明　細　書

発明の名称 ： （メタ）アクリル酸の製造方法および晶析システム

技術分野

[0001] 本発明は、結晶化工程および／または融解工程を有する（メタ）アクリル酸の製造方法に関するものである。また、本発明は、晶析システムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、（メタ）アクリル酸を工業的に合成する方法として、（メタ）アクリル酸製造原料を接触気相酸化する方法が知られている。（メタ）アクリル酸製造原料が接触気相酸化して生成した（メタ）アクリル酸含有ガスは、例えば、液媒体で捕集され、粗（メタ）アクリル酸溶液として回収され、さらに、放散、抽出、蒸留や晶析等の方法により精製される。

[0003] 特許文献１には、粗（メタ）アクリル酸溶液を晶析により精製する方法が開示されている。粗（メタ）アクリル酸溶液を晶析により精製する場合、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化するには冷却が必要であり、一方、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解して精製（メタ）アクリル酸を得るには加熱が必要となる。しかし、特許文献１には、晶析の際の冷却方法や加熱方法についての具体的な記載はない。

[0004] 特許文献２には、粗（メタ）アクリル酸溶液を晶析により精製する際、吸収式冷凍機で得られる冷水を結晶化工程で使用することが開示されている。しかし、特許文献２には、晶析の際の冷凍機の安定稼働や、熱源機として用いられる冷凍機の消費エネルギーを低減するための技術に関する記載はない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００８－７４７５９号公報

特許文献2：特開２００７－２７７１８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 粗（メタ）アクリル酸溶液を冷熱媒により冷却して（メタ）アクリル酸を結晶化する際、初期は晶析器から排出される冷熱媒の温度が高くなりやすいのに対し、結晶化が進行するに従い、晶析器から排出される冷熱媒の温度が低下する傾向がある。同様に、結晶化した（メタ）アクリル酸を温熱媒で加熱して融解する際も、初期は晶析器から排出される温熱媒の温度が低くなりやすいのに対し、融解が進行するに従い、晶析器から排出される温熱媒の温度が上昇する傾向がある。従って、晶析器から排出された冷熱媒や温熱媒を熱源機で温度調整し、再び晶析器に供給する場合、熱源機に返送される冷熱媒や温熱媒の温度変動のため、熱源機の冷却負荷や加熱負荷が変動する。その結果、熱源機の稼働が不安定になったり、延いては晶析操作に影響を及ぼしたり、熱源機の消費エネルギーが増大したりする。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、結晶化工程および／または融解工程において、晶析器から熱源機に返送する冷熱媒や温熱媒の温度変動を緩和し、熱源機を安定的に稼働させて結晶化操作および／または融解操作の安定化をはかり、消費エネルギーを低減できる（メタ）アクリル酸の製造方法を提供することにある。また、熱源機を安定的に稼働させて結晶化操作および／または融解操作の安定化をはかり、消費エネルギーを低減できる晶析システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決することができた本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法とは、熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；下記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つところに特徴を有する。

第１調整手段：晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンクの上部に供給し、前記第１バッファータンクの下部から冷

熱媒を排出して熱源機に返送する。

第２調整手段：熱源機から晶析器に供給する冷熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を前記第１バッファータンクの下部に供給し、前記第１バッファータンクの上部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

[0009] 前記製造方法によれば、第１および第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。従って、結晶化工程において、熱源機の冷却負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、結晶化操作が安定化し、消費エネルギーが低減できる。

[0010] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機から温熱媒を晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；下記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つものであってもよい。

第３調整手段：晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンクの下部に供給し、前記第２バッファータンクの上部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

第４調整手段：熱源機から晶析器に供給する温熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を前記第２バッファータンクの上部に供給し、前記第２バッファータンクの下部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

[0011] 前記製造方法によれば、第３および第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。従って、融解工程において、熱源機の加熱負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、融解操作が安定化し、消費エネルギーが低減できる。

[0012] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程と；熱源

機から温熱媒を前記晶析器に供給し、前記（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；前記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保ち；前記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つものであってもよい。前記構成により、結晶化工程と融解工程の両工程において、熱源機が安定的に稼働するようになり、結晶化操作および融解操作が安定化し、消費エネルギーを低減できるようになる。

[0013] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機から冷熱媒を第１晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記第１晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程と；前記熱源機から温熱媒を第２晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記第２晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；前記熱源機が冷凍機であり；前記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保ち；前記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つものであってもよい。ただし、第１および第２調整手段は、晶析器として第１晶析器を用い、第３および第４調整手段は、晶析器として第２晶析器を用いる。熱源機として冷凍機を採用することで、冷凍機から排出される冷熱媒と温熱媒の両方を（メタ）アクリル酸の製造に用いることが可能となり、（メタ）アクリル酸の製造にかかる消費エネルギーを低減でき、効率的に（メタ）アクリル酸を製造することが可能となる。

[0014] 第１晶析器と第２晶析器を用いる前記実施態様において、第１晶析器から排出された冷熱媒の一部または全部を温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された温熱媒の一部または全部を冷熱媒源に用いることが好ましい。この場合、第１調整手段により第１バッファータンク内に保持された低温の冷熱媒が速やかに消費されにくくなるとともに、第３調整手段により第２バッファータンク内に保持された高温の温熱媒が速やかに消費されにくくなる。従っ

て、第１調整手段と第３調整手段による効果を、より長期にわたり享受することができるようになる。また、バッファータンクの容量を小さくすることが可能となり、建設費を抑えることが可能となる。さらに、熱源機（冷凍機）の稼働を安定化し、熱源機（冷凍機）の消費エネルギーを低減することができる。

[0015] 冷熱媒と温熱媒とを互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が第２晶析器から排出された温熱媒の温度よりも高い場合に、第１晶析器から排出された冷熱媒を前記温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された温熱媒の温度が第１晶析器から排出された冷熱媒の温度よりも低い場合に、第２晶析器から排出された温熱媒を前記冷熱媒源に用いることが好ましい。

[0016] 冷熱媒と温熱媒とを互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が、熱源機（冷凍機）から供給する冷熱媒の温度と温熱媒の温度との間の所定温度よりも高い場合に、第１晶析器から排出された冷熱媒を前記温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された温熱媒の温度が、熱源機（冷凍機）から供給する冷熱媒の温度と温熱媒の温度との間の前記所定温度よりも低い場合に、第２晶析器から排出された温熱媒を前記冷熱媒源に用いることも好ましい。

[0017] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、第１バッファータンクに所定量の冷熱媒が保持され、第２バッファータンクに所定量の温熱媒が保持され、第１バッファータンクに保持された冷熱媒および第２バッファータンクに保持された温熱媒は、上方が高温で下方が低温の温度勾配を有していることが好ましい。前記構成によれば、前記第１～第４調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を一定範囲に保つことが容易となる。

[0018] 熱源機に返送する冷熱媒の温度は、第１バッファータンクに保持された冷熱媒の上方および下方の温度に応じて調整し、熱源機に返送する温熱媒の温度は、第２バッファータンクに保持された温熱媒の上方および下方の温度に応じて調整することが好ましい。前記構成によれば、バッファータンクから

の高温または低温の冷熱媒または温熱媒の排出速度を調整することができ、前記第１～第４調整手段による効果を、より長期にわたり享受できるようになる。

[0019] 前記第１バッファータンクには、上部と下部に冷熱媒が出入りする開口が設けられ、前記上部の開口と前記下部の開口との間の長さが、第１バッファータンクの最大断面長さの１倍以上であり；前記第２バッファータンクには、上部と下部に温熱媒が出入りする開口が設けられ、前記上部の開口と前記下部の開口との間の長さが、第２バッファータンクの最大断面長さの１倍以上であることが好ましい。前記構成によれば、バッファータンク内に保持された冷熱媒または温熱媒が、高さ方向に温度勾配が生じやすくなり、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を一定範囲に保つことが容易となる。

[0020] 本発明の製造方法は、グリセリンまたは２－メチルグリセリンを脱水し（メタ）アクロレインに転化する工程と、（メタ）アクロレインを酸化して（メタ）アクリル酸に転化し、粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程を含むものでもよい。また、本発明の製造方法は、ヒドロキシプロピオン酸または２－メチル－３－ヒドロキシプロピオン酸を脱水して（メタ）アクリル酸に転化し、粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程を含むものでもよい。本発明の製造方法で用いられる粗（メタ）アクリル酸は、このような工程により得られるものでもよい。

[0021] 本発明はまた、本発明の製造方法により得られる（メタ）アクリル酸を含む単量体成分を重合して親水性樹脂または吸水性樹脂を製造する方法も提供する。本発明の製造方法により得られる（メタ）アクリル酸を吸水性樹脂または水溶性樹脂等の親水性樹脂製造用の原料として用いた場合、重合反応の制御がしやすくなり、得られる親水性樹脂の品質が安定し、吸水性能、無機材料分散剤の各種性能が改善される。

[0022] 本発明の晶析システムは、伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；前記熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口とを有する熱源

機と；前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した下方開口とを有している。前記晶析システムを用いれば、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。従って、晶析器で結晶化工程を行う際、熱源機の冷却負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、結晶化操作が安定化し、消費エネルギーが低減できるようになる。

[0023] 本発明の晶析システムは、伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；前記熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する熱源機と；前記温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有していてもよい。前記晶析システムを用いれば、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。従って、晶析器で融解操作を行う際、熱源機の加熱負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、融解操作が安定化し、消費エネルギーが低減できるようになる。

[0024] 本発明の晶析システムは、伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；前記熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口とを有する第１熱源機と；前記熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する第２熱源機と；前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第１バッファータンクと；前記温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第２バッファータンクとを有していてもよい。前記構成によれば、熱源機に返送する冷

熱媒と温熱媒の温度を一定範囲に保つことができ、結晶化と融解の両操作において、熱源機が安定的に稼働するようになり、両操作が安定化し、消費エネルギーを低減できるようになる。

[0025] 本発明の晶析システムは、第１伝熱面を有し、前記第１伝熱面により内部が第１熱媒存在部と第１結晶存在部とに区分された第１晶析器と；第２伝熱面を有し、前記第２伝熱面により内部が第２熱媒存在部と第２結晶存在部とに区分された第２晶析器と；前記第１熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記第１熱媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口と、前記第２熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記第２熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する冷凍機と；前記第１熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記第１熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第１バッファータンクと；前記第２温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記第２熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第２バッファータンクとを有するものであってもよい。熱源機として冷凍機を採用することで、冷凍機から排出される冷熱媒を結晶化操作に用い、温熱媒を融解操作に用いることが可能となり、結晶化と融解にかかる消費エネルギーを低減でき、効率的に結晶化操作および融解操作を行うことが可能となる。

[0026] 本発明の晶析システムで使用される第１バッファータンクおよび第２バッファータンクは、上方開口と下方開口との間の長さが、最大断面長さの１倍以上であることが好ましい。前記構成によれば、バッファータンク内に保持された冷熱媒または温熱媒が、高さ方向に温度勾配が生じやすくなり、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を一定範囲に保つことが容易となる。

発明の効果

[0027] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法および晶析システムによれば、晶析器から熱源機に返送する冷熱媒や温熱媒の温度変動を緩和し、熱源機を安

定的に稼働させ、結晶化操作および／または融解操作が安定化し、消費エネルギーを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]冷熱媒を供給する熱源機と晶析器と第１バッファータンクとを有する晶析システムを表す。

[図2]熱源機に返送する冷熱媒の温度が高い場合の第１バッファータンクの使用方法を表す。

[図3]熱源機に返送する冷熱媒の温度が低い場合の第１バッファータンクの使用方法を表す。

[図4]温熱媒を供給する熱源機と晶析器と第２バッファータンクとを有する晶析システムを表す。

[図5]熱源機に返送する温熱媒の温度が低い場合の第２バッファータンクの使用方法を表す。

[図6]熱源機に返送する温熱媒の温度が高い場合の第２バッファータンクの使用方法を表す。

[図7]２つの熱源機と１つの晶析器と２つのバッファータンクとを有する晶析システムを表す。

[図8]冷凍機と２つの晶析器と２つのバッファータンクとを有する晶析システムを表す。

[図9]冷凍機と３つの晶析器と３つのバッファータンクとを有する晶析システムを表す。

発明を実施するための形態

[0029] 〔１．（メタ）アクリル酸の製造方法〕

本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程（以下、「結晶化工程」と称する場合がある）、および／または、熱源機から温熱媒を晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程（以下、「融解工程」称する場合がある）を有する。

[0030] 結晶化工程では、熱源機から晶析器に供給された冷熱媒により、粗（メタ）アクリル酸溶液が冷却され、（メタ）アクリル酸結晶が得られる。得られた（メタ）アクリル酸結晶は、任意の固液分離手段により結晶を選別あるいは収集してもよく、また、任意の融解方法により結晶を融解してもよい。好ましくは、後述する融解工程により、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する。

[0031] 結晶化工程で結晶化される粗（メタ）アクリル酸溶液は、（メタ）アクリル酸とそれ以外の不純物を含む液体であれば特に限定されない。前記不純物としては、未反応の（メタ）アクリル酸製造原料、捕集液媒体（水など）、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、アセトン、アクロレイン、フルフラール、ホルムアルデヒド等が含まれる。

[0032] 前記粗（メタ）アクリル酸溶液は、（メタ）アクリル酸濃度が８０質量%以上が好ましく、９０質量%以上がより好ましく、９５質量%以上がさらに好ましい。前記（メタ）アクリル酸濃度が８０質量%以上であれば、粗（メタ）アクリル酸溶液を結晶化することが容易となる。なお、前記（メタ）アクリル酸濃度の上限は特に限定されない。

[0033] 融解工程では、熱源機から晶析器に供給された温熱媒により、結晶化した（メタ）アクリル酸が加熱されて、融解する。融解工程で用いられる結晶化した（メタ）アクリル酸は、前記結晶化工程により得られるものであってもよく、任意の結晶化方法により得られるものであってもよい。本発明においては、好ましくは、前記結晶化工程により得られた（メタ）アクリル酸結晶を、融解工程において融解する。

[0034] 結晶化した（メタ）アクリル酸を加熱して融解する際、得られる（メタ）アクリル酸融解液の純度を上げることを目的に、結晶化した（メタ）アクリル酸を部分的に融解し、結晶間や結晶表面に存在する不純物を洗い流す操作として発汗操作を行う場合があるが、本発明においては、当該操作も融解工程に含まれる。

[0035] 本発明の製造方法では、結晶化工程と融解工程を交互に複数回繰り返し、

より純度の高い（メタ）アクリル酸を得てもよい。

[0036] 本発明の製造方法で用いられる熱源機は、冷熱媒を冷却し、および／または、温熱媒を加熱するものであれば、特に限定されない。熱源機が、冷熱媒または温熱媒のいずれか一方を供給するものである場合は、熱源機としては、冷熱媒を供給する冷熱媒用熱源機と、温熱媒を供給する温熱媒用熱源機とを用いる。熱源機としては、例えば、熱源として蒸気や液化ガスが用いられる多管式熱交換器が示される。

[0037] 熱源機としては、冷熱媒を冷却すると同時に、温熱媒を加熱するものであってもよい。このような熱源機としては、冷凍機を採用することができ、具体的には、冷熱媒を供給する熱源機と温熱媒を供給する熱源機として、冷熱媒と温熱媒とを同時に供給する冷凍機を用いることが好ましい。冷凍機としては、吸収式冷凍機（アンモニア吸収式、水－臭化リチウム式等）、圧縮式冷凍機、吸着式冷凍機等を使用できる。熱源機として冷凍機を用いることにより、冷凍機からの冷熱と温熱の両方を有効活用することができ、熱源機の消費エネルギーを低減することができる。

[0038] 冷熱媒および温熱媒は、（メタ）アクリル酸を製造するに当たり、熱源機と晶析器で液体状態を維持するものであれば特に限定されない。冷熱媒と温熱媒とは同一であっても異なっていてもよい。例えば冷熱媒と温熱媒とが同一のものである場合、冷熱媒と温熱媒としては、エチレングリコール水溶液、グリセリン水溶液、メタノール水溶液等が示される。例えば、後述するように、冷熱媒の一部または全部を温熱媒源に用い、温熱媒の一部または全部を冷熱媒源に用いる場合は、冷熱媒と温熱媒とが同一のものであることが好ましい。

[0039] 本発明の製造方法が結晶化工程を有する場合、本発明の製造方法は、熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と、前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有する。熱源機に返送された冷熱媒は、熱源機で冷却され、再び晶析器に供給される。

[0040] 熱源機から排出される冷熱媒の温度は、粗（メタ）アクリル酸溶液の融点未満であれば特に限定されない。粗（メタ）アクリル酸溶液の融点は、（メタ）アクリル酸濃度および不純物組成に応じて変化する。例えば、アクリル酸濃度８０質量％～９５質量％でその他の不純物の大半が水である粗アクリル酸溶液であれば、融点は概ね－５℃超、１３．５℃以下となる。

[0041] 熱源機から排出される冷熱媒の温度は、好ましくは－５℃以下であり、より好ましくは－１０℃以下であり、また－４０℃以上が好ましく、－３０℃以上がより好ましい。前記のように、冷凍機から排出される冷熱媒の温度の上限は、粗（メタ）アクリル酸溶液の融点未満であればよいが、結晶化に必要な冷熱媒の量が増えすぎたり、晶析器や冷熱媒配管等の大きさが大きくなりすぎないようにするためには、熱源機から排出される冷熱媒の温度は－５℃以下であることが好ましい。一方、熱源機から排出される冷熱媒の温度が－４０℃未満の場合は、熱源機での冷却負荷が増え、高仕様の熱源機が必要となったり、熱源機の消費エネルギーが増大するおそれがあるため、熱源機から排出される冷熱媒の温度は－４０℃以上であることが好ましい。

[0042] 前記説明は、熱源機から排出される冷熱媒が１種類の場合についてであったが、熱源機から排出される冷熱媒は、互いに異なる温度を有する２種類以上であってもよい。例えば、熱源機から排出される冷熱媒が第１冷熱媒と、第１冷熱媒より低温の第２冷熱媒の２種類である場合、第１冷熱媒の温度は好ましくは－１５℃以上、－５℃以下であり、第２冷熱媒の温度は好ましくは－４０℃以上、－１５℃未満である。この場合、結晶化工程では、第１冷熱媒を晶析器に供給した後、第１冷熱媒より低温の第２冷熱媒を晶析器に供給することが好ましい。このように第１冷熱媒と第２冷熱媒を用いることにより、（メタ）アクリル酸結晶の純度を高めやすくなり、また熱源機の消費エネルギーをより低減することができるようになる。

[0043] 本発明の製造方法が融解工程を有する場合、本発明の製造方法は、熱源機から温熱媒を晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と、前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有す

る。熱源機に返送された温熱媒は、熱源機で加熱され、再び晶析器に供給される。

[0044] 熱源機から排出される温熱媒の温度は、結晶化した（メタ）アクリル酸の融点超であれば特に限定されない。熱源機から排出される温熱媒の温度は、好ましくは２０℃以上であり、より好ましくは３０℃以上であり、また４５℃以下が好ましく、４０℃以下がより好ましい。前記のように、冷凍機から排出される温熱媒の温度の下限は、結晶化した（メタ）アクリル酸の融点超であればよいが、融解に必要な温熱媒の量が増えすぎたり、晶析器や温熱媒配管等の大きさが大きくなりすぎないようにするためには、熱源機から排出される温熱媒の温度は２０℃以上であることが好ましい。一方、熱源機から排出される温熱媒の温度が４５℃を超える場合は、晶析器において（メタ）アクリル酸の重合反応が起こり、操作の継続が困難になったり、得られる（メタ）アクリル酸の純度や収率が落ちるおそれがある。また、熱源機での加熱負荷が増え、高仕様の熱源機が必要となったり、熱源機の消費エネルギーが増大するおそれがある。そのため、熱源機から排出される温熱媒の温度は４５℃以下であることが好ましい。熱源機から排出される温熱媒も、互いに異なる温度を有する２種類以上であってもよい。

[0045] 熱源機から排出される冷熱媒または温熱媒の温度は、一定範囲に保たれていることが好ましく、前記温度範囲は、３．０℃以内が好ましく、１．０℃以内がより好ましい。また、熱源機から排出される冷熱媒または温熱媒の流量は、一定範囲に保たれていることが好ましい。熱源機から排出される冷熱媒または温熱媒の温度と流量が一定範囲に保たれていれば、晶析器での結晶化操作や融解操作が安定して行われやすくなる。また、後述するように熱源機に返送される冷熱媒または温熱媒の温度が一定範囲に保たれることと相まって、熱源機の冷却または加熱負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定稼働し、消費エネルギーを低減することができる。熱源機から排出される冷熱媒または温熱媒の流量は、熱源機から排出される冷熱媒または温熱媒の温度、粗（メタ）アクリル酸溶液や結晶化した（メタ）アク

リル酸の量や温度等に応じて、適宜設定される。

[0046] 本発明の製造方法が、結晶化工程と融解工程とを有する場合、結晶化工程で用いられる熱源機と融解工程で用いられる熱源機とは、同一であっても異なっていてもよい。

[0047] 本発明の製造方法で用いられる晶析器は、（メタ）アクリル酸が結晶化するものであれば特に限定されない。本発明の製造方法が結晶化工程を有する場合、晶析器には熱源機から冷熱媒が供給され、その結果、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸が結晶化する。本発明の製造方法が融解工程を有する場合、晶析器には熱源機から温熱媒が供給され、その結果、結晶化した（メタ）アクリル酸が融解する。

[0048] 本発明の製造方法で用いられる晶析器は、伝熱面を有することが好ましい。この場合、晶析器は、伝熱面により、冷熱媒または温熱媒が供給される部分（熱媒存在部）と、粗（メタ）アクリル酸溶液および／または（メタ）アクリル酸結晶が存在する部分（結晶存在部）とに区分されていることが好ましい。晶析器が伝熱面を有するものである場合、結晶化工程では、晶析器に冷熱媒が供給されるとともに、晶析器に粗（メタ）アクリル酸溶液が供給され、伝熱面を介して冷熱媒により粗（メタ）アクリル酸溶液が冷却され、（メタ）アクリル酸が結晶化する。融解工程では、晶析器に温熱媒が供給され、結晶化した（メタ）アクリル酸が伝熱面を介して温熱媒により加熱され、融解する。

[0049] 伝熱面を有する晶析器としては、一般に熱交換器として用いられる装置を採用することができ、特に液体同士で熱交換を行う熱交換器として用いられる装置を採用することが好ましい。例えば、一枚のプレートが配置され、または複数枚のプレートが間隔を隔てて積層され、熱媒存在部と結晶存在部とがプレートを介して交互に配置されたプレート式熱交換器；複数本の管が容器内に配列され、管の内外で熱交換を行う多管式（シェル・アンド・チューブ式）熱交換器；外管の中に内管が配置され、内管の内外で熱交換を行う二重管式熱交換器；一本の管がコイル状に容器内に配置され、管の内外で熱交

換を行うコイル式熱交換器；断面が二分された中心管に２枚の伝熱板を渦巻き状に巻き、２つの渦巻き状の流路が形成されたスパイラル式熱交換器等を採用することができる。なお、多管式熱交換器、二重管式熱交換器、コイル式熱交換器、スパイラル式熱交換器で用いられる管の断面形状は特に限定されない。

[0050] 結晶化工程では、晶析器に供給された冷熱媒は、粗（メタ）アクリル酸溶液と熱交換され、粗（メタ）アクリル酸溶液から受熱することにより、加熱される。結晶化工程では、晶析器へ供給される冷熱媒の温度と流量が一定の場合、結晶化工程初期では晶析器から排出される冷熱媒の温度が高くなり、結晶化が進むにつれて晶析器から排出される冷熱媒の温度が低くなる。晶析器から排出される冷熱媒の温度は、条件により異なるものの、例えば、５０℃程度の差が生じ得る。従って、晶析器から排出される冷熱媒をそのまま熱源機に返送する場合、熱源機に返送される冷熱媒の温度が大きく変動することとなり、熱源機の冷却負荷が変動する。その結果、熱源機の稼働が不安定になり、結晶化操作が不安定化したりし、熱源機の消費エネルギーが増大する。

[0051] 融解工程では、晶析器に供給された温熱媒は、結晶化した（メタ）アクリル酸と熱交換され、結晶化した（メタ）アクリル酸に放熱することにより、冷却される。融解工程では、晶析器への供給される温熱媒の温度と流量が一定の場合、融解工程初期では晶析器から排出される温熱媒の温度が低くなり、融解が進むにつれて晶析器から排出される温熱媒の温度が高くなる。晶析器から排出される温熱媒の温度は、条件により異なるものの、例えば、５０℃程度の差が生じ得る。従って、晶析器から排出される温熱媒をそのまま熱源機に返送する場合、熱源機に返送される温熱媒の温度が大きく変動することとなり、熱源機の加熱負荷が変動する。その結果、熱源機の稼働が不安定になり、融解操作が不安定化したり、熱源機の消費エネルギーが増大する。

[0052] 熱源機に返送される冷熱媒または温熱媒の温度の変動が大きくなることにより、熱源機の稼働が不安定になったり、熱源機の消費エネルギーが増大す

ることの理由は、次のように説明される。熱源機は一般に、その仕様に応じ、効率的に冷却または加熱できる負荷範囲を有している。しかし、熱源機に返送される冷熱媒または温熱媒の温度が大きく変動すると、非効率的な負荷範囲で熱源機を稼働しなくてはならない場合が生じ、消費エネルギーが増大する。また、非効率的な負荷範囲で熱源機を稼働させると、熱源機の稼働も不安定になりやすくなる。さらに、熱源機は一般に、冷熱媒の冷却負荷または温熱媒の加熱負荷の最大値に基づき選定されるが、熱源機に返送される冷熱媒または温熱媒の温度が大きく変動する場合は、前記温度が一定の場合よりも、より冷却または加熱能力の高い高仕様の熱源機が必要となる。この場合、熱源機の設備がより大がかりとなるばかりでなく、低負荷運転への対応がより困難となる。

[0053] そこで、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法では、晶析器から排出される冷熱媒または温熱媒の温度の変動に関わらず、熱源機に返送される冷熱媒または温熱媒の温度の変動範囲を小さくするために、下記の第１～第４調整手段を設けている。具体的には、結晶化工程では、第１バッファータンクを設け、第１または第２調整手段により熱源機に返送される冷熱媒の温度を一定範囲に保ち、融解工程では、第２バッファータンクを設け、第３または第４調整手段により熱源機に返送される温熱媒の温度を一定範囲に保っている。

[0054] 本発明では、冷熱媒を貯めるバッファータンクを第１バッファータンクと称し、温熱媒を貯めるバッファータンクを第２バッファータンクと称する。また、第１バッファータンクと第２バッファータンクをまとめて、バッファータンクと称する。

[0055] バッファータンクは、冷熱媒または温熱媒を貯留できるものであればよい。バッファータンクには、所定量の冷熱媒または温熱媒が保持され、バッファータンクに保持された冷熱媒または温熱媒は、上方が高温で下方が低温の温度勾配を有していることが好ましい。バッファータンクに保持される冷熱媒または温熱媒の量は、熱源機から排出される冷熱媒や温熱媒の温度や量、

熱源機の能力、晶析器に供給される粗（メタ）アクリル酸溶液の温度や量、バッファータンクに保持される冷熱媒や温熱媒の温度等に基づき適宜決められる。

[0056] バッファータンクの上部と下部とには、冷熱媒または温熱媒を出し入れするための開口が設けられる。バッファータンクは、上部の開口と下部の開口との間の長さが、バッファータンクの最大断面長さの１倍以上であることが好ましく、２倍以上であることがより好ましく、４倍以上であることがさらに好ましく、その結果、バッファータンク内に保持された冷熱媒または温熱媒が、高さ方向に温度勾配が生じやすくなり、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を一定範囲に保つことが容易となる。バッファータンクの形状の詳細については、後述する。

[0057] 以下、本発明の理解を容易にするために、図面を用いて本発明を説明するが、本発明は図面に示された実施態様に限定されるものではない。

[0058] 結晶化工程における第１バッファータンクの使い方、および第１調整手段、第２調整手段について、図１～図３を用いて説明する。

[0059] 図１は、熱源機と晶析器と第１バッファータンクとをつなぐ流路を示している。熱源機４から排出された冷熱媒は、晶析器１に供給され、晶析器１内で熱交換された後、晶析器１から排出され、熱源機４に返送される。第１バッファータンク５は、上方開口５ａが、晶析器１の熱媒排出口２ｂと、熱源機４の冷熱媒返送口４ｂとに連通している。また、第１バッファータンク５は、下方開口５ｂが、熱源機４の冷熱媒供給口４ａおよび／または晶析器１の熱媒排出口２ｂ、ならびに熱源機４の冷熱媒返送口４ｂとに連通している。

[0060] 第１調整手段について、図２を用いて説明する。第１調整手段は、結晶化工程において、熱源機に返送される冷熱媒の温度が高い場合に採用される。

[0061] 例えば、結晶化工程初期では、晶析器１から排出される冷熱媒の温度が高くなりやすく、晶析器１から排出される冷熱媒をそのまま熱源機４に返送すると、熱源機４には高温の冷熱媒が返送されることとなる。この場合、バル

ブ等により流路１６の流量を減らすことにより、晶析器１から熱源機４に返送する冷熱媒の少なくとも一部を流路１５を通して第１バッファータンク５の上部に供給する。第１バッファータンク５には、上方が高温で下方が低温の温度勾配を有する冷熱媒が所定量保持されているため、高温の冷熱媒が第１バッファータンク５の上方開口５ａから供給されると、第１バッファータンク５内の冷熱媒の温度勾配を維持するように、高温の冷熱媒が第１バッファータンク５の上方に貯められることとなる。一方、第１バッファータンク５の下方開口５ｂからは、低温の冷熱媒が排出される。この際、第１バッファータンク５内の冷熱媒の量は一定に保たれることが好ましく、従って、第１バッファータンク５の下部から排出される冷熱媒の量は、上部に供給される冷熱媒の量と等しいことが好ましい。第１バッファータンク５の下部から排出された低温の冷熱媒は、それ単独で、または流路１６を通って運ばれた晶析器１から排出された冷熱媒と合わさって、熱源機４に返送される。また、第１バッファータンク５の下部から排出された低温の冷熱媒には、流路１２を通って熱源機４から排出された冷熱媒の一部が合わさってもよい。従って、熱源機４には、晶析器１から排出された冷熱媒よりも低温に調整された冷熱媒が返送されることとなる。

[0062] 第２調整手段について、図３を用いて説明する。第２調整手段は、結晶化工程において、熱源機に返送される冷熱媒の温度が低い場合に採用される。

[0063] 例えば、結晶化工程終期では、晶析器１から排出される冷熱媒の温度が低くなりやすく、晶析器１から排出される冷熱媒をそのまま熱源機４に返送すると、熱源機４には低温の冷熱媒が返送されることとなる。この場合、バルブ等により流路１１の流量を減らし、その少なくとも一部を流路１２に流すことにより、熱源機４から晶析器１に供給する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部に供給する。あるいは、流路１３の流量を減らし、その少なくとも一部を流路１４に流すことにより、晶析器１から熱源機４に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部に供給する。第１バッファータンク５には、上方が高温で下方が低温の温度勾配

を有する冷熱媒が所定量保持されているため、低温の冷熱媒が第１バッファータンク５の下方開口５ｂから供給されると、第１バッファータンク５内の冷熱媒の温度勾配を維持するように、低温の冷熱媒が第１バッファータンク５の下方に貯められることとなる。一方、第１バッファータンク５の上方開口５ａからは、高温の冷熱媒が排出される。この際、第１バッファータンク５内の冷熱媒の量は一定に保たれることが好ましく、従って、第１バッファータンク５の上部から排出される冷熱媒の量は、下部に供給される冷熱媒の量と等しいことが好ましい。第１バッファータンク５の上部から排出された高温の冷熱媒は、それ単独で、または流路１３を通って運ばれた晶析器１から排出された冷熱媒と合わさって、熱源機４に返送される。従って、熱源機４には、晶析器１から排出された冷熱媒よりも高温に調整された冷熱媒が返送されることとなる。なお、第１バッファータンク５の上部から排出された高温の冷熱媒には、流路１２，１７を通って熱源機４から排出された冷熱媒の一部が合わさってもよい。

[0064] 第２調整手段によれば、第１バッファータンク５の下部へ供給される冷熱媒は、熱源機４から晶析器１に供給する冷熱媒の少なくとも一部、および／または、晶析器１から熱源機４に返送する冷熱媒の少なくとも一部となるが、好ましくは、熱源機４から晶析器１に供給する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部へ供給する。熱源機４から晶析器１に供給する冷熱媒は、晶析器１から熱源機４に返送する冷熱媒よりも低温であるため、第１バッファータンク５の下方に貯められる冷熱媒の単位容量当たりの冷熱保持量がより増大し、効率的に低温の冷熱媒を貯めることができるようになる。また、晶析器１から熱源機４に返送する冷熱媒は結晶化の進行度合により温度が変化するが、熱源機４から晶析器１に供給する冷熱媒の温度はほぼ一定であるため、第１バッファータンク５の下方に貯められる冷熱媒の温度制御が容易となる。

[0065] 結晶化工程では、熱源機４に返送される冷熱媒の温度が、熱源機４の効率的な運転が可能な温度である場合には、第１バッファータンク５が使われな

い状態があってもよい。すなわち、結晶化工程では、第１および第２調整手段を採用せずに、晶析器１から排出された冷熱媒を直接熱源機４に返送する状態があってもよい。

[0066] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法によれば、第１および第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。本発明の製造方法においては、熱源機に返送される冷熱媒の温度の変動は、３．０℃以内であることが好ましく、１．０℃以内であることがより好ましく、０．５℃以内であることがさらに好ましい。熱源機に返送される冷熱媒の温度の変動が３．０℃以内であれば、熱源機の冷却負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、消費エネルギーが低減されるようになる。

[0067] 次に、融解工程における第２バッファータンクの使い方、および第３調整手段、第４調整手段について、図４～図６を用いて説明する。

[0068] 図４は、熱源機と晶析器と第２バッファータンクとをつなぐ流路を示している。熱源機４から排出された温熱媒は、晶析器１に供給され、晶析器１内で熱交換された後、晶析器１から排出され、熱源機４に返送される。第２バッファータンク６は、上方開口６ａが、熱源機４の温熱媒供給口４ｃおよび／または晶析器１の熱媒排出口２ｂ、ならびに熱源機４の温熱媒返送口４ｄとに連通している。また、第２バッファータンク６は、下方開口６ｂが、晶析器１の熱媒排出口２ｂと熱源機４の温熱媒返送口４ｄとに連通している。

[0069] 第３調整手段について、図５を用いて説明する。第３調整手段は、融解工程において、熱源機に返送される温熱媒の温度が低い場合に採用される。

[0070] 例えば、融解工程初期では、晶析器１から排出される温熱媒の温度が低くなりやすく、晶析器１から排出される温熱媒をそのまま熱源機４に返送すると、熱源機４には低温の温熱媒が返送されることとなる。この場合、バルブ等により流路２５の流量を減らすことにより、晶析器１から熱源機４に返送する温熱媒の少なくとも一部を流路２６を通して第２バッファータンク６の下部に供給する。第２バッファータンク６には、上方が高温で下方が低温の

温度勾配を有する温熱媒が所定量保持されているため、低温の温熱媒が第２バッファータンク６の下方開口６ｂから供給されると、第２バッファータンク６内の温熱媒の温度勾配を維持するように、低温の温熱媒が第２バッファータンク６の下方に貯められることとなる。一方、第２バッファータンク６の上方開口６ａからは、高温の温熱媒が排出される。この際、第２バッファータンク６内の温熱媒の量は一定に保たれることが好ましく、従って、第２バッファータンク６の上部から排出される温熱媒の量は、下部に供給される温熱媒の量と等しいことが好ましい。第２バッファータンク６の上部から排出された高温の温熱媒は、それ単独で、または流路２５を通って運ばれた晶析器１から排出された温熱媒と合わさって、熱源機４に返送される。また、第２バッファータンク６の上部から排出された高温の温熱媒には、流路２２を通って熱源機４から排出された温熱媒の一部が合わさってもよい。従って、熱源機４には、晶析器１から排出された温熱媒よりも高温に調整された温熱媒が返送されることとなる。

[0071] 第４調整手段について、図６を用いて説明する。第４調整手段は、融解工程において、熱源機に返送される温熱媒の温度が高い場合に採用される。

[0072] 例えば、融解工程終期では、晶析器１から排出される温熱媒の温度が高くなりやすく、晶析器１から排出される温熱媒をそのまま熱源機４に返送すると、熱源機４には高温の温熱媒が返送されることとなる。この場合、バルブ等により流路２１の流量を減らし、その少なくとも一部を流路２２に流すことにより、熱源機４から晶析器１に供給する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部に供給する。あるいは、流路２４の流量を減らし、その少なくとも一部を流路２３に流すことにより、晶析器１から熱源機４に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部に供給する。第２バッファータンク６には、下方が低温で上方が高温の温度勾配を有する温熱媒が所定量保持されているため、高温の温熱媒が第２バッファータンク６の上方開口６ａから供給されると、第２バッファータンク６内の温熱媒の温度勾配を維持するように、高温の温熱媒が第２バッファータンク６

の上方に貯められることとなる。一方、第２バッファータンク６の下方開口６ｂからは、低温の温熱媒が排出される。この際、第２バッファータンク６内の温熱媒の量は一定に保たれることが好ましく、従って、第２バッファータンク６の下部から排出される温熱媒の量は、上部に供給される温熱媒の量と等しいことが好ましい。第２バッファータンク６の下部から排出された低温の温熱媒は、それ単独で、または流路２４を通って運ばれた晶析器１から排出された温熱媒と合わさって、熱源機４に返送される。従って、熱源機４には、晶析器１から排出された温熱媒よりも低温に調整された温熱媒が返送されることとなる。なお、第２バッファータンク６の下部から排出された低温の温熱媒には、流路２２，２７を通って熱源機４から排出された温熱媒の一部が合わさってもよい。

[0073] 第４調整手段によれば、第２バッファータンク６の上部へ供給される温熱媒は、熱源機４から晶析器１に供給する温熱媒の少なくとも一部、および／または、晶析器１から熱源機４に返送する温熱媒の少なくとも一部となるが、好ましくは、熱源機４から晶析器１に供給する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する。熱源機４から晶析器１に供給する温熱媒は、晶析器１から熱源機４に返送する温熱媒よりも高温であるため、第２バッファータンク６の上方に貯められる温熱媒の単位容量当たりの温熱保持量がより増大し、効率的に高温の温熱媒を貯めることができるようになる。また、晶析器１から熱源機４に返送する温熱媒は融解の進行度合により温度が変化するが、熱源機４から晶析器１に供給する温熱媒の温度はほぼ一定であるため、第２バッファータンク６の上方に貯められる温熱媒の温度制御が容易となる。

[0074] 融解工程では、熱源機４に返送される温熱媒の温度が、熱源機４の効率的な運転が可能な温度である場合には、第２バッファータンク６が使われない状態があってもよい。すなわち、融解工程では、第３および第４調整手段を採用せずに、晶析器１から排出された温熱媒を直接熱源機４に返送する状態があってもよい。

[0075] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法によれば、第３および第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことができる。本発明の製造方法においては、熱源機に返送される温熱媒の温度の変動は、３．０℃以内であることが好ましく、１．０℃以内であることがより好ましく、０．５℃以内であることがさらに好ましい。熱源機に返送される温熱媒の温度の変動が３．０℃以内であれば、熱源機の加熱負荷が一定範囲に保たれやすくなり、その結果、熱源機が安定的に稼働し、消費エネルギーが低減されるようになる。

[0076] バッファータンクには、上下方向に複数の温度測定手段を設け、バッファータンク内の低温と高温の冷熱媒量または温熱媒量を把握できるようにすることが好ましい。そして、バッファータンクに保持された冷熱媒または温熱媒の上方および下方の温度に応じて、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を調整することが好ましい。熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度の調整は、熱源機の運転が不安定になったり、極端に消費エネルギーが増大しない範囲で行うことが好ましい。なお、前記温度測定手段としては、温度計等、公知の温度測定手段を採用すればよい。

[0077] バッファータンクに保持された低温の冷熱媒または温熱媒がなくなり、急に高温の冷熱媒または温熱媒が熱源機に返送されたり、バッファータンクに保持された高温の冷熱媒または温熱媒がなくなり、急に低温の冷熱媒または温熱媒が熱源機に返送されたりすると、熱源機の運転が極めて不安定になる。従って、バッファータンク内の冷熱媒または温熱媒の上下方向の温度分布を計測することで、低温の冷熱媒または温熱媒がなくなる前に、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を高く調整し、バッファータンクからの低温の冷熱媒または温熱媒の排出速度を落とすことが好ましい。あるいは、高温の冷熱媒または温熱媒がなくなる前に、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を低く調整し、バッファータンクからの高温の冷熱媒または温熱媒の排出速度を落とすようにすることが好ましい。

[0078] 具体的には、バッファータンクに保持された冷熱媒または温熱媒の下方の

温度が所定値を超えた場合に、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を高く調整し、バッファータンクに保持された冷熱媒または温熱媒の上方の温度が所定値を下回った場合に、熱源機に返送する冷熱媒または温熱媒の温度を低く調整することが好ましい。その結果、前記第１～第４調整手段による効果を、より長期にわたり享受できるようになる。

[0079] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、前記結晶化工程と前記融解工程とを有するものであってもよい。この場合、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程と；熱源機から温熱媒を前記晶析器に供給し、前記（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有する。この際、冷凍機に返送される冷熱媒は、前記第１または第２調整手段より温度が一定範囲に保たれ、冷凍機に返送される温熱媒は、前記第３または第４調整手段により温度が一定範囲に保たれる。なお、結晶化工程で使用される熱源機と、融解工程で使用される熱源機とは、同一であっても異なっていてもよい。

[0080] 図７には、結晶化工程と融解工程とを有し、結晶化工程で使用される熱源機と、融解工程で使用される熱源機とが異なる（メタ）アクリル酸の製造方法について示す。図７には、冷熱媒を冷却する第１熱源機４Ａと、温熱媒を加熱する第２熱源機４Ｂとが示されている。第１熱源機４Ａは、冷熱媒供給口４Ａａと冷熱媒返送口４Ａｂとを有し、第２熱源機４Ｂは、温熱媒供給口４Ｂｃと温熱媒返送口４Ｂｄとを有している。

[0081] 図７では、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、第１熱源機４Ａから冷熱媒を晶析器１に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記晶析器１から冷熱媒を排出し、前記第１熱源機４Ａに返送する工程と；第２熱源機４Ｂから温熱媒を前記晶析器１に供給し、前記（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記晶析器１から温熱媒を排出し、前記第２熱源機４Ｂに返送する工程とを有している。図７に示し

た実施態様では、晶析器１において、結晶化工程と融解工程とが交互に行われる。すなわち、晶析器１には、冷熱媒と温熱媒とが同時に供給されることはない。

[0082] 熱源機４Ａに返送される冷熱媒は、第１バッファータンク５を用いた前記前記第１または第２調整手段より温度が一定範囲に保たれ、熱源機４Ｂに返送される温熱媒は、第２バッファータンク６を用いた前記第３または第４調整手段により温度が一定範囲に保たれる。なお、図７では、第２調整手段について、晶析器１から第１熱源機４Ａに返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部へ供給する流路を省略し、第４調整手段について、晶析器１から第２熱源機４Ｂに返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0083] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、熱源機として冷凍機を用いる場合、冷凍機から冷熱媒を第１晶析器に供給し、第１晶析器で結晶化工程を行うと同時に、前記冷凍機から温熱媒を第２晶析器に供給し、第２晶析器で融解工程を行うようにしてもよい。これについて、図８を用いて説明する。

[0084] 冷凍機７は、冷熱媒供給口７ａから冷熱媒を供給し、冷熱媒返送口７ｂを通って冷熱媒が返送され、温熱媒供給口７ｃから温熱媒を供給し、温熱媒返送口７ｄを通って温熱媒が返送される。図８では、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、冷凍機７から冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記第１晶析器１Ａから冷熱媒を排出し、前記冷凍機７に返送する工程と；前記冷凍機７から温熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記第２晶析器１Ｂから温熱媒を排出し、前記冷凍機７に返送する工程とを有している。

[0085] 冷凍機７に返送される冷熱媒は、第１バッファータンク５を用いた前記第１または第２調整手段より温度が一定範囲に保たれ、冷凍機７に返送される温熱媒は、第２バッファータンク６を用いた前記第３または第４調整手段により温度が一定範囲に保たれる。なお、図８では、第２調整手段について、

晶析器から冷凍機７に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部へ供給する流路を省略し、第４調整手段について、晶析器から冷凍機７に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0086] 第１晶析器１Ａで結晶化工程が終了し、第２晶析器１Ｂで融解工程が終了した後は、流路３１により、冷熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、温熱媒を第１晶析器１Ａに供給するとともに、流路３２により、第２晶析器１Ｂから排出される冷熱媒を冷凍機７の冷熱媒返送口７ｂに返送し、第１晶析器１Ａから排出される温熱媒を冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送することが好ましい。すなわち、冷凍機７から温熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、第１晶析器１Ａで融解工程を行い、第１晶析器１Ａから温熱媒を排出し冷凍機７に返送するとともに、冷凍機７から冷熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、第２晶析器１Ｂで結晶化工程を行い、第２晶析器１Ｂから冷熱媒を排出し冷凍機７に返送することが好ましい。なお、図８において、流路３１，３２には、各々、冷熱媒用の流路と温熱媒用の流路が設けられている。

[0087] 図８に示した実施態様によれば、冷凍機７から排出される冷熱媒と温熱媒の両方を（メタ）アクリル酸の製造に用いることが可能となり、（メタ）アクリル酸の製造にかかる消費エネルギーを低減できる。また、冷凍機７と、第１晶析器１Ａと第２晶析器１Ｂと、第１バッファータンク５と第２バッファータンク６とを組み合わせることで、効率的に（メタ）アクリル酸を製造することが可能となる。

[0088] 図８に示した実施態様のように、冷凍機７から冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し第１晶析器１Ａで結晶化工程を行うと同時に、冷凍機７から温熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し第２晶析器１Ｂで融解工程を行う場合、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、第１晶析器１Ａから排出された冷熱媒の一部または全部を第２晶析器１Ｂに供給する温熱媒源に用い、第２晶析器１Ｂから排出された温熱媒の一部または全部を第１晶析器１Ａに供給する冷熱媒源に用いてもよい。詳細には、第１晶析器１Ａから排出された冷熱媒の温度

が高い場合には、冷熱媒を流路３２を通して冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、第２晶析器１Ｂから排出された温熱媒の温度が低い場合には、温熱媒を流路３２を通して冷凍機７の冷熱媒返送口７ｂに返送してもよい。この際、第１晶析器１Ａから排出された高温の冷熱媒は、第２バッファータンク６を介して冷凍機７に返送することが好ましく、第２晶析器１Ｂから排出された低温の温熱媒は、第１バッファータンク５を介して冷凍機７に返送することが好ましい。これについて、以下に詳しく説明する。

[0089] 結晶化工程の初期では、第１晶析器から排出される冷熱媒の温度が高くなりやすい。また、結晶化工程の前に第１晶析器で融解工程が行われていたような場合は、融解工程で用いられた高温の温熱媒の影響により、第１晶析器内に高温の余熱が残留する。その結果、結晶化工程の初期は、第１晶析器から排出される冷熱媒の温度が高くなりやすくなる。この場合、あまりにも冷熱媒の温度が高いと、第１調整手段により第１バッファータンク内に保持された低温の冷熱媒が速やかに消費され、熱源機（冷凍機）に返送される冷熱媒の温度を一定範囲に保つことが困難になるおそれがある。その結果、熱源機（冷凍機）の稼働が不安定になったり、熱源機の消費エネルギーが増大したりする。

[0090] 融解工程の初期では、第２晶析器から排出される温熱媒の温度が低くなりやすい。また、融解工程の前に第２晶析器で結晶化工程が行われていたような場合は、結晶化工程で用いられた低温の冷熱媒の影響により、第２晶析器内に低温の余熱が残留する。その結果、融解工程の初期は、第２晶析器から排出される温熱媒の温度が低くなりやすくなる。この場合、あまりにも温熱媒の温度が低いと、第３調整手段により第２バッファータンク内に保持された高温の温熱媒が速やかに消費され、熱源機（冷凍機）に返送される温熱媒の温度を一定範囲に保つことが困難になるおそれがある。その結果、熱源機（冷凍機）の稼働が不安定になったり、熱源機の消費エネルギーが増大したりする。

[0091] 従ってこのような場合、第１晶析器から排出された高温の冷熱媒を第２晶

析器に供給する温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された低温の温熱媒を第１晶析器に供給する温熱媒源に用いることが好ましい。その結果、第１調整手段と第３調整手段による効果を、より長期にわたり享受することができるようになる。また、バッファータンクの容量を小さくすることが可能となり、建設費を抑えることが可能となる。さらに、熱源機（冷凍機）の稼働を安定化し、熱源機（冷凍機）の消費エネルギーを低減することができる。

[0092] 第１晶析器１Ａから排出された高温の冷熱媒は、流路３２を通して冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、温熱媒源として用いることが好ましい。第１晶析器１Ａから排出された高温の冷熱媒は、第２バッファータンク６を介して温熱媒返送口７ｄに返送することが好ましい。なお、第１晶析器１Ａから排出された冷熱媒は、温度によっては、第２バッファータンク６を介さずに温熱媒返送口７ｄに直接返送してもよい。第１晶析器１Ａから排出された高温の冷熱媒は、温度に応じて、第２バッファータンク６の上部に供給してもよく、第２バッファータンク６の下部に供給してもよい。また、第１晶析器１Ａから排出された高温の冷熱媒の一部を第２バッファータンク６に供給し、残部を温熱媒返送口７ｄに直接返送してもよい。

[0093] 第２晶析器１Ｂから排出された低温の温熱媒は、流路３２を通して冷凍機７の冷熱媒返送口７ｂに返送し、冷熱媒源として用いることが好ましい。第２晶析器１Ｂから排出された低温の温熱媒は、第１バッファータンク５を介して冷熱媒返送口７ｂに返送することが好ましい、なお、第２晶析器１Ｂから排出された温熱媒は、温度によっては、第１バッファータンク５を介さずに冷熱媒返送口７ｂに直接返送してもよい。第２晶析器１Ｂから排出された低温の温熱媒は、温度に応じて、第１バッファータンク５の上部に供給してもよく、第１バッファータンク５の上部に供給してもよい。また、第２晶析器１Ｂから排出された低温の温熱媒の一部を第１バッファータンク５に供給し、残部を冷熱媒返送口７ｂに直接返送してもよい。

[0094] 冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が第２晶析器から排出された温熱媒の温度

よりも高い場合に、第１晶析器から排出された冷熱媒を温熱媒源に用い；第２晶析器から排出された温熱媒の温度が第１晶析器から排出された冷熱媒の温度よりも低い場合に、第２晶析器から排出された温熱媒を冷熱媒源に用いることが好ましい（相互利用基準１）。

[0095] 冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が、熱源機（冷凍機）から供給する冷熱媒の温度と熱源機（冷凍機）から供給する温熱媒の温度との間の所定温度Ｔａよりも高い場合に、第１晶析器から排出された冷熱媒を温熱媒源に用い；第２晶析器から排出された温熱媒の温度が、熱源機（冷凍機）から供給する冷熱媒の温度と熱源機（冷凍機）から供給する温熱媒の温度との間の所定温度Ｔａよりも低い場合に、第２晶析器から排出された温熱媒を冷熱媒源に用いることも好ましい（相互利用基準２）。なお、冷熱媒の温度と温熱媒の温度が温度Ｔａの場合は、冷熱媒源と温熱媒源のどちらに使用してもよい。温度Ｔａは冷熱媒と温熱媒の各熱媒源への利用量のバランスに応じて適宜定めればよく、例えば、熱源機（冷凍機）から供給する冷熱媒の温度と温熱媒の温度の平均値を採用すればよい。相互利用基準２の場合、第１晶析器から排出された冷熱媒と第２晶析器から排出された温熱媒の両方を冷熱媒源または温熱媒源に用いる場合があり得る。

[0096] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、冷熱媒が、第１冷熱媒と、第１冷熱媒より低温の第２冷熱媒とからなるものであってもよい。例えば、第１冷熱媒と、第２冷熱媒と、温熱媒とを排出する冷凍機を用い、これに３つの晶析器を組み合わせて、（メタ）アクリル酸を製造してもよい。この場合、第１冷熱媒により粗（メタ）アクリル酸溶液を冷却し、結晶化工程の前半が行われ、第２冷熱媒により冷却された粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化し、結晶化工程の後半が行われることとなる。このように第１冷熱媒と第２冷熱媒とを設けることにより、結晶化工程における省エネルギー化を図ることができる。なお、前記結晶化工程の前半において、第１冷熱媒により粗（メタ）アクリル酸溶液を冷却することで、（メタ）

アクリル酸が一部結晶化してもよい。これについて、図９を用いて説明する。

[0097] 冷凍機７は、第１冷熱媒供給口７ａ$_1$から第１冷熱媒を供給し、第１冷熱媒返送口７ｂ$_1$を通って第１冷熱媒が返送され、第２冷熱媒供給口７ａ$_2$から第２冷熱媒を供給し、第２冷熱媒返送口７ｂ$_2$を通って第２冷熱媒が返送され、温熱媒供給口７ｃから温熱媒を供給し、温熱媒返送口７ｄを通って温熱媒が返送される。図９では、本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、冷凍機７から第１冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液を冷却する工程と；前記第１晶析器１Ａから第１冷熱媒を排出し、前記冷凍機７に返送する工程と；冷凍機７から第２冷熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、冷却した粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；前記第２晶析器１Ｂから第２冷熱媒を排出し、前記冷凍機７に返送する工程と；前記冷凍機７から温熱媒を第３晶析器１Ｃに供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；前記第３晶析器１Ｃから温熱媒を排出し、前記冷凍機７に返送する工程とを有している。この場合、第１晶析器１Ａでは結晶化工程の前半が行われ、第２晶析器１Ｂでは結晶化工程の後半が行われ、第３晶析器１Ｃでは融解工程が行われることとなる。

[0098] 冷凍機７に返送される第１冷熱媒は、第１（１）バッファータンク５Ａを用いた前記第１または第２調整手段により温度が一定範囲に保たれ、冷凍機７に返送される第２冷熱媒は、第１（２）バッファータンク５Ｂを用いた前記第１または第２調整手段により温度が一定範囲に保たれ、冷凍機７に返送される温熱媒は、第２バッファータンク６を用いた前記第３または第４調整手段により温度が一定範囲に保たれる。なお、図９では、第２調整手段について、晶析器から冷凍機７に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５Ａ，５Ｂの下部へ供給する流路を省略し、第４調整手段について、晶析器から冷凍機７に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0099] 第１晶析器１Ａで結晶化工程の前半が終了し、第２晶析器１Ｂで結晶化工

程の後半が終了し、第３晶析器１Ｃで融解工程が終了した後は、流路３３により、第２冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、温熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、第１冷熱媒を第３晶析器１Ｃに供給するとともに、流路３４により、第１晶析器１Ａから排出される第２冷熱媒を冷凍機７の第２冷熱媒返送口７b_2に返送し、第２晶析器１Ｂから排出される温熱媒を冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、第３晶析器１Ｃから排出される第１冷熱媒を冷凍機７の第１冷熱媒返送口７b_1に返送する。その結果、第１晶析器１Ａでは結晶化工程の後半が行われ、第２晶析器１Ｂでは融解工程が行われ、第３晶析器１Ｃでは結晶化工程の前半が行われることとなる。

[0100] 第１晶析器１Ａで結晶化工程の後半が終了し、第２晶析器１Ｂで融解工程が終了し、第３晶析器１Ｃで結晶化工程の前半が終了した後は、流路３３により、温熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、第１冷熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、第２冷熱媒を第３晶析器１Ｃに供給するとともに、流路３４により、第１晶析器１Ａから排出される温熱媒を冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、第２晶析器１Ｂから排出される第１冷熱媒を冷凍機７の第１冷熱媒返送口７b_1に返送し、第３晶析器１Ｃから排出される第２冷熱媒を冷凍機７の第２冷熱媒返送口７b_2に返送する。その結果、第１晶析器１Ａでは融解工程が行われ、第２晶析器１Ｂでは結晶化工程の前半が行われ、第３晶析器１Ｃでは結晶化工程の後半が行われることとなる。

[0101] 図９において、流路３３，３４には、各々、第１冷熱媒用の流路と第２冷熱媒用の流路と温熱媒用の流路が設けられている。

[0102] 図９に示した実施態様によれば、冷凍機７と、第１晶析器１Ａと第２晶析器１Ｂと第３晶析器１Ｃと、第１バッファータンク５と第２バッファータンク６とを組み合わせることで、さらに効率的に（メタ）アクリル酸を製造することが可能となり、また冷凍機７の消費エネルギーをより低減できるようになる。

[0103] 図９に示した実施態様においても、冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用してもよい。この場合、第１晶析器１Ａから排出される第１冷熱媒

の一部または全部を、第３晶析器１Ｃに供給する温熱媒源に用い、第３晶析器１Ｃから排出される温熱媒の一部または全部を、第１晶析器１Ａに供給する第１冷熱媒源または／および第２晶析器１Ｂに供給する第２冷熱媒源に用いればよい。詳細には、第１晶析器１Ａから排出される第１冷熱媒の温度が高い場合は、第１冷熱媒を流路３４を通して冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、第３晶析器１Ｃから排出される温熱媒の温度が低い場合は、温熱媒を流路３４を通して冷凍機７の第１冷熱媒返送口７b_1または／および第２冷熱媒返送口７b_2に返送してもよい。

[0104] 例えば、第１晶析器で結晶化工程の前半が開始された直後は、第１冷熱媒の粗（メタ）アクリル酸溶液からの受熱量が多くなりやすく、その結果、第１晶析器から排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２が高くなりやすい。また、第３晶析器で融解工程が開始された直後は、温熱媒の（メタ）アクリル酸結晶への放熱量が多くなりやすく、その結果、第３晶析器から排出される温熱媒の温度Ｔ３２が低くなりやすい。さらに、融解工程開始直後は、その前工程で使用された非常に低温の冷熱媒（第２冷熱媒）の影響により、第３晶析器内に非常に低温の余熱が残留し、その結果、第３晶析器から排出される温熱媒の温度Ｔ３２が低くなる場合もある。従って、各工程の開始直後は、第３晶析器から排出される温熱媒の温度Ｔ３２が、第１晶析器から排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２と第２晶析器から排出される第２冷熱媒の温度Ｔ２２よりも低くなる場合があり得る。なお、第１晶析器から排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２は、第２晶析器から排出される第２冷熱媒の温度Ｔ２２よりも、一般に高くなる。つまり、各工程の開始直後は、Ｔ１２＞Ｔ２２＞Ｔ３２の関係が成立しうる。このような場合は、第１晶析器から排出された第１冷熱媒を第３晶析器に供給する温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された第２冷熱媒を第１晶析器に供給する第１冷熱媒源に用い、第３晶析器から排出された温熱媒を第２晶析器に供給する第２冷熱媒源に用いることが好ましい。その結果、第１調整手段と第３調整手段による効果を、より長期にわたり享受することができるようになる。また、バッファータンクの容量を小

さくすることが可能となる。さらに、熱源機（冷凍機）の稼働を安定化し、熱源機（冷凍機）の消費エネルギーを低減することができる。

[0105] 各工程が進行するに従い、第１晶析器から排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２と第２晶析器から排出される第２冷熱媒の温度Ｔ２２は低くなる傾向を示し、第３晶析器から排出される温熱媒の温度Ｔ３２は高くなる傾向を示す。従って、各工程が進行する中ではＴ１２＞Ｔ３２＞Ｔ２２の関係が成立しうる。このような場合は、第１晶析器から排出された第１冷熱媒を第３晶析器に供給する温熱媒源に用い、第３晶析器から排出された温熱媒を第１晶析器に供給する第１冷熱媒源に用いることが好ましい。あるいは、第２晶析器から排出された第２冷熱媒を第１晶析器に供給する第１冷熱媒源に用い、第３晶析器から排出された温熱媒を第２晶析器に供給する第２冷熱媒源に用いてもよい。

[0106] 図９に示す実施態様のように冷熱媒または温熱媒を２種類以上用いる場合は、冷熱媒を温熱媒源に用い温熱媒を冷熱媒源に用いるように、冷熱媒と温熱媒とを相互利用することで、第１調整手段と第３調整手段による効果をより長期にわたり享受することができるようになったり、バッファータンクの容量を小さくすることが可能となる。また、熱源機（冷凍機）の消費エネルギーを低減できる。従って、冷熱媒間の相互利用および温熱媒間の相互利用は必須ではない。

[0107] 第１冷熱媒と第２冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２が、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２よりも高い場合に、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒を温熱媒源に用い；第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２が、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２または／および第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒の温度Ｔ２２よりも低い場合に、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒を第１冷熱媒源または／および第２冷熱媒源に用いることが好ましい。より好ましくは、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２が、第３晶析器

１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２よりも高い場合に、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒を温熱媒源に用い；第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒と第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒のうち、高温の熱媒を第１冷熱媒源に用い、低温の熱媒を第２冷熱媒源に用いる。

[0108] 第１冷熱媒と第２冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用する基準としては、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２が、冷凍機７から供給する第１冷熱媒の温度Ｔ１１と温熱媒の温度Ｔ３１との間の所定温度Ｔｂよりも高い場合に、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒を温熱媒源に用い；第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２が、冷凍機７から供給する第１冷熱媒の温度Ｔ１１と温熱媒の温度Ｔ３１との間の所定温度Ｔｂよりも低い場合に、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒を第１冷熱媒源または／および第２冷熱媒源に用いることも好ましい。なお、冷凍機７に返送する第１冷熱媒の温度Ｔ１２と温熱媒の温度Ｔ３２が温度Ｔｂの場合は、いずれの熱媒源に使用してもよい。温度Ｔｂは、第１冷熱媒と温熱媒の各熱媒源への利用量のバランスに応じて、適宜定めればよい。温度Ｔｂとしては、第１冷熱媒の温度Ｔ１１と温熱媒の温度Ｔ３１との平均値（Ｔ１１＋Ｔ３１）／２を採用することが好ましい。

[0109] 図９において、第１晶析器１Ａで結晶化工程の前半が終了し、第２晶析器１Ｂで結晶化工程の後半が終了し、第３晶析器１Ｃで融解工程が終了した後は、第１晶析器１Ａで結晶化工程の後半を行い、第２晶析器１Ｂで融解工程を行い、第３晶析器１Ｃで結晶化工程の前半を行う。さらに、第１晶析器１Ａで結晶化工程の後半が終了し、第２晶析器１Ｂで融解工程が終了し、第３晶析器１Ｃで結晶化工程の前半が終了した後は、第１晶析器１Ａで融解工程を行い、第２晶析器１Ｂで結晶化工程の前半を行い、第３晶析器１Ｃで結晶化工程の後半を行う。このように、３つの晶析器が互いに位相をずらしながら、結晶化工程の前半と結晶化工程の後半と融解工程とを順番に行う場合、第１冷熱媒と第２冷熱媒と温熱媒とを互いの熱媒源として相互利用する基準を次のように定めると、操作が容易になる点で好ましい。

[0110] 第１晶析器１Ａで結晶化工程の前半を行う場合、その前工程は融解工程となるため、結晶化工程の前半の初期では、流路３４の各熱媒の流れを前工程から変えることなく、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒をそのまま温熱媒源として用いる。この場合、結晶化工程の前半の開始直後は、その前工程で使用された非常に高温の温熱媒の影響により、第１晶析器１Ａ内に非常に高温の余熱が残留し、その結果、第１晶析器１Ａから排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２が高くなりやすくなる。この場合、温度Ｔ１２の上限は、理論上温度Ｔ３１となる。しかし、結晶化工程の前半が進行するに従い、第１晶析器１Ａから排出される第１冷熱媒の温度Ｔ１２が低下し、理論上温度Ｔ１１まで下がりうる。そこで、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２がＴ３１とＴ１１との間の所定温度Ｔｃ（例えば、（Ｔ３１＋Ｔ１１）／２）よりも高い場合に、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒を温熱媒源に用い、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒の温度Ｔ１２が前記所定温度Ｔｃ（例えば、（Ｔ３１＋Ｔ１１）／２）よりも低い場合に、第１晶析器１Ａから排出された第１冷熱媒を第１冷熱媒源に用いるようにする。なお、第１冷熱媒の温度Ｔ１２が温度Ｔｃの場合はどちらに用いてもよい。

[0111] 前記と同様に、第２晶析器１Ｂで結晶化工程の後半を行う場合は、その前工程が結晶化工程の前半となるため、第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒の温度Ｔ２２がＴ１１とＴ２１との間の所定温度Ｔｄ（例えば、（Ｔ１１＋Ｔ２１）／２）よりも高い場合に、第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒を第１冷熱媒源に用い、第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒の温度Ｔ２２が前記所定温度Ｔｄ（例えば、（Ｔ１１＋Ｔ２１）／２）よりも低い場合に、第２晶析器１Ｂから排出された第２冷熱媒を第２冷熱媒源に用いるようにする。なお、第２冷熱媒の温度Ｔ２２が温度Ｔｄの場合はどちらに用いてもよい。

[0112] 第３晶析器１Ｃで融解工程を行う場合は、その前工程が結晶化工程の後半となるため、融解工程の初期では、流路３４の各熱媒の流れを前工程から変

えることなく、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒をそのまま第２冷熱媒源として用いる。この場合、融解工程の開始直後は、その前工程で使用された非常に低温の第２冷熱媒の影響により、第３晶析器１Ｃ内に非常に低温の余熱が残留し、その結果、第３晶析器１Ｃから排出される温熱媒の温度Ｔ３２が低くなりやすくなる。この場合、温度Ｔ３２の下限は、理論上温度Ｔ２１となる。一方、融解工程における温度Ｔ３２の上限は、理論上温度Ｔ３１となる。そこで、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２がＴ２１とＴ３１との間の所定温度Ｔｅ（例えば、（Ｔ２１＋Ｔ３１）／２）よりも低い場合に、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒を第２冷熱媒源に用い、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒の温度Ｔ３２が前記所定温度Ｔｅ（例えば、（Ｔ２１＋Ｔ３１）／２）よりも高い場合に、第３晶析器１Ｃから排出された温熱媒を温熱媒源に用いるようにする。なお、温熱媒の温度Ｔ３２が温度Ｔｅの場合はどちらに用いてもよい。

[0113] すなわち、前記においては、第１晶析器から排出された第１冷熱媒の一部または全部を温熱媒源に用い、第２晶析器から排出された第２冷熱媒の一部または全部を第１冷熱媒源に用い、第３晶析器から排出された温熱媒の一部または全部を第２冷熱媒源に用いることとなる。そして、第１冷熱媒と第２冷熱媒と温熱媒とを互いの熱媒源として相互利用する基準として、前記のように定めると、流路３４の切り替え操作が容易になる。

[0114] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法が前記結晶化工程を有する場合、本発明の製造方法は、さらに、粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程を有することが好ましい。

[0115] 前記粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程は、（メタ）アクリル酸製造原料から接触気相酸化反応により（メタ）アクリル酸含有ガスを得る接触気相酸化反応工程と、前記（メタ）アクリル酸含有ガスを液媒体で捕集する捕集工程とを有していることが好ましい。さらに、前記捕集工程で得られた（メタ）アクリル酸溶液の（メタ）アクリル酸含有率を上げることを目的に、前記捕集工程の後段に精製工程を設けてもよい。

[0116] 接触気相酸化反応工程では、（メタ）アクリル酸製造原料としてプロパン、プロピレン、（メタ）アクロレイン、またはイソブチレン等を用い、これを分子状酸素により接触気相酸化させ、（メタ）アクリル酸含有ガスを得る。接触気相酸化反応は、従来公知の酸化触媒を用いて行うことが好ましい。

[0117] 捕集工程では、前記接触気相酸化反応工程で得られた（メタ）アクリル酸含有ガスを、捕集塔において液媒体で捕集し、（メタ）アクリル酸溶液を得る。前記液媒体としては、水、（メタ）アクリル酸含有水、または高沸点溶剤（ジフェニルエーテルやジフェニル等）等を用いることができる。本発明では、捕集工程で得られた（メタ）アクリル酸溶液を、粗（メタ）アクリル酸溶液として晶析工程に供してもよい。

[0118] 捕集工程で得られた（メタ）アクリル酸溶液の（メタ）アクリル酸含有率が低い場合は、捕集工程の後段に精製工程を設け、捕集工程で得られた（メタ）アクリル酸溶液を蒸留や放散等により精製して、晶析工程に供する粗（メタ）アクリル酸溶液を得てもよい。

[0119] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法が前記融解工程を有し、前記結晶化工程を有さない場合、本発明の製造方法は、さらに、任意の方法により（メタ）アクリル酸を結晶化する工程を有することが好ましい。

[0120] 本発明の（メタ）アクリル酸の製造方法は、グリセリンまたは２－メチルグリセリンを脱水反応してまたは（メタ）アクロレインを製造した後更に気相酸化により製造された粗（メタ）アクリル酸を得る工程、または再生可能な資源であるバイオマスなどからヒドロキシプロピオン酸（以下、ＨＰとも称する）または２－メチル－３－ヒドロキシプロピオン酸を得た後更にＨＰを脱水して粗（メタ）アクリル酸を得る工程を使用することも可能である。以下にグリセリンを脱水し更に酸化して粗アクリル酸を得る方法とＨＰを生成し更に脱水して粗アクリル酸を得る方法を示す。

[0121] アクロレインを製造する方法は、触媒の存在下においてグリセリンを脱水させてアクロレインを生成する方法であって、前記触媒としては、酸性質を有する固体触媒が挙げられる。酸性質を有する固体酸触媒としては、固体酸

性を有する化合物であればよく、（ａ）結晶性メタロシリケート、（ｂ）金属酸化物、（ｃ）粘土鉱物、（ｄ）鉱酸をα－アルミナやシリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機担体に担持したもの、（ｅ）リン酸や硫酸の金属塩およびそれらをα－アルミナやシリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機担体に担持したもの、等が挙げられる。

[0122] （ａ）結晶性メタロシリケートとしては、Ａｌ、Ｂ、Ｆｅ、Ｇａ等から選ばれる１種または２種以上の元素をＴ原子とし、その結晶構造としては、ＬＴＡ、ＣＨＡ、ＦＥＲ、ＭＦＩ、ＭＯＲ、ＢＥＡ、ＭＴＷ等が例示される。（ｂ）金属酸化物としては、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SnO_2、V_2O_5、などの単独金属酸化物以外に、SiO_2－Al_2O_3、SiO_2－TiO_2、TiO_2－WO_3、WO_3－ZrO_2等の複合酸化物が例示される。（ｃ）粘土鉱物としては、ベントナイト、カオリン、モンモリロナイトなどが例示される。（ｄ）鉱酸を無機担体に担持したものとして、リン酸や硫酸をアルミナやシリカ、ジルコニアなどに担持したもの等が例示される。（ｅ）リン酸や硫酸の塩としては、$MgSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$、K_2SO_4、$AlPO_4$、BPO_4、$Zr_3(PO_4)_4$等が例示される。

[0123] 具体的には、国際公開ＷＯ２００６／０８７０８３号公報およびＷＯ２００６／０８７０８４号公報に開示されている固体酸（リン酸、硫酸または酸化タングステンを担持している酸化ジルコニウムなど）を使用することも出来る。

[0124] これらの中で、脱水反応時や再生処理時において高温で、酸化や還元雰囲気に曝されることから、安定性の良い固体触媒が好ましい。具体的には、結晶性メタロシリケート、金属酸化物および粘土鉱物等が好適であり、結晶性メタロシリケートとしてはＴ原子がＡｌでＭＦＩ構造のＨＺＳＭ５が、金属酸化物としては結晶性のリン酸塩化合物が好ましく、リン酸アルミニウムが特に好適である。

[0125] ＨＺＳＭ５の酸強度は、ハメットの酸強度関数H_0で－９および－１６付近にピークを持つ強酸性を示し（触媒 Ｖｏｌ．２９ Ｎｏ．６ ｐ４０６－

４０９　１９８７　橋本健治　他）、またリン酸アルミニウムの酸強度については、調製方法や結晶系により異なるが、ハメットの酸強度関数H_0で＋１．５～＋４．８と弱い固体酸性を示すことが知られている（日本化学会誌　１９９５　（９）　ｐ６８１～６８８　坂本清子　他）。

[0126] アクロレインの製造方法は、例えば、固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器などから任意に選択された反応器内で、グリセリンガスを含有する反応ガスと触媒とを接触させる気相脱水反応により、アクロレインを生成するものである。なお、グリセリンガスを含有する反応ガスと触媒とを接触させる気相脱水反応に限定されるものではなく、グリセリン溶液と触媒とを接触させる液相脱水反応を適用することも可能である。後者の場合、液相脱水反応は、固定床と蒸留塔を組み合わせた方法、攪拌槽と蒸留塔を組み合わせた方法、一段式の攪拌槽を用いる方法、多段式の攪拌槽を用いる方法、多段式の蒸留塔を用いる方法、および、これらを組み合わせた方法など、従来公知の様々な方法で実施することができる。これらの方法は、バッチ式または連続式のいずれでもあってもよいが、通常は連続式で実施される。

[0127] 以下では、アクロレインの工業的生産性に優れた気相脱水反応を利用するアクロレインの製造方法を例に挙げて説明する。

[0128] 反応ガスは、グリセリンのみで構成されるガスであっても、反応ガス中のグリセリン濃度を調整するために、グリセリンの脱水反応に不活性なガスを含有していてもよい。不活性ガスとしては、例えば、水蒸気、窒素ガス、二酸化炭素ガス、空気などが挙げられる。反応ガス中におけるグリセリン濃度は、通常は０．１～１００モル%、好ましくは１モル%以上であり、アクロレインの製造を経済的かつ高効率に行うために、より好ましくは５モル%以上である。

[0129] 触媒は、アクロレイン選択率が高いグリセリン脱水用触媒を用いることが好ましく、このような触媒を用いれば、反応ガスの流量を大きく設定してもアクロレインを高収率で得ることができる。反応ガスの流量は、触媒の単位容積あたりのガス空間速度（ＧＨＳＶ）で表すと、通常は５０～２００００

hr^{-1}、好ましくは１００００hr^{-1}以下であり、アクロレインの製造を経済的かつ高効率で行うために、より好ましくは４０００hr^{-1}以下である。

[0130] 反応温度は、通常は２００～５００℃、好ましくは２５０～４５０℃、より好ましくは３００～４００℃である。

[0131] 反応ガスの圧力は、グリセリンが凝縮しない範囲の圧力であれば、特に限定されるものではないが、通常は０．００１～１ＭＰａであるとよく、好ましくは０．０１～０．５ＭＰａ、より好ましくは０．３ＭＰａ以下である。

[0132] グリセリンの脱水反応を連続的に行うと、触媒の表面に炭素状物質が付着して触媒の活性が低下することがある。特に、アクロレイン選択率が低下し、プロピオンアルデヒド選択率が上昇する。このような場合には、触媒と再生用ガスとを高温で接触させる再生処理を行えば、触媒の表面に付着した炭素状物質を除去して触媒の活性を復活させることができる。再生用ガスとしては、例えば、酸素、酸素を含有する空気などの酸化性ガスが挙げられる。再生用ガスには、必要に応じて、窒素、二酸化炭素、水蒸気などの再生処理に不活性なガスを含有させてもよい。触媒と酸素との接触により、急激な発熱が懸念される場合には、その急激な発熱を抑制するためにも、不活性ガスを再生用ガスに含有させることが推奨される。再生処理の温度は、触媒を熱劣化させることなく、炭素状物質を除去できる温度であれば、特に限定されるものではないが、触媒製造の際の焼成温度以下であることが好ましい。

[0133] グリセリンの脱水反応により得られた粗製アクロレインは、副生成物を含んでいる。そこで、得られた粗製アクロレインを精製することが好ましい。副生成物としては、プロピオンアルデヒド以外に、例えば、フェノール、１－ヒドロキシアセトン、アリルアルコールなどが挙げられる。粗製アクロレインを精製する際には、主として、フェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンを除去する。これらの副生成物を除去することにより、アクロレインからアクリル酸を製造する際におけるアクリル酸の収率が向上する。特に、１－ヒドロキシアセトンを除去すれば、酢酸の発生量を減らすことができる。

[0134] アクリル酸の収率が向上することを考慮すれば、フェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンの除去量を多くすることが好ましいと考えられる。そこで、精製後のアクロレイン（Ａ）とフェノール（Ｐｈ）との質量比Ｐｈ／Ａ、および、精製後のアクロレイン（Ａ）と１－ヒドロキシアセトン（Ｈ）との質量比Ｈ／Ａは、いずれも、好ましくは０．０２０以下、より好ましくは０．０１０以下、さらに好ましくは０．００５以下である。しかし、フェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンの除去量を多くすれば、アクロレインの損失が増大することやアクロレインの精製が煩雑になることがある。このことを考慮すれば、質量比Ｐｈ／Ａおよび質量比Ｈ／Ａは、好ましくは1×10^{-9}以上、より好ましくは1×10^{-7}以上、さらに好ましくは1×10^{-5}以上である。

[0135] アクロレイン、フェノールおよび１－ヒドロキシアセトンの沸点は、それぞれ、約５３℃、約１８２℃および約１４６℃である。この沸点差を利用すれば、粗製アクロレインからフェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンを除去することができる。その方法としては、例えば、液状の粗製アクロレインを蒸留塔で処理して除去目的物よりも低沸点のアクロレインを分留する方法、ガス状の粗製アクロレインを凝集塔で処理してアクロレインよりも高沸点の除去目的物を凝集する方法、蒸散塔内に導入した粗製アクロレインにガスを吹き込んで除去目的物よりも低沸点のアクロレインを気化させる方法などが挙げられる。

[0136] また、アクロレイン、フェノールおよび１－ヒドロキシアセトンの融点は、それぞれ、約－８７℃、約４３℃および約－１７℃である。この融点差を利用すれば、粗製アクロレインからフェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンを除去することができる。その方法としては、例えば、粗製アクロレインを冷却してフェノールおよび／または１－ヒドロキシアセトンの析出物を除去する方法などが挙げられる。

[0137] なお、プロピオンアルデヒドについては、その沸点が約４８℃、融点が約－８１℃であり、アクロレインとの沸点差または融点差を利用して、粗製ア

クロレインから除去することも可能であるが、アクロレインとの沸点差および融点差がいずれも小さいので、アクロレインの損失が多くなることがある。それゆえ、脱水反応で生じたプロピオンアルデヒドについては、アクロレインから除去せずに、アクリル酸の原料であるアクロレインに同伴させて使用する方が好ましい。

[0138] 本発明においてバイオディーゼル由来のグリセリンを原料に用いた場合、得られた粗製アクロレインは、精製することなくアクリル酸の製造に用いてもよいが、副生成物として、フェノール、１－ヒドロキシアセトン、メトキシアセトン、３－メトキシプロパナールなどを含んでおり、これらの副生成物が触媒活性の低下や収率の低下を引き起こす原因や、アクリル酸中に、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ピルビン酸、３－メトキシプロピオン酸などの副生成物が含まれる原因となるので、精製してから用いてもよい。精製を行う場合は、従来公知の方法により行うことができ、反応組成物の凝集液や捕集溶剤を用いて得られた捕集液を蒸留方法や、特開２００８－１１５１０３号公報記載の捕集塔および放散塔を備えた精製器を用いる方法が例示される。粗製アクロレインを精製しない場合は、後工程でアクリル酸を精製することにより、アクリル酸中の不純物を除去すればよい。工程を簡略化し、製造コストを低減できる点で、粗製アクロレインを精製しないで用いることが好ましい。

[0139] 上記のようなアクロレインの製造方法により得られたアクロレインを酸化することによりアクリル酸を製造することが可能である。アクリル酸を製造するには、アクロレインを含有するガス（以下では「アクロレイン含有ガス」ということがある。）と、アクロレインを酸化するための触媒（以下では「アクロレイン酸化用触媒」ということがある。）とを、固定床反応器、移動床反応器、流動床反応器などから任意に選択された酸化反応器内に共存させ、温度２００～４００℃で、アクロレインを気相酸化することが好ましい。なお、アクロレインの酸化に伴って、プロピオンアルデヒドからプロピオン酸が生成する場合がある。

[0140] アクロレイン酸化用触媒としては、分子状酸素または分子状酸素含有ガスを用いたアクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造する場合に用いられる従来公知のアクロレイン酸化用触媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化銅などの金属酸化物の混合物や複合酸化物などが挙げられる。これらの触媒のうち、モリブデンおよびバナジウムを主成分とするモリブデンーバナジウム系触媒が特に好適である。また、アクロレイン酸化用触媒は、上記のような金属酸化物の混合物や複合酸化物が担体（例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの無機酸化物や複合酸化物、炭化ケイ素などの無機物）に担持された担持型の触媒であってもよい。

[0141] アクリル酸の製造に用いられるアクロレイン含有ガスに対する酸素の添加量は、酸素が多すぎると、アクロレインの燃焼が生じて爆発の危険を伴うおそれがあるので、その上限値を適宜設定する必要がある。

[0142] アクロレインの気相酸化反応により、粗製アクリル酸を含有するガス状物が得られる。捕集工程では、このガス状物を冷却凝縮や溶剤捕集などにより液化して粗アクリル酸溶液を得ることができる。この粗アクリル酸溶液は本発明の晶析工程に供することができる。

[0143] 次に再生可能な資源であるバイオマスなどを利用して、アクリル酸を製造する方法を示す。バイオマスからアクリル酸への直接的経路は存在しないが、天然物であり容易に入手可能な乳酸（以下、２－ヒドロキシプロピオン酸、２ＨＰとも称す）やセルロース等を分解して得られる糖類をさらに発酵して調製される３－ヒドロキシプロピオン酸（以下、３ＨＰとも称す）等のヒドロキシカルボン酸を脱水することにより、比較的容易にアクリル酸を調製できる。ヒドロキシカルボン酸の塩を脱水してもアクリル酸を得ることができる。

[0144] ヒドロキシカルボン酸および／またはその塩は種々の源から得ることができ、好適には地球温暖化及び環境保護の観点から、炭素源としてリサイクル

可能な生物由来資源を用いるのが良く、天然物から入手した２－ヒドロキシプロピオン酸や、セルロース等を分解して得られる糖類をさらに発酵により調製された２－ヒドロキシプロピオン酸または３－ヒドロキシプロピオン酸を用いることができる。

[0145] ２－ヒドロキシプロピオン酸水溶液は、公知の方法により入手可能であり、例えば、Ａｄｖａｎｃｅｓ ｉｎ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌｏｇｙ ４２巻 ｐ４５－９５（１９９６）記載の乳酸菌を用いた発酵や、Ｅｎｚｙｍｅａｎｄ Ｍｉｃｒｏｂｉａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ２６巻 ｐ８７－１０７（２０００）に記載されているカビ（Ｒｈｉｚｏｐｕｓ ｏｒｙｚａｅ）を用いた発酵により得ることが可能である。

[0146] ３－ヒドロキシプロピオン酸水溶液もまた、公知の方法で入手可能であり、例えば国際公開第２００８／０２７７４２号に記載されている、Ｓｔｒｅｐｔｏｍｙｃｅｓ ｇｒｉｓｅｕｓ ＡＴＣＣ２１８９７由来ｂｅｔａ－ａｌａｎｉｎｅ ａｍｉｎｏｔｒａｎｓｆｅｒａｓｅ遺伝子導入大腸菌を用いた、グルコースを炭素源とした発酵により得ることができる。また、国際公開第２００１／０１６３４６号に記載されている、Ｋｌｅｂｓｉｅｌｌａ ｐｎｅｕｍｏｎｉａｅ由来グリセリン脱水酵素および大腸菌由来アルデヒド酸化酵素導入大腸菌を用いた、グリセリンを炭素源とした発酵によっても得ることができる。３－ヒドロキシプロピオン酸水溶液の入手方法の例として上記公知文献を記載したが、これらの方法を用いる限り、発酵に用いる細菌または組換え細菌は特に限定されず、３－ヒドロキシプロピオン酸生成能を有する生物を用いた、種々の炭素源を利用した発酵により入手した３－ヒドロキシプロピオン酸水溶液であれば本発明の方法で利用可能である。また、発酵以外にも原料とする糖類と生物とを接触させることで生成した３－ヒドロキシプロピオン酸水溶液でも本発明の方法でアクリル酸へ変換することができる。糖類と生物を接触させるとは、原料として利用する糖類の存在下で微生物又はその処理物を用いて反応を行うことをも包含する。該処理物としては、アセトン、トルエン等で処理した菌体、菌死体、凍結乾燥菌体、菌体

破砕物、菌体を破砕した無細胞抽出物、これらから酵素を抽出した粗酵素液、精製酵素等が挙げられる。また、常法により担体に固定化した菌体、該処理物、酵素等を用いて反応を行うことにより入手した３－ヒドロキシプロピオン酸水溶液も用いることができる。

[0147] ヒドロキシプロピオン酸を脱水して粗アクリル酸を得る方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、特表２００５－５２１７１８号公報に記載の方法は、発酵などにより得られた２，３－ヒドロキシカルボン酸（２ＨＰと３ＨＰ）又はその塩を含む水溶液または溶液を準備し、その溶液を脱水触媒の存在または非存在の下で加熱することにより脱水を施し不飽和カルボン又はその塩を製造する方法である。国際公開第２００５／０９５３２０号公報に記載の方法は、２，３－ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を不活性なセラミック等や酸又は塩基の固体触媒を保持したところへ導入して加熱することにより２，３－不飽和カルボン酸を調製する方法である。国際公開第２００７／１０６１００号公報に記載の方法は、３ヒドロキシカルボニル化合物を含む物質を実質的に液体で反応器に導入し、反応器中で転化して２，３－不飽和カルボン酸化合物を含む反応生成物を得る方法である。この場合、反応器中では酸触媒、塩基触媒等が用いられている。

[0148] このようにして得られたアクリル酸は、粗製アクリル酸を含有する液状物またはガス状物として得られる。液状物はそのまま粗アクリル酸溶液として本発明に用いることができる。ガス状物は、捕集工程で冷却凝縮や溶剤捕集などにより液化することにより、粗アクリル酸溶液とすることができ、この粗アクリル酸溶液は本発明の晶析工程に使用することができる。また、発酵により得たヒドロキシプロピオン酸および発酵により得たヒドロキシプロピオン酸を脱水して得た粗アクリル酸にはアクリル酸以外の不純物(有機酸等)が含まれているため、本発明に係る晶析操作により粗アクリル酸精製を行うことは、純度の高いアクリル酸を得るために非常に有効である。

[0149] 本発明方法で製造される（メタ）アクリル酸は、品質が安定していることから、吸水性樹脂や水溶性樹脂などの親水性樹脂を製造するための単量体と

して用いた場合、重合反応の制御がしやすくなり、ひいては親水性樹脂の品質が安定し、吸収性能や無機材料分散性などの各種性能が改善される。特に本発明方法で製造されるアクリル酸は、品質が安定しており重合反応の制御がしやすいので、吸水性能が高く高品質の吸水性樹脂を製造するための原料として非常に有用である。

[0150] 以下、本発明の吸水性樹脂に関する定義、並びに製造するための好適な態様を説明する。

[0151] （１）「吸水性樹脂」

本発明における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を意味する。なお、「水膨潤性」とは、ＥＲＴ４４１．２－０２で規定するＣＲＣ（無加圧下吸水倍率）が通常５ｇ／ｇ以上であることをいい、また、「水不溶性」とは、ＥＲＴ４７０．２－０２で規定するＥｘｔ（水可溶分）が通常０～５０質量%であることをいう。

[0152] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量（１００質量%）が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、添加剤等を含んでもよい。

[0153] 本発明においては、任意にグラフト成分を含み、繰り返し単位としてアクリル酸および／またはその塩（以下、「アクリル酸（塩）」と称する）を主成分とする吸水性樹脂を意味する。具体的には、重合に用いられる総単量体（架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を通常５０～１００モル%含む重合体をいい、好ましくは７０～１００モル%、より好ましくは９０～１００モル%、特に好ましくは実質１００モル%含む吸水性樹脂をいう。

[0154] （２）「ＥＤＡＮＡ」および「ＥＲＴ」

「ＥＤＡＮＡ」は、欧州不織布工業会（Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｄｉｓｐｏｓａｂｌｅｓ ａｎｄ Ｎｏｎｗｏｖｅｎｓ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎｓ）の略称であり、「ＥＲＴ」は、欧州標準（ほぼ世界標準）である吸水性樹脂の

測定方法（ＥＤＡＮＡ　Ｒｅｃｏｍｅｄｅｄ　Ｔｅｓｔ　Ｍｅｔｈｏｄ）の略称である。なお、本発明においては、特に断りのない限り、ＥＲＴ原本（公知文献：２００２年改定）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0155] （ａ）「ＣＲＣ」（ＥＲＴ４４１．２－０２）

「ＣＲＣ」は、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ　Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ　Ｃａｐａｃｉｔｙ（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸水倍率（以下、「吸水倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、０．９質量%塩化ナトリウム水溶液に対する３０分間の自由膨潤後さらに遠心分離機で水切りした後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）である。

[0156] 本発明で得られる吸水性樹脂のＣＲＣは２０～１００ｇ／ｇが好ましく、２５～５０ｇ／ｇがより好ましく、２７～４５ｇ／ｇがさらに好ましい。

[0157] （ｂ）「ＡＡＰ」（ＥＲＴ４４２．２－０２）

「ＡＡＰ」は、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ　Ａｇａｉｎｓｔ　Ｐｒｅｓｓｕｒｅの略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、０．９質量%塩化ナトリウム水溶液に対する１時間、２．０６ｋＰａでの荷重下膨潤後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）であるが、本発明においては、１時間、４．８３ｋＰａ荷重下での吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）とする。

[0158] 本発明で得られる吸水性樹脂のＡＡＰは２０～３０ｇ／ｇが好ましく、２２～３０ｇ／ｇがより好ましい。

[0159] （ｃ）「Ｅｘｔ」（ＥＲＴ４７０．２－０２）

「Ｅｘｔ」は、Ｅｘｔｒａｃｔａｂｌｅｓの略称であり、水可溶分（水可溶成分量）を意味する。具体的には、０．９質量%塩化ナトリウム水溶液２００ｇに対して、吸水性樹脂１ｇを５００ｒｐｍで１６時間撹拌した後、溶解したポリマー量をｐＨ滴定で測定した値（単位；質量%）である。本発明で得られる吸水性樹脂のＥｘｔは０～３０ｇ／ｇが好ましく、０～２０ｇ／ｇがより好ましいとされる。

[0160] （ｄ）「ＦＳＣ」（ＥＲＴ４４０．２－０２）

「ＦＳＣ」は、Ｆｒｅｅ　Ｓｗｅｌｌ　Ｃａｐａｃｉｔｙの略称であり、

自由膨潤倍率を意味する。具体的には、０．９質量%塩化ナトリウム水溶液に吸水性樹脂０．２０ｇを３０分浸漬した後、遠心分離機で水切りを行わないで測定した吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）である。

[0161] （ｅ）「Ｒｅｓｉｄｕａｌ　Ｍｏｎｏｍｅｒｓ」（ＥＲＴ４１０．２－０２）

「Ｒｅｓｉｄｕａｌ　Ｍｏｎｏｍｅｒｓ（ＲＭ）」とは、吸水性樹脂中に残存しているモノマー量を意味する。具体的には、０．９質量%塩化ナトリウム水溶液２００ｃｍ^{3}に吸水性樹脂１．０ｇを投入し５００ｒｐｍで１時間撹拌後、該水溶液に溶出したモノマー量を高速液体クロマトグラフィーで測定した値（単位；ｐｐｍ）である。本発明で得られる吸水性樹脂のＲＭは１０００ｐｐｍ以下が好ましく、５００ｐｐｍ以下がより好ましい。

[0162] （ｆ）「ＰＳＤ」（ＥＲＴ４２０．２－０２）

「ＰＳＤ」とは、Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ｄｉｓｒｉｂｕｔｉｏｎの略称であり、ふるい分級により測定される粒度分布を意味する。なお、重量平均粒子径（Ｄ５０）および粒子径分布幅は欧州公告特許第０３４９２４０号明細書７頁２５～４３行に記載された「（１）　Ａｖｅｒａｇｅ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｄｉａｍｅｔｅｒ　ａｎｄ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｄｉａｍｅｔｅｒ」と同様の方法で測定する。

[0163] （３）「通液性」

荷重下または無荷重下における膨潤ゲルの粒子間を流れる液の流れを「通液性」という。この「通液性」の代表的な測定方法として、ＳＦＣ（Ｓａｌｉｎｅ　Ｆｌｏｗ　Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｉｔｙ）や、ＧＢＰ（Ｇｅｌ　Ｂｅｄ　Ｐｅｒｍｅａｂｉｌｉｔｙ）がある。

[0164] 「ＳＦＣ（生理食塩水流れ誘導性）」は、荷重０．３ｐｓｉにおける吸水性樹脂に対する０．６９質量%生理食塩水の通液性をいう。米国特許第５６６９８９４号明細書に記載されたＳＦＣ試験方法に準じて測定される。単位は（ｃｍ^3・ｓ・１０$^{-7}$／ｇ）である。

[0165] 「ＧＢＰ」は、荷重下または自由膨張における吸水性樹脂に対する０．６

９質量%生理食塩水の通液性をいう。国際公開第２００５／０１６３９３号パンフレットに記載されたＧＢＰ試験方法に準じて測定される。

[0166] 本発明で得られる吸水性樹脂のＳＦＣは１以上が好ましく、５以上がより好ましい。

[0167] （４）製造するための好適な態様

本発明方法で製造されるアクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とし、アクリル酸および／またはその塩に対して０．０１モル%以上、５モル%以下程度の架橋剤と、０．００１モル%以上、２モル%以下程度のラジカル重合開始剤を用いて架橋重合させ、乾燥および粉砕することにより吸水性樹脂が得られる。

[0168] 吸水性樹脂の生産性向上の点で好ましい製造方法は、例えば、米国特許第６８６７２６９号公報、米国特許第６９０６１５９号公報、米国特許第７０９１２５３号公報、国際公開第０１／０３８４０２号パンフレット、国際公開第２００６／０３４８０６号パンフレットに記載されている。

[0169] 本発明方法で得られるアクリル酸の重合方法としては、特に限定されないが、連続ベルト重合（米国特許第４８９３９９９号、同第６２４１９２８号、米国特許出願公開第２００５／２１５７３４号等に開示）、連続ニーダー重合、バッチニーダー重合（米国特許第６９８７１５１号、同第６７１０１４１号等に開示）が好ましく適応される。

[0170] 前記で得られた重合物は、米国特許第４９２０２０２号、同５２６４４９５号、同５２７５７７３号、同６２０７７９６号、同６１６４４５５号、同６２０７７９６号、同６２９１６３６号、同６８７５５１１号等に開示する製造方法により、好ましくは粒子状の吸水性樹脂とされる。

[0171] さらに、吸水性樹脂の目的や用途に応じて、特に衛生材料に使用する場合は、吸水性樹脂を表面架橋することが好ましい。具体的な態様としては、欧州特許第０３４９２４０号、同第０６０５１５０号、同第０４５０９２３号、同第０８１２８７３号、同第０４５０９２４号、同第０６６８０８０号、日本国特開平７－２４２７０９号、同平７－２２４３０４号、米国特許第５

４０９７７１号、同第５５９７８７３号、同第５３８５９８３号、同第５６１０２２０号、同第５６３３３１６号、同第５６７４６３３号、同第５４６２９７２号、国際公開第９９／４２４９４号、同第９９／４３７２０号、同第９９／４２４９６号等に開示される製造方法が好ましい。

[0172] なお、上記公報は、参照により、本明細書に組み入れられる。

[0173] 〔２．晶析システム〕

本発明の晶析システムについて説明する。本発明の晶析システムは、晶析器と熱源機とバッファータンクとを有する。前記晶析器において結晶化操作を行う場合は、本発明の晶析システムは、晶析器と熱源機と第１バッファータンクとを有しており、前記晶析器において融解操作を行う場合は、本発明の晶析システムは、晶析器と熱源機と第２バッファータンクとを有している。

[0174] 本発明の晶析システムに用いられる晶析器は、伝熱面を有し、前記伝熱面により内部が熱媒存在部と結晶存在部とに区分されている。熱媒存在部には、冷熱媒または温熱媒が存在し、結晶存在部には、被結晶含有液および／または結晶が存在する。本発明においては、結晶存在部には、粗（メタ）アクリル酸溶液および／または（メタ）アクリル酸結晶が存在することが好ましい。前記伝熱面は、晶析器を熱媒存在部と結晶存在部の２つの部分に分け、伝熱面を介して熱交換が行われるものであれば、特に制限されない。

[0175] 伝熱面を有する晶析器としては、一般に熱交換器として用いられる装置を採用することができ、前記例示した熱交換器を採用することができる。

[0176] 晶析器では、熱媒存在部に冷熱媒を存在させ、結晶存在部に被結晶含有液を存在させることにより、被結晶含有液が伝熱面を介して冷却され、結晶が生成する。また、晶析器では、熱媒存在部に温熱媒を存在させ、結晶存在部側に結晶を存在させることにより、結晶が伝熱面を介して加熱されて融解し、結晶融解液が得られる。

[0177] 熱媒存在部は、冷熱媒および／または温熱媒が供給される入口（熱媒供給口）と、冷熱媒および／または温熱媒が排出される出口（熱媒排出口）とを

有している。また、結晶存在部は、被結晶含有液が供給される入口と、被結晶含有液および／または結晶融解液が排出される出口とを有している。

[0178] 本発明の晶析システムに用いられる熱源機は、冷熱媒を冷却し、および／または、温熱媒を加熱するものであれば、特に限定されず、前記例示した熱源機を用いることができる。また、熱源機として、冷熱媒を冷却すると同時に、温熱媒を加熱する冷凍機を用いてもよい。

[0179] 熱源機が冷熱媒を冷却するものである場合、熱源機は、冷熱媒を供給する冷熱媒供給口と、冷熱媒が返送される冷熱媒返送口とを有している。熱源機の冷熱媒供給口は晶析器の熱媒存在部の入口と連通し、冷熱媒は、冷熱媒供給口を通って熱源機から排出され、晶析器の熱媒存在部に供給される。熱源機の冷熱媒返送口は晶析器の熱媒存在部の出口と連通し、晶析器の熱媒存在部から排出された冷熱媒は、冷熱媒返送口を通って熱源機に返送される。

[0180] 熱源機が温熱媒を加熱するものである場合、熱源機は、温熱媒を供給する温熱媒供給口と、温熱媒が返送される温熱媒返送口とを有している。熱源機の温熱媒供給口は晶析器の熱媒存在部の入口と連通し、温熱媒は、温熱媒供給口を通って熱源機から排出され、晶析器の熱媒存在部に供給される。熱源機の温熱媒返送口は晶析器の熱媒存在部の出口と連通し、晶析器の熱媒存在部から排出された温熱媒は、温熱媒返送口を通って熱源機に返送される。

[0181] 本発明の晶析システムに用いられるバッファータンクは、上方開口と下方開口の２つの開口を有している。バッファータンクは、冷熱媒または温熱媒を貯留できるものであればよく、内部に特に構造物を有していなくてよい。

[0182] バッファータンクには、上方が高温で下方が低温となる高さ方向の温度勾配を有する冷熱媒または温熱媒が保持される。バッファータンクに、上方が高温で下方が低温となる高さ方向の温度勾配を有する冷熱媒または温熱媒が保持されるようにするためには、バッファータンクの上方開口から高温の冷熱媒または温熱媒を供給し、バッファータンクの下方開口から低温の冷熱媒または温熱媒を供給すればよく、そのようにすることにより、バッファータンク内に保持された冷熱媒または温熱媒に上下方向の温度勾配が自然に生じ

るようになる。

[0183] バッファータンクの形状は特に限定されないが、円柱や角柱等の略柱体が好ましい。バッファータンクの上方開口と下方開口との間の長さは、バッファータンクの最大断面長さの１倍以上であることが好ましく、２倍以上であることがより好ましく、４倍以上であることがさらに好ましい。つまり、バッファータンクは、上方開口と下方開口との間の長さが少なくとも横幅以上であることが好ましく、このような形状とすることで、バッファータンク内に保持された冷熱媒または温熱媒が、高さ方向に温度勾配が生じやすくなる。

[0184] バッファータンクの最大断面長さとは、例えば、バッファータンクが円柱形状を有するものであれば、底面の円の直径となる。バッファータンクが四角柱形状を有するものであれば、底面の四角形の対角の長さがバッファータンクの最大断面長さとなる。バッファータンクが下部を除いた部分が柱体形状を有し、下部が下にすぼんだ錐体形状を有するものであれば、柱体形状部分の断面最大長さがバッファータンクの最大断面長さとなる。バッファータンクが高さ方向の中間付近が膨らんだ形状を有するものであれば、中間付近の最も膨らんだ部分での断面最大長さがバッファータンクの最大断面長さとなる。

[0185] バッファータンクの上方開口と下方開口は、上方開口が下方開口よりも上方に位置するように設けられる。このように各開口を設けることにより、上方開口に液面が位置するようにバッファータンク内に冷熱媒または温熱媒が保持されるようになる。

[0186] 上方開口や下方開口としては、例えば、バッファータンクの外面に開口を設けたり、バッファータンク内部に開口する管をバッファータンクに設ければよい。好ましくは、上方開口としては、バッファータンク内部で上方向に開口する管がバッファータンクに設けられる。また、下方開口としては、好ましくは、バッファータンクの底部に開口が設けられる。上方開口も下方開口も、バッファータンクの断面中央部分に開口が設けられることが好ましい

。このように上方開口と下方開口を設けることにより、各開口から冷熱媒または温熱媒が流出入しても、バッファータンク内の冷熱媒または温熱媒の温度勾配が維持されやすくなる。

[0187] 次に、晶析器と熱源機とバッファータンクとをつなぐ流路について、図１と図４を用いて説明する。

[0188] 図１には、バッファータンクとして第１バッファータンクを用いた場合の流路を示しており、冷熱媒を用いて結晶化を行う場合の晶析システムを表している。冷熱媒を用いる場合、本発明の晶析システムは、晶析器１と熱源機４と第１バッファータンク５とを有する。熱源機４の冷熱媒供給口４ａは晶析器１の熱媒存在部２の入口２ａに連通し、晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂは熱源機４の冷熱媒返送口４ｂに連通している。その結果、晶析器１と熱源機４との間に、冷熱媒の循環流路が形成されることとなる。熱源機４から晶析器１の熱媒存在部２に供給された冷熱媒は、晶析器１内で熱交換された後、晶析器１の熱媒存在部２から排出され、熱源機４に返送される。冷熱媒が晶析器１内で熱交換されることにより、晶析器１の結晶存在部３に結晶が生成する。熱源機４に返送された冷熱媒は、熱源機４内で冷却され、再び熱源機４の冷熱媒供給口４ａから排出される。

[0189] 第１バッファータンク５は、上方開口５ａが、晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂと、熱源機４の冷熱媒返送口４ｂとに連通している。その結果、晶析器１から排出される冷熱媒が、第１バッファータンク５の上方開口５ａに供給される流路、および第１バッファータンク５の上方開口５ａから熱源機４に返送される流路が形成される。

[0190] 第１バッファータンク５は、下方開口５ｂが、熱源機４の冷熱媒供給口４ａおよび／または晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂ、ならびに熱源機４の冷熱媒返送口４ｂとに連通している。その結果、熱源機４から供給される冷熱媒および／または晶析器１から排出される冷熱媒が、第１バッファータンク５の下方開口５ｂに供給される流路、ならびに第１バッファータンク５の下方開口５ｂから熱源機４に返送される流路が形成される。

[0191] 図４には、バッファータンクとして第２バッファータンクを用いた場合の流路を示しており、温熱媒を用いて融解を行う場合の晶析システムを表している。温熱媒を用いる場合、本発明の晶析システムは、晶析器１と熱源機４と第２バッファータンク６とを有する。熱源機４の温熱媒供給口４ｃは晶析器１の熱媒存在部２の入口２ａに連通し、晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂは熱源機４の温熱媒返送口４ｄに連通している。その結果、晶析器１と熱源機４との間に、温熱媒の循環流路が形成されることとなる。熱源機４から晶析器１の熱媒存在部２に供給された温熱媒は、晶析器１内で熱交換された後、晶析器１の熱媒存在部２から排出され、熱源機４に返送される。温熱媒が晶析器１内で熱交換されることにより、晶析器１の結晶存在部３の結晶が融解する。熱源機４に返送された温熱媒は、熱源機４内で加熱され、再び熱源機４の温熱媒供給口４ｃから排出される。

[0192] 第２バッファータンク６は、上方開口６ａが、熱源機４の温熱媒供給口４ｃおよび／または晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂ、ならびに熱源機４の温熱媒返送口４ｄとに連通している。その結果、熱源機４から供給される温熱媒および／または晶析器１から排出される温熱媒が、第２バッファータンク６の上方開口６ａに供給される流路、ならびに第２バッファータンク６の上方開口６ａから熱源機４に返送される流路が形成される。

[0193] 第２バッファータンク６は、下方開口６ｂが、晶析器１の熱媒存在部２の出口２ｂと熱源機４の温熱媒返送口４ｄとに連通している。その結果、晶析器１から排出される温熱媒が、第２バッファータンク６の下方開口６ｂに供給される流路、および第２バッファータンク６の下方開口６ｂから熱源機４に返送される流路が形成される。

[0194] 本発明の晶析システムによれば、晶析器と熱源機とバッファータンクとを設け、前記説明したように流路を形成することにより、熱源機が安定的に稼働し、結晶化操作および／または融解操作が安定化し、消費エネルギーが低減されるようになる。

[0195] 本発明の晶析システムは、図７に示すように、１つの晶析器に対し、２つ

の熱源機と、２つのバッファータンクとを有するものであってもよい。

[0196] 熱源機は、冷熱媒を冷却する第１熱源機４Ａと、温熱媒を加熱する第２熱源機４Ｂとからなる。第１熱源機４Ａは、晶析器１の熱媒存在部２の入口に連通した冷熱媒供給口４Ａａと、熱媒存在部２の出口に連通した冷熱媒返送口４Ａｂとを有し、第２熱源機４Ｂは、晶析器１の熱媒存在部２の入口に連通した温熱媒供給口４Ｂｃと、熱媒存在部２の出口に連通した温熱媒返送口４Ｂｄとを有する。第１熱源機４Ａにより、晶析器１に冷熱媒が供給され、晶析器１内で結晶化操作が行われ、第２熱源機４Ｂにより、晶析器１に温熱媒が供給され、晶析器１内で融解操作が行われる。

[0197] バッファータンクは、第１熱源機４Ａに返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つ第１バッファータンク５と、第２熱源機４Ｂに返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つ第２バッファータンク６とからなる。第１バッファータンク５と第１熱源機４Ａと晶析器１とをつなぐ流路は、冷熱媒を用いて結晶化を行う場合の晶析システムを表した図１と同様である。また、第２バッファータンク６と第２熱源機４Ｂと晶析器１とをつなぐ流路は、温熱媒を用いて融解を行う場合の晶析システムを表した図４と同様である。図７では、晶析器１から第１熱源機４Ａに返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部へ供給する流路を省略し、晶析器１から第２熱源機４Ｂに返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0198] 本発明の晶析システムは、熱源機として冷凍機を用いる場合、１つの冷凍機に対し、２つの晶析器と、２つのバッファータンクとを有するものであってもよい。これについて、図８を用いて説明する。

[0199] 晶析器は、第１晶析器１Ａと第２晶析器１Ｂとからなり、第１晶析器１Ａは、第１伝熱面を有し、第１伝熱面により内部が第１熱媒存在部２Ａと第１結晶存在部３Ａとに区分され、第２晶析器１Ｂは、第２伝熱面を有し、前記第２伝熱面により内部が第２熱媒存在部２Ｂと第２結晶存在部３Ｂとに区分されている。

[0200] 冷凍機７は、第１熱媒存在部２Ａの入口に連通した冷熱媒供給口７ａと、第１熱媒存在部２Ａの出口に連通した冷熱媒返送口７ｂと、第２熱媒存在部２Ｂの入口に連通した温熱媒供給口７ｃと、第２熱媒存在部２Ｂの出口に連通した温熱媒返送口７ｄとを有する。

[0201] バッファータンクは、冷凍機７に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つ第１バッファータンク５と、冷凍機７に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つ第２バッファータンク６とからなる。第１バッファータンク５と冷凍機７と晶析器１とをつなぐ流路は、冷熱媒を用いて結晶化を行う場合の晶析システムを表した図１と同様である。また、第２バッファータンク６と冷凍機７と晶析器１とをつなぐ流路は、温熱媒を用いて融解を行う場合の晶析システムを表した図４と同様である。図８では、晶析器１から冷凍機７に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５の下部へ供給する流路を省略し、晶析器１から冷凍機７に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0202] 図８に示した実施態様においては、第１晶析器１Ａの熱媒存在部２Ａの入口と、第２晶析器１Ｂの熱媒存在部２Ｂの入口とに連通した流路３１と、第１晶析器１Ａの熱媒存在部２Ａの出口と、第２晶析器１Ｂの熱媒存在部２Ｂの出口とに連通した流路３２とが設けられることが好ましい。なお、流路３１，３２には、各々、冷熱媒用の流路と温熱媒用の流路とが設けられている。

[0203] 熱源機として冷凍機を用いれば、冷熱媒の冷却と温熱媒の加熱とを同時に行うことができるため、冷凍機７から冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、第１晶析器１Ａで結晶化操作を行うと同時に、冷凍機７から温熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、第２晶析器１Ｂで融解操作を行うことができる。第１晶析器１Ａで結晶化操作が終了し、第２晶析器１Ｂで融解操作が終了した後は、流路３１により、冷熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、温熱媒を第１晶析器１Ａに供給するとともに、流路３２により、第２晶析器１Ｂから排出される冷熱媒を冷凍機７の冷熱媒返送口７ｂに返送し、第１晶析器１Ａから排出され

る温熱媒を冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送することが好ましい。このように、図８に示した晶析システムを用いれば、結晶化操作と融解操作とを効率的に行うことが可能となる。

[0204] 本発明の晶析システムは、熱源機が、第１冷熱媒と、第１冷熱媒より低温の第２冷熱媒とを供給できるものであってもよい。例えば、第１冷熱媒と第２冷熱媒と温熱媒とを排出する冷凍機を用い、これに３つの晶析器と、３つのバッファータンクとを組み合わせた晶析システムであってもよい。これについて、図９を用いて説明する。

[0205] 晶析器は、第１晶析器１Ａと第２晶析器１Ｂと第３晶析器１Ｃとからなり、第１晶析器１Ａは、第１伝熱面を有し、第１伝熱面により内部が第１熱媒存在部２Ａと第１結晶存在部３Ａとに区分され、第２晶析器１Ｂは、第２伝熱面を有し、第２伝熱面により内部が第２熱媒存在部２Ｂと第２結晶存在部３Ｂと、第３晶析器１Ｃは、第３伝熱面を有し、第３伝熱面により第３熱媒存在部２Ｃと第２結晶存在部３Ｃとに区分されている。

[0206] 冷凍機７は、第１熱媒存在部２Ａの入口に連通した第１冷熱媒供給口７a_1と、第１熱媒存在部２Ａの出口に連通した第１冷熱媒返送口７b_1と、第２熱媒存在部２Ｂの入口に連通した第２冷熱媒供給口７a_2と、第２熱媒存在部２Ｂの出口に連通した第２冷熱媒返送口７b_2と、第３熱媒存在部２Ｃの入口に連通した温熱媒供給口７ｃと、第３熱媒存在部２Ｃの出口に連通した温熱媒返送口７ｄとを有する。

[0207] バッファータンクは、冷凍機７に返送する第１冷熱媒の温度を一定範囲に保つ第１（１）バッファータンク５Ａと、冷凍機７に返送する第２冷熱媒の温度を一定範囲に保つ第１（２）バッファータンク５Ｂと、冷凍機７に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つ第２バッファータンク６とからなる。第１バッファータンク５Ａ，５Ｂと冷凍機７と晶析器１とをつなぐ流路は、冷熱媒を用いて結晶化を行う場合の晶析システムを表した図１と同様である。また、第２バッファータンク６と冷凍機７と晶析器１とをつなぐ流路は、温熱媒を用いて融解を行う場合の晶析システムを表した図４と同様である。図

９では、晶析器から冷凍機７に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンク５Ａ，５Ｂの下部へ供給する流路を省略し、晶析器から冷凍機７に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンク６の上部へ供給する流路を省略して示している。

[0208] 図９に示した実施態様においては、第１晶析器１Ａの熱媒存在部２Ａの入口と、第２晶析器１Ｂの熱媒存在部２Ｂの入口と、第３晶析器１Ｃの熱媒存在部２Ｃの入口とに連通した流路３３と、第１晶析器１Ａの熱媒存在部２Ａの出口と、第２晶析器１Ｂの熱媒存在部２Ｂの出口と、第３晶析器１Ｃの熱媒存在部２Ｃの出口とに連通した流路３４とが設けられることが好ましい。なお、流路３３，３４には、各々、第１冷熱媒用の流路と第２冷熱媒用の流路と温熱媒用の流路とが設けられている。

[0209] 図９に示した実施態様によれば、第１冷熱媒により被結晶含有液が冷却され、結晶化操作の前半が行われ、第２冷熱媒により冷却された被結晶含有液が結晶化し、結晶化操作の後半が行われることとなる。このように第１冷熱媒と第２冷熱媒とを用いることにより、結晶化操作における省エネルギー化を図ることができる。なお、前記結晶化操作の前半において、第１冷熱媒により被結晶含有液が冷却され、結晶化してもよい。

[0210] 第１晶析器１Ａで結晶化操作の前半が終了し、第２晶析器１Ｂで結晶化操作の後半が終了し、第３晶析器１Ｃで融解操作が終了した後は、流路３３により、第２冷熱媒を第１晶析器１Ａに供給し、温熱媒を第２晶析器１Ｂに供給し、第１冷熱媒を第３晶析器１Ｃに供給するとともに、流路３４により、第１晶析器１Ａから排出される第２冷熱媒を冷凍機７の第２冷熱媒返送口７b_2に返送し、第２晶析器１Ｂから排出される温熱媒を冷凍機７の温熱媒返送口７ｄに返送し、第３晶析器１Ｃから排出される第１冷熱媒を冷凍機７の第１冷熱媒返送口７b_1に返送する。その結果、第１晶析器１Ａでは結晶化操作の後半が行われ、第２晶析器１Ｂでは融解操作が行われ、第３晶析器１Ｃでは結晶化操作の前半が行われることとなる。同様にして、第１晶析器１Ａで結晶化操作の後半が終了し、第２晶析器１Ｂで融解操作が終了し、第３晶析

器１Ｃで結晶化操作の前半が終了した後は、流路３３，３４を操作することにより、第１晶析器１Ａで融解操作を行い、第２晶析器１Ｂで結晶化操作の前半を行い、第３晶析器１Ｃで結晶化操作の後半を行うことができる。このように、図９に示した晶析システムを用いれば、結晶化操作と融解操作とを効率的に行うことが可能となり、また冷凍機７の消費エネルギーをより低減できるようになる。

実施例

[0211] （１）バッファータンクを用いる効果について

（１－１）バッファータンクを用いた場合

図９に示す晶析システムを用い、粗アクリル酸溶液から精製アクリル酸を製造した。熱源機としては、吸収式冷凍機を用いた。前記吸収式冷凍機からは、０℃の第１冷熱媒と－３０℃の第２冷熱媒と４０℃の温熱媒とが、各々流量３００m^3／時で排出されていた。晶析器としては、伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器を用いた。

[0212] 粗アクリル酸溶液は、アクリル酸９４．３質量%、水２．３質量%、酢酸２．０質量%、マレイン酸０．４質量%、その他の不純物１．０質量%を含有していた。晶析器の結晶存在部に３０℃の粗アクリル酸溶液を２０ｔ供給するとともに、晶析器の熱媒存在部に０℃の第１冷熱媒を供給し、結晶化工程の前半を行った。この際、冷凍機に返送される第１冷熱媒の温度を５℃に保つように、所定量の第１冷熱媒が保持された第１（１）バッファータンクを用いた。

[0213] 冷凍機に返送される第１冷熱媒の温度を測定し、その温度が５℃を上回った場合は、晶析器から排出された第１冷熱媒の一部を第１（１）バッファータンクの上部に供給するとともに、第１（１）バッファータンクの下部から同量の第１冷熱媒を抜き出した。第１（１）バッファータンクの下部から抜き出した第１冷熱媒は、晶析器から排出された残りの第１冷熱媒と合わさって、冷凍機に返送された。この際、第１（１）バッファータンクには、１５０m^3／時～３００m^3／時の第１冷熱媒が供給され、０m^3／時～１５０m^3／

時の第１冷熱媒が第１（１）バッファータンクを通らずに冷凍機に返送された。

[0214] 冷凍機に返送される第１冷熱媒の温度が５℃を下回った場合は、冷凍機から晶析器に供給する０℃の第１冷熱媒の一部を第１（１）バッファータンクの下部に供給するとともに、第１（１）バッファータンクの上部から同量の第１冷熱媒を抜き出した。第１（１）バッファータンクの上部から抜き出した第１冷熱媒は、晶析器から排出された第１冷熱媒と合わさって、冷凍機に返送された。この際、晶析器には１５０m^3／時～３００m^3／時の第１冷熱媒が供給され、第１（１）バッファータンクには、０m^3／時～１５０m^3／時の第１冷熱媒が供給された。

[0215] 結晶化工程の前半は４０分間行い、このときの冷凍機の冷凍機能力は１２５０ｋＷであった。

[0216] 次いで、晶析器の熱媒存在部に－３０℃の第２冷熱媒を供給し、結晶化工程の後半を行った。この際、冷凍機に返送される第２冷熱媒の温度を－２５℃に保つように、所定量の第１冷熱媒が保持された第１（２）バッファータンクを用いた。

[0217] 冷凍機に返送される第２冷熱媒の温度を測定し、その温度が－２５℃を上回った場合、または－２５℃を下回った場合に応じて、第１冷熱媒の場合と同様に、第１（２）バッファータンクを用いた。結晶化工程の後半は４０分間行い、その結果、アクリル酸結晶を得た。結晶化工程の後半における冷凍機の冷凍機能力は１２５０ｋＷであった。

[0218] 次いで、晶析器の熱媒存在部に４０℃の温熱媒を供給し、融解工程を行った。融解工程では、発汗操作も行った。この際、冷凍機に返送される温熱媒の温度を３５℃に保つように、所定量の温熱媒が保持された第２バッファータンクを用いた。

[0219] 冷凍機に返送される温熱媒の温度を測定し、その温度が３５℃を下回った場合は、晶析器から排出された温熱媒の一部を第２バッファータンクの下部に供給するとともに、第２バッファータンクの上部から同量の温熱媒を抜き

出した。第２バッファータンクの上部から抜き出した温熱媒は、晶析器から排出された残りの温熱媒と合わさって、冷凍機に返送された。この際、第２バッファータンクには、１５０m^3／時～３００m^3／時の温熱媒が供給され、０m^3／時～１５０m^3／時の温熱媒が第２バッファータンクを通らずに冷凍機に返送された。

[0220] 冷凍機に返送される温熱媒の温度が３５℃を上回った場合は、冷凍機から晶析器に供給する４０℃の温熱媒の一部を第２バッファータンクの上部に供給するとともに、第２バッファータンクの下部から同量の温熱媒を抜き出した。第２バッファータンクの下部から抜き出した温熱媒は、晶析器から排出された温熱媒と合わさって、冷凍機に返送された。この際、晶析器には１５０m^3／時～３００m^3／時の温熱媒が供給され、第２バッファータンクには、０m^3／時～３００m^3／時の温熱媒が供給された。

[0221] 融解工程は４０分間行い、その結果、アクリル酸融解液（精製アクリル酸）が１５ｔ得られた。融解工程における冷凍機の冷凍機能力は－２５００ｋＷであった。なお、冷凍機能力とは「単位時間に物体から奪う熱の量」を表し、冷却側の能力は“＋”で表記し、加熱側の能力は“－”で表記した。

[0222] （１－２）バッファータンクを用いたが、本発明と異なる運転方法を実施した場合

晶析器から排出された第１冷熱媒、第２冷熱媒、温熱媒を、一旦、対応するバッファータンクに全量供給し、バッファータンクから連続的に冷凍機に返送した以外は、前記（１－１）の実施例と同様に、結晶化工程の前半と後半、および融解工程とを行った。第１冷熱媒、第２冷熱媒、温熱媒のいずれも、冷凍機に返送される各熱媒の温度が、１つの工程内で１０℃程度変動した。その結果、冷凍機から晶析器に供給する各熱媒の温度を一定に保ちながら冷凍機を安定的に稼働させることが困難となり、その結果、晶析操作が不安定になり、消費エネルギーが増大した。

[0223] （１－３）バッファータンクを用いない場合

バッファータンクを用いなかった以外は、前記（１－１）の実施例と同様

に、結晶化工程の前半と後半、および融解工程とを行った。第１冷熱媒、第２冷熱媒、温熱媒のいずれも、冷凍機に返送される各熱媒の温度が１つの工程内で２０℃以上変動し、冷凍機から晶析器に供給する各熱媒の温度を一定に保つように冷凍機を運転することができず、その結果、晶析操作が不安定になり、消費エネルギーが増大した。

[0224] （２）冷熱媒と温熱媒を互いの熱媒源として相互利用する効果について

（２－１）冷熱媒と温熱媒を相互利用する場合

前記（１－１）の実施例と同様に、図９に示す晶析システムを用い、粗アクリル酸溶液から精製アクリル酸を製造した。精製アクリル酸の製造に当たって、バッファータンクは使用しなかった。使用した粗アクリル酸は前記（１－１）の実施例と同じである。吸収式冷凍機から排出される各熱媒の温度と流量も前記（１－１）の実施例と同じである。

[0225] 第１晶析器の結晶存在部に、３０℃の粗アクリル酸溶液を２０ｔ供給するとともに、第１晶析器の熱媒存在部に０℃の第１冷熱媒を供給し、結晶化工程の前半を行った。なお、第１晶析器では、結晶化工程の前半が行われる前に、融解工程が行われていた。

[0226] 第１晶析器で結晶化工程の前半を行うのと同時に、第２晶析器で結晶化工程の後半を行い、第３晶析器で融解工程を行った。第２晶析器の結晶存在部には、前記結晶化工程の前半を行うことにより得られた冷却した粗アクリル酸溶液が存在し、第２晶析器の熱媒存在部に－３０℃の第２冷熱媒を供給することにより、結晶化工程の後半を行った。第３晶析器の結晶存在部には、前記結晶化工程の後半を行うことにより得られた結晶化したアクリル酸が存在し、第３晶析器の熱媒存在部に温熱媒を供給することにより、融解工程を行った。その結果、アクリル酸融解液（精製アクリル酸）が１５ｔ得られた。なお、融解工程では、発汗操作も行った。

[0227] 第１晶析器には、０℃の第１冷熱媒を供給していたが、結晶化工程の前半開始直後、第１晶析器から排出された第１冷熱媒が２０℃以上の温度を有していたため、第１晶析器から排出された第１冷熱媒を温熱媒源として用いた

。第１晶析器から排出された第１冷熱媒は、冷凍機から排出される第１冷熱媒と温熱媒との平均温度２０℃を下回るまで温熱媒源として用い、第１晶析器から排出された第１冷熱媒の温度が２０℃を下回った後、当該第１冷熱媒を第１冷熱媒源として用いた。

[0228] 第２晶析器には、－３０℃の第２冷熱媒を供給していたが、結晶化工程の後半開始直後、第２晶析器から排出された第２冷熱媒が－１５℃以上の温度を有していたため、第２晶析器から排出された第２冷熱媒を第１冷熱媒源として用いた。第２晶析器から排出された第２冷熱媒は、冷凍機から排出される第２冷熱媒と第１冷熱媒との平均温度－１５℃を下回るまで第１冷熱媒源として用い、第２晶析器から排出された第２冷熱媒の温度が－１５℃を下回った後、当該第２冷熱媒を第２冷熱媒源として用いた。

[0229] 第３晶析器には、４０℃の温熱媒を供給していたが、融解工程開始直後、第３晶析器から排出された温熱媒が５℃以下の温度を有していたため、第３晶析器から排出された温熱媒を第２冷熱媒源として用いた。第３晶析器から排出された温熱媒は、冷凍機から排出される温熱媒と第２冷熱媒との平均温度５℃を上回るまで第２冷熱媒源として用い、第３晶析器から排出された温熱媒の温度が５℃を上回った後、当該温熱媒を温熱媒源として用いた。

[0230] 各工程はいずれも４０分間行った。各工程における冷凍機の平均電力は次の通りであった。第１冷熱媒源を０℃まで冷却するのに要した冷凍機能力は、１１００ｋＷであった。第２冷熱媒源を－３０℃まで冷却するのに要した冷凍機能力は、１１００ｋＷであった。温熱媒源を４０℃まで加熱するのに要した冷凍機能力は、－２２５０ｋＷであった。なお、冷凍機能力とは「単位時間に物体から奪う熱の量」を表す。従って、冷却側の能力は“＋”で表記され、加熱側の能力は“－”で表記される。

[0231] （２－２）冷熱媒と温熱媒を相互利用しない場合

第１晶析器から排出された第１冷熱媒を全て第１冷熱媒源として用い、第２晶析器から排出された第２冷熱媒を全て第２冷熱媒源として用い、第３晶析器から排出された温熱媒を全て温熱媒源として用いる以外は、前記（２－

１）の実施例と同様に、各晶析器で、結晶化工程の前半、結晶化工程の後半、または融解工程を行った。

[0232] 各工程における冷凍機の平均電力は次の通りであった。第１冷熱媒源を０℃まで冷却するのに要した冷凍機能力は、１２２５ｋＷであった。第２冷熱媒源を－３０℃まで冷却するのに要した冷凍機能力は、１２２５ｋＷであった。温熱媒源を４０℃まで加熱するのに要した冷凍機能力は、－２５００ｋＷであった。

産業上の利用可能性

[0233] 本発明は、結晶化工程および／または融解工程を有する（メタ）アクリル酸の製造方法に用いることができる。また、本発明の晶析システムは、結晶化および／または融解に用いることができる。

符号の説明

[0234] １，１Ａ，１Ｂ，１Ｃ： 晶析器

４，４Ａ，４Ｂ： 熱源機

５，５Ａ，５Ｂ： 第１バッファータンク

６： 第２バッファータンク

７： 冷凍機

請求の範囲

[請求項1] 熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；

前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；

下記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保つことを特徴とする（メタ）アクリル酸の製造方法。

第１調整手段：晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンクの上部に供給し、前記第１バッファータンクの下部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

第２調整手段：熱源機から晶析器に供給する冷熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を前記第１バッファータンクの下部に供給し、前記第１バッファータンクの上部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

[請求項2] 熱源機から温熱媒を晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；

前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；

下記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことを特徴とする（メタ）アクリル酸の製造方法。

第３調整手段：晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンクの下部に供給し、前記第２バッファータンクの上部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

第４調整手段：熱源機から晶析器に供給する温熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を前記第２バッファータンクの上部に供給し、前記第２バッファータンクの下部から

温熱媒を排出して熱源機に返送する。

[請求項3] 熱源機から冷熱媒を晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；

前記晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程と；

熱源機から温熱媒を前記晶析器に供給し、前記（メタ）アクリル酸を融解する工程と；

前記晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；

下記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保ち；

下記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことを特徴とする（メタ）アクリル酸の製造方法。

第１調整手段：晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンクの上部に供給し、前記第１バッファータンクの下部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

第２調整手段：熱源機から晶析器に供給する冷熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を前記第１バッファータンクの下部に供給し、前記第１バッファータンクの上部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

第３調整手段：晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンクの下部に供給し、前記第２バッファータンクの上部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

第４調整手段：熱源機から晶析器に供給する温熱媒および／または晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を前記第２バッファータンクの上部に供給し、前記第２バッファータンクの下部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

[請求項4] 熱源機から冷熱媒を第１晶析器に供給し、粗（メタ）アクリル酸溶

液から（メタ）アクリル酸を結晶化する工程と；

前記第１晶析器から冷熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程と；

前記熱源機から温熱媒を第２晶析器に供給し、結晶化した（メタ）アクリル酸を融解する工程と；

前記第２晶析器から温熱媒を排出し、前記熱源機に返送する工程とを有し；

前記熱源機が冷凍機であり；

下記第１または第２調整手段により、熱源機に返送する冷熱媒の温度を一定範囲に保ち；

下記第３または第４調整手段により、熱源機に返送する温熱媒の温度を一定範囲に保つことを特徴とする（メタ）アクリル酸の製造方法。

第１調整手段：第１晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を第１バッファータンクの上部に供給し、前記第１バッファータンクの下部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

第２調整手段：熱源機から第１晶析器に供給する冷熱媒および／または第１晶析器から熱源機に返送する冷熱媒の少なくとも一部を前記第１バッファータンクの下部に供給し、前記第１バッファータンクの上部から冷熱媒を排出して熱源機に返送する。

第３調整手段：第２晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を第２バッファータンクの下部に供給し、前記第２バッファータンクの上部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

第４調整手段：熱源機から第２晶析器に供給する温熱媒および／または第２晶析器から熱源機に返送する温熱媒の少なくとも一部を前記第２バッファータンクの上部に供給し、前記第２バッファータンクの下部から温熱媒を排出して熱源機に返送する。

[請求項5] 前記第１晶析器から排出された冷熱媒の一部または全部を温熱媒源

に用い；

前記第２晶析器から排出された温熱媒の一部または全部を冷熱媒源に用いる請求項４に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項6] 前記第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が、前記第２晶析器から排出された温熱媒の温度よりも高い場合に、前記第１晶析器から排出された冷熱媒を前記温熱媒源に用い；

前記第２晶析器から排出された温熱媒の温度が、前記第１晶析器から排出された冷熱媒の温度よりも低い場合に、前記第２晶析器から排出された温熱媒を前記冷熱媒源に用いる請求項５に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項7] 前記第１晶析器から排出された冷熱媒の温度が、前記熱源機から供給する冷熱媒の温度と温熱媒の温度との間の所定温度よりも高い場合に、前記第１晶析器から排出された冷熱媒を前記温熱媒源に用い；

前記第２晶析器から排出された温熱媒の温度が、前記熱源機から供給する冷熱媒の温度と温熱媒の温度との間の前記所定温度よりも低い場合に、前記第２晶析器から排出された温熱媒を前記冷熱媒源に用いる請求項５に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項8] 前記第１バッファータンクには所定量の冷熱媒が保持され、

前記第２バッファータンクには所定量の温熱媒が保持され、

第１バッファータンクに保持された冷熱媒および第２バッファータンクに保持された温熱媒は、上方が高温で下方が低温の温度勾配を有する請求項１～７のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項9] 前記第１バッファータンクに保持された冷熱媒の上方および下方の温度に応じて、熱源機に返送する冷熱媒の温度を調整し、

前記第２バッファータンクに保持された温熱媒の上方および下方の温度に応じて、熱源機に返送する温熱媒の温度を調整する請求項８に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項10] 前記第１バッファータンクには、上部と下部に冷熱媒が出入りする開口が設けられ、前記上部の開口と前記下部の開口との間の長さが、第１バッファータンクの最大断面長さの１倍以上であり；

前記第２バッファータンクには、上部と下部に温熱媒が出入りする開口が設けられ、前記上部の開口と前記下部の開口との間の長さが、第２バッファータンクの最大断面長さの１倍以上である請求項１～９のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項11] グリセリンまたは２－メチルグリセリンを脱水し（メタ）アクロレインに転化する工程と、

（メタ）アクロレインを酸化して（メタ）アクリル酸に転化し、粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程を含むことを特徴とする請求項１～１０のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項12] ヒドロキシプロピオン酸または２－メチル－３－ヒドロキシプロピオン酸を脱水して（メタ）アクリル酸に転化し、粗（メタ）アクリル酸溶液を得る工程を含むことを特徴とする請求項１～１０のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか一項に記載の製造方法により得られる（メタ）アクリル酸を含む単量体成分を重合することを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

[請求項14] 請求項１～１２のいずれか一項に記載の製造方法により得られる（メタ）アクリル酸を含む単量体成分を重合することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

[請求項15] 伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；

前記熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口とを有する熱源機と；

前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記冷熱

媒返送口とに連通した下方開口とを有する第１バッファータンクとを有することを特徴とする晶析システム。

[請求項16] 伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；

前記熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する熱源機と；

前記温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第２バッファータンクとを有することを特徴とする晶析システム。

[請求項17] 伝熱面を有し、前記伝熱面により熱媒存在部と結晶存在部とに区分された晶析器と；

前記熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口とを有する第１熱源機と；

前記熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する第２熱源機と；

前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第１バッファータンクと；

前記温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第２バッファータンクとを有することを特徴とする晶析システム。

[請求項18] 第１伝熱面を有し、前記第１伝熱面により内部が第１熱媒存在部と第１結晶存在部とに区分された第１晶析器と；

第２伝熱面を有し、前記第２伝熱面により内部が第２熱媒存在部と第２結晶存在部とに区分された第２晶析器と；

前記第１熱媒存在部の入口に連通した冷熱媒供給口と、前記第１熱

媒存在部の出口に連通した冷熱媒返送口と、前記第２熱媒存在部の入口に連通した温熱媒供給口と、前記第２熱媒存在部の出口に連通した温熱媒返送口とを有する冷凍機と；

前記第１熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記冷熱媒供給口および／または前記第１熱媒存在部の出口と前記冷熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第１バッファータンクと；

前記第２温熱媒供給口および／または前記熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した上方開口と、前記第２熱媒存在部の出口と前記温熱媒返送口とに連通した下方開口とを有する第２バッファータンクとを有することを特徴とする晶析システム。

[請求項19] 前記第１バッファータンクおよび第２バッファータンクは、前記上方開口と前記下方開口との間の長さが、最大断面長さの１倍以上である請求項１５～１８のいずれか一項に記載の晶析システム。