



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101148404 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200710151811. 1

(22) 申请日 2007. 09. 18

(30) 优先权数据

2006-254955 2006. 09. 20 JP

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中川聪

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 周建秋 王凤桐

(51) Int. Cl.

C07C 57/055 (2006. 01)

C07C 57/07 (2006. 01)

C07C 51/43 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1480441 A, 2004. 03. 10, 权利要求 1-4、说明书第 3 页倒数第 2 段至第 11 页第 5 段以及实施例。

DE 10036881 A1, 2002. 02. 07, 全文。

US 6677482 B2, 2004. 01. 13, 全文。

审查员 陈蔚

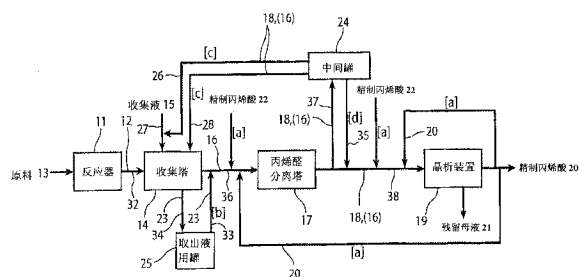
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸的制作方法

(57) 摘要

在由含丙烯酸的气体得到的含丙烯酸的溶液（或者只进行了副反应产物分离处理的含丙烯酸的溶液）直接进行晶析处理的制备方法的情况下，在非稳定状态（含丙烯酸的溶液的水分浓度高的情况）下，无法顺利地进行晶析处理。本发明的目的是提供即使在非稳定状态下也能高收率地回收得到高纯度的精制丙烯酸的方法。当含丙烯酸的溶液 (18) 和 (16) 的水分浓度超过 10 质量% 时（非稳定状态），在该溶液中混合精制丙烯酸 (20) 和 (22) 或者水分浓度为 10 质量% 以下的含丙烯酸的溶液 (23)，使得水分浓度为 10 质量% 以下 [a][b]。或者当含丙烯酸的溶液 (18) 和 (16) 的水分浓度超过 10 质量% 时，将该溶液用作收集液 [c]。然后，进行所述晶析处理。



1. 一种（甲基）丙烯酸的制作方法，该方法通过催化气相氧化反应由（甲基）丙烯酸的制备原料制得含（甲基）丙烯酸的气体，由该含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液，然后将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲基）丙烯酸；其特征在于，当所述晶析处理中使用的所述含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时，通过在该水分浓度超过 10 质量%的所述含（甲基）丙烯酸的溶液或比该溶液上游侧的所述含（甲基）丙烯酸的溶液中混合精制（甲基）丙烯酸和 / 或水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液，使得水分浓度为 10 质量%以下，然后进行所述晶析处理。

2. 根据权利要求 1 所述的（甲基）丙烯酸的制备方法，其中，由通过催化气相氧化反应得到的含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液，将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲基）丙烯酸，将该精制（甲基）丙烯酸用作混合到所述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液中的所述精制（甲基）丙烯酸。

3. 根据权利要求 1 所述的（甲基）丙烯酸的制备方法，其中，预先留存一部分在（甲基）丙烯酸的制备过程中得到的水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液，将该溶液混合到所述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液中。

4. 根据权利要求 2 所述的（甲基）丙烯酸的制备方法，其中，预先留存一部分在（甲基）丙烯酸的制备过程中得到的水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液，将该溶液混合到所述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液中。

5. 一种（甲基）丙烯酸的制备方法，该方法将通过催化气相氧化反应由（甲基）丙烯酸的制备原料制得的含（甲基）丙烯酸的气体与收集液接触，得到含（甲基）丙烯酸的溶液，将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲基）丙烯酸；其特征在于，当所述晶析处理中使用的所述含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时，将该水分浓度超过 10 质量%的所述含（甲基）丙烯酸的溶液或比该溶液上游侧的所述含（甲基）丙烯酸的溶液用作所述收集液。

6. 根据权利要求 5 所述的（甲基）丙烯酸的制备方法，其中，当所述晶析处理中使用的所述含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时，将该水分浓度超过 10 质量%的所述含（甲基）丙烯酸的溶液或比该溶液上游侧的所述含（甲基）丙烯酸的溶液作为所述收集液在含（甲基）丙烯酸的气体与收集液接触的所述工序中循环使用。

7. 根据权利要求 6 所述的（甲基）丙烯酸的制备方法，其中，作为所述收集液进行循环后，将通过该收集得到的水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液用于所述晶析处理中。

8. 一种（甲基）丙烯酸的制备方法，该方法通过催化气相氧化反应由（甲基）丙烯酸的制备原料制得含（甲基）丙烯酸的气体，由该含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液，然后将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲

基)丙烯酸;其特征在于,当所述含(甲基)丙烯酸的溶液的水分浓度超过10质量%时,暂时将该溶液留存,然后在作为所述含(甲基)丙烯酸的溶液可以稳定得到水分浓度为10质量%以下的溶液的状态时,在维持水分浓度为10质量%以下的范围中,在该溶液中混合所述留存的水分浓度超过10质量%的含(甲基)丙烯酸的溶液,然后进行所述晶析处理。

9. 根据权利要求1-4和8中任意一项所述的(甲基)丙烯酸的制备方法,其中,在所述含(甲基)丙烯酸的气体与收集液接触而得到所述含(甲基)丙烯酸的溶液的方法中,使用水作为所述收集液。

(甲基)丙烯酸的制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸的制作方法,尤其涉及在开始时出现的或某些事故等引起的非稳定状态发生时,无需特殊的操作就能高收率地制备得到丙烯酸的方法。

背景技术

[0002] 丙烯酸或甲基丙烯酸(本说明书以及专利权利要求书中,这些也称为(甲基)丙烯酸)是作为化学制品的原料受到广泛应用的有用的原料,已经公开了多种制备方法。例如,工业制备丙烯酸的方法通常是将丙烯和/或丙烯醛进行催化气相氧化的方法,已经公开了将由该催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体冷凝,或者将该含丙烯酸的气体吸收到收集液而成为含丙烯酸的溶液,然后将该溶液进行蒸馏、晶析,得到精制丙烯酸的方法。

[0003] 作为精制过程除了上述方法之外,例如在专利文献1中公开了如下方法:在收集塔中所述含丙烯酸的气体与收集用水溶液接触而得到含丙烯酸的溶液,将该含丙烯酸的溶液直接作为粗丙烯酸进行晶析处理,同时将在该晶析处理中排出的残留母液进行蒸馏得到馏出液,使该馏出液在上述收集塔中循环。通过这样的循环并在晶析工序中导入高浓度的含丙烯酸的溶液,可以起到高效地收集得到高纯度的精制丙烯酸的效果,而且该制备过程简便。

[0004] 此外,专利文献2中公开了在丙烯酸的晶析中使用具有结晶强制转移功能的洗涤塔,由此进行丙烯酸的精制。

[0005] 【专利文献1】特开 2005-15478 号公报

[0006] 【专利文献2】特表 2003-530376 号公报

[0007] 根据上述专利文献1、2中所述的方法,可以通过简便的工序得到纯度高的丙烯酸,但是上述任意一种方法均是丙烯酸精制过程在正常的稳定状态下有效的方法。在非稳定状态、例如在开始时出现的或某些事故等引起的含丙烯酸的溶液的水分浓度升高的情况下,无法顺利地进行晶析处理,难以得到高纯度的精制丙烯酸,收率降低,严重的情况下难以自身进行继续运转。

[0008] 为此,在含丙烯酸的溶液的水分浓度较高的情况下,将该溶液不进行晶析处理而废弃,或者不得不在重新进行水分离操作来降低水分浓度之后投入晶析处理装置。其结果,对于整个工艺,由于丙烯酸的收率的降低或水分离操作的加入,导致成本增加。

[0009] 这样的问题在将含丙烯酸的溶液蒸馏后进行晶析的方法中不会发生,而在如上所述的将含丙烯酸的气体冷凝、或者将含丙烯酸的气体与收集液接触而得到的含丙烯酸的溶液直接进行晶析处理的制备方法中则是新问题。另外,也有在将从含丙烯酸的气体得到的含丙烯酸的液体进行晶析处理之前,加入分离处理工序,将副反应产物分离的情况,但是,没有提到怎样实施该分离处理工序,而且作为晶析处理中使用的含丙烯酸的溶液在水分浓度较高时,无法顺利地进行晶析处理。

发明内容

[0010] 本发明着眼于上述情况而提出,其目的在于即使在作为晶析处理的原料液的含(甲基)丙烯酸溶液的溶液的水分浓度较高的情况下,成本也不会太高,可以回收高纯度的精制(甲基)丙烯酸,且可以使整个工艺的(甲基)丙烯酸的收率提高。

[0011] 本发明的发明人经过深入研究之后发现,(1)当在晶析处理中使用的含丙烯酸的溶液的水分浓度高于10质量%时,得到的精制丙烯酸的纯度降低并且收率降低;(2)通过在水分浓度超过10质量%的含丙烯酸的溶液中混合水分浓度非常低的含丙烯酸的溶液或精制丙烯酸,可以使水分浓度变为10质量%以下,将该水分浓度为10质量%以下的含丙烯酸的溶液进行晶析处理,就可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸;(3)或者在含丙烯酸的溶液的水分浓度超过10质量%的情况下,将该溶液作为收集处理工序中的收集液使用,如此进行循环,从而可以得到水分浓度为10质量%以下的含丙烯酸的溶液,与上述相同,将该水分浓度为10质量%以下的含丙烯酸的溶液进行晶析处理,可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸;此外,还发现对于甲基丙烯酸,也可以用与丙烯酸的情况相同的方法,可以高收率地得到高纯度的精制甲基丙烯酸;从而实现本发明。

[0012] 即,本发明所述的(甲基)丙烯酸的制备方法是通过催化气相氧化反应由(甲基)丙烯酸的制备原料制得含(甲基)丙烯酸的气体,由该含(甲基)丙烯酸的气体制得含(甲基)丙烯酸的溶液,然后将该含(甲基)丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含(甲基)丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含(甲基)丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制(甲基)丙烯酸;其特征在于,当所述晶析处理中使用的所述含(甲基)丙烯酸的溶液的水分浓度超过10质量%时,通过在该水分浓度超过10质量%的所述含(甲基)丙烯酸的溶液中或比该溶液上游侧的所述含(甲基)丙烯酸的溶液(例如,在需要经过将副反应产物进行分离处理的工序的制备方法的情况下的、分离处理工序前的含(甲基)丙烯酸的溶液)中混合精制(甲基)丙烯酸和/或水分浓度为10质量%以下的含(甲基)丙烯酸的溶液,使得水分浓度为10质量%以下,然后进行所述晶析处理。另外,作为由含(甲基)丙烯酸的气体得到含(甲基)丙烯酸的溶液的方法,可以举出将含(甲基)丙烯酸的气体进行冷凝的方法、或将含(甲基)丙烯酸的气体与收集液接触而得到含(甲基)丙烯酸的溶液的方法等。作为该收集液可以举出水或高沸点溶剂。

[0013] 作为混合到所述水分浓度超过10质量%的含(甲基)丙烯酸的溶液中的所述精制(甲基)丙烯酸,也可以使用由其它方法得到的精制(甲基)丙烯酸[例如,可以使用预先留存的由该生产线在稳定状态下运转时生产的精制(甲基)丙烯酸、或者由其它生产线得到的精制(甲基)丙烯酸(除了晶析处理得到的精制(甲基)丙烯酸之外,也可以是蒸馏处理得到的精制(甲基)丙烯酸等)等]、或者也可以循环使用在进行制备工艺中由所述晶析处理得到的精制(甲基)丙烯酸。

[0014] 而且,上述混合的精制(甲基)丙烯酸为通过相同的制备方法制得的精制(甲基)丙烯酸[即,通过由催化气相氧化反应得到的含(甲基)丙烯酸的气体制得含(甲基)丙烯酸的溶液,将该含(甲基)丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含(甲基)丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含(甲基)丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制(甲基)丙烯酸]的情况下,由于该精制(甲基)丙烯酸中微量含有的杂质为不影响该制备方法的杂质,所以优选。

[0015] 此外,使用以下的精制(甲基)丙烯酸作为精制(甲基)丙烯酸的情况下也具有

优点。即，[1]：在运转开始时得到的初始的精制（甲基）丙烯酸由于将管道和罐等的各部位进行了洗涤而排出，含有各种污秽等。因此，以往不得不将初始的精制（甲基）丙烯酸废弃，但是通过将该初始的精制（甲基）丙烯酸返回到本发明的上述工序进行利用，可以同时再进行精制，因此可以降低整体工序的损失率。[2]：生产线在某些情况下发生紧急停止等时，精制（甲基）丙烯酸无法转移到规定的罐中（即，不能进行防止聚合的对策），成为留存在生产线上的状态。该滞留时间（停止时间）增加时，会产生聚合物等，存在精制（甲基）丙烯酸的纯度降低的情况，但是通过将该精制（甲基）丙烯酸返回到本发明的上述工序进行利用，可以降低整个工艺的损失率。

[0016] 此外，作为混合到所述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液中的所述水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液，也可以使用预先留存的在（甲基）丙烯酸的制备过程中得到的水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液。

[0017] 此外，本发明的（甲基）丙烯酸的制备方法是通过催化气相氧化反应由（甲基）丙烯酸的制备原料制得含（甲基）丙烯酸的气体，由该含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液，然后将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲基）丙烯酸；其特征在于，当所述晶析处理中使用的所述含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时，将该水分浓度超过 10 质量%的所述含（甲基）丙烯酸的溶液或比该溶液上游侧的所述含（甲基）丙烯酸的溶液用作所述收集液。

[0018] 另外此时，在用于收集的收集液中可以使用上述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液，或者也可以并用上述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液和通常的收集液。此外，收集液在制备工艺的実施中可以循环地用于收集，也可以暂时留存上述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液，随后用作收集液。还有，在如上所述暂时留存后用作收集液的情况下，作为上述含（甲基）丙烯酸的溶液，可以在稳定得到水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液时用作收集液（另外此时，在保持制备工艺中得到的含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度为 10 质量%以下的范围内，优选一点一点使用必要量），或者也可以在只能得到水分浓度超过 10 质量%的溶液的状态时用作收集液。

[0019] 此外，作为将上述水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液供给到收集塔中的方法，可以将水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液的供给管线连接到通常的收集液的供给管线上，向收集塔进行供给；也可以在收集塔上设置水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液的单独的供给管线（该供给管线在收集塔的气体供给口上方的位置进行开口），直接供给到收集塔。

[0020] 此外，本发明的（甲基）丙烯酸的制备方法是通过催化气相氧化反应由（甲基）丙烯酸的制备原料制得含（甲基）丙烯酸的气体，由该含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液，然后将该含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理、或者将从所述含（甲基）丙烯酸的溶液分离副反应产物后的含（甲基）丙烯酸的溶液进行晶析处理而得到精制（甲基）丙烯酸；其特征在于，当所述含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时，暂时将该溶液留存，然后在作为所述含（甲基）丙烯酸的溶液可以稳定得到水分浓度为 10 质量%以下的溶液的状态时，在维持水分浓度为 10 质量%以下的范围中，在该溶液中混

合所述留存的水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸溶液，然后进行所述晶析处理。

[0021] 即，在含（甲基）丙烯酸的溶液在水分浓度超过 10 质量%的情况下，将其暂时留存，若精制过程为稳定状态，将上述留存的水分浓度超过 10 质量%的含（甲基）丙烯酸的溶液混合到水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液中。但是，该混合将水分浓度保持在 10 质量%以下的范围，并向晶析处理工序供给水分浓度为 10 质量%以下的含（甲基）丙烯酸的溶液。

[0022] 另外，在该制备方法中，作为由含（甲基）丙烯酸的气体制得含（甲基）丙烯酸的溶液的方法，可以举出将含（甲基）丙烯酸的气体冷凝的方法、或将含（甲基）丙烯酸的气体与收集液接触而得到含（甲基）丙烯酸的溶液的方法等。

[0023] 还有，在本发明中，也可以将上述各方法进行组合。

[0024] 此外，在（甲基）丙烯酸的制备方法中，采用使所述含（甲基）丙烯酸的气体与收集液接触而得到所述含（甲基）丙烯酸的溶液的方法，在使用水作为所述收集液的情况下，由于水分浓度容易变高，因此，用于本发明时特别有利。

[0025] 另外，作为上述副反应产物可以举出丙烯醛或甲基丙烯醛（以下，也称作（甲基）丙烯醛）等。此外以下，在晶析处理中使用的含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度为 10 质量%以下的情况（在不实施本发明的对策的运转状态中，水分浓度为 10 质量%以下的情况）称为稳定状态，水分浓度超过 10 质量%的情况（在不实施本发明的对策的运转状态中，水分浓度超过 10 质量%的情况）称为非稳定状态。

[0026] 根据本发明，即使在含（甲基）丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%的非稳定状态下，无需特别的操作就能从该含（甲基）丙烯酸的溶液回收得到（甲基）丙烯酸，可以制得高纯度的精制（甲基）丙烯酸，而且收率高，在（甲基）丙烯酸的整个制备工艺中损失少。而且工艺简便，不会引起如上述的废弃或水分离操作增加的情况那样的成本的增加。

附图说明

[0027] 图 1 是表示本发明的丙烯酸的制备方法的例子的框图。

[0028] 附图标记

[0029] 11 反应器，12 含丙烯酸的气体，14 收集塔，15 收集液，16、18 含丙烯酸的溶液，17 丙烯醛分离塔，19 晶析装置，20、22 精制丙烯酸，23 取出液，24 中间罐，25 取出液用罐

具体实施方式

[0030] 图 1 是表示本发明的丙烯酸的制备方法的例子的框图。参考该图 1，首先对稳定状态下的丙烯酸的制备方法（精制过程）进行说明。

[0031] 在反应器 11 中，通过催化气相氧化反应由丙烯酸的制备原料 13 生成含丙烯酸的气体 12，将该含丙烯酸的气体 12 导入到收集塔 14 中（管线 32）。在收集塔 14 中，收集液 15 与含丙烯酸的气体 12 接触得到含丙烯酸的溶液 16（收集工序）。作为该接触的方法可以举出错流接触或逆流接触等。另外，在本实施方式中，作为得到含丙烯酸的溶液 16 的方法描述了从体系外供给收集液的收集法的情况，但是在冷凝法的情况下不需从体系外添加收集液。

[0032] 然后,将含丙烯酸溶液 16 导入到丙烯醛分离塔 17(管线 36),进行丙烯醛分离处理(丙烯醛分离处理工序)。作为分离处理的方法可以举出蒸馏或解吸等,可以根据含有的丙烯酸浓度或丙烯醛浓度进行适当地选择。另外,在含丙烯酸的溶液 16 中不含丙烯醛的情况下,该丙烯醛的分离处理工序可以省略。但是,在经过丙烯醛分离处理工序进行晶析处理(晶析装置 19)的情况下,希望在该丙烯醛分离处理工序中降低水分浓度。鉴于此,将含丙烯酸的气体 12 冷凝、或者与收集液接触而得到含丙烯酸的溶液 16,在将该含丙烯酸的溶液 16 直接(即,不经过丙烯醛分离处理工序)进行晶析处理的制备方法的情况下,与经过丙烯醛分离处理工序的情况相比,希望在收集工序中得到更高浓度的含丙烯酸的溶液。

[0033] 将由上述分离处理得到的含丙烯酸的溶液 18 或者上述含丙烯酸的溶液 16 供给到晶析装置 19 中(管线 38),得到精制丙烯酸 20。此时的结晶化方法没有限制,可以使用连续式或间歇式中的任意一种的晶析装置,此外,该装置并不限定于一段,也可以是两段以上用于实施。例如作为连续式晶析装置可以举出将结晶化部、固液分离部、结晶精制部一体形成的塔形的装置等。图中,21 是从晶析装置 19 排出的残留母液。另外,在上述专利文献 1 中,将该残留母液 21 的至少一部分进行蒸馏,并将该馏出液供给到收集塔 14 中。

[0034] 接着,对于在非稳定状态下的丙烯酸的制备方法(精制过程)进行说明。

[0035] 在含丙烯酸的溶液 18(未进行丙烯醛分离处理的情况为含丙烯酸的溶液 16)的水分浓度超过 10 质量%的情况下,可以采用以下的 [a] ~ [d] 中的任意一种、或者它们中的两种以上组合的方法等(以下也称为对策 [a] ~ [d]),使向晶析装置 19 供给的含丙烯酸的溶液的水分浓度为 10 质量%以下。

[0036] [a]:将从晶析装置 19 排出的精制丙烯酸 20、或者由其它的精制工艺制得的精制丙烯酸 22 混合到管线 38 的含丙烯酸的溶液 18(未进行丙烯醛分离处理的情况为含丙烯酸的溶液 16)中,将该混合液供给到晶析装置 19。或者将精制丙烯酸 20 或 22 混合到管线 36 的含丙烯酸的溶液 16 中,将该混合液进行丙烯醛分离处理,将得到的含丙烯酸的溶液 18 供给到晶析装置 19。

[0037] [b]:预先将在稳定状态下运转时从收集塔 14 得到的水分浓度低的含丙烯酸的溶液(将其称为取出液)留存到取出液用罐 25 中(管线 34),在将水分浓度超过 10 质量%的含丙烯酸的溶液 16 从收集塔 14 排出时,将上述取出液 23 混合到该含丙烯酸的溶液 16(管线 33)。对于该混合液,根据需要进行丙烯醛分离处理,然后供给到晶析装置 19。

[0038] [c]:从收集塔 14 的收集液供给口供给水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18 或 16(即、将水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18 或 16 从中间罐排出管线 26 经收集液供给管线 27 供给到收集塔 14)、或者从连结到收集塔 14 的含丙烯酸的溶液的返送用供给口(该返送用供给口设置在气体供给口的上方)进行供给(即、将水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18 或 16 从中间罐排出管线 28 供给到收集塔 14)。这样通过将水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18、16 作为收集液进行循环,使丙烯酸成分浓缩,得到水分浓度低的含丙烯酸的溶液 16。另外,在收集塔 14 的收集液中,水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18 或 16 比需要的量多的情况下,优选暂时留存到中间罐 24 中,一点一点地供给收集塔 14 的收集中必要的量。此外,在收集塔 14 的收集液中,水分浓度高的含丙烯酸的溶液 18 或 16 比需要的量少的情况下,优选不经中间罐 24 供给到收集液供给口。还有,将作为中间罐 24 内的水分浓度高的含丙烯酸的溶液供给到收集塔 14 的时间可以从收集塔 14 排出的含丙烯酸的溶液 16 的水分浓度达

到 10 质量%以下开始,或者也可以是达到 10 质量%以下之前(超过 10 质量%时)。

[0039] [d]:将水分浓度高的含丙烯酸溶液 18 或 16 暂时留存到中间罐 24 中(管线 37),在丙烯酸的精制过程为稳定状态时,通过管线 35 从该中间罐 24 返回到原来的管道(管线 38),与在稳定状态下的含丙烯酸的溶液 18 或 16 混合,并供给到晶析装置 19 中。其中,为了使得混合后的含丙烯酸的溶液的水分浓度不超过 10 质量%,可以调整从中间罐 24 供给的含丙烯酸的溶液的量。

[0040] 通过如上述 [a] ~ [d] 那样使供给到晶析装置 19 的含丙烯酸的溶液的水分浓度为 10 质量%以下,无需特别的操作,能顺利地进行晶析工序,可以高收率地制备高纯度的精制丙烯酸。

[0041] 这样,作为将实施对策 [a] ~ [d] ([a] ~ [d] 中的任意一种或者将它们中的两种以上进行组合的方法)的运转方式(实施非稳定状态的对策的运转方式)转换到上述稳定状态的运转方式(稳定运转)的时间,不仅可以是在含丙烯酸的溶液 18(未进行丙烯醛分离处理的情况为含丙烯酸的溶液 16)的水分浓度为 10 质量%以下时立刻转换到上述稳定运转的情况,也可以在含丙烯酸的溶液 18(或者含丙烯酸的溶液 16)的水分浓度为 8 质量%以下、进一步为 5 质量%以下的阶段转换到上述稳定状态。

[0042] 即使含丙烯酸的溶液 18(16)的水分浓度为 10 质量%以下,在刚到 10 质量%以下时,还不能说明工艺达到了充分稳定的状态,可能有必要在短时间中再转换到实施对策 [a] ~ [d] 的运转方式。因此,鉴于转换的烦杂,优选在更稳定的状态即水分浓度为 8 质量%以下、或者进一步为 5 质量%以下之后转换到稳定运转。此外,如果实施对策 [a] ~ [d],可以将水分浓度更低的含丙烯酸的溶液导入到晶析装置中,而且水分浓度低的溶液可以更顺利地进行晶析处理,还有产品规格也提高。因此,从该水分浓度的观点考虑,优选在含丙烯酸的溶液 18(16)的水分浓度为 8 质量%以下、或者进一步为 5 质量%以下之后转换到稳定运转。

[0043] 另外,为了使得水分浓度更低,实施上述对策 [a] ~ [d] 的时间需要更长(与水分浓度达到 10-8 质量%的情况相比,水分浓度达到 8-5 质量%的情况需要更长的时间,水分浓度进一步达到 5 质量%以下的情况需要更多的时间),因此实施对策 [a] ~ [d] 的运转方式(非稳定运转)必须长时间运行。因此,从该观点考虑,优选在含丙烯酸的溶液 18(16)的水分浓度不降低到该程度的阶段(例如,水分浓度为 8-5 质量%,优选水分浓度为 10-8 质量%)转换到稳定运转。

[0044] 这里,使用上述收集液对由含丙烯酸的气体得到含丙烯酸的溶液的收集法进行说明。

[0045] 作为该收集用水溶液,只要是可以收集丙烯酸的水溶液,可以使用各种水溶液,但是优选将从收集塔的塔顶排出的气体(为了将排出到体系外的丙烯酸的损失降低到最小限度而排出)进行冷却凝结,将该冷凝液用作收集用水溶液。这是因为该冷凝液大多含有丙烯酸,因此将该冷凝液用作收集水溶液时,可以得到浓度高的含丙烯酸的溶液。另外,优选从收集塔的塔顶排出的上述气体中的一部分或全部循环到反应器中。

[0046] 作为收集用水溶液的温度优选在 0-50℃ 下导入到收集塔中,更优选为 10-40℃。

[0047] 相对于含丙烯酸的气体,从外部新供给的收集用水溶液的质量流量比可以根据目标丙烯酸浓度进行适当选择,优选为含丙烯酸的气体中所含的丙烯酸的质量流量的

0.1-1.5 倍,更优选为 0.1-1.0 倍,进一步优选为 0.15-0.8 倍。而且,将该质量流量的收集用水溶液与含丙烯酸的气体逆流接触而收集丙烯酸。这是因为上述质量流量比低于 0.1 倍时,会大大降低丙烯酸收集塔的效率。

[0048] 另外,丙烯酸为可聚合的物质,因此为了防止该聚合,也可以在收集用水溶液中含有选自 N-羟基化合物、苯酚化合物、乙酸锰等的锰盐、二丁基氨基甲酸铜等的二烷基二硫代氨基甲酸铜盐、硝基化合物、胺化合物、以及吩噻嗪所组成的组中的一种以上的化合物(参考特开 2001-348360 号公报、特开 2001-348358 号公报、特开 2001-348359 号公报等)。

[0049] 丙烯酸收集塔通常在常压以上进行操作。稳定运转时塔顶压力优选为 0-0.4MPa,更优选为 0-0.1MPa,进一步优选为 0-0.03MPa。低于 0MPa(表压)时,必须有减压装置,因此需要设备费和劳务费。另外,高于 0.4MPa(表压)时,为了排出低沸点物质,需要大幅度升高收集塔的温度,从而会降低收集效率。

[0050] 收集塔的塔顶温度通常可以是 30-85℃,优选为 40-80℃。

[0051] 在如上所述的收集条件下,在本实施方式中,可以得到含丙烯酸的溶液,该含丙烯酸的溶液含有 80-98 质量%的丙烯酸、1-19 质量%的水、1-10 质量%的其它的杂质(乙酸、马来酸、丙酸等酸类,以及糠醛、甲醛等醛类等)。

[0052] 另外,即使对于甲基丙烯酸的制备方法(精制过程),根据与上述丙烯酸的情况相同的方法,无需特别的操作可以顺利地进行晶析工序,从而可以高收率地得到高纯度的精制甲基丙烯酸。

[0053] 另外,含丙烯酸的溶液(或含甲基丙烯酸的溶液)的水分浓度可以根据卡尔费歇尔法测定。此外,含丙烯酸的溶液的丙烯酸浓度(含甲基丙烯酸的甲基丙烯酸浓度)可以通过气相色谱法分析、电导率测定、中和滴定中的任意一种方法进行测定。

[0054] 下面举出实施例对本发明作更详细地说明,但是本发明不受下述实施例的限定,可以在适合上述、下述的宗旨的范围内进行适当的变更,这些均包括在本发明的技术范围内。

[0055] <实施例 1>

[0056] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 导入到收集塔 14,与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 65.0 质量%、水 20.0 质量%、其它的杂质 15.0 质量%。

[0057] 将预先在稳定状态下运行时得到的精制丙烯酸 20(该精制丙烯酸的组成为丙烯酸 99.4 质量%、水 0.004 质量%、其它的杂质 0.6 质量%)混合到上述含丙烯酸的溶液 16 中形成混合液。另外以质量比计,上述混合比例为含丙烯酸的溶液:精制丙烯酸=2:5。上述混合液的水分浓度为 5.7 质量%,丙烯酸为 89.6 质量%,其它的杂质为 4.7 质量%。

[0058] 将上述混合液供给到晶析装置 19 中进行晶析。得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。此外,丙烯酸的精制收率为 99.9%。

[0059] 本实施例 1 中,除了混合精制丙烯酸之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0060] <实施例 2>

[0061] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 75.0 质量%、水

20.0 质量%、其它的杂质 5.0 质量%。

[0062] 另外,预先在稳定状态下运行时将从收集塔 14 排出的水分浓度为 10 质量%以下的含丙烯酸溶液取出并留存(将该含丙烯酸溶液称为取出液)(取出液用罐 25),将该取出液 23 混合到管线 36 的含丙烯酸溶液 16 中(混合液)。以质量比计,该混合比例为含丙烯酸溶液:取出液=1:20。上述取出液 23 的组成为丙烯酸 88.7 质量%、水 4.4 质量%、其它的杂质 6.9 质量%。此外,上述混合液的组成为丙烯酸 88.0 质量%、水 5.1 质量%、其它的杂质 6.8 质量%。

[0063] 将该混合液供给到晶析装置 19 中进行晶析。得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。此外,丙烯酸的精制收率为 99.9%。

[0064] 本实施例 2 中,除了混合水分浓度低的含丙烯酸溶液之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0065] < 实施例 3 >

[0066] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸溶液 16。该含丙烯酸溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 75.0 质量%、水 15.0 质量%、其它的杂质 10.0 质量%。

[0067] 将该含丙烯酸溶液 16 留存到中间罐 24 中(也将该留存的含丙烯酸溶液称为留存含丙烯酸溶液),由此,从收集塔 14 的收集液供给口每次供给相对收集液量的 20 质量%(经过管线 26,管线 27),而且持续到从收集塔 14 排出的含丙烯酸溶液 16(管线 36)的水分浓度为 10 质量%以下为止。

[0068] 然后,确认从收集塔 14 排出的含丙烯酸溶液 16 的水分浓度充分低且能稳定地得到(具体地说,该溶液组成为丙烯酸 86.0 质量%、水 8.0 质量%、其它的杂质 6.0 质量%),将该水分浓度低的含丙烯酸溶液 16 供给到晶析装置 19 中进行晶析。

[0069] 得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。此外,丙烯酸的精制收率为 99.9%。

[0070] 本实施例 3 中,除了将水分浓度超过 10.0 质量%的含丙烯酸溶液作为收集液返回到收集塔中的操作之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0071] < 实施例 4 >

[0072] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸溶液 16。然后将含丙烯酸溶液 16 供给到丙烯醛分离塔 17,并蒸馏分离丙烯醛等,得到除去丙烯醛等的含丙烯酸溶液 18。该含丙烯酸溶液 18 的溶液组成为丙烯酸 67.0 质量%、水 20.0 质量%、其它的杂质 13.0 质量%。

[0073] 将预先在稳定状态下运行中得到的精制丙烯酸 20(该精制丙烯酸的组成为丙烯酸 99.4 质量%、水 0.004 质量%、其它的杂质 0.6 质量%)混合到上述含丙烯酸溶液 18 中(管线 38),并供给到晶析装置 19。另外以质量比计,上述混合比例为含丙烯酸溶液:精制丙烯酸=2:5。上述混合液的水分浓度为 5.7 质量%,丙烯酸 90.1 质量%、其它的杂质 4.1 质量%。

[0074] 将上述混合液晶析得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。此外,丙烯酸的精制收率为 99.9%。

[0075] 本实施例 4 中,除了混合精制丙烯酸之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高

收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0076] < 实施例 5>

[0077] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 65.0 质量%、水 20.0 质量%、其它的杂质 15.0 质量%。

[0078] 将该含丙烯酸的溶液 16 供给到晶析装置 19 中。在该晶析处理中,相对上述实施例 1-4 显示的与稳定运转时相同的丙烯酸结晶化速度,本实施例 5 中的丙烯酸的结晶化的速度较慢,在与实施例 1-4 相同的时间内得到的结晶量非常少。由于含丙烯酸的溶液 16 中的水分浓度高,该含丙烯酸的溶液的熔点降低,与冷却剂的热交换效率变差,从而结晶化速度变慢。还有,伴随结晶化的进行引起的溶液成分的变化使得熔点进一步下降,因此难以继续结晶化工序,从而停止操作。

[0079] < 实施例 6>

[0080] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 65.0 质量%、水 20.0 质量%、其它的杂质 15.0 质量%。

[0081] 另外,将预先在稳定状态下运行中得到的精制丙烯酸 20(该精制丙烯酸的组成为丙烯酸 99.4 质量%、水 0.004 质量%、其它的杂质 0.6 质量%)混合到上述含丙烯酸的溶液 16 中,以质量比计,含丙烯酸的溶液:精制丙烯酸=2:1,然后将该混合液供给到晶析装置 19。上述混合液的水分浓度为 13.3 质量%,丙烯酸 76.5 质量%,其它的杂质 10.2 质量%。

[0082] 在上述晶析装置 19 中,只能结晶化至上述混合液中的丙烯酸的含量为 60 质量%为止。供给到晶析装置 19 的含丙烯酸的溶液中的水分浓度高,因此该含丙烯酸的溶液的熔点下降,从而结晶化率降低。因此难以继续结晶化工序,停止操作。

[0083] < 实施例 7>

[0084] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 65.0 质量%、水 20.0 质量%、其它的杂质 15.0 质量%。

[0085] 将预先在稳定状态下运行中得到的精制丙烯酸 20(该精制丙烯酸的组成为丙烯酸 99.4 质量%、水 0.004 质量%、其它的杂质 0.6 质量%)混合到上述含丙烯酸的溶液 16 中,以质量比计,含丙烯酸的溶液:精制丙烯酸=1:1,然后将该混合液供给到晶析装置 19。上述混合液的水分浓度为 10.0 质量%,丙烯酸 82.2 质量%,其它的杂质 7.8 质量%。

[0086] 得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。丙烯酸的精制收率为 96.0%。

[0087] 在本实施例 7 中,除了混合精制丙烯酸之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0088] < 实施例 8>

[0089] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的水分浓度高达 20.0 质量%,从而将该含丙烯酸的溶液 16 留存在中间罐 24 中(留存含丙烯酸的溶液)。该留存操作持续到含丙烯酸的溶液 16 中的水分浓度为 10 质量%以下为止。而且,确认从收集塔 14 排出的含

丙烯酸的溶液 16 的水分浓度为 10 质量%以下且能稳定得到。另外,至此中间罐 24 中留存的含丙烯酸的溶液(留存含丙烯酸的溶液)的溶液组成为丙烯酸 77.0 质量%、水 15.0 质量%、其它的杂质 8.0 质量%。

[0090] 然后,将该中间罐 24 内的留存含丙烯酸的溶液从管线 28 供给到收集塔 14 中。此时,留存含丙烯酸的溶液的供给量为总收集液量的 20 质量%,剩余的使用通常的收集液。

[0091] 由此,从收集塔 14 得到的含丙烯酸的溶液 16 的溶液组成为丙烯酸 89.0 质量%、水 6.0 质量%、其它的杂质 5.0 质量%。将该含丙烯酸的溶液 16 供给到晶析装置 19 进行晶析。

[0092] 得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%。此外,丙烯酸的精制收率为 99.9%。

[0093] 在本实施例 8 中,除了将水分浓度超过 10.0 质量%的含丙烯酸的溶液作为收集液返回到收集塔中的操作之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0094] < 实施例 9 >

[0095] 将由催化气相氧化法得到的含丙烯酸的气体 12 在收集塔 14 中与收集液 15 逆向接触,得到含丙烯酸的溶液 16。该含丙烯酸的溶液 16 的水分浓度高达 20.0 质量%,从而将该含丙烯酸的溶液 16 留存在中间罐 24 中(留存含丙烯酸的溶液)。该留存操作持续到含丙烯酸的溶液 16 中的水分浓度为 8 质量%为止。这样中间罐 24 中留存的含丙烯酸的溶液(留存含丙烯酸的溶液)的溶液组成为丙烯酸 75.0 质量%、水 14.0 质量%、其它的杂质 11.0 质量%。

[0096] 然后将该中间罐 24 内的留存含丙烯酸的溶液从管线 35 混合到管线 38 的含丙烯酸的溶液 16(水分浓度为 8 质量%以下)。以质量比计,该混合比例为含丙烯酸的溶液:留存含丙烯酸的溶液 = 2 : 1。该混合液的溶液组成为丙烯酸 81.7 质量%、水 10.0 质量%,其它的杂质 8.3 质量%。

[0097] 将该混合液供给到晶析装置 19 中。得到的丙烯酸的纯度为 99.4 质量%,此外,丙烯酸的精制收率为 96.0%。

[0098] 在本实施例 9 中,将水分浓度超过 10.0 质量%的含丙烯酸的溶液暂时留存,将该留存含丙烯酸的溶液混合到水分浓度为 8 质量%以下的含丙烯酸的溶液 16 中的操作之外,没有特别的操作,但是如上所述可以高收率地得到高纯度的精制丙烯酸。

[0099] 总结以上的实验结果,相对实施例 5、6 中无法顺利进行结晶化分离精制,在实施例 1-4、7-9 中,在晶析装置 19 中可以顺利地进行结晶化分离精制,可以得到高纯度的精制丙烯酸。而且,对于收率,在实施例 1-4、8 中为高收率,但是在将水分浓度为 10.0 质量%的含丙烯酸溶液进行晶析的实施例 7、9 中,相比实施例 1-4、8 稍微要差。从这些实验结果可以看出,在含丙烯酸的溶液的水分浓度超过 10 质量%时,若用上述对策 [a] ~ [d] 的方法等将水分浓度降低到 10 质量%以下,可以顺利地进行晶析处理,而且收率高。

[0100] 另外,在上述实施例中,显示了对于丙烯酸的制备方法,但是对于甲基丙烯酸本发明也同样可以实施。

