



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일

(11) 등록번호 10-1399376

(24) 등록일자 2014년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/30 (2006.01) B01J 27/188 (2006.01)

C07C 45/52 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7008519

(22) 출원일자(국제) 2009년09월18일

심사청구일자 2012년04월02일

(85) 번역문제출일자 2012년04월02일

(65) 공개번호 10-2012-0093853

(43) 공개일자 2012년08월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/067115

(87) 국제공개번호 WO 2011/033689

국제공개일자 2011년03월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2008088149 A*

KR1020070104413 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아르고마 프랑스

프랑스 에프-92700 플롱브 뤼 데스티엔느 도르브
420

(72) 발명자

마가타니 야스히로

일본 아마구치케 산요오노다시 오아자고리 2300
닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 아사고죠 나이

오크무라 기미토

일본 야마구치케 산요오노다시 오아자고리 2300
닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 아사고죠 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 글리세린의 틸수 반응에 의한 아크릴레이트 및/또는 아크릴산의 제조용 촉매 및 방법

(57) 요약

다공성 티타니아 담체상에 침착된 헤테로폴리산을 적어도 포함하는 조성물. 헤�테로폴리산 중의 프로톤이 다공성 티타니아 담체상에 침착된 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온에 의해 부분 교환될 수 있는 헤�테로폴리산을 적어도 포함하는 조성물. 티타니아 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키고, 두 번째로는 수득한 고체 혼합물을 헤�테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는, 조성물의 제조 방법. 촉매의 존재하에 수행되는, 글리세린의 틸수에 의한 아크릴레이트 및 아크릴산의 제조 방법.

(72) 발명자

뒤부아 장-뤽

프랑스 애프-69390 밀레리 뒤 꼬또 190

드보 장-프랑수아

프랑스 애프-69510 수시오 앙 자레스뜨 르 드 스타
데 39

특허청구의 범위

청구항 1

글리세린의 탈수에 의한 아크릴레이인의 제조 방법으로서, 상기 탈수가 다공성 티타니아 담체상에 침착된 헤테로폴리산을 적어도 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

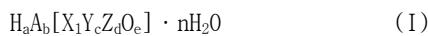
제 1 항에 있어서, 헤�테로폴리산 중의 프로토늄이 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온에 의해 부분 교환될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 헤�테로폴리산이 텅스토인산, 텅스토규산, 인몰리브덴산 또는 규소몰리브덴산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 다공성 티타니아 담체가 하기식 (I)로 나타내는 화합물에 의해 적어도 부분 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 방법:



[식 중,

H 는 수소이고,

A 는 수소를 제외하고 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온이고,

X 는 P 또는 Si 이고,

Y 는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고,

Z 는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고,

a, b, c, d 및 n 은 하기 범위를 만족하고:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 \leq b \leq 9$$

$$0 < c \leq 12$$

$$0 \leq d < 12 \text{ 및 } 0 < c + d \leq 12$$

$$n \geq 0$$

e 는 원소의 산화에 의해 결정된 수임].

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 티타니아 담체가 금홍석 또는 예추석 또는 무정형 티타니아 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 티타니아 담체가 80% 이상의 예추석을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 티타니아 담체가 20 내지 120 m^2/g 의 비표면을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 양이온이 하나 이상의 알칼리 금속 양이온인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 식 (I)로 나타내는 상기 화합물의 양이 담체의 중량에 대해 5 내지 99.9 중량% 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 상기 화합물이 W, Mo 및 V를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이, 티타니아 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키고, 두 번째로는 수득한 고체 혼합물을 헤테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이, 티타니아 담체를 헤테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이 하나 초과의 함침 및 소성 주기를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법으로서, 각 함침이 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소 또는 오늄의 용액으로, 또는 P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Pb를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 초과의 원소를 포함하는 용액으로 실시되고, 하나 이상의 함침이 산 전구체로 수행되는 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 글리세린의 탈수가 분자 산소의 존재하에 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 글리세린의 탈수가 프로필렌을 포함하는 기체의 존재하에 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 플레이트 열 교환기 유형의 반응기에서, 또는 고정층 (fixed bed) 반응기에서, 또는 유동층 (fluidized bed) 유형 반응기에서, 또는 순환 유동층에서, 또는 이동층 (moving bed)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 항의 방법으로부터 유도된 아크릴레이트의 산화를 포함하는 글리세린으로부터의 아크릴산의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항의 방법으로부터 유도된 아크릴레이인의 암모산화를 포함하는 글리세린으로부터의 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 글리세린의 아크릴레이인으로의 탈수 단계로부터 생성되는 중질 부산물 및 물의 부분 축합의 중간 단계를 갖는 방법.

청구항 20

제 8 항에 있어서, 상기 양이온이 세슘인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 9 항에 있어서, 식 (I) 로 나타내는 상기 화합물의 양이 담체의 중량에 대해 5 내지 90 중량% 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 10 항에 있어서, 상기 화합물이 W 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 2 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이, 티타니아 담체를 헤테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키고, 두 번째로는 수득한 함침 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 3 항에 있어서, 글리세린의 탈수가 분자 산소의 존재하에 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 18 항에 있어서, 글리세린의 아크릴레이인으로의 탈수 단계로부터 생성되는 중질 부산물 및 물의 부분 축합의 중간 단계를 갖는 방법.

청구항 26

제 2 항의 방법으로부터 유도된 아크릴레이인의 산화를 포함하는 글리세린으로부터의 아크릴산의 제조 방법.

청구항 27

제 2 항의 방법으로부터 유도된 아크릴레이인의 암모산화를 포함하는 글리세린으로부터의 아크릴로니트릴의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 신규의 탈수 촉매, 특히 기상 또는 액상에서의 글리세린의 촉매적 탈수에 의한 아크릴레이인 또는 아크릴산의 제조를 위한 탈수 촉매, 상기 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 사용한 아크릴레이인 및/또는 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

글리세린은, 바이오-연료가 화석 자원에 의존하지 않는 바이오 자원으로부터 생성되는 경우 부산물로서 다양으로 수득되고, 글리세린의 새로운 용도에 대한 연구가 진행중에 있다.

[0003]

PCT/JP2009/057818 및 PCT/JP2009/057819 에서, 헤테로폴리산 중의 프로톤이 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온과 적어도 부분 교환되는 화합물을 주로 포함하는 개선된 탈

수 촉매를 제안해왔다.

[0004] WO2007/058221 은 고체 산 촉매로서 사용되는 헤테로폴리산의 존재하에 기상에서의 글리세린의 탈수 반응에 의한 아크롤레인의 제조 방법을 개시한다. 헤�테로폴리산은 텅스토규산, 텅스토인산 및 인몰리브덴산과 같은 6 족 원소의 것들이다. 이들 헤�테로폴리산은 이봉성 공극 크기 분포 실리카 담체상에 지지되고, 수율 86%로 아크롤레인을 생성한다. 그러나, 글리세린의 상기 탈수 반응은, 산화 기체는 부재이나 담체 기체로서 질소 스트림을 사용해 실시되므로, 탄소의 침착이 심하게 증가하고 따라서 촉매 작용의 안정성, 활성 및 선택성의 시간 경과에 따른 열화의 문제가 존재한다.

[0005] [Tsukuda et al. "Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acid" CATALYSIS COMMUNICATIONS, vol. 8, no. 9, 21 July 2007, pp 1349-1353], [Chai et al., "Sustainable production of acrolein: gas phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂", GREEN CHEMISTRY, vol. 10, 2008, pp.1087-1093] 및 [Chai et al., "Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas phase dehydration of glycerol", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 353, 2009, pp.213-222] 는, 실리카 또는 지르코니아-지지된 헤�테로폴리산이 글리세롤의 탈수용 촉매로서 효과적이라고 개시한다.

[0006] 그러나, 보다 높은 성능으로 산업적 스케일에서 사용가능한 촉매는 없다.

[0007] WO2007/058221 (Nippon Shokubai) 은, 6 족의 원소 (Cr, Mo, W) 를 포함하는, 특히 Al, Si, Ti 또는 Zr 을 포함하는 담체상에 지지될 수 있는 헤�테로폴리산을 포함하는 촉매를 사용해 다가 알코올을 탈수시키는 방법을 개시한다. 예는, PW/Al₂O₃ 의 경우에는 아크롤레인 수율이 70%, PW/ZrO₂ 의 경우에는 70%, SiW/SiO₂ 의 경우에는 87% 이나, 그 전환율은 8 시간 내에 100%에서 70%로 감소함을 나타낸다.

[0008] 미국 특허 번호 2009054538 (BATTELLE) 은 실리카 지지체상에 인텅스텐산 또는 인몰리브덴산을 포함하는 촉매 조성물을 개시하고, 촉매를 사용해 수득한 아크롤레인 수율은 71%를 넘지 않는다.

[0009] 미국 특허 번호 5,919,725 는 실리카, 지르코니아 및 티타니아의 다공성 지지체상에 침착된 헤�테로폴리산 염 및 헤�테로폴리 염을 포함하는 촉매를 개시한다. 상기 촉매는 방향족 알킬화, 예컨대 올레핀파의 폐놀의 알킬화를 위해 사용되나, 글리세롤 탈수에 관해서는 언급하지 않는다.

[0010] 미국 특허 번호 4,983,565 는 티타니아 웰릿을 텅스토규산 또는 몰리브도규산 또는 그 염으로 이루어진 수용액으로 함침시킨 후, 건조 및 하소시켜 촉매 조성물을 제조하는 방법을 개시한다. 촉매 조성물은 바람직하게는, 예를 들어 텅스토규산 또는 몰리브도규산의 수용액 중에 티타니아 웰릿을 침지시켜 예비형성된 웰릿을 함침시킴으로써 제조된다. 그러나, 상기 특허는 헤�테로폴리산 중의 프로토인이 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온에 의해 교환되는, 본 발명에 정의된 상기와 같은 특성에 관해서는 어떠한 것도 교시되어 있지 않다. 더욱이, 상기 촉매는 선형 폴리에틸렌폴리아민을 제조하는데 사용되나, 글리세롤의 탈수에 대해서는 언급하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 발명의 개시

[0012] 기술적 문제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 신규의 탈수 촉매, 특히 기상 또는 액상에서의 글리세린의 촉매적 탈수에 의한 아크롤레인 또는 아크릴산을 제조하기 위한 탈수 촉매를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 사용한 아크롤레인 및/또는 아크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 고수율로 석유 유래가 아닌 물질인 글리세린으로부터의 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

기술적 해결책

[0016] 본 발명의 제 1 대상은 다공성 티타니아 담체상에 침착된 헤테로폴리산을 적어도 포함하는 촉매 조성물에 있다.

[0017] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물은, 헤�테로폴리산 중의 프로톤이 다공성 티타니아 담체상에 침착된 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온에 의해 적어도 부분 교환되는, 헤�테로폴리산을 적어도 포함한다.

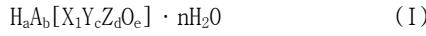
[0018] 본 발명의 또 다른 대상은 티타니아 담체를 헤�테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키고, 임의로는 두 번째로는 수득한 함침 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는 촉매 조성물의 제조 방법에 있다.

[0019] 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 또한 티타니아 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키고, 두 번째로는 수득한 고체 혼합물을 헤�테로폴리산의 용액으로 함침시키고, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시키는 것을 포함하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 변형해서, 2 개 초과의 상이한 원소를 각각의 함침 및 하소 작업을 이용해 제 1 함침 단계에서 연속해서 함침시킬 수 있다. 본 발명에 따른 촉매 조성물은 또한 하나 초과의 함침 및 소성 주기를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있는데, 이때 각 함침은 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소 또는 오늄의 용액으로, 또는 P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 초과의 원소를 포함하는 용액으로 실시되고, 하나 이상의 함침이 산 전구체로 수행된다.

[0020] 본 발명의 기타 대상은 촉매의 존재하에 수행되는, 글리세린의 탈수에 의한 아크릴레이인의 제조 방법에 있다.

[0021] 본 발명은 개별적으로 또는 조합되어 취해지는 하기 특성 (1) 내지 (21) 을 갖는다:

[0022] (1) 다공성 티타니아 담체는 하기식 (I) 로 나타내는 화합물에 의해 적어도 부분 피복되어 있다:



[0023] [식 중,

[0024] H 는 수소이고,

[0025] A 는 수소를 제외하고 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 초과의 양이온이고,

[0026] X 는 P 또는 Si 이고,

[0027] Y 는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 초과의 원소이고,

[0028] Z 는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 초과의 원소이고,

[0029] a, b, c, d 및 n 은 하기 범위를 만족하고:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 \leq b \leq 9, \text{ 바람직하게는 } 0 < b \leq 9$$

$$0 < c \leq 12$$

$$0 \leq d < 12 \text{ 및 } 0 < c + d \leq 12$$

$$n \geq 0$$

[0030] e 는 원소의 산화에 의해 결정된 수임].

[0031] (2) 티타니아 담체는 금홍석 또는 예추석 또는 무정형 티타늄 산화물을 포함한다.

[0032] (3) 티타니아 담체는 80% 이상의 예추석을 포함한다.

- [0040] (4) 티타니아 담체는 20 내지 120 m^2/g 의 비표면을 갖는다.
- [0041] (5) 양이온은 하나 이상의 알칼리 금속 양이온이다.
- [0042] (6) 알칼리 금속은 세슘이다.
- [0043] (7) 상기 화합물은 W, Mo 및 V 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함한다.
- [0044] (8) 본 발명에 따른 촉매 조성물의 제조 방법에서, 인팅스텐산 또는 인팅스테이트 용액으로 하나의 함침이 수행된다.
- [0045] (9) 본 발명에 따른 촉매 조성물의 제조 방법에서, 규소팅스텐산 또는 규소팅스테이트 용액으로 하나의 함침이 수행된다.
- [0046] (10) 본 발명에 따른 촉매 조성물의 제조 방법에서, 세슘 염 용액으로 하나의 함침이 수행된다.
- [0047] (11) 함침이 공극 부피 함침 또는 과량의 용액 함침의 기법에 의해 수행된다.
- [0048] (12) 유동층 (fluidized bed) 유형 반응기에서 사용가능한 조성물을 수득하기 위해 함침은 유동층 또는 이동층 (moving bed) 에서 수행된다.
- [0049] (13) 소성 (하소) 이 공기, 불활성 기체 또는 산소 및 불활성 기체의 혼합물의 분위기하에, 또는 H_2 와 같은 환원 기체하에 수행된다.
- [0050] (14) 소성 (하소) 은 150 내지 900 °C 의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안, 바람직하게는 350 내지 650 °C 의 온도에서 실시된다.
- [0051] (15) 글리세린의 탈수에 의한 아크롤레인의 제조 방법은 본 발명에 따른 촉매의 존재하에 수행된다.
- [0052] (16) 아크롤레인 또는 아크릴산의 제조 방법은, 예를 들어 WO 06/087083 또는 WO 06/114506 에 개시된 조건으로 분자 산소의 존재하에 실시된다.
- [0053] (17) 아크롤레인 또는 아크릴산의 제조 방법은, 예를 들어 WO 07/090990 및 WO 07/090991 에 개시된 바와 같이, 프로필렌을 포함하는 기체의 존재하에 실시되는데, 다시 말해서 종래 공정의 프로필렌 산화 반응기 아래에서 글리세롤 탈수 단계를 수행하며, 주로 아크롤레인 및 일부 잔존 프로필렌을 포함하는 상기 단계에서 나오는 기체의 고온의 유익함을 취한다.
- [0054] (18) 아크롤레인의 제조 방법은 플레이트 열 교환기 유형의 반응기에서, 또는 고정층 (fixed bed) 반응기에서, 또는 유동층 유형 반응기에서, 또는 순환 유동층에서, 또는 이동층에서 수행된다.
- [0055] (19) 수득한 아크롤레인을 추가 산화시켜 아크릴산을 수득한다.
- [0056] (20) 촉매의 존재하에 수행되는, 글리세린의 탈수에 의한 아크롤레인의 제조 방법 이후, 예를 들어 WO 08/113927 에 기재된 바와 같이 아크롤레인의 아크릴로니트릴로의 암모산화의 제 2 단계가 따른다.
- [0057] (21) 촉매의 존재하에 수행되는, 글리세린의 탈수에 의한 아크롤레인의 제조 방법은, 예를 들어 WO 08/087315 에 기재된 바와 같이 탈수 단계로부터 생성되는 중질 부산물 및 물의 부분 축합의 중간 단계를 갖고, 글리세린의 탈수는 탈수 단계로부터 생성되는 중질 부산물 및 물의 부분 축합의 중간 단계를 위해 0.1 MPa 내지 0.5 MPa 의 압력하에 수행된다.

발명의 효과

- [0058] 유리한 효과
- [0059] 본 발명에 따른 촉매는 산업 용도에 중요한 하기 장점 및 이점을 갖는다:
- [0060] (1) 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 고수율로 제조할 수 있다.
- [0061] (2) 촉매의 불활성화가 제한된다.
- [0062] (3) 본 발명에 따른 촉매가 지지체 (또는 담체) 부재 촉매와 비교시 보다 높은 온도에서 재생될 수 있다.
- [0063] (4) 본 발명에 따른 촉매는 비(non)-지지체 촉매의 이점을 유지한다. 사실상, 내수성이 두드러지게 개선된다. 반대로, 종래의 헤테로폴리산 촉매의 경우에, 촉매의 열화 또는 불활성화는 과량의 물의 존재하에 실시

되는 기상 반응 (상기 반응은 저농도로 글리세린의 수용액을 물질로서 사용함) 에서, 또는 물 또는 저급 알코올이 반응 매질로서 사용되는 액상에서의 글리세린 탈수 반응에서 심각하다. 더욱이, 내수성의 개선으로 인해, 산 촉매의 사용시 관찰되었던 반응기의 부식 문제가 또한 해결될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 헤테로폴리산은 공지되어 있고, Keggin 유형, Dawson 유형 및 Anderson 유형과 같은 수개의 구조를 갖고, 일반적으로 700 내지 8,500 과 같은 고분자량을 갖는다. 이량체 착물 형태가 존재하고, 이를 이량체 착물이 본 발명에 포함된다.
- [0065] 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소는 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 이트륨, 란탄족, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 크롬, 망간, 레늄, 철, 류테늄, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 갈륨, 인듐, 탈륨, 게르마늄, 주석, 납, 비스무트 및 텔루륨일 수 있다. 헤테로폴리산의 오늄 염은 아민 염, 암모늄 염, 포스포늄 염 및 술포늄 염일 수 있다.
- [0066] 몰리브덴 및 텅스텐의 이온은 수중에서 옥소산을 형성하고, 옥소산은 중합되어 고분자량의 폴리옥소산을 형성한다. 중합은 동일 종류의 옥소산 뿐만 아니라 다른 종류의 옥소산으로 실시될 수 있다. 헤테로폴리산은 2 종 초과의 옥소산의 축합에 의해 수득한 다핵 구조를 갖는 폴리산이다. 중심 옥소산을 형성하는 원자는 "헤테로-원자"로 칭하는 반면, 중심 옥소산의 주변 옥소산을 형성하고 중합에 의해 수득한 원자는 "폴리-원자"로 칭한다. 헤테로-원자는 규소, 인, 비소, 황, 철, 코발트, 봉소, 알루미늄, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄, 세륨 및 크롬일 수 있다. 이를 중에서, 인 및 규소가 바람직하다. 폴리-원자는 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 니오븀 및 탄탈륨일 수 있다. 이를 중에서, 몰리브덴 및 텅스텐이 바람직하다. 글리세린 탈수 촉매를 제조하기 위해 본 발명에서 사용되는 헤테로폴리산은 텅스토인산, 텅스토규산, 인몰리브덴산 및 규소몰리브덴산일 수 있다. 헤테로폴리산은 인 또는 규소의 헤테로-원자를 포함하는 혼합 배위일 수 있고, 폴리-원자는 몰리브덴 및 텅스텐의 혼합 배위, 또는 텅스텐 및 바나듐의 혼합 배위, 또는 바나듐 및 몰리브덴의 혼합 배위일 수 있다.
- [0067] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 글리세린 탈수 촉매는 헤테로폴리산 중의 프로톤의 적어도 일부가 알칼리 금속의 하나 이상의 양이온과 교환되는 화합물을 포함한다.
- [0068] 글리세린으로부터의 아크롤레인 및 아크릴산의 제조에 사용되는 본 발명에 따른 촉매 조성물은 바람직하게는 W, Mo 및 V 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함한다.
- [0069] 바람직한 구현예에서, 알칼리 금속은 바람직하게는 세슘이고, 헤테로폴리산 중의 프로톤의 적어도 일부가 세슘과 교환된다. 또한, 헤테로폴리산 중의 프로톤의 적어도 일부가 세슘과 교환될 수 있고, 헤테로폴리산 중의 잔존 프로톤의 일부가 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온과 적어도 부분 교환된다. 아크롤레인 및 아크릴산은 본 발명에 따른 글리세린 탈수 촉매 조성물을 사용해 고 수율로 생성될 수 있다. 헤테로폴리산 중에 포함된 프로톤의 일부를 세슘과 교환시켜 내수성이 증가됨으로써 촉매의 수명이 본래 수용성인 헤테로폴리산과 비교시 개선된다.
- [0070] 무기염 수용액의 교환 양이온의 양은, 첨가되는 양이온 전하가 헤테로폴리음이온 전하 이하인 방식으로 결정된다. 예를 들어, 전하가 1^+ 인 양이온을 전하가 3^- 인 헤테로폴리음이온에 첨가하는 경우, 양이온은 헤테로폴리음이온에 대하여 3 당량 이하로 첨가되고, 전하가 3^+ 인 양이온을 전하가 3^- 인 헤테로폴리음이온에 첨가하는 경우, 양이온은 헤테로폴리음이온에 대하여 1 당량 이하로 첨가된다. 복수의 양이온을 도입하는 경우, 양이온의 양은 양이온의 전체 전하가 헤테로폴리음이온의 전하 이하가 되는 방식으로 결정된다. 무기 염의 수용액의 양 또는 프로톤과 교환되는 양이온(들)의 비율이 과량인 경우, 촉매의 활성이 감퇴되거나, 또는 아크롤레인 및 아크릴산의 수율이 저하되거나, 또는 촉매의 수명이 단축된다.
- [0071] 변형해서, 본 발명에 따른 글리세린 탈수 촉매는 상기 화합물 이외에 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소의 화합물을 적어도 추가로 포함한다. 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소의 화합물은 금속 염 또는 오늄 염일 수 있다. 금속 염은 텔루륨, 백금, 팔라듐, 철, 지르코늄, 구리, 세륨, 은 및 알루미늄의 염일 수 있다. 오늄 염은 아민 염, 암모늄 염, 포스포늄 염 및 술포늄 염일 수 있다. 금속 염 또는 오늄 염은 금속 또는 오늄의 니트레이트, 카르보네이트, 술페이트, 아세테이트, 수산화물, 산화물 및 할로겐화물과 같은 물질로부터 제조될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 금속 염의 비율은, 상기 화합물에 대한 금속 염 또는 오늄 염에 대해서 0.0001 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 30 중량% 이다.

- [0072] 글리세린의 주로 바람직한 탈수 촉매로서, 하기 일반식 (I)로 나타내는 다공성 티타니아상에 침착된 하기 조성물이 언급된다:
- [0073] $H_aA_b[X_lY_cZ_dO_e] \cdot nH_2O$ (I)
- [0074] [식 중],
- [0075] H는 수소이고,
- [0076] A는 H를 제외하고 원소 주기율표의 1족 내지 16족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 양이온이고,
- [0077] X는 P 또는 Si이고,
- [0078] Y는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고,
- [0079] Z는 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn 및 Pb를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고,
- [0080] a, b, c 및 d는 하기 범위를 만족하고:
- [0081] $0 \leq a < 9$
- [0082] $0 \leq b \leq 9$, 바람직하게는 $0 < b \leq 9$
- [0083] $0 < c \leq 12$
- [0084] $0 \leq d < 12$ 및
- [0085] $0 < c + d \leq 12$
- [0086] e는 원소의 산화에 의해 결정된 수이고, n은 임의의 양의 수임].
- [0087] 본 발명에서, 상기-언급된 화합물은 티타니아 담체 또는 지지체상에 침착된다 ("지지된 촉매"). 상기 맥락에서, 담체 또는 지지체의 용어는 동일한 의미를 갖는다.
- [0088] 식 (I)로 나타내는 상기-언급된 화합물의 양은 담체의 중량에 대해 5 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 5 내지 90 중량%이다.
- [0089] 촉매는 임의의 모양을 가질 수 있고, 과립, 분말 또는 모노리드 (monolith)일 수 있다. 그러나, 기상 반응의 경우, 임의로는 성형 조제를 첨가하여 촉매를 모노리드, 구형, 웨르, 원통형, 중공 원통형, 막대 등의 모양으로 성형하는 것이 바람직하고, 또는 촉매를 담체 및 임의의 보조제와 함께 상기 형태로 성형한다. 성형된 촉매의 크기는, 예를 들어 고정층의 경우에는 1 내지 10 mm이고, 유동층의 경우에는 1 mm 미만이다.
- [0090] 아크릴레이인의 제조 방법을 위한 유동층 반응기의 경우에, 적절한 평균 입자 크기 분포를 갖는 분말, 즉 40 내지 300 μm , 바람직하게는 60 내지 150 μm 인 분말을 갖는 것이 바람직하다.
- [0091] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 담체를 원소 주기율표의 1족 내지 16족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오듐의 용액으로, 및 헤테로폴리산의 용액으로 순차적으로 함침시켜 제조될 수 있고, 그 반대로도 제조될 수 있다. 촉매는 또한 담체를 헤�테로폴리산의 용액으로, 및 원소 주기율표의 1족 내지 16족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오듐의 용액으로 순차적으로 함침시켜 제조될 수 있다. 각 함침 후, 고체를 하기 기재된 바와 같이 건조 및 소성시킬 수 있다. 함침은 공극 부피 함침 또는 과량의 용액 함침의 공지된 기법에 의해 수행될 수 있다.
- [0092] 촉매 조성물은 또한 분무-건조기를 이용한 분무-건조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0093] 상기 맥락에서, "소성" 또는 "하소"의 용어는 동일한 의미로 사용된다.
- [0094] 즉, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 예비형성된 웨르 또는 다공성 티타니아 담체를 함침시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 티타니아 담체를 원소 주기율표의 1족 내지 16족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오듐의 수용액 중에 침지시킨다. 이후, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시킨다. 본 발명에 서, 수득한 고체 혼합물을 두 번째로 헤�테로폴리산의 용액으로 함침시킨다. 이후, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시켜 목적하는 촉매를 수득한다.

- [0095] 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액은 금속 또는 오늄의 할로겐화물, 수산화물, 카르보네이트, 아세테이트, 니트레이트, 옥살레이트, 포스페이트 또는 술페이트의 수용액일 수 있다.
- [0096] 대안적으로, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 우선 티타니아 담체를 헤테로폴리산의 용액으로 함침시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 헤테로폴리산의 수용액을 우선 제조한다. 헤테로폴리산의 수용액을 제조하는 경우, 부분 또는 전체적으로 진공 또는 열-건조하에 흡착수 및 결정수의 형태로 헤테로폴리산 중에 포함된 물을 제거하는 것이 바람직하다. 이후, 수득한 고체 혼합물을 건조 및 소성시킨다. 제 2 함침에서, 수득한 함침된 담체를 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 용액으로 함침시킨 후, 건조 및 소성 작업을 거쳐 목적하는 촉매를 수득한다.
- [0097] 또는, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 하나 초과의 함침 및 소성 주기를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 경우에, 각 함침은 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소 또는 오늄의 용액으로, 또는 P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Pb 를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 초과의 원소를 포함하는 용액으로 실시되고, 하나 이상의 함침은 산 전구체로 실시된다. 변형 해서, 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 우선 PW 또는 Cs 를 티타니아 분말에 첨가하여 제조될 수 있고, 이후 건조 및 소성 작업 없이 Cs 또는 PW 를 연속해서 첨가한다.
- [0098] 함침은 주위 온도 (약 20 °C) 에서 수행될 수 있다. 요구된다면, 약 100 °C 내지 약 150 °C 의 고온이 이용될 수 있다. 상기 처리는, 바람직하게는 수용액을 티타니아 담체의 공극에 침투하도록 하기에 충분한 약 0.1 내지 약 5 시간 동안 진행하에 지속될 수 있다. 적합하게는, 원소 주기율표의 1 족 내지 16 족에 속하는 원소로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 오늄의 수용액, 및 사용되는 헤테로폴리산의 양은 티타니아 담체의 완전한 함침을 가능하도록 하기에 충분해야 한다.
- [0099] 침지 단계 종료시, 과량의 수용액을 처리된 티타니아 담체로부터 증발시킬 수 있거나, 또는 수용액으로부터 제거할 수 있고, 건조 오븐에서 건조하게 할 수 있다.
- [0100] 본 발명에 따른 촉매 조성물의 결합의 정확한 성질이 완전히 이해된 것은 아니다.
- [0101] 글리세린 탈수에 사용되는 본 발명에 따른 촉매는 무수물 또는 수화물일 수 있다. 사실상, 이들은 소성 및 진공-건조의 예비처리 후 또는 예비처리 없이 사용될 수 있다.
- [0102] 하소는 공기 중에, 또는 질소, 헬륨 및 아르곤과 같은 불활성 기체하에, 또는 통상적으로는 공기 및 불활성 기체의 혼합 기체의 분위기하에, 또는 수소와 같은 환원 기체, 또는 수소 및 불활성 기체의 혼합 기체의 분위기하에 머플 (muffle) 화로, 로터리 킬른 (rotary kiln), 유동층 화로와 같은 화로에서 수행될 수 있다. 화로는 특별히 제한되지는 않는다. 하소는 심지어는 글리세린 탈수 반응에 사용되는 반응 튜브에서 실시될 수 있다. 소성 온도는 통상적으로는 150 내지 900 °C, 바람직하게는 200 내지 800 °C, 더 바람직하게는 350 내지 650 °C 이다. 상기는 특정 촉매에 대한 통상의 실험에 의해 결정될 수 있다. 900 °C 초과의 온도는 피해야 한다. 하소는 통상적으로 0.5 내지 10 시간 동안 지속된다.
- [0103] 본 발명에 따른 글리세린의 탈수 반응은 기상 또는 액상에서 수행될 수 있고, 기상이 바람직하다. 기상 반응은 다양한 반응기, 예컨대 고정층, 유동층, 순환 유동층 및 이동층에서 수행될 수 있다. 이들 중에서, 고정층 또는 유동층이 바람직하다. 촉매의 재생이 반응기 밖에서 실시될 수 있다. 촉매를 재생을 위해 반응기 시스템 밖으로 꺼내는 경우, 촉매를 공기 중에 또는 산소-함유 기체 중에 연소시킨다. 액상 반응의 경우, 고체 촉매용 액체 반응을 위한 통상의 일반 반응기를 이용할 수 있다. 글리세린 (290 °C) 및 아크릴레인과 아크릴산 사이의 비등점의 차이가 크기 때문에, 상기 반응을 바람직하게는 비교적 저온에서 실시하여 아크릴레인을 연속해서 증류해낸다.
- [0104] 기상에서의 글리세린의 탈수에 의한 아크릴레인 및 아크릴산의 제조를 위한 반응 온도는 바람직하게는 200 °C 내지 450 °C 의 온도에서 실시된다. 온도가 200 °C 미만인 경우, 글리세린의 비등점이 높기 때문에 글리세린 및 반응 생성물의 중합 및 탄화로 인해 촉매의 수명은 단축될 것이다. 반대로, 온도가 450 °C 를 초과하는 경우, 아크릴레인 및 아크릴산의 선택성은, 병렬 반응 또는 연속 반응의 증가로 인해 저하될 것이다.
- [0105] 따라서, 더 바람직한 반응 온도는 250 °C 내지 350 °C 이다. 압력은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 5 atm 미만, 더 바람직하게는 3 atm 미만이다. 보다 높은 압력하에, 기화 글리세린은 재-액화될 것이고, 탄소의 침착이 보다 높은 압력에 의해 촉진되어 촉매의 수명은 단축될 것이다.

- [0106] 물질 기체의 공급 속도는 GHSV 의 공간 속도에 대해서 바람직하게는 500 내지 $10,000 \text{ h}^{-1}$ 이다. GHSV 가 500 h^{-1} 미만이 되는 경우 연속 반응으로 인해 선택성은 저하될 것이다. 반대로, GHSV 가 $10,000 \text{ h}^{-1}$ 를 초과하는 경우, 전환율은 저하될 것이다.
- [0107] 액상 반응의 반응 온도는 바람직하게는 150°C 내지 350°C 이다. 선택성은 보다 낮은 온도하에 감퇴될 것이나, 그 전환율은 개선된다. 반응 압력은 특별히 제한되지는 않으나, 필요시 3 atm 내지 70 atm 의 가압 조건하에 반응이 수행될 수 있다.
- [0108] 글리세린의 물질은 글리세린의 수용액 형태로 쉽게 이용가능하다. 글리세린의 수용액의 농도는 5 중량% 내지 90 중량%, 더 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 이다. 너무 높은 농도의 글리세린은 글리세린 에테르의 생성, 또는 수득한 아크롤레인 또는 아크릴산과 물질 글리세린 사이의 바람직하지 않은 반응과 같은 문제를 초래할 것이다. 글리세린을 기화하기에 필수적인 온도가 증가한다.
- [0109] 현재, 본 발명은 수개의 실시예를 참조하여 훨씬 상세하게 설명될 것이나, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 것들로 제한되어서는 안 된다. 하기 실시예 및 비교예에서, % 는 몰% 를 의미한다.
- [0110] 실시예
- [0111] 실시예 1: CsPW/TiO₂
- [0112] 15 g 의 CsCO₃ 을 탈이온수 중에 용해시켜 7.6% 의 세슘 카르보네이트를 포함하는 수용액을 수득하였다. 세슘 카르보네이트의 상기 수용액 10.2 g 을 예추석 유형 TiO₂ 펠릿 (Norpro Saint Gobain 으로부터의 ST31119) 을 35 내지 48 메시 (mesh) 로 분쇄하여 수득한 25 g 의 TiO₂ 분말상에 분무하였다. 수득한 분말을 110°C 에서 2 시간 동안 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 300°C 에서 3 시간 동안 소성시켜 Cs/TiO₂ 를 수득하였다.
- [0113] 7.0 g 의 텅스토인산을 11.1 g 의 탈이온수 중에 용해시켜 텅스토인산의 수용액을 수득하였다. 이후, 수득한 텅스토인산의 38.8% 수용액 15 g 을 상기 Cs/TiO₂ 상에 분무하였다. 이후, 수득한 분말을 100°C 에서 밤새 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 400°C 에서 3 시간 동안 소성시켜 20% 의 세슘 텅스토포스페이트를 지지하는 티타니아 담체를 수득하였다. 상기 티타니아 담체를 체질하여 35 내지 48 메시의 입자 크기를 수득하였다.
- [0114] 촉매를 고정층에서 주위 압력하에 작동시킨 고정층 반응기에서 평가하였다. 즉, 7 cc 의 수득한 촉매 분말을 석영 반응 튜브 (직경 16 mm) 중에 패킹 (packing) 하였다.
- [0115] 글리세린의 수용액 (농도 28 중량%) 을 280°C 에서 질소 (4.9 NL/시간) 및 산소 (1.2 NL/시간) 와 함께 26.9 g/시간의 유속으로 중발기에 공급하여 글리세린을 기화시키고, 수득한 기화 글리세린을 고정 촉매층 (fixed catalyst bed) 에 통과시켰다. 고정 촉매층을 275°C 의 온도에서 가열하였다. 공급 기체는 하기 조성을 mol% 로 가졌다: 글리세린 : 산소 : 질소 : 물 = 5.7 : 3.9 : 14.1 : 76.1. GHSV 는 $4,530 \text{ h}^{-1}$ 이었다.
- [0116] 생성물을 축합기에서 축합시키고, 수합한 생성물을 기체 크로마토그래프 (HP 6890 Agilent, FFAP 컬럼, FID 검출기, CP4900 Varian, Silicaplot and Molecular Sieve 5 Å, TCD 검출기) 로 정량-분석하였다. 생성물의 비율을 기체 크로마토그래프의 결과로부터의 인자들로 보정하여 생성물의 절대량을 측정하여 물질의 전환율 (%) (글리세린의 전환율), 표적 물질의 선택성 (아크롤레인 및 아크릴산의 선택성) 및 표적 물질의 수율 (아크롤레인 및 아크릴산의 수율) 을 산출하였다.
- [0117] 물질의 전환율 (%), 목적하는 물질의 선택성 및 목적하는 물질의 수율을 하기 등식으로 측정한다.
- [0118] 물질의 전환율 (%) = (반응 물질의 몰수 / 공급 물질의 몰 수) × 100
- [0119] 목적하는 물질의 선택성 (%) = (수득한 목적하는 물질의 몰수 / 반응 물질의 몰수) × 100
- [0120] 목적하는 물질의 수율 (%) = (수득한 목적하는 물질의 몰수 / 공급 물질의 몰수) × 100
- [0121] 결과가 표 1 에 나타나 있다.

표 1

스트림 시간(시간)	3	22
글리세린 전환율 (%)	9.3	61
아크릴레이 수율 (%)	76	53
아크릴레이 선택성 (%)	81	87
히드록시프로파논 수율 (%)	1.1	2.0
아세트알데히드 수율 (%)	0.9	0.8
프로판알데히드 수율 (%)	0.9	0.5
아크릴산 수율 (%)	0.8	0.9
CO 수율 (%)	1.3	1.2
CO ₂ 수율 (%)	0.9	1.0

[0122]

실시예 2: CsPW/TiO₂

[0124] 10 g 의 텅스토인산을 150 ml 의 탈이온수 중에 용해시켜 텅스토인산의 수용액을 수득하였다. 예추석 유형 TiO₂ 펠릿 (Norpro Saint Gobain 으로부터의 ST31119 - BET 표면 $39 \text{ m}^2/\text{g}$) 을 300 내지 500 μm 로 분쇄하고 110 °C 에서 밤새 건조시켜 수득한 19.7 g 의 TiO₂ 분말을 수득한 텅스토인산의 수용액 중에 첨가한 후, 실온에서 2 시간 동안 혼합하였다. 2.26 g 의 48.5% CsOH 수용액을 10 ml 의 탈이온수로 희석하였다. 수득한 CsOH 수용액을 텅스토인산 및 TiO₂ 의 상기 백색 슬러리 중에 적하하며 상기 백색 슬러리를 혼합하였다. 수득한 슬러리를 회전-증발기를 이용하여 60 °C 에서 증발시켰다. 수득한 분말을 120 °C 에서 10 시간 동안 건조시킨 후, 공기 중에 500 °C 에서 3 시간 동안 하소시켜 30% 의 텅스토인산의 Cs 염을 지지하는 티타니아 담체를 수득하였다. 수득한 분말을 펠릿으로 압착한 후, CsPW/TiO₂ 의 상기 펠릿을 분쇄하여 체질함으로써 9 내지 12 폐시의 입자 크기를 수득하였다.

[0125] 촉매를 고정층에서 주위 압력하에 작동시킨 고정층 반응기에서 평가하였다. 즉, 10 cc 의 수득한 촉매 과립을 석영 반응 튜브 (직경 20 mm) 중에 패킹하였다.

[0126] 글리세린의 수용액 (농도 30 중량%) 을 300 °C 에서 질소 (3.7 NL/시간) 및 산소 (1.0 NL/시간) 와 함께 21 g/시간의 유속으로 증발기에 공급하여 글리세린을 기화시키고, 수득한 기화 글리세린을 고정 촉매층에 통과시켰다. 고정 촉매층을 300 °C 의 온도에서 가열하였다. 공급 기체는 하기 조성을 mol% 로 가졌다: 글리세린 : 산소 : 질소 : 물 = 6.3 : 4.0 : 14.9 : 74.8. GHSV 는 2445 h^{-1} 이었다.

[0127] 생성물의 수합, 분석 방법 및 산출은 실시예 1 과 동일한 방식이었다.

표 2

스트림 시간(시간)	2	21
글리세린 전환율 (%)	100	98
아크릴레이 수율 (%)	78	78
아크릴레이 선택성 (%)	78	80
히드록시프로파논 수율 (%)	0.0	0.4
아세트알데히드 수율 (%)	2.1	3.5
프로판알데히드 수율 (%)	0.1	0.4
아크릴산 수율 (%)	0.9	0.4
CO 수율 (%)	5.3	3.5
CO ₂ 수율 (%)	3.1	2.1

[0128]

실시예 3: HPW/TiO₂

[0130] 2.7 g 의 텅스토인산 (Aldrich) 을 8.5 g 의 탈이온수 중에 용해시켜 텅스토인산의 수용액을 수득하였다.

이후, 7.6 g 의 수득한 수용액을 예추석 유형 TiO_2 펠릿 (Norpro Saint Gobain 으로부터의 ST31119 - BET 표면 $39 \text{ m}^2/\text{g}$) 을 35 내지 48 메시로 분쇄하여 수득한 15.4 g 의 TiO_2 분말상에 분무하였다. 수득한 분말을 110 °C 에서 2 시간 동안 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 300 °C 에서 3 시간 동안 소성시켰다. 이후, 수득한 분말을 100 °C 에서 밤새 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 500 °C 에서 3 시간 동안 소성시켜 10% 의 텅스토인산을 지지하는 티타니아 담체를 수득하였다. 상기 티타니아 담체를 체질하여 35 내지 48 메시의 입자 크기를 수득하였는데, 이는 BET 표면이 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0131] 촉매 시험의 절차를 실시예 1 에서와 같이 재현하였다. 결과가 표 3 에 나타나 있다.

표 3

스트림 시간(시간)	3	24
글리세린 전환율 (%)	100	81
아크릴레이 수율 (%)	79	60
아크릴레이 선택성 (%)	79	74
히드록시프로파논 수율 (%)	0.1	1.8
아세트알데히드 수율 (%)	1.4	0.9
프로판알데히드 수율 (%)	0.6	0.3
아크릴산 수율 (%)	0.3	0.9
CO 수율 (%)	1.3	1.1
CO ₂ 수율 (%)	0.8	0.8

[0132]

[0133] 실시예 4: HSiW/TiO₂

[0134] 3.0 g 의 텅스토규산 (Aldrich) 을 11.1 g 의 탈이온수 중에 용해시켜 텅스토규산 수용액을 수득하였다. 이 후, 11.8 g 의 수득한 수용액을 예추석 유형 TiO_2 펠릿 (Norpro Saint Gobain 으로부터의 ST31119) 을 35 내지 48 메시로 분쇄하여 수득한 25 g 의 TiO_2 분말상에 분무하였다. 수득한 분말을 110 °C 에서 2 시간 동안 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 300 °C 에서 3 시간 동안 소성시켰다. 이후, 수득한 분말을 100 °C 에서 밤새 건조시킨 후, 질소 분위기 중에 625 °C 에서 3 시간 동안 소성시켜 10% 의 규소텅스텐산을 지지하는 티타니아 담체를 수득하였다. 상기 티타니아 담체를 체질하여 35 내지 48 메시의 입자 크기를 수득하였다.

[0135] 촉매 시험의 절차를 실시예 1 에서와 같이 재현하였다.

결과가 표 4 에 나타나 있다.

표 4

스트림 시간(시간)	3	24
글리세린 전환율 (%)	100	67
아크릴레이 수율 (%)	79	55
아크릴레이 선택성 (%)	79	82
히드록시프로파논 수율 (%)	1.5	2.4
아세트알데히드 수율 (%)	0.9	0.8
프로판알데히드 수율 (%)	1.1	0.8
아크릴산 수율 (%)	0.3	0.9
CO 수율 (%)	1.0	1.1
CO ₂ 수율 (%)	0.7	0.8

[0136]

[0137] 게다가, 이를 실시예는, 본 발명에 따른 지지된 촉매가 PCT/JP2009/057818 및 PCT/JP2009/057819 의 본 선행 출원에 기재된 큰 장점을 해치지 않으면서 촉매의 불활성화가 제한되고, 지지체 부재 촉매와 비교시 보다 높은 온도에서 재생이 수행될 수 있는 바와 같은 이점을 나타낸다는 것을 알려준다.

[0138] 실시예 5 및 비교예 6 내지 8

[0139] 규소 산화물 또는 알루미나상의 텡스토인산을 Norpro Saint Gobain 으로부터의 규소 산화물 SS61138 ($251 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 SS61137 ($161 \text{ m}^2/\text{g}$) 을 사용해, 및 Norpro Saint Gobain 으로부터의 알루미늄 산화물 SA6578 을 사용해 실시 예 3 에서와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0140] 이를 촉매를 하기 표 5 에 기재된 조건에서 실시예 3 의 촉매와 함께 시험하였다.

표 5

실시예	5	비교예		
		6	7	8
산	10% 텡스토인산			
촉매 지지체	TiO ₂ ST31119	SiO ₂ SS61138	SiO ₂ SS61137	Al ₂ O ₃ SA6578
반응물비 글리세롤 / O ₂ / N ₂ / H ₂ O	2.8 / 1.7 / 14.3 / 81.2			
GHSV (h ⁻¹)	5100 h ⁻¹			
오븐 온도	280°C			
스트림 시간(시간)	11	11	11	13
아크릴레인 수율 (%)	75%	10%	18%	18%

[0141]