



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월28일  
(11) 등록번호 10-1004593  
(24) 등록일자 2010년12월22일

(51) Int. Cl.  
C07C 57/055 (2006.01) C07C 57/05 (2006.01)  
C07C 45/52 (2006.01) C07C 45/35 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7019397  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년02월06일  
심사청구일자 2008년08월07일  
(85) 번역문제출일자 2008년08월07일  
(65) 공개번호 10-2008-0092429  
(43) 공개일자 2008년10월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2007/050758  
(87) 국제공개번호 WO 2007/090991  
국제공개일자 2007년08월16일  
(30) 우선권주장  
0601061 2006년02월07일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
US05218146 A1\*  
W02003051809 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
아르끄마 프랑스  
프랑스 에프-92700 콜롱브 뤼 데스티엔느 도르브  
420  
(72) 발명자  
뒤부아 장-뤽  
프랑스 에프-69390 밀레리 뤼 뒤 꼬또 190  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 변종진

(54) 아크릴산 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 글리세롤 프로필렌을 함유하는 기체의 존재하, 더욱 특히 프로필렌에서 아크롤레인으로의 산화 단계에서 비롯된 반응 기체의 존재하에서 수행되는 글리세롤 탈수 단계를 포함하는, 프로필렌의 아크롤레인으로의 산화를 포함하는 제 1 단계 및 아크롤레인의 아크릴산으로의 산화를 포함하는 제 2 단계로 이루어진, 프로필렌으로부터의 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 아크릴산 생산을 증가시키면서 재생가능한 원료를 일부 이용가능하게 한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계 및 아크롤레인의 산화로 아크릴산을 수득하는 제 2 단계를 포함하는 프로필렌으로부터 아크릴산을 제조하는 방법으로, 프로필렌을 포함하는 기체의 존재하에서 글리세롤의 탈수로 아크롤레인을 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 프로필렌을 포함하는 기체가 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계로부터 생성된 반응 기체인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 탈수 반응이 촉매 존재하 기상에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 분자체 산소가 글리세롤 탈수 단계에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 글리세롤이 액체 형태 또는 기체 형태로 주입되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 순수 글리세롤 또는 농축 또는 희석 수용액 형태의 글리세롤이 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 프로필렌의 산화가 열 발라스트 존재하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계 및 상기 아크롤레인을 산화시켜 아크릴산을 수득하는 제 2 단계를 포함하고, 여기서 프로필렌을 포함하는 기체, 더욱 특히 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 단계로부터 유래된 반응 기체의 존재하에서 글리세롤의 탈수 단계를 이용하는 프로필렌으로부터 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 아크릴산을 합성하는 통상적인 방법은 산소를 포함하는 혼합물을 이용한 프로필렌의 촉매 반응을 이용한다. 이러한 반응은 일반적으로는 증기 상에서, 매우 종종 하기 2 단계로 수행된다:

[0003] - 프로필렌의 실질적인 정량 산화로 아크롤레인이 풍부한 혼합물을 수득하며, 여기서 아크릴산은 소수 성분인 제 1 단계,

[0004] - 아크롤레인의 선별 산화로 아크릴산을 수득하는 제 2 단계.

[0005] 연속하는 두 반응기에서 실시되는, 상기 2 단계의 반응 조건은 상이하며, 반응에 적합한 촉매를 요구한다. 상기 2-단계 공정 동안에 아크롤레인을 단리하는 것이 필수적인 것은 아니다. 상기 반응은 또한 단일 반응기에서도 실시될 수 있는데, 이 경우에는 산화 단계에서 다량의 아크롤레인을 분리하고 재순환시키는 것이 요구된다.

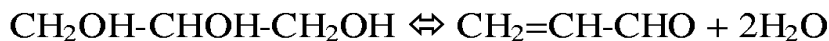
[0006] 일부 경우에서 기존 단위의 아크릴산 생산 용량 증가가 가능하다는 점은 유리할 수 있다.

[0007] 아크릴산 제조는 프로필렌 출발 물질에 크게 좌우된다. 석유 분획의 스팀 분해 (steam cracking) 또는 접촉 분해 (catalytic cracking) 로 수득되는 프로필렌은, 그의 화석 유래로 인해, 온실 효과 증가의 한 원인이 된다는 단점을 지니고 있다. 게다가, 프로필렌 자원은 제한되어 질 수 있다.

[0008] 그러므로, 화석 자원에 대한 의존성을 줄이면서, 아크릴산의 생산적인 산출량을 증대시킬 수 있다는 점은 매우 유리한 것으로 보인다.

[0009] 글리세롤은 아크롤레인 생성을 도모할 수 있다고 오랜 기간 동안 공지되어 왔다. 글리세롤은 식물성 오일의 메탄분해로부터 메틸 에스테르와 동시에 생성되는데, 이들 자체는 특히 디젤 오일 및 난방 오일 연료로서 사용된다. 이는 "녹색" 분위기를 보유하는 천연 생성물로, 다량 입수가 가능하며, 어려움 없이 저장 및 이송 가능하다. 다수의 연구들은 온도 정도에 따라 글리세롤에 대한 경제적 가치를 부여하는 것을 다루었는데, 글리세롤의 탈수로 아크롤레인을 수득하는 것이 파악된 핵심 중 하나였다.

[0010] 글리세롤로부터 아크롤레인을 생성하는데 관여되는 반응은 하기와 같다:



[0011]

[0012] 일반적으로, 수화 반응은 저온에서 촉진되며, 탈수 반응은 고온에서 촉진된다. 이에 따라, 아크롤레인을 수득하기 위해서는, 상기 반응을 치환가능하게 하는 만족스러운 온도 및/또는 부분 진공을 활용하는 것이 필수적이다. 상기 반응은 액상 또는 기상에서 실시 가능하다. 이러한 유형의 반응은 산에 의해 촉진될 수 있는 것으로 공지되어 있다. 글리세롤로부터 아크롤레인을 합성하기 위한 각종 공정들이 선행 기술에 기술되어 있는데, 구체적으로는 문헌 FR 695 931, US 2 558 520, WO 99/05085 및 US 5 387 720 을 언급할 수 있다.

[0013] 문헌 WO 2005/073160 은 글리세롤을 기상 탈수 반응에 적용시키는 것으로 이루어진 제 1 단계 및 이렇게 수득한 기체 반응 생성물을 기상 산화 반응에 적용시키는 것으로 이루어진 제 2 단계인 두 단계로 글리세롤로부터 아크릴산을 제조하는 방법을 기술한다.

[0014] 글리세롤의 탈수 반응으로 아크롤레인을 수득하는 것은 프로필렌을 포함하는 기체, 더욱 특히 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계로부터 제공된 반응 기체의 존재하에서 실시할 수 있음이 이제는 밝혀졌다. 따라서, 아크릴산을 제조하기 위해서는, 글리세롤을 통상의 프로필렌의 기상 촉매 산화 2-단계 방법에 도입하는 것이 유리한데, 이는 아크릴산 생산을 늘리면서 재생가능한 출발 물질을 이용가능하게 한다. 이 때, 상기 방법은 지속가능한 개발이라는, 보다 일반적인 문맥하에서 새로운 개념인 "녹색 화학" 과 관계되는 기준에 상응한다.

### 발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명의 설명

[0016] 본 발명의 주제는, 이에 따라 프로필렌을 포함하는 기체의 존재하에서 글리세롤의 탈수 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계 및 아크롤레인 산화로 아크릴산을 수득하는 제 2 단계를 포함하는 프로필렌으로부터 아크릴산을 제조하는 방법이다.

[0017] 프로필렌을 포함하는 기체가 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계에서 수득된 반응 기체인 것이 바람직하다.

[0018] 출원사가 어떠한 설명을 할 필요도 없이, 글리세롤의 탈수 단계는, 아크롤레인 산화로 아크릴산을 수득하는 제 2 단계를 실시하기 이전에, 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계로부터 수득된 반응 기체를 냉각 가능하게 한다고 여겨진다.

[0019] 이는, 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응에서 프로필렌 산화 반응은 발열성이므로, 반응 기체가 고온 반응 영역으로부터 배출되기 때문이다. 프로필렌으로부터의 아크릴산의 2-단계 제조 방법에 있어서, 아크롤레인의 산화로 아크릴산을 수득하는 반응이 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응보다 더 낮은 온도에서 실시해야 하기 때문에, 아크롤레인 산화로 아크릴산을 수득하는 제 2 단계로 돌입하기 전에, 프로필렌 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계로부터 수득한 반응 기체를 냉각하는 것이 요구된다. 더욱이, 아크롤레인은 고온에서 자기발화해 수율 손실이 야기될 수 있다.

[0020] 상기 냉각은 일반적으로 제 1 단계의 촉매 영역의 하류 (downstream) 에 위치한 열 교환기로 인해 달성된다.

이와 동일한 효과가 글리세롤의 탈수와 같은 흡열 반응을 이용에 의해, 전부 또는 부분적으로 달성될 수 있다. 본 발명에서, 글리세롤의 탈수 반응은 프로필렌 산화 반응과 동일한 주 반응 생성물 (아크롤레인)을 생성하는 장점을 나타낸다. 따라서, 이는 산화 반응의 열을 효율적으로 회수하면서 아크롤레인의 생산적 산출량을 증가시켜, 결과적으로 아크릴산의 생산적 산출량을 증대시킨다.

[0021] 본 발명의 다른 특징 및 이점은, 다음 설명을 하기의 첨부된 도면을 참고하면서 읽으면, 더욱 분명하게 드러날 것이다:

[0022] - 도 1, 2 및 3 은 두 단계로 된 프로필렌 산화로 아크릴산을 수득하는 통상적인 형태를 도식으로 나타낸다.

[0023] - 도 4 및 도 5 는 본 발명에 따른 방법의 구현에 상응하는 상이한 형태를 도식으로 나타낸다.

[0024] 본 발명의 상세한 설명

[0025] 본 발명의 방법에서는, 글리세롤의 탈수 단계는 150℃ 내지 500℃, 바람직하게는 250℃ 내지 350℃ 의 온도 및 1 내지 5 바아 (bar) 의 압력에서 촉매의 존재하에 기상에서 실시된다.

[0026] 글리세롤의 탈수 단계는, 프로필렌을 포함하는 공급 기체의 존재하에서 프로필렌의 촉매 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응의 상류 (upstream), 또는 상기 반응으로부터 생성된 기체 혼합물의 존재하에서 프로필렌의 촉매 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응의 하류에서 실시된다. 이는 산화 반응기에 직접 혼합될 수 있거나, 또는 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응기의 상류 또는 하류 부근에 위치한 반응기 내에서 실시될 수 있다. 탈수 반응은 약 흡열성이므로, 이 반응을 위해서 다관식 베드 (bed) 가 필수적인 것은 아니다. 모듈로서의 형태 (시트 또는 팬) 및 통상적인 고정 베드가 적합할 수 있다. 모듈은 촉매가 비활성화되는 경우, 용이하게 충전 및 배출이 가능하다는 이점을 보인다.

[0027] 적합한 촉매는 반응 매질에 불용성이고  $H_0$  로 기록되는 Hammett 산도가 +2 미만인 균일 또는 다상 (multiphase) 물질이다. 문헌 [K. Tanabe 등, "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, 1989, chap 1 및 2] 를 인용한 특허 US 5 387 720 에 나타난 바와 같이, Hammett 산도는 인디케이터를 이용한 아민 적정 또는 기상에서 염기의 흡착으로 결정한다.  $H_0$  산도가 +2 미만인 기준에 해당하는 촉매는 규산질 물질 (천연 또는 합성) 또는 산 제올라이트; 무기성 지지체, 예컨대 산화물, 모노-, 디-, 트리- 또는 다산성 (polyacidic) 무기 산으로 피복된 산화물; 산화물 또는 혼합 산화물 또는 또한 헤테로폴리산으로부터 선택될 수 있다.

[0028] 유리하게는, 촉매는 제올라이트, Nafion<sup>®</sup> 합성물 (플루오로중합체의 술폰산 기재), 염소화 알루미늄, 포스포텅스트산 (phosphotungstic acid) 및/또는 실리코텅스트산 및 산 염, 및 보레이트  $BO_3$ , 술페이트  $SO_4$ , 텅스테이트  $WO_3$ , 포스페이트  $PO_4$ , 실리케이트  $SiO_2$  또는 몰리브데이트  $MoO_3$  관능기와 같은 산 관능기가 함침된, 탄탈륨 산화물  $Ta_2O_5$ , 니오븀 산화물  $Nb_2O_5$ , 알루미늄  $Al_2O_3$ , 티타늄 산화물  $TiO_2$ , 지르코니아  $ZrO_2$ , 산화주석  $SnO_2$ , 실리카  $SiO_2$  또는 실리코알루미늄에이트  $SiO_2/Al_2O_3$  과 같은 금속 산화물을 포함하는 유형의 각종 고체로부터 선택된다. 문헌 자료에 의하면, 이들 촉매 모두의 Hammett 산도  $H_0$  은 +2 미만이다.

[0029] 바람직한 촉매는 술페이트화 지르코니아, 포스페이트화 지르코니아, 텅스테이트화 지르코니아, 실리카 지르코니아, 술페이트화 티타늄 또는 산화주석, 또는 포스페이트화 알루미늄 또는 실리카이다.

[0030] 이들 촉매는 모두 Hammett 산도  $H_0$  가 +2 미만이며; 이 때 산도  $H_0$  는 그 값이 Hammett 인디케이터의 준거 척도 내에서 적어도 -20 인 값으로 내려갈 정도로 광범위하게 다양할 수 있다. 산/염기 촉매에 대한 간행물 [(C.Marcilly), Vol. 1, Editions Technip (ISBN No. 2-7108-0841-2)] 71 페이지에 나타난 표가 상기 산도 범위 내 고체 촉매의 예를 나타낸다.

[0031] 글리세롤은 순수 글리세롤, 또는 농축 또는 희석 수용액 형태로 사용된다. 프로필렌의 산화의 하류에서 사용되는 경우에서는, 순수 글리세롤, 또는 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 100 중량% 의 농도를 가진 글리세롤 수용액을 이용하는 것이 유리하다; 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계로부터 수득한 반응 기체에 존재하는 스팀은 글리세롤 용액을 희석하고, 그에 따라 글리세롤 에테르의 형성 또는 생성된 아크롤레인과 글리세롤 간의 반응과 같은 부작용을 방지가능하게 한다. 글리세롤의 탈수 단계가 프로필렌의 촉매 산화 반응의 상류에서 실시되는 본 발명의 구현예에서는, 글리세롤 수용액을, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 더욱 특히 15 내지 30 중량% 농도로 하여 이용할 수 있다.

- [0032] 글리세롤은 액체 형태 또는 기체 형태로 주입될 수 있다. 액체 형태로 하는 주입은 글리세롤의 잠재된 기화열을 얻어 프로필렌 산화 단계의 상류 단계로부터 생성된 기체를 냉각시킬 수 있다. 이 경우에는, 글리세롤의 기화가 실시되는 불활성 물질 베드가 탈수 촉매보다 선행될 수 있다. 글리세롤은 산화 영역에서 배출된 기체의 온도보다 더 낮은 온도에서 기체 형태로 주입될 수 있어, 이들 기체의 냉각 효과를 더 증대시킬 수 있다. 더욱이, 글리세롤은, 기체 압력의 감소로 추가의 열 수축을 가능하게 하도록, 가압하에서 주입될 수 있다.
- [0033] 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계용 반응기에 공급되는 기체 혼합물은 일반적으로, 프로필렌, 스팀, 질소 또는 아르곤일 수 있는 불활성 기체, 및 분자체 산소 또는 분자체 산소를 포함하는 기체로 이루어진다.
- [0034] 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계에서 생성된 반응 기체는 일반적으로 미반응 기체들 (전환되지 않은 프로필렌, 프로필렌에 처음에 존재한 프로판, 불활성 기체, 스팀, 산소, CO, CO<sub>2</sub>), 생성된 아크롤레인 및 아크릴산, 아세트산 및 기타 소수의 화합물과 같은 각종 부산물의 혼합물로 이루어진다.
- [0035] 결과적으로, 본 발명에 따른 방법에서 글리세롤의 탈수 반응은 분자체 산소의 존재하에서 일어나는데, 이는 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 제 1 단계용 반응기에 공급된 기체 혼합물 내, 또는 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 단계로부터 생성된 기체 혼합물 내에서 발생한다. 분자체 산소는 공기 형태 또는 분자체 산소를 포함하는 기체 혼합물 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 한 구현예에 따르면, 추가량의 분자체 산소 또는 글리세롤의 탈수 단계를 위한 분자체 산소를 포함하는 기체를 첨가할 수 있다. 산소량은 설비의 모든 지점에서 가연성 범위 이외가 되도록 선택된다. 산소 존재는 코킹(coking)으로 탈수 촉매의 비활성화를 제한가능하게 한다. 더욱이, 산소 첨가는 수많은 촉매 시스템에 대한 반응 수율을 증진시킨다.
- [0036] 본 발명에 따른 방법에서 두 단계인 프로필렌의 촉매 산화로 아크릴산을 수득하는 반응은, 당업자에게 공지된 조건에 따라 아크롤레인이 풍부한 기체 혼합물을 수득하기 위해 프로필렌의 산화용 촉매를 거쳐, 프로필렌, 스팀, 질소 또는 아르곤일 수 있는 불활성 기체, 및 분자체 산소 또는 분자체 산소를 포함하는 기체를 포함할 수 있는 기체 혼합물을 통과시킴으로써 실시된다. 이어서, 아크롤레인의 선별 산화로 아크릴산을 수득하는 반응은 아크롤레인의 산화에 적합한 촉매를 거쳐 실시된다. 상기 방법은 단지 한 개의 반응기 내에서 또는 연속해서 위치하는 두 개의 반응기 내에서 실시될 수 있다. 반응기는 일반적으로 고정 베드 다관식 반응기이다. 문헌 EP 995 491, EP 1 147 807 또는 US 2005/0020851 에 기술한 바와 같이, 촉매의 모듈 배열을 갖춘 플레이트 교환기가 이용가능하다.
- [0037] 프로필렌의 촉매 산화가 예를 들어 문헌 EP 293 224 A1 에 기재된 바와 같이 더 큰 프로필렌 유속 사용을 가능하게 하는 열 발라스트 (thermal ballast) 존재하에서 실시되는 경우, 상기 반응에서 생성된 기체 혼합물은 더 높은 비열 Cp 를 가진다. 본 발명에 따른 방법은, 반응 기체에 의해 운송된 과잉의 열을 방출시키기 위한 이러한 경우에서 특히 유리하다.
- [0038] 본 발명에 따른 바람직한 구현예는 프로판을 공기 중 질소 대체물인 불활성 기체로서 전부 또는 일부 이용하는 것으로 이루어진다. 프로판은 이의 높은 비열로 인해 더 많은 열을 반응기에 전하고, 이로써 글리세롤의 탈수 반응을 더 용이하게 실시가능하게 한다. 여기서 탈수 단계로부터 생성된 기체는 주요 구성 성분으로서 스팀, 프로판, 아크롤레인 및 잔여 산소를 포함한다. 상기 기체는 이 때 직접 아크롤레인의 산화 단계로 공급되어 아크릴산을 제공한다. 이 경우에서, 프로판은 발열성이 높은 산화 반응으로부터 나온 열을 가져가 버릴 때 유용하다. 아크릴산 흡수 후, 프로판이 풍부한 기체는 탈수 단계로 재순환될 수 있다. 바람직하게는, 기체는 탈수 및 산화 반응에 해로울 수 있는 불순물, 예컨대 CO 및/또는 CO<sub>2</sub> 를 제거하기 위해, 순환 고리에서 상기 불순물의 농도를 한정시키기 위해 정제 처리된다. 이 경우, 기체 고리 내에서 아르곤의 농도를 제어하는 것이 특히 유리한데, 그 이유는 이의 매우 낮은 비열 때문이다. 단독 또는 조합해서 사용될 수 있는 분리 기술로서, CO<sub>2</sub> 를 수득하는 CO 의 선별 산화, 아민을 이용한 세정, 수산화칼륨으로의 세정, 흡착 기법, 막 분리 또는 극저온 분리를 언급할 수 있다.
- [0039] 도 1 및 2 를 참조하면, 단일 반응기 내에서 2 단계로 된 통상의 프로필렌의 아크릴산으로의 산화 공정에서는, 프로필렌, 스팀, 질소 및 분자체 산소를 포함한 기체 혼합물 1 을 프로필렌 산화용 촉매 2 를 거쳐 바닥으로부터 위쪽으로 다관식 반응기 내로 통과시킨다. 이 반응으로부터 생성되는, 미반응 기체들, 생성된 아크롤레인 및 부산물을 포함한 혼합물을 후속해서 아크롤레인 산화용 촉매 4 를 통과하게 하여, 아크릴산을 수득한다. 생성된 아크릴산, 잔여 아크롤레인, 미반응 기체들, 물 및 부산물을 포함한 혼합물 10 이 수득된다. 6



및 7 에서는 액체 냉각제가 순환하여, 프로필렌을 산화하여 아크롤레인을 수득하는 반응에 대해서는 300℃ 내지 380℃ 일 수 있는 반응 온도 및 아크롤레인을 산화하여 아크릴산을 수득하는 것 대해서는 260℃ 내지 320℃ 일 수 있는 온도가 유지되도록 한다. 상기 반응 기체들의 냉각을 가능하게 하는 열 교환기 8 은, 도 1 에서와 같이, 상기 두 산화 단계의 하류에 위치하며; 바람직하게는, 도 1 의 열 교환기 8 은 상기 반응기의 하류에 있고, 상기 반응기 내에 있지 않아, 반응기의 충전 및 배출을 용이하게 한다. 도 2 에 나타난 바와 같이, 제 2 의 열 교환기 8 이 상기 두 촉매 베드 사이에 위치하여, 중간 기체 혼합물의 냉각을 가능하게 할 수 있다.

[0040] 도 3 을 참조하면, 두 개의 연속적인 반응기 내에서 프로필렌을 산화시켜 아크릴산을 수득하는 통상의 2 단계 방법에서는, 프로필렌, 스티프, 질소 및 분자제 산소를 포함한 기체 혼합물 1 을 프로필렌 산화용 촉매 2 를 거쳐 상단으로부터 아래쪽으로 제 1 다관식 반응기 내로 통과시킨다. 이 반응으로부터 생성되는, 미반응 기체들, 생성된 아크롤레인 및 부산물을 포함한 혼합물 3 을 아크롤레인 산화용 촉매 4 를 포함한 제 2 반응기에 공급하여, 아크릴산을 수득한다. 상기 제 2 반응기는 임의로는 산소 또는 공기와 함께 9 에 공급된다. 생성된 아크릴산, 잔여 아크롤레인, 미반응 기체들, 물 및 부산물을 포함한 혼합물 10 을 수득한다. 6 및 7 에서는 액체 냉각제가 순환하여, 프로필렌의 산화로 아크롤레인을 수득하는 반응에 대해서는 300℃ 내지 380℃ 일 수 있는 반응 온도 및 아크롤레인의 산화로 아크릴산을 수득하는 것에 대해서는 260℃ 내지 320℃ 의 온도가 유지되도록 한다. 상기 제 1 단계에서 생성되는 반응 기체들의 냉각을 가능하게 하는 열 교환기 8 은, 상기 제 1 반응기의 바닥에 위치한다. 제 2 열 교환기 8 은 상기 두 산화 단계의 하류에 위치한다. 상기 교환기들 8 은 상기 반응기들의 바깥쪽에 존재할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 방법의 제 1 구현예에 따르면, 도 4 에 도식으로 나타난 바와 같이, 상기 두 촉매 베드 사이에 위치하여, 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 반응으로부터 생성되는 기체 혼합물의 냉각을 가능하게 하는, 도 2 의 통상의 형태의 열 교환기 8 이 글리세롤의 탈수 단계로 대체된다. 이 단계는, 기화된 수용액 형태의 글리세롤 및 임의로는 산소로 구성된 혼합물 11 을, 프로필렌을 산화하여 아크롤레인을 수득하는 촉매 2 를 포함한 산화 영역으로부터 배출되는 기체 혼합물과 동시에, 글리세롤 탈수용 촉매 5 에 통과시키는 것으로 이루어진다. 촉매 5 를 포함한 영역의 배출구에서는, 프로필렌의 산화 반응 및 글리세롤의 탈수 반응 둘 모두로부터 생성되는 아크롤레인 및 또한 이들 두 반응으로부터 생성되는 부산물의 혼합물이 수득된다. 상기 혼합물은 후속해서 촉매 4 를 통과하는데, 여기를 통해 아크롤레인이 산화되어 아크릴산이 수득된다. 생성된 아크릴산, 잔여 아크롤레인, 미반응 기체들, 물 및 부산물을 포함한 혼합물 10 이 수득된다.

[0042] 본 발명의 방법의 제 2 구현예에 따르면, 도 5 에 도식으로 나타난 바대로, 도 3 에 나타난 바와 같은 두 개의 연속적인 반응기에서 프로필렌의 산화로 아크릴산을 수득하는 통상의 2 단계 방법에서의 제 1 반응기의 하류에 위치한 열 교환기 8 이, 글리세롤의 탈수 단계로 대체된다. 이 단계는, 기화된 수용액 형태의 글리세롤 및 임의로는 산소로 구성된 혼합물 11 을, 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 촉매 2 를 포함한 산화 영역으로부터 배출되는 기체 혼합물과 동시에, 글리세롤 탈수용 촉매 5 에 통과시키는 것으로 이루어진다. 촉매 5 를 포함한 영역의 배출구에서는, 프로필렌의 산화 반응 및 글리세롤의 탈수 반응 둘 모두로부터 생성되는 아크롤레인 및 또한 이들 두 반응으로부터 생성되는 부산물의 혼합물 3 이 수득된다. 상기 혼합물 3 은 아크롤레인을 산화하여 아크릴산을 수득하는 촉매 4 를 포함한 제 2 반응기에 공급된다. 생성된 아크릴산, 잔여 아크롤레인, 미반응 기체들, 물 및 부산물을 포함한 혼합물 10 이 수득된다.

[0043] 본 발명의 방법에 따르면, 통상의 방법들과 비교하여 약 50 내지 200%의 아크릴산의 생산적인 산출량 증가를 수득할 수 있다.

[0044] 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 반응의 열을 효율적으로 회수하기 위해, 글리세롤의 탈수 반응과는 다른 흡열 반응을 이용하는 것을 고려할 수 있다. 특히, 프로판-1,3-디올의 옥시탈수 (oxydehydration) 반응 또는 프로판-1-올 또는 프로판-2-올의 탈수는 또한 일부 관점에서 유리한데, 탈수 촉매의 베드가 프로필렌의 산화에 의해 아크롤레인이 수득되는 반응기의 상류에 위치한 경우 더욱 특히 그러하다. 이는, 프로판-1,3-디올의 탈수에 의해 알릴 알콜이 생성될 수 있고, 이번에는 그것이 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 수득하는 촉매를 통해 산화될 수 있기 때문이다. 프로판-1-올 또는 프로판-2-올은 탈수되어 프로필렌을 생성할 수 있고, 후속해서 산화 촉매를 통해 산화되어 아크롤레인을 생성할 수 있다.

[0045] 하기 실시예는 본 발명을 설명하는 것이나, 그의 영역을 제한하지는 않는다.

## 실시예

[0046] 실시예에서, 형성되는 생성물, 아크롤레인 및 아크릴산은 FID 검출기가 구비된 HP6980 크로마토그래프에 맞게

제조된 EC-1000 모세관 컬럼 상에서의 크로마토그래피로 분석된다. 정량 분석은 외부 표준을 이용하여 실시한다.

[0047] 실시예 1:

[0048] 글리세롤을 상단으로부터 아래쪽으로 프로필렌을 포함한 기체 혼합물과 공동으로 공급시키는 반응기 형태를 사용하는데, 이는 3 개의 촉매 베드를 포함한다. Pyrex 반응기에는 촉매를 유지하기 위해 소결 유리가 구비된다.

[0049] 입자 크기가 100 내지 160 미크론인 분말로 분쇄되고 입자 크기가 0.125 mm 인 탄화규소 5 ml 로 희석된, 아크롤레인을 산화하여 아크릴산을 생성하는 ACS4 라는 명칭을 가진 촉매 (Nippon Shokubai 사) 5 g 의 중량을 먼저 충전한다. 이어서, 입자 크기가 0.5 mm 인 탄화규소 9 ml 를 충전한다. 이어서, 입자 크기가 0.125 mm 인 탄화규소 7 ml 로 희석된, 프로필렌을 산화하여 아크롤레인을 생성하는 ACF4 라는 명칭을 가진 촉매 (Nippon Shokubai 사) 6.498 g 을 충전한다. 이어서, 프로필렌 산화용 촉매를 탈수 촉매와 분리되도록 하고, 이들의 온도를 독립적으로 조절되게 하기 위해 하기의 상이한 탄화규소 베드들을 충전한다: 입자 크기가 0.125 mm 인 것 2 ml, 그 후 입자 크기가 0.5 mm 인 것 7 ml, 다시 입자 크기가 0.125 mm 인 것 2 ml, 및 마지막으로 입자 크기가 0.062 mm 인 것 1 ml. 이어서, 입자 크기가 0.062 mm 인 탄화규소 4 ml 로 희석된, Z1044 라는 명칭을 가진 탈수 촉매 (DaiIchi Kigenso KK 사의 텅스테이트브 지르코니아) 1.537 g 을 충전한다. 마지막으로, 상기 반응기는 높이 방향으로 입자 크기가 0.125 mm (2 ml) 및 0.5 mm, 그 후 1.19 mm 인 탄화규소로 채워진다.

[0050] 상기 반응기는 이어서 시험부에 연결된다. 세 개의 촉매층의 온도는 독립적으로, 글리세롤의 탈수 및 프로필렌의 산화를 위한 2 개의 상부 층에 대해서는 305℃로 및 아크롤레인의 산화에 의해 아크릴산이 생성되는 하부 층에 대해서는 280℃로 조절된다.

[0051] 상기 반응기에는, 시간당 몰 유속 (마이크로몰/h 로 표시됨) 이 30 089/55 584/288 393/몰: 53 489 - 글리세롤: 4509 인 프로필렌/산소/헬륨-크립톤/물-글리세롤의 기체 혼합물이 공급된다. 상기 헬륨-크립톤 기체 혼합물은 4.92%의 크립톤을 포함하는데, 이는 내부 표준으로 작용한다. 상기 물-글리세롤 혼합물은 30 중량%의 글리세롤을 포함한다. 이들 조건은 34 598 마이크로몰/h 의 C<sub>3</sub> 화합물 (프로필렌 + 글리세롤) 의 총 몰 유속을 나타낸다.

[0052] 얼음이 포함된 냉각 트랩을 경유하여 반응기의 배출구에서 유출물을 수집하고, 생성된 아크롤레인 및 아크릴산을 크로마토그래피 분석에 의해 정량적으로 측정한다.

[0053] 유출물은 80 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비용측성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 503 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 26 103 마이크로몰/h 이다.

[0054] 실시예 2 (비교예):

[0055] 상기 글리세롤 수용액을 순수(純水)로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1 을 반복한다. 이 때, 상기 반응물들의 몰 유속은 하기이다: 프로필렌/산소/헬륨-크립톤/물-글리세롤: 30 089/55 584/288 393/몰: 76 666 - 글리세롤: 0 (마이크로몰/h).

[0056] 유출물은 78 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비용측성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 457 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 23 257 마이크로몰/h 이다.

[0057] 실시예 3 (비교예):

[0058] 탈수 촉매를 탄화규소로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 2 를 반복한다. 동일한 공급 조건을 이용한다.

[0059] 유출물은 75 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비용측성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 521 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 23 363 마이크로몰/h 이다.

[0060] 실시예 4:

[0061] 상단으로부터 아래쪽의 프로필렌을 포함한 기체 혼합물의 공급물 및 글리세롤 용액용 중간 공급물과 함께 3 개의 촉매 베드를 포함한 반응기 형태를 사용한다. Pyrex 반응기에는 상기 촉매를 유지하기 위한 소결 유리가 구비된다.

[0062] 입자 크기가 100 내지 160 미크론인 분말로 분쇄되고 입자 크기가 0.125 mm 인 탄화규소 5 ml 로 희석된, 아크

몰레인을 산화하여 아크릴산을 생성하는 ACS4 라는 명칭을 가진 촉매 (Nippon Shokubai 사) 5 g 의 중량을 먼저 충전한다. 이어서, 입자 크기가 0.5 mm 인 탄화규소 9 ml 를 충전한다. 이어서, 입자 크기가 0.062 mm 인 탄화규소 4 ml 로 희석된, Z1044 라는 명칭을 가진 글리세롤 탈수용 촉매 (Daiichi Kigenso KK 사의 텅스테이트화 지르코니아) 1.578 g 중량을 충전한다.

[0063] 이어서, 상기 탈수 촉매를 프로필렌 산화용 촉매와 분리되도록 하고, 이들의 온도를 독립적으로 조절되게 하며, 두 촉매 베드 사이로 글리세롤 수용액 또는 수화 글리세롤의 주입을 가능하게 하기 위해, 하기의 상이한 탄화규소 베드들을 충전한다: 입자 크기가 0.125 mm 인 것 4 ml, 그 후 입자 크기가 0.5 mm 인 것 7 ml 및 다시 입자 크기가 0.125 mm 인 것 2 ml. 이어서, 입자 크기가 0.125 mm 인 탄화규소 7 ml 로 희석된, 프로필렌을 산화하여 아크롤레인을 생성하는 ACF4 라는 명칭을 가진 촉매 (Nippon Shokubai 사) 6.578 g 을 충전한다. 마지막으로, 상기 반응기는 높이 방향으로 입자 크기가 0.125 mm (2 ml) 및 0.5 mm, 그 후 1.19 mm 인 탄화규소로 채워진다.

[0064] 상기 반응기는 이어서 시험 설비에 연결된다. 상기 촉매 층들의 온도는 독립적으로, 글리세롤의 탈수 및 아크롤레인의 산화에 의한 아크릴산의 생성을 위한 하부 층에 대해서는 260℃로 및 프로필렌의 산화에 의한 아크롤레인의 생성을 위한 상부 층에 대해서는 305℃로 조절된다.

[0065] 상기 반응기에는, 시간당 몰 유속 (마이크로몰/h 로 표시됨) 이 30 089/55 584/288 393/76 666 인 프로필렌/산소/헬륨-크립톤/물의 기체 혼합물이 상단부에 공급된다. 상기 헬륨-크립톤 기체 혼합물은 4.92%의 크립톤을 포함하는데, 이는 내부 표준으로 작용한다. 80 중량%의 글리세롤이 포함된 물-글리세롤 혼합물은 프로필렌 산화용 촉매 및 탈수 촉매 층 사이에 공급되는데, 글리세롤/물 유속은 4530/5794 (마이크로몰/h) 이다. 이들 조건은 34 619 마이크로몰/h 의 C<sub>3</sub> 화합물 (프로필렌 + 글리세롤) 의 총 몰 유속을 나타낸다.

[0066] 얼음이 포함된 냉각 트랩을 경유하여 반응기의 배출구에서 유출물을 수집하고, 생성된 아크롤레인 및 아크릴산을 크로마토그래피 분석에 의해 정량적으로 측정한다.

[0067] 유출물은 84 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비응축성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 389 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 26 360 마이크로몰/h 이다. 잔여 프로필렌은 2613 마이크로몰/h 이다.

[0068] 실시예 5:

[0069] 95 중량%의 글리세롤 용액 (수화 글리세롤) 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4 를 반복한다.

[0070] 상기 혼합물의 구성성분들의 시간당 몰 유속 (마이크로몰/h) 은 하기와 같다: 상단 공급용으로는 프로필렌/산소/헬륨-크립톤/물 30 089/55 584/288 393/76 666, 및 중간 공급용으로는 글리세롤/물 8220/2205. 이들 조건은 38 309 마이크로몰/h 의 C<sub>3</sub> 화합물 (프로필렌 + 글리세롤) 의 총 몰 유속을 나타낸다.

[0071] 유출물은 81 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비응축성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 633 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 29 898 마이크로몰/h 이다. 잔여 프로필렌은 2803 마이크로몰/h 이다.

[0072] 실시예 6:

[0073] 70 중량%의 글리세롤 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4 를 반복한다.

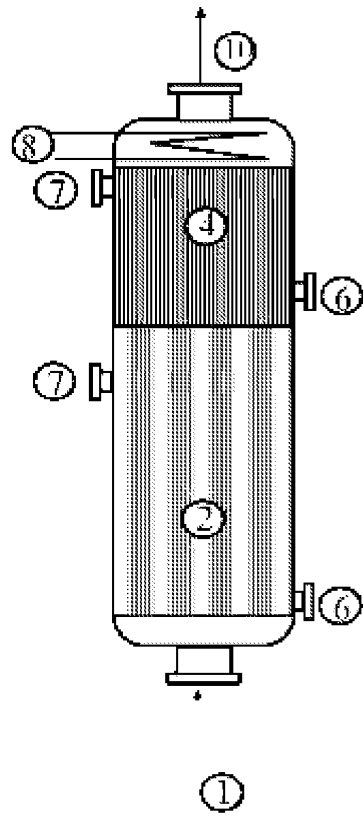
[0074] 상기 혼합물의 구성성분들의 시간당 몰 유속 (마이크로몰/h) 은 하기와 같다: 상단 공급용의 프로필렌/산소/헬륨-크립톤/물 30 089/55 584/288 393/76 666, 및 글리세롤/물 6350/13 923. 이들 조건은 36 439 마이크로몰/h 의 C<sub>3</sub> 화합물 (프로필렌 + 글리세롤) 의 총 몰 유속을 나타낸다.

[0075] 유출물은 78 분의 시간 동안 상기 트랩에 축적된다. 비응축성 기체들은 상기 평가 기간 내내 분석된다. 생성된 아크롤레인의 양은 612 마이크로몰/h 이고, 아크릴산의 양은 28 212 마이크로몰/h 이다. 잔여 프로필렌은 2702 마이크로몰/h 이다.

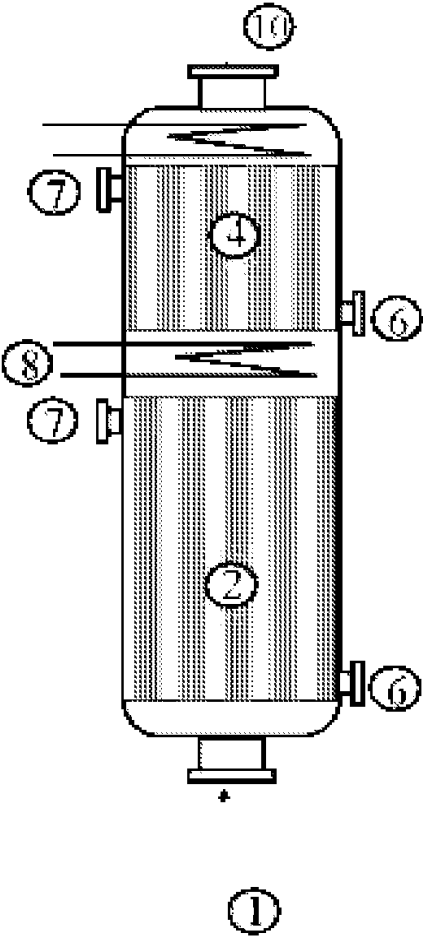


도면

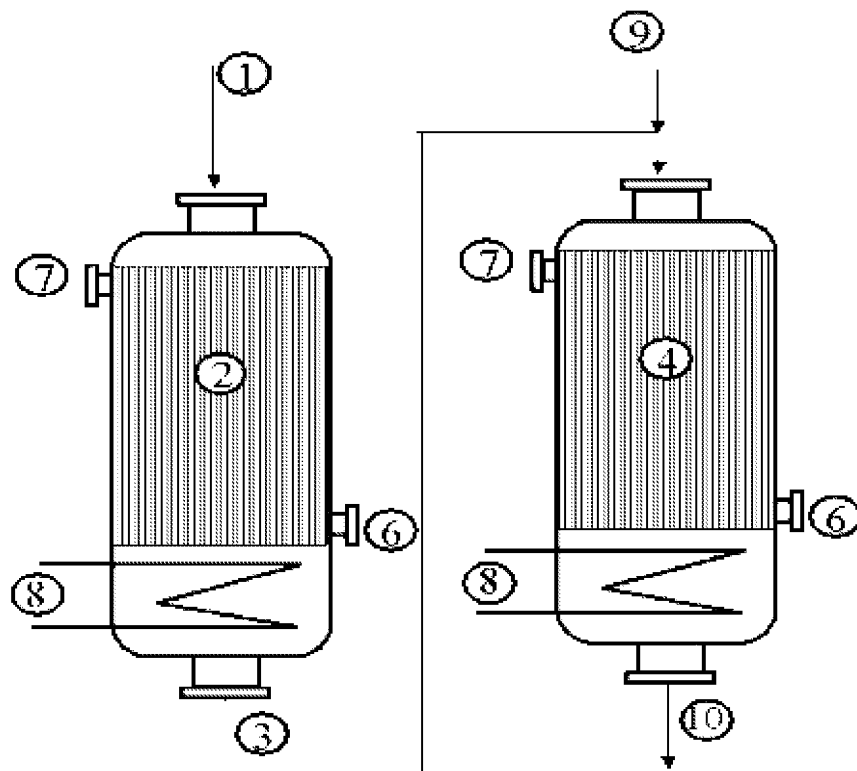
도면1



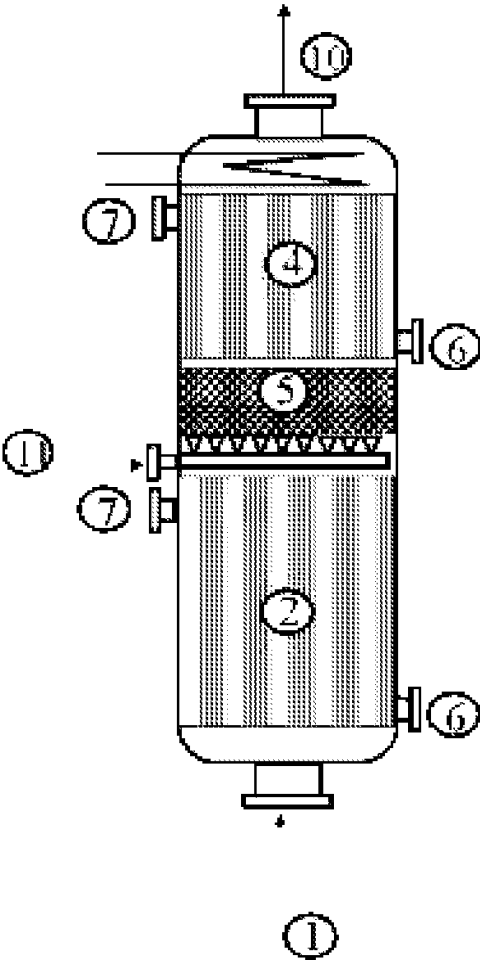
도면2



도면3



도면4



도면5

