



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월19일  
(11) 등록번호 10-2580069  
(24) 등록일자 2023년09월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 29/82 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 29/82 (2013.01)  
C07C 31/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7012822
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월02일  
심사청구일자 2020년09월18일
- (85) 번역문제출일자 2017년05월12일
- (65) 공개번호 10-2017-0076710
- (43) 공개일자 2017년07월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/053663
- (87) 국제공개번호 WO 2016/069198  
국제공개일자 2016년05월06일
- (30) 우선권주장  
62/073,401 2014년10월31일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2006225401 A\*  
JP11246453 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211  
룸 앤드 하아스 컴패니  
미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아폴라 로드 400
- (72) 발명자  
팬더게스트, 존 지.  
미합중국 77854 텍사스주 피어랜드 레이크위터 드  
라이브 13808  
월리, 윌리엄, 지.  
미합중국 77459 텍사스주 미주리 시티 트레비스  
코트 3911  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 4 항

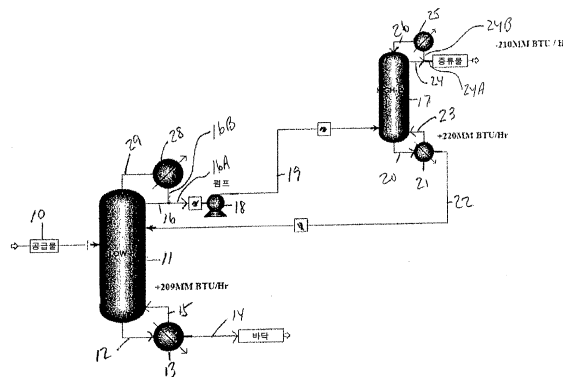
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **압력 변동 증류를 사용한 메탄올/메틸 메타크릴레이트 공비혼합물의 파괴**

(57) 요약

메탄올/MMA 공비혼합물은, (1) 메탄올/MMA 공비혼합물을 함유하는 제1 용기, 예를 들면, 증류 칼럼 내에 압력을 상승시키는 단계, (2) 액체로서, 그리고 그 다음 제2의 별도의 용기, 예를 들면, 또 다른 증류 칼럼 내에 공비혼합물을 수집하는 단계, (3) 공비혼합물의 파괴 또는 회피 및 메탄올의 회수를 허용하도록 충분히 압력을 상승시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 파괴되거나 회피된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

호이, 스테이지, 더블유.

미합중국 77007 텍사스주 휴스턴 아파트먼트 비 페  
티 스트리트 5843

크로스티웨이트, 제이콥, 엠.

미합중국 48642 미시간주 미들랜드 포스터 로드  
4804

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

메탄올/메틸 메타크릴레이트(MMA) 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정으로서,

(A) 메탄올 및 MMA를 포함하는 액체 스트림을, 제1 압력에서 작동되고 리보일러가 구비된 제1 증류 칼럼에 공급하는 단계;

(B) 상기 제1 증류 칼럼 내의 상기 액체 스트림을, 메탄올/MMA 공비혼합물을 포함하는 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림과 제1 증류 칼럼 바닥 스트림으로 분리시키는 단계;

(C) 상기 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림을 제2 압력에서 작동되는 제2 증류 칼럼으로 이동시키는 단계로서, 상기 제2 증류 칼럼의 작동 압력이 상기 제1 증류 칼럼의 작동 압력보다 더 큰, 단계;

(D) 상기 제2 증류 칼럼 내의 상기 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림을, 상기 제1 칼럼 오버헤드 스트림 내의 메탄올/MMA 공비혼합물의 양 미만인 메탄올/MMA 공비혼합물의 양을 포함하는 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림과, 제2 증류 칼럼 바닥 스트림으로 분리시키는 단계; 및

(E) 상기 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림의 적어도 일부를 회수하는 단계;를포함하며,

여기서, 상기 제1 증류 칼럼의 작동 압력:상기 제2 증류 칼럼의 작동 압력 의 비가 1:5 이상인,

메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제1 증류 칼럼의 상기 리보일러로 상기 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림의 적어도 일부를 재순환시킴으로써 상기 제2 증류 칼럼으로부터 상기 제1 증류 칼럼으로 열을 이동시키는 단계를 추가로 포함하는, 메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 메탄올/MMA 공비혼합물은 메타크롤레인과 메탄올이 반응하는 MMA 제조 공정의 생성물 스트림 내에 있는, 메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항에 있어서, 공비 제제가 사용되지 않는, 메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정.

**청구항 6**

◆청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 공비 제제가 상기 제2 증류 칼럼 내에 존재하는, 메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 압력 변동 증류를 사용한 메탄올/메틸 메타크릴레이트 공비혼합물의 파괴에 관한 것이다. 일 측면에서 본 발명은 MMA의 제조에 사용된 메탄올의 회수 및 재순환에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 메탄올은 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 제조에 사용된다. 메탄올 및 MMA는 공비혼합물 또는, 또한 다르게는 "접선 핀치"로 공지된 "거의 공비혼합물"을 형성한다. 이것은 공비혼합물을 파괴하는 수단 없이 메탄올과 MMA 사이에 가능한 분리가 없다는 것을 의미한다.
- [0003] 메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하는 하나의 방법은 공비혼합물을 함유하는 MMA 제조 공정의 그 부분에서 압력을 변경시킴에 의한다. 그러나, 압력을 높이는 것은 단지 증기 농도를 액체 농도보다 약간 높게 변동시킬 뿐이다. 이 배열에 추가의 변형이 없으면, 이 작동에 대한 에너지 불이익이 엄청나다.
- [0004] 미국 특허 4,937,302는 MMA의 중합에 의한 기술적 메탄올-MMA 혼합물의 분리를 위한 방법을 교시한다. 중합은 적어도 코모노머로서 메타크릴산의 장쇄 지방족 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>20</sub> -알킬 에스테르와 공중합으로 그리고 용액 중합으로 적합하게 수행되고, 그리고 메탄올은 증류에 의해 회수된다.
- [0005] 독일 특허 공개 DE-OS No. 32 11 901은 메탄올과 메타크릴산의 에스테르화에서 형성된 바와 같은, MMA와 메탄올의 수성 혼합물로부터 메탄올의 분리를 위한 방법을 기술하고, 여기서 본 혼합물에, 메탄올 및 MMA의 공비혼합물의 비점보다 적어도 0.2 섭씨 온도 아래인 비점을 가지는 메탄올 공비혼합물로, MMA 및 물의 존재에서, 형성하는 공비혼합물-형성체가 부가된다.
- [0006] JP 03819419 B2는 메탄올 및 메타크릴레이트인 다른 분리 체제를 부가하지 않고 증류 컬럼에서 MMA로부터 분리되는 메탄올 회수 컬럼을 기술한다. 오버헤드 조성은 공비 조성물 (메탄올 중 11 wt%의 MMA)에 의해 제한된다. 공비 조성물은 다수의 트레이 및/또는 높은 환류 비를 사용함에 의해 접근될 수 있지만, 오버헤드에서의 MMA 조성물은 공비 조성물보다 적을 수 없다. 이것은 MMA가 원하는 생성물이기 때문에 바람직하지 않고, 그리고 이것을 반응기로 다시 보내는 것은 더 큰 장비를 필요로 하며, 그리고 더욱 중요하게는 귀중한 생성물이 부산물에 더 반응하여 그렇게 함으로써 MMA 수율을 낮추는 기회를 제공한다.
- [0007] 미국 특허 4,518,462는 분리용 매제(entrainer)로서 C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> 포화된 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 메틸 사이클로펜탄 또는 디메틸펜탄을 사용한 MMA로부터의 메탄올의 제거를 기술한다. 물이 오버헤드 데칸터에 부가되지 않고, 그래서 상들이 탄화수소-풍부 층과 메탄올-풍부 층으로 분리된다. 이 접근법의 단점 중 하나는 재순환 스트림을 건조시키는 제한된 능력이다. 또한, 재순환 스트림에서 MMA를 낮은 수준으로 감소시키기 위해서는 다량의 분리용 매제가 요구되며, 이는 높은 에너지 사용 및 크고 값비싼 증류 컬럼을 초래한다.
- [0008] 미국 특허 5,028,735, 미국 특허 5,435,892, 및 일본 특허 02582127 B2는 유기 및 수성 층을 형성하기 위해 충분한 물이 공급물에 있거나 또는 물이 오버헤드 데칸터에 부가되는 유사한 분리용 매제 공정을 기술한다. 이 경우에, 본질적으로 모든 탄화수소 분리용 매제가 유기층에 잔류한다. 수성 층은 재순환 스트림으로부터 물을 제거하기 위해 건조 컬럼으로 보내질 수 있다; 그러나, 재순환 스트림에서 MMA를 최소화하기 위해서는 다량의 헥산이 여전히 요구된다. 예를 들면, 5,028,735는 공급물에 3-배 메탄올 및 공급물 중의 적어도 17-배 수분 함량의 헥산 사용을 갖는 분리용 매제로서 헥산을 사용하는 분리용 매제 공정을 기술한다.
- [0009] 미국 특허 6,680,405는 분리용 매제로 메타크릴레이트를 사용한다. 공비혼합물 조성물이 파괴된 반면, 재순환 스트림에서 단지 약간의 개선, 즉 7.4% MMA 만을 수득하였다.

**발명의 내용**

- [0010] 본 발명의 일 구현예에서, 메탄올/MMA 공비혼합물은 (1) 메탄올/MMA 공비혼합물을 함유하는 제1 용기, 예를 들면, 증류 칼럼 내에 압력을 상승시키는 단계, (2) 액체로서, 그리고 그 다음 제2의 별도의 용기, 예를 들면, 또 다른 증류 칼럼 내에 공비혼합물을 수집하는 단계, (3) 메탄올의 회수를 허용하도록 충분히 압력을 상승시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 파괴되거나 회피된다. 본 발명의 일 구현예에서, 본 공정은 공비 체제의 사용 없이 수행된다. 본 발명의 일 구현예에서, 본 공정은 공비 체제의 사용으로 수행된다.
- [0011] 본 발명의 일 구현예에서, 낮은 압력 용기, 즉, 제1 용기에는 리보일러가 구비되고 그리고 높은 압력 용기, 즉, 제2 용기는 낮은 압력 용기의 리보일러에 대해 열 펌프로 작용하고 따라서 낮은 압력 용기를 작동시키기 위해 요구되는 에너지 소비를 감소시킨다.
- [0012] 일 구현예에서 본 발명은 메탄올/메틸 메타크릴레이트 (MMA) 공비혼합물을 파괴하거나 또는 최소화하기 위한 공정이고, 본 공정은 다음의 단계를 포함한다:

- [0013] (A) 메탄올 및 MMA를 포함하는 액체 스트림을 제1 압력에서 작동되고 리보일러가 구비된 제1 증류 칼럼에 공급하는 단계;
- [0014] (B) 상기 제1 증류 칼럼 내의 상기 액체 스트림을 메탄올/MMA 공비혼합물을 포함하는 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림과 제1 증류 칼럼 바닥 스트림으로 분리시키는 단계;
- [0015] (C) 상기 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림을 제2 압력에서 작동되는 제2 증류 칼럼으로 이동시키는 단계(상기 제2 증류 칼럼의 작동 압력은 상기 제1 증류 칼럼의 작동 압력보다 더 큼);
- [0016] (D) 상기 제2 증류 칼럼 내의 상기 제1 증류 칼럼 오버헤드 스트림을 제1 칼럼 오버헤드 스트림 내 메탄올/MMA 공비혼합물의 양 미만인 메탄올/MMA 공비혼합물의 양을 포함하는 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림과, 제2 증류 칼럼 바닥 스트림으로 분리시키는 단계; 및
- [0017] (E) 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림의 적어도 일부를 회수하는 단계.
- [0018] 일 구현예에서 메탄올 및 MMA는 메타크릴산과 메탄올이 반응하는 MMA 제조 공정의 생성물 스트림 내에 있다. 일 구현예에서 상기 공정은 제1 증류 칼럼의 리보일러로 제2 증류 칼럼 오버헤드 스트림의 적어도 일부를 재순환시키는 추가의 단계를 포함한다. 일 구현예에서 상기 공정은 공비 제제의 사용을 이용한다. 일 구현예에서 상기 공정은 공비 제제의 사용을 이용하지 않는다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 본 발명의 공정의 하나의 구현예의 도식이다.  
 도 2는, 분리가 상승된 압력과 온도에서 달성될 수 있다는 것을 입증하는, 메탄올과 MMA의 이원 혼합물의 상승된 압력과 온도에서 증기 및 액체상에서의 메탄올의 농도를 보고하는 그래프이다.  
 도 3은, 증기 및 액체 조성물이 본질적으로 동일하기 때문에 분리가 낮은 압력과 온도에서 달성될 수 없다는 것을 입증하는, 메탄올과 MMA의 이원 혼합물의 낮은 압력과 온도에서 증기 및 액체상에서의 메탄올의 농도를 보고하는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 정의
- [0021] 반대로 언급되지 않거나 또는 맥락으로부터 암시되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고 그리고 모든 시험 방법은 본원의 출원일 현재로 된다. 미국 특허 관행의 목적상, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특히 (본 개시내용에서 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치되지 않는 정도로) 정의의 개시내용 및 당해 기술에서의 일반적인 지식과 관련하여 그 전체가 참고로 편입된다 (또는 그것의 동등한 미국 버전이 그렇게 참조로 편입된다).
- [0022] "부정관사", "정관사", "적어도 하나" 및 "1종 이상"은 상호교환적으로 사용된다. 용어들 "포함한다", "함유한다" 및 이들의 변형어는 설명 및 청구 범위에 이들 용어가 나타나는 경우 제한적 의미를 갖지 않는다. 따라서, 예를 들면, "단수형태의" 공비 제제를 포함하는 공정 스트림은 본 공정 스트림이 "1종 이상의" 공비 제제를 포함한다는 것을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0023] "포함하는", "함유하는", "갖는" 및 그것의 파생어는, 이것이 구체적으로 개시되는지 아닌지 상관없이, 임의의 추가의 구성 요소, 단계 또는 절차의 존재를 배제하기 위해 의도되지 않는다. 의심의 여지를 피하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 언급되지 않는 한, 폴리머성이든 또는 그렇지 않든, 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 그에 반해서, 용어 "본질적으로 구성되는"은 작동성에 필수적이지 않은 것들을 제외하고, 임의의 다른 구성요소, 단계 또는 절차를 임의의 계속되는 열거의 범위로부터 제외한다. 용어 "구성되는"은 구체적으로 묘사되거나 열거되지 않은 임의의 구성요소, 단계 또는 절차를 제외한다.
- [0024] 종료점에 의한 수치 범위의 열거는 그 범위에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들면, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다). 본 발명의 목적상, 그리고 당해 분야의 숙련가가 이해할 수 있는 바와 일치되게, 수치 범위는 그 범위에 포함되는 모든 가능한 하위범위를 포함 및 지지하도록 의도된다. 예를 들면, 1 내지 100의 범위는 1.01 내지 100, 1 내지 99.99, 1.01 내지 99.99, 40 내지 60, 1 내지 55, 등을 나타내기 위한 것으로 의도된다. 청구 범위에 이러한 열거를 포함하는, 수치 범위 및/또는 수치의 열거는 또한 용어 "약"을

포함하도록 관독될 수 있다. 그와 같은 사례에서 용어 "약"은 인용된 것과 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치를 지칭한다.

- [0025] "공비혼합물", "공비 혼합물" 및 유사 용어들은, 액체 혼합물의 부분 증발에 의해 생산된 증기가 액체 혼합물과 동일한 조성을 가지고 그리고 상기 액체 혼합물은 증발될 때 조성이 변화하지 않는다는 점에서 단일 물질처럼 거동하는 2종 이상의 물질의 액체 혼합물을 의미한다(Smith and Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3<sup>rd</sup> Ed., p. 312, McGraw-Hill Book Co.). 본 개시내용의 맥락에서 사용된 바와 같이, 용어 "공비혼합물"은 아래에서 정의된 바와 같은 "거의 공비혼합물"을 포함한다.
- [0026] "거의 공비혼합물", "접선 피치" 및 유사 용어들은 구성요소의 상대 휘발성이 증류를 비실용적으로 만들도록 너무 근접한 2종 이상의 물질의 액체 혼합물을 의미한다. 이것은 일반적으로 분리되는 구성요소들 사이의 상대 휘발성이 1.10 이하일 때 발생하는 것으로 고려된다.
- [0027] "공비혼합물 제제" 및 유사 용어들은 제1 및 제2 구성요소를 포함하는 공비 혼합물에 부가될 때 제1 및 제2 구성요소의 하나를 갖는 신규 공비 혼합물을 형성하는 물질을 의미한다. 상기 신규 공비 혼합물은 최초 공비 혼합물의 제1 및 제2 구성요소가 증류에 의해 분리될 수 있도록, 즉 제1 및 제2 구성요소 중의 하나는 신규 공비혼합물(증류 오버헤드 또는 바닥 중 하나로)로 잔존하는 반면 다른 하나는 증류 오버헤드 또는 바닥(무엇이든 간에 신규 공비혼합물의 반대)으로서 최초 공비혼합물로부터 분리되도록, 최초 공비 혼합물과는 상이한 비점을 가질 것이다.
- [0028] "열 펌프" 및 유사한 용어들은 열 또는 "히트 싱크"의 공급원으로부터 열 에너지를 목적지로 제공하는 장치를 의미한다. 열 펌프는 차가운 공간으로부터 열을 흡수하여 더 따뜻한 공간으로 열을 방출함에 의해 자발적인 열류의 방향과는 반대로 열 에너지를 전달하도록 설계되었다. 열 펌프는 열원으로부터 히트 싱크로 에너지를 전달하는 작업을 달성하기 위해 일정 양의 외부 전력을 사용한다.
- [0029] *MMA 공정*
- [0030] 메타크롤레인과 메탄올 사이의 에스테르화 반응에 의해 메틸 메타크릴레이트를 생산하는 공정은 특히 제한되지 않고, 그리고 임의의 적합한 기상 또는 액체상 또는 슬러리 상 반응을 포함할 수 있다. 상기 반응을 수행하는 방법은 또한 특히 제한되지 않고 그리고 임의의 연속적 또는 회분식 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 연속적 방식에서 액체상에서 팔라듐-기반 촉매를 사용하여 반응을 수행하는 것을 포함하는 공정이 주어질 수 있다. 산화적 에스테르화 공정이 잘 알려져 있다. 예를 들면, 미국 특허 5,969,178, 6,107,515, 6,040,472, 5,892,102, 4,249,019, 및 4,518,796 참고.
- [0031] *메탄올/MMA 공비혼합물*
- [0032] 일 구현예에서, MMA를 제조하는 공정은 증기상 및 액체상에서 0.92 몰 분율의 메탄올의 조성을 가지며 64.5°C의 온도 및 1,013 밀리바(101.35 킬로파스칼)의 압력에서 비등하는 MMA/메탄올 공비혼합물을 생산한다.
- [0033] *압력 변동 증류 공정*
- [0034] 도 1은 본 발명의 하나의 구현예를 기술한다. 장비 묘사는 아스펜 소프트웨어로 된다. 산소, 메타크롤레인 및 메탄올이 반응하여 메틸 메타크릴레이트를 만드는 반응기로부터의 유출물을 포함하는 공급물 스트림(10)은, 제1(저압) 증류 칼럼(11)에 그것의 수직 중간점에 또는 그 근처에서 도입되는 대략 80°C의 온도(그러나 30°C 내지 100°C의 범위로 됨)에서 명목상으로 0.13 몰분율의 물, 0.75 몰분율의 메탄올, 0.038 몰분율의 메타크롤레인, 및 0.085 몰분율의 MMA를 함유한다. 상기 칼럼은 메탄올과 MMA 사이의 공비혼합물이 상기에 기재된 조건, 즉, 0.92 몰 분율의 메탄올 및 0.08 몰 분율의 MMA에서 일어나는, 대기압에서 작동된다. 칼럼(11)으로부터의 오버헤드 스트림은 분리가 여전히 실질적으로 되도록 공비혼합물로부터 충분히 멀리 제거된 농도로 컬럼의 최상부에서 취해진다. 타워(11)의 바닥에서는, 본질적으로 모든 메탄올이 유입되는 공급 물질로부터 제거된다(실시예에서 99.95 중량%). 칼럼(11) 증류물 바닥, 또는 단순히 "바닥"은 라인(12)를 통해 제거되고, 바닥의 온도가 실시예에서 대기압에서 응축 온도 또는 대략 60°C 내지 70°C로 감소되는 리보일러(13)(즉, 열 교환기)를 통과하고, 그리고 라인(14)을 통해 회수된다. 일 구현예에서 칼럼(11)으로부터 바닥의 사이드 스트림은 라인(15)을 통해 리보일러(13)로부터 칼럼(11)의 바닥으로 재순환되어 칼럼(11)의 원하는 작동 온도를 유지하는데 보조한다.
- [0035] 리보일러(13) 및 라인(12, 14, 15)은 통상적인 리보일러 회로의 그래프적 묘사이다. 실제로, 열 사이폰 리보일러에서, 액체는 라인(12)에서 타워(11)의 바닥을 떠나 리보일러(13)로 들어간다. 액체의 일부는 기화되어 분리를 위해 요구된 열을 타워에 공급하고, 그리고 액체의 일부는 생성물, 즉 바닥으로서 라인(14)을 통해

통과된다.

- [0036] 증류물 오버헤드, 또는 간단히 "오버헤드"는 라인(16)을 통해 칼럼(11)의 최상부 근처로부터 제거되고 그리고 임의의 종래의 수단, 예를 들면, 갈라진 또는 Y-파이프에 의해 두 스트림으로 나뉜다. 칼럼(11)으로부터의 오버헤드의 제1 스트림은 라인(16A)을 통해 펌프(18)로 그리고 그 다음 라인(19)을 통해 제2 (고압) 증류 칼럼(17)으로 지난다. 칼럼(11)으로부터의 오버헤드의 제2 스트림은 라인(16)으로부터 라인(16B)을 통해 콘덴서(28)로 지나고 여기서 이것은 라인(29)을 통해 칼럼(11)의 최상부로 다시 재순환된다.
- [0037] 일 구현예에서 증류 칼럼(11) 대 증류 칼럼(17)의 작동 압력의 비는 1 대 5 이상이다. 일 구현예에서 칼럼(11)은, 공비혼합물이 존재하는 101.325 킬로파스칼의 절대압의 압력에서 작동하고, 칼럼(17)은, 압력 차이 때문에 공비혼합물이 전이된 5배 절대압, 또는 506.625 킬로파스칼의 압력에서 작동한다.
- [0038] 칼럼(17)으로부터의 바닥은 라인(20)을 통해 제거되고, 리보일러(21)(즉, 열 교환기)를 통과하고 그리고 라인(22)을 통해 칼럼(11)의 상 반분으로 재순환된다. 일 구현예에서 바닥의 사이드 스트림은 라인(23)을 통해 리보일러(21)로부터 칼럼(17)의 바닥으로 재순환되어 칼럼(17)의 원하는 작동 온도를 유지하는데 보조한다.
- [0039] 일 구현예에서 칼럼(17)으로부터 오버헤드는 라인(24)을 통과하고 그리고 임의의 종래의 수단, 예를 들면, 갈라진 또는 Y-파이프에 의해 라인(24A, 24B)으로 갈라진다. 라인(24A) 내 오버헤드는 증류물 생성물로서 수집되고, 그리고 라인(24B) 내 오버헤드는 콘덴서(25)로 지난다. 일 구현예에서 칼럼(17)으로부터 오버헤드는 라인(26)에 의해 칼럼(17)의 최상부로 재순환된다. 칼럼(17)으로부터 재순환된 오버헤드는 칼럼(17)의 원하는 작동 온도를 유지하는데 보조한다.
- [0040] 리보일러
- [0041] 일 구현예에서 본 발명의 공정은 고압 칼럼(17)으로부터 저압 칼럼(11)으로 열의 형태로 에너지를 전달한다. 이 전달은 저압 칼럼(11)의 리보일러(13)로 콘덴서(25)로부터 메탄올을 제거함에 의해 일어난다. 이 열 전달은 조합된 열 통합 없이 요구된 에너지의 49%까지 조합된 타워 작업을 작동하는 데 요구된 작업을 줄인다. 하기 실시예에서, 1.545e+08 와트가 고압 타워(17)의 최상부에서 콘덴서(25)로부터 저압 칼럼(11)으로 전달된다. 따라서, 저압 칼럼을 작동시키기 위해 요구된 외부 에너지 입력은 이 동일한 양만큼 감소된다. 본질적으로 이것은 분리를 위한 에너지 입력 요건의 50% 감소이다.
- [0042] 비록 본 발명은 주로 MMA의 제조를 위한 공정의 맥락에서 기재되었지만, 본 발명은 메탄올 및 MMA의 공비혼합물이 파괴되는 임의의 상황에서 적용가능성이 있다. 본 발명의 실시가 공비 제제의 사용을 요구하지 않지만, 원한다면 그러한 제제의 사용을 허용한다.
- [0043] 본 발명은 하기 수치 시뮬레이션 실시예에 의해 비제한적으로 더 기술된다.
- [0044] 실시예
- [0045] 하기는 칼럼(17)의 최하부 생성물에 잔존하는 단지 백만분율의 메탄올을 갖는 도 1에서의 칼럼(17)의 오버헤드 생성물로부터 MMA 구성요소의 제거를 입증하는 수치 시뮬레이션(아스펜 버전 8.0)이다. 열은 칼럼(17)의 최상부를 떠나 리보일러(13)의 셸 또는 튜브 측에 응축되는 증기로부터 직접적으로 전달될 수 있다. 이것은 엔트로피 손실이 없으므로 열을 전달하는 가장 열역학적으로 효율적인 방식이다. 편의상, 칼럼(17)의 최상부로부터의 증기는 작동 유체, 예컨대 물 또는 또 다른 편리한 열 전달 유체로 이동되어 응축될 수 있고, 그리고 그 다음 리보일러(13)로 이동될 수 있다.

표 1

메탄올/MMA 공비혼합물을 파괴하는 수치 시뮬레이션

	10	24A	14
	공급물	정류물	바닥
온도 °C	80	110.5	77.9
압력 bar	4.9	5	1
질량 Frac			
H2O	0.06	293 PPM	0.248
MEOH	0.623	0.822	0.001
MAL	0.069	0.091	105 PPB
MMA	0.22	0.083	0.647
몰 Frac			
H2O	0.128	585 PPM	0.649
MEOH	0.741	0.921	0.002
MAL	0.038	0.047	71 PPB
MMA	0.084	0.03	0.305
몰 유동 kmol/h			
H2O	265.645	0.977	264.637
MEOH	1540.043	1539.324	0.85
MAL	78.226	78.224	< 0.001
MMA	174.108	49.804	124.28

[0046]

[0047] H<sub>2</sub>O - 물

[0048] MeOH - 메탄올

[0049] MAL - 메타크롤레인

[0050] MMA - 메틸 메타크릴레이트

[0051] PPM - 백만분율

[0052] Frac - 분율

[0053] Km<sub>ol</sub>/h - 시간 당 킬로몰

[0054] 도 1 및 표 1의 수치 정보에서, 분리 칼럼(11, 17)에 대한 주요 유입 및 유출 스트림이 도시되어 있다. 공급물 스트림(10)은 업스트림 반응기로부터 칼럼(11)으로 도입된다. 이것은 일부 미반응된 MAL과 함께, 미반응된 메탄올, 화학양론으로 생산된 물, 및 반응에서 생산된 MMA를 함유한다. 이 공급물은 공급 지점 아래인 저압 칼럼(11)에 도입되어, 가벼운 중요 물질 및 가벼운 중요 물질보다 더 가벼운 임의의 물질을 제거하는 것이 발생한다. 본질적으로 모든 메탄올이 공급물로부터 제거되고, 바닥 스트림은 메탄올 없이 라인(14)을 통해 저압 칼럼(11)을 나온다. 저압 칼럼의 상부 섹션인 정류 섹션은 보다 낮은 압력에서 존재하는 공비혼합물이 허용하는 점을 지나서 물질이 메탄올을 풍부하게 한다. 상기 물질은 콘텐서(28)에서 응축되고, 그리고 일부는 라인(16)을 통해 칼럼(11)으로 환류로서 되돌아간다. 다른 부분은 고압 타워(17)로 펌핑된다.

[0055] 도 2 및 도 3에서 나타낸 바와 같이, 메탄올과 MMA 사이의 공비혼합물은 압력의 증가에 의해 이동된다. 따라서, 메탄올의 농축은 더 높은 압력에서 정류에 의해 진행될 수 있다.

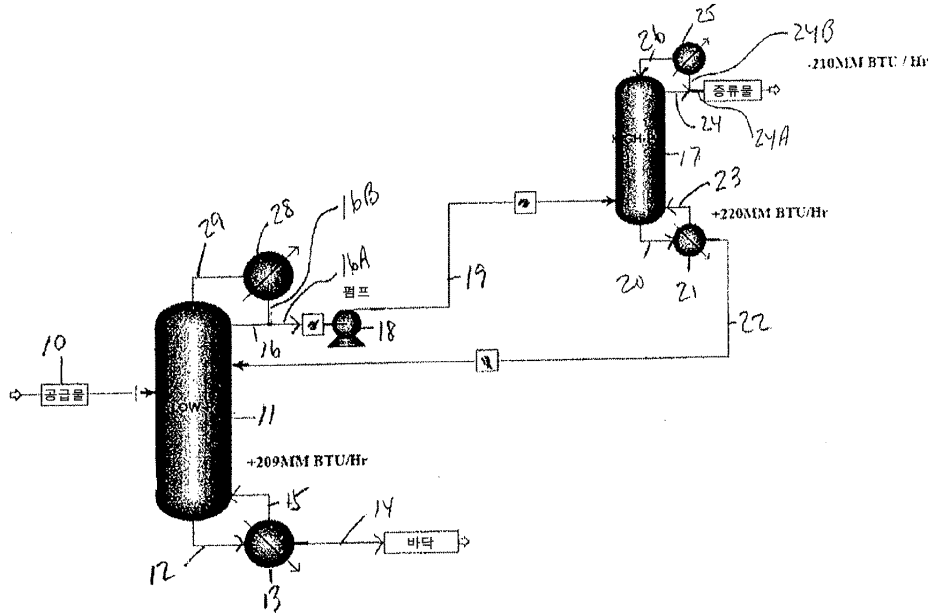
[0056] 공비혼합물이 더 높은 압력에 의해 이동될 수 있는 반면, 메탄올과 MMA 사이의 상대 휘발성은 500 킬로파스칼의 압력에서 여전히 1.2 내지 1.4 사이로, 메탄올의 나머지를 정류하기 위해 상대적으로 높은 환류 비가 사용되는



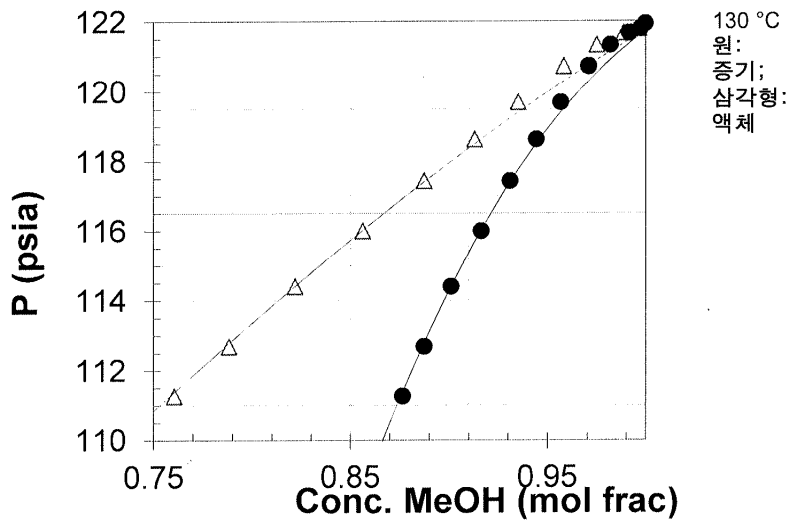
것을 요구한다. 이것은 고압 칼럼에서 저압 칼럼으로 열을 이용하기 위한 통합의 부가 없이 높은 에너지 소비를 초래한다.

도면

도면1



도면2



도면3

