

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4008803号
(P4008803)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.	F I
C07C 51/47 (2006.01)	C O 7 C 51/47
C07C 51/16 (2006.01)	C O 7 C 51/16
C07C 51/44 (2006.01)	C O 7 C 51/44
C07C 51/487 (2006.01)	C O 7 C 51/487
C07C 57/07 (2006.01)	C O 7 C 57/07

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-359291 (P2002-359291)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成14年12月11日(2002.12.11)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-246765 (P2003-246765A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年9月2日(2003.9.2)	(74) 代理人	100070600
審査請求日	平成16年9月13日(2004.9.13)		弁理士 横倉 康男
(31) 優先権主張番号	特願2001-385168 (P2001-385168)	(72) 発明者	矢田 修平
(32) 優先日	平成13年12月18日(2001.12.18)		三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	高崎 研二
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	小川 寧之
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸を回収する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロパン又はプロピレンの接触酸化により得られるアクリル酸含有ガスを溶媒と接触させ、アクリル酸をアクリル酸含有溶液として捕集し、得られたアクリル酸含有溶液から蒸留によりアクリル酸を精製するアクリル酸の製造方法において、アクリル酸精製塔の塔底から得られる缶出液または該缶出液を加熱濃縮した液を熱分解反応装置に供給して該液中のアクリル酸多量体をアクリル酸に分解し、得られたアクリル酸を精製工程に回収するに当り、熱分解反応装置への供給液または熱分解反応装置からの回収液から該液中に含まれるマレイン酸を晶出させ、分離することを特徴とするアクリル酸を回収する方法。

【請求項2】

熱分解反応装置への供給液または熱分解反応装置からの回収液の組成を、70重量%以上のアクリル酸、1.6~2.8重量%のマレイン酸及び/又は無水マレイン酸及び

【数1】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} (\text{モル比}) \leq 1.0$$

の水を含有する溶液となるように調整し、20~70 で0.5~5時間の範囲内にマレイン酸を晶出させ、濾別、分離する、請求項1に記載のアクリル酸を回収する方法。

【請求項 3】

マレイン酸の分離操作に際し、容量比で 1 / 2 ~ 4 倍量の脂肪族または芳香族炭化水素を添加する請求項 1 または 2 に記載のアクリル酸を回収する方法。

【請求項 4】

添加される炭化水素がアクリル酸含有ガスの捕集に用いられる溶媒、又はアクリル酸の脱水蒸留精製に用いられる共沸剤である請求項 3 に記載のアクリル酸を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、アクリル酸の回収方法に関し、詳しくはマレイン酸を含むアクリル酸、特にプロピレンの接触気相酸化により得られるアクリル酸含有ガスを溶媒と接触させ、アクリル酸をアクリル酸含有溶液として捕集し、該アクリル酸含有溶液から共沸蒸留あるいは直接蒸留により軽沸点成分を留除し、次いで精留によりアクリル酸を得、また一方蒸留塔缶出液に含まれるアクリル酸の多量体を熱分解反応装置で熱分解してアクリル酸を回収し、精製工程に再循環するプロセスにおいて、上記熱分解器への供給液または留出液中から不純物であるマレイン酸を効率的に除去する方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

プロピレン及びノ又はアクロレインの分子状酸素による接触気相酸化により得られたアクリル酸含有ガスは、副生成物の一つとして通常、アクリル酸に対して 0.2 ~ 1.6 重量 % 程度のマレイン酸を含んでいる。マレイン酸は、 $\text{HO} \text{C} \text{O} - \text{C} \text{H} = \text{C} \text{H} - \text{C} \text{O}_2 \text{H}$ で表されるジカルボン酸であるが、分子内で 1 分子脱水した無水カルボン酸と溶液中で平衡状態にある。以降、特に限定しない限り、マレイン酸と無水マレイン酸を合わせて、マレイン酸と表記することとする。溶媒によりアクリル酸含有ガスがアクリル酸含有溶液として捕集される際、マレイン酸も同時に捕集される。マレイン酸の沸点はアクリル酸に比べて高いので、マレイン酸は蒸留による精製工程では缶出液中に濃縮されることとなる。

20

【0003】

アクリル酸は二分子がマイケル付加 (michael addition) することで、アクリル酸二量体を生成する。アクリル酸溶液中でこのアクリル酸二量体の生成を防ぐ手段はなく、その生成速度は温度が高いほど速くなる。また、アクリル酸とアクリル酸二量体によるアクリル酸三量体など、順次多量体が生成する。アクリル酸の精製工程では、加熱の行われる蒸留塔、特に温度が高く滞留時間の長い塔底部において、最もアクリル酸二 (多) 量体が生成する。

30

【0004】

精製工程におけるアクリル酸の回収率を向上させるため、生成したアクリル酸多量体よりアクリル酸を回収するのが通常である。

アクリル酸多量体の回収方法としては、触媒の存在下または無触媒にて、減圧下で加熱分解することで、留出ガスまたは留出液として、アクリル酸を回収する方法がある (例えば、特許文献 1 参照。) 。この場合、アクリル酸の留出ガスおよび留出液中には、回収アクリル酸以外の高沸点化合物、例えばマレイン酸などを多量に含むこととなる。アクリル酸の回収率を上げるために例えば操作温度を上昇させた場合、回収されるアクリル酸中のマレイン酸濃度も増大してしまう。

40

【0005】

このマレイン酸を低減する方法としては、マレイン酸 3 ~ 10 重量 % 、その他アクリル酸多量体等を含む粗アクリル酸をアクリル酸回収塔に導入し、塔頂よりアクリル酸を留出させ、缶出液は熱分解させ、その缶出液を回収塔にリサイクルすることにより、マレイン酸を 0 ~ 3 重量 % に低減する方法が提案されている (例えば、特許文献 2 参照。) 。

【0006】

このような、アクリル酸多量体の熱分解回収法においては、不純物であるマレイン酸は、熱分解反応装置ないし蒸留装置の缶出液として廃棄されるものである。この時、回収アク

50

リル酸中に含まれるマレイン酸量が多いと、系内を循環するマレイン酸量が増大するため、精製工程の機器及び熱負荷が増大する。これを防ぐ最も単純な方法は、アクリル酸多量体の熱分解回収量を控えることであるが、精製工程におけるアクリル酸の回収率が低下し、経済性が悪化する。

【0007】

アクリル酸回収率の向上とマレイン酸循環量の低減を達成するため、蒸留塔を追加する手法もある（例えば、特許文献2参照。）が、アクリル酸は易重合性化合物のため、減圧下で蒸留を行うことにより操作温度を下げて重合を抑制するのが通常だが、マレイン酸の沸点はアクリル酸よりも高いので、たとえ操作圧力をより下げたとしても、操作温度の上昇は避けられない。これは重合による蒸留装置の閉塞を起し易くするだけでなく、熱分解回収したアクリル酸中のアクリル酸多量体の生成も加速してしまう。また蒸留設備の真空度を高めることは、蒸留塔の塔径を大きくするので建設及び運転時の負荷も増大する。

10

【0008】

また、濃縮されたマレイン酸を塔底より抜出すが、マレイン酸は常温で固体のため、蒸留塔の下部から塔底にかけて液粘度が高く、汚れによる分離能の低下や重合物の堆積・閉塞を起し易いという問題点を包含している。

これらの問題は、不純物であるマレイン酸を蒸留により高沸点物として分離することから生じるものである。

【0009】

蒸留によるマレイン酸の濃縮工程を含まず、且つアクリル酸の熱分解回収効率を上げるためには、

20

- 1 熱分解反応装置へ供給するアクリル酸溶液中のマレイン酸濃度を低減する。
- 2 熱分解反応装置より回収されたアクリル酸溶液中のマレイン酸を低減する。

の何れかを、蒸留のような大きな熱を加えることなく行う必要がある。

【0010】

【特許文献1】

特公昭45-19281号公報

【特許文献2】

特開平11-12222号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる課題を解決するべく、アクリル酸含有液の蒸留生成工程で生じたアクリル酸多量体の熱分解・回収に伴う、マレイン酸のアクリル酸精製系内循環を無くし、アクリル酸の重合や精製工程の機器の閉塞の問題なく、容易に達成する方法を提供することを目的としている。

30

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するため、各種の検討を行った結果、

- ・酸化反応器よりアクリル酸とともに生成したマレイン酸は、水溶液中では二つのカルボキシル基を有するジカルボン酸の形態で存在するが、アクリル酸中では、分子内より1分子脱水した無水マレイン酸の形態も有する。マレイン酸と無水マレイン酸は平衡状態にあり、アクリル酸多量体の熱分解反応回収装置に供給されるアクリル酸溶液中では、軽沸点成分である水の濃度が低いために、平衡は大きく無水マレイン酸に片寄っている。

40

- ・該液に水を添加した場合、水の添加量に応じて、一部の無水マレイン酸がマレイン酸となる。

- ・熱分解反応装置の塔頂液（またはガス）中には、3-ヒドロキシプロピオン酸などの熱分解に基づく水分が存在し、この水と反応して無水マレイン酸の一部がマレイン酸となる。

。

- ・平衡反応にはある程度の時間を要し、加温により加速する。

- ・アクリル酸中のマレイン酸の溶解度は無水マレイン酸に比べて低く、析出を起し易い

50

。析出の割合は該液中のマレイン酸、水濃度、操作温度に依存し、さらに非水溶性の溶媒の添加により析出が加速される。

【0013】

という事実を知得し、更に、

・アクリル酸の熱分解反応装置へ供給される液、または熱分解反応装置からの回収液中の無水マレイン酸をマレイン酸とすることで溶解度を低下させ、析出・分離が容易に行えるようにすることができることを見出して、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨はプロパン又はプロピレンの接触酸化により得られるアクリル酸含有ガスを溶媒と接触させ、アクリル酸をアクリル酸含有溶液として捕集し、得られたアクリル酸含有溶液から蒸留によりアクリル酸を精製するアクリル酸の製造方法において、アクリル酸精製塔の塔底から得られる缶出液または該缶出液を加熱濃縮した液を熱分解反応装置に供給して該液中のアクリル酸多量体をアクリル酸に分解し、得られたアクリル酸を精製工程に回収するに当り、熱分解反応装置への供給液または熱分解反応装置からの回収液から該液中に含まれるマレイン酸を晶出させ、分離することを特徴とするアクリル酸を回収する方法に存する。

【0014】

また、本発明は前記したマレイン酸の晶出、分離の手段として熱分解反応装置への供給液または熱分解反応装置からの回収液の組成を調整し、温度、時間を特定する、詳しくは液の組成を70重量%以上のアクリル酸、1.6~2.8重量%のマレイン酸及び/又は無水マレイン酸及び

【0015】

【数2】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} (\text{モル比}) \leq 1.0$$

【0016】

の水を含有する溶液となるよう濃度調整し、20~70の条件下、0.5~5時間の範囲内にマレイン酸を晶出、分離することを要旨とするものである。

そして、かかる方法により、アクリル酸含有液の蒸留生成工程で生じたアクリル酸多量体の熱分解・回収に伴う、マレイン酸の精製系内循環を、酸と酸無水物の化学平衡を利用して析出・固液分離することで容易に低減し、重合閉塞の問題なくアクリル酸を回収することを可能とするものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、熱分解反応装置、アクリル酸溶液の調整、マレイン酸の反応、析出操作、析出物の分離の各項目別に詳細に説明する。

〔熱分解反応装置〕

アクリル酸の精製(製品)塔缶出液または、該液を薄膜式蒸発器等で濃縮加熱した液を供給液とし、120~220の温度範囲でアクリル酸多量体の加熱分解を行う。加熱分解反応工程と分解生成物の分離工程は、同一機器、例えば反応蒸留塔などでもよく、また個別機器、例えば加熱槽と蒸発器の組合せでもよい。加熱分解反応に際しては触媒を併用してもよい。触媒の種類としては、例えば第二級もしくは第三級アミノ基を有する化合物や、第三級ホスフィンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0018】

また、無触媒で分解反応を行ってもよい。

〔アクリル酸溶液の調整〕

熱分解反応装置への供給液、または熱分解反応装置からの回収液(留出液)を対象とする

10

20

30

40

50

。回収液中のマレイン酸又はノ及び無水マレイン酸濃度は1.6～2.8重量%の範囲、望ましくは2.5～2.5重量%の範囲にある。マレイン酸の濃度が低いと析出が困難となり、濃度が高すぎると、析出したマレイン酸を分離する際のアクリル酸ロスが増大する。水濃度はモル比で

【0019】

【数3】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} \leq 1.0$$

10

【0020】

、特に望ましくは[無水マレイン酸]×0.8 [水] [マレイン酸]×0.5 + [無水マレイン酸]の範囲である。水濃度が高すぎるとマレイン酸の析出量が減少し、析出に要する時間も長くなる。

アクリル酸濃度は70重量%以上。これ以下では液性状が異なるため、本発明による効果が得られない場合がある。

【0021】

[マレイン酸の反応]

溶液内には、マレイン酸と無水マレイン酸が存在する。無水マレイン酸に比べてマレイン酸の方が、アクリル酸に対する溶解度が低いため、溶液内のマレイン酸/無水マレイン酸の割合が大きい程、析出による除去は効率的となる。

20

【0022】

無水マレイン酸と水によるマレイン酸の生成を速めるため、液温度を50～70 まで上昇させてもよい。これ以上加温すると、アクリル酸多量体の生成速度が速まり、多量体の加熱・分解回収の効率が低下するばかりでなく、アクリル酸による重合も起こりやすくなるので、望ましくない。

用いる反応槽は特に限定されないが、槽内での重合を起こりにくくするために溶液を攪拌するシステム、例えば攪拌翼やポンプによる外部循環のある方が望ましい。

30

【0023】

また、溶液中のマレイン酸(無水物を含まない)量が2重量%を超える場合、上記操作を省略してもよい。

[析出操作]

上記に該当する溶液から、マレイン酸を析出させる。析出に用いる槽は上記操作に用いたものでも、別の槽でも構わない。析出に要する時間は、上記操作も含めて、0.5～5時間の範囲が望ましい。時間が短すぎると析出の効率が悪くなる。効率だけを考えれば所要時間は長いほど望ましいが、使用機器が大型化するので経済的ではない。

【0024】

操作温度は20～70、望ましくは20～40 である。低すぎる操作温度は、冷却負荷を増大させるので経済的でなく、また、アクリル酸の融点は13 なので、アクリル酸の凍結も起きる場合がある。温度が高いほどアクリル酸は重合し易くなり、またマレイン酸の溶解度も増加するので、望ましくない。

40

マレイン酸の析出量、析出速度を高められるため、水と二液層を形成する溶媒を添加してもよい。用いる溶媒は、ヘプテン、オクテンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸イソプロピルなどのエステル、メチルイソブチルケトンなどのケトン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。芳香族・脂肪族炭化水素のような低極性溶媒がより望ましい。添加量は回収アクリル酸溶液に対し体積比で、0.5～4倍が望ましい。添加量が少な過ぎると析出量に対する効果が充分に得られず、また過度な添加量は機器サイズ・能力などプロセスに与える負荷が大きく、経

50

済的でない。脱水蒸留工程で使用する共沸剤と同じものを用いてもよく、この場合は添加溶媒を除去するための熱負荷が実質的に増加しないこととなる。

【0025】

槽内で析出する結晶が槽壁に付着するのを防止するため、攪拌を行ってもよい。また、攪拌により、均一化した粒径の結晶が析出するため、次の分離工程を容易にする。

[析出物の分離]

析出したマレイン酸の分離は、析出に用いた槽内で行ってもよいが、析出槽からの抜出し液に対して行う方が、連続的に操作が行えるので便利である。

【0026】

抜出し液中の析出マレイン酸の除去法としては、例えば切替え式のストレーナーが簡便であるが、これに限定されるものではなく、通常の固液分離機器であれば使用できる。具体的にはシックナー、沈殿槽、サイクロン、濾過器、遠心分離器等を用いてもよい。分離された固体は機器の開放により取り出すことも出来るが、少量の温水により溶解させ、排水として除去することも可能である。機器によっては分離した固体を連続して排出できる。

10

【0027】

析出物を除去されたアクリル酸溶液は、析出操作の際に添加された水や有機溶媒を含んでいるので、アクリル酸の精製塔以前の精製工程に循環するのが望ましい。

上記操作の結果、回収アクリル酸中のマレイン酸濃度は1.4～3重量%程度に低減される。この程度の含有量は、精製工程に循環しても製品純度に影響を与えるものではない。

20

【0028】

【実施例】

以下に実施例に沿って、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

熱分解反応装置回収液

アクリル酸	88重量%
アクリル酸二量体	1.1重量%
アクリル酸三量体	100重量ppm
マレイン酸	1.5重量%
無水マレイン酸	5.7重量%

30

水

【0029】

【数4】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} (\text{モル比}) = 0.34$$

【0030】

操作

40

上記組成の液20mlを蓋付の試験管に採り、70の油浴中で二時間、振幅3cm、周期1秒で水平震盪を行った。次いで体積比で二倍量のトルエンを加え、35で一時間静置し、析出した固体を分離した。固体の分離は1μメッシュの濾紙を用いた減圧濾過により室温下で行った。分離した固体は96%のマレイン酸と無水マレイン酸の混晶、それに含浸されたアクリル酸及び微量不純物を含んでいた。固体除去後の無水マレイン酸を含めたマレイン酸濃度は、追加トルエンを除いた換算で2.6重量%となった。

【0031】

実施例 2

実施例1と同じ条件で、但しトルエンの添加を行わずに固体の分離を行った。固体除去後の無水マレイン酸を含めたマレイン酸濃度は、3.2重量%であった。

50

実施例 3

実施例 1 と同じ条件で、70 で保温する際に 0.08 重量%の水を添加して操作を行った。その時の水の量は

【0032】

【数5】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} (\text{モル比}) = 0.38$$

【0033】

である。固体除去後の無水マレイン酸を含めたマレイン酸濃度は、2.4 重量%であった。

10

【0034】

比較例 1

実施例 2 と同じ条件で、但し 70 で保温する際に 3 重量%の水を添加して操作を行った。その時の水の量は

【0035】

【数6】

$$\frac{[\text{水}]}{[\text{マレイン酸}] + [\text{無水マレイン酸}] \times 2} (\text{モル比}) = 1.63$$

20

【0036】

である。固体の析出は確認されず、無水マレイン酸を含めたマレイン酸濃度は 7.2 重量%のままであった。

【0037】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、プロパン又はプロピレンの接触酸化により得られるアクリル酸含有ガスを溶媒と接触させ、アクリル酸をアクリル酸含有溶液として捕集し、得られたアクリル酸含有溶液を蒸留してアクリル酸を精製し、一方、精製塔から得られるアクリル酸多量体を含む缶出液からアクリル酸多量体を熱分解し、しかもマレイン酸含有量の少ないアクリル酸を効率よく回収することができる。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 C 57/145 (2006.01) C 0 7 C 57/145

(72) 発明者 鈴木 芳郎
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 井上 千弥子

(56) 参考文献 特開2001-199931(JP, A)
特開平07-048311(JP, A)
特開平11-012222(JP, A)
特開平09-227445(JP, A)
特開2001-213839(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/00-57/76