

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-148540

(P2014-148540A)

(43) 公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/43 (2006.01)	C O 7 C 51/43	4 H 0 0 6
C07C 57/07 (2006.01)	C O 7 C 57/07	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2014-99515 (P2014-99515)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成26年5月13日 (2014.5.13)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(62) 分割の表示	特願2008-309819 (P2008-309819) の分割	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
原出願日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(72) 発明者	福井 友基 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	富川 大輔 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内

最終頁に続く

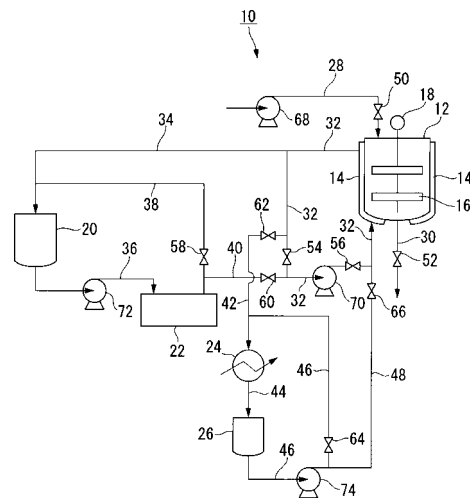
(54) 【発明の名称】 晶析装置および晶析物除去方法

(57) 【要約】

【課題】 晶析槽の冷却面に付着した晶析物を容易に除去できる晶析装置および晶析物除去方法を提供する。

【解決手段】 メタクリル酸を含む液(A)を冷却してメタクリル酸の晶析物を含む液(B)を得る晶析装置であって、冷却面を有する晶析槽12と、晶析槽12の冷却面を熱媒体により冷却する冷却手段14と、熱媒体を冷却する熱媒体冷却手段22と、熱媒体を加熱する熱媒体加熱手段24と、熱媒体冷却手段22で冷却された熱媒体を貯留する冷却用熱媒体貯留槽20と、熱媒体加熱手段24で加熱された熱媒体を貯留する加熱用熱媒体貯留槽26とを具備する晶析装置10; および、熱媒体加熱手段24であらかじめ加熱された熱媒体が貯留された加熱用熱媒体貯留槽26から熱媒体を冷却手段14に供給することによって晶析槽12の冷却面に付着した晶析物を融解させる晶析物除去方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

メタクリル酸を含む液（A）を冷却してメタクリル酸の晶析物を含む液（B）を得る晶析装置であって、

冷却面を有する晶析槽と、

前記晶析槽の冷却面を熱媒体により冷却する冷却手段と、

前記熱媒体を冷却する熱媒体冷却手段と、

前記熱媒体を加熱する熱媒体加熱手段と、

前記熱媒体冷却手段で冷却された熱媒体を貯留する冷却用熱媒体貯留槽と、

前記熱媒体加熱手段で加熱された熱媒体を貯留する加熱用熱媒体貯留槽と

を具備する、晶析装置。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の晶析装置の晶析槽の冷却面に付着したメタクリル酸の晶析物を除去する方法であって、

前記熱媒体冷却手段で - 10 ~ 10 にあらかじめ冷却された熱媒体が貯留された前記冷却用熱媒体貯留槽から熱媒体を前記冷却手段に供給することによってメタクリル酸を含む液（A）を冷却してメタクリル酸の晶析物を含む液（B）を得た後に、前記熱媒体加熱手段で 20 ~ 50 にあらかじめ加熱された熱媒体が貯留された前記加熱用熱媒体貯留槽から熱媒体を前記冷却手段に供給することによって晶析槽の冷却面に付着したメタクリル酸の晶析物を融解させる、晶析物除去方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、晶析装置および晶析物除去方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

メタクリル酸の精製を目的に、晶析装置の晶析槽の内部でメタクリル酸溶液を冷却してメタクリル酸を晶析させ、メタクリル酸の結晶を含むスラリーを得ることが行われる（特許文献 1）。そして、晶析槽およびその内部の冷却には、晶析槽の外周壁側に設けられたジャケットが用いられる。

30

【0003】

しかし、冷却面となる晶析槽の内周壁側においてメタクリル酸が晶析しやすいため、晶析槽の内周壁にメタクリル酸の結晶が付着しやすい。晶析槽の内周壁にメタクリル酸の結晶が付着すると、冷却効率が低下するため、定期的に晶析槽の内周壁に付着したメタクリル酸の結晶を除去する必要がある。

【0004】

晶析槽の内周壁に付着したメタクリル酸の結晶を除去する方法としては、外気温が高い場合にはジャケットでの冷却を停止し、周囲の環境温度で長時間掛けて融解させる方法；冬季など外気温が低い状況ではジャケットでの冷却を停止した後、ジャケットの外から蒸気を吹きかけて温度を上昇させて融解除去する方法；あるいは抜液後に残った結晶に直接蒸気を吹きかけて融解させる方法等がある。しかし、長時間が必要なことや、危険性が高いことが問題としてあり、生産性の低下にもつながっていた。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特許第 3 5 5 9 5 2 3 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、晶析槽の冷却面に付着した晶析物を容易に除去できる晶析装置および晶析物

50

除去方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の晶析装置は、メタクリル酸を含む液（A）を冷却してメタクリル酸の晶析物を含む液（B）を得る晶析装置であって、冷却面を有する晶析槽と、前記晶析槽の冷却面を熱媒体により冷却する冷却手段と、前記熱媒体を冷却する熱媒体冷却手段と、前記熱媒体を加熱する熱媒体加熱手段と、前記熱媒体冷却手段で冷却された熱媒体を貯留する冷却用熱媒体貯留槽と、前記熱媒体加熱手段で加熱された熱媒体を貯留する加熱用熱媒体貯留槽とを具備することを特徴とする。

【0008】

本発明の晶析物除去方法は、本発明の晶析装置の晶析槽の冷却面に付着したメタクリル酸の晶析物を除去する方法であって、前記熱媒体冷却手段で $-10\sim 10$ にあらかじめ冷却された熱媒体が貯留された前記冷却用熱媒体貯留槽から熱媒体を前記冷却手段に供給することによってメタクリル酸を含む液（A）を冷却してメタクリル酸の晶析物を含む液（B）を得た後に、前記熱媒体加熱手段で $20\sim 50$ にあらかじめ加熱された熱媒体が貯留された前記加熱用熱媒体貯留槽から熱媒体を前記冷却手段に供給することによって晶析槽の冷却面に付着したメタクリル酸の晶析物を融解させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の晶析装置によれば、晶析槽の冷却面に付着した晶析物を容易に除去できる。

本発明の晶析物除去方法によれば、晶析槽の冷却面に付着した晶析物を容易に除去できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の晶析装置の一例を示す構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

（晶析装置）

図1は、本発明の晶析装置の一例を示す構成図である。原料を含む液（A）を冷却して原料の晶析物を含む液（B）を得る晶析装置10は、冷却面を有する晶析槽12と；晶析槽12の冷却面を熱媒体により冷却する冷却手段14と；晶析槽12の内部を攪拌する攪拌翼16を有する攪拌機18と；冷却された熱媒体を貯留する冷却用熱媒体貯留槽20と；熱媒体を冷却する熱媒体冷却手段22と；熱媒体を加熱する熱媒体加熱手段24と；加熱された熱媒体を貯留する加熱用熱媒体貯留槽26と；原料を含む液（A）を晶析槽12に供給する原料供給流路28と；原料の晶析物を含む液（B）を、晶析槽12から抜き出す拔出流路30と；冷却手段14から排出された熱媒体を再び冷却手段14に返送する熱媒体循環流路32と；熱媒体循環流路32から分岐し、冷却用熱媒体貯留槽20に熱媒体を回収する冷却用熱媒体回収流路34と；冷却用熱媒体貯留槽20の熱媒体を熱媒体冷却手段22に移送する冷却用熱媒体移送流路36と；熱媒体冷却手段22で冷却された熱媒体を冷却用熱媒体貯留槽20に返送する冷却用熱媒体循環流路38と；熱媒体冷却手段22で冷却された熱媒体を熱媒体循環流路32の途中に供給する冷却用熱媒体供給流路40と；冷却用熱媒体回収流路34が分岐する位置よりも下流側、かつ冷却用熱媒体供給流路40が合流する位置よりも上流側の熱媒体循環流路32から分岐し、熱媒体加熱手段24に熱媒体を回収する加熱用熱媒体回収流路42と；熱媒体加熱手段24で加熱された熱媒体を加熱用熱媒体貯留槽26に移送する加熱用熱媒体移送流路44と；加熱用熱媒体貯留槽26の熱媒体を熱媒体加熱手段24に返送する加熱用熱媒体循環流路46と；加熱用熱媒体循環流路46から分岐し、加熱された熱媒体を熱媒体循環流路32の途中に供給する加熱用熱媒体供給流路48と；原料供給流路28の途中に設けられた原料供給弁50と；拔出流路30の途中に設けられた拔出弁52と；加熱用熱媒体回収流路42が分岐する位置よりも下流側、かつ冷却用熱媒体供給流路40が合流する位置よりも上流側の熱媒体循

10

20

30

40

50

環流路 3 2 の途中に設けられた第 1 熱媒体循環弁 5 4 と；冷却用熱媒体供給流路 4 0 が合流する位置よりも下流側、かつ加熱用熱媒体供給流路 4 8 が合流する位置よりも上流側の熱媒体循環流路 3 2 の途中に設けられた第 2 熱媒体循環弁 5 6 と；冷却用熱媒体循環流路 3 8 の途中に設けられた冷却用熱媒体返送弁 5 8 と；冷却用熱媒体供給流路 4 0 の途中に設けられた冷却用熱媒体供給弁 6 0 と；加熱用熱媒体回収流路 4 2 の途中に設けられた加熱用熱媒体回収弁 6 2 と；加熱用熱媒体循環流路 4 6 の途中に設けられた加熱用熱媒体返送弁 6 4 と；加熱用熱媒体供給流路 4 8 の途中に設けられた加熱用熱媒体供給弁 6 6 と；原料供給弁 5 0 よりも上流側の原料供給流路 2 8 の途中に設けられた原料供給ポンプ 6 8 と；冷却用熱媒体供給流路 4 0 が合流する位置よりも下流側、第 2 熱媒体循環弁 5 6 よりも上流側の熱媒体循環流路 3 2 の途中に設けられた熱媒体循環ポンプ 7 0 と；冷却用熱媒体移送流路 3 6 の途中に設けられた冷却用熱媒体ポンプ 7 2 と；加熱用熱媒体循環流路 4 6 の途中に設けられた加熱用熱媒体ポンプ 7 4 と；前記各機器の運転、各弁の開閉等を制御する制御手段（図示略）とを具備する。

10

【 0 0 1 2 】

晶析槽 1 2 としては、単槽型の晶析槽であってもよく、大小の 2 つの槽が同心円状に配置された二重槽型の晶析槽であってもよい。単槽型の場合は、内周壁が冷却面となる。二重槽型の場合は、外側の槽の内周壁および内側の槽の外周壁が冷却面となる。図示例の晶析槽 1 2 は、単槽型である。

冷却手段 1 4 としては、ジャケット、溶媒の蒸発潜熱を利用する手段等が挙げられる。図示例の冷却手段 1 4 は、ジャケットである。

20

熱媒体冷却手段 2 2 としては、蒸気圧縮冷凍機、ターボ式蒸気圧縮冷凍機、吸収式冷凍機、アンモニア吸収式冷凍機等が挙げられる。

熱媒体加熱手段 2 4 としては、熱交換器、電気ヒーター等が挙げられる。図示例の熱媒体加熱手段 2 4 は、熱交換器である。

各弁としては、電磁弁、電動弁、エア駆動弁、手動弁等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

制御手段は、処理部（図示略）とインターフェイス部（図示略）と記憶部（図示略）とを具備する。

インターフェイス部は、前記各機器、各弁等と処理部との間を電氣的に接続するものである。

30

処理部は、記憶部に記憶されたスケジュール、装置内に設けられた各種センサ（図示略）からの情報等に基づいて前記各機器の運転、各弁の開閉を制御するものである。

【 0 0 1 4 】

なお、該処理部は専用のハードウェアにより実現されるものであってもよく、また、該処理部はメモリおよび中央演算装置（CPU）によって構成され、処理部の機能を実現するためのプログラムをメモリにロードして実行することによりその機能を実現させるものであってもよい。

また、制御手段には、周辺機器として、入力装置、表示装置等が接続されるものとする。ここで、入力装置とは、ディスプレイタッチパネル、スイッチパネル、キーボード等の入力デバイスのことをいい、表示装置とは、CRT、液晶表示装置等のことをいう。

40

【 0 0 1 5 】

（晶析方法）

つぎに、晶析装置 1 0 を用いた晶析方法について説明する。

晶析装置 1 0 の運転開始前には、すべての弁を閉じた状態とする。なお、この説明は晶析装置の運転方法の一例であり、本発明を限定するものではない。

（a）冷却用熱媒体返送弁 5 8 を開き、冷却用熱媒体ポンプ 7 2 を駆動させて、冷却用熱媒体移送流路 3 6 経由で冷却用熱媒体貯留槽 2 0 の熱媒体を熱媒体冷却手段 2 2 に移送し、かつ冷却用熱媒体循環流路 3 8 経由で熱媒体冷却手段 2 2 の熱媒体を冷却用熱媒体貯留槽 2 0 に返送することにより、冷却用熱媒体貯留槽 2 0 と熱媒体冷却手段 2 2 との間で熱媒体を循環させ、熱媒体を所定の温度まであらかじめ冷却しておく。

50

【0016】

(b) 加熱用熱媒体返送弁64を開き、加熱用熱媒体ポンプ74を駆動させて、加熱用熱媒体循環流路46経由で加熱用熱媒体貯留槽26の熱媒体を熱媒体加熱手段24に返送し、かつ加熱用熱媒体移送流路44経由で熱媒体加熱手段24の熱媒体を加熱用熱媒体貯留槽26に移送することにより、加熱用熱媒体貯留槽26と熱媒体加熱手段24との間で熱媒体を循環させ、熱媒体を所定の温度まであらかじめ加熱しておく。

【0017】

(c) 第1熱媒体循環弁54、第2熱媒体循環弁56および冷却用熱媒体供給弁60を開き、冷却用熱媒体返送弁58を閉じ、熱媒体循環ポンプ70を駆動させて、冷却用熱媒体移送流路36、熱媒体冷却手段22および冷却用熱媒体循環流路38経由で冷却用熱媒体貯留槽20の冷却された熱媒体を熱媒体循環流路32の途中に供給し、かつ熱媒体循環流路32経由で該熱媒体を冷却手段14と熱媒体循環ポンプ70との間で循環させる。熱媒体循環流路32を流れる熱媒体の一部は、冷却用熱媒体回収流路34経由で冷却用熱媒体貯留槽20に回収される。

10

【0018】

(d) 冷却された熱媒体が供給された冷却手段14によって晶析槽12の冷却面を所定の温度まで冷却した後、原料供給弁50を開き、原料供給ポンプ68を駆動させて、原料供給流路28経由で原料を含む液(A)を晶析槽12に、1時間あたりの供給量が所定量となるように連続的に供給する。

晶析槽12内で、原料を含む液(A)を冷却して原料の晶析物を含む液(B)を得る。

20

拔出弁52を所定のインターバルで開閉させ、拔出流路30経由で原料の晶析物を含む液(B)を晶析槽12から断続的に抜き出し、固液分離装置(図示略)等に移送する。

【0019】

(e) 晶析槽12の冷却面に晶析物が多く付着した際には、原料供給ポンプ68を停止し、原料供給弁50と拔出弁52を閉じて、晶析槽12の中に原料の晶析物を含む液(B)を留ませる。

【0020】

(f) 晶析槽12からの原料の晶析物を含む液(B)を留ませる操作が完了した後、熱媒体循環ポンプ70を停止し、冷却用熱媒体返送弁58を開き、第1熱媒体循環弁54、第2熱媒体循環弁56および冷却用熱媒体供給弁60を閉じて、熱媒体循環流路32への冷却された熱媒体の供給および冷却手段14と熱媒体循環ポンプ70との間での該熱媒体の循環を止め、該熱媒体を冷却用熱媒体貯留槽20と熱媒体冷却手段22との間で循環させる。

30

【0021】

(g) 加熱用熱媒体回収弁62および加熱用熱媒体供給弁66を開き、加熱用熱媒体返送弁64を閉じて、加熱用熱媒体供給流路48および熱媒体循環流路32の一部経由で加熱用熱媒体貯留槽26の加熱された熱媒体を冷却手段14に供給し、かつ熱媒体循環流路32の一部、加熱用熱媒体回収流路42、熱媒体加熱手段24および加熱用熱媒体移送流路44経由で該熱媒体を加熱用熱媒体貯留槽26に回収することにより、加熱用熱媒体貯留槽26と冷却手段14との間で、加熱された熱媒体を循環させる。

40

【0022】

(h) 加熱された熱媒体が供給された冷却手段14によって晶析槽12の冷却面を加熱し、晶析槽12の冷却面に付着した晶析物を融解する。拔出流路30経由で晶析槽12から融解した晶析物を抜き出す。

【0023】

(i) 晶析槽12からの融解した晶析物の抜き出しが完了した後、加熱用熱媒体返送弁64を開き、加熱用熱媒体回収弁62および加熱用熱媒体供給弁66を閉じて、加熱用熱媒体貯留槽26と冷却手段14との間での加熱された熱媒体の循環を止め、該熱媒体を加熱用熱媒体貯留槽26と熱媒体加熱手段24との間で循環させる。

以降、前記(c)~(i)の手順を繰り返す。

50

【0024】

原料を含む液(A)の原料は、冷却によって晶析するものであれば特に限定はされない。該原料としては、アクリル系モノマー(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等)が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

【0025】

原料を含む液(A)としては、アクリル系モノマー溶液、またはアクリル系モノマーの結晶を含むスラリーが好ましく、メタクリル酸溶液、またはメタクリル酸の結晶を含むスラリーがより好ましい。必要に応じて被処理流体に結晶析出温度を調整するための成分を添加してもよい。例えば被処理流体として粗製(メタ)アクリル酸を用いる場合、第二成分として(メタ)アクリル酸と固溶体を形成しない極性有機物質を添加することにより、結晶析出温度を低下させることができる。極性有機物質の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。該第二成分の添加量は1~35質量%の範囲内が好ましい。

10

【0026】

原料の晶析物を含む液(B)としては、アクリル系モノマーの結晶を含むスラリーが好ましく、メタクリル酸の結晶を含むスラリーがより好ましい。原料の晶析物を含む液(B)が原料をも含む場合は、該原料の晶析物を含む液(B)は、原料を含む液(A)として取り扱ってもよい。

【0027】

熱媒体としては、エチレングリコール水溶液等が挙げられる。

20

熱媒体の冷却温度は、原料によって異なる。原料がメタクリル酸の場合の熱媒体の冷却温度は、-10~10が好ましい。

熱媒体の加熱温度は、原料によって異なる。原料がメタクリル酸の場合の熱媒体の加熱温度は、20~50が好ましく、30~45がより好ましい。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

〔実施例1〕

30

図1に示す晶析装置10を用い、前記(a)~(i)の手順にて、粗メタクリル酸の精製を行った。

熱媒体としては、40質量%のエチレングリコール水溶液を用いた。

冷却用熱媒体貯留槽20と熱媒体冷却手段22との間で循環する熱媒体の冷却温度は-10~3に調整した。

また、加熱用熱媒体貯留槽26と熱媒体加熱手段24との間で循環する熱媒体の加熱温度は38~42に調整した。

【0030】

粗メタクリル酸としては、メタクロレインを分子状酸素で接触気相酸化して得られた液体を蒸留して得られたものを用いた。

40

粗メタクリル酸にメタノールを加え、メタノール濃度が5質量%のメタクリル酸溶液を調製した。

【0031】

メタクリル酸溶液を第1の晶析槽12に1900kg/時間で連続的に供給し、メタクリル酸溶液を冷却してメタクリル酸を晶析させ、メタクリル酸の結晶を含むスラリーを得た。

【0032】

メタクリル酸の晶析を行っている間、制御手段により抜出弁52を開閉させ、抜出流路30経由でメタクリル酸の結晶を含むスラリーを晶析槽12から1900kg/時間で断続的に抜き出した。

50

【 0 0 3 3 】

1 0 0 0 時間連続して粗メタクリル酸の精製を行ったところ、晶析槽 1 2 の冷却面にメタクリル酸の結晶が多く付着していた。

【 0 0 3 4 】

そこで、前記 (e) ~ (i) の手順にて、冷却手段 1 4 に加熱された熱媒体を供給し、晶析槽 1 2 の冷却面に付着した晶析物を融解させ、晶析槽 1 2 の冷却面に付着した晶析物を除去し、拔出流路 3 0 経由で晶析槽 1 2 から融解した晶析物を抜き出した。

冷却手段 1 4 への加熱された熱媒体の供給開始から、晶析槽 1 2 からの融解した晶析物の抜き出し完了までの時間は、3 時間であった。

【 0 0 3 5 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 と同様にして 1 0 0 0 時間連続して粗メタクリル酸の精製を行ったところ、晶析槽 1 2 の冷却面にメタクリル酸の結晶が多く付着していた。

晶析槽 1 2 の冷却面に付着した晶析物を冷却ジャケットへの冷媒の供給を停止し、外気温 2 5 で攪拌を続けることで除去したところ、除去開始から除去完了までの時間は、5 0 時間であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 6 】

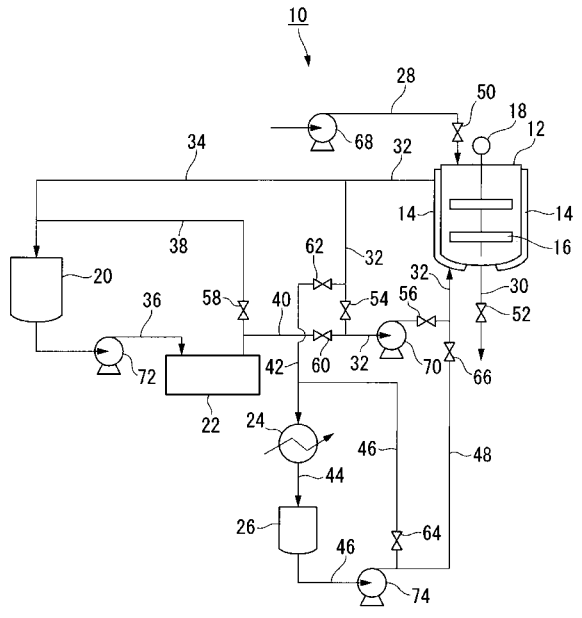
本発明の晶析装置および晶析物除去方法は、メタクリル酸の精製に特に有用である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 7 】

- 1 0 晶析装置
- 1 2 晶析槽
- 1 4 冷却手段
- 2 0 冷却用熱媒体貯留槽
- 2 2 熱媒体冷却手段
- 2 4 熱媒体加熱手段
- 2 6 加熱用熱媒体貯留槽

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 日野 智道
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
- (72)発明者 黒田 徹
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
- (72)発明者 丸本 武弘
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
- (72)発明者 百富 宣生
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
- Fターム(参考) 4H006 AA04 AD15 BB14 BC51 BD84 BS10