



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056580
(43) 공개일자 2017년05월23일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/08 (2006.01) B01D 3/40 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 7/08 (2013.01)
B01D 3/40 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7008940</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년09월05일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년03월31일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2014/054388</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/036388
국제공개일자 2016년03월10일</p> | <p>(71) 출원인
에스씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드.
태국 10800 방콕 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 1
쥬티씨 테크놀로지 유에스, 엘엘씨
미국 텍사스 77079 휴스턴 스프레드니들 스트리트 900 #800</p> <p>(72) 발명자
티라삭 앳타퐁
태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1
에스씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드
캄마푸 알리사
태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1
에스씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
리앤목특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 C8 방향족 혼합물을 위한 분리 방법

(57) 요약

에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 증류 분리를 위한 방법으로서, 상기 혼합물을 증류 칼럼에서 추출 용매의 존재 하에 증류하는 단계를 포함하며, 상기 증류 칼럼이 대기압 미만의 압력에서 작동되는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C07C 15/08 (2013.01)

(72) 발명자

탄타파니차쿤 위룬

태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1 에스 씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드

딩 종이

미국 텍사스 77450 케이티 윈드밀 블러프 레인 22015

조시 사친

미국 텍사스 77494 케이티 서머셋 메도우 코트 25707

프롬봉툼 아르낫

태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1 에스 씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드

탐타이송 위라웃

태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1 에스 씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드

피티프치 푸라켓

태국 10800 방콕 메트로폴리스 방수 디스트릭트 방수 서브-디스트릭트 시암 시멘트 로드 넘버 1 에스 씨지 케미컬스 컴퍼니, 리미티드

명세서

청구범위

청구항 1

에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C₈ 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 증류 분리를 위한 방법으로서, 상기 혼합물을 증류 칼럼에서 추출 용매의 존재 하에 증류하는 단계를 포함하며, 상기 증류 칼럼이 대기압 미만의 압력에서 작동되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 추출 용매가 150℃ 초과인 비점을 갖는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 추출 용매가 C1-함유 화합물, S-함유 화합물, N-함유 화합물, O-함유 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 C1-함유 화합물이 2,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 1,2,4,5-테트라클로로벤젠, 폴리클로로벤젠, 벤젠 헥사클로라이드, 2,3,4,6-테트라클로로페놀, 1,2,3-트리클로로프로판으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 S-함유 화합물이 디메틸설파이드, 설포란, 메틸 설포란 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 N-함유 화합물이 N-포르밀모르폴린, 아닐린, 2-피롤리돈, 퀴놀론, n-메틸-2-피롤리돈, n-메틸아닐린, 벤조니트릴, 니트로벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 O-함유 화합물이 메틸 살리실레이트, 메틸벤조에이트, n-메틸-2-피롤리돈, 1,2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 벤즈알데히드, 페놀, 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸 말레에이트, 에틸 아세토아세테이트, 4-메톡시 아세토펜, 이소포론, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 시클로헥사논, 2-옥타논, 2-노나논, 3-헵타논, 디이소부틸 케톤, 5-노나논, 벤질 알콜 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 대기압 미만의 압력이 10 내지 900 mbar 범위인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 대기압 미만의 압력이 50 내지 600 mbar 범위인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증류 칼럼이 50 내지 250℃ 범위의 온도에서 작동되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 추출 용매 대 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C₈ 방향족 화합물을 포함하는 상기 혼합물의 질량 비가 1:1 내지 10:1 범위인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물이 p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 물 및/또는 증기를 상기 증류 칼럼에 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 물 및/또는 증기가 사용된 추출 용매의 질량 유량을 기준으로 0.1 내지 25 wt%의 양으로 첨가되는 것인 방법.

청구항 15

에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C₈ 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 증류 분리를 위한 방법에서 상기 분리의 효율을 증가시키기 위한, 증류 칼럼에서의 대기압 미만의 압력의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 추출 증류에 의한, 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸벤젠은 높은 상업적 이용성 및 가치를 갖는 탄화수소 화합물이다. 이는 주로 폴리스티렌 제조를 위한 중간체인 스티렌을 제조하는 데 사용된다. 에틸벤젠은 통상적으로 에틸렌과 벤젠의 알킬화로부터 제조된다. 그러나, 에틸렌 및 벤젠의 비용 및 경쟁적 수요는, 에틸벤젠을 이미 함유하는 다양한 C8 방향족 공급 스트림으로부터 에틸벤젠을 회수하고자 하는 새로운 노력들을 촉진시켰다. 이러한 공급 스트림은 일반적으로 여러 석유화학 공정으로부터 부산물 스트림으로서 생성되며, 이들은 통상적으로 에틸벤젠, 및 에틸벤젠의 비점에 근접한 비점을 갖는 1종 이상의 탄화수소 화합물, 특별히 C8 방향족 이성질체를 함유한다.

[0003] 다른 근접 비등 C8 방향족 화합물, 특별히 자일렌 이성질체로부터 에틸벤젠을 분리하는 방법이 공지되어 있다.

[0004] 예를 들어, US 3,917,734는 에틸벤젠 및 적어도 1종의 자일렌 이성질체를 포함하는 공급 혼합물로부터 에틸벤젠을 분리하기 위한 흡착 분리 공정을 개시하고 있으며, 상기 공정은 상기 공급 혼합물을 결정질 알루미늄실리케이트 흡착제와 접촉시켜 에틸벤젠의 실질적인 배제와 함께 자일렌 이성질체를 선택적으로 흡착하는 단계 및 이후에 정제된 에틸벤젠을 생성물로서 회수하는 단계를 포함한다. 이러한 공정의 분리 효율은 흡착제의 흡착 능력에 크게 좌우되며, 따라서 역류식 이동층 시스템의 복합 작동이 바람직하다. 또한, 공급 스트림 중의 불순물 함량은 선택적 흡착 공정의 방해를 방지하도록 주의하여 제어될 필요가 있다.

[0005] 에틸벤젠은 물론 분별에 의해 자일렌 이성질체로부터 분리될 수 있지만, 여기서 비점은 서로 매우 근접하기 때문에, 분별은 보다 복잡하고 에너지 집약적인 시스템으로만 달성될 수 있다.

[0006] GB 1,198,592는 단일 다기능성 증류 칼럼을 사용하여 C8 방향족 이성질체를 분리하는 방법을 개시하고 있다. 증류는 상업적으로 허용되는 순도의 에틸벤젠을 달성하기 위해 적어도 250개 및 바람직하게는 365개의 트레이 및 100 내지 250:1의 환류 비를 갖는 멀티플레이트 칼럼에서 수행된다.

[0007] 추출 증류는 첨가된 용매 또는 소위 추출제의 존재 하에 증류를 수행함으로써 근접 비등 화합물을 서로 분리하는 방법이다. 증류 시스템에서 추출제의 존재는 상대적 휘발성을 변경시키며, 이에 따라 근접 비등 화합물의 보다 큰 분리 정도를 가능하게 한다.

[0008] US 3,105,017은 에틸벤젠이 풍부한 분획을 분리하기 위한 조건 하에 고리 상에 적어도 2개의 위치에서 클로로기로 치환된 단일 벤젠 고리를 함유하는 화합물의 존재 하에 추출 증류에 의해 자일렌 이성질체로부터 에틸벤젠

을 분리하는 방법 개시하고 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 탄화수소 혼합물의 스트림으로부터 에틸벤젠을 회수하는 것에 의한, 에틸벤젠의 제조를 위한 별법의 개선된 방법을 포함한다. 상기 방법은 에틸벤젠 및 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물을 증류 칼럼에서 추출 용매의 존재 하에 증류하는 단계 및 대기압 미만의 압력에서 작동시키는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명은 에틸벤젠 및 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물을 증류 칼럼에서 추출 용매의 존재 하에 증류하는 단계 및 대기압 미만의 압력에서 작동시키는 단계를 포함하는, 에틸벤젠 분리를 위한 추출 증류 방법에 관한 것이다.

[0011] 에틸벤젠은 통상적으로 주로 C8 탄화수소 화합물을 포함하는 탄화수소 스트림에 함유된다. 본 발명에 따른 방법은 에틸벤젠을 이의 근접 비등 화합물, 특별히 C8 방향족 화합물로부터 효과적으로 분리할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물은 p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된 화합물을 포함한다. 상기 혼합물은 다른 성분, 특별히 C5 내지 C10 탄화수소 범위에서 방향족 및 비-방향족 유형 둘 모두를 추가로 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물은 소량의 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 및 C5 내지 C10 파라핀, 올레핀 또는 나프텐을 함유할 수 있다. 상기 혼합물에서 이러한 다른 성분의 함량은 바람직하게는 20 wt% 미만, 보다 바람직하게는 15 wt% 미만, 보다 더 바람직하게는 10 wt% 미만, 가장 바람직하게는 5 wt% 미만이다.

[0012] 추출 용매로서 사용될 수 있는 용매는 관심 시스템에서의 성분들의 상대적 휘발성을 변경시킬 수 있어야 한다. 또한, 이는 이것이 편리하게 회수 및 재순환되도록 하기 위해 공급 스트림 중 성분들과 적절한 비점 차이를 가져야 한다. 본 발명에 적합한 추출 용매는 150℃ 초과, 바람직하게는 151 내지 290℃의 비점을 갖는다. 다수의 유기 화합물은 본 발명을 위한 추출 용매로서의 자격을 갖는다. 일 구현예에서, 추출 용매는 C1-함유 화합물, S-함유 화합물, N-함유 화합물, O-함유 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 포함한다.

[0013] 상기 C1-함유 화합물은 2,4-디클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 1,2,4,5-테트라클로로벤젠, 폴리클로로벤젠, 벤젠 헥사클로라이드, 2,3,4,6-테트라클로로페놀, 1,2,3-트리클로로프로판 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 1,2,3-트리클로로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠으로부터 선택될 수 있다.

[0014] 상기 S-함유 화합물은 디메틸술폭시드, 술포란, 메틸 술포란 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0015] 상기 N-함유 화합물은 N-포르미도르폴린, 아닐린, 2-피롤리디논, 퀴놀론, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸아닐린, 벤조니트릴, 니트로벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0016] 상기 O-함유 화합물은 메틸 살리실레이트, 메틸벤조에이트, N-메틸-2-피롤리돈, 1,2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 벤즈알데히드, 페놀, 테트라히드로푸르푸릴 알콜, 디에틸 말레에이트, 에틸 아세토아세테이트, 4-메톡시 아세토페논, 이소포론, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 시클로헥사논, 2-옥타논, 2-노나논, 3-헵타논, 디이소부틸 케톤, 5-노나논, 벤질 알콜 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0017] 추출 용매가 C1-함유 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 추출 용매는 1,2,3-트리클로로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠, 가장 바람직하게는 1,2,4-트리클로로벤젠으로부터 선택된 C1-함유 화합물을 포함한다.

[0018] 놀랍게도, 본 발명에 따른 증류 칼럼의 작동 압력을 대기압 미만 수준으로 감소시키는 것은 에틸벤젠의 분리에 대한 효율을 유의하게 개선시킬 수 있다는 것이 발견되었다. 특히, 놀랍게도, 증류 칼럼을 대기압 미만의 압력에서 작동시키는 것은 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 높은 분리 효율을 달성하는 것이 발견되었다. 그러나, 너무 낮은 진공 압력은 매우 높은 증기 유량을 유발할 수 있으며, 이에 따라 상기 칼럼의 패킹 또는 트레이 효율을 감소시킬 수 있다. 일 구현예에서, 대기압 미만의 압력은 10 내지 900 mbar, 바람직하게는 50 내지 500 mbar, 보다 바람직하게는 100 내지 300 mbar 범위이다.

[0019] 증류 칼럼은 상기 칼럼의 상단에서부터 하단까지의 분산 온도에서 작동되며, 이는 보다 휘발성인 분획 (이러한 경우 에틸벤젠)이 상기 칼럼 위로 증류되도록 하고, 덜 휘발성인 분획이 상기 칼럼 아래로 증류되도록 하며, 목적하는 분리를 유발한다. 바람직한 구현예에서, 증류 칼럼은 50 내지 250℃, 바람직하게는 60 내지 200℃, 보

다 더 바람직하게는 70 내지 180℃ 범위의 온도에서 작동된다.

- [0020] 증류 칼럼에서 추출 용매 대 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물의 질량 비는 바람직하게는 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 2:1 내지 8:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 7:1의 범위이다.
- [0021] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 수화된 환경에서 작동될 수 있다. 수화된 환경을 생성하기 위해, 물 및/또는 증기가 증류 칼럼에, 바람직하게는 사용된 추출 용매의 질량 유량을 기준으로 0.1 내지 25 wt%의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0022] 특정 구현예에서, 추가의 용매가 증류 칼럼 내로의 도입에 의해 이용되어, 분리하고자 하는 에틸벤젠 및 이의 근접 비등 성분의 상대적 휘발성을 추가로 변경시킬 수 있다. 상기 추가의 용매는 Cl-함유, S-함유, N-함유 및 O-함유 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 추가의 용매는 클로로포름, 사염화탄소, 디메틸아민, 디에틸아민, 아세토니트릴, 아세트알데히드, 1-프로판알, 메틸 이소프로필 케톤, 3-메틸-2-펜타논, 3,3-디메틸-2-부타논, 2-펜타논, 2-메틸프로판알, 1-부탄알, 시클로펜타논, 아세톤, 에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 통상적으로, 상기 추가의 용매는 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C8 방향족 화합물을 포함하는 혼합물과 동시에 증류 칼럼 내로 도입된다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예는, 증류 칼럼에 투입되는 상기 혼합물에 대해 에틸벤젠이 풍부한 오버헤드 스트림을 상기 증류 칼럼의 상부 부분으로부터 취출하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 에틸벤젠 풍부 스트림은 원재료로서 에틸벤젠을 요구하는 하류스트림 공정으로 바로 보내질 수 있다. 보다 구체적인 경우에, 상기 에틸벤젠 풍부 스트림은 보다 정제된 에틸벤젠을 요구하는 일부 하류스트림 산업 공정에 투입되기에 전에 추가의 처리, 예컨대 추가의 정제가 가해질 수 있다. 바람직한 구현예에서, 에틸벤젠이 풍부한 오버헤드 스트림의 적어도 일 부분은 응축되어, 환류물로서 증류 칼럼으로 복귀된다. 상기 오버헤드 스트림 중 에틸벤젠의 농도는 이용되는 작동 조건에 따라 광범위하게 달라질 수 있다.
- [0024] 본 발명의 방법은 또한, 하단 스트림을 증류 칼럼의 하부 부분으로부터 취출하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 하단 스트림은 바람직하게는 에틸벤젠 회박성이며, 주로 추출 용매 및 에틸벤젠보다 중질의 C8 방향족 화합물을 포함한다. 상기 하단 스트림이 후속 분리 유닛 처리되어, 이러한 스트림으로부터 추출 용매를 회수하고 C8 방향족 생성물을 제조하는 것이 바람직하다. 이어서, 상기 회수된 추출 용매는 증류 칼럼으로 재순환된다. C8 방향족 화합물이 상당한 부분의 p-자일렌을 포함하는 특정한 구현예에서, 최적화된 작동 조건이 적용되는 경우, C8 방향족 생성물은 20 wt% 미만의 에틸벤젠을 함유할 수 있으며, 혼합된 자일렌 이성질체 등급으로서 추가로 이용될 수 있다.
- [0025] 본 발명은 또한, 에틸벤젠 및 적어도 1종의 다른 C₈ 방향족 화합물을 포함하는 혼합물로부터의 에틸벤젠의 증류 분리를 위한 방법에서 상기 분리의 효율을 증가시켜, 예를 들어 환류 비가 감소될 수 있도록 하기 위한, 증류 칼럼에서의 대기압 미만의 압력의 용도에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 구현예는 본 발명을 청구되는 바와 같이 제한하지 않으면서 하기 실시예에 추가로 예시된다.
- [0027] 실시예
- [0028] 실시예 1
- [0029] 64.93 wt%의 에틸벤젠, 7.9 wt%의 p-자일렌, 18.14 wt%의 m-자일렌 및 9.02 wt%의 o-자일렌을 함유하는 공급 스트림을 130개의 스테이지를 갖는 추출 증류 칼럼에 15000 kg/h의 공급 속도로 공급하는 것을 시뮬레이션하는 컴퓨터 시뮬레이션을 시뮬레이션 소프트웨어 "아스펜 하이시스(Aspen HYSYS)[®]"를 사용하여 실행하였다. 표 1에 나타내어진 바와 같은 다양한 추출 용매를 스테이지 7에서, 즉 스테이지 74에서의 공급 스트림의 도입 지점 위의 위치에서 추출 증류 칼럼 내에 도입하였다. 비교 실시예로서, 용매가 도입되지 않는 경우의 시뮬레이션을 실행하였다. 작동 온도를 상기 칼럼을 따라 75℃ 내지 175℃ 범위 내에서 시뮬레이션하였다. 상기 칼럼에서의 압력을 각각 200 mbar 및 1000 mbar이도록 시뮬레이션하였다 (하기 표 1 참조). 용매 대 공급 스트림의 중량 비는 5:1로 고정시켰다. 시뮬레이션 모델은, 에틸벤젠-풍부 스트림은 상기 칼럼의 상단에서 취출되며, 에틸벤젠-회박 스트림은 상기 칼럼의 하단에서 취출된다는 특징을 추가로 포함하였다. 상기 칼럼의 상단으로부터의 에틸벤젠-풍부 스트림의 일부분을 8.5의 환류 비로 환류물로서 상기 칼럼으로 복귀되도록 시뮬레이션하였다.
- [0030] 1000 mbar로부터 200 mbar로, 즉 대기압 미만의 압력으로의, 증류 칼럼에서의 압력의 감소로 상기 공정의 분리 효율이 개선된다는 것을 표 1에서 알 수 있다. 특히, 상기 칼럼에서의 압력의 감소에 따라 오버헤드 스트림 중

에틸벤젠의 농도는 용매가 사용되지 않는 경우라 할지라도 유의하게 증가된다.

하기 표 1에서, TCB는 1,2,4-트리클로로벤젠이고, NMP는 N-메틸-2-피롤리돈이고, NFM은 N-포르밀모르폴린이다.

<표 1>

용매	오버헤드에서의 EB 농도	오버헤드에서의 EB 농도
	wt%	wt%
최고 압력 [mbar]	200	1000
용매 없음	89.04	84.71
TCB	99.78	96.22
니트로벤젠	99.99	99.99
벤조니트릴	86.85	84.60
이소포론	98.93	93.64
메틸-살리실레이트	98.90	94.53
벤즈알데히드	94.20	90.85
술포란	99.99	99.96
NMP	99.98	99.84
NFM	99.99	99.98