



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월21일

(11) 등록번호 10-1546464

(24) 등록일자 2015년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/44 (2006.01) **C07C 57/04** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0080189
 (22) 출원일자 2013년07월09일
 심사청구일자 2013년07월09일
 (65) 공개번호 10-2014-0018791
 (43) 공개일자 2014년02월13일
 (30) 우선권주장
 1020120085339 2012년08월03일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019810001298 B1
 KR1020090041355 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
백세원
 대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
송중훈
 대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
유설희
 대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

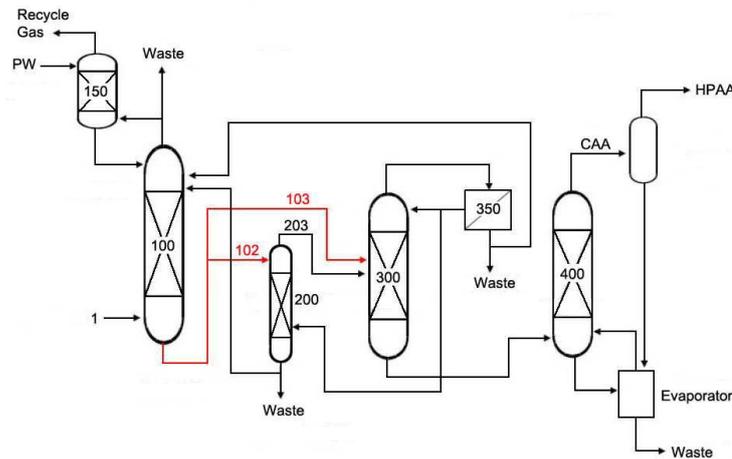
심사관 : 김지은

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

(57) 요약

본 발명은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 상기 방법에 이용되는 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 이전의 회수 방법과 비교하여 (메트)아크릴산의 회수율을 동등한 수준으로 유지할 수 있으면서도 에너지 사용량을 크게 줄일 수 있고, 회수 과정에서 (메트)아크릴산의 중합 반응을 최소화할 수 있는 등 보다 향상된 운전 안정성을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산, 유기 부산물 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 물과 접촉시켜 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계;

(메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 단계;

(메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)에 공급하는 단계; 및

물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계

를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액의 5~70 중량%는 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되고, 그 잔부는 물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산의 합성반응은 프로판, 프로필렌, 부탄, 이소부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 기상 촉매 하에서 산화 반응시키는 반응인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

(메트)아크릴산 흡수탑(100)의 내부 온도는 50 내지 100 °C로 유지되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 (메트)아크릴산 수용액이 배출되고, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부로 (메트)아크릴산이 탈기된 비응축성 가스가 배출되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 비응축성 가스를 물과 접촉시켜, 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계

를 더욱 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

(메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급되는 물은 농도 3 내지 20 중량%의 유기 부산물을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

(메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득되는 (메트)아크릴산 수용액은 농도 40 내지 90 중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액을 소수성 추출용매와 접촉시켜 수용액에 포함된 물을 제거하는 방법으로 얻어지는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 소수성 추출용매는 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-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 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 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)의 상부로 수득되어 물 분리탑(300)에 공급되고, (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액 중 적어도 일부는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급되어 (메트)아크릴산의 흡수 용제로 사용되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

(메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액은 (메트)아크릴산을 농도 5 중량% 이하로 포함하는 (메트)아크릴산

의 연속 회수 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

(메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액 중 적어도 일부가 공급되는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부는 흡수탑의 최하부로부터 70% 이상의 높이에 해당하는 적어도 어느 한 지점인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

물 분리탑(300)에서의 증류는 소수성 공비용매의 존재 하에 수행되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 15

제 14 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-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 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 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

(메트)아크릴산 추출탑(200)에서의 (메트)아크릴산 추출액의 수득은 소수성 추출용매의 존재 하에 수행되고, 상기 소수성 공비용매는 (메트)아크릴산 추출탑(200)에서의 소수성 추출용매와 같은 화합물을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

물 분리탑(300)에서의 증류에 의해, 물 분리탑(300)의 하부로 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되고, 물 분리탑(300)의 상부로 소수성 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액이 회수되는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

물 분리탑(300)의 상부 배출액을 소수성 공비용매를 포함하는 유기층과 초산을 포함하는 수층으로 분리하고;

상기 유기층의 적어도 일부를 공비용매로써 물 분리탑(300)의 상단부로 공급하고, 상기 수층의 적어도 일부를 흡수용제로써 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법.

청구항 19

(메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 유기 부산물, 수증기 및 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 물과 접촉시켜, (메트)아크릴산 수용액을 얻는 (메트)아크릴산 흡수탑(100);

(메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)에 각각 연결되고, (메트)아크릴산 수용액이 나누어 공급되는 (메트)아크릴산 수용액 이송라인(102, 103);

(메트)아크릴산 수용액 이송라인(102)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)으로 공급하는 (메트)아크릴산 추출탑(200);

(메트)아크릴산 추출탑(200)으로부터 물 분리탑(300)에 연결되고, (메트)아크릴산 추출액이 공급되는 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203); 및

(메트)아크릴산 수용액 이송라인(103)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 얻는 물 분리탑(300)을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 상기 방법에 이용되는 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] (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, 반응기 후단에서 (메트)아크릴산, 미반응 프로판 또는 프로필렌, (메트)아크롤레인, 불활성 가스, 이산화탄소, 수증기 및 상기 반응에 의한 각종 유기 부산물(초산, 저비점 부산물, 고비점 부산물 등)을 포함하는 반응 생성물 혼합 가스가 얻어진다.

[0003] 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 (메트)아크릴산 흡수탑에서 공정수 등의 흡수 용제와 접촉되어 (메트)아크릴산 수용액으로 회수된다. 그리고, (메트)아크릴산이 탈기된 비용해성 가스는 (메트)아크릴산의 합성반응으로 재순환되고, 일부는 소각되어 무해한 가스로 전환되어 배출된다. 그리고, 상기 (메트)아크릴산 수용액은 물 분리탑 등을 거치면서 증류 및 정제되어 (메트)아크릴산으로 수득된다.

[0004] 한편, 이러한 (메트)아크릴산의 회수 효율을 향상시키기 위하여, 공정 조건 또는 공정 순서 등을 조절하는 다양한 방법들이 제안되고 있다. 그 중 (메트)아크릴산 흡수탑에서 얻어진 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물과 초산을 분리하기 위한 방법으로, 물 분리탑에서 소수성 공비용매를 사용하여 물과 함께 (메트)아크릴산 공정의 주요 부산물인 초산을 물 분리탑의 상부로 회수하고, 물 분리탑의 하부로 (메트)아크릴산을 회수하는 공비용매 방법이 알려져 있다.

[0005] 특히, 본 발명의 발명자들은 대한민국 공개특허 제2009-0041355호를 통해, 물 분리탑(또는 증류탑)에서 소수성 공비용매를 사용하고, 물 분리탑 상부로 회수되는 초산 함유 폐수를 (메트)아크릴산 흡수탑으로 순환시켜 재사용하는 방법을 제안한 바 있다.

[0006] 상기와 같이 물 분리탑에서 소수성 공비용매를 사용하여 (메트)아크릴산 수용액을 증류하는 방법은 폐수량을 줄임과 동시에 유기물의 유입을 효과적으로 억제할 수 있고, 이후의 정제 단계를 간소화하는 효과를 가진다.

[0007] 하지만, 상기 방법 및 이전에 개시된 (메트)아크릴산의 회수 방법은 (메트)아크릴산 수용액을 증류하는 공정에 매우 많은 양의 에너지가 소비될 뿐만 아니라, 증류 공정에서 (메트)아크릴산의 중합에 의한 고분자 생성으로

인해 정상 운전이 불가능해지는 등 공정 운전의 안정성이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 에너지 사용량을 크게 줄일 수 있으면서도 향상된 운전 안정성을 나타내는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 (메트)아크릴산의 연속 회수를 위한 장치를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면,

[0011] (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산, 유기 부산물 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 물과 접촉시켜 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계;

[0012] (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 단계;

[0013] (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)에 공급하는 단계; 및

[0014] 물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계

[0015] 를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법이 제공된다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 단계는, 수득된 (메트)아크릴산 수용액의 5~70 중량%가 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되고, 그 잔부가 물 분리탑(300)으로 공급되도록 수행될 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 (메트)아크릴산의 합성반응은 프로판, 프로필렌, 부탄, 이소부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 기상 촉매 하에서 산화 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0018] 한편, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 내부 온도는 50 내지 100 ℃로 유지될 수 있다.

[0019] 그리고, 상기 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 (메트)아크릴산 함유 수용액이 배출되고, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부로 (메트)아크릴산이 탈기된 비응축성 가스가 배출되도록 수행될 수 있다. 여기서, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 상기 비응축성 가스를 흡수 용제와 접촉시켜, 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계가 더욱 포함되어 수행될 수 있다.

[0020] 그리고, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급되는 물에는 농도 3 내지 20 중량%의 유기 부산물이 포함되어 있을 수 있다.

[0021] 그리고, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득되는 (메트)아크릴산 수용액에는 (메트)아크릴산이 40 내지 90 중량%의 농도로 포함되어 있을 수 있다.

[0022] 한편, 상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액을 소수성 추출용매와 접촉시켜 수용액에 포함된 물을 제거하는 방법으로 얻어질 수 있다.

[0023] 그리고, 상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)의 상부로 수득되어 물 분리탑(300)에 공급되고, (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액 중 적어도 일부는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급되어 (메트)아크릴산의 흡수 용제로 사용될 수 있다. 이때, 상기 (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액에는 (메트)아크릴산이 농도 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 그리고, 상기 (메트)아크릴산 흡수탑(200)의 하부 배출액 중 적어도 일부가 공급되는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부는 흡수탑의 최하부로부터 70% 이상의 높이에 해당하는 적어도 어느 한 지점일 수 있다.

[0024] 한편, 물 분리탑(300)에서의 증류는 소수성 공비용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 이때, 상기 소수성 공비용매는 (메트)아크릴산 추출탑(200)에서의 소수성 추출용매와 같은 화합물을 포함할 수 있다.

- [0025] 그리고, 물 분리탑(300)에서의 증류에 의해, 물 분리탑(300)의 하부로 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되고, 물 분리탑(300)의 상부로 소수성 공비용매, 물 및 초산을 포함하는 배출액이 회수될 수 있다.
- [0026] 이때, 물 분리탑(300)의 상부 배출액을 소수성 공비용매를 포함하는 유기층과 초산을 포함하는 수층으로 분리하고; 상기 유기층의 적어도 일부를 공비용매로써 물 분리탑(300)의 상단부로 공급하고, 상기 수층의 적어도 일부를 흡수용제로써 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급할 수 있다.
- [0027] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면,
- [0028] (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 유기 부산물, 수증기 및 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 물과 접촉시켜, (메트)아크릴산 수용액을 얻는 (메트)아크릴산 흡수탑(100);
- [0029] (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)에 각각 연결되고, (메트)아크릴산 수용액이 나누어 공급되는 (메트)아크릴산 수송라인(102, 103);
- [0030] (메트)아크릴산 수송액 이송라인(102)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)으로 공급하는 (메트)아크릴산 추출탑(200);
- [0031] (메트)아크릴산 추출탑(200)으로부터 물 분리탑(300)에 연결되고, (메트)아크릴산 추출액이 공급되는 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203); 및
- [0032] (메트)아크릴산 수송액 이송라인(103)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 얻는 물 분리탑(300)
- [0033] 을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치가 제공된다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 이전의 회수 방법과 비교하여 (메트)아크릴산의 회수율을 동등한 수준으로 유지할 수 있으면서도 에너지 사용량을 크게 줄일 수 있고, 회수 과정에서 (메트)아크릴산의 중합 반응을 최소화할 수 있는 등 보다 향상된 운전 안정성을 제공할 수 있다.
- [0035] 즉, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 (메트)아크릴산 수용액을 증류하여 (메트)아크릴산을 회수하는 물 분리탑(300) 이전에 (메트)아크릴산 추출탑(200)을 도입함으로써 물 분리탑(300)에서의 에너지 소비량을 크게 줄일 수 있고, 그에 따라 전체 공정의 에너지 효율이 향상될 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 방법은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급함으로써, (메트)아크릴산 추출탑과 물 분리탑의 용량을 줄일 수 있어 설비 부담을 낮춤과 동시에, (메트)아크릴산 흡수탑으로부터 공급되는 (메트)아크릴산 수용액의 처리 능력을 이전의 방법과 동등한 수준으로 유지할 수 있어 높은 에너지 효율 및 향상된 생산성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 (메트)아크릴산 수용액의 처리를 (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)에서 효과적으로 분담시킬 수 있어, 물 분리탑(300)에서의 로드를 줄일 수 있고, 그에 따라 물 분리탑(300)의 피드(feed) 도입부 근처의 온도를 낮게 유지할 수 있어 증류시 (메트)아크릴산의 중합 반응을 최소화할 수 있는 등 보다 향상된 운전 안정성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법을 모식적으로 나타낸 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법 및 회수 장치에 대하여 설명하기로 한다.
- [0038] 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 몇 가지 용어들은 다음과 같은 의미로 정의된다.
- [0039] 먼저, '(메트)아크릴산'이라 함은 아크릴산(acrylic acid) 및/또는 메타크릴산(methacrylic acid)을 통칭하는 것을 의미한다.
- [0040] 또한, '(메트)아크릴산 함유 혼합 가스'라 함은 기상 산화 반응에 의해 (메트)아크릴산을 제조할 때 생성될 수 있는 혼합 가스를 통칭한다. 즉, 본 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 기

상 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, 불활성 가스, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 및 각종 유기 부산물(초산, 저비점 부산물, 고비점 부산물 등) 등이 포함될 수 있다.

- [0041] 여기서, '저비점 부산물'(light ends) 또는 '고비점 부산물'(heavies)이라 함은 목적하는 (메트)아크릴산의 제조 및 회수 공정에서 생성될 수 있는 부산물의 일종으로서, 분자량이 (메트)아크릴산 보다 작거나 큰 화합물들을 통칭한다.
- [0042] 그리고, '(메트)아크릴산 수용액'은 (메트)아크릴산이 용해되어 있는 수용액을 의미하는 것으로서, 예를 들면 상기 (메트)아크릴산 수용액은 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스를 물과 접촉시키는 방법으로 수득될 수 있다.
- [0043] 또한, '(메트)아크릴산 추출액'은 상기 (메트)아크릴산 수용액 보다 상대적으로 (메트)아크릴산의 농도가 높은 상태의 수용액을 의미하는 것으로서, 예를 들면 상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)에서 상기 (메트)아크릴산 수용액에 포함된 물의 함량을 낮추는 방법으로 수득될 수 있다.
- [0044] 한편, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0045] 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0046] 또한, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0047] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0048] 한편, 본 발명자들은 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법에 대한 연구 과정에서, 이전에 개시된 공비 증류법을 통한 (메트)아크릴산의 회수 방법은 (메트)아크릴산 수용액을 증류하는 물 분리탑(또는 증류탑)에서 매우 많은 양의 에너지가 소비될 뿐만 아니라, 증류 공정에서 (메트)아크릴산의 중합에 의한 고분자 생성으로 인해 공정 운전의 안정성이 떨어지는 문제점이 있음을 확인하였다.
- [0049] 이에, 본 발명자들은 이러한 문제점을 개선하기 위한 연구를 거듭하는 과정에서, 도 1과 같이 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 증류하는 물 분리탑(300) 이전에 (메트)아크릴산 추출탑(200)을 도입하고, 특히 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급할 경우, 전체 공정의 에너지 효율이 향상될 수 있음을 확인하였다. 나아가, 본 발명자들은 도 1과 같은 공정에 따른 경우 물 분리탑(300)의 로드를 효과적으로 분담시킬 수 있어 증류 공정에서 (메트)아크릴산의 중합 반응을 최소화할 수 있는 등 보다 향상된 운전 안정성을 제공할 수 있음을 확인하였다.
- [0050] 이와 같은 본 발명의 일 구현예에 따르면,
- [0051] (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산, 유기 부산물 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 물과 접촉시켜 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계;
- [0052] (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 단계;
- [0053] (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)에 공급하는 단계; 및
- [0054] 물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계
- [0055] 를 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법이 제공된다.
- [0056] 이하, 도 1을 참고하여, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법에 포함될 수 있는 각 단계에 대하여

설명한다.

- [0057] 먼저, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0058] 상기 (메트)아크릴산 수용액은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 방법에 따라 얻을 수 있으므로, 그 구체적인 방법은 특별히 제한되지 않는다. 다만, 본 발명에 따르면, 상기 단계는 (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산, 유기 부산물 및 수증기를 포함하는 혼합 가스를 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 흡수 용제인 물과 접촉시켜 (메트)아크릴산 수용액을 수득하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0059] 여기서, 상기 (메트)아크릴산의 합성반응은 프로판, 프로필렌, 부탄, 이소부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 기상 촉매 하에서 산화 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 기상 산화 반응은 통상적인 구조의 기상 산화 반응기 및 반응 조건 하에서 진행될 수 있다. 상기 기상 산화 반응에서의 촉매 또한 통상적인 것이 사용될 수 있는데, 바람직하게는 대한민국 등록특허 제 0349602 호 및 제 037818 호에 개시된 촉매 등이 사용될 수 있다. 다만 본 발명에서의 기상 산화 반응을 상기 예들로 한정하는 것은 아니다.
- [0061] 상기 기상 산화 반응에 의해 생성되는 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스에는 목적 생성물인 (메트)아크릴산 이외에, 미반응 원료 화합물, 중간체인 (메트)아크롤레인, 기타 불활성 가스, 이산화탄소, 수증기 및 각종 유기 부산물(초산, 저비점 부산물, 고비점 부산물 등) 등이 포함될 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스(1)는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급되어 흡수 용제인 물과 접촉됨으로써 (메트)아크릴산이 용해되어 있는 수용액의 형태로 수득될 수 있다.
- [0063] 이때, (메트)아크릴산 흡수탑(100)은, (메트)아크릴산 함유 혼합 가스(1)와 흡수 용제의 접촉 효율 향상을 위하여, 내부에 래싱 링(rashing ring), 폴 링(pall ring), 새들(saddle), 거즈(gauze), 스트럭처 패킹(structured packing) 등의 충전제가 포함된 팩 컬럼(packed column) 또는 일반적인 다단 컬럼의 형태로 되어 있을 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따르면, (메트)아크릴산 함유 혼합 가스(1)는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 공급될 수 있다. 그리고, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부에서는 혼합 가스(1)에 포함된 (메트)아크릴산을 흡수하기 위한 흡수 용제가 공급된다. 상기 (메트)아크릴산의 흡수 용제는 수돗물, 탈이온수 등의 물일 수 있으며, 상기 흡수 용제는 다른 공정으로부터 도입되는 순환 공정수를 포함할 수 있다. 따라서, 상기 흡수 용제에는 다른 공정으로부터 도입되는 미량의 유기 부산물(예를 들면 초산)이 포함되어 있을 수 있는데, 본 발명의 일 구현예에 따르면 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급되는 흡수 용제에는 농도 3 내지 20 중량%의 유기 부산물이 포함되어 있을 수 있다. 즉, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서의 (메트)아크릴산의 흡수 효율을 고려하여, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급되는 흡수 용제(특히 순환 공정수)에는 유기 부산물이 20 중량% 이하로 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0065] 한편, (메트)아크릴산 흡수탑(100)은 (메트)아크릴산의 응축 조건 및 포화 수증기압에 따른 수분 함유량 조건 등을 고려하여, 내부 압력 1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1 내지 1.3 bar에서 운전될 수 있으며; 또한, (메트)아크릴산 흡수탑(102)의 내부 온도는 50 내지 100 ℃, 바람직하게는 50 내지 80 ℃로 유지되도록 조절될 수 있다.
- [0066] 상기와 같은 공정을 통해, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로는 (메트)아크릴산 수용액이 배출되고, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부로는 (메트)아크릴산이 탈기된 비응축성 가스가 배출될 수 있다.
- [0067] 여기서, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 배출되는 (메트)아크릴산 수용액은 농도 40 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 것이 공정 효율의 향상 측면에서 유리하다.
- [0068] 한편, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부로 배출되는 비응축성 가스 중 적어도 일부는 비응축성 가스에 포함된 유기 부산물(특히 초산)을 회수하는 단계로 공급될 수 있고, 나머지는 폐가스 소각로로 공급될 수 있다. 즉, 본 발명의 일 구현예에 따르면, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상부로 배출되는 비응축성 가스를 흡수 용제인 물과

접촉시켜, 상기 비응축성 가스에 포함된 초산을 회수하는 단계가 더욱 포함되어 수행될 수 있다.

- [0069] 본 발명에 따르면, 상기 비응축성 가스를 흡수 용제와 접촉시키는 단계는 초산 흡수탑(150)에서 수행될 수 있다. 그리고, 효과적인 초산 흡수 공정을 위하여, 초산 흡수탑(150)은 압력 1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1 내지 1.3 bar에서 운전될 수 있고; 초산 흡수탑(103)의 내부 온도는 50 내지 100 ℃, 바람직하게는 50 내지 80 ℃가 되도록 조절될 수 있다. 이 밖에도 초산 흡수탑(150)의 구체적인 운전 조건은 본 출원인의 대한민국 공개 특허 제2009-0041355호에 따를 수 있다.
- [0070] 이때, 초산 흡수탑(150)의 상부에서는 비응축성 가스에 포함된 유기 부산물 중 특히 초산을 흡수하기 위한 흡수 용제가 공급되고, 초산 흡수탑(150)의 하부로는 초산을 포함하는 수용액이 배출될 수 있다. 여기서, 상기 초산 흡수 용제로는 전술한 (메트)아크릴산 흡수 용제와 동종의 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 초산 흡수탑(150)에서 배출되는 초산 함유 수용액을 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 공급하여 흡수 용제로써 사용할 수 있다. 그리고, 초산 흡수탑(150)의 상부로는 초산이 탈기된 가스가 배출되는데, 이는 전술한 (메트)아크릴산의 합성반응 단계로 순환되어 재사용될 수 있다.
- [0071] 한편, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 배출된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 단계를 포함한다.
- [0072] 본 발명에 따르면, 도 1과 같이, (메트)아크릴산 흡수탑(100)은 각각의 (메트)아크릴산 수용액 이송 라인(102, 103)을 통해 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 동시에 연결되어 있고, (메트)아크릴산 추출탑(200)은 (메트)아크릴산 추출액 이송 라인(203)을 통해 물 분리탑(300)으로 연결된다.
- [0073] 여기서, (메트)아크릴산 추출탑(200)은 전술한 (메트)아크릴산 수용액의 수득 단계에서 흡수 용제로 사용된 물을 제거하여 이로부터 (메트)아크릴산의 농도가 더욱 높은 추출액을 회수하는 공정을 수행하는 장치이다. 그리고, 물 분리탑(300)은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 공급되는 (메트)아크릴산 수용액 및 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로부터 공급되는 (메트)아크릴산 추출액을 공비 증류하여, 이로부터 (메트)아크릴산을 회수하는 공정을 수행하는 장치이다. 이러한 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0074] 전술한 바와 같이, 이전에 개시된 공비 증류법을 통한 (메트)아크릴산의 회수 방법은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 얻은 (메트)아크릴산 수용액의 전체를 물 분리탑(300)으로 공급하여 증류하는 방식이었다.
- [0075] 그에 비하여, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 물 분리탑(300) 이전에 (메트)아크릴산 추출탑(200)을 도입함으로써 물 분리탑(300)에서의 (메트)아크릴산 수용액의 처리 부담 및 에너지 소비량을 크게 줄일 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 방법은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급함으로써, 전체적인 설비 부담을 줄일 수 있으면서도, 물 분리탑(300)에서 (메트)아크릴산의 중합 반응을 최소화할 수 있어 보다 향상된 운전 안정성을 제공할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따르면, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급하는 비율은 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)의 용량비, 처리 능력, 전체 공정의 에너지 효율 상승 효과 등을 고려하여 결정될 수 있다. 상기와 같은 조건을 감안할 때, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액의 5~70 중량%, 보다 바람직하게는 20~50 중량%는 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급될 수 있고; 그 잔부는 물 분리탑(300)으로 공급되도록 하는 것이, 전술한 효과의 발현 측면에서 유리하다.
- [0077] 바꾸어 말하면, (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급되는 (메트)아크릴산 수용액의 함량비(중량%)는 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30 등일 수 있으며, 그 중 바람직하게는 20:80 내지 70:30, 보다 바람직하게는 30:70 내지 60:40, 보다 더 바람직하게는 40:60 내지 50:50일 수 있다. 다만, 본 발명을 상기 예시 비율로 한정하는 것은 아니며, 이 밖에도 본 발명의 취지 및 효과 등을 고려하여 전술한 범위에 속하는 다양한 비율로 조절될 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따르면, (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액의 양이 많아질수록 물 분리탑(300)과의 처리 부담 효율이 향상될 수 있어 공정 전체의 에너지 효율이 향상될 수 있다. 하지만, 필요 이상의 (메트)아크릴산 수용액이 추출탑(200)으로 공급될 경우 더 큰 용량의 추출탑(200)이 요구되고, 후단의 물

분리탑(300)의 운전 조건이 열악해져 (메트)아크릴산의 손실이 커지는 등 공정 효율이 오히려 저하될 수 있으므로, (메트)아크릴산 수용액의 공급 비율은 전술한 범위 내에서 조절되는 것이 유리하다. 또한, 물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액의 양이 많아질수록 물 분리탑(300)에서 공비 증류로 제거해야 하는 물의 양이 증가하여, 본 발명에 따른 에너지 사용 저감 효과가 떨어질 수 있으므로, (메트)아크릴산 수용액의 공급 비율은 전술한 범위 내에서 조절되는 것이 유리하다.

[0079] 상기 (메트)아크릴산 수용액은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)으로 각각 연결된 (메트)아크릴산 수용액 이송라인(102, 103)을 통해 나누어 공급될 수 있다. 이때, (메트)아크릴산 수용액은 상기 이송라인(102, 103)에 설치된 통상의 수단(104)에 의해 전술한 비율로 나누어 공급될 수 있다.

[0080] 한편, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)에 공급하는 단계를 포함한다(이하 '추출 공정'이라 함).

[0081] 본 발명에 따르면, 상기 (메트)아크릴산 추출탑(200)은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 수득된 (메트)아크릴산 수용액의 일부를 공급받아 큰 에너지 사용 없이 (메트)아크릴산 수용액에 포함된 대부분의 물을 제거하고, 이를 물 분리탑(300)에 공급함으로써, 후술할 물 분리탑(300)에서 공비 증류에 사용되는 에너지를 절감할 수 있게 한다.

[0082] 여기서, 상기 (메트)아크릴산 추출액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액을 소수성 추출용매와 접촉시켜 수용액에 포함된 물을 제거하는 방법으로 얻어질 수 있다. 즉, (메트)아크릴산 추출탑(200)에서의 추출은 액-액 접촉 방식을 이용하는 것이 전체 공정의 에너지 효율 향상 측면에서 바람직하다.

[0083] 이때, 상기 소수성 추출용매는 물 및 유기 부산물(초산 등)과 공비를 이룰 수 있고 (메트)아크릴산과는 공비를 이루지 않지만 충분히 추출할 수 있는 탄화수소류 용매일 수 있으며, 또한 10 내지 120 °C의 끓는 점을 갖는 것이 추출 공정 효율의 향상 측면에서 유리하다.

[0084] 본 발명에 따르면, 상기 물성을 만족하는 소수성 추출용매는 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-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 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 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매일 수 있다.

[0085] 한편, 상기 추출 공정에서 (메트)아크릴산 수용액의 온도는 10 내지 70°C인 것이 공정 효율의 향상 측면에서 유리하다. 그리고, 상기 추출 공정에서 (메트)아크릴산 수용액에 대한 소수성 추출용매의 중량비는 1:1 내지 1:5, 바람직하게는 1:1.2 내지 1:2.5가 되도록 하는 것이 공정 효율의 향상 측면에서 유리하다.

[0086] 그리고, 상기 추출 공정에는 액-액 접촉 방식에 따른 통상의 추출 장치가 이용될 수 있다. 비제한적인 예를 들면, 상기 추출 장치는 Karr type의 왕복 플레이트 컬럼(Karr reciprocating plate column), 회전-원판형 컬럼(rotary-disk contactor), Scheibel 컬럼, Kuhni 컬럼, 분무 추출탑(spray extraction tower), 충전 추출탑(packed extraction tower), 펄스 충전컬럼(pulsed packed column), 혼합-침강기(mixer-settler)의 बैं크, 믹서 및 원심분리기(centrifugal counter current extractor) 등일 수 있다.

[0087] 이와 같은 방법으로 (메트)아크릴산 수용액에 포함된 대부분의 물이 제거된 (메트)아크릴산 추출액이 얻어질 수 있는데, 바람직하게는 (메트)아크릴산 추출탑(200)의 상부로 (메트)아크릴산 추출액이 배출될 수 있고, 배출된 추출액은 (메트)아크릴산 추출액 이송 라인(203)을 통해 물 분리탑(300)으로 공급된다.

[0088] 그리고, (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액 중 적어도 일부는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급되어 (메트)아크릴산 흡수 용제의 일부로써 사용될 수 있고, 상기 하부 배출액의 일부는 폐수로 처리될 수 있다.

- [0089] 여기서, 상기 추출탑(200)의 하부 배출액이 재순환되는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부는 흡수탑(100)의 최하부로부터 70% 이상의 높이에 해당하는 적어도 어느 한 지점이 되도록 하는 것이 흡수 공정의 효율 향상 측면에서 바람직하다. 그리고, (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부 배출액에는 (메트)아크릴산이 포함되지 않도록 하는 것이 바람직하지만, 일부 포함되어 있을 수 있는데, 그 양은 농도 5 중량% 이하가 되도록 하는 것이 공정 효율의 향상 측면에서 바람직하다.
- [0090] 한편, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은, 물 분리탑(300)으로 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 수득하는 단계를 포함한다(이하 '증류 공정'이라 함).
- [0091] 상기 증류 공정은 (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 물 분리탑(300)에 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과, (메트)아크릴산 추출탑(200)으로부터 물 분리탑(300)에 공급되는 (메트)아크릴산 추출액을 공비 증류함으로써, 물 및 유기 부산물을 제거하고 (메트)아크릴산을 분리하여 수득하기 위한 공정이다.
- [0092] 상기 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액은 각각 별도의 이송 라인(103, 203)을 통해 물 분리탑(300)으로 공급되는데, 이때 각 용액이 공급되는 물 분리탑(300)의 위치는 같거나 다를 수 있으나, 공정 효율의 향상 측면에서 같은 위치에 공급되는 것이 유리하다.
- [0093] 한편, 본 발명에 따르면, 물 분리탑(300)에서의 증류는 소수성 공비용매의 존재 하에 수행되는 것이 공비용매, 물 및 유기 부산물(초산 등)을 동시에 회수할 수 있어 유리하다.
- [0094] 여기서, 상기 소수성 공비용매는 물 및 초산과 공비를 이룰 수 있고, (메트)아크릴산과는 공비를 이루지 않는 소수성 용매로써, 상기 물성을 만족하는 탄화수소계 용매가 제한 없이 적용될 수 있다. 그리고, 상기 소수성 공비용매는 (메트)아크릴산 보다 끓는 점이 낮은 것일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 120℃의 끓는 점을 갖는 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따르면, 상기 물성을 만족하는 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-부틸 아세테이트(n-butyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 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 이소프로필-부틸-에테르(isopropyl-butyl-ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매일 수 있다.
- [0096] 그리고, 상기 소수성 공비용매는 (메트)아크릴산 추출탑(200)에 적용되는 소수성 추출용매와 같거나 다른 것일 수 있다. 다만, 연속 공정에 따른 생산 효율 등을 감안하여, 상기 소수성 공비용매는 소수성 추출용매와 같은 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이 공비용매와 추출용매로 같은 화합물이 사용될 경우, 물 분리탑(300)에서 증류되어 회수된 공비용매의 적어도 일부는 (메트)아크릴산 추출탑(200)의 하부로 공급되어 추출용매의 일부로써 사용될 수 있다.
- [0097] 한편, 물 분리탑(300)의 내부에는 전술한 충전체가 포함된 팩 컬럼 또는 다단 컬럼, 바람직하게는 트레이 컬럼(sieve tray column), 듀얼플로우 트레이 컬럼(dual flow tray column)이 구비되어 있을 수 있다.
- [0098] 상기와 같은 물 분리탑(300)의 상부로 소수성 공비용매가 투입되면 (메트)아크릴산 및 그 흡수 용제(예를 들면 물)의 공비가 깨지게 된다. 그에 따라, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 직접 공급된 (메트)아크릴산 수용액 내의 물과 초산; (메트)아크릴산 추출탑(200)에서 제거되지 않은 일부의 물, 초산, 소수성 추출용매; 그리고 공비 증류에 사용된 소수성 공비용매가 함께 공비를 이루어 물 분리탑(300)의 상부로 회수될 수 있다. 그리고, 물 분리탑(300)의 하부로는 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수될 수 있다.
- [0099] 그리고, 물 분리탑(300)의 상부 배출액은 상 분리조(350)에 공급되어 소정의 처리 후 재사용될 수 있다. 여기서, 상 분리조(350)는 서로 섞이지 않는 액상을 중력 또는 원심력 등을 이용하여 분리하기 위한 장치로서, 상대적으로 가벼운 액체는 상 분리조(350)의 상부로, 상대적으로 무거운 액체는 상 분리조(350)의 하부로 회수될 수 있다. 본 발명에 있어서, (메트)아크릴산의 흡수 용제로 물을 사용하는 경우를 예로 들면, 상 분리조

(350)에 공급된 상부 배출액은 소수성 공비용매를 포함하는 유기층과 물을 포함하는 수층으로 분리될 수 있다. 그리고, 상 분리조(350)에서 분리된 상기 유기층의 적어도 일부는 물 분리탑(300)의 상단부로 공급되어 공비용매로써 사용될 수 있고; 상기 유기층의 나머지는 필요에 따라 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되어 추출용매로써 사용될 수 있다. 그리고, 상 분리조(350)에서 분리된 상기 수층의 적어도 일부는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 상단부로 공급되어 흡수용제로써 사용될 수 있고, 일부는 폐수로 처리될 수 있다.

[0100] 이때, 상기 수층에는 초산이 일부 포함되어 있을 수 있는데, 상기 수층에 포함되는 초산의 농도는 공비용매의 종류 및 물 분리탑에 설치된 컬럼의 환류비 등에 따라 달라질 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 상부 배출액 중 수층에 포함되는 초산의 농도는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 30 중량%일 수 있다.

[0101] 한편, 물 분리탑(300)의 하부로는 (메트)아크릴산을 포함하는 배출액이 회수되는데, 이는 조(crude) (메트)아세트산으로써, 필요에 따라 추가적인 정제 공정으로 공급될 수 있다.

[0102] 이때, 물 분리탑(300)의 하부 배출액에는 물, 초산 및 공비용매가 일부 포함되어 있을 수 있는데, 바람직하게는 물, 초산 및 공비용매가 각각 0.1 중량% 미만으로 포함되도록 하는 것이, 하부 배출액을 조 (메트)아세트산으로 사용하기에 적합하다.

[0103] 그리고, 상기 (메트)아크릴산 수용액은 (메트)아크릴산 흡수탑(100), (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300) 등을 거치면서, 수용액에 포함된 (메트)아크릴산의 적어도 일부는 중합되어 이량체 또는 올리고머 등의 중합체가 생성될 수 있다. 이와 같이 (메트)아크릴산의 중합을 최소화하기 위해, 물 분리탑(300)에는 중합 방지제가 첨가될 수 있으며, 상기 중합 방지제는 통상적인 것이 사용될 수 있으므로 그 구성을 특별히 한정하지 않는다.

[0104] 한편, 물 분리탑(300)의 하부 배출액에는 (메트)아크릴산 이외에 (메트)아크릴산의 중합체와 같은 고비점 부산물, 중합 방지제 등이 포함되어 있을 수 있다. 따라서, 필요에 따라, 물 분리탑(300)의 하부 배출액을 고비점 부산물 분리탑(400)에 공급하여 상기 하부 배출액에 포함된 고비점 부산물을 분리하는 단계가 추가로 수행될 수 있다.

[0105] 고비점 부산물 분리탑(400)은 통상적인 구성을 가질 수 있으며, 통상적인 반응 조건 하에서 운전될 수 있으므로, 분리탑의 구성 및 반응 조건 등은 특별히 한정하지 않는다. 이를 통해, 물 분리탑(300)의 하부 배출액에 포함되어 있는 고비점 부산물은 고비점 부산물 분리탑(400)의 하부로 회수될 수 있으며, 고비점 부산물이 제거된 조 (메트)아크릴산(CAA)은 고비점 부산물 분리탑(400)의 상부로 회수될 수 있다.

[0106] 그리고, 상기 조 (메트)아크릴산(CAA)은 추가적인 결정화 공정을 통해 보다 높은 순도의 (메트)아크릴산(HPAA)으로 수득될 수 있다.

[0107] 그리고, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 회수 방법에 포함될 수 있는 각 단계들은 연속적으로 수행될 수 있으며, 전술한 단계들 이외에도 각 단계의 이전 또는 이후에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 수행되는 단계들이 더욱 포함되어 수행될 수 있다. 예를 들면, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)으로 나누어 공급하기 전에 별도의 탈기탑에 공급하여 (메트)아크릴산 수용액에 용해되어 있는 저비점 부산물(아크롤레인, 프로피온알데히드, 아세트알데히드, 포름알데히드, 이소프로필 아세테이트 등)을 제거하기 위한 공정이 추가로 수행될 수 있다.

[0108] 한편, 본 발명은 다른 구현예에 따르면,

[0109] (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성되는 유기 부산물, 수증기 및 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 물과 접촉시켜, (메트)아크릴산 수용액을 얻는 (메트)아크릴산 흡수탑(100);

[0110] (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)에 각각 연결되고, (메트)아크릴산 수용액이 나누어 공급되는 (메트)아크릴산 수용액 이송라인(102, 103);

[0111] (메트)아크릴산 수용액 이송라인(102)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액으로부터 물의 함량이 감소된 (메트)아크릴산 추출액을 수득하여 물 분리탑(300)으로 공급하는 (메트)아크릴산 추출탑(200);

- [0112] (메트)아크릴산 추출탑(200)으로부터 물 분리탑(300)에 연결되고, (메트)아크릴산 추출액이 공급되는 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203); 및
- [0113] (메트)아크릴산 수용액 이송라인(103)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출액 이송라인(203)을 통해 공급되는 (메트)아크릴산 추출액을 증류하여 (메트)아크릴산을 얻는 물 분리탑(300)
- [0114] 을 포함하는 (메트)아크릴산의 연속 회수 장치가 제공된다.
- [0115] 즉, 본 발명에 따른 상기 장치에 있어서, (메트)아크릴산 흡수탑(100)은 각각의 (메트)아크릴산 수용액 이송 라인(102, 103)을 통해 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 동시에 연결되어 있고, (메트)아크릴산 추출탑(200)은 (메트)아크릴산 추출액 이송 라인(203)을 통해 물 분리탑(300)으로 연결된다.
- [0116] 본 발명에 따르면, (메트)아크릴산 흡수탑(100)은 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스(1)와 흡수 용체인 물의 접촉 효율 향상을 위하여, 내부에 래싱 링(rashing ring), 폴 링(pall ring), 새들(saddle), 거즈(gauze), 스트러처 패킹(structured packing) 등의 충전제가 포함된 팩 컬럼(packed column) 또는 일반적인 다단 컬럼의 형태를 가질 수 있다.
- [0117] 그리고, (메트)아크릴산 추출탑(200)은 액-액 접촉 방식에 따른 통상의 추출 장치가 이용될 수 있는데, 비제한적인 예를 들면, Karr type의 왕복 플레이트 컬럼(Karr reciprocating plate column), 회전-원판형 컬럼(rotary-disk contactor), Scheibel 컬럼, Kuhni 컬럼, 분무 추출탑(spray extraction tower), 충전 추출탑(packed extraction tower), 펄스 충전컬럼(pulsed packed column), 혼합-침강기(mixer-settler)의 बैं크, 믹서 및 원심분리기(centrifugal counter current extractor) 등일 수 있다.
- [0118] 그리고, 물 분리탑(300)은 내부에 전술한 충전제가 포함된 팩 컬럼 또는 다단 컬럼, 바람직하게는 트레이 컬럼(sieve tray column), 듀얼플로우 트레이 컬럼(dual flow tray column)이 구비된 것일 수 있다.
- [0119] 이 밖에, 도 1에 도시되어 있는 초산 흡수탑(150), (메트)아크릴산 수용액 이송 라인(102, 103), (메트)아크릴산 추출액 이송 라인(203), 상 분리조(350), 고비점 부산물 분리탑(400) 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 구성을 갖는 것일 수 있으며, 각 공정에서의 작용 및 효과는 전술한 내용으로 같음한다.
- [0120] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0121] **실시예 1**
- [0122] (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 수득된 (메트)아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 나누어 공급함에 따른 에너지 절감 효과와 물 분리탑(300)의 운전 안정성 향상 효과를 검증하고자, 도 1과 같은 구성의 연속 회수 장치를 준비하여, 다음과 같은 공정을 연속적으로 수행하였다.
- [0123] **I. (메트)아크릴산 흡수탑 - 아크릴산 수용액의 수득**
- [0124] : 프로필렌의 산화 반응을 통해 얻어진 반응 가스를 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에 도입하고 (메트)아크릴산 흡수 용제로 물을 사용하여, (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 아크릴산 수용액(조성: 아크릴산 약 68 중량%, 초산 약 2 중량%, 및 물 약 30 중량%)을 얻었다.
- [0125] 그리고, 상기 아크릴산 수용액을 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)에 35:65의 중량비로 나누어 공급하였다.
- [0126] **II. (메트)아크릴산 추출탑 - 아크릴산 수용액으로부터 물 제거**
- [0127] : (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 내경 22mm인 총 56단의 Karr type의 액-액 향류 추출장비(reciprocating extractor)를 사용하였다. (메트)아크릴산 흡수탑의 하부로 배출되는 아크릴산 수용액 중 35 중량%는 추출탑(200)의 최상단인 제 1 단을 통해 약 91.09 g/min의 유량으로 도입되었다. 그리고, 후술할 물 분리탑(300)의 상부 배출액에서 유기층으로 수득된 톨루엔을 포함하는 환류 흐름의 일부가 추출탑(200)의 추출용매로 사용되었는데, 상기 추출용매는 추출탑(200)의 최하단인 제 56 단을 통해 약 118.73 g/min의 유량으로 도입되었다.

[0128] 안정적인 운전이 수행된 후 정상 상태에서 추출탑(200)의 상부로 약 182.51 g/min의 유량으로 아크릴산 추출액 (조성: 톨루엔 약 64.8 중량%, 아크릴산 약 32.9 중량%, 물 약 1.6 중량%, 및 초산 약 0.7 중량%)이 얻어졌으며, 추출탑(200)의 하부로 물(조성: 물 약 95.1 중량%, 아크릴산 약 1.8 중량%, 및 초산 약 3.1 중량%)이 유출되었다. (메트)아크릴산 추출탑(200)의 운전 결과, (메트)아크릴산 흡수탑(100)으로부터 공급된 아크릴산 수용액에 대한 물의 제거율은 약 89.7%, 초산의 제거율은 약 65.6%로 측정되었다. 그리고, 추출탑(200)의 상부로 배출된 아크릴산 추출액은 물 분리탑(300)으로 공급하였다.

[0129] **III. 물 분리탑 - 공비 증류**

[0130] : 물 분리탑(300)으로 내경 30mm인 총 28단의 듀얼폴로우 트레이 파일럿 컬럼(dualfolw tray pilot column)을 사용하였고, 운전 압력은 110 torr로 유지되었다.

[0131] 물 분리탑(300)에는 (메트)아크릴산 흡수탑(100)의 하부로 배출되는 아크릴산 수용액 중 65 중량%와, (메트)아크릴산 추출탑(200)의 상부로 배출되는 아크릴산 추출액이 공급되었다. 이때, 상기 아크릴산 수용액은 물 분리탑(300)의 상부로부터 제 14 단의 위치에 약 6.08 g/min의 유량으로 도입되었고, 상기 아크릴산 추출액은 물 분리탑(300)의 상부로부터 제 14 단의 위치에 약 6.55 g/min의 유량으로 도입되었다. 그리고, 상 분리조(350)에서 분리된 톨루엔 환류 흐름의 일부가 공비용매로써 물 분리탑(300)의 최상단인 제 1 단에 약 7.66 g/min의 유량으로 도입되었다.

[0132] 또한, 물 분리탑(300)의 하단의 리보일러(reboiler)를 통해 열을 공급하여 물 분리탑(300)의 제 16 단의 온도가 약 86℃ 이상이 되고, 제 12 단의 온도가 약 58℃를 넘지 않도록 조절하였다. 약 10 시간 동안 안정적인 운전이 수행된 후, 정상 상태에서 물 분리탑(300)의 상부로 14.01 g/min의 유량으로 증류물이 유출되었으며, 물 분리탑(300)의 하부로 6.29 g/min의 아크릴산 흐름이 얻어졌다. 이때, 정상상태에서 물 분리탑(300) 상부의 온도는 약 40.1℃, 그리고 하부의 온도는 96.9℃로 각각 유지되었다.

[0133] 물 분리탑(300)의 운전 결과, 물 분리탑으로 공급된 아크릴산 수용액과 아크릴산 추출액에 포함된 물과 초산의 제거율이 약 99% 이상으로 나타났으며, 물 분리탑(300)의 하부로 물과 초산이 대부분 제거된 아크릴산 흐름을 얻을 수 있었고, 물 분리탑(300)의 상부로 손실된 아크릴산은 약 0.22 중량%로 나타났다.

[0134] 이와 같은 물 분리탑(300)은 10 일 동안의 장기간 운전된 후에도 탑 내의 고분자 생성 없이 안정적인 운전이 가능하였다.

[0135] 하기 표 1은 물 분리탑(300)의 정상상태 운전에서의 각 흐름의 유량과 농도를 나타낸 것이다.

표 1

		아크릴산 수용액	아크릴산 추출액 흐름	공비용매 환류 흐름	물 분리탑 상부 흐름	물 분리탑 하부 흐름
Mass Flow (g/min)		6.08	6.55	7.66	14.01	6.29
조성 (wt%)	톨루엔	0.00	64.88	99.74	84.58	0.00
	아크릴산	67.99	32.90	0.10	0.22	99.95
	초산	2.00	0.66	0.16	1.22	0.03
	물	29.22	1.55	0.00	13.98	0.00
	Heavies	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03

[0137] 이와 같은 (메트)아크릴산 흡수탑(100), (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)을 통한 아크릴산 수용액의 처리량은 분당 약 9.4g, 아크릴산 생산량은 분당 약 6.3g이었으며, 아크릴산의 총 회수율은 약 99.6%로 나타났다. 그리고 ASPEN PLUS 공정 시뮬레이터 프로그램(AspenTech 사)을 이용하여 에너지 사용량을 계산한 결과, 수득된 아크릴산 1g당 22.7 cal의 열량이 소모된 것으로 확인되었다.

[0138] **실시예 2**

[0139] 실시예 1과 같은 방법으로 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 아크릴산 수용액을 얻었다.

- [0140] 그리고 얻어진 아크릴산 수용액은 (메트)아크릴산 추출탑(200)과 물 분리탑(300)으로 각각 50 중량%씩 공급되었다. 이때, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 배출된 아크릴산 수용액과 (메트)아크릴산 추출탑(200)에서 배출된 아크릴산 추출액은 물 분리탑(300)의 상부로부터 제 14 단의 위치에 각각 약 5.75 g/min 및 약 11.5 g/min의 유량으로 함께 도입되도록 하였다.
- [0141] 그리고 물 분리탑(300) 상부의 톨루엔 환류 흐름은 최상단인 제 1 단에서 약 4.4 g/min으로 도입되었다. 또한, 물 분리탑(300) 하단의 리보일러(reboiler)를 통해 열을 공급하여 제 16 단의 온도가 약 81℃ 이상이 되고, 제 12 단의 온도가 약 49℃를 넘지 않도록 조절하였다. 약 10 시간 동안 안정적인 운전이 수행된 후, 정상 상태에서 물 분리탑(300)의 상부로 약 14.0 g/min의 유량으로 증류물이 유출되었으며, 물 분리탑(300)의 하부로 약 7.65 g/min의 아크릴산 흐름이 얻어졌다. 이때, 정상상태에서 물 분리탑(300) 상부의 온도는 약 40.4℃, 그리고 하부의 온도는 약 96.2℃로 각각 유지되었다.
- [0142] 물 분리탑(300)의 운전 결과, 물 분리탑으로 공급된 아크릴산 수용액과 아크릴산 추출액에 포함된 물과 초산의 제거율이 약 98% 이상으로 나타났으며, 물 분리탑의 하부로 물과 초산이 대부분 제거된 아크릴산 흐름을 얻을 수 있었고, 물 분리탑의 상부로 손실된 아크릴산은 약 0.50 중량%로 나타났다.
- [0143] 이와 같은 물 분리탑(300)은 10 일 동안의 장기간 운전된 후에도 탑 내의 고분자 생성 없이 안정적인 운전이 가능하였다.
- [0144] 하기 표 2는 물 분리탑(300)의 정상상태 운전에서의 각 흐름의 유량과 농도를 나타낸 것이다.

표 2

		아크릴산 수용액	아크릴산 추출액 흐름	공비용매 환류 흐름	물 분리탑 상부 흐름	물 분리탑 하부 흐름
Mass Flow (g/min)		5.75	11.50	4.40	14.00	7.65
조성 (wt%)	톨루엔	0.00	64.88	99.74	84.07	0.00
	아크릴산	67.99	32.90	0.10	0.50	99.92
	초산	2.00	0.66	0.16	1.40	0.05
	물	29.99	1.55	0.00	14.03	0.00
	Heavies	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04

[0146] 이와 같은 (메트)아크릴산 흡수탑(100), (메트)아크릴산 추출탑(200) 및 물 분리탑(300)을 통한 아크릴산 수용액의 처리량은 분당 약 11.5g, 아크릴산 생산량은 분당 약 7.65g이었으며, 아크릴산의 총 회수율은 약 99.1%로 나타났다. 그리고 ASPEN PLUS 공정 시뮬레이터 프로그램(AspenTech 사)을 이용하여 에너지 사용량을 계산한 결과, 수득된 아크릴산 1g당 18.7 cal의 열량이 소모된 것으로 확인되었다.

비교예 1: 아크릴산 수용액 전량을 물 분리탑에 공급하여 공비증류

- [0148] 실시예 1과 같은 방법으로 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 아크릴산 수용액을 얻었다.
- [0149] 그리고 얻어진 아크릴산 수용액의 전체를 물 분리탑(300)으로 공급하였다. 이때, (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 배출된 아크릴산 수용액은 물 분리탑(300)의 상부로부터 제 14 단의 위치에 약 6.5 g/min의 유량으로 도입되도록 하였다.
- [0150] 그리고 물 분리탑(300) 상부의 톨루엔 환류 흐름은 최상단인 제 1 단에서 약 11.95 g/min으로 도입되었다. 또한, 물 분리탑(300) 하단의 리보일러(reboiler)를 통해 열을 공급하여 제 16 단의 온도가 약 88℃ 이상이 되고, 제 12 단의 온도가 약 65℃를 넘지 않도록 조절하였다. 약 10 시간 동안 안정적인 운전이 수행된 후, 정상 상태에서 물 분리탑(300)의 상부로 약 14.14 g/min의 유량으로 증류물이 유출되었으며, 물 분리탑(300)의 하부로 약 4.31 g/min의 아크릴산 흐름이 얻어졌다. 이때, 정상상태에서 물 분리탑(300) 상부의 온도는 약 40.4℃, 그리고 하부의 온도는 97.1℃로 각각 유지되었다.
- [0151] 물 분리탑(300)의 운전 결과, 물 분리탑으로 공급된 아크릴산 수용액과 아크릴산 추출액에 포함된 물과 초산의 제거율이 약 99% 이상으로 나타났으며, 물 분리탑의 하부로 물과 초산이 대부분 제거된 아크릴산 흐름을 얻을

수 있었고, 물 분리탑의 상부로 손실된 아크릴산은 약 0.13 중량%로 나타났다.

[0152] 이와 같은 물 분리탑(300)이 5 일 동안 운전된 시점에서 탑 내의 feed단의 주변 단에서 고분자 생성이 관찰되었으며, 10 일 동안 운전된 후에는 탑 내 고분자 생성으로 더 이상의 정상 운전이 불가능하였다.

[0153] 하기 표 3은 물 분리탑(300)의 정상상태 운전에서의 각 흐름의 유량과 농도를 나타낸 것이다.

표 3

[0154]

		아크릴산 수용액	공비용매 환류 흐름	물 분리탑 상부 흐름	물 분리탑 하부 흐름
Mass Flow (g/min)		6.50	11.95	14.14	4.31
조성 (wt%)	톨루엔	0.00	99.74	84.90	0.00
	아크릴산	67.99	0.10	0.13	99.96
	초산	2.00	0.16	1.01	0.02
	물	29.99	0.00	13.96	0.00
Heavies		0.02	0.00	0.00	0.02

[0155] 이와 같은 (메트)아크릴산 흡수탑(100) 및 물 분리탑(300)을 통한 아크릴산 수용액의 처리량은 분당 약 6.5g, 아크릴산 생산량은 분당 약 4.31g이었으며, 아크릴산의 총 회수율은 약 99.8%로 나타났다. 그리고 ASPEN PLUS 공정 시뮬레이터 프로그램(AspenTech 사)을 이용하여 에너지 사용량을 계산한 결과, 수득된 아크릴산 1g당 30.32 cal의 열량이 소모된 것으로 확인되었다.

[0156] **비교예 2: [아크릴산 흡수탑 - 추출탑 - 물 분리탑]을 순차적으로 통과**

[0157] 실시예 1과 같은 방법으로 (메트)아크릴산 흡수탑(100)에서 아크릴산 수용액을 얻었다. 그리고 얻어진 아크릴산 수용액의 전체는 (메트)아크릴산 추출탑(200)으로 공급되었고, (메트)아크릴산 추출탑(200)에서 배출된 아크릴산 추출액은 물 분리탑(300)으로 공급되었다. 이때, 물 분리탑(300)으로의 공급물은 오직 상기 아크릴산 추출액이 되도록 하였고, 상기 아크릴산 추출액은 물 분리탑(300)의 상부로부터 제 14 단의 위치에 약 8.3 g/min의 유량으로 도입되도록 하였다.

[0158] 그리고 용매로써 물 분리탑(300) 상부의 톨루엔 환류 흐름은 최상단인 제 1 단에서 약 8.4 g/min으로 도입되었다. 이는 환류비(즉, 유출액에 대한 환류액의 유량의 비)가 약 1.5에 해당하는 것이다.

[0159] 또한, 물 분리탑(300) 하단의 리보일러(reboiler)를 통해 열을 공급하여 제 16 단의 온도가 약 88℃ 이상이 되고, 제 12 단의 온도가 약 65℃를 넘지 않도록 조절하였다. 약 10 시간 동안 안정적인 운전이 수행된 후, 정상 상태에서 물 분리탑(300)의 상부로 약 14.10 g/min의 유량으로 증류물이 유출되었으며, 물 분리탑(300)의 하부로 약 2.65 g/min의 아크릴산 흐름이 얻어졌다. 이때, 정상 상태에서 물 분리탑(300) 상부의 온도는 약 41.2℃, 그리고 하부의 온도는 약 96.5℃로 각각 유지되었다.

[0160] 물 분리탑(300)의 운전 결과, 물 분리탑으로 공급된 아크릴산 추출액에 포함된 물과 초산의 제거율이 약 99% 이상으로 나타났다. 그리고, 물 분리탑의 하부로 물과 초산이 대부분 제거된 아크릴산 흐름을 얻을 수 있었고, 물 분리탑의 상부로 손실된 아크릴산은 약 1.07 중량%로 나타났다.

[0161] 이와 같은 물 분리탑(300)은 약 10 일 동안의 장시간 운전 후에도 탑 내에서의 고분자 생성 없이 안정적인 운전이 가능하였다.

[0162] 하기 표 4는 물 분리탑(300)의 정상상태 운전에서의 각 흐름의 유량과 농도를 나타낸 것이다.

표 4

[0163]

		아크릴산 수용액	공비용매 환류 흐름	물 분리탑 상부 흐름	물 분리탑 하부 흐름
Mass Flow (g/min)		8.30	8.40	14.10	2.65
조성 (wt%)	톨루엔	64.87	99.74	92.03	0.00

아크릴산	32.90	0.10	1.07	99.92
초산	0.66	0.16	1.24	0.02
물	1.55	0.00	5.66	0.00
Heavies	0.02	0.00	0.00	0.06

[0164] 이와 같은 공정을 통한 아크릴산 수용액의 처리량은 분당 약 4.15g, 아크릴산 생산량은 분당 약 2.65g이었으며, 아크릴산의 총 회수율은 약 94.8%로 나타났다. 그리고 ASPEN PLUS 공정 시뮬레이터 프로그램(AspenTech 사)을 이용하여 에너지 사용량을 계산한 결과, 수득된 아크릴산 1g당 54.25 cal의 열량이 소모된 것으로 확인되었다.

[0165] **검 토**

[0166] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에 따른 각각의 운전 결과를 살펴볼 때, 실시예 1의 방법에 따를 경우 비교예 1의 방법에 비하여 회수된 아크릴산 1g당 7.6 cal의 열량이 감소된 것으로 나타났고, 이는 약 25.1%의 에너지 절감 효과를 보인 것이다. 또한, 실시예 2의 방법에 따를 경우, 비교예 1의 방법에 비하여, 회수된 아크릴산 1g당 약 11.62 cal의 열량이 감소된 것으로 나타났고, 이는 약 38.3%의 에너지 절감 효과를 보인 것이다.

[0167] 또한, 실시예 1의 방법에 따를 경우, 비교예 2의 방법에 비하여, 회수된 아크릴산 1g당 약 31.52 cal의 열량이 감소된 것으로 나타났고, 이는 약 58.1%의 에너지 절감 효과를 보인 것이다. 또한, 실시예 2의 방법에 따를 경우, 비교예 2의 방법에 비하여, 회수된 아크릴산 1g당 약 35.54 cal의 열량이 감소된 것으로 나타났고, 이는 약 65.5%의 에너지 절감 효과를 보인 것이다.

[0168] 이와 같이, 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 연속 회수 방법은 이전의 단일 물 분리탑을 이용한 회수법(비교예의 방법)과 비교하여 (메트)아크릴산 회수율을 동등한 수준으로 유지할 수 있으면서도 에너지 사용량을 크게 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0169] 또한, 동등한 용량의 증류장치와 동등한 양의 공비용매 및 운전 에너지가 투입될 경우, 본 발명에 따른 방법은 (메트)아크릴산 수용액의 처리 능력을 보다 더 높일 수 있고, 높은 에너지 효율로 (메트)아크릴산을 회수할 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 방법은 (메트)아크릴산의 고분자 생성 가능성이 상대적으로 높은 물 분리탑의 feed단 근처의 온도를 낮게 유지할 수 있어, 고분자 생성 방지도 효과적이며, 그에 따라 보다 향상된 운전 안정성을 제공함을 확인할 수 있다.

부호의 설명

- [0170] 1: (메트)아크릴산 함유 혼합 가스
- 100: (메트)아크릴산 흡수탑
- 102, 103: (메트)아크릴산 수용액 이송 라인
- 150: 초산 흡수탑
- 200: (메트)아크릴산 추출탑
- 203: (메트)아크릴산 추출액 이송 라인
- 300: 물 분리탑
- 350: 상 분리조
- 400: 고비점 부산물 분리탑

도면

도면1

