

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4245149号
(P4245149)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 3/22 (2006.01)

B O 1 D 3/22 Z

B O 1 D 3/14 (2006.01)

B O 1 D 3/14 A

B O 1 D 3/32 (2006.01)

B O 1 D 3/32 D

C O 7 C 51/44 (2006.01)

C O 7 C 51/44

C O 7 C 57/07 (2006.01)

C O 7 C 57/07

請求項の数 6 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-402807 (P2003-402807)
 (22) 出願日 平成15年12月2日(2003.12.2)
 (65) 公開番号 特開2004-195455 (P2004-195455A)
 (43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)
 審査請求日 平成16年4月1日(2004.4.1)
 (31) 優先権主張番号 10/307960
 (32) 優先日 平成14年12月3日(2002.12.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPAN
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 O O
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100117570
 弁理士 近藤 実
 (74) 代理人 100101281
 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 「(メタ) アクリル酸を含む熱感受性化合物の精製方法」

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ) アクリル酸を含む少なくとも 1 種の熱感受性化合物；およびストリームの全重量に基づいて 1 ～ 5 重量%の量で酢酸を含む少なくとも 1 種の他の化合物：を含むストリームを精製する方法であって、

(a) 内部断面区域および当該内部断面区域にわたって広がる少なくとも 1 つのトレーを有する分離容器を提供する工程；

(b) 前記ストリームを少なくとも 18144 kg / 時 (40, 000 lb / 時) の割合で前記分離容器に提供する工程；

(c) 前記分離容器を操作し、かつ前記少なくとも 1 つのトレーの少なくとも 1 つを横切る圧力低下を 1 mmHg (0.02 psi) ～ 10 mmHg (0.2 psi) の範囲に維持することにより、前記ストリームを精製する工程；および

(d) ストリームの全重量に基づいて 10, 000 ppm 未満の酢酸を含む、精製されたストリームを生じさせる工程：を含む方法。

【請求項 2】

前記精製工程が、前記分離容器を操作し、かつ前記圧力低下を 1 mmHg (0.02 psi) ～ 6 mmHg (0.12 psi) の範囲に維持することにより達成される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのトレーが、デュアルフロートトレー、シーブトレー、バルブトレー、穿

10

20

孔プレートトレイ、煙突トレイ、ダウンカマーを有していないトレイ、およびダウンカマーを有するトレイ：からなる群から選択される少なくとも1つのタイプである、請求項1記載の方法。

【請求項4】

(メタ) アクリル酸を含む熱感受性化合物；およびストリームの全重量に基づいて1～5重量%の量で酢酸を含む他の化合物：を含むストリームを精製する方法であって、

(a) 2.44m(8フィート)より大きな内部直径、内部断面区域および当該内部断面区域にわたって広がる少なくとも1つのトレイを有する分離容器を提供する工程；

(b) 前記ストリームを前記分離容器に提供する工程；

(c) 前記分離容器を操作し、かつ前記少なくとも1つのトレイの少なくとも1つを横切る圧力低下を1mmHg(0.02psi)～10mmHg(0.2psi)の範囲に維持することにより、前記ストリームを精製する工程；および

(d) ストリームの全重量に基づいて10,000ppm未満の酢酸を含む、精製されたストリームを生じさせる工程：を含む方法。

【請求項5】

前記精製工程が、分離容器を操作し、かつ前記圧力低下を1mmHg(0.02psi)～6mmHg(0.12psi)の範囲に維持することにより達成される請求項4記載の方法。

【請求項6】

少なくとも1つのトレイが、デュアルフロートトレイ、シーブトレイ、バルブトレイ、穿孔プレートトレイ、煙突トレイ、ダウンカマーを有していないトレイ、およびダウンカマーを有するトレイ：からなる群から選択される少なくとも1つのタイプである、請求項4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、熱的に感受性の高い、または不安定な、または反応性の化合物の高能力精製方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

熱的に感受性の高い、または不安定な、または反応性の化合物、例えばアクリル酸の精製は一般的に、低い圧力降下トレイを用いた連続真空蒸留またはその他の気液分離プロセスによって試みられている。

【0003】

熱的に不安定かつ反応性の化合物の分離に通常用いられている既知の蒸留塔(塔)は、液圧不安定性、振動、および予測不可能な挙動に直面する。塔のトレイは枯渇するか、または乾燥点を有する。これらの塔およびトレイは、ポリマー沈積、液体迂回、低い液圧、混合の悪さ、流のチャネリング、および流の不均衡配分、液体滲出、および低い液体-蒸気相互作用を受ける。これらの要因のいずれか1つまたは組合わせの結果、トレイ効率の低下および低い塔能力を生じうる。

【0004】

分離プロセスにおけるポリマーの存在は、重大な問題である。ポリマーは、塔トレイの上、または塔全体のどこかに存在しうるか、または蓄積しうる。蒸気相凝縮、または液相重合は、あらゆる内部塔表面上へのシーディングの可能性を等しく有する。塔内で形成されるポリマー量は塔内における場所に応じて多量から少量まで変化しうる。ポリマーは、この塔および関連設備全体において移動しうる。その結果、ストリームストレーナおよびポンプが、ポリマーで塞がれる。これらの塔は頻繁に洗浄されなければならない。保全費および人件費は負担が重く、運転時間が短い。

【0005】

熱的に感受性の高い材料に対する従来の蒸留プロセスにおいて、高温および／またはト

10

20

30

40

50

レーあたりの高い圧力降下は、望まれない重合を増加させ、効率の低下、容量の減少、設備への損傷、高い保全費およびエネルギーコストの増加を含む生産の問題を生じると判断されている。重合を減少させるために禁止剤を用いることができる。しかしながら禁止剤のコストは有意であり、生成物純度を低下させる。これらの問題から考えて、製造業者は、より小さい直径の塔、または多数塔を用いるのが普通である。このような方法は、操作の負担が重く、建造するのに費用がかかる。

【0006】

前記液圧およびポリマーに基づく問題は、トレーおよび塔の効率を低下させ、分離プロセスが純度規格に合致するのを妨げる。これらはまた、プロセス制御の問題も生じ、その結果、信頼できないセンサーデータを生じ、正確なプロセスシミュレーションが妨げられる。

10

【0007】

アクリル酸（反応性および熱的に不安定である工業的に重要な化合物）の製造業者によって用いられている精製プロセスは、生産能力が高い時、開示されている問題を包含するがこれらに限定されるわけではない問題に直面する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

1つの実施態様において、本発明は、（メタ）アクリル酸を含む少なくとも1種の熱感受性化合物；およびストリームの全重量に基づいて1～5重量%の量で酢酸を含む少なくとも1種の他の化合物：を含むストリームを精製する方法であって、

20

（a）内部断面区域および当該内部断面区域にわたって広がる少なくとも1つのトレーを有する分離容器を提供する工程；

（b）前記ストリームを少なくとも18144kg／時（40,000lb／時）の割合で前記分離容器に提供する工程；

（c）前記分離容器を操作し、かつ前記少なくとも1つのトレーの少なくとも1つを横切る圧力低下を1mmHg（0.02psi）～10mmHg（0.2psi）の範囲に維持することにより、前記ストリームを精製する工程；および

（d）ストリームの全重量に基づいて10,000ppm未満の酢酸を含む、精製されたストリームを生じさせる工程：を含む方法に関する。

30

また、1つの実施態様において、本発明は、（メタ）アクリル酸を含む熱感受性化合物；およびストリームの全重量に基づいて1～5重量%の量で酢酸を含む他の化合物：を含むストリームを精製する方法であって、

（a）2.44m（8フィート）より大きな内部直径、内部断面区域および当該内部断面区域にわたって広がる少なくとも1つのトレーを有する分離容器を提供する工程；

（b）前記ストリームを前記分離容器に提供する工程；

（c）前記分離容器を操作し、かつ前記少なくとも1つのトレーの少なくとも1つを横切る圧力低下を1mmHg（0.02psi）～10mmHg（0.2psi）の範囲に維持することにより、前記ストリームを精製する工程；および

（d）ストリームの全重量に基づいて10,000ppm未満の酢酸を含む、精製されたストリームを生じさせる工程：を含む方法に関する。

40

1つの実施態様において、本発明は、次のような分離装置に関する。すなわち、精留セクションと少なくとも1つのストリップingtレーを有するストリップingtセクションとを有し、このストリップingtレーは、この塔の断面区域を横断して伸びており、蒸気が通過しうるトレー断面区域および開放区域を有し、これらの開放区域の各々が、開放断面区域を有し、これらの開放断面区域のすべての合計が、トレーの断面積の約5%～約50%の範囲内の値を有する。ストリップingtレーは、この装置の操作の間、トレーの圧力降下を生じ、このトレーの圧力降下は、約1mmHg（0.02psi）～約10mmHg（0.2psi）の範囲内にあり、このストリップingtレーは、カラムの操作の間20%またはそれ以上のトレー効率を有する。この装置は、第一ストリップingtレーと、

50

第二ストリップングトレイとを有していてもよく、この場合、第一ストリップングトレイと第二ストリップングトレイとは、少なくとも8インチ(20.3cm)の垂直距離によって別けられている。ストリップングトレイがダウンカマー(downcomer)を有する必要はない。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、1つの実施態様において、アクリル酸を精製するために用いられてもよく、50重量%超の濃度においてアクリル酸を有する塔底物ストリームを生成しうる。

【0010】

本発明は、ストリップングセクションにおける少なくとも2つのトレイを、この装置の操作の間約4mmHg(0.08psi)～約6mmHg(0.12psi)の範囲内のトレイ圧力降下を生じうる単一トレイと取り替えて、現存蒸留塔を改装することによって達成しうる。

【0011】

さらにもう1つの実施態様において、本発明は、供給原料入口、塔頂出口、塔底物出口、還流物入口、およびリボイラー戻り入口を有する蒸留塔を有してもよく、この塔はまた、塔内径によって境界がつけられた塔内部断面積を有する。この蒸留塔は、供給原料入口の上に位置する精留セクションと供給原料入口の下に位置するストリップングセクションとを内蔵していてもよい。

【0012】

本発明は、塔内径によって画定された内部表面を有する壁を備えた蒸留塔であって、開放区域によって、少なくとも1つのストリップングトレイの表面上に存在する液体を飛沫同伴するのに十分な速度で蒸気を流すことができ、液体が内部表面と接触してこの内部表面を湿潤させるように液体物質移動を生じる蒸留塔を有していてもよい。

【0013】

本発明は、8つまたはそれ以上の分離理論段を備えるのに十分なトレイを有し、精留セクションが、少なくとも4つの分離理論段を備えるのに十分な精留トレイを有し、ストリップングセクションが、少なくとも4つの分離理論段を備えるのに十分なトレイを有する、もう1つの実施態様を包含する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の実施態様のどれも、反応性および／または熱的に不安定な化合物を精製するために用いることができる。本発明は、10重量%未満のアクリル酸組成物を有する塔頂物ストリームを生成しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、熱的に感受性が高いか、あるいは不安定な、あるいは反応性の化合物の高能力精製の方法および装置に関する。本発明は、より少ないトレイを利用し、かつ高い温度または塔圧力を必要としない高純度分離を与える蒸留プロセスを包含する。これらのトレイは、トレイおよび塔効率を改良するように設計された開放区域および圧力降下を有し、所望の生成物規格に到達するのにより少ないトレイしか必要ではない。

【0016】

本発明は、分離を実施するための設備、所望の生成物純度を得るためのプロセス、および本発明の機械的および／または特性パラメーターを達成するために現存の塔を改装する方法を包含する。

【0017】

これらの分離プロセスは、連続蒸留、反応性蒸留、共沸蒸留、抽出蒸留、多成分蒸留、単一および多フラッシュ蒸留、気液平衡プロセス、および物質移動を実施するために気液接触を利用するあらゆるプロセスを包含する。この設備は、垂直および水平圧力および真空容器、分離および熱交換プロセスを実施する反応器、および気液接触および分離を与

る設備を含んでいてもよい。

【0018】

この明細書および特許請求の範囲全体において、ほかの指定がなされていなければ、パーセンテージへの言及は、重量パーセントであり、すべての温度は℃である。ほかに特定されていなければ、これらの範囲の終点は、概算であり、それぞれの終点との差が微々たるものであるという当業者の知識の範囲内にあるほかの値を包含すると考えられる（すなわち、それぞれの各終点への「約」または「近接した」または「近い」値）。同様に、この明細書および特許請求の範囲の目的のためには、本明細書に挙げられている範囲および比の限度は組合わせ可能であることも理解すべきである。例えば1～20および5～15の範囲が、特定のパラメーターのために挙げられているならば、1～5、1～15、5～20、または15～20の範囲も考えられると理解される。同様に「過半量」は、総組成の50重量%を超えることを意味すると理解される。「小さい方の量」は、総組成の50重量%未満を意味すると理解される。「廃水」という用語は、不純物、有機化合物、および／または中に含まれている添加剤を有するあらゆる水流を意味すると理解される。同様に、「廃ガス」という用語は、不純物および／または中に含まれている添加剤を有するガスまたはガス混合物を意味すると理解される。「(メタ)アクリル酸」という用語は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を包含すると理解される。同様に「アクリル酸」という用語は、「(メタ)アクリル酸」および関連する／同様な化合物を包含すると理解される。同様に、「(メタ)アクリロニトリル」は、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの両方を包含すると理解される。「メタクリロニトリル」という用語は、アクリロニトリルを包含し、逆も真である。「(メチル)スチレン」も同じパターンにしたがう。「(メチル)スチレン」は、スチレンおよびメチルスチレンの両方を包含する。「スチレン」という詳述は、メチルスチレンを包含し、逆もまた真である。ほかの記載がなければ、ppmの値は重量である。「フロス高」および「液体レベル」は、同意語として用いられる。ほかに特定されていなければ、圧力は絶対圧である。

【0019】

本発明のプロセスおよび設備（装置）は、液体－蒸気分離によって所望の化合物の精製を実施するのに必要とされる要素のすべてを含んでいる。

【0020】

図1は、本発明の一般的な単一塔設計の実施態様（単一塔実施態様）の図面である。図1に示されている装置の操作は、次のとおりである。すなわち、蒸留塔（1）、主／ベントコンデンサ（5）、真空ジェットまたはほかの真空系（30）、インター／アフターコンデンサ（35）、重力分離器（10）、還流ポンプ（15）、留出生成物ポンプ（40）、リボイラ（25）、リボイラサーキュレータポンプ（20）、塔底生成物ポンプ（45）である。蒸留塔は、供給域（2）、精留セクション（3）、およびストリップングセクション（4）を含んでいる。

【0021】

図1に例証されているプロセスは、供給原料ストリーム（100）を含み、これは蒸留塔（1）の供給域（2）に供給される。塔蒸気は、精留セクション（3）を通過して上昇し、塔中の液体は、ストリップングセクション（4）を通過して落下する。蒸留塔（1）は、塔頂出口を有し、塔頂物ストリーム（110）が、主／ベントコンデンサ（5）に供給される。主／ベントコンデンサ（5）から来る凝縮物は、凝縮留出物（112）を形成し、これは溶媒補給物（150）と組合わされ、重力分離器（10）に供給される。この凝縮留出物（112）はまた、ジェット凝縮物（113）も含む。ジェット凝縮物（113）は、真空ジェット（30）を通過して引出されたストリーム（111）に由来し、インター／アフターコンデンサ（35）に供給される。これらの非凝縮性物質は、非凝縮性物質ベントストリーム（140）を通過してインター／アフターコンデンサ（35）から除去される。インター／アフターコンデンサ（35）によって発生された液体は、ジェット凝縮物（113）を構成し、これは凝縮留出物（112）と混合される。重力分離器（10）は、還流物ストリーム（116）を生じ、これは還流ポンプ（15）に供給され、このポン

プは還流物（120）を蒸留塔（1）に供給する。重力分離器（10）から来る留出物ストリーム（115）は、留出生成物ポンプ（40）に供給され、このポンプは、留出生成物ストリーム（130）を生じる。蒸留塔（1）はまた、塔底物ストリーム（160）を生じ、これは、リボイラサーキュレータポンプ（20）に供給される。リボイラサーキュレータポンプ（20）は、塔底物ストリームをティーに汲み上げ、ここでこの塔底物ストリームは、リボイラ供給原料ストリーム（161）と、塔底生成物ポンプ供給原料ストリーム（162）とに分けられる。リボイラ（25）は、リボイラ戻りストリーム（170）を発生させる。塔底生成物ポンプ（45）は、塔底生成物ストリーム（180）を汲み上げる。

【0022】

10

図2は、本発明を用いた、スプリット塔設計としても知られている二重塔設計の実施態様（二重塔実施態様）を例証する。この実施態様において、精留セクションおよびストリップングセクションは、多数塔または容器に分配されてもよい。二重またはスプリット塔設計による蒸留または分離の実施は、図2に例証されている設備のいくつかまたは全部を含んでいてもよい。これはまた、このような加工処理において一般的に用いられている、図2に例証されていない追加の設備を含んでいてもよい。

【0023】

一般的に本発明に用いられている蒸留容器（塔、タワー等）は、内径、内部断面積、厚さおよび外径を有する塔壁、蒸留トレイ、任意充填物（または気液接触を促進するためのその他の手段）、および多様なその他の内部装置を有する。一般的に、制御設備および保全のための通路が備えられている。塔底は、ホールドアップ体積を備えた塔底物ポット、および塔底物出口を含んでいてもよい。図3～5は、一般的な塔およびトレイ構成を例証している。

20

【0024】

図1に例証されている一般的な蒸留容器は、次のようなセクションまたは帯域を含んでいてもよい。すなわち、供給トレイおよび内部装置を含む供給域（2）；精留セクション（または精留域）（3）；供給原料入口の下にあるストリップングセクション（またはストリップング域）（4）、および塔底物ホールドアップまたはポット（6）である。これらの帯域はそれぞれ、蒸気を上方に、液体を下方に送る能力を有する。

【0025】

30

本発明の発明の概念は、あらゆる直径の容器に適用することができる。これらの実施態様は、8フィート（約2.44m）を超える直径を有する塔を含んでいる。直径30フィート（約9.14m）またはそれ以上の大きさの塔を、本発明に用いることができる。好ましい塔直径は、10～15フィート（約3.05～約4.57m）である。実施例3の塔は、14フィート4インチ（約4.37m）の直径を有する。

【0026】

蒸留塔は一般的に、通常は精留セクションとストリップングセクションとの間に位置する供給入口において、供給原料ストリームを受取る。1つの実施態様において、トルエン／水およびトルエン／酢酸共沸混合物が、精留セクションにおいてアクリル酸から分離される。トルエン／水共沸混合物およびトルエン／酢酸共沸混合物および酢酸は、ストリップングセクションにおいてアクリル酸からストリップングされる。

40

【0027】

本発明において、蒸留トレイ（トレイ）は、精留セクションおよびストリップングセクションの各々に存在する。各トレイまたは各セクションは、温度、塔の流および組成プロフィール、または各々の個々のトレイにおける条件に基づいて、異なる基準（例えば圧力降下、トレイ液圧）に合わせて設計されてもよい。上記のこと以外に、同じ規格にしたがって設計された1つ以上のトレイまたはすべてのトレイを有することも普通である。精留セクションにおけるトレイは、精留トレイと呼ばれる。ストリップングセクションにおけるトレイは、ストリップングトレイと呼ばれる。

【0028】

50

図3は、一般的な蒸留トレーの上面図である。トレーは、孔によって示される開放区域および固体区域の両方を含む。孔(1000)は、このトレー上に含まれている複数の孔に典型的なものである。非孔表面を形成するシート金属またはその他の材料は、トレー(1020)として示されている。このトレーは直径(1010)を有する。

【0029】

図4は、操作条件下にある一般的な塔トレーを例証している。図4は、上部トレー(2100)と下部トレー(2200)とを示している。この図面は、塔を通して上昇する矢印によって示されている蒸気を示し、同様に、このトレーを通して塔を下方に通る別々の矢印によって示されている液体も示している。トレーの間隔(2040)は、上部トレー(2100)と下部トレー(2200)との間に示されている。フロス高(2000)は、下部トレー(2200)の上の液体レベルとして示されている。塔を下方に通るバルク液体(2010)の輸送がある。塔を上方に通るバルク蒸気(2020)の輸送がある。蒸気は孔または開放区域を通して上昇するので、これは液体を飛沫同伴するジェットストリームを生じ、噴霧(2030)を作り出す。この噴霧は、フロスの上にフロス全体にわたって発生するのが示されており、塔直径の内側を湿潤させる。

【0030】

図5は、下部トレー(3200)上に液体レベルおよびフロス高(3300)を有する蒸留トレーの図面であり、ここでサーモウエル(3010)は、液体レベル中のフロス高(3300)の下に位置する。トレー上の液体レベルは、フロス高(3300)またはそれ以下であってもよい。この図面はまた、液体レベル(3300)、ならびに下部トレーとサーモウエルの下部直径との間の高さも表わしている。図5はまた、サーモウエルの隙間(3500)、塔シェル(3030)、および上部トレー(3100)から落下する十分に分配されたバルク液体(3020)も例証している。

【0031】

この発明の場合、あらゆるタイプのトレーを潜在的に用いることができるが、下記の実施例1、2、および3は、精留セクションおよびストリッピングセクションの両方に用いられるデュアルフロートレーを開示している。ほかの許容しうるトレータイプの例には、シーブトレー、バルブトレー、煙突トレー、ダウンカマーを有するトレーが含まれ、同様に、湿った、ランダムな、および構造化された充填物が用いられてもよい。その他の気液接触手段が用いられてもよい。

【0032】

精留セクションは一般に、ストリッピングセクションよりも少ないポリマー形成および汚れしか受けず、トレーおよび充填物の両方が用いられてもよい。1つの実施態様において、デュアルフロートレー(ダウンカマーを有していない穿孔プレートトレーである)が用いられる。したがって蒸気および液体は、同じ孔の開口部を通過する。

【0033】

本発明は、塔のストリッピングセクションにおいてより高い圧力降下トレーおよび増加したトレー間隔を用いる実施態様を包含する。これらのトレーは、蒸気が通過しうる断面積を有する孔を含んでいる。多くのトレーにおいて、液体および蒸気の両方(液体および蒸気は集合的に「流体」である)が孔区域を通過する。トレーの開放区域は、流体が通過しうる個々の孔区域全体の総計である。開放区域は、蒸気相と液体相との間の物質移動の効率に対して影響を与える。トレー効率は、必要とされるトレーの実際の数と、望まれる必要とされる数の平衡(または理論的)分離段の比である。開放区域はまた、塔の操作の間トレーを横断して受ける圧力降下にも影響を与える。トレーの圧力降下(圧力降下)は、操作条件下にあるトレーの両側間に存在する圧力差の絶対値である。

【0034】

液圧不安定性は、この発明において、発泡区域のトレーデッキ上への気液装入の水平ベリング(例えばフロス高、液体レベルの安定化またはレベリング)によって減少される。液体レベリングは、トレーパネル上の孔面積パーセントを、約24%孔面積~約14%~20%の範囲の孔面積に達するように低下させて得られる(実施例1、2、および3参

照)。開放区域は、トレーの液体／蒸気装入を増加させるように設計され、これは結果として圧力降下の増加およびトレー効率の増加を生じる。本発明は、これらのトレーについて、トレーあたりの高い圧力降下が得られる。これらのトレーは、約 1 mmHg (0.02 psi) ～ 約 2 mmHg (0.04 psi) の比較的低い範囲の圧力降下から、トレーあたり約 4 mmHg (0.08 psi) ～ 5 mmHg (0.1 psi) の高い範囲の圧力降下のものまで設計されている。トレーあたりの圧力降下のより高い、およびより低い範囲も、総塔圧力降下、流れ濃度、操作条件等に対する設計の必要条件に基づいて可能である。実施例 2 において、トレーあたりの圧力降下は、約 4 mmHg (0.08 psi) ～ 約 6 mmHg (0.12 psi) の高い方の範囲内にある。

【0035】

塔におけるより高い圧力降下のトレーの実施によって、ポリマー形成を減少させ、分離効率を改良する。トレーあたりのこのより高い圧力降下によって、酢酸濃度が $1,200 \text{ ppm}$ ～ $1,500 \text{ ppm}$ の一般的な値から、 500 ppm 未満の範囲まで減少した塔底生成物の生産が可能になる。本発明のトレー設計のある一定の実施態様に対するより低い値はまた、塔の操作条件およびプロセスストリームを様々に変えることによって達成することができる。

【0036】

同じ蒸気および液体流量および 16% 孔面積下に操作されている、 0.5 インチ (約 13 mm) 孔を有するトレーと同じ、 $4 \sim 6 \text{ mmHg}$ ($0.08 \sim 0.12 \text{ psi}$) の圧力降下を生じる、 1.0 インチ (約 25 mm) の孔および孔面積パーセントを有するトレーは、より少ないポリマーしか蓄積しない。一般的に孔面積パーセントは、約 $16\% \sim 18\%$ である。 1 インチ (約 25 mm) 直径孔のトレーの使用は、同じ運転において $1/2$ インチ (約 13 mm) 孔直径のトレーを用いる実施態様よりも 50% 少ないポリマー蓄積を示す。第一改装実施態様において (実施例参照)、 $1/2$ インチ (約 13 mm) 孔によって証明されたポリマー蓄積速度は、 $3.0 \text{ ft}^3/\text{日}$ (約 $0.081 \text{ m}^3/\text{日}$) であり、 1 インチ直径の孔を有するようにトレーを修正した結果、 $1.5 \text{ ft}^3/\text{日}$ (約 $0.041 \text{ m}^3/\text{日}$) のポリマーを生じた。これは、これらのトレーに対する、ポリマー蓄積速度における 50% の減少である。

【0037】

本発明のトレーは、増加した気液装入のために設計され、気液相互作用、ならびに塔の内壁の湿潤を改良する。これは、孔の開口部を通る蒸気速度を $35 \text{ ft}/\text{秒}$ ($10.7 \text{ m}/\text{秒}$) から $45 \text{ ft}/\text{秒}$ ($13.7 \text{ m}/\text{秒}$) に増加させ、液体装入を $20 \text{ gpm}/\text{ft}^2$ ～ $30 \text{ gpm}/\text{ft}^2$ (約 $841 \sim 1261$ (リットル/分)/ m^2) に増加させて達成される。単位「 gpm/ft^2 」($(\text{リットル/分})/\text{m}^2$) は、容積流/(トレー断面積孔面積分画)として計算される。この発明は精製を与える一方で、塔の内壁の湿潤、および禁止剤を含む液相が塔の内壁へ接触することの増加によって、壁へのポリマー形成を減少させる。

【0038】

本発明のトレーの修正は、トレーの液圧安定性、液体飛沫同伴を増加させることができ、「デッドスポット」を除去してポリマー形成を減少させる。さらにはトレーリング中の孔、および三角形カンチレバー設計のクリップも、ポリマー蓄積の減少を助けるために用いることができる。 1 インチ (約 25 mm) 直径の孔を有するトレーは、 $1/2$ インチ (約 13 mm) 直径の孔を有する、本発明のトレーよりも全体的に少ないポリマーを蓄積させる。 1 インチ (約 25 mm) 直径孔を有する、より高い圧力降下を用いる本発明のトレーは、 $1/2$ インチ (約 13 mm) 直径の孔を有するトレーと比較して等しい安定性をもって機能する。

【0039】

本発明は、ストリップングセクションにおいて $50 \sim 98\%$ のフラッドパーセントを伴って、デュアルフロートレーを用いることができ、約 4 mmHg ～ 約 6 mmHg ($0.08 \text{ psi} \sim 0.12 \text{ psi}$) の範囲内の圧力降下を用いる。本発明のデュアルフロート

10

20

30

40

50

レーは、約50%～約90%フラッドの一般的な範囲、あるいは気液装入が80%～98%のフラッドである、より大きい装入範囲を有していてもよい。フラッドポイントは、塔を下方に通る液体流が停止される蒸気速度（フラッド速度）として規定され、その結果、塔内部に液体の過剰蓄積を生じる。フラッドのパーセントは、フラッド速度と比較した場合の速度のパーセントである。

【0040】

1つの実施態様においてトレーあたりの圧力降下は、約4 mmHg (0.08 psi) ～約5 mmHg (0.1 psi) の範囲内にあり、これらのトレーのフラッドパーセントは、約80%～約90%の範囲内にある。これらのトレーの必要条件は効率を改良し、所望の圧力降下を達成するのにより少ないトレーしか必要とされない。

10

【0041】

現在、産業界では、ストリップングセクションの大きい直径のトレー効率は、ほぼ5～10%効率的である。本発明は、トレー効率を約20%超まで上昇させる。この発明を用いた場合、40～50%およびそれ以上の範囲のトレー効率を達成することができる。

【0042】

ストリップングセクションおよび精留セクションにおいて、トレー間隔は一般に、約8インチ（約20 cm）～約60インチ（約152 cm）の範囲内にある。一般的なトレー間隔は、18～36インチ（約46～約91 cm）である。トレー間隔は、本発明の実施態様において通常36インチ（約91 cm）である。一般的にこれらのトレーは、約1/2～約1.5インチ（約1.3～約3.8 cm）の範囲の直径の孔を有する。1インチ（約2.5 cm）直径の孔を有するトレーは、フロス高を3インチ（約7.6 cm）から4インチ（約10 cm）に増加させ、幾分の圧力降下およびフラッドパーセントのために設計された各々1/2インチ（約1.3 cm）の孔直径のトレーと比較して、係数4だけ流体の飛沫同伴を増加させる。これらのトレーの孔は、ある一定のトレー上で、あるいはトレー間で同じ直径を有する必要はない。

20

【0043】

本発明において、ストリップングセクションにおけるトレーあたりの圧力降下は、約3 mmHg (0.06 psi) ～約5 mmHg (0.1 psi)、または約4 mmHg (0.08 psi) ～約6 mmHg (0.12 psi) の範囲内に維持されてもよい。

【0044】

本発明は、塔への最小圧力降下要件に合わせて、109℃（228°F）程度の塔底部温度および130～150 mmHg（2.5～2.9 psi）の総圧力降下を維持することができる。塔頂組成は、最小沸騰共沸混合物、および塔頂水パーセント制御器によって間接的に制御される過剰トルエンパーセントによって設定される。

30

【0045】

トレーが除去されるか、または数が減らされる場合、トレーあたりの圧力降下は、所望の圧力降下を達成するために比例的に増加される。例えば3 mmHg (0.06 psi) における2つのトレーは、6 mmHg (0.12 psi) の圧力降下を有する本発明の1つのトレーに匹敵しうる。

【0046】

塔頂における水パーセントを11.5%から13.0重量%に変えると、必要とされる塔底部温度を、1℃（1.8°F）またはそれ以上低下させる。塔の温度および組成プロフィールを最適化するために、制御トレー温度も用いられる。本発明のより高い効率のトレーによって、制御トレー温度を調節する時、より良好な制御が可能になる。塔底部ストリーム中の酢酸濃度は、制御トレー温度の変化とともに予測可能に反応する。

40

【0047】

この発明のトレーおよび塔規格は、上記のように精留セクションならびにストリップングセクションに適用されうる。気液装入に応じて、同じ所望の圧力降下を達成するために、より小さい孔面積が必要とされることもある。さらには、本発明のトレーによって実施される容量の増加は、塔底生成物において2重量%～3重量%の範囲だけβ-アクリロ

50

キシプロピオン酸（AOPA：アクリル酸二量体）濃度を減少させた（実施例1および2参照）。

【0048】

精留セクションにおけるトレイのフラッドパーセントは、50～98%であってもよく、圧力降下は、約4mmHg（0.08psi）～約6mmHg（0.12psi）である。精留セクションにおいてデュアルフロートレーを操作するための一般的な範囲は、50%～90%のフラッドであるか、あるいはこれらのトレイは、より重い装入がなされてもよく、80%～98%のフラッドの範囲内で操作される。孔面積パーセントは14～20%である。14～17%の範囲の値が一般的である。

【0049】

本発明のプロセスおよび関連設備の運転時間は一般的に、30～50日である。所望の生産能力および生成物規格における変動の許容差に基づいて、より短い、およびより長い運転時間が可能である。制御トレイ温度は一般的に、66℃（151°F）～73℃（163°F）である。塔底生成物ストリーム速度は、30,000～60,000lb/時（約13608～約27216kg/時）である。塔頂物ストリーム（水性ストリーム、水性留出生成物ストリーム）中の水パーセントは一般的に10～13%である。連続蒸留塔の総圧力降下は、130mmHg～150mmHg（2.5～2.9psi）の範囲内にあることが分かっている。この塔は、110mmHg～115mmHg（2.1～2.2psi）の範囲内の塔頂圧力で操作される。塔底物の温度は、105℃～113℃（221～235°F）である。蒸留塔への水性供給原料の速度は、40,000～70,000lb/時（約18144～約31751kg/時）である。この塔への最大水性供給原料速度は、70,000lb/時（約31751kg/時）超である。

【0050】

供給原料ストリーム中の水の濃度は、23%～40%の範囲内にある。水の濃度は27重量%～36重量%であってもよい。塔への供給原料中の酢酸濃度は、2～4重量%の範囲内にある。一般的に酢酸濃度は、2重量%～3重量%である。

【0051】

塔底生成物中に見られる酢酸は一般的に、5,000ppm以下であり、望ましくは2,000ppm未満であり、好ましくは400ppm～1,300ppmの範囲内にある。塔底生成物中の酢酸の非常に低い濃度、すなわち800ppm未満、500ppm以下（実施例3参照）、および300ppmもの低さを、本発明において達成することができる。塔底物中のAOPAは、5重量%～10重量%の範囲内にあり、一般的には4重量%～6重量%の範囲内にあり、4重量%～5重量%であってもよい。水性留出物中に存在する酢酸は、1重量%～10重量%である。一般的には水性留出物中の酢酸濃度は、4.0重量%～8.0%である。

【0052】

実施例3の表5に示されているように、本発明は、66.3℃（151°F）の平均制御トレイ温度；35,200lb/時（約15966kg/時）の平均塔底生成物ストリーム速度；11.9重量%の塔頂水濃度；139mmHg（2.7psi）の総塔圧力降下；110mmHg（2.1psi）の塔頂圧力；112.2℃（234°F）の塔底物温度；52,700lb/時（約23904kg/時）の水性供給原料を包含する。供給原料中の水濃度が34.7重量%；供給原料中の酢酸濃度が2.3重量%；塔底物中の酢酸濃度が463ppm；塔底物中のAOPA濃度が6.7重量%；水性留出物中のアクリル酸濃度が1.3重量%である。

【0053】

蒸留の制御は一般的に、データ処理装置および制御バルブとともに、温度、圧力、および流れセンサーを含むがこれらに限定されるわけではない装置の使用を通して達成される。塔制御を達成するために用いられる、多くの塔制御方法および設備がある。制御系は、操作データを伝え、かつ操作条件における変更を実施するためのあらゆる一般的な要素、例えばコンピュータ、プログラマブルロジックコントローラ、ゲージ、センサー等を含ん

10

20

30

40

50

でいてもよい。

【0054】

本発明の1つの実施態様において、制御系は、塔頂物ストリーム中の水パーセントおよび制御トレイ温度平均を包含する変数を監視するように設定されている。本発明は、分離プロセスを制御するあらゆる制御系とともに使用されてもよい

【0055】

塔頂物における共沸混合物組成を設定するために、塔頂水パーセントコントローラを用いる。110 mmHg (2.1 psi) の絶対圧において、トルエンは、約85重量%トルエン/15重量%水において水との最小沸騰共沸混合物39°C (102°F) を形成する。トルエンもまた、約79重量%トルエン/21重量%酢酸において、酢酸との最小沸騰共沸混合物52°C (126°F) を形成する。1つの実施態様において、本発明の塔は一般的に、水と酢酸とに対する共沸混合物が確実に合うように、(共沸混合物組成に理論的に合うのに必要とされるものよりも) 15~30%過剰トルエンを用いて運転される。この発明の一般的な範囲は、約11.5重量%塔頂水~約13重量%である。ある一定の速度の場合、より高い塔頂水パーセントにおける運転も、塔の上部セクションにおいて液体/蒸気装入を減少させ、全体の塔圧力降下および塔底物温度を低下させる。

10

【0056】

本発明は、温度制御トレイとしての液圧安定性トレイの設置を包含する(図5参照)。液圧安定性トレイは、4~6 mmHg (0.8~0.12 psi) の圧力降下において設計され、操作されるトレイであり、このトレイは、このトレイ上で均一な液体分布を伴って操作される。これによって、平準化サーモカップルが内蔵されているサーモウエルが常に確実に沈められる。両方のサーモカップルが沈められない場合、または液圧不安定性がある場合、正確な温度制御は難しい。制御トレイは、この塔のあらゆる温度感受性または温度/分離制御地点をひとまとめにするように配置されていてもよい。制御トレイの配置のために選択された地点は、温度変化がキー要素分離に関連している感受性部位にあるので、選択することができる。

20

【0057】

本発明は、改装されたプロセス制御を与える。ここで制御トレイ温度を調節することによって、塔底生成物中の酢酸濃度の正確な制御が可能になる。制御トレイ温度を高めることによって、酢酸ピークをさらに塔の上に押しやり、このようにして、酢酸とアリアル酸との分離のためにより多くの段を提供する。この結果が、塔底生成物中の酢酸濃度の減少である。制御トレイ温度を低下させることによって、酢酸濃度は、塔底生成物において増加する。本発明のトレイの使用によって、必要とされる制御トレイ温度を低下させ、塔への制御応答性を改良した。

30

【0058】

本発明の1つの実施態様において、+/-10°C (18°F) もの高さの範囲の温度制御の可変性は、+/-約1°C (1.8°F) ~約3°C (5.4°F) の範囲内にあると決定された。+/-1°C (1.8°F) 未満の温度制御範囲が、この発明に包含される。

【0059】

同様に、現存プロセスまたは蒸留系を改装することによって本発明の設計を達成することも可能である(実施例3参照)。

40

【0060】

現存の塔または設計された塔は、再トレイ配置されてもよく、操作条件は、本発明の要素を達成するために修正されてもよい。例えばこの塔は、再トレイ配置されてもよく、塔の圧力、温度、および組成プロファイルは変更されてもよい。例えば重合、または生成物品質、および/または振動などの問題が観察される場合、塔プロセス設計特徴は変更されてもよい。例えば供給原料入口を、この塔内のより高い位置まで上昇させてもよい。この作業によって、精留セクションにおける理論段の数を減少させ、塔の操作ラインを変更させる。これはまた、ストリップングセクションにおける理論段の数を増加させるであろう。供給原料ストリームを動かすこととは異なって、還流比、ならびに塔頂および塔底温度

50

を変えることもできる。凝縮器の操作温度は、変更されてもよく、リボイラの操作温度が変更されてもよい。同様に、禁止剤および禁止剤の活性化剤の塔への供給を変えることも可能である。

【0061】

本発明は、この塔の精留およびストリッピングセクションの両方においてトレーを取り替えることによって達成することもできる。塔に対する全体の圧力降下が確立され、精留セクションに対する所望の圧力降下およびストリッピングセクションに対する圧力降下がひとたび決定されたら、その場合にはこれらのセクションは、所望の圧力降下を達成するために再トレー配置されてもよいが、一方で、精留セクションであれ、ストリッピングセクションであれ、各セクションについての総圧力降下が、設計基準と同等になるように、
10 トレーの総数を減少させ、個々の各トレーの圧力降下を増加させる。圧力降下を増加させ、かつこれらのトレーの効率を改良するトレーの修正は、孔面積、トレーレベリング、およびトレー装入の修正を包含する。操作条件における変化、例えば還流比の増加も、トレーへの液体装入を増加させるであろう。

【0062】

上記のようにこれらのトレーを修正することによって、各トレーは、個々により大きい圧力降下を有するであろう。しかしながら、精留セクションまたはストリッピングセクションのどちらかに、所望の圧力降下を与えるために必要とされるトレーの数は、より少なくなるであろう。したがって各々の特定されたセクションにおける設計圧力降下を達成するために、改装された塔において必要とされるトレーはより少なくなるであろうから、
20 トレー間の間隔は増加させることができる。

【0063】

本発明の1つの側面は、塔壁の湿潤がこれらの修正によって増加されるということである。孔面積を減少させると、蒸気速度およびトレー上の液体レベル（フロス高）を上昇させる。液体レベルの上昇および孔面積の減少によって、トレーを通る蒸気速度を増加させる。トレー上の液体ホールドアップのより厚い層を通る蒸気速度のこの増加は、トレーの液体乱流およびジェット流速を増加させる。これらの流体力学変化のすべての統合的結果は、トレー効率における改良および塔壁の湿潤であり、これは重合を減少させる。本発明の側面は、このプロセスへの重合禁止剤（禁止剤）の添加である。この禁止剤は、各トレーの液体ホールドアップ中に見られ、塔壁の湿潤は、塔壁における禁止剤の存在を包含
30 し、これによってさらに重合を減少させる。

【0064】

したがって本発明のこの側面は、現存分離プロセス、装置、または好ましくは蒸留塔を利用し、単位装置の操作を修正して本発明の要素を達成し、より効率的な分離、増加された容量、より長い運転時間、および予測可能な操作という利点を得ることによって達成することができる。

【0065】

第二改装実施態様において、塔の精留セクションにおいて、20のトレーのうち、一連の2つのトレーを取替えた。水性留出物のアクリル酸濃度（塔頂水性留出物、塔頂物ストリーム）を低下させた。一般的に水性留出物中4～5重量%アクリル酸で操作されている
40 塔を、水性留出物中の1 1/2重量%アクリル酸濃度まで低下させた。本発明についての水性留出物ストリーム中のアクリル酸濃度の一般的な範囲は、約1～約2重量%の範囲内にある（実施例2参照）。

【0066】

同様に第二改装実施態様において、4つの本発明のトレー（上のパラグラフのトレーに加えた2つのトレー）を、温度制御トレーの液圧を安定させるために設置した。サーモカップルを含むトレーおよび上から液体を分配するトレーは、取替えられるトレーに含まれた。供給トレーの下にあるトレー（トレー43および45）は、1インチ（約2.5 cm）
50 直径の孔が設置されている17%孔面積のトレーを有していた。供給トレーの上にあるトレー（トレー62および64）は、1/2インチ（約1.3 cm）直径の孔が設置され

ている14%孔面積を有していた。+/-約1℃(1.8°F)~約+/-3℃(5.4°F)の範囲の温度制御が、本発明には一般的なものである。

【0067】

本発明は、熱的に不安定な化合物の精製に関わる装置を包含するだけでなく、このような化合物が富化されたストリームの生成に関わるプロセスおよび条件も包含する。上で考察された特徴を有する設備は、多くの異なるタイプの供給原料を加工処理するため、および多くのタイプの生成物ストリームを生成するために用いることができる。

【0068】

本発明の蒸留プロセスは、8つまたはそれ以上の理論段を含んでいる(理論段または理論プレートは、液体および液体から発生した蒸気が平衡状態にある単一気化工程であると規定される)。精留セクションは、4つまたはそれ以上の理論段を有し、ストリップングセクションもまた、4つまたはそれ以上の理論段を有する。1つの実施態様において、全部で19の理論段を有する蒸留塔であって、ストリップングセクションが13の理論段を有し、精留セクションが6つの理論段を有する塔が用いられる。もう1つの実施態様は、全部で25の理論段を有し、ストリップングセクションに17の理論段、精留セクションに8つの理論段を有する。さらにもう1つの実施態様において、全部で10の理論段があり、ストリップングセクションに7つの理論段、精留セクションに3つの理論段を有する。

【0069】

1つの実施態様において(実施例3参照)、水性アクリル酸ストリーム(供給原料ストリーム、総供給原料ストリーム、水性供給原料)が蒸留塔に供給され、ここでこれは、少なくとも1つの蒸留溶媒の存在下に共沸蒸留に付され、粗アクリル酸ストリーム(アクリル酸ストリーム、塔底生成物ストリーム)を形成する。アクリル酸運転(service)において、このような精製プロセスは、連続蒸留を用いる。蒸留は、蒸留塔を利用し、(ほかの軽質最終不純物およびアクリル酸を含む)酢酸が富化されたストリームである水性留出物、およびアクリル酸が富化されている粗アクリル酸の塔底物ストリームを生成する(図7および8参照)。この発明は、気液接触のために望まれるあらゆる内部手段を有するあらゆるタイプの塔を用いて実施されてもよい。例えばシーブトレイ、デュアルフロートレイ設計、または充填塔が用いられてもよい。蒸留塔は、精留セクションとストリップングセクションとを有する。精留セクションは、水性留出物である塔頂物ストリームを生成する。水性留出物(留出物)が、重力分離器を通して送られる。この分離器は、留出生成物を分離し、留出生成物ストリーム(留出生成物)と有機還流物(還流物ストリーム)とを生じる。ストリップングセクションは、塔底物ストリームを生成し、これはリボイラへの供給原料と塔底生成物ストリーム(塔底生成物)とを生じる。このリボイラ供給原料は加熱され、塔はリボイラ戻りストリーム(リボイラ戻り)を介して熱投入を受ける。

【0070】

供給原料ストリームの一般的な成分には次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。すなわち、水、プロピオン酸、酢酸、ベンズアルデヒド、プロトアネモニン、アクロレイン、アセトアルデヒド、メチルエーテル、メチルビニルケトン、酢酸、フルフラール、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、マレイン酸および無水マレイン酸を含むマレイン化合物、アクリル酸、β-アクリルオキシプロピオン酸(AOPA; アクリル酸二量体)、蟻酸、およびヒドロキノン(および下でさらに考察されるその他の禁止剤)の1つまたはそれ以上である。

【0071】

反応性および熱的不安定性の化合物は、多くの種類の化合物中に見られ、本発明を用いて精製することができる。次のものを含むがこれらに限定されるわけではない化合物を精製することができる。すなわち、アルカンおよびアルコール; アルケン; アルキン; 芳香族化合物; ハロアルカン、エーテル; エポキシド; アミン; アルデヒド; ケトン; カルボン酸; エステル; アミド、およびニトリルである。本発明を用いて精製することができる上記種類からの種の例には次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。す

なわち、オクタン、オクテン、ピリミジン、置換芳香族化合物、クロロペンタン、ヘキサノール、ジエチルエーテル、エピクロロヒドリンである。精製することができるその他の化合物には、次のものが含まれる。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリレートエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、およびブチルアクリレート)、シアン化水素、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、酢酸エチル、無水フタル酸、無水マレイン酸、アスコルビン酸、および3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサ-3-エン-1-オンである。オレフィンおよび芳香族化合物も精製することができる。その他の化合物には次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。すなわち、重合性ビニルモノマー、大きいおよび小さい感熱分子、生物分子、製薬化合物、タンパク質、酵素、酸、脂質、フルフラール、およびオレフィンの置換された芳香族化合物である。

10

【0072】

本発明が、アクリル酸を精製するために用いられる時、蒸留塔への供給原料組成物は、約40重量%またはそれ以上のアクリル酸濃度を有する。アクリル酸および/またはアクロレインを生成するための反応器、ならびに触媒および基本的加工処理は、当業界において一般的に知られており、例えば米国特許第4, 203, 906号; 第4, 256, 783号; 第4, 365, 087号; 第4, 873, 368号; 第5, 161, 605号; 第5, 177, 260号; 第5, 198, 578号; 第5, 739, 391号; 第5, 821, 390号、および米国特許第6, 384, 274 B1号に記載されている。これらの特許の各々は、参照して本明細書に組込まれる。特許文献第EPA1, 070, 700号、第EPA1, 106, 598号、第EP1, 035, 103号(A2)、および米国特許第6, 399, 817号は、アクリル酸精製に関するものであり、各々が参照して本明細書に組込まれる。もう1つの実施態様において、供給原料ストリームは、約60重量%を超えるアクリル酸組成物を有する。供給原料アクリル酸の割合は、80%もの高さであってもよい。一般的に供給原料ストリーム中のアクリル酸濃度は、約40重量%~約80重量%である。好ましい実施態様は、約65重量%~約70重量%の範囲のアクリル酸を有する供給原料ストリームを用いる。

20

【0073】

酢酸も、供給原料ストリーム中に多様な範囲で存在してもよい。一般的に酢酸は、約1重量%~約5重量%の範囲で存在する。1つの実施態様において、酢酸の組成は、約2重量%~約4重量%の範囲内にある。

30

【0074】

水の濃度は、供給原料ストリーム中において幅広く変えることができる。一般的には水は、25重量%を超える組成において存在してもよい。しかしながらより低い値も知られている。1つの実施態様において、水組成物は、約27重量%~約32重量%の範囲内で存在する。

【0075】

表1は、本発明の第二改裝実施態様の供給原料組成を包含する。

【0076】

【表 1】

表1: 本発明の第二改裝実施態様の供給原料組成

成分	範囲	一般的な値
水	23-37 wt%	30.5 wt%
酢酸	2-4 wt%	2.5 wt%
アクリル酸	60-70 wt%	65.0 wt%
ヒドロキノン(HQ、禁止剤)	200-500 ppm	325 ppm
不純物:		
プロピオン酸 ベンズアルデヒド アクロレイン フルフラール プロトアネモニン ホルムアルデヒド プロピオンアルデヒド マレイン類 AOPA 蟻酸 その他		
総不純物	1-3 wt%	2.0 wt%

【0077】

この発明についての供給原料ストリーム流量は一般的に、 $40,000\text{ l b/時}$ (約 18144 k g/時) 超であり、これには $50,000\text{ l b/時}$ (約 22680 k g/時) 超が包含される。1つの実施態様の供給速度は、 $66,000\text{ l b/時}$ (約 29937 k g/時) である (実施例3参照)。供給原料ストリーム流量の上限は制限されていない。 $100,000\text{ l b/時}$ (約 45359 k g/時) 超の生成率が、この発明に包含される。

【0078】

本発明において、供給原料が供給域に入る。一般的には精留セクションは、供給入口の上にあり、ストリップングセクションは、塔への供給入口の下にある。

【0079】

水性留出物は、蒸留塔へ供給されるあらゆる化合物を含んでもよい。水性留出物組成物には一般に次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。すなわち、水、ベンズアルデヒド、アクロレイン、酢酸、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクリル酸、蟻酸、およびトルエンである。

【0080】

本発明がアクリル酸の精製に用いられる場合、水性留出物は一般的に、75重量%超の水である。85重量%超の水濃度も包含される。1つの実施態様において、水性留出物中の水の濃度は、約85重量%～約95重量%である。酢酸は一般に、25重量%未満の濃度において水性留出物中に存在する。1つの実施態様において、酢酸の濃度は、約4重量%～約10重量%の範囲内にある。水性留出物中のアクリル酸の濃度を比較的低い濃度に維持することが好ましい。一般的にアクリル酸の濃度は、水性留出物中において10重量%未満である。約5重量%未満の水性留出物中のアクリル酸の濃度が包含される。1つの実施態様において、水性留出物中のアクリル酸の濃度は、約1重量%～約3重量%の範囲内にある。トルエンも水性留出物中に存在する。一般的にトルエンは、この水性留出物の5%未満を構成する。約1重量%未満のトルエン濃度が本発明に包含される。1つの実施態様において、水性留出物のトルエン濃度は、約0.05重量%～約0.2重量%の範囲

内にある。

【0081】

蒸留塔の頂部から出て来る塔頂物ストリームは一般に、水、酢酸、および／またはアクリル酸と蒸留溶媒との共沸混合物を含むが、これらに限定されるわけではない。例えばトルエンが蒸留溶媒トルエン／水として用いられるならば、トルエン／酢酸、およびトルエン／アクリル酸共沸混合物が、2つの液相系において塔頂で取られるであろう。このトルエン／アクリル酸共沸混合物は、99重量％トルエン／1重量％アクリル酸であり、したがって共沸混合物形成によるアクリル酸の理論的損失は小さい。塔頂物ストリームは、有機相と水相とに相分離される。相分離は、当業界において知られているあらゆる手段によって実施することができる。

10

【0082】

1つの実施態様において、凝縮留出物がタンクに導入され、有機ストリームを生じる有機相と、水性ストリームを生じる水相とに相分離されうる。有機ストリームは主として蒸留溶媒を含む。水性ストリームは、アクリル酸、酢酸、蒸留溶媒、および水を含むがこれらに限定されるわけではない。有機ストリームは、還流物ストリームとして蒸留塔に再循環して戻される。水性ストリームの少なくとも一部分は、廃水として再循環されてもよい。

【0083】

表2は、本発明の第二改裝実施態様に対する水性留出物ストリームについての範囲および一般的な値を与える。

20

【0084】

【表2】

表2: 本発明の第二改裝実施態様についての水性留出物ストリーム組成

成分	範囲	一般的な値
水	85-94 wt%	90.5 wt%
酢酸	4-8 wt%	6.5 wt%
アクリル酸	1-5 wt%	1.5 wt%
トルエン	200-1000 ppm	400 ppm
不純物:		
ベンズアルデヒド アクロレイン ホルムアルデヒド プロピオンアルデヒド アクリル酸 蟻酸 その他		
総不純物	1-2 wt%	1.5 wt%

30

【0085】

本発明の1つまたは複数の蒸留溶媒は、アクリル酸を含むストリームの共沸蒸留に適したあらゆる溶媒であってもよい。1つの実施態様において、溶媒は実質的に水不溶性であり、一般に0.5重量％またはそれ以下、好ましくは0.2重量％またはそれ以下の、室温における水中溶解度を有する。このような水不溶性溶媒の適切な例には次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。すなわち、ヘプタン；ヘプテン；シクロヘプタン；シクロヘプテン；シクロヘプタトリエン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロペンタン；1,2-ジメチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；トルエン；エチルベンゼン；オルト、メタ、またはパラキシレン；トリクロロエチレン；トリクロロプロペン；2,3-ジクロロブタン；1-クロロペンタン；1-クロロヘキサン；および1-クロロベンゼンである。もう1つの実施態様において、溶媒は、酢酸エチル、酢酸ブチ

40

50

ル、ジブチルエーテル、ヘキサン、ヘプタン、エチルメタクリレート、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、およびメチル第三ブチルケトンから選択される。さらにもう1つの実施態様において、蒸留溶媒は、少なくとも2つの溶媒を含む混合溶媒である。このような混合溶媒において有用な溶媒の適切な例には、次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。すなわち、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル第三ブチルケトン、イソプロピルアセテート、n-プロピルアセテート、トルエン、ヘプタン、およびメチルシクロヘキサンである。好ましい蒸留溶媒は、単独でまたは1つまたはそれ以上のほかの溶媒と組合わせてトルエンを含む。

【0086】

10

還流物ストリームは、あらゆるプロセス適合性組成物または溶媒を含んでいてもよい。これらの溶媒の例には、イソプロピルアセテート、トルエン、メチルイソブチルケトン、およびこれらの組合わせが含まれる。還流物ストリームは一般的に、トルエン、水、アクロレイン、酢酸、プロピオンアルデヒド、アクリル酸、および蟻酸を含む。

【0087】

1つの実施態様において、還流物ストリームは主としてトルエンである。一般的にこの還流物の95%超がトルエンである。1つの実施態様において、トルエンの濃度は、約98重量%のトルエン～99.5重量%のトルエンの範囲内にある。この還流物は、一般に5重量%未満の濃度でアクリル酸を含んでいる。1%未満のアクリル酸の濃度が、本発明に包含される。1つの実施態様において、アクリル酸の濃度は、約0.2重量%～約0.6重量%の範囲内にある。酢酸は一般的に、5重量%未満の濃度において還流物ストリーム中に存在する。2.5重量%または1.0重量%未満の濃度が、本発明に包含される。1つの実施態様において、酢酸の濃度は、約0.1重量%～約0.4重量%の範囲内にある。水は一般的に、5重量%未満の濃度において還流物ストリーム中に存在する。2.5重量%未満の水の濃度も包含される。1.0重量%の濃度が包含される。1つの実施態様において、水の濃度は、0.05重量%～0.1重量%の範囲内にある。もう1つの実施態様において、この範囲は約0.2重量%～約0.5重量%である。還流比（すなわち還流速度／留出生成物ストリーム速度）は一般に、約5.0～8.0の範囲内にある。1つの実施態様において、還流比は、約6.0～7.0の範囲内にある。

20

【0088】

30

表3は、本発明の第二改裝実施態様についての還流物ストリームの範囲および一般的な値を提供する。

【0089】

【表3】

表3: 本発明の第二改裝実施態様についての還流物ストリーム組成

成分	範囲	一般的な値
トルエン	98.5-99.5 wt%	99.1 wt%
水	0.2-0.5 wt%	0.3 wt%
酢酸	0.1-0.4 wt%	0.2 wt%
アクリル酸	0.2-0.6 wt%	0.3 wt%
不純物:		
アクロレイン		
プロピオンアルデヒド		
蟻酸		
その他		
総不純物	500-1500 ppm	1000 ppm

40

【0090】

一般に、粗アクリル酸ストリーム（アクリル酸ストリーム、塔底生成物ストリーム）は

50

、1,000ppm未満、好ましくは800ppm未満、より好ましくは500ppm未満の水を有する。この粗アクリル酸ストリーム（アクリル酸ストリーム、塔底生成物ストリーム）は、次のもののいずれか1つまたはこれらの組合わせを含んでもよい。すなわち、酢酸、プロピオン酸、β-アクリルオキシプロピオン酸（AOPA）、アクロレイン、フルフラール、ベンズアルデヒド、マレイン酸、無水マレイン酸、プロトアネモニン、およびアセトアルデヒドである。粗アクリル酸ストリーム（アクリル酸ストリーム、塔底生成物ストリーム）は一般に、アクリル酸エステルまたはアクリレートポリマー生産における原料として用いるために送られる。アクリル酸は、そのまま用いられてもよく、あるいはさらに加工処理されてもよい。これには、特定の不純物を除去するための追加蒸留および様々なグレードのアクリル酸を形成するためのさらなる加工処理が含まれるが、これらに限定されるわけではない。

10

【0091】

本発明の塔底物ストリームは、塔に入るあらゆるストリーム中に含まれているあらゆる成分を含んでもよい。

【0092】

塔底物ストリームは一般的に、水、プロピオン酸、ベンズアルデヒド、酢酸、フルフラール、プロトアネモニン、マレイン酸および無水マレイン酸を含むマレイン酸化合物、アクリル酸、AOPA、ヒドロキノン、および4ヒドロキシテンポ（tempo）（4HT）禁止剤を含んでいる。

【0093】

本発明がアクリル酸精製に用いられる場合、塔のストリップングセクションから引き出される塔底物ストリームは一般に、75重量%超のアクリル酸である。しかしながら始動、停止、および非定常状態操作の間、塔底物濃度は、劇的に変わることがあり、これは50重量%またはそれ以下の範囲を包含する。85重量%超のアクリル酸の濃度が包含される。1つの実施態様において、塔底生成物中のアクリル酸の濃度は、約94重量%～約96重量%である（実施例2参照）。92重量%～96重量%の範囲が包含される。供給原料ストリーム中のアクリル酸の濃度を様々に変えるか、還流比を修正するか、または蒸留塔により多くの理論段を加えることによって、96重量%超のアクリル酸の値も可能である。アクリル酸二量体（AOPA）も塔底生成物ストリーム中に存在する。一般的にAOPA濃度は、10重量%未満であり、一般的な値は6重量%未満である。塔底生成物中のAOPAの好ましい濃度は、約4重量%～約6重量%の範囲内にある。これらの塔底生成物ストリームは、2,000ppm未満の濃度において酢酸を含んでいる。1,500ppmまたは1,000ppm未満の濃度がこの発明に包含される。約300ppm～約1,000ppmの範囲内の酢酸の濃度が好ましい。500ppmまたはそれ以下の酢酸濃度が最も好ましい。供給原料組成物、理論段、還流物等を様々に変えることによって、300ppmよりも低い濃度が達成可能である。塔底生成物ストリーム中に水も存在する。一般的に水は、2,000ppm未満の濃度で存在する。1,000ppm未満の水の濃度が、この発明中に包含される。1つの実施態様において、水の塔底生成物ストリーム濃度は、約100ppm～約300ppmの範囲内にある。塔底生成物ストリーム流量は、約40,000～60,000lb/時（約18144～約27216kg/時）の範囲内にあり、平均生成率は、約40,000～50,000lb/時（約18144～約22680kg/時）である。一般的な塔底生成物ストリーム流量は、46,000lb/時（約20865kg/時）である。1つの実施態様において、アクリル酸は、約94重量%～約96重量%の濃度で存在し、AOPAは、約3重量%～約5重量%の範囲まで減少される。

20

30

40

【0094】

本発明は、蒸留塔の塔底部ポットの新規設計および操作を包含する。

【0095】

より高い生産能力およびその結果として生じる塔底における滞留時間の減少によって、7重量%または8重量%の範囲内の一般的な濃度から、約4～約5重量%またはそれ以下

50

まで、A O P A の減少が可能になる。

【0096】

表4は、本発明の第二改裝実施態様についての塔底物ストリームの範囲および一般的な値を提供する。

【0097】

【表4】

表4: 本発明の第二改裝実施態様についての塔底生成物ストリーム組成

成分	範囲	一般的な値
水	100-1000 ppm	300 ppm
酢酸	300-1000 ppm	700 ppm
アクリル酸	92-96 wt%	93.6 wt%
AOPA	3-6 wt%	5 wt%
ヒドロキノン	10-50 ppm	25 ppm
4-ヒドロキシ-テンポ	0.1-0.15 wt%	0.11 wt%
不純物:		
プロピオン酸 ベンズアルデヒド フルフラール プロトアネモニン マレイン類 その他		
総不純物	0.9-1.7 wt%	1.2 wt%

【0098】

1つの実施態様のプロセスストリームに通常見られるその他の化合物には、ホルムアルデヒド、アクロレイン、およびマレイン化合物、ならびにF e、M o、および化学的処理プラントに見られるその他の一般的な汚染物質が含まれるが、これらに限定されるわけではない。

【0099】

禁止剤が精留セクションに添加され、任意にはストリップングセクションに添加される。一般的に禁止剤の50～90%が、還流物とともに供給され、残留禁止剤が、水性供給原料ストリームとともに供給される。一般にヒドロキノンは、325ppmの一般的な濃度で、水性供給原料ストリーム中に存在する。

【0100】

重合禁止剤は、アクリル酸および（メタ）アクリレートを含む感熱性化合物の調製および精製プロセスの両方の間、およびこれらの保存および出荷の間、重合を防ぐのに有用である。第二改裝実施態様において、禁止剤が塔に添加される。重合禁止剤は、水溶性、アルコール溶解性、または有機溶解性であるものを包含してもよい。適切な例には、次のものが含まれるが、これらに限定されるわけではない。

【0101】

ヒドロキノン（HQ）；4-メトキシフェノール（MEHQ）；4-エトキシフェノール；4-プロポキシフェノール；4-ブトキシフェノール；4-ヘブトキシフェノール；ヒドロキノンモノベンジルエーテル；1，2-ジヒドロキシベンゼン；2-メトキシフェノール；2，5-ジクロロヒドロキノン；2，5-ジ第三ブチルヒドロキノン；2-アセチルヒドロキノン；ヒドロキノンモノベンゾエート；1，4-ジメルカプトベンゼン；1，2-ジメルカプトベンゼン；2，3，5-トリメチルヒドロキノン；4-アミノフェノール；2-アミノフェノール；2-N，N-ジメチルアミノフェノール；2-メルカプトフェノール；4-メルカプトフェノール；カテコールモノブチルエーテル；4-エチルアミノフェノール；2，3-ジヒドロキシアセトフェノン；ピロガロール-1，2-ジ

メチルエーテル；2-メチルチオフェノール； α -ブチルカテコール；ジ-第三-ブチルニトロキシド；ジ-第三-アミルニトロキシド；2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ジメチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-エタノールオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジニルオキシ；3-アミノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジニルオキシ；2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル-3-オキシ；2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸；2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-オクタメチル-1, 4-ジアザシクロヘキシル-1, 4-ジオキシ；4-ニトロソフェノレートの塩；2-ニトロソフェノール；4-ニトロソフェノール；銅ジメチルジチオカルバメート；銅ジエチルジチオカルバメート；銅ジブチルジチオカルバメート；銅サリチレート；メチレンブルー；鉄；フェノチアジン（PTZ）；3-オキソフェノチアジン；5-オキソフェノチアジン；フェノチアジン二量体；1, 4-ベンゼンジアミン；N-（1, 4-ジメチルペンチル）-N'-フェニル-1, 4-ベンゼンジアミン；N-（1, 3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-1, 4-ベンゼンジアミン；N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、およびこれらの塩；一酸化窒素；ニトロソベンゼン；p-ベンゾキノン；銅ナフテネート；酢酸銅；マンガンジメチルジチオカルバメート；マンガンジエチルジチオカルバメート；マンガンジブチルジチオカルバメート；マンガンナフテネート；酢酸マンガン；マンガンアセチルアセトネート；酢酸コバルト；炭酸コバルト；酢酸コバルト；二酸化窒素；ニトロベンゼン；ニトロソブタン；N-ニトロソジフェニルアミン；ジフェニルフェニレンジアミン；ニトロソカルバゾール；1-ニトロソ-2-ナフトール；2, 4-ジニトロベンゼン；トリフェニルホスフィン；トリエチルホスフィン；トリブチルホスフィン；トリフェニルホスファイト；トリエチルホスファイト；トリー-i-プロピルホスファイト；トリブチルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイト；ナトリウムビスルファイト；ブチルメルカプタン；ドデシルメルカプタン；N, N-ジエチルヒドロキシルアミン；またはこれらの異性体；これらの2つまたはそれ以上の混合物；上記の1つまたはそれ以上と分子酸素との混合物である。禁止剤は、単独で用いられてもよく、あるいは適切な希釈剤と組合わされてもよい。重合禁止剤は一般的に、（総塔底物流量を基準にして）100ppm～4,000ppmのレベルで用いられる。

10

20

30

【0102】

蒸気相禁止剤、例えばn-フェニルヒドロキシルアミンまたはこれらの誘導体が有用になりうる。液相禁止剤も有用であろう。好ましい実施態様において、蒸気相禁止剤はリボイラおよび塔の底部トレーに添加され、一方、液相禁止剤は、塔の頂部および供給原料に添加される。液相禁止剤の量は、塔への供給速度に応じて1ppm～1,000ppmであってもよい。

【0103】

酸素は、ヒドロキノンのような禁止剤とともに作用するのに必要な成分として、特にアクリル酸分離系において一般的である。酸素は、禁止剤を活性化するためにこの系に添加される。

40

【0104】

本発明のもう1つの利点は、廃棄物負荷の減少である。水性留出物は、アクリル酸および酢酸の両方、ならびに溶媒（トルエン）および塔頂物ストリームにおいて飛沫同伴されるその他のあらゆる成分を含んでいる。本発明におけるトレーおよび塔効率を増加することによって、アクリル酸塔底生成物における高純度規格に合致する能力、ならびにアクリル酸の塔頂組成物の減少は、全体的な廃棄物負荷を減少させる。本発明の操作の柔軟性およびトレー効率の増加によって、アクリル酸の生成物規格を上昇させることができ、水性留出廃棄物中の塔頂アクリル酸規格は、80%またはそれ以上も減少させることができる。

50

【0105】

本発明は、上記のプロセスおよび設備に限定されるわけではない。本発明はまた、図2に例証されているような二重塔設計を通して達成することができる。この実施態様は、精留セクションおよびストリップングセクションが、別々の塔全体に分配されるプロセス設計を包含する。

【0106】

図2は、第一蒸留セクション、第二蒸留セクション、および第三蒸留セクションを例証している。第一蒸留セクションは、第一蒸留塔(500)、主/ベントコンデンサ(505)、重力分離器(510)、還流ポンプ(515)、生成留出物ポンプ(540)、第一塔リボイラサーキュレータポンプ(520)、第一塔リボイラ(525)、および第一塔塔底物ポンプ(545)を含んでいる。第一塔塔底物ポンプは、第二蒸留塔(600)に供給を行なう。

10

【0107】

第一蒸留塔(500)には、第一塔供給原料ストリーム(5100)が供給される。第一蒸留塔(500)は、第一塔塔頂物ストリーム(5110)を生成し、これは第一塔主/ベントコンデンサ(505)に供給される。第一塔主/ベントコンデンサ(505)は、第一塔真空系(506)に連結されている。非凝縮性物質は、第一塔非凝縮性物質ストリーム(5111)を介して第一塔真空系(506)を離れる。凝縮物は、第一塔凝縮留出物ストリーム(5112)によって重力分離器(510)に供給される。第一塔凝縮留出物ストリーム(5112)は、重力分離器(510)に入る前に溶媒補給物(5150)を受取る。重力分離器(510)からの還流物は、還流ポンプ(515)に供給される。還流ポンプ(515)は、第一蒸留塔(500)に第一塔還流物ストリーム(5120)を供給する。第一蒸留塔(500)はまた、第一塔塔底物ストリーム(5160)も生成し、これは第一塔リボイラサーキュレータポンプ(520)に供給される。第一塔リボイラサーキュレータポンプ(520)は、第一塔塔底物ポンプ供給原料ストリーム(5162)を生成し、これは分割されて、第一塔リボイラ供給原料ストリーム(5161)として第一塔リボイラ(525)に供給を行なう。第一塔リボイラ(525)は、第一塔リボイラ戻りストリーム(5170)を第一蒸留塔(500)に送り出す。留出生成物ストリーム(5115)は、留出生成物ポンプ(540)によって汲み上げられる。

20

【0108】

第一塔塔底物ポンプ(545)は、第二蒸留塔(600)に供給原料を送り出す。これは第二塔供給原料ストリーム(6100)である。第二蒸留塔(600)は、第二塔塔頂物ストリーム(6110)を生成し、これは第二塔主/ベントコンデンサ(605)に供給を行ない、第二塔非凝縮性物質ストリーム(6111)は、第二塔真空系(606)によって除去される。第二塔凝縮留出物(6112)は、第二塔主/ベントコンデンサ(605)から第二塔留出物受取り器(610)に送り出される。第二塔留出物受取り器(610)は、第二塔留出物ストリーム(6113)を生じ、これは第二塔留出物ポンプ(640)へ供給され、これは、第三塔供給原料ストリーム(7000)を第三蒸留塔(700)へ供給する。第二蒸留塔(600)はまた、第二塔塔底物ストリーム(6160)を生成し、第二塔塔底物ストリーム(6160)は、第二塔リボイラサーキュレータポンプ(620)によって汲み上げられ、第二塔リボイラ(625)への第二塔リボイラ供給原料ストリーム(6161)に分割され、これは第二蒸留塔(600)への第二塔リボイラ戻りストリーム(6170)を供給する。第二塔塔底物ストリーム(6160)はまた、第二塔塔底物ポンプ(645)へ供給される第二塔塔底物ポンプ供給原料ストリーム(6162)を生じ、このポンプは第二塔塔底生成物ストリーム(648)を汲み上げる。

30

40

【0109】

第二塔留出物ポンプ(640)は、第三塔供給原料ストリーム(7000)を第三蒸留塔(700)に供給する。第三蒸留塔は、第三塔塔頂物ストリーム(7110)を生成し、これは第三塔主/ベントコンデンサ(705)に供給を行なう。第三塔主/ベントコンデンサ(705)は、第三塔非凝縮性物質ストリーム(7111)を生成し、これは第三

50

塔真空系（706）に引き入れられる。第三塔主／ベントコンデンサ（705）はまた、第三塔凝縮留出物（7162）も生成する。第三塔凝縮留出物（7162）は、第三塔留出物受取り器（710）に供給される。第三塔留出物受取り器（710）は、第三塔留出物ストリーム（7113）を生成し、これは第三塔留出物ポンプ（740）に供給され、第三塔還流物（7120）と第三塔生成留出物ストリーム（8100）とを生じる。

【0110】

第三蒸留塔（700）はまた、第三塔塔底物ストリーム（7160）を生成し、これは第三塔リボイラサーキュレータポンプ（720）に供給される。第三塔リボイラサーキュレータポンプ（720）は、第三塔塔底物ストリーム（7160）を汲み上げ、これは、第三塔リボイラ供給原料ストリーム（7161）と第三塔塔底物ポンプ供給原料ストリーム（7165）とに分割される。第三塔塔底物ポンプ供給原料ストリーム（7165）は、第三塔塔底物ポンプ（615）に供給され、これは第二塔還流物（7167）を、第二蒸留塔（600）に供給する。第三塔リボイラ供給原料ストリーム（7161）は、第三塔リボイラ（725）に供給される。第三塔リボイラ（725）は、第三塔リボイラ戻りストリーム（7170）を第三蒸留塔（700）に供給する。

【0111】

この発明は、次の非限定的実施例を参照して、以下により具体的に記載される。

【実施例1】

【0112】

図1に例証されているプロセス図にしたがって、アクリル酸を生成した。図1を参照すると、アクリル酸含有水性供給原料溶液（100）、共沸蒸留塔（1）、共沸蒸留塔塔頂蒸気（110）、コンデンサ（5）、水性－有機分離器（10）、共沸溶媒含有還流相（120）、水性含有留出物相（130）、共沸脱水塔塔底物（180）がある。

【0113】

共沸蒸留塔（1）は、次の物理的特徴を有していた：

1. 172インチ（約437cm）内径（ID）塔
2. 71デュアルフロートレー
3. 下部トレーは、24％開放区域を有していた。
4. 上部トレーは、20％開放区域を有していた。

【0114】

アクリル酸含有水性供給原料溶液（63～67重量％アクリル酸、2～4重量％酢酸、1～3重量％不純物、および26～34重量％水）を、塔（1）に供給した。塔（1）中の塔頂圧力を、110mmHg（2.1psi）絶対圧に設定し、これらのトレーを通る総圧力降下は、109℃（228°F）である塔底物温度の最低温度にするために、120mmHg（2.3psi）に保持した。トレーあたりの圧力降下を、1～2mmHg（0.02～0.04psi）に保持した。

【0115】

塔底生成物（180）は、次のものを含んでいた。すなわち、92～94重量％アクリル酸、6～8重量％アクリル酸二量体、および0.1～0.2重量％酢酸である。水性留出生成物（130）は、次のものを含んでいた。すなわち、4～5重量％アクリル酸、6～8重量％酢酸、および87～90重量％水である。24％開放区域トレーについてのトレー効率は、10％未満であった。20％開放区域トレーについてのトレー効率は、30％であった。

【実施例2】

【0116】

共沸蒸留塔（1）は、次の物理的特徴を有していた：

1. 172インチ（約437cm）内径塔
2. 54デュアルフロートレー
3. 下部トレーは、16～18％開放区域を有していた。
4. 上部トレーは、14～20％開放区域を有していた。

【0117】

アクリル酸含有水性供給原料溶液（63～67重量%アクリル酸、2～4重量%酢酸、1～3重量%不純物、および26～34重量%水）を、塔（1）に供給した。塔（1）中の塔頂圧力を、110mmHg（2.1psi）に設定し、これらのトレーを通る総圧力降下は、140mmHg（2.7psi）に上昇させ、その結果として、111℃（232°F）の塔底物温度を生じた。トレーあたりの圧力降下は、塔（1）の中に複数のより低い開放区域のトレーを設置することによって、4～6mmHg（0.08～0.12psi）まで増加させた。

【0118】

塔底生成物（180）は、次のものを含んでいた。すなわち、94～96重量%アクリル酸、4～6重量%アクリル酸二量体、および0.05～0.1重量%酢酸である。水性留出生成物（130）は、次のものを含んでいた。すなわち、1～2重量%アクリル酸、6～8重量%酢酸、および90～93重量%水である。16～18%開放区域トレーについてのトレー効率は、40%であった。14～17%開放区域トレーについてのトレー効率は、50%であった。実施例2の実施態様は、実施例1の実施態様よりも25%大きい容量を達成した。

【実施例3】

【0119】

本発明の第一改裝実施態様と第二改裝実施態様とを達成するために、現存アクリル酸塔を改裝（修正、改良、改裝）した。表5の「改裝後」の塔は、第二改裝実施態様のデータを含んでいる。修正の前後から得られた操作データが、下記の表に見られる。

【0120】

この実施態様における塔トレーは、デュアルフロータイプのものである。第一改裝実施態様における最近の当初修正は、次のとおりであった。すなわち、トレー3、5、7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、および27を除去した（71のもとの総トレー）。トレー2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22、および24上に16.24%孔面積のトレーパネル（1/2"内径の孔を有する）を設置した。トレー26に、20.00%孔面積のトレーパネル（1/2"内径の孔を有する）を設置した。

【0121】

結果として第二改裝実施態様を生じる最終修正は、次のとおりであった。トレー14、16、18、20、22、および24（72のもとの総トレー）上の16.24%孔面積のトレーパネル（1/2"内径の孔）を除去した。トレー14、16、18、20、22、および24上に18.42%孔面積のトレーパネル（1"内径の孔を有する）を設置した。18.95%孔面積のトレーパネル（1/2"内径の孔を有する）を有するトレー35の下に、27"間隔で新たなトレーを設置した。この修正はまた、トレー34の間隔を33"まで減少させた。追加の修正は、トレー支持体に関連していた。これらは次のものを包含する。すなわち、クリップ1、8、9、および16に対して、1"排水孔を有する三角形／カンチレバークリップ設計；トレー32リングークリップ1、8、9、および16に対して、1"排水孔を伴わない三角形／カンチレバークリップを設置した；トレー33リングークリップ1、8、9、および16に対して、1"排水孔を伴わない垂直クリップ設計を設置した。

【0122】

【表 5】

表5:第二改装実施態様の結果

<u>パラメーター</u>	<u>改装前</u>	<u>第二改装後</u>
制御トレ温度、°C (°F)(平均トレ43および62)	72.1 (162)	66.3 (151)
粗アクリル酸速度(CAA)、kg/時	約14651	約15967
塔頂H ₂ O、重量%	11.2	11.9
総dP、mmHg(psi)	117 (2.3)	139 (2.7)
塔頂圧力、mmHg(psi)	112 (2.2)	110 (2.1)
塔底物温度、°C (°F)	108.9 (228)	112.2 (234)
平均水性供給原料、kg/時	約22635	約23905
総供給原料、kg/時	約23179	約25447
供給原料中のH ₂ O、重量%	33.3	34.7
供給原料中の酢酸、重量%	2.3	2.3
塔底物中の酢酸、ppm	1,252	463
塔底物中のAOPA、重量%	6.7	6.7
水性留出物中のアクリル酸、重量%	5.0	1.3

【0 1 2 3】

本発明は、特定の実施態様とともに記載されているが、多くの代替例および変形例が、この説明および添付図面に鑑みて、当業者には明らかになるであろう。したがって本発明は、添付クレームの精神および範囲内にある代替例および変形例のすべてを包含するものとする。さらには上記米国特許の内容が、参照して本明細書に組込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0 1 2 4】

【図 1】図 1 は、本発明の一般的な単一塔設計の概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明の一般的な二重塔設計の概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明の蒸留トレの 1 つの一般的な実施態様の上面図である。

【図 4】図 4 は、本発明における一般的な液圧操作下の 2 つのトレの側面図である。

【図 5】図 5 は、本発明の温度制御トレの側面図である。

【符号の説明】

【0 1 2 5】

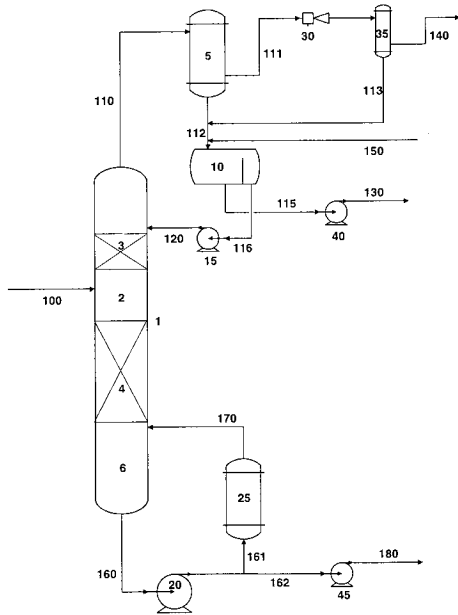
- 1 蒸留塔
- 2 供給域
- 3 精留セクション
- 4 ストリッピングセクション
- 5 主／ベントコンデンサ
- 6 塔底物ホールドアップまたはポット
- 1 0 重力分離器
- 1 5 還流ポンプ
- 2 0 リボイラサーキュレータポンプ
- 2 5 リボイラ
- 3 0 真空ジェット
- 3 5 インター／アフターコンデンサ
- 4 0 留出生成物ポンプ
- 4 5 塔底生成物ポンプ
- 1 0 0 供給原料ストリーム

1 1 0	塔頂物ストリーム	
1 1 1	引出されたストリーム	
1 1 2	凝縮留出物	
1 1 3	ジェット凝縮物	
1 1 5	留出物ストリーム	
1 1 6	還流物ストリーム	
1 2 0	還流物	
1 3 0	留出生成物ストリーム	
1 4 0	非凝縮性物質ベントストリーム	
1 5 0	溶媒補給物	10
1 6 0	塔底物ストリーム	
1 6 1	リボイラ供給原料ストリーム	
1 6 2	塔底生成物ポンプ供給原料ストリーム	
1 7 0	リボイラ戻りストリーム	
1 8 0	塔底生成物ストリーム	
1 0 0 0	孔	
1 0 1 0	直径	
1 0 2 0	トレー	
2 0 0 0	フロス高	
2 0 1 0	バルク液体	20
2 0 2 0	バルク蒸気	
2 0 3 0	噴霧	
2 0 4 0	トレーの間隔	
2 1 0 0	上部トレー	
2 2 0 0	下部トレー	
3 0 1 0	サーモウエル	
3 0 2 0	バルク液体	
3 0 3 0	塔シェル	
3 1 0 0	上部トレー	
3 2 0 0	下部トレー	30
3 3 0 0	液体レベル	
3 5 0 0	サーモウエルの隙間	
5 0 0	第一蒸留塔	
5 0 5	第一塔主／ベントコンデンサ	
5 0 6	第一塔真空系	
5 1 0	重力分離器	
5 1 5	還流ポンプ	
5 2 0	第一塔リボイラサーキュレータポンプ	
5 2 5	第一塔リボイラ	
5 4 0	留出生成物ポンプ	40
5 4 5	第一塔塔底物ポンプ	
5 1 0 0	第一塔供給原料ストリーム	
5 1 1 0	第一塔塔頂物ストリーム	
5 1 1 1	第一塔非凝縮性物質ストリーム	
5 1 1 2	第一塔凝縮留出物ストリーム	
5 1 1 5	留出生成物ストリーム	
5 1 2 0	第一塔還流物ストリーム	
5 1 5 0	溶媒補給物	
5 1 6 0	第一塔塔底物ストリーム	
5 1 6 1	第一塔リボイラー供給原料ストリーム	50

5 1 6 2	第一 <u>塔</u> 底物ポンプ供給原料ストリーム	
5 1 7 0	第一 <u>塔</u> リボイラ戻りストリーム	
6 0 0	第二蒸留塔	
6 0 5	第二 <u>塔</u> 主／ベントコンデンサ	
6 0 6	第二 <u>塔</u> 真空系	
6 1 0	第二 <u>塔</u> 留出物受取り器	
6 1 5	第三 <u>塔</u> 底物ポンプ	
6 2 0	第二 <u>塔</u> リボイラサーキュレータポンプ	
6 2 5	第二 <u>塔</u> リボイラ	
6 4 0	第二 <u>塔</u> 留出物ポンプ	10
6 4 5	第二 <u>塔</u> 底物ポンプ	
6 4 8	第二 <u>塔</u> 底生成物ストリーム	
6 1 0 0	第二 <u>塔</u> 供給原料ストリーム	
6 1 1 0	第二 <u>塔</u> 頂物ストリーム	
6 1 1 1	第二 <u>塔</u> 非凝縮性物質ストリーム	
6 1 1 2	二 <u>塔</u> 凝縮留出物	
6 1 1 3	第二 <u>塔</u> 留出物ストリーム	
6 1 6 0	第二 <u>塔</u> 底物ストリーム	
6 1 6 1	第二 <u>塔</u> リボイラ供給原料ストリーム	
6 1 6 2	第二 <u>塔</u> 底物ポンプ供給原料ストリーム	20
6 1 7 0	第二 <u>塔</u> リボイラ戻りストリーム	
7 0 0	第三蒸留塔	
7 0 5	第三 <u>塔</u> 主／ベントコンデンサ	
7 0 6	第三 <u>塔</u> 真空系	
7 1 0	第三 <u>塔</u> 留出物受取り器	
7 2 0	第三 <u>塔</u> リボイラサーキュレータポンプ	
7 2 5	第三 <u>塔</u> リボイラ	
7 4 0	第三 <u>塔</u> 留出物ポンプ	
7 0 0 0	第三 <u>塔</u> 供給原料ストリーム	
7 1 1 0	第三 <u>塔</u> 頂物ストリーム	30
7 1 1 1	第三 <u>塔</u> 非凝縮性物質ストリーム	
7 1 1 3	第三 <u>塔</u> 留出物ストリーム	
7 1 2 0	第三 <u>塔</u> 還流物	
7 1 6 0	第三 <u>塔</u> 底物ストリーム	
7 1 6 1	第三 <u>塔</u> リボイラ供給原料ストリーム	
7 1 6 2	第三 <u>塔</u> 凝縮留出物	
7 1 6 5	第三 <u>塔</u> 底物ポンプ供給原料ストリーム	
7 1 6 7	第二 <u>塔</u> 還流物	
7 1 7 0	第三 <u>塔</u> リボイラ戻りストリーム	
8 1 0 0	第三 <u>塔</u> 生成留出物ストリーム	40

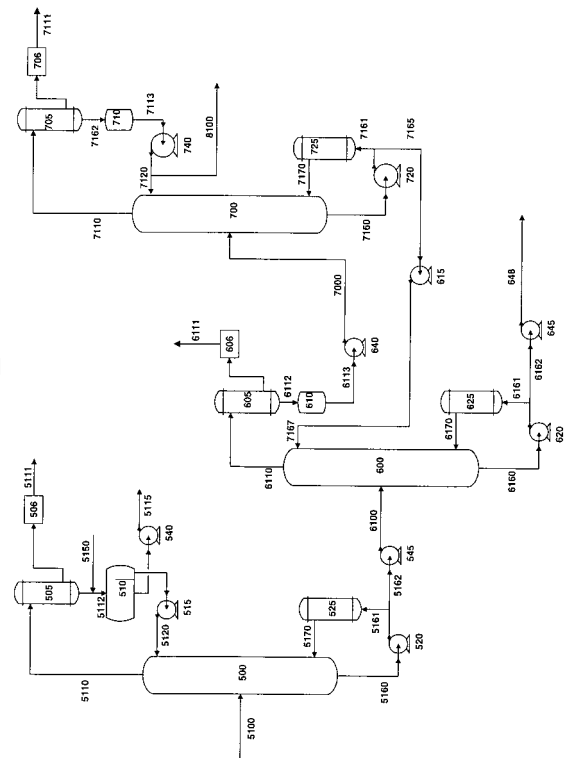
【図 1】

図1:単一塔設計



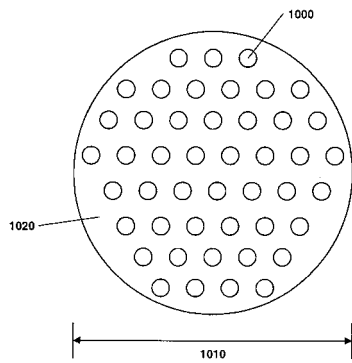
【図 2】

図2:二重塔設計



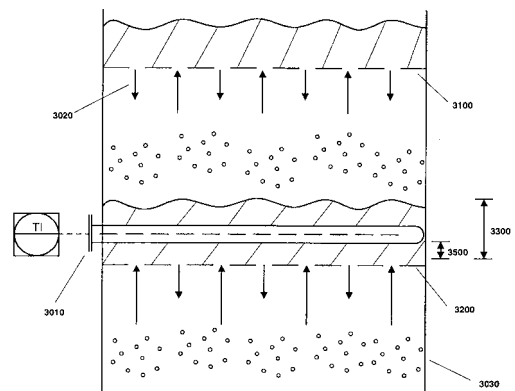
【図 3】

図3:蒸留トレイ



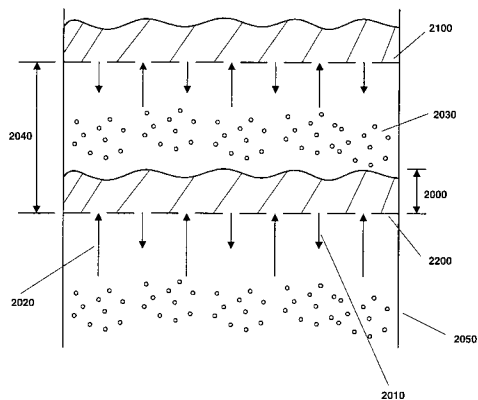
【図 5】

図5:温度制御



【図 4】

図4:トレイ液圧



フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 ロナルド・ドルー・マイアズ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州18966, サウサンプトン, ホッグランド・ロード・363

(72)発明者 マイケル・スタンレー・デコーシー

アメリカ合衆国テキサス州77062, ヒューストン, ヘザー・ベンド・コート・16414

(72)発明者 ロバート・マイケル・メーソン

アメリカ合衆国テキサス州77059, ヒューストン, シーニック・グレイド・13526

(72)発明者 ジェフリー・アラン・グッドウィン

アメリカ合衆国テキサス州77573, リーク・シティ, マリナ・ベイ・ドライブ・3045, ア
パートメント・2208

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 特開2000-300903 (JP, A)

特開昭53-113267 (JP, A)

特公昭46-034691 (JP, B1)

特開2003-033601 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D3/00~3/42

C07C51/44, 57/07