



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월15일

(11) 등록번호 10-1603824

(24) 등록일자 2016년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 307/60 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018202

(22) 출원일자(국제) 2010년12월13일

심사청구일자 2015년11월24일

(85) 번역문제출일자 2013년07월12일

(65) 공개번호 10-2014-0029379

(43) 공개일자 2014년03월10일

(86) 국제출원번호 PCT/IT2010/000500

(87) 국제공개번호 WO 2012/081043

국제공개일자 2012년06월21일

(56) 선행기술조사문헌

US5631387 A

EP0459543 A

(73) 특허권자

꼰세르 엣세.삐.아.

이탈리아 로마 이-00144 100 피아짜 에지오 타란  
텔리

(72) 발명자

시몰라, 플라비오

이탈리아 몬테로톤도 (로마) 아이-00015 비아 노  
멘타나 13

까사리노, 살바토레

이탈리아 로마 아이-00186 23 비아 베아토 안젤리  
코

요스코, 안토니오

이탈리아 로마 아이-00128 133 비아 데이 레몬디  
니

(74) 대리인

특허법인 무한, 양영환

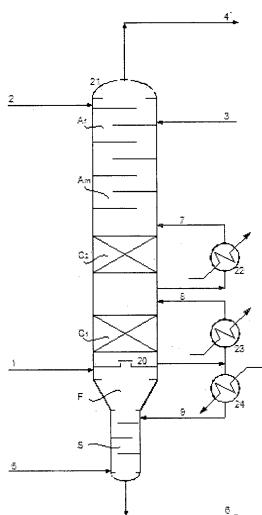
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이민정

(54) 발명의 명칭 유기 용매를 사용하여 말레산 무수물을 회수하는 개선된 방법

**(57) 요약**

본 발명은 d) 말레산 무수물을 회수에서의 고효율, e) 말레산 및 푸마르산의 감소된 형성, f) 흡수기 및 다른 관련된 장비에서 고체 침전물 형성 방지에 기인하는 감소된 유지보수를 특징으로 하는, 탄화수소, n-부탄 또는 벤젠의 촉매적 산화에 의해 생성된 기체로부터 말레산 무수물을 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 120 내지 200 °C의 온도에서 반응 기체 혼합물 (1)을 고효율 흡수 컬럼 (21)으로 공급하며, 여기서 흡수기가 공급 구역 (F), 공급 구역 (F) 위에 배치된 흡수 구획 (C1,C2,A<sub>m</sub>,Af) 및 공급 구역 (F) 밑에 배치된 스트리핑 구획 (S)을 포함하는 것인 단계;

(b) (i) 낮은 압력 강하 및 낮은 액체 체류시간을 가지며, 현열(sensible heat) 및 흡수열이 재순환 용매 흐름의 냉각을 통해 제거되고, 공급 구역 위에 위치하는 침니 트레이(chimney tray)로부터 배출되고, 제어된 온도의 냉각수에 의해 외부 열 교환기 (23)에서 냉각되고, 패킹 구획 (C1) 위로 재순환 (8)되는 것인, 상기 패킹 구획을 포함하는 제 1 기체 냉각 구획,

(ii) 제어된 온도의 냉각수를 사용하는 열 교환기 (22)를 통한 농후(rich) 용매 흐름(7)의 재순환을 통해 2개의 냉각 구획 (C1, C2)으로부터 제거된 총 열의 10 내지 30%를 제거하기 위한 상기 제 1 기체 냉각 구획 위의 제 2 기체 냉각 구획 (C2),

(iii) 90°C 미만 온도의 반응 기체가 진공 하에 스트리핑된 유기 용매의 흐름 (3)과 접촉하지만 제어된 조건의 유량 및 온도 하에서 흡수 컬럼 상부 근처의 중간 트레이에 공급된 소량의 말레산 무수물을 여전히 함유하는 분할 트레이로 이루어진 주요 흡수 구획 (A<sub>m</sub>),

(iv) 축적된 불순물 및 중합 타르를 제거하기 위해 탈염수가 사용되는 플랜트의 용매 세척 구획으로부터 오는 유기 용매 총 양의 전형적으로 10 내지 25%의 유기 용매의 작은 흐름 (2)(이러한 용매 흐름은 말레산 무수물을 전혀 포함하지 않음)에 의해 극소량의 말레산 무수물을 함유하는 시점에서의 반응 기체가 추가로 세척되는 것인, 하나 이상의 적합한 트레이로 이루어진 최종 흡수 구획 (Af)

으로 이루어진 상기 컬럼 (21)의 흡수 구역에서의 반응 기체에 함유된 말레산 무수물을 회수하는 단계,

(c) 트레이 또는 패킹을 함유하는, 동일한 흡수 컬럼 (21)의 하부 구획 (S)에서 고온 공기 (5)의 흐름에 의해 공급 구역 (F)으로부터 오는 농축(enriched) 유기 용매를 스트리핑하는 단계

를 포함하는, 기체 반응 혼합물로부터 말레산 무수물을 회수하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 공급 구역으로부터 오는 농축 용매로부터 물을 스트리핑하는데 사용된 고온 공기의 흐름이 스트리핑 컬럼 (25)의 오버헤드로부터 오는 재순환된 공기 흐름 (10)으로 이루어지고, 불순물 세척 목적을 위해 탈염수로 세척되도록 지정된 유기 용매 (15)의 일부분에 함유된 소량의 말레산 무수물은 신선 고온 공기 (5)의 흐름에 의해 스트리핑되어 배출되는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 공급 구역으로부터 오는 농축 용매로부터 물을 스트리핑하는데 사용되는 고온 공기의 흐름이 스트리핑 컬럼 (25)의 오버헤드로부터 오는 재순환된 공기 흐름 (10)으로 이루어지고, 흡수 컬럼으로부터의 농후 용매에 함유된 말레산 무수물이 종류에 의해 분리되는 진공 스트리퍼의 하부로부터 제조된 전체 희박(lean) 유기 용매 (14)에 함유된 소량의 말레산 무수물은 신선 고온 공기 (5)의 흐름에 의해 스트리핑되어 배출되는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기체 반응 혼합물이 부분 산화 반응기의 공급물로서 n-부탄 또는 벤젠을 사용함으로써 제조되는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 부분 산화 반응이 관형 고정층 반응기(tubular fixed bed reactor)

또는 유동층 반응기(fluidized bed reactor)에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 반응이 (i) 신선 공기 또는 (ii) 말레산 무수물 흡수기 오버헤드로부터 재순환된 부분적으로 배출된 공기 및 신선 공기의 혼합물 또는 (iii) 신선 공기, 고순도 산소 및 말레산 무수물 흡수기 오버헤드로부터 재순환된 부분적으로 배출된 공기의 혼합물을 사용하여 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 말레산 무수물의 흡수에 사용되는 유기 액체 용매가 프탈산 무수물 또는 태테프탈산 또는 이소프탈산 또는 태트라히드로프탈산 무수물 또는 헥사히드로프탈산 무수물의 디알킬 에스테르인 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 말레산 무수물의 흡수에 사용되는 유기 액체 용매가 디부틸 프탈레이트인 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 흡수 컬럼의 하부의 농후 용매 중의 말레산 무수물의 농도가 8 내지 24 중량%의 범위에 있는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 말레산 무수물 흡수 컬럼의 제 1 냉각 구획 (C1) 및 제 2 냉각 구획 (C2) 둘 다가 구조화된 패킹(structured packing) 또는 금속 격자판을 함유하는 것인 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 주요 흡수 구획 (Am)에서 사용된 트레이는, 고 분리 효율과 함께 낮은 액체 담지를 얻기 위해 계단형 트레이를 갖춘 트레이인 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 오버헤드 흡수 구획 (Af)에서 사용된 트레이가 매우 낮은 액체 담지 및 고 분리 효율을 얻기 위해 버블 컵 트레이(bubble cup tray)인 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 냉각, 가열 및 열 회수 목적을 위해 사용되는 열 교환기가, 교환기를 통과하는 액체에 함유된 말레산이 푸마르산으로 전환될 수도 있는 시간을 최소화하기 위해 콤팩트 평판 편형(compact plate fin) 또는 반 용접 평판형(semi welded plate) 교환기인 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡수 컬럼의 공급 구역 (F)로부터의 농축 유기 용매가 스트리핑 구획 (S)로 유입되기 전에 상기 진공 스트리퍼의 하부에서 제조된 고온 회박 용매로부터 열을 회수함으로써 예열(24)되고, 흡수 컬럼으로부터의 농후 용매에 함유된 말레산 무수물은 증류에 의해 분리되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 불활성 기체가 스트리핑 매질로서 공기 대신 사용되는 것인 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 a) 말레산 무수물 회수에서의 고효율, b) 말레산 및 푸마르산의 감소된 형성, c) 흡수기 및 다른 관련된 장비에서 고체 침전물의 형성 방지에 기인하는 감소된 유지보수를 특징으로 하는, 탄화수소, n-부탄 또는

벤젠의 촉매적 산화에 의해 생성된 기체로부터 말레산 무수물을 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원에 개시된 실시양태는 일반적으로, 적합한 촉매 상에서 분자 산소 및 보통 n-부탄이지만 몇몇 경우에는 벤젠이기도 한 탄화수소를 함유하는 혼합 기체를 반응시킴으로써 생성된 말레산 무수물을 회수하기 위한 방법 및 장비에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 실시양태는 유기 용매에서의 흡수에 의한 반응 혼합물 기체에 함유된 말레산 무수물의 회수에 관한 것이다.

### 배경기술

[0003] 말레산 무수물은 알카드 및 불포화 폴리에스테르 수지의 제조에 사용되는 중요한 원료이고 또한 부탄디올과 테트라히드로푸란의 화학 합성을 위한 다목적 중간체이다. 이는 관형 고정층(tubular fixed bed) 또는 유동층(fluid bed) 반응기에 함유된 바나듐-인-산소 (VPO) 촉매 상에서 탄화수소, 전형적으로는 n-부탄의 부분적 산화에 의해 제조된다. 2가지 형태의 반응기 모두에서 증기의 제조로 반응의 실질적인 발열 열이 제거된다.

[0004] 폭발의 위험을 감소시키기 위해, 반응으로부터의 방출 기체는 다른 구성성분, 주로 질소 및 잔류 산소, 및 산화부산물, 예컨대 일산화탄소 및 이산화탄소, 물, 아세트산, 아크릴산 및 다른 사소한 불순물과 함께 소량의 말레산 무수물, 즉 0.6 내지 1.2 부피%만을 전형적으로 함유한다.

[0005] 상업용 적용에 먼저 사용된 통상적인 방법에서는, 말레산 무수물은 산화 반응기로부터 배출되는 기체 흐름 내에 저농도로 존재하고, 적절한 냉각 및 몇몇 경우에는 부분적 농축 후에, 상용하는 말레산이 형성되는 물에서의 흡수에 의해 회수된다.

[0006] 통상적인 방법은 몇몇 중대한 결점, 예를 들어 푸마르산으로의 말레산의 전환에 기인하는 저 수율의 회수, 말레산/푸마르산으로의 모든 말레산 무수물의 수화 및 후속하는 무수물 형태로의 탈수로 인한 고 에너지 소비, 불연속적인 증기 수요, 고 인력 및 유지보수 요구 및 다량의 폐수 배출 생성을 갖는다.

[0007] 유기 용매의 사용과 함께 말레산 무수물의 흡수를 기반으로 하는 대안적인 방법이 제안되어 왔다.

[0008] 미국 특히 2,574,644가 말레산 무수물에 대한 선택적인 흡수제로서 유기 용매, 특히 디부틸-프탈레이트 (DBP)의 사용을 언급하는 첫 번째 출원으로 고려될 수 있다. 상기 특허는 저온에서 조차 용매에서의 말레산 무수물의 큰 용해도 덕분에, 온건한 조건의 온도 및 압력에서 조차 흡수 매질로서 DBP를 사용하는 컬럼에서 말레산 무수물이 회수될 수 있다고 교시한다. 이어서 말레산 무수물은 진공 조건 및 상승된 온도 하에서 스트리핑에 의해 용매로부터 제거된다.

[0009] 영국 특히 727,828 및 미국 특히 2,942,005가 말레산 무수물 및 프탈산 무수물 (두 무수물 모두)을 함유하는 혼합 기체로부터의 동시 흡수를 위한 디부틸 프탈레이트의 사용에 이어서 진공 스트리핑 및 분할 (영국 특히 727,828) 또는 결정화 (미국 특히 2,942,005)에 의한 생성물의 분리를 언급한다.

[0010] 영국 특히 763,339 및 영국 특히 768,551은 제어된 조건의 압력 및 온도에서 농후(rich) 용매가 2개의 후속하는 스트리핑 작업으로 처리되는 유기 용매 회수 시스템의 개선을 나타낸다.

[0011] 미국 특히 3,818,680은 5 내지 15개의 이론상 트레이를 갖고 65 내지 125 °C의 온도에서 작동하는 컬럼에서의 흡수 액체로서, 알케닐 또는 알킬 치환된 숙신산 무수물의 사용을 개시한다.

[0012] 미국 특히 3,891,680은 DBP보다 낮은 증기압을 가지면서 기체 세정 컬럼 및 진공 스트리퍼로부터 배출되는 용매의 캐리오버 손실(carryover loss)을 방지할 수 있는 디알킬 프탈레이트 에스테르의 사용을 기재한다. 바람직한 용매는 디헥실 오르토프탈레이트의 군에 존재한다.

[0013] 미국 특히 3,948,623은 흡수 컬럼으로 공급되는 유기 용매로의 흡수에 의해 기체 혼합물로부터 말레산 무수물을 분리하기 위한 방법에 관한 것이며, 여기서 상기 컬럼의 저부(lower part)로부터 배출되고 컬럼의 중간 구획에서 재순환된 재순환 용매 흐름의 냉각을 통해 흡수 열이 제거된다.

[0014] 미국 특히 4,071,540은 폴리메틸-벤조페논을 포함하는 액체 용매를 사용함으로써, 컬럼에서의 역류 접촉에 의한 말레산 무수물의 흡수를 개시한다.

[0015] 미국 특히 4,118,403은 흡수 액체로서 프탈레이트 에스테르, 바람직하게는 디부틸 프탈레이트의 추가 적용을 나타내며, 여기서 일정 양의 프탈산 무수물의 첨가는 진공 스트리퍼 하부에서의 온도의 더 나은 제어를 가능케 하여 디알킬 프탈레이트의 과도한 분해를 방지한다.

[0016] 미국 특히 4,314,946은 다른 군의 유기 용매, 구체적으로는 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산, 메틸 테트

라하드로프탈산 또는 메틸 헥사하드로프탈산의 디알킬 에스테르를 사용함으로써 반응 기체로부터 말레산 무수물을 회수하는 방법을 언급한다.

[0017] 유럽 특허 0459543은 농축(enriched) 흡수제로부터 흡수된 물의 실질적인 제거에 기인하는 말레산 및 푸마르산의 감소된 생성, 저습 기체를 사용하는 이의 스트리핑 또는 제올라이트를 포함하는 여러 형태의 수분 흡수제와 이를 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 유기 용매, 구체적으로는 디부틸 프탈레이트를 사용하여 말레산 무수물을 회수하는 개선된 방법을 개시한다.

[0018] 중국 특허 CN 1062344는 탄화수소의 촉매적 산화로부터 말레산 무수물을 회수하기 위한, 다른 형태의 유기 용매, 예컨데 프탈산 디옥틸 에스테르 또는 정제소(refinery)의 탈랍(dewaxed) 오일의 사용을 언급한다.

[0019] 또한, 일본 특허 JP5025154는 테트라하드로티오펜 1,1-디옥시드로 이루어진 또 다른 유기 용매의 사용을 교시한다.

[0020] 미국 특허 5,631,387, 6,093,835 및 6,921,830은 첫 번째로 수 세척하고, 두 번째로 수성 알칼리 용액을 사용하고, 세 번째로 부압 하에 증류함으로써 촉적된 중합체 불순물 및 다른 오염물질을 재순환 용매로부터 제거하는 것을 고려한다.

[0021] 미국 특허 출원 2009/0143601은 말레산 무수물의 제조에서 푸마르산 침전을 방지하는 방법을 나타내며, 여기서 유기 용매, 바람직하게는 프탈레이트 에스테르는 흡수 컬럼으로 재순환되기 전에 촉매적으로 수소화된다.

[0022] 특허 WO 2009/121735는 또한 냉각 또는 증발 농축에 의한 고체로서의 제어된 침전을 사용하여, 재순환 흡수제 액체에서 푸마르산을 분리하기 위한 방법을 언급한다.

[0023] 약 60년 동안 출원된 상기 언급된 특허의 대부분은, 매우 간단한 단위 조작으로 여겨지는, 유기 용매로의 말레산 무수물의 흡수 기술을 다루지 않는다.

[0024] 소수 예외는 하기와 같다:

[0025] - 미국 특허 3,948,623은 흡수 컬럼에서 적절한 온도 프로파일을 유지하기 위해, 컬럼의 상부로 보내지는 흡수제 액체의 냉각 (선행 기술 방법에서 수행된 것과 같은 것)이 충분치 않은 것으로 설명한다. 추가의 열 제거가 필요하다: 바람직하게는 컬럼의 저부에서 액체 흐름을 방출하고, 흐름을 냉각시키고, 그 후 생성된 냉각 흡수제를 컬럼으로 재순환시키면서, 흡수제의 냉각된 재순환 루프에 의해 열이 제거되어야 할 것이다.

[0026] - 미국 특허 4,314,946은 실시에 1 및 3 하에서, 흡수기 내부의 반응 기체를 60 내지 65 °C (이는 흡수기에서 방출되는 기체가 말레산 무수물의 효율적인 회수를 갖기 위해 적합한 온도를 나타냄)로 냉각시키기 위해, 흡수 컬럼은 기체 냉각기를 컬럼 사이에 갖는 연속하는 2개의 컬럼으로 분배되어야 함을 간략히 언급한다. 물론 이는 복잡하고 고가인 해법이다.

[0027] - 한편 유럽 특허 0459543은, 말레산 무수물이 농후 액체 흡수제로부터 회수되는 진공 스트리핑 컬럼으로 보내지기 전에 산화 반응 기체로부터 흡수되는 무시할 수 없는 양의 물을 함유하는 농축 액체 흡수제가 건조 단계를 거쳐야만 함을 설명한다.

[0028] 본 주제에서의 특허 참고문헌의 관심 부족에도 불구하고, 사실 유기 용매, 더욱 구체적으로는 디부틸 프탈레이트 (산업용 용도에서 가장 중요하고 혼한 유기 용매)에서의 흡수에 관련된 쟁점은 다소 복잡하며 몇몇 문제점 및 결점이 존재한다.

[0029] 첫 번째로, 유기 흡수제가 말레산 무수물에 대해 매우 선택적인 용매이고 다소 소수성 (DBP와 물 간의 상호 용해도는 매우 낮음)일지라도, 흡수기 내부에서 모든 동일한 온건한 수분 흡수가 발생한다. 디부틸프탈레이트에서의 수분 흡수는 액상의 말레산 무수물의 존재 하에 발생한다.

[0030] 상기 언급한 환경 하에서, DBP에서의 수분 흡수는 단순한 액체-증기 평형 규칙에 의해서만 제어되는 것은 아니다. 수성 접촉으로 인해 일부 또는 대부분의 말레산 무수물의 말레산으로의 전환이 초래됨이 기술분야에 공지되어 있다. 이 메카니즘에서, 일부 말레산의 푸마르산으로의 동시 이성질체화로 이루어지는 바람직하지 않은 부 반응이 또한 발생할 수 있다. 결론적으로 말레산 무수물/말레산의 존재 하에 DBP에서의 수분 흡수는 단지 온도 및 압력에만 의존하는 것은 아니다; 유사하게 중요한 변수는 2개의 구성성분이 접촉하는 시간이다.

[0031] 흡수된 물은 일부 말레산 무수물의 푸마르산으로의 전환, 즉 생성물의 손실을 초래할 뿐만 아니라, 플랜트의 컬럼, 용기, 열 교환기, 펌프 및 파이프 내벽의 내부에서 고체 푸마르산 (물 또는 유기 용매에서 매우 한정된 용

해도를 특징으로 함)의 침전을 촉진시킴을 인지하는 것이 중요하다. 물론 이러한 용해도는 온도에 의존하며, 값이 낮을수록 온도는 낮다.

[0032] 유기 용매에서의 말레산 무수물 흡수 기술의 두 번째 양태는 열 제거 시스템에 관한 것이다.

[0033] 산화 반응으로부터의 배출물은 400°C를 훨씬 초과한다. 이 반응 기체는 다른 구성성분, 주로 질소 및 잔류 산소, 특정 양의 전환되지 않은 n-부탄 및 산화 부산물, 예컨대 일산화탄소 및 이산화탄소, 물, 아세트산, 아크릴산 및 다른 소수 불순물과 함께 전형적으로 단지 소량의 말레산 무수물, 즉 0.6 내지 1.2 부피%를 함유한다. 말레산 무수물을 회수하기 위한 흡수 컬럼으로 도입되기 전에, 반응 생성물 기체는, 중간 압력 증기의 생성 및 관련된 보일러 공급수의 예열 (바람직하게는 200°C 미만이고, 어떤 식으로든지 산화 반응에서 생성되고 산화에 사용된 신선 공기에 함유된 물의 이슬점(초과함)과 함께, 하나 이상의 열 교환기로 보내진다. 일반적으로 이러한 온도는 130 내지 170°C 범위 내이다.

[0034] 결국 반응 기체는 매우 높은 유량 (단일 상업용 말레산 무수물 반응기의 경우 20,000 내지 160,000 Kg/h) 및 다소 높은 온도를 특징으로 한다. 이는 생성물의 효율적인 회수 수행을 위해 흡수기에서 제거될 열의 양이 매우 높음을 의미한다. 신선 용매의 열 용량은, 매우 거대하고 비경제적인 양을 사용하지 않는 한, 필요한 열 부하의 흡수에 충분하지 않다.

[0035] 선행기술에 포함되지 않는 세 번째 양태는 흡수 컬럼 내부의 유압(hydraulic)에 관한 것이다.

[0036] 이는 실제로 전형적인 기체/액체 접촉 장비를 나타내고, 여기서 기체 대 액체 부피 비는 극도로 높다. 이러한 형태의 컬럼 설계 기술에 숙련된 자는 고도의 흡수 효율에 도달하기가 어렵다는 것을 잘 알고 있다.

[0037] 네 번째 및 마지막 양태는 조합 흡수기/진공 스트리퍼를 언급한다. 사실 말레산 무수물 회수 컬럼의 상부로 보내지는 흡수 용매는 닫힌 루프에서 사용되고, 여기서 말레산 무수물은 매우 낮은 압력에서 작동된 재비등된 컬럼에서 농축 용매에 의해 제거된다. 이 스트리퍼의 낮은 압력에도 불구하고 200°C 초과 온도에서의 DBP의 분해 경향을 고려해 볼 때, 말레산 무수물을 스트리핑된 용매로부터 완전히 제거하는 것은 기본적으로 불가능하다. 이러한 불량 용매는 적절한 냉각 후 흡수 타워의 상부로 재순환된다. 이는 컬럼의 오버헤드 트레이에서 그 밑의 트레이로부터 배출되는 기체 (이 시점에서 실질적으로 말레산을 매우 낮은 함량으로 함유하거나 전혀 함유하지 않음)가 여전히 말레산 무수물을 함유하는 용매의 흐름과 다시 접촉함을 의미한다. 이러한 말레산 무수물이 용매로부터 부분적으로 스트리핑되어 배출되고 오버헤드 기체에서 손실되어 전형적으로 열 산화기로 보내지는 것은 논리적인 결과이다.

[0038] 기술 상황에 대한 최종 결과로서, 흡수기의 제거 효율이 높을 수 있을지라도 즉, 다수의 트레이를 사용하거나 다량의 용매를 사용하여도, 전체 회수 효율은 상기 기재된, 흡수기의 상부 트레이에서의 생성물 스트립-아웃(strip-out)에 의해 항상 제한된다.

[0039] 상기 기재된 4개의 요점에 따르면, 전체 회수 수율은 증가하고 푸마르산 침전의 형성은 감소하는, 유기 용매에서의 말레산 무수물의 흡수 컬럼에 대한 개선된 방법 및 장치에 대한 필요가 존재한다.

### 발명의 내용

[0040] 본 발명의 목적은 (i) 말레산 무수물 생성물의 고수율 회수, (ii) 말레산 및 푸마르산 부산물의 감소된 형성 및 (iii) 흡수 컬럼 및 플랜트의 다른 관련 장비에서의 고체 침전물 형성 방지에 기인하는 유지보수의 감소를 특징으로 하는, 기체 반응 혼합물로부터 말레산 무수물을 회수하기 위한 개선되고 효율적인 방법을 구체화하는 것이다.

[0041] 상기 목적은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다:

[0042] (a) 120 내지 200 °C의 온도에서, 흡수기가 공급 구역, 공급 구역 위에 배치된 흡수 구획 및 공급 구역 밑에 배치된 스트리핑 구획을 포함하는 흡수 컬럼으로 반응 기체 혼합물을 공급하는 단계.

[0043] (b) (i) 낮은 압력 강하 및 낮은 액체 체류시간을 가지며, 현열(sensible heat) 및 흡수열이 재순환 용매 흐름의 냉각을 통해 제거되고, 공급 구역 위에 위치하는 침니 트레이(chimney tray)로부터 배출되고, 제어된 온도의 냉각수에 의해 외부 열 교환기에서 냉각되고, 패킹 구획 위로 재순환되는 것인, 제 1 기체 냉각 구획, (ii) 유사한 특징 (제어된 온도의 냉각수를 사용하는 열 교환기를 통한 농후 용매 흐름의 재순환)을 갖고, 2개의 냉각 구획으로부터 제거된 총 열의 10 내지 30%를 제거하도록 고안된, 제 1 기체 냉각 구획 위의 제 2 기체 냉각 구획, (iii) 90°C 미만 온도의 반응 기체가 진공 하에 스트리핑된 유기 용매의 흐름과 접촉하지만 제어된 조건의

유량 및 온도 하에서 흡수 컬럼 상부 균처의 중간 트레이에 공급된 소량의 말레산 무수물을 여전히 함유하는 특별한 디자인의 트레이로 이루어진 주요 흡수 구획, (iv) 축적된 불순물 및 중합 타르를 제거하기 위해 탈염수가 사용되는 플랜트의 용매 세척 구획으로부터 오는 유기 용매 총 량의 전형적으로 10 내지 25%의 유기 용매의 작은 흐름 (이러한 용매 흐름은 임의의 말레산 무수물을 전혀 포함하지 않음)에 의해 극소량의 말레산 무수물을 함유하는 시점에서의 반응 기체가 추가로 세척되는 것인, 하나 이상의 특별한 디자인의 트레이로 이루어진 최종 흡수 구획으로 이루어진, 고 효율 컬럼의 흡수 구역에서의 반응 기체에 함유된 말레산 무수물을 회수하는 단계.

[0044] (c) 용매에 함유된 물의 일부를 증발에 의해 제거하고 말레산 및 특히 푸마르산의 형성을 최소화하기 위하여, 저습한 고온 공기 또는 고온 불활성 기체의 흐름에 의해 공급 구역으로부터 오는 농축 유기 용매를 스트리핑하는 단계. 본 발명의 혁신점 중 하나는 이 스트리퍼로서, 이는 특정 컬럼에서는 작동하지 않지만, 공급 및 흡수 구역인 다른 2개의 구획과 통합된 것이다. 공급 구역으로 보내지는 반응 기체 혼합물에 비해 매우 낮은 공기 유량을 고려할 경우, 이 스트리핑 구획은 훨씬 작은 크기를 가져야만 할 것이고, 따라서 낮은 액체 체류 시간 및 말레산의 이성질체 푸마르산으로의 낮은 전환을 보증할 것이다. 이러한 탈수 스트리핑 구획의 또 다른 혁신 점은 하기의 요점 (d) 하에 더욱 잘 기재된 바와 같이, 신선 공기 대신 재순환된 공기 흐름의 사용으로 이루어진다.

[0045] (d) 상기 요점 (c)에 기재된 바와 같이, 농후 용매의 탈수를 위해 탈염수로 세척되도록 계획된 유기 용매의 일부분에 함유된 소량의 말레산 무수물을 고온 공기의 흐름에 의해 스트리핑하고 스트리퍼 오버헤드로부터의 공기를 재사용 하는 단계.

[0046] 다른 양태 및 이점이 하기의 도면, 하기의 상세한 기재 및 첨부된 청구항으로부터 명확해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 개시내용 요점 (a), (b) 및 (c)의 요약에서 기재한 바와 같이, 반응 혼합물로부터 말레산 무수물을 회수하기 위한 흡수기-스트리퍼 컬럼의 개략한 공정 흐름도이다.

도 2는 개시내용 요점 (c) 및 (d)의 요약에서 기재한 바와 같이, 축적된 불순물을 제거하기 위한 용매의 수 세척을 포함하는 흡수기-스트리퍼 컬럼 사이의 통합의 개략한 공정 흐름도이다.

도 3은 수 세척될 희박(lean) 용매의 분획뿐만 아니라, 진공 스트리퍼로부터의 모든 희박 용매가 소량의 용해된 말레산 무수물을 회수하기 위해 공기 스트리퍼로 보내지는 통합의 변형이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 말레산 무수물 회수 컬럼의 개략도가 도 1에 개시된다.

[0049] 0.6 내지 1.2 부피% 농도의 말레산 무수물을 포함하는 130 내지 200 °C의 온도 및 130 내지 250 KPa의 압력의 냉각된 반응 기체 (1)이, 다른 구성성분, 주로 질소 및 잔류 산소, 산화 부산물, 예컨대 일산화탄소 및 이산화탄소, 물, 아세트산, 아크릴산 및 다른 소수 불순물과 함께, 선택적인 유기 용매에서의 흡수에 의한 액체 상 중 말레산 무수물의 회수를 위해, 흡수 컬럼 (21)의 공급 구역 "F"로 유입된다. 선택적인 유기 용매, 예컨대 디부틸 프탈레이트는 산업 용도로 널리 사용된다.

[0050] 용매의 2개의 분리된 다른 흐름이 본 목적을 위해 사용된다. 매우 고 순도 용매이고, 말레산 무수물을 함유하지 않으며, 총 용매 유량의 10 내지 25%를 나타내는 제 1 흐름 (2)는 컬럼의 오버헤드 트레이로 보내진다. 이러한 방식으로, 용매로부터 오버헤드 기체로의 말레산 무수물의 스트립-아웃은 보통 열 산화기로 보내지거나, 몇몇 경우에는, 적절한 수 세척 및 압축 후에 반응 구획으로 부분적으로 재순환되는데, 이는 단일 용매 공급을 갖는 흡수기의 일반적인 결점이고, 회피되거나 또는 적어도 최소화된다.

[0051] 하나의 단일 또는 매우 소수의 트레이는 매우 높은 기체/액체 비를 특징으로 하는 이 구획 "Af"에서 사용된다.

[0052] 효율적인 기체/액체 물질 전달을 보장하기 위해 패킹 (예컨대 링, 새들 등) 또는 구조화된 패킹(structured packing) (예컨대 고 분할 효율 과형 금속 판(hight fractionation efficiency corrugated metal plates))은 이 적용에 적합하지 않다.

[0053] 분할 트레이를 사용함으로써 더 나은 성능을 달성할 수 있다. 트레이의 군에서, 베블 컵 트레이(bubble cup tray)가 바람직한 형태이다.

[0054] 컬럼으로부터의 오버헤드 희박 기체 (4)는 실질적으로 말레산 무수물을 함유하지 않고 주로 불활성 기체, 소량

의 전환되지 않은 탄화수소 및 산화 부산물을 함유한다.

[0055] 이는 보통 잔류 탄화수소 및 일산화탄소의 완전한 전환을 위해 열 산화되도록 배치된다. 몇몇 경우에는, 전환되지 않은 n-부탄의 분획을 회수하기 위해 회박 기체의 일부분이 반응기로 재순환된다. 또한 기체 재순환 방법의 사용에서, 공기 압축기를 부식 위험으로부터 방지하기 위해, 반응기로 재순환될 기체가 수 세척 수행, 및 말레산 무수물의 실질적인 제거를 필요로 하기 때문에, 재순환 기체 중 말레산 무수물의 존재 가능성은 총 손실로 여겨져야 한다.

[0056] 본 발명의 양태 중 하나인 본 개선점은 통상의 공기 1회 통과(once-through) 방법 및 기체 재순환 방법 둘 다에 이점으로 적용될 수 있다.

[0057] 회박 기체의 조건은 60 내지 75 °C의 온도 및 약 110 내지 200 Kpa의 압력이다. 저온이 생성물의 회수를 촉진 시킨다 할지라도, 하기 2개의 한계를 갖는 이러한 온도는 독립 변수로서 고려되지 말아야 할 것이다: (i) 해로운 결과를 갖는 컬럼 내부 물의 막대한 응축을 피하는 것은 물 이슬점에 도달할 수 없고 (ii) 저온은 말레산 무수물로에서의 푸마르산의 용해도를 감소시키고 고체 침전물의 형성을 초래할 수 있다.

[0058] 위쪽(upper) 흡수 구역 "Af" 밑에는, 주요 흡수 구역 "Am"이 총 용매 유량의 75 내지 90%를 차지하는 주요 용매 흐름을 나타내는 흐름 (3)의 유입구 밑 트레이 컬럼으로서 도 1에 도시된다. 이 구획에서 조차 트레이가 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹보다 바람직하다. 이 구획에서 조차 버블 컵 트레이가 사용될 수 있다. 균일한 액체 분배 및 낮은 체류 시간을 위해 설계된 특별한 디자인의 벨브 또는 시브 트레이가 바람직하다.

[0059] 상기 언급한 바와 같이, 컬럼 내부의 온도는 자유 변수(free variable)가 아니다. 달리 말하면, 제어된 온도의 냉각수를 사용한 용매 (3)의 냉각을 제공하고 과도한 저온을 항상 피함으로써 용매 (3)의 유입 온도는 엄격히 제어되어야 할 것이다.

[0060] 흡수 구획 "Am" 밑에서, 도 1은 냉각 구획을 나타내는 2개의 패킹 구역 (C1 및 C2)을 도시한다.

[0061] 흐름 1 근처 공급 구역 "F"로부터 출발하여, 현열 및 흡수열이 재순환 용매 흐름의 냉각을 통해 제거되고, 공급 구역 위에 위치하는 침니 트레이로부터 배출되고, 제어된 온도의 냉각수에 의해 외부 열 교환기 (23)에서 냉각되고, 패킹 구획 위로 재순환 (흐름 8)되는 제 1 기체 냉각 구획 "C1"이 존재한다. 이 구획에서 반응 기체의 온도는 130 내지 200°C에서 70 내지 85°C로 감소하고 대개 절반 초과의 말레산 무수물이 기체 상에서 액체 상으로 이동된다. 물론 전체 열의 대부분은 이 구획으로부터 제거된다. 위쪽 흡수 구획과는 반대로, 액체 유량은 순환 펌프의 능력에 의해 좌우된다. 따라서 액체/기체 비는 컬럼의 위쪽 부분에서의 비보다 훨씬 높다. 낮은 압력 강하 및 낮은 액체 체류 시간을 갖는 내부 구조물이 사용된다. 높은 열 전달 능력을 갖는 구조화된 패킹 또는 금속 격자판이 바람직한 형태이다.

[0062] 이 구역에서 조차 액체 체류 시간을 최소화하는 것이 중요하다. 외부 열 교환기 (23)에 대하여, 전통적인 쉘 앤 튜브 교환기보다 콤팩트 평판 펀형(compact plate fin) 또는 반 용접 판형(semi welded plate) 교환기의 사용이 바람직하다.

[0063] 동일한 고려사항이 도 1에 도시된 제 2 냉각 구획 "C2"에 대해 원칙적으로 유효하다.

[0064] 여기서 소수 분획의 현열 및 흡수열이 재순환 용매 흐름의 냉각을 통해 제거되고, 침니 트레이로부터 배출되고, 제어된 온도의 냉각수에 의해 외부 열 교환기 (22)에서 냉각되고, 패킹 구획 위로 재순환 (흐름 7)된다. 이 구획에서 반응 기체의 온도는 약 60 내지 75 °C 까지 감소한다. 또한 높은 열 전달 능력을 갖는 구조화된 패킹 또는 금속 격자판이 이 구획에서 바람직한 형태이고, 외부 열 교환기 (22)에 대해서는, 전통적인 쉘 앤 튜브 교환기보다 콤팩트 평판 펀형 또는 반 용접 판형 교환기의 사용이 바람직하다.

[0065] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 미국 특허 3,948,623에 기재된 바와 같이, 단일 냉각 구획보다 이중 냉각 구획의 사용이 2가지 이점을 제공한다: 첫 번째는 전체 회수 효율이 어느 정도 우수하고, 두 번째는 높은 회수 효율에 도달하고 유지보수 시간 및 비용을 감소시키기 위해 가장 중요한 온도 프로파일의 제어가 훨씬 쉬워진다는 점이다. 이미 언급한 바와 같이, 흡수기 내부의 너무 높은 온도는 불량한 말레산 무수물 흡수 및 말레산의 푸마르산으로의 높아진 이성질체화 비율을 초래하는 반면에, 너무 낮은 온도는 고체 침전의 형성을 야기한다.

[0066] 컬럼의 마지막 구획은 공급 구역 "F" 밑의 하부 구역 "S"이고, 여기서 증발에 의해 반응 기체로부터의 용매에서 흡수된 물의 일부분을 제거하고 컬럼 (21)의 하부로부터 생성된 농후 용매 (6)에서의 말레산 및 특히 푸마르산의 함량을 최소화하기 위해, 위의 공급 구역으로부터 오며 반응 기체로부터 회수한 말레산 무수물의 대부분을

함유하는 농축 유기 용매 (9)가 고온 공기 (5)의 흐름에 의해 스트리핑된다.

[0067] 물 스트리핑이 온도에 의해 향상되기 때문에, 가열 매질로서 저압 증기를 사용하는 외부 열 교환기 (24)는 100 내지 130°C의 온도를 유지하도록 제공한다.

[0068] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 가열은 예를 들어 진공 스트리퍼로부터 오는 고온 희박 용매로부터의 열을 회수함으로써 증기보다 열 회수에 의해 생성될 수 있다.

[0069] 교환기를 통과하는 액체에 함유된 말레산이 푸마르산으로 전환될 수 있는 시간을 최소화하기 위해, 전통적인 쉘 앤 튜브 교환기보다 콤팩트 평판 편형 또는 반 용접 편형 교환기의 사용이 바람직하다.

[0070] 통상적인 시브 또는 벨브 트레이, 또는 고 효율 구조화된 패킹이 둘 다 이 구획 (S)에서 사용될 수 있다. 실제로 패킹에 비해 트레이의 더 높은 압력 강하는, 이 구획을 반응 기체 공급 점 밑에 두면서, 반응 시스템의 공기 압축기에 의해 소모된 에너지에 영향을 미치지 않는다.

[0071] 본 발명은 말레산 무수물 중 풍부화된 용매로부터 물을 제거하는 주제에 대하여 기준의 유럽 특허 EP0459543에 비해 다른 혁신점을 소개한다.

[0072] 첫 번째, 물 스트리핑은 특정 컬럼에서는 작동하지 않지만, 흡수기의 다른 구획과 통합된다; 위쪽 냉각 및 흡수 구획에 비해 훨씬 작은 크기의 이 스트리핑 구획과 함께 더욱 간결하고 간단한 배열은 공급 구역으로 보내지는 반응 기체 혼합물에 비해 훨씬 낮은 공기 유량으로 인해 낮은 액체 체류 시간을 보장하고 따라서 말레산의 이성질체 푸마르산으로의 낮은 전환을 보장한다.

[0073] 첨부된 도 2를 참고로 하면, 본 발명에서 소개된 탈수 스트리핑의 또 다른 혁신점은 신선 공기 대신 재순환된 공기 흐름 (10)의 사용으로 이루어진다. 더욱 구체적으로는, 도 2에 도시된 바와 같이, 흐름 (14)는 진공 스트리퍼로부터 오는 희박 용매를 나타내며, 여기서 말레산 무수물은 부압 조건에서 작동되는 종류 컬럼에서의 유기 용매로부터 분리된다. 진공 컬럼 하부에서의 온도를 용매, 전형적으로는 디부틸-프탈레이트의 분해 온도 미만으로 제한할 필요가 있기 때문에, 이러한 용매는 여전히 한정된 일정 양, 0.2 내지 1 중량%의 말레산 무수물을 함유한다.

[0074] 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 흐름 (3)으로 나타낸 희박 용매의 대부분은 제어된 온도에서의 적절한 냉각 후에 흡수기 (21)로 직접 재순환될 수 있는 반면, 흐름 (15)로 나타낸 특정 부분은 적합한 폐수 처리 장치로 배치된 수성 흐름 (12)에 용해성인 축적된 불순물 및 타르를 제거하기 위해 수 세척 처리 (26)을 받아야 할 것이다. 흐름 (13)의 신선수는 세척에 사용된다. 불행히도 선행기술에서는 이 수 세척이 용매로부터 상기 언급한 소량의 말레산 무수물 (이는 생성물의 순(net) 손실 및 폐수 처리 플랜트에 대한 추가의 유기물 부하를 나타내는 말산으로 변환됨)을 또한 제거한다.

[0075] 본 발명의 방법에서, 용매 흐름 (15)은 세척 처리 (26)으로 유입되기 전에 간단하고 비교적 작은 크기의 컬럼 (25)에서 공기로 스트리핑되어, 그렇지 않으면 수 세척 단계 동안 손실될 양의 말레산 무수물을 회수한다.

[0076] 스트리핑 공기 (5)는 말레산 무수물을 흡수기 (21)의 하부에서 농후 용매를 탈수하는데 필요한 것과 동일한 유량을 가질 것이다. 일정 소량의 말레산 무수물 및 유기 용매와 함께 주로 공기로 이루어진, 스트리퍼로부터의 오버헤드 증기 (10)은 말레산 무수물을 흡수기의 하부로 보내지고, 여기서 연행 유기 화합물은 둘 다 농후 용매에서 회수된다. 이 혁신적인 해법은 연속으로 2개의 서비스 (희박 용매로부터 말레산 무수물을 회수하는 첫 번째, 농후 용매로부터 물을 제거하는 두 번째)에서 동일 양의 스트리핑 공기를 사용하여 이 방식으로 이러한 공기 흐름의 압축에 관련된 비용을 감소시킬 수 있게끔 한다.

[0077] 말레산 무수물 회수를 향상시키기 위해서, 스트리퍼 (25)는 고온에서 작동되고, 180 내지 200°C에서 작동되어 진공 스트리퍼로부터 희박용매를 직접 컬럼에 공급한다.

[0078] 스트리퍼 (25)의 상부로부터 오는 농축 공기 (10)은 희박 용매 (15)의 유입 온도에 이르는 온도이고, 따라서 농후 용매를 탈수하는데 사용되는 공기의 온도를 증가시키기 위한 특정 열 교환기를 필요로 하지 않는다.

[0079] 물론 스트리퍼 (25)로부터의 하부 흐름 (11)은 또한 다소 고온이고, 따라서 수 세척 구획 (26)으로 유입되기 전에 특정 교환기 (도 2의 개략도에는 도시되지 않음)에서 냉각되어야 할 것이다.

[0080] 최종적으로 도 3은 상기 기재한 방법의 변형을 도시하며, 여기서 진공 스트리퍼로부터의 전체 희박 용매 (14)는 공기 스트리퍼 (25)로 공급된다. 그 후, 여기서부터 하부 흐름 (16)은 2개의 부분 (흡수기 (21)로 재순환되는 흐름 (3) 및 수 세척 구획 (26)으로 보내지는 흐름 (11))으로 분배된다. 개선점은 흡수 컬럼 (21)의 오버헤드

흐름 (4)에서 순실된 말레산 무수물의 양의 소량 감소에 기인하는 더욱 향상된 말레산 무수물의 전반적인 회수로 이루어진다.

[0081] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 매우 상세히 설명되지만, 이 실시예는 본 발명 자체 또는 그것이 실행될 수 있는 방식의 범위를 한정하는 것으로 이해되지는 않아야 할 것이다.

[0082] 실시예

[0083] 20,000 MT/Y 말레산 무수물 제조 플랜트에서, 증발된 고순도 n-부탄의 흐름을 압축 공기의 흐름과 혼합하고, 사이언티픽 디자인 컴퍼니 인크. (Scientific Design Company Inc.)에 의해 제조된 VPO 촉매 형태 SynDane 3100을 포함하는 약 18000개의 수직 관을 갖는 관형 반응기로 도입하였다.

[0084] 말레산 무수물 흡수 컬럼의 오버헤드로부터 공기 압축기의 흡입부로 부분적 기체를 재순환하는 조건 하에, 반응기의 관 내부에서 전환되지 않은 n-부탄의 분획을 회수하면서 반응을 수행하였다. 약 400 °C에서 반응기로부터의 배출 기체를 2개의 열 교환기에서 연속으로 적절히 냉각한 후, 표 I에 나타낸 조건 하에 플랜트의 회수 구획으로 공급하였다.

표 I - 참고 반응기 배출물

유량, Kg/hr	79000
조성, %	
질소	74.9
산소	14.3
물	7.8
일산화탄소	0.9
이산화탄소	0.84
n-부탄	0.3
말레산 무수물	0.94
아세트산	0.01
아크릴산	0.01
온도, °C	170
압력, KPa g	0.6

[0086]

[0087]

[0088] 유기 용매, 구체적으로는 디부틸 프탈레이트를 사용한 말레산 무수물 회수를 입증하는 것에 관한 하기의 실시예는 모델 세트-업을 사용하고 시범 및 산업 플랜트에서의 실험적 시험을 통해 시험된 컴퓨터 시뮬레이션의 결과이다.

[0089] 비교 예 1 내지 6

[0090] 반응으로부터의 배출물을 하부 트레이 밑에 12개의 이론상 트레이를 갖는 간단한 흡수 컬럼으로 도입하였다. 적절한 냉각 후에 진공 스트리퍼로부터 오는 회박 디부틸 프탈레이트를 상부 트레이에 공급하였다.

[0091] 본 발명에서 기재된 바와 같이, 효율적인 방법에서 통상적으로 사용되는 용매 유량, 즉 10 내지 20 중량%의 농후 용매 중 말레산 무수물 농도에 상응하는 유량에서 흡수기는 냉각 부족으로 인해 매우 비효율적인 것으로 입증되었다. 따라서 증가된 용매 유량을 갖지만 여전히 컬럼 냉각을 하지 않는 다른 실험이 수행되었다. 관련된 결과를 표 II에 나타낸다.

표 II - 냉각 흡수제 없음

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
용매 유량, Kg/hr	15000	30000	40000	50000	60000	70000
흡수기 온도 프로파일, °C						
- 상부	130	107	102	95	85	73
- 하부	160	155	146	141	140	138
흡수된 MAN의 %	8.8	9.3	45.5	73.7	94.5	99.6
흡수된 물의 %	0.6	1.1	1.7	2.4	2.9	3.4

[0093] [0094] 상기 데이터로부터, 흡수 컬럼의 어떤 냉각 없이 반응 기체에 존재하는 말레산 무수물 (MAN) 양의 10배를 초과하지 않는 합리적인 양의 용매를 사용하면, 시스템의 효율이 극도로 낮음이 명확하다. 90% 초과의 흡수 효율을 도달하기 위해, 용매의 양은 적어도 시스템에 공급되는 MAN 양의 50배 초과까지 실질적으로 증가해야 할 것이다. 이와 같이 거대한 양의 용매 순환의 사용은 2가지 자명한 결점을 갖는다:

[0095] - 용매를 순환시키는 펌핑 에너지 및 특히 MAN을 용매로부터 분리하기 위한 진공 하의 스트리핑 조건으로 이의 온도를 증가시키기 위해 필요한 가열 에너지 들 다에 기인하는 고 에너지 비용

[0096] - 용매에 의해 흡수된 물의 양이 용매 유량 증가에 비례하는 것보다 더 증가한다: 이는 흡수기 및 시스템의 다른 장비 및 파이프 내부에서 말레산 및 푸마르산으로 수화된 MAN의 양이 또한 극적으로 증가하여, 순 회수 수율을 감소시키고 유지보수 업무를 증가시킴을 의미한다.

#### 실시예 7

[0097] [0098] 흡수 컬럼에 단일 냉각 시스템을 공급하였다. 흡수 구획은 여전히 12개의 이론상 트레이를 가졌고, 신선 고온 공기에 의한 물 스트리핑을 위해 하부에 추가 2개의 트레이를 가졌다. 용매 유량은 실시예 1과 동일하게 15000 Kg/hr 였다.

[0099] 본 발명에 따라, 희박 용매를 2개의 부분으로 분배하였다: 총량의 약 15%이며 말레산 무수물을 함유하지 않는 부분을 상부 트레이로 공급한 반면, 1 중량% 미만의 말레산 무수물을 함유하는 나머지 85%를 상부로부터 2번째 트레이에 공급하였다.

표 II - 단일 냉각 흡수기

용매 유량, Kg/hr	15000
흡수기 온도 프로파일, °C	
- 상부	79
- 공급 구역	86
- 하부	129
제거된 열, MW	2.9
흡수된 MAN의 %	99.1
흡수된 물의 %	0.9

#### 본 발명의 실시예 8

[0100] [0101] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 흡수 컬럼에 이중 냉각 시스템을 공급하였다. 흡수 구획은 여전히 12개의 이론상 트레이를 가졌고 신선 고온 공기에 의한 물 스트리핑을 위해 하부에 추가 2개의 트레이를 가졌다. 또한 희박 용매 분배는 실시예 7에 기재된 바와 동일하였다. 용매 유량은 실시예 1 및 실시예 7과 동일하게 15000 Kg/hr 였다.

표 III - 이중 냉각 흡수기

용매 유량, Kg/hr	15000
흡수기 온도 프로파일, °C	
- 상부	68
- 공급 구역	86
- 하부	128
제거된 열 (총), MW	2.9
흡수된 MAN의 %	99.8
흡수된 물의 %	0.9

[0105]

[0106] 이 실시예 8은 본 발명의 조건의 이중 냉각 시스템 하에 컬럼으로부터 제거된 총 열이 실시예 7에 나타낸 단일 냉각 시스템과 동일하다 할지라도, MAN 흡수에서의 효율이 99.1%에서 99.8%로 증가함을 보여준다.

## 본 발명의 실시예 9

[0108] 흡수 컬럼에 이중 냉각 시스템을 공급하였다. 흡수 구획은 여전히 12개의 이론상 트레이를 가졌고 고온 공기에 의한 물 스트리핑을 위해 하부에 추가 2개의 트레이를 가졌다. 또한 희박 용매 분배는 실시예 7에 기재된 바와 동일하였다. 용매 유량은 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 8과 동일하게 15000 Kg/hr였다.

[0109] 실시예 9는 도 3에 기재된 방법 (여기서, 탈수 스트리핑은 신선 공기보다 공기 스트리퍼 상부로부터 오는 재순환된 공기 흐름을 사용함)의 변형을 나타내며, 여기서 진공 스트리퍼로부터의 전체 희박 용매는 이에 함유된 말레산 무수물을 회수하도록 상부 트레이로 공급된다.

표 IV - 이중 냉각 흡수기 및 재순환된 스트리핑 공기의 사용

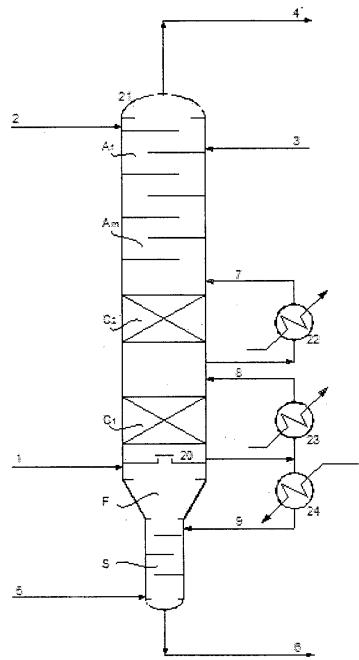
용매 유량, Kg/hr	15000
흡수기 온도 프로파일, °C	
- 상부	68
- 공급 구역	86
- 하부	133
제거된 열 (총), MW	3.2
흡수된 MAN의 %	99.9
흡수된 물의 %	0.7

[0111]

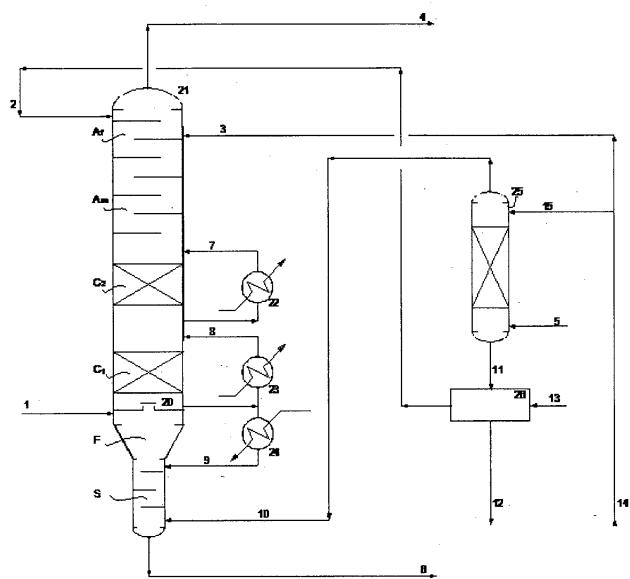
[0112] 이 실시예 9는, 희박 용매에 함유된 말레산 무수물의 스트리핑 및 도 3에 도시된 스트리핑 공기의 이중 사용과 함께 본 발명의 조건의 이중 냉각 시스템 하에, MAN 흡수에서의 효율이 99.9%로 증가할 뿐만 아니라, 말레산 및 푸마르산의 낮아진 형성과 함께 용매에 흡수된 물이 감소함 (용매에 흡수된 물의 양/기체 공급에서 물의 양의 비는 0.007임)을 보여준다.

## 도면

## 도면1



## 도면2



도면3

