



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011151075/04, 07.05.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.05.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
15.05.2009 JP 2009-119164

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2013 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 27.07.2014 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2006109842 A1, 19.10.2006. WO 2008114745 A1, 25.09.2008. JP 2007-182437 A, 19.07.2007. JP 8-259606 A, 08.10.1996. JP 2005-207660 A, 04.08.2005. JP 6-159831 A, 07.06.1994. RU 2006103979 A, 20.08.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 15.12.2011

(86) Заявка РСТ:  
JP 2010/057811 (07.05.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/131604 (18.11.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**НАКАГАВА Сатоси (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**НИППОН СОКУБАИ КО., ЛТД. (JP)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

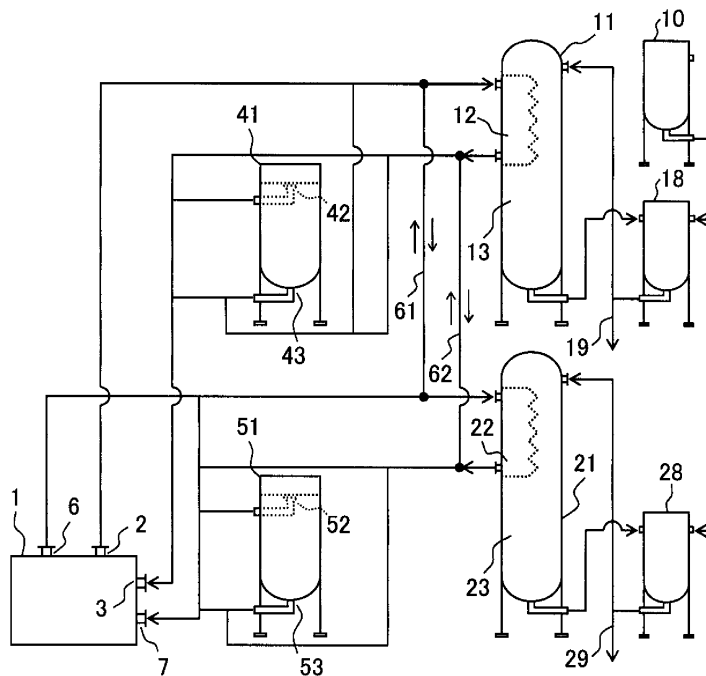
(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения (мет)акриловой кислоты, где способ, в частности, включает стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник с получением таким образом кристаллической (мет)акриловой кислоты из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; и стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор и возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит

плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты; где стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят по меньшей мере однократно с получением таким образом очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты; температуру охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1; температуру охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 на стадии кристаллизации за счет операции первой

регулировки и/или операции второй регулировки; температуру T2 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет) акриловой кислоты в единицу времени; операцию первой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в верхнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из нижней части первой буферной емкости с

возвратом в холодильник; и операцию второй регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из верхней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник. 3 н. и 3 з.п. ф-лы, 9 ил., 2 пр.



ФИГ.6

RU 2523796 C2

RU 2523796 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07C 51/43* (2006.01)  
*C07C 57/07* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011151075/04, 07.05.2010**(24) Effective date for property rights:  
**07.05.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**15.05.2009 JP 2009-119164**(43) Application published: **20.06.2013** Bull. № 17(45) Date of publication: **27.07.2014** Bull. № 21(85) Commencement of national phase: **15.12.2011**(86) PCT application:  
**JP 2010/057811 (07.05.2010)**(87) PCT publication:  
**WO 2010/131604 (18.11.2010)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,  
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"**(72) Inventor(s):  
**NAKAGAVA Satoshi (JP)**(73) Proprietor(s):  
**NIPPON SOKUBAI KO., LTD. (JP)**(54) **METHOD OF PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID**

(57) Abstract:

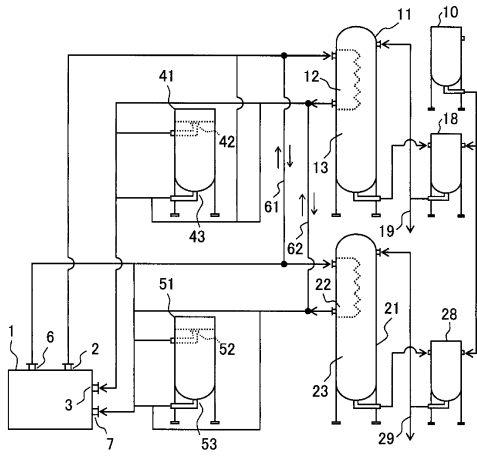
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing (meth)acrylic acid, where the method includes a crystallisation step by feeding a coolant from a cooler into a crystalliser and returning the coolant from the crystalliser into the cooler to obtain crystalline (meth)acrylic acid from a (meth)acrylic acid-containing solution; and a melting step by feeding heat carrier from the cooler into the crystalliser and returning the heat carrier from the crystalliser into the cooler, thereby melting the crystalline (meth)acrylic acid; where the crystallisation step and the melting step are carried out at least once to obtain purified (meth)acrylic acid from a solution of raw (meth)acrylic acid; temperature of the coolant coming out of the cooler is at a constant value T1; temperature of the coolant returning into the cooler is kept at a constant value T2 at the crystallisation step via a first control operation and/or a second control operation; temperature T2 is controlled depending on the obtained amount of purified (meth)acrylic acid per

unit time; the first control operation is carried out by feeding at least a portion of the coolant to be returned to the cooler from the crystalliser into the top part of a first buffer tank and removing the coolant from the lower part of the first buffer tank and returning to the cooler; the second control operation is carried out by feeding at least a portion of the coolant to be fed into the crystalliser from the cooler and/or coolant to be returned to the cooler from the crystalliser into the lower part of the first buffer tank and removing the coolant from the top part of the first buffer container and returning to the cooler.

EFFECT: high efficiency of the method.

6 cl, 9 dwg, 2 ex



ФИГ.6

RU 2523796 C2

RU 2523796 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения (мет)акриловой кислоты, включающему стадию кристаллизации и стадию плавления.

Уровень техники

5 Общеизвестен способ промышленного производства (мет)акриловой кислоты газофазным каталитическим окислением сырья для получения (мет)акриловой кислоты. Содержащий (мет)акриловую кислоту газ, полученный при газофазном каталитическом окислении сырья для получения (мет)акриловой кислоты, собирают, например, в жидкой среде, которую извлекают в виде неочищенного раствора (мет)акриловой кислоты, и  
10 затем неочищенный раствор (мет)акриловой кислоты очищают такими методами, как перегонка, диффузионная экстракция, кристаллизация или т.п.

В патентном документе 1 раскрыт способ очистки неочищенного раствора (мет)акриловой кислоты кристаллизацией. В случае, когда неочищенный раствор (мет)акриловой кислоты очищают кристаллизацией, необходимо охлаждение для  
15 кристаллизации (мет)акриловой кислоты из неочищенного раствора (мет)акриловой кислоты, и нагревание необходимо для получения очищенной (мет)акриловой кислоты плавлением кристаллизованной (мет)акриловой кислоты. Однако в патентном документе 1 конкретно не указан способ охлаждения и плавления при кристаллизации.

В патентном документе 2 раскрыто использование охлаждающей воды, образованной  
20 в абсорбционном холодильнике на стадии кристаллизации, когда неочищенный раствор (мет)акриловой кислоты очищают кристаллизацией. Однако в патентном документе 2 не описаны методы, обеспечивающие стабильную работу холодильника при кристаллизации.

Перечень цитированных ссылок

25 Патентная литература

Патентный документ 1

Публикация нерассмотренной выложенной патентной заявки Японии №2008-74759.

Патентный документ 2

Публикация нерассмотренной выложенной патентной заявки Японии №2007-277182.

30 Краткое изложение сущности изобретения

Техническая задача

Когда неочищенный раствор (мет)акриловой кислоты охлаждают охлаждающей средой с получением кристаллической (мет)акриловой кислоты, температура охлаждающей среды, поступающей из кристаллизатора, оказывается высокой вначале  
35 и падает по мере кристаллизации. Аналогичным образом, когда кристаллическая (мет)акриловая кислота нагревается под действием теплоносителя для плавления с образованием в результате очищенной (мет)акриловой кислоты, температура теплоносителя, поступающего из кристаллизатора, оказывается низкой вначале и повышается по мере плавления. Поэтому в случае, когда температура охлаждающей  
40 среды или теплоносителя, выходящего из кристаллизатора, отрегулирована холодильником так, что охлаждающая среда или теплоноситель поступает в кристаллизатор снова, охлаждающая или нагревательная нагрузка холодильника изменяется вследствие изменения температуры охлаждающей среды или теплоносителя, возвращаемого в холодильник. Как результат, вероятно дестабилизация работы  
45 холодильника.

Представленное выше объяснение касается изменения нагрузки холодильника на одной стадии кристаллизации или одной стадии плавления, однако, когда стадию кристаллизации и стадию плавления осуществляют повторно, изменение нагрузки

холодильника, вероятно, происходит между многочисленными стадиями кристаллизации или многочисленными стадиями плавления. Например, в случае, когда неочищенный раствор (мет)акриловой кислоты кристаллизуют и плавят с получением очищенной (мет)акриловой кислоты, охлаждающая или нагревательная нагрузка холодильника  
5 меняется в зависимости от производительности производства очищенной (мет)акриловой кислоты (т.е. получаемого количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени). Также в данном случае охлаждающая или нагревательная нагрузка холодильника, возвращаемая в холодильник, меняется, и, как результат, вероятно дестабилизация работы холодильника.

10 Настоящее изобретение создано в свете рассмотренных выше обстоятельств, и целью настоящего изобретения является разработка способа получения (мет)акриловой кислоты, который обеспечивает стабильную работу холодильника независимо от изменения нагрузки на стадии кристаллизации и/или стадии плавления и производительности производства очищенной (мет)акриловой кислоты.

15 Решение задачи

В случае, когда нагрузка на стадии кристаллизации или стадии плавления изменяется или изменяется количество образующейся очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени, в соответствии с этим предусмотрен способ изменения рабочих условий в холодильнике. Однако трудно изменить рабочие условия холодильника своевременно  
20 в соответствии с изменением нагрузки в кристаллизаторе на одной стадии кристаллизации или одной стадии плавления, поскольку это усложняет работу холодильника. И поэтому в настоящем изобретении было обнаружено, что установка буферной емкости и уменьшение изменения температуры охлаждающей среды или теплоносителя, возвращаемого в холодильник из буферной емкости, является  
25 эффективной с точки зрения изменения нагрузки в кристаллизаторе на одной стадии кристаллизации или одной стадии плавления.

Что касается изменения нагрузки в кристаллизаторе между многочисленными стадиями кристаллизации или многочисленными стадиями плавления или изменения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени,  
30 авторы изобретения обнаружили, что регулирование температуры охлаждающей среды или теплоносителя, возвращаемого в холодильник, обеспечивает стабильную работу холодильника в течение длительного периода.

Таким образом, способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению, который решает рассмотренные выше задачи, включает стадию  
35 кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник, в результате чего получают кристаллическую (мет)акриловую кислоту из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор с возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в  
40 результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты; причем стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят по меньшей мере однократно, в результате чего получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты; температуру охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1;  
45 температуру охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 на стадии кристаллизации операцией первой регулировки и/или операции второй регулировки; температуру T2 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу

времени; операцию первой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей возврату, в холодильник из кристаллизатора в верхнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из нижней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник; и операцию второй

5 регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из верхней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник.

10 Согласно рассмотренному выше способу получения, можно обеспечить стабильную работу холодильника операцией первой регулировки и/или операцией второй регулировки, независимо от изменения нагрузки на стадии кристаллизации и производительности получения очищенной (мет)акриловой кислоты.

Другой способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению

15 включает стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник, в результате чего получают кристаллическую (мет)акриловую кислоту из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора, и стадию плавления с подачей теплоносителя из

20 холодильника в кристаллизатор и возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты; причем стадию кристаллизации и стадию плавления проводят соответственно по меньшей мере однократно, в результате чего получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты; температуру теплоносителя, выходящего из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T3;

25 температуру теплоносителя, возвращаемого в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T4 на стадии плавления операцией третьей регулировки и/или операцией четвертой регулировки; температуру T4 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени; операцию третьей регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части теплоносителя, подлежащего

30 возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из верхней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник; и операцию четвертой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части теплоносителя, подлежащего подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, из кристаллизатора в

35 верхнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из нижней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник.

Согласно рассмотренному выше способу получения, можно обеспечить стабильную работу холодильника операцией третьей регулировки и/или операцией четвертой регулировки, независимо от изменения нагрузки на стадии плавления и

40 производительности получения очищенной (мет)акриловой кислоты.

Также еще один способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению включает стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник, в результате чего получают кристаллическую (мет)акриловую кислоту

45 из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; и стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор и возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты; причем стадию кристаллизации и стадию

плавления соответственно проводят по меньшей мере однократно, в результате чего получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты; температуру охлаждающей среды, отводимой из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1; температуру охлаждающей среды, подлежащей  
5 возврату в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 на стадии кристаллизации за счет указанной операции первой регулировки и/или указанной операции второй регулировки; температуру теплоносителя, отводимого из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T3; температуру теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T4  
10 на стадии плавления путем указанной операции третьей регулировки и/или указанной операции четвертой регулировки, и температуры T2 и T4 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени.

Согласно рассмотренному выше способу получения, можно обеспечить стабильную работу холодильника независимо от изменения нагрузки на стадии кристаллизации и  
15 стадии плавления и производительности получения очищенной (мет)акриловой кислоты.

Температуры T1 и T3 предпочтительно устанавливают независимо от образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени. Таким образом, количество и выход полученной очищенной (мет)акриловой кислоты легко стабилизировать.

20 В способе получения (мет)акриловой кислоты предпочтительно, чтобы образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты, полученной осуществлением стадии кристаллизации и стадии плавления по меньшей мере однократно, было постоянным, и температуры T2 и T4 регулировались независимо от периода получения очищенной (мет)акриловой кислоты. Поэтому количество полученной очищенной (мет)акриловой  
25 кислоты легко стабилизировать.

Способ получения настоящего изобретения может дополнительно включать стадии дегидратации глицерина или 2-метилглицерина с преобразованием в (мет)акролеин; и окисление (мет)акролеина с преобразованием в (мет)акриловую кислоту, с получением  
30 настоящего изобретения может дополнительно включать стадию дегидратации гидроксипропионовой кислоты или 2-метил-3-гидроксипропионовой кислоты с преобразованием в (мет)акриловую кислоту, получая в результате раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты. Раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, использованный в способе получения согласно настоящему изобретению, может быть  
35 получен данными способами.

Настоящее изобретение также относится к способу получения гидрофильной смолы или абсорбирующей смолы, включающий стадии полимеризации мономерного компонента(ов), включая (мет)акриловую кислоту, полученную способом настоящего изобретения. Когда (мет)акриловую кислоту, полученную способом настоящего  
40 изобретения, используют в качестве мономера для получения гидрофильной смолы, такой как абсорбирующая смола, и водорастворимой смолы, реакцию полимеризации легко контролировать, и количество гидрофильной смолы является стабильным, в результате чего улучшаются различные свойства, такие как поглощающая способность и диспергируемость неорганических веществ.

45 **Преимущественные эффекты от изобретения**

Согласно способу получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению холодильник может стабильно работать, независимо от изменения нагрузки на стадии кристаллизации и/или стадии плавления и производительности получения очищенной



(мет)акриловой кислоты.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 показан холодильник, кристаллизатор, первая буферная емкость, вторая буферная емкость и соединяющие их пути движения материального потока.

5 На фиг.2 представлена схема способа с использованием первой буферной емкости в случае, когда охлаждающая среда, подлежащая возврату в холодильник, имеет высокую температуру.

10 На фиг.3 представлена схема способа с использованием первой буферной емкости в случае, когда охлаждающая среда, подлежащая возврату в холодильник, имеет низкую температуру.

На фиг.4 представлена схема способа с использованием второй буферной емкости в случае, когда теплоноситель, подлежащий возврату в холодильник, имеет высокую температуру.

15 На фиг.6 показаны один холодильник, два кристаллизатора, две буферные емкости и соединяющие их пути движения материального потока.

На фиг.7 показан метод управления работой соответствующих кристаллизаторов в варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.6.

На фиг.8 показан один холодильник, три кристаллизатора, три буферные емкости и соединяющие их пути движения материального потока.

20 На фиг.9 представлен метод управления работой соответствующих кристаллизаторов в варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.8.

Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

25 Способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению представляет собой процесс, на котором стадию кристаллизации и стадию плавления осуществляют по меньшей мере однократно, в результате чего получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты.

30 Какого-либо конкретного ограничения не накладывается на раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, и раствором неочищенной (мет)акриловой кислоты может быть любой раствор, содержащий (мет)акриловую кислоту и примеси к ней. Примеры примесей включают не прореагировавшие исходные вещества для получения (мет)акриловой кислоты, воду, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, малеиновую кислоту, ацетон, акролеин, фурфураль, формальдегид, жидкую среду конденсации и т.п. Раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты предпочтительно имеет концентрацию (мет)акриловой кислоты 80% мас. или более.

35 На стадии кристаллизации охлаждающую среду подают в кристаллизатор из холодильника и возвращают в холодильник из кристаллизатора, в результате чего получают кристаллическую (мет)акриловую кислоту из раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту.

40 На стадии плавления теплоноситель направляют в кристаллизатор из холодильника и возвращают в кристаллизатор из холодильника, при этом происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты. На стадии плавления плавятся кристаллы (мет)акриловой кислоты, полученные на стадии кристаллизации, при этом образуется расплав (мет)акриловой кислоты. Полученный расплав (мет)акриловой кислоты может быть подвергнут вновь стадии кристаллизации или может быть обработан как  
45 очищенная (мет)акриловая кислота. На стадии плавления кристаллическую (мет)акриловую кислоту нагревают теплоносителем с получением в результате расплава (мет)акриловой кислоты.

В некоторых случаях в целях увеличения чистоты расплава (мет)акриловой кислоты,

когда кристаллическая (мет)акриловая кислота плавится при нагревании, может быть осуществлена операция выпотевания, на которой кристаллы (мет)акриловой кислоты плавятся частично, и происходит вымывание примесей, находящихся между кристаллами или на поверхности кристаллов; и в настоящем изобретении операция выпотевания

5 включена в стадию плавления.

В настоящем изобретении только необходимо, чтобы стадия кристаллизации и стадия плавления соответствующим образом осуществлялись по меньшей мере однократно, и предпочтительно стадия кристаллизации и стадия плавления осуществлялись дважды или несколько раз для увеличения чистоты получаемой очищенной (мет)акриловой

10 кислоты.

Холодильник, используемый в способе получения согласно настоящему изобретению, особенно не ограничивается, поскольку он способен как охлаждать охлаждающую среду, так и нагревать теплоноситель; и может быть использован абсорбционный холодильник (например, аммиачный абсорбционный холодильник, водно-

15 литийбромидный холодильник и т.п.), компрессионный холодильник, адсорбционный холодильник и т.п.

Охлаждающая среда и теплоноситель конкретно не ограничены, поскольку они поддерживаются в жидком состоянии в холодильнике и кристаллизаторе в ходе получения (мет)акриловой кислоты. Охлаждающей средой может быть та же среда,

20 что и теплоноситель, или отличная от него. В случае, когда охлаждающая среда и теплоноситель являются одинаковыми, в качестве охлаждающей среды и теплоносителя используют водный раствор этиленгликоля, водный раствор глицерина, водный раствор метанола или т.п.

На стадии кристаллизации охлаждающую среду подают в кристаллизатор из

25 холодильника, в результате чего происходит кристаллизация (мет)акриловой кислоты из раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту, и выводят из кристаллизатора с последующим возвратом в холодильник. Охлаждающую среду, которая возвращена в холодильник, предпочтительно охлаждают в холодильнике и снова направляют в кристаллизатор.

Температура охлаждающей среды, выводимой из холодильника, особенно не ограничивается, поскольку она ниже температуры плавления раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту. Температура охлаждающей среды, выводимой из

30 холодильника, предпочтительно составляет 0°C или ниже, и более предпочтительно - 5°C или ниже. Как рассмотрено выше, нижний предел температуры охлаждающей среды, выводимой из холодильника, должен быть ниже температуры плавления

раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту; однако температура охлаждающей среды, выводимой из холодильника, составляет предпочтительно 0°C или ниже, так что количество охлаждающей среды, возвращаемое для кристаллизации, не слишком увеличивается, и размер кристаллизатора, труб для охлаждающей среды или т.п. не

40 слишком возрастает. При этом нижний предел температуры охлаждающей среды, выводимой из холодильника, особенно не ограничивается.

Представленное выше описание касается случая, когда используют одну охлаждающую среду, выводимую из холодильника; однако в качестве охлаждающих сред, выводимых из холодильника, могут быть использованы две или более

45 охлаждающих сред, которые имеют отличающиеся друг от друга температуры. Например, в случае, когда охлаждающая среда, подаваемая из холодильника, включает первую охлаждающую среду и вторую охлаждающую среду, имеющую более низкую температуру, чем первая охлаждающая среда, первая охлаждающая среда

предпочтительно имеет температуру 0°C или ниже, и вторая охлаждающая среда предпочтительно имеет температуру -10°C или ниже. В этом случае стадию кристаллизации предпочтительно проводят таким образом, чтобы первая охлаждающая среда поступала в кристаллизатор, а затем вторая охлаждающая среда, имеющая более низкую температуру, чем первая охлаждающая среда, поступала в кристаллизатор. Когда первую охлаждающую среду и вторую охлаждающую среду используют таким образом, чистоту кристаллической (мет)акриловой кислоты легко увеличить, и можно дополнительно снизить энергопотребление холодильника.

На стадии плавления теплоноситель подают в кристаллизатор из холодильника, обеспечивая таким образом плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты, и выводят из кристаллизатора с последующим возвратом в холодильник. Теплоноситель, возвращенный в холодильник, предпочтительно нагревается в холодильнике и вновь подается в кристаллизатор.

Температура теплоносителя, выходящего из холодильника, особенно не ограничивается, поскольку она превышает температуру плавления кристаллической (мет)акриловой кислоты. Температура теплоносителя, выводимого из холодильника, предпочтительно составляет 20°C или выше, более предпочтительно 25°C или выше, и предпочтительно 45°C или ниже, более предпочтительно 40°C или ниже. Как рассмотрено выше, нижний предел температуры теплоносителя, выводимого из холодильника, должен быть выше, чем температура плавления кристаллической (мет)акриловой кислоты; однако температура теплоносителя, выводимого из холодильника, составляет предпочтительно 20°C или выше, так что количество теплоносителя, требуемого для плавления, повышается не слишком много, и размер кристаллизатора, труб для теплоносителя или т.п. возрастает не слишком сильно. При этом, в случае, когда температура теплоносителя, выводимого из холодильника, превышает 45°C, непрерывная работа кристаллизатора может оказаться затрудненной, или чистота или выход получаемой (мет)акриловой кислоты может снизиться вследствие протекания полимеризации (мет)акриловой кислоты в кристаллизаторе. Помимо этого, вероятно, что потребуется холодильник с техническими характеристиками высокой мощности или повысится энергопотребление холодильника вследствие тепловой нагрузки холодильника. Поэтому температура теплоносителя, выходящего из холодильника, составляет предпочтительно 45°C или ниже. Кроме того, в качестве теплоносителя, выводимого из холодильника, могут быть использованы два или более теплоносителей, которые имеют отличающиеся друг от друга температуры.

В способе получения настоящего изобретения температуру охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1, и температуру теплоносителя, выводимого из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T3. Когда температуру охлаждающей среды или теплоносителя, выходящего из холодильника, поддерживают постоянной, операцию кристаллизации или плавления легко проводить в стабильном режиме в кристаллизаторе. Кроме того, в сочетании с температурой охлаждающей среды или теплоносителя, возвращаемого в холодильник, поддерживаемой постоянной, как рассмотрено ниже, охлаждающую или тепловую нагрузку холодильника легко поддерживать постоянной, и, как результат, холодильник может работать стабильно, и его энергопотребление может быть снижено.

Расход охлаждающей среды или теплоносителя, выводимого из холодильника, устанавливают в зависимости от температуры охлаждающей среды или теплоносителя, выводимого из холодильника, и количества и температуры содержащего (мет)акриловую кислоту раствора или кристаллической (мет)акриловой кислоты. Расход охлаждающей

среды или теплоносителя, выходящего из холодильника, предпочтительно поддерживают постоянным. Когда расход охлаждающей среды или теплоносителя, выводимого из холодильника, поддерживают постоянным, операции кристаллизации или плавления легко проводить в стабильном режиме в кристаллизаторе в сочетании с его температурой, поддерживаемой постоянной.

В способе получения настоящего изобретения холодильник, используемый на стадии кристаллизации, может быть таким же или может отличаться от холодильника, используемого на стадии плавления; однако с точки зрения эффективности производства (мет)акриловой кислоты холодильник, используемый на стадии кристаллизации, является предпочтительно таким же, что и холодильник, используемый на стадии плавления.

В процессе получения настоящего изобретения может быть использован любой кристаллизатор, поскольку кристаллизатор способен кристаллизовать (мет)акриловую кислоту. На стадии кристаллизации охлаждающую среду подают в кристаллизатор из холодильника и, как результат этого, (мет)акриловая кислота кристаллизуется из раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту. На стадии плавления теплоноситель поступает в кристаллизатор из холодильника и, как результат, кристаллическая (мет)акриловая кислота плавится.

Предпочтительно кристаллизатор, используемый в способе получения настоящего изобретения, снабжен поверхностью теплопередачи, и (мет)акриловая кислота кристаллизуется в результате теплообмена через поверхность теплопередачи. В данном случае предпочтительно, чтобы внутренний объем кристаллизатора был разделен поверхностью теплопередачи на часть, куда поступает охлаждающая среда или теплоноситель (т.е. часть, содержащую среду), и часть, в которой находится раствор, содержащий (мет)акриловую кислоту и/или кристаллическую (мет)акриловую кислоту (т.е. часть, содержащую кристаллы).

В случае, когда кристаллизатор снабжен поверхностью теплопередачи, (мет)акриловая кислота кристаллизуется в результате теплообмена с раствором, содержащим (мет)акриловую кислоту, на поверхности теплопередачи на стадии кристаллизации, и кристаллизованная (мет)акриловая кислота плавится на стадии плавления. Подробно, на стадии кристаллизации содержащий (мет)акриловую кислоту раствор подают в кристаллизатор, пока охлаждающую среду подают в кристаллизатор, при этом содержащий (мет)акриловую кислоту раствор охлаждается охлаждающей средой на поверхности теплопередачи, и (мет)акриловая кислота кристаллизуется. На стадии плавления теплоноситель подают в кристаллизатор, причем сама кристаллизованная (мет)акриловая кислота нагревается теплоносителем на поверхности теплопередачи с плавлением. Или кристаллическая (мет)акриловая кислота может плавиться под действием раствора (мет)акриловой кислоты, нагретым теплоносителем.

В качестве кристаллизатора, имеющего поверхность теплопередачи, может быть использован такой аппарат, как теплообменник, и предпочтительно используемым является аппарат, используемый в качестве теплообменника, в котором теплообмен происходит между жидкостями. Например, может быть использован теплообменник пластинчатого типа, включающий одну пластину или многочисленные пластины, установленные через промежутки, в котором часть(и), содержащая среду, и часть(и), содержащая кристаллы, будучи разделенными пластиной(ами), чередуются; трубчатый (трубка-с-рубашкой) теплообменник, включающий многочисленные трубки в емкости, причем теплообмен протекает между внутренними и наружными стенками трубок; теплообменник со сдвоенной трубой, включающий наружную трубу и внутреннюю трубу, расположенную в наружной трубе, при этом теплообмен происходит между

внутренней поверхностью наружной трубы и наружной поверхностью внутренней трубы; змеевиковый теплообменник, включающий одну трубку змеевидной формы, расположенную в емкости, при этом теплообмен происходит между внутренней и наружной поверхностями трубы; спиральный пластинчатый теплообменник, включающий центральную трубу, чье поперечное сечение разделено на две части, и две теплообменные пластины витком обвивают центральную часть трубы, при этом образуются два спиральных протока, или т.п. Форма поперечного сечения трубок, используемых в трубчатом теплообменнике, теплообменнике со сдвоенной трубой, змеевиковом теплообменнике и теплообменнике со спиральной пластиной, специально не ограничивается.

На стадии кристаллизации охлаждающая среда, которая поступает в кристаллизатор, получает тепло в результате теплообмена с раствором, содержащим (мет)акриловую кислоту, причем охлаждающая среда нагревается. Обычно, в начале стадии кристаллизации охлаждающая среда получает большое количество тепла, а в конце стадии кристаллизации охлаждающая среда получает небольшое количество тепла. Например, при условии, что температура и расход охлаждающей среды, поступающей в кристаллизатор, являются постоянными, температура охлаждающей среды, выходящей из кристаллизатора, является высокой в начале стадии кристаллизации и падает по мере протекания кристаллизации. Температура охлаждающей среды, отводимой из кристаллизатора, меняется, например, более чем приблизительно на  $10^{\circ}\text{C}$ , в промежутке между началом и концом стадии кристаллизации, хотя она и зависит от условий. Поэтому, когда охлаждающую среду, отводимую из кристаллизатора, напрямую подают в холодильник, температура охлаждающей среды, поступающей в холодильник, значительно меняется, и меняется охлаждающая нагрузка холодильника. Как результат, работа холодильника дестабилизируется и возрастает потребление энергии холодильником.

На стадии плавления теплоноситель, который поступил в кристаллизатор, выделяет тепло при теплообмене с кристаллами (мет)акриловой кислоты, при этом теплоноситель охлаждается. Обычно в начале стадии нагрева теплоноситель выделяет большое количество тепла, и в конце стадии плавления теплоноситель выделяет небольшое количество тепла. Например, при условии, что температура и расход теплоносителя, подаваемого в кристаллизатор, являются постоянными на стадии плавления, температура теплоносителя, выходящего из кристаллизатора, является низкой в начале стадии плавления и повышается по мере плавления. Температура теплоносителя, выходящего из кристаллизатора, вероятно, меняется, например, приблизительно более чем на  $10^{\circ}\text{C}$  в промежутке между началом и концом стадии плавления, хотя она зависит от условий. Поэтому, когда теплоноситель отводят из кристаллизатора, он напрямую поступает в холодильник, температура теплоносителя, подаваемого в холодильник, существенно меняется, и меняется тепловая нагрузка холодильника. В результате, работа холодильника дестабилизируется и повышается потребление энергии холодильником.

Поэтому в способе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению операция первой и второй регулировки и/или третьей и/или четвертой регулировки, которые рассмотрены ниже, применяют с целью снижения температурного интервала изменения охлаждающей среды или/и теплоносителя, возвращаемого в холодильник, независимо от изменения температуры охлаждающей среды или теплоносителя, выводимого из кристаллизатора.

На стадии кристаллизации температуру охлаждающей среды, возвращаемой в

холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 за счет операции первой регулировки и/или операции второй регулировки с использованием первой буферной емкости. На стадии плавления температуру теплоносителя, возвращаемого в  
холодильник, поддерживают постоянной при температуре T4 за счет операции третьей  
5 регулировки и/или операции четвертой регулировки с использованием второй буферной емкости.

В настоящем изобретении буферную емкость, в которой хранится охлаждающая среда, называют первой буферной емкостью, и буферную емкость, в которой хранится теплоноситель, называют второй буферной емкостью. Первая буферная емкость и  
10 вторая буферная емкость называются вместе буферной емкостью.

Буферная емкость снабжена двумя отверстиями, а именно верхним отверстием и нижним отверстием. На буферную емкость не накладывают каких-либо ограничений, поскольку охлаждающую среду или теплоноситель можно хранить в буферной емкости, и какие-либо конкретные конструкции не могут быть установлены в буферной емкости.

15 Буферная емкость содержит определенное количество охлаждающей среды или теплоносителя, имеющего температурный градиент в вертикальном направлении, так что верхняя часть является высокотемпературной, а нижняя часть является низкотемпературной. Количество охлаждающей среды или теплоносителя, содержащегося в буферной емкости, соответствующим образом определяется  
20 температурой и количеством охлаждающей среды или теплоносителя, выводимого из холодильника, работой холодильника, температурой и количеством содержащего (мет) акриловую кислоту раствора, подаваемого в кристаллизатор, температурой охлаждающей среды или теплоносителя, содержащегося в буферной емкости, и т.п.

Для того чтобы охлаждающая среда или теплоноситель находились в буферной  
25 емкости, образуя температурный градиент в вертикальном направлении, чтобы верхняя часть была высокотемпературной, а нижняя часть была низкотемпературной, необходимо только подавать охлаждающую среду или теплоноситель, имеющий высокую температуру, в буферную емкость через верхнее отверстие, и подавать охлаждающую среду или теплоноситель, имеющий низкую температуру, в буферную  
30 емкость через нижнее отверстие, в результате чего температурный градиент в вертикальном направлении возникает естественным образом в охлаждающей среде или теплоносителе, находящемся в буферной емкости.

Форма буферной емкости специально не ограничивается, и предпочтительной является практичная цилиндрическая форма, такая как круговая цилиндрическая и  
35 многоугольная цилиндрическая. Расстояние между верхним отверстием и нижним отверстием буферной емкости предпочтительно равно или превышает максимальную длину поперечного сечения буферной емкости, более предпочтительно, более чем вдвое превышает максимальную длину поперечного сечения. А также более предпочтительно, более чем в четыре раза превышает максимальную длину поперечного сечения. Таким  
40 образом, расстояние между верхним отверстием и нижним отверстием буферной емкости по меньшей мере равно ширине буферной емкости, и когда буферная емкость имеет такую форму, температурный градиент в вертикальном направлении легко возникает в охлаждающей среде или теплоносителе, находящемся в буферной емкости.

Что касается максимальной длины поперечного сечения буферной емкости, например,  
45 в случае, когда форма буферной емкости является круговой цилиндрической, то максимальная длина поперечного сечения буферной емкости соответствует диаметру круглого днища, и в случае, когда буферная емкость имеет треугольную цилиндрическую форму, максимальная длина поперечного сечения буферной емкости соответствует

длине между противоположными углами треугольного дна. В случае, когда форма буферной емкости является цилиндрической, за исключением нижней части, и форма нижней части является пирамидальной или конической, сужающейся книзу, максимальная длина поперечного сечения буферной емкости соответствует максимальной длине поперечного сечения части, имеющей цилиндрическую форму. В случае, когда буферная емкость имеет такую форму, что промежуточная часть в ее вертикальном направлении расширяется, максимальная длина поперечного сечения буферной емкости соответствует максимальной длине поперечного сечения самой широкой зоны промежуточной части.

Верхнее отверстие и нижнее отверстие расположены в буферной емкости таким образом, что верхнее отверстие находится над нижним отверстием. Когда соответствующие отверстия расположены подобным образом, охлаждающая среда или теплоноситель остается в буферной емкости, так что жидкости в ней располагаются на уровне верхнего отверстия.

Как верхнее отверстие, так и нижнее отверстие, например, могут быть расположены на наружной поверхности буферной емкости, или в буферной емкости могут быть сделаны отверстия для труб во внутреннюю часть буферной емкости. Предпочтительно в качестве верхнего отверстия в буферной емкости устанавливают патрубок, который открыт сверху внутренней части буферной емкости. В качестве нижнего отверстия в днище буферной емкости сделано отверстие. Как верхнее отверстие, так и нижнее отверстие предпочтительно установлены таким образом, чтобы отверстия располагались в центре поперечного сечения буферной емкости. Устанавливая верхнее отверстие и нижнее отверстие таким образом, легко установить температурный градиент охлаждающей среды и теплоносителя, находящегося в буферной емкости, когда охлаждающая среда или теплоноситель втекает или вытекает через соответствующие отверстия.

Пример соединения буферной емкости с холодильником и кристаллизатором показан на фиг.1. На фиг.1 первая буферная емкость 41 и вторая буферная емкость 51 соединены с холодильником 1 и кристаллизатором 11. Здесь, в настоящем изобретении, нет необходимости соединять как первую буферную емкость 41, так и вторую буферную емкость 51 с холодильником 1 и кристаллизатором 11, и только необходимо, чтобы по меньшей мере одна первая буферная емкость 41 и вторая буферная емкость 51 были соединены с холодильником 1 и кристаллизатором 11.

Холодильник 1 оснащен портом 2 для подачи охлаждающей среды, через который подается охлаждающая среда, портом 3 для возврата охлаждающей среды, через который охлаждающая среда возвращается, портом 6 для подачи теплоносителя, через который подается теплоноситель, портом 7 для возврата теплоносителя, через который теплоноситель возвращают. Кристаллизатор 11 имеет часть 12, в которой находится среда, куда подается среда, и часть 13, в которой находится содержащий (мет)акриловую кислоту раствор и/или кристаллическая (мет)акриловая кислота. Часть 12 для содержания среды снабжена вводом 16 и выводом 17.

Охлаждающая среда, выходящая из холодильника 1, поступает в кристаллизатор 11 и обменивается теплом с раствором, содержащим (мет)акриловую кислоту, в кристаллизаторе 11, в результате чего образуется кристаллическая (мет)акриловая кислота. Затем охлаждающая среда выходит из кристаллизатора 11 и возвращается в холодильник 1. При этом теплоноситель, выходящий из холодильника 1, поступает в кристаллизатор 11 и обменивается теплом с кристаллической (мет)акриловой кислотой в кристаллизаторе 11, в результате чего образуется расплав (мет)акриловой кислоты.

Затем теплоноситель выходит из кристаллизатора 11 и возвращается в холодильник 1.

Первая буферная емкость 41 снабжена верхним отверстием 42, соединенным с выходом 15 части 12, содержащей среду, кристаллизатора 11 и портом 3 возврата охлаждающей среды холодильника 1. Далее, первая буферная емкость 41 снабжена  
5 нижним отверстием 43, соединенным с портом 2 подачи охлаждающей среды холодильника 1 и/или выходом 15 части 12, содержащей среду, кристаллизатора 11 и портом 3 возврата охлаждающей среды холодильника 1.

Вторая буферная емкость 51 снабжена верхним отверстием 52, соединенным с портом 6 подачи теплоносителя холодильника 1 и/или выходом 15 части 12, содержащей среду,  
10 кристаллизатора 11 и портом 7 возврата теплоносителя холодильника 1. Далее, вторая буферная емкость 51 снабжена нижним отверстием 53, соединенным с выходом 15 части 12, содержащей среду, кристаллизатора 11 и портом 7 возврата теплоносителя холодильника 1.

Способ использования первой буферной емкости на стадии кристаллизации, операция  
15 первой регулировки и операция второй регулировки пояснены со ссылкой на фиг.2 и 3.

Операция первой регулировки пояснена со ссылкой на фиг.2. Операцию первой регулировки проводят, когда температура охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, является высокой на стадии кристаллизации.

Например, температура охлаждающей среды, выводимой из кристаллизатора 11,  
20 является высокой в начале стадии кристаллизации и, поэтому, когда данная охлаждающая среда, выходящая из кристаллизатора 11, напрямую возвращается в холодильник 1, высокотемпературная охлаждающая среда подлежит возврату в холодильник 1. В данном случае, поток по линии 76 снижают вентилем или т.п. и по  
25 меньшей мере часть охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 1 из кристаллизатора 11, подается в верхнюю часть первой буферной емкости 41 по линии 75. Поскольку первая буферная емкость содержит некоторое количество охлаждающей среды, имеющей такой градиент температуры, что верхняя часть является высокотемпературной, а нижняя часть является низкотемпературной, когда  
30 высокотемпературная охлаждающая среда подается в первую буферную емкость 41 через верхнее отверстие 42, то высокотемпературная охлаждающая среда подлежит накоплению в верхней части первой буферной емкости 41, чтобы поддерживать таким образом температурный градиент охлаждающей среды в первой буферной емкости 41. С другой стороны, низкотемпературная охлаждающая среда выводится из нижнего  
35 отверстия 43 первой буферной емкости 41. В этом случае, предпочтительно, чтобы количество охлаждающей среды в первой буферной емкости 41 оставалось постоянным, и поэтому количество охлаждающей среды, выходящей из нижней части первой буферной емкости 41, предпочтительно равно количеству охлаждающей среды, подаваемой в верхнюю часть первой буферной емкости 41. Низкотемпературная  
40 охлаждающая среда, выходящая из нижней части первой буферной емкости 41, возвращается в холодильник 1 полностью или вместе с охлаждающей средой, выходящей из кристаллизатора 11, и проходит по линии 76. Кроме того, низкотемпературная охлаждающая среда, выходящая из нижней части первой буферной емкости 41, может  
45 быть введена с частью охлаждающей среды, выходящей из холодильника 1 и проходящей по линии 72. Поэтому охлаждающая среда, температура которой отрегулирована в сторону снижения по сравнению с температурой охлаждающей среды, выходящей из кристаллизатора 11, возвращается в холодильник 1.

Операция второй регулировки пояснена со ссылкой на фиг.3. Операцию второй



регулировки проводят, когда температура охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, является низкой на стадии кристаллизации.

Например, в конце стадии кристаллизации температура охлаждающей среды, выходящей из кристаллизатора 11, оказывается низкой и, поэтому, когда данная охлаждающая среда, выходящая из кристаллизатора 11, напрямую возвращается в холодильник 1, низкотемпературная охлаждающая среда подлежит возврату в холодильник 1. В данном случае, расход на линии 71 снижается с помощью вентиля или т.п., и по меньшей мере часть данного потока проходит по линии 72, при этом по меньшей мере часть охлаждающей среды, подаваемой в кристаллизатор 11 из холодильника 1, подается в нижнюю часть первой буферной емкости 41. Или расход на линии 73 снижают, и по меньшей мере часть данного потока пропускают по линии 74, при этом по меньшей мере часть охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 1 из кристаллизатора 11, подают в нижнюю часть первой буферной емкости 41. Поскольку первая буферная емкость 41 содержит некоторое количество охлаждающей среды, имеющей такой температурный градиент, что верхняя часть оказывается высокотемпературной, а нижняя часть оказывается низкотемпературной, то низкотемпературная охлаждающая среда подается в первую буферную емкость 41 через нижнее отверстие 43, низкотемпературная охлаждающая среда остается в нижней части первой буферной емкости 41, чтобы поддержать температурный градиент охлаждающей среды в первой буферной емкости 41. С другой стороны, высокотемпературная охлаждающая среда выводится из верхнего отверстия 42 первой буферной емкости 41. В этом случае, предпочтительно, чтобы количество охлаждающей среды в первой буферной емкости 41 оставалось постоянным, и поэтому количество охлаждающей среды, выводимое из верхней части первой буферной емкости 41, предпочтительно равно количеству охлаждающей среды, подаваемой в нижнюю часть первой буферной емкости 41. Высокотемпературную охлаждающую среду, выходящую из верхней части первой буферной емкости 41, возвращают в холодильник 1 полностью или вместе с охлаждающей средой, выходящей из кристаллизатора 11, и подают на линию 73. Поэтому охлаждающая среда, температура которой отрегулирована таким образом, что она выше, чем температура охлаждающей среды, выходящей из кристаллизатора 11, возвращается в холодильник 1. Высокотемпературная охлаждающая среда, выходящая из верхней части первой буферной емкости 41, может быть введена в часть охлаждающей среды, выходящей из холодильника 1 и проходящей по линиям 72, 77.

Согласно операции второй регулировки, охлаждающая среда, поступающая в нижнюю часть первой буферной емкости 41, является по меньшей мере частью охлаждающей среды, предназначенной для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, и/или частью охлаждающей среды, предназначенной для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11; и предпочтительно по меньшей мере часть охлаждающей среды, предназначенной для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, подают в нижнюю часть первой буферной емкости 41. В данном случае, поскольку охлаждающая среда, предназначенная для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, имеет более низкую температуру, чем температура охлаждающей среды, предназначенной для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11, то количество энергии охлаждения на единицу объема охлаждающей среды, находящейся в нижней части первой буферной емкости 41, более увеличивается, и, таким образом, становится возможным эффективно хранить низкотемпературную охлаждающую среду. Кроме того, температура охлаждающей среды, предназначенной для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора

11, меняется в зависимости от процесса кристаллизации; однако, с другой стороны, температура охлаждающей среды, предназначенной для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, является почти постоянной. И, следовательно, становится легко регулировать температуру охлаждающей среды, находящейся в нижней части первой 5 буферной емкости 41.

На стадии кристаллизации первая буферная емкость 41 может не использоваться, когда охлаждающая среда, предназначенная для возврата в холодильник 1, имеет температуру T2, без использования первой буферной емкости 41. То есть на стадии кристаллизации может возникнуть состояние, когда охлаждающая среда, выводимая 10 из кристаллизатора 11, напрямую возвращается в холодильник 1 без протекания через первую буферную емкость 41.

Как пояснено выше, на стадии кристаллизации температура охлаждающей среды, предназначенной для возврата в холодильник, может поддерживаться постоянной на уровне температуры T2 операцией первой регулировки и/или операцией второй 15 регулировки, независимо от изменения нагрузки на стадии кристаллизации. Как результат, на стадии кристаллизации тепловую нагрузку холодильника легко поддерживать постоянной, холодильник работает стабильно, и потребление энергии холодильника снижается.

Способ использования второй буферной емкости на стадии плавления, операция 20 третьей регулировки и операция четвертой регулировки пояснены со ссылкой на фиг.4 и 5.

Операция третьей регулировки пояснена со ссылкой на фиг.4. Операцию третьей регулировки проводят, когда температура теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник, является низкой на стадии плавления.

25 Например, температура теплоносителя, выходящего из кристаллизатора 11, оказывается низкой в начале стадии плавления и поэтому, когда данный теплоноситель, выходящий из кристаллизатора 11, напрямую возвращают в холодильник 1, низкотемпературный теплоноситель попадает в виде возврата в холодильник 1. В 30 данном случае, расход, протекающий по линии 85, снижают с помощью вентиля или т.п., и по меньшей мере часть теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11, подают в нижнюю часть второй буферной емкости 51 по линии 86. Поскольку вторая буферная емкость 51 содержит некоторое количество теплоносителя, имеющего такой температурный градиент, что верхняя часть является высокотемпературной, а нижняя часть является низкотемпературной, когда 35 низкотемпературный теплоноситель подают во вторую буферную емкость 51 через нижнее отверстие 53, то низкотемпературный теплоноситель попадает на хранение в нижнюю часть второй буферной емкости 51 таким образом, что поддерживается температурный градиент теплоносителя во второй буферной емкости 51. С другой стороны, высокотемпературный теплоноситель выходит из верхнего отверстия 52 40 второй буферной емкости 51. В этом случае, предпочтительно, чтобы количество теплоносителя во второй буферной емкости 51 было постоянным, и поэтому количество теплоносителя, выходящего из верхней части второй буферной емкости 51, предпочтительно равно количеству теплоносителя, поступающего в нижнюю часть второй буферной емкости 51. Высокотемпературный теплоноситель, выходящий из 45 верхней части второй буферной емкости 51, возвращают в холодильник 1 полностью или вместе с теплоносителем, выходящим из кристаллизатора 11 и проходящим по линии 85. Кроме того, высокотемпературный теплоноситель, выходящий из верхней части второй буферной емкости 51, может быть объединен с частью теплоносителя,

выходящего из холодильника 1 и проходящего по линии 82. Поэтому теплоноситель, температура которого отрегулирована в сторону превышения температуры теплоносителя, выходящего из кристаллизатора 11, возвращают в холодильник 1.

5 Операция четвертой регулировки пояснена со ссылкой на фиг.5. Операцию четвертой регулировки проводят, когда температура теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник, является высокой на стадии плавления.

Например, в конце стадии плавления температура теплоносителя, выходящего из кристаллизатора 11, оказывается высокой, и поэтому, когда данный теплоноситель, выходящий из кристаллизатора 11, напрямую возвращают в холодильник 1, 10 высокотемпературный теплоноситель попадает в виде возврата в холодильник 1. В данном случае, расход потока, протекающего по линии 81, снижают с помощью вентиля или т.п., и по меньшей мере часть его направляют на линию 82, причем по меньшей мере часть теплоносителя, предназначенного для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, подают в верхнюю часть второй буферной емкости 51. Или расход 15 потока на линии 84 уменьшают, и по меньшей мере часть его направляют на линию 83, причем по меньшей мере часть теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11, подают в верхнюю часть второй буферной емкости 51. Поскольку вторая буферная емкость 51 содержит некоторое количество теплоносителя, имеющего такой температурный градиент, что верхняя часть является 20 высокотемпературной, а нижняя часть является низкотемпературной, когда низкотемпературный теплоноситель подают во вторую буферную емкость 51 через верхнее отверстие 52, то высокотемпературный теплоноситель попадает на хранение в верхнюю часть второй буферной емкости 51 таким образом, что поддерживается температурный градиент теплоносителя во второй буферной емкости 51. С другой 25 стороны, низкотемпературный теплоноситель выходит из нижнего отверстия 53 второй буферной емкости 51. В этом случае, предпочтительно, чтобы количество теплоносителя во второй буферной емкости 51 было постоянным, и поэтому количество теплоносителя, выходящего из нижней части второй буферной емкости 51, предпочтительно равно 30 количеству теплоносителя, поступающего в верхнюю часть второй буферной емкости 51. Низкотемпературный теплоноситель, выходящий из нижней части второй буферной емкости 51, возвращают в холодильник 1 полностью или вместе с теплоносителем, выходящим из кристаллизатора 11 и проходящим по линии 84. Поэтому теплоноситель, температура которого отрегулирована в сторону более низкой температуры по сравнению с температурой теплоносителя, выходящего из кристаллизатора 11, 35 возвращают в холодильник 1. Низкотемпературный теплоноситель, выходящий из нижней части второй буферной емкости 51, может быть объединен с частью теплоносителя, выходящего из холодильника 1 и проходящего по линиям 82, 87.

Согласно операции четвертой регулировки, теплоноситель, подаваемый в верхнюю часть второй буферной емкости 51, является по меньшей мере частью теплоносителя, 40 предназначенного для введения в кристаллизатор 11 из холодильника 1, и/или по меньшей мере частью теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11; и предпочтительно, по меньшей мере часть теплоносителя, предназначенного для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, подают в верхнюю часть второй буферной емкости 51. В данном случае, поскольку теплоноситель, 45 предназначенный для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, имеет более высокую температуру, чем температура теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11, то количество тепловой энергии на единицу объема теплоносителя, хранящегося в верхней части второй буферной емкости 51,

является более высоким, и поэтому становится возможным эффективно хранить высокотемпературный теплоноситель. Кроме того, температура теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник 1 из кристаллизатора 11, меняется в зависимости от хода процесса плавления; однако, с другой стороны, температура теплоносителя, предназначенного для подачи в кристаллизатор 11 из холодильника 1, является почти постоянной, и, следовательно, становится легко контролировать температуру теплоносителя, хранящегося в верхней части буферной емкости 4.

На стадии плавления вторая буферная емкость 51 может не использоваться, когда теплоноситель, предназначенный для возврата в холодильник 1, имеет температуру T4 без использования второй буферной емкости 51. То есть на стадии плавления может возникнуть состояние, когда теплоноситель, выходящий из кристаллизатора 11, напрямую возвращают в холодильник 1 без прохождения им второй буферной емкости 51.

Как пояснено выше, на стадии плавления температура теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник, может поддерживаться постоянной при температуре T4 за счет операции третьей регулировки и/или операции четвертой регулировки, независимо от изменения нагрузки на стадии плавления. Как результат, на стадии плавления тепловую нагрузку холодильника легко поддерживать постоянной, холодильник работает стабильно, и потребление энергии холодильником снижается.

Здесь и далее по тексту пояснено, что стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно осуществляют по меньшей мере один раз, в результате чего образуется очищенная (мет)акриловая кислота из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты в способе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению.

На фиг.1 раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, предназначенный для подачи в кристаллизатор, хранят в емкости 10 для неочищенной (мет)акриловой кислоты. В случае начала кристаллизации в кристаллизаторе 11, раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты перемещают в циркуляционную емкость 18 из емкости 10 для неочищенной (мет)акриловой кислоты.

На стадии кристаллизации раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты подают в кристаллизатор 11 из циркуляционной емкости 18 и охлаждают охлаждающей средой, получая в результате кристаллическую (мет)акриловую кислоту. Раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, который не кристаллизовался, может быть возвращен в циркуляционную емкость 18 и снова подан в кристаллизатор 11, в результате чего раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты может циркулировать между циркуляционной емкостью 18 и кристаллизатором 11. Оставшийся раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, который не кристаллизовался в конце стадии кристаллизации, выводят в виде примеси по линии 19.

На стадии плавления кристаллическая (мет)акриловая кислота, образовавшаяся в кристаллизаторе 11, нагревается теплоносителем, в результате чего образуется расплав (мет)акриловой кислоты. В случае, когда проводят операцию выпотевания в ранней фазе стадии плавления, на которой кристаллическая (мет)акриловая кислота частично плавится, и примеси, содержащиеся между кристаллами или на поверхности кристаллов, вымываются, расплав, образовавшийся при операции выпотевания, выводится в виде примесей по линии 19.

В случае, когда стадию кристаллизации и стадию плавления проводят только один раз, соответственно, расплав (мет)акриловой кислоты, полученный выше, выводится по линии 19 с извлечением очищенной (мет)акриловой кислоты.

В случае, когда стадию кристаллизации и стадию плавления проводят дважды или

многократно, соответственно, расплав (мет)акриловой кислоты, полученный выше, перемещают в циркуляционную емкость 18 и снова подвергают стадии кристаллизации. Кроме того, в данном случае, расплав (мет)акриловой кислоты может циркулировать между циркуляционной емкостью 18 и кристаллизатором 11. Оставшийся расплав (мет)акриловой кислоты, который не кристаллизовался в конце стадии кристаллизации, выводится в виде примеси по линии 19. Расплав (мет)акриловой кислоты, полученный при проведении стадии кристаллизации и стадии плавления поочередно дважды или многократно, выводится по линии 19 для выделения очищенной (мет)акриловой кислоты.

В способе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению предпочтительно, чтобы стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводили по меньшей мере один раз с использованием двух или более кристаллизаторов, с получением в результате очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты. Число кристаллизаторов предпочтительно является таким, как и число типов сред, выводимых из холодильника, а типы сред, подаваемых в соответствующий кристаллизатор, предпочтительно отличаются друг от друга. Как результат, охлаждающая среда и теплоноситель, выходящие из холодильника, оба эффективно используются на стадии кристаллизации и стадии плавления.

Например, на фиг.1 из холодильника 1 выходят два типа сред, охлаждающая среда и теплоноситель, однако, когда осуществляют стадию кристаллизации в кристаллизаторе 11, теплоноситель, выходящий из холодильника, не используется, и когда осуществляют стадию плавления в кристаллизаторе 11, не используют охлаждающую среду, выходящую из холодильника. Таким образом, потенциальные величины теплоты охлаждающей среды и теплоносителя не используются эффективно.

При этом на фиг.6 показан вариант осуществления изобретения, в котором установлено два кристаллизатора в варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.1. На фиг.6 два кристаллизатора, то есть первый кристаллизатор 11 и второй кристаллизатор 21 установлены в качестве кристаллизатора. Первый кристаллизатор 11 имеет часть 12 для содержания первой среды и часть 13 для содержания первой (мет)акриловой кислоты, и между первым кристаллизатором 11 и первой циркуляционной емкостью 18 образуется линия циркуляции. Вторым кристаллизатором 21 имеет часть 22 для содержания второй среды и часть 23 для содержания второй (мет)акриловой кислоты, и между вторым кристаллизатором 21 и второй циркуляционной емкостью 28 образуется линия циркуляции. Линия 29 действует так же, как и линия 19. Раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты перемещают из емкости 10 для неочищенной (мет)акриловой кислоты в первую циркуляционную емкость 18 и вторую циркуляционную емкость 28 попеременно.

Охлаждающую среду и теплоноситель, выходящие из холодильника 1, подают во второй кристаллизатор 21 и первый кристаллизатор 11 по линии 61 соответственно, а охлаждающую среду, выходящую из второго кристаллизатора 21, и теплоноситель, выходящий из кристаллизатора 11, возвращают в холодильник 1 по линии 62. Каждая из линий 61 и 62 имеет линию для охлаждающей среды и линию для теплоносителя.

В варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.6, когда осуществляют стадию кристаллизации путем подачи охлаждающей среды в первый кристаллизатор, теплоноситель подают во второй кристаллизатор, в результате чего протекает стадия плавления во втором кристаллизаторе. Кроме того, когда стадию кристаллизации проводят во втором кристаллизаторе, стадию плавления проводят в первом кристаллизаторе. Поэтому (мет)акриловая кислота эффективно образуется, и обе среды

- охлаждающая среда и теплоноситель - выходящие из холодильника, эффективно используются.

Пример схемы операции стадии кристаллизации и стадии плавления попеременно в первом кристаллизаторе и втором кристаллизаторе, с помощью которых получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты, показан на фиг.7. На фиг.7 на горизонтальной оси представлено время прохождения, и время проходит в направлении слева направо. Стадия кристаллизации обозначена буквой «С», стадия плавления обозначена буквой «М», момент подачи раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты обозначен буквой «Х», и момент выгрузки очищенной (мет)акриловой кислоты из кристаллизатора обозначен буквой «У».

В каждом из кристаллизаторов стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят попеременно троекратно, в результате чего получают очищенную (мет)акриловую кислоту из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты. К раствору, содержащему (мет)акриловую кислоту, предназначенную для прохождения второго или нескольких циклов стадии кристаллизации, на другой стадии плавления предпочтительно добавляют раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты, раствор (мет)акриловой кислоты, полученный при кристаллизации один или более раз, или расплав (мет)акриловой кислоты, выходящий в виде примеси, регулируя таким образом нагрузку на каждой стадии кристаллизации и каждой стадии плавления.

В тот же момент времени среды, отличающиеся друг от друга, подают в соответствующий кристаллизатор, и в соответствующих кристаллизаторах проводят отличающиеся друг от друга стадии. Поэтому соответствующие стадии кристаллизации и соответствующие стадии плавления проводят предпочтительно одновременно, чтобы обеспечить как можно более однородное качество очищенной (мет)акриловой кислоты, полученной в первом и втором кристаллизаторах.

В процессе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению температуру T2 и/или T4 регулируют в зависимости от производимого количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени, что объяснено ниже.

Полученное количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени означает массовое количество полученной очищенной (мет)акриловой кислоты, разделенное на время, необходимое для получения очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты (далее по тексту может называться как «период получения очищенной (мет)акриловой кислоты») при получении очищенной (мет)акриловой кислоты из неочищенной (мет)акриловой кислоты. На фиг.7 образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени представляет собой массовое количество очищенной (мет)акриловой кислоты, выходящее в момент У, разделенное на время повторно осуществляемой трижды стадии кристаллизации и стадии плавления попеременно. В данном случае, представленное выше объяснение относится к случаю, когда кристаллизацию проводят периодическим способом, и в случае, когда кристаллизацию осуществляют непрерывным способом, образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени означает, например, образующееся количество (мет)акриловой кислоты в час.

В качестве способа изменения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени предусмотрен способ, в котором период получения очищенной (мет)акриловой кислоты удлиняют за счет приостановки работы холодильника, например, после получения кристаллической (мет)акриловой кислоты на стадии кристаллизации. Однако при работе холодильника не является предпочтительным часто повторять работу холодильника в режиме включения и

отключения.

В качестве способа изменения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени также может быть предложен способ, где период получения очищенной (мет)акриловой кислоты продлевается за счет расхода времени на  
5 прохождение охлаждающей среды через кристаллизатор в незагруженном состоянии (то есть в состоянии, когда охлаждающая среда не получает тепла в кристаллизаторе, в случае охлаждающей среды), например, после получения кристаллической (мет)акриловой кислоты на стадии кристаллизации. В данном случае, когда время  
10 прохождения охлаждающей среды через кристаллизатор в незагруженном состоянии является коротким, температура охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, может быть отрегулирована с помощью операции второй регулировки; однако, когда время является длительным, высокотемпературная охлаждающая среда, остающаяся в первой буферной емкости, остывает, и низкотемпературная охлаждающая среда подлежит возврату в холодильник. Как результат, работа холодильника  
15 оказывается чрезвычайно нестабильной, что вероятно вызывает внезапную остановку холодильника.

Поэтому в способе получения настоящего изобретения для изменения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени меняют температуру T2 охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, и/или температуру T4  
20 теплоносителя, возвращаемого в холодильник.

Рассматривается случай снижения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени на стадии кристаллизации, то есть случай, когда образующееся количество кристаллической (мет)акриловой кислоты в единицу времени  
25 снижается ниже нормы. В данном случае, подразумевается способ, где время стадии кристаллизации удлинняется по сравнению с нормальным состоянием, или способ, где количество содержащего (мет)акриловую кислоту раствора, подвергаемого стадии кристаллизации, снижено по сравнению с нормальным состоянием. Когда время для  
30 стадии кристаллизации больше по сравнению с нормальным состоянием, время для получения охлаждающей среды, проходящей через кристаллизатор в незагруженном состоянии, повышается за счет увеличения времени срабатывания. Когда количество содержащего (мет)акриловую кислоту раствора, направляемого на стадию кристаллизации, снижается относительно времени в нормальном состоянии, стадия кристаллизации заканчивается раньше, чем в нормальном состоянии, что приводит к  
увеличению времени для получения охлаждающей среды, проходящей через  
35 кристаллизатор в незагруженном состоянии. Таким образом, в каждом случае время получения охлаждающей среды, проходящей через кристаллизатор в незагруженном состоянии, повышается относительно времени в нормальных условиях.

В случае, когда охлаждающую среду пропускают через кристаллизатор в незагруженном состоянии, температура охлаждающей среды, предназначенной для  
40 возврата в холодильник, должна быть отрегулирована в ходе операции второй регулировки. Однако если температура T2 охлаждающей среды, возвращенной в холодильник, не меняется по сравнению с температурой в нормальном состоянии, увеличение времени образования охлаждающей среды, проходящей через кристаллизатор в незагруженном состоянии, вызывает напряженный режим операции  
45 второй регулировки, приводящий к увеличению количества низкотемпературной охлаждающей среды и снижению количества высокотемпературной охлаждающей среды, находящейся в первой буферной емкости, по отношению к ним же в нормальном состоянии. В данном случае, высокотемпературная охлаждающая среда в первой

буферной емкости обедняется должным образом.

Поэтому в способе получения настоящего изобретения, когда образующееся количество кристаллической (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается по сравнению с нормальным состоянием на стадии кристаллизации, устанавливают более низкую температуру T2 охлаждающей среды, возвращаемую в холодильник. Когда температура T2 охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, устанавливают более низкой, поглощенное количество высокотемпературной охлаждающей среды в первой буферной емкости снижается, и в результате, количества низкотемпературной охлаждающей среды и высокотемпературной охлаждающей среды в первой буферной емкости можно поддерживать на таком же уровне, что и в нормальном состоянии.

В случае, когда образующееся количество кристаллической (мет)акриловой кислоты в единицу времени повышается относительно нормального состояния на стадии кристаллизации, время для прохождения охлаждающей среды через кристаллизатор в незагруженном состоянии снижается относительно нормального состояния, в отличие от рассмотренного выше. Таким образом, операция второй регулировки используется в меньшей степени, чем в случае нормального состояния, что приводит к снижению количества низкотемпературной охлаждающей среды и повышению количества высокотемпературной охлаждающей среды, находящейся в первой буферной емкости, относительно количества в нормальном состоянии.

Поэтому, когда образующееся количество кристаллической (мет)акриловой кислоты в единицу времени повышается относительно количества в нормальном состоянии на стадии кристаллизации, температура T2 охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, регулируется в сторону повышения. Когда температура T2 охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, регулируют в сторону повышения, поглощенное количество высокотемпературной охлаждающей среды в первой буферной емкости повышается, и, как результат, количества низкотемпературной охлаждающей среды и высокотемпературной охлаждающей среды в первой буферной емкости можно поддерживать на том же уровне, что и в нормальном состоянии.

Как объяснено выше, на стадии кристаллизации температуру T2 регулируют в сторону ее снижения, так как образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается, и температуру T2 регулируют в сторону ее повышения, когда образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени повышается, при этом количества низкотемпературной охлаждающей среды и высокотемпературной охлаждающей среды, находящейся в первой буферной емкости, можно поддерживать на том же уровне, что и в нормальном состоянии, и, следовательно, становится возможным использовать первую буферную емкость в течение более длительного промежутка времени. Как результат, холодильник сможет стабильно работать в течение более длительного промежутка времени.

Рассмотрим случай снижения образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени на стадии плавления, то есть случай, когда образующееся количество (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается ниже нормы. В данном случае, время прохождения теплоносителя через кристаллизатор в незагруженном состоянии (то есть состоянии, когда теплоноситель не выделяет тепла в кристаллизаторе, в случае теплоносителя) повышается, как и в случае стадии кристаллизации. В случае, когда теплоноситель проходит через кристаллизатор в незагруженном состоянии, температуру теплоносителя, предназначенного для возврата в холодильник, необходимо отрегулировать на операции четвертой регулировки. Однако если температура T4 теплоносителя, возвращаемого в холодильник, не изменена по



сравнению с температурой в нормальном состоянии, повышение времени прохождения теплоносителя через кристаллизатор в незагруженном состоянии вызывает напряженный режим операции четвертой регулировки, что приводит к повышению количества высокотемпературного теплоносителя и понижению количества низкотемпературного теплоносителя, находящихся во второй буферной емкости, относительно количеств в нормальном состоянии. В данном случае, низкотемпературный теплоноситель во второй буферной емкости истощается в соответствующем порядке.

Поэтому в способе получения настоящего изобретения, когда образующееся количество расплава (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижено по сравнению с количеством в нормальном состоянии на стадии плавления, температуру T4 теплоносителя, возвращаемого в холодильник, устанавливают более высокой. Когда температура T4 теплоносителя, возвращаемого в холодильник, установлена более высокой, поглощенное количество низкотемпературного теплоносителя во второй буферной емкости снижается, и, как результат, количества низкотемпературного теплоносителя и высокотемпературного теплоносителя во второй буферной емкости можно поддерживать на том же уровне, что и в нормальном состоянии.

В случае, когда образующееся количество расплава (мет)акриловой кислоты в единицу времени увеличено относительно количества в нормальном состоянии на стадии плавления, время прохождения теплоносителя через кристаллизатор в незагруженном состоянии ниже этого времени в нормальном состоянии, в отличие от того, на что указано выше. Таким образом, операция четвертой регулировки используется меньше относительно нормального состояния, что приводит к снижению количества высокотемпературного теплоносителя и увеличению количества низкотемпературного теплоносителя, находящихся во второй буферной емкости, по сравнению с такими количествами в нормальном состоянии.

Поэтому, когда образующееся количество расплава (мет)акриловой кислоты в единицу времени повышается относительно этого количества в нормальном состоянии на стадии плавления, температуру T4 теплоносителя, находящегося в холодильнике, регулируют в сторону снижения. Когда температуру T4 теплоносителя, возвращаемого в холодильник, регулируют в сторону снижения, поглощенное количество низкотемпературного теплоносителя во второй буферной емкости возрастает, и, как результат, количества низкотемпературного теплоносителя и высокотемпературного носителя во второй буферной емкости можно поддерживать на том же уровне, что и в нормальном состоянии.

Как пояснено выше, температуру T4 устанавливают выше, так как образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается, и температуру T4 устанавливают на более низком уровне, так как образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени возрастает, при этом количества низкотемпературного теплоносителя и высокотемпературного теплоносителя во второй буферной емкости можно поддерживать на том же уровне, что и в нормальном состоянии, и, следовательно, оказывается возможным использовать вторую буферную емкость в течение более длительного промежутка времени. Как результат, холодильник может стабильно работать в течение более длительного промежутка времени.

При регулировке температуры T2 в зависимости от образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени необходимо только, чтобы среднее значение температуры T2 в ходе стадии кристаллизации от подачи раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты в кристаллизатор до получения очищенной (мет)

акриловой кислоты регулировалось при желании. Когда среднюю температуру T2 регулируют, количества низкотемпературной охлаждающей среды и высокотемпературной охлаждающей среды, находящихся в первой буферной емкости, можно поддерживать подходящим образом в момент, когда окончательно образуется очищенная (мет)акриловая кислота, независимо от некоторого колебания температуры T2 на стадии кристаллизации. Аналогичным образом, необходимо только, чтобы средняя величина температуры T4 на стадии плавления от подачи в кристаллизатор раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты до получения очищенной (мет)акриловой кислоты была отрегулирована по желанию.

В способе получения настоящего изобретения, чтобы изменить образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени, предпочтительно, чтобы продолжительность каждой стадии менялась, тогда как количество содержащего (мет)акриловую кислоту раствора, подаваемого на стадию кристаллизации, поддерживалось на том же уровне, что и в нормальном состоянии. Когда количество (мет)акриловой кислоты, направляемой на стадию кристаллизации, поддерживается постоянным, кристаллизацию можно осуществлять без изменения рабочих условий, что стабилизирует получение очищенной (мет)акриловой кислоты. Поэтому в настоящем изобретении более предпочтительно, чтобы температуры T2 и T4 регулировались в зависимости от длительности периода получения очищенной (мет)акриловой кислоты, тогда как образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты сохранялось постоянным. Таким образом, на стадии кристаллизации предпочтительно, чтобы температура T2 регулировалась, и образующееся количество кристаллической (мет)акриловой кислоты оставалось постоянным, а на стадии плавления предпочтительно, чтобы температура T4 регулировалась, и образующееся количество расплава (мет)акриловой кислоты оставалось постоянным.

В способе получения настоящего изобретения температуры T2 и/или T4 могут быть отрегулированы в зависимости от подаваемого количества раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени. Подаваемое количество раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени представляет собой количество по массе раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты, подаваемое в кристаллизатор, деленное на время для получения очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты при получении очищенной (мет)акриловой кислоты из неочищенной (мет)акриловой кислоты. На фиг.7 подаваемое количество раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени представляет собой количество по массе раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты, подаваемое в точке X, деленное на время для повторного трехкратного проведения стадии кристаллизации и стадии плавления попеременно. Кроме того, в данном случае, предпочтительно, чтобы продолжительность времени для получения очищенной (мет)акриловой кислоты из неочищенной (мет)акриловой кислоты менялась, тогда как вводимое количество раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты оставалось постоянным.

При регулировке температур T2 и T4 в зависимости от образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени интервал регулировки предпочтительно находится в пределах 5°C, более предпочтительно в пределах 4°C, даже более предпочтительно в пределах 3°C. Когда интервал регулировки температур T2 и T4 лежит в пределах 5°C, охлаждающая или тепловая нагрузка холодильника попадает в подходящий интервал, и холодильник может стабильно работать.

В способе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению

охлаждающая среда может включать первую охлаждающую среду и вторую охлаждающую среду, температура которой ниже, чем температура первой охлаждающей среды. Например, используют холодильник, дающий первую охлаждающую среду, вторую охлаждающую среду и теплоноситель, и (мет)акриловая кислота может быть  
5 получена объединением трех кристаллизаторов и трех буферных емкостей с данным холодильником. В данном случае, содержащий (мет)акриловую кислоту раствор охлаждается первой охлаждающей средой, в результате чего протекает первая стадия кристаллизации, то есть первая часть стадии кристаллизации, и охлажденный  
10 содержащий (мет)акриловую кислоту раствор кристаллизуется под действием второй охлаждающей среды, в результате чего протекает вторая стадия кристаллизации, то есть последняя часть стадии кристаллизации. Когда первую охлаждающую среду и вторую охлаждающую среду используют подобным образом, может быть достигнута экономия энергии на стадии кристаллизации. На первой стадии кристаллизации часть (мет)акриловой кислоты может быть кристаллизована, когда неочищенную (мет)  
15 акриловую кислоту охлаждают первой охлаждающей средой. Данный вариант осуществления изобретения рассмотрен на фиг.8.

На фиг.8 первую охлаждающую среду подают из холодильника 91 через первый порт 92 подачи охлаждающей среды и возвращают в холодильник 91 через первый порт 93 возврата охлаждающей среды, вторую охлаждающую среду подают из  
20 холодильника 91 через второй порт 94 подачи охлаждающей среды и возвращают в холодильник 91 через второй порт 95 возврата охлаждающей среды, а теплоноситель подают из холодильника 91 через порт 96 подачи теплоносителя и возвращают в холодильник 91 через порт 97 возврата теплоносителя. Температуру первой охлаждающей среды, выводимой из холодильника, поддерживают постоянной при  
25 температуре T11, температуру второй охлаждающей среды, выводимой из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T13, и температуру теплоносителя, выводимого из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T15.

В качестве кристаллизатора устанавливают три кристаллизатора: первый кристаллизатор 11, второй кристаллизатор 21 и третий кристаллизатор 31. Первый  
30 кристаллизатор 11 и второй кристаллизатор 21 рассмотрены выше. Третий кристаллизатор 31 имеет третью часть 32, содержащую третью среду, и третью часть 33, содержащую (мет)акриловую кислоту, и между третьим кристаллизатором 31 и третьей циркуляционной емкостью 38 образуется циркуляционная линия. Линия 39 действует так же, как и линия 19. Раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты  
35 переносят из емкости 10 для неочищенной (мет)акриловой кислоты в первую циркуляционную емкость 18, вторую циркуляционную емкость 28 и третью циркуляционную емкость 38 через интервалы.

Первая охлаждающая среда, вторая охлаждающая среда и теплоноситель, выходящие из холодильника 91, поступают, соответственно, в кристаллизаторы 11, 21 и 31 по линии  
40 61 и возвращаются в холодильник 91 по линии 62. Каждая из линий 61 и 62 имеет линию для первой охлаждающей среды, линию для второй охлаждающей среды и линию для теплоносителя.

Температура первой охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 91, поддерживается постоянной при температуре T12 операцией первой регулировки и/или  
45 операцией второй регулировки с использованием первой буферной емкости (1) 41. Температуру второй охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 91, поддерживают постоянной при температуре T14 операцией первой регулировки и/или операцией второй регулировки с использованием первой буферной емкости (2) 44.

Температуру теплоносителя, возвращаемого в холодильник 91, поддерживают постоянной при температуре T16 операцией третьей регулировки и/или операцией четвертой регулировки с использованием второй буферной емкости 51.

В варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.8, например, когда  
5 проводят первую стадию кристаллизации подачей первой охлаждающей среды в первый кристаллизатор, вторую охлаждающую среду подают во второй кристаллизатор, обеспечивая таким образом проведение второй стадии кристаллизации, и теплоноситель подают в третий кристаллизатор, обеспечивая таким образом протекание стадии  
10 плавления. В данном случае, способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению включает первую стадию кристаллизации с подачей первой охлаждающей среды из холодильника 91 в первый кристаллизатор 11 и возвратом первой охлаждающей среды из первого кристаллизатора 11 в холодильник 91, обеспечивая таким образом охлаждение содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; вторую стадию кристаллизации с подачей второй охлаждающей среды из холодильника 91 во второй  
15 кристаллизатор 21 и возвратом второй охлаждающей среды из второго кристаллизатора 21 в холодильник 91, в результате чего образуется кристаллическая (мет)акриловая кислота из охлажденного раствора, содержащего (мет)акриловую кислоту; и стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника 91 в третий кристаллизатор 31 и возвратом теплоносителя из третьего кристаллизатора 31 в холодильник 91, с  
20 плавлением в результате кристаллической (мет)акриловой кислоты.

На фиг.9 показан пример рабочей схемы стадий по времени, проводимых в соответствующих кристаллизаторах в варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.8. На фиг.9 на горизонтальной оси отложены промежутки времени, и время  
25 проходит слева направо. Первая стадия кристаллизации представлена буквой «С<sub>1</sub>», вторая стадия кристаллизация представлена буквой «С<sub>2</sub>», стадия плавления обозначена буквой «М», момент подачи раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты представлен буквой «Х», и момент выгрузки очищенной (мет)акриловой кислоты из кристаллизатора представлен буквой «У». В каждом кристаллизаторе первую стадию кристаллизации, вторую стадию кристаллизации и стадию плавления осуществляют, соответственно,  
30 четыре раза попеременно, с получением в результате очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты. В тот же момент времени среды, отличные друг от друга, подают в соответствующие кристаллизаторы, и стадии, отличные друг от друга, протекают в соответствующих кристаллизаторах. На фиг.9 раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты поступает в любой из кристаллизаторов  
35 через интервалы.

В варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.8 и 9, температуру T22 первой охлаждающей среды, температуру T24 второй охлаждающей среды и/или температуру T26 теплоносителя, возвращаемых в холодильник 91, регулируют в зависимости от образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в  
40 единицу времени. На фиг.9 образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени представляет собой количество по массе очищенной (мет)акриловой кислоты, выходящей в У, разделенное на время для повторно попеременного проведения четыре раза первой стадии кристаллизации, второй стадии кристаллизации и стадии плавления.

В варианте осуществления изобретения, показанном на фиг.8 и 9, когда образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается, температура T22 первой охлаждающей среды и/или температура T24 второй охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 91, могут быть отрегулированы в

сторону их снижения, и температура T26 теплоносителя может быть отрегулирована в сторону ее повышения. Когда образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени повышается, температура T22 первой охлаждающей среды и/или температура T24 второй охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник 91, могут быть отрегулированы в сторону их повышения, и температура T26 теплоносителя может быть отрегулирована в сторону ее снижения.

Согласно варианту осуществления изобретения, показанному на фиг.8 и 9, (мет)акриловая кислота может быть эффективно получена, и качество полученной очищенной (мет)акриловой кислоты можно легко повысить. Кроме того, эффективно используются соответствующие среды, выходящие из холодильника. Кроме того, холодильник может стабильно работать в течение более длительного промежутка времени за счет регулировки температур T22, T24 и T26.

Способ получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению предпочтительно дополнительно включает стадию получения раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты. Стадия получения раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты предпочтительно включает стадию газофазного каталитического окисления образующегося газа, содержащего (мет)акриловую кислоту, из сырья для получения (мет)акриловой кислоты путем газофазного каталитического окисления, и стадию сбора содержащего (мет)акриловую кислоту газа жидкой средой. Кроме того, с целью повышения содержания (мет)акриловой кислоты в растворе (мет)акриловой кислоты, полученном на стадии сбора, может быть предусмотрена стадия очистки после стадии сбора.

На стадии газофазного каталитического окисления в качестве сырья для получения (мет)акриловой кислоты используют пропан, пропилен, (мет)акролеин, изобутилен или т.п., и сырье для получения (мет)акриловой кислоты претерпевает газофазное каталитическое окисление молекулярным кислородом с получением содержащего (мет)акриловую кислоту газа. Газофазное каталитическое окисление предпочтительно проводят с использованием традиционных известных катализаторов окисления.

На стадии сбора содержащий (мет)акриловую кислоту газ, полученный на стадии газофазного каталитического окисления, собирают жидкой средой в сборной колонне с получением раствора (мет)акриловой кислоты. Примеры жидкой среды включают воду, содержащую (мет)акриловую кислоту воду, высококипящий растворитель (например, простой дифениловый эфир, бифенил и т.п.). В настоящем изобретении раствор (мет)акриловой кислоты, полученный на стадии сбора, может быть подвергнут стадии кристаллизации как раствор неочищенной (мет)акриловой кислоты.

Кроме того, стадия очистки может быть предусмотрена после стадии сбора, и раствор (мет)акриловой кислоты, полученный на стадии сбора, может быть очищен перегонкой, диффузией или т.п. с получением раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты, предназначенного для стадии кристаллизации.

В способе получения (мет)акриловой кислоты по настоящему изобретению также могут быть использованы следующие стадии: стадии получения (мет)акролеина дегидратацией глицерина или 2-метилглицерина и получения раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты газофазным окислением (мет)акролеина; или стадии получения гидроксипропионовой кислоты, которую в данном описании называют НР, или 2-метил-3-гидроксипропионовой кислоты из биомассы и т.п. возобновляемых источников и получение раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты дегидратацией НР. Способ получения неочищенной акриловой кислоты дегидратацией и окислением глицерина и способ получения НР и получения неочищенной акриловой кислоты дегидратацией НР

рассмотрены ниже.

В способе получения акролеина глицерин дегидратируют в присутствии катализатора с получением акролеина, и примеры катализаторов включают твердый катализатор, обладающий кислотными свойствами. В качестве твердого кислотного катализатора, обладающего кислотными свойствами, могут быть использованы соединения, содержащие твердую кислоту, и примеры твердого кислотного катализатора включают (а) кристаллический металлосиликат, (b) оксид металла, (c) минеральную глину, (d) вещество, в котором минеральная кислота нанесена на неорганический носитель, такой как  $\alpha$ -оксид алюминия, диоксид кремния, оксид циркония, оксид титана или т.п., (e) металлическую соль фосфорной кислоты, серной кислоты или т.п., и вещество, в котором металлическая соль нанесена на неорганический носитель, такой как  $\alpha$ -оксид алюминия, диоксид кремния, оксид циркония, оксид титана или т.п.

(a) Примеры кристаллического металлосиликата включают соединения, которые содержат один или более типов Т атомов, выбранных из группы, состоящей из Al, В, Fe и Ga, и имеют кристаллическую структуру, такую как LTA, CHA, FER, MFI, MOR, BEA или MTW. (b) Примеры оксида металла включают один оксид металла, такой как  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  и  $V_2O_5$ , и сложные оксиды, такие как  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $TiO_2-WO_3$  и  $WO_3-ZrO_2$ . (c) Примеры минеральной глины включают бентонит, каолин и монтмориллонит. (d) Примеры вещества, в котором минеральная кислота нанесена на неорганический носитель, включают вещества, в которых фосфорная кислота, серная кислота или т.п. нанесена на оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония или т.п. (e) Примеры фосфорной кислоты и серной кислоты включают  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $BPO_4$ ,  $Zr_3(PO_4)_4$ .

В частности, может быть использована твердая кислота, раскрытая в Международных публикациях WO 2006/087-83 и WO 2006/087084, то есть оксид циркония, нанесенный на фосфорную кислоту, селенную кислоту, или оксид вольфрама.

Из них предпочтительными являются твердые катализаторы высокой стабильности, так как они могут быть загружены в окислительную или восстановительную атмосферу с высокой температурой в ходе дегидратации или регенерирующей обработки. В частности, предпочтительными являются кристаллические металлосиликаты, оксиды металлов, минеральные глины и т.п.; и HZSM-5, который содержит Al в качестве Т атома и имеет структуру MFI, является предпочтительным кристаллическим металлосиликатом, в качестве оксида металла предпочтительным является кристаллическое фосфатное соединение, и фосфат алюминия является особенно предпочтительным в качестве оксида металла.

Касательно силы кислоты HZSM-5, известно, что HZSM-5 обладает высокой активностью, имеющей пики приблизительно -9 и -16 по параметру силы кислоты  $H_0$  по Хаммету (Hammett) (относится к документу Kenji Hashimoto et al., Shokubai, vol. 29, N 6, pp. 406-409, 1987), и известно, что кислотная сила фосфата алюминия изменяется в зависимости от способа его получения и кристаллической структуры, и фосфат алюминия имеет слабую кислотную силу от +1,5 до +4,8 по параметру силы кислоты  $H_0$  по Хаммету (относится к документу Kiyoko Sakamoto et al., Nippon Kagaku Kaishi, 1995 (9), pp. 681-688).

В способе получения акролеина акролеин получают по газофазной реакции дегидратации, которую проводят осуществлением контакта реакционного газа, содержащего глицерин, с катализатором в любом реакторе, выбранном, например, из реактора с неподвижным слоем, реактора с псевдоожиженным слоем, реактора с

подвижным слоем и т.п. Однако можно использовать не только реакцию газофазной дегидратации, которую проводят осуществлением контакта реакционного газа, содержащего глицерин, с катализатором, а также реакцию жидкофазной дегидратации, которую проводят осуществлением контакта раствора глицерина с катализатором. В последнем случае, реакция жидкофазной дегидратации может быть осуществлена различными, хорошо известными методами, такими как метод, предусматривающий совместное использование реактора с неподвижным слоем и дистилляционной колонны, метод, предусматривающий совместное использование емкости с перемешиванием и дистилляционной колонны, метод, предусматривающий использование емкости с одностадийным перемешиванием, метод, предусматривающий использование емкости с многостадийным перемешиванием, метод, предусматривающий многостадийное использование дистилляционной колонны и их комбинации. Данные методы могут быть осуществлены либо периодически, либо непрерывно, и обычно их осуществляют непрерывным способом.

Способ получения акролеина, который предусматривает использование реакции газофазной дегидратации, которая отлично подходит для промышленного производства акролеина, рассмотрен ниже в качестве примера.

Реакционным газом может быть газ, состоящий только из глицерина или дополнительно содержащий инертный газ, который не активен в отношении реакции дегидратации глицерина, так что концентрация глицерина в реакционном газе отрегулирована. Примеры инертного газа включают, например, пар, азот, газообразный диоксид углерода и воздух. Концентрация глицерина в реакционном газе обычно находится в интервале от 0,1% мол. до 100% мол., предпочтительно 1% мол. или более, и более предпочтительно 5% мол. или более, для экономически эффективного получения акролеина с высокой производительностью.

В качестве катализатора предпочтительно используют катализатор дегидратации глицерина, который показывает высокую селективность в отношении акролеина, и использование такого катализатора позволяет получать акролеин с высоким выходом, даже когда реакционный газ вводят с высоким расходом. Расход реакционного газа, объемная скорость газа на единицу объема катализатора (GHSV) обычно составляет интервал от  $50 \text{ час}^{-1}$  до  $20000 \text{ час}^{-1}$ , предпочтительно от  $10000 \text{ час}^{-1}$  или ниже, и более предпочтительно  $4000 \text{ час}^{-1}$  или ниже, для экономически эффективного производства акролеина с высокой производительностью.

Температура реакции обычно составляет интервал от  $200^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ , предпочтительно интервал от  $250^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$ , и более предпочтительно интервал от  $300^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ .

Давление реакционного газа конкретно не ограничивается, так как оно находится в интервале, где глицерин не конденсируется, и обычно составляет величину в интервале от 0,001 МПа до 1 МПа, предпочтительно в интервале от 0,01 МПа до 0,5 МПа, и более предпочтительно 0,3 МПа или ниже.

Когда реакцию дегидратации акролеина проводят непрерывным способом, углеродистые соединения могут откладываться на поверхности катализатора, что приведет к снижению активности катализатора. В частности, селективность акролеина снижается, и селективность пропиональдегида возрастает. В данном случае, когда проводят регенерационную обработку, при которой катализатор приводят в контакт с регенерационным газом при высокой температуре, углеродистый материал, отложившийся на поверхности катализатора, может быть удален, в результате чего восстанавливается активность катализатора. Примеры регенерационного газа включают,

например, окислительные газы, такие как кислород и воздух, которые содержат кислород. Регенерационный газ, если необходимо, может дополнительно содержать инертный газ, который не активен в отношении регенерирующей среды, такой как азот, диоксид углерода и пар. В том случае, когда существует риск прекращения выделения тепла вследствие контакта катализатора с кислородом, рекомендуется, чтобы инертный газ содержался в регенерационном газе для подавления прекращения тепловыделения. Температура, требуемая для регенерационной обработки, конкретно не ограничена, поскольку углеродистый материал может быть удален без нарушения тепловыделения катализатором, и предпочтительно равна или ниже, чем температура прокаливания при получении катализатора.

Неочищенный акролеин, полученный в результате реакции дегидратации глицерина, содержит побочные продукты. Поэтому, предпочтительно, чтобы полученный таким образом неочищенный акролеин был подвергнут очистке. Примеры побочных продуктов включают, например, фенол, 1-гидроксиацетон и аллиловый спирт, помимо пропиональдегида. При очистке неочищенного акролеина удаляются главным образом фенол и/или 1-гидроксиацетон. Когда данные побочные продукты удалены, выход акриловой кислоты в производстве акриловой кислоты из акролеина повышается. Особенно может быть снижено образующееся количество уксусной кислоты, когда удаляют 1-гидроксиацетон.

При рассмотрении увеличения выхода акриловой кислоты принято считать предпочтительным, чтобы было удалено как можно большее количество фенола и/или 1-гидроксиацетона. Поэтому массовое соотношение Ph/A массы акролеина (A) и массы фенола (Ph) после очистки и массовое отношение H/A массы акролеина (A) и массы 1-гидроксиацетона (H) после очистки составляет соответственно предпочтительно 0,020 или менее, более предпочтительно 0,010 или менее и еще более предпочтительно 0,005 или менее. При этом когда удаляют еще большее количество фенола и/или 1-гидроксиацетона, потеря акролеина может возрасти, или очистка акролеина может затрудниться. Принимая данные факты во внимание, массовые соотношения Ph/A и H/A составляют предпочтительно  $1 \times 10^{-9}$  или более, более предпочтительно  $1 \times 10^{-7}$  или более и еще более предпочтительно  $1 \times 10^{-5}$  или более.

Температуры кипения акролеина, фенола и 1-гидроксиацетона составляют приблизительно  $53^{\circ}\text{C}$ , приблизительно  $182^{\circ}\text{C}$  и приблизительно  $146^{\circ}\text{C}$  соответственно. Используя разницу между данными температурами кипения, фенол и/или 1-гидроксиацетон можно удалить из неочищенного акролеина. Методы для осуществления этого включают, например, метод дробной перегонки акролеина, имеющего более низкую температуру кипения, чем объекты удаления, обработкой жидкого неочищенного акролеина в дистилляционной колонне, метод конденсации объектов удаления, имеющих более высокую температуру кипения, чем акролеин, обработкой газообразного неочищенного акролеина в конденсационной колонне и метод испарения акролеина, имеющего более низкую температуру кипения, чем объекты удаления, продувкой газом неочищенного акролеина, вводимого в дистилляционную колонну.

Кроме того, температура плавления акролеина, фенола и 1-гидроксиацетона составляет приблизительно  $-87^{\circ}\text{C}$ , приблизительно  $43^{\circ}\text{C}$  и приблизительно  $-17^{\circ}\text{C}$  соответственно. Используя разницу данных температур плавления, фенол и/или 1-гидроксиацетон можно удалить из неочищенного акролеина. Метод для осуществления этого включает, например, метод удаления кристаллов фенола и/или 1-гидроксиацетона после охлаждения неочищенного акролеина.

Пропиональдегид имеет температуру кипения приблизительно  $48^{\circ}\text{C}$  и температуру



плавления приблизительно  $-81^{\circ}\text{C}$  и поэтому можно удалить пропиональдегид из неочищенного акролеина путем использования разницы температур кипения или плавления между пропиональдегидом и акролеином. Однако поскольку разница между температурами кипения и плавления пропиональдегида и акролеина является небольшой, то потеря акролеина может, вероятно, возрасти. Поэтому пропиональдегид предпочтительно обрабатывают наряду с акролеином, предшественником акриловой кислоты, без отделения от акролеина.

В случае использования глицерина, образованного из биодизеля в качестве исходного материала, полученный неочищенный акролеин может быть использован без очистки, однако, он содержит примеси, такие как фенол, 1-гидроксиацетон, метоксиацетон, 3-метоксипропанол и т.п., которые вызывают ухудшение каталитической активности, снижение выхода или образование побочных продуктов, таких как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, пировиноградная кислота, 3-метоксипропионовая кислота, в акриловой кислоте, и, следовательно, неочищенный акролеин должен быть очищен перед использованием. Очистка может быть осуществлена традиционными известными методами, и примеры очистки включают метод перегонки конденсированной жидкости из реакционной композиции или коллективной жидкости, полученной при использовании коллективного растворителя, и метод использования очистительного аппарата, оснащенного сборной колонной и диффузионной колонной, который раскрыт в публикации нерассмотренной патентной заявки Японии № 2008-115103. В случае, когда неочищенный акролеин не подвергся очистке, примеси в акриловой кислоте могут быть удалены при очистке акриловой кислоты на последующей стадии. С точки зрения упрощения процесса и снижения производственных затрат предпочтительно, чтобы неочищенный акролеин не очищался для последующего использования.

Акриловая кислота может быть получена окислением акролеина, полученного в рассмотренном выше способе получения акролеина. Для получения акриловой кислоты предпочтительно, чтобы газ, содержащий акролеин, который может быть в данном описании ниже называться «акролеинсодержащим газом», был приведен в контакт с катализатором для окисления акролеина, который может быть в данном описании ниже называться «катализатором окисления акролеина», в любом реакторе окисления, выбранном из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем, реактора с псевдооживленным слоем и т.п., при температуре в интервале от  $200^{\circ}\text{C}$  до  $400^{\circ}\text{C}$ , с проведением таким образом газофазного окисления акролеина. Окисление акролеина может сопровождаться образованием пропионовой кислоты из пропиональдегида.

В качестве катализатора окисления акролеина может быть использован любой из широко известных катализаторов для окисления акролеина, который может быть использован для производства акриловой кислоты газофазным каталитическим окислением акролеина молекулярным кислородом или содержащим молекулярный кислород газом, и примеры катализатора окисления акролеина включают, например, смесь или комплексный оксид из оксидов металлов, таких как оксид железа, оксид молибдена, оксид титана, оксид ванадия, оксид вольфрама, оксид сурьмы, оксид олова, оксид меди. Из числа указанных катализаторов катализатор молибден-ванадий, который содержит молибден и ванадий в качестве основных компонентов, является особенно предпочтительным. Катализатор окисления акролеина может представлять катализатор на носителе, в котором смесь или комплексный оксид из оксидов металлов, рассмотренных выше, нанесена на носитель (например, неорганический оксид, такой как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, их комплексный оксид, и

неорганическое вещество, такое как карбид кремния).

Касательно подаваемого количества кислорода относительно содержащего акролеин газа, используемого в производстве акриловой кислоты, то верхний предел его должен быть соответственно установлен, поскольку избыточное количество кислорода может  
5 вызвать опасность взрыва из-за горючести акролеина.

При газофазном каталитическом окислении акролеина образуется газообразное вещество, содержащее неочищенную акриловую кислоту. На стадии сбора газообразное  
10 вещество сжижается в результате холодной конденсации, сбора растворителем или т.п., в результате чего образуется раствор неочищенной акриловой кислоты. Полученная таким образом неочищенная акриловая кислота может быть направлена на стадию кристаллизации согласно настоящему изобретению.

Далее рассмотрен способ получения акриловой кислоты из биомассы или подобного возобновляемого источника. Не существует прямого пути получения акриловой кислоты из биомассы, однако акриловая кислота может быть получена довольно легко путем  
15 дегидратации гидроксикарбоновой кислоты, такой как 3-гидроксипропионовая кислота (в данном описании ниже может называться ЗНР), которая может быть получена ферментацией сахара, доступного после разложения молочной кислоты (в данном описании ниже может называться 2НР), целлюлозы или т.п., которые являются природными источниками и легко заменяемыми. Акриловая кислота также может быть  
20 получена дегидратацией соли гидроксикарбоновой кислоты.

Гидроксикарбоновая кислота и/или ее соль доступны из различных источников. Предпочтительно используются биологические ресурсы, которые являются возобновляемым источником углерода, учитывая глобальное потепление и  
25 необходимость защиты окружающей среды, и могут быть использованы 2-гидроксипропионовая кислота, доступная из природных продуктов, и 2-гидроксипропионовая кислота или 3-гидроксипропионовая кислота, полученная ферментацией сахара, доступного после разложения целлюлозы или т.п.

Водный раствор 2-гидроксипропионовой кислоты может быть получен такими известными способами, как, например, ферментация с использованием лактобактерий,  
30 описанная в документе *Advance in Applied Microbiology*, vol. 42, pp. 45-95 (1996), и ферментация с использованием грибов, описанная в документе *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 26, pp. 87-107 (2000).

Водный раствор 3-гидроксипропионовой кислоты также может быть получен такими известными способами, как например, ферментация глицерина в качестве источника  
35 углерода с использованием трансгенной *Escherichia coli* бета-аланин аминотрансферазы, полученной из *Streptomyces griseus* ATCC21897, как описано в международной публикации WO 2008/027742, и ферментация глюкозы в качестве источника углерода с использованием *Escherichia coli*, в которую введены глицериндегидратаза, полученная из *Klebsiella pneumoniae*, и альдегидоксидаза, полученная из *Escherichia coli*, как описано  
40 в международной публикации WO 2001/016346. Для ферментаций может быть использована любая бактерия или модифицированная бактерия, если использованы способы, описанные в приведенных выше документах, которые показывают примеры способов получения водного раствора 3-гидроксипропионовой кислоты; и водный раствор 3-гидроксипропионовой кислоты, полученный ферментацией различных  
45 источников углерода с использованием организма, способного образовывать 3-гидроксипропионовую кислоту, может быть использован в способе настоящего изобретения. Кроме того, водный раствор 3-гидроксипропионовой кислоты, полученный при контакте сахара в качестве исходного материала с организмом без ферментации,

также может быть превращен в акриловую кислоту способом настоящего изобретения. В качестве методики проведения контакта между сахаром и организмом, включен вариант осуществления изобретения в части проведения реакции с использованием микроорганизма или переработанного микроорганизма в присутствии сахара, использованного в качестве исходного материала. Примеры переработанного микроорганизма включают микроорганизм, обработанный ацетоном, толуолом или т.п., разрушенный микроорганизм, лиофилизированный микроорганизм, фрагментированный микроорганизм, бесклеточный экстракт фракционированного микроорганизма и неочищенный ферментативный ликвор или очищенный фермент, полученный экстракцией из него фермента. Кроме того, может быть также использован водный раствор 3-гидроксипропионовой кислоты, полученный по реакции с использованием микроорганизма, фиксированного на носителе обычными средствами, его переработанный материал или фермент.

Для получения неочищенной акриловой кислоты дегидратацией гидроксикарбоновой кислоты могут быть использованы известные способы. Например, в публикации нерассмотренной выложенной патентной заявки Японии № 2005-521718 раскрыт способ получения ненасыщенной карбоновой кислоты или ее соли, где водный раствор или раствор 2,3-гидроксикарбоновой кислоты (2НР и 3НР) или ее соли, полученной ферментацией, нагревают в присутствии или отсутствии катализатора, в результате чего она дегидратируется. В международной публикации WO 2005/095320 раскрыт способ получения 2,3-ненасыщенной карбоновой кислоты, где водный раствор 2,3-гидроксикарбоновой кислоты подают в место, где находится неактивный керамический или кислотный или щелочной твердый катализатор, и нагревают. В международной публикации WO 2007/106100 раскрыт способ получения продукта реакции, содержащего соединение 2,3-ненасыщенной карбоновой кислоты, где композицию, содержащую 3-гидроксикарбоновое соединение, подают в реактор в действительной жидкой форме и конвертируют в реакторе. В данном способе в реакторе используют кислотный катализатор, щелочной катализатор или т.п.

Полученная таким образом акриловая кислота представляет собой жидкое вещество или газообразное вещество, содержащее неочищенную акриловую кислоту. Жидкое вещество может быть использовано в виде раствора неочищенной акриловой кислоты в настоящем изобретении. Газообразное вещество сжижают холодной конденсацией, сбором растворителем или т.п. на стадии сбора, в результате чего может быть получен раствор неочищенной акриловой кислоты, и раствор неочищенной акриловой кислоты может быть использован на стадии кристаллизации настоящего изобретения.

(Мет)акриловая кислота, полученная способом получения настоящего изобретения, отличается высокой стабильностью качества и, следовательно, когда (мет)акриловую кислоту используют в виде мономера для получения гидрофильной смолы, такой как абсорбирующая смола и водорастворимая смола, реакцию полимеризации легко регулировать и стабилизировать качество гидрофильной смолы, улучшая таким образом различные свойства, такие как абсорбционная способность и диспергируемость неорганических веществ. В дополнение, поскольку акриловая кислота, полученная способом настоящего изобретения, отличается высокой стабильностью качества и регулируемостью в реакции полимеризации, она успешно может быть использована в качестве исходного материала для получения абсорбирующей смолы, обладающей высокой абсорбционной способностью и высоким качеством. Кроме того, поскольку гидроксипропионовая кислота, полученная ферментацией, и неочищенная акриловая кислота, полученная дегидратацией гидроксипропионовой кислоты, которая получена

ферментацией, содержит такие примеси, как органические кислоты, отличающиеся от акриловой кислоты, весьма эффективно очистить неочищенную акриловую кислоту кристаллизацией по настоящему изобретению для получения акриловой кислоты высокой чистоты.

5 Определения, касающиеся абсорбирующей смолы по настоящему изобретению, и предпочтительные варианты осуществления изобретения в части ее получения пояснены в данном описании ниже.

(1) «Абсорбирующая смола»

10 Термин «абсорбирующая смола» в настоящем изобретении означает набухаемый в воде и растворимый в воде полимерный гелеобразующий агент. Термин «набухаемый в воде» означает, что CRC (коэффициент поглощения без давления), определенный в ERT 441.2-02, составляет предпочтительно 5 г/г или более, и термин «растворимый в воде» означает Ext (содержание растворимых в воде фракций), определенное в ERT 470.2-02, составляет обычно 0% мас. или более и 50% мас. или менее.

15 Абсорбирующая смола может быть синтезирована соответствующим образом в зависимости от предполагаемой области ее использования и конкретно не ограничена; однако, предпочтительно она представляет собой гидрофильный структурированный полимер, полученный сшивающей полимеризацией ненасыщенного мономера(ов), содержащего карбоксильную группу. Абсорбирующая смола не ограничивается формой, 20 где все количество (100%) представляет собой полимер; и она может включать добавки и т.п. в интервале, обеспечивающем указанные выше свойства.

В настоящем изобретении это означает абсорбирующую смолу, которая состоит главным образом из акриловой кислоты и/или ее соли (ниже называемой «акриловая кислота (соль)» в качестве повторяющегося звена и при необходимости может содержать 25 привитой компонент. В частности, абсорбирующая смола содержит акриловую кислоту (соль) обычно в количестве от 50% мол. до 100% мол., предпочтительно от 70% мол. до 100% мол., более предпочтительно от 90% мол. до 100% мол. и особенно предпочтительно по существу 100% мол., от всего количества мономер(ов), использованных при полимеризации, за исключением агента поперечного сшивания.

30 (2) «EDANA» и «ERT»

Термин «EDANA» представляет собой аббревиатуру European Disposables and Nonwovens Association (Европейская ассоциация по одноразовым изделиям и нетканым материалам) и термин «ERT» представляет собой аббревиатуру названия метода измерения (Рекомендуемые EDANA методы испытаний) для абсорбирующей смолы 35 Европейского стандарта (почти мирового стандарта). В настоящем изобретении, если не указано иное, ERT исходный (известный документ, пересмотренный в 2002) относится к измеряемым свойствам абсорбирующей смолы.

(a) «CRC» (ERT 441.2-02)

40 Термин «CRC» представляет собой аббревиатуру (Centrifuge retention Capacity) удерживающей способности при центрифугировании и означает коэффициент поглощения без приложения давления (ниже может называться «коэффициент поглощения»). В частности, он означает коэффициент поглощения (единица: г/г), измеренный при свободном набухании абсорбирующей смолы в 0,9% мас. водном растворе хлорида натрия в течение 30 минут с последующим обезвоживанием 45 центрифугированием.

Абсорбирующая смола, полученная в настоящем изобретении, предпочтительно имеет CRC 20 г/г или более и 100 г/г или менее, более предпочтительно 25 г/г или более и 50 г/г или менее, и еще более предпочтительно 27 г/г или более и 45 г/г или менее.

## (b) «AAP» (ERT 442.2-02)

Термин «AAP» представляет собой аббревиатуру абсорбции под давлением (Absorption Against Pressure) и означает коэффициент поглощения под давлением. В частности, он означает коэффициент поглощения (единица: г/г), измеренный при набухании абсорбирующей смолы в 0,9% мас. водном растворе хлорида натрия при давлении 2,06 кПа в течение 1 часа; однако в настоящем изобретении он означает коэффициент поглощения (единица: г/г), измеренный в условиях воздействия давления 4,83 кПа в течение 1 часа.

Абсорбирующая смола, полученная в настоящем изобретении, предпочтительно имеет AAP 20 г/г или более и 30 г/г или менее, и более предпочтительно 22 г/г или более и 30 г/г или менее.

## (c) «Ext» (ERT 470.2-02)

Термин «Ext» представляет собой аббревиатуру термина «экстрагируемые» (Extractables) и означает содержание растворимых в воде вещества (содержание водорастворимого компонента). В частности, он представляет величину (единица: % мас.) растворенного количества полимера, которое измерено рН титрованием, когда 1 г абсорбирующей смолы загружают в 200 г 0,9% мас. водного раствора хлорида натрия и перемешивают со скоростью 500 об/мин в течение 16 часов. Абсорбирующая смола, полученная в настоящем изобретении, предпочтительно имеет Ext 0 г/г или более и 30 г/г или менее, и более предпочтительно 0 г/г или более и 20 г/г или менее.

## (d) «FSC» (ERT 440.2-02)

Термин FSC представляет собой аббревиатуру способности к свободному набуханию (Free Swell Capacity) и означает скорость свободного набухания. В частности, он означает коэффициент поглощения (единица: г/г), измеренный при свободном набухании 0,20 г абсорбирующей смолы в 0,9% мас. водном растворе хлорида натрия в течение 30 минут без применения последующего обезвоживания с использованием центрифугирования.

## (e) «Остаточные мономеры» (ERT 410.2-02)

Термин «Остаточные мономеры» (Residual Monomers (RM)) представляет собой остаточное количество мономера(ов) в абсорбирующей смоле. В частности, он означает величину (единица: ч./млн.), измеренную методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, когда 1,0 г абсорбирующей смолы помещают в 200 см<sup>3</sup> 0,9% мас. водного раствора хлорида натрия и перемешивают со скоростью 500 об/мин в течение 1 часа. Абсорбирующая смола, полученная в настоящем изобретении, предпочтительно имеет RM 1000 ч./млн. или менее, более предпочтительно 500 ч./млн. или менее.

## (f) «PSD» (ERT 420.2-02)

Термин «PSD» представляет собой аббревиатуру распределения частиц по размерам (Particle Size Distribution) и означает распределение частиц по размерам, измеренное классификацией по гранулометрическому составу. Среднемассовый диаметр частицы (D50) и ширина распределения частиц по диаметру измеряют методами, аналогично описанным в «(1) Средний диаметр частиц и распределение частиц по диаметру» на странице 7, строки 25-43 публикации Европейского патента № 0349240.

## (3) «Проницаемость жидкостью»

Термин «проницаемость жидкостью» означает поток жидкости между частицами набухшего геля под давлением или без давления. В качестве типичных методов измерения «проницаемости жидкостью» указаны SFC (проводимость солевого потока - Saline Flow Conductivity) и GBR (проницаемость гелевого слоя - Gel Bed Permeability).

«SFC» (Saline Flow Permeability) означает проницаемость 0,69% масс. солевого раствора через абсорбирующую смолу под нагрузкой 0,3 фунт/кв. дюйм. Ее измеряют

согласно методу испытания SFC, описанному в патенте США 5669894. Единица ее равна «см<sup>3</sup>\*с\*10<sup>-7</sup>/Г».

«GBP» означает проницаемость 0,69% масс. солевого раствора через абсорбирующую смолу под нагрузкой или в условиях свободного набухания. Ее измеряют согласно методу испытания GBP, описанному в Международной публикации WO 2005/016393.

Абсорбирующая смола, полученная в настоящем изобретении, имеет SFC 1 или более и более предпочтительно 5 или более.

(4) Предпочтительные варианты осуществления изобретения для получения

Акриловую кислоту и/или ее соль, полученную способом настоящего изобретения, используют в качестве основного компонента мономера(ов) и полимеризуют и сшивают при использовании инициатора радиационной вулканизации в количестве приблизительно 0,001% мол. или более и 2% мол. или менее, агента поперечного сшивания в количестве приблизительно 0,01% мол. или более и 5% мол. или менее, соответственно, относительно акриловой кислоты и/или ее соли, и затем полученную таким образом абсорбирующую смолу сушат и измельчают.

Предпочтительные способы получения с точки зрения более высокой производительности абсорбирующей смолы описаны, например, в патентах США 6867269, 6906159, 7091253 и Международных публикациях WO 01/038402 и WO 2006/034806.

Метод полимеризации акриловой кислоты, полученной способом настоящего изобретения, особенно не ограничивается, и предпочтительно используют непрерывную полимеризацию ленточного типа, раскрытую в патентах США 4893999, 6241928, публикации патентной заявки № 2005/215734 и т.п., непрерывную полимеризацию смесительного типа и периодическую полимеризацию смесительного типа, раскрытые в патентах США 6987151, 6710141 и т.п.

Полученный таким образом полимер предпочтительно превращают в измельченную абсорбирующую смолу способом, раскрытым в патентах США 4920202, 5264495, 5275773, 6207796, 6164455, 6207796, 6291636, 6875511 или т.п.

Кроме того, абсорбирующая смола предпочтительно является поперечно-сшитой по своей поверхности, в зависимости от назначения или области ее применения, особенно в случае нанесения на изделия санитарии. В качестве конкретных вариантов осуществления изобретения предпочтительными являются способы получения, раскрытые в публикациях Европейских патентов 0349240, 0605150, 0450923, 0812873, 0450924, 0668080, публикациях нерассмотренных выложенных патентных заявок Японии № 7-242709, 7-224304, патентах США 5409771, 5597873, 5385983, 5610220, 5633316, 5674633, 5462972, Международных публикациях WO 99/42494, WO 99/43720, WO 99/42496 и т.п.

Приведенные выше публикации включены в настоящее описание посредством ссылок.

#### **Примеры**

##### **Пример**

Очищенную акриловую кислоту получали из раствора неочищенной акриловой кислоты с использованием системы кристаллизации, показанной на фиг.6. В качестве кристаллизатора использовали кристаллизатор, который был оснащен поверхностью теплопереноса, и внутренняя часть которого была разделена поверхностью теплопереноса на часть, в которой находилась среда, и часть, в которой находилась акриловая кислота. В качестве холодильника использовали абсорбционный холодильник, и температуру T1 охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживали при -25,0°C и температуру T3 теплоносителя, выходящего из холодильника,

поддерживали при 40,0°C.

33,8 тонн раствора неочищенной акриловой кислоты подавали в каждый из кристаллизаторов, и стадию кристаллизации и стадию плавления повторяли трижды, соответственно, в результате чего получали 16,9 тонн очищенной акриловой кислоты на кристаллизатор. Таким образом, образовавшееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени составляло 7,5 тонн/ч. Периоды работы стадии кристаллизации и стадии плавления составляли соответственно 47 минут.

На стадии кристаллизации температура T2 охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, регулировали на уровне -14,0°C при использовании первой буферной емкости. Охлаждающую среду, которую возвращали в холодильник, охлаждали до -25,0°C холодильником и выводили. В ходе данной операции работа холодильника на охлаждение охлаждающей среды составляла 4800 кВт. На стадии плавления температуру T4 теплоносителя, возвращенного в холодильник, регулировали при 31,0°C при использовании второй буферной емкости. Теплоноситель, который возвращали в холодильник, нагревали до 40,0°C холодильником и выводили. В ходе данной операции работа холодильника на охлаждение теплоносителя составила -4400 кВт. В данном случае работа холодильника означала «количество тепла, отводимого от объекта, в единицу времени». Поэтому работа на охлаждение представлена со знаком «+» и работа на нагрев представлена со знаком «-».

Далее, чтобы снизить образующееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени с 7,5 тонн/ч до 6,0 тонн/ч, соответствующие периоды работы стадии кристаллизации и стадии плавления продлевали до 59 минут, тогда как количество раствора неочищенной акриловой кислоты, подаваемого в кристаллизатор каждый раз, минимизировали. В ходе данной операции температуру T2 охлаждающей среды, возвращенной в кристаллизатор, регулировали в сторону снижения до -16,9°C, и температуру T4 теплоносителя, возвращенного в кристаллизатор, регулировали в сторону повышения до 32,9°C. При этом температуру T1 охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживали при -25,0°C, и температуру T3 теплоносителя, выводимого из холодильника, поддерживали при 40,0°C. В ходе данной операции работа холодильника на охлаждение охлаждающей среды и теплоносителя составляла 3800 кВт и -3500 кВт соответственно. Хотя образовавшееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени изменилось, холодильник работал стабильно, и очищенную акриловую кислоту можно было получать подходящим образом.

Сравнительный пример

Очищенную акриловую кислоту получали с производительностью 7,5 тонн/ч, аналогично описанному выше. В данном случае температуру T2 охлаждающей среды, возвращенной в холодильник, регулировали на уровне -14,9°C при использовании первой буферной емкости на стадии кристаллизации, и температуру T4 теплоносителя, возвращенного в холодильник, регулировали на уровне 31,0°C.

Затем, чтобы снизить образующееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени с 7,5 тонн/ч до 6,0 тонн/ч, соответствующие периоды работы стадии кристаллизации и стадии плавления продлевали до 59 минут, тогда как количество раствора неочищенной акриловой кислоты, подаваемого в кристаллизатор каждый раз, минимизировали. Однако в ходе данной операции температуру T2 охлаждающей среды, возвращенной в холодильник, поддерживали при -14,9°C, и температуру T4 теплоносителя, возвращенного в холодильник, поддерживали при 31,0°C. Кроме того, температуру T1 охлаждающей среды, выходящей из холодильника, также поддерживали

при  $-25,0^{\circ}\text{C}$ , и температуру ТЗ теплоносителя, выводимого из холодильника, поддерживали также при  $40,0^{\circ}\text{C}$ .

Поскольку образующееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени было снижено, операцию второй регулировки необходимо было использовать чаще для охлаждающей среды, образующейся при снижении количества высокотемпературной охлаждающей среды, возвращаемой в первую буферную емкость. Что касается теплоносителя, то операцию четвертой регулировки необходимо было использовать более часто, что привело к снижению количества низкотемпературного теплоносителя, оставшегося во второй буферной емкости. Соответствующим образом, высокотемпературная охлаждающая среда, остающаяся в первой буферной емкости, и низкотемпературный теплоноситель, остающийся во второй буферной емкости, обедняли и, следовательно, холодильник работал нестабильно, и работа холодильника прекращалась.

Когда работа кристаллизатора продолжалась в данной ситуации в течение какого-то времени, количество высокотемпературной охлаждающей среды в первой буферной емкости и низкотемпературного теплоносителя во второй буферной емкости повышались и поэтому работа холодильника возобновлялась. Поскольку образующееся количество очищенной акриловой кислоты в единицу времени было снижено до 6,0 тонн/час, было необходимо продолжать работу кристаллизатора, повторяя операции остановки и возобновления работы холодильника. Поэтому, эксплуатационные расходы на работу холодильника возрастали, что приводило к увеличению стоимости производства очищенной акриловой кислоты в единицу времени.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение может быть использовано в способе получения (мет)акриловой кислоты, включающем стадию кристаллизации и стадию плавления.

Пояснения к цифровым ссылкам

1, 91: холодильник  
 2, 92, 94: порт подачи охлаждающей среды  
 3, 93, 95: порт возврата охлаждающей среды  
 6, 96: порт подачи теплоносителя  
 7, 97: порт возврата теплоносителя  
 11: первый кристаллизатор  
 21: второй кристаллизатор  
 31: третий кристаллизатор  
 41, 44: первая буферная емкость  
 51: вторая буферная емкость.

#### Формула изобретения

1. Способ получения (мет)акриловой кислоты, включающий:  
 стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник с получением таким образом кристаллической (мет)акриловой кислоты из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; и  
 стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор и возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты,  
 где  
 стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят по меньшей



мере однократно с получением таким образом очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты;

температуру охлаждающей среды, выходящей из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1;

5 температуру охлаждающей среды, возвращаемой в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 на стадии кристаллизации за счет операции первой регулировки и/или операции второй регулировки;

температуру T2 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени;

10 операцию первой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в верхнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из нижней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник; и

операцию второй регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части 15 охлаждающей среды, подлежащей подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из верхней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник.

2. Способ получения (мет)акриловой кислоты, включающий:

20 стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник с получением таким образом кристаллической (мет)акриловой кислоты из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора, и

стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор и 25 возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты,

где

стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят по меньшей 30 мере однократно с получением таким образом очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты;

температуру теплоносителя, выходящего из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T3;

температуру теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, поддерживают 35 постоянной при температуре T4 на стадии плавления операцией третьей регулировки и/или операцией четвертой регулировки;

температуру T4 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени;

40 операцию третьей регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из верхней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник; и

операцию четвертой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части 45 теплоносителя, подлежащего подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, из кристаллизатора в верхнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из нижней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник.

3. Способ получения (мет)акриловой кислоты, включающий:

стадию кристаллизации с подачей охлаждающей среды из холодильника в

кристаллизатор и возвратом охлаждающей среды из кристаллизатора в холодильник с получением таким образом кристаллической (мет)акриловой кислоты из содержащего (мет)акриловую кислоту раствора; и

стадию плавления с подачей теплоносителя из холодильника в кристаллизатор и возвратом теплоносителя из кристаллизатора в холодильник, в результате чего происходит плавление кристаллической (мет)акриловой кислоты,

где

стадию кристаллизации и стадию плавления соответственно проводят по меньшей мере однократно с получением таким образом очищенной (мет)акриловой кислоты из раствора неочищенной (мет)акриловой кислоты, температуру охлаждающей среды, отводимой из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T1;

температуру охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T2 на стадии кристаллизации за счет операции первой регулировки и/или операции второй регулировки;

температуру теплоносителя, отводимого из холодильника, поддерживают постоянной при температуре T3;

температуру теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, поддерживают постоянной при температуре T4 на стадии плавления операцией третьей регулировки и/или операцией четвертой регулировки;

температуры T2 и T4 регулируют в зависимости от полученного количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени;

операцию первой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в верхнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из нижней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник;

операцию второй регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части охлаждающей среды, подлежащей подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или охлаждающей среды, подлежащей возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть первой буферной емкости и отводом охлаждающей среды из верхней части первой буферной емкости с возвратом в холодильник;

операцию третьей регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, из кристаллизатора в нижнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из верхней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник; и

операцию четвертой регулировки осуществляют подачей по меньшей мере части теплоносителя, подлежащего подаче в кристаллизатор, из холодильника и/или теплоносителя, подлежащего возврату в холодильник, из кристаллизатора в верхнюю часть второй буферной емкости и отводом теплоносителя из нижней части второй буферной емкости с возвратом в холодильник.

4. Способ получения (мет)акриловой кислоты по п.3, где температуры T1 и T3 устанавливают независимо от образующегося количества очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени.

5. Способ получения (мет)акриловой кислоты по п.3 или 4, где

температуру T2 регулируют в сторону ее снижения и температуру T4 регулируют в сторону ее повышения, когда образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты в единицу времени снижается.

6. Способ получения (мет)акриловой кислоты по п.3 или 4, где образующееся количество очищенной (мет)акриловой кислоты, полученной осуществлением стадии

кристаллизации и стадии плавления по меньшей мере однократно, соответственно поддерживают постоянным, и температуры T2 и T4 регулируют в зависимости от продолжительности периода получения очищенной (мет)акриловой кислоты.

5

10

15

20

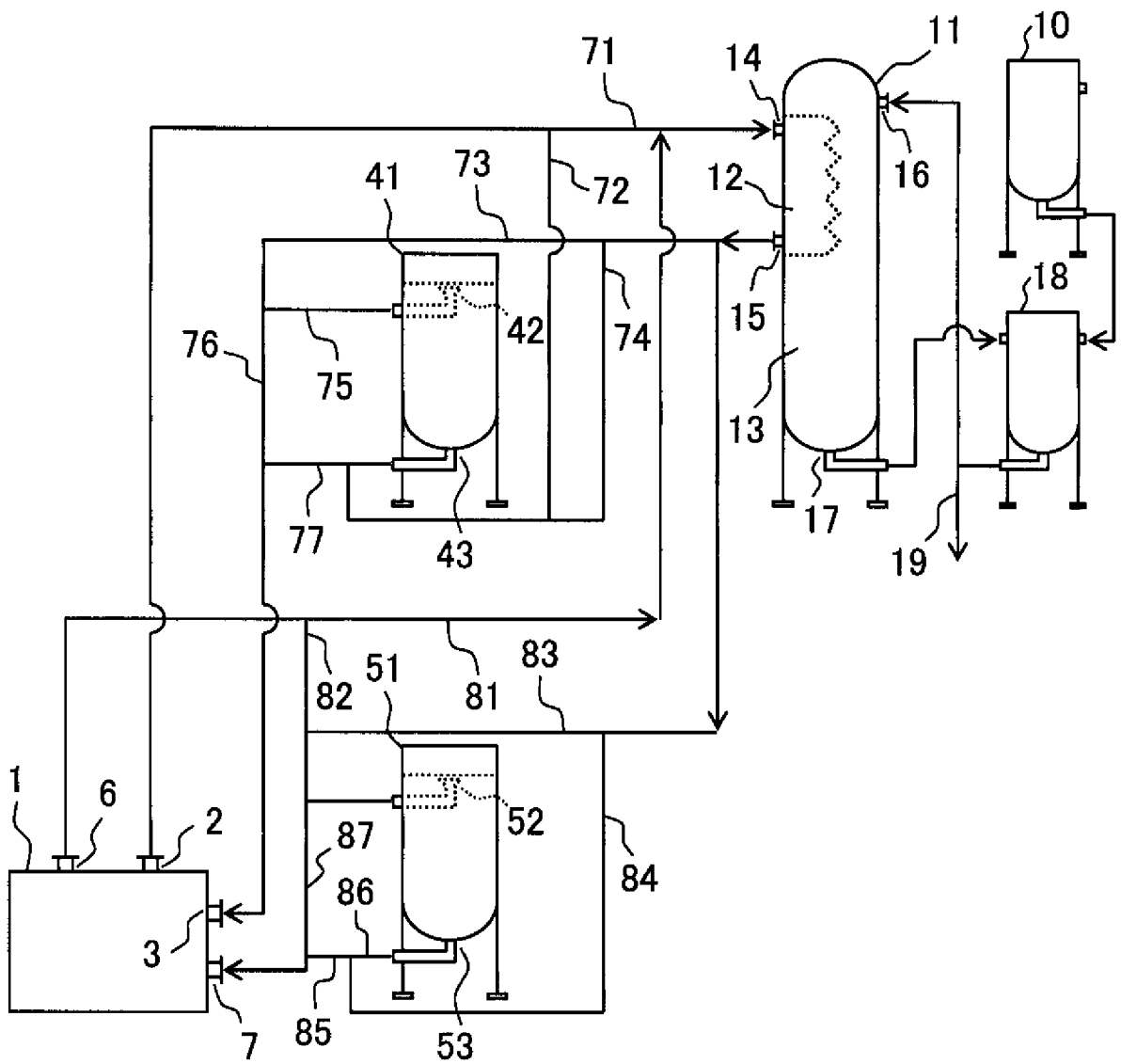
25

30

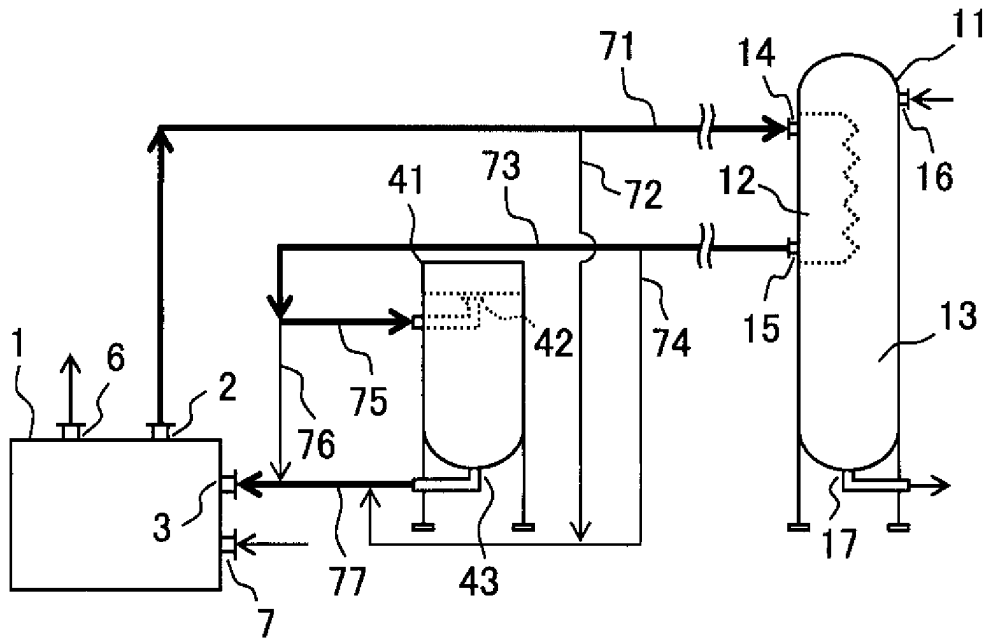
35

40

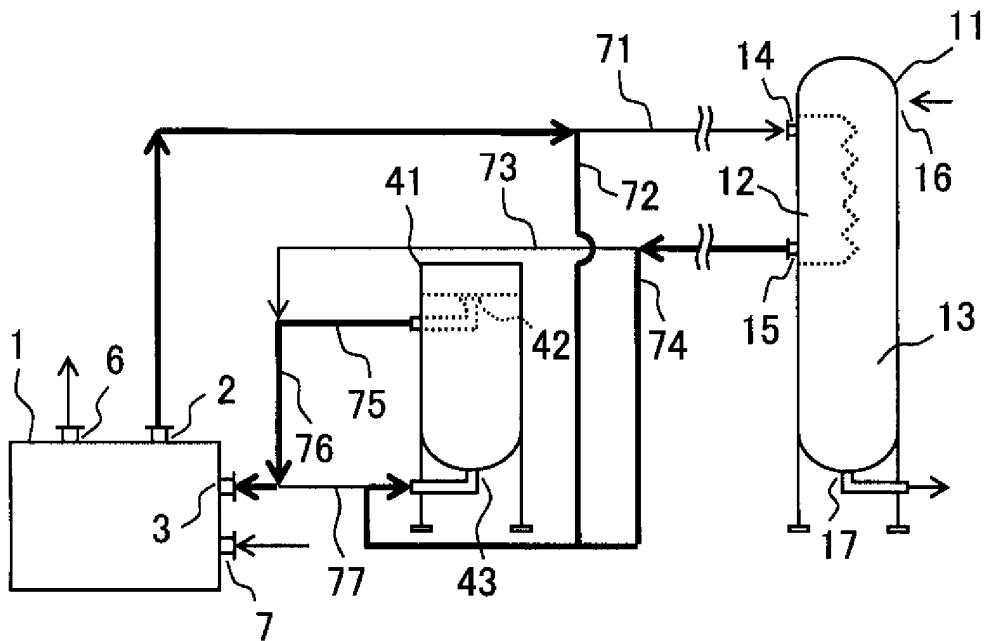
45



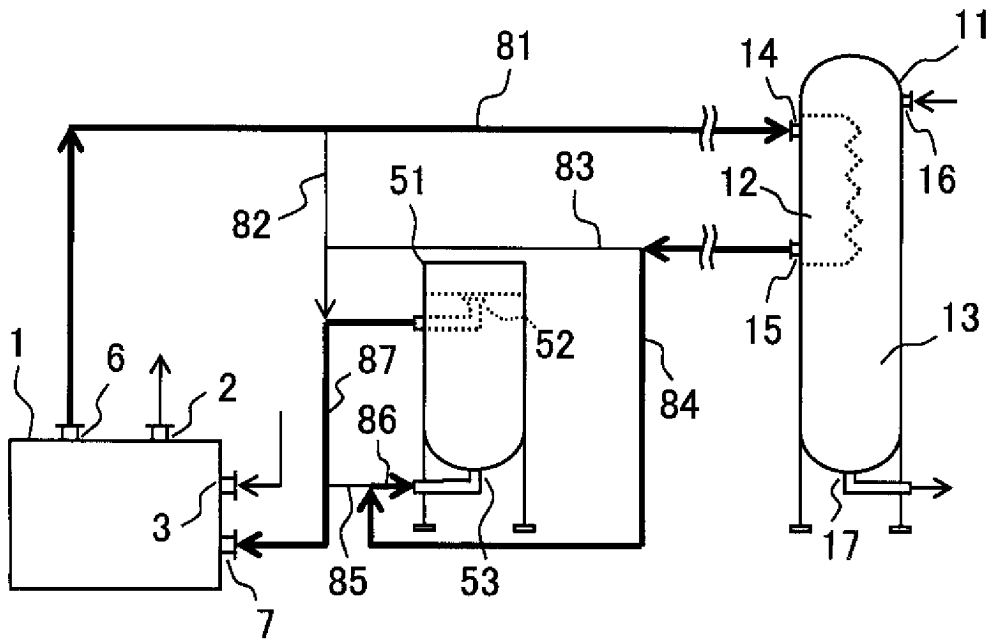
ФИГ.1



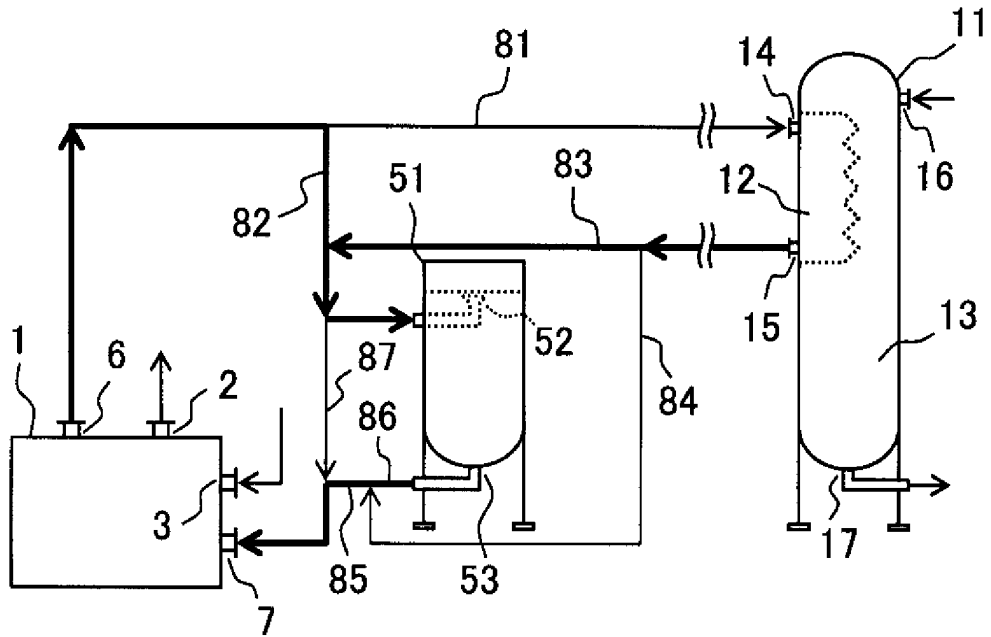
ФИГ.2



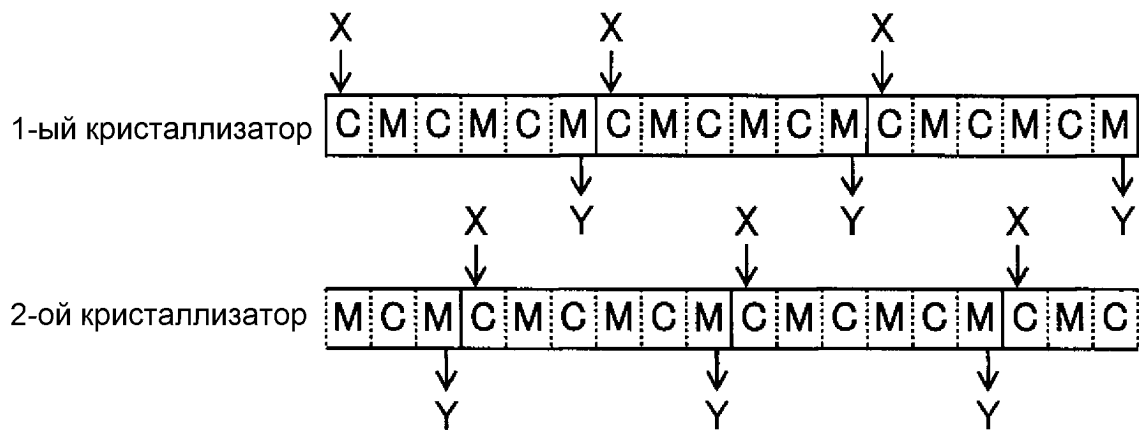
ФИГ.3



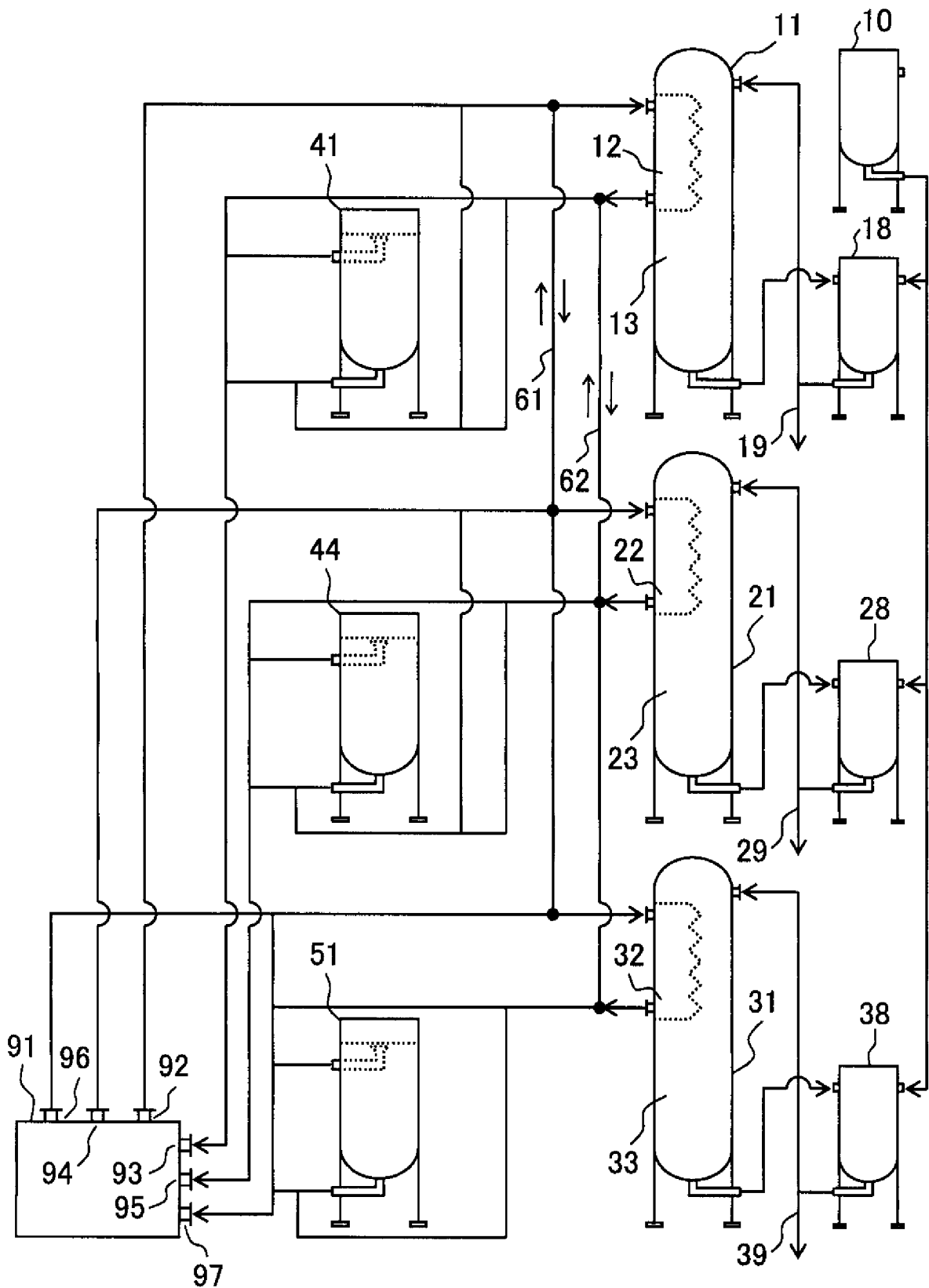
ФИГ.4



ФИГ.5

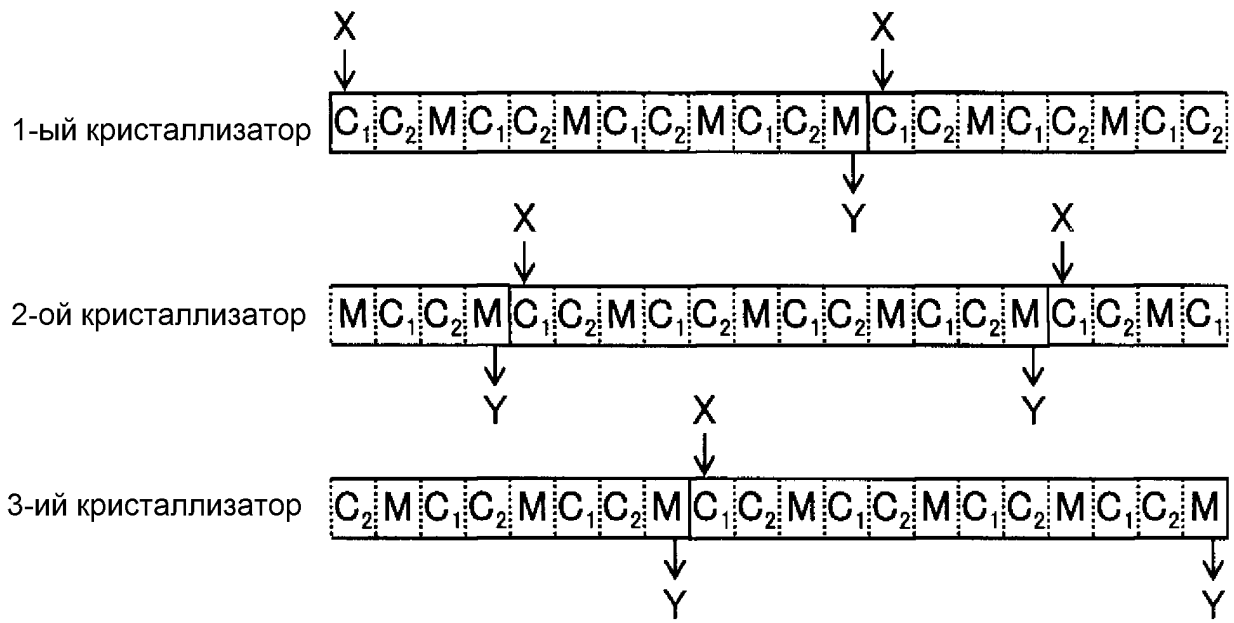


ФИГ.7



ФИГ.8





ФИГ.9