(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4412019号
(P4412019)
(45)発行日　平成22年2月10日(2010.2.10)　(24)登録日　平成21年11月27日(2009.11.27)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 67/62 (2006.01)　C07C 67/62
C07C 69/54 (2006.01)　C07C 69/54　Z

請求項の数 1　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2004-83954(P2004-83954)
(22)出願日　平成16年3月23日(2004.3.23)
(65)公開番号　特開2005-272308(P2005-272308A)
(43)公開日　平成17年10月6日(2005.10.6)
審査請求日　平成18年9月28日(2006.9.28)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100097928
弁理士　岡田　数彦
(72)発明者　矢田　修平
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　小川　寧之
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】（メタ）アクリル酸およびそのエステルの取り扱い装置の閉塞防止方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルを取り扱う装置の気相部に接続され且つ測定機器が設置されたノズル又は配管に重合禁止作用を有するガスとして、窒素、アルゴン、二酸化炭素、酸素ガスおよび窒素酸化物の一種以上を含有するガスを吹き込んでその閉塞を防止する方法であって、上記の重合禁止作用を有するガスを気相部の温度と同じか又は３０℃以下の範囲の高い温度で吹き込むことを特徴とする（メタ）アクリル酸及びそのエステルの取り扱い装置の閉塞防止方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、（メタ）アクリル酸およびそのエステルの取り扱い装置の閉塞防止方法に関し、詳しくは、（メタ）アクリル酸およびそのエステルを取り扱う装置の気相部に接続されたノズル又は配管に重合禁止作用を有するガスを吹き込んでその閉塞を防止する方法に関する。なお、本明細書における（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、（メタ）アクリル酸エステルは、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの総称である。
【背景技術】
【０００２】
（メタ）アクリル酸およびそのエステルは重合し易い化合物である。その製造または使

用の工程においては、蒸留塔、蒸発器、熱交換器、タンク等の取り扱い装置内でしばしば重合が起こり、運転の停止を余儀なくされることがある。

【０００３】

（メタ）アクリル酸およびそのエステルを取り扱う装置を連続的に安定して運転するためには、圧力や温度、液レベル等のプロセス状態の測定が必要不可欠である。プロセス状態を測定するために、前記機器にノズル等を介して測定機器が設置されている。そして、このノズル等に（メタ）アクリル酸またはそのエステルの重合体の生成が見られ、特に、気相部に接続されたノズル等に多く見られる。

【０００４】

上述の様な重合体の生成を防止するために、装置内にハイドロキノン、銅含有化合物などの重合禁止剤が導入される。しかしながら、これら重合禁止剤は液相にのみ存在し、気相には含まれていない。気相中での重合体の生成を防止するために、重合禁止作用を有するガスとして、酸素を含有するガス、例えば、窒素、炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガスと空気とを混合した混合ガス又は空気を装置内に吹き込むことが知られている。

【特許文献１】特開２００３－２３１６６１号公報

【０００５】

しかしながら、実際には、（メタ）アクリル酸またはそのエステルの重合体によるトラブルが完全に防止されておらず、その原因は、本発明者らの知見によれば、供給した重合禁止作用を有するガスの温度が低いため、（メタ）アクリル酸またはそのエステルの凝縮することによるものであり、気相部に生成した重合禁止剤を含まない凝縮液によって重合体が生成している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、（メタ）アクリル酸およびそのエステルを取り扱う装置の気相部に接続されたノズル又は配管の閉塞が防止されて、長期間連続して安定して装置の運転をすることが出来る（メタ）アクリル酸及びそのエステルの取り扱い装置の閉塞防止方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨は、（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルを取り扱う装置の気相部に接続され且つ測定機器が設置されたノズル又は配管に重合禁止作用を有するガスとして、窒素、アルゴン、二酸化炭素、酸素ガスおよび窒素酸化物の一種以上を含有するガスを吹き込んでその閉塞を防止する方法であって、上記の重合禁止作用を有するガスを気相部の温度と同じか又は３０℃以下の範囲の高い温度で吹き込むことを特徴とする（メタ）アクリル酸及びそのエステルの取り扱い装置の閉塞防止方法に存する。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、（メタ）アクリル酸およびそのエステルの取り扱い装置に接続されるノズル又は配管の重合物などによる閉塞を効率的に防止することにより、（メタ）アクリル酸またはそのエステルの取り扱い装置を長期間安定して効率的に運転できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、アクリル酸の一般的な製造方法について説明する。アクリル酸は、例えば、次の（１）～（３）の何れかの方法で製造することが出来る。

【００１０】

（１）プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインを接触気相酸化する酸化工程、得られたアクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集す

る捕集工程、得られたアクリル酸水溶液から抽出溶剤を使用してアクリル酸を抽出する抽出工程、得られたアクリル酸含有液を蒸留処理してアクリル酸と溶剤を分離した後、軽沸点成分を除去する工程、および、更に蒸留処理する精留工程から成る方法。

【００１１】

（２）プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインを接触気相酸化する酸化工程、得られたアクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する捕集工程、得られたアクリル酸水溶液を共沸分離塔内で、共沸溶剤の存在下、蒸留して塔底からアクリル酸含有液を取り出す共沸分離工程、得られたアクリル酸含有液を蒸留処理して酢酸を除去する分離工程、および、更に蒸留処理する精留工程から成る方法。

【００１２】

（３）プロパン、プロピレン及び／又はアクロレインを接触気相酸化する酸化工程、得られたアクリル酸含有ガスを有機溶媒と接触させてアクリル酸をアクリル酸有機溶媒溶液として捕集すると共に、水、酢酸などを同時に除去する捕集／分離工程、および、得られたアクリル酸有機溶媒溶液を蒸留処理する工程から成る方法。

【００１３】

（メタ）アクリル酸エステルの製造工程の詳細な説明は省略するが、（メタ）アクリル酸エステルは、例えば、有機酸、カチオン性イオン交換樹脂などを触媒として（メタ）アクリル酸とアルコールを反応させるエステル化反応工程、得られた粗（メタ）アクリル酸エステル液を抽出、蒸発、蒸留処理する工程により塔頂留分として得られる。

【００１４】

得られる（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸ｎ－ノニル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメトキシアミノエチル等である。

【００１５】

本発明における（メタ）アクリル酸およびそのエステルの取り扱い装置（以下、「取り扱い装置」と略称す）としては、（メタ）アクリル酸およびそのエステルを製造、保管する時に使用される全ての装置が含まれる。例えば、反応器、蒸留塔、捕集塔、蒸発器、熱交換器、タンク、抽出槽、分解反応器などが挙げられる。これら中では、蒸留塔や分解反応器、特に蒸留塔が代表的である。

【００１６】

蒸留塔としては、多孔板塔、泡鐘塔、充填塔、これらの組合せ型（例えば、多孔板塔と充填塔との組合せ）等があり、また、溢流堰やダウンカマーの有無は区別されず、何れも使用できる。

【００１７】

蒸留塔に使用されるトレイとしては、ダウンカマーのある泡鐘トレイ、多孔版トレイ、バルブトレイ、スーパーフラックトレイ、マックスフラクストレイ、ダウンカマーの無いデユアルトレイ等が挙げられる。

【００１８】

蒸留塔に使用される充填物としては、円柱状、円筒状、サドル型、球状、立方体状、角錐体状など従来から使用されている充填物の他に、近年、高性能充填物として特殊形状を有する規則的または不規則的充填物が挙げられる。

【００１９】

規則充填物としては、スルザー・ブラザース（株）製のスルザーパック、住友重機械工業（株）製の住友スルザーパッキング、三井物産（株）製のテクノパック等のガーゼ型規則充填物、住友重機械工業（株）製のメラパック、三井物産（株）製のテクノパック、三菱化学エンジニアリング（株）製のエムシーパックなどのシート型規則充填物、コーク（株）製のフレキシグリッド等のグリッド型規則充填物などが挙げられる。また、グリッチ

（株）製のジェムパック、モンツ（株）製のモンツパック、東京特殊金網（株）製のグッドロールパッキング、日本ガイシ（株）製のハニカムパック、ナガオカ（株）製のインパルスパッキングなどが挙げられる。

【００２０】

不規則充填物としては、ラシヒリング、ＢＡＳＦ（株）製のポーリング、マストランスファー（株）製のカスケードミニリング、ノートン（株）製のＩＭＴＰ、ノートン（株）製のインタロックスサドル、日鉄化工機（株）製のテラレット、日揮（株）製のフレキシリング等が挙げられる。

【００２１】

上述の充填物は、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、従来使用されているトレイと組み合わせて使用してもよい。

【００２２】

上述の蒸留塔の操作条件は、蒸留原料の組成、回収率、留出アクリル酸の純度などにより異なる。しかしながら、アクリル酸は易重合性化合物であるため、蒸留温度および圧力は、それぞれ極力低温で低圧に設定することが好ましい。具体的には、塔底温度は、通常６０～１００℃、塔頂圧力は、通常１～２７ｋＰａである。

【００２３】

なお、蒸留に際しては、（メタ）アクリル酸およびそのエステルの重合物の発生を抑制するために、公知の重合禁止剤を添加する。重合禁止剤としては、第３ブチルニトロオキシド、２，２，６，６－テトラメチル－４－ヒドロキシピペリジル－１－オキシル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジル－１－オキシル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシル、４，４’、４’’－トリス１－（２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシル）フォスファイト等のＮ－オキシル化合物、、ハイドロキノン、メトキノン、ピロガロール、カテコール、レゾルシン等のフェノール化合物、フェノチアジン、ビス－（α－メチルベンジル）フェノチアジン、３，７－ジオクチルフェノチアジン、ビス－（α－ジメチルベンジル）フェノチアジン等のフェノチアジン化合物、塩化第２銅、酢酸銅、炭酸銅、アクリル酸銅、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、ジブチルジチオカルバミン酸銅などの銅化合物が挙げられる。これらの重合禁止剤は、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００２４】

前記の取り扱い装置の気相部に設置されているノズル又は配管には、（メタ）アクリル酸およびそのエステルのプロセス状態、例えば、圧力、温度、液レベル等を監視する測定装置が取付けられている。測定装置としては、圧力計、液面計、温度計、酸素濃度計、ｐＨメータ等の分析計などが挙げられる。

【００２５】

圧力計として、ダイヤフラム式圧力計、ベローズ式圧力計、ブルドン管式圧力計などが挙げられる。温度計としては、熱電対温度計、抵抗対温度計、バイメタル式温度計などが挙げられる。液面計としては、圧力式液面計、差圧式液面計、ゲージグラス液面計などが挙げられる。

【００２６】

なお、前記の取り扱い装置本体、ノズル、リボイラ、コンデンサー、ベントガスコンデンサー、還流槽、配管、付帯機器としてのポンプ等の材質は、取り扱う化合物とその温度条件で耐食性を示す材質であれば、特に制限されることはない。例えば、炭素鋼、ＳＵＳ３０４，ＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ３１７、ＳＵＳ３１７Ｌ、ＳＵＳ３２７、ハステロイ類などが使用される。

【００２７】

前記の取り扱い装置のノズル又は配管を閉塞させる重合体とは、ミカエル付加物などから誘導される（メタ）アクリル酸若しくはそのエステルの多量体または（メタ）アクリル酸若しくはそのエステルのラジカル重合物などが挙げられる。

【００２８】
ミカエル付加物としては、（ｉ）アクリル酸ミカエル付加物、（ｉｉ）アクリル酸エステルミカエル付加物、（ｉｉｉ）アルコールのミカエル付加物などが挙げられる。そして、（ｉ）アクリル酸ミカエル付加物としては、アクリル酸２量体（以下、「ダイマー」と略称す）、アクリル酸３量体（以下、「トリマー」と略称す）、アクリル酸４量体（以下、「テトラマー」と略称す）、β－ヒドロキシプロピオン酸などが例示される。
【００２９】
また、（ｉｉ）アクリル酸エステルミカエル付加物は、炭素数が２～８のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル等の上述のアクリル酸エステルにアクリル酸が付加した化合物であり、具体的には、β－アクリロキシプロピオン酸メチル、β－アクリロキシプロピオン酸エチル、β－アクリロキシプロピオン酸ブチル、β－アクリロキシプロピオン酸２エチルヘキシル等のβ－アクリロキシプロピオン酸エステル類などが挙げられる。（ｉｉｉ）アルコールのミカエル付加物は、アルコールまたは水がアクリル酸エステルに付加した化合物であり、具体的には、β－アルコキシプロピオン酸エステル、ダイマー、トリマーまたはテトラマーのエステル体、β－ヒドロキシプロピオン酸、β－ヒドロキシプロピオン酸エステル類などが挙げられる。
【００３０】
（メタ）アクリル酸またはそのエステルのラジカル重合物とは、（メタ）アクリル酸またはそのエステルのＣ＝Ｃ結合が開裂、結合することにより生成したポリ（メタ）アクリル酸またはそのエステルである。（メタ）アクリル酸エステルの製造工程においては、原料に（メタ）アクリル酸が使用されることから、形成されるラジカル重合物は、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルの共重合物となる場合もある。また、これらのラジカル重合物に（メタ）アクリル酸またはそのエステルがミカエル付加した重合物も形成されることがある。
【００３１】
本発明に係る閉塞防止方法は、重合禁止作用を有するガスを取り扱い装置の気相部に接続されたノズル又は配管に気相部の温度以上の条件で吹き込むことを特徴とする。
【００３２】
本発明に係る閉塞防止方法の一例を図１を参照して説明する。図１は、蒸留装置の付属設備に閉塞防止用ガスの吹き込み口を取付けた状態の一例を示す一部断面説明図である。
【００３３】
蒸留塔（１０）の気相部を構成する塔壁（１１）には、測定装置（３）がノズル（２）を介して設けられている。ノズル（２）には、気体吹き込み口（４）が設けられており、重合禁止作用を有するガスが気相部の温度以上の条件でノズル（２）内に吹き込まれる。
【００３４】
重合禁止作用を有するガスとしては、酸素ガス及び／又は窒素酸化物を含有するガスである。具体的には、不活性ガスと窒素酸化物および／または空気との混合ガス、空気などが挙げられる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、二酸化炭素、スチーム等が挙げられる。
【００３５】
不活性ガスと酸素および／または窒素酸化物とを併用する場合、不活性ガスと酸素および／または窒素酸化物との割合（体積比）は、通常２／９８～９６／４である。
【００３６】
重合禁止作用を有するガスの温度は、気相部の温度以上であり、好ましくは取り扱い装置の気相部の温度よりも０～３０℃高い温度である。吹き込むガスの温度が気相部の温度未満の場合は、（メタ）アクリル酸及びそのエステルの凝縮が起る。
【００３７】
重合禁止作用を有するガスの加熱方法は、必要な温度を確保できる方法であれば、特に制限されることはなく、例えば、熱交換器による加熱方法、プロセス中またはプロセス外で発生した加温ガスの混合方法などの何れの方法でも良い。熱交換器としては、竪型固定

管板型熱交換器、横型固定管板型熱交換器、Ｕ字管型熱交換器、２重管型熱交換器、スパイラル型熱交換器、角ブロック型熱交換器、プレート型熱交換器などが挙げられる。

【００３８】

重合禁止作用を有するガスの吹き込み速度は、必要な温度が維持されれば、特に制限されることはない。また、吹き込みノズルの径、設置角度なども、必要な温度が維持されれば、特に制限されることはない。

【実施例】

【００３９】

以下、本発明を、実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【００４０】

実施例１：

塔径１４００ｍｍの蒸留塔に酢酸２．９重量％およびトルエン６重量％を含むアクリル酸溶液を７．５ｔ／ｈの割合で導入し、塔頂圧力６ｋＰａ、塔頂温度５０℃、塔底温度９２℃で運転して、塔底よりトルエン及び酢酸を含まないアクリル酸を得た。この蒸留塔の塔上部および塔下部の気相部に設置された３／４インチのノズルに圧力計を取付け、塔上部に設置されたノズルには温度５３℃の空気（酸素濃度２１モル％）及び塔下部に設置されたノズルには温度９８℃の空気（酸素濃度２１モル％）をそれぞれ０．０２ｍ／秒の流速で吹き込み口からノズルに連続的に吹き込みながら運転を継続したところ、６ヶ月間安定運転を達成した。

【００４１】

比較例１：

吹き込み口からノズルに吹き込んだ空気の温度を（外気温であった）２４℃にした以外は実施例１と同様な操作を行った。運転開始２週間後から圧力計の圧力指示が徐々に上昇したので、運転開始から４週間後に運転を停止し点検を行ったところ、アクリル酸の重合体でノズルが閉塞していた。

【００４２】

実施例２：

実施例１と同じ蒸留装置を用い、エタノール０．３重量％および水１．８重量％を含むアクリル酸エチルエステル溶液を６ｔ／ｈの割合で導入し、塔頂圧力６３ｋＰａ、塔頂温度７６℃、塔底温度９０℃で運転して、塔底よりエタノール及び水を含まないアクリル酸エチルエステルを得た。この蒸留塔の塔上部および塔下部の気相部に設置された３／４インチのノズルに圧力計を取付け、塔上部に設置されたノズルには温度７８℃の混合ガス（酸素濃度６モル％、窒素９４モル％）及び塔下部に設置されたノズルには温度９５℃の混合ガス（酸素濃度６モル％、窒素９４モル％）をそれぞれ０．０１ｍ／秒の流速で吹き込み口からノズルに連続的に吹き込みながら運転を継続したところ、３ヶ月間安定運転を達成した。

【００４３】

比較例２：

吹き込み口からノズルに吹き込んだ空気の温度を（外気温であった）２４℃にした以外は実施例２と同様な操作を行った。運転開始３週間後から圧力計の圧力指示が徐々に上昇したので、運転開始から５週間後に運転を停止し点検を行ったところ、アクリル酸エチルの重合体でノズルが閉塞していた。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】本蒸留装置の付属設備に閉塞防止用ガスの吹き込み口を取付けた状態の一例を示す一部断面説明図

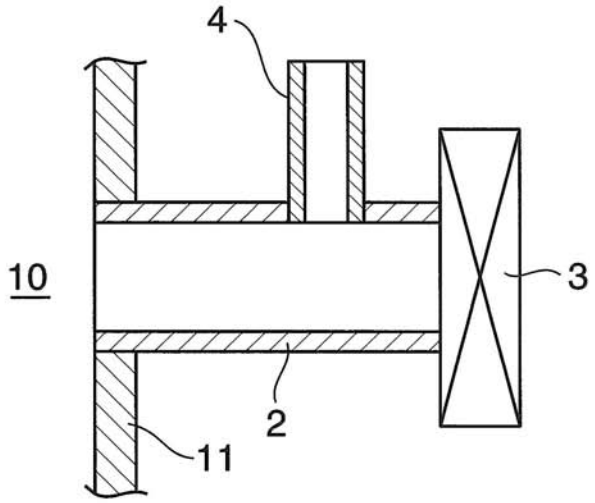
【符号の説明】

【００４５】

１０：蒸留塔

１１：塔壁
２　：ノズル
３　：測定装置
４　：吹き込み口

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　芳郎
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　野口　勝彦

(56)参考文献　国際公開第０３／０３１３８４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　６７／６２
Ｃ０７Ｃ　６９／５４