

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 53/72

(11) 공개번호 특1999-007242
(43) 공개일자 1999년01월25일

(21) 출원번호	특1998-023712
(22) 출원일자	1998년06월23일
(30) 우선권 주장	97-168,218 1997년06월25일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시끼가이샤 닛뵙 쇼꾸바이 아이다 겐지
(72) 발명자	일본 오오사카후 오오사카시 주오구 고오라이바시 4초메 1방 1고 우에무라 마사히로 일본 효오고켄 히메지시 오오쓰꾸 오오쓰쵸 3방 29고 다께다 다카히로 일본 효오고켄 히메지시 아보시꾸 오끼하마아자 니시오끼 992 우에오가 마사토시 일본 효오고켄 히메지시 야시로 미도리가오까쵸 6방 21고
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 있음

(54) 아크릴산의 회수 방법

요약

본 발명은 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물로부터 아크릴산을 매우 효과적이면서 안정하게 회수하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은

- (1) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물을 아크릴산 회수 컬럼에 도입하여, 컬럼의 상부로부터 아크릴산을 증류하여 회수하고,
- (2) 상기 아크릴산 회수 컬럼으로부터의 바닥 용액 A를 열분해 탱크로 도입하여, 바닥 용액 A중의 아크릴산 이량체를 분해하고,
- (3) 상기 열분해 탱크로부터의 바닥 용액 B의 일부 이상을 아크릴산 회수 컬럼으로 재순환하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 한가지 양태의 흐름도이다.

* 도면 부호에 대한 설명 *

- 1 : 고비점 불순물 분리 컬럼
- 2 : 증류 컬럼
- 3 : 박막 증발기
- 4 : 열분해 탱크

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아크릴산을 회수하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 높은 비점을 갖는 불순물로부터 아크릴산을 회수하는 방법에 관한 것이다. 더욱 더 구체적으로, 본 발명은 고순도 아크릴산의 제조 과정에서, 고비점 불순물 분리 컬럼의 하부 용액으로서 수득되는, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 높은 비점을 갖는 불순물로부터 아크

릴산을 효과적이고 안정되게 회수하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응에서 수득한, 아크릴산을 함유하는 기체를 물과 접촉시켜, 아크릴산을 아크릴산 수용액으로서 수집하고, 공비 용매의 존재하에 상기 수용액을 증류하여 조 아크릴산을 회수하고, 수득한 조 아크릴산을 고비점 불순물 분리 컬럼으로 정제하는 것을 포함한다.

통상적으로, 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응을 통한 고순도 아크릴산의 제조는, 산화 단계에서의, 아크릴산을 함유하는 기체를 물과 접촉시켜 아크릴산 수용액의 형태로 아크릴산을 수집하고(수집단계); 적절한 추출 용매를 사용하여 아크릴산 수용액으로부터 아크릴산을 추출하고(추출 단계); 추출물로부터 용매를 분리하여 조 아크릴산을 회수하고(용매 분리 단계); 이어서 아크릴산 이량체, 말레산 등과 같은 높은 비점을 갖는 불순물이 함유된 조 아크릴산을 분리하여, 고순도의 아크릴산을 수득하는(정제단계) 것을 포함하는 방법에 의해 수행되어왔다.

하지만, 이러한 과정을 거쳐 분리된 높은 비점을 갖는 불순물은 아크릴산 외에도, 아크릴산 이량체를 포함하므로, 전체를 폐용액으로서 버리는 것은 비경제적이다.

따라서, 상기 높은 비점을 갖는 불순물중의 아크릴산 이량체를 아크릴산으로 열분해하여 회수함으로써, 아크릴산의 회수 비율을 높이는 방법이 일본 특허 제 45-19281 B2호, 제 51-91208A호, 제 61-35977 B2호 및 제61-36501 B2호 등에서 제안되어왔다.

그렇지만 최근에는, 아크릴산 수용액으로부터 아크릴산을 회수하기 위하여 추출 용매를 사용하는 상기의 용매 추출방법 대신에, 공비 용매를 사용하는 공비 분리 방법, 즉, 물과의 공비 혼합물을 형성하는 공비 용매의 존재하에, 아크릴산 수용액을 증류하여, 공비 분리 컬럼의 상부로부터 물과 상기 용매의 공비 혼합물을 증류시키고, 이 컬럼의 바닥부로부터 아크릴산을 회수하는 방법이 차츰 주류를 이루고 있다.

그러므로, 최근 수년간의 고순도 아크릴산의 제조방법은, 통상, 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응을 통하여 아크릴산을 제조하는 산화 단계; 아크릴산을 함유하는 기체를 물과 접촉시켜 아크릴산 수용액의 형태로 아크릴산을 수집하는 수집 단계; 아크릴산 수용액을 공비 용매의 존재하에, 공비 분리 컬럼에서 증류하여, 이 컬럼의 바닥부에서 조 아크릴산을 회수하는 공비 분리 단계; 및 조 아크릴산을 정제하는 정제 단계를 포함한다. 이 정제 단계는 통상 고비점 불순물 분리 컬럼을 사용하여 조 아크릴산으로부터 높은 비점을 갖는 불순물을 제거하고, 임의로는 아세트산 분리 컬럼을 사용하여 아세트산을 더 제거함으로써 수행된다.

그렇지만, 상기의 공비 분리 방법을 사용한 아크릴산 제조 방법은, 정제 과정에서 분리된 높은 비점의 불순물이 아크릴산 외에도, 아크릴산 이량체, 말레산 등을 여전히 함유한다.

그러므로, 고순도 아크릴산 제조 과정에서 또한 공비 분리 방법을 사용하여 상기 고비점 불순물로부터 아크릴산을 회수하는 것이 바람직하다. 회수 수단으로서, 용매 추출 방법에 따르는 고순도 아크릴산 제조 방법의 관점에서 제안되어온, 상기 일본 특허에 공개되어있는 방법의 사용을 고려할 만 하다.

그렇지만, 예를 들어, 일본 특허 제 61-36501 B2호에 기술된 아크릴산 이량체의 분해 증류(제 1단계)용 장치를 사용하여, 아크릴산 이량체의 분해 및 상기 분해 과정에서 생성된 아크릴산과 초기부터 고비점 불순물에 함유되어있던 아크릴산의 증류를 동시에 수행할 때, 불순물이 생성된 아크릴산에 혼합되어 제품의 순도를 낮추는 문제가 발생한다는 것이 알려졌다.

본 발명자들은 고비점 불순물에 함유된 말레산이 문제를 발생시킨다는 것을 밝혀내었다. 말레산은 용매 추출 방법을 사용한 과정의 용매 추출 단계에서 실질적으로 완전히 분리되어 제거되고, 그러므로 수득되는 조 아크릴산에는 잔류하지 않지만, 공비 분리 방법을 사용한 과정에서는, 말레산이 조 아크릴산에 잔류하여, 조 아크릴산의 정제 과정에서 분리된 고비점 불순물에 약간 퍼센트의 비율로 혼합된다.

이러한 말레산은, 아크릴산 이량체의 분해 증류를 위한 상기 장치를 사용하여 아크릴산으로부터 증류 분리된다. 증류물이 이전의 단계(예를 들어 정제 단계에서 고비점 불순물 분리 컬럼으로)로 재순환 될 때, 그로부터 아크릴산을 회수할 목적으로, 말레산은 증류물과 동반되고, 고비점 불순물 분리 컬럼의 바닥부에서 응축되며, 결국 제조된 아크릴산에 혼합되어 제품의 순도를 낮추게된다.

말레산은 또한, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물로부터 아크릴산을 회수하는 단계에서, 푸마르산으로 변하고, 이 푸마르산은 상기 회수 단계에서 침전하여 안정한 작업을 방해한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 그러므로, 본 발명의 목적은 상기의 문제들의 해결, 즉, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물, 특히, 공비 분리 방법을 사용한 아크릴산의 제조 과정에 있어서, 고비점 불순물 분리 컬럼의 바닥 용액으로서 수득되는 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물로부터 아크릴산을 효과적이고 안정하게 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 아크릴산 이량체의 분해 증류(제 1 단계)용 장치 대신에, 아크릴산 회수 장치와 아크릴산 이량체 분해 장치를 사용하여 상기의 목적을 달성할 수 있다는 것을 밝혀내었다. 더 구체적으로는, 본 발명자들은 상기 고비점 불순물을 아크릴산 회수 컬럼(바람직하게는 박막 증발기가 장착된 증류컬럼)에 도입하고, 이 컬럼에서 말레산을 분리하여 컬럼의 바닥으로부터 뽑아내고, 컬럼의 상부로부터 현저히 감소된 함량의 말레산을 함유한 아크릴산을 회수하고; 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 바닥 용액을 열분해 탱크로 도입하여 그곳에서 아크릴산 이량체를 열분해하고; 이어서 분해된 생성물의 일부를 상기 아크릴산 회수 컬럼에 재순환시켜서, 제조된 아크릴산의 순도를 낮추지 않고도 고비점 불순물로부터 아크릴산을 효과적으로 회수할 수 있다는 것을 밝혀내었다.

따라서, 본 발명은, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물로부터 아크릴산을

회수하는데 있어서,

- (1) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물을 아크릴산 회수 컬럼에 도입하고, 컬럼의 상부에서 아크릴산을 증류 분리하여 아크릴산을 회수하고,
- (2) 상기 아크릴산 회수 컬럼으로부터, 바닥 용액 A를 열분해 탱크에 도입하여, 바닥 용액 A중의 아크릴산 이량체를 분해하고, 이어서,
- (3) 상기 열분해 탱크로부터의 일부 이상의 바닥 용액 B를 아크릴산 회수 컬럼(아크릴산 회수 컬럼이 박막 증발기와 증류 컬럼으로 이루어진 경우, 이들중 하나 혹은 모두)으로 재순환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴산의 회수 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응을 통하여 수득한 아크릴산 함유 기체를 물과 접촉시켜, 수용액 형태로 아크릴산을 수집하고, 이 아크릴산 수용액을, 공비 용매의 존재하에 공비 분리 컬럼에서 증류하고, 이 공비 분리 컬럼의 하부에서 수득한 조 아크릴산을 고비점 불순물 분리 컬럼에서 정제하는 것을 포함하는 아크릴산 회수 방법의 개량 방법으로서, 상기 고비점 불순물 분리컬럼의 바닥 용액(즉, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물)으로부터 아크릴산을 회수하는 것을 포함하며,

- (1) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물을, 박막 증발기가 장착된 증류 컬럼을 포함하는 아크릴산 회수 컬럼에 도입하고, 10 내지 100 mmHg의 압력 및 컬럼의 바닥 온도 60 내지 120 °C의 조건에서 증류하고, 컬럼의 상부로부터 아크릴산을 증류 하여 회수하고;
- (2) 상기 박막 증발기로부터의 바닥 용액 A를 열분해 탱크로 도입하여, 120 내지 220 °C의 온도에서, 상기 바닥 용액 A 중의 아크릴산 이량체를 열분해한 후;
- (3) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물의 1 내지 20 배 부피비로, 상기 열분해 탱크의 바닥 용액 B의 일부 이상을, 상기 박막 증발기 및/혹은 증류 컬럼으로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 아크릴산 회수 방법을 제공한다.

본원에서, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물은, 20 중량 % 이상의 아크릴산 이량체, 20 중량 % 이상의 아크릴산 및 3 내지 10 중량 %의 말레산을 함유하는 혼합물을 의미한다. 이 혼합물은 아크릴산 삼량체와 같은 다른 높은 비점을 갖는 물질을 더 함유할 수 있다. 본 발명의 방법은 아크릴산 이량체 및 아크릴산 외에, 5 내지 10 중량 %의 말레산을 함유하는 높은 비점을 갖는 불순물로부터 아크릴산을 회수할 때 특히 편리하게 사용된다.

아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물의 대표적인 예로는, 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응으로부터 수득한, 아크릴산을 함유하는 기체를 물과 접촉시켜, 아크릴산을 아크릴산 수용액 형태로 수집하고, 이 수용액을 공비 용매의 존재하에 증류하며, 필요에 따라, 생성된 조 아크릴산을 다른 증류 컬럼으로 정제한 후, 이 아크릴산을 고비점 불순물 분리 컬럼으로 도입하는 것을 포함하는 과정을 수행할 때 수득되는 바닥용액이 있다. 바닥 용액은 고비점 불순물 분리 컬럼으로부터 수득된다. 이 용액의 특정한 조성은 각 반응 단계에서 선택된 반응 조건에 따라 다르기 때문에 정의할 수 없지만, 예를 들어, 바닥 용액은 20 내지 65 중량 %의 아크릴산, 30 내지 60 중량 %의 아크릴산 이량체, 5 내지 15 중량 %의 중합 억제제(예를 들어 히드로퀴논), 3 내지 10 중량 %의 말레산 및 다른 고비점 물질들을 포함할 수 있다.

본 발명의 방법은 기본적으로 하기의 단계들을 포함한다:

- (1) 고비점 불순물 분리 컬럼으로부터 배출된, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물을 아크릴산 회수컬럼(증류 컬럼)으로 도입하고, 상기 고비점 불순물에 함유된 아크릴산을 컬럼의 상부로부터 증류하여 회수하는 단계; (2) 상기 아크릴산 회수 컬럼(박막 증발기)의 바닥부로부터 바닥 용액 A(아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유)를 회수하고, 이 바닥용액 A를 열분해 탱크에 도입하여 아크릴산 이량체를 분해하여 아크릴산을 생성하는 단계; 및 (3) 바닥 용액 B의 일부 이상을, 열분해 탱크로부터 상기 아크릴산 회수 컬럼(증류 컬럼 및/혹은 박막 증발기)으로 재순환함으로써, 상기 바닥 용액 B에 함유되어 있던 아크릴산 이량체를 열분해하여 수득한 아크릴산을 컬럼의 상부로부터 회수하는 단계.

본 발명에 사용되는 아크릴산 회수 컬럼은, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물을 증류할 수 있다면, 특별한 제한이 없다. 그러나, 상기한 아크릴산 제조과정에서 고비점 불순물 분리 컬럼의 바닥용액으로 얻어지는 고비점 불순물은 높은 점도를 갖기 때문에, 그러한 고비점 불순물을 처리하기 위하여 박막 증발기가 장착된 증류 컬럼을 아크릴산 회수 컬럼으로 사용하는 것이 바람직하다.

다음에, 프로필렌 및/혹은 아크롤레인의 기체상 촉매 산화반응 생성물의 공비 증류를 통해 아크릴산을 회수하는 과정에서 정제 목적으로 사용되는 고비점 불순물 분리 컬럼의 바닥용액이, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물로서 사용되며; 박막 증발기가 장착된 증류 컬럼이 아크릴산 회수 컬럼으로 사용되는 구현 예로서 본 발명을 일층 상세하게 설명한다.

첨부된 도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 한가지 양태의 흐름도이다. 고비점 불순물 분리 컬럼 (1)의 바닥부로부터 수득한, 아크릴산 이량체, 아크릴산, 말레산 등을 함유하는 고비점 불순물을, 박막 증발기 (3)이 장착된 증류컬럼 (2)로 도입하고, 아크릴산을 증류하여 회수한다. 이때, 증류된 아크릴산의 말레산 함량은 0 내지 3 중량 %, 바람직하게는 0 내지 1 중량 % 범위로 현저하게 감소된다. 회수한 아크릴산은 통상 이전 단계, 즉, 정제 단계, 더 구체적으로는 고비점 불순물 분리 컬럼 (1)로 재순환되어 아크릴산 생성물을 제공한다.

높은 효율로서 상기 말레산의 분리를 수행하도록, 증류 컬럼 (2)의 설계와 작업 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 세부적으로, 증류 컬럼 (2)로서, 이중 흐름 다공성 플레이트를 가지며, 1 내지 5개, 바람직하게는 1 내지 3개의 이론적인 트레이 수를 갖는 트레이 탑이 용이하게 사용된다. 또한, 증류 과정을 감압 하에, 바람직하게는 10 내지 100 mmHg의 압력 하에서, 그리고 증류 컬럼 (2)의 바닥 온도가 120 °C

미만, 바람직하게는 60 내지 120 °C의 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 컬럼의 바닥 온도가 너무 높으면, 말레산에 기인하는 것으로 생각되는 침전이 생성되어, 장기적인 안전한 작업을 어렵게한다.

박막 증발기 (3)으로는 특별한 제한이 없으며, 통상적으로 사용되는 박막 증발기가 사용될 수 있다.

박막 증발기 (3)에서 수집된 바닥 용액 A는, 옆에 위치한 열분해 탱크 (4)로 도입되고, 이곳에서 아크릴산 이량체가 열분해되어 아크릴산으로 전환된다. 열 분해 탱크 (4)로는 특별한 제한이 없지만, 바닥 용액 A 중의 아크릴산 이량체를 아크릴산으로 열분해하기에 적절한 임의의 것을 사용할 수 있다.

열분해 탱크 (4)의 열 분해 온도는 통상 120 내지 220 °C, 특히 120 내지 160 °C 범위가 편리하다. 체류 시간(열분해 탱크의 용적/바닥 용액 A의 양)은 열분해 온도에 따라 변하기 때문에, 일반적으로 정의할 수는 없지만, 약 20 내지 50 시간이 요구된다. 매우 높은 온도에서 짧은 시간동안 열분해가 수행된다면, 바람직하지 않은 분해, 중합 반응 등이 일어나기 쉽다.

아크릴산 이량체는 열분해 탱크 (4)에서 아크릴산으로 열분해된다. 분해 생성물로부터 아크릴산을 회수하기 위한 목적으로, 열분해 탱크 (4)의 바닥용액 B의 일부 이상이, 도면에서 실선으로 표시된 경로를 통하여 박막 증발기 (3)으로, 및/혹은 같은 도면에서 점선으로 표시된 경로를 통하여 증류 컬럼 (2)로 재순환된다. 잔여물은 폐용액으로서 버려진다.

바닥 용액 B로부터 아크릴산을 효과적으로 회수하기 위하여, 박막 증발기 (3) 및/혹은 증류 컬럼 (2)로 재순환된 바닥 용액 B의 양은, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물에 비하여 통상 1 내지 20 배, 바람직하게는 3 내지 20 배 중량으로 증가한다. 바닥 용액 B가 고비점 불순물 분리 컬럼 (1)로 재순환 되는 동안, 고비점 불순물 분리 컬럼 (1)의 바닥부에서, 말레산의 농축과, 어떤 경우에는 침전이 일어날 수 있다. 따라서, 바닥 용액 B를 박막 증발기 (3) 및/혹은 증류 컬럼 (2)로 재순환하는 것이 바람직하다.

증류 컬럼 (2)의 상부에서 회수한 아크릴산은 통상 이전단계, 예를 들어 정제단계, 더 구체적으로는, 고비점 불순물 분리컬럼 (1)로 재순환되어, 최종 생성물로서 회수된다. 증류 컬럼 (2)의 상부로부터 회수한 아크릴산은 극소량의 말레산을 함유하며, 따라서 정제 단계에서 말레산의 농축이 일어나지 않고, 생성된 아크릴산의 순도가 감소되지 않는다. 또한, 말레산의 대부분을 분리하여 폐기 용액으로서 제거하므로, 이들로부터 기인하는 침전의 형성으로 인한 문제가 발생하지 않는다.

다음에, 하기 실시예로서 본 발명을 일층 상세히 설명한다.

실시예

도 1의 흐름도에 따라 아크릴산을 회수하였다. 증류 컬럼 (2), 박막 증발기 (3) 및 열분해 탱크 (4)의 특색은 하기와 같다:

증류 컬럼 (2) : 플레이트 수 15, 이중 흐름 다공성 플레이트 증류 컬럼

박막 증발기 (3) : 열 전도 면적 7.5 m², 수평형

열분해 탱크 (4) : 용량 11 m³.

프로필렌의 기체상 촉매 산화 단계, 수집 단계, 공비 분리 단계 및 정제 단계(고비점 불순물 분리 컬럼 (1))를 통해 수득한 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물을, 증류 컬럼 (2)의 중앙 플레이트에, 0.7 t/hr의 유속으로 도입한다.

증류 컬럼 (2)에서, 박막 증발기 (3)을 상기 컬럼의 바닥 온도가 85 °C가 되도록 조절하고, 작동 압력 25 mmHg 및 환류 비율 0.9의 조건하에서 컬럼을 작동한다. 컬럼의 상부로부터 아크릴산을 0.5 t/hr의 속도로 회수한다(이하, 이 아크릴산은 회수된 아크릴산으로 언급한다).

박막 증발기 (3)으로부터의 바닥 용액 A를 열분해 탱크 (4)로 도입하여, 탱크 내부의 온도 140 °C 및 체류 시간 45시간의 조건 하에 열분해한다. 결과로 얻어지는 바닥 용액 B의 일부를 박막 증발기 (3)으로 재순환한다. 재순환된 바닥 용액 B의 유속은 2.8 t/hr이며, 이는 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물의 4배의 중량이다. 나머지는 폐용액으로서 버린다.

고비점 불순물, 회수한 아크릴산 및 폐용액의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	아크릴산	아크릴산 이량체	말레산	다른 불순물
고비점 불순물	53.2	31.5	5.2	10.1
회수한 아크릴산	99.1	0.04	0.5	0.4
폐용액	5.4	28.7	4.8	61.1
단위 : 중량 %				

상기 과정을 6달동안 계속한다. 이 과정은 안정하며, 침전과 같은 문제가 없었다. 정제 수율은 98 %이고, 아크릴산 이량체의 분해율은 73.9 %이다.

상기 실시예로부터 이해할 수 있듯이, 본 발명에 의하면, 아크릴산 이량체를 효과적으로 분해하여 아크릴산의 회수율을 높일 수 있다. 또한 본 발명에 따르면, 아크릴산 회수 컬럼(증류 컬럼)의 상부로부터 회수한 아크릴산은 극소량의 말레산을 함유하며, 정제 단계로 재순환 될 때, 이 과정에서 말레산의 축적이 거의 일어나지 않는다. 그러므로, 이 방법은, 말레산이 생성물에 혼합됨에 기인한 생성 아크릴산의 순도의 감소 우려가 없다.

따라서, 본 발명에 따르면, 아크릴산 이량체로부터 아크릴산을 높은 효율로 회수하여 높은 순도의 아크릴산을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 말레산으로부터 기인한 침전의 형성을 방지할 수 있기 때문에, 장기간의 안전한 작업을 실현할 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 방법에 따르면, 아크릴산 이량체를 효과적으로 분해하여 아크릴산의 회수율을 높임으로써, 생성된 아크릴산의 순도를 높이며, 침전의 형성을 억제하여 장기간에 걸친 안전한 작업을 실현할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물로부터 아크릴산을 회수하는데 있어서,

- (1) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물을 아크릴산 회수 컬럼에 도입하고, 컬럼의 상부에서 아크릴산을 증류 분리하여 아크릴산을 회수하고,
- (2) 상기 아크릴산 회수 컬럼으로부터의 바닥 용액 A를 열분해 탱크에 도입하여, 바닥 용액 A중의 아크릴산 이량체를 분해하고, 이어서,
- (3) 상기 열분해 탱크로부터의 일부 이상의 바닥 용액 B를 아크릴산 회수 컬럼으로 재순환 시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 아크릴산의 회수 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물이, 프로필렌 또는 아크롤레인, 또는 이들 모두의 기체상 촉매 산화반응을 통하여 수득한 아크릴산 함유 기체를 물과 접촉시켜 수용액 형태로 아크릴산을 수집하고, 이 수용액을 공비 용매의 존재하에 공비 분리 컬럼에서 증류하며, 이 공비 분리 컬럼의 하부에서 수득한 조 아크릴산을 상기 고비점 불순물 분리 컬럼에서 정제하는 과정에서 사용된 고비점 불순물 분리 컬럼으로부터 수득된 바닥 용액인 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 아크릴산 회수 컬럼이 감압하에서, 그리고 컬럼의 바닥부 온도 60 내지 120 °C의 범위에서 작동되는 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 아크릴산 회수 컬럼이 박막 증발기가 장착된 증류 컬럼인 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 열 분해 온도가 120 내지 220 °C인 방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 열분해 탱크로부터 재순환되는 바닥 용액 B의 양이, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 고비점 불순물의 1 내지 20배인 방법.

청구항 7

프로필렌 혹은 아크롤레인, 또는 이들 모두의 기체상 촉매 산화반응을 통하여 수득한 아크릴산 함유 기체를 물과 접촉시켜 수용액 형태로 아크릴산을 수집하고, 이 아크릴산 수용액을 공비 용매의 존재하에 공비 분리 컬럼에서 증류하며, 이 공비 분리 컬럼의 하부에서 수득한 조 아크릴산을 고비점 불순물 분리 컬럼에서 정제하는 것을 포함하는 아크릴산 회수 방법의 개량 방법으로서, 상기 고비점 불순물 분리 컬럼의 바닥부에서 수득되는, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물로부터 아크릴산을 회수하는 것을 포함하며,

- (1) 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유한 상기 고비점 불순물을, 박막 증발기가 장착된 증류 컬럼을 포함하는 아크릴산 회수 컬럼으로 도입하고, 10 내지 100 mmHg의 압력 및 컬럼의 바닥 온도 60 내지 120 °C의 조건에서 증류하며, 컬럼의 상부로부터 아크릴산을 증류하여 회수하고;
- (2) 상기 박막 증발기로부터의 바닥 용액 A를 열분해 탱크로 도입하여, 120 내지 220 °C의 온도에서, 상기 바닥 용액 A 중의 아크릴산 이량체를 열분해한 후;
- (3) 상기 열분해 탱크의 바닥 용액 B의 일부 이상을, 아크릴산 이량체, 아크릴산 및 말레산을 함유하는 고비점 불순물의 1 내지 20 배 부피비로, 상기 박막 증발기 혹은 증류 컬럼, 혹은 이들 모두로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 아크릴산의 회수 방법.

도면

도면1

