



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월23일

(11) 등록번호 10-2698594

(24) 등록일자 2024년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/25 (2006.01) **C07C 51/43** (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01) **C07C 51/50** (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) **C08F 20/06** (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 51/252 (2013.01)
C07C 51/43 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7011761
(22) 출원일자(국제) 2016년09월26일
심사청구일자 2021년07월06일

(85) 번역문제출일자 2018년04월25일
(65) 공개번호 10-2018-0064432
(43) 공개일자 2018년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/052434
(87) 국제공개번호 WO 2017/060583
국제공개일자 2017년04월13일

(30) 우선권주장
1559493 2015년10월06일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌
W02015126704 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아르코마 프랑스
프랑스 에프-92700 플롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420

(72) 발명자
포포네 미셸
프랑스 57730 발몽 뒤 데 샹 1

자인 산딕
프랑스 75003 파리 뒤 튀르비고 28

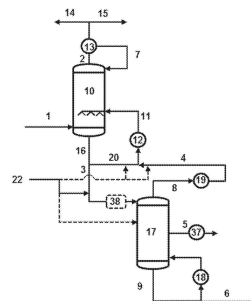
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 개선된 제조 방법****(57) 요약**

본 발명의 주제는, 유기 용매의 부재 하에서, (메트)아크릴산 전구물질의 기체-상 산화에 의해 얻어진 (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물로부터 폴리머 등급의 (메트)아크릴산을 회수하는 방법이고; 적어도 하나의 탈수 컬럼 및 하나의 마무리 컬럼을 포함하는 장치에서 수행된 상기 방법은, 잔여 알데하이드의 양을 감소시킴을 목적으로 하는 적어도 하나의 화학 처리 제제의 존재에 의해 특징지어진다. 본 발명에 따라 얻어진 (메트)아크릴산은 고 품질 기준을 만족시켜, 특히 조흡수제 분야에서 아크릴계 폴리머의 생산에서의 이의 사용을 허용한다. 이 등급은 또한 병 아크릴산 GAA로 알려져 있다.

대표도

(52) CPC특허분류

C07C 51/44 (2013.01)

C07C 51/50 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

C08F 20/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하기 단계를 포함하는, (메트)아크릴산의 전구물질의 기체-상 산화에 의해 수득된 (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물로부터의, 유기 용매의 부재 하의 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법으로서,

상기 폴리머 등급 (메트)아크릴산은 99.5 중량% 를 초과하는 아크릴산 함량을 가지며, 10 ppm 미만의 총 알데하이드 함량을 포함하고, 프로토아네모닌 5 ppm 미만, 말레산 무수물 100 ppm 미만, 비-페놀계 중합 억제제 10 ppm 미만의 불순물 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법:

i) 기체 반응 혼합물을, 탈수 컬럼으로 지칭된 제1 증류 컬럼에서 공비 용매 또는 외부 유기 용매를 사용하지 않고 탈수시켜, 적어도 일부가 응축되고 환류물 형태로 탈수 컬럼으로 다시 보내지는 최상단(top) 스트림, 및 최하단(bottom) 스트림을 생성시키는 단계로서, 상기 탈수 컬럼은 대기압 이상 1.5×10^5 Pa 의 절대 압력 이하에서 작동하는 단계;

ii) 탈수 컬럼 최하단 스트림을, 마무리 컬럼(finishing column) 으로 지칭되는 제2 컬럼에서 적어도 부분적으로 증류하여, 물을 포함하는 최상단 스트림, 및 무거운 화합물을 포함하는 최하단 스트림을 생성시키는 단계로서, 상기 마무리 컬럼이, 탈수 컬럼 최하단 스트림이 벽의 한 측면 상에 공급되는 분리 벽을 갖는 컬럼이며, 정제 (메트)아크릴산 스트림의 측면 스트림의 취출이 분리 벽의 다른 측면 상에 위치한 섹션에서 수행되는 단계; 및

iii) 정제 (메트)아크릴산 스트림을, 마무리 컬럼으로부터 사이드 스트림을 취출하여 회수하는 단계;

알데하이드의 화학 처리를 위한 적어도 하나의 제제의 존재 하에서 수행됨을 특징으로 하고,

여기서, 상기 알데하이드의 화학 처리를 위한 제제가 하기 단독 또는 모든 비율로의 이의 혼합물로부터 선택되고;

- 모노에탄올아민, 에틸렌디아민, 글리신, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 및 오르토-, 파라- 및 메타-페닐렌디아민으로부터 선택된 아민;
- 아닐린, 및 오르토-, 파라- 및 메타-메틸아닐린으로부터 선택된 아닐린 부류의 화합물;
- 하이드라진 및 그 염, 하이드라진 하이드레이트, 하이드라진 설페이트, 하이드라진 카복실레이트, 하이드라진 하이드로클로라이드, 페닐하이드라진, 4-니트로페닐하이드라진, 및 2,4-디니트로페닐하이드라진, 또는 또한 아미노구아니딘 및 아미노구아니딘 하이드로겐카보네이트와 같은 그 염으로부터 선택된 하이드라진 부류의 화합물;
- 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산 및 말레산의 하이드라지드, 및 아디프산 및 석신산의 디하이드라지드와 같은 카복실산의 하이드라지드 및 그 염, 우레아, 또는 세미카바지드 또는 카보하이드라지드와 같은 우레아 및 하이드라진의 유도체, 및 이들의 염으로부터 선택된 하이드라지드 부류의 화합물;

상기 알데하이드의 화학 처리를 위한 제제가, 마무리 컬럼 내로, 상기 마무리 컬럼의 공급 레벨과 정제 (메트)아크릴산의 측면 스트림의 취출을 위한 단의 레벨 사이에 위치한 섹션의 레벨에서 도입됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 마무리 컬럼이 대기압 미만의 압력에서 작동되는 통상적인 증류 컬럼임을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 iii)에서 얻어진 정제 (메트)아크릴산 스트림이 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 기체 스트림 형태로 취출됨을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 단계 iii)에서 추출된 정제 (메트)아크릴산의 스트림이 분별 결정화에 의해, 추가 정제에 대한 필요 없이, 초흡수성 폴리머를 제조하는데 사용됨을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 iii)에서 추출된 정제 (메트)아크릴산 스트림을, 1 또는 2 개의 증류 컬럼을 사용한 증류에 의해 추가 처리하고, 알데하이드의 화학 처리를 위한 제제의 도입이 상기 처리 동안에 수행됨을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 마무리 컬럼 상에서, 정제 아크릴산의 측면 스트림의 추출 아래에 위치한 지점에서, 기체 상으로, 제2 추출이 수행됨을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, (메트)아크릴산 전구물질이 프로필렌의 산화에 의해 또는 프로판의 옥시탈수소화에 의해 얻어진 아크롤레인임을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, (메트)아크릴산 전구물질이 이소부틸렌 및/또는 tert-부탄올의 산화에 의해, 또는 부탄 및/또는 이소부탄의 옥시탈수소화로부터 얻어진 메타크롤레인임을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, (메트)아크릴산의 전구물질이 글리세롤, 3-하이드록시프로피온산 또는 2-하이드록시프로피온산으로부터 유래됨을 특징으로 하는, 폴리머 등급 (메트)아크릴산의 회수 방법.

청구항 10

적어도 하기 단계를 포함하는, 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조 방법으로서,

상기 폴리머 등급의 (메트)아크릴산은 99.5 중량% 를 초과하는 아크릴산 함량을 가지며, 10 ppm 미만의 총 알데하이드 함량을 포함하고, 프로토아네모닌 5 ppm 미만, 말레산 무수물 100 ppm 미만, 비-페놀계 중합 억제제 10 ppm 미만의 불순물 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조 방법:

A) 적어도 하나의 (메트)아크릴산 전구물질을 기체-상 산화시켜, (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물을 형성시키는 단계;

B) 기체 반응 혼합물을 냉각시키는 단계; 및

C) 냉각된 기체 반응 혼합물을 제1항 또는 제2항에서 정의된 (메트)아크릴산의 회수 방법에 적용하는 단계.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조에 관한 것이다. 용어 "폴리머 등급"은, 아크릴산이 고 품질 기준을 만족시켜 이것이 특히 초흡수제 분야용의 아크릴계 폴리머의 제조에 사용될 수 있음을 의미한다. 이 등급은 또한 용어 빙(glacial) 아크릴산 GAA로 알려져 있다.
- [0002] 본 발명의 주제는 더욱 특히, (메트)아크릴산을 포함하는 미정제 반응 혼합물로부터 폴리머 등급의 (메트)아크릴산을 회수/정제하는 방법이고, 상기 방법은 유기 용매 또는 결정화 처리를 사용하지 않으며, 잔여 알데하이드 함량을 감소시키는 것을 목적으로 하는 화학 제제를 사용한 처리를 포함한다.
- [0003] 본 발명은 또한 상기 회수/정제 방법의 실시에 적합한 플랜트, 그리고 또한 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 아크릴산은, 아크릴산 그대로, 또는 염 (예를 들어, 나트륨 아크릴레이트), 에스테르 (알킬 아크릴레이트) 또는 아미드 (아크릴아미드) 형태의 그 유도체로, 중합 공정 (또는 다른 중합가능한 모노머의 존재 하에서의 공중합 공정)의 제조업자에 의해 사용되도록 본질적으로 의도된다. 이러한 공정은 상이한 형태로, 벌크로, 용액으로, 현탁액으로 또는 에멀전으로 수행된다.
- [0005] 아크릴산을 포함하는 중합 및/또는 공중합 공정은, 예를 들어, 모노머의 폴리머로의 전환을 제한함에 의해서, 폴리머의 사슬 길이를 제한함에 의해서, 가교결합 반응을 야기함에 의해서, 또는 이들이 반응의 반응성을 변경시키기 때문에, 예상된 사용 가치가 얻어지는 것을 때때로 방해할 수 있는, 공급원료 중의 특정 불순물, 예컨대 불포화 화합물 또는 알데하이드의 존재에 매우 민감할 수 있다.
- [0006] 이러한 불순물 중 일부, 예컨대 중합불가능한 포화 화합물은, 이들이 폴리머의 특성을 변경시키고, 폴리머에 독성 또는 부식성 특성을 제공하거나, 또한 폴리머 및/또는 최종 생성물의 제조 단계 동안 오염성 유기 배출물을 증가시킬 수 있기 때문에, 또한 폴리머의 최종 이용에서 특히 골칫거리가 될 수 있다.
- [0007] 결론적으로, 아크릴산의 또는 아크릴산 유도체의 사용자들은 아크릴산의 품질 규격을 요구하고 있다. 상기 품질 규격은 불순물에 관한 엄격한 기준을 충족해야 한다.
- [0008] 또한, 이러한 사용자들은, "표준" 품질의 아크릴산 또는 이것의 유도체에 적합한 이들 폴리머의 제조를 위한 제형을 사용한다. 이를 상이한 품질의 아크릴산에 적합화하려는 목적으로 이러한 사용자들에 의해 사용된 제형에 대한 변경은, 이들 사용자 회사에 큰 불이익을 나타낼 것이다.
- [0009] 아크릴산의 품질 (또는 순도), 즉 이의 다양한 불순물의 함량이 중합 공정에서 중요한 역할을 담당하기 때문에, 이 아크릴산을 제조하는 제조업자들은 폴리머 등급의 아크릴산 또는 빙 아크릴산 (GAA)으로 일반적으로 지칭되는 이 "표준" 아크릴산을 얻기 위해 전체 일련의 정제 단계를 배치하였다. 이 GAA는, 공식적으로 인정되고 보편적인 성질을 갖는 규격을 충족시키지는 않지만, 각각의 산업가가 산 형태 또는 유도체 형태로 이의 중합을 성공적으로 수행하고 이의 최종 용도와 상용성인 폴리머를 얻을 수 있기 위해서 성취되어야 하는 순도 수준을 나타

낸다.

- [0010] 선행 기술에 기재된 아크릴산의 회수/정제 방법은, 이것이 폴리머 등급의 아크릴산의 제조에 사용되는 경우에는 매우 복잡하며 많은 단점을 나타낸다.
- [0011] 이는, 아크릴산 합성 방법이, 응축되어 액체 혼합물을 생성시키거나 액체 혼합물 중에 흡수되는 이들의 특성에 따라 일반적으로 분류되거나, 아크릴산의 비등점에 대한 이들의 비등점에 따라 분류되는 (가벼운 화합물 또는 무거운 화합물) 불순물의 복잡한 혼합물로 이루어지는 기체(gaseous) 반응 매질을 항상 생성시키기 때문이다.
- [0012] 따라서, 이 기체 유출물 중에 존재하는 아크릴산을 분리하고 회수하기 위해서 정제 공정에서는 조합된 작업이 일반적으로 사용된다.
- [0013] 이러한 작업 중 일부는 흡수제 (기체/액체 교환)로서 및/또는 액체 매질 내로의 추출을 위한 제제 (액체/액체 교환)로서 및/또는 또한 공비 증류에 의한 분리를 위한 제제로서, 하나 이상의 유기 용매를 사용한다. 특히 원하는 생성물의 분리 단계에 추가하여 용매의 회수 및 정제를 위한 처리 단계를 포함하는 이러한 공정은, 다수의 증류 컬럼을 필수적으로 포함하여, 불순물 함량이 크게 감소되었지만 예를 들어, 고분자량의 폴리머를 얻는데 필수적인 빙 아크릴산의 규격을 만족시키지 않는 공업용 아크릴산을 생성시킨다.
- [0014] 예를 들어, 특허 EP 2 066 613 B1에 기재된 것과 같은 기타 공정은, 얻고자 하는 정제된 생성물에 필수적인 개별적 작업의 수를 매우 현격하게 감소시킴에 의해서 아크릴산의 회수 및 정제를 간편화시킬 수 있다. 이러한 공정은, 이들이 공정에 대하여 외부에서 임의의 유기 용매 첨가를 포함하지 않음을 그리고 이들이 제한된 수의 증류 컬럼, 특히 3개 미만의 컬럼을 사용함을 특징으로 한다. 이러한 간편화된 공정은, 99%에 도달하거나 이를 초과할 수 있지만, 빙 (또는 폴리머 등급의) 아크릴산 품질이 요구되는, 고분자량의 폴리머가 요구되는 아크릴산의 가장 요구되는 적용에는 여전히 충분하지 않은, 고순도의 공업용 아크릴산 품질을 얻을 수 있게 한다.
- [0015] 빙 아크릴산 품질을 얻기 위해서는, 상기 언급된 공정에 따라 얻어진 공업용 아크릴산 중에 계속해서 존재하는 특정의 불순물을 매우 고갈된 수준 (수 ppm 이하) 까지 제거할 필요가 있다.
- [0016] 특히 특정의 알데하이드, 예컨대 푸르푸알데하이드, 벤즈알데하이드 및 아크롤레인, 또는 다른 불순물, 예컨대 프로토아네모닌, 아크릴산의 합성 동안 생성된 무거운 화합물, 또는 또한 비페놀계 중합 억제제, 예컨대 페노티아진이 (메트)아크릴산의 합성 동안 도입되기 쉽다.
- [0017] 이러한 불순물은 예를 들어, 문헌 US 6,448,439 또는 EP 2 066 613 B1에 기재된 분별 결정화를 사용하는 부가적인 처리 단계에 의해 제거될 수 있다.
- [0018] 분별 결정화는 잘 알려진 분리 기술이다. 이것은 상이한 형태, 동적 결정화, 정적 결정화 또는 현탁 결정화 (US 5,504,247; US 5,831,124; US 6,482,981)로 수행될 수 있다.
- [0019] 그러나, 분별 결정화에 의한 추가 정제는 냉각 및 가열의 연속 단계에 필요한 자본 비용 및 에너지가 많이 든다.
- [0020] 이러한 이유로, 증류에 의한 추가 정제 방법이 공업용 아크릴산으로부터 불순물을 제거하는데 통상 사용된다. 그러나, 수 ppm 의 극히 낮은 함량까지의 이러한 제거는, 한편으로는 중합 반응성에 대한 이들의 민감도 한계에 관한 이들의 높은 농도 때문에 그리고 다른 한편으로는 아크릴산의 휘발성에 매우 근접한 이러한 화합물 중 일부의 휘발성 때문에, 간단한 증류에 의해서 경제적으로 얻어질 수 없다.
- [0021] 이렇게 하기 위해서, 제조업자들은 증류에 의한 정제와, 알데하이드와 함께 증류에 의해 아크릴산으로부터 더욱 용이하게 분리될 수 있는 무거운 반응 생성물을 형성시키는 반응물을 사용하는 화학 처리를 조합시키는 공정을 일반적으로 사용한다.
- [0022] 사용될 수 있는 반응물 중에서, 예를 들어, 아민, 히드라진 또는 아미노구아니딘 부류의 화합물 (이는 그대로 또는 염 형태로, 또는 혼합물로 사용됨) 을 사용할 수 있다 (US 3,725,208; EP 270999; EP 685448).
- [0023] 선행 기술에 기재되는 화학 처리는 모두, 알데하이드와 반응물의 반응 동안 물을 생성시킨다는 단점을 나타낸다. 아크릴산 중의 물의 존재는 또한 특정 폴리머의 제조에 손해를 입힐 수 있다.
- [0024] 이러한 이유로, 문서 JP 49-95,920에는, 무거운 화합물을 분리하도록 의도된 아크릴산의 증류 단계 전에, 최상단에서 물 및 가벼운 화합물을 제거하는 것을 타겟으로 하는 증류 단계 동안 이러한 화학 처리를 수행하는 것이 제시되었다.

- [0025] 문헌 JP 2002 179627에 기재된 정제 공정에서는, 알데하이드의 화학 처리가 정적 혼합기 중에서 수행된다.
- [0026] 알데하이드의 화학 처리 및 증류에 의한 공업용 등급의 아크릴산 정제를 조합시키는 이러한 다양한 기술은, 특히 적어도 하나의 외부 유기 용매를 포함하는 통상적인 공정에 의해 얻어진 공업용 아크릴산의 정제에 관하여 기재된다. 이러한 기술은 산업적 장치의 비용에 및 또한 에너지 소비에 부정적인 영향을 미치는 보조적 부분 (리보일러, 응축기, 펌프 등)이 구비된 적어도 하나의 추가 증류 컬럼을 사용하는 추가 정제 섹션을 필요로 한다는 단점을 갖는다.
- [0027] 또한, 알데하이드의 화학 처리는, 서서히 축적되며, 플랜트의 생산성에 부정적으로 영향을 미치는 장비 품목에 대한 빈번한 세정 조작을 필요로 하는 고형물의 형성을 일반적으로 동반한다.
- [0028] Nippon Shokubai의 특허 EP 1110940에 기재된 아크릴산의 정제 방법에 따르면, 처리할 아크릴산 중에 존재하는 아크롤레인에 대한 푸르푸랄의 중량에 의한 농도 비를 3 내지 100으로 조정하여, 히드라진 유형의 화학 제제에 의해 알데하이드를 제거하기 위한 처리의 유효성을 개선시키는 것이 필요하다. 이러한 조건 하에서는, 도입된 화학 제제의 양이 감소되고 폴리머 형성이 제한된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0029] 따라서, (가능한 한 적은 단계를 포함하는) 수행하기 간단하고 신속하고 용이하며, 유기 및/또는 공비 용매, 또는 에너지 또는 오염에 있어서 비용이 드는 기술의 포함을 요구하지 않으며, 또한 장비 품목을 오염시키는 폴리머 형성을 초래하지 않는, 폴리머 (또는 빙) 등급의 아크릴산의 품질을 야기하는, 이용가능한 아크릴산의 회수/정제 방법이 계속해서 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

- [0030] 본 발명자들은 현재, 이러한 요구가, 탈수 컬럼, 및 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림의 일부가 공급된 마무리 컬럼 (finishing column) (또는 정제 컬럼)을 포함하며, 바람직하게는 상기 언급된 정제 섹션 내부에서 또는 대안적으로 증류를 사용하는 추가 정제 섹션에서 수행되어 빙 아크릴산 품질을 직접적으로 야기할 수 있게 하는 화학 제제를 사용한 알데하이드의 처리 단계를 포함하는 설비에서, 외부 유기 용매의 첨가 없이 그리고 결정화에 의한 처리 없이, 아크릴산 기체 반응 혼합물을 정제하기 위한 섹션을 사용함에 의해서 충족될 수 있음을 발견하였다.
- [0031] 또한, 본 발명이 상이한 공급원으로부터 제조되는 아크릴산 및 메타크릴산에, 그리고 또한 동일한 정제 문제를 제기하기 쉬운 재생가능한 출발 물질로부터 유래된 이러한 산에 적용할 수 있음이 본 발명자들에게는 자명하다.
- [0032] 본 발명은, 알데하이드의 화학 처리를 위한 적어도 하나의 제제의 존재 하에서 수행됨을 특징으로 하는, 적어도 하기 단계를 포함하는, (메트)아크릴산의 전구물질의 기체-상(gas-phase) 산화에 의해 얻어진 (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물로부터의 유기 용매의 부재 하의 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 회수 방법에 관한 것이다:
- [0033] i) 기체 반응 혼합물을, 탈수 컬럼으로 지칭된 제1 증류 컬럼에서 공비 용매를 사용하지 않고 탈수하여, 적어도 일부가 응축되고 환류물 형태로 탈수 컬럼으로 다시 보내지는 최상단 (top) 스트림, 및 최하단 (bottom) 스트림을 생성시키는 단계;
- [0034] ii) 탈수 컬럼 최하단 스트림을, 마무리 컬럼으로 지칭되는 제 2 컬럼에서 적어도 부분적으로 증류하여, 최상단 스트림, 및 무거운 화합물을 포함하는 최하단 스트림을 생성시키는 단계; 및
- [0035] iii) 정제 (메트)아크릴산 스트림을, 마무리 컬럼으로부터 측면 스트림을 취출 (draw off) 하여 회수하는 단계.
- [0036] 특정의 구체적인 구현예에 따르면, 알데하이드 화학 처리용 제제가 마무리 컬럼 내로 또는 탈수 컬럼 최하단에서 도입되며, 단계 iii)에서 취출한 정제 (메트)아크릴산 스트림은 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 기체 스트림이다.
- [0037] 다른 구체적인 구현예에 따르면, 단계 iii)에서 취출된 정제 (메트)아크릴산 스트림을, 1 또는 2 개의 증류 컬럼(들)을 사용한 증류에 의해서 추가 처리하고, 알데하이드의 화학 처리용 제제의 도입은 상기 처리 동안에 수행되며, 이에 따라 폴리머 등급의 (메트)아크릴산 스트림이 생성된다.

- [0038] 본 발명에서, 용어 "(메트)아크릴계"는 "아크릴계" 또는 "메타크릴계"를 의미한다.
- [0039] 용어 "공비 용매"는, 물과 공비 혼합물을 형성시키는 특성을 나타내는 임의의 유기 용매를 의미한다.
- [0040] 용어 "비응축성"은, 비등점이 대기압에서 20℃의 온도보다 낮은 화합물을 의미한다.
- [0041] 부산물 화합물을 설명하는 용어 "가벼운"은, 비등점이 고려된 작업 압력 하에 (메트)아크릴산의 비등점보다 낮은 화합물을 의미하며, 유사하게 용어 "무거운"은, 비등점이 (메트)아크릴산의 비등점보다 높은 화합물을 의미한다.
- [0042] 용어 "알데하이드의 화학 처리용 제제"는, 처리할 매질 중에 존재하는 알데하이드의 함량을 매우 낮은 수준 아래로 감소시킬 수 있게 하는 화학 제제를 의미한다.
- [0043] 용어 "폴리머 등급"은, 아크릴산이 고품질 기준을 충족하여, 이것이 고분자량의 아크릴계 폴리머 제조에 사용되게 함을 의미한다.
- [0044] 본 발명에 따른 방법은 다른 예비, 중간 또는 후속 단계를 추가로 포함할 수 있는데, 단 이는 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조에 부정적인 영향을 미치지 않는다.
- [0045] 특정의 구체적인 구현예에 따르면, 본 발명은 또한 이하에 나열된 유리한 특징 중 하나 또는 바람직하게는 여러 개를 나타낸다:
- [0046] - 알데하이드의 화학 처리용 제제는 마무리 컬럼 내로 상기 컬럼의 공급 스트림을 통하여 도입됨;
- [0047] - 알데하이드의 화학 처리용 제제는, 마무리 컬럼 내로, 상기 컬럼의 공급 레벨과 정제 (메트)아크릴산의 측면 스트림을 취출하기 위한 단(plate)의 레벨 사이에 위치한 섹션의 레벨에서 직접적으로 도입됨;
- [0048] - 알데하이드의 화학 처리용 제제는, 바람직하게는 액체 스트림의 냉각을 목적으로 기체 반응 스트림과 접촉되는 액체 스트림으로 탈수 컬럼의 최하단에서 도입됨;
- [0049] - 알데하이드의 화학 처리용 제제는, 마무리 컬럼으로부터 측면 스트림으로서 취출된 스트림의 종류에 의해 추가 처리 동안 도입됨;
- [0050] - 알데하이드의 화학 처리용 제제는, 화학 제제와 처리할 스트림의 친밀한 혼합을 보장하고 효과적인 처리를 위한 가장 적절한 조건을 제공하는 적어도 하나의 탱크를 포함하는 혼합 장치를 통하여 플랜트 내로 도입됨. 이 작업 모드에서, 탱크는 제거할 알데하이드 불순물을 함유하는 (메트)아크릴산 스트림과 반응물의 혼합을 보장하며, 화학 처리는 최적 유효성을 가능케 하는 온도 및 체류 시간의 조건 아래에서 수행될 수 있음;
- [0051] - 마무리 컬럼은 통상적인 종류 컬럼임;
- [0052] - 마무리 컬럼은 벽의 한 측면에 탈수 컬럼 최하단 스트림이 공급되는 분리 벽을 갖는 컬럼이며, 정제 (메트)아크릴산 스트림의 측면 스트림의 취출은 분리 벽의 다른 측면에 위치한 섹션에서 기체 또는 액체 상으로 수행됨. 마무리 컬럼 최상단 스트림은, 측면 스트림의 취출을 포함하는 분리 벽에 의해 한정된 섹션에서 액체 환류를 보장하기 위해, 부분적으로 이 컬럼의 최상단에 다시 보내짐;
- [0053] - 마무리 컬럼 상의 기체 상으로의 제 2 취출은, 정제 아크릴산의 측면 스트림의 취출 아래에 위치한 지점에서 수행됨.
- [0054] 본 발명의 한 구현예에 따르면, (메트)아크릴산의 전구물질은 아크롤레인이다.
- [0055] 본 발명의 한 구현예에 따르면, 아크롤레인은 프로필렌의 산화에 의해 또는 프로판의 옥시탈수소화에 의해 얻어진다.
- [0056] 본 발명의 한 구현예에 따르면, (메트)아크릴산의 전구물질은 메타아크롤레인이다.
- [0057] 본 발명의 한 구현예에 따르면, 메타아크롤레인은 이소부틸렌의 및/또는 tert-부탄올의 산화에 의해 얻어진다.
- [0058] 본 발명의 한 구현예에 따르면, 메타아크롤레인은 부탄 및/또는 이소부탄의 옥시탈수소화로부터 얻어진다.
- [0059] 본 발명의 한 구현예에 따르면, (메트)아크릴산의 전구물질의 기체-상 산화에 의해 얻어진 (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물은 재생가능 기원의 탄소를 포함한다.
- [0060] 본 발명의 한 구현예에 따르면, (메트)아크릴산 전구물질은 글리세롤, 3-하이드록시프로피온산 또는 2-하이드록

시프로피온산 (락트산)으로부터 유래된다.

- [0061] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 기체 반응 혼합물은 2 단계 산화 공정에 따라 얻어진 프로필렌으로부터 유래된 아크릴산을 포함한다.
- [0062] 본 발명에 따른 회수 방법은 예를 들어, 초흡수제로서 사용될 수 있는, 고분자량의 폴리머를 제조하는데 만족스러운 품질에 상응하는 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 스트림을 생성시킨다. 본 발명에 따른 방법은, (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물 중에 존재하는 물을 제거하기 위해 외부 유기 용매의 사용을 필요로 하지 않는다. 본 발명에 따른 방법은 결정화 처리를 사용하지 않는다. 바람직한 작업 모드에서 본 발명에 따른 방법은, 기체 반응 혼합물로부터 출발하여, 정제 섹션 내부에서 수행된 화학 제제를 사용한 알데하이드의 처리 단계를 포함하는, 2개의 증류 컬럼을 기반으로 하는 정제 섹션만을 필요로 한다.
- [0063] 본 발명의 또다른 주제는, 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 적합한, 폴리머 등급의 (메트)아크릴산 회수용 플랜트이다.
- [0064] 본 발명에 따른 플랜트는 적어도 하기를 포함한다:
- [0065] a) 하나의 탈수 컬럼;
- [0066] b) 상기 탈수 컬럼의 최하단에 유체적으로 연결된 하나의 마무리 컬럼;
- [0067] c) 임의로는, 상기 마무리 컬럼에 측면으로 유체적으로 연결된 적어도 하나의 증류 컬럼;
- [0068] d) 임의로는 중간 탱크를 포함하는, 도입, 혼합, 및 마무리 컬럼에 공급되는 탈수 컬럼 최하단 스트림에서의 화학 처리 제제의 반응을 위한 최적 조건을 보장하는 혼합 장치;
- [0069] e) 마무리 컬럼에 대한 측면 스트림을 취출하기 위한 적어도 하나의 시스템.
- [0070] "유체적 연결" 또는 "유체적으로 연결된"은, 물질 스트림을 이동시킬 수 있는 파이프의 시스템에 의한 연결이 존재함을 의미하는 것이 바람직하다. 이 연결 시스템은 밸브, 측관(bypass), 열 교환기 또는 압축기를 포함할 수 있다.
- [0071] "중간 탱크"는, 다음 공정 단계로 보내지기 전에 이 탱크를 통해 중간 트랜짓 (transit) 으로 통과되는 액체 스트림이 공급된, 특정 체적의 액체를 함유할 수 있는 챔버를 의미한다.
- [0072] "혼합 장치"는, 처리할 스트림 내 화학 처리 제제의 가장 효율적인 분산, 및 반응의 최적 효율성을 얻을 수 있게 하는 체류 시간 및 온도의 조건을 보장하는, 직렬로의 장비 품목의 조합을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0073] 본 발명의 또다른 주제는, 적어도 하기 단계를 포함하는, 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조 방법이다:
- [0074] A) 적어도 하나의 (메트)아크릴산 전구물질을 기체-상 산화하여, (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물을 형성시키는 단계;
- [0075] B) 기체 반응 혼합물을 냉각시키는 단계;
- [0076] C) 냉각된 기체 반응 혼합물을, 상기 정의된 폴리머 등급의 (메트)아크릴산 회수 방법에 적용하는 단계.
- [0077] 본 발명은, 유기 용매를 사용하지 않으므로, 유기 용매를 사용하는 통상적인 방법에 비하여 회수 에너지 비용 및 배출물을 감소시키는 전반적인 방법으로, 폴리머 등급의 (메트)아크릴산을 제조할 수 있게 한다. 본 발명에 따른 방법은 배치식 분별 결정화 또는 현탁액 중의 연속식 결정화보다 더 간단한 기술을 사용한다.
- [0078] 이의 바람직한 작업 모드 (즉, 공업용 등급의 (메트)아크릴산 품질을 제조하는 선행 기술의 방법에 비하여 추가 증류 컬럼이 없음) 에서, 본 발명은 또한 폴리머 등급 또는 빙 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 정제 에너지 비용 및 자본 비용을 추가로 감소시킬 수 있게 한다. 더욱이, 장비 품목을 오염시키는 고체 폴리머의 형성이 회피되기 때문에, 본 발명은 동일한 플랜트에서 알데하이드의 화학 처리의 사용 여부에 따라 상이한 품질의 (메트)아크릴산을 캠페인(campaign)마다 제조할 가능성을 도입시키는데, 이는 제조업자에게 어느 정도의 작업적 유연성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0079] 본 발명의 다른 특징 및 이점은, 첨부된 도 1 내지 4를 참고로, 하기 나타난 상세한 설명을 숙지하는 경우에 더욱 명확하게 드러날 것이다.

- 도 1: 마무리 컬럼으로서 통상적인 증류 컬럼을 사용하는, 본 발명의 바람직한 구현예를 예시하는, 폴리머 등급의 아크릴산의 회수 방법을 실행하는데 적절한 플랜트.
- 도 2: 마무리 컬럼으로서 분리 벽을 갖는 증류 컬럼을 사용하는, 본 발명의 제2의 바람직한 구현예를 예시하는, 폴리머 등급의 아크릴산의 회수 방법을 수행하는데 적절한 플랜트.
- 도 3: 증류 컬럼을 사용하는 증류를 이용한 추가 정제 섹션을 사용하여 폴리머 등급의 아크릴산의 회수 방법을 수행하는데 적절한 플랜트.
- 도 4: 2개의 증류 컬럼을 사용하는 증류를 이용한 추가 정제 섹션을 사용하여 폴리머 등급의 아크릴산의 회수 방법을 수행하는데 적절한 플랜트.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0080] 간단히 하기 위해, 계속되는 설명은 아크릴산의 제조를 나타낼 것이나, 메타크릴산의 제조에도 유사하게 또한 적용된다.
- [0081] 본 발명은 고순도 아크릴산의 제조를 타겟으로 하며, 외부 유기 용매를 사용하지 않은 방법에 따라 얻어진 공업용 아크릴산 중에 계속해서 존재하는 특정 불순물을 매우 고갈된 수준 (수 ppm 이하)으로 제거하는 것을 타겟으로 하는 화학 제제를 사용한 처리의 이용에 기반하고 있다. 이는 특히 알데하이드이며, 이의 존재는 심지어 미량 형태로 고분자량의 아크릴계 폴리머의 획득에 유해하다.
- [0082] 본 발명의 연속된 설명에서, 용어 "화학 처리"는 알데하이드의 화학 처리용 제제를 사용하여 수행된 처리를 의미하도록 이해된다.
- [0083] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 화학 처리가 공업용 아크릴산의 회수 방법에 편입되어, 폴리머 등급의 아크릴산의 품질이 바로 얻어진다. 바람직한 구현예가 도 1 및 2에 도시되어 있다.
- [0084] 대안적으로, 본 발명의 제2 측면에 따르면, 공업용 아크릴산을, 도 3 및 4에 도시된 1 또는 2개의 증류 컬럼을 사용한 증류에 의한 추가 처리 동안 화학 처리에 적용한다.
- [0085] 도 1에 나타난 본 발명의 제1 구현예에 따르면, 아크릴산 전구물질의 기체-상 산화에 의해 얻어진 아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물(1)이 제1 증류 컬럼(10)에 공급된다. 일반적으로 0.3 내지 2의 물/아크릴산 중량 비를 포함하는 기체 반응 혼합물은, 탈수 컬럼으로 지칭된 컬럼(10)에서 본 발명에 따른 방법의 단계 i)에 따라 탈수되기 전에 사전냉각될 수 있다.
- [0086] 반응 혼합물은, 물 및 아크릴산 이외에, 비응축성의 가벼운 생성물, 예컨대 질소, 산소, 일산화탄소 및 이산화탄소, 및 또한 가벼운 알데하이드, 예컨대 아크롤레인, 포름알데하이드 또는 아세트알데하이드, 무거운 알데하이드, 예컨대 푸르푸랄알데하이드 또는 벤즈알데하이드, 가벼운 산, 예컨대 포름산, 아세트산 또는 프로피온산, 또는 무거운 산, 예컨대 말레산, 벤조산 또는 2-부텐산일 수 있는 상이한 화학적 성질의 다양한 가볍거나 무거운 부산물을 포함한다.
- [0087] 탈수 컬럼은 최상단 스트림(2)을 생성시키는데, 이의 적어도 일부는 응축기(13)에서 응축되고, 아크릴산을 흡수하도록 환류물(7)의 형태로 탈수 컬럼으로 다시 보내지고, 비응축성의 가벼운 화합물을 포함하는 다른 부분 ((14)/(15))은, 아크릴산 제조 방법의 다른 단계 (바람직하게는 반응 혼합물(1)의 제조를 위한 반응기의 업스트림에 위치한 단계)에 부분적으로 리사이클되거나, 정제 장치에 부분적으로 또는 완전히 보내진다.
- [0088] 한 구현예에 따르면, 탈수 컬럼으로부터의 최상단 스트림(2) 전부가 최상단 응축기(13)로 보내진다.
- [0089] 탈수 단계 i)의 목적은, 최상단 스트림에서, 반응 혼합물 중에 존재하는 대량의 물, 및 또한 비응축성의 가벼운 화합물 및 응축성의 가벼운 화합물을 제거하는 것이다. 탈수 컬럼은 적어도 부분적으로 증류 컬럼으로 작동한다. 이의 하부에서 반응 혼합물(1)이 공급된다. 이는 대량의 물 및 가벼운 화합물, 및 소량의 아크릴산 및 무거운 화합물을 포함하는 최상단 스트림(2), 및 무거운 부산물과 함께 대량의 아크릴산을 포함하는, 가벼운 화합물이 고갈된 최하단 스트림(16)을 생성시킨다.
- [0090] 탈수 컬럼은 일반적으로 5 내지 50개의 이론 단, 바람직하게는 20 내지 30개의 이론 단을 포함한다. 이는 열 교환기가 장착되어 있는데, 이것의 주요 역할은, 도 1에 도시된 구성에서, 컬럼으로 유입되는 기체(1)의 온도에 따라 컬럼 최하단으로부터 추출된 액체 스트림(20)을 냉각 또는 가열시킨 후, 이를 환류물로서 탈수 컬럼의 하부로 다시 되돌려 보내는 것이다. 도 1에 도시되지 않은 또다른 가능한 구성에서, 기체 스트림(1)은 탈수 컬럼

으로 재유입되기 전에 외부 교환기에서 사전 냉각되고/되거나, 기체 스트림(1)은 탈수 컬럼 외부에 배치된 열 교환기에서 액체 스트림(16)의 일부에 대한 환류물과 함께 냉각 및 응축된 후, 이 컬럼에 도입된다.

- [0091] 유리하게는, 탈수 컬럼은 대기압 또는 약간 더 높은 압력, 1.5×10^5 Pa의 절대 압력 이하에서 작동한다.
- [0092] 유리하게는, 탈수 컬럼의 최상단에서의 온도는 적어도 40℃, 바람직하게는 40℃ 내지 80℃이다. 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림의 온도는 바람직하게는 120℃를 초과하지 않는다.
- [0093] 본 발명에 따르면, 아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물 중에 존재하는 대량의 물은 최상단 스트림 ((14)/(15)) 중의 아크릴산을 과도하게 손실시키지 않으면서 단계 i) 동안 제거된다.
- [0094] 공비 용매는 탈수 컬럼에 첨가되지 않는다.
- [0095] 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림 내 물의, 중량에 의한 함량은 일반적으로 10% 미만, 바람직하게는 7% 미만이다. 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림의, 중량에 의한 전형적인 조성은 본질적으로 아크릴산 (84-90%), 아세트산 (5-10%) 및 물 (3-6%)을 포함한다.
- [0096] 본 발명에 따른 방법의 단계 ii)에 따르면, 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림(16)은, 정제 컬럼 또는 마무리 컬럼으로 지칭된 제2 증류 컬럼 (17)의 최상단에 적어도 부분적으로 (스트림 (3)) 보내지는데, 여기서 최상단 스트림(8) 및 최하단 스트림(9)이 분리된다.
- [0097] 한 구현예에 따르면, 탈수 컬럼으로부터의 최하단 액체 스트림(16)의 일부(20)가 가열기 또는 냉각기일 수 있는 열 교환기(12)로 보내지며 탈수 컬럼 내로 재주입되어, 최하단 루프를 구성한다. 바람직하게는, 최하단 루프의 일부(11)는 기체 반응 혼합물의 공급과 탈수 컬럼 최상단 사이에 재주입된다. 액체 스트림(16)의 나머지 (스트림 (3))는 마무리 컬럼(17)의 공급물로서 보내진다.
- [0098] 이 구현예의 임의적인 대안적 형태에 따르면, 스트림(3)이 마무리 컬럼(17)의 공급물로서 보내지기 전에 중간 탱크(38)에 저장될 수 있다. 이 옵션에서, 중간 탱크 앞에 배치된 열 교환기로, 또는 이러한 탱크 내의 루프 재순환 회로 상에 배치된 교환기에서 스트림(3)을 냉각시키는 것이 유리할 수 있고, 냉각된 스트림은 이후 정제 컬럼(17) 내로 도입되기 전에 교환기를 통하여 가열될 수 있다.
- [0099] 정제 컬럼으로부터의 기체 최상단 스트림(8)은 응축기(19)로 보내진다. 배출되는 액체 스트림(4)은 탈수 컬럼에, 컬럼의 최하단과 최상단 사이에, 바람직하게는 기체 반응 혼합물의 공급 위로 다시 보내진다. 한 구현예에 따르면, 도 1에 도시된 대로, 이것은 탈수 컬럼의 최하단 루프로부터의 스트림과 혼합된다.
- [0100] 마무리 컬럼(17)은, 물 및 응축성의 가벼운 부산물을 포함하는 최상단 스트림(8), 대량의 무거운 부산물, 특히 마이클 첨가 생성물, 예컨대 3-아크릴로일옥시프로피온산, 말레인 산무수물/산, 벤조산 및 또한 중합 억제제를 포함하는 최하단 스트림(9), 및 액체 또는 증기 형태의, 바람직하게는 기체 형태의 정제 아크릴산을 포함하는 측면 스트림(5)을 분리할 수 있게 한다.
- [0101] 마무리 컬럼(17)은 일반적으로 5 내지 30개의 이론 단, 바람직하게는 8 내지 20개의 이론 단을 포함하는 통상적인 증류 컬럼일 수 있다. 이 증류 컬럼은 적어도 하나의 리보일러 및 하나의 응축기와 조합된다.
- [0102] 컬럼(17) 내 온도 및 압력은 중대하지는 않으며, 최신 기술에 알려진 증류 방법에 따라서 결정될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 마무리 컬럼(17)은 대기압 미만의 압력에서 작동되어, 비교적 저온에서 작동될 수 있게 하므로, 존재하는 불포화 생성물의 중합이 방지되고 무거운 부산물의 형성이 최소화된다.
- [0103] 유리하게는, 마무리 컬럼은 5 kPa 내지 대략 60 kPa 범위의 절대 압력, 유리하게는 40℃ 내지 대략 90℃인 최상단 스트림의 온도, 및 60℃ 내지 120℃인 최하단 스트림의 온도에서 작동된다.
- [0104] 본 발명에 따른 화학 처리 부재 하에, 마무리 컬럼으로부터 측면 스트림으로서 추출된 정제 아크릴산의 스트림(5)은 공업용 등급의 아크릴산에 해당한다.
- [0105] 본 발명의 바람직한 구성에 따르면, 폴리머 등급의 아크릴산을 직접적으로 제조하기 위해, 화학 체제(22)가 도 1에 도시된 플랜트 내로 도입된다. 도입은 상이한 방식으로 수행될 수 있다.
- [0106] 도 1에 설명된 제1 구현예에 따르면, 화학 처리 체제(22)가 마무리 컬럼(17)에, 상기 컬럼의 공급 레벨과 측면 스트림을 추출하기 위한 단의 레벨 사이에 위치한 섹션의 레벨에서, 또는 바람직하게는 상기 컬럼의 공급 스트림(3)을 통해 도입된다.

- [0107] 다른 구현예에 따르면, 화학 처리 제제는, 고온 반응 기체를 냉각 및 부분적으로 응축시킬 목적으로 컬럼 내로 다시 보내지는 액체 스트림(11)에 대한 임의의 순환 지점에서 탈수 컬럼의 하부로 도입된다. 첨가는 열 교환기(12)의 업스트림 또는 다운스트림에서 수행될 수 있다. 또한 가능한 또다른 옵션은, 화학 처리 제제를 탈수 컬럼에 리사이클링, 컬럼(17)의 최상단 스트림(4)으로 보내는 것이다.
- [0108] 탈수 컬럼에 공급되는 스트림 중에 존재하는 알데하이드와 화학 처리 제제의 반응 동안 생성된 무거운 생성물은, 먼저 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림(3)에서 그리고 이후 최종적으로는 마무리 컬럼으로부터의 최하단 스트림(9)에서 다른 무거운 부산물과 함께 제거된다. 이러한 무거운 생성물을 형성시키는 반응에 의해 생성된 물은 부분적으로 탈수 컬럼의 최상단에서 그리고 부분적으로는 마무리 컬럼의 최상단에서 제거된다.
- [0109] 화학 처리 제제는, 마무리 컬럼에 공급되는 스트림 중에 존재하는 알데하이드와 함께, 아크릴산으로부터 더욱 용이하게 분리될 수 있는 무거운 반응 생성물을 형성하는 반응물이다. 이러한 무거운 생성물을 형성시키는 반응은, 마무리 컬럼의 최상단에서 직접 제거되는 물을 생성시키고, 형성된 무거운 생성물은 다른 무거운 부산물과 함께 마무리 컬럼으로부터의 최하단 스트림(9)에서 제거된다.
- [0110] 따라서, 기체 스트림(5)은 마무리 컬럼으로부터 측면 스트림으로서 취출되고, 이는 교환기(37)에서 응축된 후에, 알데하이드, 무거운 화합물 및 비-폐놀계 중합 억제제가 제거되고 또한 물이 제거된 정제 아크릴산의 액체 스트림을 형성한다. 따라서 이것은 후속 중합에 대해 골칫거리가 되는 불순물이 제거된 아크릴산 스트림이며, 특히 분별 결정화에 의한 추가 정제를 필요로 하지 않으면서, 불순물에 가장 민감한 폴리머의 등급, 예컨대 예를 들어 초흡수제를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리머 또는 빙 등급의 아크릴산의 품질에 바로 부합한다. 이후 중합 억제제가 이 스트림에 첨가될 수 있다.
- [0111] 마무리 컬럼(17)으로부터의 최하단 스트림(9)이 리보일러(18)를 통하여 이 컬럼에 부분적으로 다시 보내진다. 다른 부분(6)이, 스트림(6) 중에 존재하는 잔여 아크릴산 모노머를 회수할 목적으로 농축 섹션 (도 1에는 도시되어 있지 않음) 으로 보내질 수 있고/있거나, 3-아크릴로일옥시프로피온산 유형의 무거운 마이클 첨가 화합물로부터 아크릴산을 재생시킬 목적으로 크래킹 섹션으로 보내질 수 있고/있거나, 아크릴계 에스테르의 제조를 위한 유닛에서 출발 물질로 사용될 수 있다.
- [0112] 대안적인 형태에서, 임의로는, 제2 측면 스트림은 정제된 폴리머 등급의 아크릴산의 측면 스트림의 취출 아래에 위치한 지점에서 마무리 컬럼(17) 상에서 기체 상으로 취출된다 (도 1에 도시되지 않음). 대량의 무거운 생성물, 및 화학 제제와 알데하이드의 반응 생성물이 제거된 아크릴산에 농축된 이러한 스트림은, 유리하게는 예를 들어, 선택의 제한 없이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트를 제조하기 위한 에스테르화 공정의 출발 물질로서 경제적으로 사용될 수 있다.
- [0113] 이러한 대안적인 형태에서, 측면 스트림으로서 취출된 제2 스트림은 특히 마무리 컬럼으로부터의 최하단 스트림(9)에 농축된, 무거운 부산물이 제거된 에스테르 등급의 중간 품질의 아크릴산에 해당한다.
- [0114] (도 1에 도시된) 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 알데하이드의 화학 처리용 제제와 처리할 스트림의 혼합은, 스트림 내 알데하이드의 화학 처리용 제제의 가장 효과적인 분산을 가능하게 하는 혼합 장치(38)에서 마무리 컬럼의 업스트림에서 수행된다. 이 장치는 특히 최적 온도에서 그리고 최적 체류 시간 동안 처리를 수행하도록, 하나 이상의 탱크, 및 하나 이상의 혼합 또는 열 교환 장비의 품목을 연속적으로 포함할 수 있다. 포괄적으로, 혼합 장비 품목은 액체를 혼합시키도록 당해 분야에서의 숙련가에 의해 일반적으로 사용된 장치, 예컨대 교반식 또는 재순환식 용기 또는 정적 혼합기 뿐만 아니라, 처리할 스트림 내 화학 처리 제제의 신속한 분산을 가능케 하는 모든 유형의 장비 품목, 예컨대 축상 제트 혼합기, 회전식 제트 혼합기, 액체 제트 이젝터(ejector), 하이드로이젝터(hydroejector), 펌프, 필터 등을 포함할 수 있다.
- [0115] 이 구현예에 따르면, 바람직하게는, 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림은 알데하이드의 화학 처리용 제제의 도입 전에 또는 이와 동시에 60-120℃에서 30-80℃로 냉각된다. 하나의 가능한 배열은, 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림을 냉각시키고, 교반되거나 펌프를 통하여 재순환되는 큰 통 (vat) 에서 중간 방식으로 저장하고, 알데하이드의 화학 처리용 제제의 도입이 이 큰 통에서 수행되는 것이다. 이 중간 탱크 내 체류 시간은 일반적으로 5 내지 120분이다. 이 중간 탱크로부터 기원하는 액체 혼합물을 마무리 컬럼에 공급하기 전에, 스트림을 바람직하게는 인-라인 교환기 또는 가열된 중간 탱크 내에서 필요에 따라 70-90℃의 온도로 가열시킨다.
- [0116] 이러한 다양한 구현예, 및 특히 혼합 배열을 조합시키는 것은, 처리 제제의 반응성을 최적화시키고, 이에 따라 제거할 알데하이드에 대한 과량을 감소시킴으로써, 필요한 알데하이드의 화학 처리용 제제의 양을 감소시키고 장비 품목의 오염을 감소시킬 수 있게 하기 때문에 특히 유리하다.

- [0117] 본 발명에 사용될 수 있는 알데하이드의 화학 처리용 제제는, 증류에 의한 정제와 공업용 아크릴산 중에 존재하는 알데하이드의 화학 처리를 조합하는 공정에 관하여 선행 기술에 기재된 것들일 수 있다. 이들은 단독으로 또는 모든 비율로의 혼합물로 사용된 화학 제제일 수 있다.
- [0118] 특히 하기 것들이 언급될 수 있다:
- [0119] · 아민, 예컨대 예를 들어, 제한없이, 모노에탄올아민, 에틸렌디아민, 글리신, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 및 오르토-, 파라- 및 메타-페닐렌디아민;
- [0120] · 아닐린 부류의 화합물, 예컨대 예를 들어, 제한없이, 아닐린, 및 오르토-, 파라- 및 메타-메틸아닐린;
- [0121] · 하이드라진 부류의 화합물, 예컨대 제한없이, 하이드라진 및 그 염, 하이드라진 하이드레이트, 하이드라진 설페이트, 하이드라진 카복실레이트, 하이드라진 하이드로클로라이드, 페닐하이드라진, 4-니트로페닐하이드라진, 및 2,4-디니트로페닐하이드라진, 또는 또한 아미노구아니딘 및 그 염, 예컨대 아미노구아니딘 하이드로젠카보네이트;
- [0122] · 하이드라지드 부류의 화합물, 예컨대 예를 들어, 제한없이, 카복실산의 하이드라지드 및 이들의 염, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산 및 말레산의 하이드라지드, 및 아디프산 및 석신산의 디하이드라지드, 우레아, 또는 우레아 및 하이드라진의 유도체, 예컨대 세미카바지드 또는 카보하이드라지드, 및 이들의 염;
- [0123] · 단독, 또는 모든 비율로의 이의 혼합물.
- [0124] 화학 제제는, 처리할 스트림 내로 그대로, 또는 용매 중의 용액으로, 예를 들어 아크릴산 중의 용액으로 도입된다.
- [0125] 화학 제제는, 고객의 요건을 충족시키기 위해 알데하이드 불순물 (특히 아크롤레인, 푸르푸랄알데하이드 및 벤즈알데하이드)이 충분히 제거된 빙 아크릴산의 품질이 얻어지게끔 최소량으로 도입된다. 일반적으로, 화학 제제는 처리할 매질 중에 존재하는 총 알데하이드에 대하여 0.5 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 몰 비로 첨가된다.
- [0126] 본 발명의 대안적인 형태를 도시하는 도 2를 참고하면, 마무리 컬럼(17)은 2개의 섹션((35) 및 (36))을 포함하는 분리 벽을 갖는 컬럼으로 대체되는데, 섹션(35)에는 탈수 컬럼으로부터의 최하단 스트림(3)이 공급되고, 폴리머 등급의 아크릴산의 스트림(5)은 섹션(36)으로부터 측면 스트림으로서 취출된다.
- [0127] 특히, 분리 벽은 컬럼의 최상단 부분과 연속되지 않으며; 이에 따라, 스트림(3)에 의해 도입된 가벼운 화합물은, 응축기(19)에서 기체 스트림(8)의 응축 후에 컬럼의 최상단에서 스트림(4)에 용이하게 배출될 수 있다.
- [0128] 이러한 분리 컬럼은 특히 Sulzer 및 Montz에 의해 판매되고 있다.
- [0129] 이 구현예에 따르면, 화학 처리 제제(22)는 통상적인 컬럼과 관련하여 상술된 다양한 방법에 따라, 마무리 컬럼의 섹션(35) 내로, 상기 컬럼의 공급 스트림(3)을 통하여, 또는 섹션(35)에서의 상기 컬럼의 공급 레벨과 이 섹션의 최하단 사이에 위치한 섹션의 레벨에서 도입된다.
- [0130] 이 마무리 컬럼으로부터의 최상단 스트림(8)은 응축기(19)에서 응축되고, 측면 스트림의 취출을 포함하는 분리 벽에 의해 한정된 섹션(36) 내에서 액체 환류물을 보장하도록 마무리 컬럼의 최상단에 부분적으로 다시 보내지며, 다른 부분(4)은 탈수 컬럼의 최하단 루프에서 리사이클된다. 이 구성에 따르면, 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 스트림의 측면 스트림의 취출은 기체 상에서 수행되며, 그 후 교환기(37)에서 응축되고, 중합 억제제, 예컨대 하이드로퀴논 메틸 에테르 (HQME)가 200 +/- 20 ppm의 함량으로 첨가된다. 유리하게는, 하나 이상의 중합 억제제가, 컬럼 최상단에서 환류물로서 다시 보내진 액체 혼합물 내로 도입된다. 대안적인 형태로, 폴리머 등급의 아크릴산의 스트림의 측면 스트림의 취출은 액체 상에서 수행될 수 있으며, 정제된 스트림이 교환기(37)에서 냉각된다. 이 경우에, HQME는, 폴리머 등급의 아크릴산 스트림 내 이 억제제의 농도가 220 ppm을 초과하지 않게 하는 양으로, 컬럼 최상단에서 환류물로서 다시 보내진 액체 혼합물 내로 도입된다.
- [0131] 본 발명의 제2 양상에 따르면, 알데하이드의 화학 처리용 제제는 탈수 컬럼(10) 및 마무리 컬럼(17)을 포함하는 정제 섹션 내로 도입되지 않으며, 액체 또는 기체 형태로 마무리 컬럼으로부터 측면 스트림으로서 취출된 다음, 교환기(37)에서 냉각 또는 응축된 스트림(5)은, 공업용 품질에 상응하는 정제 아크릴산의 스트림이다.

- [0132] 일부 구현예가 도 3 및 4에 도시되는 본 발명의 이러한 측면에 따르면, 폴리머 등급의 아크릴산을 제공하기 위한 공업용 아크릴산의 정제는, 최하단에 리보일러가 그리고 최상단에 응축기가 구비되어 있는 추가 정제 컬럼(21)(도 3), 또는 최하단에 리보일러가 그리고 최상단에 응축기가 구비된 2개의 정제 컬럼((29) 및 (21))(도 4)을 포함하는 추가 정제 섹션에서 수행된다.
- [0133] 도 3의 구성에서, 화학 처리 제제(22)가, 정제 컬럼(21)에 공급되는 공업용 아크릴산의 스트림(5) 내로 도입된다. 컬럼(21)에는 보일러(27)(이를 통해 컬럼 최하단 스트림의 일부가 컬럼 내로 다시 보내짐) 및 최상단 응축기(24)가 구비되어 있다. 정제된 최상단 스트림의 일부는 컬럼(21) 내로 환류물로서 다시 보내진다. 이 컬럼은 바람직하게는 감압 하에서 작동된다.
- [0134] 화학 처리 제제는 스트림(5) 중에 존재하는 알데하이드와 함께, 아크릴산으로부터 더욱 용이하게 분리될 수 있고 컬럼(21)으로부터의 최하단 스트림(28)에서 제거되는 무거운 반응 생성물을 형성한다. 이러한 무거운 생성물의 형성을 위한 반응에 의해 생성된 물은, 정제 컬럼(21)으로부터의 최상단 스트림 내 아크릴산과 함께 비말 동반(entrain)된다. 따라서 최상단 스트림(25)은, 물이 골칫거리인 불순물이 아닌 응용예에 대하여 의도된 폴리머의 제조에 필요한 품질 기준을 충족하는 빙(또는 폴리머 등급의) 아크릴산의 품질에 해당한다. 이것은 예를 들어, 부분 중화 및 중합에 앞서는 물에서의 사전 회석 단계를 사용하는, 초흡수제의 생산에 관한 경우이다.
- [0135] 도 4의 구성에서, 추가 정제는, 낮은 잔여 물 농도를 갖는 폴리머 등급의 아크릴산의 품질을 얻도록 2개의 연속적인 컬럼으로부터 출발하여 수행된다.
- [0136] 공업용 아크릴산(5)의 응축된 스트림은, 컬럼 최상단과 최하단 사이에 위치한 지점에서, 바람직하게는 컬럼(29)의 상부 절반에 위치한 단의 레벨에서, 제1 중간 증류 컬럼(29) 내로 도입된다.
- [0137] 화학 제제(22)의 도입은, 이 중간 컬럼(29)으로 공급되는 공업용 아크릴산의 스트림(5) 내로 또는 상기 컬럼의 공급과 컬럼 최하단 사이에 위치한 지점에서 수행된다. 알데하이드의 처리를 위한 반응에 의해 생성된 물은 컬럼(29)으로부터의 기체 최상단 스트림(30)과 함께 비말 동반되고, 이는 이후 부분적으로는 취출되고(스트림(32)), 부분적으로는 컬럼 내로의 환류물로서 다시 보내지기 전에, 교환기(31)에서 응축된다.
- [0138] 스트림(32)은 본질적으로 아크릴산으로 구성되고, 낮은 농도의 물을 함유한다. 이것은 공정 내로 업스트림에 다시 보내질 수 있거나, 예를 들어 에스테르를 생성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0139] 컬럼(29) 최하단에서 얻어진 스트림(33)은 보일러(34)를 통하여 컬럼 내로 부분적으로 다시 보내지며, 다른 부분은 제2 정제 컬럼(21)으로 공급된다. 이 정제 컬럼(21)의 최상단에서는 물이 제거된 폴리머 등급의 아크릴산 액체 스트림(25)이 얻어지고; 교환기(24)에서 응축된 후에, 이 액체 스트림의 일부는 컬럼(21) 내로 환류물로서 다시 보내진다. 형성된 무거운 생성물 및 무거운 억제제가 컬럼(21)으로부터 최하단 스트림(28)에서 제거된다.
- [0140] 2개의 정제 컬럼((29) 및 (21))은 바람직하게는 감압 하에서 작동된다.
- [0141] 정제 컬럼((21) 및 (29))은 다양한 구성으로 되어 있을 수 있다.
- [0142] 도 3 및 4에 예시된 2개 구현예의 컬럼(21)은 일반적으로 5 내지 30개의 이론 단, 바람직하게는 8 내지 20개의 이론 단을 포함하는 통상적인 증류 컬럼이다. 이 증류 컬럼은 리보일러 및 응축기와 조합된다.
- [0143] 도 4에 도시된 구현예의 정제 컬럼(29)은 일반적으로 1 내지 20개의 이론 단, 바람직하게는 5 내지 15개의 이론 단을 포함하는 통상적인 증류 컬럼이다. 이 증류 컬럼은 리보일러 및 응축기와 조합된다.
- [0144] 화학 처리 제제(22)가 탈수 컬럼 및 마무리 컬럼을 포함하는 정제 섹션 내로 도입되는 구현예와 마찬가지로, 처리할 스트림과 화학 제제의 혼합은, 이의 컬럼(21)(도 3) 또는 (29)(도 4) 내로의 도입 전에, 임의로는 중간 탱크에서 또는 직렬의 중간 탱크 그룹에서 수행될 수 있다.
- [0145] 마찬가지로, 오로지 2개의 연속적인 탈수 및 마무리 컬럼을 포함하는 그룹에서 수행된 정제의 특정 구현예의 예시에 따라, 정제된(공업용 등급의) 아크릴산의 측면 스트림의 취출 아래에 위치한 지점에서, 마무리 컬럼(17) 상에서 기체 상으로 측면 스트림의 제2 취출을 수행할 수 있다. 이 스트림은 마무리 컬럼의 최하단 스트림(9)에서 농축되는 무거운 부산물이 결핍된 에스테르 등급의 아크릴산에 상응하다. 이것은 유리하게는, 상이한 아크릴계 에스테르를 제조하기 위한 에스테르화 공정의 출발 물질로서 경제적으로 사용될 수 있다.
- [0146] 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법에서는, 고형물 형성 문제가 나타나지 않는 한편, 화학 처리 제제가 도입되는 아크릴산 스트림 중에 존재하는 아크롤레인에 대한 프루푸랄의 중량에 의한 농도 비가 특허 EP 1110940에 보여진 것들과 상이하여, 고체 폴리머의 생성이 회피될 수 있음이 명백하다. 이러한 설명에 구속되지 않으면서, 본 발

명자들은, 알데하이드의 화학 처리용 제제가 반응 부산물의 용해에 더욱 양호하게 적합한 조성을 갖는 미정제 아크릴산의 스트림 (오로지 2개의 증류 컬럼을 포함하는 플랜트에서 수행된 바람직한 구현예) 내로, 또는 통상적인 선행 기술의 방법에 따라 입수가 가능한 공업용 등급보다 더 양호한 품질의 공업용 아크릴산의 스트림 (추가 섹션에서의 공업용 아크릴산의 화학 처리를 갖는 구현예) 내로 최적으로 도입되는 것으로 여긴다.

- [0147] 모든 대안적인 형태의 본 발명에 따른 방법은, > 99 중량%, 바람직하게는 > 99.5 중량%의 아크릴산 함량을 가지며, 바람직하게는 < 10 ppm, 실제로 심지어 < 3 ppm의 총 알데하이드 함량을 포함하는, 빙 또는 폴리머 등급의 아크릴산을 제조할 수 있게 한다.
- [0148] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 폴리머 등급의 아크릴산은 마찬가지로 바람직하게는 하기 불순물 함량을 갖는다:
- [0149] 프로토아네모닌 < 5 ppm, 특히 < 3 ppm
- [0150] 말레산 무수물 < 100 ppm, 특히 < 50 ppm
- [0151] 비-페놀계 중합 억제제 < 10 ppm, 특히 < 3 ppm.
- [0152] 설명된 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 회수 방법을 수행하는데 적합화된 본 발명에 따른 플랜트는 적어도 하기를 포함한다:
- [0153] a) 하나의 탈수 컬럼;
- [0154] b) 상기 탈수 컬럼의 최하단에서 유체적으로 연결된 하나의 마무리 컬럼;
- [0155] c) 임의로는, 상기 마무리 컬럼에 측면으로 유체적으로 연결된, 적어도 하나의 증류 컬럼;
- [0156] d) 임의로는 중간 탱크를 포함하는, 도입, 혼합, 및 마무리 컬럼에 공급되는 탈수 컬럼 최하단 스트림에서의 화학 처리 제제의 반응을 위한 최적 조건을 보장하는 혼합 장치;
- [0157] e) 마무리 컬럼에 대한 측면 스트림을 취출하기 위한 적어도 하나의 시스템.
- [0158] 사용될 수 있는 혼합 장치로서, 임의로 중간 저장 탱크와 조합된, 교반식 또는 재순환식 용기, 또는 인라인 혼합기가 언급될 수 있다. 혼합 장치는, 특히 알데하이드 유형의 불순물과 화학 처리 제제의 반응이 고체의 침착을 야기하지 않으면서 가장 효과적하도록, 일반적으로 5분 내지 120분의 최소 체류 시간을 보장하고, 일반적으로 30℃ 내지 80℃의 최적 온도를 설정할 수 있게 한다.
- [0159] 본 발명의 또다른 주제는, 적어도 하기 단계를 포함하는 폴리머 등급의 (메트)아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0160] A) 적어도 하나의 (메트)아크릴산 전구물질을 기체-상 산화시켜, (메트)아크릴산을 포함하는 기체 반응 혼합물을 형성시키는 단계;
- [0161] B) 기체 반응 혼합물을 냉각시키는 단계; 및
- [0162] C) 냉각된 기체 반응 혼합물을 상기 정의된 (메트)아크릴산 회수 방법에 적용하는 단계.
- [0163] (메트)아크릴산의 전구물질은 아크롤레인 또는 메트아크롤레인일 수 있고, 재생가능 출발 물질로부터 유래될 수 있으므로, 생물기반의 (메트)아크릴산을 생성시킬 수 있다.
- [0164] 바람직하게는, (메트)아크릴산은 아크릴산이고, 아크릴산의 전구물질은 프로필렌의 촉매적 산화에 의해 얻어진 아크롤레인이다.
- [0165] 당해 기술의 지식에 따라 수행된 단계 A)의 산화 반응은, 일반적으로 280℃ 초과 온도에서 과열된 기체 반응 혼합물을 제공한다.
- [0166] 이 혼합물은, 유리하게는 단계 C)에 따라 공비 용매를 사용하지 않으면서 그리고 알데하이드를 제거하기 위한 화학 처리를 포함하는, (메트)아크릴산의 회수 방법에 적용하기 위해, 단계 B)에 따라 특히 250℃ 미만, 바람직하게는 190℃ 미만의 온도 아래로 냉각된다. 이는 탈수 컬럼에서 직접 냉각될 수 있거나, 탈수 컬럼의 엡스트림에 위치한 열 교환기를 사용하여 냉각될 수 있다.
- [0167] 본 발명에 따른 방법은, 위생 또는 케이블 생산 분야에 관하여 의도된 아크릴계 초흡수제, 또는 고순도 아크릴산 에스테르, 또는 또한 저 함량의 휘발성 유기 화합물을 포함하는 아크릴계 분산제 또는 응집제를 제조하는데 사용될 수 있는 폴리머 등급의 (메트)아크릴산 (또는 GAA)을 제공한다.

[0168] 본 발명을 지금부터 하기 실시예로 예시할 것이나, 이 실시예는 첨부된 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.

[0169] **실험 부분**

[0170] 백분율은 중량에 의한 백분율로 표시된다.

[0171] 하기 실시예에서, 하기 분석 방법을 사용하였다:

[0172] - UV 검출 및 외부 보정 (푸르푸랄, 벤즈알데히드, 말레산의 형태로 검정된 말레산 무수물, 아세트산 및 페노티아진)이 이루어지는, Waters에 의해 공급된 Atlantis DC18 컬럼 상에서의 고성능 액체 크로마토그래피.

[0173] - UV-가시광 분광법, 염화수은에 의해 촉매작용된, 에탄올/트리아클로로아세트산 매질 중에서 4-헥실레조르시놀과 아크롤레인의 반응 이후, 및 603 nm:아크롤레인에서 최대 흡광도를 보이는 청색 착색의 전개.

[0174] **실시예 1 (비교예)**

[0175] 선행 기술에 따른 방법을 설명하는데 ASPEN 소프트웨어를 사용한 모의실험을 사용하였다. 이것은 특히 특허 EP 2 066 613 B1에 기재된 방법이며, 이는 도 3에 도시된 대로 컬럼(17)으로부터 측면 스트림의 취출에 의해 정제 아크릴산의 스트림(5)을 제공한다.

[0176] 스트림의 유속, 온도, 압력, 및 주요 화합물에서의 조성이 하기 표에 제시되어 있다:

스트림 번호	1	14/15	3	11	8	5	6
유속 (kg/h)	70501	59058	49800	335709	37642	11000	1195
압력 (bar abs)	1.36	1.12	0.12	1.40	0.12	0.21	0.24
온도 (°C)	181	59	62	100	73	96	102
조성	중량 %						
비중축성 화합물	73.36%	87.56%	0.016%	0.014%	0.102%	0.058%	<0.001%
H ₂ O	8.51%	10.83%	4.40%	4.56%	5.86%	0.00%	0.00%
아크릴산	16.70%	0.26%	85.01%	84.54%	80.62%	99.81%	84.18%
아세트산	0.56%	0.65%	10.05%	10.41%	13.29%	0.05%	<0.001%
푸르푸랄	0.0051%	<0.001%	0.0112%	0.0105%	0.0052%	0.0142%	0.1690%
벤즈알데하이드	0.0085%	<0.001%	0.0154%	0.0142%	0.0049%	0.0082%	0.4141%
아크롤레인	0.1976%	0.2341%	0.0280%	0.0287%	0.0371%	<0.001%	<0.001%
말레산+무수물	0.15%	<0.001%	0.23%	0.21%	0.03%	0.04%	7.11%
아크릴산 이량체	0.12%	0.00%	0.16%	0.14%	<0.001%	<0.001%	6.79%

[0177]

[0178] 이 표에서, 아크롤레인에 대한 푸르푸랄의 중량에 의한 농도 비가 스트림(3)에서는 3 월전 미만이며, 컬럼(17)으로부터 측면 스트림을 취출하여 얻어진 정제 아크릴산 (스트림 5) 의 품질은 폴리머 등급의 아크릴산 품질을 요구하는 적용에서 사용하기에 충분한 품질의 것이 아님이 명백하다. 특히, 푸르푸랄 및 벤즈알데하이드 및 말레산/무수물의 농도는, 사용자의 요청에 상응하는 고분자량을 갖는 폴리머를 생산하기에는 너무 높다.

[0179] **실시예 2 (기준)**

[0180] 외부 유기 용매를 사용하지 않은 아크릴산 정제 방법의 탈수 컬럼의 최하단에서 얻어진 매질을 대표하는 합성 혼합물을 제조한다. 이 합성 스트림은 하기 조성을 갖는다: 아크릴산 (85.20%), 아세트산 (10%), 물 (4.4%), 아크롤레인 (0.03%), 푸르푸랄 (0.011%), 벤즈알데하이드 (0.015%), 말레산 무수물 (0.2%), 페노티아진 (0.1%) 및 하이드로퀴논 (0.05%).

[0181] 이 혼합물 250 g을 둥근 바닥 유리 플라스크 내로 도입시키고, 증류된 분획의 대략 80%가 수집되도록 혼합물을 30 mbar의 압력 하에 90℃ 의 온도에서 회전 증발기에서 증류시킨다.

[0182] 증발 후에, 201 g의 무색의 그리고 투명한 증류액을 수집하고, 이 증류액은 분석 결과 0.01% 푸르푸랄, 0.01% 벤즈알데하이드, 0.03% 아크롤레인 및 0.15% 말레산/무수물을 함유함을 나타낸다.

[0183] 이 시험의 결과는, 분리 단 없는 플래쉬 증류 조건 하에서의 불순물의 분포를 반영한다. 이것은 알데하이드의 처리를 위한 화학 제제의 존재 하에서 수행된 하기 시험에 대한 기준으로 작용한다.

[0184] **실시예 3 (본 발명에 따름)**

[0185] 200 g의 동일한 합성 혼합물로부터 출발하되 이번에는 0.35 g의 하이드라진 하이드레이트를 첨가하여, 시험 2와 동일한 처리를 반복한다. 또한, 혼합물을 먼저 대기압에서 60분 동안 40℃가 되게 한 다음, 30 mbar의 압력 하

에 90℃ 의 온도에서 회전 증발기에서 증류시킨다.

[0186] 154 g (77%)의 무색의 그리고 투명한 증류액을 회수하는데, 이 증류액은 분석 결과 1 ppm 미만의 푸르푸랄, 1 ppm 미만의 벤즈알데하이드, 1 ppm 미만의 아크롤레인 및 1 ppm 미만의 말레산/무수물을 함유함을 나타낸다.

[0187] 증발 후 수집된 비증류된 잔여물은 투명하고 고체 침착물을 갖지 않는다.

[0188] **실시예 4 (본 발명에 따름)**

[0189] 200 g의 시험 2에 기재된 합성 혼합물로부터 출발하되 이번에는 0.31 g의 아미노구아니딘 비카보네이트를 첨가하여, 시험 3과 동일한 처리를 반복한다.

[0190] 증발 후에, 152 g (76%)의 무색의 그리고 투명한 증류액을 수집하는데, 이 증류액은 분석 결과 1 ppm 미만의 푸르푸랄, 1 ppm 미만의 벤즈알데하이드, 1 ppm 미만의 아크롤레인 및 48 ppm 의 말레산/무수물을 함유함을 나타낸다.

[0191] 증발 후 수집된 비증류 잔여물은 투명하고 고체 침착물을 갖지 않는다.

[0192] **실시예 5 (본 발명에 따름)**

[0193] 200 g의 시험 2에 기재된 합성 혼합물로부터 출발하되 이번에는 0.47 g의 메타-페닐렌디아민을 첨가하여, 시험 3과 동일한 처리를 반복한다.

[0194] 증발 후에, 157 g (78%)의 무색의 그리고 투명한 증류액을 수집하는데, 이 증류액은 분석 결과 1 ppm 미만의 푸르푸랄, 3 ppm 의 벤즈알데하이드, 1 ppm 미만의 아크롤레인 및 7 ppm 의 말레산/무수물을 함유함을 나타낸다.

[0195] 증발 후 수집된 비증류 잔여물은 투명하고 고체 침착물을 갖지 않는다.

[0196] 실시예 3, 4 및 5는, 용매의 첨가 없이 회수/정제 방법에 따라 얻어진 탈수 컬럼 최하단 생성물을 대표하는 스트림으로부터 출발하여, 화학 제제를 사용한 처리에 의해 추가 증류 단계 없이 폴리머 등급의 아크릴산 품질을 얻을 수 있음을 보여준다.

[0197] **실시예 6 (기준)**

[0198] 유기 용매를 사용하지 않는 아크릴산의 정제 방법의 탈수 컬럼의 최하단에서 얻어진 매질을 대표하는 합성 혼합물을 제조한다. 이 합성 스트림은 하기 조성을 갖는다: 아크릴산 (84.6%), 아세트산 (9.7%), 포름산 (0.1%), 물 (4.3%), 아크롤레인 (0.027%), 푸르푸랄 (0.010%), 벤즈알데하이드 (0.015%), 말레산 무수물 (0.20%) 및 페노티아진 (0.1%).

[0199] 이 합성 혼합물을 일정 레벨로 유지된 500 ml 유리 반응기 내로 289 g/h의 유속으로 계속해서 도입하고, 일정하고 강한 교반 하에 50℃에서 가열한다. 반응기에서 조절된 온도는 50℃에서이고, 혼합물의 이러한 교반 탱크 내 체류 시간은 1시간이다.

[0200] 반응기로부터 배출되는 반응 혼합물을, 전기 저항에 의해 가열된 열사이폰 리보일러 (thermosiphon reboiler)에 공급한다.

[0201] 345 hPa의 압력 하에 101℃의 온도에서 리보일러에서 작업된 플래쉬 증류 조건 하에서, 공급 스트림의 90%를 나타내는 최상단 스트림을 증류시킨다.

[0202] 최상단 스트림의 분석은 113 ppm의 푸르푸랄의 농도를 나타내며 최하단 스트림은 163 ppm의 푸르푸랄을 포함한다. 명백한 오염이 관찰되지 않는다.

[0203] 이 실시예는, 알데하이드와 반응하는 화학 첨가제의 부재 하에서 푸르푸랄이 최상단 스트림과 최하단 스트림 사이에서 나뉘지며, 최상단 스트림의 품질이 만족스럽지 않음을 보여준다.

[0204] **실시예 7 (본 발명에 따름)**

[0205] 실시예 6에 기재된 실험을, 알데하이드를 제거하기 위한 처리제의 존재 하를 제외하고는 동일한 조건 하에서 또 다시 수행한다.

[0206] 실시예 6과 동일한 조성을 갖는 합성 혼합물을 235 g/h의 유속으로 50℃에서 가열된 반응기 내로 계속해서 도입한다. 0.78 g/h의 하이드라진 하이드레이트를 또한 이 반응기 내로 도입한다. 혼합물의 반응기 내 체류 시간은 1시간이다. 첨가된 화학 제제의 양은, 처리할 매질 중에 존재하는 알데하이드의 함계에 대하여 2의 물 비에 상

응한다.

[0207] 반응기로부터 배출되는 반응 혼합물을 276 hPa의 압력 하에서 열사이폰 리보일러에 공급한다. 플래쉬 증류에 후속하여, 응축 이후 219 g/h의 액체 증류액 (보일러에 공급되는 스트림의 93%) 및 16 g/h의 최상단 스트림이 얻어진다.

[0208] 최상단 스트림의 분석 후에, 푸르푸랄 (비등점과 관련하여 이것이 아크릴산에 가장 근접하기 때문에, 분리하기 가장 어려운 불순물임)의 농도는 1 ppm이다.

[0209] 이 혼합물에서, 공급 스트림 내 푸르푸랄/아크롤레인의 농도 비는 0.4이다. 이 비가 명백하게 특허 EP 1 110 940에서 최적인 것으로 명시된 3 내지 100의 구간 밖에 놓여 있다 하더라도, 이 실시예는 푸르푸랄의 제거가 효과적임을 보여준다. 또한, 장치에서 명백한 오염은 관찰되지 않는다.

[0210] 실시예 8 (본 발명에 따름)

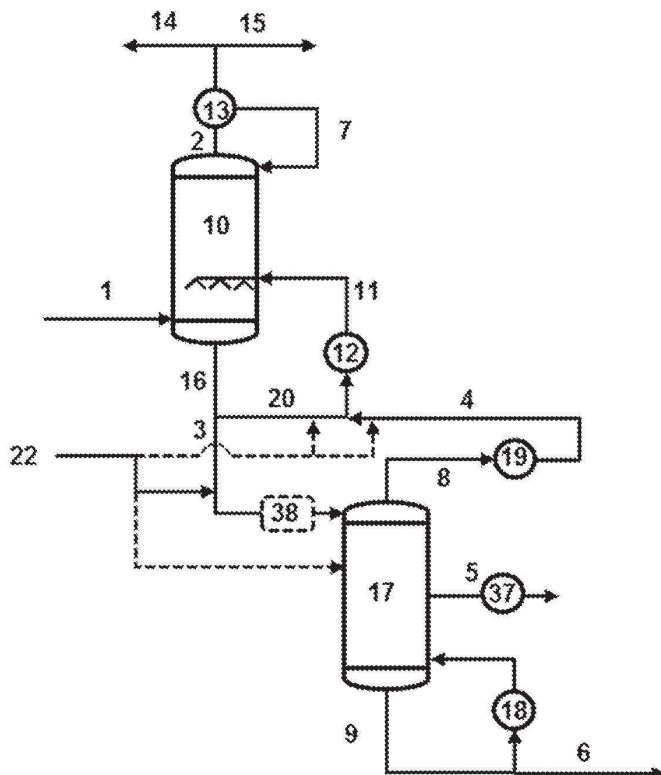
[0211] 실시예 7에 기재된 실험을, 반응기 내로 도입된 화학 처리 제제가 (알데하이드 불순물이 걸썩된) 빙 아크릴산 증에서 제조된 아미노구아니딘 비카보네이트의 20% 용액인 것을 제외하고는, 동일한 조건 하에서 또다시 수행한다.

[0212] 실시예 7과 동일한 조성을 갖는 합성 혼합물 (235 g/h) 및 알데하이드의 처리를 위한 화학 제제의 용액 (11.8 g/h)을, 1시간의 체류 시간으로 50℃에서 유지된 반응기 내로 강하게 교반시키면서 도입한다. 첨가된 화학 제제의 양은, 처리할 매질 중에 존재하는 알데하이드 함계에 대하여 2.2의 물 비에 상응한다. 반응기로부터 추출된 반응 혼합물을 315 hPa 하에 101℃의 온도에서 작동된 리보일러에 공급물로서 보낸다. 공급 스트림의 84%에 상응하는 최상단 스트림을 증류시킨다.

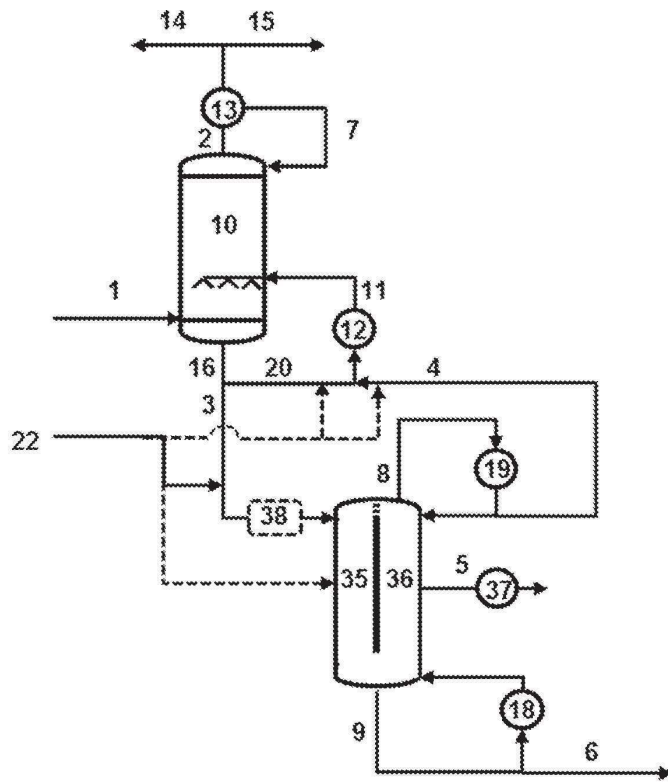
[0213] 분석 후, 최상단 스트림은 1 ppm의 푸르푸랄을 포함한다. 장비 품목에서의 유의한 오염은 관찰되지 않는다.

도면

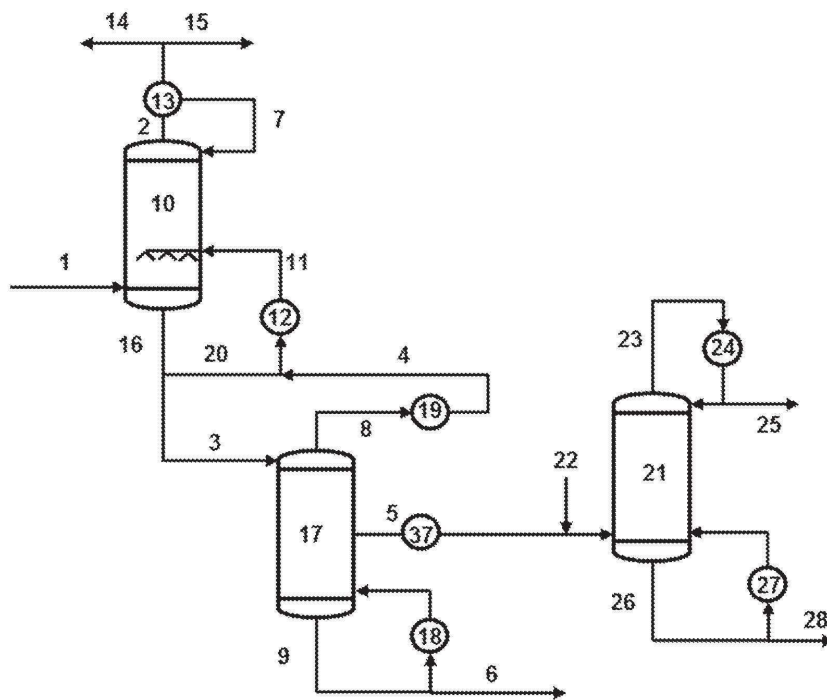
도면1



도면2



도면3



도면4

