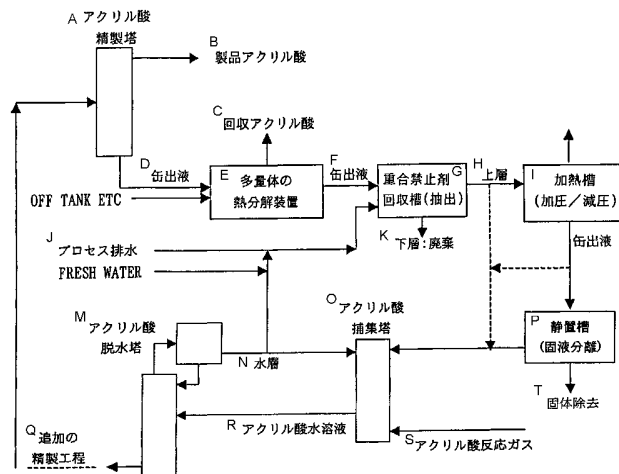
(10) 国際公開番号
WO 03/043970 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 57/075, 51/44, 51/50 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12198
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-357117
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢田 修平 (YADA, Shuhei) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 高崎 研二 (TAKASAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 小川 寧之 (OGAWA, Yasushi) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 鈴木 芳郎 (SUZUKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒510-8530

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF RECOVERING POLYMERIZATION INHIBITOR AND PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: 重合禁止剤の回収方法及びアクリル酸の製造方法



- A...ACRYLIC ACID PURIFICATION COLUMN
B...ACRYLIC ACID PRODUCT
C...ACRYLIC ACID RECOVERED
D...BOTTOM
E...PYROLYZER FOR POLYMER
F...BOTTOM
G...POLYMERIZATION INHIBITOR RECOVERY TANK (EXTRACTION)
H...UPPER LAYER
I...HEATING TANK (PRESSURIZING/PRESSURE REDUCTION)
J...PROCESS WASTEWATER
K...LOWER LAYER: DISCARD
L...BOTTOM
M...ACRYLIC ACID DEHYDRATION COLUMN
N...AQUEOUS LAYER
O...ACRYLIC ACID COLLECTION COLUMN
P...SETTLING TANK (SOLID-LIQUID SEPARATION)
Q...ADDITIONAL PURIFICATION STEP
R...AQUEOUS ACRYLIC ACID SOLUTION
S...GAS REACTIVE WITH ACRYLIC ACID
T...SOLID REMOVAL

(57) Abstract: An acrylic acid production process comprising the step of yielding acrylic acid by the catalytic vapor-phase oxidation of propane, propylene, and/or acrolein and the step of purification in which the acrylic acid yielded in that step is distilled in the presence of a polymerization inhibitor for preventing the acrylic acid from polymerizing, wherein the polymerization inhibitor contained in the bottom discharged in the purification step is extracted therefrom with an aqueous medium after the bottom is regulated so as to have a viscosity at 20°C of 2 Pa·s (2,000 cP) or lower. Thus, the extraction operation for recovery of the polymerization inhibitor can be continuously and stably conducted in the process for acrylic acid production.

[続葉有]



三重県 四日市市 東邦町 1 番地 三菱化学株式会社
内 Mie (JP).

(74) 代理人: 遠山 勉, 外 (TOYAMA, Tsutomu et al.); 〒
103-0004 東京都 中央区 東日本橋3丁目4番10号 コ
ヤマビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を生成する工程、及びアクリル酸の重合を防止するための重合禁止剤の存在下で、前記工程で生成したアクリル酸を蒸留によって精製する工程を含むアクリル酸製造プロセスの前記精製する工程で排出される、重合禁止剤を含有する缶出液から、該缶出液の 20℃における粘度を 2 Pa・s (2000 cP) 以下に調整して水性媒体を用いて重合禁止剤を抽出する。この方法によれば、アクリル酸の製造プロセスにおいて、重合禁止剤の回収に伴う抽出操作を連続して安定に行うことができる。

明細書

重合禁止剤の回収方法及びアクリル酸の製造方法

技術分野

本発明は、アクリル酸の製造プロセス中の精製工程で使用される重合禁止剤を回収する方法、及びこの方法を含むアクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

アクリル酸は、プロピレン等の接触気相酸化により得られたアクリル酸含有ガスは、捕集塔によりアクリル酸水溶液として捕集され、水及び軽沸分を蒸留で分離した後、精留塔を用いた精留により留出液として得ることができる。

通常、捕集工程以降の全ての工程で、アクリル酸の重合を防止するため、重合禁止剤が添加される。一般に使用される重合禁止剤は、例えば、p-ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、フェノチアジン、アルキルカルバミン酸銅などの銅化合物、マンガン化合物等があるが、その沸点は何れもアクリル酸より高く、精留塔の缶出液に濃縮される。

前記重合禁止剤は、缶出液中に含まれるアクリル酸の多量体を熱分解により回収した後、残分の高沸点化合物と共に廃棄されるのが普通である。しかし、近年、精留塔の缶出液中に含まれる重合重合剤を、アクリル酸の製造コストの面から、回収してリサイクルする方法がいくつか提案されている。

これまでの重合禁止剤の回収方法としては、例えば次のようなものがある。

- (1)単純リサイクル：アクリル酸エステルの製造プロセスで発生した重合禁止剤を含んだ精留塔の缶出液を、そのまま精製工程に循環させる（特開2001-181233号公報）。
- (2)蒸発器による留去：重合禁止剤を含んだ精留塔の缶出液を蒸発器に導き、蒸発器で重合禁止剤を蒸発させた留分を精製工程に再使用する（特公昭56-17331号公報）。

(3)水抽出：(2)で得た留分から水抽出により、重合禁止剤を回収する（特公昭60-59889号公報）。

このような、従来の重合禁止剤の回収においては、重合禁止剤以外の化合物は考慮されていなかったため、不純物が混入されるという問題点がある。

精留塔の缶出液、又は精留塔の缶出液をアクリル酸の多量体を分解するために熱分解した後の熱分解装置の缶出液を精製工程に循環させた場合、缶出液に含まれる全ての不純物が精製工程に循環されるため、製品中の不純物濃度が増大し、現実的ではない。

蒸発器で重合禁止剤を蒸発させた場合も、重合禁止剤よりも沸点の低い不純物の大半が回収されるため、精製工程に循環させた際の精製工程の負荷の増大、又は製品中の不純物濃度の増大をもたらす。

水抽出にて重合禁止剤を回収した場合も、水溶性の不純物を同時回収するため、同様の悪影響をもたらす。

さらに、上記(1)、(2)の操作は、重合禁止剤を含有する被処理液は、高粘性のため、機器の汚れによる能力の低下や閉塞が起こりやすく、安定に連続運転することが困難であると言う問題もあった。

発明の開示

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、アクリル酸の製造プロセスで使用される重合禁止剤を回収する方法において、抽出操作を連続して安定に行うと共に、該重合禁止剤をアクリル酸製造プロセスに循環させた場合に、前記重合禁止剤に同伴する不純物による製品品質の悪化を防ぐ重合禁止剤の回収方法を提供することを目的とする。

また本発明は、重合禁止剤の回収時の抽出操作を連続して安定に行うと共に、該重合禁止剤をアクリル酸製造プロセスに循環させた場合に、前記重合禁止剤に同伴する不純物による製品品質の悪化を防ぐアクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記問題点を解決するため各種の検討を行った結果、精製後に

排出される前記重合禁止剤を含有する缶出液から、重合禁止剤を水性媒体により抽出して回収する際、該缶出液の粘度を一定範囲に保つことで、抽出操作を安定して行うことが可能となり、抽出効率の向上及び不純物の混入防止に有効であることを見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を生成する工程、及びアクリル酸の重合を防止するための重合禁止剤の存在下で、前記工程で生成したアクリル酸を蒸留によって精製する工程を含むアクリル酸製造プロセスの前記精製する工程で排出される、重合禁止剤を含有する缶出液から重合禁止剤を回収する方法において、

該缶出液の20℃における粘度を2 Pa・s (2000 cP) 以下に調整して水性媒体を用いて重合禁止剤を抽出することを特徴とする方法。

(2) 前記重合禁止剤を前記缶出液から前記水性媒体により抽出する前に、前記缶出液を加熱することを特徴とする(1)の方法。

(3) 抽出によって得られた重合禁止剤を含む水溶液を、加熱及び／又は減圧することにより、前記水溶液中の揮発性物質の少なくとも一部を揮散させる工程をさらに含むことを特徴とする(1)又は(2)の方法。

(4) 前記揮発性物質の少なくとも一部を揮散させた後の液の加熱処理を酸触媒の存在下で行い、加熱処理後の前記液を冷却し、冷却した前記液の固液分離を行う工程をさらに含むことを特徴とする(3)の方法。

(5) 前記水性媒体により抽出された重合禁止剤を、前記アクリル酸製造プロセスに循環させて再利用することを特徴とする(1)～(4)のいずれかの方法。

(6) 前記重合禁止剤を水性媒体により抽出する前に行う前記缶出液への加熱は、該缶出液中に含まれるアクリル酸の多量体を熱分解処理するための加熱であることを特徴とする(2)～(5)のいずれかの方法。

(7) プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を生成させる工程、及びアクリル酸の重合を防止するための重合禁止剤の存在下で、前記工程で生成したアクリル酸を蒸留によって精製する工程を含むアクリル酸の製造方法において、

前記精製する工程で排出される、重合禁止剤を含有する缶出液の 20°C における粘度を $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ (2000cP) 以下に調整して、水性媒体を用いて重合禁止剤を前記缶出液から抽出することを特徴とする方法。

(8) 前記精製する工程で排出される缶出液を $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で $0.1\sim 40$ 時間熱処理した後、前記缶出液に対して体積比で 1.5 倍以上の水性媒体を前記缶出液に 40°C 以上で接触させることにより、前記缶出液に含まれる重合禁止剤を水溶液として回収し、該水溶液を前記精製する工程で用いられる前記重合禁止剤に再利用することを特徴とする(7)の方法。

本発明の重合禁止剤を回収する方法は、アクリル酸製造プロセスにおける精製工程から排出される重合禁止剤を含有する缶出液から、重合禁止剤を水性媒体により抽出して回収する際、該缶出液の 20°C における粘度を $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ (2000cP) 以下に調整して抽出を行い、重合禁止剤を回収することを特徴とする。

重合禁止剤を含有する缶出液の粘度は、特に 90°C 以下の条件下では、微量に含有されるアクリル酸の重合体に大きく依存する。アクリル酸やその二量体、並びにマレイン酸などの不純物濃度が同程度でも液粘度が大きく異なることがあり、これにより液の輸送や抽出操作が極度に困難となる場合がある。

そこで、本発明においては、重合禁止剤を回収するために抽出を行う前に、缶出液の 20°C における粘度を $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ (2000cP) 以下に調整する。缶出液の粘度がこれ以上になると、抽出操作時に抽出操作に用いる装置内の汚れや閉塞が起こり、望ましくない。

本発明において、「重合禁止剤を含有する缶出液」とは、アクリル酸製造プロセスにおいて精製工程から排出される缶出液をいうが、該缶出液を濃縮のために加熱したもの、及び／又は該缶出液中のアクリル酸多量体を熱分解処理して、アクリル酸を留出ガス又は留出液として回収した後に発生した熱分解後缶出液であることが好ましい。また、アクリル酸エステルの製造プロセスにおける精製工程から発生する重合禁止剤を含む缶出液に対して本発明の方法を適用することも可能である。

缶出液の 20°C における粘度を $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ (2000cP) 以下とするには、缶出液に含まれるアクリル酸やその多量体（主に二量体）の含有比を制御したり、

缶出液を加熱して、主にアクリル酸のミカエル付加物からなる二量体を分解することにより調整可能である。

「重合禁止剤を含有する缶出液」には、缶出液を濃縮したものを用いるのが、機器の小型化、回収効率、熱負荷の点から好ましいが、加熱濃縮やアクリル酸多量体の加熱を過度に行うと粘度が大きく増加することがあるので、処理時間、温度を調整して適切な粘度にすることで抽出効率を良くすることができる。具体的な処理時間、温度としては、缶出液を150～250℃で0.1～40時間、好ましくは160～230℃で0.5～20時間である。

20℃における粘度を測定する方法としては、例えば、振動式粘度計を回収槽への缶出液供給ラインに設置する方法等が挙げられる。

また、缶出液の粘度とともに、缶出液の常圧下における沸点が160℃以上になるよう、熱分解処理の際の分解温度を調整することが好ましい。缶出液の沸点がこれ以下となると、抽出工程で二液層の形成が困難となる。

アクリル酸の製造プロセスに用いられる重合禁止剤としては、p-ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、フェノチアジン、銅又はマンガン含有化合物などがあるが、これに限定されるものではない。

アクリル酸の製造は、通常の方法により行われるものである。

精製工程から排出される缶出液は、特に制限されるものではないが、例えば、アクリル酸30～70重量%、アクリル酸二量体10～45重量%を主成分として含むものである。

また、熱分解後缶出液は、特に制限されるものではないが、例えば、以下の化合物が含有される。なお、アクリル酸多量体が分解され、アクリル酸が生成されるが、該アクリル酸の一部は熱分解装置の留出液（又はガス）として精製工程に循環され得る。

アクリル酸6～20重量%、アクリル酸二量体15～35重量%、マレイン酸3～14重量%、ハイドロキノン1～5重量%、p-メトキシフェノール0～3重量%、フェノチアジン0～4重量%。

本発明における抽出は、水性媒体を用いて行う。用いられる水性媒体としては、アクリル酸の精製プロセスより生じる水、具体的には脱水蒸留塔からの留出水、

エジェクター排水、機器洗浄により生じる排水でもよく、また新規に供給されるものでもよい。

また、抽出に用いられる水性媒体の量としては、重合禁止剤を含む缶出液に対して体積比で1.5～3倍の範囲が望ましい。1.5倍よりも少なすぎると二液層が形成されにくく抽出操作が困難になる傾向がある。水性媒体が過剰にあっても効率は向上せず、回収槽の機器が大きくなり、熱負荷が増大するので経済的でない。

抽出操作温度は40～60℃の範囲が望ましい。温度が低いと缶出液の粘度増加により、操作性が悪化する傾向がある。一方、温度が高いと水層への油分の溶解量が増大するため、得られた抽出水層を精製工程に循環させる場合、循環されるまでに液温が低下すると、油層が分離してしまうことがある。

抽出操作により抽出水層に回収される重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノールなどのフェノール系化合物、及び銅、マンガンなどの金属錯体であり、フェノチアジンなどの水に難溶な化合物は回収されない。

抽出を行うために回収槽を用いることができ、回収槽の形状は棚段式あるいは充填物式の抽出塔でもよく、また内装物を含まない空塔でもよい。

図2に本発明における抽出操作に用いられる回収槽の一例を示す。缶出液供給ライン1から缶出液が回収槽に供給され、水性媒体供給ライン2から水が抽出槽の油層の界面より下部に供給される。なお、缶出液供給ライン1の供給口には分散ノズル5を設け、抽出効率を向上させることも好ましい形態である。

回収槽の温度の調節は、図示しないが、缶出液供給ライン1、水性媒体供給ライン2の温度を各供給ラインに設けた熱交換器等により調節すればよい。

抽出終了した水層は水層拔出ライン3から回収し、油層は油層拔出ライン4から抜き出す。なお、缶出液供給ライン1から供給される缶出液が、水層拔出ライン3に混入するのを防ぐために邪魔板6を設けることが好ましい。抽出操作としては、滞留時間が長いほど抽出効率は高くなるが、回収槽のサイズが大きくなり、コスト的にも望ましいものではない。なお、滞留時間は、供給缶出液、供給水性媒体、拔出される水層、油層の液量（速度）により調節される。

また、本発明においては、抽出によって得られた重合禁止剤を含む水溶液を、

加熱及び／又は減圧することにより揮発性物質の少なくとも一部を揮散させる工程をさらに含むことが好ましい。それによって、缶出液に含まれる不純物のうち、アルデヒド類、具体的にはフルフラール、ベンズアルデヒドなどは、抽出液の一部を留去することで、留出液と共に定量的に除去できる。

加熱及び／又は減圧の方法として、抽出によって得られた重合禁止剤を含む水溶液の10体積%以上、好ましくは20体積%以上を留去することが好ましい。

さらに、前記揮発性物質の少なくとも一部を揮散させた後の液を、酸触媒の存在下で加熱処理を行い、冷却し、固液分離を行う工程をさらに有することが好ましい。揮散させた後の液を酸触媒の存在下で加熱処理することで、揮散させた後の液中に含まれるマレイン酸をフマル酸に異性化させることができ、該液を冷却してフマル酸を析出させ、固液分離することによりフマル酸を除去することができる。

マレイン酸の異性化は、通常の方法により行うことができる。具体的には、酸触媒として塩酸等を処理回収液に対して0.002~3mol/lの濃度で用い、加熱処理した後で10~40℃に冷却させてフマル酸を析出させて、濾別等により固液分離を行い、最終回収液を得る。また、酸触媒で処理した後、濃縮して塩酸を除去すると共に析出フマル酸量を増やすことも好ましい。

以下に、本発明の一つの実施の形態を図を用いて説明するが、本発明はこれに限定されない。

図1は、本発明の一つの実施の形態を示す系統図である。

重合禁止剤を含有する熱分解装置の缶出液を、抽出するための回収槽に抽出に用いられる水性媒体と共に供給する。また、この缶出液の代わりに精製塔の缶出液を回収槽に供給することも可能である。このとき、回収槽に供給する缶出液の20℃における粘度を、2Pa・s以下とする。重合禁止剤を含有する缶出液中のアクリル酸の多量体を分解するために、熱分解処理を行う場合は、回収槽に供給する前に缶出液を熱分解装置で熱分解処理することが好ましい。

続いて水層（上層）を、アルデヒドを除去するための加熱槽に供給し、加熱及び／又は減圧を行う。加熱及び／又は減圧処理により得られた水溶液に、マレイン酸を除くために酸触媒を加え加熱処理を行ってフマル酸への異性化を行い、静

置槽に移し、冷却して固液分離する。

回収槽で得られた抽出液に酸触媒を添加し、加熱、濃縮を行うことにより、加熱槽と静置槽で行う工程（アルデヒド除去、マレイン酸除去）を同時に行うこともできる。

これらの工程で得られた重合禁止剤を含む水溶液は、アクリル酸製造プロセス、具体的にはアクリル酸を捕集する工程に循環させて再利用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の重合禁止剤の回収方法の一つの実施の形態を示す系統図である。

図2は、本発明の重合禁止剤の回収方法に用いる回収槽の一例を示す図である。

発明の実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

[実施例1]

<缶出液の組成>

精製塔の缶出液を、熱分解装置を用いて200℃、100kPaの条件で1時間熱分解処理を行い、装置上部から回収アクリル酸を含む気体を、装置下部から濃縮された重合禁止剤含有液を得た。この缶出液の組成は、次の通りであり、また液粘度は1.3Pa・s/20℃であった。

・アクリル酸	16.4重量%
・アクリル酸二量体	15.6重量%
・アクリル酸三量体	7.1重量%
・フルフラール	690重量ppm
・ベンズアルデヒド	2800重量ppm
・マレイン酸	4.3重量%
・p-ヒドロキノン	1.8重量%

- ・ p-メトキシフェノール 1.2 重量%

<操作 1>水抽出

上記組成を有する缶出液に対して、下記の条件で抽出を行った。なお、抽出操作で得られた水層は缶出液の 3.1 体積倍である。

操作温度 50℃、常圧

供給水性媒体：水（蒸留水）

供給水性媒体／缶出液（容量比）＝ 3

回収槽内の平均滞留時間 1 時間

回収槽 縦型円筒形容器 縦／横比＝ 3

回収槽内挿入物 無し。

上層（水層） 連続拔出し。

下層（油層） 10 分毎の断続拔出し。

上記の抽出操作で得られた水層（以下、「抽出液」という）の重合禁止剤及び主要不純物の組成は以下の通りである。括弧の中は回収率を示す。

- ・ フルフラール 145 重量 ppm (65%)
- ・ ベンズアルデヒド 343 重量 ppm (38%)
- ・ マレイン酸 0.79 重量% (57%)
- ・ p-ハイドロキノン 0.40 重量% (69%)
- ・ p-メトキシフェノール 0.21 重量% (53%)

<操作 2>アルデヒドの留去

上記操作 1 で得られた抽出液を、常圧下体積 45% にまで濃縮した。得られた濃縮液の組成を以下に示す。括弧の中は回収率を示す。

- ・ フルフラール 17 重量 ppm (3.5%)
- ・ ベンズアルデヒド 1 重量 ppm (0.05%)
- ・ マレイン酸 1.78 重量% (58%)
- ・ p-ハイドロキノン 0.89 重量% (69%)
- ・ p-メトキシフェノール 0.45 重量% (52%)

＜操作 3＞マレイン酸の除去と異性化

上記操作 2 で得られた濃縮液に塩酸を加え、70℃で30分間攪拌した後、さらに加熱して塩酸を除去すると共に、液量を1/3に濃縮した。そして、30℃に冷却後、析出した固体（フマル酸とマレイン酸の混晶）を分離した。

得られた溶液の組成を以下及び表 1 に示す。括弧の中は回収率を示す。

- ・マレイン酸+フマル酸 1. 75 重量% (19%)
- ・p-ハイドロキノン 2. 43 重量% (63%)
- ・p-メトキシフェノール 1. 11 重量% (43%)

[比較例 1]

実施例 1 において、熱分解処理の時間を 1. 2 時間とした以外は同様にして、下記の組成の 2. 2 Pa・s/20℃の缶出液を得た。この缶出液について実施例 1 と同様に操作 1 を行った。抽出液中のハイドロキノンの濃度は 0. 11 重量% (回収率 19%) となった。得られた結果を表 1 に示す。

- ・アクリル酸 15. 8 重量%
- ・アクリル酸二量体 15. 5 重量%
- ・アクリル酸三量体 7. 4 重量%
- ・フルフラール 670 重量 ppm
- ・ベンズアルデヒド 2800 重量 ppm
- ・マレイン酸 4. 4 重量%
- ・p-ハイドロキノン 1. 8 重量%
- ・p-メトキシフェノール 1. 1 重量%

[比較例 2]

比較例 1 で得られた、粘度が 2. 2 Pa・s/20℃の缶出液に対して、抽出操作の温度を 60℃に変えた以外は、実施例と同様におこなったところ、抽出液中のハイドロキノンの濃度は 0. 15 重量% (回収率 27%) になった。得られた結果を表 1 に示す。

〔実施例 2〕

実施例 1 の抽出操作において、供給水性媒体に脱水蒸留塔の缶出液の水層（6 重量％酢酸含有）を用いる以外は実施例 1 の操作 1 と同様に行った。抽出液中のハイドロキノンの濃度は 0.35 重量％（回収率 61％）と、ほぼ等量の回収が行えた。得られた結果を表 1 に示す。

〔実施例 3〕

実施例 1 の操作 1 において抽出操作の温度を 60℃としたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合禁止剤の回収を行った。抽出液中のハイドロキノンの濃度は 0.40 重量％（回収率 71％）であった。得られた結果を表 1 に示す。

表 1

		缶出液	操作 1		操作 2		操作 3	
		濃度(%)	濃度(%)	回収(%)	濃度(%)	回収(%)	濃度(%)	回収(%)
実施例 1	フルフラール	0.069	145ppm	65	17ppm	3.5		
	ヘンズアルデヒド	0.28	343ppm	38	1ppm	0.05		
	マレイン酸	4.3	0.79	57	1.78	58	1.75	19
	p-ハイドロキノン	1.8	0.40	69	0.89	69	2.43	63
	p-メトキシフェノール	1.2	0.21	53	0.45	52	1.11	43
実施例 2	フルフラール	実施例 1 と同じ	151ppm	68				
	ヘンズアルデヒド		352ppm	39				
	マレイン酸		0.77	55				
	p-ハイドロキノン		0.35	61				
	p-メトキシフェノール		0.21	53				
実施例 3	フルフラール	実施例 1 と同じ	162ppm	75	20ppm	4.2		
	ヘンズアルデヒド		403ppm	46	1ppm	0.06		
	マレイン酸		0.99	74	2.18	73	2.23	26
	p-ハイドロキノン		0.40	71	0.89	71	2.40	64
	p-メトキシフェノール		0.20	54	0.44	53	1.03	41
比較例 1	フルフラール	0.067	140ppm	65				
	ヘンズアルデヒド	0.28	289ppm	32				
	マレイン酸	4.4	0.79	56				
	p-ハイドロキノン	1.8	0.11	19				
	p-メトキシフェノール	1.1	0.05	13				
比較例 2	フルフラール	比較例 1 と同じ	155ppm	79	20ppm	4.2		
	ヘンズアルデヒド		341ppm	39	1ppm	0.06		
	マレイン酸		1.02	74	2.23	73	2.20	24
	p-ハイドロキノン		0.15	27	0.34	27	0.90	24
	p-メトキシフェノール		0.06	18	0.13	17	0.34	15

産業上の利用の可能性

本発明によれば、アクリル酸の製造プロセスで使用される重合禁止剤を回収する方法において、抽出操作を連続して安定に行うことができる。また、該重合禁止剤をアクリル酸製造プロセスに循環させる際、同伴する不純物による製品品質の悪化を防いだ重合禁止剤の回収方法を提供することができる。

また本発明によれば、重合禁止剤の回収時の抽出操作を連続して安定に行うと共に、該重合禁止剤をアクリル酸製造プロセスに循環させた場合に同伴する不純物による製品品質の悪化を防ぐアクリル酸の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を生成する工程、及びアクリル酸の重合を防止するための重合禁止剤の存在下で、前記工程で生成したアクリル酸を蒸留によって精製する工程を含むアクリル酸製造プロセスの前記精製する工程で排出される、重合禁止剤を含有する缶出液から重合禁止剤を回収する方法において、

該缶出液の20℃における粘度を2 Pa・s (2000 cP) 以下に調整して水性媒体を用いて重合禁止剤を抽出することを特徴とする方法。

2. 前記重合禁止剤を前記缶出液から前記水性媒体により抽出する前に、前記缶出液を加熱することを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 抽出によって得られた重合禁止剤を含む水溶液を、加熱及び／又は減圧することにより、前記水溶液中の揮発性物質の少なくとも一部を揮散させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

4. 前記揮発性物質の少なくとも一部を揮散させた後の液の加熱処理を酸触媒の存在下で行い、加熱処理後の前記液を冷却し、冷却した前記液の固液分離を行う工程をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載の方法。

5. 前記水性媒体により抽出された重合禁止剤を、前記アクリル酸製造プロセスに循環させて再利用す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方法。

6. 前記重合禁止剤を水性媒体により抽出する前に行う前記缶出液への加熱は、該缶出液中に含まれるアクリル酸の多量体を熱分解処理するための加熱であることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の方法。

7. プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を生成させる工程、及びアクリル酸の重合を防止するための重合禁止剤の存在下で、前記工程で生成したアクリル酸を蒸留によって精製する工程を含むアクリル酸の製造方法において、

前記精製する工程で排出される、重合禁止剤を含有する缶出液の20℃における粘度を2 Pa・s (2000 cP) 以下に調整して、水性媒体を用いて重合禁止剤を前記缶出液から抽出することを特徴とする方法。

8. 前記精製する工程で排出される缶出液を150～250℃の範囲で0.1～40時間熱処理した後、前記缶出液に対して体積比で1.5倍以上の水性媒体を前記缶出液に40℃以上で接触させることにより、前記缶出液に含まれる重合禁止剤を水溶液として回収し、該水溶液を前記精製する工程で用いられる前記重合禁止剤に再利用することを特徴とする請求項7に記載の方法。

1 / 2

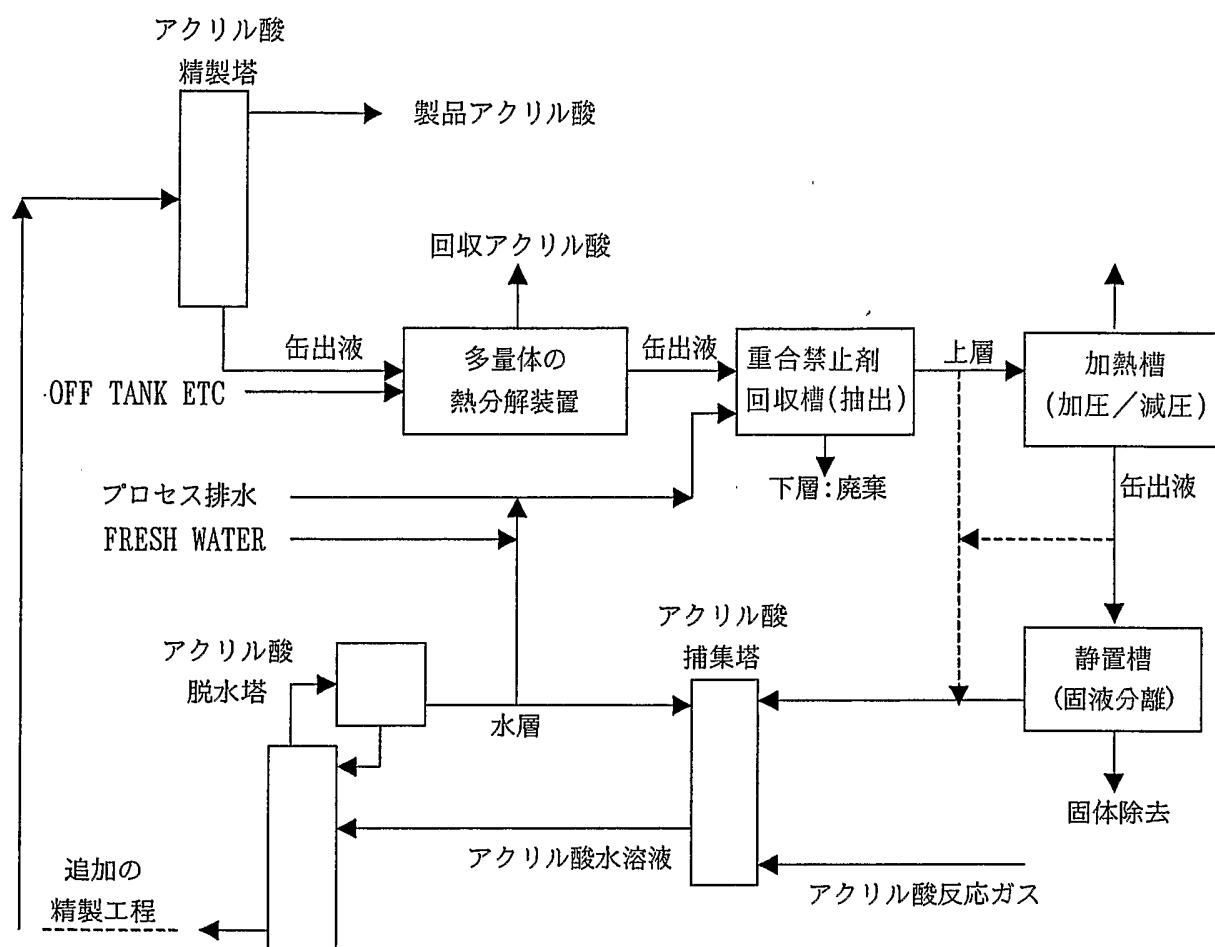


FIG. 1

2 / 2

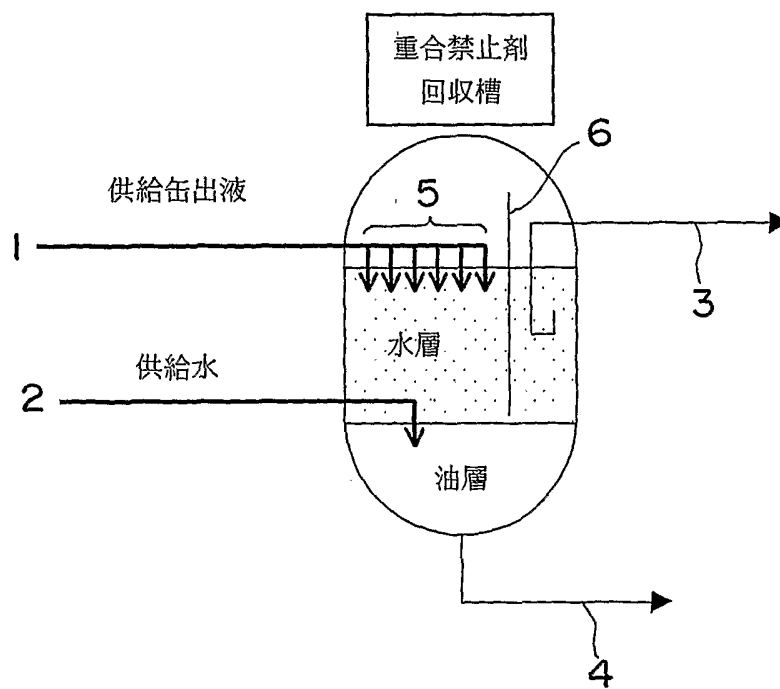


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C57/075, 51/44, 51/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C57/075, 51/44, 51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 54-52038 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 24 April, 1979 (24.04.79), Claims; page 3, upper right column, lines 6 to 17; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 5, 7 1-3, 5-8 4
X Y A	US 4317926 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 02 March, 1982 (02.03.82), Figs. 1, 2; column 3, lines 53 to 58; column 6, lines 32 to 38; column 7, lines 61 to 67; Claims (particularly, 1.(e)) & JP 54-98718 A & JP 54-100315 A	1-3, 5-8 1-3, 5-8 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 February, 2003 (17.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 887334 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 30 December, 1998 (30.12.98), Claims; Fig. 1; page 3, line 54 to page 4, lines 5, 46 to 50 & JP 11-12222 A	1-3, 5-8 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 7 C 5 7 / 0 7 5, 5 1 / 4 4, 5 1 / 5 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 7 C 5 7 / 0 7 5, 5 1 / 4 4, 5 1 / 5 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 54-52038 A(日本触媒化学工業株式会社)1979.04.24, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第6-17行, 第1図 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 1-3, 5-8 4
X Y A	US 4317926 A(Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co.,Ltd.)1982.03.02, FIG.1,2, 第3欄第53-58行, 第6欄第32-38行, 第7欄第61-67行, claims(特に1.(e)) & JP 54-98718 A & JP 54-100315 A	1-3, 5-8 1-3, 5-8 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 2 . 0 3

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子



4 H

3 0 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 887334 A1(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.)1998.12.30, Claims, Fig.1, 第3頁第54行－第4頁第5行, 第4頁第46－50行 & JP 11-12222 A .	1-3, 5-8 4