

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124956 A2

- (51) 국제특허분류:
C07C 51/42 (2006.01) C07B 33/00 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001784
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 12일 (12.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0021818 2011년 3월 11일 (11.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **백세원 (BAEK, Se-Won)** [KR/KR]; 대전 유성구 어은동 한빛아파트 118동 1103호, 305-755 Daejeon (KR). **김현규 (KIM, Hyun-Kyu)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 신동아파밀리에 501동 1603호, 305-745 Daejeon (KR). **조동현 (CHO, Dong-Hyun)** [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 현대아파트 103동 1004호, 305-340 Daejeon (KR). **고준석 (KO, Jun-Seok)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 304호, 305-761 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

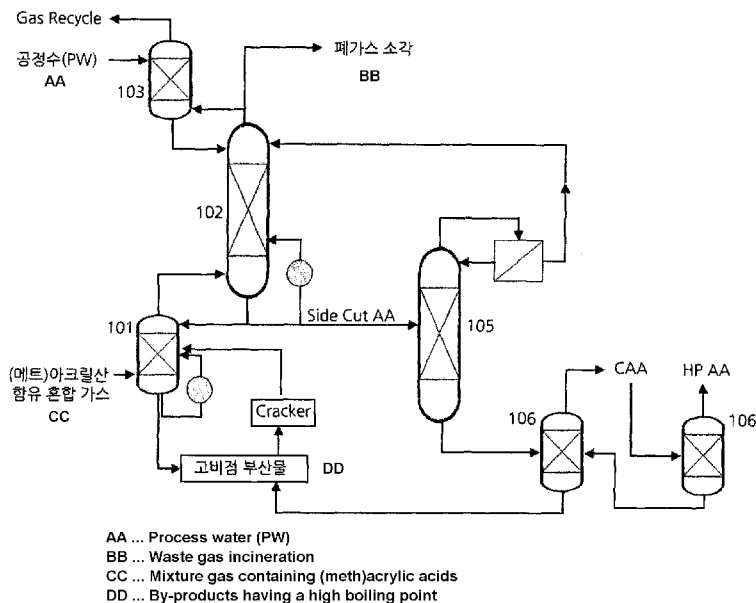
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR CONTINUOUSLY RECOVERING (METH)ACRYLIC ACIDS

(54) 발명의 명칭 : (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 회수 장치

【도 3】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for continuously recovering (meth)acrylic acids and to an apparatus used in the method. More particularly, the present invention relates to a method and apparatus for continuously recovering (meth)acrylic acids, wherein the method comprises the following steps: performing vapor phase oxidation on one or more compounds selected from a group consisting of propane, propylene, butane, i-butylene, t-butylene and (meth)acrolein in the presence of a catalyst so as to obtain a mixture gas containing (meth)acrylic acids; quenching the mixture gas containing the (meth)acrylic acids so as to remove by-products having a high boiling point from said mixture gas containing the (meth)acrylic acids; contacting the mixture gas which contains the (meth)acrylic acids and from which the by-products having a high boiling point have been removed with water or an aqueous solution so as to obtain an aqueous solution containing (meth)acrylic acids; and refining the aqueous solution containing the (meth)acrylic acids so as to obtain (meth)acrylic acids. The method for continuously recovering (meth)acrylic acids according to the present invention may significantly reduce energy consumption, and thus

may enable the continuous recovery of highly pure (meth)acrylic acids with superior production efficiency as compared to conventional recovery methods.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 상기 방법에 이용되는 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 획득하는 단계; 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계; 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 획득하는 단계; 및 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 획득하는 단계를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 회수 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 에너지 사용량을 획기적으로 절감할 수 있어, 이전의 회수 방법들에 비하여 보다 우수한 생산 효율로 고순도의 (메트)아크릴산을 연속 회수할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

(메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 회수 장치

5

【기술분야】

본 발명은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 상기 연속 회수 방법에 이용되는 장치에 관한 것이다.

10 【배경기술】

(메트)아크릴산은 일반적으로 프로판, 프로필렌, (메트)아크롤레인 등의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시키는 방법으로 제조된다. 예를 들면, 반응기 내에 적절한 촉매의 존재 하에서 프로판, 프로필렌 등은 기상 산화 반응에 의해 (메트)아크롤레인을 거쳐 (메트)아크릴산으로 전환되고, 15 반응기 후단에서 (메트)아크릴산, 미반응 프로판 또는 프로필렌, (메트)아크롤레인, 불활성 가스, 이산화탄소, 수증기 및 상기 반응에 의한 각종 유기 부산물(초산, 고비점 부산물 등)을 포함하는 반응 생성물 혼합 가스가 얻어진다.

도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 반응 생성물 혼합 가스는 20 흡수탑(102)에서 물과 접촉하는데, 그 중 용해성 가스는 물과 함께 (메트)아크릴산 수용액으로 얻어지며, 비용해성 가스는 흡수탑 상부로 배출되어 상기 기상 산화 반응기로 재순환되거나, 소각로를 통해 무해한 가스로 전환되어 배출된다.

또한, 상기 (메트)아크릴산 수용액은 물 분리탑인 증류탑(105)에 25 공급되어 증류탑 하부로 고농도의 (메트)아크릴산이 수득된다. 상기 증류탑(105)에서는 주로 물과 공비할 수 있는 용매를 사용하여 물을 분리해내는 공비 증류법이 이용된다. 이때, 공비용매의 선정에 따라 후단의 분리컬럼의 운전법, 증류탑에서 분리된 물의 처리 방법 등이 크게 달라진다.

예를 들어, 상기 증류탑(105)의 공비용매로 메틸이소부틸케톤(MIBK)과 30 같은 친수성 공비용매를 사용할 경우 초산을 공비 제거하기 어려워

증류탑(105)에서는 물만 제거되고, 증류탑(105) 하부로 다량의 초산이 함유된 (메트)아크릴산이 회수된다. 따라서, 초산을 제거하기 위해서는 저비점 분리탑(107)과 초산 분리탑(109)이 필요하게 되며, 최종적으로 고비점 분리탑(108)을 거쳐 조(crude) (메트)아크릴산을 회수하게 된다.

- 5 또 다른 예를 들면, 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 증류탑(105)의 공비용매로 톨루엔과 같은 소수성 공비용매를 사용할 경우 공정의 주요 부산물인 초산이 물과 함께 공비되어 한번에 회수된다. 그에 따라 도 1에서의 저비점 분리탑(107) 및 초산 분리탑(109)의 정제 단계를 생략할 수 있으며, 증류탑(105) 하부에서 고비점 부산물과 함께 거의 순수한 (메트)아크릴산이 얻어지고, 이후 정제 단계는 고비점 부산물을 제거하는 고비점 분리탑(108)을 거치면 조 (메트)아크릴산을 회수할 수 있다.

- 15 특히, 본 발명의 발명자들은 대한민국 공개특허 제2009-0041355호를 통해, 증류탑(105)에서 소수성 공비용매를 사용할 경우 증류탑(105) 상부로 발생하게 되는 초산 함유 폐수를 (메트)아크릴산 흡수탑(102)으로 순환시켜 재사용함으로써, 폐수량을 줄이고 반응기의 유기물 유입을 효과적으로 억제하는 방법을 제안한 바 있다.

- 20 다만, 상기와 같이 방법은 소수성 공비용매를 사용함으로써 이후의 정제 단계를 간소화하는 효과를 얻을 수 있지만, 여전히 고온의 (메트)아크릴산 함유 가스를 냉각 흡수하고 다시 증류해야 하며, 이후 정제 단계에서 고비점 증류탑(108)을 운전해야 한다. 그에 따라 전체 공정의 에너지 소모량이 증가하게 되고, 고비점 부산물로 인해 촉발되는 증류탑(105) 내의 고분자 생성 등의 문제점이 여전히 존재한다.

【발명의 내용】

- 25 【해결하려는 과제】

이에 본 발명은 이전의 회수 방법에 비하여 전체 공정의 에너지 소모량을 줄일 수 있으면서도, 증류탑을 보다 안정적으로 운전할 수 있고, 우수한 생산 효율로 고순도의 (메트)아크릴산을 연속하여 회수할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

- 30 또한, 본 발명은 상기 (메트)아크릴산의 연속 회수를 위한 장치를

제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면,

- 5 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 수득하는 단계;
- 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계;
- 10 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계; 및
- 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계
- 를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법이 제공된다.
- 15 여기서, 상기 기상 산화 반응을 통해 수득한 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스의 온도는 150 내지 250 °C일 수 있다.
- 또한 본 발명에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하는 것은 압력 1 내지 1.5 bar 및 상부 온도 70 내지 150 °C인 급냉탑에서 수행될 수 있으며; 이때 상기 급냉탑의 하부로 고비점 부산물이
- 20 배출되고, 상기 급냉탑의 상부로 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스가 배출될 수 있다.
- 그리고, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 상기 급냉탑에 공급되어, 상기 급냉탑의 하부 재순환액과 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액에 의해 급냉될 수 있다.
- 25 한편 본 발명에 따르면, 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시키는 단계는 압력 1 내지 1.5 bar 및 상부 온도 50 내지 70 °C인 (메트)아크릴산 흡수탑에서 수행될 수 있으며; 이때 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부로 (메트)아크릴산 함유 수용액이
- 배출되고, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 (메트)아크릴산이 탈기된
- 30 비응축성 가스가 배출될 수 있다.

상기 단계에서 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액은 농도 40 내지 90 중량%의 (메트)아크릴산을 포함할 수 있다.

또한, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부로 배출되는 (메트)아크릴산 함유 수용액의 5 내지 80 중량%를 상기 급냉탑의 상부로 공급하고, 잔부를
5 상기 정제 단계로 공급할 수 있다.

한편, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 배출되는 비응축성 가스를 물과 접촉시켜, 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

여기서, 상기 비응축성 가스를 물과 접촉시키는 단계는 압력 1 내지
10 1.5 bar 및 상부 온도 50 내지 70 °C인 초산 흡수탑에서 수행될 수 있으며; 이때 상기 초산 흡수탑의 하부로 배출되는 초산 수용액을 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 재순환시키고, 상기 초산 흡수탑의 상부 배출물을 상기 기상 산화 반응 단계에 재순환시킬 수 있다.

한편, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액의 정제는 소수성 공비용매가
15 공급되는 증류탑에서 수행될 수 있으며; 이때 상기 증류탑의 하부로 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되고, 상기 증류탑의 상부로 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액이 회수될 수 있다.

또한, 상기 소수성 공비용매는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene),
자일렌(xylene), N-헵탄(N-heptane), 사이클로헵탄(cycloheptane),
20 사이클로헵텐(cycloheptene), 1-헵텐(1-heptene), 에틸-벤젠(ethyl-benzene),
메틸-사이클로헥산(methyl-cyclohexane), N-부틸아세테이트(N-butyl acetate),
이소부틸아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸아크릴레이트(isobutyl acrylate),
2-메틸-1-헵텐(2-methyl-1-heptene), 6-메틸-1-헵텐(6-methyl-1-heptene),
4-메틸-1-헵텐(4-methyl-1-heptene), 2-에틸-1-헥센(2-ethyl-1-hexene),
25 에틸사이클로펜탄(ethylcyclopentane), 2-메틸-1-헥센(2-methyl-1-hexene),
2,3-디메틸펜탄(2,3-dimethylpentane), 5-메틸-1-헥센(5-methyl-1-hexene) 및
이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종
이상일 수 있다.

또한, 상기 증류탑의 상부로 회수되는 공비용매, 물 및 초산을
30 포함하는 배출액 중 물층에 포함되는 초산의 농도는 1 내지 50 중량%일 수

있다.

또한, 상기 증류탑의 상부로 회수되는 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액을 용매 분리탑에 공급하여 공비용매층 및 초산 수용액층으로 분리하고; 상기 공비용매층을 상기 증류탑 상부로 재순환시키고, 상기 초산 수용액층을 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시키는 단계로 재순환시킬 수 있다.

또한, 상기 증류탑의 하부 배출액은 물 및 초산을 1 중량% 미만으로 포함하고, 공비용매를 500 ppm 미만으로 포함될 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 상기 증류탑의 하부 배출액을 결정화하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

또한, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시키는 단계 및 상기 증류탑의 하부 배출액을 결정화하는 단계에서 각각 회수되는 고비점 부산물을 열분해하여 (메트)아크릴산을 회수하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

이때, 상기 고비점 부산물의 열분해 단계에서 회수된 (메트)아크릴산을 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시키는 단계로 재순환시킬 수 있다.

한편, 본 발명에 따르면,

프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 제조하는 기상 산화 반응기;

상기 기상 산화 반응기에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시켜, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 급냉탑;

상기 급냉탑에서 공급되는 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 (메트)아크릴산 흡수탑; 및

상기 (메트)아크릴산 흡수탑에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 증류탑

을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치가 제공된다.

여기서, 상기 급냉탑은 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부에 연결되어
5 일체화된 것일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 에너지 사용량을 획기적으로 절감할 수 있어, 이전의 회수 방법들에 비하여 보다 우수한 생산
10 효율로 고순도의 (메트)아크릴산을 연속적으로 회수할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 및 도 2는 종래에 일반적으로 이용되어 온 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법을 모식적으로 나타낸 공정도이다.

15 도 3 및 도 4는 본 발명의 구현예들에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법을 모식적으로 나타낸 공정도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

한편, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 몇 가지
20 용어들은 다음과 같은 의미로 정의된다.

먼저, '(메트)아크릴산'이라 함은 아크릴산(acrylic acid) 및/또는 메타크릴산(methacrylic acid)을 통칭하는 것으로 정의한다.

또한, '(메트)아크릴산 함유 혼합 가스'라 함은 기상 산화 반응에 의해 (메트)아크릴산을 제조할 때 생성될 수 있는 혼합 가스를 통칭한다. 즉, 본
25 발명의 일 구현예에 따르면, 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물('원료 화합물')을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시키는 방법으로 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 얻을 수 있다. 이때, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에는 (메트)아크릴산, 미반응 원료 화합물, (메트)아크롤레인,
30 불활성 가스, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 및 각종 유기 부산물(초산,

고비점 부산물 등) 등이 포함될 수 있다.

또한, '고비점 부산물'(heavies)이라 함은 목적하는 (메트)아크릴산의 제조 및 회수 공정에서 생성될 수 있는 부산물로서, 분자량이 (메트)아크릴산보다 큰 물질들을 통칭한다. 즉, 상기 고비점 부산물은 (메트)아크릴산을

5 제조하기 위한 상기 기상 산화 반응에서 생성되는 고분자량의 물질을 포함하며; 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하는 과정에서 생성될 수 있는 (메트)아크릴산의 중합체(이량체 및 올리고머 등), 상기 정제 과정에 사용될 수 있는 중합 방지제 등을 포함한다.

10 이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명의 구현예들에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 이를 위한 회수 장치에 대하여 설명하기로 한다.

본 발명자들은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 고비점 부산물(heavies)을 제거하기 위한 단계를 공정

15 전단의 (메트)아크릴산 흡수탑 이전에 배치하여 운전할 경우, 추가적인 에너지 공급 없이도 공정 자체의 에너지만으로 상기 고비점 부산물을 제거할 수 있고, 상기 고비점 부산물을 미리 제거함에 따라 전체적인 공정 효율이 향상됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

20 이와 같은 본 발명의 일 구현예에 따르면,

프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 수득하는 단계;

상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산

25 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계;

상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계; 및

상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계

30 를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법이 제공된다.

이하, 도 3 및 도 4를 참고하여, 본 발명에 따른 상기 회수 방법에 포함될 수 있는 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명의 일 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은
5 기상 산화 반응에 의해 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 수득하는 단계를 포함한다.

상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 앞서 정의 한 바와 같이, 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진
10 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물('원료 화합물')을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시키는 방법으로 수득할 수 있다.

이때, 상기 기상 산화 반응은 본 발명이 속하는 기술분야(이하 '당업계'라 함)에서 통상적인 기상 산화 반응기에서 통상적인 조건 하에서
15 진행될 수 있다. 또한, 상기 기상 산화 반응에서의 촉매는 당업계에서 통상적인 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 대한민국 등록특허 제 0349602 호 및 제 037818 호에 개시된 촉매 등을 사용할 수 있으며, 다만 본 발명을
이에 한정하는 것은 아니다.

상기 기상 산화 반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산 함유 혼합
20 가스에는 목적 생성물인 (메트)아크릴산 이외에, 미반응 원료 화합물, 중간체인 (메트)아크롤레인, 기타 불활성 가스, 이산화탄소, 수증기 및 각종 유기 부산물(초산, 고비점 부산물 등) 등이 포함될 수 있다.

한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산 함유
혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계를 포함한다.

25 상기 단계는 앞선 단계에서 수득한 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에서 고비점 부산물을 우선적으로 제거하는 단계이다.

즉, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에는 고비점 부산물이 포함되어 있는데, 이전의 회수 방법은, 도 1 또는 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 아크릴산 흡수탑(102)에 공급하고,
30 증류탑(105) 등을 거치는 방법을 이용한다. 그에 따라 공정 전반의 흐름에

고비점 부산물이 포함된 상태로 운전되기 때문에, 고비점 부산물이 배관 또는 각종 반응기의 벽면에 고착되어 에너지 효율을 떨어트릴 수 있을 뿐만 아니라, 증류탑(105)에서 (메트)아크릴산의 중합을 유도하는 등 전체적인 생산 효율이 저하되는 문제점이 있었다.

- 5 이에 본 발명은 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 미리 제거하는 방법을 통해 에너지 효율을 극대화하고, 전술한 이전의 회수 방법의 문제점을 해결하고자 한 것이다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합
10 가스를 급냉하는 방법으로 수행될 수 있고, 바람직하게는 급냉탑(101)에서 수행될 수 있다.

즉, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 상기 급냉탑(101)의 하부로 공급되는데, 이때 상기 급냉탑(101)에 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스의 온도는 150 내지 250 °C, 바람직하게는 150 내지 200 °C일 수
15 있다.

특히, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 상기 급냉탑(101)에 공급되어, 상기 급냉탑(101)의 하부 재순환액 및 후술할 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부에서 배출되는 (메트)아크릴산 함유 수용액에 의해 급냉될 수 있다. 그에 따라 상기 단계에 추가적인
20 에너지 공급 없이도 공정 자체의 에너지만으로 상기 고비점 부산물을 제거할 수 있어 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

여기서, 상기 급냉탑(101)은 고비점 부산물의 응축 조건 등을 고려하여 압력 1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1 내지 1.3 bar에서 운전될 수 있으며; 상기 급냉탑(101)의 상부 온도는 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 120
25 °C, 보다 바람직하게는 50 내지 100 °C가 되도록 할 수 있다.

상기와 같은 급냉 작용에 의해, 상기 급냉탑(101)의 하부로는 고비점 부산물이 배출되고, 상기 급냉탑(101)의 상부로는 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스가 배출된다.

이때, 급냉탑(101)의 하부로 배출되는 상기 고비점 부산물은 별도의
30 크랙커(cracker)에서 열분해할 수 있으며, 이에 대해서는 후술한다.

또한, 급냉탑(101)의 상부로 배출되는 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 연속적으로 (메트)아크릴산 함유 수용액의 수득 단계로 공급된다.

- 5 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계를 포함한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계는 (메트)아크릴산 흡수탑(102)에서 수행될 수 있다.

- 10 즉, 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로 공급된다. 또한, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부에서는 (메트)아크릴산을 흡수하기 위한 공정수(PW) 또는 수용액이 공급되는데, 상기 공정수는 별도로 투입되는 물일 수 있으며, 바람직하게는 후술할 초산 흡수탑(103)의 하부에서 배출되는
15 수용액 및/또는 후술할 증류탑(105)에서 분리된 수용액이 포함될 수 있다.

- 즉, 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉하는 수용액은 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액보다 낮은 농도의 (메트)아크릴산을 함유하는 수용액으로서, 초산 흡수탑(103)의 하부에서 배출되는 수용액, 증류탑(105)에서 분리된 수용액, 또는 이들의 혼합물일 수
20 있다. 여기서, 상기 증류탑(105)에서 분리된 수용액은 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득한 후 (메트)아크릴산 흡수탑(102)으로 재순환되는 수용액을 의미하며, 해당 공정에 대해서는 후술한다. 이때, 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합
25 가스와 접촉하는 수용액은 초산 흡수탑(103) 및/또는 증류탑(105)으로부터 공급됨에 따라 초산을 더 포함할 수 있다.

- 한편, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)은 (메트)아크릴산의 응축 조건 및 포화 수증기압에 따른 수분 함유량 조건 등을 고려하여 압력 1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1 내지 1.3 bar에서 운전될 수 있으며; 또한, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부 온도는 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50
30 내지 100 °C, 보다 바람직하게는 50 내지 80 °C가 되도록 할 수 있다.

상기와 같은 공정을 통해, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로는 (메트)아크릴산 함유 수용액이 배출되고, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부로는 (메트)아크릴산이 탈기된 비응축성 가스가 배출된다.

- 5 이때, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 배출되는 상기 비응축성 가스는, 그 중 일부가 폐가스 소각로로 공급되고, 나머지는 초산 회수 단계로 공급될 수 있다.

 즉, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 배출되는 상기 비응축성 가스를 물과 접촉시켜, 상기 비응축성
10 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

 이때, 상기 비응축성 가스를 물과 접촉시키는 단계는 초산 흡수탑(103)에서 수행될 수 있으며; 효과적인 초산 흡수 공정을 위하여, 상기 초산 흡수탑(103)은 압력 1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1 내지 1.3 bar에서 운전될 수 있고; 상기 초산 흡수탑(103)의 상부 온도는 30 내지 150 °C,
15 바람직하게는 50 내지 100 °C, 보다 바람직하게는 50 내지 80 °C가 되도록 할 수 있다. 이 밖에도 상기 초산 흡수탑(103)의 구체적인 운전 조건은 본 출원인이 앞서 출원한 대한민국 공개특허 제2009-0041355호에 따를 수 있다.

 이때, 상기 초산 흡수탑(103)의 상부에서는 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하기 위한 공정수가 투입되며; 상기 초산 흡수탑(103)의
20 하부로는 초산 수용액이 배출되고, 상기 초산 수용액을 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 공급하여 (메트)아크릴산을 흡수하기 위한 공정수로 사용할 수 있다. 또한, 상기 초산 흡수탑(103)의 상부로는 초산이 탈기된 가스가 배출되어 전술한 기상 산화 반응 단계로 재순환될 수 있다.

25 한편, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로는 (메트)아크릴산 함유 수용액이 배출되는데, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액은 농도 40 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 것이 공정 효율의 측면에서 적합하다.

 또한, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로 배출되는
30 (메트)아크릴산 함유 수용액의 일부를 전술한 급냉탑(101)의 상부로

공급함으로써, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시키는데 사용할 수 있다. 이를 통해 전술한 급냉 단계에 별도의 에너지를 공급하지 않고도 고비점 부산물을 효과적으로 제거할 수 있어 에너지 효율을 향상시킬 수 있다. 이때, 전체 공정의 효율을 감안하여, 상기 급냉탑(101)의 상부로

5 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액은 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로 배출되는 (메트)아크릴산 함유 수용액의 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량%가 되도록 할 수 있다.

또한, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부로 배출되는

10 (메트)아크릴산 함유 수용액의 일부는 열교환기를 통해 (메트)아크릴산 흡수탑(102)으로 재순환되어 상기 흡수 공정을 보조할 수 있고, 이를 제외한 나머지 잔부는 탈기탑(도시되어 있지 않음)을 거쳐 이어지는 정제 단계로 공급된다.

15 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계를 포함한다.

이때, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액의 정제는 소수성 공비용매가 공급되는 증류탑(105)에서 수행될 수 있으며, 상기 증류탑의 하부로

20 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되고, 상기 증류탑의 상부로 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액이 회수된다.

즉, 본 발명에서는 공비용매로 소수성 용매를 사용함에 따라 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액에 포함된 물과 초산을 증류탑(105) 상부로 동시에 회수할 수 있다.

25 여기서, 상기 소수성 용매로는 물 및 초산과는 공비를 이룰 수 있고 (메트)아크릴산과는 공비를 이루지 않는 탄화수소계 용매를 제한없이 사용할 수 있으며; 바람직하게는 끓는점이 10 내지 120 °C인 탄화수소류일 수 있고; 보다 바람직하게는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), N-헵탄(N-heptane), 사이클로헵탄(cycloheptane), 사이클로헵텐(cycloheptene),

30 1-헵텐(1-heptene), 에틸-벤젠(ethyl-benzene),

메틸-사이클로헥산(methyl-cyclohexane), N-부틸아세테이트(N-butyl acetate),
 이소부틸아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸아크릴레이트(isobutyl acrylate),
 2-메틸-1-헵텐(2-methyl-1-heptene), 6-메틸-1-헵텐(6-methyl-1-heptene),
 4-메틸-1-헵텐(4-methyl-1-heptene), 2-에틸-1-헥센(2-ethyl-1-hexene),
 5 에틸사이클로펜탄(ethylcyclopentane), 2-메틸-1-헥센(2-methyl-1-hexene),
 2,3-디메틸펜탄(2,3-dimethylpentane), 5-메틸-1-헥센(5-methyl-1-hexene) 및
 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종
 이상의 용매일 수 있다.

이때, 상기 증류탑(105)의 상부로 공비용매, 물 및 초산을 포함하는
 10 배출액이 회수되는데, 상기 상부 배출액 중 물층에 포함되는 초산의 농도는
 공비용매의 종류 및 칼럼의 환류비 등에 따라 달라질 수 있다. 본 발명에
 따르면, 상기 상부 배출액 중 물층에 포함되는 초산의 농도는
 (메트)아크릴산의 손실을 등을 고려하여, 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 3
 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 40 중량%일 수 있다.

15 이와 같이, 증류탑(105)의 상부로 회수되는 공비용매, 물 및 초산을
 포함하는 배출액을 용매 분리탑(decantor)에 공급하여 공비용매층 및 초산
 수용액층으로 분리한 후; 상기 공비용매층을 상기 증류탑(105) 상부로
 재순환시키고, 상기 초산 수용액층을 전술한 (메트)아크릴산 흡수탑(102)으로
 재순환시킬 수 있다.

20 한편, 상기 증류탑(105)의 하부로는 물, 초산 및 공비용매가 거의
 제거된 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되며, 이를 조(crude)
 (메트)아세트산으로 사용 가능하다.

이때, 상기 증류탑(105)의 하부 배출액에는 물, 초산 및 공비용매가
 일부 포함되어 있을 수 있는데, 바람직하게는 상기 하부 배출액에 물 및
 25 초산이 각각 1 중량% 미만으로 포함하고, 공비용매가 500 ppm 미만으로
 포함되도록 하는 것이 조 (메트)아세트산으로 사용하기에 적합하다.

한편, 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액의 정제 과정에서
 (메트)아크릴산이 중합될 수 있고, 그에 따라 (메트)아크릴산의 이량체 또는
 30 올리고머 등의 중합체가 생성될 수 있다. 이와 같이 (메트)아크릴산의 중합을

최소화하기 위해 상기 증류탑(105)에는 중합 방지제가 첨가될 수 있으며, 이때 상기 중합 방지제로는 당업계에서 통상적인 것을 사용할 수 있으므로 특별히 한정하지 않는다.

상기와 같은 (메트)아크릴산의 중합체 및 중합 방지제 등을 포함하는
 5 고비점 부산물은 상기 증류탑(105)의 하부 배출액에 포함되어 회수되는데, 상기 증류탑(105)의 하부 배출액에서 (메트)아크릴산을 선택적으로 회수하기 위한 단계를 추가로 수행할 수 있다.

즉, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 증류탑(105)의 하부 배출액을 결정화하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

10 상기 결정화 단계는 결정화기(106)에서 수행될 수 있으며, 상기 결정화기는 2 단계 이상으로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 첫 번째 결정화기(106)에서는 상기 증류탑(105)의 하부 배출액에 포함되어 있는 상기 (메트)아크릴산 중합체 및 중합 방지제 등의 고비점 부산물을 제거하는 단계로서, 이를 통해 조 아크릴산(CAA)을 선택적으로 수득할 수 있다.
 15 이어지는 두 번째 결정화기(106')는 상기 조 (메트)아크릴산(CAA)을 고도 결정화하는 단계로서, 이를 통해 보다 높은 순도의 (메트)아크릴산(HP AA)을 수득할 수 있다.

여기서 상기 결정화 단계에 사용되는 결정화기(106, 106')로는 당업계에서 통상적인 정적 장치, 동적 장치, 또는 이들을 조합한 장치를
 20 이용할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 첫 번째 결정화기(106)에서 분리되는 (메트)아크릴산 중합체 및 중합 방지제 등의 고비점 부산물에는 상당량의 (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴산 중합체가 포함되어 있을 수 있다.

따라서, 본 발명의 회수 방법은 상기 증류탑(105)의 하부 배출액을
 25 결정화하는 단계에서 회수되는 고비점 부산물, 및 전술한 급냉탑(101)에서 회수되는 고비점 부산물을 열분해하여 (메트)아크릴산을 회수하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

이때, 상기 고비점 부산물의 열분해에는 증발 회수기, 크래커(cracker) 등을 포함하는 장치를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 본 출원인이 앞서
 30 출원한 대한민국 등록특허 제0714631호의 내용에 따를 수 있다.

즉, 상기 고비점 부산물의 열분해 단계에는 (메트)아크릴산 증류 장치 및 (메트)아크릴산 중합체 열분해조가 일체화된 (메트)아크릴산 회수장치에 상기 고비점 부산물을 도입하는 단계; 및 상기 (메트)아크릴산 회수장치에서 감압 하에 하부에서는 (메트)아크릴산 중합체를 분해하고, 상부에서는 증류에 의해 (메트)아크릴산을 회수하는 단계를 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.

상기와 같은 방법으로 고비점 부산물로부터 회수될 수 있는 (메트)아크릴산은 전술한 급냉탑(102)으로 재순환시킬 수 있다.

한편, 도 4는 본 발명의 다른 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 회수 방법을 모식적으로 나타낸 공정도로서, 상기 급냉탑(101)과 (메트)아크릴산 흡수탑(102)을 일체화한 것을 제외하고, 전술한 도 3의 방법과 동일한 공정 및 조건으로 운전될 수 있다.

다만, 상기 도 4에 따른 구현예에서는 급냉탑(101)과 (메트)아크릴산 흡수탑(102)이 일체화되어 있기 때문에, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)에서 (메트)아크릴산 수용액을 회수하는 측류 분지의 위치를 조절하는 것이 중요하다. 본 발명에 일 구현예에 따르면, (메트)아크릴산 수용액을 회수하는 측류 분지의 위치는 일체화된 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 온도 범위가 도 3에서와 같이 분리된 급냉탑(102)의 상부 온도 범위와 일치하는 지점에서 선택할 수 있다.

20

이와 같이, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 수득하는 단계; 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계; 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계; 및 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계를 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.

다만, 상기 중합 방법은 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의

30

이전 또는 이후에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행될 수 있는 단계를 더욱 포함하여 수행될 수 있으며, 상술한 단계들에 의해 본 발명의 회수 방법이 한정되는 것은 아니다.

5 한편, 본 발명은 다른 구현예에 따르면,

프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 제조하는 기상 산화 반응기(도시되지 않음);

10 상기 기상 산화 반응기에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시켜, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 급냉탑(101);

상기 급냉탑(101)에서 공급되는 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산
15 함유 수용액을 수득하는 (메트)아크릴산 흡수탑(102); 및

상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 증류탑(105)

을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치가 제공된다.

이때, 상기 급냉탑(101)은 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 하부에
20 연결되어 일체화된 것일 수 있다.

또한, 상기 장치는 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부와 연결된 초산 흡수탑(103)을 더욱 포함할 수 있다.

또한, 상기 장치는 상기 증류탑(105)의 하부와 연결된 결정화기(106)를 더욱 포함할 수 있다.

25 그리고, 상기 증류탑(105)은 상기 (메트)아크릴산을 수득하고 남은 수용액을 (메트)아크릴산 흡수탑(102)으로 재순환시키며, 상기 재순환되는 수용액은 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉될 수 있다.

30 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다.

그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

5 (메트)아크릴산의 연속 회수 공정에 있어서, 본 발명에 따라 고비점 부산물을 제거하기 위한 단계를 (메트)아크릴산 흡수탑 이전에 배치함에 따른 에너지 절감 효과를 검증하기 위해, ASPEN PLUS 공정 시뮬레이터(AspenTech 사)를 사용하여 급냉탑, (메트)아크릴산 흡수탑 및 초산 흡수탑에 소요되는 에너지 사용량을 측정하였다.

10 먼저, 도 3에 나타낸 바와 같이, 상기 기상 산화 반응기(도시되어 있지 않음)에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시켜, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 급냉탑(101); 상기 급냉탑(101)에서 공급되는 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산
15 함유 수용액을 수득하는 (메트)아크릴산 흡수탑(102); 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 상부와 연결된 초산 흡수탑(103); 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(102)에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 증류탑(105); 및 상기 증류탑(105)의 하부와 연결된 결정화기(106, 106')를 포함하는 시뮬레이터를 준비하였다.

20 시뮬레이션에 사용된 (메트)아크릴산 함유 혼합가스(즉, 기상 산화반응을 통해 얻은 혼합 가스)의 조성은 아크릴산 약 14.7 중량%, 아크롤레인 약 0.2 중량%, 초산 약 0.5 중량%, 미반응 프로필렌 약 0.14 중량%, 이산화탄소 및 일산화탄소 약 3.1 중량%, 수증기 약 9.4 중량%, 질소 및 산소 약 68.96 중량%, 고비점 부산물 약 3 중량%였다.

25 상기 혼합가스는 온도가 약 170 °C였고, 약 1.3 bar의 압력 및 약 52400 kg/h의 흐름으로 급냉탑(101)의 하부로 도입되었다. 이는 연간 약 6 만톤의 아크릴산 생산량을 기준으로 환산한 것이다.

급냉탑(101)의 하부로 수득되는 흐름은 약 97 °C, 약 1.25 bar, 400 kg/h로 아크릴산 약 50 중량%, 고비점 부산물 약 42 중량% 및 잔부의 기타
30 혼합물이 얻어졌으며, 이를 통해 상기 혼합가스에 포함된 모든 고비점

부산물이 급냉탑(101)의 하부로 제거되었다.

한편, 급냉탑(101)의 상부 흐름은 아크릴산 흡수탑(102)으로 도입되었고, 아크릴산 흡수탑(102)의 하부로 약 67 중량% 아크릴산 수용액 11200 kg/h의 흐름을 얻었다.

- 5 이때, 아크릴산 흡수탑(102)의 상부에서는, 초산 흡수탑(103)의 하부 흐름과 함께 증류탑(105)의 상부 흐름 중 일부로부터 유입되는 아크릴산 및 초산 함유 수용액 약 4200 kg/h가 도입되었다.

- 그리고, 아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 배출되는 흐름의 약 35 중량%는 초산 흡수탑(103; 상부 온도 약 62 °C)을 거쳐 약 1.12 bar의
10 압력으로 토출되어, 기상 산화반응을 위한 반응기(도시되어 있지 않음)로 재순환되었다. 이때, 초산 흡수탑(103)의 상부로는 공정수(PW)가 약 500 kg/h로 투입되어 아크릴산과 초산이 더욱 흡수되었으며, 그에 따른 초산 흡수탑(103)의 하부 흐름은 아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 도입되었다. 여기서, 초산 흡수탑(103)을 거쳐 기상 산화반응을 위한 반응기(도시되어
15 있지 않음)로 재순환되는 흐름은 아크릴산과 초산이 제거된 흐름으로 수분의 함량이 약 13.3 중량%였고 나머지는 비응축성 가스(질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 산소, 미반응 프로필렌 및 미반응 프로판 등)를 포함하였다.

- 한편, 아크릴산 흡수탑(102)의 상부로 배출되는 흐름의 약 65 중량%는 소각기(도시되어 있지 않음)로 이송되어 폐기되었으며, 이 흐름의 조성은
20 아크릴산 약 0.1 중량%, 초산 약 0.1 중량%, 아크롤레인 약 0.2 중량%, 수분 약 13.6 중량% 였고, 나머지로 비응축성 가스(질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 산소, 미반응 프로필렌 및 미반응 프로판 등)를 포함하였다.

- 상기와 같이 급냉탑(101), 아크릴산 흡수탑(102) 및 초산 흡수탑(103)까지의 공정에서 소요된 냉각에너지는, 급냉탑에서 약 0.565
25 Gcal/h, 아크릴산 흡수탑에서 약 1.46 Gcal/h, 및 초산 흡수탑에서 약 0.03 Gcal/h로써, 그 합은 약 2.055 Gcal/h 였다.

이는 도 1 또는 도 2와 같은 기존 공정 중 아크릴산 흡수탑(102)에서 소요되는 냉각에너지인 약 2 Gcal/h(연간 약 6 만톤의 아크릴산을 생산할 경우를 기준으로 함)와 거의 비슷한 정도의 에너지량이다.

실시예 2

도 4에 나타난 바와 같은 장치, 즉 급냉탑(101)과 (메트)아크릴산 흡수탑(102)이 일체화된 장치를 사용한 것을 제외하고, 전술한 도 3의 방법과 동일한 조건으로 (메트)아크릴산 회수 공정을 시뮬레이션하였다.

5 실시예 1에서와 동일한 (메트)아크릴산 함유 혼합가스는 급냉탑(101)과 (메트)아크릴산 흡수탑(102)이 일체화된 이론단수 7단을 가지는 흡수탑(이하, 아크릴산 흡수탑)의 하부로 도입되었다. 상기 아크릴산 흡수탑의 측류 분지는 제5단('Side Cut AA' 부분)에서 이루어졌고, 제4단과 제6단에서 냉각 코일을 통해 냉각 에너지를 투입해주었다.

10 상기 아크릴산 흡수탑의 하부로 수득되는 흐름은 약 102 °C, 1.19 bar, 335 kg/h로 아크릴산 약 44.2 중량%, 고비점 부산물 약 49.9 중량% 및 잔부의 기타 혼합물이 얻어졌으며, 이를 통해 최초 도입된 혼합가스에 포함된 모든 고비점 부산물이 상기 아크릴산 흡수탑 하부로 제거되었다.

한편, 아크릴산 흡수탑의 제5단의 측류 분지에서는 온도 73.5 °C, 압력
15 1.16 bar, 약 67 중량% 아크릴산 수용액 11200 kg/h의 흐름을 얻었다.

이때, 아크릴산 흡수탑의 상부에서는, 초산 흡수탑(103)의 하부 흐름과 함께 증류탑(105)의 상부 흐름 중 일부로부터 유입되는 아크릴산 및 초산 함유 수용액 약 4200 kg/h가 도입되었다.

상기 아크릴산 흡수탑 상부로 배출되는 흐름의 약 35 중량%는 초산
20 흡수탑(103; 상부 온도 약 62 °C)을 거쳐 압력 1.12 bar로 토출되어, 기상 산화반응을 위한 반응기(도시되어 있지 않음)로 재순환되었다. 이때, 초산 흡수탑(103) 상부로는 공정수(PW)가 약 500 kg/h로 투입되어 아크릴산과 초산이 더욱 흡수되었고, 그에 따른 초산 흡수탑(103)의 하부 흐름은 아크릴산 흡수탑의 상부로 도입되었다. 여기서, 초산 흡수탑(103)을 거쳐
25 기상 산화반응을 위한 반응기(도시되어 있지 않음)로 재순환되는 흐름은 아크릴산과 초산이 제거된 흐름으로 수분 함량이 13.4 중량%였고 나머지는 비응축성 가스(질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 산소, 미반응 프로필렌 및 미반응 프로판 등)를 포함하였다.

한편, 아크릴산 흡수탑의 상부로 배출되는 흐름의 약 65 중량%는
30 소각기(도시되어 있지 않음)로 이송되어 폐기되었으며, 이 흐름의 조성은

아크릴산 약 0.2 중량%, 초산 약 0.1 중량%, 아크롤레인 약 0.2 중량%, 수분 13.7 중량% 였고, 나머지로 비응축성 가스(질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 산소, 미반응 프로필렌 및 미반응 프로판 등)를 포함하였다.

상기와 같이 급냉탑이 일체화된 도 4의 공정에서 소요된
5 냉각에너지는 아크릴산 흡수탑 제6단에서 약 0.55 Gcal/h, 제4단에서 약 1.43 Gcal/h, 및 초산 흡수탑에서 약 0.03 Gcal/h로써, 그 합은 약 2.01 Gcal/h였다.

이는 도 1 또는 도 2와 같은 기존 공정 중 아크릴산 흡수탑(102)에서 소요되는 냉각에너지인 약 2 Gcal/h(연간 약 6 만톤의 아크릴산을 생산할 경우를 기준으로 함)와 거의 비슷한 정도의 에너지량이다.

10

상기 실시예 1 및 2를 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 회수 방법은, 도 1 또는 도 2와 같은 기존 공정 중 아크릴산 흡수탑(102)에서 소요되는 에너지(약 2 Gcal/h)와 비슷한 수준의 에너지만으로도, 아크릴산 흡수탑의 운전과 함께 혼합 가스 내에 포함된
15 고비점 부산물까지 제거할 수 있어, 에너지 사용량을 획기적으로 절감할 수 있었다.

그 뿐 아니라, 도 1 또는 도 2와 같은 기존 공정에서 아크릴산의 증류 후 필수 공정인 고비점 분리탑(108)의 운전에는 약 1.24 Gcal/h(연간 약 6 만톤의 아크릴산을 생산할 경우를 기준으로 함)의 에너지가 추가로
20 소요되는데, 본 발명에 따른 방법은 이에 상당하는 에너지 비용을 절감할 수 있음을 확인하였다.

【부호의 설명】

101: 급냉탑	102: (메트)아크릴산 흡수탑
25 103: 초산 흡수탑	105: 증류탑
106, 106': 결정화기	
107: 저비점 분리탑	108: 고비점 분리탑
109: 초산 분리탑	110: 공비용매 분리탑

【특허청구범위】

【청구항 1】

프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상 산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 수득하는 단계;

상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하여, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점 부산물을 제거하는 단계;

상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 단계; 및
상기 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계

를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

15 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 기상 산화 반응을 통해 수득한 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스의 온도는 150 내지 250 °C인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

20 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉하는 것은 압력 1 내지 1.5 bar 및 상부 온도 70 내지 150 °C인 급냉탑에서 수행되며,

상기 급냉탑의 하부로 고비점 부산물이 배출되고, 상기 급냉탑의 상부로 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스가 배출되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 상기 급냉탑에 공급되어, 상기

급냉탑의 하부 재순환액과 (메트)아크릴산 함유 수용액에 의해 급냉되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 5】

- 5 제 1 항에 있어서,
 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시키는 단계는 압력 1 내지 1.5 bar 및 상부 온도 50 내지 70 °C인 (메트)아크릴산 흡수탑에서 수행되며,
 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부로 (메트)아크릴산 함유 수용액이
 10 배출되고, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 (메트)아크릴산이 탈기된 비응축성 가스가 배출되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 6】

- 제 5 항에 있어서,
 15 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액은 농도 40 내지 90 중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 7】

- 제 5 항에 있어서,
 20 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부로 배출되는 (메트)아크릴산 함유 수용액의 5 내지 80 중량%를 상기 급냉탑의 상부로 공급하고, 잔부를 상기 정제 단계로 공급하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 8】

- 25 제 5 항에 있어서,
 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 배출되는 비응축성 가스를 물과 접촉시켜, 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계
 를 더욱 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

30 【청구항 9】

제 8 항에 있어서,

상기 비응축성 가스를 물과 접촉시키는 단계는 압력 1 내지 1.5 bar 및 상부 온도 50 내지 70 °C인 초산 흡수탑에서 수행되며,

상기 초산 흡수탑의 하부로 배출되는 초산 수용액을 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 상부로 재순환시키고, 상기 초산 흡수탑의 상부 배출물을 상기 기상 산화 반응 단계로 재순환시키는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉하는 수용액은 상기 (메트)아크릴산 함유 수용액보다 낮은 농도의 (메트)아크릴산을 함유하는 수용액인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

15 【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉하는 수용액은 초산을 더 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

20 【청구항 12】

제 10 항에 있어서,

상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉하는 수용액은 (메트)아크릴산 함유 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득한 후 재순환된 수용액을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

25

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 함유 수용액의 정제는 소수성 공비용매가 공급되는 증류탑에서 수행되며,

상기 증류탑의 하부로 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되고,

상기 증류탑의 상부로 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액이 회수되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 14】

- 5 제 13 항에 있어서,
 상기 소수성 공비용매는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene),
 N-헵탄(N-heptane), 사이클로헵탄(cycloheptane), 사이클로헵텐(cycloheptene),
 1-헵텐(1-heptene), 에틸-벤젠(ethyl-benzene),
 메틸-사이클로헥산(methyl-cyclohexane), N-부틸아세테이트(N-butyl acetate),
 10 이소부틸아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸아크릴레이트(isobutyl acrylate),
 2-메틸-1-헵텐(2-methyl-1-heptene), 6-메틸-1-헵텐(6-methyl-1-heptene),
 4-메틸-1-헵텐(4-methyl-1-heptene), 2-에틸-1-헥센(2-ethyl-1-hexene),
 에틸사이클로펜탄(ethylcyclopentane), 2-메틸-1-헥센(2-methyl-1-hexene),
 2,3-디메틸펜탄(2,3-dimethylpentane), 5-메틸-1-헥센(5-methyl-1-hexene) 및
 15 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종
 이상인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 15】

- 제 13 항에 있어서,
 20 상기 증류탑의 상부로 회수되는 공비용매, 물 및 초산을 포함하는
 배출액 중 물층에 포함되는 초산의 농도는 1 내지 50 중량%인
 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 16】

- 25 제 13 항에 있어서,
 상기 증류탑의 상부로 회수되는 공비용매, 물 및 초산을 포함하는
 배출액을 용매 분리탑에 공급하여 공비용매층 및 초산 수용액층으로
 분리하고,
 상기 공비용매층을 상기 증류탑 상부로 재순환시키고, 상기 초산
 30 수용액층을 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를

물 또는 수용액과 접촉시키는 단계로 재순환시키는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 17】

5 제 13 항에 있어서,
상기 증류탑의 하부 배출액은 물 및 초산을 1 중량% 미만으로 포함하고, 공비용매를 500 ppm 미만으로 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

10 **【청구항 18】**

제 13 항에 있어서,
상기 증류탑의 하부 배출액을 결정화하는 단계를 더욱 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

15 **【청구항 19】**

제 18 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시키는 단계 및 상기 증류탑의 하부 배출액을 결정화하는 단계에서 각각 회수되는 고비점 부산물을 열분해하여 (메트)아크릴산을 회수하는 단계를 더욱 포함하는
20 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서,
상기 고비점 부산물의 열분해 단계에서 회수된 (메트)아크릴산을 상기
25 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시키는 단계로 재순환시키는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

【청구항 21】

프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로
30 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 촉매 존재 하에서 기상

산화 반응시켜 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 제조하는 기상 산화 반응기;

상기 기상 산화 반응기에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 급냉시켜, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에 포함된 고비점
5 부산물을 제거하는 급냉탑;

상기 급냉탑에서 공급되는 상기 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물 또는 수용액과 접촉시켜, (메트)아크릴산 함유 수용액을 수득하는 (메트)아크릴산 흡수탑; 및

상기 (메트)아크릴산 흡수탑에서 공급되는 상기 (메트)아크릴산 함유
10 수용액을 정제하여 (메트)아크릴산을 수득하는 증류탑
을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치.

【청구항 22】

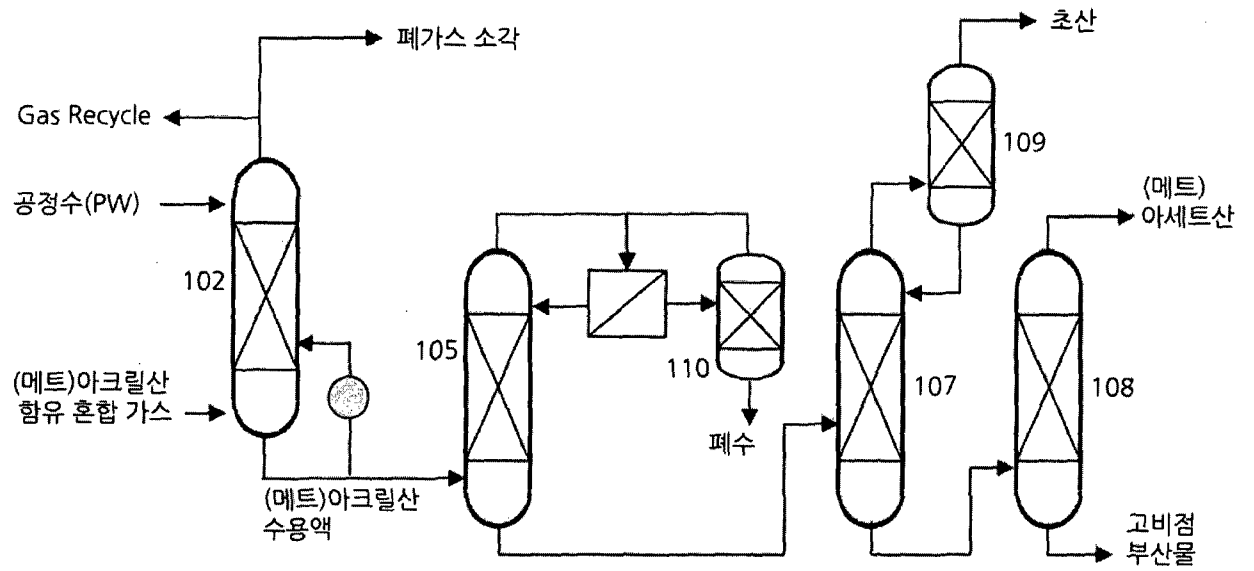
제 21 항에 있어서,
15 상기 급냉탑은 상기 (메트)아크릴산 흡수탑의 하부에 연결되어 일체화된 것인 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치.

【청구항 23】

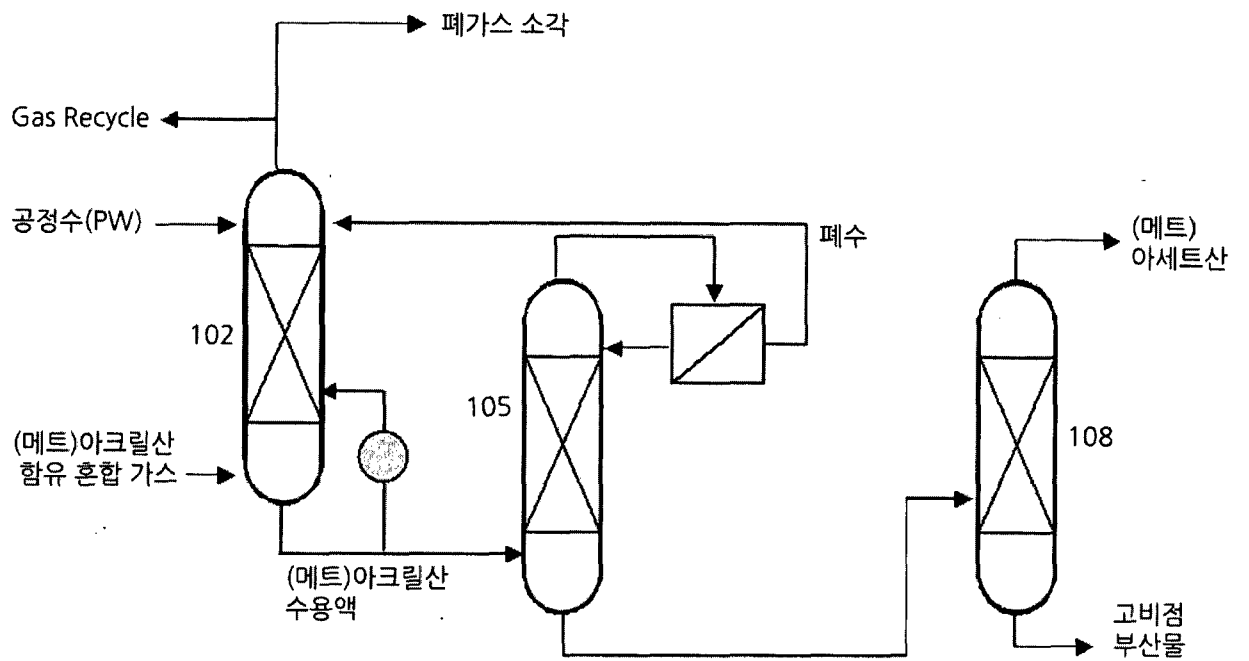
제 21 항에 있어서,
20 상기 증류탑은 상기 (메트)아크릴산을 수득하고 남은 수용액을 (메트)아크릴산 흡수탑으로 재순환시키며, 상기 재순환되는 수용액은 고비점 부산물이 제거된 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스와 접촉하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치.

【도면】

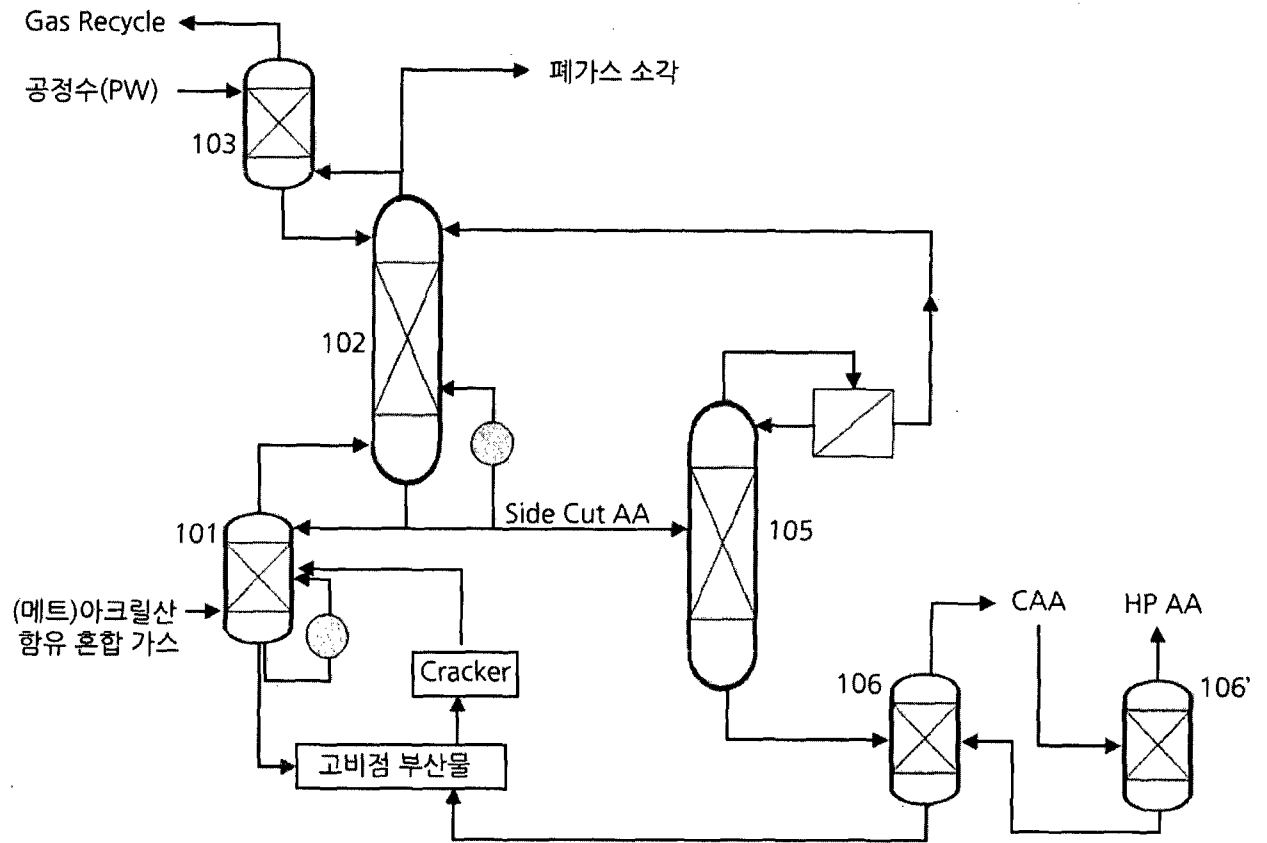
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

