

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年5月7日(07.05.2015)

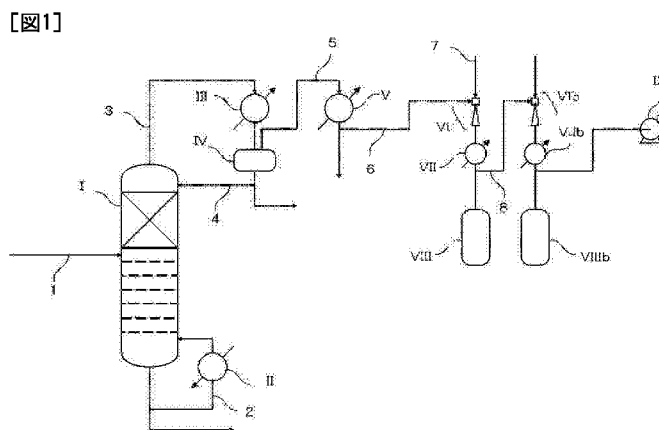


(10) 国際公開番号  
WO 2015/064563 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 51/44 (2006.01) F04F 5/20 (2006.01)  
C07C 57/07 (2006.01) F04F 5/44 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078603
  - (22) 国際出願日: 2014年10月28日(28.10.2014)
  - (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 2013-224082 2013年10月29日(29.10.2013) JP
  - (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 小川 寧之(OGAWA, Yasushi); 〒5108530 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: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 アクロポリス21ビル6階 Tokyo (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: VACUUM DISTILLATION METHOD FOR EASILY POLYMERIZABLE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: 易重合性化合物の減圧蒸留の方法およびアクリル酸の製造方法



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide a method that, in a vacuum distillation step for an easily polymerizable compound, when using a steam ejector as the vacuum device, prevents clogging of the steam ejector by polymers of the easily polymerizable compound. The problem addressed by the present invention is also to provide a method that, using the abovementioned method, produces acrylic acid, which is one easily polymerizable compound. The abovementioned problem is solved by means of a method for producing acrylic acid and containing a step for vacuum distillation by means of a steam ejector of acrylic acid obtained by means of a gas-phase contact oxidation reaction with propane, propylene, or acrolein as the starting material, wherein the vacuum distillation step contains a step for heating the outer surface of the steam ejector. Also, the abovementioned problem is solved by means of a vacuum distillation method for acrylic acid or an acrylic acid ester using a steam ejector, wherein a step is contained for heating the outer surface of the steam ejector.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/064563 A1



---

本発明は、易重合性化合物の減圧蒸留工程にて、減圧装置としてスチームエジェクタが用いられる際、易重合性化合物の重合によるスチームエジェクタの閉塞を防ぐ方法の提供を課題とする。また、該方法を用いた、易重合性化合物の一つであるアクリル酸の製造方法の提供を課題とする。プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸をスチームエジェクタにより減圧蒸留する工程を含むアクリル酸の製造方法であって、該減圧蒸留工程が、該スチームエジェクタの外面を加熱する工程を含む、アクリル酸の製造方法により、上記課題を解決する。また、スチームエジェクタを用いたアクリル酸又はアクリル酸エステルの減圧蒸留の方法であって、該スチームエジェクタの外面を加熱する工程を含む、方法により、上記課題を解決する。

## 明 細 書

発明の名称：

易重合性化合物の減圧蒸留の方法およびアクリル酸の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、易重合性化合物の減圧蒸留の方法およびアクリル酸の製造方法に関する。詳しくは、易重合性化合物の減圧蒸留において、減圧装置としてスチームエジェクタが用いられ、スチームエジェクタ内部で易重合性化合物の重合を防ぐ方法に関する。また、該方法を用いた、易重合性化合物の一つであるアクリル酸の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] アクリル酸を製造する方法としては、プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応によって生成したアクリル酸含有ガスを水等の捕集溶剤に捕集し、得られたアクリル酸溶液からアクリル酸を分離し、分離したアクリル酸を減圧蒸留によって精製する方法が一般に知られている。

[0003] また、アクリル酸エステルを製造する方法としては、精製アクリル酸とアルコールとのエステル化反応により粗アクリル酸エステルとし、該粗アクリル酸エステルを蒸留精製する方法、またはアクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応により粗アクリル酸エステルとし、得られた粗アクリル酸エステルを蒸留精製する方法等が知られている。

[0004] アクリル酸類は易重合性化合物であり、アクリル酸類溶液の精製工程、特に多くの加熱を伴う蒸留工程において重合が起こり易い。そのため、蒸留塔におけるアクリル酸類の重合対策として、重合防止剤や分子状酸素などが供給されると共に、蒸留塔内温度を下げるために塔内を減圧するなどの方法が用いられている。

[0005] 蒸留塔からの留出ガスは熱交換器で冷却されて凝縮するが、一部の未凝縮ガスは減圧装置に吸引される。減圧装置としては、液封式真空ポンプやスチ

ームエジェクタが一般的に用いられる。しかし、この未凝縮ガス中にもアクリル酸が含まれるため、該減圧装置周りにおいてもアクリル酸の重合が起こり得る。

[0006] このとき、特許文献1（特開2000-344711号公報）では、スチームエジェクタに吸引したガスを、駆動蒸気と共にスチームエジェクタより排出し、次いで冷却する際、重合防止剤含有液を供給する方法が開示されている。

[0007] また、特許文献2（特開2005-289927号公報）では、スチームエジェクタより排出される蒸気と吸引ガスに対し、重合防止剤を加えることなく、40℃未満まで冷却することで、該凝縮液におけるアクリル酸の重合を防ぐ方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-344711号公報

特許文献2：特開2005-289927号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、上記特許文献1及び2に記載の発明は、スチームエジェクタを用いているものの、重合防止剤を加えることや冷却することによって易重合性化合物の重合を防止する方法を用いており、スチームエジェクタに特段の操作をして易重合性化合物の重合を防止しているわけではない。そのため、スチームエジェクタの閉塞により減圧が維持出来なくなった場合、減圧蒸留塔の運転を停止しなくてはならない。

[0010] スチームエジェクタ自体は小さな機器であり、該スチームエジェクタの閉塞時には、予備器に切り替えることで、蒸留塔の運転停止を回避することも出来るが、該切り替え時に生じる圧力の変動は、蒸留塔内における気液の流れを乱し、蒸留塔内の重合閉塞の引き金となる。また、閉塞部位の洗浄や解

体復旧等、作業者に大きな負荷がかかるという問題も生じていることから、根本的な解決が望まれる。

[0011] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものである。すなわち、易重合性化合物の減圧蒸留工程にて、減圧装置としてスチームエジェクタが用いられる際、易重合性化合物の重合によるスチームエジェクタの閉塞を防ぐ方法の提供を課題とする。また、該方法を用いた、易重合性化合物の一つであるアクリル酸の製造方法の提供を課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、スチームエジェクタの外면을加熱したところ、想定とは異なり、重合物の発生は抑制される方向に働くことを見出した。この事実を元に鋭意検討した結果、スチームエジェクタを用いて易重合性化合物の減圧蒸留を行う際に、該スチームエジェクタの外면을加熱することで、該スチームエジェクタ内への重合物付着が確実に防げることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明の第一の発明は、プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸をスチームエジェクタにより減圧蒸留する工程を含むアクリル酸の製造方法であって、該減圧蒸留工程が、該スチームエジェクタの外면을加熱する工程を含む、アクリル酸の製造方法である。

[0014] 第一の発明における前記スチームエジェクタの外面は、スチームトレースを用いて加熱することが好ましく、伝熱ヒーターを用いて加熱することも好ましい。

また、前記スチームエジェクタの外면을50℃以上に加熱することが好ましい。

また、前記スチームエジェクタは多段であることも好ましく、前記スチームエジェクタの下流に液封式の真空ポンプが配置されることも好ましい。

[0015] また本発明の第二の発明は、スチームエジェクタを用いた易重合性化合物の減圧蒸留の方法であって、該スチームエジェクタの外면을加熱する工程を

含む、方法である。

[0016] 第二の発明における前記易重合性化合物は、アクリル酸又はアクリル酸エステルであることが好ましく、プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸であることも好ましい。

また、前記スチームエジェクタの外表面は、スチームトレースを用いて加熱することが好ましく、伝熱ヒーターを用いて加熱することも好ましい。

また、前記スチームエジェクタの外表面を50℃以上に加熱することが好ましい。

また、前記スチームエジェクタは多段であることも好ましく、前記スチームエジェクタの下流に液封式の真空ポンプが配置されることも好ましい。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、易重合性化合物の減圧蒸留工程にて、減圧装置としてスチームエジェクタが用いられる際、易重合性化合物の重合によるスチームエジェクタの閉塞を防ぐ方法を提供することができる。また、該方法を用いた、易重合性化合物の一つであるアクリル酸の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明における減圧蒸留方法の一例を示す図である。

[図2]本発明におけるスチームエジェクタの一例を示す図である。

[図3]本発明におけるスチームエジェクタの外表面を加熱する方法の一例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、添付図面に基づいて本発明の方法を詳細に説明する。図1は、本発明の減圧蒸留方法の一例を示すフローシートである。

[0020] 原料(1)は易重合性化合物を含有する粗易重合性化合物含有液で、蒸留塔(1)に供給される。易重合性化合物としては、例えば、アクリル酸類、メタクリル酸類、スチレン類などが挙げられる。

- [0021] アクリル酸類とは、アクリル酸及びアクリル酸とアルコールとから得られるアクリル酸エステルを総称するものであり、そのうち少なくとも一種を指す。例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸メトキシエチル等が挙げられる。このうち、アクリル酸としては、プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸であることが好ましい。
- [0022] また、メタクリル酸類とは、メタクリル酸及びメタクリル酸とアルコールとから得られるメタクリル酸エステルを総称するものであり、そのうち少なくとも一種を指す。例えば、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。
- [0023] また、スチレン類とは、スチレン及び置換基を有するスチレン化合物を総称するものであり、そのうち少なくとも一種を指す。例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラクロロエチレン、パラメトキシスチレン等が挙げられる。
- [0024] 蒸留塔のタイプとしては、棚段塔や充填物塔、或いはその組合せ型（充填物と棚段、複数種の棚段、複数種の充填物）等が挙げられる。
- [0025] 棚段の種類としては、最も汎用的なシーブトレイをはじめ、ダウンカマーを有さず、液やガスの滞留部の少ないデュアルフロートレイやディスクアンドーナツトレイ、ターボグリッドトレイ等が挙げられる。
- [0026] 滞留部の少ない棚段は、重合物による閉塞を起こしにくいという利点を有するが、そのシンプルな構造上、気液接触の効率が低くなりがちであることから多段であることが好ましい。このとき、棚段の段数は、蒸留分離に必要な理論段数を得る観点から、通常3以上であり、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上である。一方で、段数の増加と共にガスは中心部に集まり、反対に液は外側に集まっていき、気液接触の効率が低下してしまうので、通常60以下であり、好ましくは40以下であり、より好ましくは30以下である。

[0027] 充填物塔に用いられる充填物は、規則充填物と不規則充填物に大別される。

規則充填物として例えば、スルザーパッキング（スルザーケムテック社製）、テクノパック（三冷テクノ社製）等のガーゼ型規則充填物、メラパック（スルザーケムテック社製）、テクノパック（三冷テクノ社製）、エムシーパック（三菱化学エンジニアリング社製）等のシート型規則充填物、フレキシグリッド（コークグリッチ社製）等のグリッド型規則充填物等が挙げられる。その他、金属線を束ねて編まれたグッドロールパッキング（トウトクエンジ社製）、金属線を垂直に多数配したスーパーHパック（ナガオカ社製）等が挙げられる。

[0028] また、不規則充填物としては、カスケードミニリング、IMTP、インタロックス（コークグリッチ社製）、テラレット（月島環境エンジニアリング社製）、フレキシリング（日揮社製）等が挙げられる。

[0029] 蒸留塔（1）の塔底から抜き出された液（2）の一部は、リボイラ（11）に供給され、加熱された後、蒸留塔（1）に戻される。

リボイラ（11）として例えば、多管式熱交換器やスパイラル型熱交換器が挙げられる。薄膜式蒸発器をリボイラの代わりに、或いはリボイラと併用することも可能である。

[0030] 蒸留塔内の重合を防止するため、重合防止剤または重合防止剤溶液が供給液、還流液、塔中間部などから供給される。

用いられる重合防止剤として例えば、ハイドロキノンやメトキノンなどのフェノール化合物、2, 2-ジブチルジチオカルバミン酸等のジアルキルジチオカルバミン酸の銅ないしマンガン錯体、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジルオキシド等のニトロキシルラジカル化合物、フェノチアジン等が挙げられる。同様の目的で、空気や窒素希釈された空気などの酸素含有気体も供給される。該酸素含有気体は、圧力計等の計装機器を塔内のプロセス流体から保護するためのパージガスとしても用いられる。

[0031] 蒸留塔（1）からの塔頂留出ガス（3）はコンデンサ（111）で凝縮さ

れた後、ドラム（ⅠⅤ）に移送される。ドラム（ⅠⅤ）内凝縮液の一部は、還流液（４）として蒸留塔（Ⅰ）に循環されることもある。コンデンサ（ⅠⅠⅠ）は空冷ないし水冷式が一般的であり、直接ないし間接的な熱の放出先である外気や河川・海水等に近い温度まで冷却が可能である。

[0032] コンデンサ（ⅠⅠⅠ）での未凝縮成分（５）は、更にベントコンデンサ（Ⅴ）で凝縮される。該未凝縮成分（５）は、蒸留塔（Ⅰ）への供給液（１）に含まれる低沸点成分、重合防止目的で蒸留塔に供給された酸素含有気体、計装機器へのパージガス、フランジ等接続部から負圧の装置内に入り込んだ外気、等々からなる。ベントコンデンサ（Ⅴ）の冷媒は、冷凍機等により調整されるのが一般的であるが、プロセスからの冷廃熱、例えば液化ガスの揮発や晶析固体の融解時に生じるものなど、が直接ないし間接的に冷媒に用いられることもある。未凝縮成分（５）に対する更なる冷却でも殆ど凝縮が起これない場合、ベントコンデンサ（Ⅴ）は用いられないこともある。

[0033] ベントコンデンサ（Ⅴ）での未凝縮成分（６）、或いはベントコンデンサ（Ⅴ）が用いられなかった場合のコンデンサ（ⅠⅠⅠ）の未凝縮成分（５）は、減圧装置であるスチームエジェクタ（ⅤⅠ）の吸引口に導かれる。減圧は蒸留塔（Ⅰ）の塔底温度を低くするために行うため、蒸留塔内の圧力損失が大きい場合、スチームエジェクタ（ⅤⅠ）でより圧力を下げる必要がある。

[0034] 重合防止の観点からは蒸留塔（Ⅰ）の塔底温度が低いほど好ましい。しかし、圧力低下に伴い蒸留塔が大型化することや、留出ガスの凝縮温度が低くなるためにコンデンサ（ⅠⅠⅠ）で凝縮出来ず、ベントコンデンサ（Ⅴ）で凝縮する割合が増大すること等々の理由により、過度の減圧は経済性を著しく悪化させる観点から好ましくない。そのため、少なくともコンデンサ（ⅠⅠⅠ）における凝縮量がベントコンデンサ（Ⅴ）における凝縮量よりも多いことが好ましい。

[0035] 蒸留塔の塔底温度は、ラジカルの発生により引き起こされる重合を抑制するために、高くとも当該化合物の常圧下における沸点以下が好ましく、該沸

点よりも10℃以上低いことがより好ましい。

易重合性化合物のうち、アクリル酸であれば100℃以下が好ましく、より好ましくは90℃以下である。また、アクリル酸エステルの場合、その種類により沸点が大きく異なるため、同じ数値範囲では定められないが、上記同様、重合抑制の観点から、常圧下におけるアクリル酸類の沸点に対し、塔底温度が10～100℃低いことが好ましく、15～90℃低いことがより好ましい。

[0036] また、易重合性化合物のうち、メタクリル酸メチルであれば、95℃以下が好ましく、85℃以下であることがより好ましい。

[0037] また、易重合性化合物のうち、スチレンであれば、130℃以下が好ましく、115℃以下であることがより好ましい。

[0038] なお、蒸留塔(111)の塔頂部以外から塔内ガスを抜き出す場合(図示無し)は、塔頂のときとは異なるコンデンサとベントコンデンサによって留出ガスが凝縮された後、未凝縮成分がスチームエジェクタの吸引口に導かれる。

[0039] スチームエジェクタ(V1)に吸引された未凝縮成分(6)は、駆動蒸気(7)と共にスチームエジェクタ(V1)の出口より排出される。駆動蒸気(7)の圧力は通常、0.5～2MPa程度であり、飽和温度よりも数℃～数十℃高温の過熱状態にある。より低圧の蒸気でも駆動は可能だが、所要蒸気量が大幅に増えるため、経済的でない。より高圧の蒸気ほど効率は高いが、機器や配管に高い耐圧性能が要求されるため、設備投資の面で経済性が低下する。排出された混合ガスは、コンデンサ(V11)で冷却され、凝縮したものは槽(V111)に貯められる。特に、槽(V111)内の液温が40℃以上の場合、及び／又は該槽内液中の易重合性化合物濃度が高い場合、これに重合防止剤を加えることも出来る。

[0040] コンデンサ(V11)での未凝縮成分(8)は、排ガス処理設備へ送られるか、必要に応じて更にスチームエジェクタ(V1b)や、液封式真空ポンプ(1X)の吸引口に送られる。スチームエジェクタが多段で用いられる場

合、一段目のエジェクタから排出される混合ガスを冷却してその一部を凝縮させた方が、二段目以降のエジェクタに吸引されるガス量が減るため、効率的であるが、機器数が増大すること、条件によっては凝縮温度が外気温より低くなること、等々の理由により、エジェクタから排出される混合ガスは冷却凝縮されること無く、次のエジェクタに吸引されることもある。

[0041] また、液封式真空ポンプは、封液が蒸気圧を有することや、吸引する気体の容量により能力が決まることなど、高真空には向かず、比較的真空度の低い状態に適しているため、スチームエジェクタの下流に配置されることが好ましい。また、スチームエジェクタが多段で用いられる場合には、最終段目のスチームエジェクタの下流に液封式真空ポンプが配置される態様が挙げられる。

[0042] 次に、スチームエジェクタについて説明する。

図2はスチームエジェクタ(10)の一例である。ベントコンデンサ(V)からの未凝縮成分(6)を吸引する吸引口(A)、駆動蒸気の供給口(B)、蒸気室(C)、真空室(D)、真空室(D)内の蒸気ノズル(図示無し)、ディフューザー(E)、そして未凝縮成分と蒸気の混合気体の出口(F)から成る。

[0043] スチームエジェクタの段数は、圧縮比が小さい場合には一段とする態様が挙げられ、一方で、圧縮比の増大に伴って所要駆動蒸気量が急激に増加するので、圧縮比が大きい場合には、多段として駆動蒸気の消費量を減らす態様が挙げられる。但し、コンデンサ等の付帯設備数も増加する為、過度に段数を増やすのは望ましくない。これらを勘案すると、スチームエジェクタの段数は1~4が適当である。

[0044] 本発明では、スチームエジェクタの外面を加熱することを特徴とする。加熱部位は、好ましくは、吸引口(A)の外面および真空室(D)の外面であり、より好ましくは、これにディフューザー(E)の外面を加えたものである。

多段のスチームエジェクタが用いられる場合、吸引される気体に含まれる

易重合性化合物の濃度は上流側ほど高くなることから、通常少なくとも一段目のスチームエジェクタの外表面を加熱し、上流からより多くスチームエジェクタの外表面を加熱することが好ましく、全てのスチームエジェクタの外表面を加熱することがより好ましい。

[0045] 加熱による好ましい温度範囲は、実績に基づけば、スチームエジェクタの外表面温度は、通常50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上になるように加熱することが好ましい。

なお、上記スチームエジェクタの外表面温度とは、スチームエジェクタの吸引口、真空室、およびディフューザーの各部位の外表面のうち、最も温度が低い部位の外表面温度を意味する。但し、該温度を測定する箇所として、フランジ部や支持部材との接合部に溶接された支柱など、スチームエジェクタ内部の空間からの距離が25mmを超える箇所については、これを含めない。該温度は、例えば、施工された加熱源の隙間や端部から温度計を挿入するか、放射温度系などの非接触型温度計を用いて測定することが出来る。

[0046] 一方、吸引される気体は、温度上昇に伴って体積が膨張してスチームエジェクタの負荷を増大させることから、重合等の問題を含まない場合には、低温である程好ましいことに鑑み、該スチームエジェクタの外表面温度は、通常150℃未満であり、好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下である。

[0047] 加熱方法としては特に限定されないが、例えば、蒸気配管（スチームトレース）を巻きつける、伝熱ヒーターの電熱線を巻き付ける、等が挙げられる。このとき、緻密な温度制御が可能であることから伝熱ヒーターの電熱線を巻き付けることが好ましく、熱源が容易に得られ、また温度制御が容易であることからスチームトレースを巻き付けることがより好ましい。

[0048] 巻き付け方法も特に限定されないが、例えば、図3に示すように、スチームエジェクタに、1本のスチームトレースやリボン状伝熱ヒーターの電熱線を巻き付けてもよいし、数本用いて巻き付けてもよい。また、スチームエジェクタに巻き付けたスチームトレースの配管やリボン状伝熱ヒーターの電熱

線は、図3のように配管どうしや電熱線どうしで間隔が空いていてもよいし、空いていなくてもよい。要はスチームエジェクタの外面を所定温度に加熱することができればよい。

[0049] スチームトレースの熱源として、スチームエジェクタの駆動蒸気を分割することも可能ではあるが、運転管理及び保全の点からは、別系統のより圧力の低い蒸気を用いることが好ましい。

[0050] スチームエジェクタの稼働期間前から予め、スチームエジェクタの外面を加熱しておいてもよい。また、スチームエジェクタの稼働期間中、継続して外面を加熱することが好ましいが、仮に何らかの理由によって一次的に該外面の加熱が中断されたとしても、本発明の効果が失われるものではない。

### 実施例

[0051] 以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

[0052] [比較例1]

プロピレンの接触気相酸化により得られたアクリル酸含有ガスを溶媒で捕集し、該溶媒を蒸留分離して得られたアクリル酸濃度99%以上で、重合防止剤としてフェノチアジンとジブチルジチオカルバミン酸銅を含む粗アクリル酸を蒸留塔に供給した。蒸留塔はIMTPによる不規則充填塔を使用した。塔頂圧力を2.8kPa、塔頂温度を52℃、還流比を1.2で運転したところ、還流槽の液温度は28℃、塔底温度は72℃であった。塔頂コンデンサ並びに還流ラインに重合防止剤としてメトキノンを提供し、また、塔底より重合防止用に窒素希釈した空気を供給した。

[0053] ベントコンデンサには冷媒として16℃の冷水を供給し、未凝縮成分は一段目のスチームエジェクタの吸引口に導いた。なお、本比較例1では、スチームエジェクタとして、図2に示すようなスチームエジェクタを用いた。ベントコンデンサからスチームエジェクタまでのガス配管はスチームトレース及び保温材による保温を行った。蒸留塔の塔頂圧力が一定となるよう、該ガス配管の途中に空気をコントロールバルブ(CV)で制御して供給した。ス

チームエジェクタからの混合排気ガスは二段式の熱交換器で、28℃と16℃の冷却水により冷却した後、未凝縮成分は、二段目のスチームエジェクタの吸引口に導いた。該スチームエジェクタからの混合排気ガスは、熱交換器で、28℃の冷却水により冷却し、未凝縮成分は、液封式の真空ポンプの吸引口に導いた。スチームエジェクタの駆動蒸気は一段目、二段目ともに1.2 MPa Gであった。

[0054] 上記条件にて蒸留塔の運転を11ヶ月継続する間に、スチームエジェクタを予備器に切り替えての洗浄を三回実施した。運転の変動等を除いた、明確なCV開度の低下、つまりスチームエジェクタの吸引力低下に伴う、圧力調整用の供給空気量の減少は、スチームエジェクタ洗浄後の3週間から2ヶ月後、平均して1.5ヶ月後から確認された。尚、運転の変動によるCV開度の変動は1～7%であった。

[0055] 運転継続時、一段目スチームエジェクタ吸引口の外面温度を放射温度計で確認したところ、40～46℃であった。これはベントコンデンサにおける未凝縮成分の温度よりは明らかに高く、少なくとも吸引ガスの露点よりは高い温度が維持されていたと考えられる。

[0056] [参考例1]

比較例と同様にして、但しスチームエジェクタの駆動蒸気を1.0 MPa Gにて蒸留塔の運転を行った。スチームエジェクタ洗浄後にCV開度が低下するまでの時間は、3週間及び5週間であり、改善は得られなかった。

[0057] [実施例1]

一段目と二段目のスチームエジェクタの吸引口の外面、真空部の外面、及びディフューザーの外面を、図3に示すように、スチームトレースを用いて加熱しながら蒸留塔の運転を行ったこと以外は、上記比較例1と同様にした。スチームトレースに用いた蒸気は0.3 MPa Gであった。スチームエジェクタの吸引口の外面温度は70～85℃であった。11ヶ月の運転継続において、明確なCV開度の低下は見られなかった。尚、運転を6ヶ月継続した時点で2日間、スチームトレースの配管はそのままに、トレース用の蒸気

を停止し、次いで蒸気の供給を再開したが、その前後で有意差は確認されなかった。以上より、スチームエジェクタの外面を加熱することが特に長期間の運転継続において有効であると共に、比較的短時間の加熱停止は可能であることが明らかとなった。

### 符号の説明

- [0058]
- 1 原料
  - 2 塔底液
  - 3 塔頂留出ガス
  - 4 還流液
  - 5、6、8 未凝縮成分
  - 7 駆動蒸気
  - I 蒸留塔
  - II リボイラ
  - III、VII、VII b コンデンサ
  - IV ドラム
  - V ベントコンデンサ
  - 10、VI、VI b スチームエジェクタ
  - VIII、VIII b 槽
  - IX 液封式真空ポンプ
  - A 吸引口
  - B 供給口
  - C 蒸気室
  - D 真空室
  - E ディフューザー
  - F 出口
  - G スチームトレース

## 請求の範囲

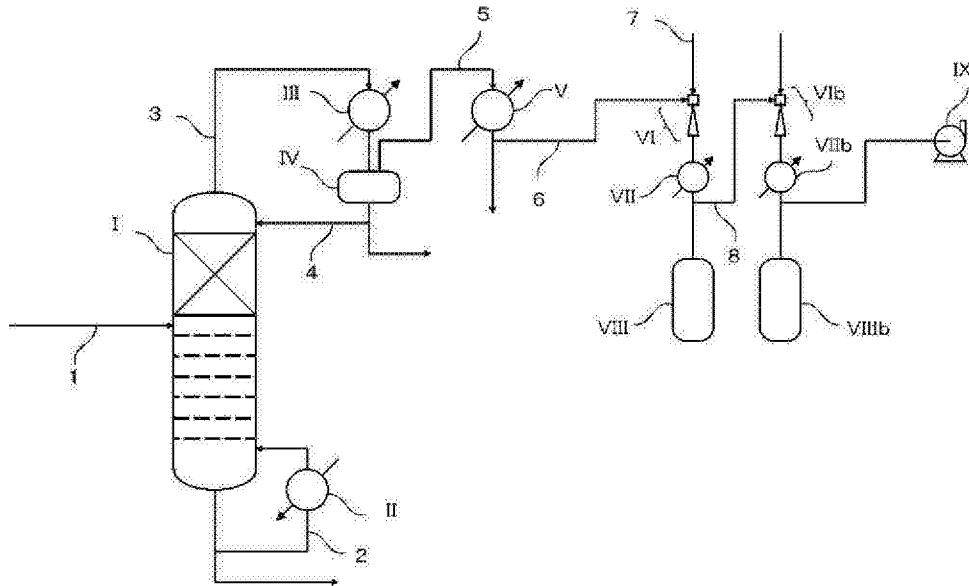
- [請求項1] プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸をスチームエジェクタにより減圧蒸留する工程を含むアクリル酸の製造方法であって、  
該減圧蒸留工程が、該スチームエジェクタの外面を加熱する工程を含む、アクリル酸の製造方法。
- [請求項2] 前記スチームエジェクタの外面をスチームトレースを用いて加熱する、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記スチームエジェクタの外面を伝熱ヒーターを用いて加熱する、請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記スチームエジェクタの外面を50℃以上に加熱する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記スチームエジェクタが多段である、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記スチームエジェクタの下流に液封式の真空ポンプが配置される、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] スチームエジェクタを用いた易重合性化合物の減圧蒸留の方法であって、該スチームエジェクタの外面を加熱する工程を含む、方法。
- [請求項8] 前記易重合性化合物がアクリル酸又はアクリル酸エステルである、請求項7に記載の方法。
- [請求項9] 前記易重合性化合物が、プロパン、プロピレン又はアクロレインを原料とする気相接触酸化反応により得られたアクリル酸である、請求項8に記載の方法。
- [請求項10] 前記スチームエジェクタの外面をスチームトレースを用いて加熱する、請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項11] 前記スチームエジェクタの外面を伝熱ヒーターを用いて加熱する、請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項12] 前記スチームエジェクタの外面を50℃以上に加熱する、請求項7

～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

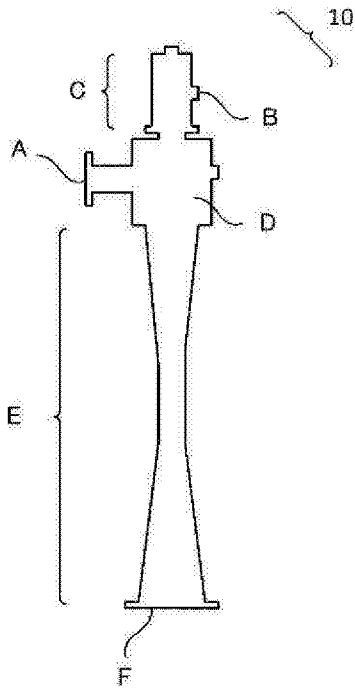
[請求項13] 前記スチームエジェクタが多段である、請求項 7 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

[請求項14] 前記スチームエジェクタの下流に液封式の真空ポンプが配置される、請求項 7 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

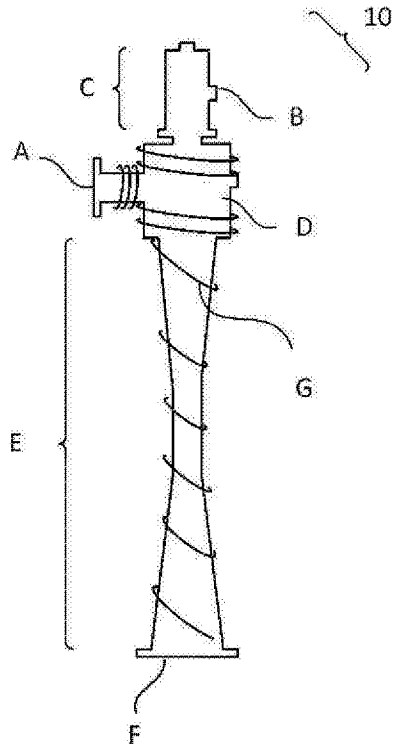
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/078603

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C07C51/44(2006.01)i, C07C57/07(2006.01)i, F04F5/20(2006.01)i, F04F5/44(2006.01)i

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)  
C07C51/44, C07C57/07, F04F5/20, F04F5/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/018162 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 March 2003 (06.03.2003), claims (particularly, claims 4, 18); page 1, lines 2 to 16; page 11, 5th line from the bottom to page 14, line 18; page 16, lines 4 to 21; fig. 1 to 3, 7; referential examples 2 to 3 & JP 2005-230583 A & JP 2005-232007 A & JP 2005-230584 A & JP 2005-232008 A & JP 2005-230585 A & US 2004/0222077 A1	1-14
Y	JP 1-105000 A (Hitachi, Ltd.), 21 April 1989 (21.04.1989), claims; page 2, upper right column, lines 1 to 6; page 3, upper right column, lines 6 to 15; fig. 6 to 8 (Family: none)	1-14

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 application or patent 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 09 January 2015 (09.01.15)	Date of mailing of the international search report 20 January 2015 (20.01.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078603

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-344711 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraph [0001]; examples; fig. 1, 3 & US 6878239 B1 & EP 1057804 A2 & CN 1276363 A & KR 10-2001-0007177 A	5-6, 13-14
A	WO 2005/100295 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0014] to [0015], [0025] & JP 2005-289927 A & US 2007/0060703 A1 & US 2008/0228003 A1 & EP 1731496 A1	1-14
A	JP 2000-256221 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 September 2000 (19.09.2000), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-14
A	JP 2007-217401 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; paragraph [0099] & JP 2012-232996 A & US 2007/0173667 A1 & EP 1818324 A1 & KR 10-2007-0077053 A & CN 101003479 A	1-14
A	JP 2007-255805 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; fig. 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C51/44(2006.01)i, C07C57/07(2006.01)i, F04F5/20(2006.01)i, F04F5/44(2006.01)i			
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.Cl. C07C51/44, C07C57/07, F04F5/20, F04F5/44			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
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）			
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 請求項の番号	
Y	WO 03/018162 A1（三菱化学株式会社）2003.03.06, 請求の範囲（特に請求項4、18）、第1頁第2～16行、第11頁下5行～第14頁第18行、第16頁第4～21行、図1-3、7、参考例2-3 & JP 2005-230583 A & JP 2005-232007 A & JP 2005-230584 A & JP 2005-232008 A & JP 2005-230585 A & US 2004/0222077 A1	1-14	
Y	JP 1-105000 A（株式会社日立製作所）1989.04.21, 請求の範囲、第2頁右上欄第1～6行、第3頁右上欄第6～15行、第6-8図（ファミリーなし）	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	09.01.2015	国際調査報告の発送日	20.01.2015
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100-8915 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） 岩井 好子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H	4160

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 請求項の番号
Y	JP 2000-344711 A (株式会社日本触媒) 2000. 12. 12, 請求の範囲、段落【0001】、実施例、図1、3 & US 6878239 B1 & EP 1057804 A2 & CN 1276363 A & KR 10-2001-0007177 A	5-6、13-14
A	WO 2005/100295 A1 (三菱化学株式会社) 2005. 10. 27, 請求の範囲、段落【0001】-【0004】、【0014】-【0015】、【0025】 & JP 2005-289927 A & US 2007/0060703 A1 & US 2008/0228003 A1 & EP 1731496 A1	1-14
A	JP 2000-256221 A (三菱化学株式会社) 2000. 09. 19, 請求の範囲、段落【0010】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-217401 A (株式会社日本触媒) 2007. 08. 30, 請求の範囲、段落【0099】 & JP 2012-232996 A & US 2007/0173667 A1 & EP 1818324 A1 & KR 10-2007-0077053 A & CN 101003479 A	1-14
A	JP 2007-255805 A (中国電力株式会社) 2007. 10. 04, 請求の範囲、図1 (ファミリーなし)	1-14