(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0073375
(43) 공개일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/35 (2006.01) *B01J 23/28* (2006.01)
B01J 23/31 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/35 (2013.01)
B01J 23/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7013384
(22) 출원일자(국제) 2023년09월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/033648
(87) 국제공개번호 WO 2024/072761
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
63/410,645 2022년09월28일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 캄파니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
수, 진수오
미국 19426 펜실베니아 칼리지빌 아콜라 로드 400
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고비점 부산물의 양이 감소된 프로필렌으로부터의 아크롤레인 및/또는 아크릴산 생성**

(57) 요 약

프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 생성하기 위한 반응기는 프로필렌이 반응기로 들어가는 입구, 반응 생성물이 반응기를 빠져나가는 출구, 및 입구와 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 입구에 가장 가까운 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가까운 촉매($CAT_{출구}$)와 비교하여 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성한다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/31 (2013.01)
C07C 47/22 (2013.01)
C07C 51/252 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 생성하기 위한 반응기로서, 상기 반응기는 프로필렌이 상기 반응기로 들어가는 입구, 반응 생성물이 상기 반응기를 빠져나가는 출구, 및 상기 입구와 상기 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하고, 상기 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함하고, 상기 반응기의 상기 입구에 가장 가까운 촉매($CAT_{입구}$)는 상기 반응기의 상기 출구에 가장 가까운 촉매($CAT_{출구}$)와 비교하여 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성하는, 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, $CAT_{입구}$의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비는 $CAT_{출구}$의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비보다 더 작은, 반응기.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $CAT_{입구}$는 조성, 크기, 제조 방법, 담체, 및 농도로부터 선택되는 적어도 하나의 특성 또는 변수가 $CAT_{출구}$와 상이한, 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 층은 구배 조성을 포함하고, 상기 촉매의 조성은 $CAT_{입구}$부터 $CAT_{출구}$까지 변하는, 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 층은 2개 이상의 구역을 포함하고, 제1 구역에 위치한 촉매는 $CAT_{입구}$를 포함하고, 제2 구역 내의 촉매는 $CAT_{출구}$를 포함하는, 반응기.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 촉매 층은 3개 이상의 구역을 포함하고, 상기 입구에 가장 가까운 구역과 상기 출구에 가장 가까운 구역 사이에 위치한 구역 또는 구역들 내의 상기 촉매는 상기 입구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매($CAT_{입구}$)에 의해 생성되는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비보다 더 크고 상기 반응기의 상기 출구에 가장 가깝게 위치한 구역 내의 촉매($CAT_{출구}$)에 의해 생성되는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비보다 더 작은 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하는, 반응기.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는, 반응기:

[화학식 I]

$Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$

(상기 식에서,

X는 철, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

Y는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 망간, 구리, 아연, 세륨, 붕소, 인, 비소, 텔루륨, 안티몬, 크롬, 텅스텐, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

a는 0.1 내지 2.0이고;

b는 1 내지 12이고;

c는 0.01 내지 3이고;

d는 0 내지 20이고;

e는 상기 촉매 내의 다른 원소들의 산화 상태를 기반으로 함).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 250 내지 10,000 ppm 범위의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하는, 반응기.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, $CAT_{입구}$는 250 내지 5,000 ppm 범위의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하고, $CAT_{출구}$는 2,000 내지 10,000 ppm 범위의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하는, 반응기.

청구항 10

제9항에 있어서, $CAT_{입구}$는 250 내지 4,000 ppm 범위의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하고, $CAT_{출구}$는 2,000 내지 8,000 범위의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성하는, 반응기.

청구항 11

방법으로서,

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 반응기에서 프로필렌을 산화시키는 단계를 포함하며, 상기 반응기를 빠져나가는 반응 생성물은 아크롤레인을 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 아크롤레인을 산화시켜 아크릴산을 생성하는 단계를 더 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 생성하기 위한 촉매 층 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴산 및 그의 에스테르는 코팅, 접착제, 및 초흡수성 중합체를 포함하는 다양한 중합체를 위한 중요한 단량체이다. 대부분의 아크릴산은 2단계 프로필렌 산화를 통해 생성되는데, 프로필렌을 먼저 몰리브덴(Mo) 및 비스무트(Bi) 기반 혼합 산화물 촉매로 산화시켜 주로 아크롤레인을 형성하며, 이때 아크릴산이 미량 생성물이다. 이어서, 아크롤레인을 몰리브덴 및 바나듐(V) 기반 혼합 산화물 촉매로 산화시켜 아크릴산을 생성한다. 프로필렌으로부터의 아크릴산 생성 공정의 주요 부산물에는 일산화탄소, 이산화탄소, 아세트산, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온산, 프로피온알데하이드, 아세톤, 알릴 알코올, 말레산(또는 말레산 무수물), 벤즈알데하이드, 벤조산, 푸르푸랄 및 프탈산이 포함된다. 이러한 부산물은 증류, 추출, 용융 결정화 또는 이들의 조합을 통해 제거될 수 있다. 그러나, 이러한 부산물을 제거하면 공정에 비용과 복잡성이 추가된다.

[0003] 미국 특허 제9,440,904호는 축방향으로 적층된 상이한 제형을 갖는 두 종류의 촉매를 사용하여 아크롤레인 및/또는 아크릴산, 또는 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산을 생성하는 방법을 개시한다. 두 종류의 촉매에서, 몰리브덴에 대한 비스무트의 성분량은 반응기의 가스 입구 측으로부터 가스 출구 측으로 갈수록 감소하고, 몰리브덴에 대한 철의 성분량은 가스 입구 측으로부터 가스 출구 측으로 갈수록 증가한다.

[0004] 아크롤레인 및/또는 아크릴산이 프로필렌으로부터 생성될 때 형성되는 부산물의 양을 감소시킬 수 있는 촉매 층 및 공정이 필요하다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 제조하고, 추가로, 아크롤레인으로부터 아크릴산을 생성하기 위한 반응기 및 방법에 관한 것이다.

[0006] 본 발명의 일 태양에 따르면, 프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 생성하기 위한 반응기는 프로필렌이 반응기로 들어가는 입구, 반응 생성물이 반응기를 빠져나가는 출구, 및 입구와 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 입구에 가장 가까운 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가까운 촉매($CAT_{출구}$)와 비교하여 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성한다.

[0007] 본 발명의 다른 태양은 프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 제조하는 방법을 포함하며, 이 방법은 프로필렌이 반응기로 들어가는 입구, 반응 생성물이 반응기를 빠져나가는 출구, 및 입구와 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하는 반응기에서 프로필렌을 산화시키는 단계를 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 입구에 가장 가까운 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가까운 촉매($CAT_{출구}$)와 비교하여 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본원에서 사용되는 용어 "하나", "한", "그", "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 상호교환적으로 사용된다. 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다" 및 이의 변형은 이러한 용어가 상세한 설명 및 청구범위에 나타나는 경우 제한적인 의미를 갖지 않는다. 따라서, 예를 들어, 중합 저해제를 포함하는 혼합물은 혼합물이 적어도 하나의 중합 저해제를 포함함을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0009] 본원에서 사용되는 바와 같은, 종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위에 포함되는 모든 숫자를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함). 본 발명의 목적상, 당업자가 이해하는 것과 일관되게, 수치 범위는 그 범위에 포함되는 모든 가능한 하위범위를 포함하고 뒷받침하도록 의도되는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 1 내지 100의 범위는 1.1 내지 100, 1 내지 99.99, 1.01 내지 99.99, 40 내지 6, 1 내지 55 등을 나타내도록 의도된다.

[0010] 본원에서 사용되는 바와 같은, 청구범위에서의 상기 인용을 비롯한 수치 범위 및/또는 수치 값의 언급은 용어 "약"을 포함하는 것으로 해석될 수 있다. 상기 경우에, 용어 "약"은 본원에 언급된 것과 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치 값을 나타낸다.

[0011] 달리 나타내거나 문맥상 암시되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고 모든 시험 방법은 본 출원의 출원일 현재의 것이다. 미국 특허 실무의 목적의 경우, 특히 정의의 개시내용(본 개시내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 상충되지 않는 정도로) 및 당업계의 일반 지식에 대하여, 임의의 인용된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 그 전체가 참조 인용되거나, 이의 동등한 미국 버전이 이에 따라 참조 인용된다.

[0012] 본 발명의 일 태양은 프로필렌으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 생성하기 위한 반응기에 관한 것이다.

[0013] 반응기는 프로필렌이 반응기로 들어가는 입구, 반응 생성물이 반응기를 빠져나가는 출구, 및 입구와 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다.

[0014] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "반응 생성물"은 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 포함하는 목적하는 생성물뿐만 아니라, 일산화탄소, 이산화탄소, 아세트산, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온산, 프로피온알데하이드, 아세톤, 알릴 알코올, 말레산, 말레산 무수물, 벤즈알데하이드, 벤조산, 푸르푸랄 및 프탈산을 포함할 수 있는, 반응의 부산물을 포함한다.

[0015] 바람직하게는, 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:

[0016] [화학식 I]

[0017] $Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$

[0018] (상기 식에서,

[0019] X는 철, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

[0020] Y는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 망간, 구리, 아연, 세륨, 붕소, 인, 비소, 텔루륨, 안티몬, 크롬, 텅스텐, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

[0021] Z는 규소, 알루미늄, 티타늄, 주석 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고;

[0022] a는 0.1 내지 2.0이고;

[0023] b는 1 내지 12이고;

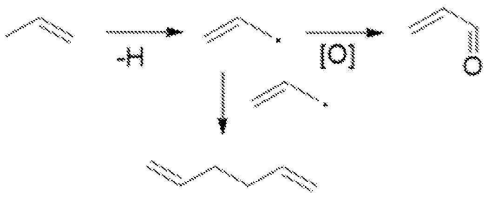
[0024] c는 0.01 내지 3이고;

[0025] d는 0 내지 20이고;

[0026] e는 상기 촉매 내의 다른 원소들의 산화 상태를 기반으로 함).

[0027] 본 발명의 한 가지 목적은 부산물의 형성을 최소화하는 것이다. 반응의 부산물은 전형적으로 증류, 추출, 용융 결정화 또는 이들의 조합을 통해 제거된다. 부산물은 귀중한 프로필렌 공급물을 소모할 뿐만 아니라 아크릴산의 회수 및 소정 등급의 아크릴산을 제조하기 위해 부산물을 제거해야 할 필요성에 영향을 미친다. 예를 들어, 말레산 무수물 또는 말레산의 양이 감소된 오버헤드 아크릴산을 만들기 위해 조 아크릴산을 증류하는 동안, 일부 아크릴산이 대부분의 말레산 무수물 또는 말레산과 함께 컬럼 바닥에 남아 있어야 한다. 푸르푸랄 또는 벤즈알데하이드의 양을 1 ppm 미만으로 제한하는 응집제(flocculant) 등급의 빙질 아크릴산의 경우, 추가 단계에서 제거되는 고비점 알데하이드와 함께 고비점 부가물을 형성하기 위해, m-페닐렌다이아민과 같은 화학적 스캐빈저(chemical scavenger)를 조 아크릴산에 첨가해야 할 필요가 있을 수 있다.

[0028] 이론에 구애되고자 함이 없이, 중질 부산물은 중간체 1,5-헥사다이엔의 형성과 관련이 있는 것으로 여겨진다. 1,5-헥사다이엔은, 프로필렌을 탈양성자화하여 알릴 라디칼을 형성하고, 이어서 이것이 다른 알릴 라디칼과 반응하여 1,5-헥사다이엔을 형성할 때 중간 부산물로서 형성된다. 이 반응은 아크롤레인을 형성하는 알릴 라디칼의 반응과 경쟁한다.

[0029] 

[0030] 본 발명의 촉매 층에서, 반응기의 입구에 가장 가까운 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가까운 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매($CAT_{출구}$)와 상이하다. $CAT_{입구}$는 $CAT_{출구}$와 비교하여 아크롤레인과 아크릴산에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성하며, 여기서 $CAT_{출구}$는 바람직하게는 $CAT_{입구}$와 동일하거나 그보다 더 큰 활성을 갖는다. 이는, 서로 독립적으로 측정할 때, $CAT_{입구}$가 $CAT_{출구}$와 비슷한 프로필렌 전환율 하에서 반응 생성물 내의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 더 적은 양의 말레산 무수물을 생성함을 의미한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "비슷한 프로필렌 전환"은 $CAT_{입구}$와 $CAT_{출구}$의 프로필렌 전환율의 차이가 5% 미만임을 의미한다. 바람직하게는, $CAT_{입구}$와 $CAT_{출구}$ 사이의 프로필렌 전환율 차이는 3% 미만이고, 더 바람직하게는 2% 미만이다. 이는, 비슷한 프로필렌 전환율을 달성하기 위해 촉매 및 온도 및/또는 접촉 시간을 제외하고는 동일한 2개의 실험을 설정하고, 반응 생성물 내의 말레산 무수물, 아크롤레인 및 아크릴산의 농도를 측정하고, 하기 식에 따라 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 계산함으로써 정량적으로 측정될 수 있다:

[0031] $$Ratio\left[\frac{MAN}{Acr+AA}\right]=\frac{[Moles\ of\ Maleic\ Anhydride]}{[Total\ Moles\ of\ Acrolein+Acrylic\ Acid]}$$

[0032] $CAT_{입구}$와 $CAT_{출구}$ 사이에서 반응 생성물 내의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 상이한 비의 말레산 무수물을

얻기 위해, $CAT_{입구}$ 및 $CAT_{출구}$는 조성, 크기, 형상, 제조 방법, 담체, 농도(예를 들어, 희석제의 양) 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 특성 또는 변수가 상이할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 촉매 제조 방식은 상이한 촉매 활성을 초래할 수 있다. 제조 방법은, 예를 들어, 성분(또는 원소)의 첨가 순서, 혼합 온도 및 시간, 건조 방법, 하소 온도 및 시간, 분위기 등이 상이할 수 있다. 동일한 공칭 조성을 갖는 2개의 촉매는 제조 방법의 차이로 인해 상이한 촉매 활성 및/또는 선택성을 가질 수 있다.

[0034] 촉매의 조성은 선택 원소의 비(예를 들어, 비스무트 대 몰리브덴의 몰비), 원소의 가감 등에 기초하여 상이할 수 있다.

[0035] 촉매 또는 담체의 형태의 구조가 또한 촉매 활성 및/또는 선택성을 변경시킬 수 있다. 예를 들어, 구형 촉매로 형성된 촉매는 고리 형상으로 형성된 유사한 조성을 갖는 촉매와 비교하여 상이한 촉매 활성/선택성을 가질 수 있다.

[0036] 바람직하게는, $CAT_{입구}$ 및 $CAT_{출구}$는 촉매의 조성에 따라 상이하다.

[0037] 촉매 층의 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 $CAT_{입구}$부터 $CAT_{출구}$까지 촉매의 구배 조성을 포함할 수 있다. 구배 조성에서, 반응기의 입구에 가장 가까운 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가까운 촉매($CAT_{출구}$)보다 더 낮은, 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성할 수 있다. 구배 조성은 입구와 출구 사이에서 선형적으로 변화할 수 있거나, 반응기의 입구와 출구 사이에 비선형적으로 변화할 수 있다. 이러한 구배 조성은 예를 들어 촉매 내의 성분들의 상대적인 양을 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 비스무트 대 몰리브덴의 몰비는 반응기의 입구 근처에서는 비교적 일정하게 유지될 수 있고, 그 후 출구를 향해 급격히 증가할 수 있다. 대안적으로, $CAT_{입구}$와 $CAT_{출구}$ 사이의 구배는 비스무트 및 몰리브덴 이외의 원소 조성의 구배이다.

[0038] 다른 실시 형태에서, 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 2개 이상의 구역을 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 구역은 반응 생성물 내 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 상이한 비의 말레산 무수물을 생성한다. 예를 들어, 입구에 가장 가까운 구역, 즉 $CAT_{입구}$에서 비스무트 대 몰리브덴의 몰비는 반응기의 출구에 가장 가까운 구역, 즉 $CAT_{출구}$에서 비스무트 대 몰리브덴의 몰비보다 더 작을 수 있다. 대안적으로, 촉매 내의 각각의 구역은 상이한 화학식 $Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$를 가질 수 있다.

[0039] 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 3개 이상의 구역, 예를 들어 CAT_1(여기서 CAT_1 = $CAT_{입구}$), CAT_2 등 내지 CAT_n(여기서, CAT_n = $CAT_{출구}$이고, n은 구역의 개수임)을 포함할 수 있으며, 각각의 구역은 반응 생성물 내의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 비해 상이한 비의 말레산 무수물을 생성하는 촉매를 포함한다. 촉매 층이 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 3개 이상의 구역을 포함하는 경우, 반응기 입구에 가장 가까운 구역(CAT_1 또는 $CAT_{입구}$)과 반응기 출구에 가장 가까운 구역(CAT_n 또는 $CAT_{출구}$) 사이의 구역 또는 구역들 내의 촉매, 예를 들어 CAT_2 내지 CAT_{n-1}은 입구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매(CAT_1 또는 $CAT_{입구}$)에 의해 생성되는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비보다 더 크고 반응기의 출구에 가장 가깝게 위치한 구역 내의 촉매(CAT_n 또는 $CAT_{출구}$)에 의해 생성되는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비보다 더 작은 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비를 생성할 수 있다.

[0040] 바람직하게는, 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 2개 이상의 구역을 포함한다.

[0041] 바람직하게는, 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비는 250 내지 10,000 ppm이며, 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비는 상기 나타낸 식에 의해 백만분율(ppm)로 계산된다.

[0042] 바람직하게는, 반응기의 입구에 가장 가깝게 위치한 촉매는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대해 말레산 무수물을 250 내지 5,000 ppm, 더 바람직하게는 250 내지 4,000 ppm 범위의 양으로 생성한다.

[0043] 바람직하게는, 반응기의 출구에 가장 가깝게 위치한 촉매는 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대해 말레산 무수물을 2,000 내지 10,000 ppm, 더 바람직하게는 2,000 내지 8,000 ppm 범위의 양으로 생성한다.

[0044] 본 발명의 다른 태양은 프로필렌으로부터 아크롤레인을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 프로필렌을 반

응기로 도입하기 위한 입구, 반응 생성물이 반응기를 빠져나가는 출구, 및 반응기의 입구와 출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하는 반응기에서 프로필렌을 산화시키는 단계를 포함한다. 촉매 층은 상기에 기재된 바와 같이 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함하며, 반응기의 입구에 가장 가깝게 위치한 촉매($CAT_{입구}$)는 반응기의 출구에 가장 가깝게 위치한 촉매($CAT_{출구}$)와 비교하여 반응 생성물 내의 아크롤레인과 아크릴산의 총량에 대한 말레산 무수물의 비가 더 작다. 본 방법은 산소의 존재 하에 기체상에서 수행된다.

[0045] 제2 단계에서, 반응 생성물 내의 아크롤레인은 증기상에서 산소의 존재 하에 제2 혼합 금속 산화물 촉매를 통해 선택적으로 산화될 수 있고, 여기서 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매와 상이한 조성을 갖는다.

[0046] 제2 혼합 금속 산화물 촉매는, 예를 들어, 몰리브덴(Mo) 및 바나듐(V)의 산화물을 포함하는 고체 촉매일 수 있다. 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 또한 텅스텐(W), 구리(Cu), 철(Fe), 안티몬(Sb), 및 인(P)으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가적 원소를 함유할 수 있다. 제2 혼합 금속 산화물 촉매가 적어도 하나의 추가적 원소를 함유하는 경우, 몰리브덴 및 바나듐은 존재하는 주요 금속 원소이다. 바람직하게는, 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 제2 혼합 금속 산화물 촉매 내의 금속의 총 중량을 기준으로, 40 중량% 이상, 예컨대 예를 들어 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상의 몰리브덴 및 바나듐을 포함한다.

[0047] 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 아크롤레인의 아크릴산으로의 산화에 사용된 임의의 시판 혼합 금속 산화물 촉매일 수 있다.

[0048] 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 형성하기 위한 선택적 산화 반응에서, 산소는 정제된 산소, 공기 중 산소, 또는 혼합 금속 산화물 촉매의 격자 산소(lattice oxygen)의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 산소는 공기로부터 또는 혼합 금속 산화물 촉매의 격자 산소로부터의 것이다.

[0049] 아크롤레인 및/또는 아크릴산의 정제는 당업계에 알려진 하나 이상의 기술, 예컨대 예를 들어 물 또는 유기 용매를 사용한 흡수, 추출, 분별 증류, 또는 용융 결정화에 의해 달성될 수 있다.

[0050] 예측 실시예

[0051] 하기 예측 실시예는 본 발명을 예시하지만 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0052] 관형 반응기에서, 촉매 층은 반응기의 입구와 반응기의 출구 사이에 배치될 것이다. 촉매 층은 2개의 구역을 포함하는 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매로 구성될 것이며, 제1 구역은 촉매 층의 부피의 약 1/3이고 제2 구역은 촉매 층의 부피의 약 2/3이다. 촉매들은 상이한 공급원으로부터 제공될 것이며 조성이 상이하고 상이한 방법으로 생성되기 때문에 말레산 무수물 대 아크롤레인/아크릴산 생성비가 상이하다. 더 낮은 말레산 무수물 대 총 아크롤레인/아크릴산 생성비를 생성하는 촉매는 약 2500 ppm의 비를 가질 것이다. 더 높은 말레산 무수물 대 총 아크롤레인/아크릴산 생성비를 생성하는 촉매는 첫 번째 촉매와 유사한 전환율(즉, 2% 이내)로 약 4300 ppm의 비를 가질 것이다.

[0053] 본 발명에 따른 제1 실험에서, 더 낮은 말레산 무수물 대 총 아크롤레인/아크릴산 생성비를 갖는 촉매는 입구에 가장 가까운 제1 구역에 위치할 것이며, 더 높은 말레산 무수물 대 총 아크롤레인/아크릴산 생성비를 갖는 촉매는 출구에 가장 가까운 제2 구역에 위치할 것이다.

[0054] 비교용 제2 실험에서, 더 높은 말레산 무수물 대 아크롤레인/아크릴산 생성비를 갖는 촉매는 입구에 가장 가까운 제1 구역에 위치할 것이며, 더 낮은 말레산 무수물 대 아크롤레인/아크릴산 생성비를 갖는 촉매는 출구에 가장 가까운 제2 구역에 위치할 것이다.

[0055] 8.1 부피% 프로필렌 및 14.4 부피% 산소를 포함하는 반응물 가스 스트림이 반응기의 입구로 도입될 것이다. 유사한 전환율을 얻기 위해, 각 실험에 대한 전반적인 전환율이 서로 2% 이내가 되도록 반응기 내의 온도가 조정될 것이다.

[0056] 제1 실험은 제2 실험에 비해 말레산 무수물을 현저히 적게 생성할 것으로 예측된다.