

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

|  |   |
|--|---|
| International application number:            | <b>PCT/JP2019/043185</b>                          |
| International filing date:                   | <b>05 November 2019 (05.11.2019)</b>              |
| Document type:                               | <b>Certified copy of priority document</b>        |
| Document details:                            | Country/Office: <b>JP</b>                         |
|  | Number: <b>2018-224143</b>                        |
|  | Filing date: <b>29 November 2018 (29.11.2018)</b> |
| Date of receipt at the International Bureau: | <b>23 November 2019 (23.11.2019)</b>              |

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

## **CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY**

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: **JP**

Filing date: **29 Nov 2018 (29.11.2018)**

Application number: **2018-224143**

Date of availability of document: **30 Nov 2018 (30.11.2018)**

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

**JP, GE, NZ, EA, BR, GB, CA, IB, MA, FI, DK, US, AR, SE, KR, IL, IN,  
AU, EP, ES, NL, EE, CN, CL**

Date of issue of this certificate: **26 Nov 2019 (26.11.2019)**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2018年11月29日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2018-224143

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

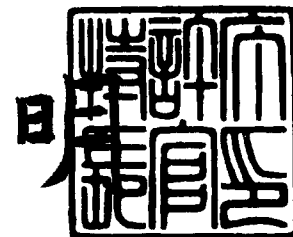
J P 2 0 1 8 - 2 2 4 1 4 3

出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2019年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

松 永



【書類名】 特許願  
【整理番号】 18DSD011-0  
【提出日】 平成30年11月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C231/12  
C07C233/05

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内  
【氏名】 田中 直行

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内  
【氏名】 加古 敏弘

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内  
【氏名】 小林 孝充

【特許出願人】  
【識別番号】 000002004  
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100078732  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】  
【識別番号】 100131635  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 有永 俊

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003171  
【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 要約書 1  
【物件名】 図面 1  
【包括委任状番号】 1712094

【書類名】明細書

【発明の名称】N-ビニルカルボン酸アミドの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドを原料とするN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

N-ビニルカルボン酸アミドの製造方法に関して、これまで多くの方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。特許文献1に記載の製造方法では、N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミド原料を蒸発させて熱分解するN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法が開示されている。このように、熱分解によってN-ビニルカルボン酸アミドを製造する方法においては、例えば、機械的なトラブルによる圧力の変化、熱源の供給停止等の要因によって、原料が蒸発器又は蒸発器と熱分解反応器を接続する配管内で液化し、液化した原料が高温の熱分解反応器に流入することでタール状又は固体状のハルツ(炭化物)が生成することがある。ハルツが生成した結果、熱分解反応器の閉塞問題を引き起こし、安定運転が困難になる問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2017/002494号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、上記問題を解決し、熱分解反応器のハルツによる閉塞問題を抑制し、長期間安定に連続運転することができるN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下のものに関する。

(1) N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドを原料として蒸発器に供給する供給工程と、前記蒸発器で前記原料を蒸発させ、気化原料とする蒸発工程と、前記気化原料を熱分解反応器に供給し、熱分解する熱分解工程とを含むN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法であって、前記蒸発工程と前記熱分解工程との間に、前記蒸発器に供給された前記原料のうち気化しなかった液体原料及び前記気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収工程をさらに含み、前記回収工程は、前記蒸発器と前記熱分解反応器との間に備える原料回収装置によって、前記液体原料を回収する工程である、N-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(2) 前記蒸発工程は、減圧下にて行う、(1)のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(3) 前記熱分解工程は、減圧下にて行う、(1)又は(2)のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(4) 前記蒸発器の下流端と前記原料回収装置の上流端とが接合されている、(1)～(3)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(5) 前記蒸発器の下流端と前記原料回収装置の上流端とが、第1配管を介して接続されており、前記第1配管の下流端が、前記第1配管中で最も低位である、(1)～(3)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(6) 前記原料回収装置の下流端と前記熱分解反応器の上流端とが接合されている、(1)～(5)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(7) 前記原料回収装置の下流端と前記熱分解反応器の上流端とが、第2配管を介して接

続されており、前記第2配管の上流端が、前記第2配管中で最も低位である、(1)～(5)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(8)前記第2配管は、前記原料回収装置の側面又は上面に接続されている、(7)のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(9)前記蒸発器は、流下液膜式である、(1)～(8)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(10)前記蒸発器は、強制液膜式である、(1)～(8)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(11)前記気化原料は、前記原料回収装置を経た後に前記熱分解反応器に供給される、(1)～(10)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(12)前記N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドは、N-(1-メトキシエチル)アセトアミドである、(1)～(11)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(13)前記N-ビニルカルボン酸アミドは、N-ビニルアセトアミドである、(1)～(12)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(14)回収した前記液体原料を前記蒸発器に供給する、(1)～(13)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

(15)前記原料回収装置は、前記気化原料を流通させる筒部と、前記筒部内を流れる前記気化原料の流れを衝突させ、前記蒸発器に供給された前記原料のうち気化しなかった液体原料及び前記気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収部と、前記回収部によって回収された前記液体原料を前記筒部の外部に排出させる排出配管とを有する、(1)～(14)のいずれかのN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、熱分解反応器のハルツによる閉塞問題を抑制し、長期間安定に連続運転することができるN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法において、蒸発器が流下液膜式蒸発器である場合の模式的全体図である。

【図3】本発明のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法において、蒸発器が強制液膜式蒸発器である場合の模式的全体図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の実施の形態に係るN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法は、図1に示すように、供給工程S1と、蒸発工程S2と、回収工程S3と、熱分解工程S4とを含む。以下に、本発明の実施の形態に係るN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法の詳細について説明する。

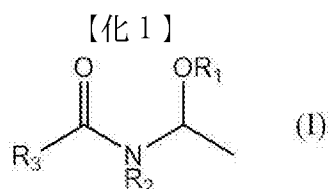
【0009】

(供給工程S1)

供給工程S1は、N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドを原料として蒸発器に供給する工程である。

【0010】

本発明の実施の形態に係るN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法は、原料として、好ましくは、下記一般式(I)で表されるN-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドを用いる。



(一般式 (I) 中、 $R_1$  は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R_2$  は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R_3$  は炭素数 1～5 のアルキル基を表す。)

【0011】

N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドは、例えば、N-(1-メトキシエチル)アセトアミド、N-(1-メトキシエチル)-N-メチルアセトアミド、N-(1-エトキシエチル)アセトアミド、N-(1-エトキシエチル)-N-メチルアセトアミド、N-(1-プロポキシエチル)アセトアミド、N-(1-イソプロポキシエチル)アセトアミド、N-(1-ブトキシエチル)アセトアミド、N-(1-イソブトキシエチル)アセトアミド、N-(1-メトキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-エトキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-プロポキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-イソプロポキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-ブトキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-イソブトキシエチル)プロピオンアミド、N-(1-メトキシエチル)イソブチルアミド、N-(1-エトキシエチル)イソブチルアミド、N-(1-プロポキシエチル)イソブチルアミド、N-(1-イソプロポキシエチル)イソブチルアミド、N-(1-ブトキシエチル)イソブチルアミド、N-(1-イソブトキシエチル)イソブチルアミド等が挙げられ、好ましくはN-(1-メトキシエチル)アセトアミド、N-(1-イソプロポキシエチル)アセトアミド、N-(1-メトキシエチル)イソブチルアミド、より好ましくはN-(1-メトキシエチル)アセトアミドが挙げられる。

【0012】

供給工程 S 1 において、蒸発器への原料の供給速度は、蒸発器のサイズ及び能力にもよるが、原料を安定して蒸発させる観点から、5～350 kg/h であることが好ましく、10～150 kg/h であることがより好ましく、15～80 kg/h であることがさらに好ましい。

【0013】

(蒸発工程 S 2)

蒸発工程 S 2 は、蒸発器で原料を蒸発させ、気化原料とする工程である。

蒸発工程 S 2 で用いる蒸発器としては、特に制限されないが、原料の蒸発を効率よく実施する観点から、流下液膜式蒸発器及び強制液膜式蒸発器であることが好ましい。

【0014】

蒸発工程 S 2 は、減圧下又は常圧下で行うことができるが、減圧下にて行うことが好ましい。蒸発工程 S 2 における反応圧力は、具体的には、1～30 kPa で行うことが好ましく、3～25 kPa で行うことがより好ましく、5～22 kPa で行うことがさらに好ましい。

蒸発工程 S 2 は、加熱蒸発して気化原料とする温度で行うことを要し、具体的には、100～200℃で行うことが好ましく、110～190℃で行うことがより好ましく、120～180℃で行うことがさらに好ましい。

【0015】

(回収工程 S 3)

回収工程 S 3 は、蒸発工程 S 2 と熱分解工程 S 4 との間に、蒸発器に供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する工程である。気化した状態の気化原料はそのまま熱分解工程へ供される。

【0016】

液体原料が少量でも熱分解反応器に導入されるとハルツが発生し、ハルツが熱分解反応器を閉塞し運転継続できなくなる。ハルツが熱分解反応器の全容積を閉塞しなくとも、熱

分解反応器の原料導入側の僅かな容積を閉塞することで運転継続はできなくなる。回収工程 S 3 で液体原料を製造装置の系外の回収ポットに回収することで、液体原料を熱分解反応器へ導入することを防止することができ、結果として長期間の運転継続が可能となる。

製造装置運転時に、液体原料が生じる要因の例としては、機械故障及び操作ミスによる運転圧力の変動によるもの、機械故障及び操作ミスによる蒸発器の熱源の停止又は不足によるもの、蒸発器にスケール（黒皮）が発生し伝熱面積が減少して蒸発不良により発生するもの、並びに、運転開始時の装置の加熱が充分でない時に原料を導入したもの等が挙げられる。

【0017】

（熱分解工程 S 4）

熱分解工程 S 4 は、気化原料を熱分解反応器に供給し、熱分解する工程である。熱分解反応器に供給する気化原料の流れは、熱分解反応器に流入する流れであれば特に制限はなく、上昇流であってもよく、下降流であってもよい。

【0018】

熱分解工程 S 4 は、減圧下又は常圧下で行うことができるが、減圧下にて行うことが好ましい。熱分解工程 S 4 における反応圧力は、具体的には、1～30 kPa で行うことが好ましく、3～25 kPa で行うことがより好ましく、5～20 kPa で行うことがさらに好ましい。

熱分解工程 S 4 は、熱分解を効率よく行う観点から、250～500℃で行うことが好ましく、300～480℃で行うことがより好ましく、350～450℃で行うことがさらに好ましい。

熱分解工程 S 4 における滞留時間は、熱分解を確実に進行させる観点から、0.1～10秒であることが好ましく、0.2～9秒であることがより好ましく、0.3～8秒であることがさらに好ましい。

熱分解反応器としては、熱分解を効率よく行う観点から、多管式構造であることが好ましい。

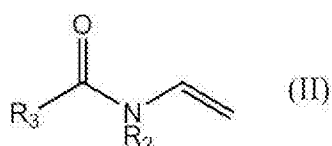
【0019】

熱分解反応器に供給される原料は、回収工程を経た後の気化原料である。回収工程を経た後の気化原料を熱分解反応器に供給することで、液体原料を熱分解反応器に導入することを防ぐことができ、ハルツの発生を抑制することができる。

【0020】

以上の工程によって得られる N-ビニルカルボン酸アミドは、好ましくは、下記一般式 (I I) で表されるものであり、好適な原料である一般式 (I) で表される N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドに対応する。

【化 2】



（一般式 (I I) 中、R<sub>2</sub> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R<sub>3</sub> は炭素数 1～5 のアルキル基を表す。）

N-ビニルカルボン酸アミドは、例えば、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオンアミド、N-メチル-N-ビニルプロピオンアミド、N-ビニルイソブチルアミド、N-メチル-N-ビニルイソブチルアミド等が挙げられ、好ましくは N-ビニルアセトアミドが挙げられる。

【0021】

（第 1 の製造装置）

本発明の実施の形態に係る N-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を実施する第 1 の製造装置は、図 2 に示すように、供給工程 S 1 を実施する原料供給装置 10 と、蒸発工程 S



2を実施する蒸発器（流下液膜式蒸発器）20Aと、回収工程S3を実施する原料回収装置30Aと、熱分解工程S4を実施する熱分解反応器50と、熱分解工程S4で熱分解された反応物を冷却して液化する冷却器60と、冷却部60で液化した反応物を貯める反応液受器70とを備える。流下液膜式蒸発器は、液状の原料を、蒸発管内面を伝うように膜状に流下させることで蒸発させる蒸発器である。

原料回収装置30Aには、回収した液体原料を回収する回収ポット40が配置されている。

反応液受器70には、圧力ポンプ71が設けられており、圧力ポンプ71によって、製造装置全体の圧力を調整することができる。製造装置全体の圧力は、反応液受器70に設けられた圧力計PIによって確認することができる。

#### 【0022】

原料回収装置30Aは、液体原料を熱分解反応器に導入させない構造となっていればよい。

原料回収装置30Aとしては、例えば、図2に示すように、気化原料を流通させる筒部32と、筒部32内を流れる気化原料の流れの一部又は全部を衝突させ、蒸発器に供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収部33と、回収部33によって回収された液体原料を筒部32の外部に排出させる排出配管34とを有する構成であることが好ましい。原料回収装置30Aは、筒部32内を流れる気化原料を回収部33に全て衝突させるために、流通抑制部31をさらに有する構成であることが好ましい。

流通抑制部31は、下流に向かって気化原料の流れを絞るテーパ形状であることが好ましい。

回収部33は、気化原料の流れ受ける皿状の形状であり、液体原料を集積する集積部を有する形状であることが好ましい。

原料回収装置30Aが上記構成であることで、蒸発器に供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料は、回収部33に衝突することで回収され、排出配管34によって筒部32の外部に液体原料が排出される。回収部33に衝突した気化原料は、回収部33と流通抑制部31の間隙を通り、熱分解反応器へ向かう。つまり、原料回収装置30Aが上記構成であることで、回収部33に衝突して液体原料が回収された気化原料が熱分解反応器に導入されるようになる。

#### 【0023】

原料回収装置30Aで回収された液体原料は、回収ポット40に送られる。回収ポット40は、仕切弁35a、35bによって、液体原料を制することができる。また、回収ポット40は、圧力ポンプ36及び仕切弁35a～35dによって、回収ポット40の圧力を調整することができる。回収ポット40の圧力は、圧力計PIによって確認することができる。

原料回収装置30Aで回収された液体原料は、仕切弁35a、35bを通じて回収ポット40に常時流入している。回収ポット40への回収量は、回収ポット40に設置された液面確認窓等の液面計LIにより確認することができる。回収ポット40に貯まった液体原料を回収する場合は、仕切弁35b、35cを閉止してから、窒素弁37aを開けて回収ポット40内に窒素供給装置37から窒素を導入して常圧まで戻し、抜出弁41を開放する。回収後は抜出弁41、窒素弁37aを閉止し、仕切弁36aを開放して圧力ポンプ36で製造装置全体と同圧力に調整してから仕切弁35cを開放し、次いで仕切弁35bを開放することで液体原料を回収可能な状態となる。

原料回収装置30Aの温度は、蒸発器20Aで発生した気化原料が凝縮しないような温度範囲から適宜選択される。回収ポット40の温度は、回収した液体原料が凝固しない温度であればよい。

#### 【0024】

原料回収装置30Aで回収した液体原料は、蒸発器20Aに供給することが好ましい。図2に示す第1の製造装置においては、回収ポット40で回収した液体原料を蒸発器20

Aに供給する。回収した液体原料を蒸発器に再度供給することで、原料の効率的利用を実現することができる。

【0025】

図2に示すように、蒸発器20Aの下流端と原料回収装置30Aの上流端とが接合されている構成であることが好ましい。蒸発器20Aの下流端と原料回収装置30Aの上流端とが接合されている構成とすることで、蒸発器20Aで加熱蒸発された気化原料を、原料回収装置30Aに直接送ることができる。つまり、蒸発器20Aと原料回収装置30Aとの間で、気化原料の一部が液化することを防ぐことができる。

【0026】

図2に示すように、原料回収装置30Aの下流端と熱分解反応器50の上流端とが接合されている構成であることが好ましい。原料回収装置30Aの下流端と熱分解反応器50の上流端とが接合されている構成とすることで、原料回収装置30Aで液体原料を回収した気化原料を、熱分解反応器50に直接送ることができる。つまり、原料回収装置30Aと熱分解反応器50との間で、気化原料の一部が液化することを防ぐことができる。

【0027】

(第2の製造装置)

本発明の実施の形態に係るN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を実施する第2の製造装置は、図3に示すように、供給工程S1を実施する原料供給装置10と、蒸発工程S2を実施する蒸発器(強制液膜式蒸発器)20Bと、回収工程S3を実施する原料回収装置30Bと、熱分解工程S4を実施する熱分解反応器50と、熱分解工程S4で熱分解された反応物を冷却して液化する冷却器60と、冷却部60で液化した反応物を貯める反応液受器70とを備える。強制液膜式蒸発器は、液状の原料を、蒸発管内面を伝うように膜状に流入させると共に、ファン等をモータで回転させることによって蒸発管内に空気の流れによる推進力を生じさせ、当該推進力で蒸発管内の膜状の原料を強制的に進行させることで蒸発させる蒸発器である。

原料回収装置30Bには、回収した液体原料を回収する回収ポット40が配置されている。

反応液受器70には、圧力ポンプ71が設けられており、圧力ポンプ71によって、製造装置全体の圧力を調整することができる。製造装置全体の圧力は、反応液受器70に設けられた圧力計PIによって確認することができる。

【0028】

蒸発器20Bには、蒸発器20Bに供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収ポット21が配置されていることが好ましい。回収ポット21は、液体原料の回収を容易にする観点から、蒸発器20Bより低位に配置することが好ましい。回収ポット21は、蒸発器20Bと回収ポット21とを仕切る仕切弁22aと、回収ポット21で回収した液体原料を系外へ抜き出す抜出弁22bとを備える。回収ポット21は、仕切弁22a及び抜出弁22bによって、液体原料を制することができる。蒸発器20Bに供給された原料のうち気化しなかった液体原料を回収する場合は、抜出弁22bを閉止し、仕切弁22aを開放する。回収ポット21に回収した液体原料を抜き出す場合は、仕切弁22aを閉止し、抜出弁22bを開放する。

【0029】

図3に示すように、蒸発器20Bの下流端と原料回収装置30Bの上流端とが、第1配管100を介して接続されており、第1配管100の下流端が、第1配管100中で最も低位である構成であることが好ましい。第1配管100の下流端が、第1配管100中で最も低位である構成とすることで、第1配管100を流れる蒸発器に供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料を原料回収装置30Bで効率よく回収することができる。

【0030】

原料回収装置30Bで回収された液体原料は、回収ポット40に送られる。回収ポット40は、液体原料の回収を容易にする観点から、原料回収装置30Bより低位に配置する

ことが好ましい。回収ポット40は、仕切弁35e、拔出弁41によって、液体原料を回収することができる。また、回収ポット40は、圧力ポンプ36、仕切弁35e及び拔出弁41によって、回収ポット40の圧力を調整することができる。回収ポット40の圧力は、圧力計PIによって確認することができる。

原料回収装置30Bで回収された液体原料は、仕切弁35eを通じて回収ポット40に常時流入している。回収ポット40への回収量は、回収ポット40に設置された液面確認窓等の液面計LIにより確認することができる。回収ポット40に貯まった液体原料を回収する場合は、仕切弁35eを閉止してから、窒素弁37aを開けて回収ポット40内に窒素供給装置37から窒素を導入して常圧まで戻し、拔出弁41を開放する。回収後は拔出弁41、窒素弁37aを閉止し、仕切弁36aを開放して圧力ポンプ36で製造装置全体と同圧力に調整してから仕切弁35eを開放することで液体原料を回収可能な状態となる。

原料回収装置30Bの温度は、蒸発器20Bで発生した気化原料が凝縮しないような温度範囲から適宜選択される。回収ポット40の温度は、回収した液体原料が凝固しない温度であればよい。

#### 【0031】

原料回収装置30Bで回収した液体原料は、蒸発器20Bに供給することが好ましい。図3に示す第2の製造装置においては、回収ポット40で回収した液体原料を蒸発器20Bに供給する。また、図3に示す第2の製造装置においては、回収ポット21で回収した液体原料も蒸発器20Bに供給することが好ましい。回収した液体原料を蒸発器に再度供給することで、原料の効率的利用を実現することができる。

#### 【0032】

図3に示す製造装置において、原料回収装置30Bの下流端と熱分解反応器50の上流端とが、第2配管110を介して接続されており、第2配管110の上流端が、第2配管110中で最も低位である構成であることが好ましい。第2配管110の上流端が、第2配管110中で最も低位である構成とすることで、第2配管110を流れる気化原料の一部が、仮に液化したとしても、液化してなる液体原料を原料回収装置30Bで効率よく回収することができる。

#### 【0033】

図3に示す製造装置において、第2配管110は、原料回収装置30Bの側面又は上面に接続されている構成であることが好ましい。第2配管110が原料回収装置30Bの側面又は上面に接続されている構成であることよって、原料回収装置30Bで回収された液体原料が第2配管110に流入することを抑制することができる。

#### 【0034】

図3に示す第2の製造装置においても、第1の製造装置と同様に、原料回収装置30Bの下流端と熱分解反応器50の上流端とが接合されている構成であることが好ましい。すなわち、図3に示す製造装置において、原料回収装置30B、仕切弁35e、圧力ポンプ36、回収ポット40、拔出弁41、第1配管110に代えて、図2における原料回収装置30A、仕切弁35a～35d、圧力ポンプ36、回収ポット40、拔出弁41を設けた構成であることが好ましい。原料回収装置30Bの下流端と熱分解反応器50の上流端とが接合されている構成とすることで、原料回収装置30Bで液体原料を回収した気化原料を、熱分解反応器50に直接送ることができる。つまり、原料回収装置30Bと熱分解反応器50との間で、気化原料の一部が液化することを防ぐことができる。

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

#### 【0036】

#### [実施例1]

図2に示す製造装置を使用した。

蒸発器は、流下液膜式蒸発器であり、シェル内部に多数のチューブが設置され、これらチューブの内壁に液体を流下させる構造を有しているシェルアンドチューブ型蒸発器（チューブの径：25.4 mm、チューブの長さ：2500 mm、チューブの本数：22本）を使用した。

蒸発器のシェル側には0.7 MPa G（温度170℃）の飽和蒸気を導入し、チューブ側には、液体の原料であるN-（1-メトキシエチル）アセトアミドを、反応液受器に設置された減圧設備（圧力ポンプ）により、20 kPaの減圧条件に設定し、20 kg/hの供給速度で、チューブ内壁を流下するように供給し、蒸発させた。

原料回収装置は、上下に外径267.4 mmのフランジを設置し、蒸発器と熱分解反応器にそれぞれ接合した。原料回収装置の筒部（ジャケット）には、0.7 MPa Gの飽和蒸気を導入して気化原料が凝縮しないよう加熱した。

熱分解反応器のチューブは、電磁誘導加熱により440℃に加熱され、チューブの内部に導入された気化原料を減圧条件下で熱分解し、N-ビニルアセトアミドを得た。

上記条件にて、40日間の連続運転を実施したが、特に問題は発生しなかった。40日間に回収ポットに回収された液化原料は約80 kgであった。（40日間に供給した原料19,200 kgの約0.4%に相当）

【0037】

[実施例2]

実施例1終了後、実施例1と同じ装置、運転条件にて、継続して連続運転を行った。

さらに30日間の連続運転を実施したが、特に問題は発生しなかった。30日間に回収ポットに回収された液化原料は約220 kgであった。（30日間に供給した原料14,400 kgの約1.5%に相当）

【0038】

[実施例3]

実施例2終了後、実施例1と同じ装置、運転条件にて、継続して連続運転を行った。

さらに32日間の連続運転を実施したが、特に問題は発生しなかった。32日間に回収ポットに回収された液化原料は約340 kgであった。（32日間に供給した原料15,360 kgの約2.2%に相当）

【0039】

[実施例4]

実施例1と同じ装置、運転条件にて連続運転を10日間行ったあと、装置を停止し、蒸発器、熱分解反応器の洗浄を実施しないまま再度運転を再開し、そのまま30日間の連続運転を実施したが、特に問題は発生しなかった。運転期間の40日間と停止期間とを合わせた期間に回収ポットに回収された液化原料は約110 kgであった。（40日間に供給した原料19,200 kgの約0.6%に相当）

【0040】

[比較例1]

実施例1の装置から原料回収装置を取り除いた以外は、実施例1と同じ装置、運転条件にて連続運転を行ったところ、運転開始から7日目に熱分解反応器の温度に乱れを確認し、8日目に制御不能となり停止した。装置を解放点検したところ、タール状及び固体状のハルツが生成し熱分解反応器の入り口部（深さ20 cm程度まで）を閉塞させていた。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明の製造方法で得られるN-ビニルカルボン酸アミドは、凝集剤、液体吸収剤及び増粘剤等に利用されるN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの製造に用いられる他、多方面の産業上の用途において有用なモノマーである。

【符号の説明】

【0042】

10…原料供給装置

20A、20B…蒸発器

2 1 …回収ポット  
2 2 a …仕切弁  
2 2 b …抜出弁  
3 0 A、3 0 B …原料回収装置  
3 1 …流通抑制部  
3 2 …筒部  
3 3 …回収部  
3 4 …排出配管  
3 5 a ~ 3 5 e …仕切弁  
3 6、7 1 …圧力ポンプ  
3 6 a …仕切弁  
3 7 a …窒素弁  
4 0 …回収ポット  
4 1 …抜出弁  
5 0 …熱分解反応器  
6 0 …冷却器  
7 0 …反応液受器  
1 0 0 ……第1 配管  
1 1 0 ……第2 配管

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

N－（1－アルコキシエチル）カルボン酸アミドを原料として蒸発器に供給する供給工程と、

前記蒸発器で前記原料を蒸発させ、気化原料とする蒸発工程と、

前記気化原料を熱分解反応器に供給し、熱分解する熱分解工程とを含むN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法であって、

前記蒸発工程と前記熱分解工程との間に、前記蒸発器に供給された前記原料のうち気化しなかった液体原料及び前記気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収工程をさらに含み、

前記回収工程は、前記蒸発器と前記熱分解反応器との間に備える原料回収装置によって、前記液体原料を回収する工程である、N－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 2】

前記蒸発工程は、減圧下にて行う、請求項 1 に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 3】

前記熱分解工程は、減圧下にて行う、請求項 1 又は 2 に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 4】

前記蒸発器の下流端と前記原料回収装置の上流端とが接合されている、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 5】

前記蒸発器の下流端と前記原料回収装置の上流端とが、第 1 配管を介して接続されており、

前記第 1 配管の下流端が、前記第 1 配管中で最も低位である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 6】

前記原料回収装置の下流端と前記熱分解反応器の上流端とが接合されている、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 7】

前記原料回収装置の下流端と前記熱分解反応器の上流端とが、第 2 配管を介して接続されており、

前記第 2 配管の上流端が、前記第 2 配管中で最も低位である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 配管は、前記原料回収装置の側面又は上面に接続されている、請求項 7 に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 9】

前記蒸発器は、流下液膜式である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 10】

前記蒸発器は、強制液膜式である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 11】

前記気化原料は、前記原料回収装置を経た後に前記熱分解反応器に供給される、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項 12】

前記N－（1－アルコキシエチル）カルボン酸アミドは、N－（1－メトキシエチル）アセトアミドである、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項13】

前記N-ビニルカルボン酸アミドは、N-ビニルアセトアミドである、請求項1～12のいずれか1項に記載のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項14】

回収した前記液体原料を前記蒸発器に供給する、請求項1～13のいずれか1項に記載のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項15】

前記原料回収装置は、

前記気化原料を流通させる筒部と、

前記筒部内を流れる前記気化原料の流れの一部又は全部を衝突させ、前記蒸発器に供給された前記原料のうち気化しなかった液体原料及び前記気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収部と、

前記回収部によって回収された前記液体原料を前記筒部の外部に排出させる排出配管とを有する、請求項1～14のいずれか1項に記載のN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】熱分解反応器のハルツによる閉塞問題を抑制し、長期間安定に連続運転することができるN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法を提供すること。

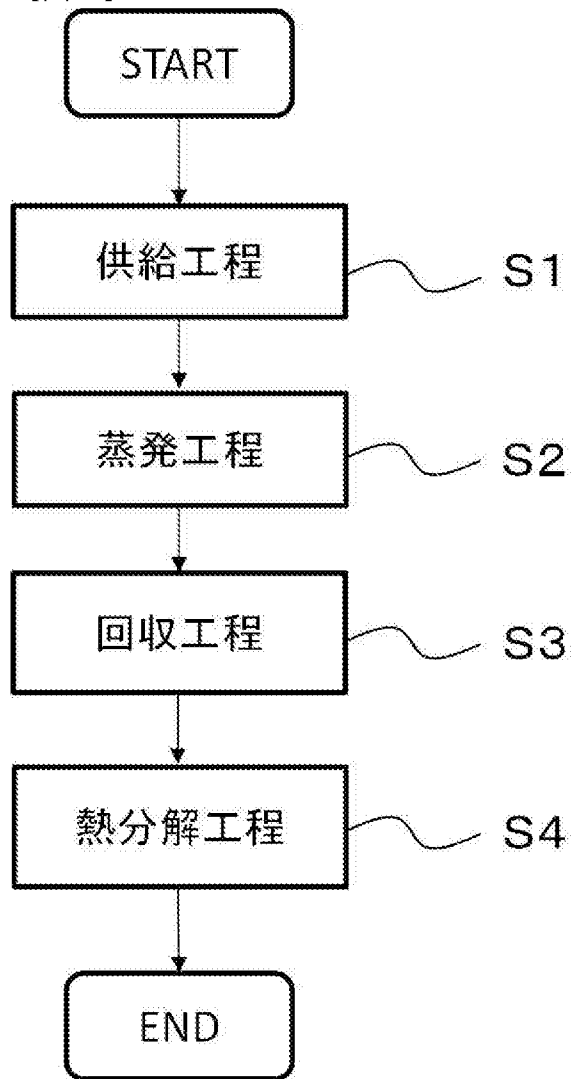
【解決手段】N-(1-アルコキシエチル)カルボン酸アミドを原料として蒸発器に供給する供給工程S1と、蒸発器で原料を蒸発させ、気化原料とする蒸発工程S2と、気化原料を熱分解反応器に供給し、熱分解する熱分解工程S4とを含むN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法であって、蒸発工程S2と熱分解工程S4との間に、蒸発器に供給された原料のうち気化しなかった液体原料及び気化原料の一部が液化してなる液体原料を回収する回収工程S3をさらに含み、回収工程S3は、蒸発器と熱分解反応器との間に備える原料回収装置によって、液体原料を回収する工程である、N-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

【選択図】図1

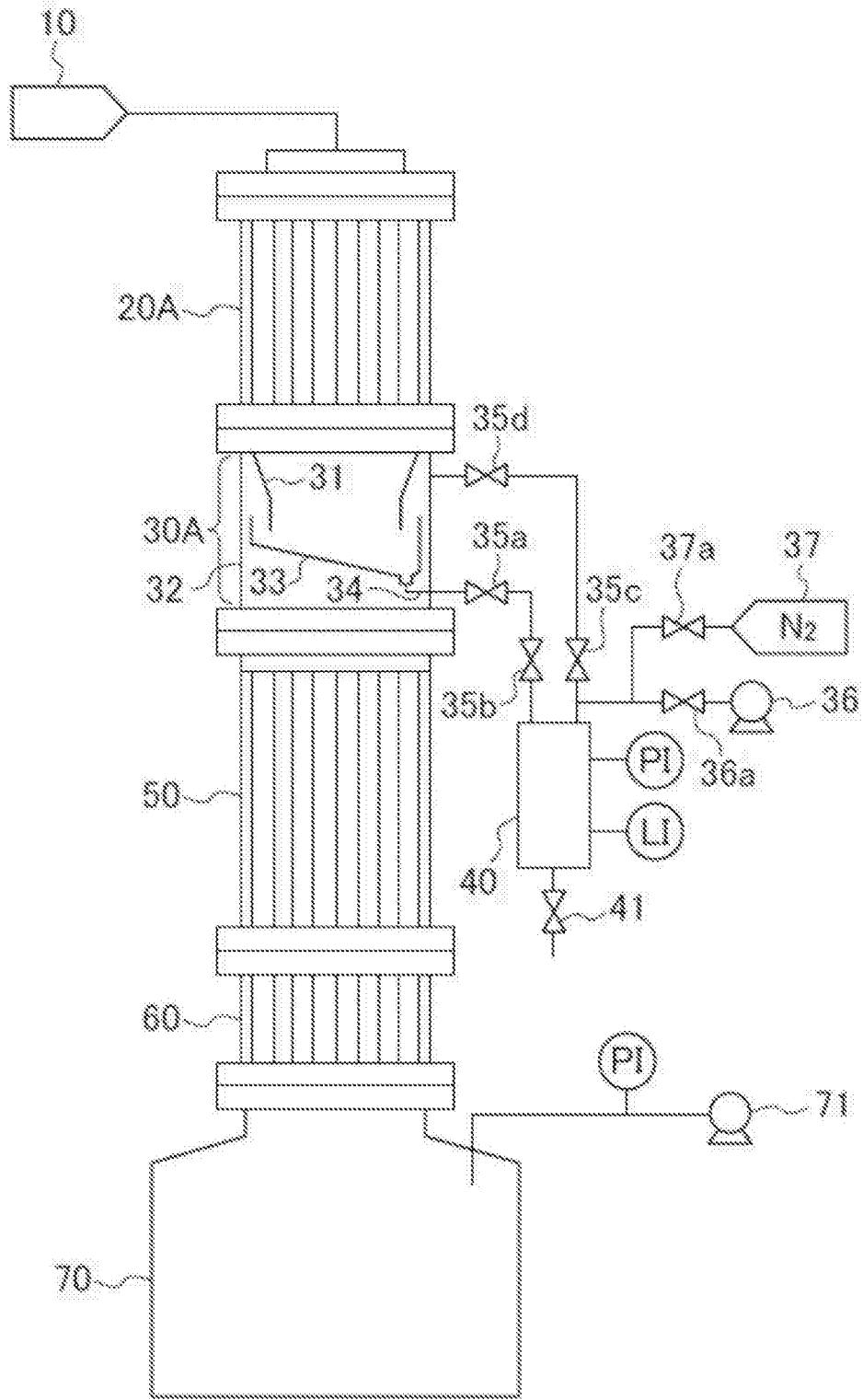


【書類名】 図面

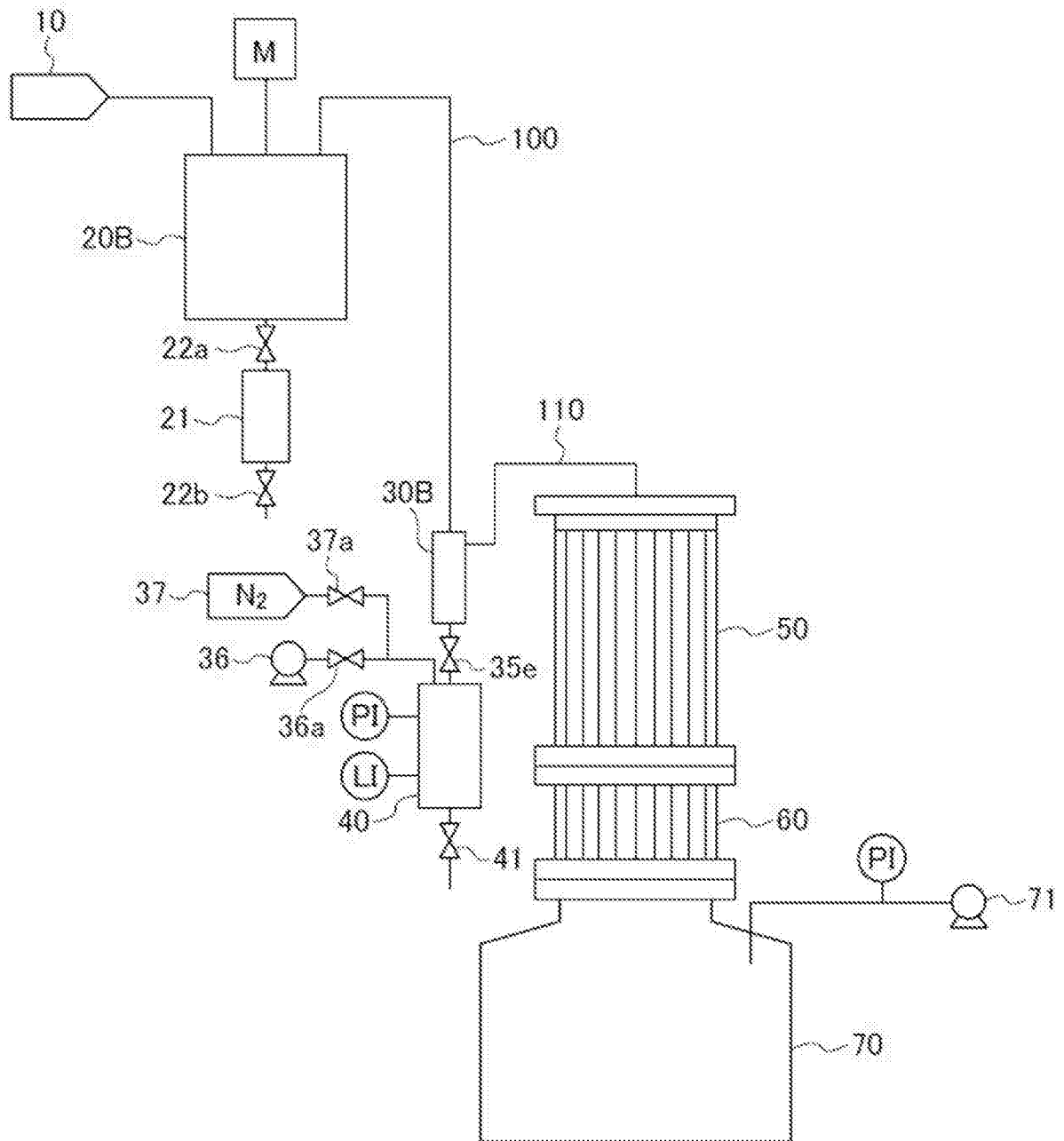
【図 1】



【図2】



【図3】



出願人履歴

000002004

19900827

新規登録

東京都港区芝大門1丁目13番9号

昭和電工株式会社