

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4260976号
(P4260976)

(45) 発行日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)

(24) 登録日 平成21年2月20日 (2009. 2. 20)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 51/50 (2006. 01)

C O 7 C 51/50

C O 7 C 57/075 (2006. 01)

C O 7 C 57/075

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-97993
 (22) 出願日 平成11年4月5日 (1999. 4. 5)
 (65) 公開番号 特開2000-290225 (P2000-290225A)
 (43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)
 審査請求日 平成17年11月28日 (2005. 11. 28)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (72) 発明者 坂元 一彦
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 中原 整
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 上岡 正敏
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内

審査官 松本 直子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃油の取扱い方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接触気相酸化によるアクリル酸の製造時に発生する廃油であって、5 ~ 50 重量 % の未留出アクリル酸を含有する廃油を取り扱うに際し、該廃油に水、酢酸、および炭素数 1 ~ 8 のアルコールから選ばれる少なくとも 1 種を廃油の 0 . 05 ~ 10 倍量加えることを特徴とする廃油の取扱い方法。

【請求項 2】

20 ~ 170 で取り扱う請求項 1 記載の廃油の取扱い方法。

【請求項 3】

水、酢酸、および炭素数 1 ~ 8 のアルコールが、それぞれ、プロセス廃水、プロセス廃酢酸、およびプロセス廃アルコールである請求項 1 または 2 に記載の廃油の取扱い方法

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は廃油の取扱い方法、詳しくは（メタ）アクリル酸またはそのエステルの製造時に発生する廃油の移送、貯蔵などの取扱いを安定的に行えるようにした方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

（メタ）アクリル酸またはそのエステルを製造するに当たっては、分離、精製などを目的

20

として蒸留、抽出、晶析などの操作が行われる。蒸留を例に説明すると、蒸留塔塔底には高沸点の物質が主として残り、この蒸留残渣油は塔底から抜き出されて廃油として処理される。例えば、アクリル酸を製造する場合、蒸留残渣油中には、若干量の未留出アクリル酸、アクリル酸の多量体、プロセスに用いられ蓄積した重合防止剤などが含まれ、常温ではタール状に近い性状をしている。

【 0 0 0 3 】

この廃油としての蒸留残渣油は、通常、蒸留塔塔底から抜き出し、燃焼装置に直接移送して燃焼処理するか、あるいは一旦貯蔵タンクに移送して必要期間貯蔵した後、適宜パイプラインで燃焼装置に移送して燃焼処理する。しかし、蒸留残渣油は粘稠であって、しかも折出物、重合性物質などを含んでいることから、折出物の付着や重合などにより蒸留塔塔底からの抜き出しやパイプラインによる移送ないしは輸送が困難となったり、あるいは貯蔵タンクで安定して貯蔵することができなくなることがある。

10

【 0 0 0 4 】

(メタ)アクリル酸の製造時における蒸留残渣油に関しては、上記のような問題を解決する方法、すなわち、蒸留残渣油を安定化して、その蒸留塔塔底からの抜き出し、ポンプによる送液、パイプラインによる移送、タンク内での貯蔵などを簡便かつ安定して行えるようにする方法は未だ報告されていない。

【 0 0 0 5 】

特公昭 6 0 - 4 3 0 5 5 号公報には、2 - ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造時の蒸留釜残液を安定化する方法として、この蒸留釜残液に水、酢酸、サリチル酸、エタノールアミン類およびメタノールから選ばれる少なくとも1種を添加することが記載されている。しかし、この方法は、付加反応触媒である有機カルボン酸の第二鉄塩と2 - ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの錯塩とが原因となる蒸留釜残液のゲル化を抑制するものであり、このような触媒が含まれていない(メタ)アクリル酸またはそのエステルの製造時における蒸留残渣油の安定化への適用についてはなにも記載されていない。

20

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

かくして、本発明は、(メタ)アクリル酸の製造時に発生する廃油を安定化し、製造装置、例えば蒸留塔塔底からの抜き出し、ポンプによる送液、パイプラインによる移送、タンク内での貯蔵などの取り扱いを簡便かつ安定して行えるようにする方法を提供しようとするものである。

30

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、廃油を酢酸などの溶剤の共存下に取り扱うことにより上記目的が達成できることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、接触気相酸化によるアクリル酸の製造時に発生する廃油であって、5 ~ 5 0 重量%の未留出アクリル酸を含有する廃油を取り扱うに際し、該廃油に水、酢酸、および炭素数1 ~ 8のアルコールから選ばれる少なくとも1種を廃油の0 . 0 5 ~ 1 0 倍量加えることを特徴とする廃油の取り扱い方法である。なお、本発明の「取り扱う」とは、廃油の製造装置からの抜き出し、ポンプによる送液、パイプラインによる移送なしは輸送、およびタンク内での貯蔵を意味する。

40

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は、(メタ)アクリル酸(アクリル酸およびメタクリル酸)を製造する際に発生する廃油の取り扱いに係わるものである。

【 0 0 1 0 】

本発明の廃油とは、(メタ)アクリル酸を製造するプロセス(製造装置)において生成する、粘稠ないしは析出物を含む油状物質を意味するものであって、その性状などには特

50

に制限はない。具体的にアクリル酸を例に挙げて説明すると次のとおりである。

【 0 0 1 1 】

アクリル酸の場合、例えば、プロピレンを酸化して得られる反応ガスを水と接触させてアクリル酸を捕集した後、このアクリル酸水溶液から共沸蒸留によって水を除去する脱水塔、軽沸点不純物を除去するための軽沸点不純物分離塔、高沸点不純物を除去するための高沸点不純物分離塔、精製のための精製蒸留塔、また必要に応じて設けられる薄膜蒸発器をへて製品アクリル酸が得られる。このプロセスでは、これら蒸留塔からの粘稠であって取り扱いが困難な蒸留残渣油、特に高沸点分離塔、精製蒸留塔および薄膜蒸発器の底部から抜き出される蒸留残渣油が本発明において好適に取り扱うことができる。

【 0 0 1 2 】

そのほか、プロピレンを酸化して得られる反応ガスをジフェニル、ジフェニルエーテルなどの高沸点溶剤に接触させてアクリル酸を捕集してアクリル酸含有液とし、引続き軽沸点不純物分離塔、高沸点不純物分離塔、精製蒸留塔および捕集溶剤回収塔をへてアクリル酸を製造するプロセスにおいては、これら蒸留塔からの粘稠であって取り扱いが困難な蒸留残渣油、特に高沸点不純物分離塔、精製蒸留塔および捕集溶剤回収塔の底部から抜き出される、粘稠であって取り扱いが困難な蒸留残渣油が本発明において好適に取り扱うことができる。

【 0 0 1 5 】

上記水としては、工業用水のほかに、各種プラントから排出されるプロセス廃水、例えばエジェクター廃水などを挙げることができる。なかでも、経済性の面から、プロセス廃水、例えばエジェクター廃水が好適に用いられる。

【 0 0 1 6 】

炭素数 1 ～ 8 のアルコールのなかでも、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、2 - エチルヘキシルアルコールなどが好適に用いられる。もちろん、これらは工業的に安価に入手できる粗アルコールでよい。また、これらは別途用意したアルコールである必要はなく、他のプラントから得られる不純物含有アルコールないしはアルコール混合物（プロセス廃アルコール）でもよい。

【 0 0 1 8 】

酢酸は別途用意した酢酸である必要はなく、例えばアクリル酸製造の際に不純物として分離される酢酸または酢酸含有液（プロセス廃酢酸）を用いてもよい。

【 0 0 2 1 】

上記の溶剤のなかでも、プロセス廃水、例えばエジェクター廃水、およびアクリル酸製造時の不純物として得られる酢酸または酢酸含有液は、プロセス廃液を有効に利用できることから工業的に有利に用いられる。また、ケロシンは、廃油を燃焼処理する際の燃焼源としても作用するので、工業的には有利に用いられる。

【 0 0 2 2 】

上記溶剤は単独でも、あるいは2種以上を適宜混合して使用することもできる。溶剤を共存させる方法については特に制限はなく、溶剤を適宜添加すればよい。複数の溶剤を併用する場合にはそれぞれ別に、あるいは同時に添加してもよい。

【 0 0 2 3 】

溶剤の添加場所については特に制限はないが、（メタ）アクリル酸の製造プロセスにおいて、蒸留残渣油が廃油として抜き出される蒸留塔または薄膜蒸発器の底部に溶剤を導入し希釈し、この底部からの廃油の抜き出しを行えるようにするのが好ましい例である。もちろん、この場合、その後の廃油のパイプラインによる移送やタンク内での貯蔵も安定的に行うことができる。また、燃焼装置までのパイプラインの1つまたは2つ以上の任意の箇所に導入して廃油を安定的に移送できるようにしてもよい。さらに、タンクに導入して廃油の貯蔵を安定に行えるようにしてもよい。

【 0 0 2 4 】

そのほか、所定の蒸留塔からの蒸留残渣油の取り扱いの際に、溶剤の添加がその所定の蒸留塔内での運転、蒸留物の品質などを損なわない限り、所定の蒸留塔の前工程に溶剤を

10

20

30

40

50

添加してもよい。この場合、溶剤と（メタ）アクリル酸とは蒸留により容易に分離できることが必要であり、例えば（メタ）アクリル酸の沸点に対して常圧において30以上の沸点差を有する溶剤を用いるのが好ましい。

【0025】

蒸留塔や薄膜蒸発器から抜き出される廃油の取り扱い以外の本発明の方法の適用例としては、（メタ）アクリル酸の晶析装置から抜き出される廃油の取り扱いなどが挙げられる。アクリル酸の晶析装置の場合、1回または複数回の晶析操作により不純物が濃縮した残渣が廃油として晶析装置より抜き出されるが、この廃油も本発明の方法により容易に取り扱えるようになる。

【0026】

溶剤の添加量についても特に制限はなく、廃油の粘度、折出物の性質や量を考慮して適宜設定すればよい。通常、廃油重量の0.05～10倍、好ましくは0.1～5倍の範囲から適宜選択することができる。

【0027】

廃油に溶剤を添加し、希釈したものを取り扱う際の温度は、通常、20～170であり、好ましくは70～120である。20以下では、廃油中に折出物が発生しやすくなり、また170を超えると廃油中の重合性物質が重合しやすくなる。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、（メタ）アクリル酸の製造時に発生する廃油を効果的に安定化して、簡便かつ安定的に取り扱うことができる。具体的には次のとおりである。

【0029】

▲1▼ 蒸留塔、例えば精製蒸留塔や薄膜蒸発器内での蒸留残渣油の重合、折出物の生成などによる閉塞を防止して、蒸留残渣油を安定して抜き出すことができる。

▲2▼ 廃油の重合、折出物の生成などによるポンプやパイプラインの閉塞を防止して、廃油を安定して送液や移送ができる。

【0030】

▲3▼ タンク内での廃油の重合、折出物の生成などを効果的に防止でき、廃油を長期にわたり安定して貯蔵することができる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0032】

実施例1

廃油タンク、廃油送液ポンプおよび廃油送液パイプラインを使用して廃油の移送を行った。この廃油は、プロピレンを接触気相酸化して得られた混合ガスを水と接触させてアクリル酸を捕集し、このアクリル酸水溶液を蒸留塔および薄膜蒸発器を含むアクリル酸精製装置を用いて蒸留精製して得られる、アクリル酸含量が5.0重量%の廃油であった。

【0033】

すなわち、上記廃油を廃油タンクに導入し、このタンク内に廃油に対し20重量%の酢酸を添加して混合し、100に加熱した後、送液ポンプを用いて1kg/時の量で、送液パイプライン中での移送を行った。

【0034】

その結果、廃油を7日間連続して安定して移送することができた。移送を停止した後、解体点検を行ったが、ポンプおよびパイプラインに粘性物や折出物の付着は認められなかった。

【0035】

比較例1

実施例1において、廃油に酢酸を加えない以外は実施例1と同様にして廃油の移送を行った。移送開始から10時間後に送液ポンプによる送液が不可能となった。解体点検を行っ

10

20

30

40

50

たところ、ポンプおよびパイプライン内に粘性物および折出物の付着が認められた。

【 0 0 3 6 】

比較例 2

実施例 1 において、酢酸の代わりにエタノールアミンを用いた以外は実施例 1 と同様に
して廃油の移送を行った。移送開始から 1 時間後にポンプによる送液が不可能になった。解
体点検を行ったところ、ポンプおよびパイプライン内に粘性物および折出物の付着が認め
られた。

【 0 0 3 7 】

実施例 2

実施例 1 において、酢酸の代わりに水を用いた以外は実施例 1 と同様にして廃油の移送を
行った。その結果、廃油を 7 日間連続して安定して移送することができた。移送を停止し
た後、解体点検を行ったが、ポンプおよびパイプラインには粘性物や折出物の付着は認め
られなかった。

10

【 0 0 3 8 】

実施例 3

廃油タンク、廃油送液ポンプおよび廃油送液パイプラインを使用して廃油の移送を行った。
この廃油は、イソブチレンを接触気相酸化して得られる混合ガスを水と接触させてメタ
クリル酸を捕集し、このメタクリル酸水溶液を抽出塔、蒸留塔および薄膜蒸発器を含むメ
タクリル酸精製装置を用いて蒸留精製して得られる、メタクリル酸含量が 5 0 重量 % の廃
油であった。

20

【 0 0 3 9 】

上記廃油を廃油タンクに導入し、このタンク内に廃油に対して 2 0 重量 % のメタノールを
添加して混合し、5 0 に加熱した後、送液ポンプを用いて 1 k g / 時の量で、送液パイ
プライン中での移送を行った。その結果、廃油を 7 日間連続して安定して移送することが
できた。移送を停止した後、解体試験を行ったが、ポンプおよびパイプラインに粘性物や
折出物の付着は認められなかった。

【 0 0 4 0 】

比較例 3

実施例 3 において、廃油にメタノールを加えない以外は実施例 3 と同様にして廃油の移送
を行った。移送開始から 2 日後の送液ポンプによる送液が不可能となった。解体点検を行
ったところ、ポンプおよびパイプライン内に粘性物や折出物の付着が認められた。

30

フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 51/50
C07C 57/07- 57/075
C07C 69/62
C07C 69/54