

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 51/16

(11) 공개번호 특2000-0077433
(43) 공개일자 2000년 12월 26일

(21) 출원번호	10-2000-0028390
(22) 출원일자	2000년 05월 25일
(30) 우선권주장	99-147,451 1999년 05월 27일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 아이다 겐지
	일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1
(72) 발명자	유노끼히로미
	일본효고현히메지시아보시꾸하마다931-11이-203
	다니모또미찌오
	일본효고현히메지시가쓰하라꾸야마또86-4
	나카무라다이스케
	일본효고현히메지시히로하따꾸아즈마초3-29-1-315
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 아크릴산의 제조 방법

요약

고정층 쉘-앤-튜브 반응기(shell-and-tube reactor)를 사용하여 분자 산소 또는 분자 산소-함유 기체로 아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체를 증기상 촉매 산화함에 의한 아크릴산의 제조 방법으로서, 상기 촉매가 하기 튜브의 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성 수준이 상승하는 배치로 반응 튜브에 알칼리 금속의 종류 및/또는 양을 변화시킴으로써 제조되는 상이한 활성 수준의 복수의 촉매가 채워지는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다. 본 방법에 따라, 아크릴산의 수율과 생산성이 향상될 뿐만 아니라, 촉매층에서의 과도한 열 축적이 억제될 수 있고, 가열 하에서 촉매 분해가 방지되어, 촉매의 수명이 연장되게 된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고정층 쉘-앤-튜브 반응기(shell-and-tube reactor)를 사용하여 분자 산소 또는 분자 산소-함유 기체로 아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체를 증기상 촉매 산화함에 의한 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체의 증기상 촉매 산화를 통해 아크릴산의 제조 시에 사용되는 촉매에 관하여 과거에 수없이 제안되어 왔다. 예를 들면, 특허 공보 Sho 제 41 (1966)-1775B1 호에, 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 촉매들이 개시되었고, Sho 제 44 (1969)-26287B1 호에, 몰리브덴, 바나듐 및 알루미늄을 함유하는 촉매들이 개시되었고, Sho 제 50 (1975)-25914B1 호에, 촉매 제조 시에 바나듐 옥살레이트가 존재하게 되는 것을 특징으로 하는 공정으로 제조되는 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 촉매가 개시되었다. 또한, Sho 제 57 (1982)-54172B1 호에, 몰리브덴, 바나듐, 티타늄 및 선택적으로는 철, 구리, 코발트, 크롬 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 촉매가 개시되었다. 이러한 촉매들 중에서 일부는 공업적 측면에서 상당히 높은 수준의 아크릴산 수율을 얻어내지만, 이 촉매를 사용하는 아크릴산의 공업적 제조는 여전히 많은 문제를 안고 있다.

상기 문제들 중 한 가지는 촉매층에서 국소적 비정상적인 고온 영역(과열점)의 발생이다. 예를 들면, 공업적 규모의 제조에서, 목적 생성물, 즉, 아크릴산의 생산성이 증진되어야 하고, 일반적으로 출발 아크롤레인의 농도 또는 공간 속도를 증가시키는 것과 같은 수단이 상기 목적을 성취하기 위해 채택된다. 그러나, 상기 수단들이 채택될 때, 연루된 증기상 촉매 반응이 심한 발열 반응이고, 중부하 작업 조건 하에서, 과열점에서의 온도가 반응 아크롤레인 양의 증가와 함께 상승하기 때문에, 반응 조건은 상당히 제한된다. 결과적으로, 과산화가 일어나, 수율을 감소시키고 촉매의 열 손상을 가속화시키며, 최악의 경우에는 런어웨이(run-away) 반응을 일으키기조차 한다.

과열점의 형성 또는 과열점에서의 열의 비정상적인 축적을 억제하기 위해서, 출발 물질 중 아크롤레인의

농도가 강하되거나, 공간 속도가 감소될 수 있다. 그러나, 상기 수단들은 생산성을 낮추고, 경제적으로 불리하다. 또한, 다른 수단으로서, 열제거 효율을 향상시키기 위해서, 반응 튜브의 직경을 작게 만들 수도 있으나, 이는 공업적 제조에서 발생하는 한계 및 고가 반응기의 불리함을 수반한다.

과열점의 온도를 낮게 유지하기 위한 수단으로, 상기 진술된 것 이외에 많은 제안이 있어왔다. 예를 들면, 특허 공보, Sho 제 53(1978)-30688B1 호에는, 불활성 물질로 반응기의 기체-입구 측면에 있는 촉매층을 희석시키는 방법이 개시되었다. Hei 제 7(1995)-10802A1 호에서는, 반응기의 기체-입구 측면에서부터 기체-출구 측면으로, 촉매 작용에 의한 활성물의 수송 속도를 연속적으로 상승시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 상기 방법은, 촉매로 희석시키기 위한 불활성 물질을 균일하게 혼합하기 위한 극심한 노력을 필요로 하고, 항상 균일하게 혼합된 상태를 유지하면서 반응 튜브 안에 혼합물을 채울 수 있는 것도 아니어서, 이러한 문제들이 상기 방법을 여전히 불만족스럽게 한다. 후자의 방법에서, 그것 자체로 촉매 작용에 의한 활성물의 수송 속도를 조절하기가 반드시 쉽지는 않다. 또한, 상기에 유용한 촉매는, 수송체-지지형, 즉, 촉매 작용에 의한 활성 성분들이 불활성 수송체 상에서 수송되는 것에 제한되고, 압축-주조 또는 타정된 것으로서, 그 자체로 촉매 작용에 의한 활성 성분인 것은 사용될 수 없다. 양 방법 간에 또 다른 공통된 문제는, 기체-입구 측면의 촉매 작용에 의한 활성물의 양이 기체-출구 측면의 것보다 적기 때문에, 기체-입구 측면의 촉매가 기체-출구 측면의 촉매보다 더 빨리 손상되며, 결과적으로, 고수율을 유지하면서 장기간 반응을 지속하는 것은 불가능하게 될 수 있다는 것이다.

따라서, 장기간 안정된 작업을 가능하게 하기 위해, 촉매의 손상을 억제하는 것 뿐만 아니라, 고수율로 아크릴산을 공업적 제조하기 위해 과열점에서의 열 축적을 조절하는 것도 매우 중요하다. 올리브덴 성분은 쉽게 승화하기 때문에, 올리브덴-함유 촉매가 사용되는 경우 과열점에서의 열 축적을 방지하는 것이 특히 중요하다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기 문제를 해결하기 위한 수단을 제공하는 것이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

상기 문제를 해결하기 위한 측면에서 집중적인 연구를 수행하여, 상기 목적은, 특정 디자인을 따르는 촉매를 가지고 반응에 사용되는 고정층 셀-앤-튜브 반응기에서 반응 튜브를 채움으로써, 즉, 상이한 활성 수준을 가지는 다양한 종류의 촉매의 사용 및 촉매 활성이 반응 튜브의 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 증가하는 방식으로 배치된 것으로 상기 촉매들로 반응 튜브를 채움으로써, 수행될 수 있다는 것을 발견하였다. 이에, 본 발명은 완료되었다.

따라서, 본 발명에 따라, 촉매가 채워진 고정층 셀-앤-튜브 반응기를 사용하여 분자 산소 또는 분자 산소-함유기체를 가지고 아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체의 증기상 촉매 산화에 의한 아크릴산을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 고정층 셀-앤-튜브 반응기 내부의 각 반응 튜브에서 복수의 반응 영역을 제공하는 것, 축 방향에서 상기 튜브 각각을 분리하는 것 및 각 반응기의 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성이 상승하는 방식으로 상이한 활성 수준의 복수의 촉매를 채우는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 사용되는 출발 물질은 아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체이다. 이에, 프로필렌의 촉매 증기상 산화로 제조된 아크롤레인-함유 기체가 사용될 수 있고, 또는 그것에서 분리된 아크롤레인이 산소, 스팀 및 다른 기체(들)의 임의적 첨가 시에 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매들은, 필수 성분들이 올리브덴 및 바나듐인 하기 화학식 1로 표현되는 착체 산화물이다:

화학식 1



(상기 식에서, Mo는 몰리브덴이고; V는 바나듐이며; W는 텅스텐이고; Cu는 구리이고; A는 지르코늄, 티타늄 및 세륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고; Q는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고; R은 니오브, 안티몬, 주석, 텔루르, 인, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 아연 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며; D는 알칼리 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고; O는 산소이고; a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 Mo, V, W, Cu, A, Q, R, D 및 O 각각의 원자비를 표시하며, 여기서 a는 12이고, $1 \leq b \leq 14$, $0 < c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 10$ 및 $0 \leq h \leq 5$ 이고, i는 원소 각각의 산화도에 의해 결정되는 수치이다).

상기 촉매들은 일반적으로 이러한 형태의 촉매의 제조를 위해 실행되는 어떠한 방법에 의해서도 제조될 수 있다. 상기 촉매의 제조에 사용되는 출발 물질은 특별히 제한되지 않으며, 일반적으로 사용되어 온, 상기 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 탄산염, 황산염, 수산화물, 산화물 등과 같은 것들이 유용하다. 또한, 복수의 금속 원소들을 함유하는 각각의 화합물들이 사용될 수 있다.

화학식 1로 표시되며, 상이한 활성을 갖는 복수의 촉매들은, 상기 화학식 1의 D 군 원소의 종류 및/또는 양을 변화시킴에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 보다 구체적으로는, D 군을 구성하는 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등)으로부터 하나 이상의 원소를 선택함으로써, 그리고/또는 화학식 1에서 거기 명시된 원자비 이내에서 선택된 원소의 양을 변화시킴에 의해서, 상이한 활성 수준의 촉매들을 수득할 수 있다.

상기 사용된 "활성"이라는 용어는 출발 물질의 전환율을 의미한다.

본 발명에 따른 반응 영역을 채우기 위한 촉매는, 촉매 성분들을 예정된 형태로 주조함에 의해 형성된 주조된 촉매일 수도 있고, 촉매 성분들을 특정한 형태를 가지는 임의의 불활성 수송체로 수송하는 수송체-지지 촉매일 수도 있고, 또는 상기 주조된 촉매들이 수송체-지지 촉매와 배합하여 사용될 수도 있다. 반응 영역을 채우는 촉매의 형태는 동일하거나 상이할 수 있는 반면, 동일한 반응 영역 내에는 동일한 형태의 주조된 촉매 또는 동일한 형태의 수송체-지지 촉매가 채워지는 것이 보통 바람직하다.

산화 촉매의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 그 형태는 구형, 컬럼형, (펠렛형), 고리형 또는 무정형일 수 있다. 명백하게, 구형일 경우, 정확한 구일 필요는 없고, 실질적으로 구형이어도 된다. 명백하게, 상기 기술은 또한 컬럼과 고리에도 적용된다.

수송체-지지형 촉매가 사용되는 경우, 동일한 수송체의 촉매를 사용하는 것이 촉매 제조 작업을 위해 보통 더 단순하고, 촉매의 수명을 연장시키는데 유리한 반면, 각 반응 영역 내에 채워지는 촉매 내에서의 수송체에 대한 촉매 성분의 비율(수송비)은 동일하거나 상이할 수 있다. 수송 물질의 종류 그 자체는 중요하지 않으며, 아크롤레인의 증기상 산화를 통한 아크릴산 제조용 촉매를 제조하는데 정상적으로 유용한 어떤 물질도 사용될 수 있다. 유용한 수송체의 구체적인 예로는, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 티타니아, 마그네시아, 실리카-마그네시아, 실리카-마그네시아-알루미늄, 규소 카바이드, 규소 니트라이드, 제오라이트 등을 들 수 있다.

촉매 제조의 과정에서 열-처리 온도(하소 온도)는 특별히 제한되지 않는다. 각각의 반응 영역에 채워지는 촉매의 열-처리 온도는 동일하거나 또는 상이하다.

본 발명에 따라, 고정층 셀-앤-튜브 반응기 내의 각각의 반응 튜브의 공간 내부는 복수 반응 영역을 제공하는 튜브의 축 방향을 따라 방사상으로 분리되고, 상기 복수 반응 영역은 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성이 연속적으로 증가하는 방식으로, 상기 기재된 것과 같이 상이한 활성 수준의 복수의 촉매로 채워진다. 즉, 활성이 가장 낮은 촉매는 기체-입구 측면에 배치되고, 활성이 가장 높은 촉매는 기체-출구 측면에 배치된다. 상이한 활성 수준의 복수 촉매의 배치에 의해, 과열점에서의 열 축적이 억제되고, 목적 생성물이 높은 선택성으로 수득될 수 있다.

반응 영역의 수가 증가함에 따라, 촉매층에서의 온도 분포 조절이 더 쉬워진다. 그러나, 공업적 실무에서는, 대략 2 내지 3 반응 영역이 의도된 효과를 성취하기에 충분하다. 반응 영역 간의 분리비의 최적비는 반응 조건 및, 개개의 작업에서 반응 영역 각각을 채우는 촉매의 조성, 형태, 크기 등에 의존하기 때문에, 상기 분리비는 일반적으로 결정될 수 없다. 따라서, 그 비율은, 전체적으로 최적의 활성 및 선택성을 수득하도록 적합하게 선택될 수 있다.

증기상 촉매 산화 반응은, 이러한 형태의 반응을 위해 일반적으로 채택되는 조건 하에서, 통상의 단일-통과 방법(one-pass method) 또는 재순환에 의해서 수행될 수 있다.

본 발명의 방법에 따라, 생산성을 향상시키기 위한 중-부하 반응 조건 하에서, 예를 들면, 고농도의 출발 물질 및/또는 높은 공간 속도 하에서, 특히 두드러지고, 공지 방법보다, 탁월한 결과를 성취할 수 있다.

본 발명에 따라, 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성이 증가되는 방식으로, 상이한 활성 수준의 복수의 특정 물리브덴-바나듐-함유 촉매를 사용하여, 이들을 복수 영역으로 분리되는 촉매층에 채움으로써, 하기와 같은 바람직한 효과를 얻을 수 있다 :

- (a) 아크릴산이 고수율로 수득되고,
- (b) 과열점에서의 열 축적이 효과적으로 억제될 수 있고,
- (c) 가열 하에서 촉매 손상이 방지되어, 장기간 촉매의 안정한 사용을 가능하게 하며,
- (d) 상기 방법은 고농도의 출발 물질 및/또는 높은 공간 속도와 같은 중-부하의 작업 조건 하에서 고수율로 안정한 아크릴산을 제조할 수 있기 때문에, 생산성이 크게 향상될 수 있음.

[실시예]

이하, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되지 않을 것으로 이해하며, 본 발명을 작업예를 참고로하여 더 구체적으로 설명한다. 실시예에서, 아크롤레인 전환율, 아크릴산의 선택도 및 아크릴산의 수율은 하기 방정식에 의해 정의된다.

아크롤레인의 전환율(몰 %)=

(반응한 아크롤레인의 몰 수/공급된 아크롤레인의 몰 수) × 100

아크릴산의 선택도(몰 %)=

(형성된 아크릴산의 몰 수/반응한 아크롤레인의 몰 수) × 100

아크릴산의 수율(몰 %)=

(형성된 아크릴산의 몰 수/공급된 아크롤레인의 몰 수) × 100

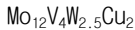
실시예 1

4000 ml 의 물에, 암모늄 물리브데이트 676 g, 암모늄 메타바나데이트 149.3 g 및 암모늄 파라텡스테이트 215.4 g 을 가열 및 교반 하에 용해시켰다. 이와는 별도로, 질산구리 154.2 g 및 질산칼륨 16.1 g 을 가열 및 교반 하에 200 ml 의 물에 용해시켰다. 이에 형성된 두 수용액을 혼합하여, 뜨거운 수조 위의 자기 증발기에 넣어, 전체 시스템이 건조 고체로 증발되고 촉매 성분이 수송체 위에서 지지될

때까지, 직경이 5 mm 인 실리카-알루미나 수송체 2500 g 과 함께 교반하고, 6시간 동안 400 °C 에서 개방 공기 내에서 열처리하였다. 이에, 촉매 (1) 을 수득하였고, 산소를 제외한 그의 금속 원소 조성은 하기와 같다:



촉매 (2) 는 질산칼륨을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 촉매 (1) 의 제조와 동일한 방법으로 제조하였다. 산소를 제외한 촉매 (2) 의 금속 원소 조성은 하기와 같다:



촉매 (1) 및 (2) 의 활성 수준은 상이했다. 이후 비교예 1 및 2 에 나타나는 결과에서 분명한 것처럼, 촉매 (2)는 촉매 (1) 보다 활성이 더 높다.

용융 질산염으로 가열된 내경 25 mm 인 스테인리스 스틸 반응 튜브를 상기 촉매로 채웠다. 기체-입구 측면에서부터 시작하여, 촉매 (1) 을 1000 mm 길이의 층에 채웠고, 촉매 (2) 를 2000 mm 길이의 층에 채웠다. 하기 조성을 갖는 반응 기체를, 2000 hr⁻¹의 공간 속도(SV)를 갖는 반응기 내부로 도입시켜, 반응시켰다:

아크롤레인	6 vol. %
공기	30 vol. %
스팀	40 vol. %
질소와 같은 불활성 기체	24 vol. %

상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 1

촉매 (2) 를 사용하지 않고 촉매 (1) 을 단독으로 3000 mm 길이의 층에 채운 것을 제외하고는, 실시예 1 의 산화 반응을 반복했다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 2

촉매 (1) 을 사용하지 않고 촉매 (2) 를 단독으로 3000 mm 길이의 층에 채운 것을 제외하고는, 실시예 1 의 산화 반응을 반복했다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

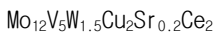
표 1 에 주어진 결과로부터, 촉매 (1)은 매우 낮은 활성을 갖고, 촉매 (2)는 높은 활성을 갖지만, 아크릴산 선택도가 낮으며, 양자 모두 아크릴산의 수율이 낮은 것을 알 수 있다. 이와는 대조적으로, 본 발명에 의한 상기 촉매 (1) 및 (2) 가 배합된 촉매 시스템의 사용시, 아크릴산 수율이 높았다.

실시예 2

4000 ml 의 물에, 암모늄 몰리브데이트 676 g, 암모늄 메타바나데이트 186.6 g 및 암모늄 파라텡스테이트 129.3 g 을 가열 및 교반 하에서 용해시켰다. 이와는 별도로, 질산구리 154.2 g, 질산스트론튬 13.5 g 및 질산세슘 12.4 g 을 가열 및 교반 하에 200 ml 의 물에 용해시켰다. 상기 두 수용액을 혼합한 후, 거기에 세륨 산화물 109.8 g 을 가한 뒤, 전체 시스템이 건조 고체로 증발될 때까지 더 가열 및 교반하였다. 상기 고체 블록을 120 °C 에서 5 시간동안 건조기에서 더 건조시키고, 약 100 메쉬의 크기로 분쇄하여, 분말을 수득하였다. 직경 5 mm 인 스테아타이트 수송체를 원심성 플로우-코터(flow-coater)에 공급하고, 계속해서 90 °C 의 열기류를 통해서, 바인더로 작용하는 증류수와 함께 상기 분말을 플로우-코터에 주입하여, 수송체가 촉매 성분을 수송하게 하였다. 수송체-지지 촉매를 400 °C 의 공기에서 6 시간 동안 열처리하여, 촉매 (3)을 수득하였다. 산소를 제외한 상기 촉매의 금속 원소 조성은 하기와 같다:



질산세슘을 사용하지 않는 것을 제외하고는, 촉매 (4)는 상기 촉매 (3)의 제조와 동일한 방식으로 제조하였다. 산소를 제외한 상기 촉매의 금속 원소 조성은 하기와 같다:



촉매 (3) 을 반응 튜브 각각에 기체-입구 측면에서부터 800 mm 길이의 층으로 채우는데 사용하고, 촉매 (4)를 2200 mm 길이의 층으로 기체-출구 측면을 채우는 데 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1 의 산화 반응을 반복하였다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 3

촉매 (4) 를 사용하지 않고 촉매 (3) 만을 단독으로 3000 mm 길이의 층에 채우는 것을 제외하고는, 실시예 2 의 산화 반응을 반복하였다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

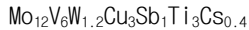
비교예 4

촉매 (3) 을 사용하지 않고 촉매 (4) 만을 단독으로 3000 mm 길이의 층에 채우는 것을 제외하고는, 실시예 2 의 산화 반응을 반복하였다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

실시예 3

4000 ml 의 물에, 암모늄 몰리브데이트 676 g, 암모늄 메타바나데이트 224 g 및 암모늄 파라텡스테이트

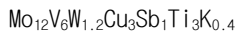
103.4 g 을 가열 및 교반 하에 용해시켰다. 이와는 별도로, 질산구리 231.3 g 및 질산세슘 24.9 g 을 가열 및 교반 하에 200 ml 의 물에 용해시켰다. 상기 두 결과물 수용액을 혼합한 후, 티타늄 산화물 76.5 g 및 안티몬 삼산화물 46.5 g 을 혼합물에 가한 뒤, 건조 고체로 시스템을 증발시키기 위해 가열 및 교반하였다. 상기 고체 블록을 건조기에서 120 °C 에서 5 시간동안 건조시킨 후, 약 100 메쉬 크기로 분쇄하여, 분말을 수득하였다. 상기 분말을 타정 기계를 가지고 외경 6 mm, 내경 2 mm 및 높이 6 mm 인 각각의 고리로 조형하고, 공기에서 400 °C 로 6 시간동안 열처리하여, 촉매 (5)를 수득하였다. 산소를 제외한 상기 촉매의 금속 원소 조성은 하기와 같다:



질산세슘 24.9 g 을 질산칼륨 12.9 g 으로 대신한 것을 제외하고는, 촉매 (6) 을 상기 촉매 (5) 의 제조와 동일한 방식으로 제조하였다.

질산세슘을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 촉매 (7) 을 상기 촉매 (5) 의 제조와 동일한 방식으로 제조하였다. 또한, 질산세슘의 양을 변화시킨 것을 제외하고, 촉매 (8) 을 상기 촉매 (5) 의 제조와 동일한 방식으로 제조하였다. 산소를 제외한 촉매 (6), (7) 및 (8) 의 금속 원소 조성은 하기와 같다:

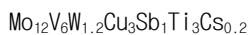
촉매 (6)



촉매 (7)



촉매 (8)



실시에 1 에서 사용된 것과 동일한 반응기 내에서의 반응 튜브를, 진술된 순서에 따라, 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로, 촉매 (5), 촉매 (6) 및 촉매 (7) 각각을 800 mm, 800 mm 및 1400 mm 길이 의 층에 채우고, 하기 조성을 갖는 반응 기체를 2000 hr⁻¹ 의 공간 속도로 반응기에 도입하여, 산화 반응을 수행하였다 :

아크롤레인	7 vol. %
공기	35 vol. %
스팀	10 vol. %
질소와 같은 불활성 기체	48 vol. %

상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 5

촉매 (5), (6) 및 (7) 의 배합 사용 대신, 촉매 (5) 를 단독으로 사용하여, 3000 mm 길이의 층에 채우는 것을 제외하고는, 실시에 3 의 산화 반응을 반복하였다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 6

촉매 (5), (6) 및 (7) 의 배합 사용 대신, 촉매 (6) 을 단독으로 반응 튜브 내의 3000 mm 길이의 층에 채우는 것만을 변화시켜, 실시에 3 의 산화 반응을 시도하였다. 한편, 촉매층의 과열점에서의 온도가 360 °C 를 초과하였기 때문에, 반응이 보류되었다. 반응 온도가 240 °C 로 강하한 후, 반응이 다시 개시되었다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 7

촉매 (5), (6) 및 (7) 의 배합 사용 대신, 촉매 (7) 을 단독으로 반응 튜브 내의 3000 mm 길이의 층에 채우는 것만을 변화시켜, 실시에 3 의 산화 반응을 시도하였다. 반응 온도가 240 °C 로 강하하였음에도 불구하고, 촉매층에서 과열점의 온도는 여전히 360 °C 를 초과하였고, 더 상승하는 경향이 있어, 반응이 중단되었다.

실시에 4

촉매 (6) 을 촉매 (8) 로 대체한 것을 제외하고, 실시에 3 의 산화 반응을 반복하였다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

비교예 8

촉매 (5), (6) 및 (7) 의 배합 사용 대신, 촉매 (8) 을 단독으로 반응 튜브 내의 3000 mm 길이의 층에 채우는 것만을 변화시켜, 실시에 3 의 산화 반응을 시도하였다. 촉매층의 과열점에서의 온도가 360 °C 를 초과하였고, 더 상승하는 경향이 있었기 때문에, 반응이 보류되었다. 반응 온도가 240 °C 로 강하한 후에, 반응이 다시 개시되었다. 상기 결과가 표 1 에 나와 있다.

[표 1]

	촉매-충진(기체-입구 측면→ 기체-출구 측면)	반응 온도(℃)	과열점 온도(℃)	아크롤레인 전환율(몰 %)	아크릴 산 수율(몰 %)	아크릴산 선택도 (몰 %)
실시예 1	촉매 (1)/촉매 (2)	250	315	98.9	93.8	94.8
비교예 1	촉매 (1)	250	317	92.6	89.0	96.1
비교예 2	촉매 (2)	250	328	99.4	91.1	91.7
실시예 2	촉매 (3)/(4)	245	319	99.3	94.5	95.2
비교예 3	촉매 (3)	245	317	94.4	90.4	95.8
비교예 4	촉매 (4)	245	344	99.8	89.8	90.0
실시예 3	촉매 (5)/촉매 (6)/촉매 (7)	245	321	99.2	92.9	93.6
비교예 5	촉매 (5)	245	321	93.6	89.5	95.6
비교예 6	촉매 (6)	245	반응 보류			
		240	336	98.1	91.1	92.9
비교예 7	촉매 (7)	245	반응 보류			
		240	반응 중단			
실시예 4	촉매 (5)/촉매 (8)/촉매(7)	245	322	99.5	92.4	92.9
비교예 8	촉매 (8)	245	반응 보류			
		240	341	98.5	90.6	92.0

발명의 효과

본 발명에 따라, 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성이 증가되는 방식으로, 상이한 활성 수준의 복수의 특정 몰리브덴-바나듐-함유 촉매를 사용하여, 이들을 복수 영역으로 분리되는 촉매층에 채움으로써, 하기와 같은 바람직한 효과를 얻을 수 있다 :

- (a) 아크릴산이 고수율로 수득되고,
- (b) 과열점에서의 열 축적이 효과적으로 억제될 수 있고,
- (c) 가열 하에서 촉매 손상이 방지되어, 장기간 촉매의 안정한 사용을 가능하게 하며,
- (d) 상기 방법은 고농도의 출발 물질 및/또는 높은 공간 속도와 같은 중-부하의 작업 조건 하에서 고수율로 안정한 아크릴산을 제조할 수 있기 때문에, 생산성이 크게 향상될 수 있음.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고정층 쉘-앤-튜브 반응기(shell-and-tube reactor)를 사용하여 분자 산소 또는 분자 산소로 아크롤레인 또는 아크롤레인-함유 기체를 증기상 촉매 산화함에 의한 아크릴산의 제조 방법으로서, 상기 고정층 쉘-앤-튜브 반응기 내부의 각 반응 튜브에서 복수의 반응 영역을 제공하는 것, 축 방향에서 각각의 상기 튜브를 분리하는 것 및 각 반응기의 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성이 상승하는 방식으로 상이한 활성 수준의 복수의 촉매를 채우는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 촉매가 하기 화학식 1 로 표시되는 금속 원소 조성을 갖는 산화물 또는 착체 산화물인 방법:

[화학식 1]



(상기 식에서, Mo 는 몰리브덴이고 ; V 는 바나듐이며 ; W 는 텅스텐이고 ; Cu 는 구리이고 ; A 는 지르코늄, 티타늄 및 세륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고 ; Q는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고 ; R 은 니오브, 안티몬, 주석, 텔루르, 인, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 아연 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소 이며 ; D 는 알칼리 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고 ; O 는 산소이고 ; a, b, c, d, e, f, g, h 및 i 는 Mo, V, W, Cu, A, Q, R, D 및 O 각각의 원자비를 표시하며, 여기서 a 는 1201

고, $1 \leq b \leq 14$, $0 < c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 10$ 및 $0 \leq h \leq 5$ 이고, i 는 원소 각각의 산화도에 의해 결정되는 수치이다).

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 1 의 D 군 원소(들)의 종류 및/또는 양을 변화시키면서 제조되며, 상이한 활성 수준을 갖는 복수 촉매를, 기체-입구 측면으로부터 기체-출구 측면으로 활성 수준이 증가하는 방식으로, 복수 반응 영역에 채우는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 항에 있어서, 반응 영역의 수가 2 또는 3 개인 방법.