

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07C 69/54

(45) 공고일자 2000년 10월 16일  
(11) 등록번호 10-0269194  
(24) 등록일자 2000년 07월 20일

(21) 출원번호	10-1998-0027471	(65) 공개번호	특 1999-0013692
(22) 출원일자	1998년 07월 08일	(43) 공개일자	1999년 02월 25일
(30) 우선권 주장	97-181964 1997년 07월 08일 일본(JP)		
(73) 특허권자	아사히 가세이 고교 가부시키가이샤 야마모토 카즈모토 일본 오오사카후 오오사카시기다구 도오지마하마 1-2-6		
(72) 발명자	오카모토 히로시게 일본 오카야마현 오카야마시 오오후쿠 365방 8고 고토 히데야끼 일본 오카야마현 구라시끼시 사사오끼 488방 7고		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

**심사관 : 권오식**

**(54) 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법**

**요약**

이소부틸렌 및/또는 tert-부탄올을 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응 (gas phase catalytic oxidation) 시켜 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 수득하고; 기체 (a) 및 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑 내에서 흘러내리도록 하고, 탈수탑 내에서 기체 (a) 와 역류 접촉시킴으로써 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 를 수득하고; 탈수 기체 혼합물 (b) 및 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물 (II) 를 흡수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여 흡수탑 내에서 액체 혼합물 (II) 를 흘러내리도록 하여, 탈수 기체 혼합물 (b) 와 역류 접촉시킴으로써, 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물 (III) 을 수득하고; 그리고, 액체 혼합물 (III) 을 반응기에 도입하고, 액체 혼합물 (III) 내에 함유된 메타크롤레인 및 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 반응기 내에서 산화적 에스테르화 반응시키는 것으로 이루어진 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법.

**대표도**

**도 1**

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1 은 본 발명의 방법을 실시하기 위한 시스템의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 2 는 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 메탄올이 분리 및 회수되는, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 연속적으로 수행하기 위한 종래 방법에 사용된 시스템의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 3 은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 메타크롤레인과 메탄올을 분리하여 액체 혼합물 (IV) 를 수득하기 위한 본 발명의 방법에 유용한 분리탑의 일례를 나타내는 개략도이다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 \*

A : 급냉탑 B : 탈수탑

C : 흡수탑 D : ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응기

E : 미반응 메타크롤레인 분리탑 F : 미반응 메탄올 분리탑

G : 상 분리조 H : 미반응 메탄올 회수탑

J : ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 분리하기 위한 분리탑

1 : 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 [기체 (a)]

2, 2' : 급냉수 3 : 폐수

- 4 : 급냉탑 A 내에서 냉각되고 부분 탈수된, 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 부분 탈수 기체
- 5 : 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) [ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득된 (액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물 (IV) 일 수 있다]
- 6 : 분리수
- 7 : 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b)
- 8 : 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III)(ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행한다)
- 9 : 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) [ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득된 (액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물 (IV) 일 수 있다]
- 10, 12 : 배출 기체
- 11 : 분자상 산소 (분자상 산소 그 자체 또는 분자상 산소 함유 기체일 수 있다)
- 13 : ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물
- 14 : 액상 메틸 메타크릴레이트와 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물
- 15 : 저비등점 부생성물
- 16 : 회수된 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물
- 17 : 조 (crude) 메틸 메타크릴레이트
- 18 : 메탄올과 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소의 공비 혼합물
- 19 : C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소
- 20 : 상 분리조 G 내에서 상층인, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소로 주요 구성된 재순환 액체
- 21 : 상 분리조 G 내에서 하층인, 메탄올로 주요 구성된 액체
- 22 : 회수 메탄올
- 23 : 메탄올과 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소의 공비 혼합물
- 24 : 액상 메틸 메타크릴레이트와 물을 함유하는 액체 혼합물
- 25 : 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV)

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행하여 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 수득하고; 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입함으로써 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑 내에서 흘러내리도록 하고, 탈수탑 내의 기체 (a) 와 역류 접촉시킴으로써 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 를 수득하고; 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 를 흡수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여 액체 혼합물 (II) 를 흡수탑 내에서 흘러내리도록 하고, 흡수탑 내에서 탈수 기체 혼합물 (b) 와 역류 접촉시킴으로써, 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체의 실질적으로 전량이 액체 혼합물 (II) 에 흡수되도록 하여, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III) 을 수득하고; 그리고, 액체 혼합물 (III) 내에 함유된 메타크롤레인과 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 산화적 에스테르화 반응시키는 것으로 이루어진 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 의해, 종래 방법에 의해 제공된 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물의 메타크롤레인 함량에 비해 높은 메타크롤레인 함량을 갖는, 산화적 에스테르화 반응을 위한 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 제공할 수 있게 되었다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 메틸 메타크릴레이트를 고효율로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에서, 상기 탈수탑 및 흡수탑으로 각각 도입된 액체 혼합물 (I) 및 (II) 는 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 일 수 있으며, 이는 상기 산화적 에스테르화 반응에 의해 생성된 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득된다. 따라서, 본 발명의 방법에서, 메틸 메타크릴레이트의 제조가 (산화적 에스테르화 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리된) 액체 혼합물 (IV) 의 액체 혼합물 (I) 및/또는 (II) 로서의 재순환에 의해 연속적으로 수행될 때, 연속 제조 공정에 요구되는 메탄올의 양은 종래의 방법에 비해 상당히 감소될 수 있으며, 연속 제조 공정은 종래 방법에서 필수적으로 사용된 메탄올의 분리 및 회수를 위한 복잡한 장치를 사용하지 않고 수행될 수 있다. 이는 메틸 메타크릴레이트의 제조에 필요한 비용을 상당히 감소

시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조 공정이 메탄올의 분리 및 회수를 위한 복잡한 장치를 사용함으로써 야기되는 문제가 없으므로, 목적하는 메틸 메타크릴레이트가 안정적으로 제조될 수 있다는 점에서 유리하다.

공업적으로 유용한 메틸 메타크릴레이트를 제조하기 위해서, 소위 "직산법 (直酸法)(via methacrylic acid process)" 이라고 하는 방법이 이미 공업적 규모로 실시되어 왔다. "직산법"은 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 분자상 산소 및 촉매의 존재 하에 기상 접촉 산화 반응시킴으로써 메타크롤레인을 수득하고; 수득한 메타크롤레인을 분자상 산소 및 촉매의 존재 하에 기상 접촉 산화 반응시킴으로써 메타크릴산을 수득하고; 그리고, 수득한 메타크릴산을 메탄올과 반응시켜서 메틸 메타크릴레이트를 수득하는 것으로 이루어진다.

한편, 최근, 메타크롤레인 (ML) 및 메탄올 (MeOH) 을 분자상 산소 및 촉매의 존재 하에 산화적 에스테르화 반응을 수행함으로써, 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 를 메타크롤레인 (ML) 으로부터 한 단계로 직접적으로 제조하는 것으로 이루어진 메틸 메타크릴레이트를 제조하는 신규 방법 (이하, "ML 에서 MMA 로의 직접 공정 (direct ML-to-MMA process)" 이라 약하며, 상기 산화적 에스테르화 반응은 이하 "ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응 (direct ML-to-MMA synthesis reaction)" 이라 약함) 을 개발하는데 광범위하며 집중적인 연구가 있었다.

상기 공정 (즉, ML 에서 MMA 로의 직접 공정) 에서는, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올의 액체 혼합물을 반응기로 도입하고, 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에 반응을 수행한다. 그러나, 상기 공정에 사용된 팔라듐 촉매의 활성은 반응 시스템 내에 함유된 물에 의해 저해되기 쉽다. 따라서, 메틸 메타크릴레이트의 생산성을 증가시키기 위해서, 상기 액체 혼합물의 메타크롤레인 함량을 증가시키는 것 뿐만 아니라, 상기 액체 혼합물의 수분 함량을 가능한 한 낮은 수준으로 감소시키는 것이 필수적이다.

그러나, 상술한 바와 같이, 현재 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 분자상 산소 및 촉매의 존재 하에 기상 접촉 산화 반응 (이하, "메타크롤레인 합성 반응" 이라 함) 시킴으로써 메타크롤레인을 제조한다. 상기 반응에 의해 수득한 메타크롤레인 생성물은 부생성물 외에 상당량의 물을 함유한다. 메타크롤레인 생성물 내에 함유된 물은 예컨대 상기 메타크롤레인 합성 반응에서 발생한 물; 희석 기체로서 사용된 수증기; (원료로서 tert-부탄올이 사용된 경우) tert-부탄올의 탈수 반응에서 발생한 물; 및 tert-부탄올의 특정 제조 공정에 의해 형성된 tert-부탄올/물 공비 혼합물로부터 유도된 tert-부탄올에 함유된 물과 같은 다양한 기원으로부터 유도된다. 이와 같이, 물은 메타크롤레인 생성물 내에 필수적으로 함유된다. 탈수에 의해 메타크롤레인 생성물 내의 수분 함량이 낮아지지 않으면, ML 에서 MMA 로의 직접 공정에 의한 메틸 메타크릴레이트의 효율적인 제조가 불가능해진다.

상술한 바와 같이, 메타크롤레인의 제조가 상기 기상 접촉 산화 반응에 의해 수행되는 경우에, 메타크롤레인은 일반적으로 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체의 형태로 수득된다. 기상 접촉 산화 반응에 의해 수분 함량이 낮은 메타크롤레인 생성물을 수득하기 위해서, 상기 기체의 수분 함량을 낮추고, 기체 내에 함유된 기상 메타크롤레인을 액상 메타크롤레인을 함유하는 액체 혼합물의 형태로 분리 및 회수한다. 그러나, 메타크롤레인의 공업적 규모 제조에서, 공지된 건조제 (desiccant), 예컨대 실리카-알루미나, 제올라이트 또는 염화 칼슘을 사용한 처리는, 상기 공지된 건조제가 열악한 탈수 능력을 갖고, 메타크롤레인의 바람직하지 못한 중합화가 건조제의 표면 상에서 발생하기 쉽기 때문에, 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체의 수분 함량을 낮추기 위한 방법으로서 사용될 수 없다.

메타크롤레인의 제조 공정 동안 메타크롤레인 생성물의 수분 함량을 저하시킴으로써 수분 함량이 낮은 메타크롤레인을 수득하기 위한 여러 가지 제안이 이루어졌다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 공보 제 49-92007 호는 기상 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 내의 기상 메타크롤레인을 알코올로 흡수시키고, 생성된 액상 메타크롤레인과 액상 알코올의 액체 혼합물을 추출 용매로서 물을 사용하여 추출 증류시킴으로써 메타크롤레인을 분리 및 회수하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법에서, 추출 용매로서 물이 사용되기 때문에, 메타크롤레인은 반드시 메타크롤레인과 물의 공비 혼합물의 형태로 분리 및 회수된다 [공비점: 63.6 °C ; 메타크롤레인/물 (중량비) : 100/7.9]. 따라서, 상기 방법에서는, 메타크롤레인과 물의 공비 혼합물보다 낮은 수분 함량을 갖는 메타크롤레인 생성물을 수득하는 것이 불가능하다. 또한 미국 특허 제 2,514,966 호는 기상 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 내의 기상 메타크롤레인을 물에 흡수하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 이 방법에서는, 일본 특허 출원 공개 공보 제 49-92007 호와 관련하여 상기한 바와 동일한 이유로, 메타크롤레인과 물의 공비 혼합물보다 낮은 수분 함량을 갖는 메타크롤레인 생성물을 수득하는 것이 불가능하다.

일본 특허 출원 공개 공보 제 55-19213 호는 알킬나프탈렌과 같은 고비등점을 갖는 유기 화합물이 용매로서 사용되며, 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 내에 함유된 메타크롤레인을 용매로 흡수시킴으로써 메타크롤레인을 분리 및 회수하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법에서는, 메타크롤레인과 용매의 혼합물로부터 메타크롤레인을 분리하는 동안, 혼합물이 가열된 조건 하에서 유지되므로 메타크롤레인의 중합화가 일어나기 쉬워 메타크롤레인 단량체를 다량 소비한다.

일본 특허 출원 공개 공보 제 56-87530 호 (미국 특허 제 4,329,513 호에 대응) 는 불포화 알데히드와 수증기를 함유하는 기체를 탈수시키기 위한 방법을 개시하고 있으며, 프로필렌, 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 기상 접촉 산화 반응시킴으로써 기체가 수득된다. 특별히 상기 특허에서 개시된 방법은 불포화 알데히드와 수증기를 함유하는 기체 및 액상 메탄올을 탈수탑의 하부 및 상부에서 각각 도입하는 것으로 이루어진 방법을 개시하고 있으며, 여기에서 액상 메탄올은 메탄올의 실질적으로 전량을 기화할 수 있는 양으로 도입함으로써, 액상 메탄올이 탈수탑 내를 흘러내릴 수 있도록 하고, 탈수탑 내에서 기체와 역류 접촉하도록 하여, 기체가 탈수되어 불포화 알데히드를 함유하는 탈수 기체를 형성하고; 그리고, 불포화 알데히드 함유 탈수 기체 및 액상 메탄올을 흡수탑으로 도입하여, 탈수 기체 내에 함유된 불포화 알데히드를 액상 메탄올로 흡수시키며; 그리고, 액상 불포화 알데히드와 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 형태로 불포화 알데히드를 회수한다.

그러나, 일본 특허 출원 공개 공보 제 56-87530 호에 개시된 방법에서, 메탄올이 탈수탑 내에서 불포화 알데히드(메타크롤레인)를 함유하는 기체 및 흡수탑 내에서 불포화 알데히드(메타크롤레인)를 함유하는 탈수 기체의 각각에 첨가되기 때문에, 불포화 알데히드가 메탄올로 희석되어 흡수탑의 배출구로부터 회수된(액상 불포화 알데히드 및 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물 내의 불포화 알데히드(메타크롤레인)의 함량은 18 중량 % 이하까지 낮아진다. 이에 대해, ML 에서 MMA 로의 직접 공정에 의한 메틸 메타크릴레이트의 공업적 규모 제조에서, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 원료로서, 25 중량 % 이상의 메타크롤레인 함량 및 0.33 이상의 메타크롤레인/메탄올 중량비를 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 일본 특허 출원 공개 공보 제 56-87530 호에 개시된 방법은, 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물의 수분 함량이 낮아질 수 있을지라도, 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물의 메타크롤레인 함량을 ML 에서 MMA 로의 직접 공정에서 메틸 메타크릴레이트의 생산성을 향상시키기 위해 충분한 양으로 증가시키기는 불가능하다는 문제점을 갖는다.

일본 특허 출원 공개 공보 56-87530 호에 개시된 방법에 의해 수득된 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물에 있어서, 흡수탑으로부터 회수된 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 증류탑으로 도입시켜서 액체 혼합물을 농축시키는 방법에 의해, 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물의 메타크롤레인 함량을 증가시키려는 시도가 있었으나, 만족할만한 높은 메타크롤레인 함량을 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 수득하는 것은 불가능하다. 증류탑을 사용한 상기 방법에 의해, 메타크롤레인 및 메탄올의 공비 혼합물(공비 : 58.0 °C; 메타크롤레인/메탄올 중량비 : 72.2/27.7) 만이 수득되어, 상술한 공비 혼합물보다 높은 메타크롤레인 함량을 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 수득하는 것이 불가능하다는 데에 그 이유가 있다. 또한, 상기 방법은, 추가로 증류탑이 필요할 뿐만 아니라, 증류탑 내에서 메타크롤레인의 중합화가 발생하여, 생성 중합화 생성물이 메틸 메타크릴레이트를 위한 제조 시스템에서 문제를 일으켜서, 메틸 메타크릴레이트의 안전한 제조를 어렵게하는 위험이 있다는 점에서 불리하다.

또한, 상기 일본 특허 출원 공개 공보 제 56-87530 호에서는, ML 에서 MMA 로의 직접 공정에 의한 메틸 메타크릴레이트의 합성이 메탄올을 과량 사용하여 수행되며, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에서 소비되는 것보다 많이 소비된다. 과량의 메탄올을 사용하는 이유는 메탄올의 상당량이 탈수탑 내에서 기상 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체를 탈수시키고, 흡수탑 내에서 기상 메타크롤레인을 흡수시키는 상기 두 단계에 요구되기 때문이다. 메탄올을 과량 사용하기 때문에, 다량의 미반응 메탄올이 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된(목적하는 메틸 메타크릴레이트를 함유하는) 반응 혼합물로부터 분리되며, 분리된 메탄올이 재순환될 필요가 있다. 이러한 분리 조작 및 재순환 조작은 에너지를 다량 소비하여 불리하다. 한편, ML 에서 MMA 로의 직접 공정에 사용된 메탄올의 양이 적은 경우, ML 에서 MMA 로의 직접 공정에 있어서 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성 및 메타크롤레인의 전하율 양자 모두가 낮아지는 경향이 있다.

ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 메탄올을 분리하고, 분리된 메탄올을 탈수탑과 흡수탑으로 재순환시키기 위한 방법으로 하기 방법이 제안되었다.

우선, 일본 특허 출원 공개 공보 제 58-157740 호에 기술된 바와 같이, 액상 메틸 메타크릴레이트와 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된(메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물로부터 분리시키기 위한 방법이 공지되어 있다. 특별하게는, 상기 방법은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물을 증류탑으로 도입시켜서, 액상 메틸 메타크릴레이트 및 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 탑의 탑저로부터 수득하고, 미반응 액상 메타크롤레인과 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 탑의 탑정 또는 상부로부터 수득한다. 이 방법에서, 탑의 탑정 또는 상부로부터 수득된 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 반응기로 재순환된다.

한편, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 제조된 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득한(액상 메틸 메타크릴레이트와 미반응 액상 메탄올을 함유하는) 상기 액체 혼합물로부터 메탄올을 분리하는 방법이 공지되어 있다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호(미국 특허 제 4,518,462 호에 대응) 및 제 57-9740 호는 하기 방법을 개시하고 있다. 액상 메틸 메타크릴레이트와 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물은 제 1 증류탑으로 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소와 함께 도입하여, 탑의 탑정으로부터 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소와 함께 공비 혼합물의 형태로 실질적으로 메탄올을 전량 증류시킨다. 수득한 공비 혼합물을 상 분리조로 도입하여, 혼합물을 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소로 주요 구성된 상층 및 메탄올로 주요 구성된 하층으로 분리한다. 수득한 상층의 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소는 제 1 증류탑으로

재순환시키고, 수득한 하층의 메탄올은 제 2 증류탑에서 증류시켜, 메탄올을 제 2 증류탑의 탑저로부터 회수하고, 탈수탑 및 흡수탑으로 재순환시킨다. 제 2 증류탑의 탑정으로부터, 메탄올과의 공비 혼합물의 형태로 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소를 증류시키고, 상 분리조로 재순환시킨다.

그러나, 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호의 방법이, 일본 특허 출원 공개 공보 제 58-157740 호의 방법과 결합되어, 메틸 메타크릴레이트의 연속 제조를 수행하는 경우, 상기 공정이 3 개의 증류탑을 사용한 증류 조작 및 상 분리 조작을 필요로 할 뿐만 아니라, 재순환 단계를 복수개 포함하므로, 제조 공정이 복잡하며, 고가가 되므로 불리해진다.

또한, 상기 방법은 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소, 액상 메틸 메타크릴레이트 및 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 제 1 증류탑으로 도입하는 경우에, 도입된 포화 탄화수소의 실질적으로 전량을 액체 혼합물이 탑으로 도입되는 플레이트보다 높은 위치에 유지시키기 위해서, 탑 내에 존재하는 포화 탄화수소의 양, 도입될 액체 혼합물의 양, 증류탑의 조작 온도, 가열을 위한 열공급 및 탑의 탑정 및 탑저로부터 회수된 생성물의 양을 조절할 필요가 있다는 단점이 있다. 포화 탄화수소의 일부 또는 전량이 액체 혼합물이 탑으로 도입되는 플레이트보다 낮은 위치에 존재하는 경우, 제 1 증류탑으로 도입된 액체 혼합물 내에 함유된 물은 불리하게 포화 탄화수소와 공비화를 수행하여, 물이 분리 및 회수된 메탄올로 들어가서, 분리 및 회수된 메탄올의 수분 함량이 3 중량 % 를 초과한다. 이러한 높은 수분 함량을 갖는 메탄올이 탈수탑 및 흡수탑으로 도입되는 경우, 흡수탑으로부터 수득된(액상 메타크롤레인 및 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물의 수분 함량이 증가하여, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 원료로서 사용

되기에 부적당한 액체 혼합물이 된다.

부가로 상기 방법은 하기 단점을 갖는다. 제 1 증류탑의 조작 조건이 변화하거나 또는 제 1 증류탑의 조작 조건이 시작 또는 중단되는 경우, 탑의 조작 조건이 일정하지 않게 되어, 상기 도입된 액체 혼합물 내의 포화 탄화수소가 탑의 내부에서 탑의 복수개의 플레이트 영역을 통해 탑저를 향해 흘러내리게 된다. 포화 탄화수소는 도입된 액체 혼합물 내에 존재하는 생성된 중합체 및 부생성된 중합체에 열악한 용매이기 때문에, 상기 중합체의 침적이 발생하여 제 1 증류탑의 플레이트 및 도관을 막히게 한다. 상기 막힘은 때때로 너무 심각하여, 제 1 증류탑의 조작을 계속하는 것을 불가능하게 한다.

또한, 상기 방법은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물로부터 메탄올을 분리하기 위해 사용되는 증류탑 내에 서로 근접한 공비점을 갖는 복수개의 공비 시스템이 불리하게 형성되는 단점이 있으며, 여기에서, 생성 분리된 메탄올은 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체를 탈수시키고, 메타크롤레인 기체를 흡수하기 위해 사용되도록 의도된다. 이와 같은 복수개의 공비 시스템의 형성 때문에, 상기 증류탑의 안전한 조작이 어려워진다. 일례로, 복수개의 공비 시스템이 미반응 액상 메타크롤레인과 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 상기 반응 혼합물로부터 분리 및 수득하기 위한, 일본 특허 출원 공개 공보 제 58-157740 호에 기술된 증류탑 내에 형성된다. 또다른 예로, 복수개의 공비 시스템이 또한 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호의 방법에 사용된 제 1 및 제 2 증류탑에 형성된다. 더욱 특별하게는, 하기 공비 시스템이 일본 특허 출원 공개 공보 제 58-157740 호의 방법에서 (미반응 액상 메타크롤레인과 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물을 분리 및 수득하기 위해) 사용된 상기 증류탑 내에 형성된다 (괄호 안의 온도는 공비점을 나타낸다).

메탄올/아세톤 (55.5 °C),

메타크롤레인/메탄올 (58.0 °C),

물/메타크롤레인 (63.6 °C),

메틸 메타크릴레이트/메탄올 (64.5 °C),

메틸 메타크릴레이트/물 (83.0 °C), 및

메타크릴산/물 (99.3 °C).

또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호의 방법에서 포화 탄화수소로서 n-헥산이 사용된 경우에, 하기 공비 시스템이 제 1 증류탑 내의 액체 혼합물의 주성분 사이에 형성된다 (괄호 안은 공비점을 나타낸다).

n-헥산/메탄올 (49.9 °C),

물/n-헥산 (61.6 °C),

메틸 메타크릴레이트/메탄올 (64.5 °C),

메틸 메타크릴레이트/물 (83.0 °C), 및

메타크릴산/물 (99.3 °C).

또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호의 방법에서, 하기 공비 시스템이 제 2 증류탑 내의 상기 상부 메탄올층의 주성분 사이에 형성된다 (괄호 안은 공비점을 나타낸다).

n-헥산/메탄올 (49.9 °C), 및

물/n-헥산 (61.6 °C).

또한, 하기 공비 시스템이 상기 증류탑 각각 내에서 미량 물질 (예컨대 부생성물) 사이에 형성된다 (괄호 안은 공비점을 나타낸다).

메타크롤레인/n-헥산 (56.1 °C),

물/이소부틸알데히드 (64.3 °C),

메탄올/이소부틸알데히드 (62.7 °C),

물/메타크롤레인 (63.6 °C),

메틸 이소부티레이트/메탄올 (64.0 °C) 및

물/메틸 이소부티레이트 (77.7 °C).

따라서, 상기 공비 시스템의 형성 때문에, 증류탑 내의 조건이 변화를 일으키는 경우, 즉 증류탑의 내부 온도가 몇 도 변화하는 경우, 증류물의 조성이 변화하여, 증류탑을 안정하게 조작하는 것이 어려워진다. 또한, 증류물의 주성분 사이의 공비화에 의해 부생성물과 같은 미량 물질이 재순환 시스템 내에 도입되고, 축적되어서, 증류물의 조성이 변화를 일으키고, 증류탑의 안전한 조작의 어려움을 증가시킨다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 공보 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호의 방법에서, 제 1 증류탑 내의 메타크롤레인의 미량이 n-헥산과 공비화를 수행하고, 생성 공비 혼합물이 연속 분리조로 도입되는 경우, 분리조 내에서 수득된 상층 액체 및 하층 액체의 조성이 변화하기 쉬울 뿐만 아니라, 메타크롤레인이 분리조 내에 축적되어, 상층 액체 및 하층 액체의 조성 변화가 조작 시간의 경과에 따라 증폭을 일으켜, 증류탑의 안전한 조작을 매우 어렵게 한다.

상기 나타난 바와 같이, 분리된 메탄올이 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체를 탈수시키고,

메타크롤레인 기체를 흡수시켜서, 높은 메타크롤레인 함량 및 낮은 수분 함량을 갖는 (액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물을 수득하기 위해 사용되고, 따라서, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 원료로서 사용되기에 적당한 종래 방법에서는, 메탄올이 다량 필요할 뿐만 아니라, 메틸 메타크릴레이트에 대한 제조 공정이 복잡해지고 고가가 되는 문제가 발생하며, 메틸 메타크릴레이트를 위한 제조 플랜트의 안정한 조작이 어려워진다. 따라서, 통상적으로 ML 에서 MMA 로의 직접 공정을 상업적으로 수행하는 것은 매우 어렵다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이러한 상황에서, 탈수탑을 사용하여 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 처리한 다음, 흡수탑을 사용한 처리를 함으로써 낮은 수분 함량을 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 제조하고; 그리고, 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 산화적 에스테르화 반응기로 도입함으로써 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행하는 것으로 이루어진 방법에 대해, 본 발명자들은 낮은 수분 함량 뿐만 아니라, 높은 메타크롤레인 함량을 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물이 수득될 수 있는 향상된 방법을 개발하여, 목적하는 메틸 메타크릴레이트가 고효율 및 고안정성으로 제조될 수 있도록 하는 광범위하며, 집중적인 연구를 수행하였다. 그 결과, 상기 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입함으로써 액체 혼합물 (I) 을 흘러내리게 하고, 기체 (a) 와 역류 접촉시킴으로써 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 를 수득하고; 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 을 흡수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여, 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 액체 혼합물 (II) 에 흡수되도록 하는 것으로 이루어진 방법을 사용함으로써, 낮은 수분 함량 뿐만 아니라, 높은 메타크롤레인 함량을 갖는 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물 (III) 을 제공할 수 있게 되고, 또한 액체 혼합물 (III) 을 반응기로 도입하여, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행하도록 함으로써, 메틸 메타크릴레이트가 고효율로 제조될 수 있다는 것을 발견하였다. 추가로, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리됨) 을 액체 혼합물 (I) 및/또는 (II) 로서 재순환시킴으로써, 메틸 메타크릴레이트의 제조가 통상의 방법에 필수적으로 사용된 메탄올 단독의 분리 및 재순환 장치 없이 수행될 수 있다는 것 또한 예기치않게 발견하였다. 이는 상기 메탄올 단독의 분리 및 재순환 장치를 사용함으로써 야기되는 문제를 제거함으로써, 목적하는 메틸 메타크릴레이트가 안정적으로 제조될 수 있다는 장점이 있으며, 본 발명은 상기 신규 발견에 기초한다.

따라서, 본 발명의 주요 목적은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 제공할 수 있는 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법을 제공하는 것이며, 상기 액체 혼합물은 낮은 수분 함량을 가질 뿐만 아니라, 높은 메타크롤레인 함량을 갖고, 따라서, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 유리하게 사용될 수 있어, 목적하는 메틸 메타크릴레이트가 안정적이며, 고효율로 수득될 수 있다.

상기 목적, 본 발명의 양태 및 장점은 하기 기술할 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터, 첨부된 도면과 관련하여 명백해질 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라, 하기로 이루어진 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법을 제공한다 :

(1) 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행함으로써 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 수득하고 ;

(2) 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입함으로써 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑 안에서 흘러내리도록 하고, 탈수탑 내의 기체 (a) 와 역류 접촉시킴으로써, 상기 액체 혼합물 (I) 을 기화하여, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 기체 혼합물 (I') 을 발생시키는 동시에, 상기 기체 (a) 내에 함유된 수증기를 응축시킴으로써 물을 생성하며,

여기에서, 생성된 물은 상기 탈수탑의 탑저부로부터 배출함으로써 상기 기체 (a) 를 탈수시키는 한편, 메타크롤레인 기체를 함유하는 생성된 탈수 기체 (a') 를 상기 기체 혼합물 (I') 와 함께 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 의 형태로 탈수탑의 최상부로부터 회수하며;

(3) 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 를 흡수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여, 액체 혼합물 (II) 를 흘러내리도록 하고, 흡수탑 내에서 탈수 기체 혼합물 (b) 와 역류 접촉시킴으로써, 여기에서, 상기 액체 혼합물 (II) 는 상기 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 흡수하기에 충분한 양으로 도입하여, 상기 탈수 기체 혼합물 (b) 의 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 상기 액체 혼합물 (II) 에 흡수되도록 함으로써, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III) 을 수득하고, 상기 흡수탑의 탑저부로부터 상기 액체 혼합물 (III) 을 회수하며; 그리고,

(4) 회수된 액체 혼합물 (III) 을 산화적 에스테르화 반응기로 도입하고, 액체 혼합물 (III) 내에 함유된 메타크롤레인 및 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 상기 반응기 내에서 산화적 에스테르화 반응을 수행함으로써 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물의 형태로 메틸 메타크릴레이트를 제조한다.

본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해, 하기와 같이, 본 발명의 필수적인 형태 및 여러 가지 구현예를 제공한다.

1. (1) 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에

분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행함으로써 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를  
수득하고 ;

(2) 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상  
부에 각각 도입하여, 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑 안에서 흘러내리도록 하고, 탈수탑 내에서 기체 (a) 와  
역류 접촉시킴으로써, 상기 액체 혼합물 (I) 을 기화하여 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하  
는 기체 혼합물 (I') 을 발생시키는 동시에, 상기 기체 (a) 내에 함유된 수증기를 응축시킴으로써 물  
을 생성하며,

여기에서, 생성한 물은 상기 탈수탑의 탑저부로부터 배출함으로써 상기 기체 (a) 를 탈수시키는 한편,  
메타크롤레인 기체를 함유하는 생성된 탈수 기체 (a') 를 상기 기체 혼합물 (I') 와 함께 메타크롤레인  
기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 의 형태로 탈수탑의 최상부로부터 회수하고;

(3) 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 를 흡수  
탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여 액체 혼합물 (II) 를 흘러내리도록 하고, 흡수탑 내에서 탈수 기체  
혼합물 (b) 와 역류 접촉시키며, 여기에서, 상기 액체 혼합물 (II) 는 상기 탈수 기체 혼합물 (b) 내에  
함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 흡수하기에 충분한 양으로 도입하여, 상기  
탈수 기체 혼합물 (b) 의 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 상기 액체 혼합물 (II) 에  
흡수되도록 하여, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III) 을 수득하고, 상기 흡  
수탑의 탑저부로부터 상기 액체 혼합물 (III) 을 회수하며; 그리고,

(4) 회수된 액체 혼합물 (III) 을 산화적 에스테르화 반응기로 도입하고, 액체 혼합물 (III) 내에 함유된  
메타크롤레인 및 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 상기 반응기 내에서 산화적 에스  
테르화 반응을 수행함으로써 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물  
의 형태로 메틸 메타크릴레이트를 제조하는 것

으로 이루어진 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법.

2. 상기 1 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 및 (II) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 액체 혼  
합물이 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 이며, 여기에서 상기 액체 혼합물  
(IV) 는 산화적 에스테르화 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리함으로써 수득되는 방법.

3. 상기 1 항 또는 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 과 기체 (a) 의 탈수탑 내에서의 접촉이 0.2 내  
지 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력 하에, 10 내지 60 °C 의 온도에서 수행되는 방법.

4. 상기 1 항 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (II) 와 탈수 기체 혼합물 (b) 의 흡수  
탑 내에서의 접촉이 0.2 내지 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력 하에, -25 내지 10 °C 의 온도에서 수행되는 방법.

5. 상기 1 항 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 이 기체 (a) 1 Nm<sup>3</sup> 당 10 내지 500 g  
의 양으로 탈수탑에 도입되는 방법 (여기에서, Nm<sup>3</sup> 은 표준 조건 즉, 0 °C, 1 atm 하에서 측정된 m<sup>3</sup> 을 의  
미함).

6. 상기 1 항 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (II) 가 탈수 기체 혼합물 (b) 1 Nm<sup>3</sup> 당  
50 내지 1000 g 의 양으로 흡수탑에 도입되는 방법 (여기에서, Nm<sup>3</sup> 은 표준 조건, 즉 0 °C, 1 atm 하에서  
측정된 m<sup>3</sup> 을 의미함).

7. 상기 1 항 내지 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 및 (II) 각각이 독립적으로 액체 혼  
합물 (I) 및 (II) 의 중량 기준으로 각각 액상 메타크롤레인 및 액상 메탄올을 5 내지 60 중량 % 및  
40 내지 95 중량 % 의 양으로 함유하는 방법.

8. 상기 2 항 내지 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (IV) 가 액체 혼합물 (IV) 의 중량을 기준  
으로 25 중량 % 이하의 양으로 메틸 메타크릴레이트를 부가 함유하는 방법.

9. 상기 1 항 내지 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 혼합물 (III) 내의 액상 메타크롤레인 함량이 액체  
혼합물 (III) 의 중량 기준으로 25 내지 69 중량 % 이며, 액체 혼합물 (III) 내의 액상 메타크롤레인의 액  
상 메탄올에 대한 중량비가 0.33 내지 2.2 인 방법.

이하에 본 발명을 상세하게 설명할 것이다.

액체 혼합물 (I), (II), (III) 및 (IV) 에 대한 정의는 하기와 같이 주어진다.

액체 혼합물 (I) : 본 발명의 방법에 있어서, 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 탈수시키  
기 위해 탈수탑 (a) 의 상부에 도입되는 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물.  
상기 액체 혼합물 (I) 은 하기 액체 혼합물 (IV) 일 수 있다.

액체 혼합물 (II) : 본 발명의 방법에 있어서, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체  
혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 흡수하기 위해, 흡수탑의 상부에 도입되는  
액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물. 상기 액체 혼합물 (II) 는 하기 액체 혼  
합물 (IV) 일 수 있다.

액체 혼합물 (III) : 본 발명의 방법에 있어서, (액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는) 상기 액  
체 혼합물 (II) 가 흡수탑 내에서 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를  
흡수하도록 함으로써 수득되는 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물로서, 액체 혼합  
물 (III) 은 흡수탑의 탑저부로부터 회수된 다음, 상기 산화적 에스테르화 반응 (ML 에서 MMA 로의 직접  
합성 반응) 을 위한 원료로서 사용된다.

액체 혼합물 (IV) : 본 발명의 방법에 있어서, 상기 산화적 에스테르화 반응 (ML 에서 MMA 로의 직접 합

성 반응)에 의해 제조된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득된 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물. 상기 액체 혼합물 (IV)는 재순환되어 액체 혼합물 (I)로서 탈수탑의 상부 및/또는 액체 혼합물 (II)로서 흡수탑의 상부에 도입될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 우선, 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행하여, 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a)를 수득한다. 기체 (a)를 제조하는 적절한 방법은 각종 통상의 방법으로부터 선택될 수 있다.

이어서, 수득된 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I)을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여, 액체 혼합물 (I)이 탈수탑 내에서 흘러내리도록 하고, 탈수탑 내에서 기체 (a)와 역류 접촉시켜, 액체 혼합물 (I)을 기화시킴으로써 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 기체 혼합물 (I')를 발생시켰다. 상기 기화가 일어나는 경우, 기체 (a) 내에 함유된 수증기로부터 기화 잠열을 빼앗아, 수증기가 응축되고, 기체 (a)로부터 분리된다. 생성된 물은 탈수탑 내에서 흘러내리고, 분리수로서 탈수탑의 탑저로부터 회수된다. 그 결과, 기체 (a)가 탈수되어, 메타크롤레인 기체를 함유하는 탈수 기체 (a')를 수득하고, 탈수탑의 최상부로부터 기체 혼합물 (I')와 함께, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b)의 형태로 회수된다.

본 발명의 방법에 사용된 탈수탑의 유형에 관해서는 특별한 제한은 없으며, 임의의 통상의 증류탑, 예컨대, 플레이트탑 또는 충전탑이 사용될 수 있다. 그러나, 탈수탑으로 도입된 메타크롤레인이 중합화하기 쉬운 화합물이므로, 중합화 생성물로 막히지 않는 구조 또는 중합화 생성물로 인한 막힘이 일어나는 경우라도 중합화 생성물이 쉽게 제거되는 구조를 갖는 탑을 사용하는 것이 바람직하다. 탈수탑의 구체적인 예는 체 (sieve) 트레이 (tray), 캐스캐이드 (cascade) 트레이, 터보그리드 (turbogrid) 트레이, 파문 (ripple) 트레이 등이 설치된 플레이트탑, 및 Mellapak 및 Sulzer 충전물 (각각 일본, Sumitomo Heavy Industries에 의해 제조 및 판매)과 같은 충전 물질로 규칙적으로 충전된 충전탑을 포함한다.

본 발명의 방법에서, 탈수탑 내에서 액체 혼합물 (I)과 기체 (a)의 접촉은 10 내지 60 °C의 온도, 더욱 유리하게는 10 내지 40 °C의 온도에서, 0.2 내지 3.0 kg/cm<sup>2</sup>의 압력, 더욱 유리하게는 0.5 내지 2.0 kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에 수행되는 것이 바람직하다. 액체 혼합물 (I)과 기체 (a)의 접촉이 상기 조건 하에서 수행되는 경우, 메타크롤레인을 최고 비율 (메타크롤레인/메탄올 중량비 1.0 내지 4.9)로 갖는 메타크롤레인/메탄올 함유 탈수 기체 (b)가 수득될 수 있다. 탈수탑 내에서 액체 혼합물 (I)과 기체 (a)의 접촉이 60 °C 초과의 온도 및/또는 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 초과의 압력 하에서 수행되는 경우, 작은 크기를 갖는 탈수탑을 사용하여 탈수가 수행될 수 있다; 그러나, 탈수탑 내의 고온으로 인해 메타크롤레인의 바람직하지 못한 중합화가 발생함으로써 메타크롤레인의 상당량이 중합화에서 소비되고, 중합화 생성물로 장비가 막히는 불리한 현상이 발생한다.

본 발명의 방법에서, 메타크롤레인 합성 반응에 사용된 반응기 및 탈수탑은 도관에 의해 서로 연결되어, 반응기에서 수득한 기체 (a)가 탈수탑의 하부에 직접적이며 연속적으로 도입될 수 있다. 반응기에서 수득한 기체 (a)가 탈수탑에 직접적이며 연속적으로 도입되는 경우, 탈수탑 내에서의 역류 접촉이 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 이하의 압력에서 수행되는 것이 바람직하다. 이 경우에, 탈수탑 내에서의 역류 접촉의 수행 압력이 3.0 kg/cm<sup>2</sup>을 초과하는 경우에, 메타크롤레인 합성 반응에서 메타크롤레인에 대한 선택성은 낮아지기 쉽다.

반면에, 탈수탑 내에서 액체 혼합물 (I)과 기체 (a)의 접촉이 10 °C 미만의 온도 및/또는 0.2 kg/cm<sup>2</sup> 미만의 압력 하에서 수행되는 경우에, 메타크롤레인의 중합화의 발생이 억제되어, 기체 (b) 내의 메타크롤레인 함량이 증가하게 된다; 그러나, 큰 크기를 갖는 탈수탑을 사용할 필요가 있게 되어, 탈수탑의 온도를 낮추기 위해 사용되는 냉각 장치의 부하가 증가한다는 단점이 있다.

본 발명의 방법에서, 액체 혼합물 (I) 내의 액상 메타크롤레인 및 액상 메탄올의 함량은 액체 혼합물 (I)의 중량 기준으로 각각 5 내지 60 중량 % 및 40 내지 95 중량 %이며, 더욱 유리하게는 각각 10 내지 50 중량 % 및 40 내지 75 중량 %이다. 본 발명의 방법에 있어서, 탈수탑으로 도입되는 액체 혼합물 (I)로서, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV)를 사용할 수 있으며, 상기 액체 혼합물 (IV)는 ML에서 MMA로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득되며, 즉 액체 혼합물 (IV)는 액체 혼합물 (I)로서 탈수탑에 재순환될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 액체 혼합물 (I)의 수분 함량은 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 특별하게는, 액체 혼합물 (I)의 수분 함량은 0.5 중량 % 이하, 더욱 유리하게는 0.2 중량 % 이하이다. 액체 혼합물 (IV)가 액체 혼합물 (I)로서 사용되는 경우에, 액체 혼합물 (IV)의 수분 함량은 ML에서 MMA로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물이 증류탑 (첨부된 도 3에 나타냄)에 도입되어, 통상의 증류 조작을 수행하는 방법에 의해 상기 범위 이내의 수준으로 조정될 수 있다.

또한, 액체 혼합물 (I)은 ML에서 MMA로의 직접 합성 반응에 역효과를 주지 않는 한, 메타크롤레인과 메탄올 이외의 화합물을 함유할 수 있다. 예를 들면, 액체 혼합물 (IV)는 일반적으로 메타크롤레인 합성 반응에서 형성된 부생성물을 소량 함유한다. 액체 혼합물 (I)로서 탈수탑에 도입될 수 있는 액체 혼합물 (IV)에 있어서, 상기 액체 혼합물 (IV)는 일반적으로 (메타크롤레인 합성 반응의 상기 부생성물 외에) 메틸 메타크릴레이트 1 내지 25 중량 % 및 ML에서 MMA로의 직접 합성 반응에서 형성된 부생성물 소량을 함유한다. 액체 혼합물 (I) 및 (IV)에 각각 함유되는 부생성물의 대표적인 예는, 아세톤, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트 및 메틸 아크릴레이트를 포함한다. 액체 혼합물 (I) 및 (IV) 내에 상기 부생성물의 존재는 ML에서 MMA로의 직접 합성 반응을 수행하는 액체 혼합물 (III)



내에 함유된 메타크롤레인과 메탄올의 함량을 아주 약간만 낮출 뿐, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에는 역효과를 주지 않는다.

본 발명의 방법에 있어서, 액체 혼합물 (1) 내에 함유된 (중합화되기 쉬운) 메타크롤레인의 중합화를 억제하여, 중합화 생성물이 열교환기, 도관 등을 막히게 하고 오염시키는 것을 방지하기 위해, 히드로퀴논과 같은 중합 저해제가 탈수탑 내의 액상에 첨가될 수 있다. 이 경우에, 액상 내의 중합 저해제의 농도를 10 중량 ppm 내지 1 중량 % 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 중합 저해제는 탈수탑의 상부에 독립적으로 도입될 수 있다. 대안적으로, 중합 저해제의 적절량이 액체 혼합물 (1) 에 첨가되고, 액체 혼합물 (1) 과 함께 탈수탑에 도입될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 탈수탑에 도입될 액상 반응 혼합물 (1) 의 양은 액체 혼합물 (1) 과 기체 (a) 의 접촉이 수행되는 탈수탑 내의 탈수 조건 [예컨대, 탈수탑 내에서의 온도 및 압력, 기체 (a) 의 수분 함량 및 탈수탑으로 도입된 기체 (a) 의 양] 에 따라 변화한다. 그러나, 탈수탑으로 도입된 액체 혼합물 (1) 의 양은 도입된 액체 혼합물 (1) 을 실질적으로 전량 기화할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

이러한 목적으로, 액체 혼합물 (1) 의 양은 기체 (a) 1 Nm<sup>3</sup> 당 10 내지 500 g, 더욱 유리하게는 30 내지 200 g 인 것이 바람직하다 (여기에서, Nm<sup>3</sup> 은 표준 조건, 즉 0 °C, 1 atm 에서 측정된 m<sup>3</sup> 을 의미한다). 액체 혼합물 (1) 의 양이 상기 범위 이내의 수준으로 유지되는 경우에, 탈수탑의 최상부로부터 (물/메타크롤레인 중량비로 0.001 내지 0.003 만큼 낮은) 저비율의 물을 함유하며, (메타크롤레인/메탄올 중량비로 1.0 내지 4.9 만큼 높은) 고비율의 메타크롤레인을 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 를 수득하는 것이 가능하다. 액체 혼합물 (1) 의 양이 기체 (a) 1 Nm<sup>3</sup> 당 500 g 을 초과하는 경우에, 탈수 기체 혼합물 (b) 의 수분 함량은 낮아지나; 그러나, 액체 혼합물 (1) 내에 함유된 메타크롤레인과 메탄올 각각의 일부가 탈수탑의 탑저로 흘러내리고, 분리수와 함께 탈수탑의 탑저로부터 회수됨으로써, 메타크롤레인과 메탄올을 분리수로부터 회수하기 위한 조작을 필요로 하게 되는 단점이 있다. 반면, 액체 혼합물 (1) 의 양이 기체 (a) 1 Nm<sup>3</sup> 당 10 g 미만인 경우에, 탈수 기체 혼합물 (b) 의 수분 함량은 높아지기 쉬운 단점이 있다.

또한, 본 발명의 방법에서, 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 (a) 는 탈수탑으로의 기체 (a) 의 도입 이전에 간접 및/또는 직접적으로 냉각되는 것이 바람직하다. 이 경우에, 기체 (a) 는 (1.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력을 갖는 기체 (a) 에 대해 측정된 바) 30 내지 60 °C, 더욱 유리하게는 40 내지 50 °C 로 냉각되는 것이 바람직하다. 기체 (a) 가 메타크롤레인과 수증기 외에 고비등점의 부생성물을 함유할지라도, 기체 (a) 의 냉각은 고비등점 부생성물 및 수증기의 대부분이 탈수탑으로 도입되는 것을 쉽게 방지한다. 기체 (a) 가 도입 이전에 냉각되지 않고 탈수탑에 직접적으로 도입되어 액체 혼합물 (1) 과 역류 접촉되는 경우, 다량의 액체 혼합물 (1) 이 기체 (a) 의 탈수에 요구되어, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행하는) 액체 혼합물 (III) 의 메타크롤레인 함량이 낮아진다.

기체 (a) 를 급냉하는 방법의 예시적인 예는 하기에 설명한다. 기체 (a) 는 급냉탑의 탑저부에 도입되며 (급냉탑은 상부 및 하부에 각각 급냉수 공급구를 갖는다), 급냉탑의 하부로 공급된 급냉수와 접촉됨으로써, 기체 (a) 가 급냉된다. 기체 (a) 내에 함유된 수증기의 대부분을 물로 응축시키고, 이어서, 응축수를 급냉탑의 탑저부로 흘러내리게 한다. 응축수를 급냉탑의 탑저부로부터 급냉 시스템의 외부로 배출시킨다. 고비등점 부생성물 (고비등점 부생성물의 예는 메타크롤레인 합성 반응에 의해 부생성된 메타크릴산, 아크릴산, 아세트산, 말레산과 같은 수용성 유기산; 및 부생성된 유기산 또는 합성된 메타크롤레인의 시클로이량화에 의해 생성된 푸르푸랄 및 테레프탈산을 포함한다) 이 또한 응축수와 함께 급냉탑의 탑저부로부터 급냉 시스템의 외부로 배출된다. 생성된 물은 열교환기 등을 냉각하는 중에 냉각된 후에 급냉수로서 재순환될 수 있다. 그러나, 물 내에 함유된 고비등점 부생성물은 열교환기의 내부 냉각 부분의 오염을 일으킨다. 극단적인 경우에, 열교환기는 고비등점 생성물로 막힌다. 열교환기가 막히는 것을 방지하기 위해서, 예를 들면, 냉각수로서 응축에 의해 생성된 물을 재순환시키는 경우에, 급냉수의 급냉탑으로의 공급을 상부 및 하부에서 별도로 수행하며, 급냉탑의 탑저부로부터 회수 및 재순환된 응축수는 급냉탑의 하부로만 공급하는 한편, 급냉탑의 중간부로부터 회수된 응축수는 급냉탑의 상부로 공급 및/또는 기타 다른 자원으로부터 급냉수를 공급하는 것이 바람직하다. 공업적 규모로 연속적으로 열 교환기를 조작하기 위해서, 침적물의 고착 감소 및 고착된 물질의 제거를 위한 플래싱수 (flushing water) 를 사용하는 것이 바람직하다. 조작을 용이하게 수행하기 위해, 급냉탑의 탑저부를 기체-액체 접촉의 효율을 향상시키기 위한 플레이트 및 충전 없이, 빈 구조 또는 웅기 구조를 갖도록 고안하는 것이 바람직하다. 이 경우에, 기체-액체 접촉은 기체 (a) 로 (급냉탑의 하부에 도입된) 급냉수를 직접적으로 분무함으로써 수행된다. 또한, 상기 탈수탑의 탑저부로부터 회수된 물이 급냉수로서 사용되며, 물 내에 소량 함유된 메탄올, 메타크롤레인 및 메틸 메타크릴레이트가 기체 (a) 로 기화하여 상기 물질의 손실을 감소시키는 것이 바람직하다.

급냉탑의 탑저부에서 수행된 급냉 단계에서, 기체 (a) 는 바람직하게는 실온 내지 95 °C, 더욱 바람직하게는 30 내지 80 °C 의 온도로 빠르게 급냉되어, 기체 (a) 를 부분적으로 탈수시킨다. 온도가 95 °C 를 초과하면, 메타크롤레인의 중합화가 발생한다. 반면에, 온도가 실온 미만인 경우, 테레프탈산과 같은 고비등점 부생성물이 급냉탑 및 도관의 탑저부의 내벽 표면 상에 침적되기 쉽다.

급냉된 부분 탈수 기체 (a) 는 급냉탑의 최상부로 상승하고, 상승하는 동안, 기체 (a) 는 급냉수와 역류 접촉한다. 기체 (a) 는 부가로 급냉되어, 1.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력 하에 급냉탑 최상부의 온도가 바람직하게는 30 내지 60 °C, 더욱 바람직하게는 40 내지 50 °C 가 된다. 이어서, 기체 (a) 는 급냉탑의 최상부로부터 회수되고, 탈수탑의 하부에 도입된다.

부분 탈수 기체 (a) 가 급냉수와 역류 접촉하는 영역에서, 급냉탑의 유형에 특별한 제한은 없으며, 플레이트탑 또는 충전탑과 같은 통상의 증류탑의 임의의 유형이 사용될 수 있다. 그러나, 급냉탑으로 도입된 메타크롤레인이 중합화되기 쉬운 화합물이고, 중합화된 메타크롤레인 및 고비등점 부생성물 (예컨대 테레프탈산) 의 침적이 일어나기 쉽기 때문에, 중합화 생성물 및 기타 침적물로의 막힘이 발생하지

않는 구조 또는 중합화 생성물 및 기타 침적물로의 막힘이 일어나도, 중합화 생성물 및 기타 침적물이 쉽게 제거될 수 있는 구조를 갖는 탭을 사용하는 것이 바람직하다. 급냉탭의 구체적인 예는 체 트레이, 케이스케이드 트레이, 터보그리드 트레이, 파운 트레이 등이 장치된 플레이트탭, 및 Mellapak 및 Sulzer 충전물 (각각 일본, Sumitomo Heavy Industries 제조 및 판매) 과 같은 충전 물질로 규칙적으로 충전된 충전탭을 사용하는 것이 바람직하다.

상기한 바와 같이, 기체 (a) 는 희망한다면, 급냉탭 내에서 급냉되고, 이어서 탈수탭 내에서 탈수됨으로써 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 가 수득된다.

또한, 하나의 탭이 그 하부 및 상부에서 각각 급냉탭 및 탈수탭으로서 작용할 수 있음을 주목해야 한다.

탈수탭의 최상부로부터 회수된 (메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는) 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 는 흡수탭의 하부 및 상부에 각각 도입되어, 상기 액체 혼합물 (II) 가 상기 흡수탭 내에서 흘러내리고, 탈수 기체 혼합물 (b) 와 역류 접촉하도록 하며, 여기에서 액체 혼합물 (II) 는 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 흡수하기에 충분한 양으로 도입되어 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III) 을 수득한다. 이어서, 수득한 액체 혼합물 (III) 은 흡수탭의 탭저로부터 회수된다.

본 발명의 방법에서 사용되는 흡수탭의 유형에 특별한 제한은 없으며, 플레이트탭 또는 충전탭과 같은 통상의 증류탑의 임의의 유형이 사용될 수 있다. 그러나, 흡수탭으로 도입된 메타크롤레인이 중합화되기 쉬운 화합물이므로, 중합화 생성물로의 막힘이 발생하지 않는 구조를 갖거나 또는 중합화 생성물로의 막힘이 일어나도, 중합화 생성물 및 기타 침적물이 쉽게 제거될 수 있는 구조를 갖는 탭을 사용하는 것이 바람직하다. 흡수탭의 구체적인 예는 체 트레이, 케이스케이드 트레이, 터보그리드 트레이, 파운 트레이 등이 장치된 플레이트탭, 및 Mellapak 및 Sulzer 충전물 (각각 일본, Sumitomo Heavy Industries 제조 및 판매) 과 같은 물질로 규칙적으로 충전된 충전탭을 사용하는 것이 바람직하다. 흡수탭 내에서 액체 혼합물 (II) 와 탈수 기체 혼합물 (b) 의 접촉은 0.2 내지 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력 하에서 -25 내지 10 °C 에서 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에서, 액체 혼합물 (II) 내의 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올의 함량은 액체 혼합물 (II) 의 중량 기준으로, 각각 5 내지 60 중량 % 및 40 내지 95 중량 %, 더욱 유리하게는 10 내지 50 중량 % 및 40 내지 75 중량 % 인 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에서, 흡수탭으로 도입된 액체 혼합물 (II) 로서 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 를 사용할 수 있으며, 여기에서, 액체 혼합물 (IV) 는 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물로부터 분리에 의해 수득되며, 즉 액체 혼합물 (IV) 는 액체 혼합물 (II) 로서 흡수탭으로 재순환될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 액체 혼합물 (II) 의 수분 함량은 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 특별하게는, 액체 혼합물의 수분 함량은 0.5 중량 % 이하이며, 더욱 유리하게는 0.2 중량 % 이하이다. 액체 혼합물 (IV) 가 액체 혼합물 (II) 로서 사용되는 경우, 액체 혼합물 (IV) 의 수분 함량은 항상, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물이 도 3 에 나타난 증류탑으로 도입되고, 통상의 증류 조작을 수행하는 방법에 의해 상기 목적하는 범위 이내여야 한다.

또한, 액체 혼합물 (II) 는 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 역효과를 주지 않는 한 메타크롤레인과 메탄올 이외의 화합물을 함유할 수 있다. 예를 들면, 액체 혼합물 (IV) 는 일반적으로 메타크롤레인 합성 반응 내에서 형성된 부생성물을 소량 함유한다. 액체 혼합물 (II) 로서 흡수탭으로 도입될 수 있는 액체 혼합물 (IV) 는 상기 부생성물 외에, 메틸 메타크릴레이트 1 내지 25 중량 % 및 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에서 형성된 부생성물 소량을 일반적으로 함유한다. 부생성물의 대표적인 예는 아세톤, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트 및 메틸 아크릴레이트를 포함한다. 액체 혼합물 (II) 내에 상기 부생성물의 존재는, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행하는 액체 혼합물 (III) 의 메타크롤레인과 메탄올 함량을 약간 낮출 뿐이며, 실질적으로 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 역효과를 주지 않는다.

하기 설명하는 바와 같이, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량이 지나치게 높은 경우, 팔라듐 촉매의 촉매 활성이 낮아질 뿐만 아니라, ML 에서 MMA 로의 직접 합성에서의 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성 또한 낮아진다. 따라서, 흡수탭에 액체 혼합물 (II) 를 도입함으로써 제조된 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인의 함량이 지나치게 높은 경우, 액체 혼합물 (II) 에 메탄올이 첨가되고, 이어서 액체 혼합물 (II) 대신에 흡수탭으로 도입되는 것이 바람직하다. 이 경우에, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량이 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 대한 목적하는 수준 이상인 것이 바람직하다 (즉, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량은 액체 혼합물 (III) 의 중량 기준으로 25 중량 % 이상이며, 혼합물 (III) 내에서 메타크롤레인의 메탄올에 대한 중량비는 0.33 이상이다).

본 발명의 방법에서, 흡수탭으로 도입될 액체 혼합물 (II) 의 바람직한 양은 기체를 함유하는 메탄올과 액체 혼합물 (II) 의 접촉이 수행되는 흡수탭 내에서의 여러 가지 흡수 조건에 따라 다양하다 [예컨대 흡수탭 내에서의 온도 및 압력 및 흡수탭으로 도입된 기체 (b) 의 양]. 그러나, 액체 혼합물 (II) 의 양이 탈수 기체 혼합물 (b) 의 1 Nm<sup>3</sup> 당 50 내지 1000 g, 더욱 유리하게는 100 내지 500 g 인 것이 바람직하다.

상기 방법에서 수득된 액체 혼합물 (III) 내에 함유된 메타크롤레인과 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 산화적 에스테르화 반응 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응) 을 수행함으로써, 메틸 메타크릴레이트가 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물의 형태로 제조된다.

액체 혼합물 (III) 의 수분 함량은 바람직하게는 2 중량 % 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 중량 % 이하,

더더욱 바람직하게는 1.0 중량 % 이하이다. 또한, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량은 25 중량 % 이상이며, 액체 혼합물 (III) 내에서 메타크롤레인의 메탄올에 대한 중량비는 0.33 이상인 것이 바람직하다. 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량의 상한은 ML 에서 MMA 로의 합성 반응에서 메타크롤레인의 메탄올에 대한 화학양론적 비에 상응하는 양이다. 그러나, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인 함량이 지나치게 높으면, 팔라듐 촉매의 활성이 낮아질 뿐만 아니라, 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성이 낮아지게 된다. 일반적으로, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인의 함량은 69 중량 % 이하, 액체 혼합물 (III) 내의 메타크롤레인의 메탄올에 대한 중량비는 2.2 이하인 것이 바람직하다. 따라서, 액체 혼합물 (III) 이 메타크롤레인을 과량 함유하는 경우, 액체 혼합물 (III) 을 메탄올 또는 메탄올을 함유하는 액체 혼합물로 희석하여, 메타크롤레인 함량과 메타크롤레인/메탄올 중량비를 상기 바람직한 범위 이내의 값으로 조정하는 것이 바람직하다.

산화적 에스테르화 반응 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응) 에 의해 메틸 메타크릴레이트를 합성하는 방법은 공지된 방법, 예컨대 일본 특허 출원 공고 공보 제 57-035856 호, 제 57-035857 호, 제 57-035859 호, 제 62-007902 호 및 제 5-069813 호 (일본 특허 출원 공고 공보 제 57-035856 호, 제 57-035857 호 및 제 57-035859 호는 미국 특허 제 4,249,019 호에 대응하며, 일본 특허 출원 공고 공보 제 62-007902 호는 호주 특허 제 518 930 호에 대응) 에 개시되어 있는 방법으로부터 적절하게 선택될 수 있다.

본 발명의 방법에 사용될 팔라듐 촉매로서는, 팔라듐 및 납을 함유하는 담체 지지된 촉매를 언급할 수 있다.

팔라듐 및 납 외에, 팔라듐 촉매는 또한 헤테로원소, 예컨대 수은, 탈륨, 비스무스, 텔루륨 등을 함유할 수 있다. 촉매가 헤테로원소 5 중량 % 이하, 더욱 유리하게는 1 중량 % 이하를 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 팔라듐 촉매는 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 함유할 수 있다. 촉매가 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 0.01 내지 30 중량 %, 더욱 유리하게는 0.01 내지 5 중량 % 함유하는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물의 촉매로의 결합은 상기 화합물을 팔라듐 화합물 또는 납 화합물을 함유하는 용액에 첨가하고, 담체를 용액으로 처리함으로써 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물을 담체 상에 팔라듐 화합물 또는 납 화합물과 함께 흡수 또는 접착시키는 방법에 의해 수행될 수 있다. 대안적으로 그 위에 지지된 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물을 갖는 담체가 촉매의 제조에 사용될 수 있다. 담체를 사용하는 대신에, 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물을 함유하는 용액이 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응의 반응 시스템에 첨가될 수 있다.

담체는 활성탄, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 제올라이트, 마그네시아, 실리카-알루미늄-마그네시아 등과 같은 물질의 광범위한 종류로부터 선택될 수 있다.

담체 상에 지지된 팔라듐의 양에 특별한 제한은 없으나, 담체의 중량 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량 % 이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량 % 이다. 담체 상에 지지된 납의 양은 제한되지 않으나, 담체의 중량 기준으로, 0.05 내지 17 중량 %, 더욱 바람직하게는 0.45 내지 8.5 중량 % 의 양이다. 팔라듐/납의 원자비는 바람직하게는 3/0.7 내지 3/1.3 이며, 더욱 바람직하게는 3/0.9 내지 3/1.1 의 범위이다.

사용되는 촉매의 양은 원료 및 촉매의 조성, 반응 조건, 반응 양태 등에 따라 다양하다. 그러나, 촉매가 슬러리 형태로 사용되는 경우, 반응 시스템 용액 1 ℓ 당 0.04 내지 0.5 kg 의 양으로 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응은 임의의 통상적인 반응 형태, 예컨대 기상 반응, 액상 반응 및 점적 베드 (trickle bed) 반응에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응이 액상 반응에 의해 수행되는 경우, 임의의 공지된 반응기, 예컨대 버블 칼럼 반응기, 드래프트 튜브 반응기 또는 교반형 (agitation type) 반응기가 사용될 수 있다.

ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에서, 분자상 산소가 사용된다. 분자상 산소는 산소 기체 또는 산소 기체와 질소 기체 또는 이산화 탄소 기체와 같은 불활성 희석 기체의 기체 혼합물의 형태일 수 있다. 분자상 산소는 공기의 형태로 제공될 수 있다.

상기 반응이 연속적으로 수행되는 경우, 반응기에 납 화합물의 용액을 첨가하면서 반응을 수행함으로써 팔라듐 촉매의 저하가 억제될 수 있다. 납 화합물 용액 내에 납의 농도는 원료 및 촉매의 조성, 반응 조건 및 반응 양태에 따라 다양하다. 그러나, 납 화합물을 반응기의 기체 배출구로부터 배출된 기체의 산소 분압에 따라 선택된 양으로 반응기에 공급함으로써, 팔라듐 촉매의 팔라듐/납 원자비가 반응 동안, 3/0.7 내지 3/1.3 의 범위로 안정적으로 유지될 수 있다. 예를 들면, 첨가될 납 화합물의 양은 반응기의 기체 배출구로부터 배출된 기체의 산소 분압이 0.02 내지 0.8 kg/cm<sup>2</sup> 로 설정되고, 납 화합물 용액 내의 납의 농도가 상기 산소 분압 범위를 유지할 수 있는 최소값으로 감소되며, 0.1 내지 2,000 중량 ppm 범위인 방법에 의해 선택될 수 있다. 설정된 산소 분압이 낮을수록, 용액 내의 납 농도가 낮아질 수 있다. 납 화합물의 양이 지나치게 많으면, 메틸 메타크릴레이트의 제조로부터의 폐수 내에 함유된 납의 독성 제거를 위한 처리 비용이 증가하며, 메틸 포르메이트의 부생성물이 증가하는 단점이 있다. 상기 단점을 제거하기 위해서, 반응기의 기체 배출구에서 산소 분압을 0.4 kg/cm<sup>2</sup> 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 kg/cm<sup>2</sup> 이하로 낮춤으로써 납 화합물의 양을 감소시키는 것이 바람직하다. 그러나, 산소 분압이 지나치게 작은 경우, 메타크롤레인의 전환율이 낮아지고, 바람직하지 못한 부생성물이 형성되는 것과 같은 문제가 발생한다. 따라서, 산소의 부족에 의해 야기되는 상기 문제들을 방지할 수 있는 산소 분압을 선택하는 것이 바람직하다. 반응기의 기체 배출구로부터 배출된 기체의 산소 농도는 폭발 한계 (8 중량 %) 이하의 수준으로 조절되어야 한다.

반응 압력은 감압 내지 초대기압의 광범위한 범위로부터 선택될 수 있으나, 일반적으로 0.5 내지 20

kg/cm<sup>2</sup> 이다.

알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물, 예컨대 옥사이드, 히드록사이드, 카르보네이트, 카르복실레이트 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 첨가함으로써 반응 시스템을 pH 6 내지 9 로 유지시키는 것이 바람직하다.

메타크롤레인의 농도가 높은 경우에, 반응은 100 °C 초과 온도에서도 수행될 수 있다. 그러나, 30 내지 100 °C 의 반응 온도가 바람직하며, 60 내지 90 °C 의 반응 온도가 더욱 바람직하다.

반응 시간은 기타 반응 조건에 따라 다양하나, 일반적으로 1 내지 20 시간이다.

상기 조건 하에서 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행함으로써, 주 반응 생성물로서 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 반응 혼합물을 수득한다. 메틸 메타크릴레이트 외에, 수득한 반응 혼합물은 또한 미반응 메타크롤레인 및 미반응 메탄올 및 부생성물로서 소량의 물 및 메타크릴산을 함유한다. 반응 혼합물은 부가로, 메틸 포르메이트, 메틸 이소부틸레이트, 이소부틸알데히드, 메틸 아세테이트, 메틸 아크릴레이트 등과 같은 부생성물을 미량 함유한다.

ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득한 상기 반응 혼합물은 증류탑 (도 3 의 J) 의 중간부에 도입됨으로써 증류되고, 메타크롤레인과 메탄올의 공비 혼합물 (표준 압력 1 atm 에서 측정된 공비점 58 °C; 메탄올/메타크롤레인 = 45.7 몰%/54.3 몰%) 은 증류탑의 상부로부터 증류된다. 이 경우에, 과량의 메탄올이 증류탑 내에 존재하는 경우, 과량의 메탄올 및 메틸 메타크릴레이트의 일부 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에서 제조됨) 는 공비 혼합물 (표준 압력 1 atm 에서 측정된 공비점; 64.5 °C ; 메탄올/메틸 메타크릴레이트 = 93.4 몰%/6.6 몰%) 을 형성하며, 형성된 공비 혼합물은 상기 메타크롤레인/메탄올 공비 혼합물과 함께 증류된다. 증류탑의 상부로부터 증류된 액체는 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 이다. 희망한다면, 액체 혼합물 (IV) 는 재순환되어, 액체 혼합물 (I) 로서 탈수탑으로 및/또는 액체 혼합물 (II) 로서 흡수탑으로 도입될 수 있다.

상기 증류 조작에서, 메탄올과 메틸 메타크릴레이트의 공비 혼합물이 형성되는 경우에, (액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는) 액체 혼합물 (IV) 는 메틸 메타크릴레이트를 부가 함유한다. 따라서, 메틸 메타크릴레이트를 부가로 함유하는 액체 혼합물 (IV) 가 액체 혼합물 (I) 로서 탈수탑의 상부에 도입되는 경우 및/또는 액체 혼합물 (II) 로서 흡수탑의 상부에 도입되는 경우, 액체 혼합물 (IV) 내에 함유된 메틸 메타크릴레이트는 탈수탑 및/또는 흡수탑에 필수적으로 도입된다; 그러나, 이는 어떠한 심각한 문제도 일으키지 않는다.

한편, 증류탑의 탑저부로부터, 액상 메틸 메타크릴레이트와 물을 함유하는 액체 혼합물이 수득된다. 상기 액체 혼합물은 통상의 방법에 의해 정제되어, 메틸 메타크릴레이트를 수득한다. 예를 들면, 고순도 메틸 메타크릴레이트를 수득하기 위한 정제는 메틸 메타크릴레이트/물 액체 혼합물이 상 분리조로 도입되어, 액체 혼합물이 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 상층 및 물을 함유하는 하층으로 분리되고; 메틸 메타크릴레이트를 함유하는 상층이 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물의 증류를 위해 사용된 상기 증류탑 외의) 증류탑으로 도입되어, 고비등점 화합물 및 저비등점 화합물을 증류 제거함으로써 메틸 메타크릴레이트를 분리하는 방법에 의해 수행될 수 있다. 메틸 메타크릴레이트/물 액체 혼합물이 부가로 상기 미량의 부생성물 (예컨대 메틸 이소부틸레이트, 이소부틸알데히드, 메틸 아세테이트 및 메틸 아크릴레이트) 을 함유하더라도, 상기 부생성물은 메틸 메타크릴레이트의 정제 공정 동안 분리 및 제거된다.

상기 미량의 부생성물의 일부는 또한 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 내에 함유된다. 따라서, 액체 혼합물 (IV) 가 재순환되어, 액체 혼합물 (I) 로서 탈수탑 및/또는 액체 혼합물 (II) 로서 흡수탑으로 도입되는 경우에, 미량의 부생성물이 필수적으로 탈수탑 및/또는 흡수탑에 도입된다; 그러나, 미량의 부생성물은 탈수 조작 및 흡수조작에 역효과를 주지는 않는다. 또한, 액체 혼합물 (IV) 를 분리하기 위한 증류 조작은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물 내에서 미량의 부생성물의 존재에 의해 영향받지 않는다.

본 발명에서, 액체 혼합물 (IV) 및 메틸 메타크릴레이트/물 액체 혼합물을 증류탑의 상부 및 탑저로부터 각각 수득하기 위해 사용된 증류탑 (도 3 의 J) 의 유형에 있어서 특별한 제한은 없으며, 플레이트탑 또는 충전탑과 같은 임의의 통상적인 증류탑이 사용될 수 있다. 그러나, 증류탑으로 도입된 메타크롤레인, 메틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산이 중합화되기 쉬운 화합물이기 때문에, 중합화 생성물로의 막힘이 일어나지 않는 구조를 갖거나 또는 중합화 생성물로의 막힘이 발생하더라도 중합화 생성물이 쉽게 제거될 수 있는 구조를 갖는 탑을 사용하는 것이 바람직하다. 증류탑의 구체적인 예는 체 트레이, 스케이드 트레이, 터보그리드 트레이, 파운 트레이 등이 장치된 플레이트탑, 및 Mellapak 및 Sulzer 충전물 (각각 일본, Sumitomo Heavy Industries 제조 및 판매) 과 같은 충전 물질로 규칙적으로 충전된 충전탑을 포함한다.

본 발명의 방법에서, 증류탑 (도 3 의 J) 내의 적절한 증류 온도는 증류 압력, 증류탑 내의 액체의 조성물, 증류탑 내의 트레이 수 등에 따라 다양하다. 그러나, (중합화 되기 쉬운 화합물인 메타크롤레인, 메틸 메타크릴레이트, 또는 메타크릴산으로부터 유도된) 상기 중합화 생성물의 발생 및 (메타크롤레인 단량체 또는 메틸 메타크릴레이트 단량체의 손실을 일으키는) 고비등점 화합물의 발생을 최저 수준으로 억제시키기 위해, 증류탑의 온도를 가능한 한 낮추는 것이 바람직하다. 그러나, 증류탑의 온도가 지나치게 낮은 경우, 증류 압력 또한 낮아지기 쉬워서, 불리하게 큰 크기를 갖는 증류탑을 사용할 필요가 생기게 되고, 증류탑의 최상부에서 기상을 농축시키기 위한 냉각제를 사용할 필요가 생기는 단점이 있다. 특별하게는, 증류 조건에 있어서, 증류 온도 또는 증류탑의 탑저부에서 액체의 온도는 바람직하게는 70 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 85 °C 의 온도 범위이며, 증류 압력은 바람직하게는 500 토르의 감압 내지 2 kg/cm<sup>2</sup> 의 범위이다.

상기한 바와 같이, 중합화되기 쉬운 화합물인 메타크롤레인, 메틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산이 증류탑의 상부 및 탑저로부터 각각 액체 혼합물 (IV) 및 메틸 메타크릴레이트/물 액체 혼합물을 수득하기 위

해 사용된 증류탑 (도 3 의 J) 으로 도입된다. 따라서, 중합 저해제가 증류탑 내의 액상에 10 내지 1000 중량 ppm 의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 가 재순환되어 탈수탑의 상부 및/또는 흡수탑의 상부로 각각 도입되는 경우, 상기 중합 저해제 또한 액체 혼합물 (IV) 의 재순환을 위해 사용된 도관 내에서 메타크롤레인의 중합화를 억제하도록 제공된다. 일반적으로 사용된 중합 저해제의 예는 히드로퀴논 및 페노티아진을 포함한다.

본 발명의 방법의 하나의 구현예는 도 1 및 3 을 참고로 설명될 것이다.

도 1 에 나타낸 바와 같이, 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에, 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행하여, 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a)(1) 을 수득하고, 수득한 기체 (a)(1) 을 급냉탑 (A) 의 탑저부로 도입하여, 급냉탑 (A) 의 하부에 공급된 급냉수 (2) 와의 접촉에 의해 기체 (a)(1) 을 냉각시켜서, 기체 (a)(1) 내의 수증기를 응축시킴으로써 물을 생성한다. 생성한 물은 폐수 (3) 으로서 급냉탑 (A) 의 탑저부로부터 냉각 시스템의 외부로 배출된다. 기체 (a)(1) 내에 함유된 고비등점 부생성물 (메타크롤레인 합성 반응에서의 부생성물인 메타크릴산, 아크릴산, 아세트산 및 말레산과 같은 수용성 유기산; 및 부생성된 유기산, 합성 메타크롤레인 등의 시클로이량화에 의해 제조된 푸르푸랄산 및 테레프탈산) 이 또한 폐수 (3) 과 함께 급냉 시스템의 외부로 배출된다. 이러한 급냉에 의해, 기체 (a) 가 급속히 냉각되어 바람직하게는 실온 내지 95 °C, 더욱 바람직하게는 30 내지 80 °C 범위의 온도로 냉각된다.

이와같이 급냉된 기체 (a) 는 급냉탑 (A) 의 최상부로 상승하는 한편, 급냉탑 (A) 의 상부로부터 흘러내리는 급냉수 (2') 와 역류 접촉한다. 급냉수 (2') 와의 역류 접촉에 의해, 기체 (a) 는 급냉탑 (A) 의 내부 압력이 1.0 kg/cm<sup>2</sup> 인 경우, 급냉탑 (A) 의 최상부에서 기체 (a) 의 온도가 바람직하게는 30 내지 60 °C, 더욱 바람직하게는 40 내지 50 °C 가 되는 정도로 부가 냉각된다. 이어서, 이와 같이 처리된 기체 (a) 는 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 부분 탈수 기체 (4) 로서 탈수탑 (B) 의 하부에 도입된다.

한편, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I)(5) 는 탈수탑 (B) 의 상부에 도입되어, 그 안에서 흘러내려, 부분 탈수 기체 (4) 와 역류 접촉한다. 기체 (4) 와의 역류 접촉에 의해, 액체 혼합물 (I)(5) 의 실질적으로 전량이 기화되어 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 기상 혼합물 (I') 를 형성한다. 동시에, 부분 탈수 기체 (4) 내의 수증기는 기화 잠열을 빼앗겨서 응축되어 물을 생성하고, 생성된 물은 탈수탑 (B) 의 탑저로 흘러내리고, 분리수 (6) 으로서 탈수탑 (B) 의 탑저로부터 배출된다. 상기 탈수에 의해, 부분 탈수 기체 (4) 는 메타크롤레인을 함유하는 탈수 기체 (a') 로 전화되고, 기체 (a') 는 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 로서 기체 혼합물 (I') 와 함께 탈수탑 (B) 의 최상부로부터 회수되고, 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 은 흡수탑 (C) 의 하부로 도입된다.

탈수탑 (B) 의 탑저로부터 회수한 분리수 (6) 은 탈수 시스템의 외부로 배출될 수 있다. 그러나, 분리수 (6) 은 급냉수 (2) 로서 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 분리수 (6) 이 급냉수 (2) 로서 사용되는 경우, 분리수 (6) 내에 소량 함유된 대부분의 메탄올, 메타크롤레인 및 메틸 메타크릴레이트는 기화한 다음, 기체 (a) 에 의해 비말되어, 메탄올, 메타크롤레인 및 메틸 메타크릴레이트가 회수될 수 있도록 한다.

본 발명의 방법의 상기 구현예를 실시하기 위한 시스템의 예를 나타내는 도 1 에서, 급냉탑 (A) 및 탈수탑 (B) 는 두 개의 탑으로 별도로 제공된 것으로서 묘사된다. 그러나, 단일 탑의 하부 및 상부가 각각 급냉탑 (A) 및 탈수탑 (B) 로서 사용되는 것 또한 가능하다.

탈수탑 (B) 의 최상부로부터 수득한 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 은 흡수탑 (C) 의 하부에 도입된다. 흡수탑 (C) 에서, 기체 (b) 는 흡수탑 (C) 의 상부로부터 도입된, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II)(9) 와 역류 접촉된다. 상기 역류 접촉에 의해, 기체 (b) 는 액체 혼합물 (II)(9) 에 의해 흡수되고 흡수탑 (C) 의 탑저부로부터 회수된 액체 혼합물 (III)(8) 을 수득한다.

액체 혼합물 (II) 에 의해 흡수되지 않은 메타크롤레인을 미량 함유하는 기체는 흡수탑 (C) 의 최상부로부터 배출 기체 (10) 으로서 배출된다. 상기 배출 기체는 질소, 산소, 부생성된 이산화 탄소, 미반응 이소부틸렌, 미반응 메타크롤레인 등을 함유한다. 상기 화합물 중에서, 이산화 탄소로 전화될 수 있는 것은 전화되며, 수득된 이산화 탄소는 메타크롤레인 합성 반응을 위한 희석제의 일부로서 사용된다. 흡수탑 (C) 의 탑저부로부터 회수된 액체 혼합물 (III)(8) 은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 원료로서 사용된다.

액체 혼합물 (III)(8) 의 메타크롤레인 함량이 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응 내에서의 화학양론적 양보다 많은 양에 상응하는 경우에, 메타크롤레인 함량은 메탄올, 메탄올과 메타크롤레인의 액체 혼합물, 또는 메탄올, 메타크롤레인 및 메틸 메타크릴레이트의 액체 혼합물로 희석함으로써 목적하는 수준으로 임의로 조정될 수 있다.

상기와 같이 수득된 액체 혼합물 (III)(8) 은 산화적 에스테르화 반응기 (ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응기)(D) 로 도입된다. ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응기 (D) 에서 액체 혼합물 (III)(8) 내에 함유된 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올은 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에 산화적 에스테르화 반응을 수행하여, 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물의 형태로 메틸 메타크릴레이트를 생성한다.

또한, 희망한다면, 도 3 에 나타낸 바와 같이, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 (메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는) 반응 혼합물 (13) 이 반응 혼합물로부터 메타크롤레인과 메탄올을 분리하기 위한 분리탑 (증류탑)(J) 로 도입될 수 있다. 즉, 분리탑 (증류탑)(J) 에서, 반응 혼합물 (13) 은 증류를 수행할 수 있으며, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV)(25) 는 증류탑의 상부로부터 분리에 의해 수득될 수 있다. 동시에, 액상 메틸 메타크릴레이트와 물을 함유하는 액체 혼합물 (24) 는 탑 (J) 의 탑저부로부터 회수되며, 저비등점 부생성물 (15) 는 탑의 최상부로부터 배출된다. 이와같이 수득된 액체 혼합물 (IV) 는 탈수탑 (B) 및/또는

흡수탑 (C) 로 재순환될 수 있으며, 액체 혼합물 (I) 및/또는 (II) 로서 사용될 수 있다.

도 2 는 메타크릴레인의 탈수 및 흡수가 메탄올을 사용하여 수행됨으로써 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 위한 액체 혼합물이 수득되며; 수득된 액체 혼합물이 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응을 수행하여 반응 혼합물이 수득되며; 그리고 수득된 액체 혼합물로부터 메탄올이 분리되는 통상의 방법에 사용된 시스템의 예를 도식적으로 나타낸다. 상기 방법은 일본 특허 공개 공보 제 56-87530 호, 제 58-157740 호, 제 57-9739 호 및 제 57-9740 호에 기술된 바와 같은 통상의 방법을 결합함으로써 수행된다.

도 2 에 나타난 시스템에서, ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응에 의해 수득된 반응 혼합물 (13) 은 미반응 메타크릴레인 분리탑 (증류탑)(E) 의 하부에 도입되어, 미반응 메타크릴레인과 미반응 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (16) 이 분리 및 회수된다. 액체 혼합물 (16) 은 ML 에서 MMA 로의 직접 합성 반응기로 재순환된다.

분리탑 (E) 의 탑정으로부터 저비등점 부생성물 (15) 가 증류 제거된다. 한편, 분리탑 (E) 의 탑저부로부터, 액상 메틸 메타크릴레이트와 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (14) 가 회수된다. 액체 혼합물 (14) 는 미반응 메탄올 분리탑 (F) 의 하부에 도입되는 한편, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소 (19) 가 분리탑 (F) 의 상부로 도입되어, 메탄올을 실질적으로 전량 분리탑 (F) 의 탑정으로부터 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소와의 공비 혼합물 (18) 의 형태로 증류시키는 한편, 분리탑 (F) 의 탑저로부터 조 (crude) 메틸 메타크릴레이트 (17) 을 회수한다.

이어서, 공비 혼합물 (18) 을 상 분리조 (G) 내에서 상 분리하여, 혼합물 (18) 을 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소로 주요 구성된 상층 (20) 및 메탄올로 주요 구성된 하층 (21) 으로 상 분리한다. 수득된 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소로 주요 구성된 상층 (20) 은 미반응 메탄올 분리탑 (F) 로 재순환된다. 반면에, 메탄올로 주요 구성된 하층 (21) 은 미반응 메탄올 회수탑 (H) 에서 증류되며, 여기에서 메탄올 (22) 는 미반응 메탄올 회수탑 (H) 의 탑저부로부터 회수되어, 탈수탑 및 흡수탑으로 재순환된다. 미반응 메탄올 회수탑 (H) 의 탑정으로부터, 상 분리조 (G) 에 재순환된 메탄올과의 공비 혼합물의 형태로 C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 포화 탄화수소가 증류된다. 따라서, 미반응 메탄올의 분리 및 회수가 수행된다.

본 발명의 방법에서, 도 2 에 나타난 미반응 메탄올 분리탑 (F), 상 분리조 (G), 미반응 메탄올 회수탑 (H) 및 상기 장치들과 연결된 도관 시스템은 필수적인 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해, 메틸 메타크릴레이트를 제조하기 위한 ML 에서 MMA 로의 직접 공정을 짧고 간략하게 할 수 있게 된다. 상기 효과는 매우 주목할만 하다. 또한, 본 발명의 방법이 상기 장치 및 도관 시스템을 사용하여 수행될 수 있기 때문에, 본 발명의 방법은 통상의 방법에 필수적으로 동반되며, 메틸 메타크릴레이트를 위한 제조 플랜트의 안정한 조작을 저해하는 문제, 예컨대 복수개의 공비 시스템이 존재하는 미반응 메탄올 회수탑 (H) 를 사용한 번거로운 조작; 조작 조건의 변화에 기인하여 형성된 중합화 생성물로 인한 증류탑의 막힘; 및 제조 시스템 내에 축적된 물질로 인한 상 분리 생성물의 조성에서 바람직하지 못한 변화없이 유리하게 수행될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법은 종래 ML 에서 MMA 로의 직접 공정의 공업적 규모 수행에 의해 직면한 문제가 없다.

#### 발명을 실시하기 위한 양태

하기에서, 실시예 및 비교예를 참고로 하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명하며, 본 발명의 범주가 이에 한정되지는 않는다.

실시예 및 비교예에서, 각 측정은 하기 방법에 의해 수행하였다.

a) 기상 샘플 내에 함유된 메타크릴레인 기체, 아세톤 기체, 이소부틸렌 기체 및 이산화 탄소 기체의 기체 크로마토그래피 (GC) 에 의한 정량 분석 :

측정은 하기 장치에 의해 하기 조건 하에서 수행하였다.

- i) 크로마토그래프 : GC-3BT (일본, Shimadzu 사 제조 및 판매)
- ii) 칼럼 지지체 : Porapak-QS (미국, Waters Assoc. 사 제조 및 판매)
  - 칼럼의 충전 길이 : 5 m
  - 칼럼 온도 : 75 °C
  - 운반 기체 : 헬륨
  - 검출기 : 열전도형 검출기 (TCD)

b) 기상 샘플 내에 함유된 산소 기체, 질소 기체 및 일산화 탄소 기체의 GC 에 의한 정량 분석 :

하기 장치를 사용하여 하기 조건 하에서 측정을 수행하였다.

- i) 크로마토그래프 : GC-3BT (일본, Shimadzu 사 제조 및 판매)
- ii) 칼럼 지지체 : Molecular Sieve 5A (일본, Shimadzu 사 제조 및 판매)
  - 칼럼의 충전 길이 : 3 m
  - 칼럼 온도 : 70 °C
  - 운반 기체 : 아르곤
  - 검출기 : TCD

c) 액상 샘플 내에 함유된 액상 메타크릴레인, 액상 메탄올 및 액상 메틸 메타크릴레이트의 GC 에 의한

정량 분석 :

하기 장치를 사용하여 하기 조건 하에서 측정을 수행하였다.

- i) 크로마토그래프 : GC-9A (일본, Shimadzu 사 제조 및 판매)
- ii) 칼럼 지지체 : Chromosorb 101 (미국, Manville 사 제조 및  
일본, Shimadzu 사 판매)

칼럼의 충전 길이 : 4 m

칼럼 온도 : 120 °C 에서 180 °C 까지 승온

운반 기체 : 헬륨

검출기 : 불꽃 이온화 검출기 (FID)

d) 액상 샘플 내에 함유된 액상 메타크릴산의 GC 에 의한 정량 분석 :

하기 장치를 사용하여 하기 조건 하에서 측정을 수행하였다.

- i) 크로마토그래프 : GC-4CPTF (일본, Shimadzu 사 제조 및 판매)
- ii) 칼럼 충전물질 : 정지 액상/지지체 : FFAP20/Chromosorb W  
(일본, Shinwa Chemicals 사 제조  
및 일본, Shimadzu GLC 센터 판매)

칼럼의 충전 길이 : 2 m

칼럼 온도 : 145 °C

운반 기체 : 헬륨

검출기 : FID

e) 액상 샘플의 수분 함량

액상 샘플의 수분 함량은 칼 피셔 (Karl Fischer) 전하량 수분 함량계, VA-02 (일본, Mitsubishi Chemical 사 제조 및 판매) 를 사용하여 측정하였다.

f) 메타크롤레인의 전화율 (%)

메타크롤레인의 전화율 (%) 을 하기 식에 의해 계산하였다 :

메타크롤레인의 전화율 (%) =

$$[1 - \frac{\text{산화적 에스테르화 반응기로부터 회수된 반응 혼합물 내에 함유된 메타크롤레인의 양 (mol)}}{\text{산화적 에스테르화 반응기로 도입된 메타크롤레인의 양 (mol)}}] \times 100$$

g) 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성 (%)

하기 식에 의해 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성을 계산하였다 :

메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성 (%) =

$$\frac{[\text{산화적 에스테르화 반응기로부터 회수된 반응 혼합물 내에 함유된 메틸 메타크릴레이트의 양 (mol)}]}{[\text{산화적 에스테르화 반응기로 도입된 메타크롤레인의 양 (mol)} - \text{산화적 에스테르화 반응기로부터 회수된 반응 혼합물 내에 함유된 메타크롤레인의 양 (mol)}]} \times 100$$

첨부된 도 1, 2 및 3 을 참고로, 하기 실시예 및 참고예를 설명한다.

### 실시예 1

종래 방법에 따라, 촉매의 존재 하에 이소부틸렌을 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응시켜서 메타크롤레인과 수증기를 함유하는 기체 (a)(1) 를 제조하였다. 제조된 기체 (a)(1) 을 급냉탑 (A) 로 도입하여, 기체를 급냉수 (2, 2') 에 의해 44 °C 의 온도로 냉각시킴으로써, 수증기의 대부분, 부생성된 고비등점 물질 및 산을 제거하여 기체 (a)(1) 을 부분적으로 탈수시켰다. 생성된 부분 탈수 기체 (4) 는 메타크롤레인 4.8 몰 %, 물 2.7 몰 %, 질소, 산소, 이산화탄소 및 일산화탄소 기체의 총량 92.3 몰 %, 및 아세톤과 같은 부생성물 0.2 몰 % 의 조성을 가지며, 여기에서, H<sub>2</sub>O/메타크롤레인 중량비는 0.14 였다.

부분 탈수 기체 (4) 를 내경 10 cm 및 높이 5 m 인, 체 트레이가 장치된 30 단 플레이트 탈수탑 (B) 의 탑저부에 3.6 Nm<sup>3</sup>/hr 의 유속으로 공급하는 한편, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (1)(5) 에 히드로케논 100 중량 ppm 을 첨가함으로써 제조한 용액을 탈수탑 (B) 의 탑정 플레이트에 200 g/hr 의 유속으로 공급하였다. 액체 혼합물 (1)(5) 는 메타크롤레인 30.0 중량 % 및 메탄올 69.8 중량 % 의 조성을 가지며, 여기에서, H<sub>2</sub>O/메타크롤레인 중량비는 0.006 였다. 탈수탑 (B) 의 탑저부에서 기체 온도가 44 °C, 탈수탑 (B) 의 최상부에서 기체 온도가 18 °C, 용액 온도가 25 °C, 그리고 탈수탑 (B) 최상부에서의 압력이 1.5 kg/cm<sup>2</sup> 가 되도록 하는 조건 하에서 탈수탑 (B) 을 조작하였다. 탈수탑 (B) 에서, 부분 탈수 기체 (4) 내에 함유된 수증기를 응축하여 물 (6) 을 제조하고, 물 (6) 을 탈수탑 (B) 의 탑저부로부터 분리 및 배출하였다. 그 결과, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 을 탈수탑 (B) 의 최상부로부터 수득

하였다.

탈수 기체 혼합물 (b)(7) 는  $H_2O$ /메타크롤레인 중량비가 0.015 이며, 메타크롤레인/메탄올 중량비가 4.3 인 조성을 가졌다. 분리수 (6) 에 함유된 메타크롤레인의 양은 기상 접촉 산화 반응에 의해 제조된 메타크롤레인 양의 0.7 중량 % 였다.

이어서, 상기 수득한 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 을 내경 10 cm 및 높이 5 m 인, 체 트레이가 장치된 30 단 플레이트 흡수탑 (C) 의 탑저부로 공급하는 한편, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II)(9) 에 히드로퀴논 100 중량 ppm 을 첨가함으로써 제조한 용액을 900 g/hr 의 유속으로 흡수탑 (C) 의 탑정 플레이트에 공급하였다. 액체 혼합물 (II)(9) 의 조성은 상기 액체 혼합물 (I)(5) 의 조성 과 동일하였다. 흡수탑 (C) 의 탑저부의 액체 온도가  $-6^{\circ}C$ , 탑정 플레이트의 액체 온도가  $-3^{\circ}C$ , 상기 용액 온도가  $-3^{\circ}C$ , 그리고 흡수탑 (C) 의 최상부에서의 압력이  $1.4 \text{ kg/cm}^2$  인 조건 하에서 흡수탑 (C) 를 조작하였다. 흡수탑 (C) 에서, 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체의 실질적으로 전량을 액체 혼합물 (II)(9) 에 의해 흡수하여, 흡수탑 (C) 의 탑저부로부터 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III)(8) 을 수득하였다.

액체 혼합물 (III)(8) 은 메타크롤레인 53.6 중량 %, 메탄올 44.9 중량 %, 물 0.7 중량 % 및 아세톤과 같은 부생성물 0.8 중량 % 의 조성을 가졌다.

[실리카-알루미나-마그네시아 담체를 포함하며, 그 위에 팔라듐 (Pd) 및 납 (Pb) 으로 지지되며; Pd/담체 비는 5 중량 % 이고, Pd/Pb 원자비는 3/1.03 인] 팔라듐 촉매 300 g 을, 액상에 대한 1.2 l 의 용량을 갖는 스테인레스제, 외부 순환형 버블 칼럼 반응기 (D) 에 충전하고, 상기 수득한 액체 혼합물 (III)(8) 을 450 g/hr 의 유속으로 반응기에 공급하였다. 이 경우에, 메탄올 내의 수산화 나트륨 용액 및 메탄올 내의 납 아세테이트 용액을 또한 반응기 (D) 로 공급하여, 반응기 내의 액체가 pH 값 6.1 및 납 농도 20 중량 ppm 을 갖도록 하였다. 메타크롤레인의 산화적 에스테르화 반응을  $3.0 \text{ kg/cm}^2$  의 압력 하에  $80^{\circ}C$  의 온도에서 수행하였으며, 여기에서, 반응기 (D) 의 배출구로부터 유출되는 배출 기체 (12) 의 산소 분압은  $0.095 \text{ kg/cm}^2$  이었다. 그 결과, 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물 (13) 을 반응기 (D) 의 배출구로부터 수득하였으며, 메타크롤레인의 전환율이 55.5 % 이고, 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성이 86.4 % 임을 발견하였다.

## 실시예 2

산화적 에스테르화 반응에 의해 수득한 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물 (13) 으로부터 분리에 의해 수득한, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 하기 액체 혼합물 (IV)(25) 을 재순환시켜, 액체 혼합물 (I)(5) 로서 탈수탑으로, 액체 혼합물 (II)(9) 로서 흡수탑으로 각각 도입하는 것을 제외하고는, 실질적으로 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메틸 메타크릴레이트의 제조를 수행하였다.

하기 상세히 설명된, 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물 (13) 을 내경 10 cm 및 높이 6 m 인, 체 트레이가 장치된 45 단 플레이트 증류탑 (J) 의 탑정 플레이트로부터 30 번째 단 플레이트에 위치한 부분으로 공급하여, 반응 혼합물 (13) 이 증류탑 (J) 안을 흘러 내리도록 하는 한편, 흘러내리는 반응 혼합물 (13) 에 히드로퀴논을 첨가하여 생성 용액의 히드로퀴논 농도가 100 중량 ppm 이상이 되도록 하였다. 증류탑 (J) 의 최상부에서의 온도가  $30^{\circ}C$ , 증류탑 (J) 의 탑저부에서의 온도가  $82^{\circ}C$ , 증류탑 (J) 내에서의 압력이 대기압이도록 하는 조건 하에서 증류탑 (J) 를 조작하였다. 그 결과, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV)(25) 를 증류탑 (J) 의 탑정 플레이트로부터 5 번째 단 플레이트에 위치한 부분으로부터 회수하였다. 액체 혼합물 (IV)(25) 는 메타크롤레인 14.1 중량 %, 메탄올 70.6 중량 %, 메틸 메타크릴레이트 11.7 중량 %, 아세톤과 같은 액상 부생성물 3.5 중량 %, 및 물 1000 중량 ppm 의 조성을 가지며, 여기에서,  $H_2O$ /메타크롤레인 중량비는 0.007 이었다.

한편, 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방법에 의해 수득한 부분 탈수 기체 (4) 를 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방법으로 실시예 1 에서 사용한 바와 동일한 탈수탑 (B) 에 공급하고, 액체 혼합물 (IV)(25) 에 히드로퀴논 100 중량 ppm 을 첨가함으로써 제조한 용액을 탈수탑 (B) 의 탑정 플레이트에 200 g/hr 의 유속으로 공급하였다. 탈수탑 (B) 의 탑저부의 기체 온도가  $44^{\circ}C$ , 최상부의 기체 온도가  $13^{\circ}C$ , 용액 온도가  $20^{\circ}C$ , 그리고 탈수탑 (B) 의 최상부에서의 압력이  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  가 되도록 하는 조건 하에서 탈수탑을 조작하였다. 탈수탑에서, 부분 탈수 기체 (4) 에 함유된 수증기를 응축함으로써, 물 (6) 을 생성하고, 생성한 물 (6) 을 탈수탑 (B) 의 탑저부로부터 분리 및 배출하였다. 그 결과, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 을 탈수탑 (B) 의 최상부로부터 수득하였다.

탈수 기체 혼합물 (b)(7) 에서  $H_2O$ /메타크롤레인 중량비는 0.014 이며, 메타크롤레인/메탄올 중량비는 4.0 이었다. 분리수 (6) 내에 함유된 메타크롤레인의 양은 기상 접촉 산화 반응에 의해 제조한 메타크롤레인 양의 0.7 중량 % 였다.

이어서, 상기 수득한 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 을 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방법으로, 실시예 1 에서 사용한 바와 동일한 흡수탑 (C) 에 공급하는 한편, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV)(25) 에 히드로퀴논 100 중량 ppm 을 첨가함으로써 제조한 용액을 흡수탑 (C) 의 탑정 플레이트에 1100 g/hr 의 유속으로 공급하였다. 흡수탑 (C) 의 탑저부 내의 액체 온도가  $0^{\circ}C$ , 흡수탑 (C) 의 탑정 플레이트의 액체 온도가  $-11^{\circ}C$ , 용액 온도가  $-10^{\circ}C$ , 그리고 흡수탑 (C) 의 최상부에서의 압력이  $1.4 \text{ kg/cm}^2$  이 되는 조건 하에서 흡수탑을 조작하였다. 흡수탑 (C) 에서, 탈수 기체 혼합물 (b)(7) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체의 실질적으로 전량을 액체 혼합물



(IV)(25) 에 의해 흡수하도록 하여, 액상 메타크롤레인 과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III)(8) 을 흡수탑 (C) 의 탑저부로부터 수득하였다.

액체 혼합물 (III)(8) 은 메타크롤레인 40.0 중량 %, 메탄올 48.5 중량 %, 메틸 메타크릴레이트 8.6 중량 %, 물 0.5 중량 % 및 아세톤과 같은 부생성물 2.4 중량 % 의 조성을 갖는다.

[실리카-알루미늄-마그네시아 담체를 포함하며, 그 위에 팔라듐 (Pd) 및 납 (Pb) 으로 지지되며; Pd/담체 비는 5 중량 % 이고, Pd/Pb 원자비는 3/0.99 인] 팔라듐 촉매 300 g 을 액상에 대한 1.2 l 의 용량을 갖는 스테인레스제, 외부 순환형 버블 칼럼 반응기 (D) 에 충전하고, 상기 수득한 액체 혼합물 (III)(8) 을 450 g/hr 의 유속으로 반응기에 공급하였다. 이 경우에, 메탄올 내의 수산화 나트륨 용액 및 메탄올 내의 납 아세테이트 용액을 또한 반응기 (D) 에 공급하여, 반응기 내의 액체가 pH 값 6.1 및 납 농도 25 중량 ppm 을 갖도록 하였다. 메타크롤레인의 산화적 에스테르화 반응은 3.0 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력 하에 75 °C 의 온도에서 수행하고, 반응기 (D) 의 배출구로부터 유출되는 배출 기체 (12) 의 산소 분압은 0.105 kg/cm<sup>2</sup> 이었다. 그 결과, 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물 (13) 을 반응기 (D) 의 배출구로부터 수득하였으며, 메타크롤레인의 전화율이 58.4 % 이고, 메틸 메타크릴레이트에 대한 선택성이 87.8 % 임을 발견하였다.

## 비교예 1

종래의 방법에 따라, 촉매의 존재 하에 이소부틸렌을 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응시켜서 메타크롤레인 과 수증기를 함유하는 기체 (a)(1) 를 제조하였다. 제조한 기체 (a)(1) 을 급냉탑 (A) 에 도입하여, 급냉수 (2, 2') 에 의해 기체를 35 °C 의 온도로 냉각시킴으로써, 수증기의 대부분, 부생성된 고비등점 물질 및 산을 제거하여 기체 (a)(1) 을 부분적으로 탈수시켰다. 생성된 부분 탈수 기체 (4) 는 메타크롤레인 4.3 몰 %, 물 6.9 몰 %, 질소, 산소, 이산화탄소 및 일산화탄소 기체의 총량 88.7 몰 %, 및 아세톤과 같은 액상 부생성물 0.1 몰 % 의 조성을 가지며, 여기에서, H<sub>2</sub>O/메타크롤레인 중량비는 0.39 였다.

부분 탈수 기체 (4) 를 충전 물질로서 각각 외경 3 mm 및 길이 4 mm 를 갖는 라스치 링 (Raschig rings) 으로 충전된, 내경 40 mm 및 높이 60 cm 인 탈수탑 (B) 의 하부에 (여기에서, 하부는 충전 물질로 충전되지 않았다) 13 Nl/분의 유속으로 공급하였다 (여기에서, Nl 은 표준 조건, 즉 0 °C, 1 atm 에서 측정된 l 을 의미한다). 메탄올 내의 히드로퀴논 100 중량 ppm 의 용액을 탈수탑 (B) 의 최상부 (여기에서, 상부는 충전 물질로 충전되지 않았다) 에 88 g/hr 의 유속으로 공급하였다. 탈수탑 (B) 의 탑저부의 기체 온도가 35 °C, 최상부의 기체 온도가 15 °C 가 되도록 하는 조건 하에서 탈수탑 (B) 를 조작하였다. 탈수탑 (B) 에서, 부분 탈수 기체 (4) 내에 함유된 수증기를 응축하여 물 (6) 을 제조하고, 제조한 물 (6) 을 탈수탑 (B) 의 탑저부로부터 분리 및 배출하였다. 그 결과, 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (7) 을 탈수탑 (B) 의 최상부로부터 수득하였다. 탈수 기체 혼합물 (7) 은 H<sub>2</sub>O/메타크롤레인 중량비가 0.006 이었다.

이어서, 상기 수득한 탈수 기체 혼합물 (7) 을 내경 32 mm 인 30 단 플레이트 올더쇼형 (Oldershaw type) 흡수탑 (C) 의 탑저부에 공급하는 한편, 메탄올을 흡수탑 (C) 의 탑정 플레이트 상에 위치한 부분으로 공급하였다.

흡수탑 (C) 의 탑저부의 액체 온도가 10 °C, 흡수탑 (C) 의 탑정 플레이트 상의 액체 온도가 -11 °C, 메탄올 온도가 -10 °C, 그리고 흡수탑 (C) 의 최상부에서의 압력이 1.03 kg/cm<sup>2</sup> 인 조건 하에서 흡수탑 (C) 를 조작하였다. 흡수탑 (C) 에서, 탈수 기체 혼합물 (7) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체의 실질적으로 전량을 메탄올에 의해 흡수하여, 흡수탑 (C) 의 탑저부로부터 액상 메타크롤레인 과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (8) 을 수득하였다.

수득한 액체 혼합물 (8) 은 메탄올 81.7 중량 %, 메타크롤레인 18.0 중량 %, 물 0.13 중량 % 및 아세톤과 같은 부생성물 0.1 중량 % 의 조성을 가졌다.

탈수탑 (B) 의 탑저부로부터 배출된 분리수 (6) 내에 함유된 상기 액상 메탄올과 액상 메타크롤레인의 양은 각각 탈수탑 (B) 의 탑정 플레이트에 공급된 메탄올 양의 0.6 중량 % 및 흡수탑 (C) 에 의해 회수된 메타크롤레인 양의 0.5 중량 % 였다.

## 비교예 2

실질적으로 실시예 1 과 동일한 방법으로, 반응기 (D) 로부터 수득한, 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물 (13) 을 내경 32 mm 인 50 단 플레이트 올더쇼형 증류탑 (E) 에, 증류탑 (E) 의 탑정 플레이트로부터 30 번째 단 플레이트에 위치한 부분에 184 g/hr 의 유속으로 공급하고, 증류탑 (E) 의 탑저부에서의 온도가 76 °C, 증류탑 (E) 의 최상부에서의 온도가 37 °C, 증류탑 (E) 의 최상부에서의 압력이 760 토르 (torr) 가 되도록 하는 조건 하에서 증류를 수행하여, 액체 혼합물 (14) 를 수득하였다. 수득한 액체 혼합물 (14) 는 메틸 메타크릴레이트 24.3 중량 %, 액상 메탄올 65.7 중량 %, 메타크릴산 1.5 중량 %, 및 물 8.5 중량 % 의 조성을 가졌다.

이어서, 상기 수득한 액체 혼합물 (14) 에 (중합 저해제로서) 페노티아진 300 중량 ppm 을 첨가함으로써 제조한 용액을 내경 32 mm 인 60 단 플레이트 올더쇼형 증류탑 (F) 의 탑정 플레이트로부터 20 번째 단 플레이트에 위치한 부분에 160 g/hr 의 유속으로 공급하고, 증류탑 (F) 의 탑저부 내의 온도가 76 °C, 증류탑 (F) 의 최상부의 온도가 40 °C, 증류탑 (F) 의 최상부의 압력이 520 토르인 조건 하에서 증류를 수행하는 한편, n-헥산을 증류탑 (F) 의 탑정 플레이트로부터 7 번째 단 플레이트에 위치한 부분에서, 증류탑 (F) 에 공급하여, 증류탑 (F) 내의 n-헥산의 양이 45 g 이 되고, n-헥산이 공급되는 증류탑 (F) 의 7 번째 플레이트의 온도가 59 °C 를 유지하게 하였다. 상기 증류에서, 증류탑 (F) 내의 n-헥산의 양이 45 g 인 경우, n-헥산은 n-헥산이 공급된 증류탑 (F) 의 7 번째 플레이트보다 높은 증류탑 (F) 의 영역에서만 존재하였다.

그러나, 증류탑 (F) 에 공급된 n-헥산의 양이 증류탑 (F) 내의 n-헥산의 양이 70 g 이 되도록 증가하는 경우에, 증류탑 (F) 의 압력 강하가 증류를 계속 하는 것을 불가능하게 한다. 증류탑 (F) 를 개방하고, 관찰하였을 때, n-헥산이 공급된 7 번째 플레이트 바로 하부의 플레이트에 중합화 생성물이 발생함을 발견하였다.

### 발명의 효과

본 발명의 방법에 의해, 종래 방법에 의해 제공된 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물의 메타크롤레인 함량에 비해, 높은 메타크롤레인 함량을 갖는, 산화적 에스테르화 반응을 위한 메타크롤레인/메탄올 액체 혼합물을 제공할 수 있게 되었다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해, 메틸 메타크릴레이트가 고효율로 제조될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 의해, 종래 방법과 비교하여, 메틸 메타크릴레이트 제조 방법에 필요한 메탄올의 양을 상당량 감소시킬 수 있고, 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법은 종래 방법에 필수적으로 사용된, 메탄올의 분리 및 회수를 위한 복잡한 장치를 사용하지 않고도 수행할 수 있다. 이는 메틸 메타크릴레이트의 제조 원가를 상당량 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조 방법이, 메탄올의 분리 및 회수를 위한 복잡한 장치를 사용함으로써 야기되는 문제 없이 목적하는 메틸 메타크릴레이트를 안정적으로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(1) 이소부틸렌 및 tert-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원료를 촉매의 존재 하에 분자상 산소와 기상 접촉 산화 반응을 수행함으로써 메타크롤레인 기체와 수증기를 함유하는 기체 (a) 를 수득하고 ;

(2) 기체 (a) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여 액체 혼합물 (I) 을 탈수탑 안에서 흘러내리도록 하고 탈수탑 내의 기체 (a) 와 역류 접촉시킴으로써, 상기 액체 혼합물 (I) 을 기화하여 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 기체 혼합물 (I') 을 발생시키는 동시에, 상기 기체 (a) 내에 함유된 수증기를 응축시킴으로써 물을 생성하며,

여기에서, 생성된 물은 상기 탈수탑의 탑저부로부터 배출함으로써 상기 기체 (a) 를 탈수시키는 한편, 메타크롤레인 기체를 함유하는 생성된 탈수 기체 (a') 를 상기 기체 혼합물 (I') 과 함께 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 함유하는 탈수 기체 혼합물 (b) 의 형태로 탈수탑의 최상부로부터 회수하며;

(3) 탈수 기체 혼합물 (b) 및 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (II) 를 흡수탑의 하부 및 상부에 각각 도입하여, 액체 혼합물 (II) 를 흘러내리도록 함으로써, 흡수탑 내에서 탈수 기체 혼합물 (b) 와 역류 접촉시키며, 여기에서, 상기 액체 혼합물 (II) 는 상기 탈수 기체 혼합물 (b) 내에 함유된 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 흡수하기에 충분한 양으로 도입하여, 상기 탈수 기체 혼합물 (b) 의 메타크롤레인 기체와 메탄올 기체를 실질적으로 전량 상기 액체 혼합물 (II) 에 흡수되도록 함으로써, 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (III) 을 수득하고, 상기 흡수탑의 탑저부로부터 상기 액체 혼합물 (III) 을 회수하며; 그리고,

(4) 회수된 액체 혼합물 (III) 을 산화적 에스테르화 반응기로 도입하고, 액체 혼합물 (III) 내에 함유된 메타크롤레인 및 메탄올을 분자상 산소 및 팔라듐 촉매의 존재 하에, 상기 반응기 내에서 산화적 에스테르화 반응을 수행함으로써 메틸 메타크릴레이트, 물, 메타크롤레인 및 메탄올을 함유하는 반응 혼합물의 형태로 메틸 메타크릴레이트를 제조하는 것

으로 이루어진 메틸 메타크릴레이트의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 및 (II) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 액체 혼합물이 액상 메타크롤레인과 액상 메탄올을 함유하는 액체 혼합물 (IV) 이며, 여기에서 상기 액체 혼합물 (IV) 는 산화적 에스테르화 반응에 의해 수득된 반응 혼합물로부터 분리함으로써 수득되는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 과 기체 (a) 의 탈수탑 내에서의 접촉이  $0.2$  내지  $3.0 \text{ kg/cm}^2$  의 압력 하에,  $10$  내지  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (II) 와 탈수 기체 혼합물 (b) 의 흡수탑 내에서의 접촉이  $0.2$  내지  $3.0 \text{ kg/cm}^2$  의 압력 하에,  $-25$  내지  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 이 기체 (a)  $1 \text{ Nm}^3$  당  $10$  내지  $500 \text{ g}$  의 양으로 탈수탑에 도입되는 방법 (여기에서,  $\text{Nm}^3$  은 표준 조건, 즉  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$  하에서 측정된  $\text{m}^3$  을 의미함).

#### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (II) 가 탈수 기체 혼합물 (b)  $1 \text{ Nm}^3$  당  $50$  내지  $1000 \text{ g}$  의 양으로 흡수탑에 도입되는 방법 (여기에서,  $\text{Nm}^3$  은 표준 조건, 즉,  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$  하에서 측정된  $\text{m}^3$  을 의

미함).

### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (I) 및 (II) 각각은 독립적으로 액체 혼합물 (I) 및 (II) 의 중량 기준으로 각각 액상 메타크롤레인 및 액상 메탄올을 5 내지 60 중량 % 및 40 내지 95 중량 % 의 양으로 함유하는 방법.

### 청구항 8

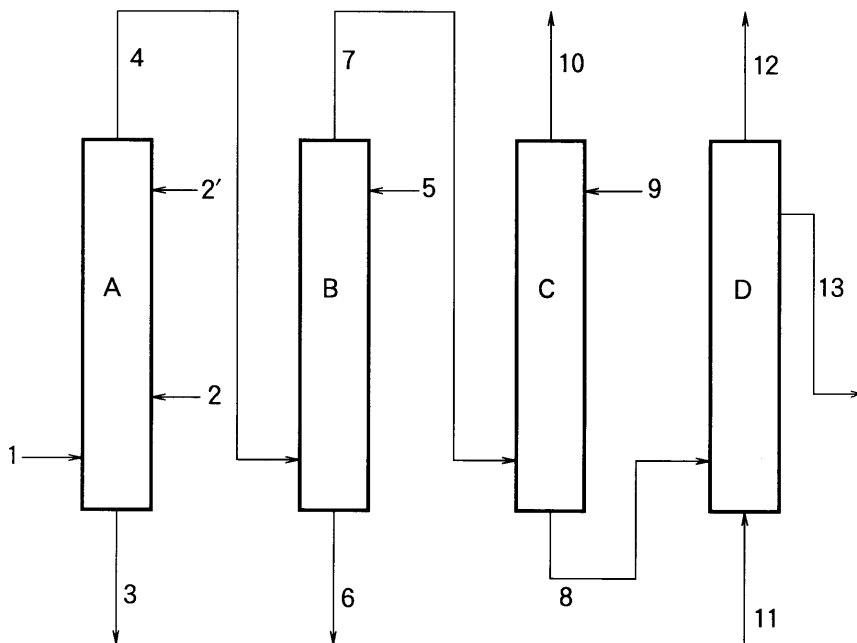
제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (IV) 가 액체 혼합물 (IV) 의 중량을 기준으로 25 중량 % 이하의 양으로 메틸 메타크릴레이트를 부가 함유하는 방법.

### 청구항 9

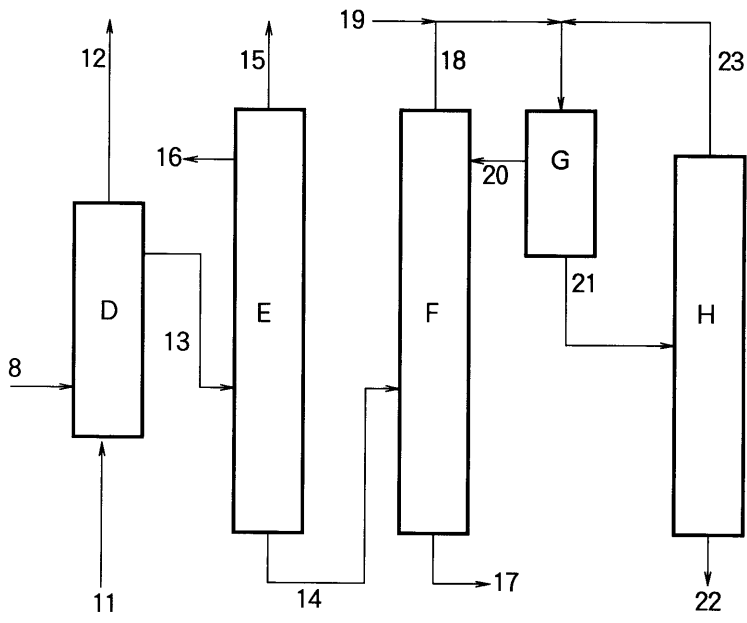
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 액체 혼합물 (III) 내의 액상 메타크롤레인 함량이 액체 혼합물 (III) 의 중량 기준으로 25 내지 69 중량 % 이며, 액체 혼합물 (III) 내의 액상 메타크롤레인의 액상 메탄올에 대한 중량비가 0.33 내지 2.2 인 방법.

## 도면

도면1



도면2



도면3

