



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

(45) 공고일자 2024년11월27일  
(11) 등록번호 10-2735575  
(24) 등록일자 2024년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 27/199 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)  
C07C 67/08 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 27/199 (2013.01)  
C07C 51/252 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0121785  
(22) 출원일자 2019년10월01일  
심사청구일자 2022년04월04일  
(65) 공개번호 10-2021-0039216  
(43) 공개일자 2021년04월09일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2021534127 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
최병열  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
최영현  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명은 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 촉매의 수명이 향상되고 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 동등한 수준의 수율로 수득할 수 있다.

(52) CPC특허분류

**C07C 67/08** (2013.01)

**C07C 69/54** (2013.01)

(72) 발명자

**김덕기**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**최준선**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**임현섭**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김중조**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**서동우**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**주현호**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**최영주**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

KR100579678 B1

KR1020010049394 A

KR1020040034525 A\*

KR1020200033918 A

KR1020200090314 A

US20090171118 A1

KR1020180052741 A

KR1020180129189 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 촉매의 존재 하에, (메트)아크롤레인, 분자상 산소 함유 가스 및 메탄올을 포함하는 원료를 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 반응의 (메트)아크릴산의 수율은 30 내지 60 %이고, 메틸메타크릴레이트의 수율은 30 내지 60 %인,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법:

[화학식 1]

Mo<sub>a</sub> A<sub>b</sub> B<sub>c</sub> C<sub>d</sub> D<sub>e</sub> E<sub>f</sub> O<sub>g</sub>

상기 화학식 1에서,

Mo는 몰리브덴이고,

A는 W 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

B는 P, As 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

C는 B, Ce, Pb, Mn, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

D는 Al, Zr, Rh, Cu, Ni, Ti, Ag, Sb, Fe, Co 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

E는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ta, Ca, Mg, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

a, b, c, d, e, f 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,

a=12 일 때, b는 0.01 내지 15 이고, c는 0.01 내지 15 이고, d는 0 내지 20 이고, e는 0.01 내지 20 이고, f는 0 내지 20이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-1로 표시되는,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법:

[화학식 1-1]

Mo<sub>a</sub> Sb<sub>h</sub> Cs<sub>i</sub> A<sub>b</sub> B<sub>c</sub> C<sub>d</sub> D<sub>e</sub> E<sub>f</sub> O<sub>g</sub>

상기 화학식 1-1에서,

Mo는 몰리브덴이고, Sb는 안티몬이고, Cs는 세슘이고,

A는 W 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

B는 P, As 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

C는 B, Ce, Pb, Mn, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

D는 Al, Zr, Rh, Cu, Ni, Ti, Ag, Fe, Co 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

E는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ta, Ca, Mg, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 각 원소의 원자 비율로서,

a=12 일 때, b는 0.01 내지 15 이고, c는 0.01 내지 15 이고, d는 0 내지 20 이고, e는 0.01 내지 20 이고, f

는 0 내지 20이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0 내지 20 이고, i는 0 내지 20이다.

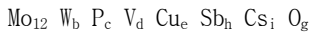
**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-2로 표시되는,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법:

[화학식 1-2]



상기 화학식 1-2에서,

Mo는 몰리브덴이고, W는 텅스텐이고, P는 인이고, V는 바나듐이고, Cu는 구리이고, Sb는 안티몬이고, Cs는 세슘 이고,

b, c, d, e 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,

b는 0.05 내지 0.15 이고, c는 1 내지 1.5 이고, d는 0 내지 0.5 이고, e는 0.01 내지 0.5 이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0.01 내지 0.5 이고, i는 0.5 내지 1.5이다.

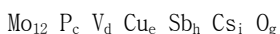
**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-3으로 표시되는,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법:

[화학식 1-3]



상기 화학식 1-3에서,

Mo는 몰리브덴이고, P는 인이고, V는 바나듐이고, Cu는 구리이고, Sb는 안티몬이고, Cs는 세슘이고,

b, c, d, e 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,

c는 1 내지 1.5 이고, d는 0.5 내지 1.5 이고, e는 0.01 내지 1 이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0.01 내지 0.5 이고, i는 1 내지 1.5이다.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

(메트)아크롤레인(m1)과 분자상 산소 함유 가스 중 산소(m2)의 몰비(m2/m1)는 2 내지 100인,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

(메트)아크롤레인(m1)과 메탄올(m3)의 몰비(m3/m1)는 1 내지 100인,

(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 올레핀으로부터 불포화 알데히드를 거쳐 불포화 지방산을 제조하는 공정은 대표적인 부분 산화 반응(catalytic partial oxidation)에 해당한다. 올레핀의 부분 산화 반응에는 산화 몰리브덴, 산화 비스무스, 전이금속 화합물이 촉매 제조에 사용되고, 프로필렌 또는 이소부틸렌을 산화시켜 (메타)아크롤레인을 거쳐 (메타)아크릴산을 제조하는 공정, 나프탈렌 또는 오르소크실렌(ortho-xylene)을 산화하여 무수프탈산을 제조하거나 벤젠, 부틸렌 또는 부타디엔을 부분 산화하여 무수 말레인산을 제조하는 공정이 대표적이다.

[0003] 상기 부분 산화 반응은 2 단계로 진행되는 것이 일반적이다. 제1 단계 촉매 반응에서는 산소, 희석 불활성 기체, 수증기 및 임의 양의 촉매에 의해 프로필렌 또는 이소부틸렌이 산화되어 주로 (메트)아크롤레인이 제조되고, 제2 단계 촉매 반응 또한 산소, 희석 불활성 기체, 수증기 및 임의 양의 촉매에 의해 상기 (메트)아크롤레인이 산화되어 (메트)아크릴산이 제조 된다.

[0005] 헤테로폴리산을 기반으로 한 (메트)아크릴산 제조 촉매는 산성 촉매 및 산화 촉매의 기능을 동시에 가지고 있는 독특한 성질의 촉매이다. 이 촉매의 활성 저하 원인으로는 제1 단계의 반응에서의 이소부틸렌의 전환율 감소, 헤테로폴리산 촉매 제조 시 알칼리 금속 이온 교환 방법, 급격한 활성에 의한 열 충격 등 다양한 요소가 있다. 특히 장기 운전에 따른 촉매 구조 붕괴는 촉매 특성상 반드시 수반되기에 이를 극복하고 촉매의 수명을 연장하기 위하여 다양한 알칼리 금속 도입 등의 연구가 진행되었다.

[0006] 대부분의 공정 운전은 시간이 지남에 따라 헤테로폴리산 촉매의 활성이 저하되어 미반응 (메트)아크롤레인이 증가하는데 이는 정제 공정을 거쳐 다시 제1 단계 반응에서 생성된 (메트)아크롤레인과 함께 제2 단계 촉매 반응기로 유입된다. 이 때, 제2 단계 촉매의 활성 저하로 재사용되는 (메트)아크롤레인의 양이 서서히 증가하여 제2 촉매 반응기 입구의 (메트)아크롤레인 농도가 지속적으로 증가하게 된다. 공정 운전의 안전상 (메트)아크롤레인의 농도가 증가하면 반응 조건에서 벗어나 폭발 한계에 접근하게 되므로, 공정에서의 과잉 (메트)아크롤레인은 소각하여 공정을 안정화시키는 방향으로 운전하게 되는데, 이는 상당한 손실로 작용하여 생산성 감소로 이어진다.

[0008] 상기와 같은 촉매 활성 저하에 따른 부작용을 최소화 하기 위하여 아사히 카세이와 에보닉(EVONIC)사는 (메트)아크롤레인을 귀금속 촉매 하에서 산소와 메탄올을 도입한 DOE(Direct oxidative esterification) 기술을 개발하여 상용화 공정을 운전하고 있으나, 이 공정은 고비용과 고압 운전 등의 비효율을 야기하여 한계가 있다.

[0010] 한편, 통상적으로 메틸메타크릴레이트는 이소부틸렌의 2 단계 부분 산화 반응을 거쳐 생성된 (메트)아크릴산과 메탄올을 에스테르화 반응시켜 제조한다. 다만 상기 방법은 생성된 (메트)아크릴산을 반응물로서 사용하여, 메틸메타크릴레이트의 제조를 위해 다수의 단계를 거쳐야 하므로 반응 공정이 비효율적이고 복잡한 문제가 있다.

[0012] 이에, 본 발명에서는 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법을 제공하여 촉매 활성 저하를 방지함과 동시에 효율적으로 메틸메타크릴레이트 및 (메트)아크릴산을 제조하고자 하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0014] (특허문헌 0001) 한국특허 공개번호 제10-2018-0055154호  
(특허문헌 0002) 중국특허 공개번호 제101073776호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 본 발명은 촉매 수명의 향상을 가능하게 하면서 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 동등한 수준의 수율로 수득할 수 있는, (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 촉매의 존재 하에, (메트)아크롤레인, 분자상 산소 함유 가스 및 메탄올을 포함하는 원료를 반응시키는 단계를 포함하는, (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법을 제공한다:

[0018] [화학식 1]

[0019]  $Mo_a A_b B_c C_d E_f O_g$

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] Mo는 몰리브덴이고,

[0022] A는 W 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0023] B는 P, As 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0024] C는 B, Ce, Pb, Mn, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0025] D는 Al, Zr, Rh, Cu, Ni, Ti, Ag, Sb, Fe, Co 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0026] E는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ta, Ca, Mg, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0027] a, b, c, d, e, f 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,

[0028] a=12 일 때, b는 0.01 내지 15 이고, c는 0.01 내지 15 이고, d는 0 내지 20 이고, e는 0.01 내지 20 이고, f는 0 내지 20이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이다.

[0030] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 '포함' 또는 '함유'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0034] 본 명세서에서 '제1' 및 '제2'와 같이 서수를 포함한 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의한 구성요소의 한정을 의도하지 않는다.

[0036] 종래의 메틸메타크릴레이트는 이소부틸렌의 2 단계 부분 산화 반응을 거쳐 수득된 (메트)아크릴산을 메탄올과 에스테스화 반응시켜 제조하였다. 그러나 상기 2 단계 산화 반응 중 제1 단계 반응의 생성물이자, 제2 단계의 반응물인 (메트)아크롤레인은 반복적인 생산 공정에서 촉매 활성의 저하로 반응기에 축적된다. 축적된 (메트)아크롤레인은 폭발을 야기할 수 있어 잉여 (메트)아크롤레인은 공정의 안정을 위해 소각은 진행하고, 이는 상당한 손실로 작용하게 된다.

- [0037] 그러나 상기 2 단계 부분 산화 반응 중 (메트)아크롤레인을 (메트)아크릴산으로 산화하는 제2 단계에 본 발명의 제조 방법을 적용시키는 경우, (메트)아크롤레인이 메틸메타크릴레이트 생성을 위한 반응물로 직접 사용되어 축적되는 (메트)아크롤레인이 최소화되고, 이에 따라 반응에 사용되는 촉매의 수명이 연장되어 전반적인 공정의 수율 증가를 촉진할 수 있다. 아울러 (메트)아크릴산과 더불어 메틸메타크릴레이트를 동등한 수준의 수율로 얻을 수 있다.
- [0039] **금속 산화물 촉매**
- [0040] 본 발명의 금속 산화물 촉매는 (메트)아크롤레인을 산화시켜 (메트)아크릴산을 효율적으로 생성하기 위해 사용된다. 특히, 본 발명의 촉매는 이소부틸렌의 2 단계 부분 산화 반응 중 제2 단계에 사용되는 경우, (메트)아크롤레인의 (메트)아크릴산으로의 산화를 도우며, (메트)아크롤레인에 더하여 메탄올을 반응물로 포함할 때 메틸메타크릴레이트를 (메트)아크릴산과 동시에 생성할 수 있다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다:
- [0043] [화학식 1-1]
- [0044]  $Mo_a Sb_h Cs_i A_b B_c C_d De E_f O_g$
- [0045] 상기 화학식 1-1에서,
- [0046] Mo는 몰리브덴이고,
- [0047] A는 W 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0048] B는 P, As 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0049] C는 B, Ce, Pb, Mn, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0050] D는 Al, Zr, Rh, Cu, Ni, Ti, Ag, Fe, Co 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0051] E는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ta, Ca, Mg, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0052] a, b, c, d, e, f 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,
- [0053] a=12 일 때, b는 0.01 내지 15 이고, c는 0.01 내지 15 이고, d는 0 내지 20 이고, e는 0.01 내지 20 이고, f는 0 내지 20이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0 내지 20 이고, i는 0 내지 20이다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 화학식 1-1에서, h는 0.01 내지 20이고, i는 0.01 내지 20이다.
- [0056] 바람직하게는, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-2로 표시될 수 있다:
- [0057] [화학식 1-2]
- [0058]  $Mo_{12} W_b P_c V_d Cu_e Sb_h Cs_i O_g$
- [0059] 상기 화학식 1-2에서,
- [0060] Mo는 몰리브덴이고, W는 텅스텐이고, P는 인이고, V는 바나듐이고, Cu는 구리이고, Sb는 안티몬이고, Cs는 세슘이고,
- [0061] b, c, d, e 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,
- [0062] b는 0.05 내지 0.15 이고, c는 1 내지 1.5 이고, d는 0 내지 0.5 이고, e는 0.01 내지 0.5 이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0.01 내지 0.5 이고, i는 0.5 내지 1.5이다.
- [0063] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1-2로 표시되는 금속 산화물 촉매는 산소를 제외하고  $P_{1.2} Mo_{12} W_{0.1} V_{0.2} Cu_{0.2} Sb_{0.1} Cs_{1.0}$ 의 조성을 가질 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 1-3으로 표시될 수 있다:
- [0066] [화학식 1-3]

- [0067]  $Mo_{12} P_c V_d Cu_e Sb_h Cs_i O_g$
- [0068] 상기 화학식 1-3에서,
- [0069] Mo는 몰리브덴이고, P는 인이고, V는 바나듐이고, Cu는 구리이고, Sb는 안티몬이고, Cs는 세슘이고,
- [0070] b, c, d, e 및 g는 각 원소의 원자 비율로서,
- [0071] c는 1 내지 1.5 이고, d는 0.5 내지 1.5 이고, e는 0.01 내지 1 이고, g는 상기 각 원소의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이고, h는 0.01 내지 0.5 이고, i는 1 내지 1.5이다.
- [0072] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1-3으로 표시되는 금속 산화물 촉매는 산소를 제외하고  $P_{1.3} Mo_{12} V_{1.0} Cu_{0.5} Sb_{0.3} Cs_{1.2}$ 의 조성을 가질 수 있다.
- [0074] 상기 금속 산화물 촉매의 조성은 ICP-mass 분석을 통해 확인할 수 있다. 일례로, Agilent 7500 및 microwave 시료 전처리 장치를 사용하여 샘플 제조 후 원소분석을 통해 촉매의 조성을 확인할 수 있다.
- [0076] 상기 금속 산화물 촉매의 형성에 사용되는 원료 화합물에는 특별한 제한이 없으며, 상기 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 탄산염, 염화물, 유산염, 수산화물, 유기산염, 산화물, 또는 이들의 혼합물을 조합하여 적용될 수 있다.
- [0078] 상기 금속 산화물 촉매는, 상기 원료 화합물을 물에 용해 또는 분산시킨 현탁액을 준비하는 단계; 상기 현탁액을 건조하여 고형물을 얻는 단계; 상기 고형물을 적절한 형상으로 성형하는 단계; 및 상기 성형된 고형물을 소성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0079] 그리고, 상기 금속 산화물 촉매는 불활성 담체에 지지시켜 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 불활성 담체는  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ , CaO, ZnO, BaO,  $ThO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-MgO$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-V_2O_5$ ,  $SiO_2-Cr_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2-MgO$ , 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다. 상기 불활성 담체를 사용할 경우에는, 상기 건조 단계를 수행하기 전에 상기 현탁액을 불활성 담체와 접촉시켜 담지시키는 단계가 추가로 수행될 수 있다.
- [0080] 상기 금속 산화물 촉매의 형상에 대해서는 특별한 제한이 없고, 구형, 실린더형, 중공형, 링형, 부정형 등이 적용될 수 있다.
- [0081] 상기 금속 산화물 촉매의 크기는, 실린더형의 경우 촉매의 길이(L)와 외경(D)의 비(L/D)가 0.5 내지 1.3인 것이 바람직하고; 실린더형 및 구형의 경우 촉매의 외경(D)은 3 내지 10 mm인 것이 바람직하다.
- [0083] 한편, 본 발명의 금속 산화물 촉매는 반응기에 충전되어 사용될 수 있다. 상기 반응기는 특별한 제한은 없으나, 그 단면의 형상이 원형인 통상적인 것이 이용될 수 있다. 상기 반응기의 내경과 길이는 촉매 및 불활성 물질을 충전할 수 있고 적절한 반응 효율을 발현할 수 있는 범위 내에서 결정될 수 있다. 바람직하게는, 상기 반응기는 15 mm 내지 100 mm의 내경 및 0.1 m 내지 10 m의 길이를 가질 수 있다.
- [0085] **(메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법**
- [0086] 본 발명의 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법은, (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 동시에 제조하는 방법으로, 상술한 금속 산화물 촉매의 존재 하에, (메트)아크롤레인, 분자상 산소 함유 가스, 메탄올을 반응시켜 수득한다.
- [0087] 상기 분자상 산소 함유 가스는 산소( $O_2$ )를 포함하는 기체 조성물을 의미한다. 본 발명에 있어서 분자상 산소 함유 가스는 (메트)아크롤레인을 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트로 산화하기 위해 사용되며, 메탄올은 메틸메타크릴레이트에 메톡시 치환기 도입을 위한 반응물로 사용된다. 특히 상기 제조 방법은 (메트)아크롤레인과 메탄올을 직접 반응시켜 메틸메타크릴레이트를 생성한다.
- [0089] 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트 제조 시, 전체 반응물을 기준으로, (메트)아크롤레인은 3 내지 5 mol%, 메탄올은 5 내지 15 mol%, 분자상 산소( $O_2$ )는 6 내지 15 mol%, 질소( $N_2$ )는 55 내지 77 mol%, 수증기( $H_2O$ )는 5 내지 10 mol%가 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트 제조 시, (메트)아크롤레인의 공간속도는 300 내지 900  $hr^{-1}$ 일 수

있다.

- [0093] 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트 제조 시, 반응 온도는 250 내지 310 °C일 수 있다.
- [0095] 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트 제조 시, 반응 압력은 반응 압력은 0.1 내지 3 kg/cm<sup>2</sup>일 수 있다.
- [0097] 바람직하게는, (메트)아크롤레인(m1)과 분자상 산소 함유 가스 중 산소(m2)의 몰비(m2/m1)는 2 내지 100일 수 있다. 바람직하게는 상기 (메트)아크롤레인과 분자상 산소 함유 가스 중 산소의 몰비(m2/m1)는 2 내지 50, 2 내지 30, 2 내지 10, 또는 2 내지 7일 수 있다. 상기 (메트)아크롤레인과 분자상 산소 함유 가스 중 산소의 몰비(m2/m1)가 2 미만인 경우, 촉매활성이 떨어지고, 상기 (메트)아크롤레인과 분자상 산소 함유 가스 중 산소의 몰비(m2/m1)가 100을 초과하는 경우, 반응기 내의 운전 상태가 폭발범위로 접근하여 공정안전을 유지할 수 없다.
- [0099] 바람직하게는, (메트)아크롤레인(m1)과 메탄올(m3)의 몰비(m3/m1)는 1 내지 100일 수 있다. 바람직하게는 상기 (메트)아크롤레인과 메탄올의 몰비(m3/m1)는 1 내지 50, 1 내지 30, 1 내지 10, 또는 1 내지 7일 수 있다. 상기 (메트)아크롤레인과 메탄올의 몰비(m3/m1)가 1 미만인 경우, 메틸메타아크릴레이트 생산성이 저하되고, (메트)아크롤레인과 메탄올의 몰비(m3/m1)가 100을 초과하는 경우, 과량의 메탄올로 인하여 공정운전이 불안정해진다.
- [0101] 상기 제조 방법에 따른 (메트)아크롤레인의 전환율 및 제조되는 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 수율은 하기 식 1 내지 식 3으로 계산될 수 있다.
- [0102] [식 1]
- [0103] (메트)아크롤레인의 전환율(%) = [(반응된 (메트)아크롤레인의 몰수)/(공급된 (메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100
- [0105] [식 2]
- [0106] (메트)아크릴산의 수율(%) = [(생성된 (메트)아크릴산의 몰수)/(공급된 (메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100
- [0108] [식 3]
- [0109] 메틸메타크릴레이트의 수율(%) = [(생성된 메틸메타크릴레이트의 몰수)/(공급된 (메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100
- [0111] 상기 식 1 내지 식 3에서 각 기체의 몰수는 Gas Chromatography로 측정할 수 있다. 일례로, 상기 Gas Chromatography는 Agilent 6890 Gas Chromatography System으로 분석하여 측정할 수 있으며, 구체적으로 Bench pilot에서 흐르는 반응가스를 자동 valve system을 통해서 칼럼으로 공급하고 FID: H-1000 capillary, TCD Porapak-Q, MS-5A 컬럼으로 분석할 수 있다.
- [0113] 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 상기 (메트)아크릴산의 수율은 30 내지 60 %, 30 내지 50 %, 30 내지 40 %, 또는 30 내지 37 %일 수 있다.
- [0115] 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 상기 메틸메타크릴레이트의 수율은 30 내지 60 %, 30 내지 50 %, 30 내지 45 %, 또는 35 내지 45 %일 수 있다.
- [0117] 바람직하게는, 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 상기 (메트)아크릴산의 수율은 30 내지 60 %, 30 내지 50 %, 30 내지 40 %, 또는 30 내지 37 %이고, 상기 메틸메타크릴레이트의 수율은 30 내지 60 %, 30 내지 50 %, 30 내지 45 %, 또는 35 내지 45 %일 수 있다.
- [0119] 한편, 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법은 특별한 제한 없이 공정에 적용될 수 있으며, 단독으로 진행될 수도 있고, 다른 공정의 일부로 적용될 수도 있다. 일례로, 이소부틸렌의 2 단계 부분 산화 반응 중 제2 단계에 적용될 수 있는데, 이 경우 상기 2 단계 부분 산화 반응 중 제1 단계의 생성물인 (메트)아크롤레인이 상기 제2 단계의 반응물로 사용될 수 있다. 즉, 상기 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법에 사용되는 (메트)아크롤레인은, 이소부틸렌을 포함하는 반응물을 상술한 금속 산화물 촉매의 존재 하에 분자상 산소 함유 가스와 기상 접촉 산화 반응시켜 수득한 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0121] 본 발명의 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 제조 방법은 메탄올을 (메트)아크롤레인의 산화에 직접 도입하여 촉매의 수명을 향상시키면서 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 동등한 수준의 수율로 수득할 수 있는 방법을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0123] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0125] **제조예 1: 촉매 1의 제조**
- [0126] 초순수 3000 mL에 암모늄과라몰리브데이트((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 500 g), 암모늄텅스테이트((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 6.2 g), 암모늄메타바나데이트 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 5.52 g) 및 질산세슘(CsNO<sub>3</sub>, 46.0 g)을 용해하여 제1 반응액을 제조하였다.
- [0127] 한편, 초순수 300 mL에 85 중량% 인산 수용액(32.65 g) 및 질산구리 (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 11.40 g)을 용해하여 제2 반응액을 제조하였다.
- [0128] 제1 반응액과 제2 반응액을 혼합하여 교반하면서 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.84 g)을 첨가하였다. 이렇게 얻어지는 혼합 반응액을 계속 교반하면서 95 °C까지 승온시키고 이 온도에서 3 시간 유지한 후 자연 냉각시켰다.
- [0129] 상기 촉매 전구체를 포함한 슬러리를 120°C에서 15 시간 건조시킨 후 이를 분쇄하였다. 건조 분쇄물에 성형 첨가제로서 폴리메타크릴레이트(PMMA; 평균입경 40 μm 이하) 분체(powder)를 건조 분쇄물 100 중량부에 대해 10 중량부로 첨가, 혼합한 후 구형 담체에 피복하였다. 성형된 재료를 공기 유통 하에서 380°C로 5 시간 소성하여 촉매 1을 제조하였다. 제조된 촉매는 Agilent 7500 및 microwave 시료 전처리 장치를 사용하여 샘플 제조 후 ICP 분석을 통해 조성을 확인하였으며, 산소를 제외한 촉매 1의 조성은 다음과 같다:
- [0130] P<sub>1.2</sub> Mo<sub>12</sub> W<sub>0.1</sub> V<sub>0.2</sub> Cu<sub>0.2</sub> Sb<sub>0.1</sub> Cs<sub>1.0</sub>
- [0132] **제조예 2: 촉매 2의 제조**
- [0133] 초순수 3000 mL에 삼산화몰리브데넘(MoO<sub>3</sub>, 500 g), 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26.05 g) 및 질산세슘(CsNO<sub>3</sub>, 20.8 g)을 용해하여 제1 반응액을 제조하였다.
- [0134] 한편, 초순수 300 mL에 85 중량% 인산 수용액(42.59 g) 및 구리카보네이트(CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>, 16 g)을 용해하여 제2 반응액을 제조하였다.
- [0135] 제1 반응액과 제2 반응액을 혼합하여 교반하면서 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.66 g)을 첨가하였다. 이렇게 얻어지는 혼합 반응액을 계속 교반하면서 100 °C까지 승온시키고 이 온도에서 3 시간 유지한 후 자연 냉각시켰다.
- [0136] 상기 촉매 전구체를 포함한 슬러리를 120°C에서 15 시간 건조시킨 후 이를 분쇄하였다. 건조 분쇄물에 성형 첨가제로서 폴리메타크릴레이트(PMMA; 평균입경 40 μm 이하) 분체(powder)를 건조 분쇄물 100 중량부에 대해 10 중량부로 첨가, 혼합한 후 구형 담체에 피복하였다. 성형된 재료를 공기 유통 하에서 380°C로 5 시간 소성하여 촉매 2를 제조하였다. 제조된 촉매는 Agilent 7500 및 microwave 시료 전처리 장치를 사용하여 샘플 제조 후 ICP 분석을 통해 조성을 확인하였으며, 산소를 제외한 촉매 2의 조성은 다음과 같다:
- [0137] P<sub>1.3</sub> Mo<sub>12</sub> V<sub>1.0</sub> Cu<sub>0.5</sub> Sb<sub>0.3</sub> Cs<sub>1.2</sub>
- [0139] **비교 제조예 1: 촉매 3의 제조**
- [0140] 초순수 3000 mL에 삼산화몰리브데넘(MoO<sub>3</sub>, 500 g), 세슘카보네이트(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 70.73 g) 및 85 중량% 인산 수용액(42.59 g)을 용해하였다. 반응액을 혼합하여 교반하면서 100 °C까지 승온시키고 이 온도에서 3 시간 유지한 후 자연 냉각시켰다.
- [0141] 상기 촉매 전구체를 포함한 슬러리를 120°C에서 15 시간 건조시킨 후 이를 분쇄하였다. 건조 분쇄물에 성형 첨가제로서 폴리메타크릴레이트(PMMA; 평균입경 40 μm 이하) 분체(powder)를 건조 분쇄물 100 중량부에 대해 10 중량부로 첨가, 혼합한 후 구형 담체에 피복하였다. 성형된 재료를 공기 유통 하에서 380°C로 5 시간 소성하여 촉매 2를 제조하였다. 제조된 촉매는 Agilent 7500 및 microwave 시료 전처리 장치를 사용하여 샘플 제조 후 ICP 분석을 통해 조성을 확인하였으며, 산소를 제외한 촉매 3의 조성은 다음과 같다:
- [0142] P<sub>1.3</sub> Mo<sub>12</sub> Cs<sub>1.5</sub>

[0144] **실시예 1**

[0145] 앞서 제조예 1에서 제조한 촉매 1을 고정층에 충전한 내경 16 mm, 길이 350 mm 스테인레스 반응기에 촉매를 300 mm 충전하여 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 제조하였다. 구체적으로 촉매를 고정층에 충전한 상기 반응기에 (메트)아크롤레인 3 mol%, 메탄올 9 mol%, 분자상 산소 7.08 mol%, 질소 71 mol%, 수증기 9.8 mol%를 공급하였다. 이 때 (메트)아크롤레인의 공간속도는 20 내지 30 hr<sup>-1</sup>이며, 반응가스 전체의 공간속도는 895 hr<sup>-1</sup>이다. 반응 온도는 270 내지 310 °C, 반응 압력은 0.3 kg/cm<sup>2</sup>으로 조절되었다.

[0147] **실시예 2**

[0148] 촉매 1 대신 제조예 2에서 제조한 촉매 2를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 제조하였다.

[0150] **비교예 1**

[0151] 촉매 1 대신 비교제조예 1에서 제조한 촉매 3을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 제조하였다.

[0153] **비교예 2**

[0154] 메탄올을 사용하지 않은 것을 제외하고 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 제조하였다

[0156] **실험예**

[0157] 상기 실시예 1, 2, 비교예 1 및 2에서 (메트)아크롤레인의 전환율 및 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 수율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 상기 전환율 및 수율은 하기 식 1 내지 식 3에 의해 계산되었으며, 각 기체의 몰수는 Agilent 6890 Gas Chromatography System으로 분석하여 측정하였다. 구체적으로, Bench pilot에서 흐르는 반응가스를 자동 valve system을 통해서 칼럼으로 공급하였고 FID: H-1000 capillary, TCD Poropak-Q, MS-5A 컬럼으로 분석하였다.

[0159] [식 1]

[0160] (메트)아크롤레인의 전환율(%) = [(반응된 (메트)아크롤레인의 몰수)/(공급된 (메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100

[0162] [식 2]

[0163] (메트)아크릴산의 수율(%) = [(생성된 (메트)아크릴산의 몰수)/(공급된(메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100

[0165] [식 3]

[0166] 메틸메타크릴레이트의 수율(%) = [(생성된 메틸메타크릴레이트의 몰수)/(공급된 (메트)아크롤레인의 몰수)] \* 100

**표 1**

[0168]

	촉매	MACR 전환율 (%)	MAA 수율 (%)	MMA 수율 (%)
실시예 1	P <sub>1.2</sub> Mo <sub>12</sub> W <sub>0.1</sub> V <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.2</sub> Sb <sub>0.1</sub> Cs <sub>1.0</sub>	88.14	30.5	40.34
실시예 2	P <sub>1.3</sub> Mo <sub>12</sub> V <sub>1.0</sub> Cu <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.3</sub> Cs <sub>1.2</sub>	87.06	37.84	38.15
비교예 1	P <sub>1.3</sub> Mo <sub>12</sub> Cs <sub>1.5</sub>	80.14	37.47	28.60
비교예 2	P <sub>1.2</sub> Mo <sub>12</sub> W <sub>0.1</sub> V <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.2</sub> Sb <sub>0.1</sub> Cs <sub>1.0</sub>	89.14	68.88	-

[0169] MACR: (메트)아크롤레인(methacrolein)

[0170] MAA: (메트)아크릴산(methacrylic acid)

[0171] MMA: 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate)

- [0173] 상기 표 1에서 Sb를 구성원소로 포함하는 촉매를 사용하는 본 발명의 실시예는 그렇지 않은 비교예 1에 비하여 (메트)아크롤레인의 전환율이 높은 것을 확인하였고, 각 실시예의 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트의 수율이 모두 30 %를 넘어 두 가지 생성물을 동등한 수준으로 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한, 비교예 2에서 반응물로 메탄올을 사용하지 않아 메틸메타크릴레이트가 제조되지 않는 것을 확인함으로써 (메트)아크릴산 및 메틸메타크릴레이트를 동시에 수득하기 위해서 메탄올이 필수적인 반응물임을 알 수 있었다.
- [0174] 한편, 메탄올을 반응물로 투입하지 않은 비교예 2에서는 메틸메타크릴레이트가 전혀 제조되지 않은 것에 비해, 실시예 1 및 2에서는 (메트)아크릴산과 동등한 수준의 메틸메타크릴레이트가 제조된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응기 내에서 재사용되는 미반응 (메트)아크롤레인이 줄어들었을 것임을 유추할 수 있고, 그 결과 촉매 활성의 저하가 방지되어 촉매 수명의 증가를 예상할 수 있다.