



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0031050
(43) 공개일자 2024년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/43 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 51/43 (2013.01)
C07C 51/252 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0106990
(22) 출원일자 2023년08월16일
심사청구일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
1020220109412 2022년08월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유성진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
장경수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이성규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
피엔피특허법인

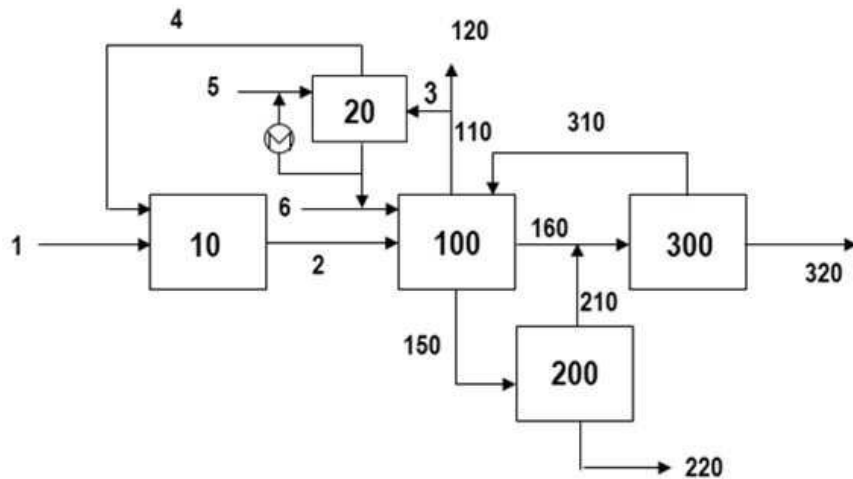
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고순도 아크릴산의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 흡수탑에서 흡수 용제와 접촉시키는 단계, 상기 흡수탑의 하부로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액을 고비점 부산물 분리탑으로 공급하고, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림을 상기 결정화기로 공급하는 단계, 상기 흡수탑의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기로 공급하는 단계, 상기 결정화기에서 결정화된 (메트)아크릴산을 수득하고, 상기 결정화기에서 회수된 모액을 상기 흡수탑으로 순환시키는 단계를 포함하는 (메트)아크릴산의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 57/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 흡수탑에서 흡수 용제와 접촉시키는 단계,

상기 흡수탑의 하부로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액을 고비점 부산물 분리탑으로 공급하고, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림을 상기 결정화기로 공급하는 단계,

상기 흡수탑의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기로 공급하는 단계, 및

상기 결정화기에서 결정화된 (메트)아크릴산을 수득하고, 상기 결정화기에서 회수된 모액을 상기 흡수탑으로 순환시키는 단계를 포함하는 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량은 상기 제1 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량보다 높은 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량은 85 중량% 내지 99 중량%인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 결정화기에서 회수된 모액이 상기 결정화기로부터 배출될 때의 유량에 대한 상기 회수된 모액이 상기 흡수탑에 도입될 때의 유량의 비율은 0.99 내지 1.01 인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림 내 (메트)아크릴산의 함량은 90 중량% 내지 99 중량%인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 (메트)아크릴산 용액은 상기 흡수탑의 최하단으로부터 배출되고,

상기 제2 (메트)아크릴산 용액은 상기 흡수탑의 최상부로부터 아랫쪽으로 80% 내지 99%의 높이의 측부로부터 배출되는 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 흡수탑 상부 배출 스트림 내 아크릴산의 함량이 0.03 몰% 내지 0.5 몰%인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 (메트)아크릴산 용액에 포함된 흡수 용제의 유량은 상기 흡수탑으로 도입되는 흡수 용제의 유량 대비 30 중량% 내지 50 중량%인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스는 반응기 내에서 공기, 원료 화합물 및 재순환 가스를 포함하는 반응물의 기상 산화 반응에 의한 반응 생성물이며,

상기 재순환 가스는, 상기 흡수탑의 상부 배출 스트림의 일부가 냉각탑에 공급되어 냉각된 후, 상기 냉각탑의 상부 배출 스트림으로서 상기 반응기로 순환되는 것인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 흡수 용제는 물이며,

상기 재순환 가스 내 수분 함량은 1 중량% 내지 10중량%인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고순도 (메트)아크릴산의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 혼합 가스가 얻어진다.

[0003] 상기 (메트)아크릴산 함유 혼합 가스는 흡수탑에서 물 등과 같은 흡수 용제와 접촉되어 (메트)아크릴산 용액으로 회수된다. 그리고, 상기 (메트)아크릴산 용액 내 포함된 (메트)아크릴산을 회수하기 위한 후속 공정으로서 추출, 증류 및 정제 등의 공정이 수반되는 것이 일반적이다. 이러한 (메트)아크릴산의 회수 효율을 향상시키기 위하여, 공정 조건 또는 공정 순서 등을 조절하는 다양한 방법들이 제안되고 있다.

[0004] 그러나, 상기 흡수탑에서 사용되는 물 등과 같은 흡수 용제의 비열이 높기 때문에, 증류 등의 공정을 통하여 흡수 용제를 포함하는 (메트)아크릴산 용액으로부터 부산물을 분리함에 있어서 상당히 높은 에너지 사용량이 요구되었다. 한편, 에너지 사용량을 저감시키기 위하여 후속 공정을 단순화 및 간략화 시키는 경우에는 에너지 사용량을 감소시킬 수는 있어도 고순도의 (메트)아크릴산을 수득하기가 어려웠다.

[0005] 따라서, (메트)아크릴산 용액으로부터 고순도의 (메트)아크릴산을 수득하면서도, (메트)아크릴산과 부산물을 증류하여 분리함에 있어서 에너지 사용량을 저감시킬 수 있는 기술 도입이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2009-0041355호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 정

제 공정에서 에너지 사용량을 더욱 절감할 수 있고, 후속 공정을 단순화할 수 있는 (메트)아크릴산의 회수 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 흡수탑에서 흡수 용제와 접촉시키는 단계, 상기 흡수탑의 하부로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액을 고비점 부산물 분리탑으로 공급하고, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림을 상기 결정화기로 공급하는 단계, 상기 흡수탑의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기로 공급하는 단계, 및 상기 결정화기에서 결정화된 (메트)아크릴산을 수득하고, 상기 결정화기에서 회수된 모액을 상기 흡수탑으로 순환시키는 단계를 포함하는 (메트)아크릴산의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 (메트)아크릴산의 제조 방법은 에너지 사용량을 획기적으로 절감할 수 있어, 이전의 회수 방법들에 비하여 보다 우수한 생산 효율로 고순도의 (메트)아크릴산을 연속적으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (메트)아크릴산의 제조 방법을 나타내는 공정 흐름도이다.

도 2는 비교예에 따른 (메트)아크릴산의 제조 방법을 나타내는 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0012] 본 발명에서 용어 "스트림(stream)"은 공정 내 유체(fluid)의 흐름을 의미하는 것일 수 있고, 또한, 배관 내에서 흐르는 유체 자체를 의미하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 스트림은 각 장치를 연결하는 배관 내에서 흐르는 유체 자체 및 유체의 흐름을 동시에 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 유체는 기체(gas) 또는 액체(liquid)를 의미할 수 있으며, 상기 유체에 고체 성분(solid)이 포함되어 있는 경우에 대해서 배제하는 것은 아니다.

[0014] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명에 따르면, (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 흡수탑에서 흡수 용제와 접촉시키는 단계, 상기 흡수탑의 하부로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액을 고비점 부산물 분리탑으로 공급하고, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림을 상기 결정화기로 공급하는 단계, 상기 흡수탑의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기로 공급하는 단계, 및 상기 결정화기에서 결정화된 (메트)아크릴산을 수득하고, 상기 결정화기에서 회수된 모액을 상기 흡수탑으로 순환시키는 단계를 포함하는 (메트)아크릴산의 제조 방법이 제공된다.

[0016] 도 1을 참고하여 본 발명의 구현예에 포함될 수 있는 각 공정을 설명한다.

[0017] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따르는 (메트)아크릴산의 제조 방법은 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 흡수탑(100)에서 흡수 용제와 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스는 기상 산화 반응에 의해 (메트)아크릴산을 생성하는 반응기(10)으로부터 배출되는 기상 성분을 통칭하는 개념이다. 구체적으로, 상기 혼합 가스는 (메트)아크릴산, 미반응 원료 화합물, (메트)아크롤레인, 불활성 가스, 일산화탄소, 이산화탄소, 흡수 용제 증기 및 각종 유기 부산물(초산, 저비점 부산물, 고비점 부산물 등) 등을 포함할 수 있다. 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 화합물일 수 있다.

[0018] 구체적으로, 상기 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스는 아래와 같이 제조될 수 있다.

- [0019] 먼저, 산소를 함유하는 가스 및 원료 화합물을 포함하는 반응 가스를 반응 가스공급 라인(1)을 통하여 촉매가 구비된 반응기(10)에 공급하고, 상기 반응기(10) 내에서 촉매 존재 하에 기상 산화 반응시켜 상기 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 얻을 수 있다.
- [0020] 여기서, 상기 산소를 함유하는 가스는 공기일 수 있다. 상기 원료 화합물은 프로판, 프로필렌, 부탄, i-부틸렌, t-부틸렌 및 (메트)아크롤레인으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있고, 구체적으로 상기 원료 화합물은 프로필렌을 포함할 수 있다. 한편, 상기 반응기(10)로 공급되는 반응 가스에는 흡수탑(100) 상부로부터 회수되어 재순환되는 재순환 가스가 더 포함될 수 있다. 따라서, (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스는 상기 반응기(10) 내에서 공기, 원료 화합물 및 재순환 가스를 포함하는 반응물의 기상 산화 반응에 의한 반응 생성물일 수 있다.
- [0021] 상기 재순환 가스는 후술하는 흡수탑(100)의 상부로부터 유래된 것일 수 있다. 즉, 상기 혼합 가스가 흡수탑(100)에서 흡수 용제(absorption solvent)와 접촉하고, 상기 흡수 용제에 용해되지 아니한 비응축성 가스는 상기 흡수탑(100) 상부 배출 스트림(110)으로 배출될 수 있다. 상기 비응축성 가스에는 초산 등의 불순물, 불활성 가스, 미반응 원료 화합물 및 흡수 용제에 용해되지 아니한 소량의 (메트)아크릴산 등이 포함될 수 있다. 한편, 상기 흡수탑 상부 배출 스트림(110)의 일부(3)는 냉각탑(20)으로 공급될 수 있고, 그 나머지(120)는 폐가스 소각로로 공급되어 폐기될 수 있다. 상기 흡수탑 상부 배출 스트림(110) 내 아크릴산의 함량은 0.03 몰% 내지 0.5 몰%일 수 있다.
- [0022] 상기 냉각탑(20)은 상부에 흡수 용제 공급 라인(5)을 구비하고, 상기 흡수 용제 공급 라인(5)로부터 흡수 용제가 상기 냉각탑(20) 내로 공급될 수 있다. 상기 냉각탑(20)에서 흡수 용제는 흡수탑 상부 배출 스트림(110)의 일부(3)에 포함된 비응축성 가스와 접촉할 수 있다. 상기 비응축성 가스에 포함된 성분, 예를 들어 초산 및 상기 흡수탑(100)에서 흡수 용제에 용해되지 못한 (메트)아크릴산이 상기 흡수 용제에 용해되고, 이는 상기 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림으로서 배출될 수 있다.
- [0023] 이후, 상기 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림은 흡수탑(100)으로 재공급될 수 있으며, 상기 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림은 별도로 공급되는 흡수 용제 스트림(6)과 혼합 스트림을 이루어 상기 흡수탑(100)으로 공급될 수 있다.
- [0024] 즉, 상기 흡수탑(100)으로의 흡수 용제의 공급은, 냉각탑(20)의 상부에 구비된 흡수 용제 공급 라인(5)을 통한 공급, 및 상기 흡수탑(100)으로의 직접 공급(6) 중 1 이상의 공급 방법을 통하여 흡수 용제를 상기 흡수탑(100)에 공급할 수 있고, 상기 흡수탑(100)으로의 직접 공급(6)은 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림과 혼합 스트림을 이루어 흡수탑(100)에 공급되는 것일 수 있다. 한편, 상기 흡수탑(100)으로 공급되는 흡수 용제의 공급량은 상기 흡수탑(100)의 하부에서의 (메트)아크릴산의 함량이 85 중량% 이상이 유지될 수 있는 범위 내에서 결정될 수 있다.
- [0025] 상기 냉각탑(20)으로 공급되는 흡수 용제와 상기 흡수탑(100)에 공급되는 흡수 용제는 동일할 수 있다. 구체적으로, 상기 흡수 용제는 수돗물, 탈이온수 등의 물을 포함할 수 있으며, 다른 공정으로부터 도입되는 순환 공정수 (예를 들어, 추출 공정 및/또는 증류 공정으로부터 재순환되는 수상)를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 흡수 용제에는 다른 공정으로부터 도입되는 미량의 유기 부산물 (예를 들어 초산)이 포함되어 있을 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 냉각탑(20) 내에서 상기 흡수 용제와의 접촉에 의하여 상기 비응축성 가스 내 포함된 초산은 대부분이 흡수 용제에 용해되어 제거되고, 흡수 용제에 용해되지 아니하는 가스를 재순환 가스로서 냉각탑(20)의 상부에 구비된 재순환 가스 이송 라인(4)을 통하여 배출시키게 된다. 상기 재순환 가스는 반응기(10)에서 진행되는 (메트)아크릴산 제조를 위한 기상 산화 반응에 사용할 수 있도록 반응기(10)로 공급될 수 있다. 상기 재순환 가스는 상기 반응 가스와 혼합되어 반응기(10)로 공급될 수 있고, 반응 가스가 공급되는 라인(1)과 별개의 라인을 통하여 반응기(10)로 공급될 수 있다.
- [0027] 전술한 바와 같이, 상기 냉각탑(20)에서 흡수탑(100)으로부터 공급된 비응축성 가스 내 초산과 (메트)아크릴산이 흡수 용제에 용해되어 흡수탑(100)으로 재순환될 수 있다. 이를 통하여 계 내의 초산이 흡수탑 상부 배출 스트림(110)으로 최대한 많이 배출될 수 있도록 유도하여 고순도의 (메트)아크릴산을 수득할 수 있으며, (메트)아크릴산의 손실을 최소화할 수 있다.
- [0028] 나아가, 냉각탑(20)의 내부의 온도를 낮춤으로서, 냉각탑(20)으로부터 반응기(10)로 순환되는 재순환 가스 내 흡수 용제의 함량을 저감할 수 있다. 즉, 상기 흡수 용제가 물인 경우에 상기 재순환 가스 내 수분(물)의 함량을 저감시킴으로써, 반응기(10)에서 흡수탑(100)으로 공급되는 스트림 내 수분 함량을 낮출 수 있고, 이를 통하

여 흡수탑(100) 내의 수분 함량까지 낮출 수 있다. 반응기로부터 배출된 흡수 용제(물)에는 결정화기로 도입되기 부적절한 여러 부산물들이 용해되어 있을 수 있으며, 흡수 용제(물)가 흡수탑(100) 내 과량으로 존재하는 경우 고농도의 (메트)아크릴산 용액을 얻기가 어려우므로, 재순환 가스 내 흡수 용제(물)의 함량을 낮춤으로써 후술하는 바와 같이 흡수탑(100)의 측부 배출 스트림을 바로 결정화기로 도입시키는 것이 가능하여 진다.

- [0029] 상기 흡수 용제가 물인 경우에, 상기 재순환 가스 내 수분 함량은 1 중량% 내지 10 중량%, 구체적으로는 3 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0030] 이를 위한 상기 냉각탑(20)의 상부 온도는 35 °C 내지 55 °C일 수 있고, 구체적으로는 35 °C 내지 45 °C일 수 있다. 냉각탑(20)의 상부 온도가 적어도 35 °C 미만인 경우에는 재순환 가스 내 포함되는 수분 함량의 저감 효과 대비 과도한 냉매가 소모되거나, 더 낮은 온도의 냉매가 필요하므로 효율적인 에너지 사용의 관점에서 큰 실익이 없을 수 있다. 한편, 상기 냉각탑(20)의 상부 온도가 55 °C 초과인 경우에는 재순환 가스 이송 라인(4)에 포함된 흡수 용제(수분)의 함량이 과도하게 증가하고, 따라서 흡수탑(100)으로부터 배출되는 고농도의 (메트)아크릴산 용액을 얻기가 곤란할 수 있다. 상기 냉각탑(20)의 탑 상부의 온도는 상기 냉각탑(20)의 하부에 구비된 열교환기에 의하여 수행되고, 구체적으로는 상기 냉각탑(20)의 하부 스트림 중 일부가 상기 열교환기 및 상기 냉각탑(20)을 순환함으로써 수행될 수 있다. 한편, 상기 냉각탑(20)의 상부는 상압 운전 조건으로 운전될 수 있다.
- [0031] 이후, 상기 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합 가스를 반응기 배출 라인(2)를 통하여 흡수탑(100)에 공급하고, 상기 흡수탑(100)에서 흡수 용제와 접촉시켜 (메트)아크릴산 용액을 얻기 위한 공정을 수행할 수 있다. 구체적으로, (메트)아크릴산의 합성반응에 의해 생성된 (메트)아크릴산, 유기 부산물 및 흡수 용제 증기를 포함하는 혼합 가스를 흡수탑(100)에서 흡수 용제와 접촉시켜 (메트)아크릴산 용액, 구체적으로 제1 및 제2 (메트)아크릴산 용액을 수득할 수 있다.
- [0032] 여기서, 상기 흡수탑(100)의 종류는 상기 혼합 가스와 흡수 용제의 접촉 효율 등을 감안하여 결정될 수 있으며, 예를 들면 충전 컬럼 타입(packed column type)의 흡수탑, 멀티스테이지 트레이 타입(multistage tray type)의 흡수탑 일 수 있다. 상기 충전 컬럼 타입의 흡수탑은 내부에 래싱 링(rashing ring), 폴 링(pall ring), 새들(saddle), 거즈(gauze), 스트럭처 패킹(structured packing) 등의 충전제가 적용된 것일 수 있다.
- [0033] 그리고, 상기 흡수 공정의 효율을 고려하여, 상기 혼합 가스(2)는 흡수탑(100)의 하부로 공급될 수 있고, 흡수 용제, 구체적으로 물을 포함하는 흡수 용제는 흡수탑(100)의 상부로 공급될 수 있다.
- [0034] 한편, 흡수탑(100)은 (메트)아크릴산의 응축 조건 및 포화 수증기압에 따른 수분 함유량 등을 고려하여, 1 내지 1.5 bar 또는 1 내지 1.3 bar의 내부 압력, 50 내지 120 °C 또는 50 내지 100 °C 의 내부 온도 하에서 운전될 수 있다.
- [0035] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 흡수탑(100) 내에서 수행되는 흡수 공정을 통해, 상기 흡수탑(100)의 하부로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액을 수득하고, 상기 흡수탑(100)의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액을 수득할 수 있다.
- [0036] 상기 흡수탑(100)으로부터 배출되는 상기 제1 및 제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량은 85 중량% 내지 99 중량%일 수 있고, 구체적으로는 85 중량% 내지 95 중량% 일 수 있다. 이는 기존의 흡수탑에서 배출되는 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량보다 높은 수준이다. 특히 상기 제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량을 85 중량% 이상으로 함으로써, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액에 대한 별도의 정제 공정 또는 분리 공정을 거치지 않고도 상기 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기(300)으로 직접 공급할 수 있으며, 이를 통하여 전체적인 공정 에너지 절감이 가능하고, 동시에 결정화기(300)에서 고순도의 (메트)아크릴산을 수득할 수 있다.
- [0037] 이처럼 높은 (메트)아크릴산 함량을 갖는 제2 (메트)아크릴산 용액은 예를 들어, 냉각탑(20) 및 흡수탑(100)의 운전 조건을 계 내의 물질 성분 및 이의 함량에 따라 최적으로 제어함으로써, 흡수탑(100) 내 흡수 용제(수분) 함량을 최소화하여 달성될 수 있다. 즉, 냉각탑(20)으로부터 반응기(10)로 순환되는 재순환 가스 내 흡수 용제 성분을 최소로 하며, 냉각탑(20) 및 흡수탑(100)으로 공급되는 흡수 용제의 투입량 및 사용량을 최소화하고, 나아가 예를 들어 흡수탑(100)으로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액의 배출 단수의 설정을 통하여 높은 (메트)아크릴산 농도를 갖는 제2 (메트)아크릴산 용액을 구현할 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 제1 (메트)아크릴산 용액은 상기 흡수탑(100)의 최하단으로부터 배출될 수 있으며, 제2 (메트)아크릴산 용액은 상기 흡수탑(100)의 최상부로부터 아랫쪽으로 80% 내지 99%의 높이, 구체적으로는 80%

내지 90%의 높이의 측부로부터 배출될 수 있다. 특히 상기 제2 (메트)아크릴산 용액을 상기 흡수탑(100)의 최상부로부터 아랫쪽으로 80% 내지 99%의 높이의 측부로부터 배출하는 경우, 배출되는 상기 제2 (메트)아크릴산 용액 내 흡수 용제(수분) 및 고비점 부산물의 함량이 최소화될 수 있다. 이를 통하여 고농도의 (메트)아크릴산이 포함된 제2 (메트)아크릴산 용액을 직접 결정화기(300)으로 공급할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액을 상기 흡수탑(100)의 최상부로부터 아랫쪽으로 80%의 지점보다 높은 위치에서 배출하는 경우, 상기 흡수탑 측부를 통하여 배출되는 흡수 용제의 함량이 높아지는 만큼 상기 흡수탑의 측부보다 낮은 위치에서 수행되는 흡수가 충분히 이뤄지지 못하여 상기 흡수탑 상부로 손실되는 아크릴산의 양이 증가할 수 있다. 한편, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액을 상기 흡수탑(100)의 최상부로부터 아랫쪽으로 99%의 지점보다 낮은 위치에서 배출하는 경우 고비점 부산물의 함량이 증가하게 되므로 역시 상기 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기(300)으로 공급하기에 부적절해질 수 있다.

[0039] 한편, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량은 상기 제1 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량보다 높을 수 있다. 이는 상기 흡수탑(100)의 최하단 부분에는 상대적으로 무거운 고비점 부산물들이 농축되기 때문에, 고비점 부산물이 거의 존재하지 아니하는 흡수탑(100)의 측부와 관련된 제2 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량이 제1 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산의 함량보다 높을 수 있다.

[0040] 한편, 상기 혼합 가스가 흡수탑(100)에서 흡수 용제와 접촉하고, 상기 흡수 용제에 용해되지 아니한 비응축성 가스는 상기 흡수탑(100) 상부 배출 스트림(110)으로 배출될 수 있으며, 상기 흡수탑 상부 배출 스트림(110)의 일부(3)는 상기 냉각탑(20)으로 공급될 수 있고, 그 나머지(120)는 폐가스 소각로로 공급되어 폐기될 수 있음은 전술한 바와 같다.

[0041] 상기 제1 (메트)아크릴산 용액은 제1 (메트)아크릴산 용액 스트림(150)을 따라 고비점 부산물 분리탑(200)으로 공급될 수 있고, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액은 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)을 따라 결정화기(300)로 공급될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고비점 부산물 분리탑(200)에 공급된 제1 (메트)아크릴산 용액을 증류하여 고비점 부산물을 포함하는 하부 분획과, 상기 고비점 부산물이 제거되어 (메트)아크릴산이 고함량으로 포함된 상부 분획으로 분리할 수 있다. 고비점 부산물 분리탑(200)의 상부 분획은 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림으로서 배출되어 상기 결정화기(300)으로 공급될 수 있고, 상기 고비점 부산물 분리탑(200)의 하부 분획은 상기 고비점 부산물 분리탑의 하부 배출 스트림(220)으로서 배출되어 폐기되거나, 별도의 정제 공정을 통하여 재활용될 수 있다. 고비점 부산물을 결정화기(300)의 전단에서 제거함으로써 계 내에 고비점 부산물의 축적을 방지할 수 있으며, 후술하는 결정화기(300)로부터 배출되는 모액(mother liquor)을 흡수탑(100)으로 직접 순환시킬 수 있다.

[0043] 상기 제1 (메트)아크릴산 용액으로부터 고비점 부산물이 제거됨에 따라 상기 제1 (메트)아크릴산 용액 내 (메트)아크릴산이 보다 농축되기 때문에, 상기 고비점 부산물 분리탑(200)의 상부 배출 스트림 내 (메트)아크릴산의 함량은 85 중량% 내지 99 중량%, 또는 90 중량% 내지 99 중량%, 또는 구체적으로 90 중량% 내지 95 중량% 일 수 있다.

[0044] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액이 포함된 상기 흡수탑(100)의 측부 배출 스트림(160) 및 상기 고비점 부산물 분리탑(200)의 상부 배출 스트림(210)은 결정화기(300)로 공급될 수 있다.

[0045] 상기 결정화기(300)에 공급된 (메트)아크릴산 용액에 포함된 (메트)아크릴산은 결정화 공정을 통하여 재결정되어 고순도의 결정화된 (메트)아크릴산으로 수득될 수 있다. 이러한 결정화 공정은 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명에서 결정화를 통해 생성물을 수득하기 위한 결정화 방법은, 현탁 결정화 및 층 결정화의 방법을 제한없이 사용할 수 있고, 연속식 또는 회분식의 어느 것이라도 좋으며, 1단 또는 2단 이상으로 실시할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 (메트)아크릴산은 동적 결정화되어 고순도의 (메트)아크릴산으로 제공될 수 있다.

[0047] 구체적으로, 결정화 전의 (메트)아크릴산을 동적 결정화하기 위하여, 우선 상기 (메트)아크릴산 용액을 관 내벽에 낙하피막(falling film) 형태로 흐르게 할 수 있다. 그리고, 관의 온도를 (메트)아크릴산의 응고점 이하로 조절하여 관 내벽에 결정을 형성시킬 수 있다. 이어서, 관의 온도를 (메트)아크릴산의 응고점 부근까지 상승시켜 약 5 중량%의 (메트)아크릴산을 발한(sweating)시킬 수 있다. 그리고, 관으로부터 발한된 모액을 제거하고, 관 내벽에 형성된 결정을 회수함으로써 고순도의 결정화된 (메트)아크릴산을 얻을 수 있다. 상기 모액은 결정화기(300)로 도입된 상기 (메트)아크릴산 용액 중 결정화된 (메트)아크릴산이 제거된 용액을 의미할 수 있다. 상

기 모액은 초산, 흡수 용제, 및 저비점 물질을 포함할 수 있다.

- [0048] 모액과 결정화된 (메트)아크릴산의 분리는 고액 분리장치, 예를 들어 벨트 필터, 원심분리기 등을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 모액은 결정화기로부터 배출되어 모액 순환 라인(310)을 따라 상기 흡수탑(100)으로 순환될 수 있다. 상기 모액은 별도의 정제 공정 또는 분리 공정을 거치지 않고 상기 흡수탑(100)으로 직접 공급될 수 있다. 즉, 상기 결정화기(300)에서 회수된 모액이 상기 결정화기로부터 배출될 때의 유량에 대한 상기 모액이 상기 흡수탑에 도입될 때의 유량의 비율은 0.99 내지 1.01일 수 있고, 보다 구체적으로 상기 유량의 비율은 1일 수 있다. 한편, 모액에 대한 별도의 공정, 예를 들어 증류 공정을 수행하지 않음으로써 공정이 단순해지고, 모액에 포함된 흡수 용제, 구체적으로 물을 증류하지 않아도 되기 때문에 에너지 비용을 크게 감소시킬 수 있다.
- [0050] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **실시예 1**
- [0053] 도 1에 도시된 공정 흐름에 따라, Aspen 사의 Aspen Plus 시뮬레이터를 이용하여, (메트)아크릴산의 제조 공정을 시뮬레이션 하였다.
- [0054] 구체적으로, 반응기(10)에서 촉매 존재 하에 공기(산소), 원료 화합물(프로필렌) 및 재순환 가스(4)를 포함하는 반응물의 기상 산화 반응을 통해 조성이 아크릴산(7.0 몰%), 물(11.8 몰%), 고비점 물질(0.09 몰%), 불활성 기체(80.6 몰%)을 포함하는 혼합 가스(2)를 수득하였다.
- [0055] 이어서, 상기 혼합 가스(2)를 164℃의 온도로 흡수탑(100)의 탑정으로부터 22단으로 투입하였다. 흡수탑(100) 상부의 압력은 1.1 bar이고 흡수탑(100) 하부의 온도는 96.4 ℃이며, 흡수탑(100)으로 투입되는 흡수 용제(물)는 흡수탑으로 직접 공급되는 스트림(6)과 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림을 통하여 공급하였다. 흡수 용제는 혼합 가스(2)의 유량 대비 6.6 중량%의 유량으로 흡수탑(100) 상부로 투입하였다.
- [0056] 한편, 후술하는 결정화기로부터 순환되는 모액(310)은 흡수탑(100)으로 도입되는 흡수 용제의 유량 대비 1.3 배의 질량 유량으로 흡수탑(100)의 탑정으로부터 15단의 위치에 투입하였다. 상기 결정화기(300)에서 회수된 모액이 상기 결정화기(300)로부터 배출될 때의 유량에 대한 상기 회수된 모액이 상기 흡수탑(100)에 도입될 때의 질량 유량의 비율은 1이었다.
- [0057] 상기 흡수탑(100)에서 수행되는 흡수 공정을 통하여 비응축성 가스를 포함하는 흡수탑 상부 배출 스트림(110), 제1 (메트)아크릴산 용액을 포함하는 제1 (메트)아크릴산 용액 스트림(150) 및 제2 (메트)아크릴산 용액을 포함하는 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)을 얻었다. 상기 흡수탑 상부 배출 스트림(110)에 포함된 아크릴산의 함량은 0.146 몰%였다.
- [0058] 상기 흡수탑 상부 배출 스트림의 일부(3)는 냉각탑(20)에 공급하고, 나머지(120)는 계 외로 폐기시켰다. 상기 냉각탑(20)에서 상기 흡수탑 상부 배출 스트림의 일부(3)에 포함된 비응축성 가스와 흡수 용제 공급 라인(5)으로부터 공급된 흡수 용제가 접촉하여, 상기 흡수 용제와 상기 흡수 용제에 용해된 성분(초산 및 흡수탑에서 흡수 용제에 용해되지 못한 아크릴산)을 포함하는 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림을 얻고, 상기 흡수 용제에 용해되지 아니한 가스(재순환 가스)를 재순환 가스 이송 라인(4)을 통하여 반응기(10)에 공급하였다. 상기 냉각탑(20)의 하부 배출 스트림의 일부는 상기 흡수탑(100)에 공급하였으며, 나머지는 상기 냉각탑(20)으로 순환시켰다. 이때, 상기 재순환 가스(4) 내 수분 함량은 4.4 중량%였다.
- [0059] 한편, 상기 흡수탑(100)의 탑저로부터 배출되는 제1 (메트)아크릴산 용액(150)은 아크릴산(85.9 중량%), 초산(1.3 중량%), 물(4.2 중량%), 푸르푸랄 (3.2 중량%), 말레익 산(5.0 중량%)을 포함하며, 흡수탑의 탑정으로부터 86%의 높이의 측부로부터 배출되는 제2 (메트)아크릴산 용액(160)은 아크릴산(88.8 중량%), 초산(2.3 중량%), 물(5.3 중량%), 푸르푸랄 (3.1 중량%), 말레익 산(0.06 중량%)을 포함하였다. 이때, 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)은 제1 (메트)아크릴산 용액 스트림(150)의 질량 유량의 7.3 배 유량으로 수득하였다.
- [0060] 한편, 상기 제1 및 제2 아크릴산 용액에 포함된 흡수 용제의 질량 유량은 상기 흡수탑(100)으로 도입되는 흡수

용제의 유량 대비 30 중량%였다.

- [0061] 상기 제1 (메트)아크릴산 용액 스트림(150)을 고비점 부산물 분리탑(200)에 공급하여, 고비점 부산물 분리탑의 하부 배출 스트림(220)을 통하여 고비점 부산물을 분리하고 아크릴산을 포함하는 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림(210)을 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)과 혼합 스트림을 형성한 후, 이를 결정화기(300)로 공급하였다. 여기서, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림(210) 내 (메트)아크릴산의 함량은 92.8 중량%였다. 한편, 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림(210)과 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)의 혼합 스트림은 고비점 부산물인 푸르푸랄(2.8 중량%) 및 말레익산(0.06 중량%)를 포함하였다.
- [0062] 상기 결정화기(300)에서 상기 고비점 부산물 분리탑의 상부 배출 스트림(210) 및 제2 (메트)아크릴산 용액 스트림(160)의 혼합 스트림을 결정화하여, (메트)아크릴산을 포함하는 (메트)아크릴산 회수 스트림(320)으로부터 (메트)아크릴산을 최종 수득하고 모액 순환 라인(310)을 통하여 모액을 흡수탑(100)으로 공급하였다. 상기 (메트)아크릴산 회수 스트림(320)에 포함된 (메트)아크릴산의 함량은 99.5 중량% 이상이었다.
- [0063] 이 때, 상기 고비점 부산물 분리탑(200)에서 36.4 kcal/kg AA의 에너지가 사용되었으며, 상기 결정화기로부터 99.5 중량% 이상의 아크릴산을 수득하였다. 한편, 상기 흡수탑 상부 배출 스트림(110)을 통하여 손실되는 아크릴산의 손실량은 0.146 몰%였다.
- [0064] **실시예 2**
- [0065] 실시예 2는 흡수탑(100)의 최상부로부터 아랫쪽으로 77%의 높이로부터 배출된 제2 (메트)아크릴산 용액을 결정화기에 공급한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 공정 흐름으로 (메트)아크릴산을 제조하였다.
- [0066] 이때, 상기 제2 (메트)아크릴산 용액은 아크릴산(88.8 중량%), 초산(2.2 중량%), 물(5.4 중량%), 푸르푸랄(3.2 중량%), 말레익 산(0.04 중량%)을 포함하였다.
- [0067] 그 결과, (메트)아크릴산 회수 스트림(320)내 아크릴산의 함량이 99.5 중량% 이상이었으며, 이를 통하여 아크릴산을 수득하였다. 한편, 흡수탑 상부 배출 스트림(110)에 포함된 아크릴산의 함량은 0.25 몰%였다.
- [0068] 이와 같이, 흡수탑 측부 배출 스트림의 배출 높이를 실시예 1 대비 높게 제어한 경우, 상기 흡수탑 상부 배출 스트림으로 배출되는 아크릴산의 손실량이 0.25 몰%로, 상기 실시예 1에서의 아크릴산 손실량 대비 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [0069] **비교예**
- [0070] **비교예 1**
- [0071] 도 2에 도시된 공정 흐름에 따라, Aspen 사의 Aspen Plus 시뮬레이터를 이용하여, (메트)아크릴산의 제조 공정을 시뮬레이션 하였다.
- [0072] 구체적으로, 비교예 1은 흡수탑(100) 측부 및 탑저로 (메트)아크릴산 용액을 각각 수득하지 않고, 흡수탑 탑저로부터만 (메트)아크릴산 용액을 수득하였고, 이를 결정화기(300)에 투입하여 아크릴산(320)을 수득하였다. 결정화 후의 모액(310)을 고비점 부산물 분리탑(200)에 투입하여, 고비점 부산물을 포함하는 고비점 부산물 분리탑 하부 배출 스트림(220) 및 상기 고비점 부산물이 제거된 모액을 포함하는 고비점 부산물 분리탑 상부 배출 스트림(210)을 얻었다. 상기 고비점 부산물 분리탑 상부 배출 스트림(210)을 흡수탑(100)으로 재순환하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 (메트)아크릴산을 제조하였다.
- [0073] 상기 (메트)아크릴산 용액은 아크릴산(90.5 중량%), 초산(1.8 중량%), 물(5.9 중량%), 푸르푸랄 (0.7 중량%), 말레익 산(0.7 중량%)을 포함하였다. 이를 결정화기(300)에 투입하였으며, (메트)아크릴산 회수 스트림(320) 내 아크릴산의 함량이 99.5 중량% 이상임을 확인하였다.
- [0074] 결정화 후의 모액에 대하여, 고비점 부산물 분리탑(200)에서 고비점 부산물 제거에 사용한 에너지는 154.5 kcal/kg AA였고, 이로부터 실시예 1의 고비점 부산물 분리탑(200)에서 사용한 에너지의 약 4배 이상의 에너지가 소모된 것을 확인할 수 있다. 한편, 흡수탑 상부 배출 스트림(110)에 포함된 아크릴산의 함량(아크릴산의 손실량)은 0.144 몰%였다.

부호의 설명

