



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월27일
 (11) 등록번호 10-1891680
 (24) 등록일자 2018년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 67/08 (2006.01) C07C 67/54 (2006.01)
 C07C 69/54 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7015917
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월07일
 심사청구일자 2016년10월24일
 (85) 번역문제출일자 2013년06월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0003445
 (43) 공개일자 2014년01월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/059517
 (87) 국제공개번호 WO 2012/071158
 국제공개일자 2012년05월31일
 (30) 우선권주장
 61/415,992 2010년11월22일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP01215194 A2*
 KR1019990045236 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 롬 앤드 하스 캄파니
 미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
 (72) 발명자
 찰펀트 데이비드
 미국 19056 펜실베이니아주 레벳타운 스모크트리
 로드 12
 굿윈 제프리
 미국 77536 텍사스주 디어 파크 파인 브룩 드라이브
 2338
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

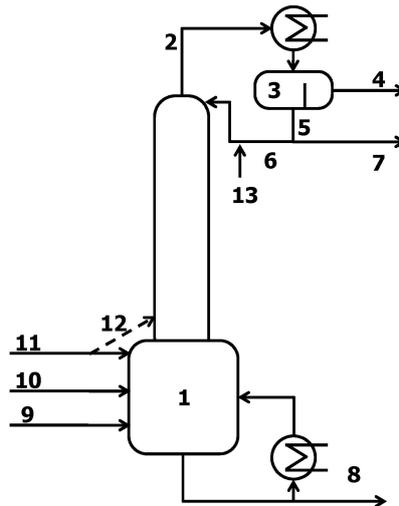
심사관 : 김정현

(54) 발명의 명칭 **아크릴레이트 제조 방법**

(57) 요약

증기화된 반응기 내용물이 칼럼으로 직접 공급되며, 칼럼으로의 수성분 환류비가 4 내지 12이고, 칼럼의 오버헤드 응축물로부터 분리된 주된 유기상 중 아크릴산의 수준이 2000 ppm미만인 것인, 부틸 아크릴레이트와 같은 C₄ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트의 제조 방법.

대표도 - 도1



(72) 발명자

크랏트체토브 드미트리

미국 19446 랜스데일 라이언스 런 2034

윌크진스키 로버트

미국 19067 펜실베이니아주 야들리 실로 로드 1506

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 부탄올, 아크릴산, 촉매, 및 임의로는 물을 반응기로 공급하고;
- (B) 단계 (A)의 성분들을 반응기 중 반응 조건으로 처리하여 부틸 아크릴레이트 및 물을 생성하고;
- (C) 증기화된 부틸 아크릴레이트, 알콜 및 물을 반응기로부터 직접 증류 칼럼으로 공급하여, 반응 중에 형성된 부틸 아크릴레이트와 물을 공비 증류에 의해 반응 혼합물로부터 분리하고;
- (D) 칼럼으로부터 부틸 아크릴레이트 생성물, 알콜 및 물을 포함하는 오버헤드 스트림을 회수하고;
- (E) 칼럼으로부터의 오버헤드 스트림을 응축시켜 응축된 오버헤드 스트림을 형성하고;
- (F) 응축된 오버헤드 스트림을 분리하여 주된 수상 및 주된 유기상을 형성하고;
- (G) 주된 유기상을 생성물 정제 공정으로 보내고;
- (H) 주된 수상의 적어도 일부를 칼럼으로 환류시키는 것

을 포함하며, 이때 수성분 환류비가 5.5 내지 8이고, 주된 유기상 중 아크릴산 함량이 2000 중량 ppm 미만인, 촉매의 존재 하에 부탄올, 아크릴산, 및 임의로는 물로부터 부틸 아크릴레이트를 제조하고, 생성된 반응 혼합물로부터 부틸 아크릴레이트 및 물을 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 주된 유기상의 100%가 추가의 분리 단계로 공급되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 칼럼이 최소 25개의 트레이를 갖는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매가 강산 촉매인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응기로부터의 증기가 증류 칼럼의 바닥으로 공급되는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응기 중 촉매의 함량이 반응기 중 액체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 5 중량% 미만인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응기 내의 압력이 100 mm Hg (13.3 kPa) 내지 760 mm Hg (101 kPa)인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응기로 공급되는 아크릴산 대 부탄올의 몰 비율이 1:1 내지 1:1.7인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 증류 칼럼이 반응기 위에 장착되는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매가 강산 촉매이고, 주된 유기상 중 아크릴산 함량이 2000 중량 ppm 미만이며, 반응기 중 촉매 함량이 반응기 중 액체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 5 중량% 미만인 방법.

청구항 11

◆청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 증류 칼럼이 반응기 위에 장착되며, 반응기 중 물의 양이 반응기 중 액체의 중량을 기준으로 하여 2 내지 4 중량%인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련출원 상호참조>

[0002] 본 출원은 2010년 11월 22일 출원된 미국 가출원 제61/415,992호를 우선권 주장하며, 이 가출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 알킬 (메트)아크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 증류는 부틸 아크릴레이트 (BA)의 생산에 통상적으로 사용된다. 예를 들어, 미국 특허 제4,012,439호 ('439호)는 불연속적 아크릴산 알킬 에스테르 ("알킬 아크릴레이트") 공정을 기재하고 있으며, 여기서 독립형 반응기에서 생성된 에스테르화 혼합물은 아크릴산 (AA) 분리 칼럼을 통해 증류되어 알킬 아크릴레이트, 부탄올 및 물을 포함하는 오버헤드 혼합물을 생성하며, 칼럼 바닥으로부터는 농축된 AA 스트림이 나와 반응기로 재순환된다. 오버헤드 혼합물을 AA로부터 분리하면서, '439호 공정은 매우 높은 비율 (약 97%)의 수상 증류물을 AA-분리 칼럼의 헤드로 재순환시킨다. 이러한 높은 비율의 수상 재순환물 (즉, 수성분 환류비 약 32:1)은 불리하게도 대형 칼럼 및 대량의 물을 공정으로 되돌려보내기 위한 대량의 에너지 소비를 요한다.

[0005] 미국 특허 제6,180,819호 ('819호)는 알킬 아크릴레이트의 연속적 생산 방법을 기재하고 있으며, 여기서 독립형 반응기에서 생성된 반응기 에스테르화 혼합물은 먼저 응축된 다음에 AA 분리 칼럼을 통해 증류되어 알킬 아크릴레이트, 부탄올 및 물을 포함하는 오버헤드 혼합물을 생성하며, 칼럼 바닥으로부터는 농축된 AA 스트림이 나와 반응기로 재순환된다. 오버헤드 혼합물을 AA로부터 분리하고, AA를 실질적으로 함유하지 않는 (<2,000 ppm) 알킬 아크릴레이트의 오버헤드 혼합물을 얻기 위하여, '819호 공정은 한 실시양태에서 AA-분리 칼럼의 헤드로의 8.5 이상의 높은 수성분 환류비를 사용한다. 사실상, '819호는 6.3과 같이 8.5 미만의 수성분 환류비를 사용하면 AA-분리 칼럼 내에서, 알킬 아크릴레이트의 오버헤드 혼합물 중 AA의 농도가 적어도 환류비 8.5 이상에서 얻어지는 최대 2,000 ppm AA 보다 커지게 되는, AA/알킬 아크릴레이트 분리의 손실을 특징으로 하는 바람직하지 못한 유기 작동 상태를 일으킬 수 있다는 것을 증명하고 있다. '439호에 기재된 수성분 환류비 32 보다는 실질적인 개선을 이루었지만, '819호 공정에서 8.5라는 수성분 환류비의 한계는 불리하게도 대형 칼럼 및 대량의 물을 공정으로 되돌려보내기 위한 대량의 에너지 소비를 요한다. 또한, '819호에서 반응기 증기의 중간 응축 뿐만 아니라 독립형 반응기와 AA-분리 칼럼의 사용은 불리하게도 다수의 장치를 위한 많은 설비 비용을 필요로 한

다.

[0006] '819호 공정의 두번째 실시양태에서, 에스테르화 혼합물 증기는 반응기로부터 직접 AA-분리 칼럼으로 공급되어, 반응기 에스테르화 혼합물의 중간 응축에 대한 필요성을 배제하는 것으로 기재되어 있다. 그러나, '819호 공정의 이와 같은 실시양태는 실질적으로 AA를 함유하지 않는 (<2,000 ppm) 알킬 아크릴레이트의 오버헤드 혼합물을 생성하기 위하여 AA-분리 칼럼 중 바람직한 수성 작동 모드를 유지하기 위하여 적어도 13의 수성분 환류비를 요한다. '819호 공정의 두번째 실시양태에서 증가된 수성분 환류비 요건은 불리하게도 다시금 대형 칼럼 및 대량의 물을 공정으로 되돌려보내기 위한 대량의 에너지 소비를 요한다.

[0007] 따라서, 알킬 아크릴레이트 생산에 있어서, 상당한 에너지 사용 및 높은 자본 지출과 관련된 문제점은 여전히 존재한다. 아크릴산 에스테르를 AA로부터 증류 분리하는 것을 촉진하기 위하여, 특히 에너지 사용을 절감하면서 반응수를 효율적으로 사용하는 공정에 대한 요구가 있다. 또한, 감소된 설비 비용으로 아크릴레이트를 생산하는 방법에 대한 요구가 있다. 이러한 요구 중 한 가지 이상을 만족시킨다면 공정 및/또는 재료 사용 효율에 있어서 증가를 가져올 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 (A) C₁ 내지 C₄ 알콜, (메트)아크릴산, 촉매, 및 임의로는 물을 반응기로 공급하고; (B) 단계 (A)의 성분들을 반응기 중 반응 조건으로 처리하여 C₁ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트 및 물을 생성하고; (C) 증기화된 C₁ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트, 알콜 및 물을 반응기로부터 직접 증류 칼럼으로 공급하고; (D) 칼럼으로부터 C₁ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트 생성물, 알콜 및 물을 포함하는 오버헤드 스트림을 회수하고; (E) 칼럼으로부터의 오버헤드 스트림을 응축시켜 응축된 오버헤드 스트림을 형성하고; (F) 응축된 오버헤드 스트림을 분리하여 주된 수상 및 주된 유기상을 형성하고; (G) 주된 유기상을 생성물 정제 공정으로 보내고; (H) 주된 수상의 적어도 일부를 칼럼으로 환류시키는 것을 포함하며, 이때 수성분 환류비가 4 내지 12이고, 주된 유기상 중 아크릴산 수준이 2000 ppm 미만인 방법이다.

[0009] 놀랍게도, 이와 같은 방법은 낮은 수성분 환류비가 사용되었음에도 불구하고 AA를 (메트)아크릴레이트-풍부 유기 증류물로부터 양호하게 분리하는 것으로 나타났다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 공정 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 방법은 출발 물질로서, C₁ 내지 C₄ 알콜, (메트)아크릴산, 촉매, 및 임의로는 물을 사용한다.

[0012] 본 발명의 목적상, 당업자가 이해하고 있는 바와 마찬가지로, 수치 범위는 그러한 범위에 포함되는 모든 가능한 하위 범위를 포함하고 지지하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 1 내지 100의 범위는 1.01 내지 100, 1 내지 99.99, 1.01 내지 99.99, 40 내지 60, 1 내지 55 등을 의미하는 것이다. 또한, 본 명세서에서, 상하한선에 의한 수치 범위의 한정은 그러한 범위에 속하는 모든 숫자를 포함한다 (예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).

[0013] 또한 본 명세서에서, 청구범위에서 기재된 것을 포함하여, 수치 범위 및/또는 수치의 기재는 용어 "약"을 포함하는 것으로 해석될 수 있다. 그러한 경우에, 용어 "약"은 언급된 것과 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치를 이르는 것이다.

[0014] 본 명세서에서 "하나" "어떤" "그" "적어도 하나 (1종)" 및 "하나 (1종) 이상"은 상호 교환적으로 사용된다. "포함" 및 이의 변형 형태는 이들이 명세서나 청구범위에 사용될 때 어떠한 제한적인 의미도 갖지 않는다. 따라서, 예를 들어, 1종의 소수성 중합체를 포함하는 수성 조성물은 그러한 조성물이 "1종 이상"의 소수성 중합체를 포함하는 것을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0015] 본 명세서에 사용된 약어는 다음과 같다: BA = 부틸 아크릴레이트; AA = 아크릴산; BuOH = 부탄올; 4HT = 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘옥시 자유 라디칼; MeHQ = 히드로퀴논의 모노-메틸 에테르.

[0016] 본 명세서에서, "(메트)아크릴산"이란 아크릴산 및 메타크릴산을 포함하는 것으로 의도된 것이다. 마찬가지로,

"(메트)아크릴레이트"란 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함한다.

- [0017] 본 명세서에서, BuOH는 n-부탄올, 즉 1-부탄올을 이르는 것으로, "부탄올"이란 용어는 그 범위에 모든 부탄올 이성질체 뿐만 아니라 그들의 혼합물을 포함한다.
- [0018] "알킬"이란 분지쇄, 직쇄 또는 시클릭 알킬기를 포함하는 것이다.
- [0019] 본 명세서에서, "AA 풍부" 또는 "BA 풍부"란 조성물 중 AA 또는 BA가 주된 (예를 들어, 50 중량%를 넘는) 유기 성분인 분획 또는 성분을 의미하는 것이다.
- [0020] 본 명세서에서, "수성 환류비"는 환류되지 않는, 즉 공정에서 계속 앞으로 나아가는 수상의 중량에 대한, 환류되는, 즉, 칼럼으로 되돌려지는 수상의 중량의 비율로서 정의된다.
- [0021] 본 명세서 및 청구범위를 통하여, 달리 언급이 없는 한, 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 온도는 섭씨 온도이고, 모든 압력은 게이지가 아닌 절대 압력이다.
- [0022] 도 1은 본 발명 방법의 한 실시양태에서 사용되고 있는 장치 및 공정 흐름도를 도시한 것으로서, 상부에 증류 칼럼이 장착된 교반 반응기인 직접 에스테르화 반응기 (1); BA를 포함하는 증기상 증류물 혼합물을 반응기 (1)로부터 상 분리기 (3)의 응축기로 수송하는 라인 (2); 응축된 증류물을 BA 풍부 유기상과 수성 증류물 상으로 분리하는 상 분리기 (3); 분리기 (3)에서 분리된 BA 풍부 유기 증류물을 생성물 정제 구간으로 수송하는 라인 (4); 분리기 (3)에서 분리된 수성 증류물을 라인 (6)으로 수송하여 반응기 (1)로 재순환시키고, 그 나머지를 처리하여 일반적으로 수성 폐기물로부터 물질을 회수하기 위하여 라인 (7)로 보내는 라인 (5); 반응기 (1)로부터의 바닥 생성물을 일반적으로 유용한 물질을 회수하여 라인 (11) 또는 (12) 중 하나 이상을 통하여 재순환시키기 위해 중량 성분 회수 구간으로 수송하는 라인 (8)을 포함한다. 라인 (9)는 반응기에 촉매를 공급한다. 라인 (10)은 반응기에 신선한 AA와 BuOH를 공급한다. 라인 (11)은 라인 (4), (7) 및 (8)을 통해 생성물 정제 및 중량 성분 회수 구간에서 회수된 BuOH, BA 및 AA를 반응기 (1)로 이송하고, 임의의 라인 (12)는 회수된 물질의 전부 또는 일부를 반응기 (1)의 또 다른 공급 위치, 예컨대, 칼럼으로 수송한다. 라인 (13)은 억제제를 반응기 (1)의 하나 이상의 위치로 수송한다.
- [0023] 상기한 바와 같이, 본 발명의 단계 (A)에서, C₁ 내지 C₄ 알콜, (메트)아크릴산, 촉매 및 물이 반응기로 투입되어 반응 혼합물을 형성한다. 이들 물질의 다양한 종류가 널리 시판되고 있거나 당업자에 의해 공지된 방법으로 쉽게 합성될 수 있다.
- [0024] 일반적으로, C₁ 내지 C₄ 알콜은 탄소 원자 1 내지 4개를 갖는 분지쇄 또는 직쇄의 알칸올 또는 그의 혼합물이다. 구체적인 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올 또는 그들의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, C₁ 내지 C₄ 알콜은 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로젠, 히드록시, 알콕시, 시아노, 니트로 등으로 치환될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 알콜은 부탄올이다. 바람직한 실시양태에서, 알콜은 n-부탄올이다.
- [0025] 반응 혼합물은 또한, 예컨대, 할로젠, 히드록시, 알콕시, 시아노, 니트로 등으로 치환된 (메트)아크릴산을 함유할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 그들의 혼합물이 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 불포화 산은 아크릴산이다. (메트)아크릴산과 알콜은 에스테르화 반응기 내로 유리하게는 1:1 내지 1:1.7의 몰 비율로, 바람직하게는 1:1.4 내지 1:1.6의 몰 비율로 공급된다. 또한, 알콜과 함께 에스테르화 반응에 참여할 수 있는 다른 불포화산, 예를 들어, 크로톤산, 신남산, 말레산, 푸마르산 등이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, (메트)아크릴산의 순도는 특히 결정적인 것은 아니며, 예를 들어, (메트)아크릴산은 조질의 (메트)아크릴산이나 보다 높은 등급의 (메트)아크릴산을 포함할 수 있다.
- [0026] 산성 촉매가 또한 반응 혼합물에 존재한다. 바람직하게는, 촉매는 강산 촉매이다. 촉매의 적절한 예는 황산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 그들의 혼합물, 또는 중합체 지지된 알킬 술폰산, 예컨대, 암버리스트 (AMBERLYST)TM 15 수지 또는 나피온-H (NAFION-H)TM 수지를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일반적으로, 알킬 술폰산은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 술폰산이다. 하나의 실시양태에서, 강산 촉매는 황-함유 산 또는 황-함유 중합체 지지된 산이다. 바람직한 실시양태에서, 강산 촉매는 황산이다. 그러한 산의 염, 예를 들어, NaHSO₄, KHSO₄, Fe(HSO₄)₂ 및 Fe(HSO₄)₃가 또한 촉매로서 사용될 수 있다. 직접 에스테르화 반응기 중 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 촉매의 농도는 전형적으로 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 8 중량%이다. 하나의 실시양태에서, 촉매의 양은 1 내지 5 중량% 미만이다.

- [0027] 물이 또한 단계 (A)에서 제공되는 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 일반적으로, 수도물, 증류수 또는 탈이온수와 같이 직접 에스테르화 반응에 사용하기에 적절한 어떠한 물이라도 사용될 수 있다. 제공되는 물의 일부 또는 전부가 반응 중에 생성되는 반응수일 수 있다. 또한, 제공되는 물의 적어도 일부는 출발 물질로부터 반응 생성물을 분리하는 중에 회수된 재순환 반응수일 수 있다. 물은 반응기 중 반응 매질의 일부를 제공한다. 반응 구역 중 액상수의 수준은 반응기 중 액체의 중량을 기준으로 하여 유리하게는 1 내지 6 중량%이다. 하나의 실시양태에서, 반응 구역 중 액상수의 수준은 2 내지 4 중량%이다.
- [0028] 1종 이상의 억제제가 또한 단계 (A)에서 반응기로 투입되거나, 공정 중 다른 부분에서 첨가될 수 있다. 억제제는 사용되는 경우, 당업자에 알려져 있는 바와 같이 공정 중 여러 위치로 공급될 수 있다. 1종 이상의 억제제는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 전형적으로는 0.001 내지 1.0%, 바람직하게는 0.001 내지 0.5%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.1%로 직접 에스테르화 공정 중에 존재하여 중합을 방지한다. 적절한 억제제의 예는 히드로퀴논, 히드로퀴논의 모노-메틸 에테르 (MeHQ), 페노티아진, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼 (TEMPO), 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼 (4HT), 부틸화 히드록시 아니솔, 나프토퀴논, 안트라닐을 포함한다. 이들 억제제의 유도체가 또한 사용될 수 있다. 그러한 유도체의 예는 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디닐 자유 라디칼 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 N-히드록시 피페리딘을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 억제제는 4HT이다. 또 다른 실시양태에서, 1종 이상의 억제제는 TEMPO이다. 또 다른 실시양태에서, 4HT와 다른 억제제, 예컨대, MeHQ가 사용된다. 또한, 공급물의 일부로 사용되는 아크릴산이 전형적으로 억제제를 함유할 수 있다. 이들 억제제는, 예컨대, 페노티아진, 히드로퀴논, MeHQ 및 구리 디부틸디티오카르바메이트를 포함한다. 억제제의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0029] 하나의 실시양태에서, 알콜은 부탄올이고, (메트)아크릴산은 아크릴산이며, 촉매는 황산이다.
- [0030] 본 발명은 유리하게는 AA와 BuOH의 직접 에스테르화가 달성되는 하나의 반응기를 이용한다. 일반적으로, 직접 에스테르화 반응 공정에 적절하거나 적용될 수 있는 어떠한 반응기나 사용될 수 있다. 반응기는 유리하게는 바닥 스트림을 회수하는 수단을 갖는다. 하나의 실시양태에서, 반응기는 증류 칼럼이 장착된 교반 탱크일 수 있다. 반응기는 AA, BuOH, 촉매, 물 및 1종 이상의 억제제를 공급하는 수단을 포함할 수 있다. 임의로는 예비-반응기가 사용될 수 있다.
- [0031] 단계 (B)에서, 반응 혼합물이 반응하여 C₁ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트 및 반응 부산물을 형성한다.
- [0032] 직접 에스테르화 반응은 직접 에스테르화 반응기 내로 AA와 BuOH를 AA 대 BuOH의 몰 비율을 1:1 내지 1:1.7, 바람직하게는 1:1.4 내지 1:1.6으로 하여 공급함으로써 가동될 수 있다. AA, BuOH, 억제제, 촉매 및 물은 직접 에스테르화 반응기 내에서 반응 혼합물을 형성한다. 하나의 실시양태에서, AA와 BuOH는 AA의 전환율 60 내지 99% 까지 반응하며, 또 다른 실시양태에서 AA 전환율은 90 내지 99%이다. 일반적으로 말해서, 실질적으로 AA를 함유하지 않는 (즉, 2,000 ppm 미만의 AA) BA를 생성하기 위하여 전환율이 높을수록 바람직하다.
- [0033] 직접 에스테르화 반응은 90 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 95 °C 내지 110 °C, 보다 바람직하게는 98 °C 내지 105 °C에서 가동된다. 하나의 실시양태에서, 직접 에스테르화 반응은 90 °C 내지 99 °C에서 가동된다. 직접 에스테르화 반응은 100 mm Hg (13.3 kPa) 내지 760 mm Hg (101 kPa)에서 가동된다. 하나의 실시양태에서, 반응 압력은 100 (13.3 kPa) 내지 400 mm Hg (53.3 kPa)이다. 직접 에스테르화 반응기 내의 체류 시간은 전형적으로 0.25 내지 5 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 시간이다.
- [0034] 바람직한 실시양태에서, 증류 칼럼은 반응기의 상부에 직접 배치, 즉, 반응기 상에 장착되며 (도 1 참조), 분별 증류 칼럼일 수 있다. 칼럼은 트레이 또는 팩킹을 함유할 수 있다. 유리하게는, 칼럼은 원하는 분리를 달성하는데 충분한 다수의 트레이를 함유한다. 증류 칼럼의 설계는 당업자에 잘 알려져 있다. 하나의 실시양태에서, 증류 칼럼은 20 내지 100개의 트레이를 함유한다. 다른 실시양태에서, 칼럼은 30 내지 70개의 트레이, 또는 40 내지 50개의 트레이를 함유한다. 하나의 실시양태에서, 칼럼은 시브 트레이 (sieve tray)를 함유하며, 강류관 (downcomers)는 있거나 없다. 칼럼은 분할된 벽 칼럼이나 다른 어떠한 통상적인 칼럼 디자인일 수 있다. 반응기는 AA, BuOH, 촉매, 물 및 1종 이상의 억제제를 반응기 및/또는 칼럼 구간에 직접 공급하기 위한 수단을 포함할 수 있다.
- [0035] 알콜과 (메트)아크릴산의 반응 중에 형성된 C₁ 내지 C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트와 물은 증류나 상분리 등과 같은 당분야에 공지된 방법으로 반응 혼합물로부터 분리된다. 바람직한 실시양태에서, 반응 중에 형성된 C₁ 내지

C₄ 알킬 (메트)아크릴레이트와 물은 공비 증류에 의해 반응 혼합물로부터 분리된다. 보다 바람직한 실시양태, 즉, BA의 생산시에, BA는 반응기의 상부에서 칼럼을 따라 올라가 상기한 조건 하에 물 (수성 환류물) 및 BuOH와 함께 공비증류된다. 따라서, 환류물로서 칼럼에 가해진 물은 칼럼을 따라 올라가는 상승류 내에서 수성 매질을 제공하여, 증류 칼럼 내 AA와 BA의 분리를 촉진한다. 이어서, 증류물은 라인 (2)를 따라 상 분리기 (3)으로 보내진다. 상 분리기에서, BA가 풍부하고 BuOH를 함유하는 유기상과, 물 및 AA를 함유하는 수상이 분리된다. 유기상은 라인 (4)를 통해 생성물 정제 구간으로 보내질 수 있으며, 거기서 원하는 순도의 BA가 얻어진다. BuOH는 생성물 정제 구간에서 회수되어 재순환될 수 있다. 수상의 일부는 라인 (5)를 통해 라인 (6)으로 감으로써 칼럼으로 재순환되어 칼럼 내 적절한 양의 물을 유지시킨다. 수상의 나머지 부분은 라인 (5)를 통하여 라인 (7)을 따라 전진하여, 일반적으로 폐기물로서 회수되어 처리된다.

[0036] 하나의 실시양태에서, 주된 유기상의 실질적으로 100%가 추가의 분리 단계로 공급되며, 즉, 증류 칼럼으로 환류되지 않는다. 수성분 환류비는 유리하게는 오버헤드 BA 혼합물이 실질적으로 AA를 함유하지 않도록 정해진다. 여러 실시양태에서, 수성분 환류비는 4 내지 12, 5 내지 11, 또는 5.5 내지 8이다.

[0037] <발명의 구체적 실시예>

[0038] 하기 실시예는 본 발명의 방법을 상세히 설명한다.

[0039] 재료: AA, BA 및 BuOH는 공장 생성물 스트림으로부터 얻었다. 사용되는 억제제는 시판되는 것이었다.

[0040] 분석: 물, 단량체, BuOH 및 잔여 불순물의 측정을 위하여 표준 방법을 사용하였다. 황산의 측정은 pH 프로브 및 알콜성 테트라부틸암모늄 히드록시드 적정제를 사용하여 실시하였다. 물은 칼 피셔 (Karl Fisher) 적정 장치를 사용하여 측정하였다.

[0041] 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다. 모든 부 및 퍼센트는 달리 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한 것이다.

[0042] 실시예 1 - 부틸 아크릴레이트의 제조

[0043] 직접 에스테르화 반응기를 멀티-튜브 지르코늄 스템-자켓 써모사이폰 리보일러에 연결된 5,000 ml 둥근 바닥 플라스크를 사용하여 설치하였다. 45개 유리 트레이의, 5.08 cm 울더쇼 (Oldershaw) 분별 증류 칼럼을 유리 반응기의 상부에 직접 연결하였다. 두 개의 316 SS, 냉수 냉각식 응축기가 직렬로 연결된 오버헤드 시스템을 분별 증류 칼럼에 고정시켰다. 500 ml 자켓 냉각 유리 분획 커터(cutter)를 응축기 다음에 배치하였다. 반응기로부터의 바닥 스트림을 모으기 위하여 테플론 (Teflon) 스톱콕이 있는 눈금 분획 커터를 포함하는 자동 진공 어레인지먼트를 사용하였다.

[0044] AA, BuOH 및 황산을 직접 에스테르화 반응기에 공급하였다. 공급 스트림은 또한 하류 장치로부터의 재순환이 있는 부틸 아크릴레이트 공정에 전형적인 성분들을 흉내내기 위하여 BA, 물, 부틸 아세테이트 및 디부틸 에테르를 포함하였다. 직접 에스테르화 반응기 가동 조건은 100 °C 및 295 mm Hg (39.3 kPa)를 목표로 한 것이다. BA 중 0.11 중량% 4HT 및 74 ppm의 MeHQ으로 이루어진 억제제를 7 g/시의 속도로 직렬 연결된 응축기로 펌핑하였다. BA 중 0.32 중량% 4HT 및 222 ppm의 MeHQ로 이루어진 억제제를 10 g/시의 속도로 분별 증류 칼럼의 상부로 펌핑하였다. 분별 증류 칼럼의 상부 트레이가 억제제 용액으로 적셔진 후에, 스템을 리보일러에 도입하였다. 오버헤드 시스템에서 증류물이 관찰되면, 다음과 같은 공급 혼합물을 양성 치환 FMI 피스톤 펌프를 통해 반응기 내로 도입하였다: 493.7 g/시의 총 AA (재순환물 포함), 784.3 g/시의 총 BuOH (재순환물 포함), 36 g/시의 총 물 (재순환물 포함), 119.5 g/시의 BA (재순환물), 3 g/시의 부틸 아세테이트 (재순환물), 2.4 g/시의 디부틸 에테르 (재순환물). 추가로, 4.8 g/시의 황산을 강무기산과 상용성인 적절한 튜빙을 사용하는 연동 펌프를 통해 반응기로 도입하였다. 반응기 및 리보일러 순환 루프 내에서의 합한 공급물 체류 시간은 70분이었다. 증류물 및 바닥 스트림을 30분 마다 수집하였으며, 합한 2시간 복합 분획중 철저히 분석하였다. 안정화된 유속 및 조성 프로파일에 의해 나타나는 바와 같이, 정상 상태에 이를 때까지 장치를 연속적으로 가동하였다. 증류물은 두 개의 층으로 분리되었으며, 이를 분리 편벨을 사용하여 단리하였다. 유기 (상부) 증류물 층은 주로 BA를 함유하였으며, 전체 (즉, 어느 부분도 칼럼으로 환류시키지 않고)를 유기 오버헤드 생성물로 수집하였다. 수성 (바닥) 증류물 층은 부분적으로 수성 환류물로서 칼럼의 상부 트레이로 676 g/시의 속도로 보냈다. 나머지 수성 증류물 층은 수성 오버헤드 스트림으로서 103 g/시의 속도로 수집하였다. 수성분 환류비는 (676/103) = 6.6으로 계산되었다.

[0045] 바닥 스트림을 직접 에스테르화 반응기로부터 115 g/시의 속도로 회수하였다. 반응기-칼럼 공정은 순수 AA를

기준으로 하여, 즉, AA 공급물 중에 4 중량%의 아크릴산 이합체의 존재를 고려한 후에, 몰 BA 수율이 98%였다. 반응기-칼럼 공정은 BuOH를 기준으로 하여 몰 BA 수율이 61% 였다. BuOH에 기준한 BA의 수율은 낮게 나타났으며, 이는 공급물이 과량의 BuOH를 포함하여 AA를 제한 반응물로 만들기 때문이다. 상기 BA 몰 수율은 전적으로 상기한 반응기-칼럼 시스템 주변에서 측정되었다. 전형적인 BA 공정에서, 유용한 물질들은 반응기 바닥 및 오버헤드 증류물 스트림에서 회수되어, 반응기 구간으로 재순환된다. 따라서, 유용 물질의 회수 및 재순환에 따라서, 전체 BA 공정에 대해 AA 및 BuOH를 기준으로 한 BA 몰 수율이 정량적으로 근접하는 것이 통상적이지 않은 것은 아니다.

[0046] BA의 오버헤드 혼합물은 실질적으로 AA를 함유하지 않았으며, 유기 증류물 중 AA 수준은 1000 ppm 미만이었다. 놀랍게도, 사용된 6.6 이라는 낮은 환류비에도 불구하고, 공정은 AA를 BA-풍부 유기 증류물로부터 아주 효율적으로 분리하는 것을 보여주었다.

[0047] 실시예 2 - 낮은 BuOH 몰 과량에서 부틸 아크릴레이트의 제조

[0048] 실시예 1을 반복하되, 공급물 중 보다 낮은 몰 과량의 BuOH를 사용하고, 즉, AA 대 BuOH의 몰 비율을 1:1.36으로 하고, 다음과 같이 달리 하였다. BA 중 0.11 중량% 4HT 및 74 ppm의 MeHQ로 이루어진 억제제를 직렬 연결된 응축기로 6 g/시로 펌핑하였다. BA 중 0.32 중량% 4HT 및 222 ppm의 MeHQ로 이루어진 억제제를 분별 증류 칼럼의 상부로 11 g/시로 펌핑하였다. 다음의 공급 혼합물을 반응기로 공급하였다: 538.0 g/시의 총 AA (재순환물 포함), 752.7 g/시의 총 BuOH (재순환물 포함), 32.3 g/시의 총 물 (재순환물 포함), 111.0 g/시의 BA (재순환물), 3.5 g/시의 부틸 아세테이트 (재순환물), 2.4 g/시의 디부틸 에테르 (재순환물). 추가로, 6.7 g/시의 황산을 반응기로 도입하였다. 수성 증류물 층을 수성 오버헤드 스트림으로 118 g/시로 수집하였다. 수성분 환류비는 (676/118) = 5.7로 계산되었다.

[0049] 바닥 스트림을 직접 에스테르화 반응기로부터 152 g/시의 속도로 회수하였다. 반응기-칼럼 공정은 순수 AA를 기준으로 하여, 즉, AA 공급물 중에 3.2 중량%의 아크릴산 이합체의 존재를 고려한 후에, BA 몰 수율이 95%였다. 반응기-칼럼 공정은 BuOH를 기준으로 하여 BA 몰 수율이 68% 였다. BA의 오버헤드 혼합물은 실질적으로 AA를 함유하지 않았으며, 유기 증류물 중 AA 수준은 2000 ppm 미만이었다.

[0050] 실시예 3 - 짧은 체류 시간에서 부틸 아크릴레이트의 제조

[0051] 실시예 1을 반복하되, 보다 짧은 체류 시간 33분을 사용하고, 다음과 같이 다르게 하였다. BA 중 0.32 중량% 4HT 및 222 ppm의 MeHQ로 이루어진 억제제를 분별 증류 칼럼의 상부로 9 g/시로 펌핑하였다. 다음의 공급 혼합물을 반응기로 공급하였다: 494.1 g/시의 총 AA (재순환물 포함), 784.2 g/시의 총 BuOH (재순환물 포함), 36.0 g/시의 총 물 (재순환물 포함), 117.6 g/시의 BA (재순환물), 2.7 g/시의 부틸 아세테이트 (재순환물), 2.4 g/시의 디부틸 에테르 (재순환물). 추가로 6.1 g/시의 황산을 반응기로 도입하였다. 반응기 및 리보일러 순환 루프 내에서의 공급물 체류 시간을 합하여 33분으로 하였다. 수성 (바닥) 증류물 층을 부분적으로 668 g/시로 수성 환류물로서 칼럼의 상부 트레이로 재순환시켰다. 나머지 수성 증류물 층을 100 g/시의 속도로 수성 오버헤드 스트림으로 수집하였다. 따라서, 수성분 환류비는 (668/100) 또는 6.7이었다.

[0052] 바닥 스트림을 직접 에스테르화 반응기로부터 139 g/시의 속도로 회수하였다. 반응기-칼럼 공정은 순수 AA를 기준으로 하여, 즉, AA 공급물 중에 4.7 중량%의 아크릴산 이합체의 존재를 고려한 후에, BA 몰 수율이 97%였다. 반응기-칼럼 공정은 BuOH를 기준으로 하여 BA 몰 수율이 60% 였다. BA의 오버헤드 혼합물은 실질적으로 AA를 함유하지 않았으며, 유기 증류물 중 AA 수준은 1000 ppm 미만이었다.

[0053] 이들 실시예는 본 발명의 방법이 알킬 (메트)아크릴레이트를 직접 에스테르화에 의해 효율적이고 경제적으로 생산할 수 있다는 것을 입증한다. 구체적으로,

[0054] (1) AA 출발 물질로부터 아크릴레이트 생성물의 직접 에스테르화 반응 및 분리는 반응기 생성물 증기를 중간 응축할 필요없이, 단일 반응기-칼럼 장치에서 일어난다.

[0055] (2) AA 출발 물질로부터 아크릴레이트 생성물의 분리는 바람직하지 않은 유기 정상 상태를 일으키지 않고서 예상외로 낮은 수성분 환류비에서 성공적으로 일어난다.

도면

도면1

