



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0073672
(43) 공개일자 2017년06월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/43 (2006.01) B01D 9/00 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 51/43 (2013.01)
B01D 9/0059 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7013944</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년07월30일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년05월23일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/067495</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/062422
국제공개일자 2016년04월28일</p> <p>(30) 우선권주장
14190231.2 2014년10월24일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
술저 켐테크 악티엔게젤샤프트
스위스 체하-8404 빈터투르 술저엘리 48</p> <p>(72) 발명자
쉐퍼 마티아스
스위스 체하-8280 크로이츨링겐 아임 그웨넨 호프 5</p> <p>쿠스즈릭 안드레이
스위스 체하-9470 부크스 반호프슈트라세 4
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 아크릴산의 정제 방법 및 정제 장치

(57) 요약

본 발명은 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법 및 정제 장치에 관한 것이며, 상기 정제 방법은,

(a) 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지들(14, 14a, 14b, 14c, 14d)을 수행하여, 제1 정제된 아크릴산 조성물, 및 3.5 중량% 이상의 말레산 무수물을 함유하는 제1 잔류물을 제조하는 단계,

(b) 상기 말레산 무수물을 상기 제1 잔류물로 용해시킬 수 있는 용매(26)를, 상기 말레산 무수물에 대한 상기 용매(26)의 중량비가 0.3 이상인 양으로 첨가하여, 비율-조정된 잔류물(ratio-adjusted residue)을 제조하는 단계, 및

(c) 상기 비율-조정된 잔류물을 사용하여 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 스테이지 및/또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지들(18, 18a, 18b)을 수행하여, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하는 단계

를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07C 57/04 (2013.01)

(72) 발명자

리푸너 플로리안

스위스 체하-9473 감스 카마드 10

잉술러 허벌트

오스트리아 에이-6820 프라슈탄츠 일베그 5

명세서

청구범위

청구항 1

말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법으로서,

상기 정제 방법은,

(a) 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지(14, 14a, 14b, 14c, 14d)를 수행하여, 제1 정제된 아크릴산 조성물, 및 3.5 중량% 이상의 말레산 무수물을 함유하는 제1 잔류물을 제조하는 단계,

(b) 상기 말레산 무수물을 상기 제1 잔류물로 용해시킬 수 있는 용매(26)를, 상기 말레산 무수물에 대한 상기 용매(26)의 중량비가 0.3 이상인 양으로 첨가하여, 비율-조정된 잔류물(ratio-adjusted residue)을 제조하는 단계, 및

(c) 상기 비율-조정된 잔류물을 사용하여, 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 스테이지 및/또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지(18, 18a, 18b)를 수행하여, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하는 단계

를 포함하는, 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계(a)에서 제조된 제1 잔류물 중 말레산 무수물의 농도가 상기 제1 잔류물 100 중량%를 기준으로, 4 중량% 이상, 바람직하게는 8 중량% 이상, 보다 바람직하게는 12 중량% 이상, 가장 바람직하게는 16 중량% 이상인 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계(b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비가 0.3 내지 2.0, 바람직하게는 0.5 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 가장 바람직하게는 약 1.0으로 조정되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가 물인 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(c)(18, 18a, 18b)에서 수득된 제2 정제된 아크릴산 조성물이 상기 단계(a)의 동적 용융 결정화(14, 14a, 14b, 14c, 14d)로 적어도 부분적으로 재순환(30)되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

2개 내지 4개의 동적 용융 결정화 스테이지(14a, 14b, 14c, 14d)가 사용되어 상기 단계(a)에서 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물이 제조되고,

상기 비율-조정된 잔류물을 사용하여 1개 내지 3개의 정적 용융 결정화 스테이지(18a, 18b)가 상기 단계(c)에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계(a)의 상기 동적 용융 결정화 스테이지(14a, 14b, 14c, 14d) 중 하나 이상이 강하막 결정화(falling film crystallization)로서 수행되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미정제 아크릴산 조성물이 프로필렌으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미정제 아크릴산 조성물이 하나 이상의 발효 단계를 포함하는 합성 공정에 의해 획득되는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미정제 아크릴산 조성물이 단계(a)로 처리되기 전에, 부가적인 용매가 상기 조성물에 첨가되지 않는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(a) 내지 단계(c)에서, 미정제 아크릴산 조성물 또는 제1 잔류물로부터 분리 수단에 의해, 침전된 말레산 무수물의 분리가 수행되지 않는 것을 특징으로 하는, 정제 방법.

청구항 12

용융 결정화 공정, 바람직하게는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 용융 결정화 공정을 사용하는, 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 장치(10)로서,

상기 장치(10)는,

- 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지(14, 14a, 14b, 14c, 14d)를 수행하여 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물을 제조하기 위한 제1 용융 결정화 구획(12)으로서, 상기 제1 용융 결정화 구획(12)은 미정제 아크릴산 조성물용 유입구, 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제1 잔류물용 유출구를 가지고 있고, 상기 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 상기 제1 잔류물용 유출구는 동일할 수 있는, 제1 용융 결정화 구획(12),

- 비율-조정된 잔류물을 제조하기 위해, 용매를 상기 제1 잔류물에 첨가하고 상기 제1 잔류물에 대한 상기 용매의 예정된 중량비를 조정하기 위한 수단(26), 및

- 상기 제1 잔류물을 사용하여 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 스테이지 또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지(18, 18a, 18b)를 수행하여 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하기 위한 제2 용융 결정화 구획(16)으로서, 상기 제2 용융 결정화 구획(16)은 용매를 제1 잔류물에 도입하기 위한 상기 수단(26)의 다운스트림에 배치된 유입구를 가지고 있고, 상기 유입구는 상기 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구와 유체 소통하는, 제2 용융 결정화 구획(16)

을 포함하는, 정제 장치(10).

청구항 13

제12항에 있어서,

하나 이상의 상기 동적 용융 결정화기(14)가 강하막 결정화기인 것을 특징으로 하는, 정제 장치(10).

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

용매를 도입하기 위한 상기 수단(26)이 용매 공급용 관(piping), 제어 밸브 및 유량계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 정제 장치(10).

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 장치(10)가, 침전된 말레산 무수물을 상기 미정제 아크릴산 조성물 또는 상기 제1 잔류물로부터 분리하기 위한 분리 수단을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 정제 장치(10).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아크릴산의 정제 방법 및 정제 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴산은 플라스틱 산업에서 중합체의 제조를 위한 중요한 출발 물질이다. 아크릴산뿐만 아니라 이와 같은 아크릴산의 에스테르 및 염 또한, 광범위한 용도를 가진 중합체의 제조에 중요한 단량체이다. 예를 들어, 아크릴산뿐만 아니라 이로부터 유래되는 에스테르 및 염이 접착제, 초흡수성 중합체, 결합제, 텍스타일 섬유, 표면 코팅, 폼 및 복합 물질에 사용된다.

[0003] 아크릴산이 존재하는 경우, 이는 보편적으로 산소-함유 기체를 사용하여 기체상에서 프로필렌의 촉매적 산화에 의해 제조된다. 이러한 산화는 2-단계 공정으로서 수행될 수 있으며, 여기서, 제1 단계에서, 프로필렌은 약 300℃의 온도에서 비스무트 폴리브덴 옥사이드 촉매의 존재 하에 산소-함유 기체로서 공기와 반응하여, 아크롤레인이 수득되며, 상기 아크롤레인은 후속적으로 제2 단계에서 약 250℃ 내지 약 300℃의 온도에서 공기 및 예를 들어 폴리브덴 바나듐 옥사이드 촉매를 사용한 제2 산화에 의해 아크릴산으로 전환된다. 수득된 아크릴산은 반응물과 혼합된 기체성 혼합물 내에 존재하며, 그런 다음, 통상 물 또는 고-비점 에스테르와 같은 용매를 사용하는 흡수에 의해 기체상으로부터 추출된다. 이후, 흡수 단계의 용매는 증류에 의해 분리될 수 있으며, 이로써 미정제 아크릴산 조성물이 형성된다.

[0004] 이러한 미정제 아크릴산의 순도는 99%로 높을 수 있긴 하지만, 상기 미정제 아크릴산은 증류 단계 후 여전히 불순물, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 말레산, 말레산 무수물, 아크롤레인, 푸르푸랄, 벤즈알데하이드, 페노티아진 및 프로토아네모닌을 함유한다. 그러나, 이러한 불순물들은, 이들 불순물이 아크릴산의 중합을 적어도 부분적으로 저해하여, 생성되는 아크릴산 중합체 중 잔류 단량체의 양을 증가시키기 때문에, 특히 이롭지 않다. 이는 특히, 아크릴산이 예를 들어 위생 물품에 사용되는 초흡수성 중합체의 제조에 사용되는 경우 바람직하지 못하다. 또한, 중합에 사용되는 아크릴산이 불순물을 함유하는 경우, 아크릴산 중합체의 흡수성이 저하된다.

[0005] 따라서, 미정제 아크릴산의 추가적인 정제가 일반적으로 요구된다. 증류 및 용융 결정화 둘 다 상기 정제에 적합한 방법들이다. 그러나, 용융 결정화가 미정제 아크릴산 조성물의 추가적인 정제에 사용되는 경우, 불순물 중 적어도 일부는 아크릴산에서의 이의 낮은 용해도로 인해 결정화 공정 동안에 침전될 수 있다. 이러한 침전은 특히, 말레산 무수물이 미정제 아크릴산 조성물에 불순물로서 존재하는 경우 발생한다. 이러한 경우, 말레산 무수물의 침전물이 결정화 장비에 축적되며, 이는, 아크릴산의 용융점이 14℃인 것과 비교하여 말레산 무수물의 용융점이 53℃로 더 높기 때문이기도 하다. 또한, 말레산 무수물의 침전물은 결정화 장비의 도관 및 밸브를 막을 수 있다. 결과적으로, 결정화기(crystallizer)의 용량 및 도관과 밸브의 기능을 복구하기 위해 결정화 장치로부터 말레산 무수물의 침전물을 배출시켜야 하지만, 이러한 배출은 시간 소모적일 뿐만 아니라 비용이 많이 들고 상기 장비의 일시적인 비가동 시간(downtime)을 초래한다. 말레산 무수물의 침전으로 인한 상기 문제점들은 특히, 조성물 내 말레산 무수물의 농도가 결정화 동안 3.5 중량% 이상인 경우, 해결이 어렵다.

[0006] 결정화 장비로부터 말레산 무수물의 침전물을 제거하기 위한 하나의 옵션은 결정화 플랜트를 중단시키고 상기 플랜트에 적합한 용매를 플러쉬(flush)하여, 말레산 무수물을 용해시키고 이를 상기 장비로부터 배출시키는 것

이다. 그러나, 정제된 아크릴산의 제조가 방해를 받고, 결정화 플랜트의 중단 및 개시에 상당한 기술적 노력 및 시간이 필요하기 때문에, 침전된 말레산 무수물의 제거를 위한 중단은 특히 경제적인 관점에서 이롭지 않다.

[0007] 한편, 결정화 공정 동안에 불순물을 액체 상태로 유지시켜, 결정화 동안에 상기 불순물의 침전을 방지하는 것 또한 제안된 바 있다. 예를 들어, EP 1 150 759 B1은, 미정제 아크릴산 조성물에서의 말레산 무수물의 침전을 방지하기 위해 충분한 양의 용매, 예컨대 물을 결정화 전에 상기 미정제 아크릴산 조성물에 첨가하여, 이들 화합물을 용액 상태로 유지시키는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 결정화 전에 용매가 미정제 아크릴산, 따라서 전체 공급물에 첨가되기 때문에, 말레산 무수물을 전체 결정화 공정 동안에 용액으로 유지시키기 위해서는 상당히 많은 양의 용매가 필요하다. 이는 특히, 물이 아크릴산의 결정 성장을 방해하고, 이로써 더 작은 결정들이 초래되어 표면적이 더 커지기 때문에, 불리하다. 높은 표면적은, 표면에 부착되는 불순물이 증가할 것이기 때문에, 마찬가지로 아크릴산의 정제에 불리하다. 추가의 단점으로서, 다량의 용매 첨가 결과 아크릴산 조성물의 양이 증가되기 때문에, 결정화 공정의 가열 및 냉각 사이클 동안 상기 조성물로부터 그리고 상기 조성물로 트랜스퍼되어야 하는 에너지의 양 또한 많다. 결과적으로, 가열 및 냉각 사이클은 이러한 공정에서 상당한 양의 에너지를 소모한다.

[0008] 2개의 결정화 용기 및 교반 디바이스, 예컨대 임펠러를 가지며, 따라서 증발 결정화 공정에 적합한 장치는 예를 들어 WO 02/098836 A1로부터 알려져 있으며, 이는 p-자일렌의 산화로 시작하는 정제된 TPA의 증발성 결정화 제조 공정을 개시하고 있다. WO '836의 결정화 용기는, 결정화기로부터 용매를 증기로서 제거하기 위한 제2 유출구를 특징으로 하는, 상기 증기는 후속적으로 축합되고 결정화 구역으로 되돌아간다(용매 재순환 루프). 이러한 장치는 회석액, 예컨대 용해된 TPA를 10 중량% 내지 35 중량%로 함유하는 용액으로부터의 증발성 결정화(침전)에 적합할 수 있다. 그러나, 이러한 장치들은 순도가 99 중량%일 수 있는 미정제 아크릴산과 같은 용매-무함유 성분의 추가적인 정제에는 부적합하다.

발명의 내용

[0009] 이러한 사항들을 모두 고려한다면, 본 발명의 근간을 이루는 목적은 상기 문제점들을 극복하는, 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 제공하는 것, 즉, 상당히 적은 양의 용매가 필요하고 상당히 적은 양의 에너지가 필요하며 덜 복잡한 결정화 장비를 가진 플랜트에서 선행 기술에 공지된 공정들보다 유사하게 낮은 투자 비용으로 수행될 수 있는, 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명에 따르면, "미정제 아크릴산 조성물의 소스"는 예를 들어, 바람직하게는 2-단계 공정에서, 산소-함유 기체를 사용하는 기체상에서의 프로필렌의 촉매적 산화를 위한 화학적 플랜트일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 소스는, 재생 가능한 출발 물질, 예컨대 하이드록시프로피온산, 하이드록시프로피온산 유도체 또는 글리세롤이 발효, 후속해서 촉매의 존재 하에 탈수 및 후속적인 물 제거, 예를 들어 공비 증류에 의한 물 제거에 의해 제조되는 화학적 플랜트일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따르면, 정제 공정을 참조로 하여 용어 "결정화 스테이지"는 결정화 및 후속적인 용융으로 이루어진 하나의 정제 사이클을 지칭한다. 일부 공정, 예컨대 강하막(falling film) 또는 정적 용융 결정화에서, "결정화 스테이지"는 선택적으로, 부착된 불순물을 결정으로부터 제거하기 위한 중간 습윤 작업(sweating operation)을 포함할 수 있다. 당업자는, 예를 들어 회분식 공정에서, 2개 이상의 결정화 스테이지들이 하나 이상의 결정화기에서 수행될 수 있음을 이해할 것이다. 대안적으로는, 예를 들어 연속 정제 공정에서, 각각의 결정화 스테이지가 개별 결정화기에서 수행될 수 있다.

[0012] 본 발명에 따르면, 정제 공정용 장치를 참조로 하여 용어 "용융 결정화 구획"은 동일한 유형의 하나 이상의 결정화기들(예, 강하막, 정적 용융물 또는 현탁액)을 지칭한다.

[0013] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 제공함으로써 충족되며, 상기 정제 방법은,

[0014] (a) 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지들(14, 14a, 14b, 14c, 14d)을 수행하여, 제1 정제된 아크릴산 조성물, 및 제1 잔류물, 바람직하게는 3.5 중량% 이상의 말레산 무수물을 함유하는 제1 잔류물을 제조하는 단계,

[0015] (b) 상기 말레산 무수물을 상기 제1 잔류물로 용해시킬 수 있는 용매(26)를, 상기 말레산 무수물에 대한 상기 용매(26)의 중량비가 0.3 이상인 양으로 첨가하여, 비율-조정된 잔류물(ratio-adjusted residue)을 제조하는 단

계, 및

- [0016] (c) 상기 비율-조정된 잔류물을 사용하여 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 스테이지 및/또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지들(18, 18a, 18b)을 수행하여, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하는 단계
- [0017] 를 포함한다.
- [0018] 이러한 해결 방안은, 말레산 무수물을 단계(a)의 동적 용융 결정화 후 수득된 제1 잔류물로 용해시킬 수 있는 용매를 첨가하고, 제1 잔류물 중 말레산 무수물의 중량에 대한 상기 용매의 중량의 비율을 단계(b)에서 0.3 이상으로 조정함으로써, 말레산 무수물을 용액에서 완전히 그리고 신뢰할만하게 유지시켜, 결과적으로 수득된 비율-조정된 잔류물을 결정화 장비에서의 말레산 무수물의 침전 위험 없이 추가의 결정화 스테이지에 사용할 수 있다는 발견을 기반으로 하며, 여기서, 상기 제1 잔류물은 3.5 중량% 이상의 말레산 무수물을 함유한다. 그러나, 단계(a)에서 수득된 제1 잔류물 중 말레산 무수물의 농도가 3.5 중량% 미만인 경우, 단계(b)에서 수행되는 다음 결정화 스테이지 동안 침전도가 유사하게 작으며, 따라서 대부분의 용도들에 허용 가능하다.
- [0019] 또한, 본 발명자들은 놀랍게도, 말레산 무수물을 용액 내에서 유지시키기 위해, 바람직하게는 단계(a)의 동적 용융 결정화 후 수득된 말레산 무수물을 3.5 중량% 이상으로 함유하는 제1 잔류물에 단계(b)에서 첨가되어야 하는 용매의 필요량이, 공급 미정제 아크릴산 조성물에 용융 결정화 공정을 처리하기 전에 상기 조성물에 용매를 첨가하는 선행 기술에 기재된 경우보다 상당히 더 적음을 발견하였다. 본 발명에 따르면 용매가 공급 미정제 아크릴산 조성물이 아니라 제1 잔류물에 첨가되기 때문에, 단계(a)의 동적 용융 결정화 동안에 불리하게도 더 작은 결정들을 형성하여 표면적을 더 크게 만드는, 물의 첨가로 인한 아크릴산의 결정 성장의 방해가 방지된다. 진술한 바와 같이, 표면에 부착되는 불순물의 양 또한 증가할 것이기 때문에, 이러한 큰 표면적은 아크릴산의 정제에 불리하다. 더욱이, 본 발명에 따르면 용매가 공급 미정제 아크릴산 조성물이 아니라 제1 잔류물에 첨가되기 때문에, 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지(a)의 가열 및 냉각 사이클에 사용되어야 하는 에너지는, 용매의 부재로 인해 조성물의 부피가, 용매가 공급물에 첨가되는 각각의 선행 기술 방법들에서보다 훨씬 더 작기 때문에, 상기 용매가 공급 미정제 아크릴산 조성물에 이미 첨가된 경우보다 상당히 더 작다. 제1 잔류물에 첨가되는 용매의 총 양이 선행 기술의 공정들보다 더 작기 때문에, 하나 이상의 추가의 용융 결정화 스테이지(b)의 가열 및 냉각 사이클에 사용되어야 하는 에너지 또한, 용매가 공급 미정제 아크릴산 조성물에 이미 첨가되는 경우보다 더 낮다. 이를 모두 고려하면, 본 발명에 따른 공정의 에너지 균형은 선행 기술에 공지된 상기 방법들보다 상당히 더 양호하다.
- [0020] 말레산 무수물의 침전이 결정화 동안에 발생하는 선행 기술 방법들에서 더 진보하여, 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 플랜트에서는 침전된 말레산 무수물을 조성물로부터 분리하기 위한 임의의 수단이 필요 없으며, 따라서, 상당히 덜 복잡하고 덜 비싼 결정화 플랜트가 사용될 수 있다.
- [0021] 대체로, 본 발명에 따른 공정에 의해, 정제된 아크릴산을 낮은 가동 비용 및 낮은 투자 비용으로 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 용어 "정제된 아크릴산 조성물"은, 결정화 스테이지 동안에 미정제 아크릴산 조성물로부터 수득되고 상기 결정화 스테이지로 처리되기 전의 상기 미정제 아크릴산 조성물과 비교하여 아크릴산이 농화된 조성물을 지칭한다. 더욱이, 용어 "잔류물"은 결정화 스테이지 동안에 미정제 아크릴산 조성물로부터 수득되고 상기 결정화 스테이지로 처리되기 전의 아크릴산 조성물과 비교하여 아크릴산이 제거된 조성물을 지칭한다.
- [0023] 구성성분의 함량, 예를 들어 제1 잔류물 중 말레산 무수물의 함량은 바람직하게는, 본 발명에 따르면 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의해 측정된다. 따라서, 제1 잔류물 중 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비는 HPLC에 의해 측정된 각각의 함량으로부터 계산된다.
- [0024] 용융 결정화의 단계(a)에서 수행되는 동적 용융 결정화 스테이지는 특별히 제한되지 않으며 따라서 당업자에게 공지된 임의의 동적 용융 결정화가 상기 단계에 이용될 수 있다. 원칙적으로, 동적 용융 결정화는 액체상의 강제 운동에 의해 수행되는 임의의 용융 결정화 공정이다. 본 발명에 따라 특히 적합한 동적 용융 결정화 방법은 예를 들어, 강하막 결정화, 완전 플로우드-스루 튜브(fully flowed-through tube)에서의 결정화 및 현탁 결정화이다. 그러나, 단계(a)의 동적 용융 결정화 스테이지를 위한 강하막 결정화의 사용이 바람직하다. 강하막 결정화는 유리하게는 정적 결정화보다 더 신속하고, 따라서, 강하막 결정화는 고 용량을 초래하고, 결정 슬러리 취급 및 여과가 존재하지 않기 때문에 용이한 가동, 높은 신뢰성 및 낮은 가동 비용을 특징으로 한다. 당업자는, WO '836 A1에서와 같이 임펠러가 장착된 결정화 용기는 다량의 고체/결정 때문에 본 발명에서와 같은 용용

물의 현탁 결정화에는 부적합함을 이해할 것이다. 그 대신, 다량의 고체를 함유하는 용융물의 이러한 현탁 결정화는 형성된 결정을 냉각된 벽으로부터 긁어내기 위해 스크래퍼(scraper)를 이용한다. 당업자는 또한, 강하막 및 정적 용융 결정화기는 이동부(moving part)를 갖고 있지 않으며 따라서 임펠러가 없음을 이해할 것이다. 임펠러는 사실상, 상기 임펠러가 잠재적으로는 결정층을 파괴하거나 또는 결정 응고로 인해 결정층 그 자체에 의해 덮이기 때문에 이러한 장치에는 부적합할 것이다.

[0025] 용융 결정화 공정의 단계(a)에서 수행되는 용융 결정화 스테이지의 수는 특별히 제한되지 않되, 단, 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지가 수행된다. 바람직하게는, 단계(a)에서, 2개 내지 4개의 동적 용융 결정화 스테이지가 수행되며, 여기서, 모든 동적 용융 결정화 스테이지가 강하막 결정화 스테이지인 것이 특히 바람직하다. 이는, 용융 결정화 스테이지의 적정 수, 아크릴산의 고 순도, 용융 결정화 공정 수행용 장비에 적절한 공간 요건, 낮은 에너지 소모 및 고 용량 사이에서 유리한 균형을 유지시킬 수 있다. 보다 구체적으로는, 용융 결정화 스테이지들의 이러한 조합에 의해, 각각의 경우 용융 결정화 공정으로부터 유래되는 정제된 아크릴산 조성물 100 중량%를 기준으로, 아크릴산의 함량이 99 중량% 이상, 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.8 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99.9 중량% 이상으로 수득될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면, 용어 "제1 정제된 아크릴산 조성물"은 단계(a)에서 수행되는 용융 결정화 스테이지의 수와 독립적으로 사용되며, 일반적으로 정제된 아크릴산 조성물을 말하며, 단계(a)에서 수행된 마지막 결정화 스테이지 후에 수득된다. 마찬가지로, 본 발명에 따르면, 용어 "제1 잔류물"은 단계(a)에서 수행된 마지막 결정화 스테이지 후에 수득되고 단계(b)에서 용매와 혼합되기 전의 잔류물을 나타낸다.

[0027] 전술한 바와 같이, 조성물에 포함된 말레산 무수물은 결정화 동안에 침전되며, 여기서, 결정화 동안 조성물 내 말레산 무수물의 농도가 3.5 중량% 이상일 때 특정한 문제들이 발생한다. 결과적으로, 본 발명에 따른 방법은, 단계(a)에서 제조된 제1 잔류물 내 말레산 무수물의 농도가 상기 단계(a)에서 형성된 제1 잔류물 100 중량%를 기준으로, 3.5 중량% 이상, 바람직하게는 4 중량% 이상, 보다 바람직하게는 8 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 12 중량% 이상, 가장 바람직하게는 16 중량% 이상일 때, 특히 적합하다.

[0028] 본 발명에 따른 방법은 미정제 아크릴산 조성물의 정제에 특히 적합하며, 상기 미정제 아크릴산 조성물은 - 말레산 무수물과는 별도로 - 아세트산, 프로피온산, 말레산, 아크롤레인, 푸르푸랄, 벤즈알데하이드, 페노티아진, 프로토아네모닌 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 불순물로서 함유한다.

[0029] 본 발명에 따르면, 용매는 용융 결정화 공정의 단계(b)에서 제1 잔류물에, 말레산 무수물에 대한 상기 용매의 중량비, 즉 말레산 무수물의 중량에 대한 상기 용매의 중량의 비가 0.3 이상이 되는 양으로 첨가된다. 바람직하게는, 단계(b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 약 1.0으로 조정된다. 더욱이, 단계(b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비는 2 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하, 가장 바람직하게는 1.2 이하로 조정되는 것이 바람직하다. 결과적으로, 단계(b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비는 0.3 내지 2.0, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5, 보다 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 가장 바람직하게는 약 1.0으로 조정되는 것이 바람직하다. 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비에 대해 상기 상한들 중 하나를 설정함으로써, 용융 결정화 공정에 사용되는 용매의 양이 최소화된다. 이는, 용매 비용 및 폐기물의 양이 낮게 유지되기 때문에 경제적인 관점 및 생태학적 관점 둘 다에서 유리하다. 또한, 용매의 양을 최소화함으로써, 공정 동안에 비율-조정된 잔류물로 그리고 잔류물로부터 트랜스퍼되어야 하는 에너지의 양이 최소화되며, 따라서, 부가적인 결정화의 가열 및 냉각 사이클에 필요한 에너지가 절약될 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 용매가 공급 미정제 아크릴산 조성물이 아닌 제1 잔류물에 첨가되기 때문에, 단계(a)의 동적 용융 결정화 동안에 불리하게도 더 작은 결정들을 형성하여 표면적을 더 크게 만드는, 물의 첨가로 인한 아크릴산의 결정 성장의 방해가 방지된다. 전술한 바와 같이, 표면에 부착되는 불순물의 양 또한 증가할 것이기 때문에, 이러한 큰 표면적은 아크릴산의 정제에 불리하다.

[0030] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면 특히 단계(b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비가 약 1.0으로 조정되는 경우, 단계(b)에서 수득된 비율-조정된 잔류물은 말레산 무수물 4 중량% 내지 16 중량%, 용매 4 중량% 내지 16 중량%를 포함하며, 100 중량%에 대한 나머지는 아크릴산 및 추가의 불순물이고, 바람직하게는 말레산 무수물 5 중량% 내지 12 중량%, 용매 5 중량% 내지 12 중량%를 포함하며, 100 중량%에 대한 나머지는 아크릴산 및 추가의 불순물이고, 보다 바람직하게는 말레산 무수물 8 중량% 내지 10 중량%, 용매 8 중량% 내지 10 중량%를 포함하며, 100 중량%에 대한 나머지는 아크릴산 및 추가의 불순물이며, 각각의 경우 비율-조정된 잔류물 100 중량%를 기준으로 한다. 또한 이러한 구현예에서, 추가적인 불순물은 아세트산, 말레산, 아크롤레인,

프로피온산, 푸르푸랄, 벤즈알데하이드, 페노티아진, 프로토아네모닌 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0031] 원칙적으로, 단계(b)에서 제1 잔류물에 첨가되어 비율-조정된 잔류물을 제조하는 용매의 화학적 성질은, 말레산 무수물이 상기 용매에서 가용성인 한, 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 말레산 무수물을 용해시킬 수 있는 임의의 용매 또는 임의의 용매 혼합물은 본 발명에 따른 용매로서 사용될 수 있다. 더욱이, 상기 용매는 아크릴산 또는 다른 불순물과 반응하지 않으며 및/또는 방해하지 않아야 한다. 특히 적합한 용매는 수성 용매, 예컨대 물, 또는 물과 아세트산, 프로피온산, 말레산, 아크롤레인, 푸르푸랄, 벤즈알데하이드, 페노티아진, 프로토아네모닌 및 이들 중 2 이상의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물과의 혼합물이다. 그러나, 물이 이의 용이한 이용 가능성 및 무독성의 관점에서 용융 결정화 공정의 모든 구현예에서 용매로서 사용된다. 이는 또한, 말레산 무수물이 물의 존재 하에 물에 의해 말레산으로 적어도 부분적으로 가수분해된다는 사실로 인한 것이다. 물에서의 말레산의 용해성이 유사하게 높기 때문에, 말레산 무수물의 침전을 방지하는 데 필요한 물의 양이 최소화될 수 있다.

[0032] 본 발명에 따르면, 추가의 바람직한 구현예에 따르면, 정제된 아크릴산의 수율을 증가시키기 위해, 용융 결정화 공정은, 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 및/또는 하나 이상의 정적 용융 결정화가 비율-조정된 잔류물을 사용하여 수행되어 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물이 제조되는 단계 (c)를 추가로 포함한다. 단계 (c)에서 동적 용융 결정화 스테이지가 사용된다면, 이는 바람직하게는 강하막 결정화, 완전 플로우드-스루 튜브에서의 결정화 또는 현탁 결정화로서 수행되며, 여기서, 강하막 결정화가 특히 바람직하다.

[0033] 대안적으로 그리고 사실상 바람직하게는, 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지가 단계(c)에서 수행된다. 동적 결정화와 대조적으로, 정적 결정화는 고도로 점성인 액체, 예컨대 단계 (a)에서 수행된 동적 용융 결정화로부터 생성된 액체를 결정화하는 데 적합하다. 더욱이, 정적 결정화는 높은 가요성(flexibility), 결정 슬러리 취급 및 여과 중 어느 것도 존재하지 않기 때문에 용이한 가동성, 높은 신뢰성 및 이동부의 결여로 인한 낮은 가동 비용의 이점을 가진다.

[0034] 또한, 용융 결정화 공정의 단계 (c)에서 수행되는 용융 결정화 스테이지의 수는 특별히 제한되지 않되, 단, 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지 또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지가 수행된다. 바람직하게는, 1개 또는 3개의 결정화 스테이지가 단계 (c)에서 수행된다. 이는, 용융 결정화 스테이지의 적정 수, 아크릴산의 고 순도, 용융 결정화 공정 수행용 장비에 적절한 공간 요건 및 낮은 에너지 소모 사이에서 유리한 균형을 유지시킬 수 있다. 보다 구체적으로는, 용융 결정화 스테이지들의 이러한 조합에 의해, 각각의 경우 용융 결정화 공정으로부터 유래되는 제1 정제된 아크릴산 조성물 100 중량%를 기준으로, 아크릴산의 함량이 99 중량% 이상, 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.8 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99.9 중량% 이상으로 수득될 수 있다. 더욱이, 상기에서와 같이, 단계 (c)의 모든 용융 결정화 스테이지들이 정적 용융 결정화 스테이지로서 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0035] 용어 "제2 정제된 아크릴산 조성물"은 단계 (c)에서 수행되는 용융 결정화 스테이지의 수와 독립적으로 사용되며, 본 발명에 따르면 단계 (c)의 마지막 결정화 스테이지에서 수득되는 정제된 아크릴산 조성물을 나타낸다. 마찬가지로, 용어 "제2 잔류물"은 본 발명에 따르면, 단계 (c)의 마지막 결정화 스테이지에서 수득되며 결정화 스테이지를 받기 전의 아크릴산 조성물과 비교하여 아크릴산이 제거된 조성물을 나타낸다.

[0036] 정제된 아크릴산을 특히 고 수율로 달성하고 에너지 절약을 매우 높은 범위까지 이득을 취하기 위해, 본 발명에 따른 특히 바람직한 구현예에 따르면, 용융 결정화 공정은,

[0037] (a) 2개 내지 4개의 동적 용융 결정화 스테이지를 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 수행하여, 제1 정제된 아크릴산 조성물, 및 제1 잔류물, 바람직하게는 제1 잔류물 100 중량%를 기준으로 3.5 중량% 이상의 말레산 무수물을 포함하는 제1 잔류물을 제조하는 단계,

[0038] (b) 상기 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비를 0.3 이상으로 조정하기 위해 상기 제1 잔류물에 물을 첨가하여, 비율-조정된 잔류물을 제조하는 단계, 및

[0039] (c) 상기 비율-조정된 잔류물을 사용하여 1개 내지 3개의 정적 용융 결정화 스테이지를 수행하여, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하는 단계

[0040] 를 포함한다.

[0041] 본 발명의 추가의 발전에서, 단계(c)의 용융 결정화에서 수득되는 제2 정제된 아크릴산 조성물은 단계 (a)의 동

적 용융 결정화에 적어도 부분적으로 재순환된다. 이러한 단계는 본 방법에 따라 수득되는 수율을 증가시킨다.

- [0042] 기술적 복잡성, 투자 비용 및 용융 결정화 장비에 필요한 공간을 최소화하기 위해, 용융 결정화 공정의 대안적인 구현예에 따르면, 오로지 하나의 동적 용융 결정화 스테이지만이 단계 (a)에서 사용되어 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물이 제조되고, 오로지 하나의 정적 용융 결정화 스테이지만이 단계 (c)에서 비율-조정된 잔류물을 사용하여 수행된다. 결정화 스테이지의 수가 감소되더라도, 본 방법은 여전히, 정제된 아크릴산을 만족한 만한 순도로 제조한다. 또한, 이러한 구현예에서, 단계 (a)의 동적 용융 결정화 스테이지는 바람직하게는 강하막 결정화를 사용하여 수행된다.
- [0043] 일반적으로, 본 발명은 미정제 아크릴산 조성물이 제조되는 본 방법에 관하여 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수득되는 미정제 아크릴산 조성물은 본 발명에 따른 공정에 의해 정제될 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 미정제 아크릴산 조성물은, 흡수제를 사용한 기체상으로부터의 아크릴산의 흡수에 의해 수득되는 아크릴산-함유 혼합물의 증류에 의해 제조될 수 있다. 상기 흡수제는 기체상으로부터 아크릴산의 흡수에 적합한 임의의 흡수제일 수 있고, 바람직하게는 용융 결정화 공정의 단계 (b)에서 첨가되는 것과 동일한 용매이다. 이러한 제조 공정의 증류 동안, 미정제 아크릴산 조성물은 통상, 증류의 저부 생성물(bottom product)로서 수득된다. 아크릴산이 흡수제를 사용함으로써 흡수되는 기체상에서의 아크릴산의 예시적인 제조 방법은 산소를 이용한 프로필렌의 촉매적 산화이며, 상기 산소는 공기를 사용하여 제공될 수 있다. 프로필렌으로부터 제조되는 아크릴산은 이중 결합을 가진 케톤, 특히 프로토아네모닌을 상당량 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 피부와 접촉 시, 중독 증상을 유발할 수 있다. 따라서, 프로토아네모닌 함량이 특히 낮은 아크릴산을 수득하기 위한 대안적인 공정이 미국 2014/0180234 A1에 기재되어 있다. 여기서, 미정제 아크릴산 조성물은 재생 가능한 출발 물질, 예컨대 하이드록시프로피온산, 하이드록시프로피온산 유도체 또는 글리세롤로부터 발효, 후속적으로 촉매의 존재 하에서의 탈수 및 후속적인 물 제거, 예를 들어 공비 증류에 의한 물 제거에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방식으로 수득된 미정제 아크릴산 조성물에 포함된 불순물은 주로 벤즈알데하이드, 아세트알데하이드, 말레산 또는 말레산 무수물, 아세트산, 락트산 및 프로판산이며, 예컨대 US 2013/0274520 A1 및 US 2014/0180234 A1에 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명자들이, 말레산 무수물이 침전되는 것을 방지하기 위해서는 단계 (b) 동안에 제1 잔류물에 용매를 첨가하는 것으로도 충분함을 발견하였기 때문에, 바람직하게는 미정제 아크릴산 조성물을 단계 (a)로 처리하기 전에 상기 조성물에 부가적인 용매가 첨가되지 않는다.
- [0046] 단계 (b)에서의 용매의 첨가, 및 단계 (b)에서 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비를 0.3 이상으로 조정하는 것이, 말레산 무수물이 용액으로 유지되고 침전되지 않는 것을 신뢰할 만하게 보장하기 때문에, 바람직하게는 단계 (a) 내지 단계 (c)에서, 필터와 같은 분리 수단에 의한 미정제 아크릴산 조성물 또는 제1 잔류물로부터의 침전된 말레산 무수물의 분리 또는 플랜트의 임의의 세척 및/또는 가동 중단 중 어느 것도 수행되지 않는다.
- [0047] 더욱이, 본 발명은 용융 결정화 공정, 바람직하게는 전술한 용융 결정화 공정을 사용하는, 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물의 정제 장치에 관한 것으로서,
- [0048] 상기 장치는,
- [0049] - 미정제 아크릴산 조성물을 사용하여 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지를 수행하여 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물을 제조하기 위한 제1 용융 결정화 구획으로서, 상기 제1 용융 결정화 구획은 미정제 아크릴산 조성물용 유입구, 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제1 잔류물용 유출구를 가지고 있고, 상기 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 상기 제1 잔류물용 유출구는 동일할 수 있는, 제1 용융 결정화 구획,
- [0050] - 비율-조정된 잔류물을 제조하기 위해, 용매를 상기 제1 잔류물에 첨가하고 상기 제1 잔류물에 대한 상기 용매의 예정된 중량비를 조정하기 위한 수단, 및
- [0051] - 하나 이상의 추가의 동적 용융 결정화 스테이지 또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지를 상기 제1 잔류물을 사용하여 수행하여 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하기 위한 제2 용융 결정화 구획으로서, 상기 제2 용융 결정화 구획은 용매를 제1 잔류물에 도입하기 위한 상기 수단의 다운스트림에 배치된 유입구를 가지고 있고, 상기 유입구는 상기 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구와 유체 소통하는, 제2 용융 결정화 구획
- [0052] 을 포함한다.

- [0053] 바람직하게는, 상기 장치는 제2 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제2 잔류물용 유출구를 추가로 포함한다.
- [0054] 놀랍게는, 본 발명의 장치는, 고체가 보유되어 용융된 물질이 결정화기로 제공될 수 있는 분리기 또는 필터 [EP '759에서 분리기(51) 또는 필터(51)]가 필요한 EP 1 150 759 B1에 기재된 것과 비교하여 더 간단하고 덜 복잡한 것으로 발견되었다. 따라서, 본 발명의 바람직한 구현에는 제1 용융 결정화 구획 또는 제2 용융 결정화 구획과 유체 소통하는 이러한 고체-액체 분리기 또는 필터를 포함하지 않을 것이다.
- [0055] 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제1 잔류물용 유출구가 동일할 수 있음, 즉, 제1 용융 결정화 구획이 제1 정제된 아크릴산 조성물뿐만 아니라 제1 잔류물에 대해 하나의 유출구를 가짐을 주목해야 한다. 마찬가지로, 제2 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제2 잔류물용 유출구는 동일할 수 있다. 강하막 결정화 또는 정적 용융 결정화에 있어서, 각각(제1 정제된 아크릴산 조성물 또는 제2 정제된 아크릴산 조성물)의 경우 유출구는 이들이 회분식으로 가동하기 때문에 동일할 것이다. 이와는 대조적으로, 현탁 결정화의 경우, 제1 정제된 아크릴산 조성물용 유출구가 중간 고체-액체 분리 유닛을 통해 제2 용융 결정화 구획의 유입구와 소통할 것이므로, 유출구들은 서로 다를 것이다.
- [0056] 바람직한 구현예에서, 제1 용융 결정화 구획 및 제2 용융 결정화 구획에는 부가적인 유출구가 없으며, 특히 이들 구획에는 기체성 용매 제거용 유출구가 없다. 기체성 용매용 유출구들, 및 축합기를 갖는 이들의 수반되는 오버헤드 시스템의 이러한 부재(lack)는 장치의 구성 및 가동을 간략화시킨다.
- [0057] 제1 용융 결정화 구획은 하나 이상의 동적 용융 결정화기, 바람직하게는 2개 내지 4개의 동적 용융 결정화기를 포함한다. 동적 용융 결정화기(들), 바람직하게는, 강하막 결정화기, 완전 플로우드-스루 튜브 또는 현탁 결정화기가 사용되며, 여기서, 강하막 결정화기가 특히 바람직하다.
- [0058] 상기 장치는 제1 잔류물을 제1 용융 결정화 구획으로부터 배출시키기 위한 제1 도관을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 제1 도관은 제1 잔류물용 유출구와 유체 소통한다. 용매를 제1 잔류물에 첨가하기 위한 수단의 위치는 특별히 제한되지 않는다. 용매와 제1 잔류물을 효율적으로 혼합하기 위해, 상기 수단은 바람직하게는 상기 용매가 제1 도관 내로 도입되도록 배치된다. 이러한 측면에서, 비제한적인 예로서, 제1 도관 내로의 용매 도입 수단은, 상기 용매가 제1 용융 결정화 구획의 제1 잔류물용 유출구에서 직접 상기 도관 내에 도입되거나 및/또는 이러한 유출구의 다운스트림에서 상기 도관 내에 도입되는 방식으로 제공될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 장치는 용기를 추가로 포함하며, 상기 용기는 제1 잔류물용 유출구 또는 상기 용기 내로의 제1 잔류물 도입용 제1 도관과 유체 소통하며, 탱크는 용매를 상기 용기에 첨가하기 위한 수단을 추가로 포함한다. 또한, 상기 용기는 유출구를 포함하며, 상기 유출구는 제1 잔류물용 유출구와 유체 소통하거나, 또는 상기 용기로부터의 제1 잔류물과 용매의 혼합물을 상기 제1 잔류물용 유출구 또는 상기 제1 도관 내로 각각 트랜스퍼하기 위한 제1 도관과 유체 소통한다. 이러한 구현에는 제1 잔류물과 용매가 특히 양호하게 예비혼합될 수 있게 한다.
- [0060] 제2 용융 결정화 구획은, 제1 잔류물을 결정화하여 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하기 위해 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지(들) 또는 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지(들)를 포함할 수 있으며, 여기서, 상기 제2 용융 결정화 구획은, 용매를 도입하기 위한 수단의 다운스트림에 배치되며 제1 도관과 유체 소통하는 유입구, 제2 정제된 아크릴산 조성물용 유출구 및 제2 잔류물용 유출구를 가지고 있다. 제2 용융 결정화 구획이 하나 이상의 동적 용융 결정화 스테이지를 수행하도록 배치되는 경우, 상기 제2 용융 결정화 구획은 하나 이상의 동적 용융 결정화기, 예를 들어 강하막 결정화기, 완전 플로우드-스루 튜브 또는 현탁 결정화기를 포함할 수 있으며, 이 중에서 강하막 결정화기가 바람직하다. 제2 용융 결정화 구획이 하나 이상의 정적 용융 결정화 스테이지를 수행하도록 배치되는 경우, 상기 제2 용융 결정화 구획은 하나 이상의 정적 용융 결정화기를 포함할 수 있으며, 여기서, 상기 정적 용융 결정화기의 유형은 특별히 제한되지 않는다. 제2 용융 결정화 구획의 모든 결정화기들이 정적 결정화기인 것이 특히 바람직하다.
- [0061] 일반적으로, 본 장치는 제2 정제된 아크릴산 조성물 중 적어도 일부를 제1 용융 결정화 구획으로 재순환시키기 위한 제2 도관을 포함할 수 있으며, 여기서, 상기 제2 도관은 제2 용융 결정화 구획의 제2 정제된 아크릴산 조성물용 유출구와 유체 소통하고 제1 용융 결정화 구획의 제2 정제된 아크릴산 조성물용 유입구와 유체 소통한다.
- [0062] 추가의 바람직한 구현예에서, 제1 용융 결정화 구획은 2개 내지 4개의 동적 용융 결정화기를 가지고, 제2 용융 결정화 구획은 1개 내지 3개의 정적 용융 결정화기를 가진다. 하나 이상의 동적 용융 결정화기, 바람직하게는 모든 동적 용융 결정화기들은 강하막 결정화기, 완전 플로우드-스루 튜브 또는 현탁 결정화기이며, 여기서, 강

하막 결정화기가 특히 바람직하다.

[0063] 대안적인 구현예에서, 본 장치는, 제1 용융 결정화 구획이 오로지 하나의 동적 용융 결정화기를 포함하고 제2 용융 결정화 구획이 오로지 하나의 정적 용융 결정화기를 포함하도록 배치된다. 또한, 동적 용융 결정화기는 강하막 결정화기, 완전 플로우드-스루 튜브 또는 현탁 결정화기일 수 있으며, 여기서, 강하막 결정화기가 특히 바람직하다.

[0064] 일반적으로, 그리고 제1 용융 결정화 구획 및 제2 용융 결정화 구획의 특정한 배치와는 독립적으로, 제1 도관 내로의 용매 도입 수단은 바람직하게는 용매 공급용 관, 제어 밸브 및 유량계를 포함한다.

[0065] 바람직하게는, 본 장치는 침전된 말레산 무수물을 미정제 아크릴산 조성물 또는 제1 잔류물로부터 분리하기 위한 임의의 부가적인 분리 수단, 예를 들어 필터를 포함하지 않는다. 이러한 부가적인 분리 수단은 일반적으로, 말레산 무수물을 용액으로 유지시키고 이의 침전을 방지할 수 있는 본 발명의 공정의 맥락에서는 필요하지 않다.

도면의 간단한 설명

[0066] 후속적으로, 본 발명에 따른 구체적인 구현예는 첨부된 도면을 참조로 하여 기재되며, 여기서,

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 수행하기 위한 장치를 도식적으로 보여준다.

도 2는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 수행하기 위한 장치를 도식적으로 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 미정제 아크릴산 조성물의 정제 방법을 수행하기 위한 장치(10)를 보여준다. 상기 장치는 동적 용융 결정화기로서 오로지 하나의 강하막 결정화기(14)만 포함하는 제1 용융 결정화 구획(12)을 포함한다. 또한, 상기 장치(10)는 오로지 하나의 정적 용융 결정화기(18)만 갖는 제2 용융 결정화 구획(16)을 포함한다. 강하막 결정화기(14)는 미정제 아크릴산 조성물을 강하막 결정화기(14) 내에 공급하는 데 적합한 공급 도관(20)에 연결되어 있다. 또한, 강하막 결정화기(14)는 제1 정제된 아크릴산 조성물을 강하막 결정화기(14) 및 상기 장치(10)로부터 배출시키기 위한 배출 도관(22)을 가진다. 정적 용융 결정화기(18)는 트랜스퍼 도관(24)을 통해 강하막 결정화기(14)와 연결되어 있으며, 상기 트랜스퍼 도관(24)은 강하막 결정화기(14)에서 결정화에 의해 수득된 제1 잔류물을 상기 정적 용융 결정화기(18) 내로 트랜스퍼하는 데 적합하다. 이러한 측면에서, 트랜스퍼 도관(24)은 강하막 결정화기(14) 및 정적 용융 결정화기(18) 둘 다와 유체 소통한다. 용매를 공급하기 위해 배치된 용매 도관(26)은 트랜스퍼 도관(24)으로 이어져서, 제1 잔류물이 강하막 결정화기(14)로부터 정적 용융 결정화기(18) 내로 트랜스퍼되는 동안 용매가 상기 제1 잔류물에 첨가될 수 있다. 정적 용융 결정화기(18)는, 상기 정적 용융 결정화기(18)에서 결정화에 의해 수득된 제2 잔류물을 상기 정적 용융 결정화기(18) 및 상기 장치(10)로부터 배출시키는 역할을 하는 배출 도관(28)을 포함한다. 재순환 도관(30)은 정적 용융 결정화기(18)와 강하막 결정화기(14) 사이에 유체 소통을 제공하며, 따라서, 정적 용융 결정화기(18)에서 결정화에 의해 생성된 제2 정제된 아크릴산 조성물 중 적어도 일부를 강하막 결정화기(14) 내로 재순환시킬 수 있다.

[0068] 도 1에 도시된 장치(10)의 가동 동안, 미정제 아크릴산 조성물이 공급 도관(20)을 통해 강하막 결정화기(14) 내에 도입된다. 강하막 결정화는 상기 강하막 결정화기(14)에서 수행되며, 이로써 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물이 제조된다. 제1 정제된 아크릴산 조성물은 배출 도관(22)을 통해 상기 강하막 결정화기(14) 및 상기 장치(10)로부터 회수되며, 반면, 제1 잔류물은 상기 강하막 결정화기(14)로부터 트랜스퍼 도관(24)을 통해 배출된다. 트랜스퍼 도관(24)에서, 용매, 바람직하게는 물이 용매 도관(26)을 통해 상기 제1 잔류물에 첨가되어, 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비가 0.3 이상으로 조정되어, 비율-조정된 잔류물이 제조된다. 상기 비율-조정된 잔류물은 트랜스퍼 도관(24)을 통해 정적 용융 결정화기(18) 내로 공급되며, 상기 결정화기(18)에서, 상기 잔류물이 정적 용융 결정화로 처리되어, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물이 제조된다. 제2 잔류물이 배출 도관(28)을 통해 상기 정적 용융 결정화기(18) 및 상기 장치(10)로부터 배출되는 동안, 정적 결정화에서 수득된 제2 정제된 아크릴산 조성물은 재순환 도관(30)을 통해 상기 정적 용융 결정화기(18)를 떠나서 상기 강하막 결정화기(14) 내로 재순환된다.

[0069] 도 2에 장치(10)가 도시되어 있으며, 여기서, 제1 용융 결정화 구획(12)은 4개의 강하막 결정화 스테이지들(14a, 14b, 14c 및 14d)을 포함하고, 제2 용융 결정화 구획(16)은 2개의 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)을 포함한다. 강하막 결정화 스테이지들(14a, 14b, 14c 및 14d) 사이에 트랜스퍼 도관들(32a, 32b 및 32c)이 제공되어 있으며, 강하막 결정화에 의해 수득된 잔류물이 상기 트랜스퍼 도관들을 통해 상기 강하막 결정화 스테이지들 중 하나로부터 각각의 다운스트림 강하막 결정화 스테이지로 트랜스퍼될 수 있다. 또한, 강하막 결정화 스테이지들(14a, 14b, 14c 및 14d)은, 정제된 아크릴산 조성물 중 적어도 일부를 강하막 결정화 스테이지들 중 하나로부터 각각의 업스트림 강하막 결정화 스테이지로 재순환시키기에 적합한 재순환 도관들(34a, 34b 및 34c)을 통해 연결되어 있다. 공급 도관(20)은 강하막 결정화 스테이지(14c)에 연결되어 있으며, 따라서, 미정제 아크릴산 조성물이 상기 강하막 결정화 스테이지(14c)에 도입될 수 있다. 제1 정제된 아크릴산 조성물을 상기 장치(10)로부터 제거하기 위해 배출 도관(22)이 강하막 결정화 스테이지(14d)에 제공되어 있다. 트랜스퍼 도관(24)은 제1 용융 결정화 구획(12)의 강하막 결정화 스테이지(14a)와 제2 용융 결정화 구획(16)의 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 사이에 유체 소통을 제공하여, 강하막 결정화 스테이지들(14a, 14b, 14c 및 14d)에서 결정화에 의해 수득된 제1 잔류물이 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 내로 트랜스퍼될 수 있다. 용매를 공급하는 데 적합한 용매 도관(26)은 트랜스퍼 도관(24)으로 이어져서, 제1 잔류물이 강하막 결정화 스테이지(14a)로부터 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 내로 트랜스퍼되는 동안 용매가 상기 제1 잔류물에 첨가될 수 있다. 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)은, 상기 정적 용융 결정화 스테이지(18b)로부터 결정화에 의해 수득된 잔류물을 상기 정적 용융 결정화 스테이지(18a) 내로 트랜스퍼하기 위한 트랜스퍼 도관(36)을 통해 연결되어 있다. 또한, 정적 용융 결정화 스테이지(18a) 및 정적 용융 결정화 스테이지(18b)는, 상기 정적 용융 결정화 스테이지(18a)에서 결정화에 의해 제조된 정제된 아크릴산 조성물을 상기 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 내로 트랜스퍼할 수 있는 재순환 도관(38)을 통해 연결되어 있다. 더욱이, 정적 용융 결정화 스테이지(18a)는, 상기 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)에서 결정화에 의해 수득된 제2 잔류물을 상기 장치(10)로부터 배출시키기 위한 배출 도관(28)을 포함한다. 재순환 도관(30)은 정적 용융 결정화 스테이지(18b)와 강하막 결정화 스테이지(14a) 사이에 유체 소통을 제공하며, 제2 용융 결정화 구획(16)의 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)에서 결정화에 의해 수득된 제2 정제된 아크릴산 조성물을 제1 용융 결정화 구획(12)의 강하막 결정화 스테이지(14a) 내로 다시 트랜스퍼시키는 데 적합하다.

[0070] 도 2에 도시된 장치(10)의 가동 동안, 미정제 아크릴산 조성물이 공급 도관(20)을 통해 강하막 결정화 스테이지(14c) 내에 공급된다. 각각의 강하막 결정화 스테이지들(14a, 14b, 14c 및 14d)에서, 정제된 아크릴산 조성물 및 잔류물이 제조된다. 강하막 결정화 스테이지들(14b, 14c 및 14d) 중 하나에서 수득된 각각의 잔류물은 트랜스퍼 도관들(32a, 32b 및 32c)을 통해 각각의 다운스트림 강하막 결정화 스테이지로 트랜스퍼된다. 또한, 강하막 결정화 스테이지들(14b, 14c 및 14d) 중 하나에서 수득된 각각의 정제된 아크릴산 조성물은 재순환 도관(34a, 34b 및 34c)을 통해 각각의 업스트림 강하막 결정화 스테이지로 적어도 부분적으로 재순환된다. 제1 용융 결정화 구획(12)의 강하막 결정화 스테이지(14a)에서 결정화 후 수득된 잔류물은 제1 잔류물이고, 트랜스퍼 도관(24)을 통해 제2 용융 결정화 구획(16)의 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 내로 트랜스퍼된다. 트랜스퍼 동안, 용매, 바람직하게는 물이 용매 도관(26)을 통해 상기 제1 잔류물에 첨가되어, 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비가 0.3 이상으로 조정되어, 비율-조정된 잔류물이 제조된다. 상기 비율-조정된 잔류물은 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)에서 정적 용융 결정화로 처리되며, 여기서, 각각의 정적 용융 결정화 스테이지들(18a 및 18b)에서, 정제된 아크릴산 조성물 및 잔류물이 제조된다. 정적 용융 결정화 스테이지(18b)에서 수득된 잔류물은 트랜스퍼 도관(36)을 통해 다운스트림 정적 용융 결정화 스테이지(18a)로 트랜스퍼된다. 또한, 정적 용융 결정화 스테이지(18a)에서 수득된 정제된 아크릴산 조성물은 재순환 도관(38)을 통해 업스트림 정적 용융 결정화 스테이지(18b) 내로 적어도 부분적으로 재순환된다. 정적 용융 결정화 스테이지(18b)에서 결정화 후 수득된 정제된 아크릴산 조성물은 제2 정제된 아크릴산 조성물이며, 재순환 도관(30)을 통해 제1 용융 결정화 구획(12)의 강하막 결정화 스테이지(14a) 내로 재순환된다. 마지막으로 정제된 아크릴산 조성물은 제1 정제된 아크릴산 조성물이며, 배출 도관(22)을 통해 상기 강하막 결정화기(14d) 및 상기 장치(10)로부터 회수되며, 한편, 제2 잔류물인 마지막 잔류물은 배출 도관(28)을 통해 상기 정적 용융 결정화 스테이지(18a) 및 상기 장치(10)로부터 제거된다.

[0071] 후속적으로, 본 발명은 예시적이지만 비제한적인 실시예 및 비교예에 의해 기재된다.

[0072] 실시예

[0073] 하기 실시예는 본 발명을 예시하고자 제공되고, 청구항의 범위를 제한하지 않는다. 다르게 명시되지 않는 한, 모든 부(part) 및 백분율은 중량에 의한 것이다.

[0074] 말레산 무수물을 불순물로서 포함하는 미정제 아크릴산 조성물을 프로필렌 경로에 의해 제조하고, 후속적으로 동적 용융 결정화에 의해 정제하여, 제1 정제된 아크릴산 조성물 및 제1 잔류물을 제조하였다. 이러한 방식으로 수득된 제1 잔류물은 말레산 무수물 3.92% 및 물 0.69%를 함유하여, 상기 말레산 무수물에 대한 상기 물의 중량비는 0.18이며, 즉, 0.3 미만이다.

[0075] 말레산 무수물에 대한 용매의 중량비가 0.80이 되는 양으로, 물을 용매로서 상기 제1 잔류물에 첨가하였다. 이로 인해, 상기 말레산 무수물 중 적어도 일부가 말레산으로 가수분해되었으며, 반면, 나머지는 용액 내에서 안정하게 유지되었다. 생성된 비율-조정된 잔류물을 정적 용융 결정화에 의해 추가로 정제하여, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물을 제조하였다.

[0076] 공급물, 제1 정제된 아크릴산 조성물, 제1 잔류물, 비율-조정된 잔류물, 제2 정제된 아크릴산 조성물 및 제2 잔류물의 조성을 후속적인 표에 요약한다.

표 1

[0077]	공급물	제1 정제된 아크릴산 조성물	제1 잔류물	비율-조정된 잔류물	제2 정제된 아크릴산 조성물	제2 잔류물
아크릴산	99.46	99.94	87.50	85.43	94.50	50.50
이량체	0.02	0.00	0.45	0.44	0.19	1.39
말레산 무수물 / 말레산	0.16	0.00	3.92	3.82	1.71	12.06
물	0.03	0.02	0.69	3.05	0.62	12.51
푸르푸랄	0.03	0.00	0.76	0.74	0.33	2.35
벤즈알데하이드	0.02	0.00	0.55	0.53	0.24	1.69
프로피온산	0.04	0.01	0.88	0.86	0.39	2.69
아세트산	0.08	0.01	1.60	1.57	0.71	4.92
아크롤레인	0.12	0.00	2.94	2.87	1.28	9.04
기타	0.04	0.02	0.71	0.69	0.03	2.85
말레산 무수물에 대한 물			0.18	0.80		

[0078] 비교예

[0079] 용매로서 물을 제1 잔류물에 첨가하지 않는 점을 제외하고는, 실시예에 대해 전술한 바와 동일한 방법을 반복하였다.

[0080] 정적 용융 결정화에 의한 제1 잔류물의 추가의 정제에 의해, 결정화 장비에 말레산 무수물에 축적되며, 이로 인해 상기 장비의 도관 및 밸브가 막히게 되었다.

[0081] 참조 숫자 목록

[0082] 10 장치

[0083] 12 제1 용융 결정화 구획

[0084] 14, 14a, 14b, 14c, 14d 강하막 결정화기/강하막 결정화 스테이지

[0085] 16 제2 용융 결정화 구획

[0086] 18, 18a, 18b 정적 용융 결정화기/정적 용융 결정화 스테이지

[0087] 20 공급 도관

[0088] 22 배출 도관

[0089] 24 강하막 결정화기/강하막 결정화 스테이지와 정적 용융 결정화기/정적 용융 결정화 스테이지 사이의 트랜스퍼 도관

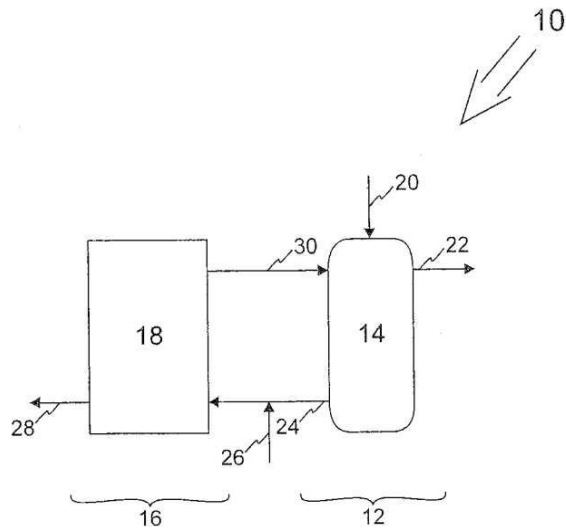
[0090] 26 용매 도관

[0091] 28 배출 도관

- [0092] 30 정적 용융 결정화기/정적 용융 결정화 스테이지와 강하막 결정화기/강하막 결정화 스테이지 사이의 재순환 도관
- [0093] 32a, 32b, 32c 강하막 결정화기/강하막 결정화 스테이지들 사이의 트랜스퍼 도관
- [0094] 34a, 34b, 34c 강하막 결정화기/강하막 결정화 스테이지들 사이의 재순환 도관
- [0095] 36 정적 용융 결정화기/정적 용융 결정화 스테이지들 사이의 트랜스퍼 도관
- [0096] 38 정적 용융 결정화기/정적 용융 결정화 스테이지들 사이의 재순환 도관

도면

도면1



도면2

