

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁵
C07C 57/04(45) 공고일자 1991년04월08일
(11) 공고번호 특1991-0002222

(21) 출원번호	특1988-0007744	(65) 공개번호	특1989-0006556
(22) 출원일자	1988년06월25일	(43) 공개일자	1989년06월14일
(30) 우선권 주장	253808/87 1987년10월09일 일본(JP) 254687/87 1987년10월12일 일본(JP) 022921/88 1988년02월04일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이도오아쓰가가구 가부시끼가이샤 미시마 마사요시 일본국 도요교도 지요다구 가스미가세끼 3쵸메 2방 5고가부시끼가이샤 구라레이 나까무라 히사오 일본국 오까야마췰 구라시끼시 사까즈 1621반췰		
(72) 발명자	구라가노 모리마사 일본국 오오사까췰 사까이시 신히노오다이 2-2-1-418 이소베 다께시 일본국 오오사까췰 다까이시시 아야조노 7-4-33 우에다 노부따까 일본국 오오사까췰 다까이시시 아야조노 7-4-33 고시베 미노루 일본국 오오사까췰 사까이시 신히노오다이 1-3-16 세자끼 요시히로 일본국 오오사까췰 이즈미시 야요이췰 3-2-12-302 세가와 히로조 일본국 니이가따췰 기따관바라군 나까조췰 교와마췰 2-1 요구췰 가쓰지 일본국 니이가따췰 기따관바라군 나까조췰 교와마췰 2-5A-515 이까라시 렌스께 일본국 니이가따췰 기따관바라군 나까조췰 한야마 110-10		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

심사관 : 김동수 (책자공보 제2252호)

(54) 메타크릴산의 정제방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

메타크릴산의 정제방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 정제 방법을 실용화하는데 유용한 장치의 한 예이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1 : 제일증류컬럼

2 : 처리탱크

3 : 제이증류컬럼

4 : 조 메타크릴산의 공급라인

5 : 꼭대기 증류분의 방출라인

6 : 고비점 생성물의 방출라인

7 : 증류컬럼의 농축부로부터의 발취라인 8 : 화합물의 공급라인

9 : 처리 생성물의 안내라인

10 : 정제된 메타크릴산의 증류라인

11 : 고비점 잔액용 방출라인

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 이소부틸렌등의 기상 촉매 산화에 의해 수용액으로 얻어지는 조 메타크릴산으로부터 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

이소부틸렌, 삼차 부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드를 일단 또는 이단 반응에 따라 증기의 존재하에 분자 산소로 촉매 산화시켜 메타크릴산을 제조하는 방법으로는, 예를 들면 미합중국 특허 제4,001,317호, 4,301,031호등에 기재된 촉매반응, 각종 문헌에 기재된 정제 및 회수방법 및 공정을 포함하여 다수의 제안이 이루어져 왔었다. 이러한 방법으로 얻은 반응기체는 목적 생성물인 메타크릴산 이외에 부산물, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말레산, 시트라콘산, 벤조산, 톨루산 및 테레프탈산 같은 카르복실산 및 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 메타크롤레인, 벤즈알데히드, 톨루알데히드 및 푸르푸랄 같은 알데히드를 함유한다. 이러한 불순물중 대부분은 추출 또는 증류 같은 공지의 정제법에 의해 제거할 수 있다. 그러나 미량으로 포함되어 있는 불순물을 제거하기는 어렵다. 예를 들면, 말레산, 시트라콘산 및 알데히드를 완전히 제거하기는 어렵다. 특히 알데히드가 포함되어 있는 경우에는 자외선 영역에서 흡수가 관찰되며, 많은 경우에 중합 반응시에 중합 반응이 억제되어 더 긴 반응시간이 요구되고 생성된 중합체가 변질되는 것과 같은 불편한 문제점이 발생한다.

알데히드가 함유되어 있는 메타크릴산으로부터 알데히드를 제거하는 방법으로는 히드라진, 에틸렌디아민, 아닐린 또는 폴리아민 같은 아민을 첨가하는 방법(일본국 특허출원 공개 제23017/1977호), 에틸렌 글리콜을 첨가하는 방법(일본국 특허출원 공개 제128336/1983호), 중아황산염을 첨가하는 방법(일본국 특허출원 공개 제252446/1985호), 메르캅탄을 첨가하는 방법(일본국 특허출원 공개 제6635/1985호), 레조르신, 피로갈롤 또는 α -나프톨을 첨가하는 방법(일본국 특허출원 공개 제130546/1985호)등이 공지되어 있다.

그러나, 상술한 아민의 사용에 의하면 알데히드의 제거가 충분히 효과적으로 행해지지 않을뿐만 아니라, 더우기 처리후에 행하는 증류단계에서 중합반응을 유발하는 경향이 있다. 글리콜, 중아황산염 및 메르캅탄은 강력한 제거효과를 나타내지 못하기 때문에 반드시 다량으로 첨가해야만 하는데, 그럼으로써 이러한 첨가제가 이차적인 오염의 원인이 되거나 또는 메타크릴산의 반응 손실의 원인이 된다. 한편, 레조르신 같은페놀은 황산 또는 염산 같은 강산성 물질이 공존하는 경우에만 제거 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 이들은 조작을 복잡하게 하고, 실용화하기 위해서는 고품질 물질의 선택을 요한다.

그러므로 본 발명의 첫째 목적은 첨가된 물질에 의한 이차오염이 없이 그리고 실용하기 위한 고품질 물질의 선택을 행할 필요없이, 이소부틸렌 같은 4탄소원자의 화합물의 기상 촉매 산화에 의해 얻어지는 조 메타크릴산에 미량으로 함유되어 있는 이 염기산 및 알데히드를 쉽게 제거할 수 있게 하는 메타크릴산의 정제방법을 제공하는 것이다.

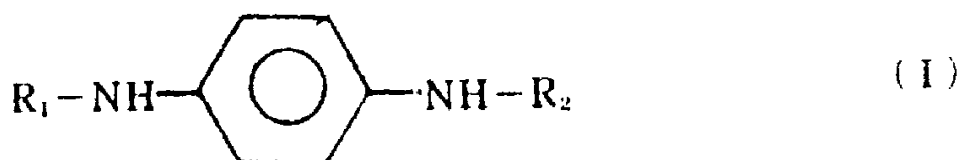
본 발명의 두번째 목적은 상술한 조 메타크릴산의 정제단계보다 더 효과적인 정제단계를 제공하는 것이다.

본 발명의 세번째 목적은 증류된 메타크릴산이 덜 착색되고 잔액에 불용성 물질이 덜 형성되는 것을 특징으로 하는 정제 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 첫째 목적은 이소부틸렌, 삼차 부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드의 기상 촉매 산화에 의해 얻은 조 메타크릴산을 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔 및 2,4-디아미노디페닐아민으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 처리하고, 이렇게 처리한 메타크릴산을 증류함으로써 달성할 수 있다.

본 발명의 두번째 목적은 산화에 의해 얻은 조 메타크릴산을 미리 증류 컬럼에서 증류하고, 증류 컬럼의 농축부의 중간단에서 발취한 분획을 상술한 적어도 하나의 화합물로 처리한 후에 이렇게 처리한 분획을 증류함으로써 달성할 수 있다.

본 발명의 세번째 목적은 상술한 적어도 하나의 화합물로 처리한 조 메타크릴산 또는 분획을 하기 일반식(I)로 나타내지는 적어도 하나의 p-페닐렌디아민의 존재하에 증류함으로써 달성할 수 있다.



[상기 식중, R₁은 수소원자 또는 C₃~C₆-알킬, 페닐, p-톨릴, p-메톡시페닐 또는 β -나프틸기를 나타내고, R₂는 수소원자 또는 페닐, p-톨릴 또는 β -나프틸기를 나타낸다].

메타크릴산은 통상적으로 단일 촉매층 또는 이 촉매층내에서 이소부틸렌, 삼차 부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드를 촉매산화시켜 얻는다. 이러한 방법에서는, 메타크릴산을 함유하는 반응 생성물 기체를 냉각 및 응축시켜 수집한 수용액으로부터 용매를 이용하여 메타크릴산을 추출해내고, 그 후에 추출 용매를 분리하는 단계, 가벼운 증류물을 분리하는 단계 및 무거운 증류물을 분리

하는 단계를 함유하는 증류방법에 의해 정제한다.

본 발명의 방법에 따라 처리되는 조 메타크릴산은 상술한 단계중 어느 하나에 의해 얻어지는 조 메타크릴산일 수 있다. 즉, 본 발명은 메타크릴산의 수용액, 메타크릴산을 함유하는 추출액, 추출용매 및 가벼운 증류물을 제거한 후 얻어진 메타크릴산, 및 무거운 증류물을 제거하여 얻어진 메타크릴산 같은 모든 조 메타크릴산에 적용할 수 있다. 그러나 가장 적은 분율의 첨가제에 의해 최대의 제거효과를 얻기 위해서는 본 발명을 가벼운 증류물을 제거한 후 얻어지는 메타크릴산에 적용하는 것이 바람직하다. 즉, 아세트산, 아크릴산, 프로피온산 및 이소부티르산 같은 저 비점 생성물을 제거한 후 얻은 메타크릴산, 또는 잔액인 말레인, 중합 억제제, 중합체 및 다른 고비점 생성물을 제거한 후에 최종 분별하고자 하는 메타크릴산에 본 발명을 적용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 구현에로서는, 최대 제거 효과를 얻기 위해서 보다 적은 알데히드를 함유하는 메타크릴산 분획을 사용하는 것이 바람직하다. 이 목적을 위해서는 예를 들면 추출용매 및 가벼운 증류물을 제거한 후에 얻어진 메타크릴산으로부터 무거운 증류물을 제거하기 위해 사용되는 증류 컬럼의 농축부의 중간 단으로부터 발취해낸 메타크릴산 분획에 본 발명을 적용하는 것이 바람직하다. 증류 컬럼의 농축부의 중간 단에서 발취해낸 분획은 일반적으로 증류 컬럼의 꼭대기에서 얻은 분획과 비교해볼때 알데히드 함량의 면에서 50%가 감소되어 있으며, 본 발명의 방법에 의해 가공하고자 하는 조 메타크릴산으로서 가장 적절하다. 증류 컬럼의 꼭대기에서 얻은 메타크릴산은 있는 그대로 메틸 메타크릴레이트의 제조 원료로 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용된 용어 "증류 컬럼의 농축부의 중간단"에 있어서, 증류 컬럼의 공급구 위의 구획은 "농축부"로 불리우며 중간단은 증류 컬럼의 꼭대기의 공급구, 예를 들면 공급라인 사이에 증류 컬럼의 꼭대기로부터 공급구, 예를 들면 증류 컬럼의 공급라인 4를 향하여 아래로 1/4~3/4 높이, 바람직하게는 꼭대기로부터 아래로 약 1/2되는 높이에 위치한다.

본 발명에 있어서, m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔 또는 2,4-디아미노디페닐아민은 메타크릴산에 함유되어 있는 불포화 이염기산에서 유래된 카르복실산기 및 알데히드를 기준으로 하여 적어도 동물량, 바람직하게는 적어도 2배 몰량, 가장 바람직하게는 적어도 3배 몰량으로 사용할 수 있다. 메타크릴산의 제조 단계에서 실제 용액에 미량으로 함유되어 있는 각종 불순물을 정확하게 분석하는 것은 어렵다. 첨가제의 양은, 본 발명에 따라 가공되는 메타크릴산을 분리 및 정제하는 단계에 따라 다양한긴 하지만, 첨가제는 일반적으로 모두 정량적으로 분석할 수 있는, 불포화 이염기산에서 유래된 카르복실산기 및 알데히드를 기준으로 하여 3~10배 몰량으로 사용될 수 있다.

메타크릴산을 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔 또는 2,4-디아미노디페닐아민으로 처리하는 것은 이들을 실온에서 단순히 혼합함으로써 행할 수 있다. 그러나 반응처리를 단시간내에 완료하기 위해서는 50 내지 100°C 범위의 온도에서 이들을 가열하는 것이 바람직하다. 처리시간이 통상적으로 1분 내지 60분이지만, 상기 화합물이 첨가된 메타크릴산을 통상적으로 다음 증류 단계에서 가열하기 때문에, 이러한 독립된 가열 단계는 생략할 수 있다. 그러므로, 처리는 간단한 방법에 의해, 예를들면 소정량의 상기 화합물을 메타크릴산용 증류 컬럼에 공급하고자 하는 공급액, 증류기 액 또는 컬럼의 내부에 가함으로써 행할 수 있다.

메타크릴산의 증류에 있어서, 중합을 방지하기 위해 중합 억제제를 사용하는 것이 널리 실용화되어 있다. 특히, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 페노티아진등이 공지되어 있다. 불순물을 제거하기 위한 본 발명의 방법에 있어서, 이러한 통상의 중합 억제제를 사용하면, 경우에 따라 증류중에 중합화가 일어날 수 있다. 가공하고자 하는 원액, 사용하고자하는 중합 억제제, 증류 컬럼의 구조, 증류 컬럼의 조작 조건 및 조작 방법에 따라, 중합된 물질이 증류컬럼 및/또는 증류기 액내에 발생하여 장기간의 연속 증류를 행할 수 없게 될 수도 있다. 본 발명자들은 여기에 대해 더 연구를 행하였다. 결과로서, 일반식(1)로 나타내지는 적어도 하나의 p-페닐렌디아민을 조합하여 사용하면 기상 촉매 산화에 의해 얻어진 메타크릴산을 본 발명에서 지정한 화합물로 처리하는데 있어서 중합을 방지하는데 뛰어난 효과를 나타낸다는 것을 발견하였다.

본 발명에서 중합 억제제로서 유용한 일반식(1)의 p-페닐렌디아민의 특별한 예로는, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N, N'-디톨릴-p-페닐렌디아민, N, N'-디-β-나프틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-톨릴-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민, N-(p-메톡시페닐)-p-페닐렌디아민, 4-아미노디페닐아민 및 p-페닐렌디아민을 언급할 수 있다. 사용하고자하는 이들 중합 억제제의 양은 이용되는 조건에 따라 다르다. 이들은 증류컬럼에 공급되는 메타크릴산 또는 그의 용액을 기준으로 하여 0.005~1.0중량%, 바람직하게는 0.01~0.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 덧붙여, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 페노티아진 같은 공지된 중합 억제제와 조합하여 사용해도 문제점이나 불편한 점이 발생하지 않는다.

본 발명의 바람직한 구현예에서 채용된 단인 조 메타크릴산과 지정된 화합물 사이의 처리단은 하기에서 제1도와 관련하여 보다 상세히 설명된다.

가벼운 증류물, 추출 용매등이 제거되어 있는 조 메타크릴산을 고비점 성분을 제거하기 위해 사용되는 제일 증류 컬럼 1에 공급라인 4를 통하여 공급한다. 제일 증류 컬럼 1에서, 일부는 컬럼의 꼭대기로부터 증류되어 나오고, 다른 부분은 농축부의 중간단으로부터 증류되어 나오고, 나머지 부분은 컬럼의 바닥으로부터 고비점 성분으로서 방출된다. 꼭대기에서 나온 분획을 라인 5를 통해 다음의 에스테르화 단계로 전달하고, 컬럼 1의 농축부의 중간단에서 발취된 분획을 라인 7을 통해 처리 탱크 2로 공급하고, 본 발명에서 지정한 화합물로 처리한 후에, 라인 8을 통하여 예를 들면 용해된 형태로 고품질 메타크릴산에 공급하고, 생성된 혼합물을 제이 증류 컬럼 3에 공급한다. 제이 컬럼 3에서는 알데히드등이 제거된 정제된 메타크릴산은 꼭대기로부터 증류되어 나오며, 알데히드등과 반응한 특정 화합물, 예를 들면 m-아미노페놀 및 미반응 물질은 바닥으로부터 고비점 성분과 함께 잔액으로서 방출된다.

[실시예 1]

이소부틸렌을 기상 촉매 산화시킨다. 증류액을 냉각하고, 응축시키고 수집한다. 이렇게 얻어진 메타

크릴산의 수용액을 티크너로 처리하고, 부산물 고체를 분리한다. 그후에, 메타크릴산을 헥산으로 추출한다. 추출액으로부터 헥산 및 저비점 성분을 증류 제거함으로써 표 1에 기술된 조 메타크릴산을 수득한다. m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔 및 2,4-디아미노디페닐아민을 각각 조 메타크릴산중의 말레산으로부터 유래된 카르복실산과 조 메타크릴산중의 푸르푸랄 및 벤즈알데히드로부터 유래된 알데히드의 합계의 7배 몰량으로 첨가한다. 동일한 조건하에서 배치 증류를 행한다. 증류된 각 메타크릴산중의 불순물의 함량을 표1에 나타내었다. 말레산 및 푸르푸랄에 있어서는 실질적으로 100%의 제거가 달성되고, 벤즈알데히드에 있어서는 적어도 97%의 제거가 달성된 것이 확인된다.

[표 1]

불순물 함량(단위 : ppm)

불 순 물	조 메타 크릴산	첨 가 제				
		무	m-아미노페놀	m-페닐렌 디아민	2,4-디아미노 톨루엔	2,4-디아미노 디페닐아민
아세트산	30	55	50	40	50	40
아크릴산	70	80	75	75	80	60
이소부티르산	450	510	510	500	520	450
말레산	25	20	≤1	≤1	≤1	≤1
푸르푸랄	40	45	≤1	≤1	≤1	≤1
벤즈알데히드	130	90	5	≤1	≤1	5
다른 카르보닐 화합물	80	50	5	5	5	5
중합 억제제	2170	60	65	60	60	65
고비점 화합물	670	410	260	210	280	250
비휘발성 성분	2300	0	0	0	0	0
물	600	900	800	900	900	600
흡광도(-logT)		0.860	0.027	0.025	0.028	0.036

증류된 메타크릴산의 착색

증류된 각각의 메타크릴산의 흡광도(10mm두께 유리 셀을 이용하여 350nm에서 -logT로 환산하여 측정)도 표1에 나타내었다. 표는 본 발명에서 지정된 각각의 화합물로 처리함으로써 착색이 현저히 개선된 것을 시사한다.

[실시예 2]

삼차 부탄올을 기상 촉매 산화시키고, 실시예 1과 동일한 방법으로 메타크릴산의 추출액을 얻는다. 추출액으로부터 추출용매를 증류제거하여 얻은 조 메타크릴산은 50ppm의 말레산, 110ppm의 푸르푸랄 및 140ppm의 벤즈알데히드를 함유한다. 10kg의 조 메타크릴산에 10g의 2,4-디아미노톨루엔을 가하고, 생성된 혼합물을 감압하에 증류하여 저 비점 성분을 제거함으로써 8.7kg의 잔액을 얻는다. 잔액이 소량의 고체물질을 형성하기 때문에, 고체 물질을 여거한다. 여액을 20단 옴러서(Oldershaw) 컬럼에서 0.5의 환류비로 연속 증류시켜 7.6kg의 메타크릴산을 최종 생성물로써 수득한다. 최종 생성물중에 함유되어 있는 불순물함량은 가스크로마토그래피 및 액체크로마토그래피의 검출 한계보다 적다. 반면에 첨가제를 전혀 가하지 않고 상기 방법에 따라 실시하여 얻은 메타크릴산은 25ppm의 말레산, 90ppm의 푸르푸랄 및 100ppm의 벤즈알데히드를 함유한다.

[실시예 3]

삼차 부탄올 및 분자 산소를 산화 촉매의 존재하에 기상 촉매 반응시키고 생성된 고온 반응 생성물 기체를 급랭하여 메타크릴산의 수용액을 얻는다. 메타크롤레인 같은 가벼운 증류물을 수용액으로부터 제거한후, 메타크릴산을 헥산으로 추출한다. 추출액으로부터 헥산 및 저비점 성분을 증류제거하여, 표2에 나타난 조 메타크릴산을 얻는다. 제1도에서 나타난 유통도를 따라 조 메타크릴산을 정제한다. 동시에, 증류컬럼 및 처리탱크의 개요를 표3에 요약한다.

꼭대기 온도 95℃, 압력 60mmHg 및 환류비 0.5에서 조작되는 제일 증류컬럼 1에 조 메타크릴산을 20kg/hr의 속도로 공급한다. 꼭대기로부터 12kg/hr의 속도로 증류되어 나오는 메타크릴산을 메틸 메타크릴레이트 제조용 원료로서 다음의 에스테르화 단계(도면에서 나타내지 않았음)로 옮긴다. 분획을 농축부의 중간단으로부터 6kg/hr의 속도로 발취해내고 처리 탱크 2에 공급한다. 고순도 메타크릴산에 용해시킨 1중량%의 m-페닐렌디아민 및 1중량%의 N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민을 함유하는 용액을 60℃로 조정한 처리 탱크 2에 0.3kg/hr의 속도로 충전한다. 그후에, 처리 혼합물을 제이 증류컬럼 3에 6.3kg/hr의 속도로 옮기고, 농축부의 중간단에는 유래된 분획의 처리를 약 30분간 행한다. 제일 증류컬럼 1과 비슷하게, 제이 증류컬럼 3을 꼭대기 온도 95℃, 압력 60mmHg 및 환류비

0.5에서 작동시켜 정제된 메타크릴산을 꼭대기로부터 4.3kg/hr의 속도로 얻는다. 한편, 알데히드등과 반응한 m-페닐렌디아민 및 고비점 성분을 바닥으로부터 2.0kg/hr의 속도로 얻는다. 표2는 조 메타크릴산, 제일 증류컬럼의 꼭대기 증류분, 농축부의 중간단에서 발취해낸 분획 및 제이 증류컬럼의 꼭대기 증류분의 성분뿐만 아니라 꼭대기 증류분 및 분획의 흡광도를 나타낸다. 제일 증류컬럼의 농축부의 중간단에서 발취해낸 메타크릴산은 알데히드를 저 농도로 함유하며, 따라서 소량의 m-페닐렌디아민으로 연속 처리하여 그의 착색을 현저히 개선한다.

[실시예 4]

실시예 3의 방법을 반복 실시하되, 고순도 메타크릴산에 용해시킨 1중량%의 m-페닐렌디아민을 1중량%의 m-아미노페놀로 바꾼다. 제이 증류컬럼의 꼭대기 증류분에 대하여 흡광도를 측정한다. 결과로서, 0.03의 -logT를 갖고 착색에서 개선된 정제된 메타크릴산이 얻어진다.

[표 2]

(단위 : ppm)

불 순 물	조 메타크릴산	제일 증류컬럼		제이 증류컬럼의 꼭대기 증류분
		꼭대기 증류분	농축부의 중간단 분획	
아세트산	30	50	30	40
이소부티르산	450	500	300	320
아크릴산	70	100	80	90
말레산	25	25	25	≤1
푸르푸랄	40	50	25	≤1
벤즈알데히드	130	120	50	5
다른 카르보닐 화합물	80	70	10	≤1
중합 억제제	2170	50	50	60
고비점 성분	670	100	120	80
비휘발성 성분	2300	0	0	0
물	500	700	400	550
흡광도(-logT)		0.30	0.15	0.03

[표 3]

	제일 증류컬럼	처리탱크	제이 증류컬럼
형식	충전컬럼	교반혼합조	충전컬럼
규격	6B×16m	5l	6B×14m
재질	SUS 316	SUS 316	SUS 316
농축부	6m 크기, 폴링으로 충전 3m 높이의 중간단에 발취구	-	4m 크기, 폴링으로 충전
회수부	6m 크기, 폴링으로 충전	-	4m 크기, 폴링으로 충전

[비교예 1]

실시에 3의 방법을 반복 실시하되, m-페닐렌디아민을 아닐린으로 대체한다. 제이 증류컬럼의 꼭대기 증류분에 대하여 흡광도를 측정한다. 결과로서, $-\log T$ 는 0.15로 밝혀져서 착색에 전혀 개선이 이루어지지 않았음이 관찰된다.

[실시에 5]

실시에 3의 방법에 있어서 m-페닐렌디아민을 처리탱크에서 처리하지 않은채 직접 제이 증류컬럼에 충전시킨다. 실시에 3에서 얻어진 것과 비슷한 결과가 얻어진다.

[실시에 6 내지 10]

실시에 3에서 얻어진 제이 증류컬럼의 농축부의 중간단 분획의 일부에 표4에 나타난 대응 첨가제를 말레산, 푸르푸랄 및 벤즈알데히드 합계량의 5배 몰로 가한다. 생성된 혼합물을 20단 올더서 컬럼을 이용하여 조작 압력 60mmHg 및 환류비 0.5에서 각각 증류한다. 이렇게 하여 얻어진 메타크릴산 시료의 흡광도를 측정한다. 결과도 표4에 나타낸다.

[표 4]

(단위 : ppm)

실시에	첨가 화합물	말레산	푸르푸랄	벤즈알데히드	다른 카르보닐 화합물	흡광도 ($-\log T$)
6	m-페닐렌디아민	≤ 1	≤ 1	5	≤ 1	0.03
7	m-아미노페놀	≤ 1	≤ 1	5	5	0.04
8	2,4-디아미노디페닐아민	≤ 1	≤ 1	5	≤ 1	0.03
9	2,4-디아미노톨루엔	≤ 1	≤ 1	5	≤ 1	0.03
10	m-페닐렌디아민 + 2,4-디아미노디페닐아민	≤ 1	≤ 1	5	≤ 1	0.03
농축부의 중간단 분획		25	25	50	10	0.15

[실시에 11]

이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 얻은 조 메타크릴산을 정제하여 300ppm의 히드로퀴논 모노메틸 에테르를 함유하는 메타크릴산을 얻는다. 메타크릴산의 일부에 본 발명에서 지정한 대응화합물 100ppm 및 각종의 대응 중합 억제제 200ppm을 가한다. 생성된 혼합물 50g씩을 20cm 크기의 충전 컬럼이 장치된 100ml들이 가지형 플라스크에 넣는다. 그후에, 동일 메타크릴산을 80g/hr의 속도로 연속 공급하면서 공지 방법에 의해 증류를 행한다. 압력 50mmHg 및 플라스크 액체 온도 92 내지 95℃에서 1.5시간동안 연속적으로 증류를 행한후에 증류 잔류물(약 125 내지 130g)중의 불용성 물질을 여거한다.

첨가제의 효과

각각의 증류된 메타크릴산의 착색($-\log T$)을 10mm 두께 유리셀을 이용하여 340nm에서 측정한다. 표5에 결과를 나타내는데, 표에서 0는 0.01이하를 지시하고, X는 0.05이상을 지시한다.

중합 억제제의 효과

각각의 증류 잔류물중의 불용성 물질의 농도를 측정한다. 결과를 역시 표5에 나타내는데, 표에서 ○는 100ppm이하를, △는 100 내지 200ppm을, 그리고 ×는 1000ppm이상을 의미한다. 표에서, 실험번호 1 내지 9는 각각 본 발명에서 지정한 화합물중 하나와 중합 개시제의 조합 이용의 예를 지시하는 반면, 실험번호 10 내지 15는 각각 공지의 중합 억제제를 본 발명에서 지정한 화합물중 하나와 조합하여 사용하거나 또는 본 발명에서 지정한 화합물 및 중합 억제제를 사용하지 않은 예를 나타낸다. 동시에, 실험번호 11 및 13은 각각 중합 개시제를 500ppm으로 증가시킨 예를 나타낸다.

[표 5]

실험번호	첨가화합물	중합 억제제	착색	불용성 물질
1	m-아미노페놀	A	○	○
2	상동	B	○	○
3	상동	C	○	△
4	m-페닐렌디아민	A	○	○
5	상동	D	○	○
6	상동	E	○	○
7	2,4-디아미노톨루엔	D	○	○
8	상동	F	○	○
9	상동	G	○	○
10	m-아미노페놀	MEQ	○	×
11	상동	상동(500)	○	△
12	m-페닐렌디아민	PTZ	○	×
13	상동	상동(500)	○	△
14	2,4-디아미노톨루엔	PTZ	○	×
15	첨가하지 않음	첨가하지 않음	×	○

A : N,N' - 디페닐 - p - 페닐렌디아민

B : N,N' - 디톨릴 -p-페닐렌디아민

C : N,N' - 디 - β-나프틸 - p - 페닐렌디아민

D : N - 페닐 - N'-이소프로필 - p - 페닐렌디아민

E : N - 페닐 - N' - (1,3- 디메틸부틸) - p - 페닐렌디아민

F : N - (p - 메톡시페닐) - p - 페닐렌디아민

G : p - 페닐렌디아민

MEQ : 히드로퀴논 모노메틸 에테르

PTZ : 페노티아진

실시에 12

실시에 3과 동일한 방법으로 얻는 조 메타크릴산을 20단 울더셔컬럼에서 감압 50mmHg 및 환류비 0.5에서 연속 증류함으로써 고비점 성분으로부터 메타크릴산을 분리한다. 메타크릴산은 50ppm의 말레산, 30ppm의 푸르푸랄, 50ppm의 벤즈알데히드 및 중합 억제제인 히드로퀴논 모노메틸 에테르 100ppm을 함유한다. 메타크릴산의 각 부분에 N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민 및 N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민중의 하나 300ppm과 조합된 첨가제인 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민 및 2,4-디아미노톨루엔중의 하나를 5배율 가한다. 생성된 각각의 혼합물을 상술한 20단 울더셔 컬럼에서 비슷하게 연속 증류한다. 첨가 화합물 및 중합 억제제의 9종류의 조합 모두에 있어서, 중합 물질의 침전이 일어나지 않기 때문에 10시간 이상동안 연속적인 증류가 가능하다. 이렇게 얻어진 각 메타크릴산 분획의 -logT는 0.05이하이다. 반면에, 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 페노티아진을 300ppm의 분율로 사용하면 중합 개시후 즉시 중합 물질의 침전이 시작된다.

(57) 청구의 범위

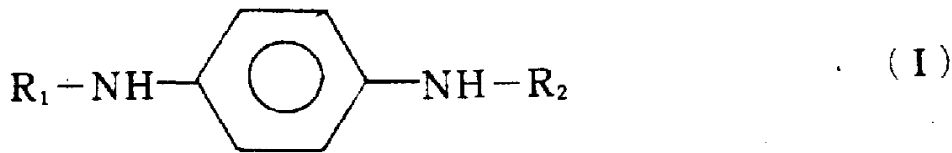
청구항 1

이소부틸렌, 삼차부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드의 기상 촉매 산화에 의해 메타크릴산을 제조하는데 있어서, 산화에 의해 얻어진 조 메타크릴산을 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔 및 2,4-디아미노디페닐아민으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 처리한 후 증류시킴을 특징으로 하는 메타크릴산의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 증류를 하기 일반식(1)로 나타내지는 적어도 하나의 p-페닐렌디아민의 존재하에 행

하는 정제방법.



[상기 식중, R_1 은 수소원자 또는 $C_3 \sim C_6$ -알킬, 페닐, p-톨릴, p-메톡시페닐 또는 β -나프틸기를 나타내고, R_2 는 수소원자 또는 페닐, p-톨릴 또는 β -나프틸기를 나타낸다.]

청구항 3

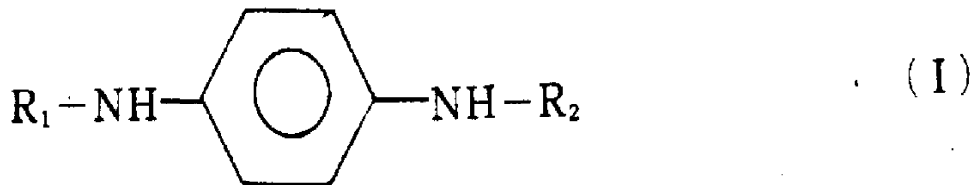
제1항에 있어서, 산화에 의해 얻어진 조 메타크릴산을 증류컬럼중에서 미리 증류시키고, 증류 컬럼의 농축부의 중간단에서 바루치한 분획을 m-아미노페놀, m-페닐렌디아민 2,4-디아미노톨루엔 및 2,4-디아미노디페닐아민으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 처리한 후 증류하는 정제방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 증류 컬럼의 농축부의 중간단이 증류컬럼의 꼭대기와 증류컬럼의 공급구 사이에 증류 컬럼의 꼭대기로부터 증류 컬럼의 공급구를 향하여 아래로 1/4~3/4 높이에 위치해 있는 정제방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 후자의 증류를 하기 일반식(I)로 나타내지는 적어도 하나의 p-페닐렌디아민의 존재 하에 행하는 정제방법.



[상기 식중, R_1 은 수소원자 또는 $C_3 \sim C_6$ -알킬, 페닐, p-톨릴, p-메톡시페닐 또는 β -나프틸기를 나타내고, R_2 는 수소원자 또는 페닐, p-톨릴 또는 β -나프틸기를 나타낸다.]

청구항 6

제 5 항에 있어서, 적어도 하나의 p-페닐렌디아민이 분획을 기준으로 하여 총 분율 0.005 내지 1.0중량%로 존재하는 정제방법량96로 존재하는 정제방법.

도면

도면1

