

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5495664号  
(P5495664)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.

F I

**B O 1 J** 4/00 (2006.01)  
**C O 7 C** 51/43 (2006.01)  
**C O 7 C** 57/04 (2006.01)  
**C O 8 F** 6/24 (2006.01)

B O 1 J 4/00 I O 5 D  
 C O 7 C 51/43  
 C O 7 C 57/04  
 C O 8 F 6/24

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-184492 (P2009-184492)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成21年8月7日(2009.8.7)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-36761 (P2011-36761A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年2月24日(2011.2.24)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成24年7月23日(2012.7.23)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体生成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体生成手段内で原料を含む液(A)を処理して原料に由来する固体を含む液(B)を得る工程と、

固体生成手段内の固体を含む液(B)を拔出流路から抜き出す工程と

を有する固体生成方法において、

固体生成手段から固体を含む液(B)を抜き出す前、および/または、抜き出す間、拔出流路に、拔出流路の途中に合流する流体供給流路から流体(C)を供給し、

流体供給流路との合流点よりも下流側の拔出流路に設けられた拔出弁および流体供給流路に設けられた流体供給弁の開閉を、拔出弁および流体供給弁に接続された制御手段によって下記(I)~(IV)のように制御することを特徴とする固体生成方法。

(I) 拔出弁については、下記条件(a)を満足する開放と、下記条件(b)を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返す。

条件(a)：固体生成手段からの固体を含む液(B)の抜き出し速度 $V_e$ (kg/時間)が固体生成手段への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s_{A_V}}$ の200%以上となる。流体(C)として液体を用いる場合には、平均供給速度 $V_{s_{A_V}}$ は、流体(C)中の液体を含んだ平均供給速度とする。

条件(b)：固体生成手段からの固体を含む液(B)の抜き出し速度 $V_e$ (kg/時間)が固体生成手段への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s_{A_V}}$ の0~10%となる。

(II) 前記条件(a)を満足する拔出弁の開放の頻度を、10分あたり1回以上とする

10

20

。

(III) 前記条件 (a) を満足する拔出弁の開放の合計時間を、原料を含む液 (A) の処理開始から処理終了までの時間の 0.1 ~ 20 % とする。

(IV) 流体供給弁については、拔出弁の開放の 1 ~ 60 秒前から拔出弁の開放まで、または、拔出弁の開放の 1 ~ 60 秒前から拔出弁の完全閉止ないし略閉止までの間は開放し、それ以外は閉止する。

【請求項 2】

原料を含む液 (A) が、アクリル酸溶液、またはアクリル酸の結晶を含むスラリーであり、

固体を含む液 (B) が、アクリル酸の結晶を含むスラリーである、請求項 1 に記載の固体生成方法。

10

【請求項 3】

原料を含む液 (A) が、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であり、

固体を含む液 (B) が、メタクリル酸の結晶を含むスラリーである、請求項 1 に記載の固体生成方法。

【請求項 4】

流体 (C) が、アクリル酸溶液である、請求項 2 に記載の固体生成方法。

【請求項 5】

流体 (C) が、メタクリル酸溶液である、請求項 3 に記載の固体生成方法。

20

【請求項 6】

流体 (C) として、さらに不活性ガスを供給する、請求項 4 または 5 に記載の固体生成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、晶析方法、重合方法等の固体生成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体生成手段内で原料を含む液を処理して原料に由来する固体を含む液を得た後、固体生成手段内の固体を含む液を拔出流路から抜き出す際に、固体が拔出流路に詰まることがある。

30

【0003】

例えば、(メタ)アクリル酸の精製を目的に、晶析装置内で(メタ)アクリル酸溶液を冷却して、(メタ)ア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、晶析装置内の、(メタ)アクリル酸の結晶を含むスラリーを拔出流路から抜き出す際に、(メタ)アクリル酸の結晶が拔出流路に詰まることがある。なお、本明細書において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸をいうものとする。

【0004】

また、重合装置内で、水にモノマーを懸濁させた懸濁液を加熱し、モノマーを重合させて、ポリマーを含むスラリーを得た後、重合装置内の、ポリマーを含むスラリーを拔出流路から抜き出す際に、ポリマーが拔出流路に詰まることがある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3559523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、固体生成手段内の固体を含む液を拔出流路から抜き出す際に、固体が拔出流

50

路に詰まりにくい固体生成システムおよび固体生成方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の固体生成方法は、固体生成手段内で原料を含む液（A）を処理して原料に由来する固体を含む液（B）を得る工程と、固体生成手段から固体を含む液（B）を拔出流路から抜き出す工程とを有する固体生成方法において、固体生成手段から固体を含む液（B）を抜き出す前、および／または、抜き出す間、拔出流路に、拔出流路の途中に合流する流体供給流路から流体（C）を供給し、流体供給流路との合流点よりも下流側の拔出流路に設けられた拔出弁および流体供給流路に設けられた流体供給弁の開閉を、拔出弁および流体供給弁に接続された制御手段によって下記（I）～（IV）のように制御することを特徴とする。

10

（I）拔出弁については、下記条件（a）を満足する開放と、下記条件（b）を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返す。

条件（a）：固体生成手段からの固体を含む液（B）の抜き出し速度  $V_e$ （kg／時間）が固体生成手段への原料を含む液（A）の平均供給速度  $V_{sA}$  の200％以上となる。流体（C）として液体を用いる場合には、平均供給速度  $V_{sA}$  は、流体（C）中の液体を含んだ平均供給速度とする。

条件（b）：固体生成手段からの固体を含む液（B）の抜き出し速度  $V_e$ （kg／時間）が固体生成手段への原料を含む液（A）の平均供給速度  $V_{sA}$  の0～10％となる。

（II）前記条件（a）を満足する拔出弁の開放の頻度を、10分あたり1回以上とする。

20

（III）前記条件（a）を満足する拔出弁の開放の合計時間を、原料を含む液（A）の処理開始から処理終了までの時間の0.1～20％とする。

（IV）流体供給弁については、拔出弁の開放の1～60秒前から拔出弁の開放まで、または、拔出弁の開放の1～60秒前から拔出弁の完全閉止ないし略閉止までの間は開放し、それ以外は閉止する。

なお、本明細書において平均供給速度（平均抜き出し速度）は、1時間あたりの供給量（抜き出し量）をいい、単なる供給速度（抜き出し速度）は、ある時点における瞬間的な流量（すなわち瞬間速度）をいうものとする。

【0010】

30

本発明の固体生成方法においては、原料を含む液（A）が、アクリル酸溶液、またはアクリル酸の結晶を含むスラリーであり、固体を含む液（B）が、アクリル酸の結晶を含むスラリーであることが好ましい。この場合、流体（C）は、アクリル酸溶液であることが好ましい。

本発明の固体生成方法においては、原料を含む液（A）が、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であり、固体を含む液（B）が、メタクリル酸の結晶を含むスラリーであることが好ましい。この場合、流体（C）は、メタクリル酸溶液であることが好ましい。

【0012】

流体（C）として、さらに不活性ガスを供給することが好ましい。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の固体生成システムによれば、固体生成手段内の固体を含む液を拔出流路から抜き出す際に、固体が拔出流路に詰まりにくい。

本発明の固体生成方法によれば、固体生成手段内の固体を含む液を拔出流路から抜き出す際に、固体が拔出流路に詰まりにくい。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の固体生成システムの基本構成を示す構成図である。

【図2】本発明の固体生成システムの一実施形態である、晶析システムの一例を示す構成

50

図である。

【図 3】本発明の固体生成システムの一実施形態である、重合システムの一例を示す構成図である。

【図 4】実施例における各弁の開閉のインターバルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

(固体生成システム)

図 1 は、本発明の固体生成システムの基本構成を示す構成図である。固体生成システム 1 は、原料を含む液 (A) を処理して原料に由来する固体を含む液 (B) を得る固体生成手段 2 と；固体生成手段 2 から固体を含む液 (B) を抜き出す拔出流路 3 と；拔出流路 3 に設けられた拔出弁 4 と；固体生成手段 2 と拔出弁 4 との間の拔出流路 3 に合流して流体 (C) を供給する流体供給流路 5 と；流体供給流路 5 に設けられた流体供給弁 6 と；拔出弁 4 および流体供給弁 6 の開閉を制御する制御手段 7 とを具備する。ただし、流体 (C) を供給する流体供給流路 5 は必要に応じて拔出弁 4 の下流側の閉塞を抑制するために、拔出弁 4 の下流側にも併せて接続してもよい。

10

【0016】

固体生成システム 1 としては、晶析システム、重合システム等が挙げられる。

固体生成システム 1 が晶析システムの場合の固体生成手段 2 としては、晶析装置等が挙げられる。

固体生成システム 1 が重合システムの場合の固体生成手段 2 としては、重合装置等が挙げられる。

20

拔出弁 4 および流体供給弁 6 としては、電磁弁、電動弁、エアー駆動弁等が挙げられる。

【0017】

制御手段 7 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、拔出弁 4 および流体供給弁 6 と、処理部との間を電氣的に接続するものである。

処理部は、記憶部に記憶された所定のインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて拔出弁 4 および流体供給弁 6 のそれぞれの開閉を制御するものである。

30

【0018】

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 7 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。

【0019】

(固体生成方法)

つぎに、固体生成システム 1 を用いた固体生成方法について説明する。

まず、固体生成手段 2 内で原料を含む液 (A) を処理して原料に由来する固体を含む液 (B) を得る。

ついで、固体生成手段 2 内の固体を含む液 (B) を拔出流路 3 から抜き出す。

【0020】

本発明においては、固体生成手段 2 から固体を含む液 (B) を抜き出す前、および / または、抜き出す間、拔出流路 3 に、流体供給流路 5 から流体 (C) を供給することに特徴がある。固体を含む液 (B) を抜き出す前および抜き出す間、拔出流路 3 に流体 (C) を供給し、拔出流路 3 から固体生成手段 2 に向かって流体 (C) を逆流させることによって、拔出流路 3 の入口および内部における固体の詰まりを十分に抑制できる。

50

## 【 0 0 2 1 】

固体生成方法が、晶析方法のように、原料を含む液（Ａ）を固体生成手段２に連続的に（場合によっては断続的に）供給し、固体を含む液（Ｂ）を固体生成手段２から断続的に抜き出す方法の場合、固体を含む液（Ｂ）の抜き出しの開始ならびに終了、および流体（Ｃ）の供給の開始ならびに終了は、制御手段７の記憶部に記憶されたインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて、制御手段７の制御部により抜出弁４および流体供給弁６のそれぞれの開閉を下記（Ⅰ）～（Ⅳ）のように制御することにより行うことが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

（Ⅰ）抜出弁４については、下記条件（ａ）を満足する開放と、下記条件（ｂ）を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返す。

10

条件（ａ）：固体生成手段２からの固体を含む液（Ｂ）の抜き出し速度  $V_e$ （ $\text{kg}/\text{時間}$ ）が固体生成手段２への原料を含む液（Ａ）の平均供給速度  $V_{sA}$  の 200% 以上となる。流体（Ｃ）として液体を用いる場合には、平均供給速度  $V_{sA}$  は、流体（Ｃ）中の液体を含んだ平均供給速度とする。

条件（ｂ）：固体生成手段２からの固体を含む液（Ｂ）の抜き出し速度  $V_e$ （ $\text{kg}/\text{時間}$ ）が固体生成手段２への原料を含む液（Ａ）の平均供給速度  $V_{sA}$  の 0～10% となる。

（Ⅱ）条件（ａ）を満足する抜出弁４の開放の頻度を、10分あたり1回以上とする。

（Ⅲ）条件（ａ）を満足する抜出弁４の開放の合計時間を、原料を含む液（Ａ）の処理開始から処理終了までの時間の 0.1～20% とする。

20

（Ⅳ）流体供給弁６については、抜出弁４の開放の 1～60秒前から抜出弁４の開放まで開放し、それ以外は閉止してもよく、抜出弁４の開放の 1～60秒前から抜出弁４の開放まで、および抜出弁４の開放から抜出弁４の完全閉止ないし略閉止までの間は開放し、それ以外は閉止してもよい。

## 【 0 0 2 3 】

条件（ａ）を満足する開放と、条件（ｂ）を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返すことによって、固体を含む液（Ｂ）を連続的に一定の抜き出し速度で抜き出す場合に比べ、拔出流路３における固体を含む液（Ｂ）の流れにメリハリが付き、これにより拔出流路３の入口および内部に付着あるいは滞留した固体が押し出され、拔出流路３の入口および内部における固体の詰まりを十分に抑制できる。

30

## 【 0 0 2 4 】

条件（ａ）を満足する開放の頻度を 10分あたり1回以上とすることによって、拔出流路３の入口および内部に付着あるいは滞留する固体の量を抑えることができる。

## 【 0 0 2 5 】

抜出弁４の開放の合計時間を、原料を含む液（Ａ）の処理開始から処理終了までの時間の 0.1% 以上とすることにより、所定の量を安定的に抜き出せる。

抜出弁４の開放の合計時間を、原料を含む液（Ａ）の処理開始から処理終了までの時間の 20% 以下とすることにより、拔出流路３の径を大きくできるため、拔出流路３の閉塞の頻度を少なくできる。

40

## 【 0 0 2 6 】

流体供給弁６の開放開始を、抜出弁４の開放の 1秒前およびそれ以前に開始することにより、固体を含む液（Ｂ）を抜き出す前および抜き出し開始直後の、拔出流路３における固体の詰まりを取り除き、拔出流路３の閉塞を十分に抑制できる。

流体供給弁６の開放開始を、抜出弁４の開放の 60秒前およびそれ以降に開始することにより、流体（Ｃ）の流量が抑えられる。拔出流路３の閉塞を抑制できる範囲であれば、流体（Ｃ）の流量は低く抑える方が好ましい。

流体供給弁６を、抜出弁４の開放から抜出弁４の完全閉止ないし略閉止までの間、開放することにより、固体を含む液（Ｂ）を抜き出している間の、拔出流路３における固体の詰まりを十分に抑制できる。

50

## 【 0 0 2 7 】

なお、前記 ( I ) ~ ( III ) の範囲内で、固体生成手段 2 からの固体を含む液 ( B ) の抜き出し速度  $V_e$  (  $\text{kg} / \text{時間}$  ) が固体生成手段 2 への原料を含む液 ( A ) の平均供給速度  $V_{s_{AV}}$  の 1 0 % 超 2 0 0 % 未満となるような拔出弁 4 の開放を適宜行ってもよい。

## 【 0 0 2 8 】

( 晶析システム )

図 2 は、本発明の固体生成システムの一実施形態である、晶析システムの一例を示す構成図である。晶析システム 1 0 は、原料を含む液 ( A ) を冷却して原料の晶析物を含む液 ( B ) を得る第 1 の晶析装置 1 2 と；原料を含む液 ( A ) を冷却して原料の晶析物を含む液 ( B ) を得る第 2 の晶析装置 1 4 と；原料の晶析物を含む液 ( B ) を原料の晶析物とろ液とに分離する固液分離装置 1 6 と；ろ液を貯留するろ液タンク 1 8 と；原料を含む液 ( A ) を第 1 の晶析装置 1 2 に供給する原料供給流路 2 0 と；原料の晶析物を含む液 ( B ) を第 1 の晶析装置 1 2 から抜き出し、原料を含む液 ( A ) として第 2 の晶析装置 1 4 に供給する第 1 の拔出流路 2 2 と；原料の晶析物を含む液 ( B ) を第 2 の晶析装置 1 4 から抜き出し、固液分離装置 1 6 に供給する第 2 の拔出流路 2 4 と；固液分離装置 1 6 から原料の晶析物を晶析システム 1 0 の後段へ移送する移送装置 2 6 と；固液分離装置 1 6 からろ液をろ液タンク 1 8 へ移送する移送流路 2 8 と；ろ液タンク 1 8 からろ液を、原料を含む液 ( A ) として晶析システム 1 0 よりも前段に返送する返送流路 3 0 と；原料供給流路 2 0 から分岐し、第 1 の拔出流路 2 2 の途中に原料を含む液 ( A ) を流体 ( C ) として供給する第 1 の流体供給流路 3 2 と；ガスタンク 3 3 から第 1 の拔出流路 2 2 の途中にガスを流体 ( C ) として供給する第 2 の流体供給流路 3 4 と；返送流路 3 0 から分岐し、第 1 の拔出流路 2 2 の途中にろ液を流体 ( C ) として供給する第 3 の流体供給流路 3 6 と；第 1 の流体供給流路 3 2 から分岐し、第 2 の拔出流路 2 4 の途中に原料を含む液 ( A ) を流体 ( C ) として供給する第 4 の流体供給流路 3 8 と；第 2 の流体供給流路 3 4 から分岐し、第 2 の拔出流路 2 4 の途中にガスを流体 ( C ) として供給する第 5 の流体供給流路 4 0 と；第 3 の流体供給流路 3 6 から分岐し、第 2 の拔出流路 2 4 の途中にろ液を流体 ( C ) として供給する第 6 の流体供給流路 4 2 と；第 1 の流体供給流路 3 2 が分岐する位置よりも下流側の原料供給流路 2 0 の途中に設けられた原料供給弁 4 4 と；第 1 の流体供給流路 3 2、第 2 の流体供給流路 3 4 および第 3 の流体供給流路 3 6 が合流する位置よりも下流側の第 1 の拔出流路 2 2 の途中に設けられた第 1 の拔出弁 4 6 と；第 4 の流体供給流路 3 8、第 5 の流体供給流路 4 0 および第 6 の流体供給流路 4 2 が合流する位置よりも下流側の第 2 の拔出流路 2 4 の途中に設けられた第 2 の拔出弁 4 8 と；第 3 の流体供給流路 3 6 が分岐する位置よりも下流側の返送流路 3 0 の途中に設けられた返送弁 5 0 と；第 4 の流体供給流路 3 8 が分岐する位置よりも下流側の第 1 の流体供給流路 3 2 の途中に設けられた第 1 の流体供給弁 5 2 と；第 5 の流体供給流路 4 0 が分岐する位置よりも下流側の第 2 の流体供給流路 3 4 の途中に設けられた第 2 の流体供給弁 5 4 と；第 6 の流体供給流路 4 2 が分岐する位置よりも下流側の第 3 の流体供給流路 3 6 の途中に設けられた第 3 の流体供給弁 5 6 と；第 4 の流体供給流路 3 8 の途中に設けられた第 4 の流体供給弁 5 8 と；第 5 の流体供給流路 4 0 の途中に設けられた第 5 の流体供給弁 6 0 と；第 6 の流体供給流路 4 2 の途中に設けられた第 6 の流体供給弁 6 2 と；第 1 の流体供給流路 3 2 が分岐する位置よりも上流側の原料供給流路 2 0 の途中に設けられた原料供給ポンプ 6 4 と；第 3 の流体供給流路 3 6 が分岐する位置よりも上流側の返送流路 3 0 の途中に設けられた返送ポンプ 6 6 と；前記各弁の開閉を制御する制御手段 6 8 とを具備する。

第 1 の拔出流路 2 2 への流体 ( C ) の供給箇所は、第 1 の拔出弁 4 6 よりも上流側が好ましく、第 2 の拔出流路 2 4 への流体 ( C ) の供給箇所は、第 2 の拔出弁 4 8 よりも上流側が好ましい。ただし、流体 ( C ) を供給する各ライン ( 3 2、3 4、3 6、3 8、4 0、4 2 ) は必要に応じて拔出弁 ( 4 6、4 8 ) の下流側の閉塞を抑制するために、一部、拔出弁 ( 4 6、4 8 ) の下流側にも併せて接続してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

第 1 の晶析装置 1 2 および第 2 の晶析装置 1 4 は、それぞれ、晶析槽 7 0 と；晶析槽 7

10

20

30

40

50

0の外側から晶析槽70およびその内部を冷却するジャケット72と、晶析槽70の内部を攪拌する攪拌翼74を有する攪拌機76と、晶析槽70内の液面の高さを検出する液面検出手段78とを具備する。液面検出手段78は、制御手段68に電氣的に接続される。液面検出手段78としては、超音波センサ、フロート式センサ、圧力式センサ、静電容量式センサ等が挙げられる。

#### 【0030】

固液分離装置16としては、ベルト式脱水機、ドラム式脱水機、遠心脱水機等が挙げられる。

移送装置26としては、スクリーフィーダ、ベルトコンベア等が挙げられる。

各弁としては、電磁弁、電動弁、エアー駆動弁等が挙げられる。

10

#### 【0031】

制御手段68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、前記各弁ならびに液面検出手段78と処理部との間を電氣的に接続するものである。

処理部は、記憶部に記憶された所定のインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて前記各弁のそれぞれの開閉を制御するものである。

#### 【0032】

(晶析方法)

つぎに、晶析システム10を用いた晶析方法について説明する。

20

まず、原料供給弁44を開き、原料供給ポンプ64を駆動させて、原料供給流路20経由で原料を含む液(A)を第1の晶析装置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(場合によっては断続的に)供給する。流体(C)として液体を用いる場合には、流体(C)中の液体量も考慮して所定流量となるようにする。

第1の晶析装置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。

所定のインターバルで第1の拔出弁46の開閉や拔出量の調整を行い、第1の拔出流路22経由で原料の晶析物を含む液(B)を第1の晶析装置12から後述する条件(a1)を満足するように断続的に抜き出し、原料を含む液(A)として第2の晶析装置14に断続的に供給する。

30

#### 【0033】

第2の晶析装置14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。

所定のインターバルで第2の拔出弁48の開閉や拔出量の調整を行い、第2の拔出流路24経由で原料の晶析物を含む液(B)を第2の晶析装置14から後述する条件(a2)を満足するように断続的に抜き出し、固液分離装置16に断続的に供給する。

#### 【0034】

固液分離装置16内で、原料の晶析物を含む液(B)を原料の晶析物とろ液とに分離しながら、移送装置26によって、固液分離装置16から原料の晶析物を晶析システム10の後段へ移送し、かつ移送流路28経由で、固液分離装置16からろ液をろ液タンク18へ移送する。

40

必要に応じて、返送弁50を開き、返送ポンプ66を駆動させて、返送流路30経由でろ液タンク18からろ液を、原料を含む液(A)として晶析システム10よりも前段に返送する。

#### 【0035】

本発明においては、第1の晶析装置12の晶析槽70から原料の晶析物を含む液(B)を抜き出す前および抜き出す間、第1の拔出流路22に、第1の流体供給流路32、第2の流体供給流路34および第3の流体供給流路36からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給流路から、流体(C)を供給することに特徴がある。

#### 【0036】

50

また、第2の晶析装置14の晶析槽70から原料の晶析物を含む液(B)を抜き出す前および抜き出す間、第2の拔出流路24に、第4の流体供給流路38、第5の流体供給流路40および第6の流体供給流路42からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給流路から、流体(C)を供給することに特徴がある。

【0037】

原料の晶析物を含む液(B)を抜き出す前および抜き出す間、第1の拔出流路22および第2の拔出流路24に流体(C)を供給し、各拔出流路から各晶析装置の晶析槽70に向かって流体(C)を逆流させることによって、各拔出流路の入口および内部における晶析物の詰まりを十分に抑制できる。

【0038】

10

第1の拔出流路22への流体(C)の供給は、第1の流体供給流路32、第2の流体供給流路34および第3の流体供給流路36からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給流路から行えばよい。1つの流体供給流路から流体(C)を供給する場合は、第1の流体供給流路32から原料を含む液(A)または第3の流体供給流路36からる液を、流体(C)として供給することが好ましく、2つの流体供給流路から流体(C)を供給する場合は、第1の流体供給流路32から原料を含む液(A)または第3の流体供給流路36からる液を、流体(C)として供給し、同時に第2の流体供給流路34からガスを流体(C)として供給することが好ましい。

【0039】

第2の拔出流路24への流体(C)の供給は、第4の流体供給流路38、第5の流体供給流路40および第6の流体供給流路42からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給流路から行えばよい。1つの流体供給流路から流体(C)を供給する場合は、第4の流体供給流路38から原料を含む液(A)または第6の流体供給流路42からる液を、流体(C)として供給することが好ましく、2つの流体供給流路から流体(C)を供給する場合は、第4の流体供給流路38から原料を含む液(A)または第6の流体供給流路42からる液を、流体(C)として供給し、同時に第5の流体供給流路40からガスを流体(C)として供給することが好ましい。

20

【0040】

第1の拔出流路22からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出しの開始ならびに終了、および第1の拔出流路22への流体(C)の供給の開始ならびに終了は、制御手段68の記憶部に記憶されたインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて、制御手段68の制御部により第1の拔出弁46の開閉と、第1の流体供給弁52、第2の流体供給弁54および第3の流体供給弁56からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給弁の開閉を下記(I)～(IV)のように制御することにより行うことが好ましい。

30

【0041】

(I) 第1の拔出弁46については、下記条件(a1)を満足する開放と、下記条件(b1)を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返す。

条件(a1)：第1の晶析装置12の晶析槽70からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出し速度 $V_{e1}$  (kg/時間)が第1の晶析装置12の晶析槽70への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s1A}$ の200%以上となる。流体(C)として液体を用いる場合には、平均供給速度 $V_{s1A}$ は、流体(C)中の液体を含んだ平均供給速度とする。

40

条件(b1)：第1の晶析装置12の晶析槽70からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出し速度 $V_{e1}$  (kg/時間)が第1の晶析装置12の晶析槽70への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s1A}$ の0～10%となる。

(II) 条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の頻度を、10分あたり1回以上とする。

(III) 条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の合計時間を、第1の晶析装置12の晶析槽70における原料の晶析開始から晶析終了までの時間の0.1～20%とする。

50



(IV) 流体供給弁については、第1の拔出弁46の開放の1～60秒前から第1の拔出弁46の開放までの間は開放し、それ以外は閉止してもよく、第1の拔出弁46の開放の1～60秒前から第1の拔出弁46の完全閉止ないし略閉止までの間は開放し、それ以外は閉止してもよい。

#### 【0042】

条件(a1)を満足する開放と、条件(b1)を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返すことによって、原料の晶析物を含む液(B)を連続的に一定の抜き出し速度で抜き出す場合に比べ、第1の拔出流路22における原料の晶析物を含む液(B)の流れにメリハリが付き、これにより第1の拔出流路22の入口および内部に付着あるいは滞留した晶析物が押し出され、第1の拔出流路22の入口および内部における晶析物の詰まりを十分に抑制できる。

10

#### 【0043】

条件(a1)を満足する開放の頻度を10分あたり1回以上とすることによって、第1の拔出流路22の入口および内部に付着あるいは滞留する晶析物の量を抑えることができる。

#### 【0044】

条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の合計時間を、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の0.1%以上とすることにより、所定の量を安定的に抜き出せる。

条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の合計時間を、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の20%以下とすることにより、第1の拔出流路22の径を大きくできるため、第1の拔出流路22の閉塞の頻度を少なくできる。

20

#### 【0045】

各流体供給弁の開放開始を、条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の1秒前およびそれ以前に開始することにより、原料の晶析物を含む液(B)を抜き出す前および抜き出し開始直後の、第1の拔出流路22における晶析物の詰まりを取り除き、第1の拔出流路22の閉塞を十分に抑制できる。

各流体供給弁の開放開始を、条件(a1)を満足する第1の拔出弁46の開放の60秒前およびそれ以降に開始することにより、流体(C)の流量が抑えられる。第1の拔出流路22の閉塞を抑制できる範囲であれば、流体(C)の流量は低く抑える方が好ましい。

各流体供給弁を、第1の拔出弁46の開放から第1の拔出弁46の完全閉止ないし略閉止までの間、開放することにより、原料の晶析物を含む液(B)を抜き出している間の、第1の拔出流路22における晶析物の詰まりを十分に抑制できる。

30

#### 【0046】

また、第2の拔出流路24からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出しの開始ならびに終了、および第2の拔出流路24への流体(C)の供給の開始ならびに終了は、制御手段68の記憶部に記憶されたインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて、制御手段68の制御部により第2の拔出弁48の開閉と、第4の流体供給弁58、第5の流体供給弁60および第6の流体供給弁62からなる群から選ばれる1つ以上の流体供給弁の開閉を下記(I)～(IV)のように制御することにより行うことが好ましい。

#### 【0047】

40

(I) 第2の拔出弁48については、条件(a2)を満足する開放と、下記条件(b2)を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返す。

条件(a2)：第2の晶析装置14の晶析槽70からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出し速度 $V_{e2}$  (kg/時間)が第2の晶析装置14の晶析槽70への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s2A}$ の200%以上となる。流体(C)として液体を用いる場合には、平均供給速度 $V_{s2A}$ は、流体(C)中の液体を含んだ平均供給速度とする。

条件(b2)：第2の晶析装置14の晶析槽70からの原料の晶析物を含む液(B)の抜き出し速度 $V_{e2}$  (kg/時間)が第2の晶析装置14の晶析槽70への原料を含む液(A)の平均供給速度 $V_{s2A}$ の0～10%となる。

50

(II) 条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の頻度を、10 分あたり 1 回以上とする。

(III) 条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の合計時間を、第 2 の晶析装置 1 4 の晶析槽 7 0 における原料の晶析開始から晶析終了までの時間の 0.1 ~ 20 % とする。

(IV) 流体供給弁については、第 2 の拔出弁 4 8 の開放の 1 ~ 60 秒前から第 2 の拔出弁 4 8 の開放まで、および第 2 の拔出弁 4 8 の開放から第 2 の拔出弁 4 8 の完全閉止ないし略閉止までの間は開放し、それ以外は閉止する。

【0048】

条件 (a 2) を満足する開放と、条件 (b 2) を満足する完全閉止ないし略閉止とを繰り返すことによって、原料の晶析物を含む液 (B) を連続的に一定の抜き出し速度で抜き出す場合に比べ、第 2 の拔出流路 2 4 における原料の晶析物を含む液 (B) の流れにメリハリが付き、これにより第 2 の拔出流路 2 4 の入口および内部に付着あるいは滞留した晶析物が押し出され、第 2 の拔出流路 2 4 の入口および内部における晶析物の詰まりを十分に抑制できる。

【0049】

条件 (a 2) を満足する開放の頻度を 10 分あたり 1 回以上とすることによって、第 2 の拔出流路 2 4 の入口および内部に付着あるいは滞留する晶析物の量を抑えることができる。

【0050】

条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の合計時間を、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の 0.1 % 以上とすることにより、所定の量を安定的に抜き出せる。

条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の合計時間を、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の 20 % 以下とすることにより、第 2 の拔出流路 2 4 の径を大きくできるため、第 2 の拔出流路 2 4 の閉塞の頻度を少なくできる。

【0051】

各流体供給弁の開放開始を、条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の 1 秒前およびそれ以前に開始することにより、原料の晶析物を含む液 (B) を抜き出す前および抜き出し開始直後の、第 2 の拔出流路 2 4 における晶析物の詰まりを取り除き、第 2 の拔出流路 2 4 の閉塞を十分に抑制できる。

各流体供給弁の開放開始を、条件 (a 2) を満足する第 2 の拔出弁 4 8 の開放の 60 秒前およびそれ以降に開始することにより、流体 (C) の流量が抑えられる。第 2 の拔出流路 2 4 の閉塞を抑制できる範囲であれば、流体 (C) の流量は低く抑える方が好ましい。

各流体供給弁を、第 2 の拔出弁 4 8 の開放から第 2 の拔出弁 4 8 の完全閉止ないし略閉止までの間、開放することにより、原料の晶析物を含む液 (B) を抜き出している間の、第 2 の拔出流路 2 4 における晶析物の詰まりを十分に抑制できる。

【0052】

なお、各拔出弁の開閉や流量調整、および各流体供給弁の開閉や流量調整のインターバルは、各晶析装置の晶析槽 7 0 に設けられた液面検出手段 7 8 からの液面の高さの情報に基づいて、前記 (I) ~ (IV) の範囲内で適宜調整してもよい。

また、前記 (I) ~ (III) の範囲内で、晶析装置からの原料の晶析物を含む液 (B) の抜き出し速度  $V_e$  (kg / 時間) が原料を含む液 (A) の平均供給速度  $V_{s_{AV}}$  の 10 % 超 200 % 未満となるような各拔出弁の開放を適宜行ってもよい。

【0053】

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。

【0054】

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)アクリル酸溶液、または(メタ)アクリル酸の

10

20

30

40

50

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。

#### 【0055】

原料の晶析物を含む液（B）としては、原料を含む液（A）と同種の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）ア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。

10

#### 【0056】

流体（C）としては、原料を含む液（A）、ガス、原料の晶析物を含む液（B）から分離されたる液（すなわち、再利用される原料を含む液（A））等が挙げられる。ガスとしては、窒素ガス、窒素と空気の混合ガス、ヘリウムガス等が挙げられ、窒素ガスが好ましい。1つの流体供給流路から流体（C）を供給する場合は、流体供給流路から原料を含む液（A）またはろ液を供給することが好ましい。2つの流体供給流路から流体（C）を供給する場合は、それぞれの流体供給流路から、原料を含む液（A）またはろ液、およびガスを供給することが好ましく、原料を含む液（A）と同種の（メタ）アクリル酸溶液および不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス等）を供給することがより好ましい。

20

#### 【0057】

##### （重合システム）

図3は、本発明の固体生成システムの一実施形態である、重合システムの一例を示す構成図である。重合システム80は、水にモノマー（原料）を懸濁させた懸濁液（A）を加熱してモノマーを重合させ、ポリマー（固体）を含むスラリー（B）を得る重合装置82と；スラリー（B）をポリマーとろ液とに分離する固液分離装置84と；ろ液を貯留するろ液タンク86と；懸濁液（A）を重合装置82に供給する原料供給流路88と；スラリー（B）を重合装置82から抜き出し固液分離装置84に供給する拔出流路90と；固液分離装置84からポリマーを重合システム80の後段へ移送する移送装置92と；固液分離装置84からろ液をろ液タンク86へ移送する移送流路94と；ろ液タンク86からろ液を、廃液として重合システム80から排出する排出流路96と；拔出流路90の途中に水を流体（C）として供給する第1の流体供給流路98と；ガスタンク100から拔出流路90の途中にガスを流体（C）として供給する第2の流体供給流路102と；排出流路96から分岐し、拔出流路90の途中にろ液を流体（C）として供給する第3の流体供給流路104と；原料供給流路88の途中に設けられた原料供給弁106と；第1の流体供給流路98、第2の流体供給流路102および第3の流体供給流路104が合流する位置よりも下流側の拔出流路90の途中に設けられた拔出弁108と；第3の流体供給流路104が分岐する位置よりも下流側の排出流路96の途中に設けられた排出弁110と；第1の流体供給流路98の途中に設けられた第1の流体供給弁112と；第2の流体供給流路102の途中に設けられた第2の流体供給弁114と；第3の流体供給流路104の途中に設けられた第3の流体供給弁116と；原料供給弁106よりも上流側の原料供給流路88の途中に設けられた原料供給ポンプ118と；第3の流体供給流路104が分岐する位置よりも上流側の排出流路96の途中に設けられた排出ポンプ120と；第1の流体供給流路98の途中に設けられた流体供給ポンプ121と；前記各弁の開閉を制御する制御手段122とを具備する。ただし、流体（C）を供給する各ライン（112、114、116）は、必要に応じて拔出弁108の下流側の閉塞を抑制するために、一部、拔出弁108の下流側にも併せて接続してもよい。

30

40

#### 【0058】

重合装置82は、重合釜124と；重合釜124の外側から重合釜124およびその内部を冷却するジャケット126と、重合釜124の内部を攪拌する攪拌翼128を有する

50

攪拌機 130 とを具備する。

【0059】

固液分離装置 84 としては、ベルト式脱水機、ドラム式脱水機、遠心脱水機等が挙げられる。

移送装置 92 としては、スクリーフィーダ、ベルトコンベア等が挙げられる。

各弁としては、電磁弁、電動弁、エアー駆動弁等が挙げられる。

【0060】

制御手段 122 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、前記各弁と処理部との間を電氣的に接続するものである。

処理部は、記憶部に記憶された所定のインターバル、供給速度、抜き出し速度等に基づいて前記各弁のそれぞれの開閉を制御するものである。

【0061】

（重合方法）

つぎに、重合システム 80 を用いた重合方法について説明する。

まず、原料供給弁 106 を開き、原料供給ポンプ 118 を駆動させて、原料供給流路 88 経由で、水にモノマーを懸濁させた懸濁液（A）を重合装置 82 に供給する。

重合装置 82 内で、懸濁液（A）を加熱してモノマーの重合を行い、ポリマーを含むスラリー（B）を得る。

モノマーの重合が完了した後、抜出弁 108 を開き、拔出流路 90 経由でスラリー（B）を重合装置 82 から抜き出し、固液分離装置 84 に供給する。

【0062】

固液分離装置 84 内で、スラリー（B）をポリマーとろ液とに分離しながら、移送装置 92 によって、固液分離装置 84 からポリマーを重合システム 80 の後段へ移送し、かつ移送流路 94 経由で、固液分離装置 84 からろ液をろ液タンク 86 へ移送する。

必要に応じて、排出弁 110 を開き、排出ポンプ 120 を駆動させて、排出流路 96 経由でろ液タンク 86 からろ液を重合システム 80 の外に排出する。

【0063】

本発明においては、重合装置 82 の重合釜 124 からスラリー（B）を抜き出す前および抜き出す間、拔出流路 90 に、第 1 の流体供給流路 98、第 2 の流体供給流路 102 および第 3 の流体供給流路 104 からなる群から選ばれる 1 つ以上の流体供給流路から、流体（C）を供給することに特徴がある。

【0064】

スラリー（B）を抜き出す前および抜き出す間、拔出流路 90 に流体（C）を供給し、拔出流路 90 から重合装置 82 の重合釜 124 に向かって流体（C）を逆流させることによって、拔出流路 90 の入口および内部におけるポリマーの詰まりを十分に抑制できる。

【0065】

拔出流路 90 への流体（C）の供給は、第 1 の流体供給流路 98、第 2 の流体供給流路 102 および第 3 の流体供給流路 104 からなる群から選ばれる 1 つ以上の流体供給流路から行えばよい。1 つの流体供給流路から流体（C）を供給する場合は、第 1 の流体供給流路 98 から水を流体（C）として供給することが好ましく、2 つの流体供給流路から流体（C）を供給する場合は、第 1 の流体供給流路 98 から水を流体（C）として供給し、同時に第 2 の流体供給流路 102 からガスを流体（C）として供給することが好ましい。

【0066】

拔出流路 90 からのスラリー（B）の抜き出しの開始ならびに終了、および拔出流路 90 への流体（C）の供給の開始ならびに終了は、制御手段 122 の記憶部に記憶されたインターバルに基づいて、制御手段 122 の制御部により抜出弁 108 の開閉と、第 1 の流体供給弁 112、第 2 の流体供給弁 114 および第 3 の流体供給弁 116 からなる群から選ばれる 1 つ以上の流体供給弁の開閉を制御することにより行うことが好ましい。

【0067】

懸濁液（Ａ）のモノマーは、加熱によって重合するものであれば特に限定はされない。該モノマーとしては、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）、ビニル系モノマー（スチレン等）が挙げられる。

【００６８】

流体（Ｃ）としては、水、ガス、スラリー（Ｂ）から分離されたる液等が挙げられる。ガスとしては、窒素ガス、空気、窒素と空気の混合ガス、ヘリウムガス等が挙げられる。１つの流体供給流路から流体（Ｃ）を供給する場合は、流体供給流路から水を供給することが好ましい。２つの流体供給流路から流体（Ｃ）を供給する場合は、それぞれの流体供給流路から水およびガスを供給することが好ましい。

【実施例】

10

【００６９】

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。

【００７０】

〔実施例１〕

図２に示す晶析システム１０を用いて、粗メタクリル酸の精製を行った。

晶析槽７０の内部の温度は４～７℃に調整した。

【００７１】

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。

20

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。

【００７２】

メタクリル酸溶液を第１の晶析装置１２に平均供給速度 $V_{s1-AV} = 1900 \text{ kg / 時間}$ で連続的（一部断続的）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。

第１の晶析装置１２には、原料供給流路２０経由で供給されるメタクリル酸溶液（平均供給速度 $V_{s1-1-AV} = 1800 \text{ kg / 時間}$ ）と第１の流体供給流路３２経由で供給されるメタクリル酸溶液（平均供給速度 $V_{s1-2-AV} = 100 \text{ kg / 時間}$ ）の合計として、平均供給速度 $V_{s1-AV} = 1900 \text{ kg / 時間}$ で供給した。

30

【００７３】

メタクリル酸の晶析を行っている間、制御手段６８により第１の拔出弁４６を、図４に示す（ｉ）のインターバルで開閉させ、これを繰り返し、第１の拔出流路２２経由でメタクリル酸の結晶を含むスラリーを第１の晶析装置１２から平均抜き出し速度 $V_{e1-AV} = 1900 \text{ kg / 時間}$ で断続的に抜き出し、第２の晶析装置１４に平均供給速度 $V_{s2-1-AV} = 1900 \text{ kg / 時間}$ で断続的に供給した。

【００７４】

この際、第１の拔出弁４６の開放時における、第１の晶析装置１２からのメタクリル酸の結晶を含むスラリーの抜き出し速度 $V_{e1}$ （瞬間速度）は $39900 \text{ kg / 時間}$ であり、メタクリル酸溶液の平均供給速度 $V_{s1-AV}$ の $2100\%$ であった。

40

また、開放時以外は、第１の拔出弁４６は完全閉止（すなわち、抜き出し速度 $V_{e1}$ （瞬間速度）は $0 \text{ kg / 時間}$ であり、メタクリル酸溶液の平均供給速度 $V_{s1-AV}$ の $0\%$ ）であった。

また、第１の拔出弁４６の開放の頻度は、１０分あたり９～１０回であった。

また、第１の拔出弁４６の開放の合計時間は、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の $4.8\%$ であった。

【００７５】

また同時に、制御手段６８により第１の流体供給弁５２および第２の流体供給弁５４を、図４に示す（ii）のインターバルで開閉させ、これを繰り返し、第１の晶析装置１２の晶析槽７０からメタクリル酸の結晶を含むスラリーを抜き出す前および抜き出す間、第１

50

の拔出流路 2 2 に、第 1 の流体供給流路 3 2 および第 2 の流体供給流路 3 4 から、それぞれメタクリル酸溶液（平均供給速度  $V_{s1-2AV} = 100 \text{ kg / 時間}$ （第 1 の流体供給弁 5 2 が開の間の供給速度  $V_{s1-2}$ （瞬間速度） $= 225 \text{ kg / 時間}$ ））および窒素ガス（第 2 の流体供給弁 5 4 が開の間の平均供給速度  $= 1 \text{ m}^3 / \text{時間}$ ）を供給した。

【0076】

第 2 の晶析装置 1 4 内で、メタクリル酸の結晶を含むスラリーを冷却してメタクリル酸をさらに晶析させ、メタクリル酸の結晶を含むスラリーを得た。

【0077】

第 2 の晶析装置 1 4 には、第 1 の拔出流路 2 2 経由で供給されるメタクリル酸の結晶を含むスラリー（平均供給速度  $V_{s2-1AV} = 1900 \text{ kg / 時間}$ ）と第 4 の流体供給流路 3 8 経由で供給されるメタクリル酸溶液（平均供給速度  $V_{s2-2AV} = 100 \text{ kg / 時間}$ ）の合計として、平均供給速度  $V_{s2AV} = 2000 \text{ kg / 時間}$ で断続的に供給した。

10

メタクリル酸の晶析を行っている間、制御手段 6 8 により第 2 の拔出弁 4 8 を、図 4 に示す (i) のインターバルで開閉させ、これを繰り返し、第 2 の拔出流路 2 4 経由でメタクリル酸の結晶を含むスラリーを第 2 の晶析装置 1 4 から平均抜き出し速度  $V_{e2AV} = 2000 \text{ kg / 時間}$ で断続的に抜き出し、固液分離装置 1 6 に断続的に供給した。

【0078】

この際、第 2 の拔出弁 4 8 の開放時における、第 2 の晶析装置 1 4 からのメタクリル酸の結晶を含むスラリーの抜き出し速度  $V_{e2}$ （瞬間速度）は  $42000 \text{ kg / 時間}$ であり、メタクリル酸溶液の平均供給速度  $V_{s2AV}$  の 2100%であった。

20

また、開放時以外は、第 2 の拔出弁 4 8 は完全閉止（すなわち、抜き出し速度  $V_{e2}$ （瞬間速度）は  $0 \text{ kg / 時間}$ であり、メタクリル酸溶液の平均供給速度  $V_{s2AV}$  の 0%）であった。

また、第 2 の拔出弁 4 8 の開放の頻度は、10 分あたり 9 ~ 10 回であった。

また、第 2 の拔出弁 4 8 の開放の合計時間は、原料の晶析開始から晶析終了までの時間の 4.8%であった。

【0079】

また同時に、制御手段 6 8 により第 4 の流体供給弁 5 8 および第 5 の流体供給弁 6 0 を、図 4 に示す (ii) のインターバルで開閉させ、これを繰り返し、第 2 の晶析装置 1 4 の晶析槽 7 0 からメタクリル酸の結晶を含むスラリーを抜き出す前および抜き出す間、第 2 の拔出流路 2 4 に、第 4 の流体供給流路 3 8 および第 5 の流体供給流路 4 0 から、それぞれメタクリル酸溶液（平均供給速度  $V_{s2-2AV} = 100 \text{ kg / 時間}$ （第 4 の流体供給弁 5 8 が開の間の供給速度  $V_{s2-2}$ （瞬間速度） $= 225 \text{ kg / 時間}$ ））および窒素ガス（第 5 の流体供給弁 6 0 が開の間の平均供給速度  $= 1 \text{ m}^3 / \text{時間}$ ）を供給した。

30

【0080】

固液分離装置 1 6 内で、メタクリル酸の結晶を含むスラリーを、メタクリル酸の結晶とろ液とに分離しながら、移送装置 2 6 によって、固液分離装置 1 6 からメタクリル酸の結晶を晶析システム 1 0 の後段へ移送し、かつ移送流路 2 8 経由で、固液分離装置 1 6 からろ液をろ液タンク 1 8 へ移送した。

40

【0081】

200 時間連続して粗メタクリル酸の精製を行ったが、各拔出流路の入口および内部においてメタクリル酸の結晶が詰まることはなかった。

【0082】

〔比較例 1〕

各流体供給流路から各拔出流路へメタクリル酸溶液および窒素ガスを供給しなかった以外は、実施例 1 と同様にして粗メタクリル酸の精製を行った。精製開始から 20 時間後、拔出流路におけるメタクリル酸の結晶の詰まりが確認された。

【0083】

〔実施例 2 ~ 3〕

50

各条件を表1のように変更した以外は、実施例1と同様にして粗メタクリル酸の精製を行った。200時間連続して粗メタクリル酸の精製を行ったが、各拔出流路の入口および内部においてメタクリル酸の結晶が詰まることはなかった。

【0084】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
i) 開放時間	秒	3	10	3	3
i) 完全閉止ないし略閉止時間	秒	60	53	60	60
ii) 開放時間	秒	28	28	28	—
ii) 完全閉止ないし略閉止時間	秒	35	35	35	—
Vs1 <sub>AV</sub>	kg/時間	1900	1900	1900	1800
Vs1-1 <sub>AV</sub>	kg/時間	1800	1800	1800	1800
Vs1-2 <sub>AV</sub>	kg/時間	100	100	100	0
Vs1-2(開)	kg/時間	225	225	225	0
Ve1(開)	kg/時間	39900	11970	38000	37800
供給量に対して	%	2100	630	2000	2100
Ve1(閉)	kg/時間	0	0	95	0
供給量に対して	%	0	0	5	0
開放頻度	回/10分	9~10	9~10	9~10	9~10
開放時間割合	%	4.8	15.9	4.8	4.8
Vs2 <sub>AV</sub>	kg/時間	2000	2000	2000	1800
Vs2-1 <sub>AV</sub>	kg/時間	1900	1900	1900	1800
Vs2-2 <sub>AV</sub>	kg/時間	100	100	100	0
Vs2-2(開)	kg/時間	225	225	225	0
Ve2(開)	kg/時間	42000	12600	40000	37800
供給量に対して	%	2100	630	2000	2100
Ve2(閉)	kg/時間	0	0	100	0
供給量に対して	%	0	0	5	0
開放頻度	回/10分	9~10	9~10	9~10	9~10
開放時間割合	%	4.8	15.9	4.8	4.8
連続精製可能時間	時間	200以上	200以上	200以上	20

【産業上の利用可能性】

【0085】

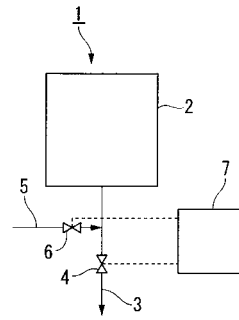
固体生成システムおよび固体生成方法は、メタクリル酸の晶析に特に有用である。

【符号の説明】

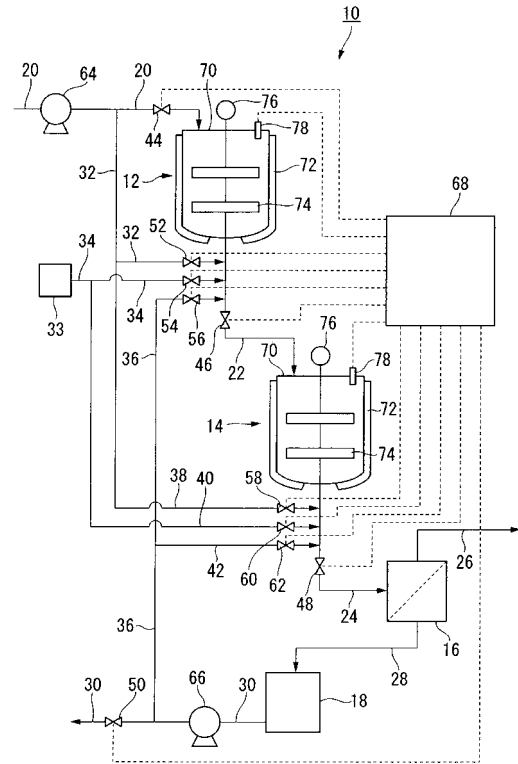
【0086】

1 固体生成システム、2 固体生成手段、3 拔出流路、4 拔出弁、5 流体供給流路、6 流体供給弁、7 制御手段、10 晶析システム、12 第1の晶析装置、14 第2の晶析装置、22 第1の拔出流路、24 第2の拔出流路、32 第1の流体供給流路、34 第2の流体供給流路、36 第3の流体供給流路、38 第4の流体供給流路、40 第5の流体供給流路、42 第6の流体供給流路、46 第1の拔出弁、48 第2の拔出弁、52 第1の流体供給弁、54 第2の流体供給弁、56 第3の流体供給弁、58 第4の流体供給弁、60 第5の流体供給弁、62 第6の流体供給弁、68 制御手段、80 重合システム、82 重合装置、90 拔出流路、98 第1の流体供給流路、102 第2の流体供給流路、104 第3の流体供給流路、108 拔出弁、112 第1の流体供給弁、114 第2の流体供給弁、116 第3の流体供給弁、122 制御手段

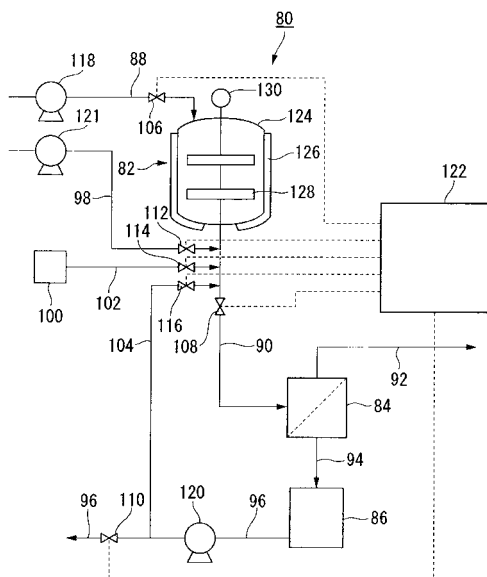
【図 1】



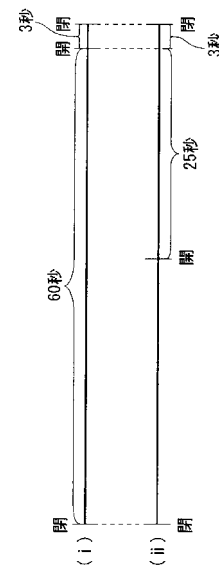
【図 2】



【図 3】



【図 4】





---

フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 日野 智道  
東京都港区港南一丁目6番41号 三菱レイヨン株式会社内
- (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 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

審査官 増田 健司

- (56)参考文献 特開昭49-098369(JP,A)  
特開平06-174200(JP,A)  
特許第3559523(JP,B2)  
特開昭51-121472(JP,A)  
特開2003-103156(JP,A)  
特開昭54-123575(JP,A)  
特表2003-530376(JP,A)  
特開2006-143612(JP,A)  
国際公開第99/006348(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| B01J | 4/00  |
| C07C | 51/43 |
| C07C | 57/04 |
| C08F | 6/24  |