

명세서

발명의 명칭: PGME, PGMEA, 물 의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시키면서 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] PGMEA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)는 친환경 용제(Solvent)로서 페인트 용제, 전자 재료 용제 등 다양한 용도 사용된다.
- [3] 도 1을 참조하면, PGMEA는 PGME(Propylene Glycol Monomethyl Ether, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르)와 초산(Acetic acid)을 촉매 존재 하에 반응시켜 생성되며, 반응에 따라 물이 부산물로 생성된다.
- [4] PGMEA가 생산될 때, 반응 속도가 저하되지 않도록 하기 위해서는 반응에 의해 생성되는 물을 제거해 주어야 하며, 생산된 PGMEA의 순도를 높이기 위해서도 물 제거는 필수적이다.
- [5] 반응 물질 및 반응 생성물의 상압에서 비등 온도는 물 약 100도, 초산 약 118도, PGME 약 120도, PGMEA 약 146도 이다. 여기서, 물의 비등 온도가 약 100도로 가장 낮으므로 증류를 통해 물을 증발시킴으로써 물을 분리할 수 있을 것으로 보이지만, 상압에서 물-PGME, 물-PGMEA는 약 96도 내지 98도에서 공비한다.
- [6] 즉, 물-PGME, 물-PGMEA는 물의 비등온도 보다 낮은 온도에서 물과 공비하여 함께 증발하게 된다. 이와 같은 반응에 의해 반응 물질인 PGME와 물이 약 52:48의 무게 비율로 증발하여 배출되기 때문에, 반응에 필요한 PGME를 추가적으로 보충해 주어야 하는 문제점이 있으며, 생성된 PGMEA도 물과 함께 약 56:44의 무게비율로 공비하여 배출되므로 반응 수율이 낮아지게 되는 문제점이 있다.
- [7] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 종래에는 물-PGME, 물-PGMEA의 공비온도보다 낮은 온도에서 물과 공비하는 톨루엔(Toluene)을 공비제(Entrainer)로 사용하여 물을 제거하는 방법을 사용하고 있다.
- [8] 그러나 톨루엔을 공비제로 사용할 경우, 물-톨루엔은 상압에서 공비점이 약 84.3도 인데, 물-PGME-톨루엔 삼성분의 상압에서 공비점이 이 보다 낮은 약 83.9도로 형성된다. 이에 따라 PGME와 물이 약 0.76:1의 무게비율로 톨루엔과 함께 먼저 공비하는 문제점이 있으며, PGME는 수용성 용제임에 따라 반응 물질인 PGME가 폐수로 다량 유실되는 문제점이 있다.

- [9] 톨루엔을 공비제로 사용하는 방법 이외에, 종래에는 사이클로헥산(Cyclohexane)을 공비제로 사용하여 물을 제거하는 방법도 사용하고 있다.
- [10] 그러나 사이클로헥산을 공비제로 사용할 경우, 사이클로헥산-물은 상압에서 공비점이 약 69.5도 인데, 물-PGME-사이클로헥산 삼성분의 상압에서 공비점이 이 보다 낮은 약 69도로 형성된다. 이에 따라 PGME와 물이 약 1:1의 무게비율로 사이클로헥산과 함께 먼저 공비하는 문제점이 있으며, PGME는 수용성 용제임에 따라 반응 물질인 PGME가 폐수로 다량 유실되는 문제점이 여전히 존재하게 된다.
- [11] 이외에도 종래에는 다양한 공비제를 사용하는 방법을 개시하고 있으나, 제시된 공비제들이 PGME 혹은 PGMEA와도 공비하기 때문에 PGME나 PGMEA의 유실을 감수할 수밖에 없는 문제점이 있다. (미국 등록특허공보 US 4,544,453)
- [12] 종래에는 에틸 벤질 에테르(Ethyl Benzyl Ether)를 추출제로 사용하여 물로부터 PGME를 회수하는 방법을 사용하기도 하지만, 수용성인 PGME는 물로부터 완전히 추출되지 않으므로 PGME 손실이 발생하는 문제점이 있다.
- [13] 또한, 물과 혼합되어 있는 PGME나 PGMEA를 회수하기 위해 투과증발을 이용하는 방법도 있으나, 이와 같은 방법은 매우 넓은 면적의 투과증발 멤브레인을 필요로 하기 때문에 상업적으로 적용하기에 적절하지 않은 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 더욱 상세하게는 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시키면서 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은, PGME, 초산을 반응기에 유입하는 반응기 유입 단계; 상기 반응기의 액체를 증류탑으로 유입하는 증류탑 유입 단계; 상기 증류탑의 상부로 공비제를 유입하는 공비제 유입 단계; 상기 증류탑의 상부로 증발하는 물과 공비제의 혼합물을 응축기에서 응축하는 응축 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [16] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 공비제는, 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은, 상기 응축기에서 응축된 액상을 유수 분리기에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 유기물층을 상기 증류탑으로 환류하는 환류 단계;와,

상기 응축기에서 응축된 액상을 유수 분리기에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 물층을 배출하는 배출 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [18] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 촉매는, 상기 반응기에 유입되어 상기 증류탑으로 유입되는 액체에 혼합될 수 있다.
- [19] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 촉매는 상압에서 비등 온도가 220도 이상이거나, 20 mmHg에서 비등 온도가 140도 이상인 물질로 이루어질 수 있다.
- [20] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 고체 촉매는 상기 증류탑에 충전되며, 상기 고체 촉매는, 상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점의 하부에 충전될 수 있다.
- [21] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은, 상기 증류탑 하부로 배출되는 액체를 상기 반응기로 재유입시키는 재유입 단계를 더 포함할 수 있다.
- [22] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 증류탑의 분리단수는 21단 이상일 수 있다.
- [23] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부일 수 있다.
- [24] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점 보다 상부일 수 있다.
- [25] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 반응기와 상기 증류탑은 일체형으로 이루어질 수 있다.
- [26] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 증류탑 상부의 온도는, 상기 공비제와 상기 물의 혼합물의 공비점 이상이며, 상기 증류탑 하부의 온도는 상기 증류탑 하부로 배출되는 혼합물의 비등점일 수 있다.
- [27] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 공비제가 이소프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 0.5 kg/cm²G 내지 -0.925 kg/cm²G 일 수 있으며, 상기 공비제가 에틸 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 0.5 kg/cm²G 내지 -0.89 kg/cm²G 일 수

있으며, 상기 공비제가 노르말프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있다.

- [28] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점의 온도는, 상기 증류탑의 상부 압력이 상압일 때 90도 내지 140도일 수 있다.
- [29] 상술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 상기 증류탑은, 트레이, 랜덤 팩킹, 스트럭처드 팩킹 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [30] 본 발명은 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것으로, 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [31] 또한, 본 발명은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거함에 따라 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 장점이 있다.
- [32] 이와 함께, 본 발명은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거함에 따라 반응 물질 및 반응 생성물의 유실을 최소화할 수 있으며, 이를 통해 페인트 용제, 전자재료 용제 등으로 사용되는 친환경 용제인 PGMEA를 경제적으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 PGME(Propylene Glycol Monomethyl Ether, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르)와 초산(Acetic acid)을 촉매 존재 하에 반응시켜 PGMEA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)를 생성시키는 반응식을 나타내는 것이다.
- [34] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 순서도이다.
- [35] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 반응기와 증류탑을 나타내는 도면이다.
- [36] 도 5 및 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 반응기와 증류탑이 일체형으로 형성된 것을 나타내는 도면이다.
- [37] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 이소프로필 아세테이트를 공비제로 사용하였을 때 증류탑 내부의 조성 분포도이다.
- [38] 도 8은 본 발명의 다른 실시 예에 따라 에틸 아세테이트를 공비제로 사용하였을 때 증류탑 내부의 조성 분포도이다.

[39] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따라 노르말 프로필아세테이트를 공비제로 사용하였을 때 증류탑 내부의 조성 분포도이다.

[40] 도 10은 톨루엔을 공비제로 사용하였을 때 증류탑 내부의 조성 분포도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[41] 본 명세서는 본 발명의 권리범위를 명확히 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 실시할 수 있도록, 본 발명의 원리를 설명하고, 실시 예들을 개시한다. 개시된 실시 예들은 다양한 형태로 구현될 수 있다.

[42] 본 발명의 다양한 실시 예에서 사용될 수 있는 "포함한다" 또는 "포함할 수 있다" 등의 표현은 발명(disclosure)된 해당 기능, 동작 또는 구성요소 등의 존재를 가리키며, 추가적인 하나 이상의 기능, 동작 또는 구성요소 등을 제한하지 않는다. 또한, 본 발명의 다양한 실시예에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[43] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어, 결합되어" 있다고 언급된 때에는, 상기 어떤 구성요소가 상기 다른 구성요소에 직접적으로 연결 또는 결합되어 있을 수도 있지만, 상기 어떤 구성요소와 상기 다른 구성요소 사이에 새로운 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 결합되어" 있다고 언급된 때에는, 상기 어떤 구성요소와 상기 다른 구성요소 사이에 새로운 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있어야 할 것이다.

[44] 본 명세서에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 본 발명의 실시 예에 따른 온도는, 섭씨 온도(°C) 일 수 있다.

[45] 본 발명은 PGME(Propylene Glycol Monomethyl Ether, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르), PGMEA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트), 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것으로, 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시키면서 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 관한 것이다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세하게 설명하기로 한다.

[46] 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은, 물과 공비하되 물과 공비제의 공비온도보다 낮은 온도에서 초산, PGME, PGMEA와 공비하지 않는 공비제를 사용함에 따라, 물과 공비제의 공비온도보다

낮은 온도에서 초산, PGME, PGMEA가 공비하여 유실되지 않게 할 수 있는 것이다.

- [47] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은, 반응기 유입 단계(S110), 증류탑 유입 단계(S120), 공비제 유입 단계(S130), 응축 단계(S140)를 포함한다.
- [48] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 반응기 유입 단계(S110)는 PGME, 초산을 반응기(110)에 유입하는 단계이다. 본 발명의 실시 예에 따르면, 도 1과 같이 PGME과 초산이 촉매 존재 하에 반응하여 PGMEA가 생성될 수 있다. 이 때 물이 부산물로 생성될 수 있다.
- [49] 상기 증류탑 유입 단계(S120)는 상기 반응기(110)의 액체를 증류탑(120)으로 유입하는 단계이다. 상기 증류탑(120)은 액체를 기화시켜 물질을 분리하는 것으로, 상기 반응기(110)의 액체를 상기 증류탑(120)으로 유입시킴에 따라 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리할 수 있게 된다.
- [50] 상기 공비제 유입 단계(S130)는 상기 증류탑(120)의 상부로 공비제를 유입하는 단계이다. 상기 반응기(110)의 액체를 상기 증류탑(120)으로 유입시켜, PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하기 위해 공비제가 사용될 수 있다.
- [51] 상기 응축 단계(S140)는 상기 증류탑(120)의 상부로 증발하는 물과 공비제의 혼합물을 응축기(130)에서 응축하는 단계이다. 상기 증류탑(120)의 상부로 증발하는 물과 공비제의 혼합물은 상기 응축기(130)에서 응축된 이후 유수 분리기(131)로 이동될 수 있다.
- [52] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 공비제는 이소프로필 아세테이트(Isopropyl Acetate), 에틸 아세테이트(Ethyl Acetate), 노르말프로필 아세테이트(n-Propyl Acetate) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [53] 이소프로필 아세테이트(Isopropyl Acetate)는 상압에서 물과 약 8.1:1의 무게비율로 약 77도에서 공비하고, 초산, PGME, PGMEA와 공비하지 않으면서 물과 함께 삼성분 공비를 형성하지 않기 때문에 공비제로 사용할 수 있다.
- [54] 에틸 아세테이트(Ethyl Acetate)는 상압에서 물과 약 10:1의 무게비율로 약 72도에서 공비하고, 초산, PGME, PGMEA와 공비하지 않으면서 물과 함께 삼성분 공비를 형성하지 않기 때문에 공비제로 사용할 수 있다.
- [55] 노르말프로필 아세테이트(n-Propyl Acetate)는 상압에서 물과 약 5.3:1의 무게비율로 약 83도에서 공비하고, 초산, PGME, PGMEA와 공비하지 않으면서 물과 함께 삼성분 공비를 형성하지 않기 때문에 공비제로 사용할 수 있다.
- [56] 그러나 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트는 촉매 존재하에서 PGME의 트랜스에스테르화(Transesterification) 반응을 일으키는 문제점이 있다. 따라서 트랜스에스테르화 반응을 억제하면서, PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하기 위해서는 상기 증류탑(120)을 통해 촉매 존재하에 PGME와 공비제가 혼합되지 않도록 해야 한다.

- [57] 이를 위해 본 발명의 실시 예에 따른 상기 증류탑(120)의 분리단수는 21단 이상일 수 있으며, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입지점은, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부일 수 있다.
- [58] 상기 증류탑(120)의 분리단수가 21단 보다 적으면, 초산, PGME, PGMEA가 상기 증류탑(120)의 상부로 유실되기 쉽고, 공비제인 에틸 아세테이트 혹은 이소프로필 아세테이트가 상기 증류탑(120) 하부로 유출됨에 따라 촉매 존재하에 PGME와 접촉하여 부반응을 일으키면서 불순물이 형성되는 문제점이 있다.
- [59] 따라서 초산, PGME, PGMEA이 상기 증류탑(120) 상부로 유실되거나, 공비제인 에틸 아세테이트나 이소프로필 아세테이트가 상기 증류탑(120) 하부로 유출되어 촉매 존재하에 PGME와 접촉하는 것을 방지하기 위해 상기 증류탑(120)의 분리단수는 21단 이상인 것이 바람직하다.
- [60] 그러나 상기 증류탑(120)의 분리단수가 너무 크면, 상기 증류탑(120) 구성 비용에 비해 효과가 크지 않을 수 있다. 따라서 상기 증류탑(120)의 분리단수는 120단 이하인 것이 바람직하다.
- [61] 여기서, 상기 증류탑(120)은 상기 증류탑(120) 내부에 설치되는 트레이에 의해 분리되면서 분리단수를 형성할 수 있는 것으로, 상기 트레이의 수에 따라 상기 증류탑(120)의 분리단수가 정해질 수 있다.
- [62] 상기 증류탑(120)의 분리단수는 이론 단수(Theoretical stage)가 아닌, 증류탑을 구성하는 실제 단수(Actual stage)일 수 있다. 또한, 상기 증류탑(120)에서 물질의 분리정도는 분리단의 수와 관계가 있고, 분리단의 간격(Tray spacing)은 단지 처리 용량과 관계가 있기 때문에, 분리단의 간격은 일반적으로 사용하는 분리단의 간격인 300 mm 내지 950 mm 로 구성될 수 있다.
- [63] 일반적으로, 동일한 용량을 처리하기 위해 분리단의 간격이 작으면 분리단의 간격이 큰 경우에 비해 증류탑의 직경이 커지게 되며, 트레이의 두께는 일반적으로 2 mm 내지 6 mm 일 수 있다.
- [64] 다만, 증류탑의 직경을 고려하여 트레이의 기계적 강도에 의해 트레이의 두께가 결정될 수 있는 것이기 때문에, 트레이의 두께는 증류탑 내 물질의 분리에 영향을 주지 않을 수 있다. 따라서 트레이의 두께는 2mm 내지 6mm로 한정되지는 않으며, 트레이의 두께는 다양하게 변경될 수 있다.
- [65] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 증류탑(120)은, 트레이, 랜덤 팩킹, 스트럭처드 팩킹 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 증류탑(120)의 분리단은, 버블 캡 트레이(Bubble cap tray), 타공 트레이(Perforated tray), 발브 트레이(Valve tray) 등의 트레이로 이루어질 수 있으며, 상기 증류탑(120)의 분리단은 스트럭처드 팩킹(Structured packing), 랜덤 팩킹(Random packing) 중 어느 하나로 이루어질 수도 있다.

- [66] 다만, 이에 한정되지는 않으며, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 증류탑(120)의 분리단은, 트레이, 랜덤 팩킹, 스트럭처드 팩킹 등이 혼합하여 구성될 수도 있다.
- [67] 상기 증류탑(120)이 상기 스트럭처드 팩킹이나 상기 랜덤 팩킹을 포함하는 경우, 상기 스트럭처드 팩킹이나 상기 랜덤 팩킹의 단수를 트레이의 단수로 환산할 수 있으며, 상기 스트럭처드 팩킹이나 상기 랜덤 팩킹의 단수를 트레이의 단수로 환산했을 때 상기 증류탑(120)의 분리단수는 21단 이상 내지 120단 이하인 것이 바람직하다.
- [68] 상기 스트럭처드 팩킹이나 상기 랜덤 팩킹의 단수를 트레이의 단수로 환산하는 방법은 Perry handbook, Distillation Design(Kister), Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants 등의 문헌 혹은 제작사에서 제시하는 HETP(Height Equivalent to a Theoretical Plate) 자료를 활용하여 계산할 수 있다.
- [69] 일 실시 예에 따르면, 스트럭처드 팩킹은 단위 부피당 표면적으로 특성을 표현하며, 상기 증류탑에 사용되는 스트럭처드 팩킹의 표면적은 125 내지 1,000 m²/m³ 일 수 있다. 이 경우, 한 단의 트레이에 해당하는 팩킹 베드(Packed bed)의 높이는 약 800 mm 내지 100 mm 이다.
- [70] 즉, 단위 부피당 표면적이 1,000 m²/m³ 인 스트럭처드 팩킹으로 상기 증류탑(120)을 구성할 경우 팩킹 베드의 높이를 2.1m로 구성하면 21단의 분리단을 구성할 수 있다. 다른 방법으로, 상기 증류탑(120)을 단위 부피당 표면적이 1,000 m²/m³인 스트럭처드 팩킹 1m 높이와 트레이 11단으로 구성하면 21단의 분리단을 구성할 수 있다.
- [71] 이와 같은 방법으로 상기 스트럭처드 팩킹의 단수를 트레이 단수로 환산할 수 있으며, 상기 스트럭처드 팩킹이나 상기 랜덤 팩킹의 단수를 트레이의 단수로 환산하는 방법은 공지된 기술인 바 상세한 설명은 생략한다.
- [72] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점보다 하부인 것이 바람직하다.
- [73] 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점이 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격되지 않고, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점의 상부로 상기 반응기(110)의 액체가 유입되면, 공비제인 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트가 촉매 존재하에 PGME와 혼합하게 되면서 PGME의 트랜스에스테르화를 일으킬 수 있게 된다.
- [74] 구체적으로, 상기 반응기(110)의 액체가 유입되는 지점과 상기 증류탑(120)의 상부로 유입되는 공비제의 거리가 짧아짐에 따라, 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합하게 되면서 PGME의 트랜스에스테르화 반응을 발생시킬 수 있으며, 초산, PGME, PGMEA가 상기 증류탑(120) 상부로 유실될 위험이 있다.

- [75] 따라서 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부인 것이 바람직하다.
- [76] 일 실시 예에 따르면, 상기 증류탑(120)이 21단인 경우, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 8단 이거나 또는 8단 보다 하부일 수 있다.
- [77] 여기서, 상기 증류탑(120)의 상부로 유입되는 공비제는 상기 증류탑(120)의 최상부단 혹은 그 바로 아래의 단을 통해 유입될 수 있다. 다만, 이에 한정되지는 않을 수 있다.
- [78] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑(120)의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점 보다 상부인 것이 바람직하다.
- [79] 다만, 이에 한정되지는 않으며, 상기 증류탑(120)에 구비되는 분리단수가 많은 경우 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점은 필요에 따라 변경될 수도 있다.
- [80] 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 환류 단계(S141)와 배출 단계(S142)를 더 포함할 수 있다.
- [81] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 환류 단계(S141)는 상기 응축기(130)에서 응축된 액상을 상기 유수 분리기(131)에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 유기물층을 상기 증류탑(120)으로 환류하는 단계이다. 상기 배출 단계(S142)는 상기 응축기(130)에서 응축된 액상을 상기 유수 분리기(131)에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 물층을 배출하는 단계이다.
- [82] 상기 유수 분리기(131)는 유기물층과 물층을 분리할 수 있는 장치로, 상기 응축기(130)에서 응축된 액상은 상기 유수 분리기(131)를 통해 유기물층과 물층으로 분리될 수 있다.
- [83] 상기 응축기(130)에서 응축된 액상은 공비제(에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트)와 물이 혼합된 것으로, 상기 유수 분리기(131)에 분리되는 유기물층은 공비제를 포함할 수 있다.
- [84] 상기 환류 단계(S141)는 상기 유수 분리기(131)를 통해 분리된 유기물층을 상기 증류탑(120)으로 환류시키는 것으로, 상기 환류 단계(S141)를 통해 유기물층에 포함된 공비제를 상기 증류탑(120)으로 다시 유입시킬 수 있게 된다.
- [85] 상기 배출 단계(S142)는 상기 유수 분리기(131)를 통해 분리된 물층을 배출하는 것으로, 상기 배출 단계(S142)에서 상기 유수 분리기(131)를 통해 분리된 물층을 외부로 배출할 수 있다.

- [86] 다만, 이에 한정되지는 않으며, 상기 증류탑(120) 상부로 초산, PGME, PGMEA의 배출되는 것을 억제하기 위해 상기 유수 분리기(131)의 물층에서 배출되는 물의 일부를 상기 증류탑(120)으로 환류시킬 수도 있다.
- [87] 여기서, 상기 증류탑(120)으로 환류되는 공비제를 포함하는 유기물층이나 물층은, 상기 증류탑(120)의 최상부로 환류되는 것이 바람직하다. 그러나 상기 증류탑(120)의 운전 용이성 등을 고려하여, 유기물층이나 물층을 부분적으로 상기 증류탑(120)의 중간으로 환류할 수도 있다.
- [88] 다만, 이 경우에도 유기물층의 환류 지점은 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점 보다는 상부에 위치해야지만, 촉매 존재하에 PGME와 공비제가 접촉하는 것을 방지할 수 있게 된다.
- [89] 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 재유입 단계(S150)를 더 포함할 수 있다.
- [90] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 재유입 단계(S150)는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액체를 상기 반응기(110)로 재유입시키는 단계이다. 상기 증류탑(120)을 통해 물을 분리하면, 상기 증류탑(120)의 하부로 배출되는 액체에서 물이 분리될 수 있다.
- [91] 상기 재유입 단계(S150)는 물이 분리된 상기 증류탑(120) 하부의 액체를 상기 반응기(110)로 재유입시키는 단계이다. 상기 증류탑(120) 하부 액체는 초산, PGME, PGMEA, 촉매일 수 있다. 상기 증류탑(120) 하부의 액체는, 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120)을 순환하는 과정을 계속 거치게 되며, 이와 같은 과정에서 PGME와 초산이 반응하여 거의 PGMEA로 전환된다. 반응이 종료후에는 상기 반응기(110)에서 PGMEA가 배출될 수 있다.
- [92] 상기 재유입 단계(S150)에서 상기 증류탑(120) 하부의 액체가 상기 반응기(110)로 재유입된 이후, 상기 증류탑(120) 하부의 액체가 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120)을 순환하는 과정을 거치는 동안, 초산, PGME, 촉매에 의해 PGMEA와 물이 생성되는 반응이 계속 진행될 수 있으며, 반응에서 생성된 물은 상기 증류탑(120)에서 제거될 수 있다.
- [93] 도 4를 참조하면, 상기 반응기(110)의 온도 상승으로 인해 상기 반응기(110)에서 약간의 기체가 발생할 수 있는데, 상기 반응기(110)에서 발생한 기체는 상기 증류탑(120)으로 유입될 수 있다.
- [94] 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120)은 일체형으로 이루어질 수 있다. 상기 반응기(110)는 상기 증류탑(120)의 하부에 설치되면서, 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120)이 일체형으로 구성될 수 있다.
- [95] 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120)을 일체형으로 구성하면, 장치의 설치 공간을 줄일 수 있으며, 상기 증류탑(120) 하부 액체는 상기 증류탑(120) 하부에 설치된 컬렉터 트레이(122)의 다운커머(123)를 통해 상기 반응기(110)로 재유입됨에 따라 별도의 액체 이송 장치가 필요하지 않은 장점이 있다.

- [96] 이때, 상기 증류탑(120)에는 리보일러(121)가 설치될 수 있으며, 상기 리보일러(121)를 통해 액체를 재가열할 수 있다. 또한, 도 6을 참조하면, 상기 리보일러(121)는 상기 반응기(110)에 설치될 수도 있다.
- [97] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 촉매는, 상기 반응기(110)에 유입되어 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체에 혼합될 수 있다.
- [98] 상기 반응기(110)로 유입되는 촉매는 상압에서 비등 온도가 220도 이상이거나, 20 mmHg에서 비등 온도가 140도 이상인 물질로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매는 상압에서 PGMEA의 비등 온도인 146도보다 충분히 높은 220도 이상의 비등 온도를 가지는 물질로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [99] 상기 촉매의 비등 온도가 220도 보다 낮으면, 상기 촉매가 상기 증류탑(120)의 유입 지점 상부로 비등하여 올라갈 수 있게 되며, 이에 따라 공비체와 혼합되어 PGME의 트랜스에스테르화 반응을 일으킬 수 있다. 따라서, 상기 반응기(110)로 유입되는 촉매는 상압에서 비등 온도가 220도 이상인 물질로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [100] 여기서, 상기 촉매의 비등점을 측정할 때, 상압에서 220도로 온도를 올리면 상기 촉매가 분해되어 비등 온도를 측정할 수 없는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 상기 촉매의 비등 온도는 상기 촉매가 분해되지 않는 온도 조건에서 실시할 수 있으며, 이에 따라 상기 촉매는 20 mmHg에서 비등 온도가 140도 이상인 물질로 이루어질 수 있다.
- [101] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 고체 촉매는 상기 증류탑(120)에 충전되며, 상기 고체 촉매는 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 하부에 충전될 수 있다.
- [102] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 촉매는 고체 촉매일 수 있으며, 상기 촉매는 반응 물질에 의해 용해되지 않는 고체 촉매일 수 있다. 상기 촉매가 반응 물질에 의해 용해되지 않는 고체 촉매일 경우, 상기 고체 촉매는 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 하부에 충전될 수 있다.
- [103] 상기 고체 촉매가 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 하부에 충전됨에 따라 상기 증류탑(120)은 반응기(110)와 증류탑(120)의 역할을 동시에 수행할 수 있게 된다.
- [104] 이 경우에도 공비체가 촉매 존재하에서 PGME와 접촉되지 않도록 구성하는 조건은 상술한 조건과 동일하며, 운전 조건 또한 후술하는 운전 조건과 동일하다. 상기 증류탑(120)에 고체 촉매를 충전하는 방법은 분리단과 별도의 구간에 고체 촉매를 충전하거나 트레이, 랜덤 팩킹, 스트럭춰드 팩킹 등에 부착하여 충전할 수 있다.
- [105] 다만, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 촉매는 상기 반응기(110)에도 유입될 수 있으며, 상기 촉매는 상기 반응기(110)와 상기 증류탑(120) 중 어느 하나 이상에 유입 및 충전될 수 있다.

- [106] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 증류탑(120) 상부의 온도는 상기 공비제와 상기 물의 혼합물의 공비점 이상일 수 있으며, 상기 증류탑(120) 하부의 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 혼합물의 비등점일 수 있다.
- [107] 상기 증류탑(120) 상부의 온도를 상기 공비제와 상기 물의 혼합물의 공비점 이상의 온도로 형성해야지만 공비제와 물의 혼합물을 증발시켜 물을 분리할 수 있게 된다. 따라서 상기 증류탑(120)의 상부 온도는 상기 공비제와 상기 물의 혼합물의 공비점을 통해 결정될 수 있다. 또한, 상기 증류탑(120)의 하부 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 혼합물(PGMEA, 촉매 등)의 비등점일 수 있다.
- [108] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 공비제가 이소프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.925 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있으며, 상기 공비제가 에틸 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.89 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있으며, 상기 공비제가 노르말프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있다.
- [109] 상기 공비제가 이소프로필 아세테이트이면서 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.925 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 때, 상기 증류탑(120)의 상부의 온도는 약 88도 내지 약 25도로 조절될 수 있으며, 상기 증류탑(120) 하부의 온도는 약 160도 내지 약 82도로 조절될 수 있다.
- [110] 여기서, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 높으면, 상기 증류탑(120) 하부의 온도가 160도 이상이 되면서 PGMEA의 분해에 의해 불순물이 생성될 위험이 있다.
- [111] 또한, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $-0.925 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 낮으면, 상기 증류탑(120) 상부의 기체 온도가 25도 이하가 되어 기체를 응축하는데 냉동기를 사용해야 하는 등 비경제적인 공정 구성이 될 수 있다. 따라서, 상기 공비제가 이소프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.925 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 인 것이 바람직하다.
- [112] 상기 공비제가 에틸 아세테이트이면서 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.89 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 때, 상기 증류탑(120)의 상부의 온도는 약 83도 내지 약 25도로 조절될 수 있으며, 상기 증류탑(120) 하부의 온도는 약 160도 내지 약 88도로 조절될 수 있다.
- [113] 여기서, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 높으면, 상기 증류탑(120) 하부의 온도가 160도 이상이 되면서 PGMEA의 분해에 의해 불순물이 생성될 위험이 있다.
- [114] 또한, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $-0.89 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 낮으면, 상기 증류탑(120) 상부의 기체 온도가 25도 이하가 되어 기체를 응축하는데 냉동기를 사용해야 하는 등 비경제적인 공정 구성이 될 수 있다. 따라서, 상기 공비제가 에틸 아세테이트일 때, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.89 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 인 것이 바람직하다.

- [115] 상기 공비제가 노르말프로필 아세테이트이면서 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 때, 상기 증류탑(120)의 상부의 온도는 약 95도 내지 약 25도로 조절될 수 있으며, 상기 증류탑(120) 하부의 온도는 약 160도 내지 약 73도로 조절될 수 있다.
- [116] 여기서, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 높으면, 상기 증류탑(120) 하부의 온도가 160도 이상이 되면서 PGMEA의 분해에 의해 불순물이 생성될 위험이 있다.
- [117] 또한, 상기 증류탑(120) 상부의 압력이 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 보다 낮으면, 상기 증류탑(120) 상부의 기체 온도가 25도 이하가 되어 기체를 응축하는데 냉동기를 사용해야 하는 등 비경제적인 공정 구성이 될 수 있다. 따라서, 상기 공비제가 노르말프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 인 것이 바람직하다.
- [118] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도는, 상기 증류탑(120)의 상부 압력이 상압일 때 90도 내지 140도일 수 있으며, 상기 증류탑(120)의 상부 압력이 $-0.625 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 때 65도 내지 115도 일 수 있다.
- [119] 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도가 너무 낮으면, 상기 증류탑(120) 상부로 유입되는 공비제가 유입 지점까지 도달하게 되면서, 공비제가 촉매하에서 PGME와 접촉하여 트랜스에스테르화 반응을 일으킬 수 있게 된다.
- [120] 또한, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도가 너무 높으면, 상기 반응기(110)로부터 유입되는 촉매가 유입 지점의 상부로 올라갈 수 있게 되면서, 공비제가 촉매하에서 PGME와 접촉하여 트랜스에스테르화 반응을 일으킬 수 있게 된다.
- [121] 즉, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도가 너무 낮거나 높으면, 상기 증류탑(120) 상부로 유입되는 공비제가 하강하거나 상기 반응기(110)를 통해 유입되는 촉매가 상기 증류탑(120) 상부로 상승함에 따라 공비제가 촉매하에서 PGME와 접촉하여 트랜스에스테르화 반응을 일으킬 위험이 있다.
- [122] 따라서 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도는, 상기 증류탑(120)의 상부 압력이 상압일 때 90도 내지 140도인 것이 바람직하며, 상기 증류탑(120)의 상부 압력이 $-0.625 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 때 65도 내지 115도인 것이 바람직하다.
- [123] 다만, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점의 온도는 상기 증류탑(120) 상부의 압력에 따라 변경될 수 있으며, 상기 증류탑(120) 내부의 압력 손실로 인해 결정되는 유입 지점의 압력 및 유입 지점에서 형성되는 액체 조성에 따라 다를 수 있다.

- [124] 상술한 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법을 통해 반응 물질인 초산 및 PGME와 반응 생성물인 PGMEA를 물을 통해 유실시키지 않을 수 있고, PGME의 트랜스에스테르화 반응을 억제하면서 반응시 생성되는 물을 지속적으로 제거함으로써 반응성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [125] 이와 함께, 상기 증류탑(120)의 분리단수를 21단으로 하면서, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점을, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부에 형성함에 따라 상기 반응기(110)의 액체가 유입되는 유입 지점에서 액상중 공비제의 농도를 100 ppm 무게 이하로 유지할 수 있다.
- [126] 또한, 상기 증류탑(120)의 분리단수를 21단으로 하면서, 상기 반응기(110)의 액체가 상기 증류탑(120)으로 유입되는 유입 지점을, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑(120)의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부에 형성함에 따라 상기 증류탑(120) 하부에서 배출되어 상기 반응기(110)로 유입되는 액체 중 공비제의 농도를 10 ppm 무게 이하로 유지할 수 있게 되면서 PGME의 트랜스에스테르화 반응을 최소화할 수 있게 된다.
- [127] 후술할 설명에서는 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법의 실시 예와 비교 예를 통해 본 발명의 효과를 설명하기로 한다.
- [128] [실시 예 1]
- [129] 본 발명의 일 실시 예에 따라 상기 증류탑(120)을 21단의 분리단으로 구성하고, 상기 반응기(110)에서 물, 초산, PGME, PGMEA, 촉매 혼합물을 상기 증류탑(120)의 중간 지점으로 유입시키면서, 공비제인 이소프로필 아세테이트를 상기 증류탑(120)의 상부로 유입하였다. 촉매는 20 mmHg에서 비등점이 140도인 PTSA(p-Toluenesulfonic acid)를 사용하였다.
- [130] 상기 증류탑(120) 상부 온도는 공비제와 물의 공비점과 상기 증류탑(120) 상부의 압력으로 결정되는 것으로, 상기 증류탑(120) 상부 압력을 상압으로 운전하면서 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 77도로 하였다.
- [131] 상기 증류탑(120)의 하부 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액상 조성 혼합물의 비등점과 증류탑 하부의 압력으로 결정되는 것으로 약 135도로 하였다.
- [132] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정 분리단의 온도는, 공비제가 유입 지점까지 도달하지 않고 유입 지점으로 유입된 촉매가 공비제와 혼합되지 않도록 약 97도가 되도록 조절하였다.

- [133] 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출된 액체가 상기 반응기(110)로 유입되었다가 다시 증류탑으로 유입되는 것으로 약 60도 내지 135도로 하였다.
- [134] 여기서, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는, 촉매가 유입 지점의 상부로 다량 증발하는 것을 방지하기 위해 상기 증류탑(120) 하부의 비등 온도보다 높지 않은 것이 바람직하다.
- [135] 또한, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도가 60도 보다 낮으면, 리보일러에서 사용하는 에너지가 과다할 수 있기 때문에, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60보다 높은 것이 바람직하다.
- [136] 상기 증류탑(120) 하부 온도는 반응의 진행에 따라 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액체의 조성이 변하므로 반응이 종료될 때 최대 온도는 촉매와 PGMEA의 비등 온도가 될 수 있다.
- [137] 즉, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60도 보다 크고, 상기 증류탑(120) 하부의 온도 보다 작은 것이 바람직하다.
- [138] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정단의 온도는, 어느 단을 기준으로 하는지에 따라 결정될 수 있으며, 상기 온도는 유입 지점의 온도와 상기 증류탑(120) 최상단의 온도 사이일 수 있다. 상기 유입 지점의 온도는 약 113도이나, 상기 유입 지점에서 형성된 액체 조성의 해당 압력에서의 비등점일 수 있기 때문에, 상기 유입 지점의 온도는 반응이 진행됨에 따라 변화될 수 있다.
- [139] 도 7은 이소프로필 아세테이트를 공비제로 사용하였을 때, 상기 증류탑(120) 내부의 조성 분포도이다. 도 7을 참조하면, 상기의 방법을 통해 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 초산, PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하가 되도록 할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 하면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 할 수 있었다.
- [140] 구체적으로, 도 7을 참조하면, 상기 증류탑(120) 상부로 유출되는 PGME, PGMEA가 없으면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않는 것을 알 수 있으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되는 구간이 없는 것을 알 수 있다. (도 7을 참조하면, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제, 촉매, PGME가 함께 존재하는 구간이 없음)
- [141] 본 발명의 다른 실시 예에서는 상기 증류탑(120) 상부의 압력을 변경할 수도 있다. 다만, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 0.5 kg/cm²G 내지 -0.925 kg/cm²G 사이에서 조절될 수 있다.

- [142] 상기 증류탑(120) 상부 압력을 $-0.625 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 로 운전할 때, 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 53도, 상기 증류탑(120) 하부 온도를 약 115도, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점 상부 일정 분리단의 온도를 71도로 조절하여도, 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하였고, 상기 증류탑(120) 내에서 공비체가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 운전할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 하부로 공비체가 유출되지 않도록 할 수 있었다.
- [143] [실시 예 2]
- [144] 본 발명의 다른 실시 예에 따라 상기 증류탑(120)을 21단의 분리단으로 구성하고, 상기 반응기(110)에서 물, 초산, PGME, PGMEA, 촉매 혼합물을 상기 증류탑(120)의 중간 지점으로 유입시키면서, 공비체인 에틸 아세테이트를 상기 증류탑(120)의 상부로 유입하였다. 촉매는 20 mmHg에서 비등점이 140도인 PTSA(p-Toluenesulfonic acid)를 사용하였다.
- [145] 상기 증류탑(120) 상부 온도는 공비체와 물의 공비점과 상기 증류탑(120) 상부의 압력으로 결정되는 것으로, 상기 증류탑(120) 상부 압력을 상압으로 운전하면서 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 72도로 하였다.
- [146] 상기 증류탑(120)의 하부 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액상 조성 혼합물의 비등점과 증류탑 하부의 압력으로 결정되는 것으로 약 135도로 하였다.
- [147] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정 분리단의 온도는, 공비체가 유입 지점까지 도달하지 않고 유입 지점으로 유입된 촉매가 공비체와 혼합되지 않도록 약 93도가 되도록 조절하였다.
- [148] 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출된 액체가 상기 반응기(110)로 유입되었다가 다시 증류탑으로 유입되는 것으로 약 60도 내지 135도로 하였다.
- [149] 여기서, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 촉매가 유입 지점의 상부로 다량 증발하는 것을 방지하기 위해 상기 증류탑(120) 하부의 비등 온도보다 높지 않은 것이 바람직하다.
- [150] 또한, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도가 60도 보다 낮으면, 리보일러에서 사용하는 에너지가 과다할 수 있기 때문에, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60보다 높은 것이 바람직하다.
- [151] 상기 증류탑(120) 하부 온도는 반응의 진행에 따라 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액체의 조성이 변하므로 반응이 종료될 때 최대 온도는 촉매와 PGMEA의 비등 온도가 될 수 있다.
- [152] 즉, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60도 보다 크고, 상기 증류탑(120) 하부의 온도 보다 작은 것이 바람직하다.

- [153] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정단의 온도는, 어느 단을 기준으로 하는지에 따라 결정될 수 있으며, 상기 온도는 유입 지점의 온도와 상기 증류탑(120) 최상단의 온도 사이일 수 있다. 상기 유입 지점의 온도는 약 108도이나, 상기 유입 지점에서 형성된 액체 조성의 해당 압력에서의 비등점일 수 있기 때문에, 상기 유입 지점의 온도는 반응이 진행됨에 따라 변화될 수 있다.
- [154] 도 8은 에틸 아세테이트를 공비제로 사용하였을 때, 상기 증류탑(120) 내부의 조성 분포도이다. 도 8을 참조하면, 상기의 방법을 통해 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 초산, PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하가 되도록 할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 하면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 할 수 있었다.
- [155] 구체적으로, 도 8을 참조하면, 상기 증류탑(120) 상부로 유출되는 PGME, PGMEA가 없으면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않는 것을 알 수 있으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되는 구간이 없는 것을 알 수 있다. (도 8을 참조하면, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제, 촉매, PGME가 함께 존재하는 구간이 없음)
- [156] 본 발명의 다른 실시 예에서는 상기 증류탑(120) 상부의 압력을 변경할 수도 있다. 다만, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 0.5 kg/cm²G 내지 -0.89 kg/cm²G 사이에서 조절될 수 있다.
- [157] 상기 증류탑(120) 상부 압력을 -0.625 kg/cm²G로 운전할 때, 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 48도, 상기 증류탑(120) 하부 온도를 약 115도, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점 상부 일정 분리단의 온도를 52도로 조절하여도, 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하였고, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 운전할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 할 수 있었다.
- [158] [실시 예 3]
- [159] 본 발명의 일 실시 예에 따라 상기 증류탑(120)을 21단의 분리단으로 구성하고, 상기 반응기(110)에서 물, 초산, PGME, PGMEA, 촉매 혼합물을 상기 증류탑(120)의 중간 지점으로 유입시키면서, 공비제인 노르말프로필 아세테이트를 상기 증류탑(120)의 상부로 유입하였다. 촉매는 20 mmHg에서 비등점이 140도인 PTSA(p-Toluenesulfonic acid)를 사용하였다.
- [160] 상기 증류탑(120) 상부 온도는 공비제와 물의 공비점과 상기 증류탑(120) 상부의 압력으로 결정되는 것으로, 상기 증류탑(120) 상부 압력을 상압으로 운전하면서 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 83도로 하였다.

- [161] 상기 증류탑(120)의 하부 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액상 조성 혼합물의 비등점과 증류탑 하부의 압력으로 결정되는 것으로 약 135도로 하였다.
- [162] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정 분리단의 온도는, 공비제가 유입 지점까지 도달하지 않고 유입 지점으로 유입된 촉매가 공비제와 혼합되지 않도록 약 116도가 되도록 조절하였다.
- [163] 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 상기 증류탑(120) 하부로 배출된 액체가 상기 반응기(110)로 유입되었다가 다시 증류탑으로 유입되는 것으로 약 60도 내지 135도로 하였다.
- [164] 여기서, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는, 촉매가 유입 지점의 상부로 다량 증발하는 것을 방지하기 위해 상기 증류탑(120) 하부의 비등 온도보다 높지 않은 것이 바람직하다.
- [165] 또한, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도가 60도 보다 낮으면, 리보일러에서 사용하는 에너지가 과다할 수 있기 때문에, 상기 반응기(110)로부터 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60보다 높은 것이 바람직하다.
- [166] 상기 증류탑(120) 하부 온도는 반응의 진행에 따라 상기 증류탑(120) 하부로 배출되는 액체의 조성이 변하므로 반응이 종료될 때 최대 온도는 촉매와 PGMEA의 비등 온도가 될 수 있다.
- [167] 즉, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 유입되는 액체의 온도는 60도 보다 크고, 상기 증류탑(120) 하부의 온도 보다 작은 것이 바람직하다.
- [168] 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점의 상부 일정단의 온도는, 어느 단을 기준으로 하는지에 따라 결정될 수 있으며, 상기 온도는 유입 지점의 온도와 상기 증류탑(120) 최상단의 온도 사이일 수 있다. 상기 유입 지점의 온도는 약 127도이나, 상기 유입 지점에서 형성된 액체 조성의 해당 압력에서의 비등점일 수 있기 때문에, 상기 유입 지점의 온도는 반응이 진행됨에 따라 변화될 수 있다.
- [169] 도 9는 노르말프로필 아세테이트를 공비제로 사용하였을 때, 상기 증류탑(120) 내부의 조성 분포도이다. 도 9를 참조하면, 상기의 방법을 통해 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 초산, PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하가 되도록 할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 하면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 할 수 있었다.
- [170] 구체적으로, 도 9를 참조하면, 상기 증류탑(120) 상부로 유출되는 PGME, PGMEA가 없으면서 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않는 것을 알 수 있으며, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되는

구간이 없는 것을 알 수 있다. (도 9를 참조하면, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제, 촉매, PGME가 함께 존재하는 구간이 없음)

[171] 본 발명의 다른 실시 예에서는 상기 증류탑(120) 상부의 압력을 변경할 수도 있다. 다만, 상기 증류탑(120) 상부의 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 사이에서 조절될 수 있다.

[172] 상기 증류탑(120) 상부 압력을 $-0.625 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 로 운전할 때, 상기 증류탑(120) 상부 온도를 약 60도, 상기 증류탑(120) 하부 온도를 약 116도, 상기 반응기(110)에서 상기 증류탑(120)으로 액체가 유입되는 유입 지점 상부 일정 분리단의 온도를 90도로 조절하여도, 상기 증류탑(120) 상부로 배출되는 기체중 PGME, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하였고, 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되지 않도록 운전할 수 있었으며, 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 할 수 있었다.

[173] 본 발명의 실시 예에 따른 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트는 부분적으로 각각 이소프로필 알코올, 에틸 알코올, 노르말프로필 알코올로 전환(Conversion) 될 수 있다. 상기 알코올은 물과 공비하드로 증류탑 상부로 배출될 수 있다.

[174] 상기 알코올은 유수 분리기의 물층을 별도의 증류탑으로 이동시켜, 증류(Distillation)하거나 추출(Extraction)하는 방법으로 일정량 제거할 수 있다. 제거되지 않은 알코올은 공비제와 함께 증류탑으로 환류될 수 있는데, 이것은 공비제와 함께 물과 공비하드로 증류탑 상부로 배출될 수 있다.

[175] 유수 분리기의 유기물층에 공비제와 혼합되어 있는 상기 알코올은 별도의 증류탑에서 일정량 제거할 수 있다. 상압에서 이소프로필 아세테이트와 이소프로필 알코올, 에틸 아세테이트와 에틸 알코올, 노르말프로필 아세테이트와 노르말프로필 알코올은 각각 공비하기 때문에, 별도의 증류탑은 높은 압력으로 운전함으로써 공비하는 상기 알코올의 조성을 낮게하여 일정량 제거할 수 있게 된다.

[176] [비교 예]

[177] 비교 예에 따라 증류탑을 21단의 분리단으로 구성하고, 반응기에서 물, 초산, PGME, PGMEA, 촉매 혼합물을 증류탑의 중간 지점으로 유입시키면서, 공비제를 톨루엔으로 하여 증류탑의 상부로 유입하였다. 증류탑 상부 압력을 $-0.625 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 로 운전할 때, 증류탑 상부 온도는 62도, 증류탑 하부 온도는 115도로 하였다.

[178] 도 10은 톨루엔을 공비제로 사용하였을 때, 증류탑 내부의 조성 분포도이다. 도 10을 참조하면, 톨루엔을 공비제로 사용하였을 때 증류탑 상부로 배출되는 기체중 초산, PGMEA의 농도는 100 ppm 무게 이하가 되었으나, PGME의 농도가 약 14 % 무게로 다량의 PGME가 증류탑 상부로 유출되었다.

[179] 이는 물-PGME-톨루엔 삼성분이 가장 낮은 온도에서 공비하기 때문이며, PGME는 수용성 용제이므로 PGME가 응축된 액상중 물층에 다량 함유되어 유실

된다. 톨루엔을 공비제로 사용할 경우, 반응기에서 증류탑으로 액체가 유입되는 지점의 상부 온도를 어떠한 방법으로 조절하여도, PGME가 증류탑 상부로 유출되는 것을 방지할 수 없었다.

- [180] 즉, 본 발명의 실시 예와 같이 공비제를 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트로 사용하는 경우, 상기 증류탑(120) 상부로 PGME, PGMEA가 유출되지 않게 하고, 상기 증류탑(120) 하부로 공비제가 유출되지 않도록 하면서 상기 증류탑(120) 내에서 공비제가 촉매 존재하에 PGME와 혼합되는 구간을 없앨 수 있으나, 비교 예와 같이 PGME와 공비하는 톨루엔과 같은 공비제 혹은 PGMEA와 공비하는 공비제를 사용하는 경우, 증류탑의 상부로 PGME, PGMEA가 유출되는 것을 방지하기 어려운 문제점이 있다.
- [181] 이와 같이 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시키면서 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 것이다.
- [182] 상술한 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 다음과 같은 효과가 있다.
- [183] 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거하여 PGMEA의 제조 반응 속도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [184] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거함에 따라 PGMEA의 순도를 높일 수 있는 장점이 있다.
- [185] 이와 함께, 본 발명의 실시 예에 따른 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법은 친환경 용제로 사용되는 PGMEA 제조시 부반응물로 생성되는 물을 반응 물질 및 반응 생성물로부터 제거함에 따라 반응 물질 및 반응 생성물의 유실을 최소화할 수 있으며, 이를 통해 페인트 용제, 전자재료 용제 등으로 사용되는 친환경 용제인 PGMEA를 경제적으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.
- [186] 이와 같이 본 발명은 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 실시예의 변형이 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법에 있어서,
 PGME, 초산을 반응기에 유입하는 반응기 유입 단계;
 상기 반응기의 액체를 증류탑으로 유입하는 증류탑 유입 단계;
 상기 증류탑의 상부로 공비제를 유입하는 공비제 유입 단계;
 상기 증류탑의 상부로 증발하는 물과 공비제의 혼합물을 응축기에서 응축하는 응축 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 공비제는,
 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세테이트, 노르말프로필 아세테이트 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 응축기에서 응축된 액상을 유수 분리기에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 유기물층을 상기 증류탑으로 환류하는 환류 단계;와,
 상기 응축기에서 응축된 액상을 유수 분리기에서 유기물층과 물층으로 분리하고, 물층을 배출하는 배출 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 촉매는,
 상기 반응기에 유입되어 상기 증류탑으로 유입되는 액체에 혼합되는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 촉매는 상압에서 비등 온도가 220도 이상이거나, 20 mmHg에서 비등 온도가 140도 이상인 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 PGME와 상기 초산의 반응을 촉진하는 고체 촉매는 상기 증류탑에 충전되며,
 상기 고체 촉매는, 상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점의 하부에 충전되는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 증류탑 하부로 배출되는 액체를 상기 반응기로 재유입시키는 재유입 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 증류탑의 분리단수는 21단 이상인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑의 상부로부터 분리단수 8단 만큼 이격된 지점 보다 하부인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점은, 상기 증류탑의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점이거나, 상기 증류탑의 하부로부터 분리단수 2단 만큼 이격된 지점 보다 상부인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 반응기와 상기 증류탑은 일체형으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 증류탑 상부의 온도는, 상기 공비제와 상기 물의 혼합물의 공비점 이상이며,
상기 증류탑 하부의 온도는 상기 증류탑 하부로 배출되는 혼합물의 비등점인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 13] 제2항에 있어서,
상기 공비제가 이소프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.925 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있으며,
상기 공비제가 에틸 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.89 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 일 수 있으며,
상기 공비제가 노르말프로필 아세테이트일 때, 상기 증류탑 상부 압력은 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 내지 $-0.96 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 반응기의 액체가 상기 증류탑으로 유입되는 유입 지점의 온도는, 상기 증류탑의 상부 압력이 상압일 때 90도 내지 140도인 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을 분리하는 방법.

- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 증류탑은, 트레이, 랜덤 팩킹, 스트럭처드 팩킹 중 어느 하나 이상을
포함하는 것을 특징으로 하는 PGME, PGMEA, 물의 혼합물로부터 물을
분리하는 방법.