

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3544985号
(P3544985)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 C 51/50

C O 7 C 51/50

C O 7 C 57/075

C O 7 C 57/075

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-509367	(73) 特許権者	000183657
(86) (22) 出願日	平成7年8月29日(1995.8.29)		出光石油化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP1995/001705		東京都墨田区横綱一丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W01996/007631	(74) 代理人	100078732
(87) 国際公開日	平成8年3月14日(1996.3.14)		弁理士 大谷 保
審査請求日	平成11年4月21日(1999.4.21)	(72) 発明者	岡本 賢治
(31) 優先権主張番号	特願平6-215705		山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内
(32) 優先日	平成6年9月9日(1994.9.9)	(72) 発明者	中川 貴史
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内
		(72) 発明者	三牧 英明
			山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物の重合防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル化合物の製造プロセスにおいてジチオカルバミン酸金属塩を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、ジチオカルバミン酸金属塩とともに、ビニル化合物に対して0.05～5重量%となるように水を共存させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法。

【請求項2】

ビニル化合物の製造プロセスにおいてジチオカルバミン酸銅を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、ジチオカルバミン酸銅とともに、(イ)無機酸又はその塩、(ロ)芳香族カルボン酸又はその塩及び(ハ)亜鉛を含む塩の中から選ばれた少なくとも一種の腐食防止性物質を共存させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法。

【請求項3】

腐食防止性物質の使用量が、ビニル化合物に対して0.001～5重量%である請求項2記載の方法。

【請求項4】

無機酸がオキソ酸である請求項2記載の方法。

【請求項5】

無機酸がホウ酸、リン酸、硝酸又は硫酸である請求項2記載の方法。

【請求項6】

無機酸がリン酸である請求項2記載の方法。

10

20

【請求項 7】

ビニル化合物がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 8】

ジチオカルバミン酸銅がジブチルチオカルバミン酸銅である請求項 2 記載の方法。

【請求項 9】

ジチオカルバミン酸銅がジブチルチオカルバミン酸銅であり、かつ無機酸がリン酸である請求項 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はビニル化合物の重合防止方法に関し、さらに詳しくは、ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸などの製造プロセスにおける蒸留系などにおいて、その重合を効果的に抑制するとともに、機器の腐食を防止し、長期間の安定な連続運転を可能とするビニル化合物の重合防止方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのビニル化合物は、光や熱などによって重合しやすい性質を有することが知られている。これらのビニル化合物の製造プロセスにおいては、所望のビニル化合物を分離回収したり、濃縮したり、あるいは精製などのために、種々の蒸留操作が施されている。しかしながら、該ビニル化合物は、前記したように光や熱により重合してポリマー状物質を形成するため、蒸留工程において種々のトラブルを引き起こし、長期間の安定な連続運転を不可能にするなど、好ましくない事態を招来しやすい。

【0003】

したがって、このような事態を回避するために、これまで、重合防止剤の存在下に蒸留操作を行う方法がとられている。この重合防止剤としては、例えばハイドロキノン、メトキノン（p - メトキシフェノール）、p - t - ブチルカテコール、t - ブチルハイドロキノン、フェノチアジンなどが用いられている。しかしながら、アクリル酸やメタクリル酸などは極めて重合しやすい化合物であり、これらの重合防止剤では必ずしも十分な効果が得られていないのが実状である。

【0004】

ところで、ジブチルジチオカルバミン酸銅は、アクリル酸やメタクリル酸の液相における重合を極めて効果的に防止しうる化合物であることが知られているが、装置（例えば、材質 SUS316）を腐食するなどの致命的な欠点を有するため、工業化プラントにおいては使用が困難であった。

他方、ジチオカルバミン酸金属塩に、腐食抑制剤としてマンガン塩を組み合わせる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、この方法においても腐食抑制効果は不十分であり、満足しうるものではなかった。

【特許文献 1】特開平 5 - 51403 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような状況下で、ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸などの製造プロセスの蒸留系などにおいて、その重合を効果的に抑制するとともに、機器の腐食を防止し、長期間の安定な連続運転を可能とするビニル化合物の重合防止方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジブチルジチオカルバミン酸銅を代表とするジチオカルバミン酸金属塩の優れた重合防止効果に着目し、このも

10

20

30

40

50

のと、水をはじめとする特定の腐食防止性物質とを併用することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】

すなわち、本発明はビニル化合物の製造プロセスにおいてジチオカルバミン酸金属塩を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、ジチオカルバミン酸金属塩とともに、ビニル化合物に対して0.05～5重量%となるように水を共存させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法を提供するものである。

また、本発明はビニル化合物の製造プロセスにおいてジチオカルバミン酸銅を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、ジチオカルバミン酸銅とともに、(イ)無機酸又はその塩、(ロ)芳香族カルボン酸又はその塩及び(ハ)亜鉛を含む塩の中から選ばれた少なくとも一種の腐食防止性物質を共存させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法をも提供するものである。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、ビニル化合物に、特にアクリル酸やメタクリル酸の製造プロセスにおける蒸留系などにおいて、その重合を効果的に抑制しうるとともに、機器の腐食を防止することができ、長期間の安定な連続運転が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

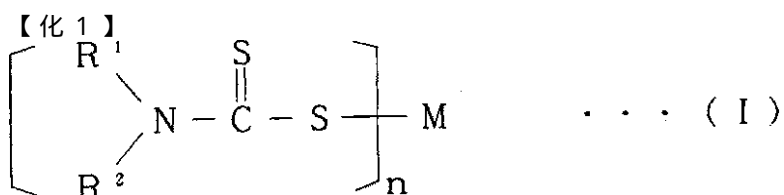
【0009】

本発明の方法が適用できるビニル化合物としては、例えばスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどが挙げられるが、これらの中で、特にアクリル酸及びメタクリル酸が好適である。

20

本発明においては、上記ビニル化合物の重合防止剤として、ジチオカルバミン酸金属塩が用いられる。このジチオカルバミン酸金属塩としては、例えば一般式(I)で表される構造のものを用いることができる。

【0010】



30

【0011】

上記一般式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基である。炭素数1～8のアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。 R^1 及び R^2 はたがい同一であっても異なってもよい。Mは金属を示し、例えばニッケル、亜鉛、銅、鉄、遷移金属(Mn, Coなど)などである。また、nは金属Mの価数を示す。

【0012】

40

上記一般式(I)で表されるジチオカルバミン酸金属塩としては、例えばジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシルジチオカルバミン酸銅、ジフェニルジチオカルバミン酸銅、メチルエチルジチオカルバミン酸銅、メチルプロピルジチオカルバミン酸銅、メチルブチルジチオカルバミン酸銅、メチルペンチルジチオカルバミン酸銅、メチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、メチルフェニルジチオカルバミン酸銅、エチルプロピルジチオカルバミン酸銅、エチルブチルジチオカルバミン酸銅、エチルペンチルジチオカルバミン酸銅、エチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、エチルフェニルジチオカルバミン酸銅、プロピルブチルジチオカルバミン酸銅、プロピルペンチルジチオカルバミン酸銅、プロピルヘキシルジチオカルバミン酸銅、プロピルフェニル

50

ルジチオカルバミン酸銅，ブチルペンチルジチオカルバミン酸銅，ブチルヘキシルジチオカルバミン酸銅，ブチルフェニルジチオカルバミン酸銅，ペンチルヘキシルジチオカルバミン酸銅，ペンチルフェニルジチオカルバミン酸銅，ヘキシルフェニルジチオカルバミン酸銅，及びこれらの銅塩に対応するニッケル塩，亜鉛塩，鉄塩，各種遷移金属（Mn, Coなど）塩などが挙げられる。これらのジチオカルバミン酸金属塩の中で、ジチオカルバミン酸銅塩が好ましく、特にジブチルジチオカルバミン酸銅が好適である。

上記ジチオカルバミン酸金属塩は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その添加量は、通常ビニル化合物に対して0.01～1重量%、好ましくは0.05～0.5重量%の範囲で選ばれる。この量が0.01重量%未満では重合防止効果が十分に発揮されない。また、1重量%を超えると量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる。

10

【0013】

本発明の方法においては、機器の腐食を抑制するために、前記ジチオカルバミン酸金属塩とともに、水を共存させてもよい。この場合、水の量は、ビニル化合物に対して0.05～5重量%の範囲になるように調整することが必要である。この水の量が0.05重量%未満では腐食抑制効果が十分に発揮されない。一方、5重量%を超えるとその分離に多大のエネルギーコストがかかり、経済的に不利となる。腐食防止性及び経済性の面から、好ましい水の量は、ビニル化合物に対し、0.07～0.5重量%の範囲である。

【0014】

また、本発明の方法においては、機器の腐食を抑制するために、腐食抑制物質として、（イ）無機酸又はその塩，（ロ）芳香族カルボン酸又はその塩及び（ハ）亜鉛を含む塩の中から選ばれた少なくとも一種を用いてもよい。

20

この腐食抑制物質において、（イ）成分として用いられる無機酸のうちオキソ酸が好ましく、具体的にはホウ酸，リン酸，硝酸，硫酸などが挙げられ、その中で特にリン酸が好ましい。またその塩としては、ニッケル塩，亜鉛塩，銅塩，鉄塩，各種遷移金属（Mn, Coなど）塩などが挙げられる。さらに、（ロ）成分として用いられる芳香族カルボン酸又はその塩としては、例えば安息香酸，ナフタレンカルボン酸，サリチル酸，p - ヒドロキシ安息香酸，オキシナフトエ酸など、又はこれらのニッケル塩，亜鉛塩，銅塩，鉄塩，各種遷移金属（Mn, Coなど）塩などが挙げられる。一方、（ハ）成分の亜鉛を含む塩としては、例えばギ酸亜鉛，酢酸亜鉛，ジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

30

【0015】

これらの腐食防止性物質は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、ビニル化合物に対して0.001～5重量%の範囲にあるのが望ましい。この量が0.001重量%未満では腐食抑制効果が十分に発揮されず、また5重量%を超えると量の割には効果の向上はあまりみられず、むしろ他の不都合が生じるおそれがある。腐食抑制を効果的にやり、かつ他の不都合をもたらさない点から、腐食防止性物質の好ましい使用量は、ビニル化合物に対して好ましくは0.01～3重量%、特に好ましくは0.1～1重量%の範囲である。

【0016】

なお、腐食防止性物質として、無機酸のうちのオキソ酸、特にリン酸を用いる場合、このリン酸の使用量は、前述したジチオカルバミン酸金属塩、特にジチオカルバミン酸銅塩に対して0.1以上（重量比）であることが好ましい。

40

本発明の方法においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ、他の公知の重合防止剤、例えばハイドロキノン，メトキノン，p - t - ブチルカテコール，t - ブチルハイドロキノン，フェノチアジンなどを添加することができる。

【0017】

本発明の方法においては、前記ジチオカルバミン酸金属塩及び水、又はジチオカルバミン酸金属塩及び腐食防止性物質を含むビニル化合物の処理温度は、ビニル化合物の種類により異なるが、アクリル酸やメタクリル酸の場合は、通常50～130の範囲である。処理温度がこの範囲にあれば、重合防止効果及び腐食防止効果が十分に発揮される。

50

【実施例】

【0018】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】

比較例 1

還流管付500ミリリットルセパラブルフラスコに、酸化被膜処理を施したSUS316テストピース（40×15×3mm）とアクリル酸200ミリリットルを仕込み、減圧下にフラスコ内温を110 に保持して還流状態とした。このフラスコに、重合防止剤としてジブチルジチオカルバミン酸銅を3,500重量ppm（対アクリル酸）溶解させたアクリル酸（アクリル酸中の水含有量210重量ppm）を40ミリリットル／時間で連続的に供給及び抜き出しを行った。その結果、腐食によるテストピースの10日間での重量減少量は0.334gであった。

10

【0020】

比較例

比較例 1 において、ジブチルジチオカルバミン酸銅の代わりに、重合防止剤としてフェノチアジンをを用いた以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間での腐食によるテストピースの重量減少量は認められなかった。

この比較例 2 と比較例 1 との比較により、ジブチルジチオカルバミン酸銅は、腐食性を有していることが分かる。

【0021】

20

比較例 3

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、酢酸マンガンを3,630重量ppm（対アクリル酸）を溶解させ（アクリル酸中の水含有量240重量ppm）、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.080gであった。

【0022】

実施例 1 及び 2

比較例 1 において、アクリル酸中の水含有量を、それぞれ910重量ppm及び1740重量ppm（対アクリル酸）とした以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は、それぞれ0.005g及び0.001g以下であった。

30

【0023】

実施例 3

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛3,500重量ppm（対アクリル酸）を溶解させ、かつ水含有量を970重量ppm（対アクリル酸）として、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.001gであった。

【0024】

実施例 4

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、リン酸亜鉛1,700重量ppm（対アクリル酸）を溶解させ（アクリル酸中の水含有量140重量ppm）、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.009gであった。

40

【0025】

実施例 5

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、リン酸8,500重量ppm（対アクリル酸）を溶解させ（アクリル酸中の水含有量322重量ppm）、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.001gであった。

【0026】

実施例 6

50

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、ホウ酸 3,300 重量 ppm (対アクリル酸) を溶解させ (アクリル酸中の水含有量 200 重量 ppm)、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10 日間でのテストピースの重量減少量は 0.001g であった。

【0027】

実施例 7

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅とともに、安息香酸 10,000 重量 ppm (対アクリル酸) を溶解させ (アクリル酸中の水含有量 135 重量 ppm)、フラスコに供給した以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10 日間でのテストピースの重量減少量は 0.002g であった。

10

これらの結果を第 1 表に示す。なお、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1,3 のすべてにおいて、アクリル酸の重合は認められなかった。ただし、比較例 2 においてはアクリル酸が重合する兆候が認められた。

【0028】

【表 1】

第 1 表 - 1

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
含有量 (重量 ppm)	重合防止剤	ジブチルジチオカルバミン酸銅	3.500	—	3.500
		フェノチアジン	—	3.500	—
	水		210	90	240
	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛		—	—	—
	リン酸亜鉛		—	—	—
	リン酸		—	—	—
	ホウ酸		—	—	—
	安息香酸		—	—	—
	酢酸マンガン		—	—	3.630
SUS 316 テストピースの10日間での重量減少量 (g)			0.334	< 0.001	0.080

20

30

【0029】

【表 2】

第 1 表 - 2

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
含有量 (重量 ppm)	重合防止剤	ジブチルジチオカルバミン酸銅	3,500	3,500	3,500	3,500
		フェノチアジン	—	—	—	—
	水		910	1,740	970	140
	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛		—	—	3,500	—
	リン酸亜鉛		—	—	—	1,700
	リン酸		—	—	—	—
	ホウ酸		—	—	—	—
	安息香酸		—	—	—	—
	酢酸マンガン		—	—	—	—
	SUS 316 テストピースの 10日間での重量減少量 (g)			0.005	<0.001	0.001

【 0 0 3 0 】

【 表 3 】

第 1 表 - 3

			実施例 5	実施例 6	実施例 7
含有量 (重量 ppm)	重合防止剤	ジブチルジチオカルバミン酸銅	3,500	3,500	3,500
		フェノチアジン	—	—	—
	水		322	200	135
	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛		—	—	—
	リン酸亜鉛		—	—	—
	リン酸		8,500	—	—
	ホウ酸		—	3,300	—
	安息香酸		—	—	10,000
	酢酸マンガン		—	—	—
	SUS 316 テストピースの 10日間での重量減少量 (g)			0.001	0.001

【 0 0 3 1 】

〔 注 〕 含有量 (重量 ppm) はアクリル酸に対する値である。

【 0 0 3 2 】

実施例 8

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅を500重量ppm（対アクリル酸）溶解させるとともに、リン酸50重量ppm（対アクリル酸）を溶解させてフラスコに供給したこと、及びフラスコ内温を130 に保持したこと以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.001gであった。

【 0 0 3 3 】

実施例 9

比較例 1 において、アクリル酸にジブチルジチオカルバミン酸銅を15,000重量ppm（対アクリル酸）溶解させるとともに、リン酸4,000重量ppm（対アクリル酸）を溶解させてフラスコに供給したこと、及びフラスコ内温を130 に保持したこと以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースに重量減少量は0.022gであった。

【 0 0 3 4 】

実施例10～20

比較例 1 において、アクリル酸に、第 2 表に示す所定量のジブチルジチオカルバミン酸銅及びリン酸を溶解させてフラスコに供給したこと以外は、比較例 1 と同様にして実験を行った。その結果、10日間でのテストピースの重量減少量は0.001gであった。

【 0 0 3 5 】

【表 4】

第 2 表

	ジブチルジチオカルバミン酸銅 の含有量（重量ppm）	リン酸の含有量 （重量ppm）
実施例 1 0	3 0 0	1 0 0
実施例 1 1	3 0 0	4 0 0
実施例 1 2	5 0 0	6 0 0
実施例 1 3	3 5 0 0	1 0 0
実施例 1 4	3 5 0 0	4 0 0
実施例 1 5	3 5 0 0	9 0 0
実施例 1 6	3 5 0 0	4 0 0 0
実施例 1 7	3 5 0 0	8 5 0 0
実施例 1 8	7 0 0 0	8 5 0 0
実施例 1 9	1 0 0 0 0	1 3 0 0
実施例 2 0	1 5 0 0 0	2 0 0 0 0

【 0 0 3 6 】

〔注〕含有量（重量ppm）はアクリル酸に対する値である。

フロントページの続き

(72)発明者 富田 幸次
山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 出光石油化学株式会社内

審査官 爾見 武志

(56)参考文献 特開平 5 - 5 1 4 0 3 (J P , A)
特開昭 5 0 - 1 0 1 3 1 3 (J P , A)
特開昭 6 0 - 2 0 2 8 3 4 (J P , A)
特開昭 4 9 - 8 5 0 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C07C 57/075
C07B 63/04
C08F 2/00