



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월04일
(11) 등록번호 10-1719617
(24) 등록일자 2017년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 49/00 (2017.01) C07C 51/353 (2006.01)
C07C 67/343 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7025411
- (22) 출원일자(국제) 2010년03월25일
심사청구일자 2015년02월24일
- (85) 번역문제출일자 2011년10월26일
- (65) 공개번호 10-2011-0133620
- (43) 공개일자 2011년12월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2010/050510
- (87) 국제공개번호 WO 2010/109244
국제공개일자 2010년09월30일
- (30) 우선권주장
0905257.2 2009년03월27일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2007014871 A*
JP07064787B2*
EP1995261 A1
JP2001072639 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
루사이트 인터내셔널 유케이 리미티드
영국 햄프셔 에스오15 2비취 사우쓰햄튼 15-17 컴
벌랜드 플레이스 컴벌랜드 하우스
- (72) 발명자
모리스 트레버 후
영국 레드카 티에스10 4알에프 윌튼 윌튼 센터
- (74) 대리인
리앤목록특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

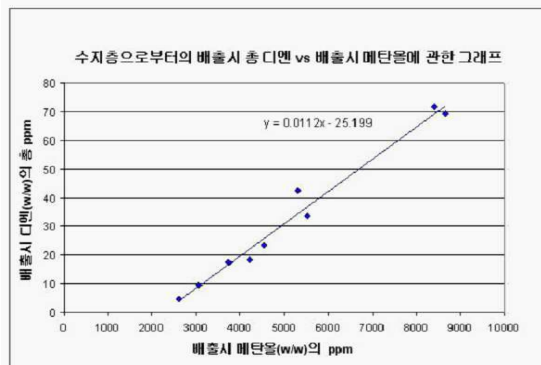
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 이온교환수지의 처리 방법

(57) 요약

산성 이온교환수지의 재활성화 방법을 개시한다. 본 발명은 타겟 불순물이 함유된 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르와의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 처리하는 방법에 관한 것이다. 재활성화 방법은 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 알코올과 접촉시킴으로써 수지의 활성도를 증가시키는 단계를 포함한다. 본 발명은, 타겟 불순물이 함유된 불순한 에틸렌성 불포화 산, 에스테르 또는 니트릴과 접촉되어 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 알코올 및 카르복실산과 접촉시킴으로써, 수지의 활성도를 증가시키면서 재활성화시키는 범위까지 확대된다. 재활성화된 수지, 그리고 하기 화학식: $R^1-C(=CH_2)_m-COOR^2$ 의 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 제조 및 정제 방법을 또한 개시한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

타겟 불순물을 함유하는 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르와의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 산성 이온교환수지를 재활성화시키는 방법으로서,

상기 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 C₁-C₁₂ 지방족 알칸올과 접촉시킴으로써 상기 수지의 활성도를 증가시키는 단계를 포함하고,

상기 타겟 불순물은 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 디엔; 선택적으로 치환된 C₆-C₂₀ 트리엔; 선택적으로 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤; 디비닐 케톤, 에틸 비닐 케톤, 에틸 이소프로펜일 케톤, 3-메틸렌 1-헥센-4-온, 메타크롤레인 및 이소부탄올; 펜텐알; 및 이소부티르알데하이드의 공급원으로 이루어진 군에서 선택되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 2

타겟 불순물을 함유하는 불순한 에틸렌성 불포화 산, 에스테르 또는 니트릴과의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 산성 이온교환수지를 재활성화시키는 방법으로서,

상기 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 C₁-C₁₂ 지방족 알칸올 및 카르복실산과 접촉시킴으로써 상기 수지의 활성도를 증가시키는 단계를 포함하고,

상기 타겟 불순물은 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 디엔; 선택적으로 치환된 C₆-C₂₀ 트리엔; 선택적으로 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤; 디비닐 케톤, 에틸 비닐 케톤, 에틸 이소프로펜일 케톤, 3-메틸렌 1-헥센-4-온, 메타크롤레인 및 이소부탄올; 펜텐알; 및 이소부티르알데하이드의 공급원으로 이루어진 군에서 선택되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산성 이온교환수지가 충전수지층(packed resin bed)의 형태로 존재하는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 충전수지층은 적어도 10% 재활성화되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 알칸올의 부피, 또는 알칸올과 카르복실산의 부피는, 비활성화된 층이 재활성화되고 누적된 불순물이 제거되기에 충분한 양으로 존재하는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 1종 이상의 카르복실산이 또한 재활성화 공정에 존재하는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 카르복실산은 상기 알칸올과 함께 첨가되거나, 또는 별도로 첨가되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 본 발명의 상기 불순한 에틸렌성 불포화 생성물이, MMA를 생성하기 위한 포름알데하이드 및 메틸프로피오네이트의 축합 반응에 의해 생성되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알칸올, 또는 알칸올과 카르복실산은 재활성화 액체의 형태로 상기 수지에 도입되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 재활성화 액체 내의 상기 알칸올의 몰농도가 적어도 10 몰%인 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 재활성화 액체 내의 상기 카르복실산의 몰농도가 적어도 2.5 몰%인 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 12

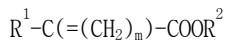
제2항에 있어서, 상기 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르는 촉매의 존재 하에서 메틸렌 공급원과 카르복실산 에스테르와의 반응에 의해 생성되며, 또한 상기 알칸올 및 카르복실산을 재활성화시키는 상기 수지의 선택은, 상기 알칸올 및 상기 카르복실산이 상기 카르복실산 에스테르를 형성함으로써 제조 공정에서 반응물질로서 재순환될 수 있도록 이루어지는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르는 촉매의 존재 하에서 포름알데하이드 공급원과 카르복실산 에스테르와의 반응에 의하여 생성되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

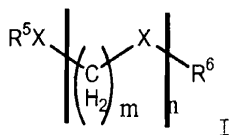
청구항 14

하기 화학식의 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 정제 방법으로서,



(식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고; m 은 1 또는 2이다), 상기 방법은:

a) 화학식 $R^1-CH_2-COOR^3$ (식 중, R^1 은 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르에 대해 위에서 정의한 바와 같고, R^3 은 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다)의 알칸 산 또는 에스테르를, 선택적으로는 촉매의 존재 하에서, 그리고 선택적으로는 알칸올의 존재 하에서, 화학식 I의 메틸렌 또는 에틸렌 공급원과 접촉시켜 화학식 $R^1-C(=CH_2)_m-COOR^2$ 의 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르를 생성하는 단계;



(식 중, R^5 및 R^6 는 $C_1 - C_{12}$ 탄화수소 또는 H 중에서 독립적으로 선택되고;

X는 O 또는 S이고;

n은 1 내지 100의 정수이고;

m은 1 또는 2이다)

b) 단계 a)의 불순한 생성물을 산성 이온교환수지와 접촉시켜, 상기 산성 이온교환수지가 적어도 부분적으로 비활성화될 때까지, 상기 불순한 생성물을 정제하는 단계; 및

c) 상기 적어도 부분적으로 비활성화된 이온교환수지를 화학식 R^4OH (식 중, R^4 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다)의 알칸올, 및 화학식 R^1-CH_2-COOH 의 카르복실산으로 처리함으로써 상기 산성 이온교환수지를 재활성화시키고, 화학식 $R^1CH_2-COOR^4$ 의 에스테르를 부산물로서 생성하는 단계;

d) 선택적으로, 단계 c)의 상기 에스테르를 가수분해하여 화학식 R^1-CH_2-COOH 의 산을 생성하는 단계;

e) 단계 c)의 상기 에스테르 또는 산, 또는 단계 d)의 산을 단계 a)에서의 반응물질로 재순환시키는 단계로서 단, 단계 c)의 상기 에스테르를 재순환시키는 경우 R^4 및 R^3 이 동일한 알킬기인 단계를 포함하는, 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 정제 방법.

청구항 15

타겟 불순물을 함유하는 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르와의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 수지층을 재활성화시키는 방법으로서,

상기 적어도 부분적으로 비활성화된 수지층을 화학식 R^4OH (식 중, R^4 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다)의 알칸올, 및 화학식 R^1-CH_2-COOH (식 중, R^1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다)의 카르복실산으로 처리함으로써 상기 적어도 부분적으로 비활성화된 수지층을 재활성화시키고, 화학식 $R^1CH_2-COOR^4$ 의 에스테르를 부산물로서 생성하는 단계를 포함하고,

상기 타겟 불순물은 선택적으로 치환된 C_4-C_{20} 디엔; 선택적으로 치환된 C_6-C_{20} 트리엔; 선택적으로 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤; 디비닐 케톤, 에틸 비닐 케톤, 에틸 이소프로펜일 케톤, 3-메틸렌 1-헥센-4-온, 메타크롤레인 및 이소부탄올; 펜텐알; 및 이소부티르알데하이드의 공급원으로 이루어진 군에서 선택되는 수지층의 재활성화 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지들은 상기 불순한 에틸렌성 불포화 액체 내의 1종 이상의 타겟 불순물을 처리하는데 사용되며, 상기 처리로 인해 상기 수지가 비활성화되는 산성 이온교환수지의 재활성화 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온교환수지의 처리 방법, 특히 비활성화된 산성 이온교환수지의 재활성화에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 동시계류 중인 비공개 특허출원 GB0823075.7은, 불순한 MMA 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위해 산성 이온교환수지를 사용할 수 있다는 것과, 수지층(resin bed)의 활성이 2-3일 후에 감소하지만 포름알데하이드를 유리 포름알데하이드로서 또는 산성 이온교환수지의 존재 하에서 포름알데하이드를 방출하는 형태로서 공급 스트림에 포함시킴으로써 장기간 동안 활성을 유지시킬 수 있다는 것을 증명하고 있다.

- [0003] 일본 공개공보 특허 제58-183641호, 일본 특허출원 제63-127952호 및 미국 특허 제4,625,059호는 이온교환수지를 이용한 MMA의 정제에 관한 것이다. 이들 공개문헌 중 어느 것도 수지의 활성 저하에 대해서나, 또는 비활성화된 수지를 재활성화시키는 방법에 대해서 어떠한 교시도 하지 않고 있다.
 - [0004] 에스테르를 형성하기 위해 아크릴산 및 메트아크릴산의 에스테르화 반응을 위해 산성 이온교환수지를 사용하는 것에 대해서는 당해 기술분야에 알려져 있다. 한 예로 미국 특허 제3,037,052호는 올레핀과 불포화산의 에스테르화 반응용으로 산성 이온교환수지를 사용하는 일반적인 방법론을 기술하고 있다.
 - [0005] 미국 특허 제4,733,004호에는, 용매로서의 메탄올을 산에 대한 화학양론비를 초과하는 양으로 사용하는 에스테르화 반응은 이온교환수지의 유동층 내에 중합체가 형성되는 것을 방지하는데 도움을 준다는 것이 교시되어 있다.
 - [0006] 그러나, 상기 선행기술은 불포화산의 에스테르화 반응 도중, 또는 불포화산 혹은 에스테르를 정제시키는 도중에 활성을 손실한 수지의 재활성화에 관해서 어떠한 교시도 제공하고 있지 않다.
 - [0007] 미국 특허 제4,237,303호는 산성 이온교환컬럼을 이용하여 아크릴로니트릴로부터 옥사졸(oxazole)을 제거하는 것에 대한 것이다. 본 문헌은 1N H₂SO₄, 탈이온수 및 수증기(steam)를 이용하여 수지를 재생할 수 있다고 교시한다. 메탄올을 이용한 재생 조작도 나타내었지만, 메탄올을 이용한 재생 조작의 효력은 물 또는 H₂SO₄를 이용한 경우보다 현저하게 떨어지며, 동일한 조건 하에서 수증기를 이용한 경우보다는 30배 넘게 더 저조하다.
 - [0008] 놀랍게도, 최근에 본 출원인은 비활성화된 이온교환수지를 알칸올로 처리하거나 또는 알칸올과 카르복실산의 혼합물로 처리함으로써 초기 활성도에 가깝게 수지를 재활성화시킬 수 있으며, 이러한 재활성화 공정은 수지층에 대한 활성을 거의 또는 전혀 손실하지 않으면서 여러 차례 수행될 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 방식으로 수지층의 유효(가용)수명을 수 일에서 수 개월의 기간으로 연장시킬 수 있다. 이러한 수지층 수명의 연장은 연속식 또는 반연속식 공정에서 특히 유리하다.
- 발명의 내용**
- [0009] 본 발명의 제1 양상에 따라, 타겟 불순물이 함유된 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르와의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 산성 이온교환수지를 재활성화시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 1종 이상의 C₁-C₁₂ 지방족 알칸올과 접촉시킴으로써 수지의 활성도를 증가시키는 단계를 포함한다.
 - [0010] 본 발명의 다른 양상에 따라, 타겟 불순물이 함유된 불순한 에틸렌성 불포화 산, 에스테르 또는 니트릴과의 접촉으로 인해 적어도 부분적으로 비활성화된 산성 이온교환수지를 재활성화시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 적어도 부분적으로 비활성화된 수지를 1종 이상의 C₁-C₁₂ 지방족 알칸올 및 1종 이상의 카르복실산과 접촉시킴으로써 수지의 활성도를 증가시키는 단계를 포함한다.
 - [0011] 바람직하게는, 비활성화된 수지가 알칸올 및 산과 접촉하면 알칸올 및 산의 해당 에스테르가 또한 생성된다. 따라서, 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르를 정제하기 전에, 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 생성 과정에서 상기 에스테르를 사용하여, 이로써 연속식 공정에서 재활성화 단계가 이용되도록 하는 것이 유리하다. 그러므로, 상기 수지의 존재 하에서 에스테르를 형성하도록 반응하는 알칸올 및 산을 바람직하게는 선택하며, 이때 에스테르는 포름알데하이드 공급원(formaldehyde source)과 반응하여 상기 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르를 형성한다.
 - [0012] 이로써, 본 발명은 2단계 수지 처리 방법에 관한 것이며, 제1 정제 단계에서 수지를 사용하여 제1 공급물 스트림으로부터 불순물을 제거되던 수지가 비활성화될 때까지 이를 수행하며, 그 후에는 별도의 재활성화 단계에서 제2 공급물 스트림을 통해 수지를 재활성화시킨다. 따라서 필연적으로, 제1 공급물 스트림의 조성과 제2 공급물 스트림의 조성은 서로 별개이며 상이하다. 유리하게는, 제2 공급물 스트림이 사용되는 재활성화 단계의 생성물을 에스테르 반응물질로서 제1 공급물 스트림 생성 과정으로 재순환(recycle)시킬 수 있으며, 이때 제1 공급물 스트림 생성 과정에서는 이러한 에스테르 및 기타 반응물질로부터 제1 공급물 스트림이 생성된다.
 - [0013] 수지
 - [0014] 산성 이온교환수지는 강한 산성 또는 약한 산성일 수 있지만, 바람직하게는 강한 산성이다. 바람직하게, 산성 이온교환수지는 설폰산 이온교환수지이다.

- [0015] 산성 이온교환수지는 겔이거나 또는 거대망상형 수지일 수 있다. 바람직하게, 설펜산 수지는 강한 산성의, 매크로다공성 중합체계(polymer based) 수지를 포함한다. 가장 바람직하게, 설펜산 수지는 구형 비드 형태의 가교된 폴리스티렌 수지를 포함하며, 이때 비드의 크기는 0.4 내지 1.64mm이고, 설펜산기 리터 당 0.5 내지 3.0(바람직하게는 0.7 내지 2.5) 당량은 평균기공직경이 15nm 내지 90nm(바람직하게는 20nm 내지 70nm)인 거대 기공 구조를 가지며 표면적은 $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (바람직하게는 $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)이고, 습윤상태의 수지 단위 당 수분보유도로 측정된 기공 부피는 30 내지 80%(바람직하게는 40 내지 70%)이다. 바람직하게, 산성 이온교환수지는 거대망상형 수지이다.
- [0016] 재활성화
- [0017] 바람직하게, 산성 이온교환수지는 충전수지층(packed resin bed)의 형태로 존재한다. 따라서, 일반적으로는 수지층을 적어도 부분적으로 재활성화시키기에 충분한 부피의 알칸올, 또는 알칸올과 카르복실산을 함께 상기 층에 통과시킴으로써, 비활성화된 수지와 접촉시킨다.
- [0018] 일반적으로, 본 발명의 방법에 의해 수지층은 10% 이상, 더 일반적으로 40% 이상, 가장 일반적으로는 70% 이상 재활성화된다. 알칸올과의 접촉으로, 더 특히는 알칸올과 카르복실산의 접촉으로 인해 수지가 90% 넘게, 심지어는 95% 넘게 재활성화되는 것이 이례적이 아님을 특히 흔히 발견하게 된다. 따라서, 본 발명은 비활성화된 수지를 실질적으로 완전히 재활성화시키는 범위까지 확대된다.
- [0019] 비활성화된 층이 충분히 재활성화되고 누적된 불순물이 충분히 제거되도록, 알칸올의 부피, 또는 알칸올과 카르복실산의 부피가 정해진다는 것을 이해할 것이다. 일반적으로, 1 층(bed) 부피 이상, 더 일반적으로 2층 부피 이상, 가장 일반적으로는 3층 부피 이상의 알칸올, 또는 알칸올과 카르복실산 모두를 수지층에 통과시킨다.
- [0020] 바람직하게는, 재활성화 공정에는 1종 이상의 카르복실산 또한 존재한다. 카르복실산을 알칸올과 함께 첨가할 수 있거나, 또는 별도로 첨가할 수 있다. 바람직하게, 비활성화된 수지와 접촉하기 전에 카르복실산을 알칸올과 예비혼합시킨다. 일반적으로, 비활성화된 수지와 접촉하기 전에 카르복실산과 알칸올을 완전히 혼합하고 긴밀하게 혼합시킨다. 보통, 산과 알칸올이 수지의 표면에서 반응하여, 해당 에스테르 및 물을 생성하는 것이 유리할 수 있다. 일반적으로, 연속식 또는 반연속식 공정에서 상기 1종 이상의 카르복실산은 에틸렌성 불포화 산, 에스테르 또는 니트릴 생성의 부산물(by-product)로 이미 존재한다. 일반적으로, 상기 1종 이상의 카르복실산은 연속식 또는 비연속식 공정에서 재활성화 스트림에 첨가되어, 조합된 액상 재활성화 스트림의 일부를 형성하게 된다. 상기 카르복실산이 불순한 에틸렌성 불포화 산, 에스테르 또는 니트릴의 생성 과정에서 부산물로서 생성되었든 생성되지 않았든 간에, 수지를 비활성화하는 불순한 에틸렌성 불포화 생성물에는 보통 존재하지 않음을 이해해야 한다.
- [0021] 일반적으로, 불순한 에틸렌성 불포화 에스테르의 경우, 비활성화 생성물에는 카르복실산이 전혀 존재하지 않는다. 이는 카르복실산과 불순한 에스테르 생성물 사이에 있음직한 경쟁 에스테르 교환반응 때문에 바람직하지 못하다. 이에 따라, 에틸렌성 불포화 에스테르의 생성 과정에서 부산물로서 생성된 임의의 카르복실산은, 수지와 접촉되기 전에, 불순한 생성물로부터 제거되는 것이 바람직하다. 그런 후에, 재활성화 목적으로 카르복실산을 수지에 유입시킬 수 있다. 정확한 정의를 내리자면, 위의 경우에서, 수지와 접촉하기 이전의 불순한 에틸렌성 불포화 에스테르 내에는 카르복실산이 1% w/w 미만으로, 더 바람직하게는 0.5% w/w 미만으로, 가장 바람직하게는 0.1% w/w 미만으로 존재한다.
- [0022] 비활성화
- [0023] 연속식 공정에서, 가령 1 주일 또는 2 주일, 또는 1 개월 또는 2 개월의 적절한 기간이 지나면, 산 수지의 효력은 미사용 상태시 효력의 20% 미만으로 감소될 수 있다. 이는 종종 "비활성화된" 수지로 지칭된다. 바람직하게, '적어도 부분적으로 비활성화된 수지'란 자신과 접촉하는 불순한 생성물 내의 1종 이상의 타겟 불순물과 반응할 수 있는 능력을 가지고 있었으나, 수지 오염물 및/또는 타겟 불순물에 장시간 노출되면서 그 능력이 저하된 수지를 의미한다. 만일 수지가 수지층의 형태로 있는 경우, 불순한 생성물 및 재활성화 처리는 그 층을 통과하는 공급물 스트림의 형태로 존재할 것이다.
- [0024] 바람직하게, 적어도 부분적으로 비활성화된 수지의 효력은 완전히 활성화되었을 때의 효력에 비해 99.9%(타겟 불순물의 전환수율) 미만이다. 바람직하게, 적어도 부분적으로 비활성화된 수지의 효력은 완전히 활성화되었을 때의 효력에 비해 99% 미만, 더 일반적으로는 95% 미만, 가장 일반적으로 90% 미만, 특히 85% 미만이다. 예를 들어, 일반적으로, 적어도 부분적으로 비활성화된 수지는 1종 이상의 타겟 화합물과 반응함으로써 완전히 활성화되어 즉시 사용가능한 상태였을 때의 효력에 비해 80% 미만의 효력을 가지며, 이를 테면, 70%, 60%, 또는 50%

효력을 가진다.

- [0025] '완전히 활성화된'은 제조사에 의해 권장되는 절차에 따라 활성화된 순수 상태의(fresh) 수지, 예를 들어, 1 내지 5, 바람직하게는 3층(bed) 부피의 알코올(예컨대, 메탄올)로 세정된 후에, 1 내지 3, 바람직하게는 2층 부피의 순수한 에틸렌성 불포화 에스테르, 산 또는 니트릴, 예컨대, MMA의 스트림으로 세정된 수지를 의미한다.
- [0026] 타겟 불순물
- [0027] 본 발명은 불순한 에틸렌성 불포화 액체 내의 1종 이상의 유기 타겟 불순물을 처리(이러한 처리는 수지를 비활성시킴)하기 위해 사용되었던 수지를 재활성화시키는데 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 적합한 유기 타겟 불순물로는 불포화 유기 화합물, 예를 들어, 1개 이상의 헤테로원자(질소, 산소, 황)를 선택적으로 함유한 C₁-C₂₀ 탄화수소가 포함된다는 것이 밝혀졌다. 타겟 불순물의 바람직한 군으로는 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 디엔이 있다. 이러한 디엔에 의해 비활성화된 수지용으로 본 발명이 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에서 타겟 불순물로 사용될 수 있는 유용한 치환 디엔은 C₀₋₆ 모노-테트라 알킬 C₄-C₁₂ 디엔, 이를 테면, C₄-C₈ 디엔(예를 들어, 모노 또는 디알킬 헥사디엔)이 있다. 이러한 디엔의 예로는: 2-메틸-1,5-헥사디엔; 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 2-메틸-3,5-헥사디엔; 2-메틸-1,3-헥사디엔; 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔 및 1,6-헵타디엔이 포함되 이들 중 임의의 것에 한정되지는 않으며, 특히는 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔 및 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔이라는 것이 밝혀졌다.
- [0028] 더욱이, 타겟 불순물은 선택적으로 치환된 C₆-C₁₄ 트리엔 중에서 선택될 수도 있다. 트리엔의 예는 헵타트리엔 및 사이클로헵타트리엔 중 임의의 것을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0029] 본 발명은, 하나 이상의 치환된, 바람직하게는, 알킬, 더 바람직하게는, C₁₋₆ 알킬 치환된, 내부 엔일(enyl) 탄소들 또는 이치환된, 바람직하게는, 알킬, 더 바람직하게는, C₁₋₆ 알킬 치환된, 말단 엔일 탄소들(이들 엔일 탄소는 따라서 3차 탄소 양이온을 형성할 수 있음)을 갖는, C₄-C₂₀ 디엔 또는 C₆-C₂₀ 트리엔과 접촉한 후에 비활성화된 수지용으로 특히 효율적이라는 것이 밝혀졌다.
- [0030] 본 발명을 실행하여 제거가능한 기타 불순물들에는 선택적으로 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤도 일반적으로 포함된다. 이러한 알데하이드 또는 케톤 화합물의 예로 R'C=OR"이 포함되며, 식 중 R'는 수소, 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐 또는 아릴, 더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알케닐 또는 아릴일 수 있고; R"는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐 또는 아릴, 더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알케닐 또는 페닐일 수 있다.
- [0031] 적합한 추가 타겟 불순물들로는: 디비닐 케톤, 에틸 비닐 케톤, 에틸 이소프로펜일 케톤, 3-메틸렌 1-헥센-4-온, 메타크롤레인, 이소부탄올, 및 펜텐알(이를 테면, 3-펜텐알)이 포함된다.
- [0032] 수지를 비활성화시킬 수 있는 추가적인 타겟 불순물로는 이소부티르알데하이드 공급원이 있다. 이소부티르알데하이드 공급원은 이소부티르알데하이드 자체일 수 있거나, 또는 이온교환수지에 노출되는 경우에 이소부티르알데하이드를 생성하는 화합물일 수 있다. 이러한 화합물의 예로는, C₁ 내지 C₆ 분지형 또는 비분지형 알코올을 갖는 이소부티르알데하이드의 모노 또는 디-아세탈(특히, 1,1-디메톡시-2-메틸 프로판)은 물론, 이소부티르알데하이드의 이성질체인 2-메틸프로페놀이 포함된다.
- [0033] 본원에 사용되는 경우 "알킬"이라는 용어는 달리 지시하지 않는 한 C₁ 내지 C₁₀ 알킬, 바람직하게는 C₁ 내지 C₄ 알킬을 의미하며, 이때 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 및 헵틸 기를 포함한다. 달리 명시하지 않는 한, 알킬기는 충분한 수의 탄소 원자들이 있을 경우에 선형 또는 분지형(특히 바람직한 분지형 기에는 t-부틸 및 이소프로필이 포함됨); 포화 형태; 환형 형태; 비환형 형태(acyclic) 또는 부분적으로 환형/비환형 형태; 비치환(unsubstituted), 또는 할로, 시아노, 니트로, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹, C(O)SR³⁰, 비치환 또는 치환된 아릴 또는 비치환 또는 치환된 헵트(Het) 중에서 선택된 하나 이상의 치환기(식 중에서 R¹⁹ 내지 R³⁰은 각각 독립적으로 수소, 할로, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 알킬을 나타내거나, R²¹의 경우에는 할로, 니트로 및 시아노를 나타냄)로 치환되거나 이러한 말단기를 형성한 형태; 및/또는 하나 이상(바람직하게는 4개 미만의) 산소, 황, 규소 원자들이 중간에 개재되어 있거나 또는 실란 혹은 디알킬규소 기, 또는 이들의 혼합물이 중간에 개재되어 있을 수 있다.

- [0034] 본원에 사용되는 경우, “Ar” 또는 “아릴” 이란 용어는 5 내지 10원의, 바람직하게는 5 내지 8원의 탄소고리 방향족 또는 준방향족기(pseudoaromatic group), 이를 테면 페닐, 사이클로펜타디엔일과 인덴일 음이온 및 나프틸을 포함하는데 이들 기는 비치환되거나; 또는 비치환 또는 치환된 아릴, 알킬 (알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단기를 가질 수 있음), 헤트(헤트기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단기를 가질 수 있음), 할로, 시아노, 니트로, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, SR^{29} 또는 $C(O)SR^{30}$ (식 중에서 R^{19} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단기를 가질 수 있음)을 나타내거나, R^{21} 의 경우에는 할로, 니트로 또는 시아노를 나타냄) 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0035] 본원에 사용된 “알케닐” 이란 용어는 C_2 내지 C_{10} 알케닐을 의미하며, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 및 헥세닐기를 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, 알케닐기는 충분한 수의 탄소 원자들이 있을 경우에 선형 또는 분지형; 환형 형태; 비환형 형태 또는 부분적으로 환형/비환형 형태; 비치환, 또는 할로, 시아노, 니트로, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 헤트 중에서 선택된 하나 이상의 치환기(식 중에서 R^{19} 내지 R^{30} 은 상기 알킬의 경우에 정의된 바와 같음)로 치환되거나 이러한 말단기를 형성한 형태; 및/또는 하나 이상(바람직하게는 4개 미만의) 산소, 황, 규소 원자들이 중간에 개재되어 있거나 또는 실란 혹은 디알킬규소 기, 또는 이들의 혼합물이 중간에 개재되어 있을 수 있다.
- [0036] 위에 언급한 기들이 치환되거나 말단기로 포함할 수 있는 할로기에는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오드가 포함된다.
- [0037] 본원에 사용된 경우에 “헤트(Het)” 란 용어는 4원 내지 12원, 바람직하게는 4원 내지 10원 고리계를 포함하는데, 이때 고리는 산소, 황 또는 이들의 혼합물에서 선택된 헤테로원자를 하나 이상 포함하며, 이중 결합을 0개, 1개 또는 더 많이 함유하거나, 또는 특성면에서 비방향족, 부분방향족, 또는 전방향족일 수 있다. 고리계는 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 축합 환형(fused)일 수 있다. 본원에서 확인된 각 “헤트” 기는 비치환되거나, 또는 할로, 시아노, 니트로, 옥소, 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단기를 가질 수 있음), $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-SR^{29}$ 또는 $-C(O)SR^{30}$ (식 중에서 R^{19} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단기를 가질 수 있음)을 나타내거나, R^{21} 의 경우에는 할로, 니트로 또는 시아노를 나타냄) 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 따라서 “헤트” 란 용어에는 선택적으로 치환된 락토닐, 푸라닐(furanyl) 및 티오펜일 같은 기들이 포함된다. 헤트에서의 치환은 헤트 고리의 탄소 원자에서 일어나거나 또는 적절한 경우 헤테로원자들 중 하나 이상에서 일어날 수 있다.
- [0038] 본원에 언급된 바와 같은 “헤테로” 란 용어는 산소, 황 또는 이들의 혼합물을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 방법은 미처리된 수지를 세정하는 것과 동일한 것이 아니라는 것을 이해해야 할 것이다. 미처리된 수지를 알코올로 세정하는 것은 비교적 흔하다. 본 발명의 이점은 알칸올 처리, 또는 알칸올과 카르복실산 처리를 통한 비활성된 수지의 놀라운 재활성화에 있다.
- [0040] 바람직하게, 본 발명의 불순한 에틸렌성 불포화 생성물은 당해 기술분야의 숙련자에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 생성될 수 있다. 본 발명을 위해 특히 유리한 것으로 밝혀진 한 특정 방법은 포름알데하이드를 메틸프로피오네이트와 축합시켜 MMA를 생성하는 것이다. 이러한 방법에 의해 생성되는 액체 MMA로부터 불순물을 제거하는데 있어서 본 발명이 특히 유리하다는 것이 밝혀졌다.
- [0041] 바람직하게는, 알칸올, 또는 알칸올과 카르복실산을 재활성화 액체의 형태로 수지에 도입된다. 재활성화 액체 내에서 알칸올의 총 몰농도는 10 몰% 이상, 더 일반적으로는 30 몰% 이상, 가장 일반적으로는 40 몰% 이상, 임의의 경우에 바람직하게는 최대 100 몰%, 더 바람직하게는 최대 75 몰%, 가장 바람직하게는 최대 50 몰%이다. 예를 들어, 적합한 재활성화 액체는 이를 테면 100 몰% 알칸올이거나, 또는 최대 50 몰%의 알칸올과 최대 50 몰%의 카르복실산일 수 있다. 재활성화 액체 내에서 카르복실산의 총 몰농도는 바람직하게 최대 70 몰%, 더 바람직하게는 최대 60 몰%, 가장 바람직하게 최대 40 몰%, 임의의 경우에 2.5 몰% 이상, 더 바람직하게는 5 몰% 이상, 가장 바람직하게 10 몰% 이상, 특히 20 몰% 이상이다. 반드시 아니지만 다른 성분들이 부수 성분(minor component)으로서 존재할 수도 있다. 예를 들어, 에틸렌성 불포화 생성물은 재활성화 액체 내에서 부수 성분

로서 존재할 수 있다. 일반적으로, 재활성화 액체 내에서 이들 다른 성분은 조합하여 최대 50 몰%, 더 일반적으로는 최대 40 몰%, 가장 일반적으로 최대 30 몰%, 예컨대, 10 내지 30 몰%로 존재한다.

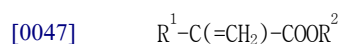
[0042] 바람직하게, 재활성화 액체 내 특정 알칸올(들)의 중량 백분율은 위의 몰 퍼센트를 따르며, 재활성화 액체 내 다양한 성분들의 몰 중량에 따라 좌우된다. 불순물을 함유한 액체가 MMA이고, 메탄올 및 임의적으로는 프로피온산이 재활성화 액체의 주요 성분에 해당되는 가장 바람직한 방법에서, 메탄올은 재활성화 액체 내에서 5% w/w 이상, 더 일반적으로는 15% w/w 이상, 가장 일반적으로 20% w/w 이상이고, 임의의 경우에 최대 100% w/w, 더 바람직하게는 최대 40% w/w, 가장 바람직하게 최대 30% w/w이다. 예를 들어, 적합한 재활성화 액체는 이를 테면 100% 알칸올(들)이거나, 또는 25% 알칸올(들) 및 50% 카르복실산(들)일 수 있다. 재활성화 액체 내 프로피온산의 농도는 최대 95% w/w, 더 일반적으로 최대 80% w/w, 가장 일반적으로 60% w/w이고, 임의의 경우에 5% w/w 이상, 존재한다면 더 바람직하게는 10% w/w 이상, 가장 바람직하게 25% w/w 이상, 존재한다면 특히 40% w/w 이상이다.

[0043] 보통 본 발명에서 사용하기 적합한 알칸올은 C₁-C₁₂ 지방족 알칸올, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 지방족 알칸올이다. 달리 명시되지 않는 한, 지방족 알칸올은, 충분한 수의 탄소 원자가 있을 경우에, 선형 또는 분지형 형태; 포화 또는 불포화 형태; 환형, 비환형(acyclic) 또는 부분적으로 환형/비환형 형태; 비치환(unsubstituted), 또는 본원에 정의된 바와 같은 알킬, 아릴, 헤트, 할로, 시아노, 니트로, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², SR²⁹ 또는 C(O)SR³⁰ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 이러한 말단기를 형성한 형태일 수 있다. 매우 바람직한 알칸올로는 비교적 극성인 C₁-C₈ 알칸올, 예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 이소-부탄올, t-부틸 알코올, n-부탄올, 페놀 및 클로로카프릴(chlorocapryl) 알코올이 있다. 모노알칸올이 가장 바람직하지만, 폴리-알칸올, 바람직하게는, 디-옥타 올(예컨대, 디올, 트리올 및 테트라-올) 중에서 선택되는 폴리-알칸올 또한 이용가능하다. 일반적으로, 이러한 폴리알칸올은 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 글리세롤, 1,2,4-부탄트리올, 2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판디올, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 펜타에리트리톨 및 1,1,1-트리(하이드록시메틸)에탄 중에서 선택된다. 특히 바람직한 알칸올은 C₁ 내지 C₄ 알킬 알코올로, 예컨대 메탄올 및 에탄올이다. 가장 바람직한 알칸올은 메탄올이다. 불확실의 여지를 피하기 위해, 알칸올은 비방향족이다.

[0044] 본 발명에 사용하기에 적합한 카르복실산은 임의의 직선형 또는 분지형의 C₂-C₁₂ 카르복실산, 더 바람직하게는 C₂-C₈ 카르복실산, 가장 바람직하게는 C₂-C₆ 카르복실산 중에서 선택된다. 달리 명시하지 않는 한, 충분한 수의 탄소 원자가 있을 경우에, 이러한 산은 지방족 또는 방향족, 부분적으로 방향족/지방족의 선형 또는 분지형 형태; 포화 또는 불포화 형태; 환형, 비환형 또는 부분적으로 환형/비환형 형태; 비치환, 또는 알칸올에 대해 위에 정의된 바와 같은 치환기 중에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 이러한 말단기를 형성한 형태일 수 있다. 1종 이상의 카르복실산 각각은 가장 바람직하게 임의 분지형 또는 비분지형의 C₂ 내지 C₄ 카르복실산 중에서 선택된다. 적합한 포화 카르복실산의 예에는 아세트산, 프로피온산, 부탄산(butanoic acid) 및 이소부티르산이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직한 일 구현예에서는, 프로피온산 또는 이소부티르산 역시 재활성화 공정에 존재한다. 적합한 불포화 카르복실산의 예로는 메타크릴산 및 아크릴산이 포함된다. 일부 구현예에 의하면, 이들 중에서 선택된 카르복실산의 혼합물을 이용하는 것이 유리할 수 있다. 카르복실산의 특히 바람직한 조합물은 불포화 카르복실산과 포화 카르복실산이다. 불포화 카르복실산 대 포화 카르복실산의 적합한 몰비는 1:4 내지 4:1이다. 특히 유리한 혼합물은 프로피온산과 메타크릴산이다. 바람직하게, 이러한 산의 에스테르를 형성하기 위해, 알칸올을 카르복실산과 함께 편리한 대로 반응시킬 수 있다. 예를 들어, 메탄올 및 프로피온산의 혼합물은 반응하여 메틸프로피오네이트를 형성하게 된다. 따라서, 산성 이온교환수지층을 재활성화시키는 것 외에도, 알칸올 및 카르복실산이 반응하여 유용한 부산물을 형성한다(메탄올 및 프로피온산의 경우에는 메틸프로피오네이트를 형성함).

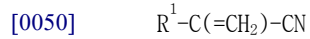
[0045] 유리하게는, 적합한 메틸렌 공급원, 예를 들어, 포름알데하이드 또는 그의 적합한 공급원을 촉매의 존재 하에서 카르복실산 에스테르(carboxylic ester)와 반응시켜 생성된 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 정제 과정에서, 알칸올 및 카르복실산을 재활성화시키는 수지의 선택은, 알칸올 및 카르복실산이 상기 카르복실산 에스테르를 형성함으로써 제조 공정에서 반응물질로서 재순환될 수 있도록 이루어질 수 있다.

[0046] 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르는 바람직하게 하기의 화학식으로 표시된다:



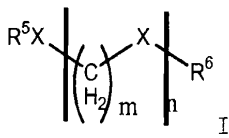
[0048] 식 중, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 탄소수 1 내지 12, 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1 내지 4의 알킬기이다.

[0049] 에틸렌성 불포화 니트릴은 바람직하게 하기의 화학식으로 표시된다:



[0051] 식 중, R^1 은 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르에 대해 위에서 정의한 바와 같다.

[0052] 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 적합한 제조 방법은 화학식 $R^1-CH_2-COOR^3$ (식 중, R^1 은 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르에 대해 위에서 정의한 바와 같고, R^3 또한 독립적으로 수소이거나 또는 탄소수 1 내지 12, 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1 내지 4의 알킬기일 수 있음)의 알칸 산 또는 에스테르를 적합한 촉매 하에서, 선택적으로는 알칸올의 존재 하에서, 하기에 정의되는 바와 같은 화학식 I의 메틸렌 또는 에틸렌의 적합한 공급원과 접촉하는 단계를 포함한다:



[0053] (식 중: R^5 및 R^6 는 $C_1 - C_{12}$ 탄화수소(바람직하게는 본원에 정의되는 바와 같은 $C_1 - C_{12}$ 알킬, 알케닐 또는 아릴) 또는 H 중에서 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는, $C_1 - C_{10}$ 알킬 또는 H 중에서, 가장 바람직하게는, $C_1 - C_6$ 알킬 또는 H 중에서, 특히는 메틸 또는 H 중에서 독립적으로 선택되고;

[0055] X는 O 또는 S이며, 바람직하게는 O이고;

[0056] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수로, 특히는 1 내지 3이고;

[0057] m은 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다).

[0058] 특히 바람직한 일 구현예에서, 화학식 I의 화합물은 메탄올 및/또는 물의 존재 하에서 포름알데하이드로부터 유도된다. 이러한 경우에, 화학식 I의 화합물은 포름알데하이드의 적합한 공급원으로서 정의될 수 있다.

[0059] 불확실의 여지를 피하기 위해, 적합한 포름알데하이드 공급원으로는 포름알데하이드 공급원을 제공할 수 있는 모든 평형 조성물이 포함된다. 이러한 포름알데하이드원의 예에는 메틸알(1,1-디메톡시메탄), 폴리옥시메틸렌- $(CH_2-O)_i-$ (식 중, $i = 1$ 내지 100), 포르말린(포름알데하이드, 메탄올, 물), 및 포름알데하이드와 메탄올과 메틸프로피오네이트의 혼합물과 같은 기타 평형 조성물이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0060] 일반적으로, 폴리옥시메틸렌은 포름알데하이드와 메탄올의 고급 포르말(higher formal)로서 $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ (“포르말-i”) (식 중, $i = 1$ 내지 100, 바람직하게는 1 내지 5, 특히는 1 내지 3)이거나, 또는 하나 이상의 비메틸 말단기를 지닌 기타 폴리옥시메틸렌이다. 따라서 포름알데하이드원은 화학식 $R^{31}-O-(CH_2-O)_iR^{32}$ 의 폴리옥시메틸렌일 수도 있으며, 이때 R^{31} 및 R^{32} 는 동일하거나 상이한 기이고, 둘 중 적어도 하나는 C_2-C_{10} 알킬기 중에서 선택되는데, 예를 들어, $R^{31} =$ 이소부틸이고, $R^{32} =$ 메틸이다.

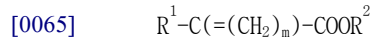
[0061] 바람직하게, 적합한 포름알데하이드 공급원은 1,1-디메톡시메탄, 포름알데하이드와 메탄올의 고급 포르말, $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ ($i = 2$), 포르말린, 또는 포름알데하이드와 메탄올과 메틸프로피오네이트를 포함하는 혼합물 중에서 선택된다.

[0062] 바람직하게, 포르말린이란 용어는 포름알데하이드: 메탄올: 물을 중량 기준으로 25 내지 65%: 0.01 내지 25%: 25 내지 70%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미한다. 더 바람직하게, 포르말린이라는 용어는 포름알데하이드: 메탄올: 물을 중량 기준으로 30 내지 60%: 0.03 내지 20%: 35 내지 60%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미

한다. 가장 바람직하게, 포르말린이라는 용어는 포름알데하이드: 메탄올:물을 중량 기준으로 35 내지 55%: 0.05 내지 18%: 42 내지 53%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미한다.

[0063] 바람직하게, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸프로피오네이트를 함유하는 혼합물에는 5 중량% 미만의 물이 함유되어 있다. 더 바람직하게, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸프로피오네이트를 함유하는 혼합물에는 1 중량% 미만의 물이 함유되어 있다. 가장 바람직하게, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸프로피오네이트를 함유하는 혼합물에는 0.1 내지 0.5 중량%의 물이 함유되어 있다.

[0064] 따라서, 본 발명의 또 다른 양상에 따라, 하기 화학식의 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 제조 및 정제 방법을 제공하며:



[0066] (식 중, R^1 및 R^2 는 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르에 대해 위에서 정의된 바와 같고; m은 1 또는 2이다), 상기 방법은:

[0067] a) 화학식 $R^1-CH_2-COOR^3$ (식 중, R^1 및 R^3 은 위에서 이미 정의한 바와 같음)의 알칸 산 또는 에스테르를, 선택적으로는 알칸올의 존재 하에서, 화학식 I의 메틸렌 또는 에틸렌 공급원과 접촉시켜 화학식 $R^1-C(=CH_2)_m-COOR^2$ 의 불순한 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르를 생성하는 단계;

[0068] b) 산성 이온교환수지가 적어도 부분적으로 비활성화될 때까지, 단계 a)의 불순한 생성물을 이온교환수지와 접촉시켜 불순한 생성물을 정제시키는 단계; 및

[0069] c) 상기 적어도 부분적으로 비활성화된 이온교환수지를 화학식 R^4OH (식 중, R^4 는 탄소수 1 내지 12, 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1 내지 4의 알킬기임)의 알칸올과, 화학식 R^1-CH_2-COOH 의 카르복실산으로 처리함으로써 산성 이온교환수지를 재활성화시키고, 화학식 $R^1CH_2-COOR^4$ 의 에스테르를 부산물로서 생성하는 단계;

[0070] d) 선택적으로, 단계 c)의 에스테르를 가수분해하여 화학식 R^1-CH_2-COOH 의 산을 생성하는 단계;

[0071] e) 상기 단계 c)의 에스테르 또는 산, 또는 단계 d)의 산을 단계 a)에서의 반응물질로 재순환시키는 단계(단, 단계 c)의 에스테르를 재순환시키는 경우에 R^4 및 R^3 이 동일한 알킬기이다)를 포함한다.

[0072] 바람직하게, 에스테르 생성물의 경우에, R^4 , R^3 및 R^2 는 동일한 알킬기이다.

[0073] 본 발명은 또한 비활성화된 수지층을 재활성화시키기 위한 상기 방법 단계 c)의 용도까지 확대된다.

[0074] 화학식 R^1-CH_2-COOH 의 적합한 산 또는 화학식 R^4OH 의 알칸올으로는 본 발명의 제1 양상과 관련하여 위에서 열거한 화합물들이 포함된다.

[0075] 바람직하게, 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르는 메타크릴산, 아크릴산, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 부틸아크릴레이트 중에서 선택되며, 더 바람직하게는 에틸렌성 불포화 에스테르이며, 가장 바람직하게는 메틸메타크릴레이트이다. 그러므로, 화학식 $R^1-CH_2-COOR^2$ 의 바람직한 에스테르는 메틸프로피오네이트이고, 바람직한 알칸올 및 카르복실산은 따라서 메탄올 및 프로피온산이다. 그러나, 다른 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르를 제조하는 경우에 바람직한 알칸올 또는 산이 다를 수 있다는 것은 물론이다. 예를 들어, 부틸- 또는 에틸-아크릴레이트를 제조하는 경우에 바람직한 재활성화제는 부탄올과 에탄산, 그리고 에탄올과 에탄산일 것이다.

[0076] 상기 단계 a)에서 반응의 부산물은 화학식 R^1-CH_2-COOH 또는 $R^1-C(=CH_2)_m-COOH$ 의 산일 수 있다.

[0077] 이들 화합물은 해당 알킬 에스테르의 가수분해를 통해 생성된다. 유리하게, 이들 산은 화학식 R^4OH 의 알칸올과 반응하여, 반응물질 및 생성물로서 각각 재순환될 수 있다.

[0078] 본 발명의 산성 이온교환수지를 재활성화 처리하기 위한 온도 및 압력은 바람직하게 20-120℃, 더 일반적으로 30-80℃, 가장 바람직하게는 40-70℃의 범위 내에 속한다. 일반적으로, 재활성화 단계는 재활성화 액체가 중력에 의해 실질적으로 수직인 컬럼 상에 작용하면서 수행된다. 그러나, 압력 흐름 또한 고려된다. 재활성화에 적합한 동작 압력은 $1 \times 10^5 - 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, 더 일반적으로, $1.1 \times 10^5 - 5 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, 가장 일반적으로는 $1.5 \times 10^5 - 4 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ 의 범위 내에 속할 수 있다.

[0079] 본원에 포함된 모든 특징들은 상기 양상들 중 임의의 것과 임의의 조합으로 결합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 본 발명을 하기의 실시예 및 도면에 의해 설명하기로 한다.

도 1은 본 발명에 따라 처리된 수지층 상에서 총 디엔 생산량 대 메탄올 생산량에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 실시예

[0082] 실시예 1

[0083] 250ml의 Lewatit K2431 설포산 이온교환수지의 시료를 메탄올에 이어 MMA로 세정하여, 부피를 200ml로 수축시켰다. 100ppm 하이드로퀴논(HQ)을 안정화제로 함유하고 있는 불순한 MMA의 액체 스트림을 60℃에서 약 500 ml/hr의 유량으로 수지 상부에 통과시켰다. 이러한 액체 스트림의 주요 불순물은 전체 약 80ppm에 이르는 시스- 및 트랜스- 2-메틸-2,4-헥사디엔이었다. 이 흐름을 41일 동안 유지하였으며, 그 후 이들 디엔으로부터 중질 부산물로의 전환율이 70%로 떨어졌다. 그런 후, 불순한 MMA 스트림의 흐름을 멈추고, 1.2kg의 메탄올을 수지층에 50g/hr으로 통과시켰다. 불순한 MMA의 흐름을 재개하자, 디엔의 전환율이 100%까지 증가하였으며, 이 수준에 5일 동안 더 유지되었다. 그 후 15일이 지나자 전환율이 다시 70%로 떨어졌다. 흐름을 멈추고 2.1kg의 메탄올을 250 g/hr의 유량으로 20시간 동안 수지층에 재순환시켰다. 그런 후, 불순한 MMA의 흐름을 재개하자 디엔의 전환율이 100%로 복귀하였으며, 이 수준에 3일 동안 유지되었다.

[0084] 동일한 실험에서, 이소부티르알데하이드 전구체를 2-메틸프로펜올 및 2,2'-디메톡시-프로판 및 이소부티르알데하이드 형태로 불순한 MMA에 포함시켰다. 메탄올 처리에 앞서 2일 동안, 그리고 42일이 경과된 후 수지층에서 배출되는 이들 세 성분의 수준은 유입 수준의 약 48%였다. 메탄올을 이용한 처리가 끝나고 2일이 지났을 때, 배출 수준은 유입 수준의 15%까지 떨어졌다. 재순환 처리 전후로 이소부티르알데하이드 성분의 배출 수준은 45%에서 15%로 떨어졌다.

[0085] 실시예 2

[0086] 불순한 MMA에 장기간 노출된 후 실질적으로 비활성화된 Lewatit 2431 수지의 250ml 층을 메탄올로 주기적으로 처리하고 나서, 80ppm의 시스- 및 트랜스- 2-메틸-2,4-헥사디엔을 함유한 불순한 MMA의 공급을 재개하였다. 디엔의 초기 전환율은 낮았지만, 이는 시간이 지나면서 개선되었다. 층으로부터 배출될 때의 디엔 농도는 도 1 및 표 1에 나타낸 바와 같이 메탄올 농도와 유사하게 낮아졌다.

표 1

[0087]

수지층으로부터 배출될 때의 메탄올 (ppm)	수지층으로부터 배출될 때의 디엔 수준 (ppm)
8651	69
8414	72
5521	34
5326	42
4552	24
4210	19
3739	17
3059	9
2591	5

[0088] 따라서 메탄올의 수준이 낮아짐에 따라, 디엔 제거를 위한 활성도는 향상된다.

[0089] 실시예 3 (비교예)

[0090] 1000ml의 물로 습윤된(water wet) Lewatit K2431 수지(691.1g)를 메탄올에 용해된 2.5 wt% HQ로 두 번 세정한 후, MMA에 용해된 2.5 wt% HQ로 두 번 더 세정하였다. 이를 사용하여 55°C에서 총 80일 동안 500 g/hr로 불순한 MMA를 정제시키자, 80일째 디엔의 제거율이 54%까지 떨어졌다. 그런 후에는 수지를 9개의 거의 동일한 중량 분획으로 배출하였다. 각각의 분획을 시험한 결과, 층의 앞 부분으로부터의 분획 1 및 분획 2는 디엔 제거에 대해 비활성적이었던 반면에 층의 더 뒷부분으로부터의 분획들은 전체 층에서 관찰된 디엔의 제한된 전환에 책임이 있는 분획들이었다. 분획 1 및 분획 2를 추가 연구용으로 사용하여, 갖가지 용매 조성물로 처리함으로써 비활성된 수지의 분획물(aliquot)로부터 제거될 수 있는 타르성 물질의 양을 측정하였다.

[0091] 각 시험에서는, 100ml 환저 플라스크에 있는 3g의 건조 수지 비드에 20g의 시험용 용매를 첨가하였다. 플라스크를 수조에서 60°C까지, 정기적으로 흔들며 주면서, 30분 동안 가열하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

메틸프로피오네이트/ MMA의 중량% 수준	3g 수지로부터 추출된 잔류물의 중량 (mg)	타르(mg) / 수지(g)
0/100	83.8	27.9
0.2/99.8	62.6	20.9
1/99	91.1	30.4
5/95	84.5	28.2
10/90	131	43.7
20/80	112.4	37.5
100/0	206.4	68.8

[0093] 따라서, MeP가 MMA보다 훨씬 나은 용매이다.

[0094] 실시예 4

[0095] 잔류용액 MMA에서 실시예 3으로부터의 분획 2의 10ml 시료들을 배출(drain)하였다. 세 가지의 용매 조성물: 메탄올, 50:50 메탄올:MeP, 및 MeP를 시험하여, 어느 것이 같은 시간에 가장 많은 타르를 추출하는지 알아보았다. 각 실험에서, 용매 14ml를 10ml의 경사분리된 수지에 첨가하여 총 20ml의 혼합물을 얻은 후, 전체 혼합물을 조심스럽게 25ml 환저 플라스크에 옮겼다. 전체 혼합물을 환류 하에서 총 2시간 동안 가열되, 0분, 15분, 30분, 60분 및 120분이 지날때마다 2ml의 용액 시료들을 수거하였다. 각 2ml 시료의 무게를 재고 증발되도록 방치한 후, 다시 무게를 재어 용매 g당 타르의 중량을 구하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	메틸프로피오네이트	메탄올	50:50 중량% 메틸프로피오네이트:메탄올
시간 (분)	용해된 타르의 중량%	용해된 타르의 중량%	용해된 타르의 중량%
0	0.00	0.00	0.00
15	2.17	13.90	8.99
30	2.95	12.57	9.36
60	4.41	12.44	9.44
90			9.92
120	5.55	18.49	
342			10.76

[0097] 메탄올이 가장 많은 타르를 추출하였으며, 50:50 메탄올/MeP가 그 다음으로 가장 효과적이었고, MeP는 가장 덜 효과적이었다.

[0098] 실시예 5

[0099] 불순한 MMA를 정제하기 위해 55°C에서 30일 동안 550 g/hr의 유량으로 사용된 750ml의 더 큰 수지층으로부터의

Lewatit 2621 산성 이온교환수지 20ml 시료를, 50ml 유리 컬럼 내에서, 232g의 프로피온산으로 2 g/min으로 2 시간 동안 25℃에서 처리하였다. 용출액은 옅은 황색을 띠었다. 프로피온산 대신에 메탄올을 용매로 사용하여 실험을 반복한 결과, 용출액은 중간 갈색이었다.

[0100] 프로피온산과 메탄올이 2:1의 중량비로 포함된 혼합물을 이용하여 실험을 반복한 결과, 컬럼으로부터의 용출 물질은 짙은 갈색이었다가 처리공정이 진행되면서 색이 더 옅어졌다.

[0101] 처리공정이 진행됨에 따라 실시예 5에서의 프로피온산/메탄올 처리 동안, 계량된 시료들을 수거하여 증발시킨 후 각 시료에서의 타르 중량%를 구하였다. 각 시료에 대한 460nm에서의 흡광도를 또한 측정하여, 그 색상을 타르 함유량과 관련지었다.

표 4

[0102]

시간(분)	처리 용매의 누적질량(g)	용해된 타르의 중량%	460nm에서의 흡광도
0	0	0	0
30	10.06	0.511	0.5178
60	39.37	0.362	0.4221
90	82.50	0.145	0.1027
120	120.04	0.067	0.0634
180	159.61	0.047	0.0482
240	253.53	0.036	0.0323
300	368.74	0.011	0.0027
360	486.41	0.008	0.0009

[0103] 460nm에서의 흡광도는 시료 내 타르의 양에 직접적으로 비례하였으며, 이는 색상이 용액 내 타르 양을 정하기 위한 좋은 측정법임을 보여 준다.

[0104] 본 실시예에서 수행된 세 추출이 보여주는 것은, 프로피온산이 메탄올보다 용매로서 훨씬 덜 효과적인 반면에, 메탄올과 프로피온산의 혼합물은 메탄올보다 더 효과적이라는 것이다.

[0105] 실시예 6

[0106] Lewatit K2431 산성 이온교환수지의 750ml 층을 55℃에서 30일 동안 500 g/hr의 유량으로 사용하여, 불순한 MMA를 처리하였다. 이 시간 동안에는, 18일이 지났을 때 수지를 25℃에서 2.5 리터 메탄올/hr로 6시간 동안 한 번 처리하였으며, 이어서 약 3 층 부피의 순수 MMA를 이용하여 25℃에서 180 ml/hr로, 반응기 배출 용액의 메탄올 함량이 3000ppm 미만으로 떨어질 때까지, 수지를 처리하였다. 그런 후에는 불순한 MMA의 공급을 재개하였으며, 수지층으로부터의 배출 스트림 내의 디엔의 수준이 20ppm 넘게 증가될 때까지 27일 동안 계속 공급하였다. 이 시점에서 처리 공정을 아래에 상술한 바와 같이 지속시켰다. 그런 후에는 배수 및 배출시키고, 기계식 교반기가 구비되어 있는 2 리터 환저 플라스크에 옮겼다. 용매들을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물들을 12 내지 72시간 동안 25℃에서 교반하였다. 일정한 간격을 두고 용액으로부터 시료들을 채취한 후 증발시켜 타르 함량을 결정하였다. 각 처리가 끝나면, 큰 부크너 깔때기를 이용하여 액체를 수지로부터 조심스럽게 여과시켰다. 습윤 수지와 마찬가지로 용매 여과액의 무게를 재었다. 그런 후에는 수지를 플라스크에 다시 투입하고, 다음 처리를 위한 신선한 용매를 첨가하였다.

표 5

[0107]

처리 번호	용매	양 (ml)	처리 시간 (h)	제거된 타르의 중량(g)	타르 제거율 (g/hr)
1	메탄올	350	16.5	10.85	0.66
2	메탄올	700	23.5	11.75	0.50
3	메탄올	700	69.5	3	0.04
4	메탄올+ 메틸프로피오네이트 1:1	700	25	1.2	0.05
5	메탄올	700	43	2.4	0.06
6	메탄올 + 물 1:1	700	23	0	0.00
7	메탄올+프로피온산 1:2	700	17.5	11.9	0.68
8	메탄올+ 프로피온산 1:2	700	20	4.7	0.24
9	메탄올+ 프로피온산 1:2	700	23.5	3	0.13

10	메탄올+ 프로피온산 1:2	700	23.5	1	0.04
----	----------------	-----	------	---	------

[0108] 수지층이 처리되므로 타르 제거율이 감소될 것이라 예상된다. 이는 처리에 1 내지 3에 있어서 메탄올의 경우에 명백하였다. 메틸프로피오네이트:메탄올 혼합물 및 물:메탄올 혼합물은 상대적으로 효과적이지 않았다. 그러나, 메탄올:프로피온산(1:2) 혼합물은, 메탄올이 실패한 타르 제거에 매우 효과적이었다.

[0109] 실시예 7

[0110] Lewatit K2431의 750ml 층을 55℃에서 165일 동안 500 g/hr의 유량으로 사용하여, 불순한 MMA를 정제하였다. 이 시간 동안에는 불순한 MMA를 메탄올로 세 번 처리하였다. 마지막 처리가 끝나면, 상기 층을 15일 동안을 작동시켜 불순한 MMA를 정제하였다. 그런 후에는 50℃에서 10 ml/hr 유량의 메탄올로 처리하였다. 이러한 처리는 층으로부터 사실상 더 이상의 타르가 나오지 않고 용출 용매가 사실상 무색이 될 때까지 계속되었다. 처리공정의 이 부분에 290시간이 소요되었다. 그런 후에는 처리 용매를 66.6 중량% 프로피온산: 33.3 중량% 메탄올로 바꾸고, 실온에서 처리공정을 지속하였다. 층에서 메탄올을 프로피온산:메틸프로피오네이트 혼합물로 대체한 초기 시간이 지났을 때 용출 용매의 색상은 매우 옅은 밀집색에서 매우 진한 갈색으로 변하였으며, 이는 약간의 추가 타르가 층으로부터 용출되었음을 가리킨다. 표 6은 시간에 따라 두 처리공정을 통한 타르 추출 프로파일을 나타낸다.

표 6

[0111]

시간/h	용매	처리온도 (°C)	제거된 타르의 누적 중량(g)	타르 제거율 (mg/hr)
20	메탄올	50	10.1	505
40	메탄올	50	12.7	130
60	메탄올	50	15.7	150
80	메탄올	50	17.1	70
100	메탄올	50	17.8	35
150	메탄올	50	19.1	26
200	메탄올	50	19.9	16
250	메탄올	50	20.4	10
290	메탄올	50	20.7	8
300	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	20.8	10
350	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	24.1	66
400	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	27.6	70
450	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	29.2	32
500	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	30.4	24
550	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	30.8	8
580	2:1w/w 프로피온산:메탄올	20	31.95	2
590	2:1w/w 프로피온산:메탄올	50	31.2	25

[0112] 50℃에서의 메탄올 처리가 끝나는 시점에서 10 mg/hr 미만이었던 타르 제거율은, 20℃에서 2:1 w/w 프로피온산:메탄올 혼합물을 유입시킴으로써 메탄올 단독 사용에 의해서는 제거될 수 없었던 잔류물의 여분 50%를 제거 시킴에 따라 70 mg/hr까지 가속화되었다. 이 마지막 몇 시간 동안에, 온도를 50℃까지 올렸을 때 타르 제거율 측면에서 큰 증가율이 관찰되었다.

[0113] 실시예 8

[0114] Lewatit K2621의 750ml 층을 50℃에서 15.5일 동안 560 g/hr의 유량으로 사용하여, 불순한 MMA를 정제하였다. 이 시간 동안에는, 비활성화되기 전까지, 총 12.7g의 트랜스 및 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔과, 8.7g의 이소부티르알데하이드 누적량이 제거되었다. 그런 후에는 층을 7 x 1 리터의 메탄올로 50℃에서 처리하여 재활성화시켰다. 이어서, MMA 정제를 위한 추가적 여섯 사이클용으로 상기 재활성화된 층을 사용하되, 매 번 상기 층이 비활성화될 때까지 사용하였고, 비활성화된 층은 메탄올 또는 메탄올-프로피온산 혼합물로 처리함으로써 재활성화시켰다. 표 7에서는 각각의 재활성화 과정 이후에 디엔 및 이소부티르알데하이드를 제거시키는 층의 능력을 비교하였다.

표 7

[0115]

사이클	MMA 정제 일수	정제 이전의 재활성화 용매	각 사이클에서 제거된 디엔의 질량 (g)	각 사이클에서 제거된 이소부티르알데하이드의 질량 (g)
1	15.5	N/A	12.7	8.7
2	10.5	7 x 1 l 메탄올	11.3	14.1
3	8.5	3.6 l 메탄올	12.0	10.4
평균	11.4		12.0	11.1
4	8.6	PA & 메탄올 2:1 w/w	17.3	24.1
5	23.2	에스테르화 혼합물 ¹	19.3	9.9
6	14.5	에스테르화 혼합물 ¹	16.4	16.0
7	15.9	에스테르화 혼합물 ¹	17.9	12.0
평균	15.6		17.7	15.5

[0116]

1: 약 0.2% 물, 25% 메탄올, 47% 프로피온산, 6% 메틸 메타크릴레이트, 3% 메타크릴산, 8% 메틸-2,5-디메틸-4-펜텐노에이트 이성질체 및 11% 기타 중질 화합물, 주로 복합 지방족산의 메틸에스테르.

[0117]

메탄올 단독으로 처리되었을 때보다, 프로피온산(PA) 및 메탄올의 혼합물로 처리되어 재활성화되었을 때, 수지층은 평균 40 내지 45% 더 많은 디엔 및 이소부티랄을 제거할 수 있었다. 사이클 5 내지 7의 경우에, 비활성화된 수지층을 이용함으로써, 프로피온산의 함량이 높은 부산물 스트림을 여전히 메탄올로 에스테르화시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 이러한 스트림 내 프로피온산을 메틸프로피오네이트(메틸 메타크릴레이트의 제조에서 반응물질로서 재순환될 수 있음)로서 회수하는데 있어서, 비활성화된 수지층을 이용하는 것이 유리함이 밝혀졌다. 이러한 스트림을 이용하여 수지층을 재활성화시키는 것의 다른 이점이라면, 불필요한 처리 스트림을 없애고, 공정으로부터 기존의 중질 부산물 스트림의 일부로서의 타르성 잔류물을 제거한다는 것이다.

[0118]

실시예 9

[0119]

0.2% 물, 25% 메탄올, 47% 프로피온산, 6% 메틸 메타크릴레이트, 3% 메타크릴산, 8% 메틸-2,5-디메틸-4-펜텐노에이트 이성질체 및 11% 기타 중질 화합물, 주로 복합 지방족산의 메틸에스테르로 대략 조성된 에스테르화 혼합물을 50°C에서 100 g/hr의 유량으로 Lewatit 2431 설포산 이온교환수지의 750ml 층에 공급하였고, 이때 이온교환수지는 불순한 MMA의 정제용으로 이미 55°C에서 500 g/hr의 유량으로 사용되었으며, 이온교환수지로부터의 배출 스트림에 20ppm이 넘는 디엔이 남을 때까지 그 활성이 쇠퇴되었다. 초기에 비활성화된 이온교환수지로부터의 배출 스트림은 하기와 같이 대략 조성되었다: 9% 물, 10% 메탄올, 45% 메틸프로피오네이트, 11% 프로피온산, 8% 메틸 메타크릴레이트, 2% 메타크릴산, 5% 메틸 2,5-디메틸-4-펜텐노에이트 이성질체 및 10% 기타 중질 화합물. 따라서, 이렇게 소모된 층은 프로피온산의 75%가 넘는 부분을 메틸프로피오네이트 및 물로 전환하였다.

[0120]

이러한 수지층의 배출 스트림으로부터 생성된 타르를 증발시켜 건조한 후 비휘발성 성분들의 무게를 제어, 상기 타르의 중량을 분석하였다. 시간에 따른 타르 추출성을 표 8에 나타내었다.

표 8

[0121]

시간(hr)	용매	처리온도(°C)	제거된 타르의 누적 중량(g)	타르 제거율 (mg/hr)
20	에스테르화 혼합물	50	9.6	480
40	에스테르화 혼합물	50	15.8	310
60	에스테르화 혼합물	50	19.6	190
80	에스테르화 혼합물	50	21.1	75
100	에스테르화 혼합물	50	22.1	50
150	에스테르화 혼합물	50	23.7	32
200	에스테르화 혼합물	50	24.4	14
250	에스테르화 혼합물	50	24.9	10
290	에스테르화 혼합물	50	25	3

[0122] 제거된 타르의 총량 및 타르 제거율은 표 5에 나타낸 바와 같은 수지의 대등 시료로부터의 타르 제거율보다 월등하였다. 실시예 7의 처리 혼합물보다 실시예 9의 처리 혼합물을 이용하여 공정을 수행하는 것의 추가적인 이점은, 수지층 상에서의 반응에 의해 생성된, 유출액 내 생성물을 재순환시킬 수 있다는 것이다.

[0123] 수지층이 세정되고, 조 프로피온산 스트림을 에스테르화하는데 사용되기도 하는 290 시간의 기간이 지나면, 후속으로 수지층을 순수 MMA로 처리하되, 층으로부터 배출되는 MMA 스트림 내에 함유된 메탄올의 수준이 3000ppm 미만이 될 때까지 지속하였다. 그런 후에는 불순한 MMA 스트림을 정제하기 위해 55°C에서 500 g/hr의 유량으로 다시 사용하였다. 디엔의 수준이 20ppm를 초과하여 증가하기 전 상기 층의 수명은, 메탄올-프로피온산 함유-스트림을 이용함으로써, 순수 메탄올로 재활성화되었을 때보다 35% 더 긴 것으로 밝혀졌다.

[0124] 실시예 10

[0125] 디엔 불순물이 함유된 불순한 메틸 메타크릴레이트를 정제하기 위해 2개의 Lewatit 산성 이온교환수지를 사용하되, 수지층으로부터의 배출 스트림 내 디엔의 수준이 20ppm를 초과하여 증가할 때까지 지속하였다. 그런 후에는 이들 수지를 먼저 메탄올로 처리하였으며, 메탄올 용액이 사실상 무색이 될 때까지 처리하였다. 그 다음으로는, 이들 수지를 순수 MMA로 처리하되, MMA 스트림 내에서 메탄올 수준이 3000ppm 미만으로 될 때까지 지속하였다. 이를 달성하는데 걸린 시간을 아래 표 9에 나타내었다.

표 9

수지	메탄올의 수준이 3000 ppm 미만이 될 때까지 걸린 시간 (hr)
K2431	103
K2621	48

[0127] 이들 두 수지의 물성을 표 10에서 비교하였다.

표 10

	K2431	K2621
밀도 (g/cm ³)	1.15	1.15
표면적 (m ² /g)	25	33
기공 부피 (cm ³ /g)	0.35	0.45
기공 직경 (nm)	40	41
물 (%) / 흡윤 수지(g)	60-65	57-63

[0129] 이들 두 수지 사이의 가장 현저한 차이점은 K2431에 비해 K2621의 경우 기공 부피가 거의 30% 더 높았다는 것이다. 이러한 관찰은 K2621 산성 이온교환수지로부터 메탄올이 훨씬 더 빠르게 유출되었음을 설명한다.

[0130] 본 출원과 관련하여 이 명세서와 동시에 또는 그 이전에 신청되고, 본 명세서와 함께 공중이 열람할 수 있는 모든 논문과 서류에 주목할 필요가 있으며, 이러한 모든 논문과 서류의 내용은 인용으로써 본 명세서에 포함된다.

[0131] 이 명세서에서 개시하는 (모든 첨부하는 청구항, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 모든 특징 및/또는 본 명세서에서 개시하는 모든 방법 또는 공정의 단계들은 어떠한 형태로든 조합될 수 있는데, 다만 적어도 이러한 특징 및/또는 단계 중 일부가 서로 배타적인 관계인 경우에는 예외로 한다.

[0132] 명시적으로 그렇지 아니하다는 기재가 없는 한, 이 명세서에서 개시하는 (모든 첨부하는 청구항, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 특징 각각은 동일하거나 균등하거나 유사한 목적을 수행하는 대안적 특징으로 대체가능하다. 따라서 분명하게 달리 명시되지 않는 한, 개시된 각 특징은 균등하거나 유사한 특징의 일반 계열의 한 실시예일뿐이다.

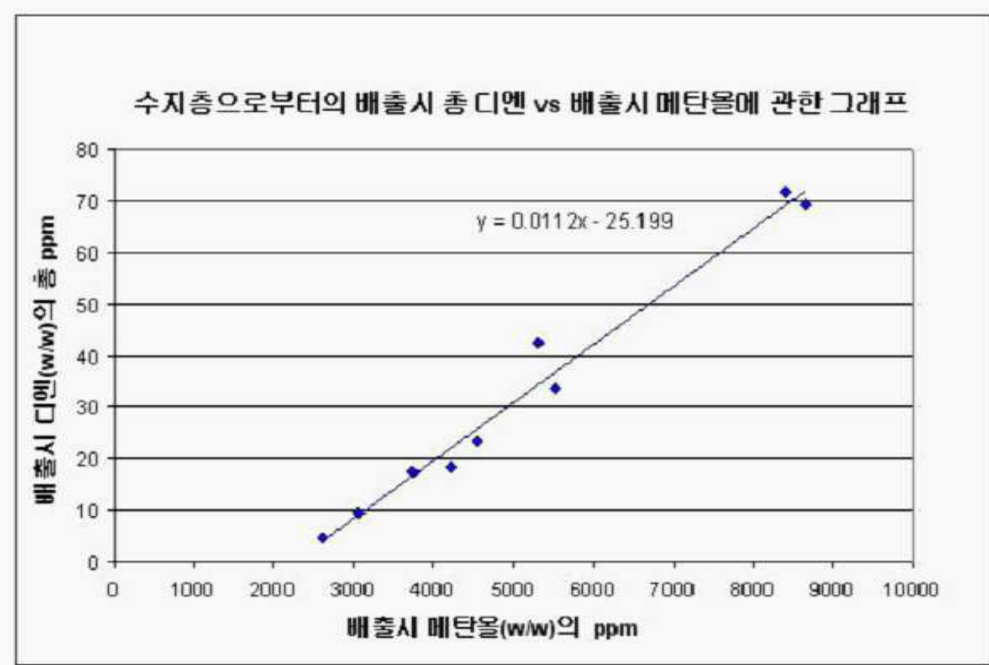
[0133] 본 발명은 전술한 실시 형태의 세부 사항들에 한정되지 않는다. 본 발명은 명세서에서 개시하는 (모든 첨부된 청구항, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 특징들에 대한 모든 신규 특징들 또는 특징들의 조합까지 확대되며 본 명세서에서 개시하는 방법이나 공정의 단계들에 대한 모든 신규 단계들 또는 단계들의 조합까지 확대된다.

부호의 설명

[0134] 도 1은 본 발명에 따라 처리된 수지층 상에서 총 디엔 생산량 대 메탄올 생산량에 대한 그래프이다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

상기 수지층

【변경후】

상기 충전수지층