



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월13일

(11) 등록번호 10-2647454

(24) 등록일자 2024년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 67/54 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/62 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 67/54 (2013.01)

C07C 67/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022465

(22) 출원일자(국제) 2017년01월03일

심사청구일자 2021년10월27일

(85) 번역문제출일자 2018년08월03일

(65) 공개번호 10-2018-0108644

(43) 공개일자 2018년10월04일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2017/050005

(87) 국제공개번호 WO 2017/125657

국제공개일자 2017년07월27일

(30) 우선권주장

1650469 2016년01월21일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001322968 A

(뒷면에 계속)

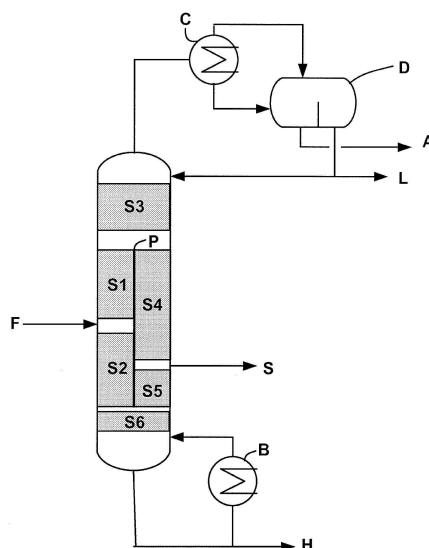
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 (메트)아크릴 에스테르의 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르를 포함하는 원료 반응 혼합물로부터 상기 에스테르를 회수/정제하기 위한 방법에 관한 것이고, 방법은 구획화된 컬럼 및 세틀링(settling) 탱크를 포함하는 정제 시스템을 이용하여 수행되어, 방법의 단순화 및 순도 스탠다드에 따라 제조된 고 생산성의 에스테르를 유도한다. 또한, 본 발명은 상기 회수/정제 방법을 포함하는 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C07C 67/62 (2013.01)

C07C 69/54 (2013.01)

(72) 발명자

아기아 로즈

프랑스 69330 메이지유 뒤 상쁠랭 8

코누아 피에르-엠마뉘엘

프랑스 57070 메츠 뒤 뒤 제네랄 메뜨만 57

오즈 크리스토프

프랑스 69100 빌뢰르반 뒤 이폴리뜨 칸 114

(56) 선행기술조사문헌

JP2002194022 A

JP2002205971 A

JP2005239564 A*

W02012071158 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 정제 시스템을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터의 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 회수 방법:

- 컬럼에서 분리 영역을 만드는 내부 부분 구획이 구비되어 있고, 하부에서, 단일 보일러 (boiler), 및 상부에서 단일 콘덴서 (condenser) 와 조합된 분할 벽 컬럼 (divided wall column) 으로서, 상기 분할 벽 컬럼은 구획 위쪽에 공동 정류 섹션, 컬럼 공급물을 포함하는 예비분획 (prefractionation) 섹션, 정제된 에스테르의 상기 분할 벽 컬럼으로부터의 측면 회수물을 포함하는, 구획에 의해 예비분획 섹션으로부터 분리된 회수 섹션, 및 구획 아래쪽에 공동 스트리핑 섹션을 포함함; 및
- 최상부 콘덴서의 배출구에 위치한 디칸터로서, 상기 디칸터는, 수성 상을 연속식 또는 배치식으로 분리하고, 정류 섹션의 레벨에서 경질 화합물을 포함하는 유기 상의 일부를 환류시키며, 유기 상의 다른 부분은 회수됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 정류 섹션의 이론단의 수가 5 내지 15 개인 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 예비분획 섹션의 이론단의 수가 1 내지 10 개인 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 회수 섹션의 이론단의 수가 2 내지 15 개인 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 스트리핑 섹션의 이론단의 수가 2 내지 10 개인 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 시스템의 안정화가 단일 중합 저해제, 또는 최상부 콘덴서에서 주입된 단일 중합 저해제를 사용하여 수행되고, 정제된 (메트)아크릴 에스테르는 이미 안정화된 액체 또는 기체 스트림의 형태로 분할 벽 컬럼으로부터 측면으로 회수되는 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 히드로퀴논의 메틸 에테르가 중합 저해제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 시스템의 안정화가 제 1 중합 저해제, 또는 최상부 콘덴서에서 주입된 제 1 중합 저해제를 사용하여 수행되고, 정제된 (메트)아크릴 에스테르는 기체 스트림의 형태로 분할 벽 컬럼으로부터 측면으로 회수되고, 축합 후 제 1 저해제와 상이한 중합 저해제로 안정화되는 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 제 1 저해제가 히드로퀴논이고, 정제된 (메트)아크릴 에스테르가 히드로퀴논의 메틸 에테르로 안정화되는 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르가 에틸 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 회수 방법.

청구항 11

미정제 반응 혼합물이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따라 정의된 정제 시스템을 사용하는 회수 방법에 적용되는 것을 특징으로 하는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의한 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의한 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 주제는 보다 특히 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르를 포함하는 미정제 반응 혼합물로부터 상기 에스테르를 회수/정제하기 위한 방법이고, 방법은 분할 벽 컬럼 및 디칸터를 포함하는 정제 시스템을 사용하여 수행되어, 방법의 단순화 및 순도에 대해 스탠다드에 상응하여 제조된 고 생산성의 에스테르를 유도한다.
- [0003] 또한, 본 발명은 이러한 회수/정제 방법을 포함하는 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 예를 들어 황산 또는 이온 교환 수지에 의해 촉매화되는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의해 일반적으로 메틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 경질 (메트)아크릴 에스테르 또는 경질 (메트)아크릴레이트로 알려진 (메트)아크릴 에스테르, 특히 C₁-C₄ 에스테르를 제조하는 것은 알려진 방법이다.
- [0005] 에스테르화 반응은 물을 발생시키고, 일반적으로 불순물, 특히 중질 화합물 (즉, 목적하는 에스테르의 비등점보다 높은 비등점을 갖는 화합물) 을 제조하는 부반응과 동반된다.
- [0006] 상기 방법에서, 개시 물질 균형의 최적화와 동시에 고순도의 최종 생성물이 얻어진다.
- [0007] 이러한 목적을 위해, 에스테르의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 경질 화합물 - 주로 미반응 시약 - 은 단리되어 반응으로 재순환되고, 방법 중 발생한 중질 생성물은 예를 들어 필름 증발기 및/또는 열 크래킹에서의 처리에 의해 이용되기 전 분리된다.
- [0008] 따라서, 에스테르화 반응으로부터 유도된 미정제 반응 혼합물의 처리의 조합은 일반적으로 증류 및/또는 추출, 및 세틀링 (settling) 에 의한 분리의 조합을 이용하여 수행되며, 이는 모두 비교적 실행이 복잡하고, 에너지 면에서 비용이 많이 든다.
- [0009] 개략적으로, 미정제 반응 혼합물의 정제는 일반적으로 적어도 하기 단계를 포함한다:
- [0010] - 하기를 수득할 수 있도록 하기 위해, 상압 컬럼 (topping column) 으로 칭해지는 제 1 컬럼에서 미정제 반응 혼합물을 증류하는 단계:
- [0011] o 최상부에서, 본질적으로 경질 화합물로 구성된 스트림;
- [0012] o 최하부에서, 목적하는 에스테르, 및 중질 부산물을 포함하는 스트림;
- [0013] - 하기를 분리할 수 있도록 하기 위해, 상압 컬럼으로부터의 최하부 스트림을 정류 컬럼 (rectification column) 으로 칭해지는 제 2 컬럼에 적용하는 단계:
- [0014] o 최상부에서, 목적하는 정제된 에스테르;
- [0015] o 최하부에서, 본질적으로 중질 부산물을 함유하는 스트림;
- [0016] - 임의적 분리 후, 제 1 컬럼으로부터의 최상부 스트림의 경질 화합물을 적어도 부분적으로 반응으로 재순환하는 단계;

- [0017] - 중질 부산물을 이용하는 관점에서, 제 2 컬럼으로부터의 최하부 스트림을 여러 처리에 적용하는 단계.
- [0018] 이러한 연속한 두 컬럼의 사용은 스트림이 특히 제 1 컬럼과 관련된 스트리퍼, 또는 제 1 컬럼의 최하부에서 고온 및 높은 체류 시간에 적용된다는 단점을 갖는다. 정제된 에스테르는 중질 부산물의 제거와 함께 제 2 컬럼을 사용하여 증류에 의해 수득된다. 이러한 열 노출은 예를 들어 Michael 부가물 형태의 열 분해에 의한 중질 부산물의 부가적인 형성을 유도하여, 정제된 에스테르 회수 수율을 감소시키고, 제거될 중질 불순물의 최종 양을 증가시킨다.
- [0019] 나아가, 정제 처리는 두 컬럼의 작동 조건 하에서 발생할 수 있는 중합 반응을 제한하기 위한 안정화제를 사용하여 제어될 필요가 있다. 이러한 목적을 위해, 제 1 중합 저해제, 일반적으로 히드로퀴논 (HQ) 이 제 1 컬럼 상에 주입되고, 제 2 중합 저해제, 일반적으로 히드로퀴논의 메틸 에테르 (MEHQ) 가 제 2 컬럼 상에 주입되어, 사용 전 저장 및 수송될 수 있는 히드로퀴논의 메틸 에테르에 의해 안정화된 정제된 (메트)아크릴 에스테르가 수득된다.
- [0020] 증류 분야의 최근의 개발이 명칭 DWC (분할 벽 컬럼, Divided Wall Column) 로 밝혀졌다. 이러한 기술은 내부 분리 벽을 포함하는 단일 컬럼을 사용하고, 이는 스트리퍼 및 단일 콘덴서를 사용하여, 단일 장비에서, 종래의 연속하는 두 컬럼의 작동을 조합할 수 있도록 한다.
- [0021] 예로서, 특허 출원 EP 2 659 943 은 고순도의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 제조 방법에서 분할 벽 컬럼의 배치 및 이의 작동을 기재한다. 이러한 컬럼이 제조 및 작동하기에 복잡하지만, 이는 두 증류 컬럼을 포함하는 종래의 설비에 비해, 정제 방법의 에너지 소비 및 장비 비용을 감소시키는 이점을 갖는다. 그러나, 이것이 정확히 작동하는데 요구되는 안정화에 대한 문제는 다루어지지 않는다. 상기 문헌에 기재된 정제 방법은 직접 에스테르화에 의한 경질 아크릴레이트의 제조에 적용되지 않는다. 이는, 예를 들어 에틸 아크릴레이트의 합성의 경우, 미정제 반응 매질이 목적하는 에틸 아크릴레이트 이외에, 또한 반응에 의해 생성된 물을 포함하기 때문이다. 에틸 아크릴레이트 및 물이 매우 유사한 비등점을 갖기 때문에, 단일 컬럼에서 물을 분리하는 것은 여전히 문제를 갖는다.
- [0022] 특허 출원 JP 2005-239564 는 또한 메틸 메타크릴레이트 및 부탄올 간의 트랜스에스테르화 반응에 의한 부틸 메타크릴레이트의 합성의 경우에 예시된, (메트)아크릴 에스테르의 합성 방법에서 분할 벽 컬럼의 용도를 기재한다. 이러한 방법에서, 데미스터 (demister) 는 분할 벽 컬럼과 조합되어, 정제된 생성물에서 안정화제의 양을 제어하고, 사이드스트림 회수에서 안정화제 액적의 비말동반 (entrainment) 을 방지한다. 분할 벽 컬럼은 중질 생성물 및 보다 경질 생성물과 표적 에스테르의 분리를 수행할 수 있도록 한다. 직접 에스테르화에 의한, 상업용 사양에 상응하는 물의 비등점과 유사한 비등점을 갖는 경질 에스테르, 예컨대 에틸 아크릴레이트를 수득하는 것은 이러한 방법에서 관찰되기 어려운데, 이는 분할 벽 컬럼을 사용하여 제거하기 어려운 물의 존재로 인한 것이다. 문헌 JP 2005-239564 에서, 용매를 사용하기 전 물을 제거하는 것이 권장된다.
- [0023] 문헌 WO 2012/071158 은 에스테르화 반응 단계 중 물의 문제가 발생하는, C₁-C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 부틸 아크릴레이트의 합성 방법을 기재한다. 실제로, 반응의 평형을 이동하기 위해 물을 제거하는 것이 필요할 뿐 아니라 컬럼의 최상부에서 알코올 및 에스테르의 손실을 방지하고, 특정 공비혼합물을 촉진하기 위해 반응기에 물을 유지하는 것이 필요하다. 이는 환류에 의해 컬럼의 최상부로 보내지는 수성 상을 분리하기 위해, 반응기-증류 컬럼 어셈블리의 최상부에 디칸터를 배치함으로써 수행된다. 반응기 위의 컬럼은 종래의 컬럼 또는 분할 벽 컬럼일 수 있지만, 이는 반응 혼합물을 정제하는 기능은 갖지 않는다. 문헌 WO 2012/071158 의 방법에서, 정제된 에스테르는 반응기 위의 증류 컬럼의 최상부에 위치한 디칸터를 사용하여 분리된 유기 상으로부터 종래의 정제 섹션에서 수득된다.
- [0024] 선행 기술 문헌에서, 직접 에스테르화에 의한 경질 아크릴레이트의 제조 방법의 분할 벽 컬럼에서의 물 분리의 부가적인 문제는 발생하지 않는다. 나아가, 처리될 매질 중 물의 존재는 중합 반응을 제한하기 위해 보다 복잡한 안정화를 요한다. 한편으로는, 컬럼의 최상부에 존재하는 수성 매질 및 유기 매질을 위한 안정화제를 사용하는 것이 필요하고, 다른 한편으로는 "상업용" 품질을 수득하기 위해 정제된 에스테르를 안정화하는 것이 필요하다.
- [0025] 본 발명자의 지식에 따라, 분할 벽 컬럼 및 디칸터를 조합한 정제 기술은 경질 (메트)아크릴 에스테르, 특히 에틸 아크릴레이트의 정제를 위해 사용된 적이 없으며, 정확히 작동하는데 요구되는 안정화에 대한 문제는 선행 기술에서 다루어지지 않았다.

발명의 내용

[0026] 따라서, 본 발명의 주제는 분할 벽 컬럼 및 디칸터를 포함하는 정제 시스템을 사용하여 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르를 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

[0027] 따라서, 본 발명은 (메트)아크릴산과 C₁-C₄ 알코올의 에스테르화 반응으로부터 유도된 미정제 반응 혼합물의 정제의 문제에 대한 기술 경제학적 솔루션을 제공하는 것이다.

[0028] 발명의 요약

[0029] 본 발명의 목적은, 하기를 포함하는 정제 시스템을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의해 수득된 미정제 반응 혼합물로부터의 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 회수 방법이다:

[0030] - 컬럼에서 분리 영역을 만드는 내부 부분 구획이 구비되어 있고, 하부에서, 단일 보일러 (boiler), 및 상부에서 단일 콘덴서 (condenser) 와 조합된 분할 벽 컬럼으로서, 상기 분할 벽 컬럼은 구획 위쪽에 공동 정류 섹션, 컬럼 공급물을 포함하는 예비분획 (prefractionation) 섹션, 정제된 에스테르의 회수물을 포함하는, 구획에 의해 예비분획 섹션으로부터 분리된 회수 섹션, 및 구획 아래쪽에 공동 스트리핑 섹션을 포함함; 및

[0031] - 최상부 콘덴서의 배출구에 위치한 디칸터.

[0032] 한 구현예에 있어서, 정제 시스템의 안정화는 바람직하게는 최상부 콘덴서에서 주입된 단일 중합 저해제를 사용하여 수행되고, 정제된 (메트)아크릴 에스테르는 이미 안정화된 액체 또는 기체 스트림의 형태로 분할 벽 컬럼으로부터 측면으로 회수된다.

[0033] 한 구현예에 있어서, 정제 시스템의 안정화는 바람직하게는 최상부 콘덴서에서 주입된 제 1 중합 저해제를 사용하여 수행되고, 정제된 (메트)아크릴 에스테르는 기체 스트림의 형태로 분할 벽 컬럼으로부터 측면으로 회수되고, 축합 후 제 1 저해제와 상이한 중합 저해제로 안정화된다.

[0034] 본 발명에 따른 방법은 경질 알킬 (메트)아크릴레이트의 합성에 적용되고, 에스테르화 알코올은 탄소수 1 내지 4 의 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 포함하는 1차 또는 2차 지방족 알코올이다. 알코올의 예로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 2차 부탄올이 언급될 수 있다.

[0035] 알코올은 바람직하게는 에탄올이다.

[0036] 아크릴산이 바람직하게는 사용된다.

[0037] 본 발명에 따른 회수 방법은 두 종류 컬럼을 포함하는 종래의 설비에서 수득된 것과 적어도 동등한 순도를 갖는 C₁-C₄ (메트)아크릴레이트를 산출하고, 이는 감열성 화합물의 열 분해를 최소화하는 작동 조건 하, 및 보다 경제적인 에너지 조건 하에 있다.

[0038] 또한, 본 발명자들은 분할 벽 컬럼 및 디칸터를 조합한 정제 시스템의 안정화가 연속하는 두 컬럼을 포함하는 종래의 설비의 안정화보다 유리한 것을 발견하였다. 실제로, 목적하는 에스테르를 안정화하기 위해 사용된 중합 저해제는 단일 중합 저해제로서 정제 시스템에 도입될 수 있고; 이는 안정화의 일관성 및 단순화를 유도한다. 대안으로서, 덜 비싼 중합 저해제가 사용되어 분할 벽 컬럼을 안정화시킬 수 있고, 이때 정제된 에스테르는 저장 및 후속 사용의 관점에서 최종 생성물을 안정화시키기에 보다 적합한 또 다른 화합물로 안정화된다. 이러한 경우, 중합 저해제에 관한 비용은 크게 감소될 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 주제는 미정제 반응 혼합물이 상기 정의된 정제 시스템을 이용하여 회수 방법에 적용되는 것을 특징으로 하는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의한 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법이다.

[0040] 따라서, 본 발명은 경제적인 조건 하에서 경질 (메트)아크릴 에스테르의 순도에 대해 목적하는 사양을 달성할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1 은 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있는 분할 벽 컬럼 및 디칸터를 포함하는 정제 시스템의 배치의 예

를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이제, 본 발명은 하기 설명에서 비제한적인 방식으로 보다 상세하게 설명된다.
- [0043] 도 1 에 있어서, 분할 벽 컬럼은 컬럼 내부에 위치한 부분 수직 구획 (또는 벽) P 를 포함하고, 따라서 하기 4 개의 구별된 영역이 규정된다: 상부 영역, 구획의 각 측면의 두 영역을 포함하는 중앙 영역, 및 하부 영역. 한 구현예에 있어서, 구획은 어느 정도 사선일 수 있다. 구획은 구획에 의해 분리된 공간이 동심원 형태로 배열될 수 있도록 원통형이거나 편평할 수 있다.
- [0044] 설치된 구획은 반드시 중앙 영역을 2 개의 동등한 영역으로 분리하지 않고, 특정 구현예에서, 실제로 동등하지 않은 영역을 갖는 것이 컬럼에서 순환하는 스트림의 강도 또는 특성에 따라 막힘 (clog) 경향성 또는 압력 강하를 최소화하는데 유리할 수 있다.
- [0045] 중앙 영역은 구획의 각 측면의 두 영역으로 이루어지고, 이 중 하나는 "예비분획" 섹션을 나타내고, 다른 하나는 순수 생성물의 회수 섹션을 나타낸다.
- [0046] 예비분획 섹션은 컬럼의 공급 F 를 포함하고, 이에 따라 공급 위쪽의 섹션 S1 및 공급 아래쪽의 섹션 S2 가 분리된다. 예비분획 섹션은 경질 화합물로 칭해지는 가장 휘발성인 생성물, 및 또한 물을 컬럼의 최상부에서 농축시키고, 중질 화합물로 칭해지는 가장 휘발성이 적은 생성물을 컬럼의 최하부에서 농축시키는 효과를 갖는다.
- [0047] 회수 섹션은 정제된 에스테르를 회수하기 위한 측면 배출구 S 를 포함하고, 측면 배출구는 회수 섹션을 두 섹션 S4 및 S5 로 나눈다. 정제된 에스테르의 회수는 액체 스트림 또는 기체 스트림의 형태로 수행될 수 있고, 기체 스트림은 바람직하게는 회수된다. 이러한 섹션에서, 경질 화합물 및 또한 물은 컬럼의 최상부로 보내지고, 중질 화합물은 컬럼의 최하부로 보내진다.
- [0048] 분할 벽 컬럼의 최상부의 구획 위쪽은 정류 섹션 S3 으로 칭해지는 공동 영역이고, 이는 컬럼과 조합된 콘덴서 C 에서 축합되는 경질 화합물을 분리할 수 있도록 한다.
- [0049] 콘덴서 C 의 배출구에 위치한 디칸터 D 는 수성 상 A 를 연속식 또는 배치식으로 분리하고, 정류 섹션 S3 의 레벨에서 경질 화합물을 포함하는 유기 상 L 의 일부의 환류를 보장하기 위해 사용되고, 여기서 유기 상 L 의 다른 부분은 회수된다. 수성 상 A 는 생물학적 스테이션으로 연속식 또는 배치식으로 보내질 수 있다. 예비분획 및 회수 섹션에 대한 액체 환류 (나타나지 않음) 는, 정류 섹션의 최하부에서 예비분획 및 회수 섹션으로 액체를 제어된 방식으로 분배할 수 있도록 하는 수단을 수집함으로써 제공된다. 디칸터 D 의 부재 하에서, 에스테르 및 물의 대등한 비등점으로 인해, 분할 벽 컬럼의 최상부에서 단순 증류 작동에 의해 물 및 유기 상을 분리할 수 없을 수 있다.
- [0050] 분할 벽 컬럼의 최하부는 공동 스트리핑 섹션 S6 을 구성하고, 이는 예비분획 및 회수 섹션의 컬럼의 최하부에 위치한 보일러 B 로부터 유래된 증기를 분배할 수 있도록 한다. 본질적으로 중질 화합물로 이루어진 스트림 H 는 컬럼의 최하부에서 회수된다.
- [0051] 특정 수의 파라미터는 분할 벽 컬럼의 작동 및 디자인을 특징화한다. 이는 주로 분할 벽 컬럼의 각 섹션의 이론단의 수, 특히 상기 기재된 각각의 섹션 S1 내지 S6 의 단의 수에 각각 상응하는 수 N1, N2, N3, N4, N5 및 N6, 컬럼의 환류 정도, 구획의 각 측면의 정류 섹션으로부터 유래되는 액체 스트림의 비, 구획의 각 측면의 스트리핑 섹션으로부터 유래되는 기체 스트림의 비, 또는 공급 지점 F 의 위치 또는 순수 생성물의 측면 회수 지점 S 의 위치이다.
- [0052] 이러한 다양한 파라미터는, 목적하는 사양에 상응하는 순도의 (메트)아크릴 에스테르가 제조되도록 당업자에게 알려진 방법을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0053] 각 섹션에 요구되는 이론단의 수를 얻도록 존재하는 내부구조 및 분할 벽 컬럼이 선택된다. 내부구조로서, 플레이트, 규칙적 패킹 (ordered packing), 예컨대 구조화 패킹 또는 벌크 패킹이 사용될 수 있다.
- [0054] 한 구현예에 있어서, 예비분획 섹션 S1+S2 의 이론단의 수는 1 내지 10 개이고, 컬럼의 공급은 바람직하게는 이러한 섹션의 대략 1/3 에 위치한다.
- [0055] 한 구현예에 있어서, 회수 섹션 S4+S5 의 이론단의 수는 2 내지 15 개이고, 정제된 에스테르의 회수 지점은 바

람직하게는 이러한 섹션의 대략 3/4 에 위치한다.

- [0056] 한 구현예에 있어서, 정류 섹션 S3 의 이론단의 수는 5 내지 15 개이다.
- [0057] 한 구현예에 있어서, 스트리핑 섹션 S6 의 이론단의 수는 2 내지 10 개이다.
- [0058] 컬럼은 진공 하 작동하여 컬럼 내의 감열성 화합물의 열 노출을 최소화할 수 있다. 유리하게는, 컬럼은 100 내지 500 mmHg (또는 130 mbar 내지 755 mbar) 범위의 진공 하에서 작동한다.
- [0059] 유리하게는, 작동 온도는 50℃ 내지 120℃ 이다.
- [0060] 컬럼에 사용된 내부구조는 다운코머 (downcomer) 를 갖는 천공 플레이트 또는 밸브 플레이트, 또는 규칙적 패킹, 예를 들어 구조화 패킹, 예컨대 Sulzer 사제 Mellapak 250X 일 수 있다.
- [0061] 콘덴서의 배출구에 위치한 디캔터는 컬럼으로 일부 되돌아가는 유기 상 및 수성 상의 일정한 회수를 허용하는 계면 조절을 하는 수평 디캔터일 수 있다.
- [0062] 또한 이러한 디캔터는, 배치식 작동의 경우, 유기 상을 재분배하기 위한 오버플로우 (overflow) 가 장착된 탱크, 탱크의 최하부에 간헐적으로 물을 제거할 수 있도록 할 배출 시스템 (emptying system) 이 장착된 탱크일 수 있다.
- [0063] 본 개시물의 나머지 부분을 간략하게 하게 위해, 비제한적으로, 본 발명의 방법은 C₁-C₄ 아크릴 에스테르의 제조 방법, 특히 아크릴산 및 에탄올로부터의 에틸 아크릴레이트의 제조를 참조로 설명된다.
- [0064] 에틸 아크릴레이트의 제조 중 중질 부산물의 형성을 유도하는 부반응에 있어, 이는 본질적으로 아크릴산 다이머 (3-아크릴옥시프로피온산, n=1) 및 보다 적은 정도의 아크릴산 트리머 (3-아크릴옥시-3-프로폭시프로피온산, n=2) 형태의 미반응 아크릴산의 올리고머, 또한 특히 이미 형성된 에틸 아크릴레이트 및 미반응 에탄올 간의 Michael 부가 반응물 (Michael 부가물) 의 형성을 수반하여, 에틸 에톡시프로피오네이트, 또는 2-에톡시에탄올의 형성을 유도한다.
- [0065] 반응 매질에 존재하는 경질 화합물은 일반적으로 잔류 시약 - 아크릴산 및 에탄올 - 에틸 아크릴레이트 및 물 (반응에 의해 발생함) 이다.
- [0066] 중질 화합물의 형성을 최소화하고, 반응 수율을 최적화하는 에스테르화 반응에 적합한 작동 조건 이외에, 에스테르화 반응기를 떠나는 미정제 반응 혼합물의 정제, 및 또한 반응 중 중합 저해제 (또한 안정화제로 지칭됨) 를 도입하는 것이 요구된다.
- [0067] 사용될 수 있는 중합 저해제로서, 예를 들어 페노티아진, 히드로퀴논 (HQ), 히드로퀴논의 모노메틸 에테르 (MEHQ), 디-tert-부틸 파라-크레졸 (BHT), 파라-페닐렌디아민, TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘옥시), 디-tert-부틸카테콜, 또는 TEMPO 유도체, 예컨대 OH-TEMPO (단독 또는 이의 임의의 비율의 혼합물) 가 언급될 수 있다.
- [0068] 유리하게는, 500 내지 5000 ppm 의 중합 저해제가 본 발명의 방법에 따른 정제 시스템에서 반응 혼합물의 정제 중 도입된다.
- [0069] 제 1 구현예에 있어서, 최상부 콘덴서에서 주입된 단일 안정화제가 사용되고, 정제된 에틸 아크릴레이트는 액체 스트림 또는 기체 스트림의 형태로 회수 섹션으로부터 측면으로 회수된다. 이후, 정제된 에틸 아크릴레이트는 바로 안정화되고, 후속 사용을 위해 저장될 수 있다. 이러한 구현예에 있어서, 히드로퀴논의 모노메틸 에테르가 바람직하게는 안정화제로서 사용된다.
- [0070] 제 2 구현예에 있어서, 분할 벽 컬럼의 중합 부반응을 제한하기 위해 최상부 콘덴서에서 주입된 제 1 중합 저해제가 사용되고, 정제된 에틸 아크릴레이트는 기체 스트림의 형태로 측면으로 회수되고, 축합 후 이전에 최상부 콘덴서로 주입된 것과 상이한 중합 저해제로 안정화된다. 이러한 구현예에 있어서, 보다 더 저렴한 제 1 저해제를 사용하고, 기체-상 회수를 수행함으로써 정제된 생성물 중 이의 존재를 제거할 수 있고, 여기서 제 1 중합 저해제는 컬럼의 최하부에서 분리되는 중질 부산물의 스트림에 잔존한다. 또한, 히드로퀴논이 제 1 중합 저해제로서 적합한데, 이는 컬럼의 최상부의 물의 존재로부터 유래된 수성 상을 안정화시킬 수 있도록 하기 때문이다. 이후, 회수된 에틸 아크릴레이트는 종래의 방법에 따라, 예를 들어 히드로퀴논의 메틸 에테르를 사용하여 안정화된다.
- [0071] 용어 "정제된 (메트)아크릴 에스테르" 는 (메트)아크릴 에스테르 함량이 > 99.9 중량% 이고, 일반적으로 불순물

함량이 다음과 같은 생성물을 의미한다: 알킬 아세테이트 < 230 ppm, 알킬 크로토네이트 < 170 ppm.

[0072] 본 발명의 주제는 또한 미정제 반응 혼합물이 상기 정의된 정제 시스템을 사용하는 회수 방법에 적용되는 것을 특징으로 하는, (메트)아크릴산과 상응하는 알코올의 직접 에스테르화에 의한 정제된 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법이다.

[0073] 에스테르화 반응 조건은 당업자에게 알려진 것이고, 이는 연속식, 반-연속식 또는 배치식 유형의 방법에 따라 실행될 수 있다.

[0074] 따라서, 본 발명은 투자 및 작동 비용이 감소되고, 최적화된 수율을 갖는 고순도의 생성물을 제공하는, 콤팩트한 설비에서의 C₁-C₄ (메트)아크릴 에스테르의 제조 방법을 제공한다.

[0075] 이하의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서 이를 예시한다.

[0076] 실험 섹션

[0077] 실시예에서, 달리 지시되지 않는 한 백분율은 중량에 의한 것이고, 하기 약어가 사용되었다:

[0078] EA: 에틸 아크릴레이트

[0079] EOH: 에탄올

[0080] EAC: 에틸 아세테이트

[0081] EPRO: 에틸 프로피오네이트

[0082] EPE: 에틸 에톡시프로피오네이트

[0083] ECROTONA: 에틸 크로토네이트

[0084] Furfural: 푸르푸랄

[0085] HQ: 히드로퀴논

[0086] MEHQ: 히드로퀴논의 메틸 에테르

[0087] 실시예 1 (비교예)

[0088] 아크릴산과 에탄올의 직접 에스테르화에 의한 합성으로부터의 에틸 아크릴레이트의 미정제 반응 혼합물을 연속하는 두 증류 컬럼을 사용하는 정제 처리에 적용하였다.

[0089] 제 1 컬럼은 15 개의 이론단을 포함하고, 이는 최하부에서 보일러와 조합되고, 최상부에서 콘덴서/디칸터와 조합되며, 여기서 유기 상은 컬럼에서 부분적으로 분리 및 재순환되어, 이의 환류를 보장한다. 컬럼은 최상부 콘덴서에서 HQ의 주입에 의해 안정화된다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 2.94 Gcal/h 이다.

[0090] 제 2 컬럼은 10 개의 이론단을 포함하고, 이는 최하부에서 보일러와 조합되고, 최상부에서 콘덴서와 조합된다. 이는 EA, 및 또한 중질 부산물, 예컨대 푸르푸랄, EPE 및 HQ 안정화제를 포함하는 제 1 컬럼의 최하부로부터의 스트림에 의해 공급된다. 제 2 컬럼은 최상부 콘덴서에서 MEHQ의 주입에 의해 안정화된다. 보일러에 의해 공급된 에너지는 1.67 Gcal/h 이다.

[0091] 제 1 컬럼의 공급물은 하기 중량 조성 및 특징을 갖는다:

[0092] EA: 93.88% - EOH: 0.26% - EAC: 0.38% - EPRO: 0.4% - EPE: 2.02% - Furfural: 0.05% - ECROTONA: 0.34% - 물: 3.02%

[0093] 총 흐름: 12 983 kg/h - 온도: 72.2°C - 압력: 0.394 bar.

[0094] NRTL 열역학 모델을 사용하는 ASPEN 시뮬레이션을 수행하였고, 제 2 컬럼의 최상부에서 증류된 정제된 생성물에 대한 하기 중량 조성이 제공된다.

[0095] EA: 99.91% - EOH: 없음 - EAC: 0.0232% - EPRO: 0.04% - EPE: 0.002% - Furfural: 없음 - ECROTONA: 0.0168% - MEHQ: 0.002%

[0096] 총 흐름: 12 069 kg/h

- [0097] 온도: 35℃
- [0098] 압력: 0.394 bar.
- [0099] 이러한 구성에서, EA 는 공급 스트림에 대해 약 98.9% 의 수율로 회수되고, EA 는 순도가 99.9% 초과이다.
- [0100] **실시예 2 (본 발명에 따름)**
- [0101] 실시예 1 에 기재된 것과 동일한 에틸 아크릴레이트의 미정제 반응 혼합물에 대해, NRTL 열역학 모델을 사용하는 ASPEN 시뮬레이션을 수행하였으나, 이를 도 1 에 나타난 정제 시스템을 사용하는 정제에 적용하였다.
- [0102] 이러한 실시예에서, 분할 벽 컬럼은 최상부 콘덴서의 레벨에서 HQ 로 안정화되고, 기체 상에서 측면으로 회수된 에틸 아크릴레이트는 MEHQ 로 안정화된다.
- [0103] 이러한 구성에서, 여러 섹션의 플레이트의 수는 하기와 같다:
- [0104] N1: 2 - N2: 5 - N3: 9 - N4: 6 - N5: 2 - N6: 6
- [0105] 보일러에 의해 공급된 에너지는 3.3 Gcal/h 이다.
- [0106] 측면으로 회수된 정제된 생성물은 하기 중량 조성을 갖는다:
- [0107] EA: 99.92% - EOH: 없음 - EAC: 0.0223% - EPRO: 0.04% - EPE: 0.001% - Furfural: 없음 - ECROTONA: 0.0149% - MEHQ: 0.002%
- [0108] 총 흐름: 12 065.8 kg/h
- [0109] 온도: 76.8℃
- [0110] 압력: 0.393 bar.
- [0111] 이러한 구성에서, EA 는 공급 스트림에 대해 약 98.9% 의 수율로 회수되고, EA 는 순도가 99.9% 초과이다.
- [0112] 종래의 방법에 비해, 정제를 수행하기 위해 보일러에 요구되는 열은 약 28% 감소하고 (4.61 Gcal/h 에 비해 3.3 Gcal/h), 이는 보다 경제적인 작동 에너지 비용을 초래한다.

도면

도면1

