



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0001088
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/42 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 51/42 (2013.01)
C07C 51/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0090550
(22) 출원일자 2015년06월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김대성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이원재
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이명구

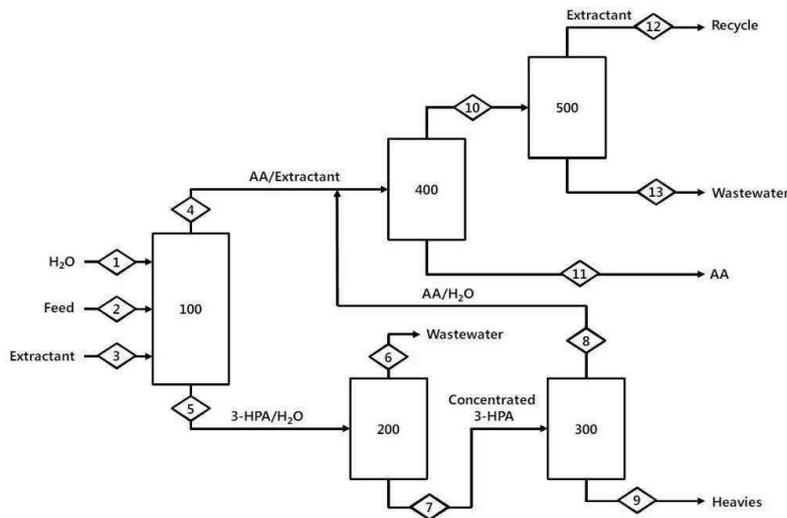
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 아크릴산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 아크릴산의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알릴알콜의 산화반응의 결과로 발생한 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA) 및 기타 불순물을 포함하는 수용액을 더욱 정제하여 높은 수율의 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C07C 51/44 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)

최용진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

- (72) 발명자

하현배

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정소이

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-hydroxypropionic acid, 3-HPA)을 포함하는 수용액에 유기 추출제를 사용하여 아크릴산을 포함하는 유기상 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 분리시키는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상은 탈수 반응을 통해 아크릴산을 포함하는 수상으로 전환하는 단계; 및

(c) 상기 단계 (a)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 유기상, 및 상기 단계 (b)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 수상의 혼합 용액에서 아크릴산을 수득하는 단계;를 포함하는 아크릴산의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (a)에 사용되는 유기추출제는 알코올, 알데하이드, 케톤, 에테르, 에스터, 3차 아민 및 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (a)에 사용되는 유기추출제는 에틸아세테이트(ethyl acetate:EA), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone: MIBK), 메틸 터셔리-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether: MTBE), 트리옥틸아민(trioctylamine :TOA), 2-에틸헥산올(2-ethylhexanol: 2EH), n-부탄올(n-butanol: BuOH) 및 1-옥탄올(1-octanol :OCT)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (a)의 수용액과 유기추출제의 질량비는 1: 20 내지 20:1 인 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (c)는 증류 또는 결정화의 방법을 이용하여 아크릴산을 수득하는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (c)의 혼합용액에서 유기 추출제를 분리하여 수득하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (b)의 탈수 반응은

축매, 액상 또는 기상 상 변화, 반응 온도 및 반응 시간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 조건

을 조절하여 진행되는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 촉매는 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 산성 촉매는

천연 규토질 재료, 합성 규토질 재료, 산성 제올라이트, 헤테로폴리산 및 산성 이온교환 수지 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 촉매; 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 붕소, 란타넘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 몰리브덴 및 루테튬 금속 중 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 금속 인산염 촉매; TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ 담체에 담지된 금속 인산염 촉매; TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SnO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, SiO₂-Al₂O₃ 중 선택된 1종 이상의 금속 산화물; ZrO₂-SO₄, ZrO₂-PO₄, ZrO₂-WO₃, ZrO₂-SiO₂, TiO₂-SO₄, TnO₂-SO₄, H₃PO₄-Al₂O₃, H₃PO₄-SiO₂ 및 H₃PO₄-ZrO₂ 중 선택된 1종을 포함하는 복합 산화물; 및 염산, 황산, 질산 및 인산 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 무기산; 중 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 촉매인 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 염기성 촉매는

알칼리 금속의 산화물; 알칼리 금속의 수산화물; 알칼리 토금속의 산화물; 알칼리 토금속의 수산화물; 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 트리헥실아민(trihexylamine), 트리오옥틸아민(trioctylamine) 및 트리도데실아민(tridodecyl amine)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 아민류; 및 염기성 이온 교환수지;로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 촉매인 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 (b) 단계의 반응온도는 70 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴산 수율은 하기 식 7로 계산된 값이 80% 이상인 것을 특징으로 하는, 아크릴산의 제조 방법;

[식 7]

아크릴산 수율 (yield, %) = ((c)단계에서 수득한 아크릴산의 몰수)/((a)단계의 수용액에 포함된 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산의 합계 몰수) x 100

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아크릴산의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알릴알콜의 산화반응의 결과로 발생한 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA) 및 기타 불순물을 포함하는 수용액을 더욱 정제하여 높은 수율의 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴산은 카르복실산과 비닐기를 포함하는 가장 간단한 불포화카르복실산으로, 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질인 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)의 주원료이다. 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이거저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다. 따라서, 기존의 흡수제들과 비교할 때 탁월한 흡수 능력을 갖는 것으로 알려진 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)는 그 활용 범위가 점점 넓어지고 있어 시장 가치가 높다고 할 수 있고, 그 원료로 사용되는 아크릴산 역시 중요한 시장 가치를 갖는다. 이 외에도 아크릴산은 아크릴섬유, 도료, 점·접착제, 코팅제 등 3000 여종의 다양한 용도에서 핵심 원료로 사용되고 있다. 고유가, 친환경 이슈의 대두로 기존의 석유화학 제품(프로필렌)을 기반으로 한 아크릴산(AA) 제조 방법을 대체할 새로운 제조 방법이 다방면으로 연구되고 있으며, 현재 아크릴산을 생산하는 방법으로는 화석연료로부터 얻어지는 프로필렌으로부터 아크롤레인을 거쳐 아크릴산을 생산하는 공정이 일반적이다.

[0003] 한편, 식물유로부터 바이오디젤을 생산하는 과정에서 글리세롤이 부산물로 생성되는데, 글리세롤로부터 유래되는 알릴 알콜로부터 아크릴산을 생산하는 경우, 화석 연료의 사용 없이 친환경적인 바이오매스로부터 아크릴산을 생산할 수 있는 장점이 있으나, 이 경우 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)이 동시에 생성되어 아크릴산의 수율이 낮은 문제점이 있다.

[0004] 따라서 알릴알콜의 산화 반응 생성물로부터 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 효율적으로 분리한 뒤 탈수 반응 통해 아크릴산으로 변환시켜야 전체적으로 고수율의 아크릴산을 얻을 수 있어 경제성을 확보할 수 있다. 그러나 현재까지는 알릴알콜의 반응 생성물을 정제하여 고수율의 아크릴산을 얻는 정제 공정에 대해서는 공지된 바가 없으며, 따라서, 특수한 합성 조건을 사용하여 아크릴산을 높은 수율로 정제하는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US 7,279,598호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 알릴알콜의 산화반응의 결과로 발생한 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉 산(3-HPA) 및 기타 불순물을 포함하는 수용액을 더욱 정제하여 높은 수율의 아크릴산을 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-hydroxypropionic acid, 이하 3-HPA)을 포함하는 수용액에 유기추출제를 사용하여 아크릴산을 포함하는 유기상 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 분리시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상은 탈수 반응을 통해 아크릴산을 포함하는 수상으로 전환하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (a)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 유기상, 및 단계 (b)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 수상의 혼합용액에서 고순도의 아크릴산을 수득하는 단계;를 포함하는 아크릴산의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 단계 (c)는 증류 또는 결정화 방법을 이용하여 아크릴산을 수득할 수 있다. 그리고 상기 단계 (c)에서는 혼합용액에서 유기 추출제를 분리하여 수득할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 아크릴산의 제조 방법에 따르면, 알릴알콜의 산화반응의 결과로 발생한 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA) 및 기타 불순물을 포함하는 수용액을 더욱 정제하여 아크릴산을 높은 수율로 합성할 수 있고, 따라서 아크릴산을 상업적 규모로 제조하는 것이 가능하여 아크릴산 제조의 생산성을 기존 방법에 비해 월등히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아크릴산의 제조 방법을 나타내는 개략적인 공정도이다.
 도 2는 실시예 1의 ASPEN 공정도와 그 모사 결과로써, 각 STREAM별 성분의 조성을 나타내었다.
 도 3은 실시예 2의 ASPEN 공정도와 그 모사 결과로써, 각 STREAM별 성분의 조성을 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 본 발명의 아크릴산의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명은 특수한 합성 조건을 사용하여 아크릴산의 수율을 크게 높인, 아크릴산을 주 생성물로 정제하는 방법에 관한 것이다. 따라서, 기존에 비해 현저하게 높은 수율로 아크릴산을 생산할 수 있다.

[0013] 본 발명은 (a) 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-hydroxypropionic acid: 3-HPA)을 포함하는 수용액에 유기 추출제를 사용하여 아크릴산을 포함하는 유기상 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 분리시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상은 탈수 반응을 통해 아크릴산을 포함하는 수상으로 전환하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (a)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 유기상, 및 상기 단계 (b)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 수상의 혼합용액을 정제하여 아크릴산을 수득하는 단계;를 포함하는 아크릴산의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 상기 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-hydroxypropionic acid, 이하3-HPA)을 포함하는 수용액은 명세서 내에서 피드(FEED)로 정의할 수 있다.

[0015] 이하 본 발명에서 사용되는 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수용액, 아크릴산을 포함하는 유기상 및 아크릴산을 포함하는 수상은 추출기 또는 반응기로부터 생성되어 아직 정제되지 않은 아크릴산 및 기타 불순물을 포함하는 용액을 의미한다.

[0016] 또한, 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상도 추출기 또는 반응기로부터 생성되어 아직 정제되지 않은 3-하이드록시프로피오닉산 및 기타 불순물을 포함하는 용액을 의미한다.

[0017] 보다 구체적으로, 상기 단계 (a)는 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수용액으로부터 유기추출제를 추출에 사용하여, 아크릴산을 포함하는 유기상 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 분리시키는 단계이다.

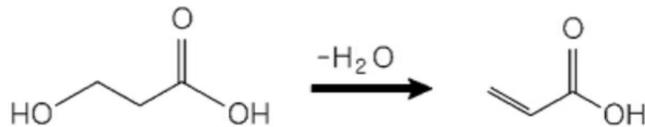
[0018] 상기 단계 (a)에 사용되는 유기추출제는 알코올, 알데하이드, 케톤, 에테르, 에스터, 3차 아민, 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이외에 기타 유기 용제 중 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0019] 보다 구체적으로, 상기 단계 (a)에 사용되는 유기추출제는 에틸아세테이트(ethyl acetate, EA), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone, MIBK), 메틸 터셔리-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 트리오틸아민(trioctylamine, TOA), 2-에틸헥산올(2-ethylhexanol: 2EH), n-부탄올(n-butanol: BuOH) 및 1-옥탄올(1-octanol, OCT)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 단계 (a)의 수용액(FEED)과

유기 추출제의 질량비는 1:20 내지 20:1일 수 있으며, 바람직하게는 1:5 내지 5:1일 수 있다. 만약, 수용액의 질량비가 너무 크면 추출에 필요한 유기 추출제의 유량이 충분치 못하여 추출 공정이 복잡해지고 비용이 증가하는 문제가 있다. 그리고 반대의 경우 불필요한 유기 추출제의 낭비가 심해지는 단점이 있다. 추출 온도는 상압인 경우 0 내지 100℃에서 행해질 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 30℃에서 행해질 수 있다. 이는 가압하거나 감압하는 경우 바뀔 수 있다. 상기 수용액에 유기 추출제를 가하는 추출 방식은 알려진 방식이라면 어떤 것이든 가능한데, 예를 들어 십자류(cross current), 향류(counter current), 병류(co-current) 등 특별한 제한 없이 어떤 방식이든 사용할 수 있다. 그리고 상기 아크릴산을 포함하는 유기상에는 유기추출제 및 아크릴산이 포함되어 있고, 상기 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상에는 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA) 및 물이 포함되어 있다. 상기 아크릴산을 포함하는 유기상에는 물이 거의 포함되어 있지 않고, 반대로 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상에는 유기추출제가 포함되어있지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 아크릴산을 포함하는 유기상에도 미량의 물을 포함할 수 있고, 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상에 미량의 유기추출제를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 단계 (b)는 상기 단계 (a)에서 얻어진 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 탈수 반응을 통해 아크릴산을 포함하는 수상으로 전환하는 단계로, 다음 반응식 1와 같이 수행된다.

[0021] [반응식 1]



[0022]

[0023] 상기 탈수 반응은 촉매, 액상 또는 기상 상 변화, 반응 온도 및 반응 시간으로 이루어진 군으로부터 1종 이상의 조건을 조절하여 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 상기 단계 (b)는 촉매에 의해 탈수시키는 것이 바람직하고, 상기 촉매로는 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 산성 촉매는 천연 규토질 재료, 합성 규토질 재료, 산성 제올라이트, 헤테로폴리산 및 산성 이온교환 수지 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 촉매; 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 붕소, 란타넘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 몰리브덴 및 루테튬 금속 중 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 금속 인산염 촉매; 및 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ 및 SiO₂-Al₂O₃ 중 선택된 1종 이상의 담체에 담지된 금속 인산염 촉매; TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SnO₂, Ta₂O₃, Nb₂O₅ 및 SiO₂-Al₂O₃ 중 선택된 1종 이상의 금속 산화물; ZrO₂-SO₄, ZrO₂-PO₄, ZrO₂-WO₃, ZrO₂-SiO₂, TiO₂-SO₄, TnO₂-SO₄, H₃PO₄-Al₂O₃, H₃PO₄-SiO₂ 및 H₃PO₄-ZrO₂ 중 선택된 1종을 포함하는 복합 산화물; 염산, 황산, 질산 및 인산 중 선택된 1종 이상을 포함하는 무기산; 중 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 촉매를 사용할 수 있다.

[0025] 그리고 상기 염기성 촉매로는 알칼리 금속의 산화물; 알칼리 금속의 수산화물; 알칼리 토금속의 산화물; 알칼리 토금속의 수산화물; 트리메틸아민(trimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 트리헥실아민(trihexylamine), 트리옥틸아민(trioctylamine) 및 트리도데실아민(tridodecyl amine)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 아민류; 및 염기성 이온교환수지;로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 촉매를 사용할 수 있다.

[0026] 또한 상기 (b) 단계의 반응온도는 70 내지 300℃, 바람직하게는 100 내지 280℃ 이다. 압력은 감압, 상압, 가압 조건 모두 가능하고, 3-하이드록시프로피오닉산으로부터 아크릴산의 생산 수율이 80 % 이상, 바람직하게는 90 % 이상, 더욱 바람직하게는 95 % 이상으로 생산할 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 탈수반응 전인, 상기 단계 (a) 및 단계 (b) 사이에 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상을 정제하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 즉, 상기 단계 (a)에서 얻어진 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상은 농도가 낮고 불순물이 포함되어 있으므로 탈수 반응 이전에 추가적인 정제 단계를 거치는 것이 바람직하다. 바람직한 정제 방법으로는 증류법을 이용할 수 있으며, 상압 또는 감압 조건에서 행해질 수 있다. 증류는 상압의 경우 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)의 끓는점보다 낮은 220 ℃ 이하에서 행해지는 것이 바람직하며, 증류기를 통과한 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는

수상의 농도는 20 내지 90%인 것이 바람직하다. 만약 탈수 반응기에 유입되는 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상의 농도가 20%보다 낮으면 반응 및 후속 분리공정에서 물을 제거하기 위한 추가적인 열량이 과도하게 필요하게 되어 비경제적이며, 농도가 90%보다 높으면 용액의 점도가 너무 높아 이송에 불리하다.

- [0028] 한편, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 단계 (c)는 상기 단계 (a)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 유기상 및 상기 단계 (b)에서 얻어진 아크릴산을 포함하는 수상의 혼합 용액을 증류(distillation) 또는 결정화(crystallization)의 방법을 이용하여 고순도 아크릴산을 수득할 수 있다.
- [0029] 상기 증류는 혼합 용액의 끓는점 차이를 이용하여 분리하는 방법으로 감압, 상압 및 가압 하에 운전할 수 있다. 이 경우, 분리효율을 향상시키기 위해 용매를 투입할 수 있다. 반응과 분리를 동시에 수행하기 위해 반응증류(reactive distillation)를 사용할 수 있다. 이 경우 증류탑 내에 탈수축매를 설치하여 3-하이드록시프로피오닉산을 아크릴산으로 전환하면서 동시에 혼합물을 분리할 수 있는 장점이 있다. 그리고 상기 단계 (c)의 증류 조건은 유기 추출제의 증류에 따른 끓는점 및/또는 공비 형성 여부에 따라 결정될 수 있다.
- [0030] 그리고 상기 결정화는 혼합 용액의 용해도 차이를 이용하여 분리하는 방법으로 현탁 결정화(suspension crystallization) 또는 막 결정화(layer crystallization) 방법을 사용할 수 있다.
- [0031] 그리고 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 단계 (c)의 혼합용액에서 유기 추출제를 분리하여 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이 경우 유기 추출제와 물의 극성 차이에 의한 상분리를 통해 쉽게 분리가 가능하며, 필요한 경우 추가적인 증류 공정을 통해 고순도의 유기 추출제를 회수할 수 있다. 즉, 상기 단계 (c)에서는 혼합용액에서 아크릴산 외에도 유기 추출제를 분리하여 수득할 수 있는 단계이다.
- [0032] 구체적으로 설명하면, 증류탑을 이용하는 경우, 유기추출제 및 아크릴산의 끓는점에 따라 아크릴산 및 유기추출제의 분리 순서가 바뀔 수 있다. 따라서, 유기추출제 및 아크릴산 중에서 끓는점이 높은 물질을 먼저 1차 증류 단계를 통해 탑저(bottom)로 부터 받아내고, 나머지 라이트(light)한 물질들을 2차 증류 단계에서 분리할 수 있다(실시예 1 및 실시예 2 참조).
- [0033] 예를 들어 설명하면, 상기 유기 추출제가 메틸 터셔리-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether: MTBE) 일 때에는, 먼저 30 ~ 150 °C의 컬럼 온도에서, 0.4 ~ 1.2 기압에서 증류를 수행하여 탑저로부터 끓는점이 가장 높은 아크릴산을 분리할 수 있다. 그리고 탑상으로부터 얻어지는 물과 유기 추출제의 혼합물은 추가적인 증류 공정 또는 물질간의 극성 차이를 이용한 상분리를 통해 분리함으로써 고순도의 유기 추출제를 회수할 수 있다.
- [0034] 다른 예를 들어 설명하면, 상기 유기 추출제가 트리옥틸아민(trioctylamine: TOA)일 때에는 먼저 증류탑의 탑저로부터 끓는점이 가장 높은 유기 추출제를 분리하여 회수할 수 있다. 탑상으로부터 얻어지는 물과 아크릴산의 혼합물은 추가적인 증류 또는 결정화 공정을 통해 분리함으로써 최종적으로 고순도의 아크릴산을 수득할 수 있다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 아크릴산의 제조장치이다. 즉, 추출장치(100), 3-하이드록시프로피오닉산 정제장치(200), 탈수반응장치(300), 아크릴산 정제장치(400) 및 유기 추출제 회수장치(500)를 포함하고, 각각을 연결하는 이송라인(1 내지 13)을 포함한다.
- [0036] 구체적으로 설명하면, 아크릴산 및 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 반응물은 반응물 이송라인(2)으로, 물과 유기 추출제는 이송라인(1) 및 이송라인(3)을 통해서 추출장치(100)로 유입시킨다. 그리고 분리된 아크릴산을 포함하는 유기상은 이송라인(4)을 통해서 아크릴산 정제장치(400)로 유입된다. 상기 추출장치(100)에서 분리된 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상은 이송라인(5)을 통해서 3-하이드록시프로피오닉산 정제장치(200)로 유입되어 정제된 후, 이송라인(7)을 통해서 탈수반응장치(300)로 유입된다. 상기 탈수반응장치(300)에서는 3-하이드록시프로피오닉산(3-HPA)을 포함하는 수상이 탈수반응 처리되어 아크릴산을 포함하는 수상으로 전환된다. 전환된 아크릴산을 포함하는 수상은 이송라인(8)을 통해서 아크릴산 정제장치(400)로 이송된다. 이 때, 아크릴산 정제장치(400)로 이송되기 전 상기 이송라인(4)과 이송라인(8)이 서로 만나, 아크릴산을 포함하는 유기상 및 아크릴산을 포함하는 수상은 혼합되어 아크릴산 정제장치(400)로 유입된다. 상기 혼합물은 아크릴산 정제장치(400)에서 정제되어 이송라인(11)을 통해서 아크릴산을 수득한다. 아크릴산 정제장치에서 분리된 유기 추출제와 물을 포함하는 용액은 유기 추출제 회수 장치(500)에서 정제하여 유기 추출제와 나머지

폐수로 분리된다. 정제된 유기 추출제는 이송라인(12)을 통해서 재활용된다.

[0037] 그리고 상기 추출장치(100)는, 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. 그리고 상기 정제장치는 증류탑일 수 있다.

[0038] 본 발명의 아크릴산의 제조 방법으로 제조된 아크릴산은 상기 단계(a)의 수용액(FEED)에 포함되어 있는 아크릴산과 3-HPA의 몰수 합계 대비 상기 단계 (c)에서 수득한 아크릴산의 생산 수율은 80 몰% 이상이다. 즉, 상기 아크릴산 수율은 하기 식 7로 계산된 값이며, 계산된 값이 80%이상이다.

[0039] [식 7]

[0040] 아크릴산 수율 (yield, %) = ((c)단계에서 수득한 아크릴산의 몰수)/((a)단계의 수용액에 포함된 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산의 합계 몰수) x 100

[0041] 따라서, 경제성이 뛰어나다.

[0042] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0043] **제조예**

[0044] 나노 사이즈의 금 입자가 담지된 CeO₂ 촉매 35 mg을 증류수 17.24 mL, 수산화나트륨 2.07 g, 알릴 알콜 1.17 mL 이 혼합된 용액에 넣고, 상기 용액을 50mL 부피의 유리 반응기에 넣었다. 유리 반응기를 진공 상태로 조절한 후 고순도 산소기체가 3 bar 로 충전되도록 하고, 반응하는 동안 3 bar가 유지되도록 하였다.

[0045] 이후 유리 반응기를 50 °C에서 12 시간 동안 반응시켰다. 반응액으로부터 촉매와 염을 분리하여 3-HPA와 AA의 혼합 수용액을 얻었다.

[0046] **준비예 1**

[0047] 상기 제조예에서 제조한 혼합 수용액 8 g을 20 mL 바이알에 가한 후, 유기 추출제로 트리오틸아민(Triethylamine) 8 g을 가하였다. 그리고 바이알을 보텍스 믹서(vortex mixer)에서 20 초간 격렬하게 교반한 후, 오비탈 셰이커(orbital shaker)에서 300 rpm으로 2 시간 동안 교반해주었다. 교반이 끝나면 층분리가 완전히 일어날 때까지 30 분간 정치시켰다. 그리고 실린지(syringe)를 이용하여 수상(aqueous phase)과 유기상(organic phase)을 분리한 후 각 상의 부피와 무게를 기록하였다.

[0048] **준비예 2**

[0049] 상기 준비예 1에서 유기 추출제로 메틸 터셔리-부틸 에테르(MTBE)를 사용한 것을 제외하고는 준비예 1과 동일한 방법으로 추출을 실시하였다.

[0050] **준비예 3**

[0051] 500 mL 3구 플라스크에 인산(phosphoric acid) 100 g을 투입한 후, 220 °C로 가열하였다. 반응기 내 하단에 설치된 가스 분배기(gas distributor)를 통해 질소를 버블링(bubbling)하면서, 상기 준비예 1에서 분리한 21 중량 %의 3-하이드록시프로피오닉산을 포함하는 수상을 0.29 g/min의 속도로 반응기에 적가하였다. 기화된 생성물은 반응기에 연결된 응축기를 통과한 후 응축기 말단에 설치된 플라스크에 액상 반응 생성물 수득하였다.

[0052] **준비실험예 1**

[0053] 상기 준비예 1 에서 분리된 수상에 존재하는 3-하이드록시프로피오닉산과 아크릴산의 농도를 HPLC로 분석하였다. 유기상의 농도는 처음 혼합 용액에 존재하는 3-하이드록시프로피오닉산과 아크릴산의 양에서 추출 후 수상에 존재하는 3-하이드록시프로피오닉산과 아크릴산의 양을 빼줌으로써 구한 양을 바탕으로 계산하였다. 추출 후 수상과 유기상 내의 아크릴산의 분배계수(D_{AA}) 및 3-하이드록시프로피오닉산의 분배계수(D_{3-HPA})를 하기

식 1로 계산하여 표 1에 나타내었다. 그리고 하기 식 2로 분리계수를, 하기 식 3 및 식 4로 아크릴산의 추출인자(E_{AA}) 및 3-하이드록시프로피오닉산 추출인자($E_{3\text{-HPA}}$)를 계산하여 표 1에 나타내었다.

[0054] - 분석 조건(HPLC)

[0055] 기기명: Waters 2690

[0056] 검출기: Waters 2410 RI(Refractive Index) detector

[0057] 컬럼: Agilent Hi-Plex H Column

[0058] 컬럼 온도: 60 °C

[0059] 이동상: DI water

[0060] 유속: 0.6 mL/min

[0061] [수학식 1]

[0062] 분배계수 (Distribution coefficient, D) = 유기상 내의 물질 농도 / 수상 내의 물질 농도

[0063] [수학식 2]

[0064] 분리계수 (Separation factor, S) = 아세트산(AA)의 분배계수 / 3-하이드록시프로피오닉 산(3HPA)의 분배계수

[0065] [수학식 3]

[0066] 추출 인자(Extraction factor, E) = 물질의 분배계수(D) x 상 비율(R)

[0067] [수학식 4]

[0068] 상 비율(Phase ratio, R) = 유기상의 유량 / 수상의 유량

[0069] **준비실험예 2**

[0070] 상기 준비예 2 에서 분리된 수상을 사용한 것을 제외하고는 상기 준비 실험예 1과 동일하게 수행하였고, 표 1에 나타내었다.

표 1

[0071]

구분		준비실험예1	준비실험예2
Extractant		TOA	MTBE
Distribution coefficient	D_{AA}	4.888	3.271
	$D_{3\text{HPA}}$	0.026	0.045
Flow rate (Kg/h)	Aqueous	1000	1000
	Organic	1000	1000
Extraction factor	E_{AA}	4.89	3.27
	$E_{3\text{HPA}}$	0.03	0.04
Initial concentration(wt%)	$C_{AA,0}$	2.83	5.75
	$C_{3\text{HPA},0}$	2.97	5.99
Separation factor	S	188	72.69

[0072] TOA: Trioctylamine / MTBE: Methyl tert-butyl ether

[0073] **준비실험예 3**

[0074] 상기 준비예 3에서 제조된 액상 반응 생성물에 대하여, 액체 크로마토그래피(Waters Alliance 2690)를 이용하여, 아크릴산, 3-하이드록시프로피오닉산의 HPLC 면적% 분석을 통하여 분석하였다. 아크릴산 전환율 및 3-하이드록시프로피오닉산 선택도, 3-하이드록시프로피오닉산 수율을 하기 식 5 내지 식 6을 이용하여 계산하였다. 계산 결과 3-하이드록시프로피오닉산의 전환율은 99.9%였으며, 생성된 아크릴산의 수율은 81.2%였다.

[0075] [식 5]

[0076] 3-하이드록시프로피오닉산 전환율(conversion, %) = 100 x (반응 전 3-하이드록시프로피오닉산 몰량 - 반응 후 3-하이드록시프로피오닉산 몰량)/(반응 전 3-하이드록시프로피오닉산 몰량)

[0077] [식 6]

[0078] 아크릴산 수율(yield, %) = (3-하이드록시프로피오닉산 전환율 x 아크릴산 선택도)/100

[0079] **실시예 1; 아크릴산의 제조 방법에 대한 ASPEN 공정모사**

[0080] ASPEN을 이용하여 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산의 혼합 수용액으로부터 아크릴산을 정제하는 공정에 대한 공정모사를 실시하였고, 그 결과와 각 이송라인 별 물질의 유량을 도 2에 나타내었다. 추출을 위한 유기추출제로는 트리옥틸아민(Trioctylamine, TOA)을 이용하였다. 아크릴산의 수율은 식 7-1을 이용하여 계산하였는데, 최종적으로 약 88%의 아크릴산을 얻을 수 있었다.

[0081] [식 7-1]

[0082] 아크릴산 수율 (yield, %) = (최종적으로 얻은 아크릴산의 몰수)/(FEED에 포함된 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산의 합계 몰수) x 100

[0083] **실시예 2; 아크릴산의 제조 방법에 대한 ASPEN 공정모사**

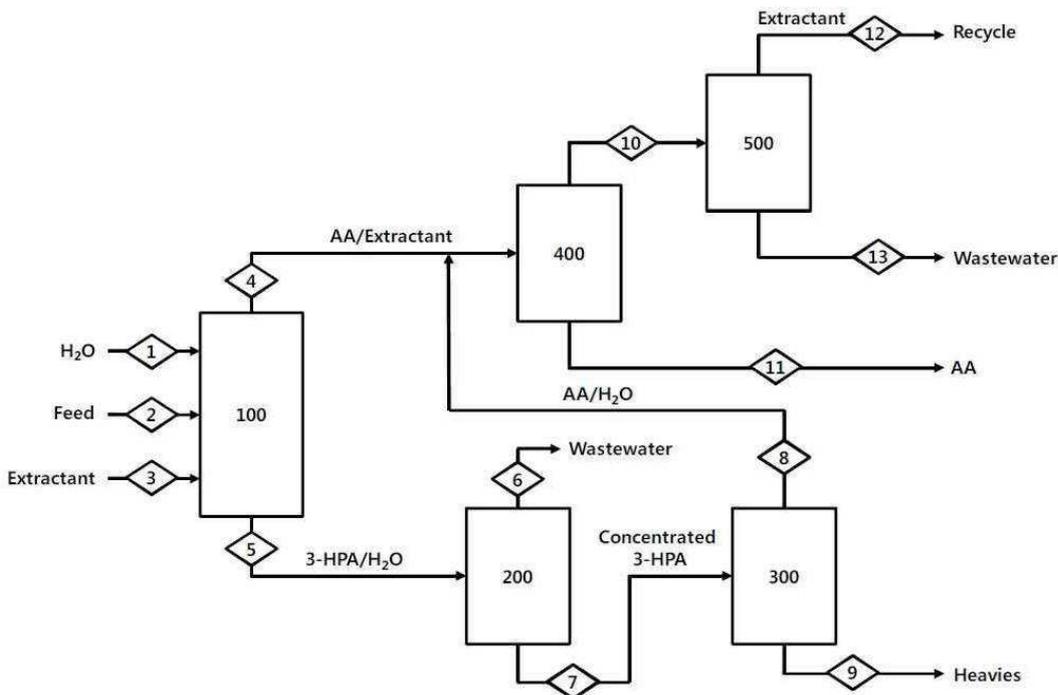
[0084] ASPEN을 이용하여 아크릴산과 3-하이드록시프로피오닉산의 혼합 수용액으로부터 아크릴산을 정제하는 공정에 대한 공정모사를 실시하였고, 그 결과와 각 이송라인 별 물질의 유량을 도 3에 나타내었다. 추출을 위한 유기추출제로는 메틸 터셔리-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE)를 이용하였다. 아크릴산의 수율은 상기 식 7을 이용하여 계산하였는데, 최종적으로 약 86%의 아크릴산을 얻을 수 있었다.

부호의 설명

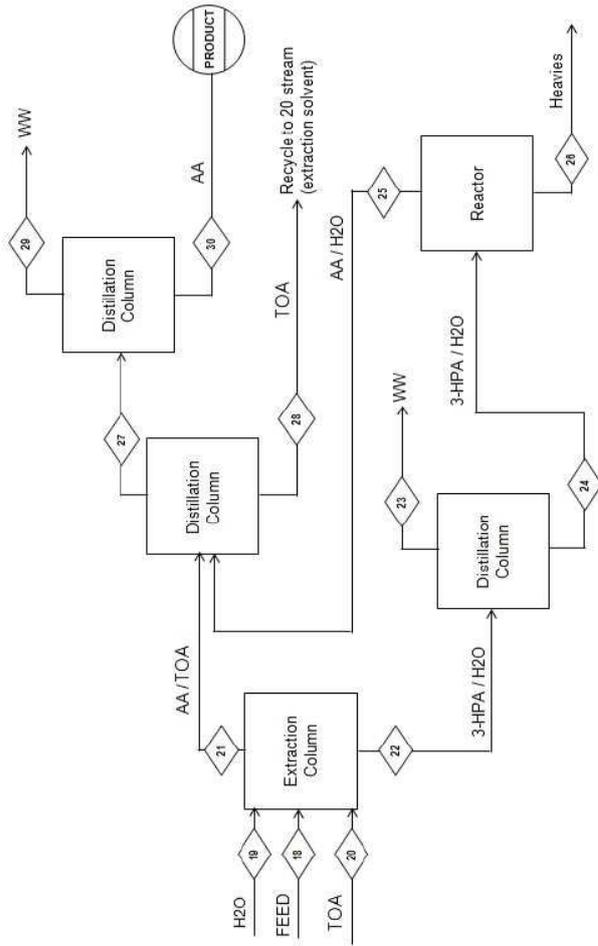
[0085] 1 내지 13: 이송라인, 100: 추출장치, 200: 3-하이드록시프로피오닉산 정제장치, 300: 탈수반응장치, 400: 아크릴산 정제장치, 500: 유기 추출제 회수장치

도면

도면1



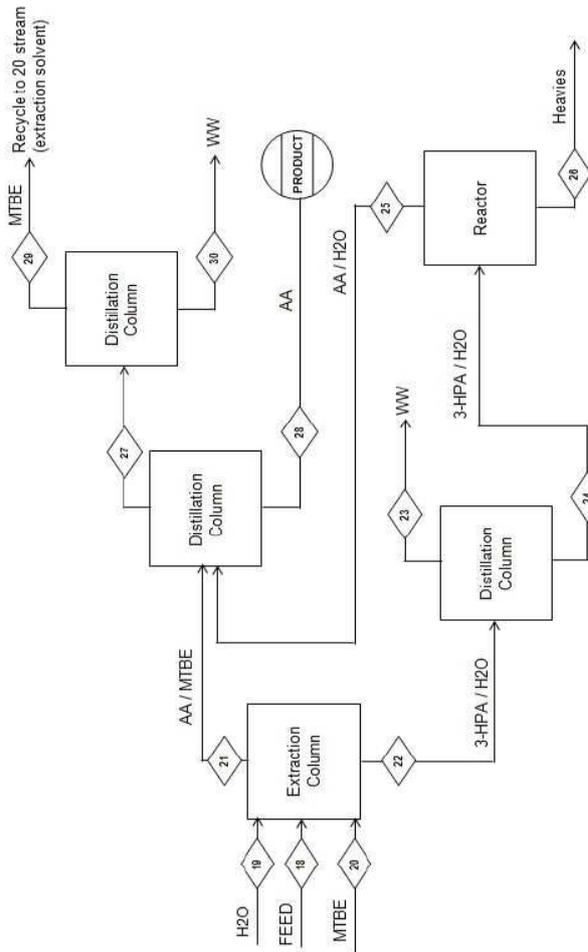
도면2



STREAM 별 조성

STREAM NO.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
COMPONENT, Kg/h													
TOA			1.500	1.499	0.001		0.001		0.001		1.499		
WATER	2.896	0.500		0.009	3.387	2.863	0.525	0.629			0.638		
AA	0.753			0.748	0.005	0.004	0.001	0.341			0.000		
3-HPA	0.523				0.523		0.523				1.088		1.030
HEAVIES													
TOTAL	4.172	0.500	1.500	2.256	3.916	2.867	1.049	0.970	0.079	1.726	1.500	0.696	1.030

도면3



STREAM 별 조성

STREAM NO.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
COMPONENT, Kg/h													
MTBE			1.500	1.416	0.084					1.416		1.416	
WATER	2.896	0.500		0.098	3.298	3.298		0.104		0.201		0.042	0.159
AA	0.753			0.696	0.057	0.057		0.337		0.027	1.005	0.002	0.025
3-HPA	0.523			0.005	0.518		0.518				0.005		
HEAVIES													
TOTAL	4.172	0.500	1.500	2.214	3.958	3.440	0.518	0.440	1.000	1.644	1.010	1.460	0.184