(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0073374
(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 10-2025-7013383
(22) 출원일자(국제) 2023년09월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/033647
(87) 국제공개번호 WO 2024/072760
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
63/410,644 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 13 항

(54) 발명의 명칭 **고 비등점 부산물의 양이 감소된 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 제조**

(57) 요 약

프로필렌, 이소부틸렌 및 tert-부탄올에서 선택된 반응물로부터 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 반응기. 반응기는 반응기에 유입되는 반응물을 위한 유입구, 반응기에서 배출되는 반응 생성물을 위한 배출구, 및 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매에 비해 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는다.

(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

프로필렌, 이소부틸렌 및 tert-부탄올에서 선택된 반응물로부터 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 반응기로서, 반응기는 반응기에 유입되는 반응물을 위한 유입구, 반응기에서 배출되는 반응 생성물을 위한 배출구, 및 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하고, 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함하고, 반응기의 유입구에 가장 근접한 촉매는 반응기의 배출구에 가장 근접한 촉매보다 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는, 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 층은 촉매 중 몰리브덴과 비스무트의 구배 조성을 포함하고, 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매에서 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매로 갈수록 증가하는, 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 층은 촉매 내에 2개 이상의 구역을 포함하고, 촉매는 각각의 구역 내에서 상이한 조성을 갖고, 반응기의 유입구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매보다 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는, 반응기.

청구항 4

제3항에 있어서, 촉매 층은 촉매 내에 3개 이상의 구역을 포함하고, 반응기의 유입구에 가장 가까운 구역과 반응기의 배출구에 가장 가까운 구역 사이의 구역 또는 구역들에 위치한 촉매는 유입구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 크고, 배출구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 작은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는, 반응기.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는, 반응기:

$Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$화학식 I

상기 식에서,

X는 철, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소이고;

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

Z는 규소, 알루미늄, 티타늄, 주석, 및 지르코늄으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소이고;

a=0.1 내지 2.0이고;

b=1 내지 12이고;

c=0.01 내지 3이고;

d=0 내지 20이고;

e는 촉매의 다른 원소의 산화 상태를 기반으로 함.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 층 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.2:12 내지 1.6:12 범위인, 반응기.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기의 유입구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.2:12 내지 1.0:12 범위이고, 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.6:12 내지 1.6:12 범위인, 반응기.

청구항 8

제7항에 있어서, 반응기의 유입구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.3:12 내지 0.8:12 범위이고, 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.8:12 내지 1.4:12 범위인, 반응기.

청구항 9

방법으로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 반응기에서 프로필렌, 이소부틸렌 및 tert-부탄올에서 선택된 반응물을 산화하는 단계를 포함하고, 반응기에서 배출되는 반응 생성물은 (메트)아크롤레인을 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 반응물은 프로필렌이고, 반응 생성물은 아크롤레인을 포함하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 아크릴산을 제조하기 위해 아크롤레인을 산화하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 반응물은 이소부틸렌 및 tert-부탄올에서 선택되고, 반응 생성물은 메타크롤레인을 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 아크릴산을 제조하기 위해 메타크롤레인을 더 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 제조를 위한 촉매 층 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] (메트)아크릴산 및 이의 에스테르는 코팅제, 접착제, 및 초흡수제 중합체를 포함하는 다양한 중합체를 위한 중요한 단량체이다. 대부분의 (메트)아크릴산은 이소부틸렌, tert-부탄올, 또는 프로필렌의 2-단계 산화를 통해 제조되며, 여기서 올레핀 또는 tert-부탄올은 먼저 몰리브덴(Mo)과 비스무트(Bi) 기반 혼합 산화물 촉매를 통해 산화되어, 주로 (메트)아크롤레인을 형성하고, 부차적 생성물로서 (메트)아크릴산을 형성한다. 이후, (메트)아크롤레인은 몰리브덴 및 바나듐(V) 및/또는 인(P) 기반 혼합 산화물 촉매를 통해 산화되어 (메트)아크릴산을 제조한다. 프로필렌으로부터의 아크릴산 제조 공정의 주요 부산물은 일산화탄소, 이산화탄소, 아세트산, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온산, 프로피온알데히드, 아세톤, 알릴 알코올, 말레산(또는 말레산 무수물), 벤즈알데히드, 벤조산, 푸르푸랄, 및 프탈산을 포함한다. 이들 부산물 이외에, 메타크릴산 제조 공정은 다른 부산물, 예컨대 아크롤레인, 아크릴산, 디아세틸, 이소부티르알데히드, 이소부티르산, 프탈산 무수물, 및 벤조트리카르복실산을 형성할 수 있다. 이들 부산물은 증류, 추출, 용융 결정화, 또는 이들의 조합을 통해 제거될 수 있다. 그러나, 이들 부산물의 제거는 공정에 비용 및 복잡성을 부가한다.

[0003] 미국 특허 제9,440,904호는 축방향으로 쌓인 상이한 제형을 갖는 두 유형의 촉매를 사용하는, (메트)아크롤레인에 대한 생산성이 더욱 높은 아크롤레인 및/또는 아크릴산, 또는 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산의 제조 방법을 개시한다. 두 유형의 촉매에서, 반응기의 기체 유입구 측에서 기체 배출구 측으로 갈수록 몰리브덴에 대한

비스무트의 성분량이 감소하고, 기체 유입구 측에서 기체 배출구 측으로 갈수록 몰리브덴에 대한 철의 성분량이 증가한다.

[0004] (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산이 올레핀 또는 tert-부탄올로부터 제조될 때 형성된 부산물의 양을 감소시킬 수 있는 촉매 층 및 공정에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 올레핀 또는 tert-부탄올로부터 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 반응기 및 방법에 관한 것이며, 또한 (메트)아크롤레인으로부터 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 반응기 및 방법에 관한 것이다.

[0006] 본 발명의 일 양태에 따르면, (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 제조를 위한 반응기는 반응기에 유입되는 올레핀 또는 tert-부탄올을 위한 유입구, 반응기에서 배출되는 반응 생성물을 위한 배출구, 및 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매에 비해 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는다.

[0007] 본 발명의 다른 양태는 올레핀 또는 tert-부탄올로부터 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 제조하는 방법을 포함하고, 방법은 반응기에 유입되는 올레핀 또는 tert-부탄올을 위한 유입구, 반응기에서 배출되는 반응 생성물을 위한 배출구, 및 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하는 반응기에서 올레핀 또는 tert-부탄올을 산화하는 단계를 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다. 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매에 비해 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

[0009] 본원에서 사용되는, 용어 "(메트)아크롤레인"은 아크롤레인과 메타크롤레인 둘 모두를 지칭한다. 유사하게, 용어 "(메트)아크릴산"은 아크릴산과 메타크릴산 둘 모두를 지칭한다.

[0010] 본원에서 사용되는, 종결점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위에 포함된 모든 수를 포함한다(예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함). 본 발명의 목적상, 당업자가 이해할 수 있는 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 전달하도록 의도된다.

[0011] 본원에서 사용되는, 청구범위에서의 인용을 포함하는 수치 범위 및/또는 수치 값의 언급은 용어 "약"을 포함하는 것으로 해석될 수 있다. 그러한 경우에, 용어 "약"은 본원에 언급된 것과 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치 값을 나타낸다.

[0012] 달리 언급되거나, 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 원용되어 포함되거나, 이의 동등한 미국 버전이 이에 따라 원용되어 포함된다.

[0013] 본 발명의 일 양태는 올레핀 또는 tert-부탄올로부터 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 제조하기 위한 반응기에 관한 것이다. 바람직하게는, 올레핀은 프로필렌 및 이소부틸렌에서 선택된다.

[0014] 반응기는 반응기에 유입되는 올레핀 또는 tert-부탄올을 위한 유입구, 반응기에서 배출되는 반응 생성물을 위한 배출구, 및 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함한다. 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함한다.

[0015] 본원에서 사용되는, 용어 "반응 생성물"은 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 포함하는 소정의 부산물뿐만 아니라 반응의 부산물을 포함하고, 이는 일산화탄소, 이산화탄소, 아세트산, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온산, 프로피온알데히드, 아세톤, 알릴 알코올, 말레산, 말레산 무수물, 벤즈알데히드, 벤조산, 푸르푸랄, 및 프탈산뿐만 아니라 아크롤레인, 아크릴산, 디아세틸, 이소부티르알데히드, 이소부티르산, 프탈산 무수물, 및 벤조 트리카르복실산을 포함하는 메타크롤레인/메타크릴산 부산물을 포함할 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:

[0017] $Mo_{12}Bi_aX_bY_cZ_dO_e$화학식 I

[0018] 상기 식에서,

[0019] X는 철, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소이고;

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

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

[0022] a=0.1 내지 2.0이고;

[0023] b=1 내지 12이고;

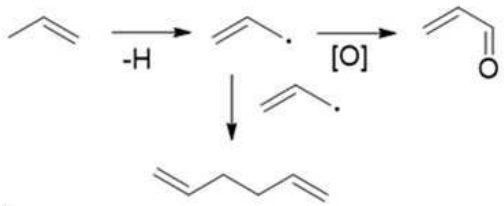
[0024] c=0.01 내지 3이고;

[0025] d=0 내지 20이고;

[0026] e는 촉매의 다른 원소의 산화 상태를 기반으로 함.

[0027] 본 발명의 목적 중 하나는 부산물의 형성을 최소화하는 것이다. 반응의 부산물은 일반적으로 증류, 추출, 용융 결정화, 또는 이의 조합을 통해 제거된다. 부산물은 귀중한 반응물 원료를 소모할 뿐만 아니라 (메트)아크릴산의 회수 및 특정 등급의 (메트)아크릴산을 제조하기 위해 부산물을 제거할 필요성에 영향을 미친다. 예를 들어, 감소된 양의 말레산 무수물 또는 말레산을 갖는 오버헤드 아크릴산을 제조하기 위한 미정제 아크릴산의 증류 중, 일부 아크릴산은 대부분의 말레산 무수물 또는 말레산과 함께 컬럼 하부에 남겨져야 한다. 응집제 등급 빙상 아크릴산의 경우, 이는 1 ppm 미만으로 푸르푸랄 또는 벤즈알데히드의 양을 제한하여, 화학적 스캐빈저, 예컨대 m-페닐렌디아민이, 추가 단계에서 제거되는 고 비등점 알데히드를 갖는 더 높은 비등점 부가물을 형성하기 위해 미정제 아크릴산에 첨가되어야 할 수 있다.

[0028] 이론에 기대고자 하는 바는 아니나, 중질 부산물이 중간체 1,5-헥사디엔의 형성과 관련되어 있다고 여겨진다. 1,5-헥사디엔은 프로필렌이 탈양성자화되어 이후 1,5-헥사디엔을 형성하기 위해 다른 알릴 라디칼과 반응할 수 있는 알릴 라디칼을 형성하는 경우 중간체 부산물로서 형성된다. 이 반응은 아크롤레인을 형성하기 위한 알릴 라디칼의 주요 반응과 경쟁한다.



[0029]

[0030] 또한, 프로필렌으로부터 알릴 라디칼의 형성은 주로 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 중 비스무트에 의해 촉매화되고, 알릴 라디칼로부터의 아크롤레인의 형성은 주로 몰리브덴에 의해 촉매화된다고 여겨진다. 따라서, 알릴 라디칼이 아크롤레인을 형성할 가능성을 증가시키기 위해, 반응기의 배출구에서 가장 가까운 촉매에서 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 반응기의 유입구에서 가장 가까운 촉매에서 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비가 더 낮다. 프로필렌 농도가 반응기의 배출구 근처에서 낮아지는 경우, 프로필렌 전환율을 95% 이상까지 유도하기 위해 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 반응기의 유입구에서 배출구로 갈수록 증가할 수 있다. 촉매에서, 다른 원소의 비도 촉매 층 전반에 걸쳐 상이할 수 있으며, 이에 따라 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매의 활성은 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매와 동등하거나 더 높다.

[0031] 유사하게, 메타크롤레인을 형성하기 위한 이소부틸렌 또는 tert-부탄올의 산화 반응에서 형성된 라디칼의 조합이 또한 부산물 형성의 원인이고, 또한, 유입구에서 가장 가까운 촉매에서 더 낮은 몰 비의 비스무트 대 몰리브덴을 갖는 것은 이소부틸렌 또는 tert-부탄올로부터 형성된 라디칼이 메타크롤레인을 형성하기 위해 몰리브덴과 반응할 가능성을 증가시킬 것이라고 여겨진다.

[0032] 촉매 층의 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매는 촉매 중 몰리브덴과 비스무트의 구배 조성(gradient composition)을 포함할 수 있다. 구배 조성에서, 반응기의 유입구에 가장 가까운 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가까운 촉매에 비해 낮은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 갖는다. 구배 조성은 유입구와 배출구 사이에서 직선적으로 변화할 수 있거나 반응기의 유입구와 배출구 사이에서 비직선적으로 변화할 수 있다. 예를 들어, 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 반응기의 유입구 근처에서 비교적 일정하게 유지될 수 있고, 이후 배출구로 갈수록 급격히 증가할 수 있다.

[0033] 대안적으로, 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 2개 이상의 구역을 포함할 수 있고, 각각의 구역은 구역 내에서 일정한 몰 비의 비스무트 대 몰리브덴을 갖는다. 반응기의 배출구에서 가장 가까운 구역에서의 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 유입구에서 가장 가까운 구역에서의 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비가 더 낮다.

[0034] 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 3개 이상의 구역을 포함할 수 있다. 촉매 층이 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 3개 이상의 구역을 포함하는 경우, 반응기의 유입구에 가장 가까운 구역과 반응기의 배출구에 가장 가까운 구역 사이의 구역(들)의 촉매는 유입구에 가장 가까운 구역에 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 크고, 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 구역의 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비보다 작은 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비를 가질 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 촉매 층은 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매 내에 2개 이상의 구역을 포함한다.

[0036] 바람직하게는, 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매에서 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.2:12 내지 1.6:12 범위이다.

[0037] 바람직하게는, 반응기의 유입구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.2:12 내지 1.0:12 범위이고, 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.6:12 내지 1.6:12 범위이다. 보다 바람직하게는, 반응기의 유입구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.3:12 내지 0.8:12 범위이고, 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 촉매 중 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.8:12 내지 1.4:12 범위이다.

[0038] 본 발명의 다른 양태는 올레핀(예컨대, 프로필렌 또는 이소부틸렌) 또는 tert-부탄올에서 선택된 반응물로부터 (메트)아크롤레인을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이는 반응기에 반응물을 도입하기 위한 유입구, 반응기에서 반응 생성물을 배출하기 위한 배출구, 및 반응기의 유입구와 배출구 사이에 배치된 촉매 층을 포함하는 반응기에서 반응물을 산화하는 단계를 포함한다. 촉매 층은 위에 기재된 바와 같이, 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매를 포함하고, 여기서 반응기의 유입구에 가장 가깝게 위치한 촉매는 반응기의 배출구에 가장 가깝게 위치한 촉매보다 비스무트 대 몰리브덴 몰 비가 더 낮다. 방법은 산소의 존재 하에서 기체상에서 수행된다.

[0039] 제2 단계에서, 반응 생성물 중 (메트)아크롤레인은 증기상에서 산소의 존재 하에서 제2 혼합 금속 산화물 촉매를 통해 선택적으로 산화될 수 있으며, 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매와 상이한 조성을 갖는다.

[0040] 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 예를 들어 몰리브덴(Mo) 및 바나듐(V) 및/또는 인(P)의 산화물을 포함하는 고체 촉매일 수 있다. 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 또한 텅스텐(W), 구리(Cu), 철(Fe), 안티몬(Sb)에서 선택된 적어도 하나의 추가적인 원소를 함유할 수 있다. 제2 혼합 금속 산화물 촉매가 적어도 하나의 추가적인 원소를 함유하는 경우, 몰리브덴 및 바나듐 또는 인은 존재하는 주요 원소이다. 바람직하게는, 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 제2 혼합 금속 산화물 촉매 중의 비-산소 원소의 총 중량을 기준으로, 적어도 40 중량%, 예를 들어 적어도 50 중량%, 적어도 60 중량%, 또는 적어도 70 중량% 등의 몰리브덴 및 바나듐 및/또는 인을 포함한다.

[0041] 제2 혼합 금속 산화물 촉매는 (메트)아크롤레인의 (메트)아크릴산으로의 산화에 사용된 임의의 상업적으로 입수 가능한 혼합 금속 산화물 촉매일 수 있다.

[0042] (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산을 형성하기 위한 선택적 산화 반응에서, 산소는 정제된 산소, 공기

중 산소, 또는 혼합 금속 산화물 촉매의 격자 산소의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 산소는 공기로부터 또는 혼합 금속 산화물 촉매의 격자 산소로부터의 것이다.

[0043] (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 정제는 예를 들어 물 또는 유기 용매를 사용한 흡수, 추출, 분별 증류, 또는 용융 결정화와 같은 당업계에 알려진 하나 이상의 기술에 의해 달성될 수 있다.

[0044] 참고예

[0045] 하기 참고예는 본 발명을 예시하지만 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

[0046] 관형 반응기에서, 촉매 층은 반응기의 유입구와 반응기의 배출구 사이에 배치될 것이다. 촉매 층은 2개의 구역을 포함하는 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매로 구성될 것이다. 몰리브덴 및 비스무트 기반 혼합 산화물 촉매의 조성은 비스무트 양이 변경될 것이라는 것을 제외하고, 두 구역 모두에서 동일할 것이다. 반응기의 유입구에 가장 가까운 제1 구역에서, 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 0.6:12일 것이고, 반응기의 배출구에 가장 가까운 제2 구역에서, 비스무트 대 몰리브덴의 몰 비는 1.2:12일 것이다.

[0047] 8.1 vol%의 프로필렌 및 14.4 vol%의 산소를 포함하는 반응물 기체 스트림이 반응기의 유입구에 도입될 것이다.

[0048] 말레산 무수물의 양은, 아크롤레인을 형성하기 위한 프로필렌의 산화를 위한 상업적으로 입수 가능한 촉매에 비해, 예컨대 50% 정도로 유의미하게 감소될 것이라는 것이 예측된다.