



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월05일

(11) 등록번호 10-2610677

(24) 등록일자 2023년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 213/10 (2006.01) **B01D 3/14** (2006.01)
C07C 213/06 (2006.01) **C07C 67/03** (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 213/10 (2013.01)
B01D 3/141 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7035333

(22) 출원일자(국제) 2018년07월03일

심사청구일자 2021년05월03일

(85) 번역문제출일자 2019년11월28일

(65) 공개번호 10-2020-0033797

(43) 공개일자 2020년03월30일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2018/051645

(87) 국제공개번호 WO 2019/020889

국제공개일자 2019년01월31일

(30) 우선권주장

1757038 2017년07월25일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP04134053 A*

JP2015504084 A*

- Chemical Engineering and Processing 49
 (2010) 139-146. 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아르코마 프랑스

프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 테스띠엔느
 도르브 420

(72) 발명자

롤레스, 로이

프랑스 57000 메스 불러바드 껍상 7

트레티악, 세르게

프랑스 57520 홀랑 아브뉴 드 라 페 80

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

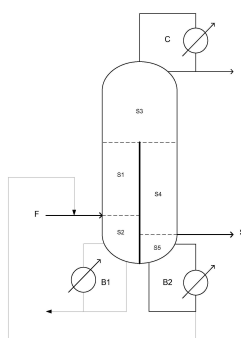
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 (메트)아크릴산 에스테르를 정제하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 에스테르교환에 의한 연속 공정에 따른 (메트)아크릴산 에스테르의 생산, 및, 특히, 촉매의 분리 및 재순환, 및 전체 정제 공정의 에너지 균형 측면에서 최적화된 구성에서 사용되는 분리 벽 컬럼의 도움으로 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 미정제 반응 혼합물의 정제에 관한 것이다. 분리 벽 컬럼에는 컬럼에서 분리 구역을 형성시키는 분할 벽이 구비되고, 이러한 벽은 상부에서 컬럼의 상단 돔과 비-접합되고, 하부에서 컬럼의 바닥과 접합된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 213/06 (2013.01)

C07C 67/03 (2013.01)

C07C 67/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경질 (메트)아크릴산 에스테르의 상응하는 알코올에 의한 에스테르교환에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터 정제된 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 회수를 위한 방법으로서,

상기 미정제 반응 혼합물이 에스테르교환 촉매를 포함하고,

상기 방법이 컬럼에서 분리 구역을 형성시키는 분할 벽이 구비된 분리 벽 컬럼을 포함하는 정제 시스템을 이용하여 수행되고, 상기 벽이 상부에서 상기 컬럼의 상단 돔에 접합되지 않고 하부에서 상기 컬럼의 바닥에 접합되고, 상기 분리 벽 컬럼이 상부에서 단일 응축기와 그리고 하부에서 두 개의 보일러와 조합되고, 상기 벽 위의 공동 정류 섹션, 상기 컬럼의 공급부를 포함하는 예비분별 섹션, 정제된 에스테르의 인출부를 포함하는 상기 벽에 의해 상기 예비분별 섹션으로부터 분리된 인출 섹션을 포함함을 특징으로 하고,

i) 기체 스트림이 상기 정류 섹션의 상부에서 추출되고, 응축 후에 반응기에서 적어도 일부 재순환되고, ii) 스트림이 상기 예비분별 섹션의 하부에서 인출되고, 반응기에서 적어도 일부 재순환되고, iii) 스트림이 상기 인출 섹션의 하부에서 인출되고, 상기 컬럼의 상기 예비분별 섹션에서 적어도 일부 재순환되고, iv) 정제된 (메트)아크릴산 에스테르의 스트림이 상기 인출 섹션의 하부 인출부 위에 위치한 지점에서 상기 인출 섹션으로부터 사이드 스트림으로서 배출됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알코올이 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 포함하고 하나 이상의 헤테로원자로 중단될 수 있는 일차 또는 이차 지방족 알코올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 알코올이 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 갖는 일차 또는 이차 지방족 알코올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알코올이 2-에틸헥산을, 2-옥탄올 또는 2-프로필헥탄올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 알코올이 하기 화학식의 디알킬아미노알코올임을 특징으로 하는 방법:



상기 식에서,

- A는 선형 또는 분지형 C₁-C₅의 알킬렌 라디칼이고,
- 서로 동일하거나 상이한 R₁ 및 R₂는 각각 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타낸다.

청구항 6

제5항에 있어서, 알코올이 N,N-디메틸아미노에탄올, N,N-디에틸아미노에탄올 또는 N,N-디메틸아미노프로판올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 경질 (메트)아크릴산 에스테르가 메틸 (메트)아크릴레이트 또는 에틸 (메트)아크릴레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 정류 섹션의 이론적 스테이지의 수가 1 내지 15임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 예비분별 섹션의 이론적 스테이지의 수가 1 내지 20임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 인출 섹션의 이론적 스테이지의 수가 1 내지 15임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 정제 시스템이 상부 응축기에서 주입되는 단일 중합 억제제를 이용하여 안정화되고, 정제된 (메트)아크릴산 에스테르가 안정화된 액체 또는 기체 스트림의 형태로 분리 벽 컬럼으로부터 사이드 스트림으로서 인출됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 정제 시스템이 상부 응축기에서 주입되는 제1 중합 억제제를 이용하여 안정화되고, 정제된 (메트)아크릴산 에스테르가 기체 스트림의 형태로 분리 벽 컬럼으로부터 사이드 스트림으로서 인출되고, 이는 응축 후에 후속적으로 상기 제1 억제제와 상이한 중합 억제제로 안정화됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 정제된 C_4-C_{12} (메트)아크릴산 에스테르가 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 2-옥틸 아크릴레이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

경질 (메트)아크릴산 에스테르의 상응하는 알코올과의 에스테르교환에 의한, 정제된 C_4-C_{12} (메트)아크릴산 에스테르의 생산을 위한 방법으로서, 미정제 반응 혼합물이 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 회수 방법에 주어진 특징으로 하는 방법.

청구항 15

경질 (메트)아크릴산 에스테르의 상응하는 알코올에 의한 촉매 에스테르교환에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터 출발하여, 정제된 C_4-C_{12} (메트)아크릴산 에스테르를 회수하기 위한 정제 시스템으로서, 상기 시스템이 컬럼에서 분리 구역을 형성시키는 분할 벽이 구비된 분리 벽 컬럼을 포함하고, 상기 벽이 상부에서 상기 컬럼의 상단 돔에 접합되지 않고 하부에서 상기 컬럼의 바닥에 접합되고, 상기 분리 벽 컬럼이 상부에서 단일 응축기와 그리고 하부에서 두 개의 보일러와 조합되고, 상기 벽 위의 공동 정류 섹션, 정제될 혼합물이 있는 상기 컬럼의 공급부를 포함하는 예비분별 섹션, 정제된 생성물의 인출부를 포함하는 벽에 의해 예비분별 섹션으로부터 분리되는 인출 섹션을 포함하는 정제 시스템.

청구항 16

제3항에 있어서, 알코올이 2-옥탄올임을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 에스테르교환에 의한 연속 공정에 따른 (메트)아크릴산 에스테르의 생산, 및, 특히, 특정 구성으로 사용되는 분리 벽 컬럼을 이용한 C_4-C_{12} (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 미정제 반응 혼합물의 정제에 관한 것이다.

[0002] 이러한 구성은 정제된 (메트)아크릴산 에스테르에 존재하는 불순물의 최소 함량 및 에너지 소비 감소와 함께 정제 공정의 단순화를 야기한다.

[0003] 본 발명은 또한 이러한 회수/정제 공정을 포함하는 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 생산을 위한 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 기술 배경 및 기술 과제

[0005] C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르는 일반적으로 경질 알코올 (메트)아크릴레이트(경질 (메트)아크릴레이트로 지칭)와 중질 알코올(상응하는 C₄-C₁₂ 알코올) 간의 에스테르교환 반응에 의해 합성된다.

[0006] 이러한 반응은 경질 알코올의 발생으로 평형화된 촉매 반응이며, 이는 (메트)아크릴산 에스테르의 생성 방향으로 평형을 이동시키기 위해 반응 중에 제거될 필요가 있다.

[0007] 합성 중의 이차 반응은, 일반적으로 요망되는 에스테르의 비점에 가까운 비점을 갖거나 높은 비점을 갖는 부산물인 불순물을 생성시키는데, 이는 고순도로 (메트)아크릴산 에스테르를 수득하여 다수의 적용 분야에서 사용될 수 있는 폴리머를 제조하기 위한 모노머로서의 이의 최종 용도와 관련된 기술적 요건을 만족시키려는 목적을 위해 제거될 필요가 있다.

[0008] 게다가, 반응 혼합물에 존재하는 업그레이드 가능한 생성물, 특히, 미반응 반응물 및 촉매는 가능한 한 공정 내에서 재순환된다.

[0009] 이러한 목적상, 침강에 의한 일련의 증류, 추출 및/또는 분리를 포함하는 분리/정제 공정이 일반적으로 수행되는데, 이러한 공정은 수행하기가 비교적 복잡하기도 하고, 산업 공장에 대한 에너지 및 자본 비용 관점에서 비용이 많이 들기도 한다.

[0010] (메트)아크릴산 에스테르의 정제를 위한 공정은 종래 기술에 폭넓게 기술되어 있다.

[0011] 예를 들어, 문헌 US 7 268 251호가 언급될 수 있으며, 여기서 에스테르교환으로부터 발생한 반응 유출물은, 촉매를 분리하기 위한 증발기를 포함하여, 적어도 네 개의 증류 또는 정류 컬럼의 사용을 필요로 하는 공정으로 처리된다. 문헌 US 7 268 251호에 기재된 공정은 고순도 및 만족스러운 생산의 생성물을 수득하기 위한 일련의 네 개의 증류/정류 엘리먼트의 작동 조건의 최적화로 인해 산업적 규모로 수행하기 복잡한 것으로 밝혀졌다. 자본 비용이 매우 고가인 이러한 공정은 추가로 설치를 위해 넓은 표면적을 필요로 한다. 여기에는 디메틸아미노에탄올 및 에틸 아크릴레이트로부터 디메틸아미노에틸 아크릴레이트의 제조가 예시되어 있다.

[0012] 출원 업체를 대신하여 문헌 EP 960 877호에는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트의 제조를 위한 또 다른 공정이 예시되어 있다. 이러한 공정은 촉매 및 중질 생성물(테일링(tailing))의 제거, 이어서, 경질 화합물(토픽(topping))의 제거 및 미정제 반응 혼합물의 최종 정류로 이루어진다. 이러한 공정은 따라서 반응 혼합물의 정제를 위한 라인에서 단지 세 개의 증류 컬럼만을 포함한다는 이점을 나타낸다.

[0013] 문헌 US 7 294 240 B2호에는 (메트)아크릴산 에스테르의 연속 제조, 특히, 이차 반응을 제한하기 위해 일련의 두 개의 반응기를 포함하는 반응 시스템, 반응 혼합물의 나머지로 부터 촉매를 분리하는 것을 가능하게 하는 컬럼 및 고순도의 디메틸아미노에틸 아크릴레이트를 수득하는 것을 가능하게 하는 사이드 스트림 증류 컬럼에서 수행되는 합성을 조합함으로써 디메틸아미노에탄올 및 부틸 아크릴레이트로부터 디메틸아미노에틸 아크릴레이트를 제조하기 위한 공정이 기재되어 있다. 반응 혼합물의 정제에는 두 개의 증류 컬럼이 이용되고, 정제된 에스테르는 두 번째 컬럼으로부터 사이드 스트림으로서 배출된다.

[0014] 문헌 WO 2013/110876호에는, 일련의 두 개의 증류 컬럼 또는 하나의 사이드 스트림 증류 컬럼을 이용하여 촉매의 예비 분리 및 정제를 포함하는, 특히, 2-옥틸 아크릴레이트에 적합한 정제 공정이 기재되어 있다.

[0015] 또한, 출원 업체를 대신하여 문헌 WO 2014/096648호에 기재된 바와 같이, 단일 스테이지로 C₄-C₉ 알킬 아크릴레이트 반응 혼합물을 정제하기 위해 단일 사이드 스트림 증류 컬럼을 사용하는 것이 제안되었다.

[0016] 일반적으로, 종래 기술의 공정에는, 고순도의 (메트)아크릴산 에스테르를 수득하기 위한 반응 매질로부터의 촉매의 일차 분리, 이후, 한 개 또는 두 개의 증류 컬럼을 이용한 촉매를 함유하지 않는 반응 혼합물의 증류가 조합된다.

- [0017] 분리 벽 증류 컬럼(명칭 DWC - 분리 벽 컬럼(Divided Wall Column)하에 공지됨)의 개발 덕분에 단순화된 정제 공정이 제공된다. 이 기술은 단일 품목의 장비에서 통상적으로 일련의 두 개의 컬럼의 작동을 조합하는 것을 가능하게 하는 내부 분할 벽을 포함하는 증류 컬럼을 기초로 한다.
- [0018] 예로서, 특허 출원 EP 2 659 943호에는 분리 벽 컬럼의 구성 및 고순도의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 생산을 위한 공정에서의 이의 작동이 기재되어 있다. 이러한 컬럼은 제작하고 작동시키기 복잡하지만, 이는 두 개의 증류 컬럼을 포함하는 통상적인 설비와 비교할 때, 정제 공정의 장비 비용 및 에너지 소비를 감소시킨다는 이점을 나타낸다. 이의 만족스러운 작동에 필요한 안정화에 대한 문제는 언급되어 있지 않다. 촉매의 존재는 분리 벽 컬럼에서 노화 반응을 일으킬 수 있는데, 이 문헌에 기재된 정제 공정에는 촉매의 예비 분리와 관련된 문제가 언급되어 있지 않다.
- [0019] 특허 출원 JP 2005-239564호에는 또한, 메틸 메타크릴레이트와 부탄올 간의 에스테르교환 반응에 의한 부틸 메타크릴레이트의 합성의 경우에 예시되는, (메트)아크릴산 에스테르의 합성을 위한 공정에서 분리 벽 컬럼의 용도가 기재되어 있다. 이러한 공정에서, 미스트 제거기는, 사이드 스트림 인출 시 안정화제 액적의 혼입을 방지하고 정제된 생성물에서 안정화제의 양을 제어하기 위해 분리 벽 컬럼과 조합된다. 분리 벽 컬럼은 중질 생성물 및 더 경질의 생성물로 표적화된 에스테르의 분리를 수행하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 이 문헌에 기재된 정제 공정은 아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 생산에서 적용 가능하고, 에스테르가 노화 반응에 민감한 경우 촉매의 예비 분리에 대한 문제를 해결하지 않는다. 특히, 분리 벽 컬럼에서 촉매의 존재는 사이드 스트림으로서 배출된 정제된 생성물을 오염시키는 화합물의 형성을 초래하는 크래킹 반응(cracking reaction)을 일으킬 위험이 있다.
- [0020] 분리 벽 컬럼의 기술은 일반적으로 알려져 있으며, 예를 들어, 문헌[Asprion N. et al., "Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances", Chemical Engineering and Processing, vol. 49 (2010), pages 139-146] 또는 문헌[Dejanovic I. et al., "Dividing wall column - A breakthrough towards sustainable distilling", Chemical Engineering and Processing, vol. 49 (2010), pages 559-580]에 기재되어 있다.
- [0021] 그러나, 기재된 상이한 구성은 오로지 예상된 에너지 절약과만 관련이 있으며, 최신 기술은 전부 촉매 에스테르 교환 반응으로부터 생성된 미정제 (메트)아크릴 반응 혼합물의 정제에 적합한 구성의 유형을 조금도 제안하지 않았다.
- [0022] 촉매의 분리/재순환 및 전체 정제 공정의 에너지 균형의 관점에서, 예를 들어, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 2-옥틸 아크릴레이트와 같은 "중질" (메트)아크릴산 에스테르의 정제를 개선하려는 요구가 여전히 존재한다.
- [0023] 본 발명의 목적은, 컬럼에서 촉매의 존재하에 노화 반응으로 생성되는 최종 에스테르의 오염 위험을 방지하는 것을 가능하게 하는, 특정 구성으로 사용되는 분리 벽 컬럼을 포함하는 정제 시스템을 이용하여 정제된 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 회수를 위한 공정을 제공함으로써 이러한 요구를 충족시킨다.
- [0024] 따라서, 본 발명은, 생성된 에스테르의 순도와 관련된 요구에 응하면서, 컬럼 및 관련된 장비 품목(펌프, 및 교환기 등)의 수 감소와 관련된 자본 및 설치 비용의 감소와 함께, 뿐만 아니라, 가공 에너지 이득과 함께, C₄-C₁₂ 알코올에 의한 경질 (메트)아크릴산 에스테르의 에스테르교환 반응으로부터 선택된 미정제 반응 혼합물의 정제 문제에 대한 기술적/경제적 해결책을 제공한다.

발명의 내용

[0025] 발명의 요약

- [0026] 본 발명의 주제는 상응하는 알코올에 의한 경질 (메트)아크릴산 에스테르의 에스테르교환에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터 정제된 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 회수를 위한 공정으로서,
- [0027] 상기 공정이 컬럼에서 분리 구역을 형성시키는 분할 벽이 구비된 분리 벽 컬럼을 포함하는 정제 시스템을 사용하여 수행되고, 벽이 상부에서 컬럼의 상단 돔에 접합되지 않고 하부에서 컬럼의 바닥에 접합되고, 상기 분리 벽 컬럼이 상부에서 단일 응축기와 그리고 하부에서 두 개의 보일러와 조합되고, 벽 위에 공동 정류 섹션, 컬럼의 공급부를 포함하는 예비분별 섹션, 정제된 에스테르의 인출부를 포함하는 벽에 의해 예비분별 섹션으로부터 분리된 인출 섹션을 포함함을 특징으로 하고,

- [0028] i) 기체 스트림이 정류 섹션의 상부에서 추출되고 응축 후에 반응기에서 적어도 일부 재순환되고, ii) 스트림이 예비분별 섹션의 하부에서 인출되고 반응기에서 적어도 일부 재순환되고, iii) 스트림이 인출 섹션의 하부에서 인출되고 컬럼의 예비분별 섹션에서 적어도 일부 재순환되고, iv) 정제된 (메트)아크릴산 에스테르의 스트림이 상기 인출 섹션의 하부 인출부 위에 위치한 지점에서 인출 섹션으로부터 사이드 스트림으로서 배출됨을 특징으로 하는 공정이다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 정제된 (메트)아크릴산 에스테르의 회수 공정에 주어진 미정제 반응 혼합물은 에스테르교환 반응에 사용된 촉매의 적어도 일부, 바람직하게는 이들 모두를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 따른 공정은 알킬 (메트)아크릴레이트의 합성에 적용되고, 에스테르교환 반응에서 사용되는 알코올은 4 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 포함하고 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대, N 또는 O, 바람직하게는 N으로 중단될 수 있는 일차 또는 이차 지방족 알코올이다.
- [0031] 본 발명의 한 가지 구체예에 따르면, 알코올은 4 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 갖는 일차 또는 이차 지방족 알코올이다.
- [0032] 알코올의 예로서, 2-에틸헥산을, 2-옥탄올 또는 2-프로필헥탄올이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 알코올은 2-옥탄올이다.
- [0033] 본 발명의 한 가지 구체예에 따르면, 알코올은 하기 화학식의 아미노알코올, 특히, 디알킬아미노알코올이다.
- [0034] $\text{HO-A-N(R}_1\text{)(R}_2\text{)}$
- [0035] 상기 식에서,
- [0036] - A는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬렌 라디칼이고,
- [0037] - 서로 동일하거나 상이한 R_1 및 R_2 는 각각 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 라디칼을 나타낸다.
- [0038] 알코올의 예로서, N,N-디메틸아미노에탄올(DMAE), N,N-디에틸아미노에탄올 또는 N,N-디메틸아미노프로판올이 언급될 수 있다.
- [0039] 바람직하게는, 알코올은 디메틸아미노에탄올의 계속되는 설명에서 또한 지칭되는 N,N-디메틸아미노에탄올(DMAE)이다.
- [0040] 경질 (메트)아크릴산 에스테르는 C_1 또는 C_2 알킬 사슬, 예컨대, 메틸 (메트)아크릴레이트 또는 에틸 (메트)아크릴레이트를 갖는 (메트)아크릴레이트를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0041] 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴을 의미하고; 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0042] 바람직하게는, 경질 (메트)아크릴산 에스테르는 메틸 아크릴레이트 또는 에틸 아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 에틸 아크릴레이트이다.
- [0043] 바람직한 구체예에 따르면, 정제된 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ (메트)아크릴산 에스테르는 정제된 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 2-옥틸 아크릴레이트 또는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DAMEA)이다.
- [0044] 본 발명에 따른 회수 공정은 적어도 두 개의 분리 컬럼을 포함하는 통상적인 설치로 수득되는 순도와 적어도 동등한 순도를 갖는 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ (메트)아크릴레이트를 생성시키고, 이는 감열성 화합물의 열 열화를 최소화하는 작동 조건하에, 및 보다 경제적인 에너지 조건하에 그러하다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 주제는, 상응하는 알코올에 의한 경질 (메트)아크릴산 에스테르의 촉매 에스테르교환에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터 출발하는, 정제된 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ (메트)아크릴산 에스테르를 회수하기 위한 정제 시스템의 용도이고, 상기 시스템은 컬럼에서 분리 구역을 형성시키는 분할 벽이 구비된 분리 벽 컬럼을 포함하고, 벽은 상부에서 컬럼의 상단 돔에 접합되지 않고 하부에서 컬럼의 바닥에 접합되고, 상기 분리 벽 컬럼은 상부에서 단일 응축기와 그리고 하부에서 두 개의 보일러와 조합되고, 벽 위의 공동 정류 섹션, 정제될 혼합물이 있는 컬럼의 공급부를 포함하는 예비분별 섹션, 정제된 생성물의 인출부를 포함하는 벽에 의해 예비분별 섹션으로부터

터 분리된 인출 섹션을 포함한다.

[0046] 본 발명의 또 다른 주제는 상응하는 알코올과 경질 (메트)아크릴산 에스테르의 에스테르교환에 의한 정제된 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 생산을 위한 공정으로서, 미정제 반응 혼합물이 상기 정의된 바와 같은 정제 시스템을 이용하여 회수 공정에 주어짐을 특징으로 하는 공정이다.

[0047] 따라서, 본 발명은 경제적인 조건하에서 (메트)아크릴산 에스테르의 순도와 관련하여 요망되는 규격을 달성하는 것을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0048] 단일 도면이 본 발명에 따른 공정에서 사용될 수 있는 분리 벽 컬럼을 포함하는 정제 시스템의 구성을 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 발명의 상세한 설명

[0050] 본 발명은 이제 하기 설명에서 보다 상세하게 그리고 비제한적인 방식으로 기술된다.

[0051] 계속되는 설명의 단순화를 위하여, 그리고 비제한적인 방식으로, 본 발명의 공정은 에틸 아크릴레이트(EA) 및 디메틸아미노에탄올(DMAE)로부터 출발하는 에스테르교환에 의해 수득되는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DAMEA)의 생산을 참조하여 기술된다.

[0052] 에스테르교환 반응기에서, 반응 매질에 존재하는 경질 화합물은 일반적으로 잔류 반응물 - 이러한 특정 경우에 에틸 아크릴레이트 및 디메틸아미노에탄올이다.

[0053] 고리화 반응은 1,4-디메틸피페라진(DMPZ)의 형성을 야기할 것이며, 이의 비점은 디메틸아미노에탄올의 비점에 가깝다. 따라서, 이러한 부산물은 잔류 알코올과 동시에 추출될 것이다.

[0054] (메트)아크릴산 에스테르의 합성 중에 중질 부산물의 형성을 야기하는 이차 반응으로서, 특히, (메트)아크릴 화합물(예컨대, 형성된 경질 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산 에스테르)의 이중 결합에 대한 불안정한 수소 원자(예컨대, 알코올)를 함유하는 분자의 마이클 부가 반응(Michael addition reaction)이 존재한다. 고리화 반응이 또한 일어날 수 있다.

[0055] EA 및 DMAE로부터 DAMEA의 제조의 특정 경우에, 여전히 미반응된 DMAE 알코올 또는 방출된 에탄올은 이미 형성된 DAMEA의 또는 미반응된 EA의 이중 결합에 부가되어 중질 마이클 부가 부산물 [DMAE+DAMEA] 또는 [DMAE+EA]를 형성시킨다.

[0056] 이러한 부산물의 한 가지 특징은 이들의 비점이 반응에 사용된 생성물 및/또는 요망되는 DAMEA의 비점보다 높다는 것이다. 이는 이러한 조합된 부산물이 후속적으로 중질 부산물로 알려진 이유이다.

[0057] DAMEA의 합성의 특정 경우에, 중질 부산물은 마이클 부가물, 특히, 에틸 에톡시프로피오네이트(EEP), 아미에틸 에톡시프로피오네이트(AEP), 아미에틸 아미에톡시프로피오네이트(AAP) 및 에틸 아미에톡시프로피오네이트(EAP), 및 다양한 기타 중질 화합물을 포함한다.

[0058] 본 발명에 따른 공정의 목적은 경질 부산물(휘발성 화합물 또는 경질 화합물), 중질 부산물(중질 화합물 또는 최소 휘발성의 화합물), 및 또한 에스테르교환 촉매, 및 일반적으로 에스테르교환 반응기에 첨가되는 중합 억제제를 포함하는 반응 혼합물로부터 99.5% 초과, 바람직하게는 99.8% 초과로 (메트)아크릴산 에스테르를 회수하는 것이다. 이는, 첨부된 도면에 나타나 있는 바와 같이, 상부에서 응축기와 그리고 하부에서 두 개의 보일러와 조합된 분할 벽 컬럼을 포함하는 정제 시스템으로 수행될 수 있다.

[0059] 도면을 참조하면, 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 분리 벽 컬럼은 컬럼 내부에 위치한 분할 수직 벽(또는 파티션(partition))(P)을 포함하고, 이에 따라 세 개의 별개 구역, 즉, 정류 섹션을 의미하는 상부 구역, 파티션의 양쪽에 두 개의 구역을 포함하고 컬럼의 바닥까지 멀리 연장되는 중앙 구역을 한정한다.

[0060] 한 가지 구체예에 따르면, 벽은 일부 대각선일 수 있다. 벽은 벽에 의해 분리된 공간이 동심 형태로 위치될 수 있도록 원통형이거나 평평할 수 있다.

[0061] 설치된 벽은 반드시 중앙 구역을 두 개의 동등한 구역으로 분리하는 것은 아닌데; 이는, 일부 구체예에서, 컬럼

에서 순환하는 스트림의 성질 또는 강도에 따라 헤드(head)의 손실 또는 막힘(choking)에 대한 경향을 최소화하기 위해 동등하지 않은 구역을 갖는 것이 유리할 수 있기 때문이다.

- [0062] 벽의 높이는 컬럼의 높이의 30% 내지 70%를 나타낸다.
- [0063] 중앙 구역은 벽의 양쪽에서 두 구역으로 이루어지는데, 이 중 하나는 "예비분별" 섹션을 나타내고, 다른 하나는 순수한 생성물을 위한 인출 섹션을 나타낸다.
- [0064] 본 발명의 계속되는 설명의 단순화를 위하여, "예비분별 섹션"은 정제된 (메트)아크릴산 에스테르의 스트림에 의해 공급되는 분할 벽 컬럼의 섹션을 의미하는 것으로 이해되고, 여기서 공급은 벽의 한쪽에서만 이루어지며, "인출 섹션"은 분할 벽의 다른 쪽 컬럼의 섹션을 의미하는 것으로 이해되고, 여기서 정제된 (메트)아크릴산 에스테르의 스트림은 사이드 스트림으로서 추출된다.
- [0065] 보일러(B1)와 조합되는 예비분별 섹션은 컬럼의 공급부(F)를 포함하고, 이에 따라 공급부 위로 섹션(S1)을 그리고 공급부 아래로 섹션(S2)을 분리한다. 예비분별 섹션은 컬럼의 상부에서 경질 화합물로 알려진 대부분의 휘발성 생성물을 농축하고, 컬럼의 하부에서 중질 화합물로 알려진 최소 휘발성의 생성물을 농축하는 효과를 갖는다. 특히, 보일러(B1)와 조합되는 이러한 예비분별 섹션에서, 촉매, 대부분의 중합 억제제 및 또한 중질 불순물은 이러한 섹션의 하부에서 확인된다. 이러한 예비분별 하부 생성물은 에스테르교환 반응기에서 후자 전부 또는 이의 일부를 재순환시킴으로써 업그레이드될 수 있다.
- [0066] 한 가지 구체예에 따르면, 공급부는 예비분별 섹션의 절반 아래에, 바람직하게는, 1/3 아래에, 예를 들어, 마지막 플레이트 밑에 위치된다.
- [0067] 인출 섹션은 정제된 에스테르(S)를 인출하기 위해 측면 유출구를 포함하고, 이러한 측면 유출구는 인출 섹션을 두 개의 섹션(S4 및 S5)으로 분리한다. 정제된 에스테르의 인출은 액체 스트림 또는 기체 스트림의 형태로 수행될 수 있고; 바람직하게는, 기체 스트림이 인출된다. 이러한 섹션에서, 경질 화합물 및 또한 에스테르는 컬럼의 상부로 보내지고, 경질 화합물은 컬럼의 하부로 보내진다. 경질 화합물 및 중합 억제제 및 생성된 소량의 에스테르를 필수적으로 포함하는 하부 스트림은 보일러(B2)와 조합된 인출 섹션으로부터 인출되고, 유리하게는, 적어도 일부, 예비분별 섹션에서, 바람직하게는 공급부(F)에서, 또는 공급부 위 또는 아래에 위치한 지점에서 재순환된다. 인출 섹션으로부터의 하부 생성물의 재순환은 (메트)아크릴산 에스테르의 손실을 최소화하는 것을 가능하게 한다.
- [0068] 한 가지 구체예에 따르면, 사이드 스트림 인출 지점은 인출 섹션의 절반 아래에, 바람직하게는 1/4 아래에 위치된다.
- [0069] 정류 섹션(S3)으로 알려진 공동 구역은 분리 벽 컬럼의 상부의 벽 위에서 확인되고, 이러한 섹션은 경질 화합물을 분리하는 것을 가능하며, 이러한 경질 화합물은 추출되고, 이후, 적어도 일부, 컬럼과 조합된 응축기(C)에서 응축된다. 이러한 응축된 생성물은 일부분이 환류로서 섹션(S3)으로 회송되고, 다른 부분은 주로 미반응 반응물 및 형성된 소량의 에스테르로 이루어지기 때문에 유리하게는 적어도 일부가 반응기의 유입구로 보내진다.
- [0070] 컬럼 상부에서 환류된 액체가 이에 따라 제공될 수 있다. 벽 위에서, 액체는 섹션(S1 및 S4)을 향해 벽의 양쪽에서 회수되고 분리된다. 섹션(S1)을 향해 회송되는 액체의 중량 비율은 일반적으로 20% 내지 50%이다.
- [0071] 특정 수의 파라미터가 분리 벽 컬럼의 설계 및 작동을 특징화한다. 이들은 주로 분리 벽 컬럼의 각각의 섹션에서 이론적 스테이지의 수, 특히, 상술된 각각의 섹션 S1 내지 S5의 스테이지의 수에 각각 상응하는 번호 N1, N2, N3, N4 및 N5, 컬럼의 환류 비율, 벽의 각 쪽에서 정류 섹션으로부터 발생한 액체 스트림의 비율, 파티션의 각 쪽에서 재비등 섹션으로부터 발생한 기체 스트림의 비율, 순수한 생성물의 사이드 스트림 인출을 위한 지점(S) 또는 공급 지점(F)의 위치결정과 관련이 있다.
- [0072] 이러한 상이한 파라미터는 (메트)아크릴산 에스테르가 요망되는 규격을 충족시키는 순도로 생산되도록 당업자에게 알려진 방법으로부터 결정될 수 있다.
- [0073] 분리 벽 컬럼 및 존재하는 내부 부품은 각각의 섹션에서 필요한 이론적 스테이지의 수를 얻도록 선택된다. 내부 부품으로서, 플레이트, 적층 패킹, 예컨대, 구조화 패킹, 또는 랜덤 패킹을 이용하는 것이 가능할 것이다.
- [0074] 한 가지 구체예에 따르면, 예비분별 섹션(S1+S2)의 이론적 스테이지의 수는 1 내지 20이고, 컬럼의 공급부는 바람직하게는 이러한 섹션의 대략 마지막 1/3 아래에 위치된다.
- [0075] 한 가지 구체예에 따르면, 인출 섹션(S4+S5)의 이론적 스테이지의 수는 1 내지 15이고, 정제된 에스테르의 인출

을 위한 지점은 이러한 섹션의 대략적으로 마지막 1/4 아래에 위치된다.

- [0076] 한 가지 구체예에 따르면, 정류 섹션(S3)의 이론적 스테이지의 수는 1 내지 15이다.
- [0077] 컬럼은 컬럼 내에서 감열성 화합물의 열 노출을 최소화하기 위해 진공하에 작동될 수 있다. 유리하게는, 컬럼은 10 내지 100 mm의 Hg의 진공 범위하에 작동된다.
- [0078] 유리하게는, 작동 온도는 50℃ 내지 150℃이다.
- [0079] 컬럼에 사용되는 내부 부품은 위어(weir)를 구비한 밸브 플레이트 또는 천공 플레이트, 또는 구조화 패킹일 수 있다.
- [0080] 중질 화합물의 형성을 최소화하고 반응의 수율을 최적화하는 에스테르교환 반응에 적합한 작동 조건 외에, 반응 동안뿐만 아니라 에스테르교환 반응기로부터 배출되는 미정제 반응 혼합물의 정제 동안 중합 억제제(안정화제로도 알려짐)를 도입하는 것이 필요하다.
- [0081] 본 발명자들은 분리 벽 컬럼을 조합한 정제 시스템의 안정화제가 일련의 두 개의 컬럼을 포함하는 통상적인 플랜트의 안정화제보다 유리하다는 것을 발견하였다. 이는 요망되는 에스테르를 안정화시키는 데 사용되는 중합 억제제가 단일 중합 억제제로서 정제 시스템에 도입될 수 있는데, 이것이 더 간단하고 일관성 있는 안정화를 야기하기 때문이다. 대안적으로, 더 저렴한 중합 억제제가 분리 벽 컬럼을 안정화시키는 데 사용될 수 있고, 정제된 에스테르는 후속적으로 최종 제품을 이의 후속 저장 및 사용의 목적으로 안정화시키기에 더 적합한 또 다른 화합물로 안정화된다. 이러한 경우에, 중합 억제제와 관련된 비용이 크게 절감될 수 있다.
- [0082] 사용될 수 있는 중합 억제제로서, 예를 들어, 페노티아진(PTZ), 하이드로퀴논(HQ), 하이드로퀴논 모노메틸 에테르(HQME), 디(3차-부틸)-파라-크레졸(BHT), 파라-페닐렌디아민, TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘옥시), 디(3차-부틸)카테콜, 또는 TEMPO 유도체, 예컨대, OH-TEMPO가 단독으로 또는 모든 비율의 이들의 혼합물로 언급될 수 있다.
- [0083] 한 가지 구체예에 따르면, 정제 시스템은 바람직하게는 상부 응축기에서 주입되는 단일 중합 억제제를 이용하여 안정화되고, 정제된 (메트)아크릴산 에스테르는 안정화된 액체 또는 기체 스트림의 형태로 분리 벽 컬럼으로부터 사이드 스트림으로서 인출된다.
- [0084] 이러한 구체예에 따르면, 안정화제로서 하이드로퀴논 모노메틸 에테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0085] 한 가지 구체예에 따르면, 정제 시스템은 바람직하게는 상부 응축기에서 주입되는 제1 중합 억제제를 이용하여 안정화되고, 정제된 (메트)아크릴산 에스테르는 기체 스트림의 형태로 분리 벽 컬럼으로부터 사이드 스트림으로서 인출되는데, 이는, 응축 후에, 후속적으로 제1 억제제와 상이한 중합 억제제로 안정화된다. 이러한 구체예에 따르면, 제1 중합 억제제는 컬럼 하부에서 분리된 중질 부산물의 스트림에 남게 되는데, 기체-상 인출을 수행함으로써 정제된 생성물에서 존재할 염려가 없고 상당히 더 저렴한 제1 억제제를 사용하는 것이 가능하다. 페노티아진 또는 OH-TEMPO는 또한 모든 유기 스트림을 안정화시키는 것을 가능하게 하므로 제1 중합 억제제로서 적합할 수 있다. 그 후에, 사이드 스트림으로서 인출된 정제된 생성물은, 응축 후, 통상적인 실시예에 따라, 예를 들어, 하이드로퀴논 메틸 에테르를 사용하여 안정화된다.
- [0086] 유리하게는, 100 내지 5000 ppm의 중합 억제제가 반응 혼합물의 정제 동안 본 발명의 공정에 따른 정제 시스템에 도입된다.
- [0087] 억제제를 보다 효과적으로 만들기 위해서, 컬럼 바닥에 산소, 공기 또는 "고갈된" 공기, 예를 들어, 7%의 O₂를 포함하는 공기를 주입하는 것이 가능하다. 바람직하게는, 주입된 산소의 양은 컬럼에서 유기 증기의 양에 대해 0.2 vol% 내지 0.5 vol%의 함량에 상응한다.
- [0088] 정제된 (메트)아크릴산 에스테르는 > 99.5 중량%, 바람직하게는 > 99.8 중량%의 (메트)아크릴산 에스테르의 함량, 및, 일반적으로, 1500 ppm 미만, 유리하게는 1200 ppm 미만의 중질 불순물의 함량을 갖는 생성물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 주제는 에스테르교환에 의한 정제된 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 생산을 위한 공정으로서, 미정제 반응 혼합물이 상기 정의된 바와 같은 정제 시스템을 이용하여 회수 공정에 주어짐을 특징으로 하는 공정이다.
- [0090] 에스테르교환 반응의 조건은 당업자에게 알려져 있는 조건이며, 연속식, 반연속식 또는 배치식 타입의 공정에

따라 구현될 수 있다.

[0091] 따라서, 본 발명은, 자본 및 작동 비용이 절감되고, 최적의 수율을 갖는 고순도의 제품을 제공하는, 소형 플랜트에서의 C₄-C₁₂ (메트)아크릴산 에스테르의 생산을 위한 공정을 제공한다.

[0092] 종래 기술의 공정과 비교할 때, 본 발명에 따른 정제 공정을 수행하는 것은 에너지 소비를 10% 초과로 감소시킬 수 있다. 또한, 요망되는 에스테르의 비점과 이들의 유사한 비점으로 인해 분리하기 어려운 불순물의 함량이 본 발명에 따른 공정에 따라 수득된 정제된 생성물에서 최소화되는 것으로 밝혀졌다.

[0093] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것이지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0094] **실험 파트**

[0095] 실시예에서, 달리 지시되지 않는 한, 백분율은 중량으로 표시되며, 하기 약어가 사용되었다:

[0096] EA: 에틸 아크릴레이트

[0097] AAP: 아미에틸 아미에톡시프로피오네이트

[0098] AEP: 아미에틸 에톡시프로피오네이트

[0099] EEP: 에틸 에톡시프로피오네이트

[0100] DAMEA: 디메틸아미노에틸 아크릴레이트

[0101] PTZ: 페노티아진

[0102] DMAE: 디메틸아미노에탄올

[0103] HQME: 하이드로퀴논 메틸 에테르

[0104] 촉매: 에틸 티타네이트의 형태로 표현

[0105] **실시예 1(비교):** 일련의 3개의 증류 컬럼을 이용한 정제

[0106] 에틸 아크릴레이트와 디메틸아미노에탄올의 에스테르교환에 의해 합성으로부터 생성된 미정제 DAMEA 반응 혼합물을 일련의 세 개의 증류 컬럼을 이용하여 정제 처리에 주어지게 하였다.

[0107] 제1 컬럼은 9의 이론적 스테이지의 대응부를 포함하였고, 이는 하부에서 보일러와 그리고 상부에서 응축기와 조합되었으며, 여기서 유기 상은 컬럼에 환류를 제공하도록 컬럼에서 일부 재순환되었다. 컬럼을 상부 응축기에서 PTZ의 주입에 의해 안정화시켰다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 0.74 MW였다.

[0108] 제2 컬럼은 14의 이론적 스테이지의 대응부를 포함하였고, 이는 하부에서 보일러와 그리고 상부에서 응축기와 조합되었다. 여기에는 DAMEA, 및 또한 경질 생성물(EA, DMAE) 및 중질 부산물, 예컨대, 마이클 부가물을 포함하는 제1 컬럼으로부터의 하부 스트림이 공급되었다. 제2 컬럼을 상부 응축기에서 PTZ의 주입에 의해 안정화시켰다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 0.61 MW였다.

[0109] 제3 컬럼은 4의 이론적 스테이지의 대응부를 포함하였고, 이는 하부에서 보일러와 그리고 상부에서 응축기와 조합되었다. 여기에는 DAMEA, 중질 부산물, 예컨대, 마이클 부가물, 및 안정화제를 포함하는 제2 컬럼으로부터의 하부 스트림이 공급되었다. 제3 컬럼을 상부 응축기에서 HQME의 주입에 의해 안정화시켰다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 0.36 MW였다. 정제된 DAMEA는 제3 컬럼의 상부에서 증류되었다.

[0110] 제1 컬럼의 공급물은 하기 조성(중량) 및 특징을 가졌다:

[0111] DAMEA: 48% - EA: 23% - DMAE: 14%

[0112] AAP: 1% - AEP: 0.2% - EEP: 0.04% - 기타 중질 생성물: 164 ppm, 촉매: 1.5%

[0113] 총 스트림: 6780 kg/h - 온도: 110℃ - 압력: 0.891 bar

[0114] 열역학적 모델을 이용한 ASPEN 시뮬레이션을 수행하였고, 제3 컬럼의 상부에서 증류된 정제된 생성물에 대한 하기 조성(중량)을 제공하였다.

[0115] DAMEA: 99.8% - DMAE: < 1 ppm

- [0116] AAP 미량 - AEP: 214 ppm - EEP: 889 ppm - 중질 생성물, AEP: 729 ppm 포함
- [0117] 총 스트림: 2870 kg/h - 온도: 35℃ - 압력: 0.05 bar.
- [0118] 이러한 구성에서, 99.8% 초과 순도를 갖는 DAMEA가 공급 스트림에 대해 대략 88%의 수율로 회수되었다. 총 에너지 소비는 1.7 MW였다. 중질 불순물(EEP, AEP, 기타 중질 생성물)의 합은 1618 ppm에 달했다.
- [0119] **실시예 2(비교):** 일련의 2개의 증류 컬럼을 이용한 정제 및 정제된 생성물의 사이드 스트림 인출
- [0120] 에틸 아크릴레이트와 디메틸아미노에탄올의 에스테르교환에 의해 합성으로부터 생성된 미정제 DAMEA 반응 혼합물을 일련의 두 개의 증류 컬럼을 이용하여 정제 처리에 주어지게 하였다.
- [0121] 제1 컬럼은 9의 이론적 스테이지의 대응부를 포함하였고, 이는 하부에서 보일러와 그리고 상부에서 응축기와 조합되었으며, 여기서 유기 상은 컬럼에 환류를 제공하도록 컬럼에서 일부 재순환되었다. 컬럼을 상부 응축기에서 PTZ의 주입에 의해 안정화시켰다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 0.74 MW였다.
- [0122] 제2 컬럼은 16의 이론적 스테이지의 대응부를 포함하였고, 이는 하부에서 보일러와 그리고 상부에서 응축기와 조합되었다. 여기에는 DAMEA, 및 또한 경질 생성물(EA, DMAE) 및 중질 부산물, 예컨대, 마이클 부가물을 포함하는 제1 컬럼으로부터 하부 스트림이 공급되었다. 제2 컬럼을 상부 응축기에서 HQME의 주입에 의해 안정화시켰다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 0.8 MW였다. 제2 컬럼은 사이드 스트림 인출 컬럼이었고, 정제된 DAMEA는 컬럼의 1/3 아래에서 인출되었다.
- [0123] 제1 컬럼의 공급물은 하기 조성(중량) 및 특징을 가졌다:
- [0124] DAMEA: 48% - EA: 23% - DMAE: 14%
- [0125] AAP: 1% - AEP: 0.2% - EEP: 0.04% - 기타 중질 생성물: 164 ppm, 촉매: 1.5%
- [0126] 총 스트림: 6780 kg/h - 온도: 110℃ - 압력: 0.891 bar
- [0127] 열역학적 모델을 이용한 ASPEN 시뮬레이션을 수행하였고, 사이드 스트림 인출에 의해 수득된 정제된 생성물에 대한 하기 조성(중량)을 제공하였다.
- [0128] DAMEA: 99.8% - DMAE: < 1 ppm
- [0129] AAP 미량 - AEP: 510 ppm - EEP: 936 ppm - 중질 생성물, AEP: 534 ppm 포함
- [0130] 총 스트림: 2870 kg/h - 온도: 120℃ - 압력: 0.188 bar
- [0131] 이러한 구성에서, DAMEA는 공급 스트림에 대해 대략 88%의 수율로 회수되고, DAMEA는 99.8% 초과 순도를 가졌다. 총 에너지 소비는 1.54 MW였다. 중질 불순물(EEP, AEP, 기타 중질 생성물)의 합은 1470 ppm에 달했다.
- [0132] **실시예 3(본 발명에 따름)**
- [0133] 열역학적 모델을 이용한 ASPEN 시뮬레이션을 실시예 1 및 2에 기재된 바와 같이 미정제 DAMEA 반응 혼합물에서 수행하되, 도면에 나타나 있는 바와 같은 정제 시스템을 이용하는 정제에 주어지게 하였다.
- [0134] 이 실시예에서, 분리 벽 컬럼을 PTZ로 상부 응축기에서 안정화시키고, 기체 상에서 사이드 스트림으로서 인출된 DAMEA를 HQME로 안정화시켰다.
- [0135] 이러한 구성에서, 상이한 섹션의 플레이트의 수는 하기와 같았다:
- [0136] N1: 8 - N2: 6 - N3: 5 - N4: 10 - N5: 1.
- [0137] 보일러에 의해 공급된 에너지는 1.4 MW였다.
- [0138] 사이드 스트림으로서 인출된 정제된 생성물은 하기 조성(중량)을 가졌다:
- [0139] DAMEA: 99.8% - DMAE: 미량
- [0140] AAP 미량 - AEP: 237 ppm - EEP: 919 ppm - 중질 생성물, AEP: 254 ppm 포함
- [0141] 총 스트림: 2870 kg/h - 온도: 110℃ - 압력: 0.118 bar
- [0142] 이러한 구성에서, DAMEA는 공급 스트림에 대해 대략 88%의 수율로 회수되고, DAMEA는 99.8% 초과 순도를 가졌다.

다.

[0143] 총 에너지 소비는 1.4 MW였다. 중질 불순물(EEP, AEP, 기타 중질 생성물)의 합은 1173 ppm에 달했다.

[0144] 2 또는 3개의 증류 컬럼을 이용한 종래 기술의 정제 공정과 비교할 때, 반응 스트림을 정제하는 데 필요한 열은 대략 18%(3개의 컬럼을 갖는 구성) 또는 10%(2개의 컬럼을 갖는 구성)로 감소되었다.

[0145] 중질 불순물의 함량은 또한 대략 20% 내지 30%로 유의하게 감소되었다.

[0146] **실시예 4:** 증류 중 하부 생성물의 분해

[0147] 이 실시예의 목적은 사이드 스트림 인출에서 수득된 생성물의 품질에 대한 분리 벽 컬럼에서 분할 벽의 위치결정의 중요성, 특히, 컬럼의 하부를 분리하는 벽 구비에 대한 필요성을 보여주는 것이다.

[0148] 교반 반응기, 증류 컬럼 및 생성물을 요망되는 온도로 가열하는 것을 가능하게 하는 오일 배스로 구성된 실험실 어셈블리를 사용하였다.

[0149] 보일러(B1)에서 증류 컬럼의 하부에 예상되는 조성과 가까운 조성을 갖는 혼합물을 반응기에 도입하고, P atm에서 3시간 동안 140℃의 온도로 주어진게 하였다.

[0150] 이어서, 증류 컬럼의 상부에서 수거된 증류물 및 증류 하부 생성물을 분석하였다.

[0151] 증류된 경질 생성물의 양(중량)은 반응기에 도입된 혼합물에 존재하는 양과 비교하여 하기 표에 나타나 있다.

	공급물	증류물	설명
EtOH, g	0	0,086	형성
AE, g	0	0,145	형성
DMAE, g	0	10,87	형성
EPE, g	0	0,706	형성

[0152]

[0153] 이 시험은 증류 컬럼의 하부 생성물이 촉매의 존재로 인해 온도에서 유지될 때 변화되고 경질 화합물을 형성시킨다는 것을 보여준다.

[0154] 본 발명에 따르면, 컬럼의 하부까지 멀리 연장되는 분할 벽은 경질 생성물이 사이드 스트림 인출부를 오염시키지 못하게 할 수 있게 한다.

도면

도면1

