



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0009598  
(43) 공개일자 2016년01월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 51/215 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)  
C07C 51/46 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)  
C07C 57/04 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)  
C07C 69/54 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 51/215 (2013.01)  
C07C 51/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7034638  
(22) 출원일자(국제) 2014년05월19일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2015년12월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/038573  
(87) 국제공개번호 WO 2014/189829  
국제공개일자 2014년11월27일  
(30) 우선권주장  
61/825,205 2013년05월20일 미국(US)
- (71) 출원인  
사우디 베이식 인더스트리즈 코퍼레이션  
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101  
(72) 발명자  
카림 무스타파 엔.  
사우디아라비아 11551 리야드 세컨드 인더스트리  
얼 에어리어 카리 하이웨이  
바크쉬 파이살  
사우디아라비아 11551 리야드 세컨드 인더스트리  
얼 에어리어 카리 하이웨이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

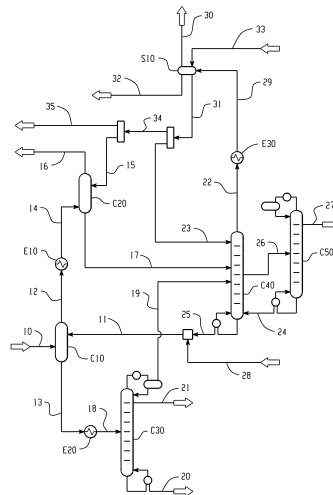
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 아세트산 및 아크릴산의 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 아크릴산 및 아세트산을 포함하는 조산물 혼합물을 부분 산화 반응에 의해 제조하는 단계; b) 상기 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아크릴산을 정제하는 단계; 및 c) 상기 조산물 혼합물을 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아세트산을 정제하는 단계를 포함하는, 산의 정제 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C07C 51/46** (2013.01)

**C07C 53/08** (2013.01)

**C07C 57/04** (2013.01)

**C07C 67/08** (2013.01)

**C07C 69/54** (2013.01)

(72) 발명자

**바쉬르 무바리크**

사우디아라비아 11422 리야드 피오 박스 5101

**나와즈 지산**

사우디아라비아 11551 리야드 세컨드 인터스트리얼  
에어리어 카리 하이웨이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산의 정제 방법으로서,

- a) 아크릴산 및 아세트산을 포함하는 조산물 혼합물(crude product mixture)을 부분 산화 반응에 의해 제조하는 단계;
- b) 상기 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아크릴산을 정제하는 단계; 및
- c) 상기 조산물 혼합물을 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아세트산을 정제하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴산을 상기 고 비점 용매와 반응시켜, 아크릴레이트를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

산 중합을 방지하기 위해 저해제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 저해제는 페놀계 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 저해제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논의 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 저해제는 페노티아진 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 저해제는 퀴논, 벤조퀴논 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 저해제는 금속 티오펜아메이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 9

제3항에 있어서,

상기 저해제는 구리 다이부틸다이티오카르바메이트, 구리 다이에틸다이티오카르바메이트, 구리 살리실레이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 10**

제3항에 있어서,

상기 저해제는 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 11**

제3항에 있어서,

상기 저해제는 하이드록실아민, 페닐다이아민 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

저해제의 활성화를 위한 산소의 첨가를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 선형 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 헥사놀, 헵타놀, 옥타놀 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 분지형 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 2-에틸 헥사놀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 다가 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 비점 용매는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 다이올, 1,4-부탄 다이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 20

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고 비점 용매는 아미노 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 21

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고 비점 용매는 2-다이에틸 아미노에탄올, 2-다이에틸 아미노에탄올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 저 비점 용매는 이소프로필 아세테이트, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 부분 산화 반응은 출발 물질로서 프로판과 Mo-V-Ga-Pd-Nb-X 혼합형 금속 촉매를 포함하며,  
상기 X는 La, Te, Ge, Zn, Si, In 또는 W인 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 방법은 아크릴산 정제의 다운스트림에서 상기 고 비점 용매를 상기 아크릴산과 반응시켜, 특수 아크릴레이트(specialty acrylate)를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 조산물 혼합물은 물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 방법은 개별 증류 단계를 2 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2013년 5월 20일에 출원된 미국 가출원 61/825,205를 우선권으로 주장하며, 이는 그 전체가 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0003] 본 발명은 아세트산 및 아크릴산의 정제 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 프로판 및 프로필렌의, 아크릴산 및 아세트산과 같은 유기산으로의 부분 산화는 상업적으로 중요한 제조 공정이다. 최근 개선된 산화 방법은 아크릴산과 상당량의 아세트산의 혼합물을 제조한다. 당해 기술분야에는 반응 조산물에 대한 정제가 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적(들)에 따르면, 본원에서 구현되고 광범위하게 기술되는 바와 같이, 일 측면에서, 본 발명은 조산물 혼합물에 존재하는 아세트산 및 아크릴산에 대한 통합된 정제 체계, 및 정제된 아크릴산로부터 아크릴레이트 모노머 또는 특수 아크릴레이트(speciaty acrylate)의 제조 방법에 관한 것이다.

[0006] 본 발명은 산의 정제 방법을 개시하며, 본 방법은,

[0007] a) 아크릴산 및 아세트산을 포함하는 조산물 혼합물을 부분 산화 반응에 의해 제조하는 단계;

[0008] b) 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 아크릴산을 정제하는 단계; 및

[0009] c) 조산물 혼합물을 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 아세트산을 정제하는 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 측면들은 시스템 법령 부류(system statutory class)와 같이 법령 부류에서 기술 및 청구될 수 있긴 하지만, 이는 편의를 위한 것일 뿐이며, 당해 기술분야의 당업자는 본 발명의 각각의 측면이 임의의 법령 부류에서 기술 및 청구될 수 있음을 이해할 것이다. 다르게 표현적으로 언급되지 않는 한, 본원에 나타난 임의의 방법 또는 측면은 이의 단계들이 특정한 순서로 수행되어야 하는 것으로 간주되어서는 안 된다. 이에, 방법 청구항이 청구항 또는 상세한 설명에서 단계들이 특정한 순서로 제한되는 것으로 구체적으로 언급하지 않는 경우, 순서가 어떠한 측면에서도 추론되는 것으로 의도되지 않는다. 이는, 단계 또는 작동 플로우의 배열, 문법 구조 또는 구두점으로부터 파생되는 평이한 의미, 또는 명세서에서 기술되는 측면들의 수 또는 유형과 관련하여 논리의 문제를 포함하여 해석을 위한 임의의 가능한 비-표현적인 기준을 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 본 명세서에 포함되며 이의 일부를 구성하는 첨부 도면은 몇몇 측면들을 예시하며, 상세한 설명과 더불어 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도 1은 아세트산과 아크릴산의 혼합물의 정제를 위한 본 발명의 일 측면에 대한 통합된 공정의 전체적인 도식도를 도시한 것이다.

본 발명의 부가적인 이점들은 후속하는 상세한 설명에 부분적으로 나타날 것이며, 부분적으로는 상세한 설명으로부터 명확해질 것이거나, 또는 본 발명의 시행에 의해 알 수 있다. 이점들은 첨부 청구항에서 특히 명시된 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 것이다. 상기 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 둘 다 오로지 예시 및 설명적인 것이며, 청구되는 바와 같이 본 발명을 제한하려는 것이 아님을 이해해야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 본 발명의 하기의 상세한 설명 및 이에 포함되는 실시예를 참조로 하여 보다 쉽게 이해될 수 있다.

[0013] 본 발명의 화합물, 조성물, 물품, 시스템, 장치 및/또는 방법이 개시 및 기술되기 전에, 이들은 다르게 명시되지 않는 한 특정한 합성 방법으로 제한되지 않거나, 또는 다르게 명시되지 않는 한 그 자체로 다양할 수 있는 특정한 시약으로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 또한, 본원에서 사용되는 용어는 특정한 측면을 기술하기 위한 것일 뿐이며 제한하려는 것이 아님을 이해해야 한다. 본원에 기술되는 것과 유사하거나 동일한 임의의 방법 및 물질은 본 발명의 시행 또는 시행에 사용될 수 있긴 하지만, 실시예 방법 및 물질은 이제 기술된다.

[0014] 본원에서 언급되는 모든 공개문헌들은 공개문헌이 인용하는 것과 관련된 방법 및/또는 물질을 개시하고 기술하기 위해 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 본원에서 논의되는 공개문헌들은 본 출원의 출원일 전에 이들의 개시를 위해서만 제공된다. 본원에서 어떠한 것도, 본 발명이 선행 발명에 의해 이러한 공개문헌보다 선행할 자격이 없음을 허용하는 것으로 간주되어서는 안 된다. 나아가, 본원에 제공되는 공개일은 실제 공개일과 상이할 수 있으며, 이는 독립적인 확인을 요구할 수 있다.

[0015] 범위는 본원에서 "약" 하나의 특정 값부터 및/또는 "약" 또 다른 특정 값까지로서 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현되는 경우, 추가적인 측면은 하나의 특정 값부터 및/또는 다른 특정 값까지 포함한다. 마찬가지로, 값이 어림값으로 표현되는 경우, 선행사 "약"을 사용하여, 특정 값이 추가적인 측면을 형성한다는 것이 이해될 것이다. 나아가, 범위의 각각의 중점이 다른 중점과 관련하여 유의미할 뿐만 아니라 다른 중점과 독립적으로 유의미한 것으로 이해될 것이다. 또한, 본원에서 개시되는 값들은 다수 존재하며, 각각의 값은 또한 해당 특정 값 자체 뿐만 아니라 "약" 해당 특정 값으로서 개시되는 것으로 이해된다. 예를 들어, "10"이라는 값이 개시되는 경우, "약 10" 또한 개시된다. 또한, 2개의 특정 단위들 사이의 각각의 단위 또한 개시되는 것으로 이해된다. 예를 들어, 10과 15가 개시되는 경우, 11, 12, 13 및 14 또한 개시된다.

- [0016] 명세서 및 결론적인 청구항에서 조성물 내의 특정 원소 또는 성분의 중량부에 대한 언급은, 조성물 또는 물품 내의 원소 또는 성분과 임의의 다른 원소 또는 성분 간의 중량 관계를 중량부로 표현한 것이다. 따라서, 성분 X 2 중량부 및 성분 Y 5 중량부를 포함하는 화합물에서, X 및 Y는 2:5의 중량비로 존재하며, 부가적인 성분들이 화합물에 포함되는지 여부와 상관없이 이러한 비율로 존재한다.
- [0017] 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, 성분의 중량 백분율(중량%)은 성분이 포함된 제형 또는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0018] 본원에서, 용어 "선택적인" 또는 "선택적으로"는, 후속해서 기술되는 사건 또는 환경이 발생할 수 있거나 또는 발생하지 않을 수 있으며, 상세한 설명은 상기 사건 또는 환경이 발생하는 경우와 발생하지 않는 경우를 포함함을 의미한다.
- [0019] 본원에서, 용어 "안정한"은, 화합물의 제조, 검출을 가능하게 하는 조건, 소정의 측면에서, 본원에 개시되는 목적들 중 하나 이상을 위한 화합물의 회수, 정제 및 용도를 가능하게 하는 조건을 받는 경우, 실질적으로 변경되지 않는 화합물을 지칭한다.
- [0020] 용어 "고 비점 용매"는, 아세트산 및 아크릴산을 포함하는 기체 스트림의 이슬점보다 높은 비점을 가진, 이들 산을 용해할 수 있는 용매를 지칭하며, 즉, 대부분의 경우, 기체 스트림 벌크가 물을 포함하는 경우, 고 비점 용매의 비점은 약 105℃보다 높다.
- [0021] 용어 "저 비점 용매"는 분리용 매체(entrainer)로서 수행할 수 있으며 아세트산-물 공비 혼합물을 해리할 수 있고, 아세트산의 비점보다 충분히 더 낮은 비점을 가지므로 용매로부터 아세트산의 분리가 달성될 수 있는 용매를 지칭한다.
- [0022] 용어 "특수 아크릴레이트" 또는 "특수 아크릴레이트"는 시장성이 있는 특수 화학물질 또는 모노머로서 잠재적 가치를 가진 아크릴산의 에스테르를 지칭한다. 예로는, 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함한다.
- [0023] 용어 "조산물 혼합물"은 임의의 실질적인 정제 단계를 받지 않은 반응기의 결과물인 생성물 혼합물을 지칭한다.
- [0024] 용어 "부분 산화 반응"은, 일반적으로 촉매의 존재하에, 완전 산화 생성물, 즉, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 보다 소량으로 함유하는, 알코올, 알데하이드 및 카르복실산 또는 이들의 혼합물과 같은 산화 생성물을 제조하는, 탄화수소와 산소의 반응을 지칭한다.
- [0025] 본원에 개시되는 소정의 물질, 화합물, 조성물 및 성분은 상업적으로 수득될 수 있거나, 또는 당해 기술분야의 당업자에게 일반적으로 공지된 기술을 사용하여 쉽게 합성될 수 있다. 예를 들어, 개시되는 화합물 및 조성물의 제조에 사용되는 출발 물질 및 시약은 Aldrich Chemical Co., (미국 위스콘신주 밀워키), Acros Organics(미국 뉴저지주 모리스 플레인스), Fisher Scientific(미국 펜실베이니아주 피츠버그) 또는 Sigma(미국 미주리주 세인트루이스)와 같은 상업적인 공급업체로부터 입수가가능하거나, 또는 Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis, Volumes 1-17(John Wiley and Sons, 1991); Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Volumes 1-5 and Supplementals(Elsevier Science Publishers, 1989); Organic Reactions, Volumes 1-40(John Wiley and Sons, 1991); March's Advanced Organic Chemistry,(John Wiley and Sons, 4th Edition); 및 Larock's Comprehensive Organic Transformations(VCH Publishers Inc., 1989)과 같은 참조문헌에 기술된 절차에 따라 당해 기술분야의 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조된다.
- [0026] 하기의 약어가 본원에 사용된다: "d/s"는 "다운스트림"을 의미한다.
- [0027] 다르게 표현적으로 언급되지 않는 한, 본원에 기술된 임의의 방법은 이의 단계들이 특정한 순서로 수행될 것을 요구하는 것으로 간주되는 것이 아니다. 이에, 방법 청구항은 이의 단계들이 후속되는 순서를 사실상 언급하지 않거나 또는 단계들이 특정한 순서로 제한되어야 함이 청구항 또는 상세한 설명에서 구체적으로 언급되지 않는 경우, 임의의 측면에서, 순서는 추론되는 것으로 결코 의도되지 않는다. 이는, 단계 또는 작동 플로우의 배열, 문법 구조 또는 구두점으로부터 파생되는 평이한 의미, 또는 명세서에서 기술되는 측면들의 수 또는 유형과 관련하여 논리의 문제를 포함하여 해석을 위한 임의의 가능한 비-표현적인 기준을 나타낸다.
- [0028] 본원에 개시되는 조성물은 소정의 기능을 가지는 것으로 이해된다. 본 발명은 개시된 기능을 수행하기 위한 소정의 구조적 요건들을 개시하며, 개시된 구조와 관련된 동일한 기능을 수행할 수 있는 다양한 구조들이 존재하며, 이들 구조는 전형적으로 동일한 결과를 달성할 것으로 이해된다.

[0029] **A. 개요**

- [0030] 본 발명에 따라, 산의 정제 방법을 개시하며, 본 방법은,
- [0031] a) 아크릴산 및 아세트산을 포함하는 조산물 혼합물을 부분 산화 반응에 의해 제조하는 단계;
- [0032] b) 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 아크릴산을 정제하는 단계; 및
- [0033] c) 조산물 혼합물을 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 아세트산을 정제하는 단계를 포함한다.
- [0034] 이러한 미정제 산화 생성물 혼합물로부터 산업적인 규모로 이들 2가지 산 생성물 모두를 효율적으로 분리 및 정제하는 방법은, 상업적으로 유의미한 공정, 및 아크릴레이트와 같은 유용한 생성물을 제조하는 후기 가공 단계와 통합되는 공정을 나타낸다.
- [0035] **B.부분 산화 반응**
- [0036] 일 측면에서, 출발 물질은 프로판, 프로필렌 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0037] 일 측면에서, 본 발명은 부분 산화 반응에 의한 조산물 혼합물의 제조 방법을 포함하며, 여기서, 조산물 혼합물은 아크릴산 및 아세트산을 포함한다. 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 혼합형 금속 촉매를 통해 산소에 의한 프로판의 부분 산화 반응에 의해 제조될 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 산화는 반응기에서 종래의 기술을 사용하여 수행될 수 있으며, 이는 전형적으로, 260℃, 270℃, 280℃, 290℃, 300℃, 310℃, 320℃, 330℃, 및 340℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 250℃ 내지 약 350℃ 범위의 온도의 가열된 조산물 스트림의 결과물을 제공한다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 온도는 260℃ 내지 340℃ 범위일 수 있다. 그런 다음, 보다 추가적인 측면에서, 조산물 스트림은 본원에 개시되는 바와 같이 공정에 직접 도입될 수 있다.
- [0038] 일 측면에서, 부분 산화 반응은 프로판의 완전 산화, 예를 들어 프로판의 연소 반응이 피해지는 반응을 지칭한다. 일 측면에서, 프로판의 부분 산화 공정은 예를 들어, 미국 특허 5,198,580 및 미국 특허 6,160,162에 언급되어 있으며; 이들 모두는 프로판의 부분 산화 공정을 구체적으로 개시할 목적으로 그 전체가 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0039] 추가적인 측면에서, 혼합형 금속 촉매는 Mo-V-Ga-Pd-Nb-X를 포함하며, 여기서, X는 La, Te, Ge, Zn, Si, In 또는 W이다. 혼합형 금속 촉매는 종래의 촉매 제조 기술을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0040] 추가적인 측면에서, 부분 산화 반응의 생성물은 프로펜, 아크릴산, 아세트산, CO<sub>x</sub> 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 여기서, x는 1 또는 2일 수 있다.
- [0041] 일 측면에서, 조산물 혼합물은 아크릴산을 조산물 혼합물의 총 중량을 기준으로, 2 중량%, 4 중량%, 6 중량%, 10 중량%, 13 중량%, 15 중량%, 17 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 40 중량%, 45 중량%, 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 90 중량%, 95 중량%, 96 중량%, 97 중량% 및 98 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 1 중량% 내지 99 중량% 범위의 양으로 포함한다. 추가적인 측면에서, 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 조산물 혼합물은 아크릴산을 조산물 혼합물의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 99 중량% 범위의 양으로 포함한다.
- [0042] 일 측면에서, 조산물 혼합물은 아세트산을 조산물 혼합물의 총 중량을 기준으로, 2 중량%, 4 중량%, 6 중량%, 10 중량%, 13 중량%, 15 중량%, 17 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 40 중량%, 45 중량%, 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 90 중량%, 95 중량%, 96 중량%, 97 중량% 및 98 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 1 중량% 내지 99 중량% 범위의 양으로 포함한다. 추가적인 측면에서, 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 조산물 혼합물은 아세트산을 조산물 혼합물의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 99 중량% 범위의 양으로 포함한다.
- [0043] 또 다른 측면에서, 조산물 혼합물은 선택적으로, 하나 이상의 첨가제 물질을 균형잡힌 양으로 포함할 수 있으며, 단, 첨가제는 조산물 혼합물의 원하는 특성에 상당한 부작용을 주지 않도록 선택된다. 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 조성물의 제조를 위해 성분들을 혼합하는 동안 적절한 시기에 혼합될 수 있다. 개시되는 조산물 혼합물에 존재할 수 있는 첨가제 물질의 예시적이며 비제한적인 예로는, 항산화제, 안정화제(예, 열 안정화제, 가수분해 안정화제 또는 광 안정화제 포함), UV 흡수 첨가제, 가소제, 윤활제, 이형제, 산 스케빈저, 대전방지제 또는 착색제(예, 안료 및/또는 염료) 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0044] 정제 단계는 아크릴산을 조산물로부터 분리하고, 아세트산을 조산물로부터 분리하는 것에 관한 것이다.



[0045] **C. 아크릴산의 분리 및 정제**

[0046] 일 측면에서, 본 발명은 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 아크릴산을 정제하는 방법을 포함한다.

[0047] 일 측면에서, 조산물 혼합물은 116℃, 117℃, 118℃, 119℃, 120℃, 121℃, 122℃, 123℃ 및 124℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 115℃ 내지 약 125℃ 범위의 온도에서 유지된다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 약 115℃ 내지 약 120℃ 범위의 온도에서 유지된다. 보다 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 약 120℃의 온도에서 유지된다.

[0048] 일 측면에서, 본 발명은 조산물 혼합물을 냉각시키는 단계를 더 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 냉각은 중간 및/또는 간헐적인 냉각기에 의해 달성될 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 냉각은 조산물 혼합물을 보다 저온의 고 비점 용매와 접촉시킴으로써 달성될 수 있다. 또 다른 측면에서, 접촉은 쿼치 타워(quench tower)의 사용을 포함할 수 있다.

[0049] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 하기의 특성들 중 하나 이상에 의해 기술될 수 있다:

[0050] a) 기체 생성물 스트림의 이슬점보다 충분히 높은 비점;

[0051] b) 낮은 친수성;

[0052] c) 유기산의 정제 및 분리에 사용되는 조건과 상이한 작동 조건 세트 하에, 아크릴레이트와 같은 중요한 생성물을 제조하기 위해 다운스트림 공정에서, 정제된 유기산과의 반응성;

[0053] d) 다운스트림 증류 컬럼, 예를 들어, 유기산의 탈수가 수행되는 컬럼에서, 아세트산과 물 사이에 정상적으로 형성되는 공비 혼합물을 해리하는, 낮은 경향성; 및

[0054] e) 과산화물을 제조하는, 심지어, 도입된 산소의 존재하에서도 과산화물을 제조하는, 낮은 경향성.

[0055] 일 측면에서, 고 비점 용매는 기체 생성물 스트림의 이슬점보다 5℃ 이상, 20℃ 이상 또는 30℃ 이상 높은 비점을 가질 수 있으며, 예를 들어 증류압에서 기체 생성물 스트림의 이슬점보다 10℃ 내지 80℃ 또는 20℃ 내지 80℃ 높은 비점을 가질 수 있다.

[0056] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 에테르가 아니며, 예를 들어 다이이소프로필 에테르가 아니며, 또는 케톤이 아니며, 예를 들어 메틸 이소부틸 케톤이 아니며, 또는 불안정한 화합물이나 폭발성 화합물을 제조하는 것으로 공지된 다른 용매가 아니다.

[0057] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 선형 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 헥사놀, 헵타놀 또는 옥타놀 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0058] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 분지형 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 2-에틸 헥사놀, 2-프로필 헵타놀, 이소노나놀, 이소아밀 알코올, 이소-보르닐 알코올, 사이클로헥사놀 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0059] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 다가 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 다이올, 1,3-부탄 다이올, 1,2-부탄 다이올, 2,3-부탄 다이올, 1,4-부탄 다이올, 1,5-펜탄 다이올, 1,8-옥탄 다이올, 1-9 노난 다이올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0060] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 아미노 알코올을 포함한다. 일 측면에서, 고 비점 용매는 2-다이메틸 아미노에탄올, 2-다이에틸 아미노에탄올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0061] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 약 2:1 내지 약 1:2(용매 : 아크릴산)의 물 비로 존재하며, 예를 들어, 2-에틸 헥사놀 56 몰%와 아크릴산 약 43 몰%로 존재하며, 불순물은 약 1 몰% 이하로 존재한다.

[0062] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 물을 최소량으로 포함할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 물의 최소량은 고 비점 용매의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만이다. 보다 추가적인 측면에서, 물의 최소량은 고 비점 용매의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만이다. 추가적인 측면에서, 물의 양은 고 비점 용매의 총 중량을 기준으로, 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량% 및 9 중량%의 예시적인 값들을 포

함하여 0 중량% 내지 10 중량% 범위이다. 추가적인 측면에서, 물의 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 물의 양은 고 비점 용매의 총 중량을 기준으로 0 중량% 내지 3 중량% 범위일 수 있다. 일 측면에서, 고 비점 용매는 쿼치 컬럼(quench column)에서 물을 최소량으로 포함할 수 있다. 쿼치 컬럼은 전형적으로, 이의 낮은 친수성으로 인해 물을 오로지 소량 흡수하거나 취할 수 있다.

[0063] 일 측면에서, 본 발명은 101℃, 102℃, 103℃, 104℃, 105℃, 106℃, 107℃, 108℃, 109℃, 110℃, 111℃, 112℃, 113℃, 114℃, 115℃, 116℃, 117℃, 118℃ 및 119℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 100℃ 내지 약 120℃의 온도에서 용매-산 혼합물을 탈수 컬럼 내로 도입하는 단계를 더 포함한다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 용매-산 혼합물은 약 105℃ 내지 약 115℃의 온도에서 탈수 컬럼 내로 도입될 수 있다.

[0064] 추가적인 측면에서, 용매-산 혼합물은 약 2 bar 내지 4 bar의 압력에서 탈수 컬럼 내로 도입된다. 보다 추가적인 측면에서, 용매-산 혼합물은 약 3 bar의 압력에서 탈수 컬럼 내로 도입된다.

[0065] 일 측면에서, 본 방법은 연속 증류를 포함한다. 또 다른 측면에서, 증류 컬럼은 트레이를, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78 및 79의 예시적인 값들을 포함하여 40 내지 80의 이론학적 트레이 범위의 양으로 사용한다. 일 측면에서, 트레이는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 증류 컬럼은 트레이를 50 내지 70의 이론학적 트레이 범위의 양으로 사용할 수 있다.

[0066] 추가적인 측면에서, 아크릴산은 약 85% 내지 약 99% 범위의 순도로 수득된다. 보다 추가적인 측면에서, 아크릴산은 약 90% 내지 약 99% 범위의 순도로 수득된다. 보다 추가적인 측면에서, 아크릴산은 약 95% 내지 약 99% 범위의 순도로 수득된다. 보다 추가적인 측면에서, 아크릴산은 약 99%의 순도로 수득된다.

[0067] 일 측면에서, 본 방법은 저해제의 첨가를 더 포함한다. 또 다른 측면에서, 본 방법은 조산물 혼합물의 제조 후, 저해제를 조산물 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 추가적인 측면에서, 저해제는 조산물 혼합물의 제조 후이지만 증류 단계 전에 첨가된다. 보다 추가적인 측면에서, 본 방법은 저해제를 증류 컬럼에 첨가하는 단계를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 본 방법은 조산물 혼합물의 형성 전에, 저해제를 첨가하는 단계를 포함하지 않는다.

[0068] 추가적인 측면에서, 저해제는 산 중합을 방지하는 작용을 한다.

[0069] 추가적인 측면에서, 저해제는 페놀계 유도체를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논의 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0070] 추가적인 측면에서, 저해제는 페노티아진 유도체를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 퀴논, 벤조퀴논 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0071] 추가적인 측면에서, 저해제는 금속 티오카르바메이트를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 구리 다이부틸다이티오카르바메이트, 구리 다이에틸다이티오카르바메이트, 구리 살리실레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0072] 추가적인 측면에서, 저해제는 아민을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 하이드록실아민, 페닐다이아민 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0073] 일 측면에서, 본 발명은 중합을 방지하기 위해 저해제를 적절한 양으로 사용한다. 추가적인 측면에서, 본 방법은 저해제를 조산물 혼합물의 중량을 기준으로, 0.07 중량%, 0.1 중량%, 0.2 중량%, 0.3 중량% 및 0.4 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 0.05 중량% 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 포함한다. 추가적인 측면에서, 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 본 방법은 저해제를 조산물 혼합물의 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 0.4 중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.

[0074] 또 다른 측면에서, 본 방법은 저해제를 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm 및 450 ppm의 예시적인 값들을 포함하여 10 ppm 내지 500 ppm 범위의 양으로 포함한다. 추가적인 측면에서, 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 본 방법은 저해제를 25 ppm 내지 400 ppm 범위의 양으로 포함할 수 있다.

[0075] 일 측면에서, 본 발명은 산소의 첨가를 더 포함한다. 예를 들어, 정제는 대기의 존재하에, 산소-농화된 대기의 존재하에, 또는 액체 스트림, 예를 들어 반응 조산물 내로 버블링된 산소와 더불어, 수행될 수 있다.

- [0076] 추가적인 측면에서, 산소는 저해제 활성화를 촉진한다. 일 측면에서, 산소는 페놀계 유도체, 페노티아진 유도체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 저해제의 활성을 촉진한다.
- [0077] **D.아세트산의 분리 및 정제**
- [0078] 일 측면에서, 본 발명은 아세트산을 정제하기 위해 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 조산물 혼합물을 정제하는 방법을 포함한다.
- [0079] 추가적인 측면에서, 오버헤드 증기 스트림은 32℃, 34℃, 36℃, 38℃, 40℃, 42℃, 44℃, 46℃ 및 48℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 30℃ 내지 약 50℃의 온도에서 역류 패킹된(counter-current packed) 흡수 컬럼 내로 도입된다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 오버헤드 증기 스트림은 약 35℃ 내지 약 45℃의 온도에서 도입된다. 보다 추가적인 측면에서, 오버헤드 증기 스트림은 약 40℃의 온도에서 도입된다.
- [0080] 추가적인 측면에서, 오버헤드 증기 스트림은 약 2 bar 내지 4 bar의 압력에서 역-패킹된(counter-packed) 흡수 컬럼 내로 도입된다. 보다 추가적인 측면에서, 오버헤드 증기 스트림은 약 3 bar의 압력에서 도입된다.
- [0081] 일 측면에서, 저 비점 용매는 하기의 특성들 중 하나 이상에 의해 기술될 수 있다:
- [0082] a) 물보다 유기산에 대해 더 높은 친화성을 가진다;
- [0083] b) 유기산의 슬립(slip)을 약  $1 \times 10^{-06}$  몰%까지 감소시키기 위해, 쿼치 컬럼으로부터 기체를 세정하는 능력을 가진다;
- [0084] c) 헤테로공비(heteroazeotropic) 증류 작동에서 분리용 매체로서 작용하는 능력을 가진다; 및/또는
- [0085] d) 예를 들어, 저 비점 용매와 아세트산 간의 비점 차이는, 아세트산이 공비 증류 컬럼 내에서 일부 트레이 상에서 농도가 약 80% 초과로 될 수 있을 정도로 상당히 충분하다.
- [0086] 일 측면에서, 저 비점 용매와 아세트산 간의 비점 차이는 증류압에서 5℃ 이상, 10℃ 이상, 20℃ 이상, 30℃ 이상, 예를 들어 10℃ 내지 80℃ 또는 20℃ 내지 80℃이다.
- [0087] 추가적인 측면에서, 저 비점 용매는 이소프로필 아세테이트, 물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저 비점 용매는 이소프로필 아세테이트를 포함한다. 다른 저 비점 용매는 메틸 이소부틸 케톤, 메틸-에틸 케톤, 다이이소프로필 에테르, 다이프로필 에테르, 다이-tert-부틸 에테르, tert-아밀 메틸 에테르, 에틸 아세테이트 또는 이들의 혼합물이다.
- [0088] 일 측면에서, 조산물 혼합물은 47℃, 49℃, 51℃, 53℃, 55℃, 57℃, 59℃, 61℃, 63℃, 65℃, 67℃ 및 69℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 45℃ 내지 약 70℃의 온도에서 유지된다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 조산물 혼합물은 약 50℃ 내지 약 60℃의 온도에서 유지된다. 보다 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 약 55℃ 내지 약 58℃의 온도에서 유지된다. 보다 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 약 57℃의 온도에서 유지된다.
- [0089] 추가적인 측면에서, 조산물 혼합물은 오버헤드 축합기를 통해 경사기(decanter)로 이동한다.
- [0090] 추가적인 측면에서, 분상(phase splitting)은 16℃, 17℃, 18℃, 19℃, 20℃, 21℃, 22℃, 23℃, 24℃, 25℃, 27℃, 29℃, 31℃, 33℃, 35℃, 37℃, 39℃, 40℃, 41℃, 42℃, 43℃ 및 44℃의 예시적인 값들을 포함하여 약 15℃ 내지 약 45℃의 온도에서 발생한다. 추가적인 측면에서, 온도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 분상은 약 20℃ 내지 약 23℃의 온도에서 발생한다. 보다 추가적인 측면에서, 분상은 약 22℃의 온도에서 발생한다.
- [0091] 추가적인 측면에서, 본 방법은 빙초산을 수득하기 위해, 헤테로공비 증류 컬럼으로부터 정제 컬럼으로 이동하는 사이드 드로우(side draw)를 더 포함한다. 추가적인 측면에서, 본 방법은 헤테로공비 증류 컬럼으로부터 증류 컬럼으로 이동하는 사이드 드로우를 더 포함한다.
- [0092] 일 측면에서, 아세트산은 일부 컬럼 트레이들에서 조산물 혼합물을 기준으로, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량% 및 85 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 약 50 중량% 내지 약 90 중량%의 농도에 도달할 수 있다. 추가적인 측면에서, 중량 백분율은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 추가적인 측면에서, 아세트산은 일부 컬럼 트레이들에서 조산물 혼합물을 기준으로, 약 60 중량% 내지 약 90 중량%의 농도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 일부 컬럼 트레이들에서 조

산물 혼합물을 기준으로, 약 70 중량% 내지 약 90 중량%의 농도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 일부 컬럼 트레이들에서 약 75 중량% 내지 약 85 중량%의 농도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 일부 컬럼 트레이들에서 조산물 혼합물을 기준으로, 약 80 중량%의 농도에 도달할 수 있다.

[0093] 일 측면에서, 아세트산은 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 90 중량%, 95 중량% 및 99 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 약 70 중량% 내지 100 중량%의 순도에 도달할 수 있다. 또 다른 측면에서, 중량 백분율은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 약 80 중량% 내지 약 100 중량%의 순도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 약 90 중량% 내지 약 100 중량%의 순도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 약 95 중량% 내지 약 100 중량%의 순도에 도달할 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 아세트산은 약 99 중량%의 순도에 도달할 수 있다.

[0094] 일 측면에서, 본 발명은 산 중합을 방지하기 위한 저해제의 첨가를 더 포함한다.

[0095] 추가적인 측면에서, 저해제는 페놀계 유도체를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논의 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0096] 추가적인 측면에서, 저해제는 페노티아진 유도체를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 퀴논, 벤조퀴논 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0097] 추가적인 측면에서, 저해제는 금속 티오키아르바메이트를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 구리 다이부틸다이티오키아르바메이트, 구리 다이에틸다이티오키아르바메이트, 구리 살리실레이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0098] 추가적인 측면에서, 저해제는 아민을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 저해제는 하이드록실아민, 페닐다이아민 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0099] 일 측면에서, 본 발명은 저해제 활성화를 위한 산소의 첨가를 더 포함한다.

#### [0100] E. 아크릴산 및 고 비점 용매로부터 아크릴레이트의 제조 방법

[0101] 일 측면에서, 본 발명은 아크릴산을 고 비점 용매와 반응시켜 에스테르화 생성물을 제조하는 것을 포함한다.

[0102] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 에테르, 예컨대 다이이소프로필 에테르, 케톤, 예컨대 메틸 이소부틸 케톤, 또는 불안정한 화합물 또는 폭발성 화합물을 제조하는 것으로 공지된 다른 용매가 아니다.

[0103] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 선형 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 헥사놀, 헵타놀, 옥타놀 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0104] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 분지형 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 2-에틸 헥사놀을 포함한다.

[0105] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 다가 알코올을 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 다이올, 1,4-부탄 다이올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0106] 추가적인 측면에서, 고 비점 용매는 아미노 알코올을 포함한다. 또 다른 측면에서, 고 비점 용매는 2-다이메틸 아미노에탄올, 2-다이에틸 아미노에탄올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0107] 추가적인 측면에서, 에스테르화 반응 조건은 강산의 첨가를 포함한다. 보다 추가적인 측면에서, 에스테르화 반응 조건은 알코올과 산의 에스테르화를 촉매하기 위해, 황산, p-톨루엔설폰산, 비닐 산성 폴리머 또는 당해 기술분야에 공지된 다른 산성 화합물을 첨가하는 것을 포함한다.

[0108] 추가적인 측면에서, 에스테르화 반응 조건은 강산을 시약의 총 중량을 기준으로, 0.4 중량%, 0.6 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 4 중량%, 6 중량%, 8 중량%, 10 중량%, 12 중량%, 14 중량%, 16 중량%, 18 중량%, 20 중량%, 22 중량% 및 24 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 약 0.1 중량% 내지 25 중량% 범위의 양으로 첨가하는 것을 포함한다. 일 측면에서, 양은 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 에스테르화 반응 조건은 강산을 시약의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 내지 24 중량% 범위의 양으로 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[0109] 일 측면에서, 에스테르화 생성물은 산업에 사용될 수 있다. 또 다른 측면에서, 에스테르는 방향제, 약제학적



조성물, 독, 폴리머 합성용 모노머, 풍미제, 향수 및/또는 가소제로서 사용될 수 있다.

[0110] 또 다른 측면에서, 에스테르화 생성물은 아크릴레이트를 포함한다.

[0111] 일 측면에서, 에스테르화 생성물은 77 중량%, 79 중량%, 81 중량%, 83 중량%, 85 중량%, 87 중량%, 89 중량%, 90 중량%, 91 중량%, 93 중량%, 94 중량%, 95 중량%, 96 중량%, 97 중량%, 98 중량%, 99 중량% 및 99.5 중량%의 예시적인 값들을 포함하여 75 중량% 내지 99.9 중량% 범위의 순도를 가진다. 추가적인 측면에서, 순도는 임의의 2개의 예시적인 값들로부터 유래되는 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 에스테르화 생성물은 90 중량% 내지 99.9 중량% 범위의 순도를 가질 수 있다.

[0112] 추가적인 측면에서, 제조된 아크릴레이트는 표준 기술을 사용하여 에스테르화 컬럼으로부터 적절한 분획을 선별함으로써 분리될 수 있다.

[0113] 추가적인 측면에서, 미반응 아크릴산 및 고 비점 용매는 회수될 수 있다. 보다 추가적인 측면에서, 미반응 아크릴산 및 고 비점 용매는 재순환될 수 있다.

[0114] 본 발명의 일 측면은 도 1에 도시되어 있다. 도 1에서, 기체 스트림(10)은 냉각 후, 아크릴산 반응기로부터 나온다. 도면에 도시되어 있지 않은 아크릴산 반응기는 촉매성 프로판 산화를 토대로 한다. 아크릴산 반응기는 또한, 종래의 촉매성 프로필렌 산화를 토대로 할 수 있다. 스트림(10)은 약 120℃ 및 3 Bar 압력에서 존재할 수 있으며, 아세트산, 아크릴산, 미반응 프로판 및/또는 산소를 포함할 수 있다. 스트림(10)은 물, 에탄, 프로필렌, 부탄, 및 소량의 여러 가지 불순물과 같은 부산물을 포함할 수 있으며, 불순물로는 프로피온산, 포름산, 아세트, 아세트알데하이드, 아크롤레인 및/또는 푸르푸랄을 포함할 수 있다. 스트림(10)은 흡수 컬럼(C10)의 하부에 공급될 수 있다. 흡수 컬럼(C10)은 패킹형 컬럼 및/또는 트레이(tray) 컬럼 설계일 수 있다. 액체 스트림(11)은 2-에틸헥사놀에 풍부할 수 있으며, 약 95℃에서 컬럼(C10)의 최상부에 공급될 수 있다. 스트림(10) 및 스트림(11)은 컬럼에서 반대 방향으로 흐를 수 있으며, 패킹 표면 및/또는 트레이 위에서 접촉하게 될 수 있다. 컬럼(C10)에서 아래로 흐르는 액체 스트림(11)은 도입되는 아크릴산 중 95% 초과를 선택적으로 흡수할 수 있다. 이 액체 스트림(11)은 또한, 다른 성분들도 흡수할 수 있으나, 상당히 더 낮은 분획으로 흡수할 수 있다. 액체 스트림(13)은 약 120℃에서 컬럼(C10)의 하부를 떠날 수 있으며, 열 교환기(E20)에서 약 50℃로 냉각될 수 있다. 열 교환기(E20)로부터의 냉각 액체 스트림(18)은 증류 컬럼(C30)에 공급될 수 있다. 증류 컬럼(C30)은 진공 하에 작동될 수 있으며, 컬럼의 하부에서 아크릴산 및 2-에틸헥사놀의 분리를 최대화하도록 설계될 수 있다. 액체 스트림(20)은 컬럼(C30)의 하부로부터 드로잉(drawing)될 수 있다. 스트림(20)은 아크릴산, 2-에틸헥사놀 및/또는 소량의 불순물을 포함할 수 있다. 이 스트림(20)은 2-에틸헥실 아크릴레이트 제조 및/또는 아크릴산 분리로 보내질 수 있다. 아크릴산 및/또는 2-에틸헥사놀은 종래의 증류 기술을 사용하여 분리될 수 있다. 회수 및 정제된 2-에틸헥사놀은 소 분획의 2-에틸헥사놀과 함께 스트림(28)으로서 다시 재순환될 수 있다. 작은 증류물 스트림(21)은 컬럼(C30)의 최상부로부터 드로잉될 수 있으며, 주로 아세트산, 아크릴산 및/또는 물을 포함할 수 있다. 이 스트림(21)은 종래의 증류 및/또는 결정화에 의해 산의 추가적인 분리를 받을 수 있다. 컬럼(C30)의 최상부로부터 드로잉된 증기 스트림(19)은 증류 컬럼(C40)에 공급될 수 있다. 스트림(19)은 주로 아세트산, 아크릴산, 프로판 및/또는 물 증기를 포함할 수 있다.

[0115] 컬럼(C10)의 최상부로부터의 증기 스트림(12)은 열 교환기(E10)에서 약 121℃로부터 약 40℃로 냉각될 수 있다. E10으로부터의 냉각된 스트림(14)은 흡수 컬럼(C20)의 하부에 공급될 수 있다. 액체 스트림(15)은 약 22℃에 존재할 수 있으며, 이소프로필 아세테이트를 풍부하게 포함할 수 있다. 액체 스트림(15)은 컬럼(C20)의 최상부에 공급될 수 있다. 스트림(14) 및 스트림(15)은, 패킹 및/또는 트레이로 충전될 수 있는 컬럼(C20)에서 반대 방향으로 접촉하게 될 수 있다. 컬럼(C20)은 약 2 Bar 압력에서 작동될 수 있다. 스트림(14)에서 이송되는 아세트산, 아크릴산 및/또는 2-에틸헥사놀은 컬럼(C20)에서 아래 방향으로 흐르는 액체 스트림에서 흡수되고, 컬럼의 하부로부터 스트림(17)으로서 떠난다. 약 32℃에서 스트림(17)은 증류 컬럼(C40)에 공급될 수 있다. 증기 스트림(16)은 약 30℃에서 컬럼(C20)의 최상부로부터 떠날 수 있다. 스트림(16)은 주로 프로판, 이소프로필 아세테이트 및/또는 프로필렌, CO<sub>2</sub>, CO 및/또는 산소와 같은 일부 비-축합성 기체를 포함할 수 있다. 스트림(16)은 이소프로필 아세테이트, 프로판 및/또는 프로필렌 회수를 위한 추가적인 가공을 위해 보내질 수 있다. 프로판 및/또는 프로필렌은 아크릴산 반응기로 되돌려질 수 있다.

[0116] 증류 컬럼(C40)은 약 1 Bar 압력에서 작동할 수 있으며, 2-에틸헥사놀, 이소프로필 아세테이트 및/또는 아세트산을 분리하도록 설계될 수 있다. 액체 스트림(25)은 약 157℃에서 컬럼(C40)의 하부로부터 드로잉될 수 있다. 스트림(25)은 주로 2-에틸헥사놀을 중량 기준으로, 91% 초과 농도로 포함할 수 있다. 스트림(25)은 스트림(28)과 더 혼합되고, 스트림(11)을 제조할 수 있다. 스트림(28) 및 스트림(11)은 전술되어 있다. 증기 스트

럼(22)은, 이소프로필 아세테이트가 중량 기준으로 84% 초과 농도로 풍부하게 존재할 수 있는 컬럼(C40)의 최상부로부터 드로잉될 수 있다. 스트림(22)은 열 교환기(E30)에서 약 22℃의 온도로 냉각될 수 있다. 열 교환기(E30)로부터의 냉각된 스트림(29)은 3상 분리기(S10)에 공급될 수 있다. 이소프로필 아세테이트 용매 스트림(33) 또한, S10에 공급될 수 있다. 유기상은 S10으로부터 스트림(31)으로서 분리될 수 있으며, 이는 이소프로필 아세테이트가 중량 기준으로 91% 초과 농도로 풍부할 수 있다. 스트림(31)은 2개의 스트림: 스트림(23) 및 스트림(34)로 나뉘질 수 있다. 스트림(23)은 증류 컬럼(C40)용 환류물(reflux)로서 사용될 수 있다. 스트림(23)은 스트림(31)의 약 79%일 수 있다. 증류물 스트림은 2개의 스트림: 스트림(15) 및 스트림(35)으로 더 나뉘질 수 있다. 스트림(15)은 스트림(34)의 약 67%일 수 있으며 컬럼(C20)에 공급될 수 있다. 스트림(35)은 이소프로필 아세테이트 회수를 위해 보내질 수 있다. S10으로부터의 증기 스트림(30)은 추가적인 처리를 위해 스트림(16)과 조합될 수 있다. S10으로부터의 수성 스트림(32)은 유기물의 스트리핑(stripping) 및 회수를 위해 보내질 수 있으며, 및/또는 물은 폐기물 수 처리를 위해 보내질 수 있다.

스트림(26)은 증류 컬럼(C40)으로부터 부(side) 스트림으로서 드로잉될 수 있다. 스트림(26)은 아세트산 농도를 중량 기준으로 약 86%로 가질 수 있다. 스트림(26)은 아세트산 정제를 위해 증류 컬럼(C50)에 공급될 수 있다. 순수한 아세트산은 컬럼의 최상부로부터 증류물로서 회수될 수 있으며, 스트림(27)의 순도는 중량 기준으로 99.5% 초과이다. 증류 컬럼(C50)은 약 2 Bar 압력에서 작동될 수 있다. 스트림(24)은 C50의 하부로부터 드로잉되어, 증류 컬럼(C40)의 하부로 재공급될 수 있다.

하나의 장비로부터 다른 장비로 유체를 이송시키기 위한 펌프 또는 압축기(compressor)의 임의의 요건들은 간략화를 위해 도 1의 흐름도에 도시되어 있지 않다.

#### F. 개시되는 방법의 측면

본 발명의 측면은 아세트산 및 아크릴산을 조산물 혼합물로부터 정제하는 하나 이상의 방법을 개시한다. 생성물 혼합물은 예를 들어, 혼합형 금속 촉매를 사용한 프로판의 부분 산화 반응으로부터 제조될 수 있다.

본 발명은 적어도 하기의 측면들을 포함한다:

측면 1: 산의 정제 방법으로서,

a) 아크릴산 및 아세트산을 포함하는 조산물 혼합물(crude product mixture)을 부분 산화 반응에 의해 제조하는 단계;

b) 상기 조산물 혼합물을 고 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아크릴산을 정제하는 단계; 및

c) 상기 조산물 혼합물을 저 비점 용매를 사용한 증류에 의해 정제하여, 상기 아세트산을 정제하는 단계를 포함하는, 방법.

측면 2: 측면 1에 있어서,

상기 아크릴산을 상기 고 비점 용매와 반응시켜, 아크릴레이트를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

측면 3: 측면 1 또는 2에 있어서,

산 중합을 방지하기 위해 저해제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

측면 4: 측면 3에 있어서,

상기 저해제는 페놀계 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

측면 5: 측면 3에 있어서,

상기 저해제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논의 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

측면 6: 측면 3에 있어서,

상기 저해제는 페노티아진 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

측면 7: 측면 3에 있어서,

상기 저해제는 퀴논, 벤조퀴논 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

- [0138] 측면 8: 측면 3에 있어서,
- [0139] 상기 저해제는 금속 티오키르바메이트를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0140] 측면 9: 측면 3에 있어서,
- [0141] 상기 저해제는 구리 다이부틸다이티오키르바메이트, 구리 다이에틸다이티오키르바메이트, 구리 살리실레이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0142] 측면 10: 측면 3에 있어서,
- [0143] 상기 저해제는 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0144] 측면 11: 측면 3에 있어서,
- [0145] 상기 저해제는 하이드록실아민, 페닐다이아민 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0146] 측면 12: 측면 1 내지 11 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0147] 저해제의 활성화를 위한 산소의 첨가를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0148] 측면 13: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0149] 상기 고 비점 용매는 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0150] 측면 14: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0151] 상기 고 비점 용매는 선형 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0152] 측면 15: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0153] 상기 고 비점 용매는 헥사놀, 헵타놀, 옥타놀 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0154] 측면 16: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0155] 상기 고 비점 용매는 분지형 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0156] 측면 17: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0157] 상기 고 비점 용매는 2-에틸 헥사놀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0158] 측면 18: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0159] 상기 고 비점 용매는 다가 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0160] 측면 19: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0161] 상기 고 비점 용매는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판 다이올, 1,4-부탄 다이올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0162] 측면 20: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0163] 상기 고 비점 용매는 아미노 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0164] 측면 21: 측면 1 내지 12 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0165] 상기 고 비점 용매는 2-다이메틸 아미노에탄올, 2-다이에틸 아미노에탄올 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0166] 측면 22: 측면 1 내지 21 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0167] 상기 저 비점 용매는 이소프로필 아세테이트, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0168] 측면 23: 측면 1 내지 22 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0169] 상기 부분 산화 반응은 출발 물질로서 프로판과 Mo-V-Ga-Pd-Nb-X 혼합형 금속 촉매를 포함하며,
- [0170] 상기 X는 La, Te, Ge, Zn, Si, In 또는 W인 것을 특징으로 하는, 방법.

- [0171] 측면 24: 측면 1 내지 23 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0172] 상기 방법은 아크릴산 정제의 다운스트림에서 상기 고 비점 용매를 상기 아크릴산과 반응시켜, 특수 아크릴레이트(specilaty acrylate)를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0173] 측면 25: 측면 1 내지 24 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0174] 상기 조산물 혼합물은 물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0175] 측면 26: 측면 1 내지 25 중 어느 한 측면에 있어서,
- [0176] 상기 방법은 개별 증류 단계를 2 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0177] **G. 실험예**
- [0178] 하기의 실시예는 당해 기술분야의 당업자에게, 본원에 청구되는 조성물, 물품, 장치 및/또는 방법이 어떻게 제조 및 평가되는지에 관한 완전한 개시내용 및 설명을 제공하기 위해 기술된 것이며, 본 발명을 순전히 예시하기 위한 것이고, 본 발명자들이 그들의 발명과 관련하여 그 범위를 제한하려는 것이 아니다. 양, 온도 등과 같은 숫자에 관하여 정확성을 보장하기 위한 노력들이 이루어졌지만, 일부 오차 및 편차는 설명되어야 한다. 다르게 지시되지 않는 한, 부(part)는 중량부이며, 온도는 °C이거나 또는 주위 온도이며, 압력은 대기압이거나 또는 대기압 근처에서이다. 본 발명의 화합물의 몇몇 제조 방법들은 본원에 예시된다. 출발 물질 및 필요한 중간체는 일부 경우에 상업적으로 입수가능하거나, 또는 문헌 절차에 따라 또는 본원에 예시되는 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0179] 본 발명의 하기의 일반적인 방법을 사요하였다. 본 방법은 본 발명을 예시하기 위해 본원에 제공되며, 본 발명을 임의의 방식으로 제한하려는 것이 아니어야 한다.
- [0180] 표 1은 도 1에서 질량 균형을 보여주기 위한 예언적인 실시예로서 포함된다. 표 1은 Aspen Plus V7.3을 사용하여 제작하였다.

**표 1**

질량 균형, KG/H												
스트림 번호	10	16	20	21	27	28	30	32	33	35		
아세트산	5191	36	5	1677	2990	0	0	310	0	172		
아크릴산	28310	0	27935	365	10	0	0	0	0	0		
물	27496	1388	0	1335	0	0	15	23939	0	819		
CO <sub>2</sub> + CO	20209	20089	0	0	0	0	95	3	0	23		
에탄 + 부탄	1626	1597	0	0	0	0	13	0	0	16		
산소	1153	1151	0	0	0	0	2	0	0	0		
프로판	200161	197262	0	0	0	0	1767	32	0	1101		
프로필렌	2814	2771	0	0	0	0	24	0	0	18		
2-에틸 헥사놀	0	0	109990	0	0	110000	0	0	0	0		
이소프로필 아세테이트	0	14839	0	0	0	0	171	605	40853	25240		
불순물	2473	1018	1071	5	0	0	16	102	0	262		
총	289432	240151	139001	3383	3000	110000	2103	24991	40853	27650		

[0181]



도면

도면1

