



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0050384
(43) 공개일자 2024년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/48 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01) B01J 35/30 (2024.01)
C07C 11/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/48 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7008941
(22) 출원일자(국제) 2022년08월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/075067
(87) 국제공개번호 WO 2023/028433
국제공개일자 2023년03월02일
(30) 우선권주장
63/236,003 2021년08월23일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
페라리, 다니엘라
미국 77541 텍사스, 프리포트 노스 브라조스포트
블러바드 2301 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니
피쉬, 배리 비.
미국 77541 텍사스, 프리포트 노스 브라조스포트
블러바드 2301 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

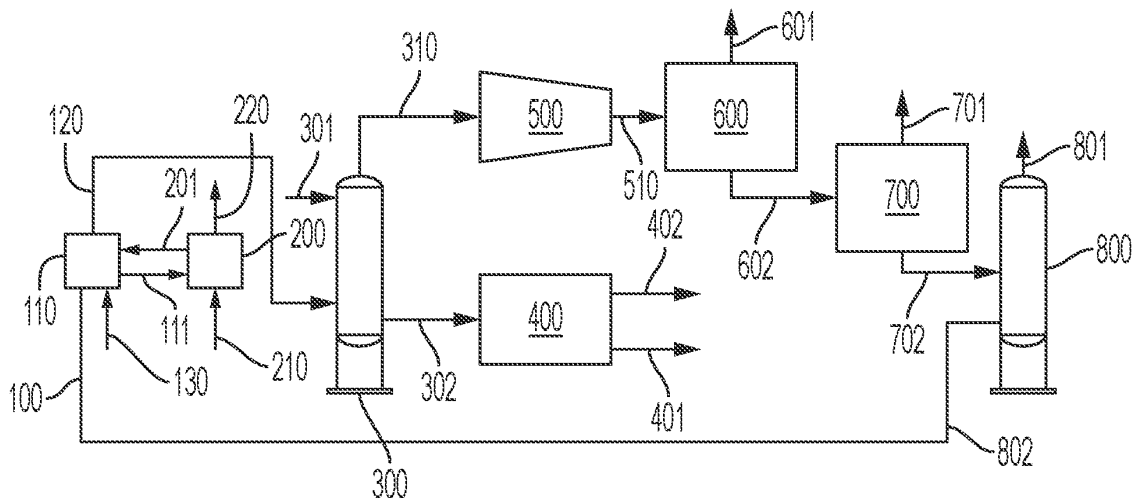
(54) 발명의 명칭 알칸을 올레핀으로 탈수소화하기 위한 촉매 및 방법

(57) 요약

알칸을 올레핀으로 전환하는 본 방법은 반응 구역에서 알칸을 포함하는 공급물 스트림을 텔루륨 촉매를 포함하지 않는 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계 및 산소의 동시 공급 없이 상기 알칸을 탈수소화하여 올레핀을 갖는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



$\text{Mo}_y\text{V}_w\text{Nb}_z\text{A}_x\text{O}_x$, 상기 식에서 v 는 1.0이고, w 는 0.1 내지 0.5이고, y 는 0.001 내지 0.3이고, A 는 Bi, Sb, Pr, 또는 이들의 혼합물이고, z 는 0.01 내지 0.3이고, x 는 상기 구조의 전하 균형을 맞춘다. 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기와 같은 Cu-K α X-선 회절(XRD)로 측정된 반사를 특징으로 하는 Pba2-32 공간군을 갖는 결정학적 구조를 갖는다:

2 θ ($\pm 0.3^\circ$)	상대 강도(%)
5.3	0.2 – 8
6.6	1.5 – 15
7.84	2.5 – 45
8.95	4 – 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 – 30

(52) CPC특허분류

B01J 23/28 (2013.01)

B01J 35/30 (2024.01)

C07C 11/04 (2013.01)

B01J 2523/00 (2013.01)

C07C 2523/20 (2013.01)

C07C 2523/22 (2013.01)

C07C 2523/28 (2013.01)

C07C 2523/31 (2013.01)

(72) 발명자

블란, 케빈

미국 77541 텍사스, 프리포트 노스 브라조스포트
블러바드 2301 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니

폴레페이트, 글렌

네덜란드 테르네젠 4530 에이에이 포스트버스 48,
4542 엔엠 호크 허버트 에이치. 다우웨그 5 씨/오
다우 베네룩스 비.브이.

정, 청 엘.

미국 77541 텍사스, 프리포트 노스 브라조스포트
블러바드 2301 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니

샤르마, 매니쉬

미국 77541 텍사스, 프리포트 노스 브라조스포트
블러바드 2301 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니

키리린, 알렉세이

네덜란드 테르네젠 4530 에이에이 포스트버스 48,
4542 엔엠 호크 허버트 에이치. 다우웨그 5 씨/오
다우 베네룩스 비.브이.

초제키, 아담

네덜란드 테르네젠 4530 에이에이 포스트버스 48,
4542 엔엠 호크 허버트 에이치. 다우웨그 5 씨/오
다우 베네룩스 비.브이.

말렉, 안드레이

미국 48674 미시간, 미들랜드 에이치.에이치. 다우
웨이 2211 씨/오 더 다우 케미칼 컴퍼니

명세서

청구범위

청구항 1

알칸을 올레핀으로 전환하는 방법으로서,

반응 구역에서 알칸을 포함하는 공급물 스트림을 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계 - 여기서 상기 산화적 탈수소화 촉매는 텔루륨을 포함하지 않음 -; 및

상기 반응 구역에서 산소의 동시 공급 없이 상기 알칸을 탈수소화하여 올레핀을 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하고,

상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며:

$\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{A}_z\text{O}_x$, 상기 식에서

v는 1.0이고,

w는 0.1 내지 0.5이고,

y는 0.001 내지 0.3이고,

A는 Bi, Sb, Pr 또는 이들의 혼합물이고,

z는 0.01 내지 0.3이고,

x는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이고,

상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기와 같은 Cu-K α X-선 회절(XRD)로 측정된 반사를 특징으로 하는 Pba2-32 공간군을 갖는 결정학적 구조를 갖는, 알칸을 올레핀으로 전환하는 방법:

2 θ ($\pm 0.3^\circ$)	상대 강도(%)
5.3	0.2 – 8
6.6	1.5 – 15
7.84	2.5 – 45
8.95	4 – 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 – 30

청구항 2

알칸을 올레핀으로 전환하는 방법으로서,

반응 구역에서 알칸을 포함하는 공급물 스트림을 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계 - 여기서 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며:

$\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{Bi}_z\text{O}_x$, 상기 식에서

v는 1.0이고,

w는 0.1 내지 0.5이고,

y는 0.001 내지 0.3이고,

z는 0.01 내지 0.3이고,

x는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이고,

상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기와 같은 Cu-K α X-선 회절(XRD)로 측정된 반사를 특징으로 하는 Pba2-32 공간

균을 갖는 결정학적 구조를 가짐 -

20 ($\pm 0.3^\circ$)	상대 강도(%)
5.3	0.2 - 8
6.6	1.5 - 15
7.84	2.5 - 45
8.95	4 - 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 - 30

; 및

상기 반응 구역에서 상기 알칸을 탈수소화하여 올레핀을 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 알칸을 올레핀으로 전환하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 탈수소화는 분자 산소의 존재 하에 발생하는, 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탈수소화는 산소의 부재 하에 발생하는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈수소화는 300℃ 내지 700℃의 온도에서 상기 반응 구역에서 상기 공급물 스트림을 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈수소화는 400℃ 내지 500℃의 온도에서 상기 반응 구역에서 상기 공급물 스트림을 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈수소화는 0 bar(g)(0 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa)의 압력에서 상기 반응 구역에서 상기 공급물 스트림을 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈수소화는 0 bar(g)(0 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa)의 압력에서 상기 반응 구역에서 상기 공급물 스트림을 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탈수소화는 공급물 스트림의 중량 시간 공간 속도(WHSV)가 1/hr 내지 10/hr인 반응 구역에서 상기 공급물 스트림을 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응 구역은 유동층 반응기, 이동층 반응기, 고정층 반응기, 역류 반응기, 또는 비등층 반응기(ebullated bed reactor)로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 반응 구역은 유동층 반응기인, 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 2 부피% 내지 22 부피%의 산소를 갖는 산소 함유 기체 스트림을 사용하여 재생 구역에서 재생되는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 산소 함유 기체 스트림은 회석되거나 회석되지 않은 공기인, 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 재생 구역의 압력은 0 bar(g)(100 KPa) 내지 21 bar(g)(1000 KPa)인, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생성물 스트림은 추가로 가공되어 상기 생성물 스트림으로부터 산소화물, 일산화탄소, 이산화탄소 및 알칸 중 적어도 하나를 제거하는, 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 2021년 8월 23일자로 출원된 발명의 명칭이 "CATALYST AND PROCESS FOR THE DEHYDROGENATION OF ALKANES TO OLEFINS"인 미국 임시 특허 출원 제63/236,003호의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 본원에 인용되어 포함된다.

배경 기술

[0003] 기술분야

[0004] 본 명세서는 일반적으로 알칸을 올레핀으로 탈수소화하기 위한 촉매 및 방법, 예를 들어 에탄을 에틸렌으로 전환하기 위한 촉매 및 방법에 관한 것이다.

[0005] 배경기술

[0006] 알칸을 올레핀으로 전환하기 위한, 예를 들어 에탄을 에틸렌 및 아세트산으로 전환하기 위한, 통상적인 촉매는 몰리브덴(Mo), 바나듐(V) 및 니오븀(Nb)을 기반으로 하며, 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 안티몬(Sb) 또는 텔루륨(Te)과 같은 촉진제를 포함한다. 특히, Te는 통상적인 촉매에 포함되는 일반적인 촉진제이다. 이러한 촉매를 사용하는 방법은 산소 공동 공급이 필요하며, 500°C 미만과 같은 저온 및 300 psig(평방 인치당 파운드 계기 압력)(약 20 barg) 미만과 같은 저압에서 산화적 탈수소화 방법을 사용한다.

발명의 내용

[0007] 일 실시형태에 따르면, 알칸을 올레핀으로 전환하는 방법은 반응 구역에서 알칸을 포함하는 공급물 스트림을 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계 - 여기서 상기 산화적 탈수소화 촉매는 텔루륨을 포함하지 않음 -; 및 상기 반응 구역에서 산소의 동시 공급 없이 상기 알칸을 탈수소화하여 올레핀을 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하고, 여기서 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며: $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{A}_z\text{O}_x$, 상기 식에서 v 는 1.0이고, w 는 0.1 내지 0.5이고, y 는 0.001 내지 0.3이고, A 는 Bi, Sb, Pr 또는 이들의 혼합물이고, z 는 0.01 내지 0.3이고, x 는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이고, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기와 같은 $\text{Cu-K}\alpha$ X-선 회절(XRD)로 측정된 반사를 특징으로 하는 Pba2-32 공간군을 갖는 결정학적 구조를 갖는다:

2θ (± 0.3°)	상대 강도(%)
5.3	0.2 – 8
6.6	1.5 – 15
7.84	2.5 – 45
8.95	4 – 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 – 30

[0008]

[0009]

또 다른 실시형태에 따르면, 알칸을 올레핀으로 전환하는 방법은 반응 구역에서 알칸을 포함하는 공급물 스트림을 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계 - 여기서 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며: $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{Bi}_z\text{O}_x$, 상기 식에서 v는 1.0이고, w는 0.1 내지 0.5이고, y는 0.001 내지 0.3이고, z는 0.01 내지 0.3이고, x는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이고, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기와 같은 Cu-K α X-선 회절(XRD)로 측정된 반사를 특징으로 하는 Pba2-32 공간군을 갖는 결정학적 구조를 가짐 -

2θ (± 0.3°)	상대 강도(%)
5.3	0.2 – 8
6.6	1.5 – 15
7.84	2.5 – 45
8.95	4 – 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 – 30

[0010]

[0011]

상기 반응 구역에서 상기 알칸을 탈수소화하여 올레핀을 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다.

[0012]

추가적인 특징 및 이점은 하기 상세한 설명에서 기술될 것이며, 부분적으로는 그 설명으로부터 당업자에게 명백하거나, 하기 상세한 설명 및 청구범위를 포함하여 본원에 기술된 실시형태를 실행함으로써 인식될 것이다.

[0013]

전술된 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 모두가 다양한 실시형태를 설명하는 것이고 청구된 기술 요지의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 골격구조를 제공하도록 의도된 것임을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은 본원에 개시되고 기술된 실시형태에 따라 알칸을 올레핀으로 가공하기 위한 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

이제, 알칸을 올레핀으로 탈수소화하는 방법 및 알칸을 올레핀으로 탈수소화하기 위한 촉매, 예를 들어 에탄을 에틸렌으로 전환하는 방법 및 촉매의 실시형태를 상세히 참조할 것이다.

[0016]

통상적인 산화적 탈수소화 방법의 한 가지 문제는 산소 기체(O_2)의 공급물 스트림이 필요하다는 것이다. 이로 인해, 공정에 사용할 순수하거나 거의 순수한 산소를 제조할 수 있는 장비가 필요해 공정에 비용이 추가된다. 또한, 공정에 산소가 존재하면, 산소와 탄화수소가 혼합됨에 따라 바람직하지 않고 위험한 연소의 가능성이 높아진다. 마지막으로, 촉매의 특성과 알칸의 탈수소화를 위한 산소 요건으로 인해, 알칸을 올레핀으로 전환하는 통상적인 산화적 탈수소화 방법은 고정층 반응기에서 수행되며, 이는 촉매를 제거, 교체 및/또는 재생하기 위한 가동 중지 시간을 필요로 한다. 따라서, 알칸을 올레핀으로 전환할 수 있는 개선된 촉매에 대한 필요성이 존재한다.

[0017]

예기치 않게도, 본원에 개시되고 기술된 바와 같은 통상적인 산화적 탈수소화 촉매의 조성 변형이 물질의 안정한 환원 및 산화(산화환원) 순환을 가능하게 한다는 것이 발견되었다. 본원에 개시되고 기술된 촉매는 산소화된 고체가 공급되는 순환 반응기에서 에탄의 에틸렌으로의 선택적 전환이 달성될 만큼 충분히 높은 산소 운반 능력을 갖는다. 본원에 개시되고 기술된 촉매를 사용함으로써, 순환 반응기에서 산업적으로 실행 가능한 순환 속도가 사용될 수 있고 에탄의 에틸렌으로의 적절한 전환 및 선택성이 달성된다. 이는 기상 산소를 반응기에 공급할 필요성을 제거한다. 더욱이, 사용한 촉매를 재생하는 데 공기가 사용될 수 있다. 또한, 에탄 전환에 사용되는 반응기/재생기 시스템이 발열 시스템이므로 추가적인 열 투입 없이 작동될 수 있다.

[0018] 본원에 개시되고 기술된 물리브덴, 바나듐, 니오븀 및 비스무트, 안티몬 또는 프라세오디뮴 중 하나의 산화물의 결정 구조를 포함하는 산화적 탈수소화 촉매는 알칸 함유 공급물 스트림 내의 알칸(본원에서 "파라핀"으로도 지칭됨)을 올레핀으로 전환하는 방법에 사용될 수 있다. 본원에 개시되고 기술된 방법은, 스트림 상의 시간이 증가함에 따라, 상기 산화적 탈수소화 촉매에 의해 개선된 올레핀 선택성을 제공할 수 있다. 본원에 개시되고 기술된 방법은 일반적으로, 반응 구역에서 알칸(파라핀)을 포함하는 공급물 스트림을 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉시키는 단계, 상기 알칸의 적어도 일부를 올레핀으로 전환하여 파라핀과 올레핀을 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 마지막으로, 상기 생성물 스트림 내의 파라핀과 올레핀이 분리되고, 상기 파라핀은 상기 공급물 스트림으로 다시 재순환될 수 있으며, 상기 올레핀은 다운스트림 시스템에서 사용되거나 또는 다양한 제품 및 방법의 재료로 사용된다. 상기 반응 구역 내의 산화적 탈수소화 촉매가 사용됨에 따라, 이의 활성이 감소된다. 실시형태에 따르면, 사용된 산화적 탈수소화 촉매는 상기 반응 구역으로부터 제거되고, 상기 촉매가 공기와 같은 산소 함유 기체 스트림에 의해 재생되는 재생 구역으로 전달된다. 그런 다음, 재생된 촉매는 상기 재생 구역으로부터 다시 상기 반응 구역으로 전달되며, 이 곳에서 이것은 상기 공급물 스트림 내의 알칸을 올레핀으로 탈수소화하는 데 사용된다. 본원에 개시되고 기술된 실시형태에 따른 방법은 아래에 더 자세히 제공될 것이다.

[0019] 실시형태에 따르면 도면을 참조하면, 공급물 스트림(100)이 반응 구역(110)으로 공급되고, 상기 공급물 스트림(100)은 적어도 하나의 알칸을 포함한다. 실시형태에서, 상기 공급물 스트림은 증기 및/또는 불활성 기체를 포함할 수 있다. 실시형태에서, 상기 공급물 스트림은 완전히 알칸(즉, 100 부피% 알칸)으로 구성될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 공급물 스트림은 30 부피 퍼센트(부피%) 내지 90 부피% 알칸, 35 부피% 내지 90 부피% 알칸, 40 부피% 내지 90 부피% 알칸, 45 부피% 내지 90 부피% 알칸, 50 부피% 내지 90 부피% 알칸, 55 부피% 내지 90 부피% 알칸, 60 부피% 내지 90 부피% 알칸, 65 부피% 내지 90 부피% 알칸, 70 부피% 내지 90 부피% 알칸, 75 부피% 내지 90 부피% 알칸, 80 부피% 내지 90 부피% 알칸, 85 부피% 내지 90 부피% 알칸, 30 부피% 내지 85 부피% 알칸, 35 부피% 내지 85 부피% 알칸, 40 부피% 내지 85 부피% 알칸, 45 부피% 내지 85 부피% 알칸, 50 부피% 내지 85 부피% 알칸, 55 부피% 내지 85 부피% 알칸, 60 부피% 내지 85 부피% 알칸, 65 부피% 내지 85 부피% 알칸, 70 부피% 내지 85 부피% 알칸, 75 부피% 내지 85 부피% 알칸, 80 부피% 내지 85 부피% 알칸, 30 부피% 내지 80 부피% 알칸, 35 부피% 내지 80 부피% 알칸, 40 부피% 내지 80 부피% 알칸, 45 부피% 내지 80 부피% 알칸, 50 부피% 내지 80 부피% 알칸, 55 부피% 내지 80 부피% 알칸, 60 부피% 내지 80 부피% 알칸, 65 부피% 내지 80 부피% 알칸, 70 부피% 내지 80 부피% 알칸, 75 부피% 내지 80 부피% 알칸, 30 부피% 내지 75 부피% 알칸, 35 부피% 내지 75 부피% 알칸, 40 부피% 내지 75 부피% 알칸, 45 부피% 내지 75 부피% 알칸, 50 부피% 내지 75 부피% 알칸, 55 부피% 내지 75 부피% 알칸, 60 부피% 내지 75 부피% 알칸, 65 부피% 내지 75 부피% 알칸, 70 부피% 내지 75 부피% 알칸, 30 부피% 내지 70 부피% 알칸, 35 부피% 내지 70 부피% 알칸, 40 부피% 내지 70 부피% 알칸, 45 부피% 내지 70 부피% 알칸, 50 부피% 내지 70 부피% 알칸, 55 부피% 내지 70 부피% 알칸, 60 부피% 내지 70 부피% 알칸, 65 부피% 내지 70 부피% 알칸, 30 부피% 내지 65 부피% 알칸, 35 부피% 내지 65 부피% 알칸, 40 부피% 내지 65 부피% 알칸, 45 부피% 내지 65 부피% 알칸, 50 부피% 내지 65 부피% 알칸, 55 부피% 내지 65 부피% 알칸, 60 부피% 내지 65 부피% 알칸, 30 부피% 내지 60 부피% 알칸, 35 부피% 내지 60 부피% 알칸, 40 부피% 내지 60 부피% 알칸, 45 부피% 내지 60 부피% 알칸, 50 부피% 내지 60 부피% 알칸, 55 부피% 내지 60 부피% 알칸, 30 부피% 내지 55 부피% 알칸, 35 부피% 내지 55 부피% 알칸, 40 부피% 내지 55 부피% 알칸, 45 부피% 내지 55 부피% 알칸, 50 부피% 내지 55 부피% 알칸, 30 부피% 내지 50 부피% 알칸, 35 부피% 내지 50 부피% 알칸, 40 부피% 내지 50 부피% 알칸, 45 부피% 내지 50 부피% 알칸, 30 부피% 내지 45 부피% 알칸, 35 부피% 내지 45 부피% 알칸, 40 부피% 내지 45 부피% 알칸, 30 부피% 내지 40 부피% 알칸, 35 부피% 내지 40 부피% 알칸, 또는 30 부피% 내지 35 부피% 알칸을 포함한다. 실시형태에서, 상기 적어도 하나의 알칸은 에탄, 프로판 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 불활성 기체는 질소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0020] 실시형태에서, 상기 공급물 스트림에는 본질적으로 산소가 없으며, 이는 상기 공급물 스트림이 2.0 부피 퍼센트(부피%) 미만의 산소, 1.5 부피% 미만의 산소, 또는 0.5 부피% 미만의 산소를 포함한다는 것을 의미한다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 공급 스트림에는 산소가 없다.

[0021] 상기 반응 구역은 특별히 제한되지 않으며 상기 방법의 순환적 또는 연속적 작동을 허용하는 임의의 유형의 반응기가 실시형태에서 사용될 수 있다. 상기 반응 구역은 단일 반응 구역으로 특별히 제한되지 않으며, 직렬 또는 병렬 구성의 복수의 반응기로 구성될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 반응 구역은 유동층 반응기, 이동층 반응기, 고정층 반응기, 역류 반응기, 또는 비등층 반응기(ebullated bed reactor)일 수 있다.

알칸을 포함하는 공급물 스트림(100)은 상기 반응 구역(110)으로 공급되고, 상기 반응 구역(110)의 제1 말단으로부터 상기 반응 구역(110)의 제1 말단의 반대편인 상기 반응 구역(110)의 제2 말단으로 이동한다. 상기 공급물 스트림(100)이 상기 반응 구역(110)의 제1 말단에서 상기 반응 구역(110)의 제2 말단으로 횡단함에 따라, 상기 공급물 스트림은 상기 반응 구역(110)에 로딩된 산화적 탈수소화 촉매와 접촉된다. 상기 산화적 탈수소화 촉매와 접촉 시(그리고 아래에 더 자세히 기술되는 적절한 반응 조건에서), 상기 공급물 스트림(100)에 존재하는 알칸은 올레핀으로 전환된다. 따라서, 알칸 및 올레핀을 포함하는 유출물 스트림(120)이 상기 반응 구역(110)으로부터 배출된다.

[0022] 하나 이상의 실시형태에 따르면, 상기 반응 구역(110) 내의 산화적 탈수소화 촉매 대 상기 반응 구역(110) 내의 알칸의 중량비는 250 내지 10, 225 내지 10, 200 내지 10, 175 내지 10, 150 내지 10, 125 내지 10, 100 내지 10, 75 내지 10, 50 내지 10, 25 내지 10, 250 내지 25, 225 내지 25, 200 내지 25, 175 내지 25, 150 내지 25, 125 내지 25, 100 내지 25, 75 내지 25, 50 내지 25, 250 내지 50, 225 내지 50, 200 내지 50, 175 내지 50, 150 내지 50, 125 내지 50, 100 내지 50, 75 내지 50, 250 내지 75, 225 내지 75, 200 내지 75, 175 내지 75, 150 내지 75, 125 내지 75, 100 내지 75, 250 내지 100, 225 내지 100, 200 내지 100, 175 내지 100, 150 내지 100, 125 내지 100, 250 내지 125, 225 내지 125, 200 내지 125, 175 내지 125, 150 내지 125, 250 내지 150, 225 내지 150, 200 내지 150, 175 내지 150, 250 내지 175, 225 내지 175, 200 내지 175, 250 내지 200, 225 내지 200, 또는 250 내지 225이다. 상기 반응 구역이 유동층 촉매 중인 실시형태에서, 촉매 대 알칸 비율은 알칸의 질량 공급 속도 및 상기 반응 구역으로의 촉매의 질량 공급 속도에 의해 제어된다.

[0023] 상기 공급물 스트림(100)은, 올레핀을 포함하는 생성물 스트림(120)을 형성하기에 충분한 반응 조건 하에, 상기 반응 구역(110)에서 본원에 개시되고 기재된 바와 같은 산화적 탈수소화 촉매와 접촉된다. 상기 반응 조건은, 하나 이상의 실시형태에 따르면, 300℃ 내지 700℃, 350℃ 내지 700℃, 400℃ 내지 700℃, 450℃ 내지 700℃, 500℃ 내지 700℃, 550℃ 내지 700℃, 600℃ 내지 700℃, 650℃ 내지 700℃, 300℃ 내지 650℃, 350℃ 내지 650℃, 400℃ 내지 650℃, 450℃ 내지 650℃, 500℃ 내지 650℃, 550℃ 내지 650℃, 600℃ 내지 600℃, 300℃ 내지 600℃, 350℃ 내지 600℃, 400℃ 내지 600℃, 450℃ 내지 600℃, 500℃ 내지 600℃, 550℃ 내지 600℃, 300℃ 내지 550℃, 350℃ 내지 550℃, 400℃ 내지 550℃, 450℃ 내지 550℃, 500℃ 내지 550℃, 300℃ 내지 500℃, 350℃ 내지 500℃, 400℃ 내지 500℃, 450℃ 내지 500℃, 300℃ 내지 450℃, 350℃ 내지 450℃, 400℃ 내지 450℃, 300℃ 내지 400℃, 350℃ 내지 400℃, 또는 300℃ 내지 350℃인 상기 반응 구역(110) 내의 온도를 포함한다.

[0024] 실시형태에서, 상기 반응 조건은 또한 0 bar(g)(0 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 5 bar(g)(500 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 15 bar(g)(1500 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 15 bar(g)(1500 KPa), 5 bar(g)(500 KPa) 내지 15 bar(g)(1500 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 15 bar(g)(1500 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 5 bar(g)(500 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 또는 0 bar(g)(0 KPa) 내지 5 bar(g)(500 KPa)의 상기 반응 구역 내의 압력을 포함한다.

[0025] 실시형태에 따르면, 상기 반응 구역(110) 내의 상기 공급물 스트림(100)의 알칸의 중량 시간 공간 속도(WHSV)는 시간당 0.1(h) 내지 10/h, 1/h 내지 10/h, 2/h 내지 10/h, 3/h 내지 10/h, 4/h 내지 10/h, 5/h 내지 10/h, 6/h 내지 10/h, 7/h 내지 10/h, 8/h 내지 10/h, 9/h 내지 10/h, 1/h 내지 9/h, 2/h 내지 9/h, 3/h 내지 9/h, 4/h 내지 9/h, 5/h 내지 9/h, 6/h 내지 9/h, 7/h 내지 9/h, 8/h 내지 9/h, 1/h 내지 8/h, 2/h 내지 8/h, 3/h 내지 8/h, 4/h 내지 8/h, 5/h 내지 8/h, 6/h 내지 8/h, 7/h 내지 8/h, 1/h 내지 7/h, 2/h 내지 7/h, 3/h 내지 7/h, 4/h 내지 7/h, 5/h 내지 7/h, 6/h 내지 7/h, 1/h 내지 6/h, 2/h 내지 6/h, 3/h 내지 6/h, 4/h 내지 6/h, 5/h 내지 6/h, 1/h 내지 5/h, 2/h 내지 5/h, 3/h 내지 5/h, 4/h 내지 5/h, 1/h 내지 4/h, 2/h 내지 4/h, 3/h 내지 4/h, 1/h 내지 3/h, 2/h 내지 3/h, 또는 1/h 내지 2/h이다.

[0026] 실시형태에 따르면, 상기 반응 구역(110)은 도관(111)을 통해 재생 구역(200)에 유동적으로 연결될 수 있다. 상기 도관(111)의 구성은, 상기 도관(111)이 사용된 산화적 탈수소화 촉매를 상기 반응 구역(110)으로부터 상기 재생 구역(200)으로 전달할 수 있는 한, 특별히 제한되지 않는다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 재생 구역(200)은 상기 반응 구역과 물리적으로 통합될 수 있고, 실시형태에서, 대체 공급 기체를 제공함으로써(예를 들어 탄화수소 또는 알칸 공급물 대신에 공기를 제공함으로써) 활성화될 수 있다. 상기 재생 구역(200)에서, 사용된 산화적 탈수소화 촉매는 사용된 산화적 탈수소화 촉매를 산소 함유 기체 스트림(210)과 접촉시킴으로써 재생된다. 실시형태에서, 상기 산소 함유 기체 스트림(210)은 공기이다. 상기 산화적 탈수소화 촉매가 상기 재생 구역(200)의 제1 말단에서 상기 재생 구역(200)의 제2 말단을 향해 횡단함에 따라, 상기 산소 함유 기체 스

트림(210)과의 체류 시간은, 상기 산화적 탈수소화 촉매가 알칸을 올레핀으로 전환하기 위한 활성 및 선택성을 회복하도록, 상기 산화적 탈수소화 촉매를 재생시킨다. 상기 산화적 탈수소화 촉매가 상기 재생 구역(200)에서 재생된 후, 재생된 산화적 탈수소화 촉매는 도관(201)을 통해 상기 재생 구역(200)으로부터 상기 반응 구역(110)으로 전달된다. 상기 도관(201)의 구성은, 이것이 상기 재생 구역(200)으로부터 상기 반응 구역(100)으로 재생된 산화적 탈수소화 촉매의 전달을 허용하는 한, 제한되지 않는다. 재생된 촉매를 상기 반응 구역(110)에 도입하기 위한 도관(201)과 다른 도관(미도시)을 통해, 새로운 촉매가 상기 반응 구역(110)에 도입될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 유출물(220)은 상기 재생 구역(200)의 제2 말단으로부터 배출된다. 실시형태에서, 상기 유출물(220)은 질소 또는 산소가 부족한 공기이다.

[0027] 실시형태에서, 상기 산소 함유 기체 스트림은 2 부피% 내지 22 부피% O₂, 5 부피% 내지 22 부피% O₂, 7 부피% 내지 22 부피% O₂, 10 부피% 내지 22 부피% O₂, 12 부피% 내지 22 부피% O₂, 15 부피% 내지 22 부피% O₂, 17 부피% 내지 22 부피% O₂, 20 부피% 내지 22 부피% O₂, 2 부피% 내지 20 부피% O₂, 5 부피% 내지 20 부피% O₂, 7 부피% 내지 20 부피% O₂, 10 부피% 내지 20 부피% O₂, 12 부피% 내지 20 부피% O₂, 15 부피% 내지 20 부피% O₂, 17 부피% 내지 20 부피% O₂, 2 부피% 내지 17 부피% O₂, 5 부피% 내지 17 부피% O₂, 7 부피% 내지 17 부피% O₂, 10 부피% 내지 17 부피% O₂, 12 부피% 내지 17 부피% O₂, 15 부피% 내지 17 부피% O₂, 2 부피% 내지 15 부피% O₂, 5 부피% 내지 15 부피% O₂, 7 부피% 내지 15 부피% O₂, 10 부피% 내지 15 부피% O₂, 12 부피% 내지 15 부피% O₂, 2 부피% 내지 12 부피% O₂, 5 부피% 내지 12 부피% O₂, 7 부피% 내지 12 부피% O₂, 10 부피% 내지 12 부피% O₂, 2 부피% 내지 10 부피% O₂, 5 부피% 내지 10 부피% O₂, 7 부피% 내지 10 부피% O₂, 2 부피% 내지 7 부피% O₂, 5 부피% 내지 7 부피% O₂, 또는 2 부피% 내지 5 부피% O₂를 포함할 수 있다. 실시형태에서, 상기 산소 함유 기체 스트림은 희석되거나 희석되지 않은 공기이다. 다른 실시형태에서, 상기 산소 함유 스트림은 공기보다 더 높은 산소 농도, 예를 들어 50% 초과, 70% 초과, 또는 90% 초과 산소 농도를 가질 수 있다.

[0028] 실시형태에 따르면, 상기 재생 동안 상기 재생 구역(200)의 압력은 0 bar(g)(0 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 2 bar(g)(200 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 8 bar(g)(800 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 12 bar(g)(1200 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 14 bar(g)(1400 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 16 bar(g)(1600 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 18 bar(g)(1800 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 20 bar(g)(2000 KPa) 내지 21 bar(g)(2100 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 2 bar(g)(200 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 8 bar(g)(800 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 12 bar(g)(1200 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 14 bar(g)(1400 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 16 bar(g)(1600 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 18 bar(g)(1800 KPa) 내지 20 bar(g)(2000 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 2 bar(g)(140 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 8 bar(g)(800 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 12 bar(g)(1200 KPa) 내지 14 bar(g)(1400 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 2 bar(g)(120 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 8 bar(g)(800 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 10 bar(g)(1000 KPa) 내지 12 bar(g)(1200 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 2 bar(g)(100 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 8 bar(g)(800 KPa) 내지 10 bar(g)(1000 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 8 bar(g)(800 KPa), 2 bar(g)(80 KPa) 내지 8 bar(g)(800 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 8 bar(g)(800 KPa), 6 bar(g)(600 KPa) 내지 8 bar(g)(800 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 6 bar(g)(600 KPa), 2 bar(g)(60 KPa) 내지 6 bar(g)(600 KPa), 4 bar(g)(400 KPa) 내지 6 bar(g)(600 KPa), 0 bar(g)(0 KPa) 내지 4 bar(g)(400 KPa), 2 bar(g)(40 KPa) 내지 4 bar(g)(400 KPa), 또는 0 bar(g)(0 KPa) 내지 2 bar(g)(200 KPa)이다.

[0029] 실시형태에서, 생성물 스트림(120)은 다양한 산소화물을 알칸 및 올레핀과 조합하여 포함한다. 따라서, 실시형태에서, 생성물 스트림(120)은 상기 반응 구역(110)으로부터 산소화물 스크러버(scrubber)(300)로 전달되고, 이곳에서 산소화물은 상기 생성물 스트림(120)으로부터 제거된다. 상기 산소화물 스크러버(300)는 임의의 통상적인 산소화물 스크러버일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 생성물 스트림(120)은 상기 산소화물 스크러

버(300)의 제1 말단에 진입하여 상기 산소화물 스크러버(300)의 제2 말단으로 이동하고, 물 스트림(301)이 상기 산소화물 스크러버(300)의 제2 말단 근처에서 상기 산소화물 스크러버(300)에 첨가된다. 상기 생성물 스트림(120)이 상기 산소화물 스크러버(300)의 제1 말단으로부터 상기 산소화물 스크러버(300)의 제2 말단으로 횡단함에 따라, 산소화물은 상기 생성물 스트림(120)으로부터 제거된다. 산소화물 스트림(302)은 상기 산소화물 스크러버(300)의 제1 말단 근처에서 상기 산소화물 스크러버(300)로부터 배출된다.

[0030] 이어서, 상기 산소화물 스트림(302)은 상기 산소화물 스크러버(300)로부터 산소화물 정제기(400)로 전달되고, 이 곳에서 상기 산소화물 스트림(302)에 존재하는 산소화물과 물이 분리된다. 상기 산소화물 정제기(400)는 임의의 통상적인 산소화물 정제기일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 산소화물 스트림(302)은 상기 산소화물 정제기(400)의 제1 말단으로 도입되고 상기 산소화물 정제기(400)의 제2 말단으로 이동한다. 상기 산소화물 스트림(302)이 상기 산소화물 정제기(400)의 제1 말단에서 상기 산소화물 정제기(400)의 제2 말단으로 횡단함에 따라, 산소화물이 상기 산소화물 스트림(302) 내의 물로부터 분리된다. 산소화물 스트림(401) 및 물 스트림(402)은 상기 산소화물 정제기(400)의 제2 말단에서 상기 산소화물 정제기(400)로부터 배출된다.

[0031] 정제된 생성물 스트림(310)은 상기 산소화물 스크러버(300)의 제2 말단으로부터 배출된다. 정제된 생성물 스트림(310)은 상기 반응 구역(110)으로부터 배출된 생성물 스트림(120)보다 상당히 적은 양의 산소화물을 포함한다. 그러나, 정제된 생성물 스트림(310)은 알칸 및 올레핀 외에 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)를 포함한다. 따라서, 정제된 생성물 스트림(310)은, 정제된 생성물 스트림(310)은 압축되는 압축기로 이송됨으로써 추가로 가공된다. 상기 압축기(500)는 임의의 통상적인 압축기일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 압축되고 나면, 압축되고 정제된 생성물 스트림(510)은 CO₂ 분리기(600)로 전달된다.

[0032] CO₂ 분리기(600)에서, CO₂는 상기 압축되고 정제된 생성물 스트림(510) 내의 CO, 알칸 및 올레핀으로부터 분리된다. 상기 CO₂ 분리는 임의의 통상적인 CO₂ 분리기일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 이산화탄소(601)가 상기 CO₂ 분리기로부터 퍼지고, 분리된 생성물 스트림(602)은 추가 가공을 위해 상기 CO₂ 분리기로부터 배출된다. 상기 분리된 생성물 증기(602)는 CO, 알칸 및 올레핀을 포함한다.

[0033] 상기 분리된 생성물 스트림(602)은 CO 분리기(700)로 전달된다. 상기 CO 분리기(700)에서, CO가 상기 분리된 생성물 스트림(602) 내의 알칸 및 올레핀으로부터 분리된다. 상기 CO 분리는 임의의 통상적인 CO 분리기일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 일산화탄소(701)는 상기 CO 분리기로부터 퍼지고, 추가로 분리된 생성물 스트림(702)은 추가 가공을 위해 상기 CO 분리기로부터 배출된다. 상기 추가로 분리된 생성물 증기(702)는 알칸과 올레핀을 포함한다.

[0034] 상기 추가로 분리된 생성물 스트림(702)의 성분은, 선택적으로 기존의 크래커(cracker) 분리 시스템의 일부일 수 있는, 통상적인 분리 장치를 사용하여 분리될 수 있다. 실시형태에서, 상기 추가로 분리된 생성물 스트림(702)은 올레핀/파라핀 스플리터(splitter)(800)로 전달된다. 상기 스플리터(800)에서, 알칸이 상기 추가로 분리된 생성물 스트림(702) 내의 올레핀으로부터 분리된다. 상기 스플리터는 임의의 통상적인 크래커일 수 있으며, 본원에서 제한되지는 않는다. 에틸렌과 같은 올레핀을 포함하는 최종 생성물 스트림(801)은 상기 크래커(800)의 제1 말단으로부터 배출되고, 알칸 재순환 스트림(802)은 상기 크래커(800)로부터 배출되어 반응 구역(110)으로 복귀된다.

[0035] 이제, 본원에 개시되고 기술된 실시형태에 따른 알칸을 올레핀으로 탈수소화하기 위한 촉매가 기술될 것이다.

[0036] 현재 사용되는 산화적 탈수소화 촉매 중 하나는 MoVNbTeO_x를 포함한다. MoVNbTeO_x(Pba2-32 공간군)에 의해 형성된 촉매의 결정상 구조 또는 유사한 결정상 구조는 원하는 올레핀을 생성할 수 있는 구조를 제공한다. 그러나, 산화적 탈수소화 방법에서 이 촉매를 사용하면, Te는 환원 조건에서 휘발성이므로 반응기가 Te로 오염될 뿐만 아니라 촉매의 바람직한 결정 구조가 잠재적으로 붕괴되기 때문에, 상당한 촉매 불안정성을 초래한다. 이는 이후, 알칸을 올레핀으로 전환하는 동안의 활성/선택성 손실을 초래한다.

[0037] 본원에 개시되고 기술된 실시형태에서, Te는 MoVNbTeO_x 촉매 조성물에서 촉진제로 완전히 대체될 수 있다. 실시형태에서, 상기 촉진제는 비스무트(Bi), 안티몬(Sb) 또는 프라세오디뮴(Pr)으로 구성된 군으로부터 선택된다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 촉진제는 비스무트(Bi)이다. 또한, 본원에 더 자세히 개시된 특정 수열 합성 방법을 사용함으로써, 상기 촉매는, 알칸에서 올레핀으로의 전환이 원하는 올레핀을 제공하도록, MoVNbTeO_x와 충분히 유사한 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 산화적 탈수소화 촉매는 Pba2-32 공간군 결정 구조를 갖는다.

이 구조는 휘발성 Te를 보다 안정적인 Bi, Sb, Pr 또는 이들의 조합으로 대체하며, 이는 유사한 알칸 전환율을 제공하면서 알려진 MoVNbTeO_x 촉매에 비해 개선된 안정성을 허용한다. 예를 들어, 실시형태에서, 본원에 개시되고 기술된 산화적 탈수소화 촉매는 활성을 갖고(10% 초과와 에탄 전환율), 선택성을 가지며(65% 초과와 에틸렌 선택성), 반응 조건 하에서 안정적인 성능을 제공한다. 하나 이상의 실시형태에서, 본원에 기술된 촉매는 나트륨(Na) 또는 칼슘(Ca)에 의해 추가로 촉진될 수 있다.

[0038] 하나 이상의 실시형태에서, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며: $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{A}_z\text{O}_x$, 상기 식에서 v는 1.0이고(예를 들어, Mo가 원자비의 기준으로 사용됨), w는 0.1 내지 0.5이고, y는 0.001 내지 0.3이고, A는 Bi, Sb, Pr 또는 이들의 조합이고, z는 0.01 내지 0.3이고, x는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이다. 실시형태에서, w는 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.5, 0.3 내지 0.5, 0.4 내지 0.5, 0.1 내지 0.4, 0.2 내지 0.4, 0.3 내지 0.4, 0.1 내지 0.3, 0.2 내지 0.3, 또는 0.1 내지 0.2이다. 실시형태에서, y는 0.01 내지 0.3, 0.05 내지 0.3, 0.1 내지 0.3, 0.15 내지 0.3, 0.2 내지 0.3, 0.25 내지 0.3, 0.001 내지 0.25, 0.01 내지 0.25, 0.05 내지 0.25, 0.1 내지 0.25, 0.15 내지 0.25, 0.2 내지 0.25, 0.01 내지 0.2, 0.05 내지 0.2, 0.1 내지 0.2, 0.15 내지 0.2, 0.01 내지 0.15, 0.05 내지 0.15, 0.1 내지 0.15, 0.01 내지 0.1, 0.05 내지 0.1, 또는 0.01 내지 0.05이다. 실시형태에서, z는 0.05 내지 0.3, 0.10 내지 0.3, 0.15 내지 0.3, 0.2 내지 0.3, 0.25 내지 0.3, 0.01 내지 0.25, 0.05 내지 0.25, 0.10 내지 0.25, 0.15 내지 0.25, 0.2 내지 0.25, 0.01 내지 0.2, 0.05 내지 0.2, 0.10 내지 0.2, 0.15 내지 0.2, 0.01 내지 0.15, 0.05 내지 0.15, 0.10 내지 0.15, 0.01 내지 0.1, 0.05 내지 0.1, 또는 0.01 내지 0.05이다. 실시형태에서, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 하기 화학식을 가지며: $\text{MoV}_{0.2-0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{A}_{0.1}\text{O}_x$, 상기 식에서 x는 상기 구조의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 산소 함량이고 A는 Bi, Sb, Pr, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 실시형태에서, A는 Bi 또는 Sb 중 하나이다. Pba2-32 공간군을 갖는 $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{A}_z\text{O}_x$ 촉매의 실시형태는 본질적으로 Te가 없으며, 예를 들어 0.01 미만의 Te/Mo 비율을 갖는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{A}_z\text{O}_x$ 구조 및 Pba2-32 공간군 결정 구조를 갖는 산화적 탈수소화 촉매에서의 Nb의 존재는 격자 산화적 탈수소화 방법(lattice oxidative dehydrogenation process)(여기서는 전환을 위한 산소가 기체 산소 스트림을 통하지 않고 촉매의 격자에서 추출됨)에서의 촉매 활성 및 선택성을 개선한다는 것이 발견되었다. 따라서, 실시형태에서, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 화학식 $\text{Mo}_v\text{V}_w\text{Nb}_y\text{Bi}_z\text{O}_x$ 및 Pba2-32 공간군 결정 구조를 갖는 Mo, V, Nb 및 Bi의 산화물을 포함하는 구조로 구성된다.

[0040] 실시형태에서, 본원에 개시되고 기술된 산화적 탈수소화 촉매의 결정 구조는 또한 X선 회절(XRD)을 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 당업자가 이해하는 바와 같이, 다양한 각도에서의 XRD 피크의 상대 강도를 사용하여 상기 산화적 탈수소화 촉매의 결정 구조를 기술할 수 있다. 실시형태에서, 상기 산화적 탈수소화 촉매는 표 1에 제시된 바와 같은 Cu-K α XRD로 측정된 반사를 갖는다. 아래의 표 1에서, 상대 강도는 2 θ 가 22.2° 일 때 가장 크므로, 이 상대 강도가 100%로 설정되어, 표 1에 제시된 나머지 상대 강도의 기준으로 사용되었다.

[0041] [표 1]

2 θ ($\pm 0.3^\circ$)	상대 강도(%)
5.3	0.2 – 8
6.6	1.5 – 15
7.84	2.5 – 45
8.95	4 – 21
22.17	100
27.2	20-50
28.1	10 – 30

[0042]

[0043] 당업자가 인식할 수 있는 바와 같이, 상기 상대 강도는 우선 배향 효과에 의해 영향을 받을 수 있으며, 상기에 개시된 상대 강도는 이러한 효과를 고려한다.

[0044] 상기에 개시된 바와 같은 Bi, Pr 또는 이들의 조합을 포함하는 촉매가 상기 반응 구역에서 사용되는 경우, 산소 스트림(130)이 선택적으로 상기 반응 구역(110)에 첨가될 수 있다. 산소 스트림(130)이 요구되는 것은 아니며, 본원에 개시되고 기술된 실시형태는 산소 스트림(130)을 상기 반응 구역(110)에 첨가하는 것을 포함하지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 그러나 실시형태에서, 산소 스트림(130)이 상기 반응 구역(110) 내의 반응을 촉진하

기 위해 첨가될 수 있다. 상기 산소 스트림(130) 내의 산소 농도는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 산소 스트림(130) 내의 산소 농도는 0.1 부피% 내지 99.9 부피%, 예를 들어 5.0 부피% 내지 95.0 부피%, 10.0 부피% 내지 90.0 부피%, 15.0 부피% 내지 85.0 부피%, 20.0 부피% 내지 80.0 부피%, 25.0 부피% 내지 75.0 부피%, 30.0 부피% 내지 70.0 부피%, 35.0 부피% 내지 65.0 부피%, 40.0 부피% 내지 60.0 부피%, 또는 45.0 부피% 내지 55.0 부피%일 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 산소 스트림 내의 산소 농도는 상대적으로 낮 으며, 예를 들어 0.1 부피% 내지 5.0 부피%, 0.2 부피% 내지 5.0 부피%, 0.5 부피% 내지 5.0 부피%, 0.8 부피% 내지 5.0 부피%, 1.0 부피% 내지 5.0 부피%, 1.2 부피% 내지 5.0 부피%, 1.5 부피% 내지 5.0 부피%, 1.8 부피% 내지 5.0 부피%, 2.0 부피% 내지 5.0 부피%, 2.2 부피% 내지 5.0 부피%, 2.5 부피% 내지 5.0 부피%, 2.8 부피% 내지 5.0 부피%, 3.0 부피% 내지 5.0 부피%, 3.2 부피% 내지 5.0 부피%, 3.5 부피% 내지 5.0 부피%, 3.8 부피% 내지 5.0 부피%, 4.0 부피% 내지 5.0 부피%, 4.2 부피% 내지 5.0 부피%, 4.5 부피% 내지 5.0 부피%, 또는 4.8 부피% 내지 5.0 부피%이다.

[0045] 실시형태에서, 상기 산소 스트림(130)은 상기 반응 구역(110)에서 상기 공급물 스트림(100)에 순차적으로 첨가 될 수 있어서, 상기 공급물 스트림(100)과 상기 산소 스트림(130)이 동시에 상기 반응 구역(110)에 첨가되지 않 는다.

[0046] 하나 이상의 실시형태에서, 상기 산소 스트림(130)은 상기 공급물 스트림(100)과 동시에 상기 반응 구역(110)에 첨가된다. 이러한 실시형태에서, 상기 반응 구역(110) 내의 (상기 산소 스트림(130) 내의) 산소 대 (상기 공급 물 스트림(100) 내의) 알칸의 부피비는 0.0 초과 내지 3.0, 0.5 내지 3.0, 1.0 내지 3.0, 1.5 내지 3.0, 2.0 내지 3.0, 2.5 내지 3.0, 0.0 초과 내지 2.5, 0.5 내지 2.5, 1.0 내지 2.5, 1.5 내지 2.5, 2.0 내지 2.5, 0.0 초과 내지 2.0, 0.5 내지 2.0, 1.0 내지 2.0, 1.5 내지 2.0, 0.0 초과 내지 1.5, 0.5 내지 1.5, 1.0 내지 1.5, 0.0 초과 내지 1.0, 0.5 내지 1.0, 또는 0.0 초과 내지 0.5이다.

[0047] 전술된 바와 같이, 상기 산화적 탈수소화 촉매를 형성하기 위한 특정한 수열 방법을 사용하면, 원하는 Pba2-32 결정 구조를 갖는 산화적 탈수소화 촉매가 형성될 수 있다. 이제, 상기 산화적 탈수소화 촉매를 형성하기 위한 이러한 수열 방법의 실시형태를 더 자세히 설명할 것이다.

[0048] $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{Bi}_w\text{O}_x$ 구조를 갖는 산화적 탈수소화 촉매는, 하나 이상의 실시형태에서, 몰리브덴 함유 화합물, 바나듐 함유 화합물, 비스무트 함유 화합물, 니오븀 함유 화합물, 및 하나 이상의 유기산을 알킬렌 글리콜 또는 알코올 아민과 물의 혼합물에 첨가하여 반응 혼합물을 형성함으로써 개시되는 합성 방법을 통해 형성된다. 실시형태에 서, 금속 전구체는, 상기 전구체가 수열 반응 조건 하에서 용해/분해될 수 있도록 선택된다. 이어서, $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{Bi}_w\text{O}_x$ 가 일정 기간 동안의 수열 합성 온도에서의 수열 합성에 의해 반응 혼합물로부터 합성된다. 상기 일정 기간이 지난 후에, $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{Bi}_w\text{O}_x$ 가 잔류 액체로부터 분리된다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 몰리브덴 함유, 바나듐 함유, 비스무트 함유, 니오븀 함유 화합물, 및 하나 이상의 산은 알킬렌 글리콜과 물의 혼합물에 순차적으로 첨가된다.

[0049] 실시형태에서, 상기 비스무트 함유 화합물은 산화비스무트(Bi_2O_3), 황산비스무트($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$), 시트르산비스무트 ($\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$) 및 질산비스무트($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)로 구성된 군으로부터 선택된다. 실시형태에서, 상기 니오븀 함유 화합물 은 산화니오븀, 니오브산($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 니오븀 에톡사이드, 및 암모늄 니오븀 옥살레이트와 물($(\text{NH}_4)\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 구성된 군으로부터 선택된다. 실시형태에서, 상기 몰리브덴 함유 화합물은 암모늄 헵타몰리브데이트 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 또는 삼산화몰리브덴(MoO_3)일 수 있고, 상기 바나듐 함유 화합물은 암모늄 메타바나데이트(NH_4VO_3), 바나딜 설페이트(VOSO_4) 또는 오산화바나듐(V_2O_5)일 수 있다. 실시형태에서, 상기 몰리브덴 함유 화합물 및 상 기 바나듐 함유 화합물은 각각 MoO_3 및 V_2O_5 이다. 실시형태에서, 상기 안티몬 함유 화합물은 산화안티몬(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5), 황산안티몬($\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 아세트산안티몬($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Sb}$)으로 구성된 군으로부터 선택된다. 하나 이 상의 실시형태에서, 상기 프라세오디뮴 함유 화합물은 산화프라세오디뮴(PrO_2 , Pr_2O_3 또는 Pr_6O_{11}), 황산프라세오 디뮴($\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 질산프라세오디뮴($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$)으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, Mo, V, Nb 및 Bi 중 하나 이상의 정확한 화학양론비를 갖는 금속 함유 화합물의 분해 가능한 혼합물이 사용될 수 있다. 이러한 분해 가능한 혼합물의 예는 $(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_x$ 및 BiNbO_x 를 포함한다. 하나 이상의 실시형태에서, 상기 산은 시트 르산($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 실시형태에서, 상기 알킬렌 글

리콜은 에틸렌 글리콜이다.

[0050] 실시형태에서, 수열 합성 온도는 150℃ 내지 250℃, 160℃ 내지 250℃, 170℃ 내지 250℃, 180℃ 내지 250℃, 190℃ 내지 250℃, 200℃ 내지 250℃, 210℃ 내지 250℃, 220℃ 내지 250℃, 230℃ 내지 250℃, 240℃ 내지 250℃, 150℃ 내지 240℃, 160℃ 내지 240℃, 170℃ 내지 240℃, 180℃ 내지 240℃, 190℃ 내지 240℃, 200℃ 내지 240℃, 210℃ 내지 240℃, 220℃ 내지 240℃, 230℃ 내지 240℃, 150℃ 내지 230℃, 160℃ 내지 230℃, 170℃ 내지 230℃, 180℃ 내지 230℃, 190℃ 내지 230℃, 200℃ 내지 230℃, 210℃ 내지 230℃, 220℃ 내지 230℃, 150℃ 내지 220℃, 160℃ 내지 220℃, 170℃ 내지 220℃, 180℃ 내지 220℃, 190℃ 내지 220℃, 200℃ 내지 220℃, 210℃ 내지 220℃, 150℃ 내지 210℃, 160℃ 내지 210℃, 170℃ 내지 210℃, 180℃ 내지 210℃, 190℃ 내지 210℃, 200℃ 내지 210℃, 150℃ 내지 200℃, 160℃ 내지 200℃, 170℃ 내지 200℃, 180℃ 내지 200℃, 190℃ 내지 200℃, 150℃ 내지 190℃, 160℃ 내지 190℃, 170℃ 내지 190℃, 180℃ 내지 190℃, 150℃ 내지 180℃, 160℃ 내지 180℃, 170℃ 내지 180℃, 150℃ 내지 170℃, 160℃ 내지 170℃, 또는 150℃ 내지 160℃이다.

[0051] 실시형태에서, 수열압은 4 bar(400 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 예를 들어 5 bar(500 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 15 bar(1500 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 20 bar(2000 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 25 bar(2500 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 30 bar(3000 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 35 bar(3500 kPa) 내지 40 bar(4000 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 5 bar(500 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 15 bar(1500 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 20 bar(2000 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 25 bar(2500 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 30 bar(3000 kPa) 내지 35 bar(3500 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 5 bar(500 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 15 bar(1500 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 20 bar(2000 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 25 bar(2500 kPa) 내지 30 bar(3000 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 25 bar(2500 kPa), 5 bar(500 kPa) 내지 25 bar(2500 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 25 bar(2500 kPa), 15 bar(1500 kPa) 내지 25 bar(2500 kPa), 20 bar(2000 kPa) 내지 25 bar(2500 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 20 bar(2000 kPa), 5 bar(500 kPa) 내지 20 bar(2000 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 20 bar(2000 kPa), 15 bar(1500 kPa) 내지 20 bar(2000 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 15 bar(1500 kPa), 5 bar(500 kPa) 내지 15 bar(1500 kPa), 10 bar(1000 kPa) 내지 15 bar(1500 kPa), 4 bar(400 kPa) 내지 10 bar(1000 kPa), 또는 5 bar(500 kPa) 내지 10 bar(1000 kPa)이다.

[0052] 실시형태에 따르면, $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{A}_2\text{O}_x$ 산화적 탈수소화 촉매가 상기 잔류 액체로부터 분리된 후, $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{A}_2\text{O}_x$ 산화적 탈수소화 촉매는 건조되고, 선택적으로, 건조된 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{A}_2\text{O}_x$ 산화적 탈수소화 촉매를 하소 온도로 가열하고 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{A}_2\text{O}_x$ 산화적 탈수소화 촉매를 하소 온도에서 일정 기간 동안 유지함으로써 하소된다.

[0053] 실시형태에서, 상기 하소는 질소(N_2), 아르곤(Ar) 또는 헬륨(He)과 같은 불활성 분위기에서 발생한다. 이러한 실시형태에서, 하소 온도는 350℃ 내지 650℃, 375℃ 내지 650℃, 400℃ 내지 650℃, 425℃ 내지 650℃, 450℃ 내지 650℃, 475℃ 내지 650℃, 500℃ 내지 650℃, 525℃ 내지 650℃, 550℃ 내지 650℃, 575℃ 내지 650℃, 600℃ 내지 650℃, 625℃ 내지 650℃, 350℃ 내지 625℃, 375℃ 내지 625℃, 400℃ 내지 625℃, 425℃ 내지 625℃, 450℃ 내지 625℃, 475℃ 내지 625℃, 500℃ 내지 625℃, 525℃ 내지 625℃, 550℃ 내지 625℃, 575℃ 내지 625℃, 600℃ 내지 625℃, 350℃ 내지 600℃, 375℃ 내지 600℃, 400℃ 내지 600℃, 425℃ 내지 600℃, 450℃ 내지 600℃, 475℃ 내지 600℃, 500℃ 내지 600℃, 525℃ 내지 600℃, 550℃ 내지 600℃, 575℃ 내지 600℃, 350℃ 내지 575℃, 375℃ 내지 575℃, 400℃ 내지 575℃, 425℃ 내지 575℃, 450℃ 내지 575℃, 475℃ 내지 575℃, 500℃ 내지 575℃, 525℃ 내지 575℃, 550℃ 내지 575℃, 350℃ 내지 550℃, 375℃ 내지 550℃, 400℃ 내지 550℃, 425℃ 내지 550℃, 450℃ 내지 550℃, 475℃ 내지 550℃, 500℃ 내지 550℃, 525℃ 내지 550℃, 350℃ 내지 525℃, 375℃ 내지 525℃, 400℃ 내지 525℃, 425℃ 내지 525℃, 450℃ 내지 525℃, 475℃ 내지 525℃, 500℃ 내지 525℃, 350℃ 내지 500℃, 375℃ 내지 500℃, 400℃ 내지 500℃, 425℃ 내지 500℃, 450℃ 내지 500℃, 475℃ 내지 500℃, 350℃ 내지 475℃, 375℃ 내지 475℃, 400℃ 내지 475℃, 425℃ 내지 475℃, 450℃ 내지 475℃, 350℃ 내지 450℃, 375℃ 내지 450℃, 400℃ 내지 450℃, 425℃ 내지 450℃, 350℃ 내지 425℃, 375℃ 내지 425℃, 400℃ 내지 425℃. 350℃ 내지 400℃, 375℃ 내지 400℃, 또는 350℃ 내지 375℃이다.

[0054] 실시형태에서, 상기 하소는 공기 중에서 발생한다. 이러한 실시형태에서, 하소 온도는 200℃ 내지 500℃, 375℃ 내지 500℃, 400℃ 내지 500℃, 425℃ 내지 500℃, 450℃ 내지 500℃, 475℃ 내지 500℃, 350℃ 내지 475℃, 375℃ 내지 475℃, 400℃ 내지 475℃, 425℃ 내지 475℃, 450℃ 내지 475℃, 350℃ 내지 450℃, 375℃

내지 450℃, 400℃ 내지 450℃, 425℃ 내지 450℃, 350℃ 내지 425℃, 375℃ 내지 425℃, 400℃ 내지 425℃, 350℃ 내지 400℃, 375℃ 내지 400℃, 또는 350℃ 내지 375℃일 수 있다.

[0055] 실시예

[0056] 실시예 1

[0057] 34 mL의 H₂O와 80 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서, 2.7126 g의 MoO₃, 0.5141 g의 V₂O₅, 0.4373 g의 Bi₂O₃, 0.286 g의 Nb₂O₅·xH₂O, 0.2711 g의 시트르산 및 0.2388 g의 옥살산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. MoV_{0.3}Nb_{0.1}Bi_{0.1}O_x의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 180℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0058] 건조 후, 상기 물질을 N₂ 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/hr인 1.25 bar(a) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0059] 실시예 2

[0060] 34 mL의 H₂O와 160 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 교반하면서, 2.7126 g의 MoO₃, 0.5141 g의 V₂O₅, 0.4373 g의 Bi₂O₃, 0.286 g의 Nb₂O₅·xH₂O, 0.5422 g의 시트르산 및 0.2388 g의 옥살산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. MoV_{0.3}Nb_{0.1}Bi_{0.1}O_x의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 190℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0061] 건조 후, 상기 물질을 N₂ 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/hr인 1.25 bar(a)(125 kPa) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0062] 실시예 3

[0063] 34 mL의 H₂O와 80 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 교반하면서, 2.7126 g의 MoO₃, 0.5141 g의 V₂O₅, 0.4373 g의 Bi₂O₃, 0.8416 g의 (NH₄)Nb(C₂O₄)₂·xH₂O 및 0.2711 g의 시트르산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. MoV_{0.3}Nb_{0.1}Bi_{0.1}O_x의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 190℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0064] 건조 후, 상기 물질을 N₂ 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/hr인 1.25 bar(a)(125 kPa) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0065] 비교예 1

[0066] MoV_{0.3}Nb_{0.17}Te_{0.23}O_x는 미국 특허 제9,156,764 B2호에 기술된 절차에 따라 제조되었다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/hr인 1.25 bar(a)(125 kPa) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0067] 실시예 4

[0068] 34 mL의 H₂O와 80 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 교반하면서, 2.7126 g의 MoO₃, 0.5141 g의 V₂O₅, 0.3033 g의 Sb₂O₅, 0.8416

g의 $(\text{NH}_4)\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 0.2711 g의 시트르산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$ 의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 190℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0069] 건조 후, 상기 물질을 N_2 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/hr인 1.25 bar(a)(125 kPa) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0070] 실시예 5

[0071] 34 mL의 H_2O 와 160 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 교반하면서, 2.7126 g의 MoO_3 , 0.5141 g의 V_2O_5 , 0.4373 g의 Bi_2O_3 , 0.6389 g의 Pr_6O_{11} , 0.286 g의 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0.5422 g의 시트르산 및 0.2388 g의 옥살산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_x$ 의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 190℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0072] 건조 후, 상기 물질을 N_2 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2 hr⁻¹인 1.25 bar(a) 에탄 압력에서 시험하였다.

[0073] 성능 시험

[0074] 성능 시험은 고정층 반응기 환경에서 수행되었다. 촉매 시험을 위해, 적절한 양의 40 내지 80 메시 촉매 입자를 반응기에 로딩하였고, 반응기는 에탄 노출 기간이 원하는 온도에서 산화 재생과 교대로 반복되는 순환 모드로 작동되었다:

[0075] LODh 단계 He/N_2 에 50 부피%의 에탄을 포함하는 공급물 스트림이 사용되었다. 에탄의 분압($P_{\text{에탄}}$)은 1.25 bar(a) 내지 2.5 bar(a)였으며, 2.3/hr 내지 3.2/hr의 WHSV가 사용되었다.

[0076] 재생 단계는 희석된(2.5 부피% O_2) 공기에서 2.5 bar(a) 내지 5 bar(a)의 압력에서 재산화를 수행하였다.

[0077] 기체 크로마토그래피(GC)로 반응기 유출물 조성을 획득하였으며, 전환율 및 탄소 기반 선택성은 하기 방정식을 사용하여 계산되었으며:

[0078] [방정식 (1)]

[0079] $\text{XC}_2\text{H}_6 (\%) = [(\eta_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}} - \eta_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{out}}) / \eta_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}}] \cdot 100$; 및

[0080] [방정식 (2)]

[0081] $S_j (\%) = [\alpha_j \cdot \eta_{j, \text{out}} / \sum \alpha_j \cdot \eta_{j, \text{out}}] \cdot 100$

[0082] 상기 식에서 XC_2H_6 는 C_2H_6 전환율(%)로 정의되고, η_{in} 은 성분의 입구 몰 유량(mol/분)으로 정의되고, η_{out} 은 성분의 출구 몰 유량(mol/분)으로 정의되고, S_j 는 생성물 j에 대한 탄소 기반 선택성(%)으로 정의되며, α_j 는 생성물 j에 대한 탄소 원자의 수이다. 모든 실험의 탄소 수지(carbon balance)는 모든 실험에서 99 내지 102% 이내였다.

[0083] 촉매/에탄 비율(g/g)은 GC가 반응기 유출물을 분석하는 스트림 상의 시간(TOS: time-on-stream, min)을 기준으로 계산되며:

[0084] [방정식 (3)]

[0085] 촉매/에탄 = $w / (\text{TOS} \cdot \eta_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{in}} \cdot \text{MW}_{\text{C}_2\text{H}_6})$

[0086] 상기 식에서 w 는 촉매 질량이고, $n_{C_2H_6}$, in 은 에탄의 입구 몰 유량(mol/분)이고 $MW_{C_2H_6}$ 는 에탄의 분자량(30 g/mol)이다.

[0087] [표 2]

450℃ 및 1.25 bar(a)의 에탄에서의 에탄의 혐기성 격자 산화적 탈수소화에서의 선택된 실시예의 촉매 성능

	사이클	XC_2H_6 (%)	SC_2H_4 (%)	C_2H_4 수율 (%)	SCO (%)	SCO ₂ (%)	SCH ₄ (%)	촉매/에탄
실시예 1	2-5	20.7	71.0	14.7	14.1	14.7	0.2	110
	10-15	24.0	81.7	19.6	9.8	8.5	<0.1	110
	20-25	22.9	84.9	19.4	8.3	6.8	<0.1	110
	30-35	20.5	85.6	17.5	7.9	6.5	<0.1	110
실시예 2	2-5	24	86.5	20.8	7.4	6.1	<0.1	95
	10-15	26.2	87.6	23.0	6.9	5.5	<0.1	95
	20-25	27.6	87.8	24.2	6.8	5.4	<0.1	95
실시예 3	2-5	13.3	70.1	9.3	16.8	12.2	<0.1	77
	10-15	11.5	73.3	8.4	15.9	10.8	<0.1	77
	20-25	10.4	75.4	7.8	14.9	9.7	<0.1	77
	30-35	11	76.1	8.4	14.5	9.4	0	77
실시예 4	2-5	15.5	64.7	10.0	17.4	17.9	<0.1	78
	10-15	17.4	67	11.7	19.2	13.8	<0.1	78
	20-25	17.4	68.5	11.9	19.4	12.1	<0.1	78
실시예 5	2-5	19.1	82.6	15.8	9.9	7.5	<0.1	98
	10-15	18.2	83.6	15.2	9.4	7.1	<0.1	98
비교예 1	2-4	24	89	21.4	6	5	<0.1	61
	29-32	14	92	12.9	5	3	<0.1	61

[0088]

[0089] 실시예 6

[0090] 실시예 6은 실시예 2와 동일한 촉매를 사용하지만, WHSV가 2.3/hr이고 에탄 분압이 2.5 bar(a)인 425℃에서 시험되었다.

[0091] 실시예 7

[0092] 34 mL의 H₂O와 160 마이크로리터의 에틸렌 글리콜의 혼합물을 45 mL 테플론 삽입 오토클레이브(모델 4744 범용 산 분해 용기, Parr)에 첨가하였다. 교반하면서, 2.7126 g의 MoO₃, 0.5141 g의 V₂O₅, 0.2186 g의 Bi₂O₃, 0.1517 g의 Sb₂O₅, 0.286 g의 Nb₂O₅·xH₂O, 0.5422 g의 시트르산 및 0.2388 g의 옥살산을 순차적으로 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. MoV_{0.3}Nb_{0.1}Sb_{0.05}Bi_{0.05}O_x의 수열 합성은 10 rpm으로 회전하는 회전 샤프트 오븐에서 190℃로 48시간 동안 수행되었다. 수열 합성으로부터 수득된 물질을 진공 여과를 사용하여 90 mL의 탈이온수로 정제한 후 밤새 85℃에서 건조하였다.

[0093] 건조 후, 상기 물질을 N₂ 흐름 하에 2시간 동안 450℃(2℃/분의 가열 속도)에서 하소하였다. 상기 물질을 7 톤 압력 하에서 압축하고 파쇄하고, 반응기에 로딩하기 전에 40 내지 80 메시로 체질하고, WHSV가 3.2/h인 2.5 bar(a) 에탄 압력에서 450℃에서 시험하였다.

