(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/091114 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 51/377 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01) *C08F 20/02* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) *C12P 7/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080461

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 28 日(28.12.2011)

(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 2010-291957 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
特願 2011-160923 2011 年 7 月 22 日(22.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 裕 (YOSHIDA Hiroshi) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 亀井 寿 (KAMEI Hisashi) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

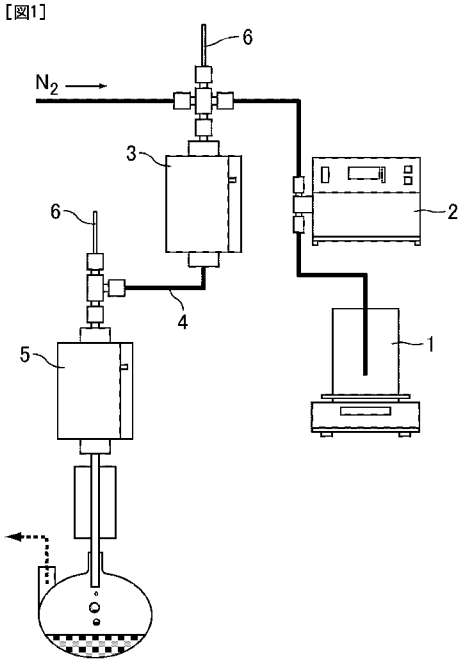
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID AND/OR ESTER THEREOF AND POLYMER OF THE ACRYLIC ACID AND/OR THE ESTER

(54) 発明の名称 : アクリル酸および／またはそのエステルおよびその重合体の製法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a process for producing acrylic acid and/or an ester thereof, which can produce acrylic acid and/or an ester thereof each having a high purity steadily for a long period while preventing the clogging of a reaction tube or the deterioration in activity of a catalyst; and a process for producing a hydrophilic resin having excellent performance and excellent safety using acrylic acid and/or an ester thereof which contains little impurities as a raw material. The present invention relates to a process for producing acrylic acid and/or an ester thereof from a raw material composition containing hydroxypropionic acid and/or an ester thereof, which comprises (a) an evaporation step of vaporizing the raw material composition and (b) a dehydration step of bringing the vaporized raw material composition into contact with a dehydration catalyst, and which is characterized in that the total amount of hydroxypropionic acid and/or the ester thereof supplied to step (b) relative to 100 mass% of the total amount of hydroxypropionic acid and/or the ester thereof supplied to step (a) is adjusted to 70 mass% or more.

(57) 要約: 本発明は、反応管の閉塞や触媒の活性低下を抑制し、純度の高いアクリル酸および／またはそのエステルを長期間にわたり安定して製造することができる、アクリル酸および／またはそのエステルの製造方法を提供すること、また、不純物の少ないアクリル酸および／またはそのエステルを原料とする、性能および安全面に優れる親水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

[続葉有]

WO 2012/091114 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを含む原料組成物からアクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程を含み、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量%に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量%以上に制御することを特徴とするアクリル酸および／またはそのエステルの製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

アクリル酸および／またはそのエステルおよびその重合体の製法

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルから、アクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法、および、親水性樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル酸は吸水性樹脂等の原料として工業的に広く利用されており、通常、アクリル酸の製法としては、固定床多管式連続反応器を用い酸化物触媒の存在下、プロピレンを接触気相酸化によりアクロレインとし、得られたアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造する二段酸化方法が一般的である。プロピレンは化石資源由来の原料であるため、再生可能資源から製造することが望まれている。

またアクリル酸エステルは、アクリル酸のエステル化により製造されており、粘着剤、塗料等各種樹脂の原料として広く用いられている。

[0003] 再生可能な資源であるバイオマス等を利用して、アクリル酸を商業的規模で経済的に製造する試みが行われている。バイオマスからのアクリル酸の生成方法としては、天然物であり容易に入手可能な乳酸（２－ヒドロキシプロピオン酸、２ＨＰとも称す）や、天然物から得られる糖類やセルロース等を分解して得られる糖類をさらに発酵により調製される３－ヒドロキシプロピオン酸（３ＨＰとも称す）等のヒドロキシプロピオン酸（ＨＰとも称す）を、脱水することによりアクリル酸を調製する方法が挙げられる。

[0004] 特許文献１は、発酵等により得られたβ－ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含む水溶液または溶液を準備し、その溶液を脱水触媒の存在または非存在の下で加熱することにより脱水を施し、不飽和カルボン酸又はその塩を製造する方法を開示している。

特許文献２は、α－またはβ－ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を、不活性なセラミック等や酸性の固体触媒を保持したところへ導入して加熱することにより、α，β－不飽和カルボン酸を調製する方法を開示している。さらにα－またはβ－ヒドロキシカルボン酸から形成されるポリマー、オリゴマー、ラクチド、ラクトン等を含む水溶液を用いることができるとの記載はあるが、具体的に実施した例の開示はない。

[0005] ヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物を、蒸発させて触媒と接触させる気相脱水反応によりアクリル酸を製造する場合、蒸発器や反応器内に付着物が生成し、最終的に蒸発器や反応器が閉塞してしまい、長時間安定に製造することが困難であるという問題がある。また付着物が触媒表面を覆うことによって、触媒活性が低下し、ヒドロキシプロピオン酸の転化率が低下する問題もある。またその結果、生成したアクリル酸に未転化のヒドロキシプロピオン酸が混入し、反応後の精製工程において、アクリル酸の純度が低下したり、ヒドロキシプロピオン酸がアクリル酸と反応し、アクリル酸の収量が低下するという問題も生じる。

[0006] 親水性樹脂、特に吸水性樹脂は、その中の残存モノマー含量を低減することが、性能面及び安全面から望まれている。そのため、吸水性樹脂の調製に用いるアクリル酸原料は、吸水性樹脂中の残存モノマー発生の原因となるヒドロキシプロピオン酸やダイマーないしオリゴマー等の不純物が少ないことが強く求められている（特許文献３、特許文献４）。しかし、前記方法では、得られたアクリル酸中に未反応のヒドロキシプロピオン酸モノマーや重質化した副生物が多いことから、煩雑な精製工程の追加が必要であるため、吸水性樹脂の原料となるアクリル酸を得る方法としては不十分な技術であり、工夫の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表２００５－５２１７１８号公報

特許文献2：国際公開第２００５／０９５３２０号

特許文献3：特開平６－１２２７０７号公報

特許文献4：特表２００８－５３４６９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで本発明の課題は、ヒドロキシプロピオン酸を原料とし、気相反応にてアクリル酸を製造する際に、蒸発器や反応器の閉塞や、ヒドロキシプロピオン酸の転化率を低下させることなく、また、副反応で生成する重質化した生成物等の副生物の発生量を減らしつつ、純度の高いアクリル酸を長時間にわたり安定して製造することができるアクリル酸の製造方法を提供することにある。また、不純物の少ないアクリル酸を原料として、性能および安全面に優れる吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討した結果、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを含む原料組成物からアクリル酸および／またはそのエステルを製造するにあたり、原料組成物を気化させる蒸発工程と、気化した原料組成物を脱水触媒と接触させ、脱水反応によりアクリル酸および／またはそのエステルを合成する脱水工程を含み、蒸発工程に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、脱水工程に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御した条件で、アクリル酸および／またはそのエステルの製造を実施することにより、蒸発器や反応器の閉塞や触媒活性の低下によるヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの転化率の低下を抑制し、長期間にわたり安定して、高純度のアクリル酸および／またはそのエステルを製造することができることを見出して、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は以下を包含する。

（１）ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを含む原料組成物から、アクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、

（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、

（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程

を含み、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御することを特徴とするアクリル酸および／またはそのエステルの製造方法。

[0011] （２）前記原料組成物中に含まれるヒドロキシプロピオン酸の少なくとも一部または全部が、発酵により得られるヒドロキシプロピオン酸であることを特徴とする（１）記載の製造方法。

（３）前記原料組成物中に含まれる無機化合物が、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、１質量％以下であることを特徴とする（１）または（２）記載の製造方法。

（４）工程（ａ）において、原料組成物中のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量に対して、水および／または不活性気体を総量で０．５モル倍以上供給することを特徴とする（１）～（３）のいずれか１項に記載の製造方法。

（５）ヒドロキシプロピオン酸が３－ヒドロキシプロピオン酸であることを特徴とする（１）～（４）のいずれか１項に記載の製造方法。

[0012] （６）工程（ｂ）で生成した脱水触媒上の炭素状物質に、酸化剤を接触させて該炭素状物質を除去することを特徴とする（１）～（５）のいずれか１項に記載の製造方法。

（７）前記酸化剤がガス状酸化剤であることを特徴とする（６）記載の製造方法。

（８）工程（ｂ）で用いる脱水触媒が充填された反応器内にガス状酸化剤を流通させて、前記炭素状物質を除去することを特徴とする（７）に記載の製造方法。

[0013] （９）工程（ａ）と工程（ｂ）とからなる第一のヒドロキシプロピオン酸反応工程と、脱水触媒上の炭素状物質を除去する触媒再生工程と、工程（ａ）

と触媒再生工程で得られた脱水触媒を用いる工程（ｂ）とからなる第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程とを有することを特徴とする（６）～（８）のいずれか１項に記載の製造方法。

（１０）複数の反応器を用いてアクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、一の反応器で前記触媒再生工程を行う間、他の反応器で前記第一または第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程を行う（９）に記載の製造方法。

[0014] （１１）工程（ａ）の蒸発器中で生成した炭素状物質に、酸化剤を接触させて前記炭素状物質を除去する工程を含むことを特徴とする（９）または（１０）に記載の製造方法。

（１２）晶析によりアクリル酸および／またはそのエステルを精製する工程を含むことを特徴とする（１）～（１１）のいずれか１項に記載の製造方法。

（１３）（１）～（１２）のいずれか１項に記載の製造方法により得られたアクリル酸および／またはそのエステルを含む単量体成分を重合することを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

（１４）前記親水性樹脂が吸水性樹脂である（１３）に記載の親水性樹脂の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、蒸発器や反応器の閉塞や触媒活性の低下を抑制し、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを効率良く転化することができ、アクリル酸および／またはそのエステルを長期間にわたり安定して製造することができる、アクリル酸および／またはそのエステルの製造方法を提供することができる。この製造方法を使用すれば、アクリル酸および／またはそのエステルを高収率で安定的かつ連続的に製造することができる。また、本製法で得られたアクリル酸および／またはそのエステルを使用して、親水性樹脂を製造することにより、親水性樹脂中の残存モノマー含有量を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]蒸発工程及び脱水工程の好ましい形態の一例を示す概念図である。

[図2]固定床連続反応器内において炭素状物質を触媒上から酸化分解除去するときの、触媒の温度変化を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0018] ＜アクリル酸および／またはそのエステルの製造方法＞

本発明は、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを含む原料組成物（原料組成物とも称す）から、アクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程を含み、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御することを特徴とするアクリル酸および／またはそのエステルの製造方法である。

[0019] なお、本明細書においては、特に断りのない限り、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルについては、ヒドロキシプロピオン酸をこれらの代表として記載し、また、アクリル酸および／またはそのエステルについては、アクリル酸をこれらの代表として記載する。なお、ヒドロキシプロピオン酸エステルおよびアクリル酸エステルは、それぞれ対応する酸を、後述の方法によりエステル化して得ることができる。

[0020] 本発明におけるヒドロキシプロピオン酸は、２－ヒドロキシプロピオン酸および３－ヒドロキシプロピオン酸から選ばれる少なくとも１種の化合物である。また、ヒドロキシプロピオン酸としては、３－ヒドロキシプロピオン酸が好ましい。

ヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物は、該ヒドロキシプロピオン酸を

含んでいれば良く、ヒドロキシプロピオン酸のエステルダイマーやエーテルダイマー等を含んでいても良い。また、溶媒や、ヒドロキシプロピオン酸の調製において生成する副生物等を含んでいてもよい。

原料組成物に含まれるヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量の濃度は、好ましくは５～９５質量%、より好ましくは７～９０質量%、更に好ましくは１０～９０質量%である。

[0021] ヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物には溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては、ヒドロキシプロピオン酸を溶解できるものであれば、特に限定されないが、例えば、水、アルコール、炭化水素、エーテル、ケトン、エステル、アミン、アミド等が挙げられる。これらは、１種でも２種以上でも用いることができる。溶媒の沸点は、気化が容易になるためヒドロキシプロピオン酸よりも低い方が好ましい。好適には水である。

本発明において、原料組成物中に溶媒を含有させる場合、原料組成物１００質量%における溶媒の濃度は、好ましくは５～９５質量%であり、より好ましくは１０～９３質量%、更に好ましくは１０～９０質量%である。溶媒の濃度が５質量%以上であれば、粘度の低下により原料組成物の取り扱いが容易になり、また、ヒドロキシプロピオン酸の蒸発が促進される効果が期待できる。一方、９５質量%以下とすることにより、蒸発にかかる熱量を抑制し、用役費の低減に寄与できる。

[0022] ヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物には、ヒドロキシプロピオン酸以外の成分、例えば、ヒドロキシプロピオン酸を発酵等により合成する際の副生物等が含まれていても良い。当該副生物としては、具体的には、発酵においてヒドロキシプロピオン酸と共に副生される可能性のある、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、フマル酸、ピルビン酸、グリコール酸、エタノール、アミノ酸類、１，３－プロパンジオール、グリセリン、ヒドロキシプロピオンアルデヒド、アラニン等が例示される。

[0023] 本発明で用いられるヒドロキシプロピオン酸は、種々の源から得ることができ、地球温暖化及び環境保護の観点から、炭素源としてリサイクル可能な生

物由来資源を用いることが好ましい。また、ヒドロキシプロピオン酸は、ヒドロキシプロピオニトリルの加水分解や、プロピオラクトンの加水分解によっても合成できる。更に、ヒドロキシプロピオン酸エステルは、酸化エチレン、アルコールと一酸化炭素から合成できることも知られている。

ヒドロキシプロピオン酸としては、具体的には、セルロース等の炭水化物を触媒により分解して調製された２－ヒドロキシプロピオン酸；農作物等から得られる糖類やセルロース等を分解して得られる糖類から、さらに発酵により調製された２－ヒドロキシプロピオン酸、３－ヒドロキシプロピオン酸；等を用いることができる。

本発明においては、原料組成物中に含まれるヒドロキシプロピオン酸の少なくとも一部または全部が、発酵により得られるヒドロキシプロピオン酸であることが好ましい。

またヒドロキシプロピオン酸の原料として、バイオマス等の生物由来資源であることが好ましい。

本発明における発酵とは、有機物が微生物の作用によって変換され、原料有機物とは異なる化合物が生産されることを指す。

[0024] ２－ヒドロキシプロピオン酸は、公知の方法により入手可能であり、例えば、特開２００８－１２０７９６号公報記載のセルロース系バイオマス原料等の炭水化物含有原料を、ルイス酸触媒を含む溶媒中で加熱処理することにより、得ることができる。また、Ａｄｖａｎｃｅｓ　ｉｎ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌｏｇｙ、４２巻、４５－９５頁、１９９６年記載の乳酸菌を用いた発酵や、Ｅｎｚｙｍｅ　ａｎｄ　Ｍｉｃｒｏｂｉａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、２６巻、８７－１０７頁、２０００年に記載されているカビ（Ｒｈｉｚｏｐｕｓ　ｏｒｙｚａｅ）を用いた発酵により、得ることが可能である。

[0025] ３－ヒドロキシプロピオン酸もまた、公知の方法で入手可能であり、例えば、国際公開第２００８／０２７７４２号に記載されている、Ｓｔｒｅｐｔｏｍｙｃｅｓ　ｇｒｉｓｅｕｓ　ＡＴＣＣ２１８９７由来ｂｅｔａ－ａｌａｎ

ｉｎｅ　ａｍｉｎｏｔｒａｎｓｆｅｒａｓｅ遺伝子導入大腸菌を用いた、グルコースを炭素源とした発酵により得ることができる。また、国際公開第２００１／０１６３４６号に記載されている、Ｋｌｅｂｓｉｅｌｌａ　ｐｎｅｕｍｏｎｉａｅ由来グリセリン脱水酵素および大腸菌由来アルデヒド酸化酵素導入大腸菌を用いた、グリセリンを炭素源とした発酵によっても得ることができる。

[0026] ヒドロキシプロピオン酸の入手方法の例として上記公知文献を記載したが、発酵に用いる細菌または組換え細菌は特に限定されず、ヒドロキシプロピオン酸生成能を有する生物を用いた発酵により入手したヒドロキシプロピオン酸であれば、本発明の製法で利用可能である。また、発酵以外にも、原料とする糖類と生物とを接触させることにより生成したヒドロキシプロピオン酸でも、本発明の製法でアクリル酸へ変換することができる。

糖類と生物を接触させるとは、原料として利用する糖類の存在下で、微生物又はその処理物を用いて反応を行うことをも包含する。該処理物としては、アセトン、トルエン等で処理した菌体、菌死体、凍結乾燥菌体、菌体破砕物、菌体を破砕した無細胞抽出物、これらから酵素を抽出した粗酵素液、精製酵素等が挙げられる。また、常法により担体に固定化した菌体、該処理物、酵素等を用いて反応を行うことにより入手したヒドロキシプロピオン酸も、用いることができる。

[0027] 本発明では、生物由来資源を用いて発酵によりヒドロキシプロピオン酸を得る具体的実施形態に係る方法において、固体（特に微細な植物の部分又は細胞及び／又は細胞断片）、発酵の後に得られるヒドロキシプロピオン酸及び微生物等を含む水性組成物から、微生物や生物的材料等を分離するのが良い。当該分離は、固体を液状組成物から分離するための、当業者に公知の全ての方法により実施することができるが、好ましくは沈殿法、遠心分離法又は濾過法により、最も好ましくは濾過法により、分離するのがよい。

[0028] ヒドロキシプロピオン酸及び微生物等を含む水性組成物から微生物等を分離する処理においては、そこに含まれる微生物に処理を施すことなく行っても

良いが、そこに含まれる微生物を殺菌する処理工程を含んでも良い。前記水性組成物から微生物等を殺菌する処理は、微生物を分離する前、その間又は後に行うことができる。上記殺菌処理としては、加熱処理（加熱による微生物の殺菌）、高エネルギー照射処理（例えば紫外線照射による微生物の殺菌）等が挙げられ、好ましくは加熱処理である。

上記加熱処理としては、ヒドロキシプロピオン酸及び微生物等を含む水性組成物を、好ましくは少なくとも６０秒間、より好ましくは少なくとも１０分間、更に好ましくは少なくとも３０分間の処理時間で、好ましくは少なくとも１００℃、より好ましくは少なくとも１１０℃、更に好ましくは少なくとも１２０℃の温度で、加熱することによって実施するのが好ましい。当該加熱処理は、当業者に公知の装置（例えばオートクレーブ等）において実施するのが好ましい。

[0029] 本発明に用いるヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物としては、より不純物が少ない原料組成物を用いることが好ましい。

不純物が少ない原料組成物を得る方法としては、公知の方法が利用可能である。具体的には、発酵により得られた粗製ヒドロキシプロピオン酸を、カルシウム塩を用いて沈殿させて、ヒドロキシプロピオン酸のカルシウム塩として回収した後、硫酸等の酸と反応させて、ヒドロキシプロピオン酸を精製する方法；発酵により得たアンモニウム型のヒドロキシプロピオン酸を、電気透析または陽イオン交換法によってヒドロキシプロピオン酸に化学変換させて精製する方法；等が利用できる。

また、発酵により得られたアンモニウム塩型のヒドロキシプロピオン酸水溶液に、水に不混和性のアミン溶媒を添加し加熱することにより、アンモニアを除去してヒドロキシプロピオン酸のアミン溶液を得ることができる。そこに水を加えて加熱することにより、ヒドロキシプロピオン酸の水溶液を得ることができる。

また、ヒドロキシプロピオン酸の蒸気圧を利用して、蒸発にて精製することもできる。しかし、ヒドロキシプロピオン酸の蒸気圧は小さく、かつ加熱に

よりオリゴマー化等の副反応が進行しやすいため、減圧下での薄層蒸発のような熱履歴の小さな蒸発方法が好ましい。

さらに、ヒドロキシプロピオン酸をアルコールによってエステル化し、得られたヒドロキシプロピオン酸エステルを蒸留にて精製した後、ヒドロキシプロピオン酸エステルを加水分解することで、精製したヒドロキシプロピオン酸を得ることもできる。

[0030] なお、本発明で用いる原料組成物には、発酵工程で用いる培地成分である無機化合物が存在することがある。無機化合物としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化鉄、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸鉄、硫酸銅、酢酸アンモニウム等が挙げられる。

原料組成物中に無機化合物が存在すると、蒸発器中で無機化合物が析出して、閉塞や蒸発効率の低下が生じることがあり、また、無機化合物の作用によって、ヒドロキシプロピオン酸が蒸発器中で変性し、オリゴマーや他の副生物となり、アクリル酸収率の低下を招くおそれがある。また、無機化合物が触媒に吸着すると、触媒活性の低下やアクリル酸選択率の低下を招く場合もある。

無機化合物の量は、原料組成物中のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、総量で１質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が更に好ましい。無機化合物の量が１質量％以下であれば、蒸発器での析出による閉塞やヒドロキシプロピオン酸の過大な転化が抑えられ、また、脱水工程においても触媒の活性低下を抑制できるため、長期間の安定運転が可能となる。

[0031] 本発明のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの製造方法は、（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程を含み、工程（ａ）に供給するヒドロ

キシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御するものである。

[0032] 本発明においては、蒸発工程（ａ）で、ヒドロキシプロピオン酸およびそのエステルの転化を抑制し、脱水工程（ｂ）に原料組成物を供給する段階で、原料のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、７０質量％以上に制御した条件で反応させることにより、脱水反応を長期間安定に実施することができる。

つまり、工程（ｂ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御することは、工程（ａ）に供給したヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステル（総量）の工程（ａ）での転化率を３０質量％以下に制御することを意味する。

脱水工程（ｂ）に原料組成物を供給する段階（脱水工程入口等）でのヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量は、好ましくは７５質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、更に好ましくは８５質量％以上である。

[0033] なお、蒸発器の種類や形状、蒸発器内の温度、原料組成物の組成、共存させる不活性ガス量、後述のＳＶ（空間速度）等を調整することにより、工程（ｂ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御することができる。

また、蒸発工程（ａ）を出て脱水工程（ｂ）に入る際の気体を採取して冷却し、得られた液体を液体クロマトグラフィー等で分析することにより、工程（ｂ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を測定することができる。

[0034] ヒドロキシプロピオン酸は、分子内に水酸基とカルボキシル基を有し、加熱することにより比較的容易に分子間脱水縮合を起こし、オリゴマーを形成する。一旦生成したオリゴマーは、更なる加熱により変質し、付着物となり反

応管の閉塞の原因となる。また、触媒上で生成したオリゴマーは、触媒表面を覆って、反応成績の低下を引き起こしたり、更なる加熱による変質により最終的に炭素状物質となり、触媒活性の低下を引き起こすことがある。

ヒドロキシプロピオン酸は、沸点が高く、気化させるには高温にまで加熱する必要がある。その際、蒸発速度が遅く、液体の状態である程度の時間加熱されると容易に反応を起こし、オリゴマー等の重質な化合物へ転化してしまう。オリゴマー化は平衡反応であり、同時に生成する水は低沸点のため、すぐに気化してしまうため、さらにオリゴマー化が促進されることになる。

[0035] 蒸発工程では、原料組成物中のヒドロキシプロピオン酸の一部が転化し、その一部はアクリル酸になるが、一部はオリゴマー等の重質生成物となる。蒸発工程でヒドロキシプロピオン酸の転化が多いと、生成した重質な化合物により蒸発器が閉塞したり、蒸発器に重質な化合物が付着することによって、熱伝導性が悪くなり、蒸発能力が低下する可能性がある。また、生成した重質な化合物が触媒層と接触することで、触媒のコーキングが進行し、触媒活性が大きく低下したり、重質化の進行が早くなって、触媒層の閉塞が起こる。

しかし、蒸発工程でのヒドロキシプロピオン酸の転化を小さくし、脱水工程入口で、原料組成物中のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を、蒸発工程入口でのヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量に対して、７０質量％以上に制御すると、重質化の進行は緩やかで、閉塞やコーキング等により反応を停止することなく、長期間安定に反応を継続することができる。

さらに、蒸発器内でヒドロキシプロピオン酸が転化した場合、一部はアクリル酸が生成するが、重質分等の不必要な成分が生成する割合も多く、アクリル酸の選択率は、触媒上でヒドロキシプロピオン酸が転化した場合に比べ、低いことが判明した。従って、蒸発器内でヒドロキシプロピオン酸が過大に転化することは、反応器出口でのアクリル酸生成量の低下につながり、生産性の低下を招くことになる。よって、蒸発器内でのヒドロキシプロピオン酸

の転化を抑制することは、高収率でアクリル酸を製造する上でも重要なことである。

[0036] ヒドロキシプロピオン酸を含む原料組成物の気化（蒸発）は、該組成物を加熱することにより実施することができる。蒸発器内の温度は、１５０℃～５００℃が好ましく、１７０℃～４５０℃がより好ましく、２００℃～４００℃が更に好ましく、２２０℃～３７０℃が特に好ましく、２２０℃～３２０℃が最も好ましい。当該温度が１５０℃～５００℃の範囲であれば、原料組成物が速やかに気化し、副反応による蒸発器や反応器の閉塞が生じない。また、５００℃より高いと、ヒドロキシプロピオン酸の転化が大きくなったり、加熱に必要なエネルギーが過大になるばかりか、該組成物がコーキングを起こし、炭素質の析出物が蒸発器や反応器内に付着して閉塞を起こす可能性がある。

[0037] 蒸発器内の圧力は、低いほど原料組成物の蒸発が起こりやすくなるため有利であるが、引き続く反応器の適正な圧力や設備等のコストも合わせて選択する必要がある。蒸発器内の圧力としては、好ましくは１０ｋＰａ～１０００ｋＰａであり、より好ましくは３０ｋＰａ～３００ｋＰａであり、更に好ましくは５０ｋＰａ～２５０ｋＰａである。

[0038] 蒸発器内への原料組成物の供給速度は、反応抑制等の観点から、蒸発器に供給する原料組成物が全量蒸発した気体およびガス（後述の水や不活性気体等）の総量のＳＶ（空間速度）が、１００～１００００００／時が好ましく、２００～５００００／時がより好ましく、６００～３００００／時がさらに好ましい。ＳＶは、原料組成物およびガスの組成から計算される気体体積流量（０℃、１０１ｋＰａ換算）を、蒸発器内の体積で除した値として定義される。当該ＳＶは、原料組成物の供給速度を変更すること等により調節することができる。

[0039] 蒸発器は、液体で供給する原料組成物に効率的に熱を伝える構造が好ましい。例えば、水平管型や垂直管型の自然循環式蒸発器、強制循環式蒸発器等が挙げられる。

また、蒸発器内の原料組成物の流路に、ラシヒリング、ベルルサドル、球状成型物、金網の成型物（ディクソンパッキン、マクマホンパッキン等）、メラパック（スルザーケムテック社製）といった不規則充填物や規則充填物等の、単位充填容積当たりの表面積が大きな充填物を充填し、そこに原料組成物を供給することで、原料組成物（液体）が接する表面積を大きくして蒸発させる方法も挙げられる。こうすることにより、供給した原料組成物が、表面積の大きな充填物と接触することになり、伝熱面積が増え、効率的に熱が伝わり、短時間で蒸発が進み、そのため、蒸発器内での原料組成物の転化率が低くなる。

上記充填物の材料としては、鉄やステンレス等の金属材料や、シリカ、セラミック等の無機材料等が使用できる。

充填物の表面積は、蒸発器に充填した際に、５ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以上が好ましく、１０ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以上がより好ましく、２０ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以上がさらに好ましく、３０ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以上が特に好ましい。また、上限は特に限定されないが、１０００ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以下が好ましく、８００ｃｍ^2／ｃｍ^{3}以下がより好ましい。

[0040] また、上昇液膜型、流下液膜型、撹拌液膜型等の薄膜式熱交換器を用いて、液体の表面積を大きくして、短時間で蒸発させる方法も挙げられる。さらに、スプレーやアトマイザー等を用いて、該組成物を細かい液滴にして分散させて蒸発させる方法も例示できる。液滴の径は、１ｍｍ以下が好ましく、０．５ｍｍ以下がより好ましい。

その他、加熱した原料組成物を蒸発室に供給し、気化させるフラッシュ蒸発器を用いても良い。フラッシュ蒸発器においては、原料組成物を、常圧または加圧下で加熱し、減圧又は常圧下の蒸発室に液を供給して、原料組成物を気化させることができる。

また、原料組成物を流動床式の蒸発器に供給して、気化させても良い。例えば、粒状の不活性固体を不活性ガスで流動化させ、加熱された流動床式蒸発器に原料組成物を供給し、気化させても良い。

また、原料組成物の気化は、上記方法を多段階で行っても良い。例えば、フラッシュ蒸発器の後に充填物を充填した蒸発器を設置し、フラッシュ蒸発器で、原料組成物の一部を蒸発させた後、充填物を充填した蒸発器で、残りの原料組成物を蒸発させても良い。

また、原料組成物の気化には、上記方法を併用してもよい。例えば、スプレーで原料組成物を噴霧し、充填物を充填した蒸発器で原料組成物を気化させることもできる。

[0041] 蒸発工程において好ましい形態は、加熱する際にガス（水や不活性気体等）を導入しながら蒸発させる形態が好ましい。原料組成物と共に、水や不活性気体等のガスを導入すると、ヒドロキシプロピオン酸の蒸発が促進され、安定な反応を継続できるため、好ましい形態である。

ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、水が蒸発した水蒸気等が挙げられ、これらは１種でも２種以上でも用いることができる。好適には、窒素、水蒸気である。この水蒸気には、原料組成物中に溶媒として含まれる水が気化した水蒸気も含まれる。

ガスの供給量としては、原料組成物中のヒドロキシカルボン酸および／またはそのエステルの総量に対して、水および／または不活性気体の総量として０．５モル倍～１００モル倍が好ましく、１モル倍～５０モル倍がより好ましい。

[0042] 熱の供給方法は、蒸気、熱媒、溶融塩、ヒーター等の熱源を用いて、ジャケット式のように蒸発器の外側から加熱する方法；コイルのように蒸発器の内側に加熱源を有する方法により加熱する方法等が挙げられる。また、加熱した水蒸気や、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスを蒸発器に供給し、原料組成物に接触させて熱を与える方法等も挙げられる。また、これらを併用しても良い。

例えば、加熱した充填物の上に、原料組成物を噴霧して蒸発させる方法や、さらに加熱した窒素や水蒸気を同時に供給する方法等が好適である。

[0043] 次に、脱水工程で使用する反応器としては、中に固体触媒を保持し、加熱す

ることができればよく、例えば、固定床連続反応器、流動床連続反応器等が使用でき、固定床連続反応器が好ましい。

上記固定床連続反応器を用いる場合は、反応器内に触媒を充填して加熱しておき、そこに原料組成物の蒸気を供給すればよい。原料組成物の蒸気は、上昇流、下降流、水平流、いずれも好適に使用できる。また、熱交換の容易さから、固定床多管式連続反応器が好適に使用できる。

上記流動床連続反応器を用いる場合は、反応器の中に粒状の触媒を入れ、原料組成物の蒸気や、別途供給する不活性ガス等で触媒を流動させながら、反応させることができる。触媒が流動しているため、重質分による閉塞が起こりにくい。また、触媒の一部を連続的に抜き出して、新しい触媒や再生した触媒を連続的に供給することもできる。

[0044] 脱水工程は蒸発工程の後にあれば良く、その間に別の工程があっても良い。例えば、蒸発器で気化させた原料組成物の蒸気を、所定の温度に加熱／冷却する温度調整工程を経て、反応器で脱水工程を実施しても良い。

蒸発工程および脱水工程の好ましい形態として、例えば、蒸発器で気化させた原料組成物の蒸気を、導管を通して連結した反応器へ供給する形態等が挙げられる。この形態の一例の概念図を図１に示す。ここでは、原料組成物の供給速度を計量器１で測定しながら、ポンプ２で原料組成物を蒸発器３に供給し、原料組成物を気化する。気化された原料組成物を、連結管４を通して、反応器５に供給し、脱水触媒と接触させて反応させ、アクリル酸および／またはそのエステルを製造する。

また、蒸発器と反応器を一体化しても良い。例えば、反応管に、蒸発層として表面積の大きい充填物を充填し、当該蒸発層の下に触媒を充填することにより、蒸発層を蒸発工程、触媒層を脱水工程として連続した運転も、好ましい形態の１つである。

また、１つ乃至は複数の蒸発層と、触媒を充填した多管式の反応器を連結して運転することも、好ましい形態である。

[0045] 上記いずれの場合も、工程（ｂ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および

／またはそのエステルの総量は、工程（ｂ）入口における量を示す。

なお、蒸発器を、導管を通して反応器と連結した場合、例えば上記図１の場合、連結管４にサンプリング口を設けておき、蒸発器を出たガスをサンプリングし、分析することにより、脱水工程入口のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を決定することができる。

また、蒸発層と触媒層を積層した（一体化した）場合、蒸発層と触媒層の間にサンプリング口を設けておき、蒸発層を出たガスをサンプリングし、分析することにより、脱水工程入口のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を決定することができる。また、蒸発層のみで運転を行い、得られたガス中のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量が、供給したヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量の７０質量％以上になるように条件を調整した後、触媒を充填し、反応を実施することもできる。

さらに、１つ乃至は複数の蒸発層と、触媒を充填した多管式の反応器を連結した場合は、最後尾の蒸発層と最初の反応器の間にサンプリング口を設けておき、最後尾の蒸発層を出たガスをサンプリングし、分析することにより、脱水工程入口のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を決定することができる。

[0046] 脱水反応の触媒、つまり脱水触媒は、ヒドロキシプロピオン酸をアクリル酸に転化する触媒作用を有するものであれば特に限定されない。

上記触媒としては、ゼオライト等の結晶性メタロシリケート；結晶性メタロシリケートに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等を、イオン交換等の方法によって担持したもの；カオリナイト、ベントナイト、モンモリロナイト等の天然または合成粘土化合物；硫酸、ヘテロポリ酸、リン酸またはリン酸塩（リン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン酸マンガン、リン酸ジルコニウム等）、アルカリ金属、アルカリ土類金属を、アルミナやシリカ等の担体に担持させた触媒；Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、ZrO_2、SnO_2、V_2O_5、$SiO_2-Al_2O_3$、SiO_2-TiO_2、SiO_2-

ZrO_2、TiO_2-WO_3、TiO_2-ZrO_2等の無機酸化物または無機複合酸化物；$MgSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$、K_2SO_4、$AlPO_4$、$Zr(SO_4)_2$等の金属の硫酸塩、リン酸塩等の固体酸性物質；酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト等の固体塩基性物質；等が挙げられる。好適には、Al_2O_3、SiO_2、$SiO_2-Al_2O_3$、TiO_2、ゼオライト、ゼオライトにアルカリ金属やアルカリ土類金属を担持したもの、リン酸やリン酸塩、アルカリ金属、アルカリ土類金属を担体に担持した触媒である。

[0047] 上記触媒は、触媒成形体であっても良い。その成形体形状としては、限定されるものではなく、球状、シリンダー型、リング型、ハニカム型等が挙げられる。

上記触媒の物性としては、触媒活性等の点から、ＢＥＴ法による比表面積は、０．０１～５００m^2／ｇが好ましく、０．１～４００m^2／ｇがより好ましい。触媒活性、生成物のアクリル酸の選択率、触媒寿命等の点から、ハメットの酸度関数H_0は、＋４～－１０が好ましく、＋２～－８がより好ましい。また、触媒活性や反応器の圧力損失の点から、触媒の大きさは、長径が０．１ｍｍ～５０ｍｍが好ましく、０．５ｍｍ～４０ｍｍがより好ましい。

[0048] 触媒層の温度は、１５０℃～５００℃に保持することが好ましい。より好ましくは２００℃～４５０℃、更に好ましくは２２０℃～４３０℃、特に好ましくは２５０℃～４００℃である。この温度範囲（１５０℃～５００℃）であると、反応速度が速く、副反応も生じにくく、アクリル酸の収率が高くなる。

反応圧力は、特に限定されないが、原料組成物の蒸発方法、脱水反応の生産性、脱水反応後の捕集効率等を勘案して決定することができる。反応圧力としては、１０ｋＰａ～１０００ｋＰａが好ましく、より好ましくは３０ｋＰａ～３００ｋＰａ、更に好ましくは５０ｋＰａ～２５０ｋＰａである。

[0049] 上記の蒸発工程や脱水工程によって、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応を安定に維持することができるが、それでもなお、蒸発器内、反応器内や触媒上に炭素状物質が徐々に付着する場合がある。その場合、蒸発器、反応器、

配管等の閉塞、蒸発器の熱伝導効率の低下による蒸発効率の低下、触媒活性の低下による生産性の低下や選択率の低下等の問題が生じる恐れがある。その場合、生成した炭素状物質を除去することによって、正常な状態に戻すことができる。

[0050] 脱水触媒上の炭素状物質を除去するには、脱水触媒に酸化剤を接触させて、前記炭素状物質を除去して、触媒を再生することができる。

ここで本発明における「酸化剤」とは、炭素状物質を、酸化剤の作用によって二酸化炭素、一酸化炭素、その他の炭素含有化合物に酸化分解するものをいう。

[0051] 上記の再生方法は、（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程と（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程からなる第一のヒドロキシプロピオン酸反応工程と、脱水触媒上の炭素状物質を除去する触媒再生工程と、工程（ａ）と触媒再生工程で得られた脱水触媒を用いる工程（ｂ）とからなる第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程とを有する方法における、触媒再生工程に使用される方法である。

[0052] 本発明で再生対象となる触媒は、ヒドロキシプロピオン酸の脱水用触媒である。そして、この触媒上には、ヒドロキシプロピオン酸との気相接触反応過程で生じた炭素状物質が堆積している。この炭素状物質は、触媒の表面や細孔内等、触媒のあらゆる部分に付着しうる。

[0053] 上記の酸化剤としては、過酸化水素水、有機過酸化物、硝酸、亜硝酸等が溶解した液状の酸化剤を使用しても良いし、ガス状の酸化剤を使用しても良い。好ましくは、ガス状の酸化剤である。

ガス状の酸化剤は、炭素状物質の酸化分解のために該炭素状物質に酸素元素を供給することが可能な気体分子であり、例えば、酸素（空気中の酸素も酸化剤に該当する）、オゾン、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化二窒素等を挙げることができる。これらの酸化剤のうち、一種以上のガス状酸化剤が含まれていれば良く、例えば、空気と酸素との混合ガス、一酸化窒素と酸素との混合ガス等を使用しても良く、また、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウ

ムおよび水蒸気等の不活性ガスから任意に選択した一種以上のガスと酸化剤との混合ガスを使用しても良い。

[0054] 触媒再生において、第一のヒドロキシプロピオン酸反応工程で使用された反応器内から取り出した触媒を、酸化剤ガスに曝しても良いが、本発明では、簡便に触媒を再生するため、工程（ｂ）で用いる脱水触媒が充填された反応器内にガス状酸化剤を流通させて、前記炭素状物質を除去することが好ましい。

[0055] 触媒再生において触媒の加熱温度は、高温であるほど触媒再生時間を短縮できるが、あまり高すぎると触媒の構造変化等によって、触媒の活性や選択率が低下する恐れがある。通常好ましい範囲は３００～８００℃であり、より好ましくは３２０～７００℃であり、更に好ましくは３５０～６００℃である。８００℃を超えると、例えばシンタリングによる触媒表面積の低下や、相転移による触媒の結晶構造変化等の、触媒における物理的構造および化学的性質が変わることになって、触媒活性や選択率が低下する恐れがある。温度は、触媒種によっても上限は異なるが、触媒調製の際に触媒を焼成する場合、焼成温度を超えない温度で加熱することが好ましい。

[0056] 上記加熱温度を制御するには、該触媒を加熱するための加熱器の設定温度、酸化剤濃度、およびガス流量等を調整すると良い。この場合、加熱器の設定温度および／または酸化剤の濃度が高いほど、触媒を加熱する温度が高くなる。そして、触媒加熱温度を連続的に測定しつつ、加熱器の設定温度および／または酸化剤の濃度を調整して触媒加熱温度を制御することも可能である。また、特開平５－１９２５９０号公報に開示されている触媒加熱温度の制御方法も挙げられる。

酸化剤濃度としては、温度制御や生産コスト等の点から、好ましくは１～２１体積％である。

処理時間としては、アクリル酸の生産性等の点から、好ましくは１～１００時間、より好ましくは２～５０時間である。

[0057] ここで、固定床連続反応器内の温度変化を、図２をもって説明する。図２は

、炭素状物質を触媒上から酸化分解除去するときの触媒の温度変化を説明するための概略温度グラフであり、縦軸が触媒層温度、横軸が触媒再生時間および固定床連続反応器内における触媒層長、矢印が固定床連続反応器内におけるガス流通方向を表している。図示の通り、固定床連続反応器内における最高の触媒加熱温度（ピーク温度）は、時間の経過と共に固定床連続反応器の入口から出口（ガス流通方向）に向かって移動する。すなわち、炭素状物質の酸化分解除去当初では、固定床連続反応器入口付近における炭素状物質の酸化分解のために酸化剤の大部分が消費され、この消費位置は、再生時間の経過と共に出口側に移動するのである。なお、図２に示すように、固定床連続反応器内のピーク温度位置を当該反応器のガス流通方向に向けて連続的に移動させ、触媒を当該触媒調製における焼成温度以下にて加熱することは、本実施形態の好ましい態様である。

[0058] 炭素状物質を酸化分解除去する本実施形態に係る方法では、触媒の種類によっては、炭素状物質の酸化分解過程で触媒活性成分が飛散する場合がある。このような場合には、必要とする触媒活性に応じて、触媒活性成分の補充処理が行われる。当該補充処理を行うことが好ましい触媒としては、リン化合物担持触媒が例示される。シリカやアルミナ等の担体にリン化合物が担持されたリン担持触媒は、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応過程や炭素状物質の酸化分解除去過程で飛散した触媒活性成分（リン）が補充されると、活性が回復する。

[0059] 触媒活性成分の補充処理を行うためには、触媒調製の際における活性成分を担持させる方法を再実行すると良い。この方法としては、例えば、（１）含浸等の方法により、反応管から抜き出した触媒に、所定量の触媒活性成分を補充する方法、（２）特開平２－２９０２５５号公報に開示されている方法等により、反応管に充填されている状態の触媒に揮発性化合物（リン酸エステル等のリン元素を含有する化合物）を接触させる処理により、触媒活性成分を補充する方法、等が挙げられる。

[0060] 上記再生方法により、触媒の再生が行われる。当該再生の間にヒドロキシプ

ロピオン酸の脱水反応を中断させないためには、複数の反応器を並列配置して、ある反応器内の触媒再生の間には、他の反応器をヒドロキシプロピオン酸の脱水反応に使用すると良い。つまり、一の反応器で前記触媒再生工程を行う間、他の反応器で前記第一または第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程を行い、複数の反応器を用いることが好ましい。

[0061] 複数の反応器を使用する場合、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応によりアクリル酸を製造する時間（反応時間）と、触媒上に蓄積した炭素状物質を除去して触媒を再生する時間（再生時間）に応じた数の反応器が必要である。例えば、再生時間が反応時間よりも短ければ、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応に使用されている反応器１基に対して、触媒再生に使用される反応器１基が必要であり、再生時間が反応時間の２倍以下であれば、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応に使用されている反応器１基に対して、触媒再生に使用される反応器２基があれば足りる。そのため、触媒再生に使用される反応器の数を減らせば、経済的にヒドロキシプロピオン酸の脱水反応を行えることになり、反応器数を減らすためには、再生時間をできるだけ短時間にすることが好ましいといえる。触媒再生温度や、反応器の設計温度の上限を超えない範囲で、なるべく高い温度で再生することにより、再生時間を短時間にすることができる。そのために、酸化剤の濃度や、酸化剤と共に流通させる気体成分の流量等を制御することができる。

[0062] 本発明においては、ヒドロキシプロピオン酸の脱水触媒上の炭素状物質に、酸化剤を接触させて前記炭素状物質を除去する。しかし、前述したように、ヒドロキシプロピオン酸は、ダイマー、トリマーといったオリゴマー化が進行しやすい。特に反応器へ原料を気体で供給するための蒸発器においては、原料のヒドロキシプロピオン酸が液体で加熱されるため、オリゴマー化が非常に進行しやすく、一部のオリゴマーが蒸発されず、蒸発器内に残存し、長時間の加熱によって炭素質へと変化する場合がある。その場合、ラインの閉塞や、炭素状物質の析出により、伝熱係数が低下する。

[0063] このような場合、蒸発器や配管を定期的に清掃、交換しても良いが、蒸発器

や配管中に残存する炭素状物質にも酸化剤を接触させて除去することができる。除去方法は、触媒再生の方法と同様である。蒸発器中の炭素状物質の除去と、触媒再生は、別々に実施しても良いし、同時に実施しても良い。蒸発器は反応器と連結されているため、蒸発器中の炭素状物質の除去と触媒再生は同時に実施すると効率がよい。酸化剤を蒸発器の上流側から供給すると、まず蒸発器中の炭素状物質が除去され、引き続き反応器中の触媒が再生されることになる。また酸化剤を、蒸発器と反応器のそれぞれの入口から、別々に供給することもできる。

この結果、蒸発器、反応器とも定期的に炭素状物質を除去できるため、長期間に渡って、安定にアクリル酸の製造を実施することができる。

なお、本発明においては、工程（ｂ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御しているので、当該制御をしていないものに比べて、長時間反応では触媒活性の低下度合いがより小さくなり、また、その触媒を再生した場合に活性の回復がより良いものとなる。

[0064] 本発明において、反応器出口から得られる反応生成物を冷却してアクリル酸を含む組成物を得る方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、反応生成ガスを熱交換器に導入し、反応生成ガスの露点以下の温度で凝縮して得る方法や、反応生成ガスを溶剤等の捕集剤に接触させて吸収する方法等により冷却して、アクリル酸を含む組成物を得ることができる。

該組成物中のアクリル酸濃度は、好ましくは５質量％～９５質量％、より好ましくは１０～９５質量％、更に好ましくは２０～９５質量％である。

[0065] このようにして得られた反応生成物の組成物中には、主な反応生成物である水、アクリル酸が含まれており、その他に副生物や原料組成物中の溶媒や不純物が含まれる場合がある。溶媒が水の場合は、アクリル酸の水溶液の状態で重合物製造の原料とすることができる。また、精製工程を加えることにより、高純度のアクリル酸にすることができる。

精製工程は、蒸留、抽出、膜分離、晶析等の公知の技術により実施でき、そ

れらを組み合わせて実施しても良い。

[0066] このように、本発明で得られたアクリル酸の組成物を精製することにより、高純度のアクリル酸を得ることができる。したがって、本発明の方法は、高純度のアクリル酸の製造方法をも提供する。

当該方法としては、具体的には、晶析によりアクリル酸および／またはそのエステルを精製する工程を含む。

[0067] 上記のガス状の反応生成物を、冷却凝縮や溶剤捕集等により液化し、必要に応じて、この液化物に含まれる水や捕集溶剤を従来公知の方法（例えば、蒸留）により除去したものを、晶析方法によって高純度のアクリル酸を得る方法を以下に示す。

ここで、粗アクリル酸とは、冷却工程で得られたアクリル酸を含む組成物を指し、特にアクリル酸の水溶液が好適に用いられる。

晶析工程は、粗アクリル酸からプロピオン酸を分離することができる従来公知の方法、例えば、特開平９－２２７４４５号公報や特表２００２－５１９４０２号公報に記載された方法等を用いて行うことができる。

[0068] 晶析工程は、粗アクリル酸を晶析装置に供給して結晶化させることにより、精製アクリル酸を得る工程である。なお、結晶化の方法としては、従来公知の結晶化方法を採用すればよく、特に限定されるものではない。結晶化は、例えば、連続式または回分式の晶析装置を用いて、１段または２段以上で実施することができる。得られたアクリル酸の結晶は、必要に応じて、さらに洗浄や発汗等の精製を行うことにより、さらに純度の高い精製アクリル酸を得ることができる。

[0069] 上記連続式の晶析装置としては、例えば、結晶化部、固液分離部および結晶精製部が一体になった晶析装置（例えば、新日鐵化学社製のＢＭＣ（Ｂａｃｋｍｉｘｉｎｇ Ｃｏｌｕｍｎ Ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚｅｒ）装置、月島機械社製の連続溶融精製システム）や、結晶化部（例えば、ＧＭＦ ＧＯＵＤＡ社製のＣＤＣ（Ｃｏｏｌｉｎｇ Ｄｉｓｋ Ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚｅｒ）装置）、固液分離部（例えば、遠心分離器、ベルトフィルター）および結晶

精製部（例えば、呉羽テクノエンジ社製のＫＣＰ（Ｋｕｒｅｈａ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｐｕｒｉｆｉｅｒ）精製装置）を組み合わせた晶析装置等を使用することができる。

上記回分式の晶析装置としては、例えば、Ｓｕｌｚｅｒ　Ｃｈｅｍｔｅｃｈ社製の層結晶化装置（動的結晶化装置）、ＢＥＦＳ　ＰＲＯＫＥＭ社製の静的結晶化装置等を使用することができる。

[0070] 動的結晶化とは、例えば、結晶化、発汗、融解を行うための温度制御機構を備えた管状の結晶器と、発汗後の母液を回収するタンクと、結晶器に粗アクリル酸を供給する循環ポンプとを備え、結晶器の下部に設けた貯蔵器から循環ポンプにより粗アクリル酸を結晶器の管内上部に移送できる動的結晶化装置を使用して晶析を行う方法である。

また、静的結晶化とは、例えば、結晶化、発汗、融解を行うための温度制御機構を備えた管状の結晶器であり、下部に抜き出し弁を有する結晶器と、発汗後の母液を回収するタンクとを備えた静的結晶化装置を使用して晶析を行う方法である。

[0071] 具体的には、粗アクリル酸を液相として結晶器に導入し、液相中のアクリル酸を冷却面（管壁面）に凝固させる。冷却面に生成した固相の質量が、結晶器に導入した粗アクリル酸に対して、好ましくは１０～９０質量％、より好ましくは２０～８０質量％になったら、直ちに、液相を結晶器から排出し、固相と液相とを分離する。液相の排出は、ポンプで汲み出す方式（動的結晶化）、結晶器から流出させる方式（静的結晶化）のいずれであってもよい。他方、固相は、結晶器から取り出した後、さらに純度を向上させるために、洗浄や発汗等の精製を行ってもよい。

[0072] 動的結晶化や静的結晶化を多段で行う場合、向流の原理を採用すれば、有利に実施することができる。このとき、各段階で結晶化されたアクリル酸は、残留母液から分離され、より高い純度を有するアクリル酸が生成する段階に供給される。他方、残留母液は、より低い純度を有するアクリル酸が生成する段階に供給される。

なお、動的結晶化では、アクリル酸の純度が低くなると、結晶化が困難になるが、静的結晶化では、動的結晶化に比べて、残留母液が冷却面に接触する時間が長く、また、温度の影響が伝わり易いので、アクリル酸の純度が低下しても、結晶化が容易である。それゆえ、アクリル酸の回収率を向上させるために、動的結晶化における最終的な残留母液を静的結晶化に付して、さらに結晶化を行ってもよい。

[0073] 必要となる結晶化段数は、どの程度の純度が要求されるかに依存する。高純度のアクリル酸を得るために必要な段数は、精製段階（動的結晶化）が、通常１～６回、好ましくは２～５回、より好ましくは２～４回であり、ストリッピング段階（動的結晶化および／または静的結晶化）が、通常０～５回、好ましくは０～３回である。通常、供給される粗アクリル酸より高い純度を有するアクリル酸が得られる段階は、すべて精製段階であり、それ以外の段階は、すべてストリッピング段階である。ストリッピング段階は、精製段階から残留母液に含まれるアクリル酸を回収するために実施される。なお、ストリッピング段階は、必ずしも設ける必要はなく、例えば、蒸留塔を用いて、晶析装置の残留母液から低沸点成分を分離する場合には、ストリッピング段階は省略してもよい。

[0074] 動的結晶化および静的結晶化のいずれを採用する場合であっても、晶析工程で得られるアクリル酸の結晶は、そのまま製品としてもよいし、必要に応じて、さらに洗浄や発汗等の精製を行ってから製品としてもよい。他方、晶析工程で排出される残留母液は、系外に取り出してもよい。

[0075] 以上の方法により、アクリル酸を製造することができる。かくして製造されたアクリル酸は、すでに公知となっているように、アクリル酸エステル等のアクリル酸誘導体；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム等の親水性樹脂；等の合成原料として有用である。従って、本発明によるアクリル酸の製造方法は、アクリル酸誘導体や親水性樹脂の製造方法に取り入れることが当然可能である。

[0076] 本発明の方法にて、ヒドロキシプロピオン酸の脱水反応によるアクリル酸の

製造と同様に、ヒドロキシプロピオン酸エステルの脱水反応によるアクリル酸エステルの製造も効率よく実施することができる。

[0077] ヒドロキシプロピオン酸エステルは、ヒドロキシプロピオン酸をアルコールにてエステル化を行い、合成することができる。

使用するアルコールとしては、特に限定されず、用途に応じて選択すればよいが、炭素数が１～２０のアルコールが好ましく、炭素数が１～１０のアルコールがより好ましく、炭素数１～５のアルコールが更に好ましい。

[0078] エステル化反応は、ヒドロキシプロピオン酸とアルコールを、エステル化触媒の存在下または非存在下、加熱することによって達成できる。ヒドロキシプロピオン酸はカルボン酸のため、触媒の非存在下でもエステル化反応は進行する。しかし、生産効率の点から、エステル化触媒を用いることが好ましい。

エステル化触媒としては、公知のものが使用できるが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸類；ゼオライトやイオン交換樹脂等の固体酸類；ヘテロポリ酸等の無機酸類；ｐ－トルエンスルホン酸等のスルホン酸類；ジブチルスズジラウレート、酸化スズ、ジブチルスズオキサイド、酢酸亜鉛、テトラアルコキシチタン等の金属化合物類；等が挙げられる。

反応温度は、５０℃～３００℃が好ましく、８０℃～２５０℃がより好ましい。

エステル化反応は平衡反応のため、収率向上のために、反応蒸留や、生成物を抽出しながらの反応も効果的である。

また、微生物を使用して、ヒドロキシプロピオン酸とアルコールから、ヒドロキシプロピオン酸エステルを合成することもできる。

[0079] ヒドロキシプロピオン酸エステルから、上述の工程を経て、アクリル酸エステルを得ることができる。

このようにして得られた反応生成物中には、主な反応生成物であるアクリル酸エステルおよび水が含まれており、その他アクリル酸、副生物や原料組成物中の溶媒や不純物が含まれる場合がある。その場合は、精製工程を加える

ことにより、高純度のアクリル酸エステルにすることができる。精製工程は、蒸留、抽出、膜分離、晶析等の公知の技術により実施でき、それらを組み合わせて実施しても良い。

[0080] ＜親水性樹脂の製造方法＞

本発明による親水性樹脂の製造方法は、上記のようなアクリル酸および／またはそのエステルの製造方法により得られる、アクリル酸および／またはそのエステルを含む単量体成分を重合することを特徴とする。すなわち、本発明の製造方法により得られたアクリル酸および／またはそのエステルは、吸水性樹脂や水溶性樹脂等の親水性樹脂の原料として用いることができる。

[0081] 本発明の製造方法により得られたアクリル酸を、吸水性樹脂や水溶性樹脂等の親水性樹脂を製造するための原料として用いた場合、重合反応を制御しやすく、得られた親水性樹脂の品質が安定し、吸水性能、無機材料の分散性能等の各種性能が改善される。

親水性樹脂としては、吸水性樹脂であることが好ましい。

[0082] 吸水性樹脂を製造する場合には、例えば、本発明の製造方法により得られたアクリル酸、および／またはその塩（アクリル酸を部分中和して得た塩）を単量体成分の主成分（好ましくは７０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上）とし、さらに０．００１～５モル％（アクリル酸に対する値）程度の架橋剤、０．００１～２モル％（単量体成分に対する値）程度のラジカル重合開始剤を用いて、架橋重合させた後、乾燥・粉砕することにより、吸水性樹脂を得ることができる。

[0083] ここで、吸水性樹脂とは、架橋構造を有する水膨潤性水不溶性のポリアクリル酸であって、自重の３倍以上、好ましくは１０～１，０００倍の純水または生理食塩水を吸水することにより、水溶性成分（水可溶分）が好ましくは２５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下である水不溶性ヒドロゲルを生成するポリアクリル酸を意味する。

このような吸水性樹脂の具体例や物性測定法は、例えば、米国特許第６，１０７，３５８号、米国特許第６，１７４，９７８号、米国特許第６，２４１

，９２８号等に記載されている。

また、生産性向上の観点から好ましい製造方法は、例えば、米国特許第６，８６７，２６９号、米国特許第６，９０６，１５９号、米国特許第７，０９１，２５３号、国際公開第２００１／０３８４０２号、国際公開第２００６／０３４８０６号等に記載されている。

[0084] アクリル酸を出発原料として、中和、重合、乾燥等により、吸水性樹脂を製造する一連の工程は、例えば以下の通りである。

本発明の製造方法により得られるアクリル酸の一部は、ラインを介して、吸水性樹脂の製造プロセスに供給される。吸収性樹脂の製造プロセスにおいては、アクリル酸を中和工程、重合工程、乾燥工程に導入して、所望の処理を施すことにより、吸水性樹脂を製造する。各種物性の改善を目的として所望の処理を施してもよく、例えば、重合中または重合後に架橋工程を介在させてもよい。

[0085] 中和工程は、任意の工程であり、例えば、所定量の塩基性物質の粉末または水溶液と、アクリル酸やポリアクリル酸（塩）とを混合する方法が例示されるが、従来公知の方法を採用すればよく、特に限定されるものではない。なお、中和工程は、重合前または重合後のいずれで行なってもよく、また、重合前後の両方で行なってもよい。

アクリル酸やポリアクリル酸（塩）の中和に用いられる塩基性物質としては、例えば、炭酸（水素）塩、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等、従来公知の塩基性物質を適宜用いればよい。

また、ポリアクリル酸の中和率は、特に限定されるものではなく、任意の中和率（例えば、３０～１００モル％の範囲内における任意の値）となるように調整すればよい。

[0086] 重合工程における重合方法は、特に限定されるものではなく、ラジカル重合開始剤による重合、放射線重合、電子線や活性エネルギー線の照射による重合、光増感剤による紫外線重合等、従来公知の重合方法を用いればよい。また、重合開始剤、重合条件等の各種条件については、任意に選択することが

できる。もちろん、必要に応じて、架橋剤や他の単量体、さらには水溶性連鎖移動剤や親水性高分子等、従来公知の添加剤を添加してもよい。

[0087] 重合後のアクリル酸塩系ポリマー（すなわち、吸水性樹脂）は、乾燥工程に付される。乾燥方法としては、特に限定されるものではなく、熱風乾燥機、流動層乾燥機、ナウター式乾燥機等、従来公知の乾燥手段を用いて、所望の乾燥温度、好ましくは７０～２３０℃で、適宜乾燥させればよい。乾燥工程を経て得られた吸水性樹脂は、そのまま用いてもよく、さらに所望の形状に造粒・粉砕、表面架橋をしてから用いてもよく、還元剤、香料、バインダー等の従来公知の添加剤を添加する等、用途に応じた後処理を施してから用いてもよい。

実施例

[0088] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

なお、以下ことわりのない場合、「％」は「質量％」を、「部」は「質量部」をそれぞれ示すものとする。

[0089] （調製例１）３－ヒドロキシプロピオン酸（３ＨＰ）を含む組成物の取得方法

Ｋｌｅｂｓｉｅｌｌａ ｐｎｅｕｍｏｎｉａｅ ＡＴＣＣ２５９５５株のゲノムＤＮＡをテンプテレートとしてグリセロールデヒドラターゼ遺伝子（ＧＤ遺伝子）およびグリセロールデヒドラターゼ再活性化因子（ＧＤＲ遺伝子）を含む領域を、下記の２つのプライマーを用いてＰＣＲで増幅し、増幅断片の末端を制限酵素ＮｄｅＩ、ＢｇＩＩＩで切断し、電気泳動によって切断断片を回収した。なお、ＧＤ遺伝子およびＧＤＲ遺伝子配列を増幅する以下のプライマーはＧｅｎＢａｎｋ Ａｃｃｅｓｓｉｏｎ ｎｕｍｂｅｒ：ＮＣ＿００９６４８記載のＤＮＡ配列を元に設計した。

フォワードプライマー：

５’－ＧＣＧＣＧＣＣＡＴＡＴＧＴＴＡＡＴＴＣＧＣＣＴＧＡＣＣＧＧＣＣ－３’

リバースプライマー：

５’－ＧＣＧＣＧＣＡＧＡＴＣＴＴＣＡＧＴＴＴＣＴＣＴＣＡＣＴＴＡＡＣＧ－３’

[0090] ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１プラスミド（タカラバイオ社製）をテンプレートにして下記の２つのプライマーでベクター配列を増幅し、ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１プラスミドのＴ７プロモーターの後ろにＮｄｅＩサイトおよびＢｇｌＩＩＩサイトを持ったＤＮＡ断片を増幅した。

フォワードプライマー：

５’－ＧＡＡＧＧＡＧＡＴＡＴＡＣＡＴＡＴＧＧＣＧＣＧＣ－３’

リバースプライマー：

５’－ＣＣＧＡＴＡＴＣＣＡＡＴＴＧＡＧＡＴＣＴＧＣＧＣＧＣ－３’

[0091] 増幅断片を制限酵素ＢｇｌＩＩＩとＮｄｅＩで切断し、電気泳動によって切断断片を分離して回収した。この２つのＤＮＡ断片をライゲーションし、大腸菌ＴＯＰ１０コンピテントセル（インビトロジェン社製）に導入し、クロラムフェニコール含有プレートに広げて培養しところ、クロラムフェニコール耐性大腸菌を得ることができた。クロラムフェニコール耐性大腸菌からプラスミドＤＮＡを抽出し、制限酵素により分子量の確認を行ったところ、目的とするＧＤ遺伝子およびＧＤＲ遺伝子がｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１プラスミドに挿入されていることが確認できた。構築した組換えプラスミドをＧＤ－ＧＤＲ／ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１と命名し、以降の実験に用いた。

[0092] 大腸菌Ｋ－１２　Ｗ３１１０株のゲノムＤＮＡをテンプテレートとしてγ－ｇｌｕｔａｍｙｌ－γ－ａｍｉｎｏｂｕｔｙｒａｌｄｅｈｙｄｅ　ｄｅｈｙｄｒｏｇｅｎａｓｅ遺伝子（ａｌｄＨ遺伝子）を下記の２つのプライマーを用いてＰＣＲ法で増幅し、増幅断片の末端を制限酵素ＮｄｅＩ、ＢｇｌＩＩで切断し、電気泳動によって切断断片を回収した。なお、以下プライマーはＧｅｎＢａｎｋ　Ａｃｃｅｓｓｉｏｎ　ｎｕｍｂｅｒ：ＡＢ２００３１９記

載のＤＮＡ配列を元に設計した。

フォワードプライマー：

５’－ＧＧＧＧＧＧＣＣＡＴＡＴＧＡＡＴＴＴＴＣＡＴＣＡＴＣＴＧＧＣＴＴＡＣＴＧ－３’

リバースプライマー：

５’－ＣＣＣＣＡＧＡＴＣＴＴＣＡＧＧＣＣＴＣＣＡＧＧＣＴＴＡＴＣＣＡＧＡＴＧ－３’

[0093] ｐＵＣ１８プラスミドをテンプレートにして下記の２つのプライマーでベクター配列を増幅し、ｐＵＣ１８プラスミドのＩａｃプロモーターの後ろにＮｄｅＩサイトを持ち、ＩａｃＺ遺伝子の終始コドンの位置にＢａｍＨＩサイトを持ったＤＮＡ断片を増幅した。

フォワードプライマー：

５’－ＣＣＣＣＣＣＣＡＴＡＴＧＴＧＴＴＴＣＣＴＧＴＧＴＧＡＡＡＴＴＧＴＴＡＴＣＣＧＣＴＣＡＣＡＡＴＴＣＣＡＣＡＣＡＡＴＡＴＡＣＧＡＧＣＣ－３’

リバースプライマー：

５’－ＣＣＣＣＧＧＡＴＣＣＴＴＡＧＴＴＡＡＧＣＣＡＧＣＣＣＣＧＡＣＡＣＣＣＧＣＣＡＡＣＡＣＣ－３’

[0094] 増幅断片を制限酵素ＢａｍＨＩとＮｄｅＩで切断し、電気泳動によって切断断片を分離して回収した。この２つのＤＮＡ断片をライゲーションし、大腸菌ＴＯＰ１０コンピテントセルに導入し、アンピシリン含有プレートに広げて培養した。得られた形質転換体からプラスミドを抽出し、制限酵素処理により分子量の確認をしたところ、目的どおり、ａｌｄＨがｐＵＣ１８プラスミドに挿入されていることを確認した。構築した組換えプラスミドをａｌｄＨ／ｐＵＣ１８と命名し、以降の実験で使用した。

[0095] 構築したＧＤ－ＧＤＲ／ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１およびａｌｄＨ／ｐＵＣ１８をＥｓｃｈｅｒｉｃｈｉａ ｃｏｌｉ ＢＬ２１（ＤＥ３） ｃｏｍｐｅｔｅｎｔ ｃｅｌｌ（Ｍｅｒｃｋ社製）のプロトコールに従って、ヒートシ

ョック法により導入し、Ｅ．ｃｏｌｉ（ＧＤ－ＧＤＲ／ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１、ａｌｄＨ／ｐＵＣ１８）を作出した。

Ｅ．ｃｏｌｉ（ＧＤ－ＧＤＲ／ｐＡＣＹＣＤｕｅｔ－１、ａｌｄＨ／ｐＵＣ１８）を、アンピシリン１００ｐｐｍ、クロラムフェニコール５０ｐｐｍ添加ＬＢ液体培地５ｍＬ（ＬＢ培地１Ｌあたりの組成：トリプトン１０ｇ、酵母エキス５ｇ、ＮａＣｌ１０ｇ）で３７℃、１６時間、振盪培養し、前培養液を得た。次に前培養液５ｍＬを、アンピシリン１００ｐｐｍ、クロラムフェニコール５０ｐｐｍ、添加ＮＳ液体培地１Ｌに植菌し、３７℃、攪拌速度７２５ｒｐｍ、通気量１Ｌ／ｍｉｎ、で通気攪拌培養を行った。なお、ＮＳ液体培地の組成は、グリセリン４０ｇ／Ｌ、硫酸アンモニウム１０ｇ／Ｌ、リン酸二水素カリウム２ｇ／Ｌ、リン酸水素二カリウム６ｇ／Ｌ、硫酸マグネシウム７水和物１ｇ／Ｌ、酵母エキス４０ｇ／Ｌである。また、培養には、バイオット社製ジャーファーメンター：ＢＭＪ－０２ＮＰ２を使用し、培養中はアンモニア水を用いて培養液中のｐＨを７にコントロールした。培養８時間後に１Ｍ　ＩＰＴＧ溶液を１ｍＬ、８ｍＭアデノシルコバラミン溶液を１ｍＬ添加し、培養途中にグリセリンが枯渇しないように適時グリセリンを添加しながら１００時間培養を行った。得られた培養液を遠心分離にかけ、培養液上清を回収した。

[0096] 以下記載の高速液体クロマトグラフィーを用いた分析方法で培養液上清中の生成物の確認を行ったところ、生成物である３－ヒドロキシプロピオン酸のピークを７．９分の位置に確認することができ、培養液中の３－ヒドロキシプロピオン酸の濃度は２質量％であった。

高速液体クロマトグラフィーでの分析条件：

使用カラム：ＹＭＣ－ｐＡＣＫ　ＦＡ

流量：１ｍＬ／ｍｉｎ

インジェクション量：１０ｍＬ

溶離液：メタノール／アセトニトリル／H_2O＝４０／５／５５（Ｖ／Ｖ／Ｖ）

内部標準：２－Ｈｙｄｒｏｘｙ－２－ｍｅｔｈｙｌ－ｎ－ｂｕｔｙｒｉｃＡｃｉｄ

検出：ＵＶ４００ｎｍ

[0097] 培養上清１００μＬに内部標準液２００μＬを加えた。ヒドロキシカルボン酸ラベル化試薬（ＹＭＣ社製）の試薬Ａ液２００μＬ、試薬Ｂ液２００μＬを加え、よく混合した後、６０℃、２０分間処理した。ヒドロキシカルボン酸ラベル化試薬（ＹＭＣ社製）の試薬Ｃ液２００μＬを添加し、よく混合した。６０℃、１５分間処理後、室温まで冷えたら０．４５ｍｍフィルターに通し、ＬＣ分析サンプルとして供した。

菌体を除去した２ｗｔ％３－ヒドロキシプロピオン酸含有培養液３０ｇ、トリデシルアミン１８０ｇ、ドデカノール２０ｇを５００ｍＬ三つ首フラスコに加え、これを次に油浴に沈め、真空ポンプに接続した。溶液を攪拌しながらフラスコを加熱した。溶液の温度が８５℃に達した段階で真空ポンプのスイッチを入れた。反応の間、３－ヒドロキシプロピオン酸アンモニウムの分解によりアンモニアと水が放出され、これらは減圧下に低温トラップへと除去された。これと同時に３－ヒドロキシプロピオン酸アンモニウムの分解により生成した３－ヒドロキシプロピオン酸は、トリデシルアミンとドデカノールから形成された有機相中に抽出された。３－ヒドロキシプロピオン酸を含むトリデシルアミンとドデカノールから形成された有機相に、１／５容量の水を加えて混合、１４０℃まで加熱することで、３－ヒドロキシプロピオン酸を含む水溶液を得た。

[0098] （実施例１）

原料組成物として、上記で得た３－ヒドロキシプロピオン酸（３ＨＰ）を１２質量％水溶液に調整した。

内径１０ｍｍのステンレス製反応管に、蒸発層として、ステンレス製の１．５ｍｍディクソンパッキンを充填した（表面積３７ｃｍ^2／ｃｍ^3）。反応管を電気炉にて３００℃に加熱し、上記原料組成物を毎時１６．８ｇの速度で反応管の上部に供給した。同時に、毎時３Ｌの速度で窒素ガスを流し、蒸発

層部分のＳＶを１００００となるように制御した。反応管の下部から抜き出した反応ガスを、冷却し捕集液を得た。得られた捕集液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、３ＨＰの転化率は１９％（３ＨＰ残存率は８１％）であった。

引き続き、蒸発層の下に固体触媒として市販のγ－アルミナペレット（サンゴバン社製）を充填し、蒸発層と触媒層を積層した。反応管を電気炉にて３００℃に加熱し、上記原料を毎時１６．８ｇの速度で反応管の上部に供給した。同時に、毎時３Ｌの速度で窒素ガスを流した。８時間継続して反応を実施した。

反応管の下部から抜き出した反応ガスを、冷却捕集し、反応液を得た。反応中は反応管の入口圧力は一定であった。得られた反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、３ＨＰの転化率は９５％、アクリル酸の収率は９３モル％（転化率及び収率は、工程（ａ）の添加原料量基準、以下同様）であった。反応後、抜き出した充填物と触媒には、付着物は観察されなかった。

[0099]（実施例２）

蒸発層としての充填物を石英グラスウールに変更し（表面積５３７ｃｍ^2／ｃｍ^3）、原料の供給速度を毎時３４．４ｇ、窒素ガスの流量を毎時６Ｌに変更し、蒸発層部分のＳＶを２００００となるように制御した以外は、実施例１と同様に反応を実施した。

反応中は反応管の入口圧力は一定であった。充填物のみで反応した場合の、３ＨＰの転化率は４％（３ＨＰ残存率は９６％）であった。充填物と触媒を積層して反応した場合の、３ＨＰの転化率は９２％、アクリル酸の収率は９１モル％であった。反応後、抜き出した充填物と触媒には、付着物は観察されなかった。

[0100]（比較例１）

蒸発層としての充填物を直径２ｍｍのガラス製ビーズに変更した（表面積１９ｃｍ^2／ｃｍ^3）以外は、実施例１と同様に反応を実施した。蒸発層部分の

ＳＶは１００００であった。

充填物のみで反応した場合の、３ＨＰの転化率は５１％（３ＨＰ残存率は４９％）であった。充填物と触媒を積層して反応した場合、反応開始から３時間で反応管入口の圧力が上昇し、反応管が閉塞したため反応を停止した。反応後に抜き出した充填物および触媒には褐色の付着物が大量に観察された。

[0101]（比較例２）

蒸発層としての充填物を直径３ｍｍのステンレス製ボールに変更した（表面積１１ｃｍ^2／ｃｍ^3）以外は、実施例１と同様に反応を実施した。蒸発層部分のＳＶは１００００であった。

充填物のみで反応した場合の、３ＨＰの転化率は３５％（３ＨＰ残存率は６５％）であった。充填物と触媒を積層して反応した場合、反応開始から５時間で反応管入口の圧力が上昇し、反応管が閉塞したため反応を停止した。反応後に抜き出した充填物は黒色の炭素状物質に覆われており、また触媒上には褐色の付着物が観察された。

[0102]（比較例３）

実施例１の蒸発層としての充填物を抜き取り、触媒上に直接原料組成物を液状で供給して反応を実施した。反応開始から１時間で反応管入口の圧力が上昇し、反応管が閉塞したため反応を停止した。反応後に抜き出した触媒には褐色の付着物が大量に観察された。

[0103]（実施例３）

内径１０ｍｍのステンレス管に、蒸発層としてステンレス製の１．５ｍｍディクソンパッキンを充填し、電気炉内に設置し蒸発器とした。また内径１０ｍｍのステンレス管に、触媒としてシリカアルミナ（日揮化成品）を充填し、電気炉内に設置し反応器とした。蒸発器の出口と反応器の入口をステンレス管で連結し、周囲を電気ヒーターで加熱できるようにした。

蒸発器内の温度を２７５℃とし、実施例１と同じ原料組成物を毎時３３．５ｇの速度で蒸発器の上部に供給した。同時に、毎時６Ｌの速度で窒素ガスを流し、蒸発器内のＳＶを２０００となるように制御した。蒸発器の出口ガス

を冷却捕集し、得られた液を分析した。結果を表１に示す。

また、蒸発器内の温度を２７５℃とし、反応器内の温度を３００℃とし、実施例１と同じ原料組成物を毎時３３．５ｇの速度で蒸発器の上部に供給した。同時に、毎時６Ｌの速度で窒素ガスを流した。蒸発器の出口ガスはそのまま反応器へ供給し、８時間継続して反応を実施した。反応器の出口ガスを冷却捕集し、得られた液を分析した。結果を表１に示す。

[0104] なお、蒸発器の出口ガスはそのまま反応器へ供給するため、蒸発器の出口ガスから分析した３ＨＰ転化率は、反応器入口に供給される３ＨＰ転化率と同じである。

下記表１～２において、３ＨＰ転化率、ＡＡ収率、ＡＡ選択率は、反応時間８時間における反応成績（反応液をサンプリングして求めた平均）である。

また、下記表１～２において、反応器入口に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量は、［１００－（蒸発器出口の３ＨＰ転化率）］（％）により求めることができる。

さらに、以下の各表中において、３ＨＰは３－ヒドロキシプロピオン酸を、ＡＡはアクリル酸を示す。

[0105] （実施例４）

原料組成物の供給速度を毎時１６．７ｇ、窒素ガスの供給速度を毎時３Ｌと変更し、蒸発器内のＳＶを１０００となるように制御した以外は、実施例３と同様にして実験を行った。結果を表１に示す。

[0106] （比較例４）

原料組成物の供給速度を毎時７．８ｇ、窒素ガスの供給速度を毎時１．５Ｌとした以外は、実施例３と同様にして実験を行った。蒸発器内のＳＶは５００であった。結果を表１に示す。

[0107] （実施例５）

蒸発器の温度を３３０℃とした以外は、実施例３と同様にして実験を行った。結果を表１に示す。

[0108] （実施例６）

蒸発器の温度を３３０℃とした以外は、実施例４と同様にして同様の実験を行った。結果を表１に示す。

[0109] （比較例５）

蒸発器の温度を３３０℃とした以外は、比較例４と同様にして実験を行った。結果を表１に示す。

[0110]

［表1］

	実施例3		実施例4		比較例4		実施例5		実施例6		比較例5	
蒸発器内のSV(/時)	2000		1000		500		2000		1000		500	
蒸発器内温度(℃)	275		275		275		330		330		330	
反応器内温度(℃)	300		300		300		300		300		300	
	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口
3HP転化率	14%	100%	20%	100%	37%	100%	17%	100%	29%	100%	47%	100%
AA収率	12%	96%	17%	95%	30%	89%	15%	96%	24%	94%	37%	86%
AA選択率	86%	96%	85%	95%	81%	89%	88%	96%	83%	94%	79%	86%

[0111] （実施例７）

原料組成物の供給ラインに、背圧弁とヒーターを設置し、原料組成物を液体のまま２００℃まで加熱後、蒸発器へ供給した。原料組成物の供給ラインの出口を、内径１ｍｍとし、気液混合状態の原料組成物が、噴霧される形で蒸発器に供給されるようにした。上記変更以外は、実施例４と同様に実施した。

蒸発器出口で捕集された液を分析したところ、蒸発器での３ＨＰの転化率は１７％（３ＨＰ残存率は８３％）であった。

反応器出口で捕集された液を分析したところ、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９５モル％であった。

[0112] （実施例８）

実施例４と同じ条件で、反応を５０時間連続して実施した。５０時間の平均の３ＨＰ転化率は９５％、アクリル酸の収率は９１％と良好な結果であり、蒸発器や反応器の閉塞等は起こらず、安定して反応を継続することができた。

[0113] （実施例９）

特開２００９－１９０９１５号公報の方法に従い、球状のＺＳＭ－５型ゼオライト（プロトン型）を合成した。

蒸発器の内温を２５０℃、供給する窒素ガスを予め３５０℃に加熱し、触媒を上記のＺＳＭ－５に変更した以外は、実施例４と同様にして実験を行った。蒸発器の出口のガスを冷却捕集し、得られた液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、３ＨＰの転化率は１５％（３ＨＰ残存率は８５％）であった。

引き続き、蒸発器出口のガスをそのまま反応器へ供給し、８時間継続して反応を実施した。反応器の出口ガスを冷却捕集し、得られた液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９７モル％であった。反応後、抜き出した充填物と触媒には、付着物は観察されなかった。

[0114] （実施例１０）

実施例１で調製した３ＨＰ溶液を、薄膜蒸発器にて濃縮を行った。圧力２０ｍｍＨｇ（＝２．６６ｋＰａ）、ジャケット温度を５０℃として、軽沸分を留去し、得られたボトム液に水を添加して、３ＨＰの濃度を８０質量％になるように調製した。

３ＨＰ濃度８０質量％の原料組成物を毎時２．５ｇ、窒素を毎時２２．２Ｌ供給し、蒸発器内のＳＶを１１０００となるように制御した以外は、実施例１と同様にして反応を実施した。蒸発層のみを通した捕集液の分析結果は、３ＨＰの転化率は２０％（３ＨＰ残存率は８０％）であった。蒸発層と触媒層を通した捕集液の分析結果は、３ＨＰの転化率は９３％、アクリル酸の収率は９０モル％であった。

[0115] （実施例１１）

調製例１において、培養液のｐＨ調整を、アンモニア水の代わりに水酸化カルシウムを用いて実施した。培養終了後、培養液に、使用した水酸化カルシウムに対して９８モル％相当の硫酸水溶液を滴下し、３０℃で２時間撹拌した。得られた液から濾過により、菌体と生成した硫酸カルシウムを除去した。濾液を１００℃で２時間加熱することにより、タンパク質の変性物を析出させ、これを濾過により除去した。得られた濾液を、薄膜蒸発器にて濃縮した。圧力を２０ｍｍＨｇ（＝２．６６ｋＰａ）、ジャケット温度を５０℃として、軽沸分を留去した（薄膜蒸発１回目）。得られたボトム液をさらに薄膜蒸発器にかけ、圧力２ｍｍＨｇ（＝０．２６６ｋＰａ）、ジャケット温度を１００℃として、３ＨＰを含む留分を得た（薄膜蒸発２回目）。得られた留分に水を添加し、３ＨＰが１２質量％になるように調製し、３ＨＰ溶液とした。この溶液中のリン酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンをイオンクロマトグラフィーにて分析した。それらの合計は、３ＨＰに対して１５０質量ｐｐｍ（＝０．０１５質量％）であった。

この３ＨＰ溶液を原料組成物として用い、実施例４と同じ条件で、脱水反応

を実施した。結果を表２に示す。

[0116] （比較例６）

実施例１１において、薄膜蒸発１回目で得られたボトム液に水を添加した後、陽イオン交換樹脂アンバーリスト１５（オルガノ社製）を添加し、３０℃で２時間撹拌し、液中のイオン成分を吸着させた。陽イオン交換樹脂および析出物を除去後、３ＨＰが１２質量％になるように調製し、３ＨＰ溶液とした。この溶液中のリン酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンをイオンクロマトグラフィーにて分析した。それらの合計は、３ＨＰに対して１．１質量％であった。

この３ＨＰ溶液を原料組成物として用い、実施例４と同じ条件で、脱水反応を実施した。結果を表２に示す。

[0117] [表2]

	実施例11		比較例6	
蒸発器内のSV(/時)	1000		1000	
蒸発器内温度(℃)	275		275	
反応器内温度(℃)	300		300	
	蒸発器出口	反応器出口	蒸発器出口	反応器出口
3HP転化率	20%	100%	42%	98%
AA収率	17%	95%	24%	74%
AA選択率	85%	95%	57%	76%

[0118] （実施例１２）

（第一の３ＨＰの反応工程）

実施例９で合成した球状のＺＳＭ－５型ゼオライト（プロトン型）を実施例１の反応器に触媒として充填し、同様に反応を実施した。反応器出口の捕集液は、１時間毎に分取し、反応結果の経時変化を追跡した。反応後１時間目から２時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９５モル％であった。反応後７時間目から８時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は９５％、アクリル酸の収率は９１モル％であり、経時的な触媒活性低下が観察された。反応後、ディクソンパッキンおよび触媒を抜き出してみると、褐色の着色が見られた。

[0119] （触媒の再生工程）

反応器から抜き出したディクソンパッキンおよび触媒を、磁性皿に薄く広げ、焼成炉内に設置した。その後、焼成炉内に、０．５Ｌ／分の流量で空気を流通させ、１時間かけて５００℃まで昇温し１時間保持して、触媒上の炭素状物質を酸化分解して、再生を行った。冷却後、取り出したディクソンパッキンは元の銀色に、触媒は元の白色に変化していた。

[0120] （第二の３ＨＰの反応工程）

触媒再生工程で得られた触媒を、再度反応器に充填し、第一の反応工程と同様の条件で、３ＨＰの脱水反応を実施した。反応後１時間目から２時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９４モル％であった。反応後７時間目から８時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は９６％、アクリル酸の収率は９２モル％であった。触媒を再生することによって、第一の反応工程とほぼ同様の反応結果を第二の反応工程でも得ることができた。

上記第一の反応工程後の触媒（サンプル１－１）、触媒再生後の触媒（サンプル１－２）、第二の反応工程後の触媒（サンプル１－３）を、示差熱－熱重量測定装置にて分析を行った。分析条件は、試料３０ｍｇを１０℃／分で８００℃まで昇温し、流通空気量は５０ｍＬ／分とした。その結果、重量減少率は、サンプル１－１で５．０％、サンプル１－２で０．５％、サンプル１－３で５．１％であった。触媒再生工程によって、炭素状物質が減少し、触媒活性が回復したことが示唆される。

[0121] （実施例１３）

脱水触媒をγ－アルミナペレットに変えた以外は、実施例１１と同様にして反応を行った。

（第一の３ＨＰの反応工程）

反応後１時間目から２時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９７モル％であった。反応後７時間目から８時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は８９％、アクリル酸の収率は８６モル％

であり、経時的な触媒活性低下が観察された。

（触媒の再生工程）

触媒の再生を、触媒を反応器に充填したままで実施した。第一の反応工程終了後、反応器の温度を４５０℃に上げ、窒素を５Ｌ／時間の流量で１時間流通した。その後、１．５Ｌ／時間の流量で酸化剤含有ガス（酸素２容量％、残部は窒素）を流通させたところ、触媒層の温度の上昇が観察された。次に、酸化剤の含有量を多くしたガス（酸素５容量％、残部は窒素）を流通させ、最後に更に酸化剤の含有量を多くしたガス（酸素８容量％、残部は窒素）を、炭素状物質の酸化分解による発熱が収まるまでの約２４時間流通させた。

（第二の３ＨＰの反応工程）

触媒の再生工程終了後、引き続き、第一の反応工程と同様の条件で、３ＨＰの脱水反応を実施した。反応後１時間目から２時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は１００％、アクリル酸の収率は９７モル％であった。反応後７時間目から８時間目の間の反応成績は、３ＨＰの転化率は８８％、アクリル酸の収率は８６モル％であった。触媒を再生することによって、第一の反応工程とほぼ同様の反応結果を第二の反応工程でも得ることができた。

[0122]（実施例１４）

実施例４の反応条件で、反応時間を５０時間に延ばして第一の３ＨＰの反応工程を行った。反応後、触媒の再生を、実施例１３の触媒の再生工程と同様に実施した。その後第二の３ＨＰの反応工程を５０時間実施した。結果を表３に示す。

第一の反応工程において、３ＨＰの転化率は経時的に低下していくが、触媒を再生することで、第二の反応工程でも、第一の反応工程と同様の反応結果を得ることができた。

[0123]（比較例７）

比較例５の反応条件で、反応時間を５０時間に延ばして第一の３ＨＰの反応工程を行った。反応後、触媒の再生を、実施例１３の触媒の再生工程と同様

に実施した。その後第二の３ＨＰの反応工程を５０時間実施した。結果を表３に示す。

第一の反応工程において、３ＨＰの転化率は経時的に低下していき、その低下速度は実施例１４より大きかった。また触媒を再生した後の第二の反応工程では、３ＨＰ転化率は、第一の反応工程よりも小さく、触媒が完全に再生されていないことが示唆された。

[0124] [表3]

	実施例14		比較例7	
	3HP転化率	AA収率	3HP転化率	AA収率
1hr	100%	96%	100%	88%
25hr	96%	92%	94%	80%
50hr	93%	90%	89%	76%
触媒再生				
1hr	100%	96%	96%	84%
25hr	95%	92%	90%	77%
50hr	92%	90%	85%	72%

[0125] 表３において、３ＨＰ転化率とＡＡ収率は、反応器出口の値である。表３での経時変化は、１ｈｒは０－１ｈｒ、２５ｈｒは２４－２５ｈｒ、５０ｈｒは４９－５０ｈｒ、の各１時間における反応成績である。

[0126] （実施例１５）アクリル酸の晶析精製

実施例１で得られたアクリル酸の水溶液を蒸留し、塔底よりアクリル酸８６．５質量％を含む粗製アクリル酸を得た。この粗製アクリル酸を、母液として、室温（約１５℃）～－５．８℃の温度範囲まで冷却して結晶を析出させ、同温度で保持した後、吸引濾過により結晶を液体から分離する晶析操作を行った。分離した結晶を融解させてから、一部をサンプリングして分析し、残りを母液として室温（約１５℃）～４．８℃の温度範囲まで冷却して結晶を析出させ、同温度で保持した後、吸引濾過により結晶を液体から分離する晶析操作を行った。合計２回の晶析操作により、精製アクリル酸を得た。アクリル酸純度は９９．９質量％以上であった。

[0127] （実施例１６）吸水性樹脂の製造例

実施例１５で得られた精製アクリル酸に重合禁止剤を６０質量ｐｐｍ添加し

た。別途、鉄を０．２質量ｐｐｍ含有する苛性ソーダから得られたＮａＯＨ水溶液に対して、上記の重合禁止剤添加アクリル酸を冷却下（液温３５℃）で添加することにより、７５モル％中和を行った。得られた、中和率７５モル％、濃度３５質量％のアクリル酸ナトリウム水溶液に、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート０．０５モル％（アクリル酸ナトリウム水溶液に対する値）を溶解させることにより、単量体成分を得た。この単量体成分３５０ｇを容積１Ｌの円筒容器に入れ、２Ｌ／ｍｉｎの割合で窒素を吹き込んで、２０分間脱気した。次いで、過硫酸ナトリウム０．１２ｇ／モル（単量体成分に対する値）およびＬ－アスコルビン酸０．００５ｇ／モル（単量体成分に対する値）の水溶液をスターラー攪拌下で添加して、重合を開始させた。重合開始後に攪拌を停止し、静置水溶液重合を行った。単量体成分の温度が約１５分（重合ピーク時間）後にピーク重合温度１０８℃を示した後、３０分間重合を進行させた。その後、重合物を円筒容器から取り出し、含水ゲル状架橋重合体を得た。

得られた含水ゲル状架橋重合体は、４５℃でミートチョッパー（孔径：８ｍｍ）により細分化した後、１７０℃の熱風乾燥機で、２０分間加熱乾燥させた。さらに、乾燥重合体（固形分：約９５％）をロールミルで粉砕し、ＪＩＳ標準篩で粒径６００～３００μｍに分級することにより、ポリアクリル酸系吸水性樹脂（中和率：７５％）を得た。

本発明によるアクリル酸の製造方法により得られたアクリル酸の重合性は、プロピレンを原料とするアクリル酸の製造方法により得られたアクリル酸の重合性と同等であり、得られた吸水性樹脂は、臭気がなく、物性も同等であった。

[0128] このように、（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程を含み、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御する、本発明のアクリル酸お

よび／またはそのエステルの製造方法を用いることによって、反応管の閉塞や触媒活性の低下を抑制し、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを効率良く転化することができ、アクリル酸および／またはそのエステルを高収率で、長期間にわたり安定的かつ連続的に製造することができるという作用機序は、すべて同様であるものと考えられる。

したがって、上記実施例の結果から、本発明の技術的範囲全般において、また、本明細書において開示した種々の形態において本発明が適用でき、有利な作用効果を発揮することができるといえる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明は、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを原料として、高品質のアクリル酸および／またはそのエステルを高収率で安定的かつ連続的に製造することを可能にするものである。さらに、リサイクル可能な生物由来資源（例えばバイオマス）から入手または調製された原料を使用した場合、地球温暖化対策に多大の貢献をなすものである。

符号の説明

[0130] １：計量器

２：ポンプ

３：蒸発器

４：連結管

５：反応器

６：温度計

請求の範囲

［請求項1］ ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルを含む原料組成物から、アクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、

（ａ）原料組成物を気化させる蒸発工程、および、

（ｂ）気化した原料組成物を脱水触媒と接触させる脱水工程

を含み、工程（ａ）に供給するヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、工程（ｂ）に供給する該ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量を７０質量％以上に制御することを特徴とするアクリル酸および／またはそのエステルの製造方法。

［請求項2］ 前記原料組成物中に含まれるヒドロキシプロピオン酸の少なくとも一部または全部が、発酵により得られるヒドロキシプロピオン酸であることを特徴とする請求項１記載の製造方法。

［請求項3］ 前記原料組成物中に含まれる無機化合物が、ヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量１００質量％に対して、１質量％以下であることを特徴とする請求項１または２記載の製造方法。

［請求項4］ 工程（ａ）において、原料組成物中のヒドロキシプロピオン酸および／またはそのエステルの総量に対して、水および／または不活性気体を総量で０．５モル倍以上供給することを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項5］ ヒドロキシプロピオン酸が３－ヒドロキシプロピオン酸であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項6］ 工程（ｂ）で生成した脱水触媒上の炭素状物質に、酸化剤を接触させて該炭素状物質を除去することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項7］ 前記酸化剤がガス状酸化剤であることを特徴とする請求項６記載の製造方法。

[請求項8] 工程（ｂ）で用いる脱水触媒が充填された反応器内にガス状酸化剤を流通させて、前記炭素状物質を除去することを特徴とする請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 工程（ａ）と工程（ｂ）とからなる第一のヒドロキシプロピオン酸反応工程と、脱水触媒上の炭素状物質を除去する触媒再生工程と、工程（ａ）と触媒再生工程で得られた脱水触媒を用いる工程（ｂ）とからなる第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程とを有することを特徴とする請求項６～８のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項10] 複数の反応器を用いてアクリル酸および／またはそのエステルを製造する方法であって、一の反応器で前記触媒再生工程を行う間、他の反応器で前記第一または第二のヒドロキシプロピオン酸反応工程を行うことを特徴とする請求項９に記載の製造方法。

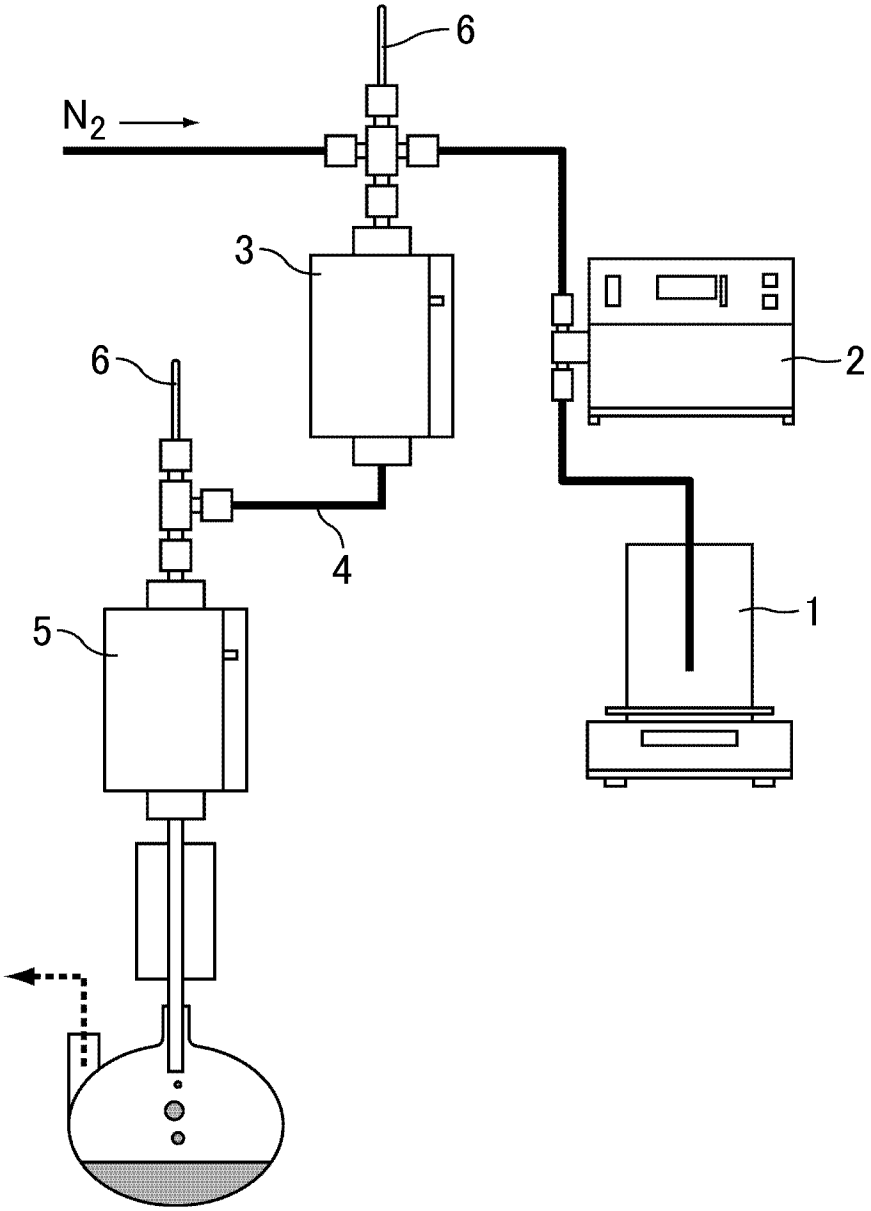
[請求項11] 工程（ａ）の蒸発器中で生成した炭素状物質に、酸化剤を接触させて前記炭素状物質を除去する工程を含むことを特徴とする請求項９または１０に記載の製造方法。

[請求項12] 晶析によりアクリル酸および／またはそのエステルを精製する工程を含むことを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の製造方法。

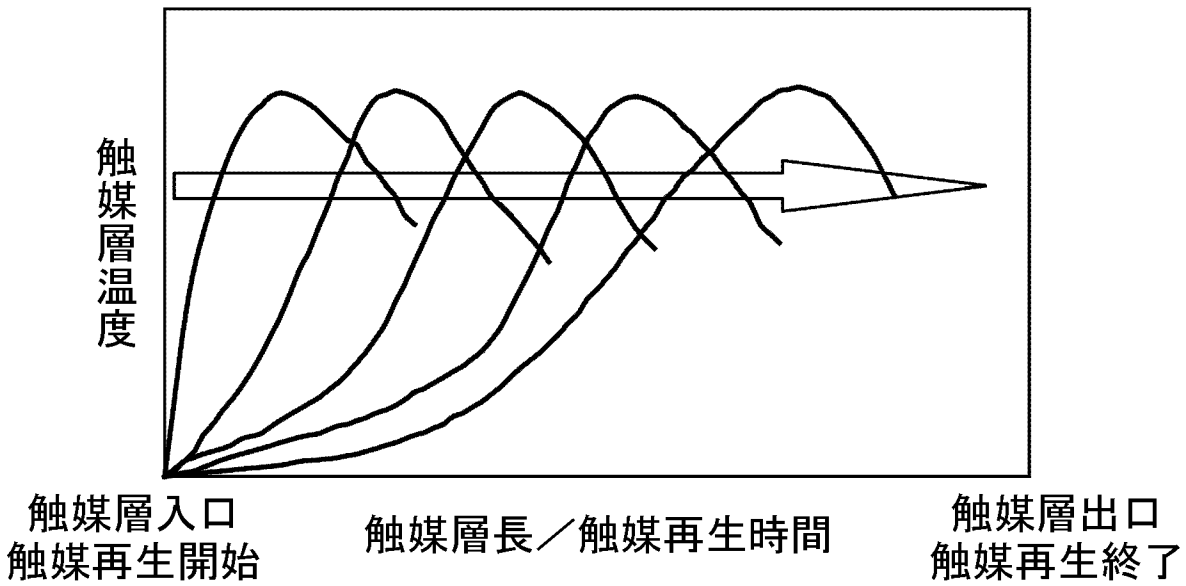
[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の製造方法により得られたアクリル酸および／またはそのエステルを含む単量体成分を重合することを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

[請求項14] 前記親水性樹脂が吸水性樹脂である請求項１３に記載の親水性樹脂の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C51/377(2006.01)i, *C07C51/43*(2006.01)i, *C07C57/04*(2006.01)i, *C08F2/00*(2006.01)i, *C08F20/02*(2006.01)i, *C12P7/40*(2006.01)n

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)
C07C51/00, C07C57/00, C08F2/00, C08F20/00, C12P7/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-180171 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), (Family: none)	1-14
A	JP 2010-501526 A (Ebonikku Stockhausen GmbH), 21 January 2010 (21.01.2010), & US 2011/0105791 A1 & EP 2066611 A1 & WO 2008/023039 A1	1-14
X	JP 2008-534695 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims & US 2008/0119626 A1 & EP 1866349 A1 & WO 2006/109845 A1	13-14

☒ 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 19 March, 2012 (19.03.12)	Date of mailing of the international search report 03 April, 2012 (03.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-122707 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 May 1994 (06.05.1994), claims & US 6388000 B1 & EP 574260 A1	13-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０８０４６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C51/377(2006.01)i, C07C51/43(2006.01)i, C07C57/04(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08F20/02(2006.01)i, C12P7/40(2006.01)n

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.　C07C51/00, C07C57/00, C08F2/00, C08F20/00, C12P7/00

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CA/REGISTRY(STN)

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
A	JP 2010-180171 A (株式会社日本触媒) 2010.08.19, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-501526 A (エボニック・シュトックハウゼン・ゲーエムベーハー) 2010.01.21, & US 2011/0105791 A1 & EP 2066611 A1 & WO 2008/023039 A1	1-14
X	JP 2008-534695 A (株式会社日本触媒) 2008.08.28, 特許請求の範囲 & US 2008/0119626 A1 & EP 1866349 A1 & WO 2006/109845 A1	13-14

☑　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 １９．０３．２０１２	国際調査報告の発送日 ０３．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｈ　８３１８ 前田　憲彦 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	関連する請求項の番号
X	JP 6-122707 A (株式会社日本触媒) 1994.05.06, 特許請求の範囲 & US 6388000 B1 & EP 574260 A1	13-14