



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월09일

(11) 등록번호 10-1877099

(24) 등록일자 2018년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/42 (2006.01) C07C 51/43 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01) C07C 57/07 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7006576

(22) 출원일자(국제) 2011년09월16일

심사청구일자 2016년09월13일

(85) 번역문제출일자 2014년03월12일

(65) 공개번호 10-2014-0060526

(43) 공개일자 2014년05월20일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2011/079765

(87) 국제공개번호 WO 2013/037132

국제공개일자 2013년03월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019980064184 A*

JP2008506653 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에보니크 뮤 게엠베하

독일 데-64293 다틈슈타트 키르شن알레

(72) 발명자

발두프, 토르스텐

독일 64319 풍스타트 아카지엔베크 31

쾨스트너, 마르틴

독일 64295 다틈스타트 암 카이저슐라크 34

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 메타크릴산의 제조

(57) 요 약

본 발명은 a) 적어도 1종의 불순물이 적어도 부분적으로 용해되어 있는 조 메타크릴산-포함 수용액을 제공하는 단계; b) 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 적어도 1종의 불순물의 적어도 일부를 침전시켜 적어도 1종의 고체 불순물 및 모액을 형성하는 단계; c) 모액으로부터 적어도 1종의 고체 불순물의 적어도 일부를 분리시켜 정제된 메타크릴산-포함 수용액 및 고체 불순물을 수득하는 단계; 및 d) 정제된 메타크릴산-포함 수용액으로부터 메타크릴산을 분리시키는 단계를 포함하는, 메타크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

장, 벤싱

독일 64291 다틈스타트 로드가우스트라쎄 2 셰

그로엔, 하이디

독일 60594 프랑크푸르트 지호프스트라쎄 14

헵스테르만, 악셀

독일 48308 센덴 쉬르부슈 26

크라엘, 마야

싱가포르공화국 싱가포르 266311 106 더체스 애비

뉴 # 03-12

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 적어도 1종의 불순물이 적어도 부분적으로 용해되어 있는 조 메타크릴산-포함 수용액을 제공하는 단계;
- b) 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 적어도 1종의 불순물의 적어도 일부를 침전시켜 적어도 1종의 고체 불순물 및 모액을 형성하는 단계;
- c) 모액으로부터 적어도 1종의 고체 불순물의 적어도 일부를 분리시켜 정제된 메타크릴산-포함 수용액 및 고체 불순물을 수득하는 단계; 및
- d) 정제된 메타크릴산-포함 수용액으로부터 메타크릴산을 분리시키는 단계

를 포함하는 메타크릴산의 제조 방법으로서,

단계 b)에서,

조 메타크릴산-포함 수용액의 적어도 일부를 제1 침전 영역 내에 도입하여 침전 혼합물을 형성하고,

상기 침전 혼합물의 적어도 일부를 제2 침전 영역으로 인도하고,

제2 침전 영역의 상부 수준에 있는 측면 출구를 통해 제1 침전 영역 내의 조 메타크릴산-포함 수용액에 침전 종자를 제공하기 전에, 침전 종자를 제2 침전 영역에서 적어도 부분적으로 예비-형성하고;

단계 c)에서,

제2 침전 영역의 내용물을 휘저어, 더 큰 침전물 입자가 제2 침전 영역의 바닥을 향하도록 하고,

제2 침전 영역의 하부 영역에 배열된 출구를 통해 고체 불순물의 적어도 일부를 포함하는 스트립을 제2 침전 영역으로부터 배출시키고, 분리 영역으로 인도하는 것인, 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)가

- a1) C₄ 화합물의 기체 상 산화에 의해 메타크릴산-포함 생성물 기체를 수득하는 단계; 및

a2) 메타크릴산-포함 생성물 기체를 켄칭제와 접촉시켜, 적어도 1종의 불순물이 적어도 부분적으로 용해되어 있는 조 메타크릴산-포함 수용액을 수득하는 단계

를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 조 메타크릴산-포함 수용액을 10°C 이상 55°C 미만의 범위의 온도에서 단계 b)에 제공하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서 조 메타크릴산-포함 수용액을 휘저으면서 적어도 부분적으로 침전을 수행하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서, 조 메타크릴산-포함 수용액의 총 중량을 기준으로 30 중량% 초과의 조 메타크릴산-포함 수용액을 제1 침전 영역 내에 도입시키는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, ISO 13320-1:1999(E)에 기재된 방법에 의해 측정시, 침전 종자의 50 중량% 이상이,

1 내지 200 μm 범위의 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 조 메타크릴산-포함 수용액에 침전 종자를 제공하는 것을 휘저음 하에 수행하여 침전 혼합물을 형성하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 침전 혼합물의 적어도 일부를 제1 침전 영역에서 측면 출구를 통해 제2 침전 영역으로 인도하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서 냉각을 수행하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서, 제2 침전 영역에서 침전 혼합물의 냉각을 수행하는 것인 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메타크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메타크릴산 (MAA)은 광범위하게 다양한 응용에 사용된다. 메타크릴산은 쉽게 중합될 수 있고, 공중합체에 존재 시 연화 온도 및 경도를 감소시키며 표면 코팅 및 접착제의 접착성을 개선한다. 카르복실산이므로, 통상의 방법에 의해 메타크릴레이트, 메타크릴아미드, N-치환된 메타크릴 아미드 및 메타크릴로일 클로라이드로 전환될 수 있다. 메타크릴산을 함유하는 중합체는 표면 코팅, 가죽 및 텍스타일 산업용 보조제, 응집제, 이온 교환제 및 오염 개선제로 사용된다.

[0003] 메타크릴산의 상업적 제조는 다른 방법들 중에서도, 이소부틸렌, tert-부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드의 불균질 촉매에 의한 기체 상 산화에 의해 이루어진다. 이와 같이 수득된 기체상 반응 상을 냉각 및 응축에 의해 메타크릴산 수용액으로 변형시키고, 임의로 예를 들어 아세트알데히드, 아세톤, 아세트산, 아크릴레인 및 메타크롤레인과 같은 저비점 물질로부터 분리시킨 다음, 용매 추출 칼럼 내에 도입하여, 예를 들어 단쇄 탄화수소와 같은 적합한 추출제에 의해 메타크릴산을 추출 및 분리시킨다. 다음, 분리된 메타크릴산을 일반적으로, 예를 들어 증류에 의해 더 정제하여, 순수한 메타크릴산을 수득한다. 그러한 공자의 방법은 예를 들어 EP 0 710 643, US 4,618,709, US 4,956,493, EP 386 117 및 US 5,248,819에 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 기체상의 반응 상은 일반적으로 또한 각종 부산물, 예를 들어 다른 것들 중에서도 테레프탈산, 벤조산, 톨루산 등과 같은 방향족 카르복실산, 말레산, 시트라콘산, 알데히드 및 중합체를 포함한다. 그러한 고-비점 생성물은 냉각 시 고체화되는 경향이 있고, 이는 파이프와 장비의 막힘을 초래할 뿐만 아니라, 반응 혼합물 중 메타크릴산 및 기타 생성물의 중합을 증가시키며, 이는 다시 막힘을 초래하여, 작업 중지 시간의 증가와 효율 감소의 결과를 가져온다. 이러한 문제점은 상기 문현에서 조치되지 않는다. 또한, 이들 부산물의 일부는 그 자체가 상업적으로 관심을 받는데, 예를 들어 테레프탈산 (TPA)은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 공단량체이고 또한 기체의 보관, 분리 및 정제를 위해 사용되는 혼성 골격 물질 및 촉매의 중요 성분이다. 따라서 테레프탈산의 회수는 관심 받는 사안이다. 본 발명의 목적은 일반적으로 가능한 한 상기 선행 기술 공정의 단점을 극복하려는 것이다.

[0005] 또 다른 목적은 침전으로 인한 파이프 및 장비의 막힘을 가능하면 많이 감소시키거나 없앰으로써 메타크릴산 제조 공정의 전체적 효율 및/또는 수율을 증가시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 해결하는 것은

[0007] a) 적어도 1종의 불순물이 적어도 부분적으로 용해되어 있는 조 메타크릴산-포함 수용액을 제공하는 단계;

[0008] b) 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 적어도 1종의 불순물의 적어도 일부를 침전시켜 적어도 1종의 고체 불순물 및 모액을 형성하는 단계;

[0009] c) 모액으로부터 적어도 1종의 고체 불순물의 적어도 일부를 분리시켜 정제된 메타크릴산-포함 수용액 및 고체 불순물을 수득하는 단계; 및

[0010] d) 정제된 메타크릴산-포함 수용액으로부터 메타크릴산을 분리시키는 단계

[0011] 를 포함하는, 메타크릴산의 제조 방법에 의해 이루어진다.

[0012] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 측면에서 단계 a)는

[0013] a1) C₄ 화합물의 기체 상 산화에 의해 메타크릴산-포함 생성물 기체를 수득하는 단계; 및

[0014] a2) 메타크릴산-포함 생성물 기체를 켄칭제와 접촉시켜, 적어도 1종의 불순물이 적어도 부분적으로 용해되어 있는 조 메타크릴산-포함 수용액을 수득하는 단계

[0015] 를 포함한다.

[0016] 본 발명에 따른 방법의 단계 a1)에서 기체 상 산화가 실시되는 C₄ 화합물은 바람직하게는 이소부틸렌, tert-부틸 알콜, 이소부틸알데히드 및 메타크롤레인, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로부터 선택된 C₄ 화합물이다. 본 발명의 바람직한 측면에서, C₄ 화합물은 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE) 또는 에틸 tert-부틸 에테르 (ETBE)의 분해로부터 유래되며, 단계 a)는 또한

[0017] aa1) MTBE를 분해하여 적어도 1종의 C₄ 화합물, 바람직하게는 적어도 1종의 이소부틸렌 및 tert-부틸 알콜 및 메탄올을 수득하는 단계

[0018] 를 더 포함한다.

[0019] MTBE는 이소부틸렌을 위한 공급원료로 널리 사용되며, MTBE의 분해는 당 분야에 공지되어 있다. MTBE의 분해는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다. 적합한 촉매 및 반응 조건은 예를 들어 EP 1 149 814, WO 04/018393, WO 04/052809; 울만의 공업화학 백과사전 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A4, p. 488); 문현 [V. Fattore, M. Massi Mauri, G. Oriani, G. Paret, Hydrocarbon Processing, August 1981, p. 101-106]; 울만의 공업화학 백과사전 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A16, p. 543-550); 문현 [A. Chauvel, G. Lefebvre, "Petrochemical

Processes, Technical and Economic Characteristics", Vol. 1, Editions Technip, Paris, 1989, p.213 et seq.]; US 5,336,841, US 4,570,026, 및 그 안에 언급된 참고문헌에 기재되어 있다. 이들 문헌의 개시는 본원에 참고로 포함되며 본 발명의 개시의 부분을 형성한다.

[0020] MTBE 분해의 2가지 주요 생성물은 C₄ 화합물인 이소부틸렌과 메탄올이다. 또 다른 C₄ 화합물인 tert-부탄올이 상기 분해 반응 생성물 층에 포함될 수도 있다. 이소부틸렌 및 tert-부탄올 중 하나 또는 둘 다가 단계 a1)의 공급물로서 공급되어, 상기 단계를 위한 공급물의 총 C₄ 화합물 함량을 보충하거나 또 다른 공급원으로부터 추가의 C₄ 함량에 부가된다. 적어도 1종의 C₄ 화합물 및 메탄올을 서로로부터 가능한 한 분리시키고 기체 상 산화에 나쁜 영향을 줄 수 있는 분해로부터의 임의 부산물을 제거하기 위해, MTBE의 분해와 이렇게 하여 수득된 적어도 1종의 C₄ 화합물을 단계 a1)의 기체 상 산화에 공급하는 사이에, 하나 이상의 중간 분리 및/또는 정제 단계가 또한 가능하다. 분리 및/또는 정제는 어떤 식으로든 당업자에게 공지된 것일 수 있으며, 적합한 것으로 나타난다. 적합한 정제 및 분리 방법은 예를 들어 EP 1 149 814, WO 04/018393 및 WO 04/052809에 기재되어 있다. 메탄올의 분리 후, 주성분으로서 C₄ 화합물인 이소부틸렌을 포함하는 분해 층은 임의로 정제되어, 단계 a1)에 공급물로서 제공될 수 있다. 적합한 정제 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 바람직하게는 증류, 추출, 흡착, 흡수, 크로마토그래피 또는 세척 중 적어도 하나, 바람직하게는 증류 및 추출 중 적어도 하나를 포함한다. 미반응 MTBE는 상기 단계에서 C₄ 화합물 층으로부터 적어도 부분적으로 분리될 수 있다. 분리된 MTBE는 임의로 정제되어 적어도 부분적으로 분해 반응으로 재순환될 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 방법의 단계 a1)에서 기체 상 산화는 바람직하게는 적어도 1종의 산화 촉매의 존재 하에 수행된다. C₄ 화합물이 이소부틸렌 또는 tert-부틸 알콜인 경우, 메타크릴산-포함 기체 상을 수득하기 위한 기체 상 산화는 1단계로 수행될 수 있고, 이러한 맥락에서 하나의 단계는 초기 메타크롤레인으로의 산화 및 메타크릴산으로의 추가 산화가, 적어도 1종의 촉매 존재 하에 실질적으로 같은 반응 영역에서 일어나는 것을 의미하는 것으로 생각된다. 대안적으로, 단계 a1)에서 기체 상 산화는 하나 초과의 단계로, 바람직하게는 두 단계로, 바람직하게는 서로로부터 분리된 2개 이상의 반응 영역에서 수행될 수 있으며, 여기서 2종 이상의 촉매가 바람직하게는 존재하며, 각각의 촉매는 바람직하게는 각각 다른 촉매와 별도의 반응 영역에 존재한다. 2-단계 기체 상 산화에서, 제1 단계는 바람직하게는 C₄ 화합물의 메타크롤레인으로의 적어도 부분적인 산화에 이어, 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 적어도 부분적인 산화이다. 따라서, 예를 들어, 제1 반응 단계에서, 바람직하게는 적어도 1종의 C₄ 화합물의 메타크롤레인으로의 산화에 적합한 적어도 1종의 촉매가 존재하고, 제2 반응 단계에서는, 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 산화에 적합한 적어도 1종의 촉매가 존재한다.

[0022] 기체 상 촉매 산화에 적합한 반응 조건은 예를 들어 약 250°C 내지 약 450°C, 바람직하게는 약 250°C 내지 약 390°C의 온도 및 약 1 atm 내지 약 5 atm의 압력이다. 공간 속도는 시간당 약 100 내지 약 6000 (NTP), 바람직하게는 시간당 약 500 내지 약 3000에서 변할 수 있다. 산화, 예를 들어 이소부틸렌과 같은 C₄ 공급물의 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산으로의 기체 상 촉매 산화, 뿐만 아니라 그를 위한 촉매는 문헌, 예를 들어 US 5,248,819, US 5,231,226, US 5, 276,178, US 6,596,901, US 4,652,673, US 6,498,270, US 5,198,579, US 5,583,084에 공지되어 있다.

[0023] 이소부틸렌 또는 tert-부탄올의 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산으로의 산화에 적합한 특히 바람직한 촉매 및 방법은 EP 0 267 556에 기재되어 있으며, 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 산화에 적합한 특히 바람직한 촉매 및 방법은 EP 0 376 117에 기재되어 있다. 이들 문헌은 본원에 참고로 도입되며, 본 발명의 개시의 부분을 형성한다.

[0024] 본 발명에 따른 방법에서 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 기체 상 산화는 약 250 내지 약 350°C 및 그 아래의 온도, 약 1 내지 약 3 atm의 압력, 및 약 800 내지 약 1800 Nl/l/h의 부피 부하에서 수행된다.

[0025] 산화제로, 일반적으로 산소가, 예를 들어 공기 형태, 또는 순수한 산소, 또는 반응 조건 하에 불활성인 적어도 일종의 기체, 예컨대 질소 또는 이산화탄소의 적어도 1종으로 희석된 산소의 형태로 사용되며, 이 때 공기가 산화제로 바람직하고, 질소 및/또는 이산화탄소가 희석 기체로 바람직하다. 이산화탄소가 희석 기체로 사용될 경우, 이는 연소, 바람직하게는 반응 기체 및/또는 부산물의 촉매 연소 또는 열에 의한 연소로부터 재순환된 이산화탄소이다. 본 발명에 따른 방법의 단계 a1)에서 기체 상 산화가 실시되는 기체는 바람직하게는 또한, 일반적으로 수증기의 형태로 존재하는 물을 포함한다. 산소, 불활성 기체(들) 및 물은 반응 상 내에 도입되거나, 기

체 상 반응의 이전 또는 동안, 또는 이전 및 동안에 C₄ 화합물과 조합될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 적어도 1종의 C₄ 화합물, 공기 또는 산소 및 재순환된 산화 반응기 출구 기체, 바람직하게는 재순환에 앞서 연소된 산화 반응기 출구 기체를 포함하는 혼합물이 단계 a1)에 공급된다. 반응기 출구 기체는, 분리 조건 및 연소 단계의 존재 여부 및 작용에 따라, 바람직하게는 적어도 1종의 미반응 C₄ 화합물, 적어도 1종의 탄소 산화물, 질소 및 산소, 뿐만 아니라 물을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따른 2-단계 기체 상 산화에서, 제1 단계에서 C₄ 화합물 : O₂ : H₂O : 불활성 기체의 바람직한 부피비는 일반적으로 1 : 0.5 - 5 : 1 - 20 : 3 - 30, 바람직하게는 1 : 1 - 3 : 2 - 10 : 7 - 20이다. 제2 단계에서 메타크롤레인 : O₂ : H₂O : 불활성 기체의 부피비는 바람직하게는 1 : 1 - 5 : 2 - 20 : 3 - 30, 바람직하게는 1 : 1 - 4 : 3 - 10 : 7 - 18이다.

[0028] 본 발명에 따른 방법의 단계 a2)에서, 메타크릴산을 포함하는 기체 상을 켄칭제와 접촉시킴으로써 냉각 및 응축시킴으로써 - 통상적으로 켄칭(quenching)이라 알려짐 - 응축물을 조 메타크릴산-포함 수용액의 형태로 수득한다. 냉각 및 응축은 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해, 예를 들어 메타크릴산-포함 기체 상을 그 성분 중 적어도 하나, 특히 물 및 메타크릴산 중 적어도 하나의 이슬점 아래의 온도까지 냉각시킴으로써 수행될 수 있다. 냉각의 적합한 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어, 적어도 1종의 열 교환제를 이용한 냉각, 예를 들어 물과 같은 액체, 수성 조성물, 또는 예를 들어 방향족 또는 지방족 탄화수소로부터 선택된 유기 용매와 같은 유기 용매, 또는 이들 중 적어도 2종의 혼합물로 기체 상을 분무함으로써 수행되고, 여기서 바람직한 유기 용매는 켄칭 조건 하에 비교적 낮은 증기압을 갖는, 예컨대 헵탄, 톨루엔 또는 크실렌이며, 본 발명에 따르면 켄칭 액체로 물이 바람직하고, 냉각 단계에서 형성된 응축물의 적어도 일부 그 자체가 보다 더 바람직하다. 적합한 켄칭 공정은 예를 들어 DE 21 36 396, EP 297 445, EP 297 788, JP 01193240, JP 01242547, JP 01006233, US 2001/0007043, US 6,596,901, US 4,956,493, US 4,618,709, US 5,248,819로부터 당업자에게 공지되어 있으며, 아크릴 및 메타크릴산의 켄칭에 관한 그의 개시는 본원에 포함되며 본 개시의 일부를 형성한다. 본 발명에 따르면 기체 상을 40 내지 80°C의 온도로 냉각시키고 물 또는 켄칭 단계로부터의 응축물로 세척하여 메타크릴산을 포함하는 수용액을 수득하는 것이 바람직하며, 이는 또한, 아세트산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 아크릴산 및 포름산뿐 아니라 벤조산, 톨루산 및 테레프탈산과 같은 방향족 산, 및 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 아크롤레인, 메타크롤레인과 같은 알데히드, 케톤 및 미반응 C₄ 화합물(들)과 같은 불순물의 다양한 양을 포함할 수 있다. 물뿐 아니라 이들 불순물도 고순도의 메타크릴산을 수득하기 위해 메타크릴산으로부터 가능한 한 많이 분리될 필요가 있다. 종류와 같은 열 분리 공정에 의해, 또는 세척, 추출 등에 의해 불순물의 일부를 분리시키는 것이 가능하지만, 이러한 유형의 분리는 모든 불순물, 특히 물과 같은 용매에 조악한 용해성을 가지며 따라서 용액으로부터 쉽게 침전되는 불순물, 예를 들어 테레프탈산을 분리시키기 적합하지 않다. 그러한 불순물의 경우, 다른 분리 수단, 예컨대 본원에 기재된 것과 같은 것이 더 효과적이다.

[0029] 단계 a2)에서 배출되는 조 메타크릴산-포함 수용액은 일반적으로 약 65°C 내지 약 80°C 범위의 온도를 갖는다. 상기 조 메타크릴산-포함 용액은 바람직하게는 제1 냉각 단계에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서 침전을 촉진 및 가속화하기 위해 약 0 내지 약 75°C의 범위, 바람직하게는 약 5 내지 약 65°C의 범위, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 60°C의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 15 내지 약 55°C의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 20 내지 약 45°C 범위의 온도로 냉각된다. 바람직한 범위 내에서 더 낮은 온도가 바람직한데, 그 이유는 낮은 온도가 적어도 1종의 불순물의 침전을 유리하게 하며, 여기서 온도는 또한 메타크릴산의 침전을 초래하지 않도록 선택되어야 한다. 상기 조 메타크릴산-포함 용액의 제1 냉각은 단계 a2)의 켄칭에 뛰어여, 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 앞에 중간 단계로, 또는 단계 b)의 진입 시에, 또는 단계 b)의 도중, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서는, 조 메타크릴산-포함 수용액에 존재하는 각각의 적어도 1종의 불순물의 양을 기준으로, 적어도 1종의 불순물의 적어도 일부, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 95 중량%가 상기 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 침전되어 적어도 1종의 고체 불순물을 형성한다. "침전물", "침전" 등의 용어는 임의의 침전물, 결정(들), 침전 및 결정화 중 임의의 것, 뿐만 아니라 용해된 물질의 용해되지 않은 고체 상태로의 임의의 기타 변이를 의미하도록 의도된다. 침전되는 적어도 1종의 불순물은 조 메타크릴산-포함 용액에 포함된 불순물 중 임의의 1종 이상일 수

있고, 바람직하게는 적어도 테레프탈산이다.

[0031]

본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서 침전은 하나의 침전 단계에서 또는 둘 이상의 침전 단계에서 수행될 수 있으며, 여기서 2-단계 침전은 일반적으로 조 메타크릴산-포함 용액으로부터 적어도 1종의 불순물의 더 나은 분리의 결과를 가져오며 따라서, 본 발명에서 바람직하다. 조 메타크릴산-포함 수용액은 제1 침전 영역 내에 바람직하게 도입되는데, 거기서 적어도 1종의 불순물은 고체 또는 결정의 형태로 침전된다. 1-단계 침전에서, 침전물은 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 임의의 적합한 고-액 분리 수단, 예컨대 여과, 원심분리 등에 의해 모액으로부터 적어도 부분적으로 분리된다. 2-단계 침전에서, 제1 침전 영역으로부터의 침전물은, 모액과 함께 혼탁액 또는 슬러리의 형태로 제2 침전 영역으로 인도되어, 거기서, 추가의 침전, 결정화 및/또는 결정 성장이 일어난다. 제2 침전 영역으로부터의 침전물은 그 후 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 당업자에게 공지되고 적합한 것으로 인정되는 임의의 고-액 분리 수단, 예컨대 여과, 원심분리 등에 의해 모액으로부터 적어도 부분적으로 분리된다. 각 침전 단계의 기간은 각 영역의 충전 수준에 의해 바람직하게 조절되며, 여기서 일단 주어진 충전 수준에 도달하면 침전물과 모액의 슬러리의 적어도 일부는 다음 침전 영역 및 다음 단계 중 적어도 하나로 인도된다. 이는 연속적 또는 비연속적으로 수행될 수 있지만, 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 측면에서, 이는 연속적으로 수행된다. 2-단계 침전에 있어서, 침전 단계를 위한 바람직한 시간에 대한 지침으로, 제1 침전 단계는 바람직하게는 약 1 내지 약 36시간의 범위, 바람직하게는 약 2 내지 약 30 시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 25시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 4 내지 약 20 시간의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 3 내지 약 8시간 범위의 시간을 갖는 한편, 제2 침전 단계는 바람직하게는 약 1 내지 약 24시간의 범위, 바람직하게는 약 1 내지 약 20시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 10시간의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 2 내지 약 5시간 범위의 시간을 갖는다.

[0032]

본 발명에 따른 방법에 있어서, 단계 b)에서의 침전은 조 메타크릴산-포함 수용액의 휘저음 하에 적어도 부분적으로 수행되는 것이 바람직하다. 2-단계 침전에서 휘저음은 하나 또는 두 단계 모두에서 수행될 수 있지만, 바람직하게는 두 단계 모두에서 수행된다. 조 메타크릴산-포함 용액의 휘저음은, 한편으로는 이미 침전된 고체 물질을 증발 표면으로 가져감으로써, 그리고 다른 한편으로는 이미 침전된 고체 물질을 용액의 더 많이 포화된 부분과 접촉시킴으로써 침전에 도움을 주며, 둘 다 증가된 침전 및 침전된 고체 물질의 증가된 입자 크기의 결과를 가져온다.

[0033]

본 발명에 따른 방법의 바람직한 측면에서, 단계 b)에서는, 단계 a2)에서 배출되는 조 메타크릴산-포함 수용액의 적어도 일부, 바람직하게는 30 중량% 초과, 바람직하게는 조 메타크릴산-포함 수용액의 총 중량을 기준으로, 적어도 40 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 50 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%, 보다 더 바람직하게는 그의 전부가 제1 침전 영역 내에 도입된다. 침전은 제1 침전 영역에서 수행되며, 단계 b)의 2-단계 침전 중 제1 침전 단계에 해당한다. 조 메타크릴산-포함 용액의 상기 제1 침전 영역에서의 체류 시간은, 바람직하게는 연속적 공정을 가능하게 하도록 하는 방식으로, 전술한 바와 같이 충전 수준에 의해 바람직하게 조절되며, 여기서 하나의 지침으로 조 메타크릴산-포함 용액은 바람직하게는 약 1 내지 약 36시간의 범위, 바람직하게는 약 2 내지 약 30시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 25시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 4 내지 약 20시간의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 3 내지 약 8시간의 범위에서 상기 제1 침전 영역 내 체류 시간을 가지며, 그 동안 용액은 바람직하게 휘저어지면서 침전이 일어난다. 조 메타크릴산-포함 용액의 냉각은 제1 침전 영역에서, 또는 제1 침전 영역 내로의 진입 시 또는 그에 앞서, 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있다. 제1 침전 영역 내로의 진입에 앞서 또는 상기 진입 시 냉각시키는 것의 장점은, 제1 침전 영역 내로 진입 후 보다 큰 부피의 용액을 냉각시키는 것에 비해, 예를 들어 열 교환기와 같은 냉각 장치를 통해 용액이 흐를 때 용액의 더 효율적인 냉각이 이루어질 수 있다는 것이다. 그러나, 냉각 장치 내로 진입하기 상당히 전의 냉각은 적어도 1종의 불순물의 때이른 침전을 초래할 수 있으며, 이는 다시 관의 막힘 및 공정의 전체 효율 감소의 결과를 초래할 수 있을 것이다. 즉 냉각은 제1 침전 영역 내로의 진입 지점에 가능한 한 가까이에서, 또는 제1 침전 영역에서, 또는 그 둘 다에서 바람직하게 수행된다.

[0034]

본 발명에 따른 방법에 있어서, 단계 b)에서 침전 종자가 조 메타크릴산-포함 수용액에 제공되는 것이 바람직하다. 침전 종자는 당업자에게 공지되고, 적어도 1종의 불순물의 침전을 촉진하기 적합한 것으로 인정되는 임의의 물질, 예를 들어 미분된 고체, 바람직하게는 결정성 고체, 예컨대 적어도 1종의 결정화 보조제, 여과 보조제, 및 결정 또는 미세 고체 물질의 형태인, 분리될 불순물의 적어도 1종일 수 있다. 분리될 불순물의 적어도 1종이 침전 종자로 바람직하며, 여기서 테레프탈산이 특히 바람직하고, 제1 침전 영역으로부터 또는 또 다른 침전 영역으로부터 배출되어 재순환되는 테레프탈산이 가장 바람직하다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람

직한 측면에서, 침전물의 흐름의 형태인 테레프탈산 및 제1 침전 영역 및 제2 침전 영역 중 적어도 하나를 떠나는 모액은 다시, 제1 침전 영역의 조 메타크릴산-포함 수용액으로 인도된다. 침전 종자가 제2 침전 영역으로부터 제1 침전 영역으로 인도될 경우, 이는 제2 침전 영역의 측면 출구를 통해, 바람직하게는 제2 침전 영역의 상부 수준에 있는, 바람직하게는 제2 침전 영역의 상반부의 수준에 있는 측면 출구를 통해 인출되는 미세 침전물의 흐름의 형태인 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 측면에 따르면, 침전 종자의 적어도 50 중량%는 본원에 기재된 방법에 의해 측정할 때 1 내지 200 μm , 바람직하게는 1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 50 μm , 보다 더 바람직하게는 1 내지 25 μm 범위의 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는 ISO 13320-1:1999(E): "입자 크기 분석 - 레이저 회절 방법"에 준하여 측정된다.

[0036] 본 발명에 따른 방법에서, 조 메타크릴산-포함 수용액에 침전 종자를 제공하는 것은 휘저음과 함께 수행되어 침전 혼합물을 형성하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 교반의 형태인 상기 휘저음은 침전 동안 조 메타크릴산-포함 용액의 휘저음과 관련하여 앞에 언급한 것과 같은 장점을 갖는다. 즉 이와 같이 형성된 침전 혼합물은 침전 종자 및 조 메타크릴산-포함 수용액, 뿐만 아니라 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 임의의 침전물을 포함하는 혼합물이다. 휘저음은 바람직하게는 침전 혼합물에 걸쳐 고체 물질의 실질적으로 균일한 분포를 초래한다.

[0037] 본 발명에 따른 방법에서는, 침전 종자가 추가의 침전 영역에서, 바람직하게는 제2 침전 영역에서, 조 메타크릴산-포함 수용액에 제공되기 전에, 적어도 부분적으로 예비-형성되는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 제2 침전 영역은 전술한 제2 침전 단계에 상응할 수 있으며, 여기서 침전 종자는 상기 조 메타크릴산-포함 수용액으로부터 침전될, 또는 침전된 적어도 1종의 불순물이다.

[0038] 본 발명에 따른 방법의 이러한 측면에서, 침전 종자는 바람직하게는 제2 침전 영역에 있는 측면 출구를 통해 조 메타크릴산-포함 수용액에 제공된다. 바람직하게는, 모액 중 혼탁액 또는 슬러리 형태인 미세 침전물의 흐름이 제2 침전 영역의 상부 수준에서, 바람직하게는 제2 침전 영역의 상반부의 수준에서 측면 출구를 통해 인출된다. 이는 그 후 바람직하게는, 제1 침전 영역에서 조 메타크릴산-포함 수용액에 제공된다.

[0039] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 측면에서, 침전 종자는 제1 침전 영역에서 조 메타크릴산-포함 수용액에 공급되고, 상기 제1 침전 영역은 제1 침전 단계에 해당한다. 이러한 방식으로 제1 침전 단계에서 적어도 1종의 불순물의 침전이 촉진 및 가속화되고, 따라서 원하는 양의 침전 및/또는 침전물의 원하는 입자 크기를 수득하기 위해 필요한 체류 시간이 감소된다.

[0040] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 침전 혼합물의 적어도 일부가 제2 침전 영역으로 인도된다. 제2 침전 영역으로 인도되는 침전 혼합물은 그 후 제2 침전 영역에서 바람직하게 휘저어지는 한편, 추가의 침전 및/또는 결정 성장이 일어난다.

[0041] 본 발명에 따른 방법의 상기 측면에서, 침전 혼합물의 적어도 일부는 측면 또는 바닥 출구를 통해, 바람직하게는 제1 침전 영역의 측면 출구를 통해 제2 침전 영역으로 인도된다. 제1 침전 영역에서 휘저음이 연속적으로 수행되지 않아서, 예를 들어 휘저음이 수행되지 않는 시간 동안 침전물의 보다 큰 고체 입자, 예컨대 보다 큰 결정이 제1 침전 영역의 하부 영역을 향해 침강하게 되는 한편, 보다 미세한 입자는 모액에 더 긴 시간 동안 혼탁 상태를 유지하며 따라서 보다 큰 입자에 비해 제1 침전 영역의 높은 수준에서 가만히 따라낼 수 있는 경우, 제1 침전 영역의 측면 출구를 통한 인도가 특히 바람직하다. 원리적으로, 측면 출구는 제1 침전 영역의 임의의 수준에 있을 수 있으며, 단 상기 수준은 제1 침전 영역의 최대 충전 수준보다 높지 않다.

[0042] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 바람직한 측면에서, 단계 b)에서 추가의 냉각, 바람직하게는 제2 침전 영역에서 침전 혼합물의 냉각이 수행된다. 상기 추가의 냉각은 바람직하게는 약 0°C 내지 약 20°C의 범위, 바람직하게는 약 5°C 내지 약 15°C 범위의 온도에 이른다. 냉각은 바람직하게는 적어도 1종의 불순물의 침전이 촉진 및 가속화됨과 동시에 메타크릴산의 침전을 초래하지 않는 온도까지 이른다.

[0043] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서, 적어도 1종의 고체 불순물의 적어도 일부를 모액으로부터 분리시켜 정제된 메타크릴산-포함 수용액 및 고체 불순물을 수득한다.

[0044] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서, 고체 불순물의 적어도 일부를 포함하는 스트림은 제2 침전 영역의 하부 영역에 배치된 출구를 통해 제2 침전 영역으로부터 배출되어 분리 장치로 인도되는 것이 바람직하다. 고체 불순물의 적어도 일부를 포함하는 스트림은 바람직하게는 고체 불순물 및 모액을 혼탁액 또는 슬러리 형태로 포함하는 스트림이다. 분리 장치는 하나 이상의 분리 영역을 포함할 수 있다. 하나 초과의 분리 영역이 포함될

경우, 스트림은 먼저 하나의 분리 영역으로 인도될 수 있고, 상기 분리 영역이 채워진 경우에만 적어도 하나의 추가 분리 영역으로 인도되거나, 상기 스트림은 2개 이상의 분리 영역으로 실질적으로 동시에 인도될 수 있다. 단계 c)에서 분리는 당업자에게 공지되고 적합하다고 인정되는 임의의 고-액 분리 수단에 의해 수행될 수 있으며, 여과 및 원심분리가 바람직하고, 여과가 특히 바람직하다. 분리된 고체 불순물을 바람직하게는 수거하고, 추가의 응용, 처리 또는 유도체화로 인도해야 할 경우 임의로 세척 및/또는 정제한다. 분리된 모액은 정제된 메타크릴산-포함 수용액을 형성하며, 추가의 단계에서 더 처리되어 그 안에 포함된 적어도 일부의 메타크릴산을 수득한다.

[0045] 본 발명에 따른 방법의 단계 d)에서 정제된 메타크릴산-포함 수용액으로부터 메타크릴산의 분리는 바람직하게는 유기 추출제 내로의 추출에 의해 수행된다. 바람직한 유기 추출제는 예를 들어, 적어도 1종의 유기 용매, 바람직하게는 물과 실질적으로 비혼화성이어서 물층과 유기 층이 형성될 수 있도록 하는 적어도 1종의 유기 용매이다. 단계 d)는 또한 물층과 유기 층을 서로로부터 분리시키는 것을 포함한다. 본 발명에 따른 방법의 단계 d)에 사용될 수 있는 바람직한 유기 용매는 메타크릴산의 비점과 상이한, 바람직하게는 더 낮은 비점을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 단계 d)에 사용되는 유기 추출제는 대기압에서 측정할 때 161°C 미만의 비점을 갖는다. 유기 추출제는 이때 원리적으로, 예를 들어 종류와 같은 추가의 단계에서 메타크릴산으로부터 분리될 수 있으며, 여기서 이는 바람직하게는, 분리된 메타크릴산보다 종류 장치의 높은 수준에서 저비점 물질로 적어도 부분적으로 제거된다. 분리된 유기 추출제 또는 그의 일부는, 임의로 적어도 하나의 냉각 및/또는 정제 단계 후, 다시 단계 d)로 인도될 수 있다. 상기 단계를 위해 바람직한 유기 용매는 특히 알칸 및 방향족, 바람직하게는 알킬방향족 탄화수소로부터 선택되며, 여기서는 C₆-C₈ 탄화수소로부터 선택된 적어도 1종의 유기 용매가 바람직하고, 헵탄, 톨루엔 및 크실렌이 특히 바람직하며, 헵탄, 바람직하게는 n-헵탄이 가장 바람직하다. 단계 d)는 당업자에게 공지되었거나 적합한 것으로 인정되는 임의의 수단으로, 바람직하게는 역류 추출로, 예를 들어 용매 추출 칼럼, 펄스 충전 또는 패킹 칼럼, 회전 추출기, 세척 칼럼, 층 분리기 또는 유기 용매를 이용하는 물층의 추출 및 물층으로부터 유기 층을 분리시키기 적합한 기타 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따르면 메타크릴산 수용액에 포함된 적어도 일부, 바람직하게는 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 약 70 중량%, 바람직하게는 적어도 약 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 약 90 중량%의 메타크릴산이 유기 추출제 내로 추출된다. 즉 본 발명에 따른 방법의 단계 d)에서는 2개의 층이 수득된다: 메타크릴산과 추출제를 포함하는 유기 층, 및 일반적으로 폐수로 간주되는 물층. 유기 층은 바람직하게는 열 분리 공정에 의해 바람직하게 분리되어, 그 안에 포함된 메타크릴산의 적어도 일부를 유기 추출제로부터 분리시킨다. 열 분리가 사용될 경우, 이는 바람직하게는 종류이며, 여기서 추출제는 바람직하게는 상단 생성물로, 또는 종류 칼럼의 상부 수준으로 제거되는 한편, 메타크릴산 또는 메타크릴산-풍부한 층은 바닥 생성물 또는 추출 용매보다 종류 칼럼의 하부 수준에서 제거된다. 예를 들어 분별 또는 정류 칼럼을 사용하여, 메타크릴산보다 높은 비점을 갖는 불순물을 바닥 생성물 중에 남게 하고, 보다 높은 순도의 메타크릴산이 칼럼의 바닥보다 높은 수준에서 회수될 수 있도록 하는 것도 가능하다. 추출에 사용된 유기 용매가 메타크릴산의 비점보다 높은 비점을 가질 경우, 메타크릴산 층을 칼럼의 상단 및/또는 보다 높은 수준에서 회수하는 것도 가능하다.

[0046] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 테레프탈산에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명을 이하의 도면 및 비제한적 실시예로써 더 상세히 설명한다.

[0048] 도 1에 도시된 것과 같은 본 발명 방법의 실시양태는 서로에 대한 공정 요소의 배열을 보여준다. 조 메타크릴산-포함 용액을 공급부 (2)로부터 침전 장치 (3)로 인도하며, 거기서 적어도 1종의 불순물의 적어도 일부가 침전하여 침전물 및 모액을 형성한다. 침전물 및 모액의 혼합물을 제1 분리 장치 (4)로 인도하는데, 거기서 침전물 및 모액이 서로로부터 분리된다. 고체 형태로 분리된 침전물은 필요하다면 세척될 수 있고, 유도체화 또는 중축함 (도시되지 않음) 또는 또 다른 성분과의 반응과 같은 추가의 단계로 인도될 수 있다. 이는 침전물이 테레프탈산을 포함하는 경우에 특히 바람직할 수 있다. 모액을 제2 분리 장치 (5)로 인도하는데, 거기서 메타크릴산을 수성 모액으로부터 유기 용매 내로 추출한다. 그렇지 않으면 또는 그와 더불어, 모액의 일부 또는 전부를, 그 안에 포함된 메타크릴산의 에스테르화를 위한 에스테르화 장치 (7) 또는 저장 장치 (8)로 인도할 수 있다. 제2 분리 장치 (5)로부터 배출되는 메타크릴산을 포함하는 유기 층의 일부 또는 전부가 정제 장치 (6) 또는 에스테르화 장치 (7)로 인도될 수 있다. 정제 장치 (6)에서, 적어도 일부의 메타크릴산이 유기 추출제로부터 분리되고, 임의로 더 정제된다. 이렇게 하여 수득된 메타크릴산은 회수되거나 에스테르화 장치 (7)로 인도될 수 있다. 에스테르화 장치 (7)에서, 메타크릴산은 알콜로 에스테르화되어, 에스테르 층에서 상용하는 메타

크릴산 에스테르를 형성한다.

[0049]

도 2는 점선 안쪽에 본 발명에 따른 방법의 침전 장치 (3)의 바람직한 실시양태를 보여주며, 다른 공정 요소들은 점선 외부에 나타낸다. 공급부 (2)로부터, 임의로 냉각 장치 (도시되지 않음)를 통해 조 메타크릴산-포함 용액이 체류 용기 (31)로 인도된다. 임의로, 결정화 보조제 또는 여과 보조제가 또한 저장용기 (33)로부터 체류 용기 (31)로 인도된다. 예를 들어 미세 침전물의 혼탁액 또는 슬러리 형태인 침전 종자가 임의로 결정화기 (32)로부터 라인 (11)을 통해 체류 용기 (31)로 인도되며, 출구 (14)에서 결정화기 (32)로부터 배출되어 입구 (15)에서 체류 용기 (31)로 진입한다. 체류 용기 (31)의 내용물은 외부 또는 내부 휘저음기 (도시되지 않음)를 이용하여, 그 내용물을 조합하도록 휘저어질 수 있다. 냉각 또는 가열이 수행될 수도 있다. 체류 용기 (31) 내부에 일정량의 침전이 발생하고/거나 일정의 충전 수준에 도달하면, 체류 용기 내용물의 적어도 일부는 라인 (10)에 의해, 출구 (12)를 경유하거나 출구 (21)를 경유하여 결정화기 (32)로 인도되어, 입구 (13)에서 진입한다. 이는 바람직하게는 연속적으로 수행된다. 결정화기 (32)의 내용물은 내부 휘저음기 (도시되지 않음)를 이용하여 휘저어지고 바람직하게는 또한 냉각된다. 휘저음은 바람직하게는 더 큰 침전물 입자가 결정화기 (32)의 바닥을 향하도록 하며, 거기서 출구 (17)를 통해 제거될 수 있으며, 라인 (16)을 경유하여 제1 분리 장치 (4)로 인도되어 입구 (18)에서 진입한다. 미세 침전물 입자는 바람직하게는 결정화기 (32)에 머물러, 이들의 크기가 성장할 수 있으며, 여기서 그의 적어도 일부가 라인 (11)을 통해 침전 종자로서 체류 용기 (31)로 인도될 수 있다. 분리 장치 (4)에서의 분리가 결정화기 (32)로부터 공급물의 진입 속도에 비하여 느려서, 분리 장치 (4)에서 용량의 병목을 초래하는 경우, 그 병목이 제거되거나 해소될 때까지 결정화기 (32)의 내용물의 적어도 일부를 측면 출구 (20)로부터 인출하여 라인 (19)을 통해 버퍼 탱크 (22)로 인도할 수 있다. 분리 장치 (4), 뿐만 아니라 다른 장치 요소 및 그 안에서 수행되는 공정에서의 분리는 도 2에 기재된 것과 같다.

[0050]

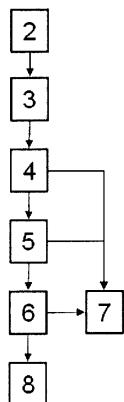
실시예 1

[0051]

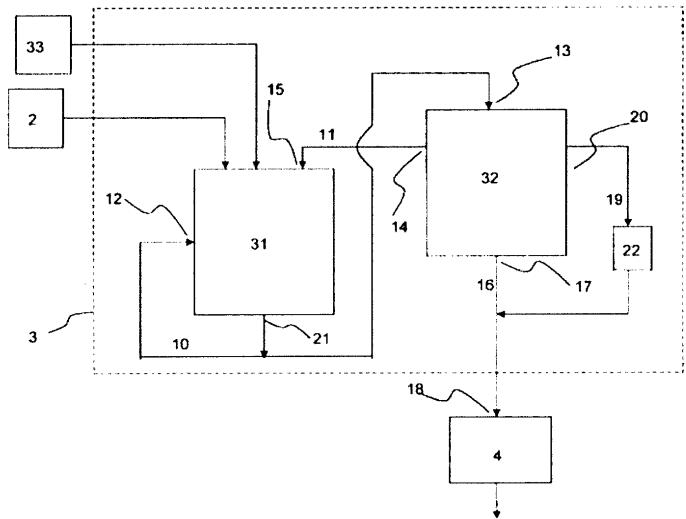
600 ppm의 TPA 함량을 갖는 2.5 L/h의 조 MAA 용액 (37% MAA)을 8 L의 부피를 갖는 교반 탱크에 공급하였다. 교반 탱크를 13°C로 냉각시켰다. 교반 탱크는 대략 40 L/h의 용량을 갖는 외부 펌프를 갖는다. 27.5 L/h는 제1 교반 탱크로 재순환되고 12.5 L/h는 느리게 휘저어지는 결정화기 (부피 8 L)로 공급되었다. 상기 용기는 또한 13°C로 외부 냉각되었다. 결정화기의 상단에서 10 L/h를 인출해내고 다시 제1 교반 탱크로 공급하였다. 이러한 흐름은 25 μm 미만의 입자 크기를 갖는 미세 입자를 결정화기로부터 제거하도록 수동식으로 조절되었다. 상기 미세 입자는 제1 교반 탱크를 위한 종자 결정이었다. 제2 교반 탱크의 바닥에서 2.5 L/h가 제거되고, 여과 깔때기 내에 여과되었다. 바닥 생성물은 110 ppm TPA를 함유하였다. 입자 크기는 ISO 13320-1:1999(E): "입자 크기 분석 -레이저 회절법"에 준하여 측정되었다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1의 11번째 줄

【변경전】

침전 혼합물의

【변경후】

상기 침전 혼합물의

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1의 10번째 줄

【변경전】

도입하고

【변경후】

도입하여 침전 혼합물을 형성하고