



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월20일

(11) 등록번호 10-2638806

(24) 등록일자 2024년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/09 (2006.01) C07C 45/75 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/48 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

C07C 67/39 (2006.01) C07C 67/58 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 51/09 (2013.01)

C07C 45/75 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7010571

(22) 출원일자(국제) 2016년09월09일

심사청구일자 2021년08월05일

(85) 번역문제출일자 2018년04월13일

(65) 공개번호 10-2018-0052741

(43) 공개일자 2018년05월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/071241

(87) 국제공개번호 WO 2017/046001

국제공개일자 2017년03월23일

(30) 우선권주장

15185441.1 2015년09월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140027306 A

WO2014170223 A1

(73) 특허권자

뮌 게엠베하

독일 64295 다름슈타트 도이체-텔레콤-알레 9

(72) 발명자

크릴 슈테펜

독일 64367 뮐탈 임 알레르츠그룬트 8

그림핑 마티아스

독일 64295 다름슈타트 폴페르헤우저백 11아

리긴 알렉산더

독일 64347 그리스하임 빌헬미넨슈트라췌 1

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이경철

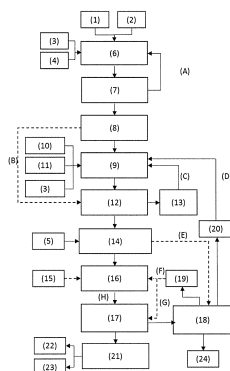
(54) 발명의 명칭 메타크롤레인-기반 알킬 메타크릴레이트로부터의 메타크릴산의 합성

(57) 요약

본 발명은 제 2 방법 단계에서 산화적으로 에스테르화되는, 메타크롤레인을 기반으로 하는, 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 및 메타크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 메타크롤레인은 원칙적으로 C₂ 및 C₄ 단위로부터 수득 가능하다. 발명의 방법은 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산이 단순한 방식으로, 높은 수

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



을 및 높은 순도로, 혼합물로 또는 단리된 생성물 스트림으로 수득될 수 있다는 이점을 갖는다. 특히, 본 발명의 방법은 특히 목적하는 메타크릴산 및 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 생성물의 비가 넓은 범위 내에서 자유롭게 조정될 수 있고, 화학 공학적 수단 및 조작 파라미터에 의해 변화될 수 있다는 큰 이점을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C07C 47/22 (2013.01)

C07C 51/44 (2013.01)

C07C 51/48 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

C07C 67/39 (2013.01)

C07C 67/58 (2013.01)

C07C 69/54 (2013.01)

B01J 2219/0059 (2013.01)

Y02P 20/582 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 조작 단계를 갖는 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법:

- a) 반응기 I 에서 메타크롤레인을 합성하는 단계,
- b) 반응기 II 에서 메타크롤레인을 알콜 및 산소로 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하는 단계, 및
- e) 반응기 III 에서 알킬 메타크릴레이트의 적어도 일부와 물을 반응시켜 메타크릴산을 수득하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기 조작 단계를 갖는 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법:

- a) 반응기 I 에서 메타크롤레인을 합성하는 단계,
- b) 반응기 II 에서 메타크롤레인을 알콜 및 산소로 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하는 단계,
- c) 과량의 메타크롤레인을 제거하고, 알콜을 적어도 부분적으로 제거한 후, 임의로 산으로 처리하고, 임의로 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물을 상 분리하는 단계,
- d) 추출 I 에서 물을 공급하여 알킬 메타크릴레이트- 및 임의로 메타크릴산-함유 조성물을 수성 상으로부터 유기 상으로 분리하는 단계,
- e) 반응기 III 에서 알킬 메타크릴레이트의 적어도 일부와 물을 반응시켜 메타크릴산을 수득하는 단계,
- f) 조작 단계 e) 로부터의 메타크릴산 및 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 조성물을 추출 I 로 이송하는 단계, 및
- g) 임의로 분리 단계 M 에서 메타크릴산을 알킬 메타크릴레이트로부터 분리하는 단계.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조작 단계 b) 에서 형성된 반응의 물이 조작 단계 b) 와 e) 사이에서 알킬 메타크릴레이트로부터 분리되고, 조작 단계 e) 의 가수분해를 위해 반응기 III 에 완전히 또는 부분적으로 다시 공급되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조작 단계 e) 에서 형성된 알콜이 완전히 또는 부분적으로 제거되고, 조작 단계 b) 의 산화적 에스테르화를 위해 반응기 II 에 완전히 또는 부분적으로 다시 공급되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 조작 단계 c) 로부터의 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물이 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III 으로 이송되고, 조작 단계 e) 후에, 조작 단계 f), d) 및 g) 가 잇따라 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 조작 단계 c) 로부터의 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물이 조작 단계 d) 의 수행을 위해 추출 I 로 이송되며, 조작 단계 d) 로부터의 유기 상이 이후 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III 으로의 서브스트림에 공급되고 조작 단계 g) 의 수행을 위해 분리 단계 M 으로의 또 다른 서브스트림에 공급되는 것을 특

징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 조작 단계 c) 로부터의 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물이 조작 단계 d) 의 수행을 위해 추출 I 로 이송되고, 조작 단계 d) 로부터의 유기 상이 이후 조작 단계 g) 의 수행을 위해 분리 단계 M 으로 보내지는 (이 경우 분리 단계 M 으로부터의 알킬 메타크릴레이트 상의 서브스트림은 이후 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III 에 공급됨) 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 조작 단계 d) 로부터의 수성 상이 물, 알콜 및 폐기물 스트림으로 분리되며, 물은 반응기 III 에 완전히 또는 부분적으로 공급되고, 알콜은 반응기 II 에 완전히 또는 부분적으로 공급되고, 폐기물 스트림은 폐기 수단에 공급되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 메타크롤레인이 조작 단계 a) 에서 만니히 축합을 통해 프로피온알데하이드 및 포름알데하이드로부터 제조되고, 조작 단계 c) 에서 제거된 메타크롤레인 및 알콜이 반응기 II 로 재순환되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서, 조작 단계 g) 의 분리 단계 M 이 적어도 하나의 증류인 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응기 III 에서의 조작 단계 e) 의 반응이 제올라이트, 이온 교환 수지 및 아몰퍼스 산 촉매의 군에서 선택되는 불균일 촉매의 존재하에, 50 내지 200℃ 의 온도에서, 및 1.1 내지 10 bar 의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응기 III 에서의 조작 단계 e) 의 반응이 미네랄 및/또는 유기 산의 군으로부터 선택되는 균일 촉매의 존재하에, 50 내지 200℃ 의 온도에서, 및 1.1 내지 10 bar 의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 알콜이 메탄올이고, 알킬 메타크릴레이트가 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 인, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 순수한 알킬 메타크릴레이트를 수득하기 위한 반응기 III 으로의 각 스트림의 도입 전에, 워크업으로의 이송을 위해 서브스트림을 배출시키거나, 또는 전체 스트림을 워크업으로의 반응기 III 의 업스트림으로 적어도 일시적으로 우회하는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단리된 메타크릴산 및 단리된 알킬 메타크릴레이트의 총합에 대한 단리된 메타크릴산의 몰비가 0.02 내지 1 이 되게 조작되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 16

알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조를 위한 플랜트로서, 적어도 하기를 갖는 것을 특징으로 하는

플랜트:

- a) 메타크롤레인의 합성을 위한 반응기 I,
- b) 알콜 및 산소의 존재하에 메타크롤레인을 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하기 위한 반응기 II,
- c) 반응기 II로부터의 반응기 아웃풋을 증류하고, 임의로 산으로 처리하고, 임의로 알킬 메타크릴레이트-함유 상을 증류로부터 후속 상 분리하기 위한 증류 칼럼,
- d) 물을 공급하여 알킬 메타크릴레이트- 및 임의로 메타크릴산-함유 조성물을 유기 상 및 수성 상으로 분리하기 위한 추출 I,
- e) 알킬 메타크릴레이트의 메타크릴산으로의 부분적인 가수분해를 위한 반응기 III,
- f) 추출 I 로 바로 또는 우회하여 이어지는 반응기 III 으로부터의 파이프라인, 및
- g) 알킬 메타크릴레이트를 메타크릴산으로부터 분리하기 위한 적어도 하나의 증류 칼럼.

청구항 17

제 11 항에 있어서, 반응기 III 에서의 조작 단계 e) 의 반응이 양이온성 이온 교환 수지의 존재하에, 90 내지 120℃ 의 온도에서, 및 1.5 내지 6 bar 의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서, 반응기 III 에서의 조작 단계 e) 의 반응이 황산, 메탄설폰산 및 톨루엔설폰산의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 균일 촉매의 존재하에, 90 내지 170℃ 의 온도에서, 및 1.5 내지 6 bar 의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화적으로 에스테르화되어 알킬 메타크릴레이트를 생성하는, 메타크롤레인을 기반으로 하는, 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 및 메타크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 메타크롤레인은 원칙적으로 C₂ 및 C₄ 단위로부터 수득 가능하다. 본 발명의 방법은 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산이 단순한 방식으로, 높은 수율 및 높은 순도로, 혼합물로 또는 단리된 생성물 스트림으로 수득될 수 있다는 이점을 갖는다. 특히, 본 발명의 방법은 특히 목적하는 메타크릴산 및 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 생성물의 비가 넓은 범위 내에서 자유롭게 조정될 수 있고, 화학 공학적 수단 및 조작 파라미터에 의해 변화될 수 있다는 큰 이점을 갖는다.

배경 기술

- [0002] 선행 기술은 다수의 메타크릴산 제조 방법을 개시한다.
- [0003] 표준 절차는 탄화수소 기체, 예를 들어 부틸렌의 제어된 산화를 포함한다. 이러한 방법의 단점은 전반적으로 봤을 때 그에 의해 수득되는 비교적 낮은 수율이다.
- [0004] 또한, 메타크릴산은 메타크릴아미드와 물의 반응에 의해 수득될 수 있다. 이 방법은 US 7,253,307 에 더 상세히 기재되어 있다. 이 공보에 따르면, 메타크릴아미드와 물의 반응은 교반 탱크 반응기 또는 튜브 반응기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응은 3.65 내지 7.70 bar 범위의 압력 및 50 내지 210℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0005] US 7,253,307 에 기재되어 있는 메타크릴산의 제조 방법은 이미 높은 순도와 함께 우수한 수율을 이끌어 냈다. 그러나, 메타크릴산은 많은 중요한 제품에 대하여 출발 물질의 역할을 하는 화학 산업에서 중요한 생성물이다. 따라서, 낮은 제조 비용과 함께 최대 수율 및 특히 높은 순도는 이러한 제조 방법의 경제적인 성공에 필수적이다. 수율에 관한 비교적 작은 개선조차도, 플랜트의 온스트림(onstream) 시간 또는 유사한 방법 특성은 폐기물 부피 및 제조 비용에 관하여 중요한 진전을 이끈다. 메타크릴아미드 그 자체는 전형적으로 매우 과량의 황산 존재하에 시안화수소 및 아세톤을 기반으로 하는 아세톤 시아노하이드린 (줄여서 ACH) 설포 방

법으로 제조된다. 방법은 다량의 폐기물 황산과 유기적으로 오염된 암모늄 하이드로젠설페이트 용액을 생성한다. 이들은 황산을 수득하기 위해 막대한 에너지를 소비해야만 워크업될 수 있다.

- [0006] 마찬가지로, α -하이드록시이소부티르산 (HIBA) 이 메타크릴산의 제조에 대하여 출발 물질의 역할을 할 수 있다. 액체 상에서 2-하이드록시이소부티르산 (HIBA) 으로부터 진행되는 각종 메타크릴산 유도체, 특히 메타크릴산 및 메타크릴산 에스테르의 제조 방법으로서, HIBA 의 메타크릴산으로의 전환이 고비등(high-boiling) 에스테르 (예를 들어, 디메틸 프탈레이트) 및 시클릭 무수물 (예를 들어, 프탈산 무수물) 의 존재하에 180-320℃ 의 높은 온도에서 용해된 염기성 촉매의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법이 예를 들어 US 3,487,101 에 기재되어 있다. 이 특허에 따르면, 90% 초과와 HIBA 전환율, 약 98% 의 MAA 선택성이 달성된다. 반응 조건 하의 액체 촉매 용액의 장기간 안정성, 특히 사용되는 무수물의 안정성에 관해서는 언급되지 않았다.
- [0007] RU 89631 은 액체 상에서 물을 제거하여 HIBA 로부터 진행되는 메타크릴산의 제조 방법으로서, 촉매의 부재 하에 200℃-240℃ 의 높은 온도에서 압력 하에 HIBA 의 수용액 (물 중 62 중량% 이하의 HIBA) 을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.
- [0008] 또한, 기본 원료 물질로 프로펜을 사용하여 이소부티르산을 수득하는 하이드로카르보닐화 및 탈수소 산화 단계를 통해 중간 정도의 수율로 메타크릴산에 도달하는 것에 대한 집중적인 연구가 이루어졌다. 이는 프로펜과 일산화탄소, 플루오르화수소산 또는 진한 황산의 반응이며, 물의 존재하에서 중간체의 후속 가수분해를 포함한다. 이 방법은 제조에 사용되지 않는다.
- [0009] 또 다른 공지되어 있는 방법은 기본 원료 물질로 에틸렌 및 C-1 단위, 예컨대 일산화탄소로부터 진행되는 산업 방법에서 수득가능한 프로판알을 사용하는 것이다. 이러한 방법에서, 제자리 형성된 β -하이드록시카르보닐 화합물을 탈수시켜 해당하는 α, β -불포화 화합물, 메타크롤레인을 수득하여, 포름알데하이드와의 알돌화 반응으로 수행된다.
- [0010] 메타크릴산 및 이들의 에스테르의 표준 제조 방법에 대한 개관은 문헌, 예를 들어 Weissmehl, Arpe "Industrielle organische Chemie" [Industrial Organic Chemistry], VCH, Weinheim 1994, 4th edition, p. 305 ff, 또는 Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, vol. 15, page 357 에서 찾을 수 있다.
- [0011] EP 0 487 853 은 아세톤 시아노하이드린 (ACH) 으로부터 진행되는 메타크릴산의 제조로서, 제 1 단계에서, ACH 가 불균일 가수분해 촉매의 존재하에 적당한 온도에서 물과 반응되고, 제 2 단계에서, α -하이드록시이소부티르아미드가 메틸 포르메이트 또는 메탄올/일산화탄소와 반응되어 포름아미드 및 메틸 하이드록시이소부티레이트 (MHIB) 를 형성하고, 제 3 단계에서, MHIB 가 불균일 이온 교환체의 존재하에 물로 가수분해되어 HIBA 를 생성하고, 제 4 단계에서, HIBA 가 가용성 알칼리 금속 염의 존재하에 높은 온도에서 액체 상에서 반응하게 하여 탈수되는 것을 특징으로 하는 제조를 기재한다. HIBA 로부터의 메타크릴산 제조는 약 99% 의 높은 전환율에서 다소 정량적인 선택성으로 기재된다. 필요로 하는 다수의 반응 단계, 및 개별 중간체의 중간 분리의 필요성, 특히 또한 증압에서의 개별 조작 단계의 수행이 방법을 복잡하게 만들어 궁극적으로 비경제적이게 한다. 또한, 포름아미드가 반드시 사용되는데, 이 화합물은 많은 경우에 값비싼 방식으로 폐기되어야 하는 원치 않는 부산물로 간주되어야 하는 것이다. 다른 변형에서, 포름아미드가 HCN 을 제조하는 데 사용될 수 있다. 궁극적으로, 그러나, 값비싸고 불편한 순환 스트림이 여전히 존재하는 다단계 반응의 단점은 높은 에너지 소비 및 특히 높은 특정 증기 소비를 유발한다.
- [0012] 마지막으로, EP 2 714 640 은 메타크릴산이 ACH-기반 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 의 가수분해에 의해 수득되는 방법을 개시한다. 이 방법은 먼저 ACH 를 메타크릴아미드로 전환한 다음 메타크릴아미드를 메탄올에 의해 에스테르화하여 MMA 를 수득하는 것을 포함한다. 따라서, 다른 방법들과는 달리, 이 MMA 제조 방법에서는 중간체 형태의 메타크릴산을 배출하는 방법이 없다. 또한, 공급되는 물은 가열되어야 한다. 이는 물의 높은 열 용량 및 관련 에너지 투입으로 인해 특히 에너지 관점에서 불리하다.
- [0013] 그러나, 이러한 가수분해는 이 특정 ACH 방법에 대해서만 알려져 있다. 그러나, 이제 마찬가지로 부산물로서 메타크릴산을 갖지 않는 MMA 의 제조를 위한 더 효율적인 대안이 존재한다. 예를 들어, WO 2014/170223 은 프로피온알데하이드가 제 1 단계에서 C₂ 분획으로부터 수득되고, 프로피온알데하이드가 제 2 단계에서 포름알데하이드와 반응되어 메타크롤레인 (MAL) 을 생성하는 매우 효율적인 방법을 기재한다. 이 MAL 은 그 다음 특정 금속 또는 금속 옥사이드 촉매 및 메탄올의 존재하에 산화적으로 에스테르화되어 MMA 를 생성할 수 있다.

모든 다른 방법들과 비교하여, 이 방법은 특히 높은 수율 및 특히 우수한 선택성을 특징으로 한다. 그러나, 이 방법은 마찬가지로 메타크릴산이 수득된다고 하더라도 부산물로 매우 적은 정도로만 수득된다는 단점을 갖는다.

[0014] 이 MMA 제조에 대하여 EP 2 714 640 에 공지되어 있는 가수분해 방법의 적용은 알려져 있지 않은데, 특히 이 가수분해 방법이 이 방법에서 특별히 생성되는 부산물과 함께 MMA 를 포함하는 중간체 혼합물의 사용이 아니라 정제된 MMA 의 사용을 기재하고 있기 때문이다.

[0015] 이와 관련하여 또 다른 중요한 요인은 사용되는 기술 및 원료 물질 단위에 따라 각 경우에 기타 문제가 되는 부산물이 형성되어, MMA 가 ACH 설포 방법으로부터 제조되는지, 또는 예를 들어 WO 2014/170223 에 기재되어 있는 바와 같은 C-2 원료 물질 (에틸렌) 을 기반으로 하여 제조되는지에 따라 큰 차이점을 만든다는 것이다.

[0016] EP 2 714 640 에 기재되어 있는 메타크릴산 (MAA) 으로의 MMA 가수분해를 메타크롤레인으로부터 진행되는 MMA 제조 방법에 단순히 통합시키는 것은 많은 추가적인 분리 단계가 혼입되어야 하는 것을 의미할 것이며, 이는 결과적으로 높은 추가적인 자본 비용을 야기할 것이고, 두 방법 사이에 전반적인 시너지 효과를 발생시키지 않을 것이다.

[0017] 이는 실행하기가 쉽지 않은데, WO 2014/170223 에 따른 C₂-기반 MMA 가 특히 워크업 단계에서 높은 수율 및 선택성과 관련하여 고려되어야 하는 완전히 상이한 부산물 스펙트럼을 갖기 때문이다. 따라서, WO 2014/170223 에 따라 제조된 MMA 는 정제에도 불구하고 황색을 띄는 경향이 있을 수 있는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 이 미정제 MMA 는 특히 메타크릴산, 1,1-디메톡시이소부텐 또는 MAL 및 2량체성 MAL 의 마이클 생성물, 및 이들의 산화적 에스테르화로부터의 전환 생성물, 예를 들어 해당하는 산 및 메틸 에스테르를 비교적 높은 농도로 함유한다. 따라서, 특히 2량체성 MAL 은 MMA 에서 관련된 양의 메틸 에스테르 및/또는 산을 생성한다. 이러한 원치 않는 부산물을 회피하고자 하면, 가수분해 전에 MMA 를 정제할 필요가 있다. 이는 주로 증류에 의해 수행된다. 그러나, 이는 마찬가지로 산화적 에스테르화의 부산물로 수득된 메타크릴산을 제거하므로 수율이 손실된다.

[0018] 마지막으로, EP 0 092 097 은 메타크롤레인 (MAL) 중간체를 통해 수행되는 C₂-기반 방법을 개시한다. 여기에서, 메타크릴산은 MAL 합성 후에 기체 상 단계에서 바로 생성되며, 임의로 배출, 워크업 및 분리될 수 있다. 이 방법의 실제 목적은 제 3 단계에서 메탄올과의 에스테르화에 의해 MMA 를 수득하는 것이다. 따라서, 이 방법은 메타크릴산과 함께 MMA 를 제조하는데 적합하지만, 달성 가능한 수율은 기체 상에서 MAL 에서 MAA 로의 불충분한 단계에 의해 제한되며, 이는 방법의 경제적 실행 가능성에 전반적인 역효과를 미친다. 원료 물질 단위의 관점에서 효율적인 이 방법의 특별한 단점은 헤테로폴리산 하의 기체 상에서의 후속 전환이다. 이 경우, MAL 의 부분적인 전환만 달성되며, 특허 문헌에 따른 수율은 80% 내지 85% 이하의 메타크릴산이다. 기체 상에서조차도, 2량체성 메타크롤레인 및 펜텐알과 같은 프로피온알데하이드로부터의 MAL 제조의 부산물의 존재는 부작용을 초래하므로, 이들 부산물은 엄격하게 제한되어야 한다.

[0019] 특히 가수분해에 대한 상세히 기재한 많은 방법들은 추가적으로 물이 시스템에 도입되어야 한다는 단점을 갖는다. 그러나, 물은 첨가 전에 또는 반응기에서 반응 온도까지 가열되어야 한다.

[0020] 요약하면, 예를 들어 출발 단위 및 원료 물질로서 메타크롤레인을 기반으로 하여 MMA 와 함께 메타크릴산을 제조하고, 동시에 특히 가치 있는 두 물질의 생성물 비가 넓은 범위 내에 있으며, 동시에 우수한 전체 수율 및 궁극적으로 최적의 경제적 실행 가능성으로 제조하기 위한 경제적으로 실행 가능하고 기술적으로 명백하거나 기술적으로 간단한 해결책이 현재까지 없다는 것이 강조되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 따라서, 본 발명에 의해 다루어지는 문제는 C₂ 단위로부터 진행되는 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 및 동시에 메타크릴산을 제조하기 위한 신규한 효율적이고 경제적으로 매력적인 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 더 특히, 메타크릴산 및 MMA 에 대한 변화하는 시장 요건 및 시장 요구를 고려하고, 이 목적을 위해, 가치 있는 두 생성물이 적절한 화학 공학 파라미터의 선택을 통해 사실상 자유롭게 선택가능한 범위로 제공될 수 있는 방법이 제공되어야 한다.

- [0023] 뿐만 아니라, 신규한 방법은 더 적은 에너지를 소비하고, 메타크릴산 또는 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA 의 보다 높은 전체 수율을 가능하게 한다.
- [0024] 또한, 본 방법에 의해 제조된 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산은 낮은 색수(colour number)를 가져야 한다.
- [0025] 본 발명에 의해 다루어지는 특정 문제는 언급한 다른 방법들의 단점을 회피하는 것이었으며; 더 특히, 생성물에서 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 비가 방법 체제 및 조작 파라미터를 통해 제어 가능해야 한다.
- [0026] 다른 문제는 추가적인 물이 시스템에 첨가될 필요가 없는, MMA 의 가수분해에 의한 메타크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이었다.
- [0027] 명시적으로 언급되지 않은 다른 문제들은 상세한 설명 또는 청구 범위로부터 명백해질 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0028] 이러한 문제는 하기 조작 단계를 갖는 신규한 메타크릴산 제조 방법의 제공에 의해 해결된다:
- [0029] a) 반응기 I 에서 메타크롤레인을 합성하는 단계,
- [0030] b) 반응기 II 에서 메타크롤레인을 알콜 및 산소로 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하는 단계, 및
- [0031] e) 반응기 III 에서 알킬 메타크릴레이트의 적어도 일부와 물을 반응시켜 메타크릴산을 수득하는 단계.
- [0032] 본 발명에 따라 특히 바람직한 것은 더 상세히 하기 조작 단계를 갖는 방법이다:
- [0033] a) 반응기 I 에서 메타크롤레인을 합성하는 단계,
- [0034] b) 반응기 II 에서 메타크롤레인을 알콜 및 산소로 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하는 단계,
- [0035] c) 과량의 메타크롤레인을 제거하고, 알콜을 적어도 부분적으로 제거한 후, 임의로 산으로 처리하고, 임의로 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물을 상 분리하는 단계,
- [0036] d) 추출 I 에서 물을 공급하여 알킬 메타크릴레이트- 및 임의로 메타크릴산-함유 조성물을 수성 상으로부터 유기 상으로 분리하는 단계,
- [0037] e) 반응기 III 에서 알킬 메타크릴레이트의 적어도 일부와 물을 반응시켜 메타크릴산을 수득하는 단계,
- [0038] f) 조작 단계 e) 로부터의 메타크릴산 및 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 조성물을 조작 단계 d) 의 추출 I 로 이송하는 단계, 및
- [0039] g) 임의로 분리 단계 M 에서 메타크릴산을 알킬 메타크릴레이트로부터 분리하는 단계.
- [0040] 본 발명의 방법은 메타크롤레인 및 이 메타크롤레인의 후속 산화적 에스테르화를 기반으로 하는 모든 방법에 적용될 수 있다. 메타크롤레인은 C_2 또는 C_4 단위로 제조될 수 있다. 더 특히, 본 발명의 방법은 메타크롤레인을 제조하기 위한 C_2 -기반 방법과 알킬 메타크릴레이트를 수득하기 위한 후속 산화적 에스테르화의 조합에 적용될 수 있다. 이는 특히 DE 3 213 681, US 4,408,079, CN 1 038 461 04 및 출원 레퍼런스 14185345.7 을 갖는 유럽 특허 출원에 기재되어 있는 방법과 관련이 있다.
- [0041] 본 발명의 특정 양태는 전체 방법 내의 물 흐름을 특히 에너지-절약 방식으로 구성하고, 서로 방해하지 않게 개별 조작 단계에서의 부산물 형성을 조정할 수 있는 가능성이다. 따라서, 물은 다양한 단계에서 방법에 공급된다. 이는 첫째로 물이 예를 들어 포름알데하이드 (1), 염기 (3) 및/또는 산 (4) 과 함께 반응기 I (6) 에 공급되는 단계 a) 와 관련이 있다. 단리 (8) 후 메타크롤레인 생성물 아웃풋 중 정확한 물 함량 (부산물 형성에 대하여 관련 있음) 은 추가의 방법 및 단리 파라미터, 예컨대 온도, 압력, 촉매 농도 또는 체류 시간에 따라 영향을 받을 수 있으며, 이 방법 단계에 대하여 공지되어 있는 선행 기술을 기반으로 당업자에 의해 최적화될 수 있다.
- [0042] 최적의 방법 파라미터로 제조된 메타크롤레인은 예를 들어 레퍼런스 번호 14185345.7 을 갖는 유럽 특허 출원에 기재되어 있는 바와 같이 바로 또는 (12) 를 통해 반응기 II (9) 로 도입되며, 여기서 물 함량은 단지 반응에서 형성되는 물로 인해 증가한다. 게다가, 또한 첨가된 염기 및 가능하게는 첨가된 알콜에 의한 추가의 물 함

량이 보충될 수 있다. 특히 이 단계에서, 정확한 물 함량이 기록되어야 하는데, 여기서 부산물의 형성이 매우 특히 물 함량에 따라 다를 수 있기 때문이다. 후속적으로 산 (14)의 바람직한 첨가로 인해 물이 추가로 첨가될 수 있다.

[0043] 본 발명의 동등하게 바람직한 변형에서, 조작 단계 e)에서 형성된 알콜은 완전히 또는 부분적으로 제거되고, 조작 단계 b)의 산화적 에스테르화를 위해 반응기 II에 완전히 또는 부분적으로 다시 공급된다.

[0044] 이 경우, 반응 혼합물로부터의 물의 제거는 먼저 조작 단계 c), 예를 들어 임의의 상 분리, 및 조작 단계 d), 추출 I (17)에서, 존재하는 알콜과 함께 수행된다. 바람직하게는, 이 혼합물은 추가 칼럼 (18)에서 알콜 (20)과 물 (19)로 분리된다. 압력에 따라, 이 물은 여전히 약 100°C의 온도를 가지며, 제일 먼저, 칼럼 바닥과 함께 폐기된다. 바람직하게는, 그러나 (여기에 본 발명의 추가 이점이 있음), 이 물 (19)은 조작 단계 e)에서 반응기 III에 완전히 또는 부분적으로 공급된다. 이는 외부에서 공급되는 물과 같이 추가적으로 가열될 필요가 없으므로, 특히 경제적으로 실행 가능한 방식으로 그리고 큰 부피의 물을 폐기하는 것을 회피하면서 방법을 수행할 수 있다는 특별한 이점을 갖는다. 상기 조작 단계 a) 내지 b)로부터 공급된 물, 및 조작 단계 b)의 반응의 물의 이러한 재순환은 기재되는 모든 구현예에서 실행될 수 있다 (도 1 내지 3에서 예시로 점선 (F)로 나타냄). 대안적으로 또는 추가적으로, 또한 이 물의 서브스트림(substream)을 추출 I (17)로 다시 보내는 (G) 것이 가능하다. 또한, 제거된 물 (19)의 서브스트림을 적어도 폐기 수단에 보낼 필요가 있는데, 그렇지 않으면 물이 전체 조작 내에, 더 구체적으로는 구성 요소 (16), (17) 및 (18)에 축적되기 때문이다. 당업자는 이들 구성 요소에서의 물 함량, 및 그에 따라 조작 단계 d), e) 및 f) (이들의 순서와 상관 없음)에서의 물 함량이 일정하게 유지되도록 서브스트림을 조정해야 한다.

[0045] 추출 I이 임의로 추가 상 분리에 앞서 업스트림(upstream)으로 선행될 수 있다. 이 상 분리로부터의 수성 상은 알콜, 물 및 메타크릴산의 알칼리 금속 염 및/또는 첨가된 미네랄 산의 알칼리 금속 염의 부분을 포함한다. 예를 들어, 이 수성 상의 추가 처리는 수성 상의 다운스트림 추출 (17) 처리에 해당한다. 상 분리로부터의 유기 상은 추출 I로 이송된다.

[0046] 따라서, 사용되는 본 발명의 구현예와 상관 없이, 조작 단계 b)에서 형성된 반응의 물이, 조작 단계 b)와 e) 사이에서, 특히 조작 단계 d)에서 알킬 메타크릴레이트로부터 분리되고, 조작 단계 e)에서의 가수분해를 위해 반응기 III에 완전히 또는 부분적으로 다시 공급되는 경우가 특히 바람직하다. 동등하게 바람직하게는, 보조 수단에서 또는 물 스트림과 독립적으로, 반응기 III에서의 가수분해로부터 제거된 알콜은 반응기 II에서의 산화적 에스테르화로 다시 공급되므로 마찬가지로 재사용된다.

[0047] 놀랍게도, 본 발명의 방법으로, 산업 규모로 용이하게 시행 가능한 메타크릴산 합성이 제공될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 방법은 상기 언급된 이점 및 적은 부산물 스펙트럼으로 주목할 만하다. 수득된 단리된 메타크릴산은 통상적으로 99.5% 초과 순도를 갖는다.

[0048] 조작 단계 a) 내지 c)는 일반적으로 특히 C₂ 원료 물질 단위에 대하여 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어, WO 2014/170223 또는 출원 레퍼런스 PCT/EP2014/068171을 갖는 국제 특허 출원에서 읽을 수 있다. 조작 단계 a)에서의 메타크롤레인은 C₄ 단위, 예컨대 이소부텐 또는 tert-부탄올을 기반으로, 또는 C₁ 및 C₂ 단위를 기반으로, 특히 프로판알 및 포름알데하이드로부터 합성될 수 있으며, 프로판알은 결과적으로 에틸렌, 수소 및 일산화탄소로부터 수득된다.

[0049] 바람직하게는, 메타크롤레인은 만니히(Mannich) 축합을 통해 프로피온알데하이드 및 포름알데하이드로부터 조작 단계 a)에서 제조된다. 더 바람직하게는, 조작 단계 c)에서 제거된 메타크롤레인 및 과량의 알콜 적어도 일부가 반응기 II로 재순환된다.

[0050] 본 발명의 방법에 있어서, 메타크롤레인 합성에서 형성된 시클릭 2량체성 메타크롤레인의 부산물을 최소화하거나, 또는 가수분해 전에 반응 혼합물로부터 이 부산물을 제거하는 것이 매우 유리하다. 2량체성 메타크롤레인은 선택적으로 반응기 II에서 에스테르화되어 2량체성 메타크롤레인의 알킬 에스테르를 생성하므로, 다운스트림 단계가 될 것이다. 가수분해에서, 이 에스테르는 결과적으로 가수분해되어 2량체성 메타크롤레인의 유리 산을 생성할 것이다. 이러한 2량체성 메타크롤레인의 부산물, 2량체성 메타크롤레인의 알킬 에스테르 및 해당 유리 산은 효과적으로 적절하게 구성된 생성물 워크업에 의해 본 발명의 방법에서 목표 생성물로부터 분리된다.

[0051] 더 특히, 3개의 동등하게 바람직한 본 발명의 구현예가 존재한다. 이러한 3개의 변형은 특히 흐름 체제

및 그에 따라 부분적으로 또한 개별 조작 단계의 순서가 상이하다. 3 개의 구현예 모두에서, 바람직하게는 조작 단계 c) 에서 수행되는 산 (14) 과의 혼화 조작 및 임의의 상 분리를 제외하고 조작은 동일한 방식으로 수행 가능하다.

[0052] 더 특히, 이 단계까지의 조작은 적어도 하나의 염기 (3) 및 산 (4) 으로부터 형성되는 촉매의 첨가와 함께, 포름알데하이드 (1), 프로피온알데하이드 (2) 로부터의 반응기 I (6) 내 메타크롤레인의 합성으로부터 진행된다. 바람직하게는, 반응 생성물의 배출은 촉매의 제거, 예를 들어 증류 제거 (7), 및 반응기 I (6) 으로의 이 촉매의 재순환 (A) 후에 바로 후속된다. 수득된 메타크롤레인-함유 상은 후속적으로 예를 들어 상 분리 (8) 에서 추가로 정제된다. 수성 상은 증류 칼럼 (7) 로 재순환될 수 있다. 상 분리 (8) 후, 추가의 분리 단계, 예를 들어 추가의 MAL 정제를 위한 추가적인 증류 칼럼이 임의로 설치될 수 있다. 후속적으로, 정제된 메타크롤레인은 알콜, 특히 메탄올 (10), 염기 (3) (반응기 I 에서의 염기와 상이하거나 동일할 수 있음), 및 산소 (11) (공기, 순수한 기체로, 또는 바람직하게는 질소와의 혼합물로 임의 공급됨) 의 공급과 함께 산화적 에스테르화를 위해 반응기 II (9) 로 도입된다. 반응기 II (9) 로부터의 아웃풋은 과량의 메타크롤레인 이 바람직하게는 혼합물 (13) (예를 들어, 알콜과의 혼합물) 으로 단리되고, 반응기 II (9) 로 다시 재순환 (C) 되도록 후속적으로 정제된다. 이는 예를 들어 증류 칼럼 (12) 에서 수행될 수 있다. 이 방법의 한 변형에서, 메타크롤레인은 임의로 조작 단계 (8) 에서 바로 증류 (12) 로 완전히 또는 부분적으로 보내져, 증류 (12) 에서 (C) 를 통해 반응기 II (9) 로 보내지게 한다.

[0053] 제 1 구현예는 도 1 에 예시로 도시된다. 이 변형에서, 임의의 산과의 혼화 및 임의의 상 분리 (14) 후 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 조작 단계 c) 로부터의 생성물 스트림은 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III (16) 으로 바로 보내진다. 물은 추가적으로 반응기 III 에 공급될 수 있으며, 이는 새로운 물 (15) 의 형태로 및/또는 적절한 재순환 스트림 (F) 로부터 수행될 수 있다. 조작 단계 f) 에서, 조작 단계 d) 의 수행을 위해 반응기 III (16) 에서부터 추출 I (17) 로의 생성물의 이송 (H) (조작 단계 f 에 해당함) 가 수행된다. 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA, 및 메타크릴산을 포함하는 이 추출로부터의 제 1 상은 추가 분리를 위해 분리 단계 M 으로 보내진다. 이는 조작 단계 g) 에 해당하며, 이로부터 알킬 메타크릴레이트, 특히 MMA 스트림 (22), 및 메타크릴산-함유 스트림 (23) 이 수득된다. 이들은 각각 추가의 정제 단계를 거칠 수 있다. 특히 메타크릴산-함유 스트림의 경우, 이는 또한 관련 잔류량의 알킬 메타크릴레이트의 존재하에 바로 사용될 수도 있다. 또한, 이들을 함께 정제하고, 이들을 혼합물로서 사용하기 위해 보내기 위해, 추출 전에 2 가지 생성물의 혼합된 스트림을 단리할 수도 있다.

[0054] 가수분해에서 방출된 알콜을 포함하는 추출 I (17) 로부터의 대부분의 수성 상은 추가의, 바람직하게는 증류, 분리 (18) 로 보내진다. 이 분리에서, 바닥 상은 폐기를 위해 또는 추가의 프로세싱 (24) 을 위해 단리된다. 물 상 (19) 는 폐기되거나 또는 반응기 III (16) 으로 (도관 (F)) 및/또는 추출 I (17) 으로 (도관 (G)) 보내진다. 단리된 알콜 (20), 특히 MMA 합성의 경우 단리된 메탄올은 임의로 소량의 다른 물질, 예를 들어 MMA, 물, 등과 함께 반응기 II 로 보내진다 (도관 D)).

[0055] 요약하면, 이 구현예는 조작 단계 e) 이후에 추가의 조작 단계가 f), d) 및 g) 순서로 수행되게 실시된다.

[0056] 제 2 의, 마찬가지로 바람직한 구현예에서, 조작 단계 c) 로부터의 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물은, 조작 단계 d) 의 수행을 위해, 제 1 구현예와는 달리, 바로 반응기 III (16) 으로서가 아니라 추출 I (17) 로 보내진다. 후속적으로, 조작 단계 d), 및 따라서 추출 I (17) 로부터의 유기 상은 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III (16) 으로의 서브스트림에 공급되고 (도관 (J)), 조작 단계 g) 의 수행을 위해 분리 단계 M (21) 로의 또 다른 서브스트림에 공급된다 (도관 (I)). 그 외에는, 전체 방법은 제 1 구현예와 유사하게 구성된다. 이 구현예의 한 가지 이점은 스트림 (I) 와 (J) 의 연결에 의해 각 경우에 제조되는 알킬 메타크릴레이트 및 제조되는 메타크릴산의 비율을 유연하게 제어할 수 있다는 것이다. 알킬 메타크릴레이트로부터의 가수분해 또는 비누화에 의한 메타크릴산의 형성은 평형 반응이다. 평형 또는 전환은 방법 파라미터, 예를 들어 반응기 III 내의 온도, 반응물 또는 생성물 농도를 통해 제어된다. 이 반응의 생성물 혼합물이 이후 반응기 III (16) 에서부터 다시 추출 I (17) 로 재순환되는 경우 (이 스트림은 구현예 1 에서도 존재함), 방출되는 알콜 (예를 들어, 메탄올) 은 그 내부 시스템으로부터 제거된다. 이 구현예에서, 이제 감소된-알콜 혼합물이 후속적으로 반응기 III 으로 다시 보내져, 여기에서 추가의 산 형성이 반응에 의해 수행되어, 반응의 평형이 이제 이동된다. 따라서, 특히 구현예 1 에 비해 메타크릴산 형성의 증가가 이 구현예에 의해 가능하다. 예시적인, 이 구현예의 개략도는 도 2 에서 찾을 수 있다. 요약하면, 이 구현예는, 조작 단계 c) 이후에, 추가의 조작 단계가 d), e), f) 및 g) 순서로 수행되어, 이 연결 방식이 조작 단계 d), e) 및 f)

가 순환 체제가 되게 수행된다.

- [0057] 도 3 에 예시로 도시한 바와 같은, 제 3 의, 마찬가지로 바람직한 구현예에서, 조작 단계 c) 로부터의 알킬 메타크릴레이트-함유 조성물은 조작 단계 d) 의 수행을 위해 추출 I (17) 로 보내진다. 후속적으로, 조작 단계 d) 로부터의 유기 상은 조작 단계 g) 의 수행을 위해 분리 단계 M (21) 로 보내지며, 이 경우 분리 단계 M (21) 로부터의 서브스트림 (K) 는 후속적으로 조작 단계 e) 의 수행을 위해 반응기 III (16) 에 공급된다. 이 경우, 서브스트림 (K) 는 특히 분리 단계 M (21) 의 알킬 메타크릴레이트 상으로부터 회수된다. 마지막으로, 반응기 III (16) 으로부터의 가수분해 생성물은, 2 개의 다른 구현예에서와 같이, 도관 (H) 를 통해 추출 I (17) 로 다시 이송된다. 요약하면, 여기에서 반응은 조작 단계 c) 이후에, d), g), e) 및 f) 순서로 수행되어, 이들 넷의 마지막 구성 요소 단계가 적어도 부분적으로 및/또는 일시적으로 순환 체제로 조작된다.
- [0058] 임의로, 사용되는 구현예와 상관 없이, 조작 단계 c) 또는 조작 단계 d) 후에, 조작 단계 e) 에서 알킬 메타크릴레이트-함유 상이 반응기 III 으로 보내지기 전에 추가 증류가 수행될 수 있다. 이 증류에 의해, 알킬 메타크릴레이트-함유 상은 고비등 구성 성분을 포함하지 않는다. 이 목적을 위해, 알킬 메타크릴레이트-함유 상이 당업자에게 공지되어 있는 방식으로 증류 칼럼의 하반부에 도입된다. 증류 칼럼은 원칙적으로 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 디자인에 해당할 수 있다.
- [0059] 바람직하게는 및 일반적으로, 조작 단계 b) 에서의 알콜은 메탄올이고, 알킬 메타크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트이다. 그러나, 또한 알킬 메타크릴레이트, 또는 디-, 트리- 또는 테트라메타크릴레이트의 합성에 공지되어 있는 모든 알콜로 이 반응을 수행하는 것이 충분히 가능하다. 따라서, 이러한 알콜의 다른 예는 에탄올, 프로판올, n-, 이소- 또는 tert-부탄올, 2-에틸헥산올 또는 옥탄올이다. 디메타크릴레이트에 대한 한 예는 글리콜이다. 마찬가지로 여기서 관능성 알콜, 예를 들어 2-하이드록시에틸디메틸아민 또는 모노티오클리콜을 사용하는 것이 가능하다.
- [0060] 특정 구현예에서, 조작 단계 d) 로부터의 수성 상은 물, 및 알콜 및 폐기물 스트림으로 분리되며, 물은 반응기 III 에 완전히 또는 부분적으로 공급되며, 알콜은 반응기 II 에 완전히 또는 부분적으로 공급되며, 폐기물 스트림은 폐기 수단으로 공급된다.
- [0061] 조작 단계 e) 와 관련하여, 다양한 촉매가 가수분해에 대하여 적합하다. 불균일 촉매의 사용의 결과로서, 제조된 메타크릴산으로부터 촉매 잔류물을 후속적으로 제거할 필요가 없다. 조작 단계 d) 에서의 불균일 촉매에 의한 본 발명의 가수분해에 특히 적합한 것은 제올라이트, 이온 교환 수지 및 아몰퍼스(amorphous) 산 촉매이다. 여러 촉매의 혼합물을 사용할 수도 있다. 양이온성 이온 교환 수지가 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다. 적합한 촉매의 예는 이온 교환체, 예컨대 Lewatit K1221 (Lanxess AG 사제), Lewatit K2629 (Lanxess AG 사제), Dowex CM-4 (Dow Chemical 사제), Dowex M-31 (Dow Chemical 사제), Dowex M-3 MS (Dow Chemical 사제), Amberlyst 39 Wet (Rohm & Haas 사제), Amberlyst CSP2 (Rohm & Haas 사제), Amberlyst CSP3 (Rohm & Haas 사제), DIAION PK208 (Mitsubishi Chemicals 사제), DIAION PK216 (Mitsubishi Chemicals 사제), DIAION PK228 (Mitsubishi Chemicals 사제) 이다.
- [0062] 개별 촉매에 대하여, 또한 반응기 III 의 각각의 바람직한 구성이 존재하며, 이들은 서로 상당히 다를 수 있다. 예를 들어, 제올라이트 또는 아몰퍼스 산 촉매의 경우, 특히 반응기 III 에 촉매층을 사용할 수 있다. 여기서, 상부로부터 반응기 III 을 통해 유동하는 것이 특히 바람직하다.
- [0063] 이러한 반응기는 또한 이온 교환 수지에 사용될 수 있다. 대안은 순환 반응기를 사용하는 것이다. 이 경우, 알킬 메타크릴레이트 상은 임의로 반복적으로 순환로를 통해 운반된다. 이는 예를 들어 반응기로부터의 배출 속도가 반응기 내 순환 속도보다 훨씬 작기 때문에 제어된다. 공급 스트림 (이에 의해 알킬 메타크릴레이트-함유 상이 반응기 III 으로 보내짐) 에 대한 순환 스트림의 질량 또는 부피 비는 바람직하게는 5 내지 50, 더 바람직하게는 15 내지 30 이다.
- [0064] 특히 양이온성 교환 수지의 경우, 추가적으로 알킬 메타크릴레이트 상이 반응기 III 에 첨가되기 전에 또는 첨가될 때 산, 바람직하게는 황산과 혼합되는 경우가 유리한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어 알킬 메타크릴레이트를 기준으로 0.01 내지 2 mol% 의 소량도 충분하다.
- [0065] 반응기 II 에 첨가되는 염기, 예를 들어 NaOH 로 인해, 부산물로 수득되는 메타크릴산은 이 경우 해당하는 메타크릴레이트 염, 예를 들어 소듐 메타크릴레이트로 전환된다. 산 (14) 의 첨가는 이들 염을 다시 유리 메타크릴산으로 전환한다. 산화적 에스테르화에서, 방법 체제에 따라, 5 중량% 이하, 일반적으로 약 3 중량% 의 메타크릴산이 부산물로 수득된다. 이 산이 염 형태로 양이온성 이온 교환체로 보내지는 경우, 여기에 금속

이온이 잔류하여, 효율성이 떨어지고, 이온 교환체의 후속 재생이 필요할 것이다. 강산의 첨가는 임의의 이러한 소비를 없앤다. 뿐만 아니라, 소량의 이러한 산, 특히 황산의 존재는 사용 중인 이온 교환 수지가 동시에 재생되게 한다.

- [0066] 50 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 120℃, 특히 100 내지 110℃ 의 온도에서 가수분해를 수행하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 1.1 내지 10 bar, 바람직하게는 1.5 내지 6 bar 의 압력에서 반응을 수행하는 것이 마찬가지로 유리한 것으로 밝혀졌다. 반응기 내의 압력 조정 방식은 반응기 배출구에서 이 압력을 측정하는 것이다.
- [0067] 대안적으로, 반응기 III 에서의 조작 단계 e) 에서의 반응은 전적으로 미네랄 및/또는 유기 산, 바람직하게는 황산, 메탄설폰산 또는 톨루엔설폰산의 군으로부터 선택되는 균일 촉매의 존재하에, 50 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 170℃ 의 온도에서, 1.1 내지 10 bar, 바람직하게는 1.5 내지 6 bar 의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0068] 반응기 III 내 체류 시간은 특히 반응기 부피 및 반응기 내 유량에 따라 다르다.
- [0069] 반응기 III 내 반응물 농도, 전환율 및 온도는 반응기 내 반응 혼합물이 항상 1상이 되게 조정될 수 있다. 그러나, 2상 유기-수성 혼합물에서의 가수분해 반응이 또한 가능하다.
- [0070] 반응기 III 내 반응물 스트림 중 알킬 메타크릴레이트/H₂O 의 몰비는 바람직하게는 0.5 내지 5, 더 바람직하게는 1.5 내지 3 이다. 여기에서, 반응기 III 에 소량의 물을 추가적으로 이송하는 것이 충분히 가능하다. 그러나, 바람직하게는, 조작 단계 d) 는 조작 단계 c) 로부터의 수성 알킬 메타크릴레이트 상에서 반응기 III 으로 보내지는 물의 양으로 수행된다. 이 물은 이전에 조작 단계 b) 에서 형성되므로, 바람직하게는 외부 물 공급이 필요 없으며, 이는 특히 에너지 관점에서 방법의 경제적 실행 가능성에 전반적인 긍정적 영향을 미치는데, 물 상의 가열이 생략되기 때문이다.
- [0071] 조작 단계 g) 의 분리 단계 M 은 바람직하게는 적어도 하나의 증류, 가능하게는 또한 직렬로 연결된 둘 이상의 증류이다.
- [0072] 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산을 필요한 각각의 양으로 수득하기 위해 사용될 수 있는 본 발명의 방법의 한 변형에서, 반응기 III 으로 각 스트림을 도입하기 전에, 워크업으로의 이송을 위해 서브스트림을 배출시키거나, 또는 전체 스트림을 반응기 III 의 워크업 업스트림으로 적어도 일시적으로 우회하여, 서브스트림으로부터 순수한 알킬 메타크릴레이트를 수득한다.
- [0073] 원칙적으로, 미정제 메타크릴산 또는 미정제 알킬 메타크릴레이트는 매우 상당히 순수한 생성물에 도달하기 위해 추가 정제될 수 있다. 정제에 대한 이 대안적인 조작 단계는 예를 들어 1 개의 단계를 가질 수 있으며, 특히 다단계 증류 또는 결정화의 형태일 수 있다. 그러나, 많은 경우에서 이러한 정제가 적어도 2 또는 3 개의 단계를 포함하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 고비등(high-boiling) 구성 성분의 제거 후 저비등(low-boiling) 구성 성분의 후속 제거에 의한 예비 정제 후에, 주 정제를 수행하는 것이 권장된다.
- [0074] 메타크릴산의 정제를 위해, 미정제 메타크릴산은 먼저 증류에 의해 저비등 구성 성분으로부터 분리될 수 있다. 칼럼 바닥에 풍부한 메타크릴산은 미정제 메타크릴산으로서 제거될 수 있다. 바람직하게는, 이 미정제 메타크릴산은 존재하는 고비등물(high boiler), 예를 들어 안정제 또는 부산물로부터, 추가 다운스트림 진공 정류 칼럼에서 분리되며, 칼럼 상부를 통해 또는 사이드스트림으로 순수한 메타크릴산으로서 수득된다. 이렇게 수득된 메타크릴산은 ≥ 99.5% 의 순도를 갖는다.
- [0075] 대안적으로, 메타크릴산은 또한 결정화에 의해 정제될 수 있는데, 이는 보다 더 높은 순도를 산출하는 경향이 있다. 증류 단계와 결정화 단계를 서로 조합하는 것도 가능하다.
- [0076] 중합가능성(polymerizability) 때문에, 하나 이상의 중합 억제제가 방법에 첨가되는 것이 바람직하다. 이는 특히 전체 방법의 모든 방법 단계와 관련이 있다. 중합 억제제, 예를 들어 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 에테르, 예컨대 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 디-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N,N'-(디페닐)-p-페닐렌디아민, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실, p-페닐렌디아민, 메틸렌 블루 또는 입체 장애 페놀이 전문가 분야에 널리 공지되어 있다. 이들 화합물은 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있으며 일반적으로 시판된다. 안정제의 작용 방식은 통상적으로 중합에서 발생하는 자유 라디칼에 대하여 자유-라디칼 스캐빈저로 작용하는 것이다. 세부 사항은 표준 전문가 문헌, 특히 Rompp-Lexikon Chemie [Rompp's Chemistry Lexicon]; editors: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10th edition (1996); under the heading "Antioxidantien" [Antioxidants] 와 여기에 인용된 참고 문헌을 참조.

- [0077] 본 발명의 방법은 단리된 메타크릴산 및 단리된 알킬 메타크릴레이트의 총합에 대한 단리된 메타크릴산의 몰비가 0.02 내지 1 이 되게 조작된다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 이 비가 0.05 내지 0.5, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.3 이 되게 조작된다. 메타크릴산은 본 발명의 방법에서 조작 단계 b) 및 특히 e) 에서 형성된다. 메타크릴산 형성은 부산물로 조작 단계 b) 에서 비교적 낮지만, 조작 단계 e) 에서의 메타크릴산의 형성은 영향 인자(influencing factor), 예컨대 특히 조작 단계 d) 및 e) 를 통과하는 횟수에 관한 조작 단계 e) 의 구성, 생성물 스트림, 알킬 메타크릴레이트의 배출 및 반응기 III 으로 보내지는 알킬 메타크릴레이트의 비, 및 반응기 III 내의 조성을 다르게 함으로써 넓은 범위로 제어될 수 있다. 가장 단순한 경우, 예를 들어 반응기 III 내 물 함량을 증가시켜, 예를 들어 평형 및 반응 속도에 영향을 주어, 메타크릴산의 형성을 제어할 수 있다. 평형 반응으로 인해, 50 mol% 초과 형성되는 메타크릴산의 특히 높은 비율은 에너지면에서 비교적 불리하다.
- [0078] 본 발명의 방법에 더하여, 본 발명의 구성 요소는 알킬 메타크릴레이트 및 메타크릴산을 제조하는데 사용할 플랜트이다. 이러한 플랜트는 특히 적어도 하기 장치를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다:
- [0079] a) 메타크롤레인의 합성을 위한 반응기 I,
- [0080] b) 알콜 및 산소의 존재하에 메타크롤레인을 산화적 에스테르화시켜 알킬 메타크릴레이트를 수득하기 위한 반응기 II,
- [0081] c) 반응기 II 로부터의 반응기 아웃풋을 증류하고, 임의로 산으로 처리하고, 임의로 알킬 메타크릴레이트-함유 상을 증류로부터 후속 상 분리하기 위한, 제 1 증류 칼럼,
- [0082] d) 물을 공급하여 알킬 메타크릴레이트- 및 임의로 메타크릴산-함유 조성물을 유기 상 및 수성 상으로 분리하기 위한 추출 I,
- [0083] e) 알킬 메타크릴레이트의 메타크릴산으로의 부분적인 가수분해를 위한 반응기 III,
- [0084] f) 추출 I 로 바로 또는 우회하여 이어지는 반응기 III 으로부터의 과이프라인, 및
- [0085] g) 적어도 하나의 제 2 증류 칼럼 및/또는 알킬 메타크릴레이트를 메타크릴산으로부터 분리하기 위한 추출.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0086] 실시예
- [0087] 실시예 1
- [0088] 메타크롤레인으로부터의 MMA 제조 방법 (도 1 에 따르지만, 반응기 III 이 없음) 의 전체 에너지 소비를 측정하고, 도 1 내지 도 3 에 따른 본 발명의 MMA 및 MAA 제조 방법에 해당하는 값과 비교하였다:

표 1

실시예	방법	MMA [kt/a]	MAA [kt/a]	MMA 당량 [kt/a]	에너지 소비 [t 증기/t MMA 당량]
비교예	(반응기 III 이 없음)	143	3	146	5.13
실시예 1	도 1 에 따름	126	18	144	4.97
실시예 2	도 2 에 따름	98	43	141	4.90
실시예 3	도 3 에 따름	99	43	142	6.00

- [0089]
- [0090] 표 1 에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 작업에 모두에서 MMA 와 함께 비교적 많은 양의 MAA 를 제조할 수 있었다. 전체 에너지 요건은 MAA 제조가 없는 방법과 유사하다.

부호의 설명

[0091]

도 1 은 구현예 1 에 따른 방법 체제를 나타낸다. 이 구현예는 조작 단계 e) 이후에, 추가 조작 단계가 f), d) 및 g) 순서로 수행되도록 구성된다.

도 2 는 구현예 2 에 따른 방법 체제를 나타낸다. 이 구현예는, 조작 단계 c) 이후에, 추가 조작 단계가 d), e), f) 및 g) 순서로 수행되어, 이 연결 방식이 조작 단계 d), e) 및 f) 가 순환 체제가 되게 하는 것으로 구성된다.

도 3 은 구현예 3 에 따른 방법 체제를 나타낸다. 여기서, 반응은, 조작 단계 c) 이후에, d), g), e) 및 f) 순서로 수행되어, 이들 조작 단계 d), g), e) 및 f) 가 적어도 부분적으로 및/또는 일시적으로 순환 체제로 조작된다.

- (1) 포름알데하이드 공급
- (2) 프로피온알데하이드 공급
- (3) 염기 주입구
- (4) 산 I 주입구
- (5) 산 (II) 주입구
- (6) 반응기 I (메타크롤레인 합성; 조작 단계 a)
- (7) 촉매 제거
- (8) 메타크롤레인 단리
- (9) 반응기 II (산화적 에스테르화; 조작 단계 b)
- (10) 알콜 공급 (예를 들어, 메탄올)
- (11) 산소 또는 공기 주입구
- (12) 메타크롤레인 및 알콜 (예를 들어, 메탄올) 제거 (조작 단계 c)
- (13) 단리된 메타크롤레인/알콜 혼합물
- (14) 산과의 혼화 및 임의의 상 분리
- (15) 임의의 물 및 산 (II) 첨가
- (16) 반응기 III (메타크릴산으로의 가수분해; 조작 단계 e)
- (17) 추출 I (조작 단계 d)
- (18) (조작 단계 d 로부터) 단리된 알콜/H₂O 혼합물의 분리
- (19) 제거된 H₂O (재순환 또는 폐기를 위해)
- (20) 단리된 알콜 (예를 들어, 메탄올)
- (21) 분리 단계 M (알킬 메타크릴레이트와 메타크릴산의 분리; 조작 단계 g)
- (22) 추가 정제를 위해 단리된 알킬 메타크릴레이트
- (23) 추가 정제를 위해 단리된 메타크릴산
- (24) 폐기

특수 도관:

- (A) 반응기 I 로의 촉매 재순환
- (B) 메타크롤레인 정제 (12) 로의 메타크롤레인 스트림의 임의의 이송
- (C) (9) 로의 제거된 메타크롤레인의 재순환 (메탄올 포함)
- (D) (9) 로의 메탄올의 재순환

- (E) (14) 에서 (18) 로의 수성 상의 임의의 이송
- (F) (18) 에서 (16) 으로의 물의 임의의 이송
- (G) (18) 에서 (17) 로의 물의 임의의 이송
- (H) (16) 에서 (17) 로의 생성물 스트림의 이송 (조작 단계 f)

도 2 에만 해당:

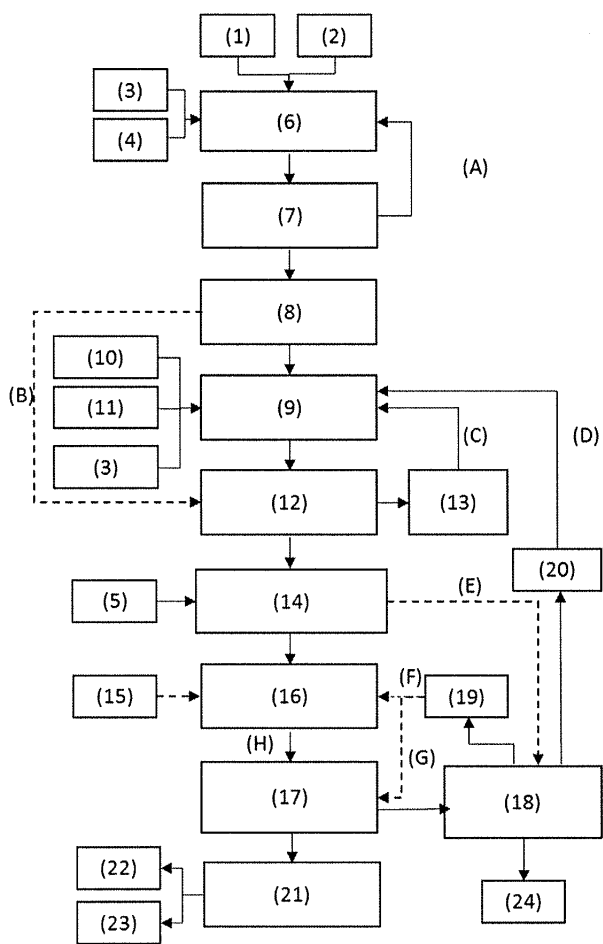
- (I) (17) 에서 (21) 로의 서브스트림
- (J) (17) 에서 (16) 으로의 서브스트림

도 3 에만 해당:

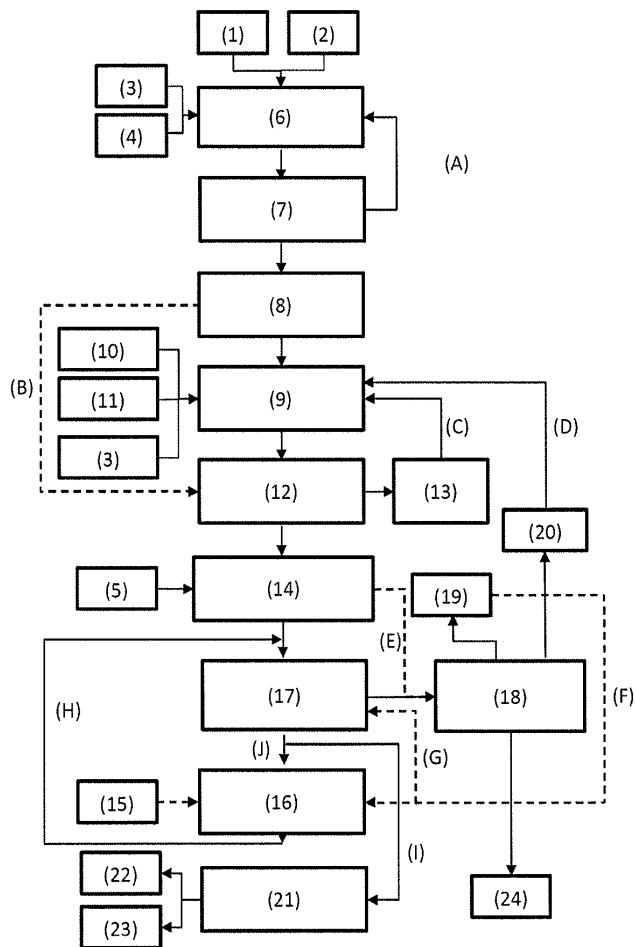
- (K) (21) 에서 (16) 으로의 알킬 메타크릴레이트 상 (22) 의 서브스트림

도면

도면1



도면2



도면3

