

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 8 日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/115952 A1

(51) 国際特許分類:
47/22, 51/25, 57/05, 57/055, 45/82, 51/44

C07C 45/35,

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 10 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011446

(22) 国際出願日: 2004 年 8 月 9 日 (09.08.2004)

(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2004-154106 2004 年 5 月 25 日 (25.05.2004) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢田 修平 (YADA, Shuhei) [JP/JP]; 〒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). 小川 寧之 (OGAWA, Yasushi) [JP/JP]; 〒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). 高崎 研二 (TAKASAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒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). 鈴木 芳郎 (SUZUKI, Yoshiro) [JP/JP]; 〒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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING (METH)ACROLEIN OR (METH)ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: (メタ) アクロレイン又は (メタ) アクリル酸の製造方法

(57) Abstract: A process for producing (meth)acrolein or (meth)acrylic acid in which a trouble in a step for separating low-boiling matters can be prevented from stopping the whole plant and a stable continuous operation is possible and which has excellent profitability. The process, which is for producing (meth)acrolein or (meth)acrylic acid, comprises successively disposed steps consisting of an oxidation reaction step in which a feedstock gas is catalytically oxidized in a vapor phase, a reaction-gas cooling step in which the reaction gas obtained is cooled, a low-boiling-matter separation step in which low-boiling matters are separated from the reaction products, a purification step in which high-boiling matters are separated and removed from the reaction products, and a high-boiling-matter cracking step in which high-boiling matters contained in bottoms obtained in the purification step are cracked, wherein the low-boiling-matter separation step is conducted with apparatuses arranged in parallel and operated simultaneously.

(57) 要約: (メタ) アクロレイン又は (メタ) アクリル酸の製造において、軽沸分離工程の不具合によるプラント全体の停止を回避でき、安定な連続運転が可能であり、経済性に優れている (メタ) アクロレイン又は (メタ) アクリル酸の方法を提供する。 (メタ) アクロレイン又は (メタ) アクリル酸の製造方法であって、原料ガスを気相接触酸化する酸化反応工程と、得られた反応ガスを冷却する反応ガス冷却工程と、反応生成物から軽沸点成分を分離する軽沸分離工程と、反応生成物から高沸点成分を分離除去する精製工程と、精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解する高沸点成分分解工程とを順次に配置して成るプロセスにより (メタ) アクロレイン又は (メタ) アクリル酸を製造する方法において、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転する。

WO 2005/115952 A1

明 細 書

(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法に関し、詳しくは、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造において、酸化反応工程の不具合によるプラント全体の停止を回避でき、安定な連続運転が可能であり、経済性に優れている(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] (メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造する方法は、分子状酸素を使用し、原料ガスとしてプロピレン、プロパン又はイソブチレンを気相接触酸化する酸化反応工程と、得られた(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を含有する反応ガスを冷却する反応ガス冷却工程と、反応生成物から軽沸点成分を分離する軽沸分離工程と、軽沸点成分が分離された反応生成物から高沸点成分を分離除去し、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を回収する精製工程と、精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解し、有価成分および残存(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を回収する高沸点成分分解工程とから成る。
- [0003] (メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸が易重合性物質であるため、軽沸分離工程の蒸留装置内において上記ビニル化合物の重合が起こり易い。そのため、安定した連続運転を行うために、軽沸分離工程におけるビニル化合物の重合を防止する方法について種々の検討がなされてきた。例えば、ビニル化合物に重合禁止剤を溶解させた溶液を蒸留塔の塔頂部から散布する方法(例えば特許文献1及び2参照)が知られている。しかしながら、この方法では重合禁止効果が不十分であり、蒸留中にポップコーンポリマーや粘性ポリマーが発生する問題がある。
- [0004] また、高温部および滞留部を極力減らした装置を使用し、蒸留過程で各種の重合防止剤(ハイドロキノン、フェノチアジン、カルバミン酸銅塩、N-オキシル化合物、空気など)を添加するという、装置上および運転上において重合反応を抑制するための工夫がなされた方法(例えば非特許文献1及び特許文献3〜6参照)があるが、やは

り重合反応により固形物が生成し、装置類の閉塞などのトラブルが発生し、未だに安定な連続運転が達成できていないのが実情である。

[0005] (メタ)アクリル酸が易重合性物質であるため、(メタ)アクリル酸を製造するプラントの運転を停止した際に、通常の化学品製造プラントで行われる様な、プラントを構成する機器内にプロセス流体を保持させておくことは極めて難しい。そのため、プラント停止時において、製造停止による経済損失に加え、プラント内よりプロセス流体を抜出して処理するための多大な時間と労力も必要となり、プラント停止は大きな経済損失をもたらす。したがって、軽沸分離工程の不具合によるプラント全体の停止を回避でき、安定な連続運転を達成することは極めて重要である。

[0006] 上記の目的を達成するために、本プラントの他に、本プラントと同程度の規模／能力を有する予備プラントを設け、本プラントが停止した際に予備プラントに切替えて製造を続ける方法も考えられる。しかしながら、予備用に同程度の規模のプラントを設け、本プラントが停止している場合以外は稼働させないことは、必要とするプラントの設置スペース及び設備コスト並びにそれらに対する生産能力を考慮すると極めて非経済的である。

[0007] 特許文献1:特公昭50-6449号公報
特許文献2:特開平2-193944号公報
特許文献3:特開平7-252477号公報
特許文献4:特開平7-228548号公報
特許文献5:特開平10-175912号公報
特許文献6:特開平8-239341号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 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)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造において、軽沸分離工程の不具合によるプラント全体の停止を回避でき、安定な連続運転が可能であり、経済性に優れている(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造する方法において、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転することにより、軽沸分離工程のある1系列に不具合が生じて運転停止となっても、他の系列が運転を継続することによりプラント全体の停止を回避できるとの知見を得た。

[0010] 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)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法であって、原料ガスを気相接触酸化する酸化反応工程と、得られた反応ガスを冷却する反応ガス冷却工程と、反応生成物から軽沸点成分を分離する軽沸分離工程と、反応生成物から高沸点成分を分離除去する精製工程と、精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解する高沸点成分分解工程とを順次に配置して成るプロセスにより(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造する方法において、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転することを特徴とする(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法に存する。

発明の効果

[0011] 本発明の(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法は、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転するために、軽沸分離工程の不具合によるプラント全体の停止を回避でき、安定な連続運転が可能であり、経済性に優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法は、原料ガスを気相接触酸化する酸化反応工程と、得られた反応ガスを冷却する反応ガス冷却工程と、反応生成物から軽沸点成分を分離する軽沸分離工程と、反応生成物から高沸点成分を分離除去する精製工程と、精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解する高沸点成分分解工程とから成る。

[0013] アクロレインは、通常、プロピレン(メタアクロレインの場合はイソブチレン又はt-ブタノール)を原料とし、Mo-Bi-Fe-Co-Ni-B-Na-Si-O等から成るMo-Bi系複合酸化物触媒を使用して製造され、軽沸点成分としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン等を分離し、精製して得られる。一方、アクリル酸は、通常、上記の反応工程で得られたアクロレイン(メタアクリル酸はメタアクロレインを経由して)をそのまま原料とし、Mo-V-Sb-Ni-Cu-Si-O等から成るMo-V系複合酸化物触媒を使用し

た気相接触酸化法により製造するか、プロパンを原料とし、触媒として、Mo-Bi-Te系複合酸化触媒、Mo-Bi-Se系複合酸化触媒などを使用した気相接触酸化法によって製造され、軽沸点成分として水、酢酸などを分離し、精製して得られる。以下の説明において、アクリル酸を代表して例示するが、アクロレイン、メタアクロレイン及びメタアクリル酸についても同様に本発明の製造方法を適用できる。

[0014] 酸化反応工程：

アクロレイン及びアクリル酸の工業的製造方法としては、以下に説明するワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式および燃焼廃ガスリサイクル方式が挙げられ、本発明の製造方法においてはどれも採用できる。

[0015] (1)ワンパス方式：

前段反応に於て、プロピレン、空気およびスチームを混合供給し、主としてアクロレインとアクリル酸に転化し、この出口ガスを生成物と分離することなく後段反応へ供給する方法である。後段反応への供給に際し、前段出口ガスに加え、後段反応で反応させるのに必要な空気およびスチームも合わせて供給する方法が一般的である。

[0016] (2)未反応プロピレンリサイクル方式：

アクリル酸捕集装置に、後段反応で得られるアクリル酸含有反応生成ガスを導入し、水溶液としてアクリル酸を捕集する。捕集装置における未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を前段反応に供給し、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法である。

[0017] (3)燃焼廃ガスリサイクル方式：

後段反応で得られるアクリル酸含有反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、水溶液としてアクリル酸を捕集する。捕集装置における廃ガスの全量を接触的に燃焼酸化し、廃ガス中に含有される未反応プロピレン等を主として二酸化炭素および水に変換し、前段反応に得られる燃焼廃ガスの一部を添加する方法である。

[0018] 酸化反応工程で使用される反応器として、固定床多管型反応器、固定床プレート型反応器、流動床型反応器などが例示されるがこれらに限定されない。中でも、気相接触酸化反応により、プロピレン又はイソブチレンを複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素または分子状酸素含有ガスを使用してアクロレイン又はアクリル酸を製造す

る際に広く使用されているのは固定床多管型反応器である。固定床多管型反応器としては、工業的に通常使用されているものであれば特に制限はない。

[0019] 反応ガス冷却工程：

酸化反応工程で得られる反応ガスは、通常200～300℃であり、必要に応じて熱の回収が行われた後に反応ガス冷却塔に供給される。反応ガス冷却塔内で、反応ガスは冷却され、液化される。非凝縮ガスは塔頂より流出させた後に、反応系にその一部が供給され、残余は大気放出のために無害化処理設備へ供給される。反応ガス冷却塔の冷却媒体としては、水、有機溶剤、これらの混合物などが例示される。反応ガス冷却塔内には、通常トレイ又は充填物が設置される。トレイ及び充填物については特に制限は無く、一般に使用されるトレイ及び充填物を使用することが出来、1種類以上を組合せて使用してもよい。

[0020] 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、スーパーフラクトレイ、マックスフラクストレイ等、ダウンカマーの無いデュアルトレイが例示される。充填物としては、規則充填物および不規則充填物が例示される。規則充填物としては、スルザー・ブラザーズ社製「スルザーパック」、住友重機械工業社製「住友スルザーパッキング」、住友重機械工業社製「メラパック」、グリッチ社製「ジェムパック」、モンツ社製「モンツパック」、東京特殊金網社製「グッドロールパッキング」、日本ガイシ社製「ハニカムパック」、ナガオカ社製「インパルスパッキング」、三菱化学エンジニアリング社製「MCパック」等が例示される。不規則充填物としては、ノートン社製「インタロックサドル」、日鉄化工機社製「テラレット」、BASF社製「ポールリング」、マストランスファー社製「カスケード・ミニ・リング」、日揮社製「フレキシリング」等が例示される。

[0021] 軽沸分離工程：

反応ガス冷却工程において液化した反応生成物から、主として軽沸点成分である水および酢酸を分離する。なお、(メタ)アクロレインの製造においては、軽沸点成分としては、ホルムアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒドを分離する。軽沸点成分の分離は軽沸分離塔で行い、軽沸分離塔としては、化学品プラントで一般に使用される蒸留塔が使用でき、1塔、もしくは2塔以上で構成される。2塔以上で構成される場合

は、前段の脱水塔で水を分離し、後段の酢酸分離塔で酢酸を分離する。また、水や酢酸以外に、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸プロピル、酢酸エチル、又はこれらの2種以上の混合溶剤など、プロセスで使用される溶剤も分離されることがある。軽沸分離塔の塔内には、反応ガス冷却塔で説明したトレイ又は充填物を設置することが出来る。

[0022] 蒸留塔に付属する塔底液加熱用熱交換器(リボイラ)は、一般には塔内に設置される場合と塔外に設置される場合に大別されるが、リボイラの型式としては特に限定されない。具体的には、縦型固定管板型、横型固定管板型、U字管型、2重管型、スパイラル型、角ブロック型、プレート型、薄膜蒸発器型などが例示される。

[0023] 蒸留塔の各種ノズル、塔本体、リボイラ、配管、および衝突板(含む天板)などの材質は、特に制限は無く、取り扱う易重合性化合物、温度条件、耐食性の観点からそれぞれの液物性に対応して選定すればよい。(メタ)アクリル酸の製造においては、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L、SUS327等のステンレススチール類、ハステロイ類などが好ましく使用される。

[0024] アクリル酸は易重合性化合物であるため、重合禁止剤を添加して軽沸分離を行うことが好ましい。重合禁止剤として、アクリル酸銅、ジチオカルバミン酸銅、フェノール化合物、フェノチアジン化合物などが例示される。ジチオカルバミン酸銅としては、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、ジプロピ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ジアルキルジチオカルバミン酸銅、エチレンジチオカルバミン酸銅、テトラメチレンジチオカルバミン酸銅、ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ヘキサメチレンジチオカルバミン酸銅などの環状アルキレンジチオカルバミン酸銅、オキシジエチレンジチオカルバミン酸銅などの環状オキシジアルキレンジチオカルバミン酸銅などが例示される。フェノール化合物としては、ハイドロキノン、メキノン、ピロガロール、カテコール、レゾルシン、フェノール、又はクレゾール等が例示される。フェノチアジン化合物としては、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)フェノチアジン等が例示される。これらは2種以上組合せて使用してもよい。

[0025] 本発明の製造方法において、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転する。これにより、軽沸分離工程のある1系列に不具合が生じて運転停止となっても、他の運転可能な系列により運転を継続することが出来、プラント全体が運転停止になることを回避出来る。2系列で運転を行う場合の各系列の運転能力は、1系列で運転する工程の運転能力の通常20%以上、好ましくは30〜70%である。各系列の運転能力が等しい装置を使用することが好ましい。3系列以上で運転を行う場合の各系列の運転能力は、1系列で運転する工程の運転能力の通常20%以上、好ましくは30〜40%である。各系列の運転能力が等しい装置を使用することが好ましい。また、ある2系列の運転能力の合計が他の1系列の運転能力に等しい様な組合せも好ましい。運転能力が20%未満の装置を有する場合、この装置のみを使用して運転継続を行う必要がある際に、稼働率が低すぎ、また1系列で運転する装置の最低稼働率に対応できない場合がある。

[0026] 例えば、2系列の装置により同時に運転する場合、1系列で運転する工程の運転能力を100%として、系列Aを約50%、系列Bを約50%の運転能力を有する装置によって運転することが好ましい。この場合、系列Aが運転停止となっても、同程度の能力を有する系列Bが運転を継続することにより、稼働率は半減するものの、プラント全体が運転停止となることを回避できる。一般的に、2系列同時に運転停止となる可能性は極めて低い。また、生産能力の異なる装置の組合せも可能である。例えば、系列Aが約40%、系列Bが約60%の運転能力を有する装置で2系列の運転を行うことも可能である。しかしながら、運転能力の異なる装置の組合せでは、装置が高価となる場合がある。また、運転能力の大きい系列Bが運転停止となった場合、運転能力の低い系列Aで運転を継続することとなるため、系列Bの修理中の稼働率は、運転能力の低い系列Aに支配される。

[0027] 軽沸分離工程を3系列に配置して同時に運転する場合、1系列で運転する工程の運転能力を100%として、系列A、B及びCがそれぞれ約33〜34%の同程度の運転能力を有する装置によって運転する方法、あるいは、系列A及びBがそれぞれ約25%の運転能力を有する装置と、系列Cが50%の運転能力を有する装置とを組合せて運転する方法が好ましい。この様な方法を採用することにより、任意の1系列が運

転停止となっても、他の系列の運転を継続することにより、約50%以上の稼働率で運転を継続することが出来る。

[0028] 軽沸分離工程は、上述の様に蒸留塔1塔で行うことが出来るが、蒸留塔への負荷を分散させ、重合による固形物発生トラブルを軽減するために、軽沸分離工程を第1の軽沸分離工程と第2の軽沸分離工程とに分け、それぞれ異なる軽沸物を分離することが好ましい。すなわち、主として水を分離し、反応ガス冷却工程側に位置する第1の軽沸分離工程と、主として酢酸を分離し、精製工程側に位置する第2の軽沸分離工程とに分けて軽沸分離を行うことが好ましい。この場合、第1及び第2の軽沸分離工程を並列に配置して同時運転することが好ましいが、重合による固形物発生トラブルがより生じやすい第1の軽沸分離工程のみ並列に配置し、比較的安定運転が達成しやすい第2の軽沸分離工程以降の各工程を1系列で行うことも出来、初期設備投資を削減することが出来る。

[0029] 第1の軽沸分離工程のみ並列に配置し、第2の軽沸分離工程以降の各工程を1系列で行う場合、第1の軽沸分離工程での1部運転停止の場合を考慮して第2の軽沸分離工程の装置の最低稼働能力の設計を行う。例えば、第1の軽沸分離工程において1部運転停止し、50%の稼働率で第2の軽沸分離工程に供給された場合、50%の稼働率で運転可能な第2の軽沸分離装置(蒸留塔)を使用する。第2の軽沸分離工程における装置の稼働率が、第1の軽沸分離工程における最低稼働率に対応できない場合は、第2の軽沸分離工程において高い稼働率で運転する系列に不具合が生じない様に対策を施すか、精製工程で得られる製品アクリル酸を第1及び／又は第2の軽沸分離工程に供給することにより、第1の軽沸分離工程の最低稼働率に対応させることが出来る場合がある。

[0030] 後者の製品アクリル酸を再供給する方法について具体的に説明する。第1の軽沸分離工程の1系列が運転停止したために第1の軽沸分離工程の稼働率が40%となり、以降の第2の軽沸分離工程、精製工程および高沸点成分分解工程の何れか1つ以上の工程において最低稼働率が50%である場合、最低稼働率が50%である工程への供給量が稼働率にして10%分不足する。そのため、供給量が不足している工程に、精製工程で得られる製品アクリル酸を供給することにより、各工程の最低稼

働率に供給量を調節する。

[0031] 第1の軽沸分離工程と第2の軽沸分離工程とを複数系列とした場合、各系列の生産能力およびその組合せ方法は、上記で説明したものと同様である。なお、第1の軽沸分離工程における各系列に対し、第2の軽沸分離工程の各系列を連結させる方法としては、第1の軽沸分離工程における各系列をそのまま対応する第2の軽沸分離工程の各系列に連結させる方法と、第2の軽沸分離工程前に第1の軽沸分離工程における各系列を一旦収集した後、第2の軽沸分離工程の複数の系列に分割する方法とが挙げられる。すなわち、系列A1、A2・・・Anを有する第1の軽沸分離工程と系列B1、B2・・・Bnを有する第2の軽沸分離工程を連結させる場合に、A1-B1、A2-B2・・・An-Bnの様に各系列毎にそれぞれ連結させる方法と、系列A1、A2・・・Anから得られる反応ガスを一旦纏め、次いで系列B1、B2・・・Bmに分割して第2の軽沸分離工程を行う方法とがある。

[0032] 上記前者の方法(各系列毎それぞれ連結させる方法)では、第1の軽沸分離工程と第2の軽沸分離工程とが連結した複数の独立系列から成るため、制御が行いやすく、リサイクル原料を含む原料の供給量の調節が容易であるため好ましい。上記後者の方法では、各工程の各系列の制御が煩雑で難しいため、可能ではあるがあまり現実的ではない。

[0033] 精製工程：

精製工程においては、軽沸点成分が分離された反応生成物から高沸点成分を分離除去し、高純度のアクリル酸を得る。高沸点成分としては、無水マレイン酸、ベンズアルデヒド等が含まれている。精製工程は通常蒸留塔で行われる。蒸留の際には、通常重合禁止剤を使用する。重合禁止剤としては、軽沸分離工程で使用する重合禁止剤と同様のものが使用できる。蒸留塔の塔頂より留出するのは高純度のアクリル酸であり、高沸点成分は缶出液中に残る。

[0034] 精製工程において、軽沸分離工程での1部運転停止の場合を考慮して装置の最低稼働能力の設計を行う。例えば、軽沸分離工程において1部運転停止し、50%の稼働率で反応生成物が精製工程に供給された場合、50%の稼働率で運転可能な精製装置(蒸留塔)を使用する。精製工程における装置の稼働率が、酸化反応工程

の最低稼働率に対応できない場合は、精製工程で得られる製品アクリル酸を軽沸分離工程および／または精製工程に供給することにより、酸化反応工程の最低稼働率に対応させることが出来る。

[0035] 高沸点成分分解工程：

高沸点成分分解工程においては精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解する。得られた分解反応物において、重合禁止剤、アクリル酸などの有価成分を回収し、所定の工程に供給して再使用する。

[0036] 高沸物分解塔としては、縦型または横型の槽型であり、必要に応じて槽には攪拌機、加熱設備、蒸留塔などが付帯される。温度調節用の加熱設備としては、ジャケット型、インナーコイル型、外部設置の熱交換器型などが例示され、何れの型式も使用できる。分解反応温度は、通常110～250℃、好ましくは120～230℃である。分解反応の滞留時間は、分解反応温度が110～150℃の場合、通常10～50時間と比較的長時間であり、分解反応温度が150～250℃の場合、通常30分～10時間である。分解反応圧力は、減圧条件、常圧条件の何れでもよい。高沸物分解塔の塔内には、反応ガス冷却塔で説明したトレイ又は充填物を設置することが出来る。

[0037] 高沸点成分分解工程においても、軽沸分離工程での1部運転停止の場合を考慮して装置の最低稼働能力の設計を行う。例えば、軽沸分離工程において1部運転停止し、50%の稼働率で以降の工程に供給された場合、50%の稼働率で運転可能な精製装置(高沸物)を使用する。高沸点成分分解工程における装置の稼働率が、軽沸分離工程の最低稼働率に対応できない場合は、軽沸分離工程において説明した様に、軽沸分離工程において高い稼働率で運転する系列に不具合が生じない様に対策を施すか、精製工程で得られる製品アクリル酸を軽沸分離工程、精製工程および／または高沸点成分分解工程に供給することにより、軽沸分離工程の最低稼働率に対応させることが出来る。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例により説明するが、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。

[0039] 実施例1：

酸化反応工程、反応ガス冷却工程、軽沸分離工程、精製工程および高沸点成分分解工程とから成り、軽沸分離工程が主として水を分離する第1の軽沸分離工程と主として酢酸を分離する第2の軽沸分離工程とから成り、第1の軽沸分離工程のみがA、B及びCの3系列から成る構成を有し、10万t／年の生産能力を有するアクリル酸製造プラントを使用してアクリル酸の製造を行った。第1の軽沸分離工程における系列Aの生産能力は2万5千t／年(全体の25%)、系列Bの生産能力は2万5千t／年(全体の25%)、系列Cの生産能力は5万t／年(全体の50%)であった。運転開始から10ヶ月後に系列Aの第1の軽沸分離工程の蒸留塔の差圧が上昇し、運転が不可能となり、系列Aの運転を停止した。この際、第1の軽沸分離工程の系列B及び系列Cの運転を継続させ、更に系列B及び系列Cの運転能力に対応する様に、1系列で運転している第1の軽沸分離工程以外の工程の運転負荷を75%に変更して、系列Aが復旧するまで運転を継続した。系列Aが復旧した後、すべての工程の運転負荷を100%に戻し、プラント全体の運転停止を回避することが出来た。

[0040] 比較例1:

酸化反応工程、反応ガス冷却工程、軽沸分離工程、精製工程および高沸点成分分解工程とから成り、軽沸分離工程が主として水を分離する第1の軽沸分離工程と主として酢酸を分離する第2の軽沸分離工程とから成り、すべての工程が1系列の構成であり、2万5千t／年の生産能力を有するアクリル酸製造プラントを使用してアクリル酸の製造を行った。運転開始から10ヶ月後に第1の軽沸分離工程の蒸留塔の差圧が上昇し、運転が不可能となり、第1の軽沸分離工程の運転を停止した。この際、第1の軽沸分離工程以外の全て工程の運転も停止せざるを得なくなり、プラント全体の運転を停止して、系内のアクリル酸含有液を系外へ抜き出した。第1の軽沸分離工程の蒸留塔が復旧するのに10日間を要し、この間プラント全体の運転が停止し、生産が停止した。

[0041] 比較例2:

比較例1において、プラント全体の運転を停止している間、系内のアクリル酸含有液を系外に抜き出さず、系内に保液した。10日後に第1の軽沸分離工程の蒸留塔が復旧した際、系内に保管した液に重合物が確認された。

[0042] 実施例2:

酸化反応工程、反応ガス冷却工程、軽沸分離工程、精製工程および高沸点成分分解工程とから成り、軽沸分離工程が主として水を分離する第1の軽沸分離工程と主として酢酸を分離する第2の軽沸分離工程とから成り、第1の軽沸分離工程のみがA及びBの2系列から成る構成を有し、7万5千t／年の生産能力を有するアクリル酸製造プラントを使用してアクリル酸の製造を行った。第1の軽沸分離工程における系列Aの生産能力は2万5千t／年(全体の約33%)、系列Bの生産能力は5万t／年(全体の約67%)であった。運転開始から10ヶ月後に系列Aの第1の軽沸分離工程の蒸留塔の差圧が上昇し、運転が不可能となり、系列Aの運転を停止した。この際、第1の軽沸分離工程の系列Bの運転を継続させ、更に系列Bの運転能力に対応する様に、1系列で運転している第1の軽沸分離工程以外の運転負荷を67%に変更して、系列Aが復旧するまで運転を継続した。系列Aが復旧した後、すべての工程の運転負荷を100%に戻し、プラント全体の運転停止を回避することが出来た。

[0043] 実施例3:

実施例2と同様の装置を使用し、アクリル酸の製造を行った。運転開始から10ヶ月後に系列Bの第1の軽沸分離工程の蒸留塔の差圧が上昇し、運転が不可能となり、系列Bの運転を停止した。この際、酸化反応工程－反応ガス冷却工程の系列Aの運転を継続させたが、酸化反応工程－反応ガス冷却工程の運転能力が約33%であり、第2の軽沸分離工程以降の運転能力範囲が50～100%であるため、精製工程において得られる製品アクリル酸の1部を第2の軽沸分離工程に供給し、軽沸分離工程以降の運転負荷を50%に調節して運転を継続した。系列Bが復旧した後、すべての工程の運転負荷を100%に戻し、プラント全体の運転停止を回避することが出来た。

請求の範囲

- [1] (メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法であって、原料ガスを気相接触酸化する酸化反応工程と、得られた反応ガスを冷却する反応ガス冷却工程と、反応生成物から軽沸点成分を分離する軽沸分離工程と、反応生成物から高沸点成分を分離除去する精製工程と、精製工程における缶出液中の高沸点成分を分解する高沸点成分分解工程とを順次に配置して成るプロセスにより(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造する方法において、軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転することを特徴とする(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [2] 軽沸分離工程が、第1の軽沸分離工程および第2の軽沸分離工程から成り、第1の軽沸分離工程および第2の軽沸分離工程はそれぞれ異なる軽沸物を分離し、反応ガス冷却工程側の第1の軽沸分離工程を並列に配置して同時に運転する請求項1に記載の製造方法。
- [3] 軽沸分離工程の各系列の運転能力が、1系列で運転する工程の運転能力の20%以上である請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 第1の軽沸分離工程、第2の軽沸分離工程または精製工程の何れか1つ以上の工程に、精製工程において得られた(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を供給する請求項1〜3の何れかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C45/35, 47/22, 51/25, 57/05, 57/055, 45/82, 51/44

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)

Int.Cl⁷ C07C45/32-45/39, 47/22, 51/21-51/265, 57/04-57/075, 45/82, 51/44

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

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	JP 2004-51489 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims & EP 1382592 A1 & US 2004/15014 A1	1-4
Y	JP 51-136611 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 November, 1976 (26.11.76), Claims (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-73327 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Par. Nos. [0004] to [0007] & US 2003/45749 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October, 2004 (26.10.04)

Date of mailing of the international search report

16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011446

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 2001-170597 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Par. Nos. [0033] to [0038] & US 2001/6930 A1	1-4
Y	WO 03/74461 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), Page 6, lines 6 to 11 (Family: none)	1-4
Y	WO 00/51954 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Page 24, lines 11 to 14 & EP 1174406 A1 & US 6479689 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C45/35, 47/22, 51/25, 57/05, 57/055, 45/82,
51/44

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.⁷ C07C45/32-45/39, 47/22, 51/21-51/265,
57/04-57/075, 45/82, 51/44

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

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-51489 A(株式会社日本触媒), 2004.02.19, 特許請求の範囲 & EP 1382592 A1 & US 2004/15014 A1	1-4
Y	JP 51-136611 A(旭硝子株式会社), 1976.11.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2003-73327 A(株式会社日本触媒), 2003.03.12, [0004]-[0007] & US 2003/45749 A1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

26.10.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

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)

松本 直子

4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-170597 A(株式会社日本触媒), 2001.06.26, [0033]-[0038] & US 2001/6930 A1	1-4
Y	WO 03/74461 A1(三菱レイヨン株式会社), 2003.09.12, 第6頁第6-11行 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 00/51954 A1(旭化成工業株式会社), 2000.09.08, 第24頁第11-14行 & EP 1174406 A1 & US 6479689 B1	1-4