



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0124194  
(43) 공개일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 51/44 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)  
C07C 51/487 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)  
C07C 67/58 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 51/44 (2013.01)  
C07C 45/52 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7025737  
(22) 출원일자(국제) 2015년02월16일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년09월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/050371  
(87) 국제공개번호 WO 2015/124856  
국제공개일자 2015년08월27일  
(30) 우선권주장  
1451315 2014년02월19일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
아르코마 프랑스  
프랑스 에프-92700 끌롱브 뤼 데스티엔느 도르브  
420  
(72) 발명자  
데보 장-프랑수아  
프랑스 에프-69510 수시외 영 자레스뜨 뤼 뒤 스  
파드 39  
포코네 미셸  
프랑스 에프-57730 발몽 뤼 테 상 1  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 바이오-원료 아크릴산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 원료 물질로서 글리세롤을 사용하는 바이오-기반 아크릴산 제조에 관한 것으로서, 용어 바이오-기반 산은 아크릴산이 본질적으로 천연 유래의 탄소 공급원으로부터 제조됨을 의미한다. 본 발명은, 더욱 특히, 유기 용매를 사용하지 않는 소형 시설에서의 상기 산의 회수 및 정제 방법, 뿐만 아니라 이러한 회수 및 정제 방법을 포함하는 글리세롤로부터의 아크릴산 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 특히 물 대 아크릴산 질량 비를 최소화하는 원료 아크릴산의 기체성 반응 유출액을 수득하는 것을 기반으로 하고, 무(無)용매 회수 및 정제 방법에서의 불순물 및 물의 존재에 의해 제기되는 본질적인 문제의 해결을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류

*C07C 47/22* (2013.01)  
*C07C 51/252* (2013.01)  
*C07C 51/487* (2013.01)  
*C07C 57/04* (2013.01)  
*C07C 67/08* (2013.01)  
*C07C 67/54* (2013.01)  
*C07C 67/58* (2013.01)  
*C07C 69/54* (2013.01)

(72) 발명자

자인 산딕

프랑스 에프-57500 생-파블 뤼 푸앙까르 6

트라블릭 슈테펜

독일 44309 도르트문트 헬레네 베버 슈트라쎈 3

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제 1 반응기에서의 글리세롤 탈수 반응에 의해 생성되는 아크롤레인을 함유하는 스트림의 기체-상 산화로 수득되는 기체성 반응 혼합물로부터의 바이오기반 아크릴산 회수 공정으로서, 상기 기체성 반응 혼합물이 1.6 미만의 물/아크릴산 중량비를 포함하며, 상기 공정이 적어도 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이오기반 아크릴산 회수 공정:

- i) 제 1 칼럼 (탈수 칼럼으로 지칭함) 에서 기체성 반응 혼합물을 탈수에 적용하여, 상부 스트림 및 하부 스트림을 산출하는 단계로서, 상부 스트림의 일부가 응축되며 환류의 형태로 탈수 칼럼으로 돌려보내지는 단계;
- ii) 제 2 칼럼 (정제 칼럼으로 지칭함) 에서 탈수 칼럼 하부 스트림을 증류에 적어도 부분적으로 적용하여, 상부 스트림 및 중질 화합물을 함유하는 하부 스트림을 산출하는 단계로서, 상부 스트림이 적어도 부분적으로 응축되며 탈수 칼럼으로 돌려보내지는 단계;
- iii) 98 중량% 초과인 아크릴산을 포함하는 스트림을 정제 칼럼으로부터의 측부 제거에 의해 회수하는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 기체성 반응 혼합물이 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 바람직하게는 0.4 내지 1.1 의 물/아크릴산 중량비를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 임의로 예비냉각된 기체성 반응 혼합물이 탈수 칼럼 내부의 응축기를 사용하여 적어도 부분적으로 응축되는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 임의로 예비냉각된 기체성 반응 혼합물이 탈수 칼럼 외부의 응축기를 사용하여 적어도 부분적으로 응축되는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 탈수 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 탈수 칼럼으로 돌려보내지기 전에, 제비등기 또는 냉각기일 수 있는 열 교환기로 보내지는 공정.

#### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 탈수 칼럼 하부 스트림의 일부가 임의로 예비냉각된 기체성 반응 혼합물과 직접 접촉되며, 산출되는 스트림이 단계 i) 로 보내지는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 칼럼 상부 스트림이 적어도 부분적으로, 바람직하게는 전부 응축기로 보내지고, 응축기에서 배출되는 스트림은 부분적으로 또는 전부 탈수 칼럼으로 돌려보내지는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 탈수 칼럼 상부 스트림의 적어도 일부가 산화 처리에 적용되며, 생성되는 에너지는 제 1 반응기에서의 탈수 반응 전에 글리세롤의 증기화에 사용되는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 정제 칼럼 가열기/재비등기로 보내지는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 아크릴 에스테르 제조 유닛에서 사용되는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 열 분해에 적용되어 아크릴산을 제조하는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 정제 칼럼의 측부에서 제거된 스트림의 적어도 일부가 결정화에 의한 처리에 적용되는 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 13

적어도 하기 단계를 포함하는, 바이오기반 아크릴산의 제조 공정:

- 제 1 반응기에서 글리세롤을 탈수 반응에 적용하여 아크롤레인 함유 수성 스트림을 수득하는 단계;
- 단계 a)로부터 산출된 스트림을 분리 단계에 적용하여, 아크롤레인이 고갈된 수성 상 및 아크롤레인이 풍부하며 물이 고갈된 기체 스트림을 산출하는 단계;
- 제 2 반응기에서 아크롤레인이 풍부한 상기 스트림을 기체-상 촉매적 산화 반응에 적용하여 1.6 미만, 바람직하게는 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 더욱 특히 0.4 내지 1.1 의 물/아크릴산 중량비로 아크릴산을 함유하는 기체성 반응 혼합물을 수득하는 단계;
- 상기 기체성 반응 혼합물을 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 바이오기반 아크릴산의 회수 공정에 적용하는 단계;

상기 공정은 단계 b)의 분리 조건을 조절하여 단계 c)에서 원하는 물/아크릴산 중량비를 달성하는 것을 특징으로 함.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 단계 b)의 분리가  $10^5$  내지  $5 \times 10^5$  Pa의 압력, 및 40 °C 내지 90 °C의 온도에서 수행되는 부분 응축인 것을 특징으로 하는 공정.

#### 청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 단계 b)의 아크롤레인 고갈된 수성 상의 적어도 일부가 단계 a)로 재순환되기 전에 산화에 의한 처리에 적용되며, 생성되는 에너지가 제 1 반응기에서의 탈수 반응 전에 글리세롤의 증기화에 사용되는 것을 특징으로 하는 공정.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명으로 이어지는 연구는 보조금 협정 No. 228867에 의한 Seventh Framework Programme of the European Community로부터 재정적 지원을 받았다.

[0002] 기술 분야

[0003] 본 발명은 출발 물질로서 글리세롤로부터의 바이오기반 (biobased) 아크릴산의 제조에 관한 것이며, 용어 "바이오기반 산"은 아크릴산이 본질적으로 천연 유래 탄소 원료에 기반하고 있음을 나타낸다.

[0004] 본 발명의 주제는 더욱 특히 유기 용매를 사용하지 않는 소형 장치에서의 상기 산의 회수/정제 공정, 및 또한 상기 회수/정제 공정을 통합하는 글리세롤로부터의 아크릴산 제조 공정이다. 본 공정은 또한 결정화에 의한 통상적인 최종 정제 처리에 적용될 수 있으며, 수성 폐기물 및 에너지 소비를 제한함으로써 환경을 보호할 수

있는 특성의 아크릴산을 산출하는 이점을 갖는다.

## 배경 기술

- [0005] 기술적 배경 및 기술적 문제
- [0006] 아크릴산은 아크릴산 중합체를 수득하기 위해 또는, 알콜과의 에스테르화 후, 상응하는 에스테르의 중합체를 제조하기 위해 직접 사용될 수 있는 매우 중요한 출발 물질이다. 이들 중합체는 위생용품 (예를 들어, 초흡수제 (superabsorbents)의 제조에서), 세제, 페인트, 바니시 (varnishes), 접착제, 종이, 직물, 가죽, 등과 같이 다양한 분야에서 그대로 또는 공중합체로 사용된다.
- [0007] 제조자는 수십 년간 아크릴산의 합성 공정을 개발해왔다.
- [0008] 오늘날 가장 널리 산업적으로 이용되는 공정은, 프로필렌이 산소 또는 산소-함유 혼합물에 의해 촉매적으로 산화되는 반응을 시행한다.
- [0009] 이 반응은 일반적으로 기체 상에서 수행되며, 가장 일반적으로 2 단계로 수행된다: 프로필렌의 실질적인 정량적 산화를 실시하여 아크롤레인-풍부한 혼합물을 수득하는 제 1 단계, 그 다음, 아크롤레인의 선택적 산화를 실시하여 아크릴산을 수득하는 제 2 단계.
- [0010] 2 개의 반응기에서 연속으로 또는 2 개의 반응 단계를 포함하는 단일 반응기에서 연속으로 실시되는, 이러한 2 단계의 반응 조건은 상이하며 반응에 적합한 촉매를 필요로 한다; 그러나, 2-단계 공정 동안 중간체 아크롤레인을 단리할 필요가 없다.
- [0011] 이 공정에 사용되는 출발 물질은 석유 또는 천연 기체로부터 생성되며, 결과적으로, 아크릴산은 재생 불가능한 화석 탄소 출발 물질로 이루어진다. 또한, 출발 물질의 추출, 정제 및 합성 공정 및 또한 파괴 공정의 사이클 종료 시 제조되는 화석 출발 물질 기반의 최종 생성물은 이산화탄소를 발생시키며, 게다가, 이산화탄소는 또한 아크롤레인을 수득하는 프로필렌의 산화 반응 및 그 다음 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 산화 반응의 직접적인 부산물이다. 이것 모두는 대기 중 온실 기체의 농도를 증가시키는 데 기여한다. 대다수의 산업화된 국가들의 온실 기체 방출을 감소시키기 위한 공약의 맥락에서, 이들 환경적 효과를 감소시키는데 기여하는 재생 가능한 출발 물질 기반의 새로운 제품을 제조하는 것이 특히 중요한 것으로 보인다.
- [0012] 따라서, 통상적인 아크릴산 제조 공정의 생태학적 영향을 제한하기 위해, "바이오기반" 공정으로 지칭되는, 재생 가능한 천연 출발 물질을 사용하는 대안적인 공정이 최근 개발되었다.
- [0013] 이들은, 예를 들어, 출발 물질로서 글리세롤 (또한 글리세린으로 지칭됨)을 사용하는 공정이다. 글리세롤은 특히 가정용 난방 오일 및 기체 오일에서 연료 또는 가연물로서 사용되는 메틸 에스테르와 동시에 식물성 오일의 메탄올 분해로부터 주로 유래된다. 글리세롤은 대규모로 이용가능하다.
- [0014] 아크릴산으로의 글리세롤의 전환은 2 단계, 즉 글리세롤의 탈수에 의한 아크롤레인의 수득 단계 (이것은 특허 문헌 US 5 387 720, WO 06/087083 또는 WO 06/087084 에 기재됨), 이어서 아크롤레인의 "통상적인" 산화에 의한 아크릴산의 수득 단계로 수행된다.
- [0015] 글리세롤로부터의 아크릴산 제조의 제 1 단계는 프로필렌으로부터의 통상적인 제조 공정과 동일한 중간체 화합물, 즉 아크롤레인을 생성하며, 하기 반응을 따른다:
- [0016] 
$$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [0017] 하기 반응을 따르는 제 2 산화 단계가 후속된다:
- [0018] 
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$$
- [0019] 특허 출원 EP 1 710 227, WO 2006/136336 및 WO 2006/092272 는 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 등 기반의 무기 옥사이드 (이는 혼합되거나 혼합되지 않을 수 있음)로 이루어진 촉매의 존재 하에서의 기체-상 탈수 단계, 및 이에 따라서 합성된 아크롤레인의, 단독 또는 혼합된 옥사이드 형태의 조합으로의 철, 물리브렌, 구리, 등의 옥사이드 기반 촉매의 존재 하에서 기체-상 산화 단계를 포함하는, 글리세롤로부터의 아크릴산의 합성을 위한 상기 공정을 기재한다.
- [0020] 게다가, 기체-상 글리세롤 탈수 반응을 최적화하기 위한 새로운 촉매에 대한 각종 연구가 최근 수행되었다 (WO

2009/128555; WO 2010/046227; WO 2011/033689).

- [0021] 글리세롤로부터의 아크릴산 합성을 위한 바이오기반 공정은 제 1 단계로부터 생성되는 중간 생성물, 아크롤레인 이 동일하며, 제 2 단계가 동일한 작업 조건 하에서 수행된다는 점에서 프로필렌으로부터의 합성 공정과 매우 유사하다.
- [0022] 그러나, 제 1 단계 탈수 반응은 프로필렌 산화 반응의 통상적인 공정과 상이하다. 실로, 기체 상에서 수행되는 탈수 반응은 프로필렌의 산화에 사용되는 것과 상이한 고체 촉매를 사용하여 및, 일반적으로 수성 용액 중 글리세롤을 사용하여 수행된다. 따라서, 아크롤레인의 산화인 제 2 단계로 공급되어 아크릴산을 수득하는 것으로 의도되는, 제 1 탈수 단계로부터 생성되는 아크롤레인-풍부한 유출액은 보다 다량의 물을 포함하며 (수성 용액 중 글리세롤 함량 (load) 및 반응 그 자체와 연관됨), 제 2-단계 촉매 분해의 위험이 있으며, 또한 수반되는 상이한 반응 메커니즘으로부터 생성되며 두 경로의 각각에서의 상이한 선택성을 통해 구체화되는 부산물 (특성 및 함량) 에 관해서 상당한 차이를 나타낸다.
- [0023] 제 2 산화 단계에서 사용되는 촉매 중 특정한 구성 요소의 물 존재 하 휘발에 의한 촉매의 불성화를 방지하도록, 제 1 탈수 단계로부터 생성되는 기체 중 존재하는 물의 일부를 제거하기 위하여 개선이 도입되었다. 본 출원인의 특허 출원 WO 08/087315 에 기재된 바와 같은 이 추가적인 단계는 물의 부분 응축 (일반적으로, 존재하는 물의 20% 내지 95%) (수득 가능하게 하는 온도로의 냉각에 의해 수행됨), 응축된 상의 제거 후, 2-단계 촉매의 분해를 동시에 방지하면서, 아크릴산으로의 아크롤레인 산화를 위한 촉매적 반응에 적합한 물 비로 물 및 아크롤레인을 함유하는 기체 스트림으로 이루어진다. 또한, 이러한 물의 부분 응축은 탈수 반응 동안 형성된 "중질" 불순물의 일부를 동시에 제거 가능하게 한다.
- [0024] 이러한 제 1 탈수 단계 동안 공급 혼합물로 도입되거나 형성된 산소, 질소 및 물 이외에, 제 1 탈수 단계 동안 형성된 불순물은, 아크롤레인보다 경질의 화합물, 예를 들어 일산화탄소, 이산화탄소, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드 및 메틸글리옥살, 및 아크롤레인보다 중질의 불순물, 예를 들어 출발 물질로서 사용되는 글리세롤 중 존재하는 중질 화합물 및 미량의 미전환 글리세롤, 아세트산, 아크릴산, 프로피온산, 및 또한 반응 생성물, 예를 들어 하이드록시프로피온알데하이드, 하이드록시아세톤, 페놀, 글리세롤의 중축합으로부터의 생성물, 글리세롤의 시클릭 에테르, 아세탈, 디옥산 및 디옥솔란이다.
- [0025] 제 2 단계, 즉 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 산화 단계는 일반적으로 프로필렌으로부터 유래되는 아크롤레인을 위해 사용된 것과 유사한 작업 조건 하에서 수행된다.
- [0026] 제 2 단계 (산화 반응) 로부터 생성되는 기체성 혼합물은, 아크릴산을 제외하고, 하기로 이루어진다:
- [0027] - 첫 번째 반응 단계로부터 생성되는 미반응 불순물;
- [0028] - 보통 사용되는 온도 및 압력 조건 하에서 비응축성이며, 제 1 단계에서 미전환되거나 제 2 단계에서 형성된 경질 화합물: 질소, 미전환 산소, 일산화탄소 및 이산화탄소 (이들은 공정에서, 재순환에 의해, 최종 산화 또는 연속적 산화에 의해 소량으로 형성됨);
- [0029] - 제 1 단계에서 미전환되거나 제 2 단계에서 형성되는 응축성 경질 화합물: 물, 미전환 아크롤레인, 경질 알데하이드, 예를 들어 포름알데하이드 및 아세트알데하이드, 포름산, 아세트산 또는 프로피온산;
- [0030] - 중질 화합물: 푸르푸랄데하이드, 벤즈알데하이드, 말레산, 말레산 무수물, 벤조산, 2-부텐산, 페놀 및 프로토아네모닌 (protoanemonin).
- [0031] 제조의 제 2 단계는 최종 용도에 적합한 등급의 아크릴산으로의 전환을 위해 이 기체성 유출액 중 함유된 아크릴산의 회수로 이루어진다. 실로, 아크릴산의 특성, 즉 아크릴산의 각종 불순물 함량이 후속적인 중합 공정에서 중요한 역할을 하기 때문에, 이러한 아크릴산을 제조하는 제조업자는 종래의 프로필렌 산화 공정과 비교하여, 특정한 불순물의 보다 많은 함량 또는 상이한 불순물의 존재를 고려하는, 전체적인 일련의 정제 단계를 수반하게 된다.
- [0032] 이러한 회수/정제의 제 1 단계는 일반적으로 외부 공급원에 의해 도입되며/거나 공정으로부터 유래되는 물인, 용매에서의 역류 흡수에 의한 아크릴산의 추출로 이루어진다. 물 및 기체성 반응 혼합물의 양은 생성되는 미정제 수성 용액 중 아크릴산의 중량 함량이 약 40% 내지 80% 인 것이다.
- [0033] 본 출원인의 문헌 WO 2010/031949 는 출발 물질로서 상기 언급한 바와 같은 2 단계 (탈수 및 산화) 로 아크릴산으로 전환되는 글리세롤을 사용하고, 그 다음 물에서의 기체성 유출액의 흡수에 의해, 제조된 미정제 아크릴산



수성 용액의 전반적인 정제 공정이 이어지는 중합체 등급 아크릴산의 제조 방법을 기재한다. 이러한 전반적인 공정은 하기 단계, 특히, 물-비혼화성이지만 물과 공비 혼합물을 형성할 수 있는 용매의 존재 하에서 수성 용액의 탈수 단계; 증류에 의한 경질 화합물, 특히 아세트산 및 포름산의 제거 단계; 증류에 의해 중질 불순물을 제거하여, "공업용"-등급 아크릴산 품질을 획득하는 단계; 화학적 처리에 의해 특정한 잔류 불순물, 특히 여전히 존재하는 알데하이드의 제거 단계의 조합을 포함한다.

[0034] 문헌 WO 2011/010035 에서, 보통 빙 (glacial) 아크릴산 AAg 로 지칭되는 아크릴산의 특성을 달성하기 위한 바이오 기반 아크릴산 정제의 최종 단계는, 아크릴산 정제 사슬로부터 산출되는 유출액 중 하나에 적용되는 분별 결정화에 의한 분리이며, 처리된 초기 함량, 공정에 사용되는 글리세롤의 특성 및 공급원료, 최종 아크릴산에 대해 달성되어야 하는 순도 사양 또는, 마지막으로, 경제적 기준에 따라 최종 결정화 단계의 장소가 달라질 수 있다.

[0035] 이들 공정은, 그럼에도 불구하고, 물의 제거가 제 3 의 공비 용매를 사용하는 증류에 의해 수행된다는 점에 있어서, 아크릴산의 흡수 (또는 추출) 을 위한 용매로서 사용되는 물의 제거에 필요한 고가의 에너지, 및 부산물의 제거 및 분리를 최적화하기 위해서 중합 억제제의 존재 하에서 작업이 조절되어야 하는 다수의 칼럼 때문에, 매우 상당한 경제적 문제를 제기한다.

[0036] 제 2 단계 (아크롤레인 산화 단계) 로부터 산출되는 기체 스트림 중 존재하는 아크릴산을 흡수하는 용매로서 물을 사용하는 이들 공정에 대한 대안으로서, 문헌 WO 2011/114051 및 WO 2011/010036 은 산화 반응기의 배출구에서 소수성 중질 용매에 의한 아크릴산의 흡수 단계 및 정제된 아크릴산을 산출하는 여러 단계를 포함하는 정제 상을 조합하는 바이오 기반 아크릴산 제조 공정을 기재한다. 그러나, 이러한 공정은 제거되어야 하는 부산물 측면에서 출발 물질로서 글리세롤의 사용, 및 조합되는 증류 단계의 복잡함에 내재하는 문제점들을 극복 가능하게 하지는 않는다.

[0037] 따라서, 넓은 범위의 중합체의 제조에서의 사용을 가능하게 하지만, 정교하며 따라서 고가의 정제를 필요로 하지 않는 특성의 수준을 충족시키는, 글리세롤로부터의 바이오 기반 아크릴산의 제조 공정을 갖출 필요성이 여전히 존재한다.

[0038] 최근, 감소된 수의 정제 단계를 수반하며 외부 유기 용매의 도입을 제거한, 새로운 "무(無)용매" 기술의 아크릴산의 회수/정제가 등장하였다.

[0039] 예를 들어, 프로판 및/또는 프로필렌로부터의 아크릴산의 제조 공정을 기재하는 특허 US 6 498 272 가 언급될 수 있으며, 여기에서 기체성 반응 혼합물은 먼저 첫 번째 섹션에서 냉각된 다음, 정제를 위해 단일 칼럼으로 보내진다. 분별 응축은 측부 제거 (side take-off) 에 의한 미정제 아크릴산의 회수, 및 칼럼 하부에서의 중질 부산물 (이후 냉각 섹션으로의 재순환을 위해 열 분해에 적용됨) 의 회수로 수행된다.

[0040] 특허 US 7 151 194 에 기재된 아크릴산 제조 공정에서, 기체성 반응 혼합물은 흡수 칼럼으로 보내지고 물과 접촉되어 아크릴산의 수성 용액을 획득하고, 이후 아크릴산 수성 용액은 공비 용매의 부재 하에 증류되어, 증류 칼럼의 하부 또는 측부 제거부에서, 이후 결정화에 의한 정제를 위한 유닛으로 보내지는 미정제 아크릴산 스트림을 획득한다.

[0041] 특허 EP 2 066 613 은 공비 용매를 사용하지 않고, 냉각된 기체성 반응 혼합물의 정제를 위해 오직 2 개의 칼럼을 사용하는 아크릴산 회수 공정을 기재한다: a) 상부에서 증류된 기체 스트림이 응축되며 환류의 형태로 돌려 보내져 아크릴산을 흡수하는 곳인 탈수 칼럼, 및 b) 제 1 칼럼의 하부로부터의 스트림이 공급되는 피니싱 칼럼, 이때 i) 잔류 물 및 잔류 아세트산은 상부에서 증류되며 제 1 칼럼의 하부로 재순환됨, ii) 중질 부산물 및 아크릴산을 포함하는 스트림은 아크릴 에스테르의 제조에 임의로 사용될 수 있도록 제거됨, 및 iii) 공업용 등급 아크릴산의 스트림은 측부 제거에 의해 액체 또는 증기의 형태로 회수됨. 이 공정에서, 스트림의 일부는 유리하게는 탈수 칼럼 가열기/재비동기로 돌려보내지거나 공정의 에너지 수요 최적화를 가능하게 하는 기체성 반응 혼합물의 냉각을 위해 사용된다. 획득되는 공업용 아크릴산은 98.5% 초과 순도를 가지며 0.5% 미만의 물 및 0.4% 미만의 아세트산을 함유한다. 이는 또한 빙 아크릴산을 제조하기 위해 결정화에 의해 정제될 수 있다.

[0042] 상기 언급한 "무(無)용매" 공정은 아크릴산을 포함하는 기체성 반응 혼합물의 정제에 적합하고, 혼합물은 프로필렌으로부터 유래된 아크롤레인의 산화에 의해 획득된다.

[0043] 글리세롤의 탈수에 의해 아크롤레인이 제조되는 경우, 기체성 반응 혼합물은, 아크릴산에 추가로, 일반적으로 보다 많은 함량의 물 및 부산물, 특히 보다 많은 함량의 아세트산 (일반적으로 아세트산/아크릴산 중량비 >

6%), 및 글리세롤의 탈수 동안 다량으로 생성된 프로피온알데하이드의 산화로부터 유래되는 프로피온산 (일반적으로 프로피온산/아크릴산 중량비 > 0.5%) 을 포함한다.

[0044] 따라서, 문헌 EP 2 371 801 에서, "무(無)용매" 공정에서, 글리세롤의 탈수에 의해 수득된 프로피온알데하이드 및 아크롤레인을 포함하는 스트림의 산화탈수소화 반응으로 제조된 아크릴산의 회수가 제시되었다. 상기 문헌의 실시예 11 에서, 아크롤레인 및 프로피온알데하이드를 함유하는 기체성 반응 혼합물은 촉매적 반응기에서 산화되어 아크릴산을 수득하고, 아크릴산 함유 기체 스트림은 저온 응축을 거쳐 62% 의 아크릴산 및 32% 의 물을 함유하는 혼합물을 회수하며, 비응축성 기체를 제거한다. 아크릴산 및 물이 증류에 의해 분리되는 것은 오직 두 번째 정제 단계에서이고, 칼럼 하부에서 회수되는 아크릴산이 풍부하며 (86.6%) 물이 고갈된 (10.9%) 스트림은 이후 결정화 단계를 거칠 수 있다. 이 공정은 에너지 면에서 고가이며 양호한 수율의 아크릴산 회수를 가능하게 하지 않는다.

[0045] 아크릴산의 결정화 방법에 관한 문헌 US 2012/0071620 에서, 페놀 및 하이드록실 아세톤 중질 부산물의 대부분은, 글리세롤로부터 제조된 아크롤레인의 스트림이 응축 후에, 바로 결정화 공정에 적용되는, 아크릴산의 스트림을 제조하기 위한 산화 단계에 적용되기 전에, 이것으로부터 제거된다. 각종 스트림 중 존재하는 다량의 물에 내재하는 문제는 상기 문헌에 언급되어 있지 않다.

[0046] 선행기술이 아크릴산 정제를 위한 무(無)용매 공정에 사용될 수 있는 각종 공정을 기재함에도 불구하고, 출발 물질로서 글리세롤의 사용에 내재하는 결점 때문에, 양호한 수율 및 낮은 에너지 소비로, 사용자 사양에 상응하는 바이오기반 아크릴산을 수득 가능하게 하는 이들 방법의 조합은 선행 기술에 따라서 확립될 수 없다.

[0047] 본 출원인은 이러한 공정이 출발 물질로서 글리세롤을 사용하는 아크롤레인의 산화에 의해 수득된 아크릴산을 함유하는 반응 혼합물에 직접 적용될 수 없다는 사실에 주목하였다. 예를 들어, 이전의 글리세롤 공정으로부터 산출되는 미정제 아크릴산의 기체성 스트림 (상기 유출액은 2 초과와 물/아크릴산 중량비를 함유함) 을 탈수 칼럼에 적용하는 경우, 문헌 EP 2 066 613 에 기재된 공정에 나타나 있는 것과 같이, 고가의 투자로 이어지는 특대형 칼럼이 사용되지 않는 한, 동시에 상당량의 아크릴산의 손실 없이 칼럼 상부에서 물을 제거하는 것이 가능하지 않았다.

[0048] 간소화된 무(無)용매 회수/정제 공정을 통합하며, 한편으로, 결정화에 의한 통상적인 최종 정제 처리에 적용될 수 있는 특성의 아크릴산을 산출하며, 한편으로, 이용가능한 스트림으로의, 글리세롤로부터의 바이오기반 아크릴산의 제조 공정이 최근 발견되었다. 이 공정은 특히 물/아크릴산 중량비를 최소화하는 미정제 아크릴산의 기체성 반응 유출액의 수득을 기반으로 하며, 무(無)용매 회수/정제 공정에서의 불순물 및 물의 존재에 의해 제시되는 문제의 대부분을 해결 가능하게 한다.

## 발명의 내용

[0049] 본 발명의 개요

[0050] 본 발명은 첫째로 제 1 반응기에서의 글리세롤 탈수 반응에 의해 생성된 아크롤레인 함유 스트림의 기체-상 산화에 의해 수득한 기체성 반응 혼합물로부터 바이오기반 아크릴산을 회수하는 공정에 관한 것으로서, 상기 기체성 반응 혼합물은 1.6 미만의 물/아크릴산 중량비를 포함하며, 상기 공정은 적어도 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0051] i) 제 1 칼럼 (탈수 칼럼으로 지칭함) 에서 기체성 반응 혼합물을 탈수에 적용하여, 상부 스트림 및 하부 스트림을 산출하는 단계로서, 상부 스트림의 일부가 응축되며 환류의 형태로 탈수 칼럼으로 돌려보내지는 단계;

[0052] ii) 제 2 칼럼 (정제 칼럼으로 지칭함) 에서 탈수 칼럼 하부 스트림을 증류에 적어도 부분적으로 적용하여, 상부 스트림 및 중질 화합물을 함유하는 하부 스트림을 산출하는 단계로서, 상부 스트림이 적어도 부분적으로 응축되며 탈수 칼럼으로 돌려보내지는 단계;

[0053] iii) 98 중량% 초과와 아크릴산을 포함하는 스트림을 정제 칼럼으로부터의 측부 제거 (side take-off) 에 의해 회수하는 단계.

[0054] 어떤 특정한 구현예에 따라서, 본 발명은 또한 하기 나열한 유리한 특성들 중 하나 또는, 바람직하게는 그 이상을 나타낸다:

[0055] - 기체성 반응 혼합물이 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 바람직하게는 0.4 내지 1.1 의 물/아크릴산 중량비를 포함함;



- [0056] - 단계 iii) 에서 회수한 아크릴산 스트림이 중량으로 1.5 % 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 더욱 특히 0.2% 미만의 아세트산, 및 중량으로 1% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 더욱 특히 0.3% 미만의 물을 함유함;
- [0057] - 하나 (또는 이상) 의 중합 억제제(들) 이 공정 동안 첨가됨;
- [0058] - 냉각된 기체성 반응 혼합물을 형성하기 위해, 반응 혼합물이 예비 냉각되어 이의 현열 (sensible heat) 의 적어도 일부가 제거됨;
- [0059] - 임의로 예비 냉각된 기체성 반응 혼합물이 탈수 칼럼 내부의 응축기를 사용하여 부분적으로 응축됨;
- [0060] - 임의로 예비 냉각된 기체성 반응 혼합물이 탈수 칼럼 외부의 응축기를 사용하여 부분적으로 응축됨;
- [0061] - 탈수 칼럼으로 돌려보내기 전에, 탈수 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 재비등기 또는 냉각기일 수 있는, 열 교환기로 보내짐;
- [0062] - 탈수 칼럼 하부 스트림의 일부가 임의로 예비냉각된 기체성 반응 혼합물과 직접 접촉되며 산출되는 스트림은 단계 i) 로 보내짐;
- [0063] - 탈수 칼럼 상부 스트림의 적어도 일부가 글리세롤 탈수 단계로 보내짐;
- [0064] - 탈수 칼럼 상부 스트림의 적어도 일부가 아크롤레인 산화 단계로 보내짐;
- [0065] - 탈수 칼럼 상부 스트림의 적어도 일부를 산화 처리에 적용함;
- [0066] - 탈수 칼럼 상부 스트림의 모두 또는 일부의 산화 처리에 의해 생성되는 에너지가 제 1 반응기에서의 탈수 반응 전에 글리세롤의 증발에 사용됨;
- [0067] - 탈수 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 정제 칼럼 진입 전에 중간 탱크로 감;
- [0068] - 탈수 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 정제 칼럼의 상부로 보내짐;
- [0069] - 탈수 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 정제 칼럼의 상부 및 측부 제거부 사이로 보내짐;
- [0070] - 정제 칼럼 상부 스트림이 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히, 응축기로 보내지고, 응축기에서 배출되는 스트림은 부분적으로 또는 완전히 탈수 칼럼으로 돌려보내짐;
- [0071] - 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 정제 칼럼 가열기/재비등기로 보내짐;
- [0072] - 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부가 아크릴 에스테르 제조 유닛에서 이용됨;
- [0073] - 정제 칼럼 하부 스트림의 적어도 일부를 Michael 첨가 유도체의 열 분해 단계에 적용하여 아크릴산을 제조함;
- [0074] - 정제 칼럼의 측부로부터 제거된 스트림의 적어도 일부를 결정화에 의한 처리에 적용함;
- [0075] - 정제 칼럼의 측부로부터 제거된 스트림의 적어도 일부를 임의로는 결정화 처리와 연결된, 증류에 의한 정제에 적용함.
- [0076] 본 발명에 따른 공정은 특히 탈수 칼럼의 상부에서 응축되지 않은 스트림 부분의 레벨에서, 정제 공정 동안 아크릴산의 손실을 최소화시킬 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 공정은, 프로필렌을 사용하는 공정에서보다 원료 물질로서 글리세롤을 사용하는 공정에서 많은 양으로 생성되는, 아세트산의 산화로부터 유래하는 에너지의 회수 때문에, 에너지 비용 면에서 유리하다; 뿐만 아니라, 아세트산은 공비 용매를 사용하는 통상적인 정제 공정에서와 같은 액체 스트림의 재-증발 없이, 바로 없앨 수 있는 기체성 혼합물의 형태로 존재한다.
- [0078] 이러한 기술적이며, 무엇보다도 경제적인 이점들은 선행 기술에서 제안되지 않으며, 기존 공정의 조합으로부터 바로 추론될 수 없다.
- [0079] 본 발명의 주제는 또한 적어도 하기 단계를 포함하는 바이오기반 아크릴산의 제조 공정이다:
- [0080] a) 제 1 반응기에서 글리세롤을 탈수 반응에 적용하여 아크롤레인 함유 수성 스트림을 수득하는 단계;
- [0081] b) 단계 a) 로부터 산출되는 스트림을 분리 단계에 적용하여, 아크롤레인이 고갈된 수성 상 및 아크롤레인이 풍부하며 물이 고갈된 기체 스트림을 산출하는 단계;
- [0082] c) 제 2 반응기에서 상기 아크롤레인이 풍부한 스트림을 기체-상 촉매적 산화 반응에 적용하여, 1.6 미만, 바람

직하게는 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 더욱 특히 0.4 내지 1.1 의 물/아크릴산 중량비로 아크릴산을 함유하는 기체성 반응 혼합물을 수득하는 단계;

[0083] d) 상기 기체성 반응 혼합물을 상기 단계 i) 내지 iii) 에 정의된 바와 같은 바이오기반 아크릴산 회수 공정에 적용하는 단계;

[0084] 상기 공정은 단계 b) 의 분리 조건이 조절되어 단계 c) 에서 원하는 물/아크릴산 중량비를 달성하는 것으로 한다.

[0085] 본 발명의 한 구현예에 따라서, 단계 b) 의 분리는  $10^5$  내지  $5 \times 10^5$  Pa, 바람직하게는  $10^5$  내지  $2 \times 10^5$  의 압력, 및 40 °C 내지 90 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 70 °C, 더욱 특히 45 내지 60 °C 의 온도에서 수행되는 부분 응축이다.

[0086] 글리세롤 탈수 반응은 바람직하게는 기체 상에서 수행된다.

[0087] 어떤 특정한 구현예에 따라서, 본 발명에 따른 아크릴산 제조 공정은 또한 본 발명의 아크릴산 회수/정제 공정에 대해 최초 언급된 것들에 추가하여, 하기 나열한 유리한 특성 중 하나 또는, 바람직하게는, 그 이상을 나타낸다:

[0088] - 단계 a) 전에, 글리세롤이 증발됨;

[0089] - 단계 b) 의 아크롤레인 고갈된 수성 상의 적어도 일부가 단계 a) 로 재순환됨;

[0090] - 단계 b) 의 아크롤레인 고갈된 수성 상의 적어도 일부가 단계 a) 로 재순환되기 전에 산화에 의한 처리에 적용됨;

[0091] - 단계 b) 의 아크롤레인 고갈된 수성 상의 산화 처리에 의해 생성된 에너지가 단계 a) 의 탈수 반응 전에 글리세롤의 증발에 사용됨.

[0092] 본 발명은 재생 가능한 물질, 예컨대 글리세롤의 사용 및/또는 정제된 아크릴산의 수득에 필요한 공정의 복잡성과 관련된 선행 기술의 결점을 극복가능하게 한다. 이는 더욱 특히 외부 유기 용매가 없으며, 동시에 작업 조건의 최적 제어, 에너지 최적화 및 아크릴산 수율의 최적화, 및 또한 이용 가능한 스트림의 재순환을 가능하게 하는, 소형 장치에서 글리세롤로부터 제조된 아크릴산의 제조 공정을 제공한다.

[0093] 이것은 회수/정제 공정에 적용되는, 아크릴산 함유 기체성 반응 혼합물의 물 함량의 제어를 통해, 특히 상기 반응 혼합물의 제조 동안 물 함량의 제어를 통해 달성될 수 있다.

[0094] 뿐만 아니라, 물 함량의 제어는 유리하게는 특히 글리세롤로부터 발생되는 불순물인, 메틸글리옥살의 제거와 조합된다; 아크롤레인-풍부한 스트림의 산화 단계 동안 메틸글리옥살의 존재는 아세트산, 포름산 및 프로피온산을 생성할 수 있으며, 무엇보다도 촉매적 산화층의 오염 (fouling) 및 막힘 (clogging) 을 야기할 수 있다. 이러한 문제, 및 또한 본 발명에 의해 제공된 해결책은, 선행 기술에서 제안된 적이 없다.

[0095] 본 발명의 다른 특징들 및 이점들은 하기에 이어지는 상세한 설명의 이해로 더욱 분명히 나타날 것이다.

[0096] 본 발명의 상세한 설명

[0097] 본 발명에 따른 바이오기반 아크릴산 회수 공정에 적용되는 기체성 반응 혼합물은 하기 반응 스킴을 따르는 글리세롤 탈수 반응에 의해 생성되는 스트림의 기체-상 산화에 의해 수득된다:

[0098]  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0099]  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

[0100] 아크롤레인의 형성을 수반하는, 이들 2 개의 연속적인 반응의 적용은, 본질적으로 아크릴산, 비응축성 경질 화합물 (질소, 미전환 산소, CO, CO<sub>2</sub>, 아르곤), 탈수 반응에 의해 생성되거나 글리세롤 희석제로서 존재하는 물, 미전환 아크롤레인, 및 각종 부산물로서 아크릴산의 비점 보다 낮은 비점을 갖는 것들 (경질 화합물로 지칭함) 또는 높은 비점을 갖는 것들 (중질 화합물로 지칭함), 예컨대 알데하이드, 예를 들어 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 푸르푸랄알데하이드 또는 벤즈알데하이드, 또는 산, 예를 들어 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말레산, 말레산 무수물, 벤조산 또는 2-부텐산, 및 다른 중질 화합물, 예를 들어 페놀을 포함하는 기체성 반응 혼합물을 산출한다.

- [0101] 본 발명에 따라서, 외부 유기 용매를 사용하지 않는 회수/정제 공정은 1.6 미만, 바람직하게는 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 더욱 특히 0.4 내지 1.1 의 물/아크릴산 중량비를 포함하는 기체성 반응 혼합물에 적용된다.
- [0102] 단계 i) 에서, 기체성 반응 혼합물은 제 1 칼럼 (탈수 칼럼으로 지칭함) 에서 탈수에 적용되어, 상부 스트림 및 하부 스트림을 산출하며, 상부 스트림의 일부는 응축되며 환류의 형태로 탈수 칼럼으로 돌려보내진다.
- [0103] 본 발명의 공정에 따라서, 기체성 반응 혼합물은, 일반적으로 280 °C 초과의 온도로 과열된 혼합물로서 수득되며, 특히 250 °C 미만, 바람직하게는 190 °C 미만의 온도로, 탈수 칼럼에서 바로 냉각될 수 있거나, 탈수 단계 i) 전에 냉각될 수 있다.
- [0104] 단계 i) 의 목적은, 상부 스트림에서, 반응 혼합물 중 존재하는 물의 대부분, 또한 비응축성 경질 화합물 및 응축성 경질 화합물, 특히 아세트산을 제거하는 것이다. 탈수 칼럼은, 적어도 부분적으로, 증류 칼럼으로서 작동된다. 이것의 하단 부분에서 반응 혼합물이 공급된다. 이것은 물 및 경질 화합물의 대부분을 포함하는 상부 스트림을 생성하고, 이 상부 스트림은 아크릴산 고갈이며, 하부 스트림은 중질 부산물과 아크릴산의 대부분 포함한다.
- [0105] 유리하게는, 탈수 칼럼은 대기압 또는 약간 그보다 높은 압력,  $1.5 \times 10^5$  Pa 이하에서 작동된다.
- [0106] 유리하게는, 탈수 칼럼 상부에서의 온도는 적어도 40 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 80 °C 이다. 탈수 칼럼 하부 스트림의 온도는 바람직하게는 120 °C 를 초과하지 않는다.
- [0107] 탈수 칼럼 상부 스트림은 부분적으로 응축되며 생성된 응축물은 환류의 형태로 탈수 칼럼으로 적어도 부분적으로 재순환되어 아크릴산을 흡수한다. 상부 응축기(들) 은 탈수 칼럼에 대해 내부 또는 외부일 수 있으며, 튜브형 교환기 또는 플레이트 교환기 유형 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 유형의 교환기일 수 있다.
- [0108] 비응축성 화합물, 및 소량의 아크릴산 및 수증기를 함유하는, 상부 응축기(들)에서 배출되는 기체 스트림은 정제 장치, 예컨대 열적 또는 촉매적 산화기로 부분적으로 또는 완전히 보내지며, 또한 공정의 다른 단계, 예컨대 글리세롤 탈수 단계 또는 아크롤레인 산화 단계로 부분적으로 재순환될 수 있다. 정제 장치에서 배출되는 기체 스트림은 대기로 방출되거나 공정의 다른 단계, 예컨대 글리세롤 탈수 단계 또는 아크롤레인 산화 단계로 재순환될 수 있다.
- [0109] 한 구현예에 따라서, 탈수 칼럼 상부 스트림의 전부는 상부 응축기(들)로 보내진다.
- [0110] 또다른 구현예에 따라서, 탈수 칼럼 상부 기체 스트림의 일부는 제거되며 다른 부분은 응축기로 보내진다. 이후 증기는 응축기에서 직접적으로 냉각되거나, 상기 증기의 응축 및/또는 외부 물의 첨가에 의해 생성될 수 있는 액체 상 및 기체 상 간의 접촉을 촉진하는 장치에서 간접적으로 냉각된다.
- [0111] 한 구현예에 따라서, 탈수 단계는 상부 응축기에 추가로 냉각 작용을 포함한다. 이러한 냉각 작용은 칼럼 상부와 칼럼 하부 사이 칼럼 내부에 위치하거나, 액체, 기체 또는 칼럼 하부 또는 칼럼 내 2-상 스트림의 샘플 상 (이것은 이후 냉각 후에 칼럼으로 재주입됨) 인 탈수 칼럼 외부에 위치한 하나 이상의 열-교환 장치에 의해, 또는 이들 기법의 조합에 의해 수행될 수 있다.
- [0112] 당업자에게 공지된 임의의 유형의 냉각 장치, 예컨대 튜브형 교환기, 플레이트 교환기, 핀 (fin) 교환기, 또는 예를 들어 노즐에 의한, 분산된 차가운 액체 스트림과 고온 기체 스트림의 직접 접촉에 의해, 또는 당업자에게 공지된 모든 유형의 패킹 또는 플레이트를 통한 접촉에 의해, 고온 기체 상을 차가운 액체 상과 접촉 가능하게 하는 임의의 유형의 장비가 사용될 수 있다.
- [0113] 본 발명에 따라서, 아크릴산 함유 기체성 반응 혼합물 중 존재하는 물의 대부분은 상부 스트림 중 아크릴산의 어떠한 과도한 손실 없이, 단계 i) 동안 제거된다. 탈수 칼럼 하부 스트림 중 물 함량은 일반적으로 10% 미만, 바람직하게는 7% 미만이다. 공정에서 재순환되지 않으며, 탈수 칼럼의 상부에서 배출되는 응축되지 않은 기체 스트림 부분 중 함유된 아크릴산의 유속 및 탈수 칼럼에 진입하는 기체성 반응 혼합물의 아크릴산의 유속 간의 비로 표현되는, 아크릴산 손실은 일반적으로 3% 미만, 특히 2% 미만이다.
- [0114] 유리하게는, 물에서의 흡수 및 공비 용매를 사용하는 탈수에 의한 아크릴산 회수/정제의 통상적인 방법에 반해, 기체성 반응 스트림 중 존재하는 아세트산은 주로 기체 형태로, 탈수 칼럼 상부 스트림에서 추출된다. 이미 기체 상태인 이 스트림은 산화기에서의 산화 처리에 적용하기 전에, 증기화시킬 필요가 없고, 이것은 제공되어야 하는 에너지의 감소로 반영된다. 게다가, 아세트산 풍부한 혼합물의 발열성 산화 동안 생성되며, 높은

열적 레벨을 갖는 에너지는 유리하게는 공정에서, 예를 들어 산화기에서 배출되는 고온 폼 (fume) 을 글리세롤 증발 단계로 재순환시킴으로써, 제 1 반응기에서의 탈수 반응 전에 글리세롤의 증기화에, 아니면 스트림으로 전달되어야 하는 열을 필요로 하는 모든 단계에서 재사용될 수 있다.

- [0115] 본 발명에 따라서, 탈수 칼럼 하부 스트림은 적어도 부분적으로 제 2 증류 칼럼 (정제 칼럼으로 지칭함) 의 상부로 보내지고, 여기에서 상부 스트림 및 하부 스트림이 분리되며 (단계 ii), 이로부터 정제된 아크릴산이 측부에서 제거된다 (단계 iii).
- [0116] 대안으로서, 탈수 칼럼 하부 스트림은 적어도 부분적으로 정제 칼럼의 상부 및 측부 제거부 사이로 보내진다.
- [0117] 탈수 칼럼 하부 스트림은 정제 칼럼에 진입하기 전에 부분적으로 중간 탱크로 갈 수 있다.
- [0118] 한 구현예에 따라서, 탈수 칼럼 하부 스트림의 일부는 재비등기 또는 냉각기일 수 있는, 열 교환기로 이송되며, 탈수 칼럼으로 재주입되어 하부 루프 (loop) 를 구성한다. 바람직하게는, 기체성 반응 혼합물 공급과 칼럼 상부 사이에 재주입된다.
- [0119] 한 구현예에 따라서, 탈수 칼럼 하부 스트림의 일부는, 액체-증기 접촉 장치에서, 임의로는 예비냉각된 기체성 반응 혼합물과 접촉된다. 이 액체-증기 접촉 장치에서 배출되는 스트림은 단계 i) 로 보내진다. 임의로, 탈수 칼럼 하부 액체 스트림은 기체성 반응 혼합물과 접촉되기 전에 열 교환기를 통과한다.
- [0120] 정제 칼럼은 바람직하게는 재비등기 및 응축기와 조합된 증류 칼럼이다.
- [0121] 정제 칼럼 내 온도 및 압력은 중요하지 않으며, 선행 기술에 공지된 증류 방법에 따라서 결정될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 정제 칼럼은 대기압 미만의 압력에서 작동되어, 비교적 낮은 온도에서 작동 가능하게 하여, 존재하는 불포화 생성물의 중합을 방지하고, 중질 부산물의 형성을 최소화한다.
- [0122] 유리하게는, 정제 칼럼은 5 kPa 내지 약 60 kPa 범위의 압력에서 작동되고, 상부 스트림의 온도는 유리하게는 40 °C 내지 약 90 °C 이고, 하부 스트림의 온도는 60 °C 내지 120 °C 이다.
- [0123] 한 구현예에 따라서, 정제 칼럼 상부 스트림은 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히, 응축기로 보내진다. 응축기에서 배출되는 스트림은 부분적으로 정제 칼럼으로 재순환될 수 있다. 이는 유리하게는 칼럼의 하부 및 상부 사이, 바람직하게는 기체성 반응 혼합물 공급 위쪽에서, 탈수 칼럼으로 부분적으로 또는 완전히 재순환된다. 한 구현예에 따라서, 이는 탈수 칼럼 하부 루프 스트림과 혼합된다.
- [0124] 또 하나의 구현예에 따라서, 응축기에서 배출되는 스트림의 일부 또는 전부는 탈수 칼럼 하부 스트림의 일부와 혼합되며 생성되는 스트림은 액체-증기 접촉 장치에서 임의로 예비 냉각된 기체성 반응 혼합물과 접촉된다. 이러한 액체-증기 접촉 장치에서 배출되는 스트림은 단계 i) 로 보내진다.
- [0125] 정제 칼럼 하부 스트림은 중질 부산물, 특히 Michael 첨가 생성물, 예컨대 3-아크릴옥시프로피온산, 말레 무수물/산, 벤조산, 및 또한 중합 억제제의 대부분을 포함한다.
- [0126] 한 구현예에 따라서, 정제 칼럼 하부 스트림은 적어도 부분적으로 정제 칼럼 가열기/재비등기로 보내진다.
- [0127] 한 구현예에 따라서, 정제 칼럼 하부 스트림은 아크릴 에스테르 제조 유닛에서 출발 물질로서 직접 사용되거나, 스트림 중 존재하는 아크릴산의 회수를 가능하게 하는, 박막 증발기, 예를 들어 와이프드 (wiped) 막 증발기로 적어도 부분적으로 보내지거나, 상기 하부 스트림에 함유된 Michael 첨가 유도체의 열 분해에 의한 아크릴산 이용 단계에 적어도 부분적으로 적용된다. 따라서, 박막 증발기 및/또는 정제 칼럼 하부 스트림의 열 분해는 아크릴 에스테르 유닛에서 출발 물질로서 사용될 수 있는 아크릴산을 생성하거나 아크릴산 회수 공정의 업스트림으로 재순환될 수 있다. 열 분해 조건은 당업자에게 공지된다.
- [0128] 본 발명의 공정에 따라서, 대부분의 아크릴산은 측부 레벨에서, 바람직하게는 상기 칼럼의 공급 아래쪽에서, 바람직하게는 상기 칼럼의 재비등기의 위쪽에서, 정제 칼럼으로부터 정제된 생성물의 스트림을 제거함으로써 회수된다. 제거된 생성물의 스트림은 액체 스트림 또는 기체 스트림일 수 있다.
- [0129] 유리하게는, 측부에서 제거된 생성물의 스트림 및 정제 칼럼 하부 스트림은 99 : 1 내지 25 : 75, 바람직하게는 98 : 2 내지 50 : 50 범위의 중량비에 따라서 회수된다.
- [0130] 본 발명에 따라서, 탈수 칼럼 및 정제 칼럼은 예를 들어 랜덤 또는 구조화된 패킹을 갖춘 칼럼 또는 플레이트 칼럼과 같은, 각종 구성을 가질 수 있다.
- [0131] 탈수 칼럼은 일반적으로 5 내지 50 의 이론단 (theoretical plate), 바람직하게는 20 내지 30 의 이론단을 포함



하고; 정제 칼럼은 일반적으로 5 내지 30 의 이론단, 바람직하게는 8 내지 20 의 이론단을 포함한다. 칼럼의 선택 및 보조 장치, 예컨대 열 교환기, 응축기, 펌프, 유체 주입구 및 배출구의 선택은, 선행 기술에 공지된 고려 사항에 따라서 용이하게 결정될 것이다.

- [0132] 본 발명에 따라서, 중합 억제제는 아크릴산 중합 반응을 억제하는 화합물로부터 선택되며 당업자에게 알려진 충분한 양으로 첨가되며, 아크릴산 중합을 방지하거나 감소시킨다. 단독 또는 혼합물로서, 임의로 물 중, 아크릴산 중 또는 물과 아크릴산의 혼합물 중 용액으로 사용될 수 있는 화합물의 예로서, 페노티아진, 하이드로퀴논, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 (템포 (Tempo)) 또는 이들의 유도체, 예컨대 4-하이드록시 템포, 가용성 구리 염, 및 용해성 망간 염이 언급될 수 있다.
- [0133] 중합 억제제는 본 발명의 공정을 수행하기 위한 장치 내 각종 장소, 특히 응축기 레벨에서 탈수 칼럼 상부 스트림으로, 또는 상기 칼럼과 관련된 응축기 레벨에서 정제 칼럼 상부 스트림으로, 또는 제거된 스트림이 기체 형태인 경우 임의로는 응축 후에 정제 칼럼의 측부에서 제거된 정제된 생성물의 스트림으로 도입될 수 있다.
- [0134] 본 발명의 한 구현예에 따라서, 억제제의 특성은 이것이 주입되는 장소에 따라 다르다.
- [0135] 본 발명의 한 구현예에 따라서, 공기 또는 산소-함유 기체가 예를 들어 탈수 및 정제 칼럼 하부로, 칼럼 재비동기로, 탈수 칼럼 하부 순환 루프로 정제 칼럼의 측부 제거부 레벨에서 또는 응축기로 도입된다.
- [0136] 측부에서 제거된 정제된 생성물의 스트림은 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과와 순도를 갖는 아크릴산으로 이루어진다. 바람직하게는, 이것은 중량으로 1.5% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 더욱 특히 0.2% 미만의 아세트산, 및 중량으로 1% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 및 더욱 특히 0.3% 미만의 물을 함유한다.
- [0137] 본 발명의 방법은 추가되어야 하는 다른 단계 없이, 공업 등급 아크릴산에 상응하는 특성의 아크릴산을 바로 제공한다.
- [0138] 유리하게는, 정제 칼럼으로부터 제거된 아크릴산 스트림은 초흡수제 (superabsorbent) 제조에 사용될 수 있는 특성의 빙 (glacial) 아크릴산을 제조하기 위해, 결정화 장치에서 처리된다.
- [0139] 결정화 장치는 당업자에게 공지되며 연속식 모드 또는 회분식 모드 또는 이들의 조합인 결정화 단계를 포함할 수 있다. 연속식 결정화는 예를 들어 정제 공정의 개입 없이, 정제하고자 하는 액체 중 현탁액의 결정화 단계, 결정 및 모액의 분리 단계, 결정의 용융 단계, 및 모액의 재순환 단계를 조합할 수 있다. 이에 반해, 회분식 모드 결정화는 일반적으로 일련의 순차적인 결정화 작업, 모액의 배수 (draining), 부분 용융 및 모액의 추가적인 배수, 및, 마지막으로, 결정의 용융으로 수행된다. 상기 회분식 결정화 작업은 예를 들어 정제하고자 하는 액체가 교환기와 비이동성 접촉되는 결정화 장치에서의, 정적 모드로, 또는 예를 들어 강하 막 결정화 장치에서의, 동적 모드로 수행될 수 있다. 결정화 장치는 일반적으로 아크릴산 스트림으로부터 불순물을 제거하는 하나 이상의 정제 단계를 포함한다. 이는 또한 불순물이 풍부하며 아크릴산이 고갈된 모액의 스트림을 생성하는 고갈 단계를 하나 이상 포함한다. 모액의 스트림은 예를 들어 열적 또는 촉매적 정제 장치에서, 공정으로부터 적어도 부분적으로 제거된다. 이는 적어도 부분적으로 단계 i) 또는 ii) 에서 공정의 업스트림으로 재순환된다.
- [0140] 본 발명의 또 하나의 주제는 단계 a) 내지 c) 중 적어도 하나의 세트를 포함하고, 1.6 미만의 물/아크릴산 중량비를 포함하는 기체성 반응 혼합물의 수득을 산출하고, 상기에 기재된 바와 같은 회수/정제 공정을 통합하는, 글리세롤로부터의 바이오기반 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0141] 공정의 제 1 단계 a) 는 제 1 반응기 R1 에서 글리세롤을 기체-상 탈수 반응에 적용시키는 것으로 이루어진다.
- [0142] 탈수 반응은 반응 평형화되나 고온 수준에 의해 촉진되는 반응이고; 일반적으로 150 °C 내지 500 °C, 바람직하게는 250 °C 내지 350 °C 범위의 온도,  $10^5$  내지  $5 \times 10^5$  Pa (1 내지 5 bar) 의 압력에서, 촉매의 존재 하에 반응기 R1 에서 기체 상에서 수행된다. 이는 또한 액체 상에서 수행될 수 있고; 이 경우, 150 °C 내지 350 °C 의 온도,  $5 \times 10^5$  내지  $100 \times 10^5$  Pa 범위의 압력에서 수행된다. 이러한 제 1 단계는 바람직하게는 기체 상에서 수행된다.
- [0143] 이것은 또한 출원 WO 06/087083 및 WO 06/114506 에 기재된 바와 같이 산소 또는 산소-함유 기체의 존재 하에서 수행될 수 있다. 이 경우, 산소의 양은 장치의 임의 지점에서 인화성 범위 밖이 되도록 선택된다. 분자 산소 및 글리세롤 사이의 물 비는 일반적으로 약 0.1 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.0 이다.

- [0144] 탈수 반응은 또한 예를 들어,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  및  $\text{NO}_2$ 로부터 선택되는 피어슨 (Pearson) 분류의 의미 내에서 산 화합물 1 내지 3000 ppm 을 함유하는 기체 상을 포함하는 반응 매질에서 수행될 수 있다.
- [0145] 탈수 반응기 R1 에 공급되는 스트림은, 예를 들어, 시판되는 미정제 글리세롤 (글리세린), 즉 전형적으로 80-90% 의 글리세롤, 1% 내지 10% 의 염, 1% 내지 4% 의 비-글리세린 유기 물질 (메탄올 포함), 및 3% 내지 15% 의 물을 함유하는 것일 수 있다. 유리하게는, 탈염 글리세롤이 사용되며, 이는 당업자에게 공지된 임의의 수단, 예를 들어 감압 하의 증류 또는 감압 하의 플래시 증류 또는 이온-교환 수지를 사용하는 분리 (예를 들어, 출원 EP 1 978 009 에 기재됨) 에 의해 미정제 글리세롤로부터 수득될 수 있다. 또한 불균일 촉매에 의해 촉매되는 오일의 에스테르 교환 공정에 의해 수득되는 무(無)염 글리세린으로부터 출발 가능하다. 또한, 98%, 99% 또는 99.5% 초과와 순도를 갖는 정제된 글리세린을 사용 가능하다.
- [0146] 유리하게는, 탈수 반응기 R1 에 공급되는 스트림은 또한 비활성 화합물, 예컨대 질소, 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소 또는 물을 함유한다. 탈수 반응기의 주입구에서의, 물 및 글리세롤 간의 중량비는 1/100 내지 10/1, 바람직하게는 1/4 및 2/1 이다.
- [0147] 글리세롤 탈수 반응은 일반적으로 고체 산 촉매 상에서 수행된다. 적합한 촉매는 반응 매질 중 불용성이며,  $\text{H}_0$  로 표시되는, 해미트 (Hammett) 산도가 +2 미만인 균일 또는 다중상 물질이다. K. Tanabe et al 의 논문 ["Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, 1989, chap 1 and 2] 를 참조하는 특허 US 5 387 720 에 명시된 바와 같이, 해미트 산도는 지시약을 사용하는 아민 적정 또는 기체 상에서 염기의 흡착에 의해 측정된다.
- [0148] 이들 촉매는 천연 또는 합성 규산질 물질 또는 산 제올라이트; 미네랄 지지체, 예컨대 모노-, 디-, 트리- 또는 폴리산성 무기 산으로 코팅된 산화물; 산화물 또는 혼합된 산화물, 또는 대안적으로는 헤테로폴리산 또는 헤테로폴리산 염으로부터 선택될 수 있다.
- [0149] 이들 촉매는 특히 상기 헤테로폴리산의 양성자가 원소의 주기율표의 I 내지 XVI 족에 속하는 원소로부터 선택되는 적어도 하나의 양이온으로 교환되는 헤테로폴리산 염으로 이루어질 수 있으며, 이들 헤테로폴리산 염은 W, Mo 및 V 을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유한다.
- [0150] 혼합된 산화물 중에서, 철 및 인을 기반으로 하는 것들 및 세슘, 인 및 텅스텐을 기반으로 하는 것들이 특히 언급될 수 있다.
- [0151] 촉매는 특히 제올라이트, Nafion® 복합체 (플루오로중합체 술폰산 기반), 염소화 알루미늄, 포스포텅스텐산 및 /또는 실리코텅스텐산 및 산 염, 및 금속 옥사이드 유형의 각종 고체, 예컨대 탄탈륨 옥사이드  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 니오븀 옥사이드  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 알루미늄  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 티타늄 옥사이드  $\text{TiO}_2$ , 지르코니아  $\text{ZrO}_2$ , 텅 옥사이드  $\text{SnO}_2$ , 실리카  $\text{SiO}_2$  또는 실리코알루미늄에이트  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (산 관능기, 예컨대 보레이트  $\text{BO}_3$ , 설페이트  $\text{SO}_4$ , 텅스테이트  $\text{WO}_3$ , 포스페이트  $\text{PO}_4$ , 실리케이트  $\text{SiO}_2$ , 또는 몰리브데이트  $\text{MoO}_3$  와 같은 관능기로 함침됨) 또는 이들 화합물의 혼합물로부터 선택된다.
- [0152] 상기 촉매는 추가로 촉진제, 예컨대 Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni, 또는 몬모릴로나이트를 포함할 수 있다.
- [0153] 바람직한 촉매는 포스페이트 지르코니아, 텅스텐 지르코니아, 규산질 지르코니아, 텅스테이트, 포스포텅스테이트 또는 실리코텅스테이트로 함침된 티타늄 또는 주석 옥사이드, 포스페이트 알루미늄 또는 실리카, 헤테로폴리산 또는 헤테로폴리산 염, 철 포스페이트 또는 붕소 포스페이트 또는 알루미늄 포스페이트 및 금속 촉진제 또는 희토류 원소를 포함하는 철 포스페이트 또는 붕소 포스페이트 또는 알루미늄 포스페이트이다.
- [0154] 글리세롤 탈수 반응은 또한 반응 혼합물에 대해 부피로 0.1% 내지 10% 범위의 수소의 양의 존재 하에, 이 경우, 출원 US 2008/018319 에 기재된 촉매로부터 선택된 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0155] 탈수 반응에서, 하나 이상의 고정층, 이동층, 유동층 또는 순환 유동층 반응기 R1, 또는 모듈 (시트 또는 팬)로서의 구성을 갖는 반응기 R1 이 사용된다. 초로 표현되는 접촉 시간은 촉매층의 부피 및 초당 이송되는 기체성 시약의 부피 간의 비이다. 층에 존재하는 평균 온도 및 압력 조건은 촉매의 특성, 촉매층의 특성 및 촉매의 크기에 따라 다를 수 있다. 일반적으로, 접촉 시간은 0.1 내지 20 초, 바람직하게는 0.3 내지 15 초이다.



- [0156] 글리세롤 탈수 촉매가 몇 시간 또는 몇 일 후 불활성화되는 경향을 갖는 한, 사용되는 촉매는 연속적으로 또는 주기적으로 재생되어야 한다.
- [0157] 순환 유동층 또는 이동층의 경우, 부분적으로 불활성화된 촉매는 반응 구역 R1 로부터 추출되어 이것이 산소-함유 재생 기체 스트림으로 플러싱되는 반응 구역 R1a 로 보내진다.
- [0158] 촉매가 비이동성인 경우, 장치는 반응기(들) R1 과 동일한 촉매를 함유하는 하나(또는 그 이상)의 반응기(들) R1a 를 포함한다. 반응기(들) R1a 는 산소-함유 재생 기체 스트림으로 플러싱된다. 주기적으로, 반응기(들) R1a (중 하나) 및 반응기(들) R1 (중 하나) 는 글리세롤 함유 공급 스트림과 산소 함유 재생 스트림의 교환을 가능하게 하는 스위칭 밸브에 의해 그 역할을 교환하며, 즉 재생 모드인 반응기에는 아크롤레인 생성을 위해 글리세롤이 공급되며, 반응 모드인 반응기에는 촉매 재생을 위해 산소-함유 재생 기체가 공급된다.
- [0159] 산소-함유 재생 기체는 전형적으로 0.1% 내지 30%, 바람직하게는 1% 내지 21% 의 산소 농도, 및 또한 비활성 기체, 예컨대 질소, 물, CO, CO<sub>2</sub> 또는 아르곤을 함유한다. 반응기(들) R1a 의 온도는 280 내지 500 °C, 바람직하게는 300 내지 450 °C 일 수 있다.
- [0160] 공급물이 주기적으로 교환되는 경우, 재생 스트림 중 산소 농도 및/또는 반응기의 온도는 재생 사이클 동안 증가할 수 있다. 반응기(들) R1a 에서 배출되는 스트림은 반응기 R1 의 스트림과 부분적으로 또는 완전히 혼합될 수 있거나, 반응기 R1a 또는 R1 의 주입구로 부분적으로 돌려보내질 수 있거나, 열적 또는 촉매적 산화기로 보내질 수 있다.
- [0161] 단계 a) 에 앞서, 탈수 반응기에 공급되는 글리세롤 스트림은 예를 들어, 본 발명의 단계 b) 동안 형성되는 아크롤레인 고갈된 수성 상에서 또는, 아크릴산 회수/정제 장치에서의 탈수 칼럼 상부 스트림에서 수행되는 산화 처리로부터 산출되는 고온 기체를 사용하여 증발 단계에 적용될 수 있다.
- [0162] 단계 a) 후, 액체 또는 기체 스트림일 수 있으며, 형성된 아크롤레인, 물, 미반응 글리세롤, 및 부산물, 예컨대 하이드록시프로판, 프로판알데하이드, 아세트알데하이드, 포름알데하이드, 메틸글리옥살, 아크릴산, 프로피온산, 아세트산, 포름산, 아세톤, 페놀, 아크롤레인과 글리세롤의 첨가 생성물, 글리세롤 중축합 생성물, 글리세롤의 시클릭 에테르, 및 또한 경질 화합물, 예컨대 질소, 산소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 함유하는 수성 스트림이 수득된다. 이들 생성물의 일부는 중질 화합물이고, 다른 일부는 응축성 경질 화합물이다. 다른 일부는 보통 사용되는 온도 및 압력 조건 하에서 비응축성인 경질 화합물이다.
- [0163] 아크롤레인을 수득하는 프로필렌 산화의 통상적인 공정과 비교하여, 아크롤레인의 합성을 위한 제 1 단계로부터 산출되는 스트림 중 물 함량은 글리세롤 함량 (이것은 물을 함유할 수 있음) 및 반응 그 자체 (탈수), 및 물을 함유할 수 있는 스트림의 재순환 때문에 높다.
- [0164] 뿐만 아니라, 단계 a) 로부터 산출되는 스트림 중 존재하는 일부 부산물, 특히 아세트알데하이드 또는 프로판알데하이드 (이들은 후속적으로 각각 아세트산 및 프로피온산을 생성할 수 있음) 는, 프로필렌 유래 아크롤레인의 스트림에서보다 많은 양으로 존재한다. 게다가, 프로필렌 유래 아크롤레인의 스트림에서 검출되지 않는 부산물, 예컨대 메틸글리옥살의 존재는 제 1 단계 a) 로부터 산출되는 이 스트림에서 검출되었다. 메틸글리옥살은 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 산화 단계 동안 아세트산, 포름산 및 프로피온산의 공급원이기 때문에, 아크릴산 제조 공정에서 해로운 불순물인 것으로 판명된다.
- [0165] 본 발명에 따른 공정의 단계 b) 에서, 글리세롤 탈수 단계 a) 로부터 산출되는 스트림은 이 스트림이 아크롤레인이 풍부하며 물이 고갈된 기체 상 및 물이 풍부하며 아크롤레인이 고갈된 액체상으로 분리되는 분리 단계에 적용된다. 이 분리 단계는, 예를 들어, 본 출원인의 문헌 WO 08/087315 에 기재된, 부분 응축이다. 이것은 또한, 예를 들어, 출원 EP 2 100 872 에 기재된 것과 같은, 더욱 복잡한 방법일 수 있다.
- [0166] 이 단계 b) 는 응축 장치, 예컨대 임의로 증발기에 연결된 흡수 칼럼, 열 교환기, 응축기, 분축기, 및 또한 수성 스트림의 부분 응축을 수행 가능하게 하는 당업자에게 잘 알려진 장비 중 임의의 품목일 수 있는 분리 유닛에서 수행된다.
- [0167] 바람직하게는, 이 분리 유닛은 상부 응축기에 연결된 패킹된 칼럼을 포함할 것이다.
- [0168] 놀랍게도, 단계 b) 에서의 특정한 분리 조건, 특히 부분 응축 온도 및 압력을 조정함으로써, 단계 c) 에서, 상기 기재한 회수/정제 공정에 적합한 미정제 아크릴산의 스트림을 수득 가능하다는 것이 관찰되었다. 뿐만 아니라, 놀랍게도, 이러한 특정한 조건이 아크롤레인-고갈된 액체 상 중 중질 부산물 및 물의 대부분의 제거뿐

만 아니라, 아크롤레인-풍부한 스트림 중 메틸글리옥살 함량을 크게 감소시킬 수 있게 한다는 것 또한 관찰되었다. 따라서, 메틸글리옥살의 존재로부터 유래되는 부산물의 추가적인 형성은 단계 c)의 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 산화 단계 동안 방지된다.

- [0169] 일반적으로, 단계 b)의 분리는  $10^5$  내지  $5 \times 10^5$  Pa, 바람직하게는  $10^5$  내지  $2 \times 10^5$  Pa 범위의 압력에서 수행된다.
- [0170] 단계 b)의 분리는 40 °C 내지 90 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 70 °C, 더욱 특히 45 내지 60 °C의 온도에서 수행된다.
- [0171] 90 °C 초과와 매우 높은 온도에서, 단계 c)에서 배출되는 미정제 아크릴산 스트림은 너무 높은 물 함량 때문에, 단계 i) 내지 iii)에 정의된 바와 같은 회수/정제 공정에 적합하지 않다는 것이 특히 주목된다. 뿐만 아니라, 40 °C 미만의 매우 낮은 온도에서, 공정의 아크릴산 수율은 물-풍부 액체 상 중 아크롤레인의 손실 때문에 최적이지 않다.
- [0172] 당업자는, 시뮬레이션으로, 단계 c)에서 배출되는 물/아크릴산의 비가 본 발명의 범위 이내에 존재하도록, 단계 b)의 압력 및 온도에서의 조정을 제공할 수 있을 것이다.
- [0173] 단계 b)의 아크롤레인 고갈된 수성 상은 바로, 또는 증류 또는 산화에 의한 정제 후에, 탈수 반응기의 레벨로 재순환될 수 있다. 이러한 루프의 플러싱은 반응에 의해 생성되며 가능하게는 글리세롤 함량에 의해 제공되는 물의 제거를 위해 고안될 수 있다.
- [0174] 본 발명에 따른 단계 c)에 따라서, 아크롤레인 풍부한 기체 상을 제 2 반응기 R2에서 촉매적 산화 반응에 적용시켜 1.6 미만, 바람직하게는 0.3 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.2, 더욱 특히 0.4 내지 1.1의 물/아크릴산 중량비로 아크릴산을 함유하는 미정제 기체성 반응 혼합물을 수득한다.
- [0175] 단계 c)에서의 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 산화 반응은 산화 촉매의 존재 하에 200 °C 내지 350 °C, 바람직하게는 250 °C 내지 320 °C 범위의 온도에서, 및 1 내지 5 bar 범위의 압력에서, 분자 산소 또는 분자 산소를 함유하는 혼합물의 존재 하에서 수행된다. 이 반응에 대해 당업자에게 잘 알려져 있는 모든 유형의 촉매가 산화 촉매로서 사용된다. 일반적으로, 금속 형태 또는 산화물, 황화물 또는 인산염 형태로 존재하는, 목록 Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru 및 Rh 으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 고체가 사용된다. 특히, 주요 구성성분으로서 Mo 및/또는 V 및/또는 W 및/또는 Cu 및/또는 Sb 및/또는 Fe 를 함유하는 제형이 사용된다.
- [0176] 산화 반응기 R2는 고정층, 유동층 또는 순환 유동층으로서 작동될 수 있다. 문헌 EP 995491, EP 1 147 807 또는 US 2005/0020851에 기재된 바와 같은 촉매의 모듈식 배열을 갖는 플레이트 교환기를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0177] 반응기 R2의 배출구에서 수득되는 기체성 반응 혼합물은 상기 기재한 조건 하에서 작동되는 탈수 칼럼 및 정제 칼럼을 포함하는 아크릴산 회수/정제를 위한 소형 장치로 바로 보내진다.
- [0178] 본 발명에 따른 회수/정제 공정 후 수득되는 정제된 아크릴산 스트림 중 감소된 프로피온산 함량을 수득하기 위해, 촉매적 반응에 의한 프로판알 제거 단계가 아크롤레인 스트림 상에서 단계 a) 및 단계 b) 사이 또는 단계 b) 및 단계 c) 사이에 수행될 수 있다. 이러한 프로판알 제거 단계는, 예를 들어, 본 출원인의 문헌 WO 12/101526에 기재된다.
- [0179] 본 발명은 본 발명에 따른 글리세롤로부터의 아크릴산 제조 방법의 원리의 단순화된 도식을 나타내는 첨부된 도면 1을 참조로 하여, 하기 실시예에 의해 설명된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0180] 실시예
- [0181] 본 발명에 따른 공정을 예시하기 위해 ASPEN 소프트웨어를 이용한 시뮬레이션을 사용하였다. 백분율은 중량 %로 표현하였다.
- [0182] 도면 1에 도식적으로 나타난 공정은 하기 단계를 포함한다:
- [0183] • 고온 기체 스트림 (2)에 의한 액체 글리세롤 (1)의 증발 단계,

- [0184] • 아크롤레인을 수득하는 글리세롤의 촉매적 탈수 반응 단계로서, 스트림 (3) 을 생성하며 탈수 촉매를 함유하는 반응기 R1 에서 수행되는 단계,
- [0185] • 스트림 (3) 과 혼합되는 기체 스트림 (4) 를 생성하는 반응기 (도면 1 에 나타내지 않음) 에서 수행되는 탈수 촉매의 재생 단계,
- [0186] • 액체 스트림 (5) 및 기체 스트림 (6) 을 생성하는, 교환기 E1 에서의, 탈수 단계로부터 산출되는 반응 기체 중 함유된 중질 화합물의 대부분이 응축되는 냉각 단계,
- [0187] • 칼럼의 상부에서 응축된 액체 스트림 전부의 환류를 가능하게 하는 응축기 (E12) 가 상부에 장착된 칼럼 C10 에서의, 비응축된 기체 (6) 중 함유된 물의 부분 응축 단계. 물이 고갈된 기체 스트림 (7) 이 E12 의 배출구에서 제거되고, 주로 물을 함유하는 액체 스트림 (8) 이 C10 의 하부에서 제거됨,
- [0188] • 아크릴산을 수득하는 아크롤레인의 촉매적 산화 단계로서, 산화 촉매를 함유하며 교환기 E2 에서 예열된 기체 스트림 (7) 이 공급되는 반응기 R2 에서 수행되는 단계,
- [0189] • 교환기 E100 에서의 아크롤레인 산화 반응 기체 (9) 의 냉각 단계,
- [0190] • 24 이론단의 효율을 갖는 탈수 칼럼 C100 에서의 분리 단계. 이 칼럼은 2 개의 섹션으로 이루어진다: 하단의 응축 섹션 및 상단의 정류 섹션. E100 으로부터 유래된 기체성 혼합물 (10) 은 응축 섹션의 하부에 공급된다. 칼럼의 하부에서 추출된 액체 스트림 (11) 은 외부 교환기 E110 을 통해, 응축 섹션의 상부로 부분적으로 재순환된다 (12). 상단의 정류 섹션은, 하단의 응축 섹션 유래의 비응축된 기체 스트림을 하부에서 받고, 칼럼 C100 의 상부에서 추출된 기체 스트림 (14) 의, 교환기 E120 에서의 부분 응축으로부터 유래되는 액체 스트림 (13) 을 상부에서 받는다.
- [0191] • 탈수 칼럼 C100 의 하부로부터 유래하는 스트림 (15) 의, 16 이론단을 갖고, 하부에 보일러 E210 이 장착되고, 상부에 응축기 E220 및 기체 스트림의 측부 제거를 위한 시스템을 갖춘 정제 칼럼 C200 에서의 정제 단계. 이 칼럼은 2 개의 섹션으로 이루어진다: 측부 제거 플레이트 하측에 위치한 하단 섹션 (3 이론단) 및 측부 제거 플레이트 상측에 위치한 상단 부분 (13 이론단). 칼럼 상부에 액체 스트림 (15) 가 공급된다. 측부에서 제거된 기체 스트림 (16) 은 교환기 E230 에서 응축된다. 칼럼 상부에서의 기체 스트림 (17) 은 교환기 E220 에서 응축되어, 칼럼 C200 에서의 환류 없이, 교환기 E110 을 통해 칼럼 하부 스트림 순환 루프로 바로 돌려보내지는 액체 스트림 (18) 을 수득한다. 칼럼 C200 의 하부에서 추출된 액체 스트림 (20) 은 아크릴산이 풍부하며 또한 중질 화합물 및 중합 억제제를 함유하는 스트림이다.
- [0192] 아크롤레인을 수득하는 글리세롤의 촉매적 탈수 반응 단계에서, 글리세롤 ((1), 11 T/h) 은 고온 기체 스트림 (2) 의 존재 하에서 증기화되어 반응기 R1 로의 공급을 위한 혼합물 (글리세롤 (18.3%), 물 (18.5%), 산소 (3.2%), CO<sub>2</sub> (10.1%), 질소 (49.9%)) 을 형성한다.
- [0193] 반응기 R1 에서 배출되는 스트림 (3) 은 주로 8.1% 의 아크롤레인, 25.6% 의 물 및 63.4% 의 비응축성 화합물을 포함한다. 이 반응 기체는 기체 스트림 (4) 와 혼합된다.
- [0194] 수득되는 기체성 혼합물은 교환기 E1 에서 290 °C 에서 160 °C 로 냉각되며, 응축된 액체 스트림 (5) 는 본질적으로 중질 생성물 및 초기 기체 스트림 중 함유된 물의 단지 0.25% 로 이루어진다.
- [0195] 1670 hPa 의 절대 압력에서 작동되는 칼럼 C10 의 상부에서, 교환기 E12 의 온도는 표 1 에 기재된 조건에 따라서, 기체 스트림 중 함유된 물의 가변적인 부분을 응축하도록 설정된다.
- [0196] 교환기 E12 에서 회수되는 기체 스트림 (7) 은 교환기 E2 에서 240 °C 의 온도로 예열 후, 아크릴산 수득을 위한 아크롤레인의 산화를 위해 반응기 R2 로의 공급물로서 보내진다. 산화 반응기의 배출구에서의 조성물은 실시예에 따라 다르며 표 1 에 보고하였다.
- [0197] 칼럼 C100 은 1130 hPa 의 절대 압력에서 작동되며 칼럼 C200 은 120 hPa 의 압력에서 작동된다.
- [0198] 표 1 에 기재된 실시예 1 내지 4 의 각종 조건 하에서 수득되는 성능 수준의 엄밀한 비교를 위해, 중합의 발생을 방지 가능하게 하는 온도 조건으로 동일한 특성의 정제된 생성물을 수득하도록, 정제의 작업 파라미터에 대

해 제한을 두었다. 따라서, E100 에서의 냉각 온도 및 E110 에서의 가열 온도는 하기를 위해 조정된다:

- [0199] • 적어도 99% 의 아크릴산 역가 (titer) 를 가지며 최대 500 ppm 의 아세트산 및 1000 ppm 미만의 물을 함유하는, 칼럼 C200 으로부터 측부 제거에 의해 추출되는, 정제된 아크릴산 스트림을 수득하도록;
- [0200] • 아크릴옥시프로피온산 및 아크릴산 중합체의 형성을 제한하기 위해, 칼럼 C100 하부의 스트림 (11) 이 95 °C 를 넘지 않도록.
- [0201] 칼럼 C100 의 상부에서, 기체 스트림 (14) 는 동시에 하기를 수득 가능하게 하는 최저 온도에서 응축된다:
- [0202] • 상기 기재한 품질과 동일한 기준 (500 ppm 미만의 아세트산 및 1000 ppm 의 물) 을 충족시키는, 칼럼 C200 으로부터 측부 제거에 의해 추출된 정제된 아크릴산 스트림 (16);
- [0203] • 비응축된 기체 (19) 의 상부에서 비말 동반되는 아크릴산의 최소 손실.
- [0204] 모든 실시예에서, C200 으로부터 측부 제거에 의해 수득한 정제된 아크릴산 스트림은 91 °C 의 온도를 가지며, 순도 목표가 달성된다.
- [0205] 정제 단계에서의 아크릴산 손실은 칼럼 C100 상부에서의 기체 스트림 (19) 중 아크릴산의 유속 및 반응기 R2 의 배출구에서의 스트림 (9) 중 아크릴산의 유속 간의 비를 일컫는다.
- [0206] 아크릴산 회수율은 100% - 아크릴산 손실과 같다.
- [0207] 실시예의 작업 파라미터 및 결과를 표 1 에 수집하였다:
- [0208] • 실시예 1 (본 발명에 따름): 물/아크릴산 중량비 1.09 의 아크릴산의 기체성 반응 혼합물의 정제.
- [0209] 아크릴산 회수율은 98.1% 였다.
- [0210] • 실시예 2 (본 발명에 따름): 물/아크릴산 중량비 0.55 의 아크릴산의 기체성 반응 혼합물의 정제.
- [0211] 아크릴산 회수율은 99.9% 였다.
- [0212] • 실시예 3 (본 발명에 따름): 물/아크릴산 중량비 0.41 의 아크릴산의 기체성 반응 혼합물의 정제.
- [0213] 아크릴산 회수율은 99.9% 였다.
- [0214] • 실시예 4 (비교): 물/아크릴산 중량비 1.84 의 아크릴산의 기체성 반응 혼합물의 정제.
- [0215] 아크릴산 회수율은 단지 86.2% 였다.

표 1

			실시예			
스트림	파라미터	단위	1	2	3	4
C10-E12 응축						
(7)	온도	℃	65	52	47	75
(8)	응축된 스트림 유속	T/h	11.2	14.7	15.7	6.1
(8)	물 농도	중량%	95.3%	96.1%	96.3%	93.2%
R2 배출구						
(9)	R2 배출구 유속	T/h	65.9	61.9	60.5	71.1
(9)	물	중량%	9.4%	5.0%	3.9%	14.9%
(9)	아크롤레인	중량%	0.04%	0.04%	0.04%	0.03%
(9)	아크릴산	중량%	8.7%	9.2%	9.4%	8.1%
(9)	아세트산	중량%	1.1%	1.2%	1.1%	1.1%
(9)	O <sub>2</sub>	중량%	1.7%	1.8%	2.2%	1.9%
(9)	물/아크릴산 중량비		1.09	0.55	0.41	1.84
E100 배출구						
(10)	온도	℃	185	180	180	185
C100 상부						
(17)	E120 온도	℃	60	49	45	69
C100 하부						
(11)	C100 하부 온도	℃	93	88	88	94
(15)	하부 제거 유속	T/h	21	23	24	16
C200 상부						
(17)	상부 온도	℃	72	74	75	69
(18)	상부 유속	T/h	16	17	18	11
C200 측부 제거부						
(16)	온도	℃	91	91	91	91
(16)	공업용 아크릴산 유속	T/h	5.6	5.6	5.6	5.0
C200 하부						
(20)	C200 하부 온도	℃	99	97	98	101
(20)	하부 유속	T/h	0.3	0.3	0.3	0.2
아크릴산 회수율			98.1%	99.9%	99.9%	86.2%

[0216]

도면

도면1

