



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월23일  
(11) 등록번호 10-0977358  
(24) 등록일자 2010년08월16일

(51) Int. Cl.

C07C 7/05 (2006.01) C07C 5/48 (2006.01)

C07C 5/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7005162

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년09월18일

심사청구일자 2008년08월19일

(85) 번역문제출일자 2005년03월25일

(65) 공개번호 10-2005-0044933

(43) 공개일자 2005년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/010375

(87) 국제공개번호 WO 2004/031107

국제공개일자 2004년04월15일

(30) 우선권주장

102 45 585.6 2002년09월27일 독일(DE)

102 46 119.8 2002년10월01일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000005139 A\*

WO2001096270 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 데-67056 루드비히sha펜

(72) 발명자

해홀러, 클라우스

독일 67063 루드비히sha펜 타우벤스트라쎄 21

쇤들러, 폐츠-페터

독일 68219 만하임 샤우엔부르크베크 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 73 항

심사관 : 정두영

(54) 프로필렌의 하나 이상의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물의 제조

### (57) 요 약

본원방법은 하나 이상의 프로필렌의 적어도 하나 이상의 산화 및(또는) 암모산화 제조방법에 관한 것이다. 이 경우 프로필렌이 탈수소화에 의하여 미정제 프로판으로부터 생성되고, 프로필렌이 1부피% 미만의 1-부텐을 함유하는 가스 혼합물 2의 구성성분으로서 비반응 프로판의 존재하에서 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화를 받는다.

(72) 발명자

페트졸트, 요헨

독일 68163 만하임 발트파르크스트라쎄 28

아다미, 크리스토프

독일 69469 바인하임 비쇼프스가쎄 6

마흐함머, 오토

독일 68163 만하임 쉬바르쯔발트스트라쎄 25

뮐러-엥겔, 클라우스 요아킴

독일 76297 쉬투텐제 반호프스트라쎄 82

마르탄, 한스

독일 67227 프랑켄탈 모짜르트스트라쎄 62

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 제 1단계로 산소의 존재 또는 부재하에서 미정제 프로판을 균질 및(또는) 불균질 촉매 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화시켜 프로판 및 프로필렌을 포함하는 가스 혼합물 1을 생성하고,
- b) 제1단계에서 형성된 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 외의 구성성분의 일부를, 필요하다면, 가스 혼합물 1로부터 분리하고(하거나) 다른 화합물로 전환하여, 가스 혼합물 1으로부터 프로판 및 프로필렌을 포함하고, 산소, 프로판 및 프로필렌 이외의 다른 화합물을 또한 포함하는 가스 혼합물 1'을 생성하고, 그리고 적어도 하나 이상의 추가 단계에서
- c) 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'을 가스 혼합물 2의 구성성분으로서, 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'에 존재하는 프로필렌을 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화시키는 것이며,

여기서 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량은 1 부피% 이하인,

프로필렌의 하나 이상의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.75 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.5 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.3 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.003 부피% 초과인 제조 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량이 0.001 부피% 초과인 제조 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 트랜스-2-부텐 함량이 1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 트랜스-2-부텐 함량이 0.5 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 트랜스-2-부텐 함량이 0.05 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 시스-2-부텐 함량이 1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 시스-2-부텐 함량이 0.5 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 시스-2-부텐 함량이 0.05 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 이소부텐 함량이 1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 이소부텐 함량이 0.5 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2의 이소부텐 함량이 0.05 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 17

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 부텐의 총함량이 1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 18

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 부텐의 총함량이 0.5 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 19

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 부텐의 총함량이 0.05 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 20

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이 3 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 21

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이 2 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 22

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이 1 부피% 이하인 제조 방법.

### 청구항 23

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2 중의 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이 0.05 부피% 초과 및 3 부피% 미만인 제조 방법.

### 청구항 24

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 0.1 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

### 청구항 25

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 0.2 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 26**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 0.3 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 27**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 0.5 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 28**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 1 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 29**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 3 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 30**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 5 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 31**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 10 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 32**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1'이 프로판 및 프로필렌 및 산소 이외의 구성성분을 30 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

**청구항 33**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2가 프로판을 60 부피% 이하 함유하는 제조 방법.

**청구항 34**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2가 프로판을 50 부피% 이하 함유하는 제조 방법.

**청구항 35**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 2가 프로판을 20 부피% 내지 40 부피% 함유하는 제조 방법.

**청구항 36**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 혼합물 2가, 존재하는 모든 암모니아를 무시하여,

7 내지 15 부피%의  $O_2$ ,

5 내지 10 부피%의 프로필렌,

15 내지 40 부피%의 프로판,

25 내지 60 부피%의 질소,

총  $CO$ ,  $CO_2$  및  $H_2O$  1 내지 5 부피%, 및

기타 구성성분 0 내지 5 부피%를 포함하는 제조 방법.

### 청구항 37

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 혼합물 2가, 존재하는 모든 암모니아를 무시하여,

$H_2O$  60 부피% 이하,

$N_2$  80 부피% 이하,

$O_2$  0 초과 20 부피% 이하,

$CO$  2 부피% 이하,

$CO_2$  5 부피% 이하,

에탄 10 부피% 이하,

에틸렌 5 부피% 이하,

메탄 5 부피% 이하,

프로판 0 초과 50 부피% 이하,

시클로프로판 0.1 부피% 이하,

프로판 0.1 부피% 이하,

프로파디엔 0.1 부피% 이하,

프로필렌 0 초과 30 부피% 이하,

$H_2$  30 부피% 이하,

이소부탄 3 부피% 이하,

n-부탄 3 부피% 이하,

트랜스-2-부텐 1 부피% 이하,

시스-2-부텐 1 부피% 이하,

1-부텐 1 부피% 이하,

이소부텐 1 부피% 이하,

1,3-부타디엔 1 부피% 이하,

1,2-부타디엔 1 부피% 이하,

1-부틴 0.5 부피% 이하 및

2-부틴 0.5 부피% 이하를 포함하는 제조 방법.

### 청구항 38

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분을 0.25 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

### 청구항 39

제1항 내지 제7항 중 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분을 1 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

### 청구항 40

제1항 내지 제7항 중 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분을 2 부피% 이상 함

유하는 제조 방법.

#### 청구항 41

제1항 내지 제7항 중 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분을 3 부피% 이상 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 42

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이  $C_4$ -탄화수소를 6 부피% 이하 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 43

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이  $C_4$ -탄화수소를 0.1 부피% 내지 6 부피% 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 44

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 1-부텐을 0.5 부피% 이하 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 45

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 1-부텐을 5 부피ppm 내지 0.5 부피% 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 46

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 총 부텐을 0.5 부피% 이하 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 47

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이 총 부텐을 5 부피ppm 내지 0.5 부피% 함유하는 제조 방법.

#### 청구항 48

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미정제 프로판이

프로판 함량 90 부피% 이상,

프로판 및 프로필렌의 총함량 99 부피% 이하,

$C_4$ -탄화수소의 총함량 6 부피% 이하,

1-부텐 함량 0.5 부피% 이하,

부텐의 총 함량 0.5 부피% 이하,

에탄 함량 10 부피% 이하,

에틸렌 함량 5 부피% 이하,

메탄 함량 5 부피% 이하,

시클로프로판 함량 0.1 부피% 이하,

프로필렌 함량 10 부피% 이하,

프로판 및 프로필렌 이외의  $C_3$ -탄화수소의 총함량 0.3 부피% 이하,

$C_5$ -탄화수소의 총함량 0.3 부피% 이하, 및

$C_6$ - $C_8$ -탄화수소의 총함량 600 부피ppm 이하를 만족하는 제조 방법.

**청구항 49**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1단계에서 프로판 전환율이 5몰% 이상 30몰% 이하인 제조 방법.

**청구항 50**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌의 적어도 하나의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물(들)이 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화로부터의 생성 가스 혼합물로부터 분리되고, 생성 가스 혼합물에 존재하는 적어도 비반응 프로판은 제1단계로 및(또는) 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화로 재순환되는 제조 방법.

**청구항 51**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 활성 조성물이 Mo, V, 두 원소 Te 및 Sb 중 하나 이상 및 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 조합으로 포함하는 하나 이상의 다금속 옥시드 조성물로 이루어진 촉매 충전물 상의 반응 존에서 수행되는 제조 방법.

**청구항 52**

제51항에 있어서, 활성 조성물이 화학식 I의 원소 조성을 갖는 하나 이상의 다금속 옥시드 조성물을 갖는 제조 방법:

<화학식 I>

$$Mo_1 V_b M_c M_d$$

상기 식에서,

$$M^1 = Te \text{ 및(또는) } Sb,$$

$$M^2 = Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au \text{ 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소},$$

$$b = 0.01 \text{ 내지 } 1,$$

$$c = 0 \text{ 초과 } 1 \text{ 이하 및}$$

$$d = 0 \text{ 초과 } 1 \text{ 이하이다.}$$

**청구항 53**

제52항에 있어서,  $M^1=Te$ ,  $M^2=Nb$ ,  $Ta$ ,  $W$  및(또는)  $Ti$ 인 제조 방법.

**청구항 54**

제52항에 있어서  $M^2=Nb$ 인 제조 방법.

**청구항 55**

제51항에 있어서, 활성 다금속 옥시드 조성물의 X-선 회절 패턴이 최대치가 회절각  $22.2 \pm 0.5^\circ$  (h) 및  $27.3 \pm 0.5^\circ$  (i)에 있는 반사도 h 및 i를 나타내는 제조 방법.

**청구항 56**

제55항에 있어서, 활성 다금속 옥시드 조성물의 X-선 회절 패턴이 추가로 최대치가  $28.2 \pm 0.5^\circ$ 에 있는 반사도 k를 나타내는 제조 방법.

**청구항 57**

제55항에 있어서, 반사도  $h$ 가 X-선 회절 패턴 중에 가장 세고, 절반 높이 폭이  $0.5^\circ$  이하인 제조 방법.

### 청구항 58

제57항에 있어서, 반사도  $i$  및 반사도  $k$ 의 절반 높이 폭이 각각의 경우  $1^\circ$  이하이고, 반사도  $k$ 에서의 세기  $P_k$  및 반사도  $i$ 에서의 세기  $P_i$ 가  $0.20 \leq R \leq 0.85$ 의 관계를 만족하는 ( $R$ 은 하기 식으로 정의된 세기 비임) 제조 방법.

$$R = P_i / (P_i + P_k).$$

### 청구항 59

제51항에 있어서, 활성 다금속 옥시드 조성물의 X-선 회절 패턴이 최대치가  $2\Theta = 50 \pm 0.3^\circ$  인 반사도를 나타내지 않는 제조 방법.

### 청구항 60

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1단계가 별도의 반응 존에서 수행되는 제조 방법.

### 청구항 61

제60항에 있어서, 제1단계가 불균질 촉매 탈수소화인 제조 방법.

### 청구항 62

제60항에 있어서, 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분의 하나 이상의  $C_4$ -탄화수소를 포함하는 일부가 가스 혼합물 1로부터 분리되는 제조 방법.

### 청구항 63

제60항에 있어서, 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분의 하나 이상의 부텐을 포함하는 일부가 가스 혼합물 1로부터 분리되는 제조 방법.

### 청구항 64

제60항에 있어서, 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분의 적어도 1-부텐을 포함하는 일부가 가스 혼합물 1로부터 분리되는 제조 방법.

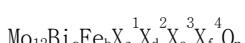
### 청구항 65

제60항에 있어서, 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화를 활성 조성물이 원소 Mo, Bi 및 Fe을 포함하는 촉매를 사용하여 행하는 제조 방법.

### 청구항 66

제60항에 있어서, 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화를 활성 조성물이 화학식 IV의 다금속 옥시드인 촉매를 사용하여 행하는 제조 방법.

<화학식 IV>



상기 식에서,

$\text{X}^1$  = 니켈 및(또는) 코발트,

$\text{X}^2$  = 탈륨, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속,

$\text{X}^3$  = 아연, 인, 비소, 봉소, 안티몬, 주석, 세륨, 납 및(또는) 텉스텐,

$X^4$ = 규소, 알루미늄, 티타늄 및(또는) 지르코늄,  
 $a=$  0.5 내지 5,  
 $b=$  0.01 내지 5,  
 $c=$  0 내지 10,  
 $d=$  0 내지 2,  
 $e=$  0 내지 8,  
 $f=$  0 내지 10이고  
 $n=$  상기 화학식에서 산소 이외의 원소의 원자가 몇 갯수에 의하여 결정되는 수이다.

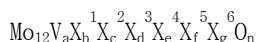
### 청구항 67

제60항에 있어서, 불균질 촉매 가스상 부분 산화를 활성 조성물이 원소 Mo 및 V를 포함하는 촉매를 사용하여 행하는 제조 방법.

### 청구항 68

제60항에 있어서, 불균질 촉매 가스상 부분 산화를 활성 조성물이 화학식 VII의 다음속 옥시드인 촉매를 사용하여 행하는 제조 방법.

<화학식 VII>



상기 식에서,

$X^1$ = W, Nb, Ta, Cr 및(또는) Ce,  
 $X^2$ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn 및(또는) Zn,  
 $X^3$ = Sb 및(또는) Bi,  
 $X^4$ = 하나 이상의 알칼리금속,  
 $X^5$ = 하나 이상의 알칼리 토금속,  
 $X^6$ = Si, Al, Ti 및(또는) Zr,  
 $a=$  1 내지 6,  
 $b=$  0.2 내지 4,  
 $c=$  0.5 내지 18,  
 $d=$  0 내지 40,  
 $e=$  0 내지 2,  
 $f=$  0 내지 4,  
 $g=$  0 내지 40이고,  
 $n=$  상기 화학식에서 산소 이외의 원소의 원자가 몇 갯수에 의하여 결정되는 수이다.

### 청구항 69

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물이 프로필렌 옥시드, 아크릴레인, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 제

조 방법.

### 청구항 70

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1단계가 산소의 존재 또는 부재하에서 미정제 프로판을 불균질 촉매 탈수소화시키는 것 및 가스 혼합물 1을 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로필렌이 불균질 촉매 가스상 암모산화되도록 하는 것을 포함하는 제조 방법.

### 청구항 71

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1단계가 산소의 존재 또는 부재하 및 수증기의 존재하에서 미정제 프로판을 불균질 촉매 탈수소화시키는 것 및 제1단계에서 형성된 가스 혼합물 1에서 수증기의 모두 또는 일부를 응축시켜 가스 혼합물 1'을 얻고, 이를 가스 혼합물 1' 중에 존재하는 프로필렌이 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화되도록 하는 것을 포함하는 제조 방법.

### 청구항 72

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1단계가 미정제 프로판을 자기발열식(autotherma1)인 불균질 촉매 탈수소화시키는 것을 포함하는 제조 방법.

### 청구항 73

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'을 가스 혼합물 2의 구성성분으로서 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1' 중에 존재하는 프로필렌을 불균질 촉매 부분 가스상 암모산화시키는 제조 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본원 발명은

[0002]

a) 제 1단계로 산소의 존재 또는 부재하에서 미정제 프로판을 균질 및(또는) 불균질 촉매 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화시켜 프로판 및 프로필렌을 포함하는 가스 혼합물 1을 생성하고,

[0003]

b) 제1단계에서 형성된 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 외의 구성성분의 일부를, 필요하다면, 가스 혼합물 1로부터 분리하고(하거나) 다른 화합물로 전환하여, 가스 혼합물 1로부터 프로판 및 프로필렌 및 산소, 프로판 및 프로필렌 이외의 다른 화합물을 포함하는 가스 혼합물 1'을 생성하고, 그리고 적어도 하나 이상의 추가 단계에서

[0004]

c) 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'을 가스 혼합물 2의 구성성분으로서, 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'에 존재하는 프로필렌을 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화시키는 것인

[0005]

프로필렌의 하나 이상의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0006]

본원의 목적상, 미정제 프로판은 프로판 가능하게는 프로필렌 뿐 아니라 적어도 하나의, 빈번하게는 두개 또는 세개 이상의, 자주 4개 또는 5개 이상의 프로판 및 프로필렌 이외의 화합물을 포함하는 프로판 함유 가스이다. 이러한 미정제 프로판 중의 화합물은 크로마토그래피로, 예를 들어 가스 크로마토그래피로 검출될 수 있다.

[0007]

본원의 목적상, 프로판의 옥시탈수소화는 존재하는 산소에 의해서 강제되고, 중간체로 어떠한 유리 수소가 형성되거나 감지되지 않는 탈수소화이다. 흡열반응으로 진행되는 통상의 탈수소화에 비해, 옥시탈수소화는 발열반응이다. 프로판의 옥시탈수소화를 균질 촉매 (즉 예를 들어 고체 촉매의 부재하에서, 참고로 예로 US-A 3 798 283) 또는 불균질 촉매 (예를 들어 고체 촉매로, 참고로 DE-A 2058054 및 DE-A 19530494 참조)의 존재하에서 상승 온도에서 수행할 수 있다.

[0008]

탈수소화 단계가 산소의 적극적인 연관없이 수행되는 통상적인 탈수소화에도 실질적으로 그대로 적용된다 (예를 들어 EP-A 731 077 및 WO 01/96270). 이와 같은 경우, 옥시탈수소화 경우에 형성되는 물 대신 수소가 일차 부

산물로 형성된다.

- [0009] 본원의 목적상, 프로필렌의 완전 산화되면 프로필렌 내에 존재하는 모든 탄소를 탄소 옥시드 (이산화탄소, 일산화탄소)로 전환한다. 프로필렌과 산소 분자와의 다른 모든 반응은 본문에서 용어 "부분 산화"로 포괄한다. 이 반응에서 암모니아가 추가로 관여되면 암모산화로 특징짓는다.
- [0010] 본원의 목적상, 프로필렌의 바람직한 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물은 아크릴레인, 아크릴산, 프로필렌 옥시드 및 아크릴로니트릴이다.
- [0011] 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물은 예를 들어 폴리머 제조의 중요한 중간체이다.
- [0012] 이러한 부분 산화 및(또는) 암모산화가 그 자체로 공지된 방법에 의해 수행된다 (반응 가스 혼합물 내에 존재하는 암모니아의 양은 그 자체로 공지된 방식으로 제어되어 거의 전적으로 부분 산화 또는 전적으로 부분 암모산화인 반응 또는 두 반응의 중첩 반응이 되게 한다). 이들은 고체, 대개 산성 촉매 상에서의 불균질 촉매된 가스상 반응이다.
- [0013] DE-A 2 351 151 (프로필렌을 아크릴산 및(또는) 아크릴레인으로 전환한 예 및 프로필렌을 아크릴로니트릴로 전환한 예) 및 EP-A 372 972 (프로필렌을 프로필렌 옥시드로 전환한 예)을 예로 인용할 수 있다.
- [0014] 산화제로서, 보통 산소 분자를 사용하는데, 예를 들어 순수 형태로 또는 부분 산화/암모산화에 실질적으로 불활성인 가스(예를 들어 공기)와 혼합물로 반응 가스 혼합물에 첨가될 수 있다. 또한 반응 가스 혼합물 중의 반응물은 자주 하나 이상의 불활성 가스 (예를 들어 질소, 물, 일산화탄소, 이산화탄소, 포화 탄화수소 예를 들어 C1-C5 탄화수소 (예를 들어 DE-A 1924431 및 EP-A 293224에 기술됨), 헬륨 및(또는) 아르곤 등)으로 희석되어 열 제거를 돋고 반응을 안전하게 만든다. DE-B 2251364는 그중에서도 부탄을 불활성 희석 가스로 사용할 것을 추천한다. 앞서 언급한 바와 같이, 암모산화는 추가로 암모니아의 존재에 의하여 차이난다.
- [0015] 실험실 및 파일럿 공장 실험 경우와 달리, 산업 규모로 사용되는 출발 프로필렌은 화학적으로 순수하지 않는 프로필렌이고, 대신 불순물을 함유하지만 그래도 상대적 순도가 높은 미정제 프로필렌을 사용한다 (예를 들어 "폴리머 등급" 또는 "화학 등급", DE-A 10131297 참조).
- [0016] 이러한 상대적으로 순수한 미정제 프로필렌의 단리는 비교적 복잡하고 고가이다. 이는 미정제 파라핀 탄화수소로부터 시작하고, 일반적으로 비반응 파라핀 탄화수소가 물리적 방법에 의하여 형성된 프로필렌으로부터 분리된 하나 이상의 정제 단계를 포함한다 (예를 들어 DE-A 3521458 참조). 정제 단계(들)은 보통 프로필렌 이외의 올레핀의 제거 및, 미정제 파라핀 탄화수소에 원래 존재하는 2차 성분을 포함하는, 프로필렌과 다른 기타 부산물의 제거를 포함한다.
- [0017] 앞서 언급한 분리는 일반적으로 높은 자본 투자가 요구되고, 올레핀/파라핀 탄화수소의 유사성 때문에, 매우 에너지 집약적이다. 따라서 이들은 대개 정제 분해장치(cracker) 및 스팀 분해장치와 결합하여만 사용되고, 그래야 가치가 있는데, 이는 이렇게 얻은 미정제 프로필렌의 대부분이 다음 중합(예를 들어 폴리프로필렌의 제조)에 다양으로 요구되고("규모의 경제성"), 또한 그 결과로 가치가 증가함을 경험했기 때문이다.
- [0018] 부분 산화 및(또는) 암모산화로 들어가는 이들 미정제 프로필렌 부분은 부차적으로 중요하고 유효한 부차적인 요구물이다. 이는 이렇게 생산되는 미정제 프로필렌이 부분 산화 및(또는) 암모산화에 대하여 왜 여전히 용인 가능한 원료 가격을 갖는지를 설명해 준다.
- [0019] 언급된 분리 과정을 모두 또는 일부 제외할 수만 있다면, 이 원료 가격을 상당히 감소시킬 수 있다.
- [0020] 이 문제에 대한 해결책으로서, EP-B 938463은 예를 들어 제1단계로 산소 및 불균일 촉매의 존재 하에서 미정제 프로판을 부분적으로 탈수소화하여 프로필렌 및 프로판을 포함하는 제1가스 혼합물을 생산하고, 이를 제2 가스 혼합물의 구성성분으로, 즉 중간 처리 없이, 제1가스 혼합물 중에 존재하는 프로필렌을 불균질 촉매 가스상 부분 산화시켜 아크릴레인 및(또는) 아크릴산으로 하는 것을 제안한다.
- [0021] 사용되는 미정제 프로판의 순도 문제로, EP-B 938463 칼럼 3, 40제줄에서 "출발 물질 알칸의 순도는 특별하게 제한되지 않는다"라고 개시하고 있다. "나아가, 출발 물질 알칸은 다양한 알칼의 혼합물일 수 있다. 대표적으로는 주입물(feed)은 30 몰 퍼센트 이상, 바람직하게는 50 몰 퍼센트 이상, 더 바람직하게는 80 몰 퍼센트 이상의 프로판을 포함할 것이다. 본원 방법의 사용되는 알칸의 공급원, 즉 프로판 주입물은 결정적이 아니다.
- [0022] 더구나, EP-B 938463은 칼럼 3, 17제줄에서 "이처럼, 아크릴레인의 회수 후, 프로판을 함유하는 비응축 가스가 혼저한, 추가의 정제 없이 재순환될 수 있다라고 교시하고 있다.

- [0023] EP-A 117146의 교시는 EP-A 117146이 프로판의 불균질 촉매 탈수소화를 산소를 배제하고 수행하는 것을 제안하는 것 외에는 본질적으로 EP-B 938463의 교시와 상응한다.
- [0024] 나아가, EP-A 117146은 11페이지 14 째줄에서, 전술한 재순환 스트림에 관하여, "가볍고 무거운 탄화수소 부산물, 예컨대 메탄, 에탄, 에틸렌, 부탄, 및 부텐은 아크릴레인 또는 C3 탄화수소의 비점보다 현저히 다른 온도에서 비등하기 때문에, 이들은 증류로 분리될 수 있다. 별법으로, 진한 농도로 부산물을 함유하는 스트림을 퍼징 할 수 있다". 이러한 재순환 가스의 퍼징 스트림의 가능성도 EP-B 938463 칼럼 11, 10째줄에 파악된다.
- [0025] 부분 산화 및(또는) 암모산화 이전에 전술한 2차 성분을 분리해 내는 필요성은 위의 문헌 중 어디에서도 인식되어 있지 않다.
- [0026] WO 01/96270의 교시는 EP-B 938463 및 EP-A 117 146의 교시를 따른다. 이와같이, 4페이지, 10째줄에 "본 방법 중 산화단계 B로의 주입 가스 혼합물은 물론 상기한 구성요소에 추가하여 일산화탄소, 이산화탄소, 물, 노불 가스 예컨대 He 및(또는) 아르곤, 수소, 메탄, 에틸렌, 부탄, 부텐, 펜坦, 프로핀, 알렌 및(또는) 아크릴레인과 같은 다른 구성성분을 포함할 수 있다고 적혀있다.
- [0027] 나아가, WO 01/96270는 15 페이지, 26째 줄에서, 탈수소화 단계에서 사용되는 미정제 프로판에 관하여, "당 발명의 목적상, 단계 a에서 사용되는 프로판은 순수한 프로판일 필요는 없다는 것이 중요하다. 대신, 사용되는 프로판은 50 부피% 이하의 다른 가스, 예컨대 에탄, 메탄, 에틸렌, 부탄, 부텐, 프로핀, 아세틸렌, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, 펜坦 등을 포함할 수 있다"라고 교시한다.
- [0028] 비록 또한 WO 01/96270에서, 제1 가스 혼합물이 그 속에 존재하는 프로필렌의 부분 산화를 위하여 추가로 사용되기 앞서, 탈수소화 단계에서 형성되고 프로판과 프로필렌을 포함하는 제1 가스 혼합물 내에 존재하는 수소의 적어도 일부를 분리해 내고, 임의로 필요하다면 이 분리 동안에 프로판 및 프로필렌 이외의 다른 본질적으로 모든 구성요소를 분리할 것을 제안한다. EP-B 731077은 특히 바람직하게는 사용되기 전에 이러한 제1가스 혼합물로부터 프로판, 프로필렌 및 가능하게는 산소 분자 이외의 모든 구성요소의 양적인 제거에 관하여 언급하지만, 본 발명의 목적상 사용되는 임의의 분리 과정은 전체 공정의 경제성에 나쁜 영향을 주고, 둘째로 이러한 양적분리를 위해 전술한 문헌에서 제안된 몇몇 공정은 상대적으로 부적당하다고 사료된다. 두번째 내용은 예를 들어 WO 01/96270 16페이지 끝에서 제안된 흡수/탈흡수 과정에 적용되는데, 이를 더 조사하면 예를 들어 C3-탄화수소로부터 C4-탄화수소를 분리하는 데에 상대적으로 부적당한 것을 알았다.
- [0029] 원료로 미정제 프로필렌에서 미정제 프로판으로 바꿀 경우 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화 단계 후 또는 심지어 이 단계 이전에 특별한 2차 성분을 분리해내어 산화 및(또는) 암모산화 단계에서 원하는 타겟 생성물의 형성 뿐 아니라 부산물의 형성을 감소하는 필요성은 인용된 선행문헌에 인식되어 있지 않다. 선행 기술이 원료 변경으로 부산물 형성을 변경하는 것을 인식하여도 (WO 01/96270에서는 예를 들어 부분 산화에서 프로판의 존재는 프로피온알데히드 및(또는) 프로피온산의 형성의 증가를 야기하나, 탈수소화에서 형성된 프로필렌에서 프로판을 분리해내지 않는 이점은 큰 중요성을 부여하지 않았다), 예비적 분리가 일반적으로 타겟 생성물과 부산물을 분리하는 것보다 더 복잡하기 때문에 특히 결정적이라고 여겨지지 않았다. 이 또한 어느 경우에서도 형성된 부산물로부터 타겟 생성물 분리가 수행해야 한다는 배경에서 고려된 것이다.
- [0030] 이러한 의견은 예를 들어, EP-A 1192987, DE-A 10122027, EP-A 608838, EP-A 529853, DE-A 10051419 또는 DE-A 10119933에서 매우 명백히 공유하고 있는데, 이들은 단일 반응 존(대개 2개 이상의 반응 존에서 수행된다)에서 활성 옥시드 조성물이 Mo, V 및 Te 및(또는) Sb 원소를 포함하는 하나 이상의 여러 금속의 옥시드로 이루어진 촉매 충전물 상에서 문헌 처음에서 정의된 과정을 수행하는 것을 제안한다. 이 방법의 기초는 관련 활성 옥시드 조성물이 프로판에서 프로필렌으로의 옥시탈수소화 (예를 들어 EP-B 938463 칼럼 4, 37째줄) 및 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화 모두를 촉매할 수 있다는 것이다. 이러한 방법이 가스 혼합물 1을 후속의 부분 산화 및(또는) 암모산화 단계(들)을 위해 사용되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0031] 그럼에도 불구하고, EP-A 1192987에서 예를들어 9페이지 26째줄에서, "유사하게, 알칸의 공급원은 제한이 없다. 이는 그 자체로 구입될 수 있고, 또는 알켄 및(또는) 다른 불순물과 혼합물로 구입될 수 있다. 더구나, 알칸 및 알켄은 공급원에 관계없이 필요한 경우 블렌딩될 수 있다"라고 제안한다. 이와 완전히 유사하게, DE-A 10122027은 3페이지 라인 35/36에서 "당 발명의 방법에서 사용되는 프로판은 순도면에서 특히 높을 필요가 없다"라고 교시한다. WO 0196271은 이와 유사하게 순도의 가장 상이한 정도의 미정제 프로판이 사용가능하다고 보고 있다.
- [0032] 선행 문헌의 제안의 단점은 이들은 염가의 미정제 프로판 또는 화합물 중에 존재할 수 있는 구성성분(이들은

보통 사용되는 미정제 프로필렌 중에 존재하지 않거나 미량으로 존재하여 이들의 역작용이 아직까지 알려지지 않음)에 대한 문제를 제시하고 있지 않다는 것이다. 제1단계 과정 동안에 이들 구성성분으로부터 생성되고 그 다음에 제1 가스 혼합물 내에 존재하여 후속 불균질 촉매 부분 산화 및(또는) 암모산화에서 원하는 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화에 관해서 촉매의 활성 및(또는) 선택성을 감소함으로써 촉매독(catalyst poison)으로 작용한다.

[0033] 세심하고 주의깊은 연구 끝에, 일반적으로  $C_4$ -탄화수소 (4개의 탄소원자 및 수소로 이루어진 화합물) 및 이들 중에서 특히 대표적 올레핀 (1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐 및 이소부텐) 및 이들 중에서 특히 1-부텐이 이러한 촉매독을 형성한다는 것을 발견하였다. 그러나, 대표적 포화물 및 다른 불포화물도 역작용을 갖는다.

[0034] 그러나,  $C_4$ -탄화수소 (예를 들어 n-부탄, 이소부탄, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 이소부텐, 1,3-부타디엔, 1,2-부타디엔, 1-부틴 및(또는) 2-부틴)은 프로판과 함께 존재하는 널리 존재하는 화합물이며, 따라서, 값싼 미정제 프로판 중에 상당한 양으로 존재한다. 이는 특히 포화  $C_4$ -탄화수소에도 적용되며, 적어도 일부 올레핀  $C_4$ -탄화수소 특히 귀찮은 1-부텐은 프로판의 부분 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화 조건하에서 여전히 형성된다.

[0035] 본 발명의 목적은 적어도 하나의 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물을 제조시에 선행문현의 방법과 다르게 상기 사실들을 고려한 방법 유형을 제공하고자 하는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

[0036] 본원 발명자들은 이 목적이

[0037] a) 제 1단계로 산소의 존재 또는 부재하에서 미정제 프로판을 균질 및(또는) 불균질 촉매 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화시켜 프로판 및 프로필렌을 포함하는 가스 혼합물 1을 생성하고,

[0038] b) 제1단계에서 형성된 가스 혼합물 1 중에 존재하는 프로판 및 프로필렌 외의 구성성분의 일부를, 필요하다면, 가스 혼합물 1로부터 분리하고(하거나) 다른 화합물로 전환하여, 가스 혼합물 1로부터 프로판, 프로필렌 및 산소, 프로판 및 프로필렌 이외의 다른 화합물을 포함하는 가스 혼합물 1'을 생성하고, 그리고 적어도 하나 이상의 추가 단계에서

[0039] c) 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'을 가스 혼합물 2의 구성성분으로서, 가스 혼합물 1 및(또는) 가스 혼합물 1'에 존재하는 프로필렌을 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화시키는 것이며,

[0040] 여기서 가스 혼합물 2 중에서 1-부텐의 함량은 1 부피% 이하인

[0041] 프로필렌의 하나 이상의 부분 산화 및(또는) 암모산화 생성물의 제조 방법에 의하여 달성을 발견하였다.

[0042] 본원 발명에서, 가스 혼합물 1'로 가는 경로에서 혼합물 1로부터 제거되고(하거나) 다른 화합물로 전환되는 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분의 양은 가스 혼합물 1에 존재하는 이들 구성성분의 양을 기준으로 5 중량% 이하, 10 중량% 이하, 20 중량% 이하, 30 중량% 이하, 40 중량% 이하, 60 중량% 이하, 70 중량% 이하, 80 중량% 이하, 85 중량% 이하, 90 중량% 이하, 94 중량% 이하, 96 중량% 이하, 98 중량% 이하, 또는 99 중량% 이하일 수 있다.

[0043] 본원 발명에 따르면, 가스 혼합물 2의 1-부텐 함량은  $\leq 0.9$  부피% 또는  $\leq 0.75$  부피% 또는  $\leq 0.6$  부피% 또는  $\leq 0.5$  부피% 또는  $\leq 0.4$  부피%, 특히 바람직하게  $\leq 0.3$  부피%, 매우 특히 바람직하게  $\leq 0.2$  부피% 그리고 더 바람직하게  $\leq 0.1$  부피% 또는  $\leq 0.05$  부피% 또는  $\leq 0.03$  부피% 또는  $\leq 0.01$  부피%이다. 1-부텐을 더 이상 포함하지 않는 가스 혼합물 2의 경우, 물론 이러한 역작용은 전혀 보이지 않는다. 그러나, 전체를 경제적으로 산정해보면, 가스 혼합물 2 중에 1-부텐의 일부 역작용을 인정하여, 가스 혼합물 2의 함량을  $\geq 0.001$  부피% 또는  $\geq 0.003$  부피% 또는  $\geq 0.006$  부피% 또는 극단적인 경우  $\geq 0.009$  부피%로 하는 것이 지당하다.

[0044] 본원 방법에서, 전술한 한계는 바람직하게 가스 혼합물 2 중에 존재하는 1-부텐의 양에 적용될 뿐 아니라 동시에 다른 가능한 대표적 부텐(트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐 및 이소부텐)에도 독립적으로 적용되고, 특히 바람직하게는 가스 혼합물 2 중의 부텐의 총량에도 적용된다. 이는 본원 발명의 목적에 적당한 가스 혼합물 2가 예를 들어 하기의 것들임을 의미한다:

[0045] - 1-부텐 함량이  $\leq 1$  부피%이고 부텐의 총함량이  $\leq 1$  부피%이거나;

- [0046] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.5$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 1$  부피%이거나;
- [0047] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.3$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 1$  부피%이거나;
- [0048] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.5$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 0.75$  부피%이거나;
- [0049] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.75$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 1$  부피%이거나;
- [0050] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.4$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 1$  부피%이거나;
- [0051] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.2$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 1$  부피%이거나;
- [0052] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.5$  부피%이고 부텐의 총 함량이  $\leq 0.5$  부피%; 등.
- [0053] 본원 방법은 전술한 한계에 부합되는 본질적으로 두가지 가능한 방법을 제공하는데, 이들 중에서 단지 하나 또는 모두를 채택할 수 있다.
- [0054] 첫째로, 출발물질은  $C_4$ -탄화수소를 전혀 포함하지 않거나 또는 가스 혼합물 2 중에 1-부텐, (총) 부텐 및 (총)  $C_4$ -탄화수소의 함량에 대하여 단지 본원 발명에 따라 특정된 한계에 부합되는  $C_4$ -탄화수소의 양을 함유하는 미정제 프로판일 수 있다. 미정제 프로판 중에 가능한  $C_4$ -탄화수소의 함량이 어느 정도일 때 본원 발명에 상응하는지는 그중에서도 특히 본 방법의 제1 단계에 사용되는 특별한 경계 조건에 의해 좌우되고, 당업자는 이들 특이 경계 조건에 대한 각 경우에서 몇 가지 예비 시험으로 결정할 수 있다.
- [0055]  $C_4$ -탄화수소가 시판되는 미정제 프로판으로부터 분리해내는 것이 필요하면, 그자체로, 예를 들어 정류로 분리해낼 수 있다. 흡착/탈흡수(압력변동 흡착법)와 같은 다른 분리과정, 추출 및(또는) 흡수/탈흡수도 가능함은 말할 필요도 없다.
- [0056] 추가적으로, 또는 별법으로, 본 발명의 방법에 따라 혼합물을 가스 혼합물 1'로 사용하기 앞서, 대개  $C_4$ -탄화수소, 특히 1-부텐 또는 부텐을 가스 혼합물 1로부터 분리해내어, 이들 화합물의 함량이 본원 발명에 따라 부합되는 제한까지 또는 그 미만이 되게 한다. 옥시탈수소화 또는 탈수소화, 예를 들어 불균형화 및(또는) 복분해에 의한 단계 동안에 예를 들어 프로판으로부터 방해하는  $C_4$ -탄화수소가 형성된 경우, 이 수단을 사용한다. 그 중에서도 DE-A 10211275의 부분 가스 재순환 과정이 본원 발명의 제1단계로 사용될 경우(촉매 탈수소화의 경우), 이의 가능성이 증가된다. 분리 방법으로, 예를 들어 흡수 및 탈흡수 또는 DE-A 10131297에 기술된 스트리핑(바람직하게는 압력 흡수로), 압력 변동 흡착, 정류 및(또는) 추출의 조합을 사용하는 것이 가능하다. 스트리핑의 경우, 어떠한  $C_4$ -탄화수소도 사용되는 스트리핑 가스를 경유하여 도입되지 않음이 보장되는 것이 필요하다.
- [0057] 흡수 매개 중에 농축된 형태로 존재하는 프로판 및 프로펜이(예를 들어 촉매 탈수소화로부터 생성물 가스 혼합물로부터 흡수 후에) 공기를 통하여 스트리핑되면, 본원 발명에 따른 방법의 시나리오 중 하나를 적용할 수 있다. 즉, 스트리핑 가스의 양을 적당하게 선택하면, 스트리핑에 의해 생성된 가스 혼합물 1'을 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화에 직접 사용할 수 있고, 따라서 가스 혼합물 2와 동일하다. 이 경우, 가스 혼합물 1' 중의 프로판, 프로펜 및 산소 이외의 구성성분의 함량은 일반적으로 35 내지 55 부피%일 것이다. 만일 아크릴레인 및(또는) 아크릴산을 본원 발명에 사용한다면, 이러한 과정이 바람직하다.
- [0058] 물론, 앞서 기술한 바와 같이  $C_4$ -탄화수소의 제거가 프로판 및 프로필렌과 상이한 다른 구성요소의 제거와 수반될 수도 있다. 당연하게도, 이 각각의 경우 프로판 및(또는) 프로필렌의 일부를 분리해내는 것도 가능하다.
- [0059] 본원 발명에 따르면, 논의한 분리 과정은 유리하게 그리고 구체적으로는 총 분리 비용을 제한하고 경제적으로 역효과를 막기 위한,  $C_4$ -탄화수소의 제거에 관한 것이다.
- [0060] 이는, 본원 방법에서, 정상 환경하에서 가스 혼합물 1'은 여전히 적어도  $\geq 0.1$  부피%, 빈번하게  $\geq 0.2$  부피% 또는  $\geq 0.3$  부피% 또는  $\geq 0.4$  부피% 또는  $\geq 0.5$  부피%, 자주  $\geq 0.6$  부피% 또는  $\geq 0.8$  부피% 또는  $\geq 1$  부피%, 또는  $\geq 2$  부피% 또는  $\geq 3$  부피% 또는  $\geq 5$  부피%, 매우 가능하게  $\geq 10$  부피% 또는  $\geq 15$  부피% 또는  $\geq 20$  부피% 또는  $\geq 25$  부피% 또는  $\geq 30$  부피% 또는  $\geq 35$  부피%의, 프로판 및 프로필렌 및 산소 외의 구성성분을 포함함을 의미한다.
- [0061] 그러나 보통은, 본원 방법에서 가스 혼합물 1' 중의 프로판, 프로필렌 및 산소 이외의 구성요소의 비율은  $\leq 80$

부피% 또는  $\leq 70$  부피% 또는  $\leq 60$  부피% 또는  $\leq 50$  부피% 또는  $\leq 40$  부피%일 것이다.

[0062] 본원 발명에 따르면, 앞서 설명한 분리를 행하여 가스 혼합물 2가 1-부텐 함량, 적용가능하다면 다른 부텐 이성체의 함량 및 적용가능하다면 본 발명에 적합한 부텐 함량에 맞을 뿐만 아니라, 동시에  $\leq 3$  부피% 또는  $\leq 2.5$  부피%, 바람직하게  $\leq 2$  부피% 및 매우 특히 바람직하게  $\leq 0.5$  부피% 또는  $\leq 0.3$  부피% 또는  $\leq 0.1$  부피%의 C<sub>4</sub>-탄화수소 총 함량을 갖는 것이 유리하다. 이 깊닭은 C<sub>4</sub>-탄화수소의 존재 (특히 n-부탄 및(또는) 이소부탄)가 프로필렌의 부분 산화 및(또는) 암모산화에 일반적으로 불리하다고 여겨지기 때문이다.

[0063] C<sub>4</sub>-탄화수소를 전혀 포함하지 않는 가스 혼합물 2의 경우, 이들의 역작용이 전혀 나타나지 않는다. 그러나, 전체를 경제적으로 산정하면, 가스 혼합물 2 중의 C<sub>4</sub>-탄화수소의 일부 역효과를 인정하고 가스 혼합물 2 내의 총 함량을  $\geq 0.05$  부피% 또는  $\geq 0.07$  부피% 또는  $\geq 0.09$  부피% 또는  $\geq 0.1$  부피% 또는 극단적 경우  $\geq 0.2$  부피%로 하는 것이 지당하다.

[0064] 이는 특히, 가스 혼합물 2에 대하여, 본 발명에 따라 부과된 1-부텐 함량에 관한 제한의 적어도 하나 이상 및 동시에 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량에 대하여 본원에서 부과한 제한중 하나가 부합될 경우 본원 방법의 목적이 특히 충족됨을 의미한다.

[0065] 바꾸어 말하면, 본원 발명에 따라 적합한 가스 혼합물 2가 예를 들어 다음의 기술된 내용을 충족하는 것들을 포함한다:

[0066] - 1-부텐 함량이  $\leq 1$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 3$  부피%이거나;

[0067] - 1-부텐 함량이  $\leq 1$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 2$  부피%이거나;

[0068] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.5$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 3$  부피%이거나;

[0069] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.5$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 2$  부피%이거나;

[0070] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.75$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 3$  부피%이거나;

[0071] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.75$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 2$  부피%이거나;

[0072] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.4$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 3$  부피%이거나;

[0073] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.4$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 2$  부피%이거나;

[0074] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.4$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 1$  부피%이거나;

[0075] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.3$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 3$  부피%이거나;

[0076] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.3$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 2$  부피%이거나;

[0077] - 1-부텐 함량이  $\leq 0.3$  부피%이고 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량이  $\leq 1$  부피%; 등.

[0078] 가스 혼합물 2중의 부텐의 총함량에 부과된 제한의 하나 이상을 동시에 충족하는 가스 혼합물 2가 본원 방법에 특히 적합하다.

[0079] 환연하면, 본 발명의 목적에 적합한 가스 혼합물 2는 특히 하기 기술된 것들의 하나를 만족하는 것들이다:

[0080] - 1-부텐의 함량  $\leq 1$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 1$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0081] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.75$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 1$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0082] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 1$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0083] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.3$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 1$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0084] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 0.75$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0085] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 3$  부피%이거나:

[0086] - 1-부텐의 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 부텐의 총 함량  $\leq 0.5$  부피% 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량  $\leq 2$  부피%; 등.

[0087] 전술한 가스 혼합물 2 중의 1-부텐 함량 및 C<sub>4</sub>-탄화수소의 총함량 및 가능하게는 부텐 총 함량이 부합되고, 동시에

에 프로판 및 프로필렌 및 산소 외의 구성요소가 적어도  $\geq 0.1$  부피% 또는  $\geq 0.2$  부피% 또는  $\geq 0.3$  부피% 또는  $\geq 0.4$  부피% 또는  $\geq 0.5$  부피% 또는  $\geq 0.6$  부피% 또는  $\geq 0.8$  부피% 또는  $\geq 1$  부피% 또는  $\geq 2$  부피% 또는  $\geq 3$  부피% 또는  $\geq 5$  부피% 또는  $\geq 10$  부피% 또는  $\geq 15$  부피% 또는  $\geq 20$  부피% 또는  $\geq 25$  부피% 또는  $\geq 30$  부피% (그러나 대개  $\leq 80$  부피% 또는  $\leq 70$  부피% 또는  $\leq 60$  부피% 또는  $\leq 50$  부피%)를 함유하는 가스 혼합물 1'이 사용되는 방법이 본원 발명에 특히 유리하다.

[0088] 또한, 본원 발명에서 수행된 연구를 통하여, 부분 산화 및(또는) 암모산화에서 프로필렌의 불필요한 완전 연소를 피하기 위하여 가스 혼합물 2 중의 프로판 함량이 상대적으로 낮은 것이 본원 방법에서 일반적으로 유리하다는 것을 알았다. 본원 발명에 따르면, 가스 혼합물 2의 프로판 함량이 바람직하게는  $\leq 60$  부피% 또는  $\leq 50$  부피%이다. 가스 혼합물 2의 프로판 함량은 20 내지 40 부피%, 예를 들어 약 30 부피%가 특히 유리함을 발견하였다.

[0089] 만일 니트릴 생성에 사용되는 암모니아 함량이 무시되는 경우 (즉 부피%에 기초하여 고려되지 않는 경우), 본원 방법에 적합한 가스 혼합물 2는 첫째로 이들의 1-부텐 함량, 바람직하게는 총 부텐 함량을 더하고 더 바람직하게는 C4-탄화수소 함량을 더한 1-부텐 함량에 대하여 본원 발명에 따른 제한에 맞고 둘째로 다음의 함량을 갖는 것들이다:

[0090] 7 내지 15 부피%의  $O_2$ ,

[0091] 5 내지 10 부피%의 프로필렌,

[0092] 15 내지 40 부피%의 프로판, 빈번하게는 25 내지 35 부피%,

[0093] 25 내지 60 부피%의 질소, 빈번하게는 40 내지 60 부피%,

[0094] 1 내지 5 부피%의 총  $CO$ ,  $CO_2$  및  $H_2O$ , 및

[0095] 0 내지 5 부피%의 다른 구성성분.

[0096] 이는 특히 가스 혼합물 2이 아크릴레이트 및(또는) 아크릴산을 제조하는 데에 있어서 가스 혼합물 2 중에 존재하는 프로필렌의 불균질 촉매 부분 산화에 사용되는 경우 잘 적용된다.

[0097] 이와 다르게는, 본원 방법에 포함되는 모든 불균질 촉매 부분 산화 및(또는) 암모산화를 위한 가능한 가스 혼합물 2는, 특히 한번 더 니트릴 형성을 위한 모든 암모니아 함량을 무시하면(백분율의 기초에서), 하기의 조성을 갖는다:

[0098]  $H_2O$   $\leq 60$  부피%, 대개  $\leq 20$  부피%, 일반적으로 0 내지 5 부피%;

[0099]  $N_2$   $\leq 80$  부피%, 대개  $\leq 70$  부피%, 일반적으로 40 내지 60 부피%;

[0100]  $O_2$  20 부피% 이하, 대개 2 내지 20 부피%, 일반적으로 5 내지 15 부피%;

[0101]  $CO$   $\leq 2$  부피%, 대개  $\leq 1$  부피%, 일반적으로 0 내지 0.5 부피%;

[0102]  $CO_2$   $\leq 5$  부피%, 대개  $\leq 3$  부피%, 일반적으로 0 내지 2 부피%;

[0103] 에탄  $\leq 10$  부피%, 대개  $\leq 5$  부피%, 일반적으로 0 내지 2 부피%;

[0104] 에틸렌  $\leq 5$  부피%, 대개  $\leq 2$  부피%, 일반적으로 0 내지 0.5 부피%;

[0105] 메탄  $\leq 5$  부피%, 대개  $\leq 2$  부피%, 일반적으로 0 내지 0.2 부피%;

[0106] 프로판  $\geq 0$ ,  $\leq 50$  부피%, 대개 10 내지 50 부피%, 일반적으로 20 내지 40 부피%;

[0107] 시클로프로판  $\leq 0.1$  부피%, 대개  $\leq 0.05$  부피%, 일반적으로 0 내지 150 부피ppm;

[0108] 프로판  $\leq 0.1$  부피%, 대개  $\leq 0.05$  부피%, 일반적으로 0 내지 150 부피ppm;

[0109] 프로파디엔  $\leq 0.1$  부피%, 대개  $\leq 0.05$  부피%, 일반적으로 0 내지 150 부피ppm;

[0110] 프로필렌  $\geq 0$ ,  $\leq 30$  부피%, 대개  $\geq 2$ ,  $\leq 20$  부피%, 일반적으로 5 내지 10 부피%;

- [0111]  $H_2 \leq 30$  부피%, 대개  $\leq 20$  부피%, 일반적으로 0 내지 10 부피%;
- [0112] 이소부탄  $\leq 3$  부피%, 바람직하게  $\leq 2$  부피%, 빈번하게는 0.1 내지 1 부피%;
- [0113] n-부탄  $\leq 3$  부피%, 바람직하게  $\leq 2$  부피%, 빈번하게는 0.1 내지 1 부피%;
- [0114] 트랜스-2-부텐  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0.003$  부피%,  $\leq 0.1$  부피%;
- [0115] 시스-2-부텐  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0.003$  부피%,  $\leq 0.1$  부피%;
- [0116] 1-부텐  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0.003$  부피%,  $\leq 0.1$  부피%;
- [0117] 이소부텐  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0.003$  부피%,  $\leq 0.1$  부피%;
- [0118] 1,3-부타디엔  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0.003$  부피%,  $\leq 0.1$  부피%;
- [0119] 1,2-부타디엔  $\leq 1$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%, 빈번하게는  $\geq 0$  내지 0.1 부피%;
- [0120] 1-부탄  $\leq 0.5$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.3$  부피%, 빈번하게는 0 내지 0.1 부피%; 및
- [0121] 2-부탄  $\leq 0.5$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.3$  부피%, 빈번하게는 0 내지 0.1 부피%.
- [0122] 본원 발명의 목적에 적합한 가스 혼합물 2는 전술한 기술 내용을 만족할 뿐 아니라 동시에 다음의 기술된 내용을 충족하는 것들도 포함한다:
- [0123] 총 다른 불포화  $C_4$ -탄화수소가  $\leq 0.5$  부피%, 바람직하게  $\leq 0.3$  부피%, 빈번하게는 0 내지 0.1 부피%이고;
- [0124] 총  $C_5$ -탄화수소  $\leq 0.1$  부피%, 대개  $\leq 0.05$  부피%, 일반적으로 0 내지 300 부피ppm이고;
- [0125] 총  $C_6$ - $C_8$ -탄화수소  $\leq 200$  부피ppm, 대개  $\leq 150$  부피ppm, 일반적으로 0 내지 30 부피ppm이고;
- [0126] 아세톤  $\leq 100$  부피ppm이고;
- [0127]  $C_1$ - $C_4$ -알콜  $\leq 100$  부피ppm이고;
- [0128]  $C_2$ - $C_4$ -알데히드  $\leq 100$  부피ppm이고;
- [0129] 아세틸렌  $\leq 10$  부피ppm이고;
- [0130] 카르보닐기를 포함하는 총 화합물( $Ni(CO)_4$ 로 계산됨)이  $\leq 100$  부피ppm이고;
- [0131] 이온생성성(ionogenic) 염소가  $\leq 1$  mg/kg, 일반적으로 0 내지 0.2 mg/kg이고;
- [0132] Cl로 표현되는 총 Cl-함유 화합물이  $\leq 1$  mg/kg, 일반적으로 0 내지 0.2 mg/kg이고;
- [0133] F로 표현되는 총 F-함유 화합물이  $\leq 1$  mg/kg, 일반적으로 0 내지 0.2 mg/kg이고;
- [0134] S로 표현되는 총 S-함유 화합물이  $\leq 10$  mg/kg, 빈번하게는 0 내지 1 mg/kg, 일반적으로 0 내지 0.1 mg/kg이며;
- [0135] 단, 전술한 모든 경우에서, 모든 부텐의 총 함량은 바람직하게  $\leq 1$  부피% (특히 바람직하게  $\leq 0.75$  부피% 및 매우 특히 바람직하게  $\leq 0.5$  부피%)이고 특히 바람직하게 동시에  $C_4$ -탄화수소의 총 함량은  $\leq 3$  부피% (바람직하게  $\leq 2$  부피% 및 특히 바람직하게  $\leq 1$  부피%)이다.
- [0136] 불특정 화합물(구성성분)은 바람직하게는 본원의 가스 혼합물 2 중에 존재하지 않고, 즉 검출되지 않는다.
- [0137] 또한,  $\geq 100$  중량ppm, 또는  $\geq 150$  중량ppm, 또는  $\geq 200$  중량ppm의  $C_4$ -탄화수소 또는, 예를 들어, 6 부피% (예를 들어 0.1 부피% 또는 0.5 부피% 내지 6 부피%) 이하의 상기  $C_4$ -탄화수소를 포함하는 미정제 프로판을 사용하여 제1단계가 수행될 때, 특히 언급한 분리 과정이 가스 혼합물 1을 본원에서 구체화된 요구조건을 만족하는 가스 혼합물 1'로 전환하는 데에 사용된다면, 특히 이들이 아래의 구체적인 것들을 충족할 때 이러한 가스 혼합물 2는 일반적으로 본원 방법으로 얻을 수 있다:
- [0138] 프로판 함량이  $\geq 90$  부피%, 대개  $\geq 93$  부피%, 일반적으로  $\geq 95$  부피%이고;

- [0139] 프로판 및 프로필렌의 함량이 ≤ 99.75 부피% 또는 ≤ 99.5 부피%, 대개 ≤ 99 부피% 또는 ≤ 98 부피%, 일반적으로 ≤ 97 부피%이고;
- [0140] C4-탄화수소의 총함량이 ≤ 6 부피%, 대개 ≤ 5 부피%, 일반적으로 ≤ 4 부피%; 그러나 빈번하게는 ≥ 0.5 부피% 또는 ≥ 1 부피%, 가끔 ≥ 2 부피% 또는 심지어 ≥ 3 부피%이고;
- [0141] 1-부텐 함량이 ≤ 0.5 부피%, 대개 ≤ 0.3 부피%, 일반적으로 ≤ 0.1 부피%이나, 빈번하게는 ≥ 5 부피ppm, 종종 ≥ 10 부피ppm 또는 심지어 ≥ 20 부피ppm이고;
- [0142] 부텐의 총 함량은 ≤ 0.5 부피%, 대개 ≤ 0.3 부피%, 일반적으로 ≤ 0.1 부피%이나, 빈번하게는 ≥ 10 부피ppm, 종종 ≥ 20 부피ppm 또는 심지어 ≥ 30 부피ppm이고;
- [0143] 에탄 함량은 ≤ 10 부피%, 대개 ≤ 5 부피%, 일반적으로 0 내지 2 부피%이고;
- [0144] 에틸렌 함량은 ≤ 5 부피%, 대개 ≤ 2 부피%, 일반적으로 0 내지 0.5 부피%이고;
- [0145] 메탄 함량은 ≤ 5 부피%, 대개 ≤ 2 부피%, 일반적으로 0 내지 0.2 부피%이고;
- [0146] 시클로프로판 함량은 ≤ 0.1 부피%이고;
- [0147] 프로필렌 함량은 ≤ 10 부피%, 대개 ≤ 5 부피%, 일반적으로 ≤ 2 부피%이고;
- [0148] 프로판 및 프로필렌을 제외한 총 함량 C<sub>3</sub>-탄화수소는 ≤ 0.3 부피%이고;
- [0149] C<sub>5</sub>-탄화수소의 총함량은 ≤ 0.3 부피%이고;
- [0150] C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-탄화수소의 총함량은 ≤ 600 부피ppm이다.
- [0151] 또한 본원 발명의 목적상 적합한 미정제 프로판은 전술한 기술을 충족하며 동시에 아래의 기술된 조건을 충족하는 것들이다:
- [0152] 산소-함유 유기 화합물의 총함량은 ≤ 300 부피ppm이고;
- [0153] 아세틸렌 함량은 ≤ 30 부피ppm이고;
- [0154] 이온발생성 염소의 함량은 ≤ 1 mg/kg이고;
- [0155] C1로 표현되는 C1-함유 화합물의 총함량은 ≤ 1 mg/kg이고;
- [0156] F로 표현되는 F-함유 화합물의 총함량은 ≤ 1 mg/kg이고;
- [0157] S로 표현되는 S-함유 화합물의 총함량은 ≤ 10 mg/kg (촉매 탈수소화의 경우, 그속에 존재하는 프로판에 기초하여 1 내지 1000 부피ppm, 바람직하게 1 내지 100 부피ppm의 황-함유 화합물 (예를 들어 H<sub>2</sub>S 및(또는) 디메틸 솔피드)을 포함하는 것이 유리한데, 이는 첫째로 Ni, Cr, 및 Fe과 같은 (반응기의) 강철 구성요소를 부동태화하고 (바람직하지 않는 프로판의 분해를 감소함), 둘째로 사용되는 촉매를 활성화하기 때문이다 (문헌 "Catalytic dehydrogenation of lower alkanes, Resasco, Daniel E.; Haller, Gary L., University Oklahoma, USA, Catalysis (1994), 11, 379-411" 참조))이며,
- [0158] 단, 1-부텐 함량은 바람직하게 ≤ 0.1 부피%, 특히 바람직하게 부텐의 총 함량은 동시에 ≤ 0.1 부피%이고, 매우 특히 바람직하게 C4-탄화수소의 총함량은 동시에 ≤ 3 부피% 또는 ≤ 2.5 부피% 또는 ≤ 2 부피%이다.
- [0159] 상기 전제 하에서 정의된 미정제 프로판에 대한 기술은 일반적으로 이와 같은 가스 혼합물 1이 가스 혼합물 2의 구성요소로 가스 혼합물 1에 존재하는 프로필렌의 불균질 촉매 가스상 부분 산화 및(또는) 부분 가스상 암모산화될 때 본원 발명의 방법에 적합하다. 여기서, 제한된 옥시탈수소화 및(또는) 탈수소화 전환이 본원 발명 방법의 제1단계에 본원 발명에 따른 모든 이로운 효과를 갖는다는 사실이 이롭다. 일반적으로, 존재하는 각 개별 포화 탄화수소에 대하여 이러한 전환율은 ≥ 5 mol%, 및 ≤ 30 mol%이고, 빈번하게는 ≤ 25 mol%이고 종종 ≤ 20 mol%이다.
- [0160] 본원 발명에 적합한 앞서 구체화한 (그리고 또한 모든 기타) 미정제 프로판은 보통 0.25 부피% 이상 또는 0.5 부피% 이상 또는 1 부피% 이상, 빈번하게는 1.5 부피% 이상 또는 2 부피% 이상 그리고 종종 2.5 부피% 이상 또는 3 부피% 이상의 프로판 및 프로필렌 이외의 구성성분을 갖는다 (그러나 빈번하게는 ≤ 10 부피%, 대개 ≤ 7 부피% 및 일반적으로 ≤ 5 부피%의 이들 구성성분을 가짐). 예를 들어 C4-탄화수소가 없는 것들과 같은 이

질적인 물질의 함량도 본원 발명에 적합한 기타 미정제 프로판에 적용된다. 그러나, 이들은  $\geq 0.1$  부피%, 또는  $\geq 0.5$  부피%, 빈번하게는 6 부피% 이하의 C<sub>4</sub>-탄화수소 (예를 들어 0.1 또는 0.5 부피% 내지 6 부피%)를 포함할 수 있다. 또한 이와 동시에, 이들은  $\geq 5$  부피ppm, 빈번하게는 0.5 부피% 이하의 부텐 (예를 들어 5 부피ppm 내지 0.5 부피%)을 함유할 수 있다. 나아가, 이들은 동시에  $\geq 5$  부피ppm, 빈번하게는 0.5 부피% 이하의 1-부텐 (예를 들어 5 부피ppm 내지 0.5 부피%)을 포함할 수 있다.

[0161] 본원 발명의 목적에 특히 적합한 미정제 프로판도 전술한 특정 조건을 만족할 뿐 아니라 하기의 조건들도 만족하는 것들을 포함한다:

[0162] Ag  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0163] Al  $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0164] As  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0165] Au  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0166] Ba  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0167] Be  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0168] Bi  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0169] Ca  $\leq 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0170] Cd  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0171] Co  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0172] Cr  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0173] Cu  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0174] Fe  $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0175] Ga  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0176] Ge  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0177] Hg  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0178] In  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0179] Ir  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0180] K  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0181] Li  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0182] Mg  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0183] Mn  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0184] Mo  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0185] Na  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0186] Nb  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0187] Ni  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0188] Pb  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0189] Pd  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0190] Pt  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0191] Rh  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0192] Sb ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0193] Sn ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0194] Sr ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0195] Ta ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0196] Ti ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0197] Tl ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0198] V ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

[0199] Zn ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 및

[0200] Zr ≤ 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

[0201] 본원 발명의 목적에 특히 적당한 미정제 프로판은 상기 기술한 조건을 만족할 뿐 아니라 하기의 조건을 동시에 만족하는 것이다:

[0202] 20°C에서 밀도 = 500 ± 2.0  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

[0203] 20°C에서 증기압 = 7.6 ± 0.2 bar;

[0204] 물 ≤ 10  $\text{mg}/\text{kg}$ ;

[0205] 기화 잔류물 ≤ 2  $\text{mg}/\text{kg}$ .

[0206] 지적한 조건들은 가스 크로마토그래피로써 및 원자 흡광 분광광도 측정기로써 결정한 것에 기초한 것이다. 기화 잔류물은 중량 결정에 기초한 것이다. 기화 잔류물은 고비점 탄화수소를 일반적으로 포함한다 (예를 들어 식물 오일(green oil)).

[0207] 비특정 구성성분은 본 발명에 특히 적합한 미정제 프로판 내에 바람직하게 존재하지 않고, 즉 검출되지 않는다.

[0208] 본원 발명의 방법은 정류 모드로 사용될 경우, 특히 중요하다.

[0209] 이 경우, 바람직한 타겟 생성물을 공지된 분리 방법에 의하여 가스상 부분 산화 및(또는) 암모산화로부터의 생성 가스 혼합물로부터 분리되고, 생성된 가스 혼합물에 존재하는 적어도 비반응 프로판은 그속에 존재하는 비반응 프로필렌과 함께 옥시탈수소화 및(또는) 탈수소화 단계 및(또는) 가스상 부분 산화 및(또는) 암모산화 단계로 재순환된다. 프로판 및 프로필렌은 대개 타겟 생성물이 테일가스(tailgas)가 중간 처리를 받지 않고 분리된 후 남아있는 테일가스의 구성요소로서 재순환되거나, 또는 중간 처리가 수행될 때 (예를 들어 재순환 이전에 그 속에 존재하는 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 및(또는) 산소를 분리하는 것), 이 중간처리가 단지 제한된 효율로 수행된다. 예를 들어, 사용되는 미정제 프로판이 단지 적은 비율의 1-부텐, 기타 부텐 및(또는) 기타 C4-탄화수소 (예를 들어 C4-탄화수소의 총함량이 ≥ 0.01 부피%, 가능하게는 6 부피% 이하)를 함유하는 때 조차, 가스 재순환 모드가 사용될 경우 가스 혼합물 2에 축적될 수 있고, 이들은 특별한 방법이 착수되지 않는다면 이들의 농도는 본 발명에 따라 구체화된 제한을 초과할 수 있다. 예를 들어 이들 조치는 타겟 생성물이 분리된 후 남아있는 테일가스로부터 정류에 의하여 및(또는) 흡수/탈흡수에 의하여 및(또는) 스트리핑에 의하여 및(또는) 탈착/탈흡수에 의하여 및(또는) 응축에 의하여 및(또는) 막 분리법에 의하여 C4-탄화수소를 선택적으로 분리하는 것 및 이 후 남아있는 프로판 및 프로필렌을 포함하는 테일가스를 재순환하는 것을 포함할 수 있다.

[0210] EP-A 938463은 불필요한 분리단계에 관한 것이나, 부분 산화에 대한 가스 혼합물 1을 사용하는 것 및 제1단계에 대하여 거의 순수한 미정제 프로판을 사용하는 것을 제안한다.

[0211] 가스 재순환 모드의 대체적인 것으로, 언급한 테일가스도 또한 바람직하지 않은 C4-탄화수소의 축적을 막기 위하여 다른 용도로 통과시킬 수 있다. 예를 들어, 그속에 존재하는 프로판 및 프로필렌과 함께 이들은 전기력을 생성하는 데에 연소할 수 있고(있거나) 합성 가스 등의 생성에 사용할 수 있다.

[0212] 다르게는, 선행문헌에 기술된 다른 기본적 변형에 따라 본원 발명의 방법을 수행할 수 있다.

[0213] 가장 단순한 변형물로, 본원 방법의 모든 단계를 단일 반응 존에서 그리고 예를 들어 EP-A 608838, EP-A

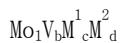
529853, DE-A 19835247, EP-A 895809, JP-A 7-232071, JP-A 11-169716, EP-A 1192987, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, EP-A 767164, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-574719, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 3423262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745, DE-A 10046672, DE-A 10118814, DE-A 10119933, JP-A 2000/143244, EP-A 318295, EP-A 603836, DE-A 19832033, DE-A 19836359, EP-A 962253, DE-A 10119933, DE-A 10051419, DE-A 10046672, DE-A 10033121, DE-A 101 459 58, DE-A 10122027, EP-A 1193240 및 이들 문헌에 인용된 참고문헌에 개시된 바와 같이 그속에 존재하는 촉매 충전물 상에서 수행하는 것이다.

[0214] 촉매 충전에 사용되는 활성 조성은 본질적으로 원소 Mo, V와, Te 및 Sb 두 원소 중 하나 이상, 및 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au 및 In을 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 조합하여 포함하는 다음속 옥시드 조성물이다.

[0215] 바람직하게는 이들 조합은 이들 후반부 원소군에서 원소 Nb, Ta, W 및(또는) Ti, 특히 바람직하게 원소 Nb을 포함한다.

[0216] 적절한 활성 다음속 옥시드 조성물은 바람직하게 화학식 I에서 상기의 원소 조성을 포함하는 것이다:

### 화학식 I



[0218] 상기 식에서,

$$\text{M}^1 = \text{Te} \text{ 및(또는) } \text{Sb},$$

[0220]  $\text{M}^2 = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{La}, \text{Bi}, \text{Ce}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Si}, \text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ag}, \text{Au} \text{ 및 In으로 이루어진 군에서 선택된 하나이상의 원소},$

[0221]  $b = 0.01 \text{ 내지 } 1,$

[0222]  $c = \geq 0 \text{ 내지 } 1, \text{ 및}$

[0223]  $d = \geq 0 \text{ 내지 } 1 \text{이다.}$

[0224] 본원 발명에 따르면, 바람직하게는  $\text{M}^1 = \text{Te}$ 이고  $\text{M}^2 = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W} \text{ 및(또는) } \text{Ti}.$   $\text{M}^2$ 는 바람직하게 Nb이다.

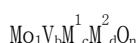
[0225] 화학정량계수 b는 유리하게는 0.1 내지 0.6이다. 상응하게, 화학정량계수 c에 대한 바람직한 범위는 0.01 내지 1 또는 0.05 내지 0.4이고, d의 유리한 범위는 0.01 내지 1 또는 0.1 내지 0.6이다.

[0226] 본원 발명에 따르면 화학정량계수 b, c 및 d가 동시에 전술한 범위 내인 것이 유리하다.

[0227] 앞서 설명한 것은 촉매 충전물의 활성 조성 내에 존재하는 산소 이외의 원소가 전적으로 전술한 원소 조합의 하나인 경우 특히 적용된다.

[0228] 이들은 특히 화학식 II의 활성 다음속 옥시드 조성물이다:

### 화학식 II



[0230] 상기식에서, 변수들은 화학식 I에 주어진 의미를 갖고, n은 II 중에서 산소 이외의 원소의 원자가와 갯수에 의해 결정되는 수이다.

[0231] 나아가, 본원 방법이 단일 존 모드에서 수행되는 경우, 바람직하게는 처음에는 전술한 원소 조합의 하나를 포함하거나 또는 산소 이외의 다른 원소에 대해서 이로 이루어지고 동시에 최대치가 회절각 ( $2\theta$ )  $22.2 \pm 0.5^\circ$  (h) 및  $27.3 \pm 0.5^\circ$  (i)인 반사도 h 및 i를 보여주는 x선 회절 패턴을 갖는다 [x선 회절 패턴에 관한 본원에서의 모든 사진들은 X-복사로서 Cu-K $\alpha$  (지멘스 회절기 쎄타-쎄타 D-5000, 투브 전압: 40kV, 투브 전류 : 40mA, 조리개 V20 (가변), 산란복사 조리개 V20 (가변), 이차 단색광 조리개 (0.1mm), 검출기 조리개 (0.6mm), 측정 간격

( $2\theta$ ): $0.02^\circ$  , 단계당 측정시간 : 2.4s, 검출기: 섬광 계수기(scintillation counter)) 복사를 사용하여 생성한 X선 회절 패턴에 기초한 것임].

[0232] 이들 반사의 절반 높이는 매우 작을 수 있거나 매우 두드러질 수 있다.

[0233] 본원 발명의 목적상, 전술한 활성 다금속 옥시드 조성물 중에서 X선 회절 패턴이 반사도  $h$  및  $i$ 와 더불어 최대치가  $28.2 \pm 0.5^\circ$  ( $k$ )인 반사도  $k$ 를 보여주는 것들이 특히 바람직하다.

[0234] 이들 중에서 본원 발명에서 바람직하게는, 반사도  $h$ 가 X선 회절 패턴에서 가장 강하고, 절반 높이에서 폭이  $0.5^\circ$  이하인 것이 바람직하고, 매우 바람직하게는 반사도  $i$  및 반사도  $k$  각각의 절반 높이에서의 폭이  $\leq 1^\circ$  이고 강도  $P_i$  및  $P_k$  각각이 하기 식으로 정의되는 강도비  $R$ 의 관계가  $0.2 \leq R \leq 0.85$ , 바람직하게  $0.3 \leq R \leq 0.85$ , 더 바람직하게  $0.4 \leq R \leq 0.85$ , 특히 바람직하게  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , 더욱더 바람직하게  $0.67 \leq R \leq 0.75$  및 아주 특히 바람직하게  $R = 0.70$  내지  $0.75$  또는  $R = 0.72$ 을 잘 따르는 것들이 특히 바람직하다.

[0235]  $R = P_i / (P_i + P_k)$ .

[0236] 전술한 X-선 회절 패턴은 바람직하게 치대치가  $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$  인 반사도를 보이지 않는다.

[0237] 본원의 목적상, X-선 회절 패턴에서 반사 강도의 정의는 DE-A 19835247, DE-A 10122027, DE-A 10051419 및 DE-A 10046672에서 정의와 같다. 절반 높이 폭의 정의도 마찬가지로 적용된다.

[0238] 반사도  $h$ ,  $i$  및  $k$  을 별도로, 본 발명에 유리하게 사용될 수 있는 활성 다금속 옥시드 조성물의 전술한 X-선 회절 패턴은 다음의 회절각 ( $2\theta$ )에서 최대인 추가의 반사도를 보여준다:

[0239]  $9.0 \pm 0.4^\circ$  (1)

[0240]  $6.7 \pm 0.4^\circ$  (o) 및

[0241]  $7.9 \pm 0.4^\circ$  (p).

[0242] 또한 X-선 회절 패턴이 회절각 ( $2\theta$ )에서 최대값이  $45.2 \pm 0.4^\circ$  (q)인 추가 반사도를 나타내는 것이 유리하다.

[0243] 또한, X-선 회절 패턴은 빈번하게는  $29.2 \pm 0.4^\circ$  (m) 및  $35.4 \pm 0.4^\circ$  (n)에서 반사도를 포함한다.

[0244] 또한, 화학식 I 및 II에서 정의된 원소 조성물이 순수  $i$  상으로 존재하는 것이 유리하다. 촉매 활성 옥시드 조성물이 추가로  $k$ 상을 포함하면, X선 회절 패턴이 전술한 반사와 더불어  $36.2 \pm 0.4^\circ$  및  $50 \pm 0.4^\circ$  회절각에서 최대인 추가의 반사도를 포함하는 것이 유리하다 (본원에서는, 용어  $i$  상 및  $k$  상은 DE-A 10122027 및 DE-A 10119933에 정의된 바와 같이 사용된다).

[0245] 반사도  $h$ 는 강도 100으로 지정되면, 본원 발명의 목적상 동일 강도 규모로 반사도  $i$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$ ,  $q$ 가 다음의 규모를 갖는 것이 유리하다:

[0246]  $i$ : 5 내지 95, 빈번하게는 5 내지 80, 종종 10 내지 60;

[0247]  $l$ : 1 내지 30;

[0248]  $m$ : 1 내지 40;

[0249]  $n$ : 1 내지 40;

[0250]  $o$ : 1 내지 30;

[0251]  $p$ : 1 내지 30, 및

[0252]  $q$ : 5 내지 60.

[0253] X-선 회절 패턴이 상기 언급된 것에 추가하여 반사도를 보인다면, 이들의 절반 높이에서의 폭은 일반적으로  $\leq 1^\circ$  이다.

[0254] 본원 발명에 따라 사용되는 화학식 II의 비표면적 또는 화학식 I의 원소 조성을 포함하는 활성 다금속 옥시드 조성물의 비표면적은, 특히 이들이 전술한 X-선 회절패턴을 가질 때, 빈번하게는 1 내지  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET 표면적, 질소)이다.

- [0255] 서술된 활성 다금속 옥시드 조성물의 제조는 선행문헌에 개시되어 있다. 특히, 이를 담은 선행문헌의 예는 DE-A 10122027, DE-A 10119933, DE-A 10033121, EP-A 1192987, DE-A 10029338, JP-A 2000-143244, EP-A 962253, EP-A 895809, DE-A 19835247, WO 00/29105, WO 00/29106, EP-A 529853 및 EP-A 608838을 든다 (이 모든 예 중의 나중의 두 문헌에서는, 스프레이 건조법이 건조법으로 사용됨, 예를 들어 역류 또는 동류로 유입온도가 300°C 내지 350°C이고 유출 온도가 100°C 내지 150°C이다).
- [0256] 본원 방법의 단일 존(zone) 태양을 위하여, 기술된 활성 다금속 옥시드 조성물은 그대로 사용될 수 있고(즉 분말 형태로) 또는 적합한 기하구조를 갖도록 형상화된 후에 (cf., 예를 들어, DE-A 10051419에서 피복된 촉매로, DE-A 10122027은 기하구조적으로 변형된 형태) 사용될 수 있다. 이들은 아크릴레인 및(또는) 아크릴산의 제조에 그리고 아크릴로니트릴의 제조에 특히 유용하다.
- [0257] 단일 존 변형물은 본원 방법의 모든 단계를 촉매할 수 있게 사용되는 촉매에 기초한다.
- [0258] 고정 촉매상 또는 유동상 또는 촉매 이동식 베드 중의 하나로 수행될 수 있다. 상용하는 방법에 대한 기술을 선행 문헌에서 찾을 수 있다. 본원 방법이 예를 들어 단일 존 작업 모드에서 아크릴산을 제조하기 위하여 고정식 베드 반응으로 수행되면, 투브가 촉매로 충전된 웰-튜브 반응기에서 수행되는 것이 유리하다. 액체, 일반적으로 염의 용융물은 열 전달 매체로서 보통 촉매 투브 주위로 통과된다. 별법으로, 촉매 충전물이 냉각판 사이에 편평하게 배열되어 존재하는 열판 반응기(thermoplate 반응기)도 사용할 수 있다.
- [0259] 반응 가스 혼합물은 반응기 내에서 동류 또는 역류로 촉매 투브를 통하여 염 배쓰로 통과한다. 염 배쓰 자체는 촉매 투브에 비교적 완전히 평행한 흐름을 갖는다. 그러나, 물론 여기에 횡류도 중첩될 수 있다. 전체적으로, 염 배쓰는 촉매 투브 주위로 굽이진 방식으로 흐를 수 있고, 반응기 위에서 볼 때 반응 가스 혼합물로 동류로 또는 역류일 수 있다. 본원 발명에 적합한 웰-튜브 반응기는 예를 들어, EP-A 700714 및 EP-A 700893에 기재되어 있다.
- [0260] 본원 방법의 단일 존 변형물에 대한 반응 가스 출발 혼합물의 여러 가능한 조성물은 본 방법 변형물과 관련하여 인용된 선행문헌에서부터 취할 수 있다.
- [0261] 아크릴산의 제조에, 반응 가스 출발 혼합물의 조성은 전형적으로 하기의 범위(몰비) 이내이다:
- [0262] 프로판: 산소 : H<sub>2</sub>O: 기타 구성성분 (주로 불활성 희석가스) = 1:(0.1-10):(>0-50):(>0-50).
- [0263] 전술한 비는 바람직하게 1:(0.5-5):(1-30):(1-30)이다.
- [0264] 전술한 범위는 특히 기타 구성성분이 주로 질소 분자일 때 특히 잘 적용된다. 반응 온도는 대표적으로 250 내지 550°C (반응 가스 혼합물의 추가 암모니아 함량을 무시하면 암모산화에 대한 조건과 대비된다 (cf., 예를 들어, EP-A 929853)).
- [0265] 본원 방법의 단일 존 변형물에서 고정식 베드 촉매 충전에 대한 프로판의 공간 속도는 예를 들어 10 내지 500 표준 1/l (고정식 베드) h이다. 반응 가스 출발 혼합물의 공간속도는 빈번하게는 100 내지 10000 표준 1/l h, 종종 500 내지 5000 표준 1/l · h이다.
- [0266] 타겟 생성물, 예를 들어 아크릴산을 얻어진 생성물 가스 혼합물로부터 그 자체로 공지된 방식으로 분리해 낼 수 있다. 예를 들어 DE-A 10122027에 기술된 바와 같이, 즉 생성물 가스 혼합물 내에 존재하는 아크릴산은 예를 들어 고비등점 불활성 소수성 유기 용매 내에서 흡수에 의해서 분리해 낼 수 있다 (예를 들어 디페닐 에테르 및 비페닐의 혼합물은 디메틸 프탈레이트와 같은 첨가물을 더 포함할 수 있다). 얻어진 흡수체 및 아크릴산 혼합물을 다음에 정제, 추출 및(또는) 결정화에 의하여 자체로 공지된 방식으로 워크업하여 순수한 아크릴산을 얻을 수 있다. 별법으로는, 생성물 가스 혼합물로부터 아크릴산을 처음 분리하는 것을 DE-A 10053086, DE-A 19627847, DE-A 19740253, DE-A 19740252, DE-A 19606877 및 DE-A 19740253에 기술된 바와 같은 분별 응축에 의하여 수행될 수 있다. 다음에 얻어진 아크릴산 응축물을 예를 들어 분별 결정화 (예를 들어 혼탁 결정화 및(또는) 층 결정화)에 의하여 더 정제할 수 있다.
- [0267] 아크릴산의 처음 분리 후에 남아있는 테일가스 혼합물은 특히 비반응 프로판 및 가능하게는 비반응 프로필렌을 포함한다.
- [0268] 이 테일가스의 1-부텐 함량, 부텐의 총 함량 및 C4-탄화수소 및 사용된 산소 공급원(순수 산소, 산소 함유 불활성 가스 또는 공기)의 총함량에 따라, 테일가스 혼합물을 재순환할 수 있다. 또한, 이를 두부분의 동일 조성물로 나누고 한 부분만을 재순환하고 다른 부분을 퍼징하는 것(예를 들어 이를 소각 또는 다른 용도(예를 들어

합성 가스의 생산))이 가능하다. 물론 후자는 테일가스 혼합물의 총량으로 행한다.

- [0269] 본원 발명에 따른 바람직하지 않은 고비율의 C4- 성분 및(또는) 상대적으로 높은 비율의 다른 바람직하지 않는 성분들이 테일가스 혼합물 내에 존재한다면, 테일가스 혼합물 내에 존재하는 프로판 및 임의의 프로판을 예를 들어 분별 압력 정류에 의하여 분리해낼 수 있고(분리 인자를 적합하게 선택할 수 있음), 후속적으로 본원방법으로 재순환하고 반응 가스 출발 혼합물의 미정제 프로판 및 다른 구성요소와 조합할 수 있다. 그러나, 본원 발명의 목적상 테일가스를 추출 장치 내에 C3-탄화수소를 우선적으로 흡수하는 친수성 유기 용매와 접촉하는 것이 충분할 수 있다 (예를 들어 유기 용매에 통과시킴으로써). 흡수된 프로판 및 가능하게는 프로펜은 다음에 탈흡수 및(또는) 공기로 스트리핑에 의하여 해방되어 (어떤 경우에도 산소 공급원을 요구할 수 있음) 본원 발명의 방법으로 재순환될 수 있다. 물론, 또한 아크릴산은 DE-A 10059122에 기술된 방법을 사용하여 생성 혼합물로부터 분리될 수 있다. 본원 발명의 방법을 사용하는 데에 있어서, 단일 존 변형물에 대하여 추천된 이 활성 다금속 옥시드 조성물은 미세하게 나누어진 예를 들어 콜로이드 물질들 예컨대 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄 및 산화나이오븀으로 회석할 수 있다.
- [0270] 회석제 대 활성 조성물의 질량비는 9(회석제):1(활성 조성물) 이하일 수 있다. 즉, 가능한 질량비는 예를 들어 6(회석제):1(활성 조성물) 및 3(회석제):1(활성성분)일 수 있다. 회석제는 DE-A 10122027에 기술된 바와 같이 하소 전 또는 후에 혼입될 수 있다. 물론, 예를 들어 JP-A 3-170445와 같이 다른 촉매 시스템도 본원 방법의 단일-존 변형물로 사용될 수 있다.
- [0271] 본원 방법이 한개의 반응 존에서 실행되는 경우, 가스 혼합물 1 및 가스 혼합물 2가 동일한 경우에 이른다. 특히 본원방법의 생성 가스 혼합물 내에서 1-부텐 및 기타 C4 탄화수소의 양에 대하여 본원에서 나타낸 제한을 초과하는 경우 본원 방법을 여기서 사용한다.
- [0272] 본원 발명에 따르면, 본 방법은 바람직하게 예를 들어 EP-A 938463, EP-A 117146, DE-A 3313573, GB-A 2118939, US-A 3161670, WO 01/96270, EP-A 731077, DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519, DE-A 19837518, DE-A 19837520, DE-A 10131297 및 DE-A 10211275에서 기술된 바와 같이 하나 초과의 반응 존에서 수행된다.
- [0273] "하나 초과의 반응 존"이란 일차적으로 본원 방법의 한 단계 이상이 본원 방법 내의 다른 단계 조건과 독립적으로 선택되는 조건하에서 적어도 부분적으로 행해지는 것, 및 이차적으로 적어도 부분적으로 서로 독립적인 반응 조건이 반응 경로를 따라 하나 및 동일 단계 내에서 실현되는 것을 의미한다. 후자의 경우는 예를 들어 DE-A 19948241, DE-A 19927624, DE-A 19910508, DE-A 19910506 및 DE-A 19948248에 기술된 바와 같이 다중존 모드 (서로 독립적으로 설정된 온도 존을 가짐)가 한 단계에 대하여 사용될 때)가 사용된다. 따라서, 본원 방법이 예를 들어 2 단계를 포함하면, 제 1단계에서 사용된 촉매 또는 촉매 충전물이 예를 들어 제2단계의 것과 상이할 수 있거나, 또는 동일 촉매 또는 촉매 충전물을 양 단계에 사용할 수 있으나 이 두 단계 내의 반응 온도는 서로 독립적으로 선택 및 조절될 수 있다. 당연히, 양자의 조합도 사용할 수 있다.
- [0274] 원칙적으로 다중 존 변형물의 이점은 반응 조건을 본원 방법의 개별 단계의 요구에 대하여 향상되게 충족할 수 있다는 것이다.
- [0275] 이 산소 분자를 사용하여 프로필렌을 아크릴산으로 불균질 촉매 가스상 부분 산화 반응을 하는 이점은 잘 알려져 있다.
- [0276] 원칙적으로, 반응 코디네이트에 따라 두개의 일련의 단계로 진행한다. 첫번째는 아크릴레인으로 이끄는 것이고, 두번째는 아크릴레인에서 아크릴산으로 이끄는 것이다.
- [0277] 본 반응 변형 태양으로서, 자체로 공지된 방식으로, 최적화될 수 있는 두개의 산화 존 각각에서 사용되는 산화 촉매를 사용하여 직렬로 배열된 두개의 산화 존에서 가스 혼합물 2 중에 존재하는 프로필렌의 본원 발명에 따른 부분 산화를 수행하는 기회를 제공한다 (또한 이 탄력성으로 프로필렌의 부분 산화가 아크릴레인에서 멈추게 하고, 아크릴레인을 단리화하는 것을 가능하게 한다). 제1 산화 존에서 (프로필렌 → 아크릴레인), 일반적으로 원소 조합 Mo-Bi-Fe을 포함하는 다금속 옥시드에 기초한 촉매를 사용하는 것이 바람직하고, Mo-V 원소 조합을 포함하는 다금속 옥시드에 기초한 촉매(예를 들어 단일 존 변형물에 대하여 본원에서 추천된 것들)가 제2 산화 존(아크릴레인→아크릴산)에 대하여 보통 바람직하다. 그러나 원칙적으로, 이들 두 반응 단계도 단일 반응 존 및 단일 촉매상에서 수행될 수 있다.
- [0278] 일반적으로, 제1단계가 본원 방법에서 별도의 반응 존에서 제1단계가 수행되는 것이 유리할 수 있다.

- [0279] 프로판의 옥시탈수소화의 경우, 프로판에서 프로필렌으로의 균질 및(또는) 불균질 촉매 가스상 옥시탈수소화를 산소 분자를 사용하여 수행할 수 있다. 공기, 순수 산소 분자 또는 산소 분자로 농축한 공기도 산소 분자의 공급원으로 사용할 수 있다.
- [0280] 반응 지대가 균질 탈수소화로 구성되면, 본질적으로 예를 들어 US-A 3,798,283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70(2) 1991, pp. 175-187, Catalysis Today 13, 1992, pp. 673-678, 및 DE-A 19 622 331에서 기술된 바와 같이 수행될 수 있다. 유리한 산소 공급원은 공기이다. 균질 옥시탈수소화의 온도는 유리하게는 300 내지 700°C, 바람직하게 400 내지 600°C, 특히 바람직하게 400 내지 500°C이내로 선택할 수 있다. 작업 압력은 0.5 내지 100 bar, 특히 1 내지 10 bar이다. 체류 시간은 대개 0.1 또는 0.5 내지 20 초, 바람직하게 0.1 또는 0.5 내지 5 초이다.
- [0281] 반응기로서, 예를 들어, 투브 용광로 또는 웨-튜브 반응기, 예를 들어 열 전달 매체로 플루 가스를 사용한 역류 투브 용광로 또는 열 전달 매체로 염 용융물을 사용한 웨-튜브 반응기를 사용하는 것이 가능하다. 출발 혼합물 내에서 프로판 대 산소비는 바람직하게 0.5:1 내지 40:1, 특히 1:1 내지 6:1, 더 바람직하게 2:1 내지 5:1이다. 나아가 출발 혼합물은 다른 구성성분, 바람직하게는 불활성 구성성분 (본원의 목적상, 불활성 구성성분은 바람직하게 5 mol% 미만, 바람직하게 3 mol% 미만 및 특히 바람직하게 1 mol% 미만의 양으로 반응하는 구성성분이고; 이들은 특히 바람직하게 전혀 반응하지 않음), 예를 들어 물, 이산화탄소, 일산화탄소, 질소, 불활성 가스, 기타 탄화수소 (예를 들어 미정제 프로판 중에 존재하는 2차 구성성분) 및(또는) 프로필렌, 등이다. 이러한 구성성분도 재순환된 가스의 구성성분을 포함할 수 있다.
- [0282] 프로판 탈수소화가 불균질 촉매 옥시탈수소화이면, 원칙적으로 예를 들어, US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993), 566, Z. Huang, Shiyu Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis 167, 560-569 (1997), J. of Catalysis 167, 550-559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265-275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993), 111-130, J. of Catalysis 148, 56-67 (1994), V. Cortes Corberan and S. Vic Bellon (Ed.), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., pp. 305-313, 3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., p. 375 ff, 또는 DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 및 DE-A 19837518에서 기술된 바와 같이 수행될 수 있다. 이 경우 공기도 산소 공급원으로 사용될 수 있다. 그러나, 여기서 산소 공급원은 빈번하게는 90 mol% 이하의 산소 분자를 포함하고 종종 95 mol% 이하의 산소를 포함한다.
- [0283] 불균질 촉매 옥시탈수소화에 적합한 촉매는 특별한 제한이 없다. 당업계에 알려져 있고 프로판을 프로필렌으로 산화할 수 있는 모든 옥시탈수소화 촉매가 적합하다. 특히, 앞서 언급한 모든 옥시탈수소화 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 촉매는 필요하다면 프로모터와 함께 예를 들어, MoVNb 옥시드 또는 바나딜 피로포스페이트를 포함하는 옥시탈수소화 촉매를 포함한다. 유용한 옥시탈수소화 촉매의 한 예는 단일 존 변형물로 제안되었던 촉매로서, 이는 중요한 구성성분으로 Mo, V, Te, O 및 X을 갖는 혼합 금속 옥시드이다. 여기서, X는 니오븀, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 갈륨, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 안티몬, 비스무스, 봉소, 인듐, 규소, 란타늄, 나트륨, 리튬, 칼륨, 마그네슘, 은, 금 및 세륨 중에서 선택된 하나 이상의 원소이다 (cf. EP-A 938463 및 EP-A 167109). 더 특히 유용한 옥시탈수소화 촉매는 다금속 옥시드 조성물 또는 DE-A-197 53 817에서의 촉매 A 및 DE-A 19838312에서의 촉매이다. 여기서 첫번째 문헌에서 매우 바람직하다고 한 다금속 옥시드 조성물 또는 촉매 A가 유리하다. 이는 매우 유용한 활성 조성물은 화학식 III의 다금속 옥시드 조성물이다.

### 화학식 III

- [0284]  $M_a^1 Mo_{1-b} M_b^2 O_x$
- [0285] 상기 식에서,
- [0286]  $M^1 = Co, Ni, Mg, Zn, Mn$  및(또는)  $Cu$ 이고,
- [0287]  $M^2 = W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn$  및(또는)  $La$ 이고,

[0288]  $a = 0.5\text{--}1.5$ ,

[0289]  $b = 0\text{--}0.5$ 이며,

[0290]  $x$  = 상기 화학식에서 산소 이외의 원소의 원자가와 갯수에 의하여 결정된다.

[0291] 원칙적으로, 적합한 활성 조성물 (III)은 원소 구성성분의 적당한 공급원으로부터 화학양론에 맞는 조성을 갖는 매우 밀접한, 바람직하게는 미세하게 나누어진 건조 믹스를 생성하고 450 내지 1000°C에서 이를 하소하는 단순한 방식으로 제조할 수 있다. 활성 다금속 옥시드 조성물 (III)의 원소 구성성분의 가능한 공급원은 적어도 산소의 존재하에서 가열하여 옥시드로 전환될 수 있는 화합물 및 옥시드이다. 이러한 화합물로 특히, 할라이드, 니트레이트, 포르메이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세테이트, 카르보네이트, 암민 치염, 암모늄 염 및(또는) 수산화물을 들 수 있다. 다금속 옥시드 조성물 (III)을 제조하기 위한 출발 화합물을 건조 분말, 예를 들어 미세하게 나누어진 분말을 사용하여 건식으로, 또는 습식 예를 들어 액체 매개로 물을 사용하여 습식으로 잘 (intimately) 혼합할 수 있다. 다금속 옥시드 조성물 (III)을 분말 형태 또는 특정 촉매 기하구조로 모양을 만들어 사용할 수 있고, 나중의 경우 최종 소결 이전 또는 이후에 성형을 할 수 있다. 모든 활성 촉매를 사용하는 것이 가능하지만, 또한 사전 성형한 불활성 지지체에 적용함으로써, 미분 활성 조성물 또는 전구체 조성물의 성형을 수행할 수 있다. 지지체 물질로서, 통상의 다공성 또는 비다공성 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화토륨, 이산화지르코늄, 탄화규소 또는 실리케이트를 사용하는 것이 가능하고, 지지체는 규칙적 모양 또는 불규칙적 모양을 가질 수 있다.

[0292] 프로판의 불균질 촉매 옥시탈수소화에서, 반응 온도는 바람직하게 200 내지 600°C, 특히 250 내지 500°C, 더 바람직하게 350 내지 440°C이다. 작업 압력은 바람직하게 0.5 내지 10 bar, 특히 1 내지 10 bar, 더 바람직하게 1 내지 5 bar의 범위내에 있다. 1 bar보다 넘는 작업 압력, 예를 들어 1.5 내지 10 bar의 압력이 특히 유리하다는 것을 알게 되었다. 프로판의 불균질 촉매 옥시탈수소화는 촉매 고정식 베드에서 일반적으로 수행된다. 유리하게는 촉매 고정식 베드은 예를 들어, EP-A-0 700 893 및 EP-A-0 700 714 및 이 문헌에서 언급된 문헌에서 기술되어 있듯이 웰-튜브 반응기의튜브 내에 설치된다. 촉매베드 내의 반응 가스 혼합물의 평균 체류 시간은 0.5 내지 20초가 유리하다. 바람직한 전환율 및 촉매의 선택성을 갖는 프로판 대 산소의 비는 유리하게 0.5:1 내지 40:1, 특히 1:1 내지 6:1, 더 바람직하게 2:1 내지 5:1이다. 특히, 프로필렌 선택성은 프로판 전환율이 증가할 수록 감소한다. 이런 까닭으로, 바람직하게 높은 선택성으로 프로판에서 프로필렌으로의 상대적으로 낮은 전환이 얻어지도록 프로판 대 프로필렌 반응을 행한다. 프로판의 전환율은 특히 바람직하게는 5 내지 40몰 %, 빈번하게는 10 내지 30 몰%이다. 여기서, 용어 "프로판 전환율"은 단일 통로로 반응되는, 주입되는 프로판의 비율(미정제 프로판에 존재하고 재순환된 가스에 존재하는 프로판의 합)을 의미한다. 일반적으로, 프로필렌 형성의 선택도는 50 내지 98몰%, 더 바람직하게 80 내지 98 mol%이다. 용어 "선택도"란 반응되는 프로판 1몰당 생성되는 프로필렌의 몰수이며, 몰 백분율로 표현된다.

[0293] 일반적으로, 프로판의 산화 탈수소화에서 사용되는 출발 혼합물은 5 내지 95 mol%의 프로판 (출발 혼합물을 100 몰%로 기준하여)을 함유한다. 프로판 및 산소를 별도로 하고, 불균질 촉매 옥시탈수소화에 대한 출발 혼합물은 추가로 다른, 특히 불활성 구성성분 예컨대 이산화탄소, 일산화탄소, 질소, 노불 가스, 기타 탄화수소, 예를 들어 미정제 프로판, 및(또는) 프로필렌 중에 존재하는 2차 구성성분을 포함할 수 있다. 또한 불균질 옥시탈수소화는 스텁과 같은 희석제의 존재하에서 수행될 수 있다.

[0294] 프로판의 균질 옥시탈수소화 또는 불균질 촉매 옥시탈수소화를 수행하는 데에 당업계에 알려진 반응기의 나열을 사용할 수 있다. 예를 들어, 옥시탈수소화는 단일 반응기 또는 두개 이상의 반응기의 캐스케이드식으로 수행될 수 있으며, 필요하다면 이 사이에 산소가 도입될 수 있다. 또한, 서로 균질 옥시탈수소화와 불균질 촉매 옥시탈수소화를 조합하는 것도 가능하다.

[0295] 가능한 구성성분으로서, 프로판 옥시탈수소화 본원 발명에 따른 프로판으로부터의 생성 혼합물은 예를 들어 프로필렌, 프로판, 이산화탄소, 일산화탄소, 물, 질소, 산소, 에탄, 에텐, 메탄, 아크릴레인, 아크릴산, 에틸렌 옥시드, 부탄 (예를 들어 n-부탄 또는 이소부탄), 아세트산, 포름알데히드, 포름산, 프로필렌 옥시드 및 부텐 (예를 들어 1-부텐)을 포함할 수 있다. 본원 발명의 프로판 옥시탈수소화에서 얻어진 생성 혼합물은 대표적으로 하기의 것들을 포함한다: 각각의 경우 생성 혼합물 100 mol%를 기준으로 하여, 5 내지 10 mol%의 프로필렌, 0.1 내지 2 mol%의 일산화탄소, 1 내지 3 mol%의 이산화탄소, 4 내지 10 mol%의 물, 0 내지 1 mol%의 질소, 0.1 내지 0.5 mol%의 아크릴레인, 0 내지 1 mol%의 아크릴산, 0.05 내지 0.2 mol%의 아세트산, 0.01 내지 0.05 mol%의 포름알데히드, 1 내지 5 mol%의 산소, 앞서 설명한 추가의 화합물 0.1 내지 1.0

mol% 및, 나머지로 대부분 프로판을 포함할 수 있다.

[0296] 일반적으로, DE-A 3313573, WO 01/96270, DE-A 10131297 또는 DE-A 10211275에 기술된 바와 같이 또는 다음과 같이, 실질적으로 산소가 배제된 불균질 촉매 프로판 탈수소화로써 제1반응 존에서의 프로판 탈수소화를 수행할 수 있다.

[0297] 불균질 촉매 반응이 부피의 증가와 함께 일어나기 때문에, 생성물의 분압을 감소시킴으로써 전환을 증가시킬 수 있다. 이는 예를 들어 갑압하에서 탈수소화를 수행하거나, 또는 본질적으로 불활성 희석가스 예를 들어 탈수소화반응에 대하여 보통 불활성인 스텀을 혼합하는 간단한 방식으로 이를 수 있다. 스텀으로 희석하면 수증기가 석탄 가스화 원리에 따라 형성되는 탄소와 반응하기 때문에, 사용되는 촉매의 탄소화를 감소시키는 추가의 이점을 준다. 또한, 스텀은 산화 및(또는) 암모산화 존(본원에서는, 간단히 부분 존이라 지칭함)에서 희석 가스로 사용될 수 있다. 또한, 수증기 (스텀)를 예를 들어 응축과 같은 간단한 방식으로 탈수소화로부터 생성 혼합물을 부분적으로 또는 완전히 분리해 낼 수 있다. 이는 이런 방식으로 얻을 수 있는 변형된 생성 혼합물이 부분 존에서 더 사용될 때, 희석 가스 N<sub>2</sub>의 비율을 증가시키는 기회도 열어준다. 프로판의 불균질 촉매 탈수소화에 대한 적당한 희석제는 예를 들어 CO, 메탄, 에탄, CO<sub>2</sub>, 질소 및 노를 가스 예컨대 He, Ne 및 Ar을 포함한다. 언급된 모든 희석제를 자체로 또는 다양한 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 언급한 희석제가 또한 부분 존에서의 적당한 희석제인 것이 유리하다. 앞서 언급하였듯이, 각각의 반응 존에서 불활성인 희석제 (즉, 5 mol% 미만, 바람직하게 3 mol% 미만의 양 및 더 바람직하게 1 mol% 미만의 양으로 화학변화를 하는)를 제공하는 것이 바람직하다. 원칙적으로, 당업계에 공지된 모든 탈수소화 촉매가 프로판의 불균질 촉매 탈수소화에 적당하다. 이들은 크게 두 그룹으로 나누어질 수 있다. 즉, 근본적으로 산성인 것들 (예를 들어 산화크롬 및(또는) 산화알루미늄)과 일반적으로 산성 지지체 상에서 하나 이상의, 일반적으로 비교적 불활성 금속 (예를 들어 백금)을 포함하는 것들이다.

[0298] 이와 같이 그중에서도, WO 01/96270, EP-A 731077, DE-A 10211275, DE-A 10131297, WO 99/46039, US-A 4 788 371, EP-A-0 705 136, WO 99/29420, US-A 4 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A-0 117 146, DE-A 199 37 196, DE-A 199 37 105 및 DE-A 199 37 107에서 제안된 모든 탈수소화 촉매를 사용할 수 있다. 특히, DE-A 199 37 107의 실시예 1, 2, 3 및 4에 기술된 촉매를 사용할 수 있다.

[0299] 이들은 10 내지 99.9중량%의 산화 지르코늄, 0 내지 60중량%의 산화알루미늄, 이산화규소 및(또는) 이산화티타늄, 및 원소 주기율표에서 하나 이상의 전형원소 I 또는 II족 원소, 전이원소 III족 원소, 전이금속 VIII족 원소, 란타늄 및(또는) 주석 0.1 내지 10중량%을 포함하는 탈수소화 촉매이며, 단 중량 백분율의 합은 100중량%이다.

[0300] 프로판의 불균질 촉매 탈수소화를 수행하기 위하여, 공지된 방법으로부터의 모든 유형의 반응기 및 방법의 변형물도 원칙적으로 가능하다. 이러한 방법의 변형물에 대한 기재는 예를 들어 탈수소화 촉매에 관하여 언급된 모든 선행문헌에 주어져 있다.

[0301] 문헌 ["Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A.]에서 본원 발명의 목적에 적합한 탈수소화 반응에 대하여 비교적 포괄적으로 기재되어 있다.

[0302] 프로판의 부분 불균질 촉매 탈수소화의 특징은 흡열반응적으로 진행한다는 것이다. 이는 불균질 촉매 탈수소화 동안 및(또는) 이전에 필요한 반응 온도를 설정하는 데에 필요한 열(에너지)가 반응 가스 출발 혼합물을 내로 도입되어야 함을 의미한다.

[0303] 더구나, 요구되는 높은 반응 온도 때문에, 소량의 고비점 고분자 유기 화합물이 형성되어 탄소로 되고, 이 탄소가 촉매 표면에 침착되어 촉매의 활성을 제거하는 현상을 프로판의 불균질 촉매 탈수소화는 겪게 된다. 이 불리한 현상을 최소화하기 위해, 불균질촉매 탈수소화에서 상승된 온도에서 촉매 표면을 통과하는 프로판 함유 반응 가스 혼합물을 스텀으로 희석할 수 있다. 얻어진 조건 하에서, 탄화수소 가스화 원리에 의하여 침착되는 탄소를 부분적으로 또는 완전히 제거된다.

[0304] 침착되어진 탄소 화합물을 제거하는 또하나의 가능한 방식은 고온에서 때때로 탈수소화 촉매를 통해 산소-함유 가스를 통과시켜 침착된 탄소를 효과적으로 연소시켜 제거하는 것이다. 그러나, 탄소 침착 형성은, 고온에서 탈수소화 촉매 위를 통과하기 전에 탈수소화될 프로판에 분자 수소를 첨가하여 실질적으로 억제할 수 있다.

[0305] 물론, 불균질 촉매의 존재하에 탈수소화될 프로판에 분자 수소 및 수증기의 혼합물을 첨가하는 것도 또한 가능

하다. 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화에 분자 수소를 첨가하는 것은 부산물로서의 알렌 (프로판디엔), 프로파인 및 아세틸렌의 바람직하지 않은 형성을 또한 감소시킨다.

[0306] 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화용 반응기의 적합한 형태는 고정식-베드 투브 반응기 또는 헬-튜브 반응기 (탈수소화 촉매가 반응 투브 또는 반응 투브들의 다발의 고정식 베드로서 존재함)이다. 반응 투브는 반응 투브를 둘러싸는 공간에서 연소되는 가스, 예컨대 탄화수소 (메탄 등)에 의해 가열된다. 우선 고정식 베드의 약 20-30%에서만 상기 촉매 투브의 직접 가열 형태를 사용하고 잔여 길이의 베드는 상기 연소 과정에서 방출된 복사열로 원하는 반응온도로 가열하는 것이 바람직하다. 이 방식에서, 대략적인 등온 반응 조건을 달성할 수 있다. 반응 투브의 적합한 내경은 약 10 내지 15 cm이다. 통상적인 헬-튜브 탈수소화 반응기는 300 내지 1000개의 반응 투브를 가진다. 반응 투브의 내부 온도는 300 내지 700 °C, 바람직하게는 400 내지 700 °C이다. 반응 가스 출발 혼합물은 바람직하게는 투브형 반응기에 공급되기 전에 반응 온도로 예비가열된다. 생성 가스 혼합물이 50 내지 100 °C 낮은 온도로 반응 투브를 이탈하는 것도 가능하다. 그러나, 이 배출 온도는 또한 더 높을 수 있고 동일할 수도 있다. 상기 단계에서, 산화크롬 및(또는) 산화알루미늄계의 산화물계 탈수소화 촉매의 사용이 바람직하다. 희석가스를 사용하지 않고 거의 미정제 프로판만을 출발 반응 가스로 시작하는 것이 빈번히 바람직하다. 탈수소화 촉매도 통상적으로 비희석화된 형태로 사용된다.

[0307] 대량의 산업 규모에서는, 다수 (예컨대 3개)의 그러한 헬-튜브 반응기가 병렬로 작동될 수 있다. 본 발명에 따르면, 부분적인 영역(들)에서의 생산 중단 없이 제3 반응기의 촉매 베드가 재생될 동안 이들 반응기 중 2개가 탈수소화 작업에 있는 것이 가능하다.

[0308] 그러한 단계는 예컨대, 문헌으로부터 공지된 BASF-린데 프로판 탈수소화 방법에서 바람직하다. 그러나, 본 발명에 있어서, 그러한 헬-튜브 반응기의 사용이 충분하다는 것이 중요하다.

[0309] 그러한 단계는, 필립스 페트롤리엄 코.에서 개발한 "수증기 활성 개질 (STAR) 방법" (예컨대, US-A 4,902,849, US-A 4,996,387 및 US-A 5,389,342 참조)에서 사용될 수도 있다. STAR 방법에서의 탈수소화 촉매로서, 지지체로서 아연(마그네슘) 스피넬 상에서 촉진제-함유 백금을 사용하는 것이 바람직하다 (예컨대, US-A 5,073,662 참조). BASF-린데 프로판 탈수소화 방법과의 차이로서, 탈수소화될 프로판이 STAR 방법에서 수증기로 희석된다. 수증기 대 프로판의 몰비는 통상적으로 4 내지 6이다. 반응기의 배출압력은 빈번히 3 내지 8 atm이며, 반응온도는 바람직하게는 480 내지 620 °C이다. 촉매 위에서의 총 반응 가스 혼합물의 통상적인 공간 속도는  $0.5$  내지  $10 \text{ h}^{-1}$  (LHSV)이다.

[0310] 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화는 또한 이동식 베드를 사용하여 수행될 수도 있다. 예컨대, 이동식 촉매 베드는 방사상 흐름 반응기에 공급될 수 있다. 이에, 촉매는 반응가스 혼합물이 방사상으로 흐르는 동안 상부로부터 아래쪽으로 천천히 이동한다. 이 작업 모드는, 예컨대 UOP-올레플렉스 탈수소화 방법에서 사용된다. 반응기가 본 방법에서 가단열적으로 작동되므로, 직렬 접속으로 일련으로 연결된 다수의 반응기 (통상적으로 4 개 이하의 반응기)를 사용하는 것이 바람직하다. 이 방식에서, 반응 가스 혼합물의 반응기 유입구에서의 온도와 반응기 배출구에서의 온도 사이의 과도하게 큰 차이는 괜찮은 총 전환율을 달성하면서 방지될 수 있다 (단열 작업에서 반응 가스 출발 혼합물은 열전도 매질로서 기능하며, 여기서 반응 온도의 저하가 상기 매질의 열함량에 좌우됨).

[0311] 촉매 베드가 이동식 베드 반응기를 이탈할 때, 이는 재생 단계로 이동되어, 이후에 재사용된다. 이 방법에서, 사용된 탈수소화 촉매는, 예컨대 구형 산화알루미늄 지지체 상의 백금을 포함하는 구형 탈수소화 촉매일 수 있다. UOP 변성체에서, 수소는 탈수소화될 프로판에 첨가되어 조기 촉매 에이징을 방지한다. 작업 압력은 통상적으로 2 내지 5 atm이다. 수소 대 프로판의 몰비는 바람직하게는 0.1 내지 1이다. 반응 온도는 바람직하게는 550 내지 650 °C이고, 촉매 위에서의 반응 가스 혼합물의 공간 속도는 약 2 내지  $6 \text{ h}^{-1}$ 이다.

[0312] 기재된 고정식 베드 방법에서, 촉매 형상은 마찬가지로 구형일 수 있으나, 실린더형 (공동형 또는 속이꽉찬) 또는 몇가지의 다른 형태일 수도 있다.

[0313] 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화의 또 다른 변성 방법으로서, 문헌 [Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1]은 프로판이 희석되지 않은 유동화 베드에서 프로판의 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화의 가능성을 기재하고 있다.

[0314] 본 발명에 있어서 예컨대 2개의 유동화 베드가, 하나가 전체 공정상에 부작용 없이 주기적으로 재생화되도록 나란히 작동하는 것이 가능하다. 활성 조성물로서, 산화알루미늄 상의 산화크롬이 사용된다. 작업 압력은 통상

적으로 1 내지 2 atm이며, 탈수소화 온도는 일반적으로 550 내지 600 °C이다. 탈수소화에 필요한 열은, 탈수소화 촉매를 반응온도로 예비가열함으로써 반응계 안에 도입된다. 탈수소화를 수행하는 상기 방식은 문헌들에 스남프로게티-야르신테즈(Snamprogetti-Yarsintez)법으로도 공지되어 있다.

[0315] 상기한 단계에 대한 대체물로서, 불균질 촉매화된 산소를 실질적으로 제외시킨 프로판의 탈수소화는 ABB 럼무스 크레스트에 의해 개발된 방법을 사용하여 수행될 수도 있다 (문헌[Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1] 참조).

[0316] 산소를 실질적으로 제외시킨 프로판의 탈수소화를 위한 이전에 기재된 불균질 촉매화 방법은 모두 30 몰% 이상 (일반적으로는 60 몰% 이하)의 프로판 전환율 (반응 존을 1회 통과하였을 때)으로 작동한다. 본 발명의 장점은, 프로판 전환율을 5 몰% 이상 내지 30 몰% 이하 또는 25 몰% 이하로 달성하기에 충분하다는 것이다. 이는 프로판의 불균질 촉매 탈수소화도 10 내지 20 몰% (반응 존을 1회 통과하였을 때의 전환율)의 프로판 전환율로 작동할 수도 있다. 이는 특히 이후의 부분 존(들)에서 불활성 희석 가스로서 필수적으로 기능하고 이후에 거의 손실 없이 탈수소화 존 및(또는) 부분 존(들)에 재순환될 수 있는 미반응 프로판의 잔류량에 기인한다.

[0317] 상기 프로판 전환율을 실현하기 위해, 0.3 내지 3 atm의 작업 압력에서 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화를 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 불균질 촉매의 존재하에 탈수소화될 프로판을 수증기로 희석시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 물의 열용량은 부분적으로 탈수소화의 흡열 특징의 효과를 보상하고, 수증기와의 희석은 출발 물질 및 생성물의 분압을 감소시켜, 탈수소화의 평형 위치에 바람직한 효과를 가져온다. 또한, 수증기의 사용은 상기한 바와 같이 귀금속을 포함하는 탈수소화 촉매의 가용 수명상에 바람직한 효과를 가져온다. 필요한 경우, 분자 수소가 추가의 구성성분으로 추가될 수도 있다. 분자 수소 대 프로판의 몰비는 일반적으로 5이하이다. 수증기 대 프로판의 몰비는 따라서 상대적으로 낮은 프로판 전환율에서 0 내지 30, 바람직하게는 0.1 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1일 수 있다. 낮은 프로판 전환율을 가진 작업 모드에 대해 밝혀진 추가의 장점은, 반응기를 통해 반응가스를 1회 통과시킬 때 비교적 소량의 열만이 소비된다는 것과, 반응기를 통해 1회 통과시킬 때 상기 전환율을 달성하는데 비교적 낮은 반응 온도도 충분하다는 것이다.

[0318] 따라서, 상대적으로 낮은 프로판 전환율에서 프로판 탈수소화가 (가)단열적으로 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 이는 반응 가스 출발 혼합물이 일반적으로 초기에 500 내지 700 °C (550 내지 650 °C) (예컨대 주변 벽 주위를 직화시킴으로써)로 가열된다는 것을 의미한다. 그다음, 촉매 베드를 1회의 단열 통과시키면서 반응 가스 혼합물을 30 내지 200 °C (전환율 및 희석도에 의해 좌우됨)로 냉각시키는 것은 원하는 전환율을 달성하기에 보통 충분할 것이다. 열전도 매질로서의 수증기의 존재는 또한 단열 작업 모드의 관점에서 바람직한 효과를 가진다. 보다 낮은 반응 온도는 사용된 촉매 베드의 가용 수명을 더 길게 할 수 있다.

[0319] 이론적으로, 비교적 낮은 프로판 전환율에서 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화는, 단열적으로 또는 등온적으로 작동되는지에 관계없이 고정식 베드 반응기 또는 이동식 베드 또는 유동화 베드 반응기에서 수행될 수 있다.

[0320] 본 발명의 방법의 특기할 만한 면은, 반응 가스 혼합물이 축방향 및(또는) 방사상으로 흐르는 고정식 베드 반응기로서의 단일 샤프트 용광로 반응기는 특히 단열 작업에서 수행하기에 충분하다는 것이다.

[0321] 가장 단순한 경우에, 이는 예컨대 용기와 같은 단일 폐쇄형 반응 용적이며, 여기서 그의 내경은 0.1 내지 10 m, 가능하게는 0.5 내지 5 m이고, 고정식 촉매 베드가 지지체 장치 (예컨대, 격자) 상에 설치된다. 이 경우, 뜨거운 프로판-함유 반응 가스는 축 방향으로 촉매가 충전된 상기 반응 용적을 통해 흐르고, 단열 작업에서 열적으로 절연된다. 촉매 형상은 구형 또는 환상 또는 압출물의 형상일 수 있다. 이 경우 반응 용적이 매우 저가의 장치에 의해 실현될 수 있기 때문에, 특히 낮은 압력 강하를 생성하는 모든 촉매 형상이 바람직하다. 이들은 특히, 거대한 빈 용적에 이르게 하는 촉매 형상이거나, 예컨대 통일체 또는 별집형과 같은 구조이다. 프로판-함유 반응 가스가 방사상으로 흐르게 하기 위해, 반응기는 예컨대 외측 실리더형 벽 안에 위치한 2개의 동심형 메쉬 실린더를 포함할 수 있다 (촉매베드는 그들 사이의 환상 캡에 설치됨). 단열 작업의 경우, 외측 실리더형 벽은 다시 1번 적절할 때 열적으로 절연될 것이다.

[0322] 1회 통과시 상대적으로 낮은 프로판 전환율을 가지는, 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화에 적합한 촉매는 특히 DE-A 199 37 107에, 특히 실시예에 개시된 모든 촉매이다.

[0323] 장기간의 작업 후, 상기 촉매는 예컨대 300 내지 600 °C, 빈번히는 400 내지 550 °C의 유입 온도에서 촉매 베드 위에서의 제1 재생 단계에서 질소 및(또는) 수증기 (바람직함)으로 초기 희석된 공기를 통과시킴으로써, 단순한 방식으로 재생될 수 있다. 촉매 위에서의 재생 가스의 공간 속도는 예컨대 50 내지 10 000 h<sup>-1</sup>이며, 재생 가

스의 산소 함량은 0.5 내지 20부피%이다.

[0324] 수반하는 이후의 재생 단계에서, 공기는 이외의 부분은 동일한 재생 조건 하에서 재생 가스로서 사용될 수 있다. 실제로 재생 전에 불활성 가스 (예컨대  $N_2$ )로 촉매를 플러싱하는 것이 바람직하다.

[0325] 그다음에, 촉매를 순수한 분자 수소 또는 불활성 가스 (바람직하게는 수증기)로 희석된 분자 수소(수소 함량은 1% 이상)를 사용하여 이외의 부분은 동일한 재생 조건 하에서 촉매를 재생하는 것이 일반적으로 권장된다.

[0326] 비교적 낮은( $\leq 30$  몰%) 프로판 전환율에서 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화는 모든 경우에 촉매 위에서 고프로판 전환율 ( $>30$  몰%)를 가진 변성체에서와 동일한 공간 속도 (총 반응가스 및 이에 존재하는 프로판 양쪽 모두)에서 작동될 수 있다. 반응 가스의 공간 속도는 예컨대 100 내지  $10,000\text{ h}^{-1}$ , 빈번히 300 내지  $5000\text{ h}^{-1}$ , 더 자주는 약 500 내지  $3000\text{ h}^{-1}$ 일 수 있다.

[0327] 비교적 낮은 프로판 전환율에서 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화는 특히 트레이 반응기에서 훌륭하게 수행될 수 있다.

[0328] 이는 연속적으로 물리적으로 분리되어 배열된 탈수소화를 촉매화시키는 1개 이상의 촉매 베드를 함유한다. 촉매 베드의 갯수는 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 8 또는 3 내지 6일 수 있다. 촉매 베드는 바람직하게는 방사상 또는 측 방향에서 차례차례 배열되는 것이 바람직하다. 실제로 그러한 트레이 반응기에서 촉매의 고정식 베드 탑입을 사용하는 것이 바람직하다.

[0329] 가장 간단한 경우, 고정식 촉매 베드는 샤프트 용광로 반응기에서 또는 동심형 메쉬 실린더 사이의 환상 캡에서 측방향으로 배열된다. 그러나, 환상 캡을 세그멘트들이 겹쳐 쌓아게 배열하는 것 및 한 세그멘트를 통해 위 또는 아래의 다음 세그멘트로 방사상으로 가스를 통과시키는 것도 가능하다.

[0330] 반응 가스 혼합물을 바람직하게는 하나의 촉매 베드에서 다음 촉매 베드로 가는 도중에 트레이 반응기에서, 예컨대 고온 가스에 의해 가열된 열 교환기 골격위를 통과시키거나 또는 고온 연소 가스에 의해 가열된 튜브를 통과시킴으로써 중간 가열된다.

[0331] 트레이 반응기가 단열적으로 작동하는 경우, 탈수소화 반응기로 도입하기 전에 반응가스 혼합물을 450 내지 550 °C로 예비가열하는 것, 그리고 트레이 반응기내의 온도를 이 온도 범위안에 유지하여 원하는 프로판 전환율 (30 몰% 이하)를 달성하는 것이, 특히 DE-A 199 37 107(특히 실시예에 의해 기재된 실시태양)에 기재된 촉매를 사용할 때 적합하다. 따라서, 전체 프로판 탈수소화를 매우 낮은 온도에서 수행할 수 있으며, 이는 2개의 재생 사이에 고정식 촉매 베드의 작업 시간의 견지에서 특히 바람직하다.

[0332] 더욱 정밀한 접근 방식은 촉매 탈수소화를 자기발열적으로(autothermally), 즉 직접 방식으로 상기한 중간 가열을 수행하는 것이다 (자기 발열 작업). 이를 위해, 제한된 양의 분자 산소를 제1 촉매 베드를 통해 및(또는) 이후의 촉매 베드 사이에 반응 가스 혼합물을 흐르게 하기 전에 반응 가스 혼합물에 첨가한다. 사용된 탈수소화 촉매에 따라, 반응 가스 혼합물에 존재하는 탄화수소의 제한된 연소, 촉매 표면 상에 이미 침착된 탄소(또는 탄소계 화합물) 및(또는) 불균질 촉매화의 프로판 탈수소화 중에 형성되고(되거나) 반응 가스 혼합물에 첨가된 수소가 발생한다 (실제로 수소 (및(또는) 탄화수소)의 연소를 특정적으로(선택적으로) 촉매화시키는 촉매가 제공된 촉매 베드를 트레이 반응기에 설치하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 촉매의 실시예가 US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 및 US-A 5 563 314에 기재된 것들이다; 예컨대 그러한 촉매 베드는 탈수소화 촉매를 함유하는 베드 사이에 교차하는 방식으로 트레이 반응기에 공급될 수 있다). 따라서 방출된 반응열은, 가 오토씨열 방식으로, 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화의 가상적인 등온 작업을 하게 할 수 있다. 이 방식으로, 촉매 베드에서의 반응가스의 체류시간이 더 길어질 때, 감소된 또는 거의 일정한 온도에서의 프로판 탈수소화가 가능하며, 이는 특히 두개의 재생 사이에 긴 기간의 작동을 가능하게 한다.

[0333] 일반적으로, 상기한 탑입의 산소 도입은 반응 가스 혼합물의 산소 함량이 거기에 존재하는 프로판 및 프로필렌의 양에 대해 0.5 내지 30 부피%가 되도록 이루어져야 한다. 산소원으로서 순수한 분자 산소, 또는  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , 노불 가스와 같은 불활성 가스로 희석된 산소, 특히 공기를 사용하는 것이 가능하다. 얻어진 연소 가스는 일반적으로 추가적인 희석 효과를 가지며, 이 방식으로 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화를 촉진시킨다.

[0334] 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화는, 밀폐된 내부재, 예컨대 튜브형 내부재(필수적이지는 않으나 바람직하게는 트레이 반응기에서 채워지기 전에 진공화됨)를 촉매 베드 사이의 공간에 설치하여 더욱 등온화하게 할 수 있

다. 그러한 내부재는 또한 각 촉매 베드에 배치될 수도 있다. 이들 내부재는 특정 온도 이상 및 열을 흡수하는 공정에서 기화 또는 용융되고, 이후 온도가 상기 온도이하로 내려가면 재응축하고 열을 방출하는 적합한 고체 또는 액체를 함유한다.

[0335] 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화를 위해 반응가스 출발 혼합물을 필요한 반응 온도까지 가열하는 또 다른 가능한 방식은, 그안에 존재하는 프로판 및(또는)  $H_2$ 의 일부를 분자 산소에 의해 (예컨대 특정 연소 촉매 위에서, 예컨대 반응 가스 혼합물을 촉매 위를 단순히 지나가게 하고(하거나) 촉매를 통과시킴으로써) 연소시키고, 이 방식으로 방출된 연소열로써 반응 가스 혼합물을 요구되는 반응 온도까지 가열시키는 것이다. 얻어진 연소 생성물 ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) 및 연소에 요구되는 분자 산소를 수반하는 임의의  $N_2$ 는 바람직하게 불활성 희석 가스를 구성한다.

[0336] 상기한 수소 연소는 DE-A 10211275에 기술된 방식으로 특히 바람직하게 이루어질 수 있다. 상기 방식은 가스 상에서 연속적인 불균질 촉매화된 프로판의 부분 탈수소화 방법으로서, 여기서,

[0337] - 탈수소화될 프로판이 존재하는 반응 존 내에 연속적으로 공급되고,

[0338] - 반응 존에서, 반응 가스는 하나 이상의 고정식 촉매 베드 위를 통과되며, 상기 고정식 촉매 베드 위에서 분자 수소와 적어도 부분적으로서의 프로필렌이 촉매 탈수소화에 의해 형성되며,

[0339] - 분자 산소를 포함하는 하나 이상의 가스가 반응 존으로의 진입 전 및(또는) 진입 후에 반응 가스에 첨가되고,

[0340] - 반응 존에서, 분자 산소는 반응 가스중 존재하는 분자 수소를 부분적으로 산화시켜 수증기를 형성시키며,

[0341] - 분자 수소, 수증기, 프로필렌 및 프로판을 포함하는 생성 가스가 반응 존으로부터 취해지고,

[0342] 여기서, 반응 존으로부터 취해진 생성 가스는 동일한 조성을 가지는 두 부분으로 분할되어 그중 하나는 재순환 가스로 탈수소화 반응 존에 재순환되고 다른 부분은 본 발명에 따라서 가스 혼합물 1로서 이후에 사용된다.

[0343] 이 변형 공정은, 프로판 및 가능하게는 프로필렌을 포함하고 부분 존(들)로부터 발생하는 재순환 가스(필요한 경우 제2 성분(예컨대, 1-부텐과 같은  $C_4$ -탄화수소)이 제거될 수 있음)이 미정제 프로판에 추가하여 이후의 프로판원으로서 탈수소화 존에 공급될 때 특히 바람직하다. 이는 특히 재순환 가스가 상기 변형 공정에서 수소의 연소를 위한 유일한 산소원일 때, 적합하다.

[0344] 본 발명의 방법에서, 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화에서 형성된 생성 가스 혼합물은 일반적으로 프로판, 프로펜, 분자 수소,  $N_2$ ,  $H_2O$ , 메탄, 에탄, 에틸렌, 1-부텐, 기타 부텐 및 기타  $C_4$ -탄화수소 (n-부탄, 이소부탄, 부타디엔 등),  $CO$  및  $CO_2$ 를 포함한다. 일반적으로 0.3 내지 10 atm의 압력, 빈번히 400 내지 500 °C, 바람직하게는 450 내지 500 °C의 온도를 가질 것이다.

[0345] EP-A 117 146, DE-A3,313,573 및 US-A3,161,670가 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화에서 형성된 생성 가스 혼합물 (가스 혼합물 1)을 부분 존(들)에의 공급물로서 사용하는 것을 권고하는 반면에, 본 발명에 있어서는, 부분 존(들)에 공급물로서 더 사용되기 전에 옥시탈수소화 및(또는) 탈수소화로부터의 생성 가스 혼합물 (가스 혼합물 1)에 존재하는  $C_4$ -탄화수소 (예컨대, 1-부텐, n-부탄, 이소부탄, 기타 부텐, 부타디엔 등)의 적어도 일부분을 분리-제거하는 것이 일반적으로 바람직하다. 가스 혼합물 1에 수소가 존재하는 경우, 상기한 분리는 수소의 적어도 부분적인 분리와 결합될 수 있거나, 그러한 수소 분리는 미리 수행될 수 있다.

[0346] 예컨대, 후자는, 가스 혼합물 1을 필요한 경우 간접 열교환기 (회수된 열은 바람직하게는 본 발명의 방법에서 요구되는 공급물 가스의 가열을 위해 사용됨)에서 냉각시킨 후에 분자 수소에만 투과성인 일반적으로 튜브형 맴브레인을 거쳐 통과시킴으로써 달성될 수 있다. 이 방식으로 분리-제거된 분자 수소는, 필요한 경우 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화 또는 다른 용도에 부분적으로 복귀할 수 있다. 예컨대, 그것은 연료 전지에서 연소될 수 있다.

[0347] 다르게는, 수소 전부 또는 일부는 부분 응축, 흡착 및(또는) 정류 (바람직하게는 초대기압하에서)에 의해 분리-제거될 수 있다. 본 발명의 방법에서 생성 가스 혼합물 (가스 혼합물 1)으로부터의 분자 수소의 전부 또는 일부의 제거는 분자 산소에 의한 수소의 선택적 연소(예컨대 불균질 촉매화된)에 의해 수행될 수 있다. 형성된 반응수는 부분 존(들)에서 불활성 희석제로 기능할 수 있으므로, 부분적으로 또는 완전히 분리-제거될 수 있거나 가스 혼합물에 잔류할 수 있다. 이 목적에 적합한 촉매는 예컨대, US-A 4,788,371, US-A 4,886,928, US-

A 5,430,209, US-A 5 5530171, US-A 5,527,979 및 US-A 5,563,314에 개시되어 있다.

[0348] 분자 수소의 선택적 연소는 또한 불균질 촉매 탈수소화 동안 (예컨대, EP-A 832056에서 기술된 바와 같이 탈수소화 촉매에 부가하여 첨가된 하나 이상의 환원성 금속 산화물 위에서의 산화에 의해) 동일 반응계에서 효과적으로 수행될 수도 있다.

[0349] 본 발명에 따르면, 잔류 생성 가스 혼합물 (가스 혼합물 1')이 부분 존(들)에의 공급물로서 사용되는 동안 및 (또는) 사용되기 전에 불균질 촉매 탈수소화에서 형성된 분자 수소의 10 몰% 이상, 또는 25 몰% 이상, 빈번히는 35 몰% 이상, 또는 50 몰% 이상, 자주는 75 몰% 이상, 또는 총량을 분리-제거하는 것이 바람직하다. 필요한 경우, 가스 혼합물 1에 존재하는 물은, 가스 혼합물이 부분 존(들)에서 더 사용되기 전에 분리-제거 (예컨대 응축에 의해)될 수 있다. 프로판 및 프로필렌이 아닌 생성 가스 혼합물(가스 혼합물 1)의 다른 성분들이 필요한 경우 분자 수소 및(또는) C<sub>4</sub>-탄화수소 (1-부텐 등)와 동일한 때에 분리-제거될 수 있다는 것은 말할 것도 없다.

[0350] 이를 달성하는 가능한 단순 방법은, 예컨대, 상기 바람직하게 냉각된 (바람직하게는 10 내지 70 °C) 가스 혼합물 1 (예컨대 0.1 내지 50 atm의 압력, 0 내지 100 °C의 온도)을, 바람직하게는 고비점 유기 용매 (바람직하게는 소수성 용매이고, 예컨대 유기 용매를 통해 가스를 단순히 통과시킴으로써 프로판 및 프로펜이 바람직하게 흡수됨)와 접촉시키는 것이다. 프로판 및 프로펜은, 부분 존(들)에 불활성이고(이거나) 이 반응 존에 반응물 (예컨대 공기)로서 요구되며 부분 존(들)에의 공급물 (상기한 바와 같이, 공기로 스트리핑하는 경우, 이 방식으로 발생된 가스 혼합물 1'은 가스 혼합물 2와 동일할 수 있다. 즉, 적어도 하나의 부분 산화에의 공급물로서 직접 사용된다)로서 사용되는 가스로써 이후의 탈착, 정류 및(또는) 스트리핑에 의해 순수한 형태로 함께 회수된다. 분자 수소를 포함할 수 있는 흡수로부터의 오프가스 (offgas)는 예컨대 맴브레인 분리될 수 있으며, 분리-제거된 수소는 이어서 필요한 경우 불균질 촉매화된 프로판의 탈수소화에서 사용될 수 있다.

[0351] 그러나, 본 발명의 분리 방법에서 C<sub>3</sub>-탄화수소/C<sub>4</sub>-탄화수소 분리 인자는 비교적 제한되며, 빈번히 본 발명의 요구조건에 충분하지 않는다.

[0352] 상기한 흡수를 통한 분리 단계에 대한 대체물로서, 따라서 본 발명의 목적을 위해 압력 스윙 흡착 또는 압력 정류를 사용하는 것이 빈번히 바람직하다.

[0353] 상기한 흡수성 분리를 위한 적합한 흡수 매질은 이론적으로 프로판 및 프로펜을 흡수할 수 있는 모든 흡수 매질이다. 흡수 매질은 바람직하게는, 소수성 및(또는) 고비점인 유기용매이다. 이 용매는 바람직하게는 120 °C 이상, 바람직하게는 180 °C 이상, 더 바람직하게는 200 내지 350 °C, 특히 250 내지 300 °C, 더욱 더 바람직하게는 260 내지 290 °C의 비등점 (1 atm 기압하)을 가진다. 발화점 (1 atm 기압하)은 바람직하게는 110 °C 초과이다. 일반적으로, 상대적으로 비극성 유기 용매, 예컨대 바람직하게는 외부적으로 작용하는 극성 기를 함유하지 않는 지방족 탄화수소 또는 이외의 방향족 탄화수소가 흡수 매질로서 일반적으로 적합하다. 일반적으로, 흡수 매질이 고비점 및 동시에 매우 높은 프로판 및 프로펜에 대한 용매 용량을 가지는 것이 바람직하다. 적합한 흡수 매질의 예로는, 극성 용매 (DE-A 43 08 087에 개시된 1,2-메틸 프탈레이트, 이들에 첨가될 수 있는 것들)와 함께 지방족 탄화수소 (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-알кан 또는 -알켄), 및 방향족 탄화수소 (예컨대 파라핀 종류로부터의 중급 오일 분획), 0 원자에 벌키 기를 가지는 에테르 또는 그의 혼합물이다. 더욱 적합한 흡수 매질은 1 내지 8 탄소 원자를 함유하는 직쇄 알카놀과 벤조산 및 프탈산의 에스테르, 예컨대 n-부틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 및 열교환 오일 (비페닐, 디페닐 에테르, 및 비페닐 및 디페닐 에테르 또는 염소화 유도체의 혼합물), 및 트리아릴알켄 (예컨대 4-메틸-4'-벤질디페닐메탄 및 그의 이성질체, 2-메틸-2'-벤질디페닐메탄, 2-메틸-4'-벤질디페닐메탄 및 4-메틸-2'-벤질디페닐메탄 및 그의 이성질체의 혼합물)이다. 적합한 흡수 매질은 비페닐 및 디페닐 에테르의 용매 혼합물, 바람직하게는 공비 조성을 가지는 것, 특히 25 중량%의 비페닐 및 약 75중량%의 디페닐 에테르로 이루어진 혼합물(예컨대, 바이엘 액티엔케젤 샤프트로부터 시판중인 디필(등록상표))이다. 디메틸 프탈레이트와 같은 용매는 빈번히 총 용매 혼합물에 대해 0.1 내지 25 중량%의 양으로 상기 용매 혼합물에 첨가된다. 보다 특별히 유용한 흡수 매질은 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸, 헥사데칸, 헵타데칸 및 옥타데칸이며, 테트라데칸이 특히 적합한 것으로 알려져 있다. 사용되는 흡수 매질을 위해서는, 상기 비등점 요건과 동시에 너무 높지 않은 분자량을 가진다는 요건을 만족시키는 것이 바람직하다. 흡수 매질의 분자량은 바람직하게는 300 g/몰 이하이다. DE-A 33 13 573에 기재된 8 내지 6 탄소 원자를 가지는 파라핀도 또한 적합하다. 적합한 시판 제품의 예로는 할터만 (할파졸 250/340 i 및 할파졸 250/275 i와 같은 할파졸 i, 및 PKWF와 프린토졸의 명칭으로 시판되는 인쇄 잉크 오일)에 의해 시판되는 제품이 있다. 방향족이 없는 시판 제품, 예컨대 PKWFaf 타입이 바람직하

다.

[0354] 흡수가 수행되는 방식에는 어떤 특정 제한이 없다. 당업계의 당업자가 친숙한 모든 방법 및 조건을 사용할 수 있다. 가스 혼합물은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 2 내지 20 bar, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 bar의 압력에서, 0 내지 100 °C, 바람직하게는 30 내지 50 °C의 온도에서 흡수 매질과 접촉하는 것이 바람직하다. 흡수는 컬럼 중에서 또는 켄칭 장치에서 수행될 수 있다. 또한 병류 또는 대향류에서 수행될 수 있다. 적합한 흡수 컬럼의 예로는 트레이 컬럼 (버블 캡 트레이 및(또는) 체 트레이), 구조적 패킹 (예컨대, 100 내지 1000  $m^2/m^3$  또는 750  $m^2/m^3$  이하의 비표면적을 가지는 시트 금속 패킹, 예컨대 멜라파(등록상표) 250 Y)을 가지는 컬럼 및 랜덤 패킹을 함유하는 패킹된 컬럼 (예컨대 Raschig 링으로 패킹된 컬럼)이 있다. 그러나, 점적 (trickle) 탑 및 스프레이 탑, 흑연 블록 흡수체, 박막 및 박막 흡수체 및 팬 세척기 (pan scrubber), 교차-스프레이 세척기 및 회전식 세척기를 사용하는 것도 가능하다. 또한, 내부재를 가진 또는 가지지 않은 버블 컬럼에서 흡수가 발생하도록 하는 것도 바람직할 수 있다.

[0355] 프로판 및 프로펜은 스트리핑, 플래쉬 증발 및(또는) 증류에 의해 흡수 매질로부터 분리-제거될 수 있다.

[0356] 프로판 및 프로펜은 바람직하게는 스트리핑 및(또는) 탈착에 의해 흡수 매질로부터 분리-제거될 수 있다. 탈착은 압력 및(또는) 온도 변화 (바람직하게는 0.1 내지 10 bar, 특히 1 내지 5 bar, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 bar의 압력 및 0 내지 200 °C, 특히 20 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 30 내지 70 °C, 특히 바람직하게는 40 내지 60 °C의 온도)에 의해 관용적인 방식으로 수행될 수 있다. 스트리핑에 적합한 가스의 예로는 수증기가 있으나, 산소/질소 혼합물, 예컨대 공기가 특히 바람직하다. 공기 또는 10 부피% 초과의 산소 함량을 가지는 산소/질소 혼합물을 사용할 때, 스트리핑 공정 전 또는 공정 동안 폭발 범위를 감소시키는 가스를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명을 위해 특히 유용한 가스는 20 °C에서 29 J/mol · K 이상의 비열용량을 가지는 가스, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 프로펜, 벤젠, 메탄올, 에탄올, 및 암모니아, 이산화탄소 및 물이다. 그러나, 본 발명에 따르면, C<sub>4</sub>-탄화수소는 이러한 타입의 첨가제로서 제외되어야 한다. 내부재를 가지는 또는 가지지 않는 버블 컬럼은 또한 스트리핑을 위해 특히 유용하다.

[0357] 프로판 및 프로펜은 또한 증류 또는 정류에 의해 흡수 매질로부터 분리-제거될 수 있으며, 이 경우, 배열된 패킹, 랜덤 패킹, 또는 적절한 내부재를 함유하는 관용적인 컬럼을 사용하는 것이 가능하다. 증류 또는 정류에서의 바람직한 조건은 0.01 내지 5 bar, 특히 0.1 내지 4 bar, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 bar의 압력 및 50 내지 300 °C, 특히 150 내지 250 °C의 온도 (바닥에서)이다.

[0358] 흡수 매질로부터 스트리핑에 의해 얻어진 가스 혼합물 1'은, 부분 존(들)에의 공급물로서 사용되기 전에, 예컨대 공스트립된 흡수 매질 (예컨대, 김서리 제거제 및(또는) 딥 베드 필터 (deep bed filter)에서의 침전)의 손실을 감소시키고 동시에 흡수 매질로부터 부분 존(들)을 보호하거나 C<sub>4</sub>-탄화수소로부터 C<sub>3</sub>-탄화수소의 분리를 더 개선시키기 위해, 추가의 공정 단계를 통과시킬 수 있다. 그러한 흡수 매질의 제거는 당업계의 당업자에게 공지된 모든 공정 단계에 의해 수행될 수 있다. 본 발명의 방법의 목적에 바람직한 그러한 분리의 일실시태양은 예컨대 물에 의한 스트리핑 장치로부터 출발 증기의 켄칭이다. 이 경우, 흡수 매질은 물에 의해 이 적재된 출발 증기로부터 세척되고, 출발 증기는 동시에 물로 로딩된다. 이 세척 또는 켄칭은, 예컨대, 액체 수집 트레이를 거쳐 탈착 컬럼의 상부에서 물로 대향류 스프레이에 의해 또는 별도의 장치에서 수행될 수 있다.

[0359] 분리 효과를 보조하기 위해, 당업계의 당업자에게 공지된 바와 같이 정류, 흡수 및 탈착으로부터 켄칭 표면적을 증가시키는 내부재가 켄칭 영역에 설치될 수 있다.

[0360] 물은 이후의 부분 존(들)에서 보통 간섭하지 않으므로 바람직한 세척 매질이다. 물이 프로판 및 프로펜을 적재한 출발 증기로부터 흡수 매질을 세척한 후, 물/흡수 매질 혼합물은 상 분리로 이동되고, 처리된 출발 증기는 부분 존으로 가스 혼합물 1'로서 공급된다.

[0361] C<sub>3</sub>-탄화수소가 없는 스트립된 흡수 매질 및 상 분리에서 회수된 흡수 매질 양쪽 모두 흡수 목적을 위해 재사용될 수 있다.

[0362] 가스 혼합물 1 및(또는) 동일한 것으로부터 생성된 가스 혼합물 1'은 공급물 가스 혼합물 2와 함께, 프로펜의 아크릴레이트 및(또는) 아크릴산 및(또는) 아크릴로니트릴로의 불균질 촉매화된 가스상 산화 및(또는) 암모산화를 공급하기 위한 적어도 하나의 반응 존에서 그자체로 공지된 방식으로 사용될 수 있다. 산화제로서, 순수한 분자 산소, 공기, 고산소함유 공기 또는 산소와 불활성 가스의 기타 혼합물을 첨가하는 것이 가능하다. 부분 산

화가 프로필렌의 프로필렌 옥사이드로의 전환인 경우, 예컨대 EP-A 372972에 기재된 단계가 사용될 수 있다.

[0363] 산화 반응이 아크릴로니트릴로의 부분 암모산화인 경우, 예컨대 DE-A 2351151에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. 프로필렌의 아크롤레인 및(또는) 아크릴산으로의 부분 산화의 경우, 가스 혼합물 1 및(또는) 1'(또한 2개의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 즉 분리가 한 부분으로부터 수행되나 다른 부분으로부터는 수행되지 않음)과 동시에 사용되는 본 발명에 따른 가스 혼합물 2의 조성은, 그것이 다음 몰 비 범위 안에 있도록 설정된다:

[0364] 프로판: 프로펜 : N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : 기타

[0365] = 0.5 - 20 : 1 : 0.1 - 40 : 0.1 - 10 : 0 - 20 : 0 - 1.

[0366] 본 발명에 있어서, 상기 몰 비는 바람직하게는 2 - 10 : 1 : 0.5 - 20 : 0.5 - 5 : 0.01 - 10 : 0 - 1이다.

[0367] 본 발명에 있어서, 상기 몰 비가 3 - 6 : 1 : 1 - 10 : 1 - 3 : 0.1 - 2 : 0 - 0.5이 되는 것도 바람직하다.

[0368] 상기한 바와 같이, 문자 산소에 의한 프로필렌의 아크릴산으로의 불균질 촉매화된 가스상 부분 산화는 2단계로 진행하며, 여기서 이들은 반응 좌표를 따라 서로를 수반하고, 첫번째는 아크롤레인으로, 두번째는 아크롤레인에서 아크릴산에 이르게 한다.

[0369] 적시에 서로 수반하는 2단계에서 반응 순서는 이 경우 본 발명의 방법의 부분 존(들)에 이 2개의 연속하는 산화 존의 형태에 있게 하는 것을 그자체로 공지된 방식으로 가능하게 하여, 사용될 산화물계 촉매가 2개의 산화 존 각각에 최적화될 수 있도록 한다. 따라서, 원소 조합체 Mo-Bi-Fe를 포함하는 다중 금속 산화물계 촉매는 일반적으로 첫번째 산화 존 (프로필렌 → 아크롤레인)에 바람직한 반면, 원소 조합체 Mo-V를 포함하는 다중 금속 산화물계 촉매는 보통 두번째 산화 존 (아크롤레인 → 아크릴산)에 대해 바람직하다.

[0370] 2개의 산화 존을 위한 많은 적절한 다중금속 산화물 촉매가 과거에 기술되었고, 당업계의 당업자에게 공지되었다. 예컨대 EP-A 253 204는 5페이지에 적절한 US 특허들을 인용하고 있다.

[0371] 2개의 산화 존을 위한 적당한 촉매는 DE-A 4 431 957 및 DE-A 4431949에 의해 또한 개시된다. 이들은 특히 2개의 상기 문서에서 화학식 I의 것들이다.

[0372] 부분 산화의 제1 단계, 즉 프로필렌의 아크롤레인으로의 불균질 촉매화된 가스상 부분 산화에 대해, 이미 기재한 바와 같이 Mo, Bi 및 Fe를 포함하는 모든 다중 금속 산화물 조성물을 사용하는 것이 이론적으로 가능하다.

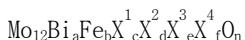
[0373] 이는, 특히, DE-A 19955176의 화학식 I의 활성 다중금속 산화물 조성물, DE-A 19948523의 화학식 I의 활성 다중금속 산화물 조성물, DE-A 19948523의 화학식 I의 활성 다중금속 산화물 조성물, DE-A 10101695의 화학식 I, II 및 III의 활성 다중금속 산화물 조성물, DE-A 19948248의 화학식 I, II 및 III의 활성 다중금속 산화물 조성물, 및 DE-A 19955168의 화학식 I, II 및 III의 활성 다중금속 산화물 조성물 및 또한 EP-A 700714에 기재된 활성 다중금속 산화물 조성물이다.

[0374] 이 산화 단계에 적당한 추가의 Mo, Bi 및 Fe를 포함하는 다중금속 산화물 촉매는 DE-A 10046957, DE-A 10063162, DE-A 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-A 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (화학식 II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 및 EP-A 700714에 개시된 것들이다. 이는 특히 이들 문서의 실시예에 언급된 실시태양에 적합하며, 이들 문서중 특히 EP-A 15565, EP-A 575897, DE-A 19746210 및 DE-A 19855913의 것들이 특히 바람직하다. 이 문서에서, EP-A 15565의 실시예 1c에 기재된 촉매 및 유사한 방식으로 제조될 수 있는 촉매(활성 조성은 화학식 Mo<sub>12</sub>Ni<sub>6.5</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Bi<sub>1</sub>P<sub>0.0065</sub>K<sub>0.06</sub>O<sub>x</sub>·10SiO<sub>2</sub>을 가짐)가 특별히 언급될 수 있다. 특별한 관심을 가질만한 추가의 촉매는 DE-A 19855913로부터의 실시예 3 (화학량론: Mo<sub>12</sub>Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Bi<sub>0.6</sub>K<sub>0.08</sub>Si<sub>1.6</sub>O<sub>x</sub>)을 5 mm × 3 mm × 2 mm (외경 x 높이 x 내경)의 형상의 전체-활성인 공동형 실린더 촉매 및 DE-A 19746210의 실시예 1에 기재된 전체-활성 촉매 (다중금속 산화물 II)이다. 또한 US-A 4438217의 다중금속 산화물 촉매도 특별히 언급될 수 있다. 후자의 것은 특히 공동형 실린더가 5.5 mm × 3 mm × 3.5 mm 또는 5 mm × 2 mm × 2 mm 또는 5 mm × 3 mm × 2 mm 또는 6 mm × 3 mm × 3 mm 또는 7 mm × 3 mm × 4 mm (각 경우, 외경 x 높이 x 내경)일 때 적합하다.

[0375] 프로필렌의 아크롤레인으로의 단계에 적합한 다수의 활성 다중금속 산화물 조성물은 화학식 IV에 의해 기재될

수 있으며,

#### 화학식 IV



[0377] 상기 식에서, 변수들은 다음 의미를 가진다:

[0378]  $\text{X}^1$  = 니켈 및(또는) 코발트,

[0379]  $\text{X}^2$  = 탈륨, 알칼리 금속 및(또는) 알칼리토 금속,

[0380]  $\text{X}^3$  = 아연, 인, 비소, 붕소, 안티몬, 주석, 세륨, 납 및(또는) 텉스텐,

[0381]  $\text{X}^4$  = 실리콘, 알루미늄, 티타늄 및(또는) 지르코늄,

[0382]  $a = 0.5$  내지 5,

[0383]  $b = 0.01$  내지 5, 바람직하게는 2 내지 4,

[0384]  $c = 0$  내지 10, 바람직하게는 3 내지 10,

[0385]  $d = 0$  내지 2, 바람직하게는 0.02 내지 2,

[0386]  $e = 0$  내지 8, 바람직하게는 0 내지 5,

[0387]  $f = 0$  내지 10 및

[0388]  $n =$  화학식 IV에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치

[0389] 이들은 그 자체로서 공지된 방식으로 획득가능하며 (예컨대, DE-A 4023239 참조), 통상적으로 비희석화된 형태에서 성형되어 구, 고리 또는 실린더를 생성하거나, 또는 코팅된 촉매의 형태 (즉, 활성 조성물로 코팅된 예비 성형된, 불활성 지지체)로 사용된다. 물론, 그들은 분말 형태의 촉매로 사용될 수도 있다.

[0390] 화학식 IV의 활성 조성물은 이론적으로 그들의 원소 성분의 적합한 원료로부터 매우 상세한, 바람직하게는 미세하게 분화된 건조 믹스 (그 화학량론에 대응하는 조성을 가짐)를 생산하고, 이들을 350 내지 650 °C로 하소시킴으로써 단순한 방식으로 제조될 수 있다. 하소는 불활성 가스 하, 또는 공기 (불활성 가스와 산소의 혼합물)과 같은 산화성 대기, 또는 환원성 대기 (예컨대, 불활성 가스, NH<sub>3</sub>, CO 및(또는) H<sub>2</sub>의 혼합물)하에서 수행될 수 있다. 하소 시간은 몇 분에서 몇 시간까지일 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 보통 감소한다. 활성 다중금속 산화물 조성물 IV의 원소 성분의 가능한 원료는 산화물 및(또는) 적어도 산소 존재하에서 가열에 의해 산화물로 전환될 수 있는 화합물이다.

[0391] 산화물과는 달리, 추가의 적합한 출발 화합물로는, 특히 할라이드, 니트레이트, 포르메이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세테이트, 카르보네이트, 아민 치물, 암모늄 염 및(또는) 히드록사이드가 있다 (이후의 하소동안 최종적으로 기체 형태로 주어지는 화합물로 분해되고(되거나) 분해될 수 있는 NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>CHO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 및(또는) 암모늄 옥살레이트와 같은 화합물이 상세한 건조 믹스에 부가적으로 혼입될 수 있다).

[0392] 활성 다중 금속 산화물 조성물 IV를 제조하기 위한 출발 화합물의 상세한 혼합은 건조 또는 습윤상태로 수행될 수 있다. 건조상태로 수행되는 경우, 출발 화합물은 바람직하게는 미세 분말로서 사용되고 혼합 및 필요한 경우 압축 후 하소된다. 그러나, 상세한 혼합은 바람직하게는 습윤상태에서 수행된다. 이 경우, 출발 화합물은 보통 수용액 및(또는) 혼탁액의 형태에서 보통 서로와 혼합된다. 특히 상세한 건조 믹스는 원소 성분의 원료가 모두 용해된 형태일 때 기재된 혼합 방법에서 얻어진다. 물은 바람직하게는 용매로서 사용된다. 얻어진 수용성 조성물은 이후에 바람직하게는 스프레이 건조 (100 내지 150 °C의 배출 온도에서 수용성 혼합물을 스프레이 건조)에 의해 건조된다.

[0393] 화학식 IV의 활성 다중금속 산화물 조성물은 "프로펜 -> 아크릴레인" 단계를 위한 특정 촉매 형상으로 성형한 후 또는 분말 형태로서 사용될 수 있다. 성형은 최종 하소 전 또는 후에 수행될 수 있다. 예컨대, 전체-활성

촉매는 활성 조성물의 분말 형태 또는 그의 미하소된 및(또는) 부분 하소된 전구체 조성물로부터 원하는 촉매 형상을 주도록, 윤활제로서의 흑연 또는 스테아르산 및(또는) 성형 보조제 및 강화 재료 (유리, 아스베스토스, 실리콘 카바이드 또는 칼륨 티타네이트의 미세섬유) 등의 필요한 경우 첨가될 수 있는 보조물과 함께, 압축 (예컨대, 테블레팅, 압출 또는 램 압출)에 의해 생성될 수 있다. 적합한 전체-활성 촉매 형상은, 예컨대, 2 내지 10 mm의 외경 및 길이를 가진 속이찬 실린더 또는 공동형 실린더이다. 공동형 실린더의 경우, 1 내지 3 mm의 벽 두께가 바람직하다. 물론 전체-활성 촉매는 또한 구형 형상을 가질 수 있으며, 여기서 직경은 2 내지 10 mm일 수 있다.

[0394] 특히 전체-활성 촉매의 경우, 특히 유용한 공동형 실린더 형상은 5 mm × 3 mm × 2 mm (외경 × 길이 × 내경)이다.

[0395] 물론, 분말상의 활성 조성물 또는 그의 분말상의 미하소 및(또는) 부분 하소된 전구체 조성물의 성형은 예비성형된 불활성 촉매 지지체에 도포함으로써 달성될 수도 있다. 코팅된 촉매를 생산하기 위한 지지체의 코팅은 공지된 바와 같이 (DE-A 2909671, EP-A 293859 또는 EP-A 714700) 일반적으로 적절한 회전가능한 컨테이너에서 수행된다. 지지체를 코팅하기 위해, 도포될 분말 조성물이 바람직하게는 습윤화되고, 도포후에 재차 예컨대 뜨거운 공기에 의해 건조된다. 지지체에 도포된 분말 조성물 층의 두께는 바람직하게는 10 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 50 내지 500  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 150 내지 250  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0396] 지지 물질로서, 관용적인 다공성 또는 비다공성 산화알루미늄, 실리콘 디옥사이드, 토륨 디옥사이드, 지르코늄 디옥사이드, 실리콘 카바이드 또는 실리케이트 (마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트)를 사용하는 것이 가능하다. 그들은 일반적으로 본 발명의 방법에서의 목표 반응의 관점에서는 거의 불활성이 있다. 지지체는 규칙적인 또는 불규칙적인 형태를 가질 수 있으나, 상당한 표면 거칠기를 가지는 규칙적인 형태의 지지체, 예컨대 구 또는 공동형 실린더가 바람직하다. 거의 비다공성, 구형 스테아타이트 지지체 (거친 표면 및 1 내지 8 mm, 바람직하게는 4 내지 5 mm의 직경을 가짐)의 사용은 적합할 수 있다. 그러나, 2 내지 10 mm의 길이 및 4 내지 10 mm의 외경을 가지는 실린더의 지지체로의 사용은 또한 적절할 수도 있다. 지지체로서 적합한 고리의 경우에서, 벽 두께는 통상적으로 1 내지 4 mm이다. 본 발명의 목적에 바람직한 고리-형태 지지체는 2 내지 6 mm의 길이, 4 내지 8 mm의 외경, 1 내지 2 mm의 벽 두께를 가진다. 형상 7 mm × 3 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경)을 가지는 고리가 본 발명에 따른 지지체로서 특히 유용하다. 지지체 표면에 도포될 촉매적 활성 산화물 조성물의 분말도가 코팅의 원하는 두께에 알맞다는 점은 말할 필요도 없다 (EP-A 714 700 참조).

[0397] 프로필렌에서 아크릴레인으로의 단계에 사용될 수 있는 추가의 활성 다중금속 산화물 조성물은 화학식 V의 조성물이다.

### 화학식 V

[0398]  $[Y_a^1 Y_b^2 O_x]_p [Y_c^3 Y_d^4 Y_e^5 Y_f^6 Y_g^7 Y_h^2 O_y]_q$  (V),

[0399] 상기 식에서, 변수는 다음 의미를 가진다:

[0400]  $Y^1$  = 비스무트 단독, 또는 비스무트와 텔루륨, 안티몬, 주석 및 구리 중 하나 이상

[0401]  $Y^2$  = 몰리브덴 또는 몰리브덴과 텅스텐,

[0402]  $Y^3$  = 알칼리 금속, 탈륨 및(또는) 사마륨,

[0403]  $Y^4$  = 알칼리토 금속, 니켈, 코발트, 구리, 망간, 아연, 주석, 카드뮴 및(또는) 수은,

[0404]  $Y^5$  = 철, 또는 철과 크롬 및 세륨 중 하나 이상

[0405]  $Y^6$  = 인, 비소, 붕소 및(또는) 안티몬,

[0406]  $Y^7$  = 희토류 금속, 티타늄, 지르코늄, 니오븀, 탄탈륨, 레늄, 루테늄, 로듐, 은, 금, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 실리콘, 계르마늄, 납, 토륨 및(또는) 우라늄,

[0407]  $a' = 0.01$  내지 8,

- [0408]  $b' = 0.1$  내지 30,
- [0409]  $c' = 0$  내지 4,
- [0410]  $d' = 0$  내지 20,
- [0411]  $e' > 0$  내지 20,
- [0412]  $f' = 0$  내지 6,
- [0413]  $g' = 0$  내지 15,
- [0414]  $h' = 8$  내지 16,
- [0415]  $x', y'$  화학식 V에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치
- [0416]  $p, q = p/q$ 의 비가 0.1 내지 10인 수치.

[0417] 여기서, 상기 조성물은 화학 조성  $Y_a^1 Y_b^2 O_x$ 의 3차원적 영역을 가지며, 이는 그 로컬 환경과 다른 조성을 가짐으로써 그 로컬 환경으로부터 경계지어지며, 그 최대 직경 (무게 중심을 통과하는, 영역의 표면 (경계)상의 2점 사이를 직선으로 잰 가장 긴 연결선)이 1 nm 내지 100  $\mu\text{m}$ , 빈번히는 10 nm 내지 500 nm 또는 1  $\mu\text{m}$  내지 50 또는 25  $\mu\text{m}$ 이다.

- [0418] 특히 바람직한 다중금속 산화물 조성물 V는  $Y^1$ 이 비스무트 단독인 경우이다.
- [0419] 이들 중, 화학식 VI를 갖는 것이 바람직하다.

### 화학식 VI

- [0420]  $[\text{Bi}_a^2 Z_b^2 O_x]_{p''} \{Z_{12}^2 Z_c^3 Z_d^4 \text{Fe}_e^5 Z_f^6 Z_g^7 Z_h^8 O_y\}_{q''}$
- [0421] 상기 식에서 변수는 다음 의미를 가진다:
- [0422]  $Z^2$  = 몰리브덴, 또는 몰리브덴과 텉스텐,
- [0423]  $Z^3$  = 니켈 및(또는) 코발트,
- [0424]  $Z^4$  = 탈륨, 알칼리 금속 및(또는) 알칼리토 금속,
- [0425]  $Z^5$  = 인, 비소, 붕소, 안티몬, 주석, 세륨 및(또는) 납,
- [0426]  $Z^6$  = 실리콘, 알루미늄, 티타늄 및(또는) 지르코늄,
- [0427]  $Z^7$  = 구리, 은 및(또는) 금,
- [0428]  $a'' = 0.1$  내지 1,
- [0429]  $b'' = 0.2$  내지 2,
- [0430]  $c'' = 3$  내지 10,
- [0431]  $d'' = 0.02$  내지 2,
- [0432]  $e'' = 0.01$  내지 5, 바람직하게는 0.1 내지 3,
- [0433]  $f'' = 0$  내지 5,
- [0434]  $g'' = 0$  내지 10,
- [0435]  $h'' = 0$  내지 1,
- [0436]  $x'', y''$  화학식 VI에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치,

[0437]  $p''/q''$ 의 비가 0.1 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 2인 수치이고,

[0438]  $Z_{b''}^2 = (\text{텅스텐})_{b''}$ 이고,  $Z_{12}^2 = (\text{몰리브덴})_{12}$ 인 조성물 VI이 매우 바람직하다.

[0439] 또한, 본 발명의 목적에 적당한 다중금속 산화물 조성물 V (다중금속 산화물 조성물 VI)의 총  $[Y_{a'}^1 Y_{b'}^2 O_{x'}]_p$  함량 ( $[Bi_{a''} Z_{b''}^2 O_{x''}]_{p''}$ )의 25몰 % 이상 (바람직하게는 50몰% 이상, 특히 바람직하게는 100 몰% 이상)이 화학조성물  $Y_{a'}^1$ ,  $Y_{b'}^2$ ,  $O_{x'}$ ,  $[Bi_{a''} Z_{b''}^2 O_{x''}]$ 의 3차원 영역 형태로 존재하며, 이는 그 로컬 환경과 다른 화학조성을 가짐으로써 그 로컬 환경으로부터 경계지어지며, 그 최대직경이 1nm 내지 100 $\mu\text{m}$ 인 것이 또한 바람직하다.

[0440] 형태에 관해서는, 다중금속 산화물 촉매 IV에 대해 언급된 것이 다중금속 산화물 촉매 V에 적용된다.

[0441] 활성 다중금속 산화물 조성물 V의 제조는 예컨대, EP-A 575897 와 DE-A 19855913에 기재되어 있다.

[0442] 무엇보다도 상기 권고된 불활성 지지 물질도 또한 촉매를 보호하고(하거나) 가스 혼합물을 가열시키기 위한 업스트림 베드로서, 또는 적합한 고정식 촉매 베드를 결합시키고(키거나) 희석화시키기 위한 불활성 물질로서 사용될 수 있다.

[0443] 이 점에서, 프로필렌에서 아크릴레이인까지의 단계에 적당한 것으로 권고된 모든 촉매 및 다중금속 산화물 조성물은 이론적으로 프로필렌에서 아크릴로니트릴의 부분 암모산화에도 적합하다고 할 수 있다.

[0444] 두번째 단계, 이른바 아크릴레이인의 아크릴산으로의 불균질 촉매화된 가스상 부분 산화에 대해, 상기한 바와 같아, 예컨대 DE-A 10046928으로부터의 Mo 및 V를 포함하는 모든 다중금속 산화물 조성물을 활성 조성물로서 사용하는 것이 이론적으로 가능하다.

[0445] 많은 그러한 조성물 (예컨대, DE-A 19815281의 것들)이 화학식 VII에 의해 기재될 수 있다.

### 화학식 VII

[0446]  $Mo_{12}V_aX_{b'}^1 X_{c'}^2 X_{d'}^3 X_{e'}^4 X_{f'}^5 X_{g'}^6 O_n$

[0447] 상기 식에서, 변수는 다음 의미를 가진다:

[0448]  $X^1 = W, Nb, Ta, Cr$  및(또는)  $Ce$ ,

[0449]  $X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  및(또는)  $Zn$ ,

[0450]  $X^3 = Sb$  및(또는)  $Bi$ ,

[0451]  $X^4 =$  하나 이상의 알칼리 금속,

[0452]  $X^5 =$  하나 이상의 알칼리토 금속,

[0453]  $X^6 = Si, Al, Ti$  및(또는)  $Zr$ ,

[0454]  $a = 1$  내지 6,

[0455]  $b = 0.2$  내지 4,

[0456]  $c = 0.5$  내지 18,

[0457]  $d = 0$  내지 40,

[0458]  $e = 0$  내지 2,

[0459]  $f = 0$  내지 4,

[0460]  $g = 0$  내지 40 및

[0461]  $n =$  화학식 VII에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치.

- [0462] 활성 다중 금속 산화물 VII 중에서, 본 발명에 있어서 바람직한 실시태양은 화학식 VII의 변수가 다음 의미를 가지는 것들이다:
- [0463]  $X^1 = W, Nb$  및(또는)  $Cr$ ,
- [0464]  $X^2 = Cu, Ni, Co$  및(또는)  $Fe$ ,
- [0465]  $X^3 = Sb$ ,
- [0466]  $X^4 = Na$  및(또는)  $K$ ,
- [0467]  $X^5 = Ca, Sr$  및(또는)  $Ba$ ,
- [0468]  $X^6 = Si, Al$  및(또는)  $Ti$ ,
- [0469]  $a = 1.5$  내지 5,
- [0470]  $b = 0.5$  내지 2,
- [0471]  $c = 0.5$  내지 3,
- [0472]  $d = 0$  내지 2,
- [0473]  $e = 0$  내지 0.2,
- [0474]  $f = 0$  내지 1, 및
- [0475]  $n =$  화학식 VII에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치.
- [0476] 그러나, 본 발명에 있어서 특히 바람직한 다중금속 산화물 VII은 화학식 VIII의 것들이다.

### 화학식 VIII

- [0477]  $Mo_{12}V_aY_b^1Y_c^2Y_f^5Y_g^6O_n$
- [0478] 상기 식에서,
- [0479]  $Y^1 = W$  및(또는)  $Nb$ ,
- [0480]  $Y^2 = Cu$  및(또는)  $Ni$ ,
- [0481]  $Y^5 = Ca$  및(또는)  $Sr$ ,
- [0482]  $Y^6 = Si$  및(또는)  $Al$ ,
- [0483]  $a' = 2$  내지 4,
- [0484]  $b' = 1$  내지 1.5,
- [0485]  $c' = 1$  내지 3,
- [0486]  $f' = 0$  내지 0.5,
- [0487]  $g' = 0$  내지 8 및
- [0488]  $n' =$  화학식 VIII에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치.
- [0489] 본 발명의 목적에 적합한 활성 다중금속 산화물 조성물 (VII)은 그자체로서 공지된 방식, 예컨대 DE-A 4335973 또는 EP-A 714700에 개시된 것으로 얻을 수 있다.
- [0490] "아크롤레인 -> 아크릴산" 단계에 적합한 활성 다중금속 산화물 조성물, 특히 화학식 VII의 것들은 이론적으로 그들의 원소 성분의 적합한 원료로부터 매우 상세한, 바람직하게는 미세하게 분화된 건조 믹스 (그 화학량론에 대응하는 조성을 가짐)를 생산하고, 이들은 350 내지 650 °C로 하소시킴으로써 이론적으로 단순한 방식으로 제

조될 수 있다. 하소는 불활성 가스 하, 또는 공기 (불활성 가스와 산소의 혼합물)과 같은 산화성 대기, 또는 환원성 대기 (예컨대, 불활성 가스와 환원성 가스 ( $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ , 메탄 및(또는) 아크릴레인 또는 그자체로 언급된 환원성 가스)의 혼합물)하에서 수행될 수 있다. 하소 시간은 몇 분에서 몇 시간까지일 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 보통 감소한다. 활성 다중금속 산화물 조성물 VII의 원소 성분의 가능한 원료는 산화물 및(또는) 적어도 산소 존재하에서 가열에 의해 산화물로 전환될 수 있는 화합물이다.

[0491] 다중 금속 산화물 조성물 VII를 제조하기 위한 출발 화합물의 상세한 혼합은 건조 또는 습윤상태로 수행될 수 있다. 건조상태로 수행되는 경우, 출발 화합물은 바람직하게는 미세 분말로서 사용되고 혼합 및 필요한 경우 압축 후 하소된다. 그러나, 상세한 혼합은 바람직하게는 습윤상태에서 수행된다.

[0492] 이 경우, 출발 화합물은 보통 수용액 및(또는) 혼탁액의 형태에서 보통 서로와 혼합된다. 특히 상세한 건조 미스는 원소 성분의 원료가 모두 용해된 형태일 때 기재된 혼합 방법에서 얻어진다. 물은 바람직하게는 용매로서 사용된다. 얻어진 수용성 조성물은 이후에 바람직하게는 스프레이 건조 (100 내지 150 °C의 배출 온도에서 수용성 혼합물을 스프레이 건조)에 의해 건조된다.

[0493] 얻어진 다중금속 산화물 조성물, 특히 화학식 VII의 조성물은 아크릴레인 산화를 위해 위한 특정 촉매 형상으로 성형한 후 또는 분말 형태로서 사용될 수 있다. 성형은 최종 하소 전 또는 후에 수행될 수 있다. 예컨대, 전체-활성 촉매는 활성 조성물의 분말 형태 또는 그의 미하소된 전구체 조성물로부터 원하는 촉매 형상을 주도록, 윤활제로서의 흑연 또는 스테아르산 및(또는) 성형 보조제 및 강화 재료 (유리, 아스베스토스, 실리콘 카바이드 또는 칼륨 티타네이트의 미세섬유) 등의 필요한 경우 첨가될 수 있는 보조물과 함께, 압축 (예컨대, 테블레팅, 압출 또는 램 압출)에 의해 생성될 수 있다. 적합한 전체-활성 촉매 형상은, 예컨대, 2 내지 10 mm의 외경 및 길이를 가진 속이찬 실린더 또는 공동형 실린더이다. 공동형 실린더의 경우, 1 내지 3 mm의 벽 두께가 바람직하다. 물론 전체-활성 촉매는 또한 구형 형상을 가질 수 있으며, 여기서 직경은 2 내지 10 mm일 수 있다.

[0494] 물론, 분말상의 활성 조성물 또는 그의 분말상의 미하소된 전구체 조성물의 성형은 예비성형된 불활성 촉매 지지체에 도포함으로써 달성될 수도 있다. 코팅된 촉매를 생산하기 위한 지지체의 코팅은 공지된 바와 같이 (DE-A 2909671, EP-A 293859 또는 EP-A 714700) 일반적으로 적절한 회전가능한 컨테이너에서 수행된다.

[0495] 지지체를 코팅하기 위해, 도포될 분말 조성물이 바람직하게는 습윤화되고, 도포후에 재차 예컨대 뜨거운 공기에 의해 건조된다. 지지체에 도포된 분말 조성물 층의 두께는 바람직하게는 10 내지 1000  $\mu m$ , 바람직하게는 50 내지 500  $\mu m$ , 특히 바람직하게는 150 내지 250  $\mu m$ 의 범위이다. 지지 물질로서, 관용적인 다공성 또는 비다공성 산화알루미늄, 실리콘 디옥사이드, 토륨 디옥사이드, 지르코늄 디옥사이드, 실리콘 카바이드 또는 실리케이트 (마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트)를 사용하는 것이 가능하다. 지지체는 규칙적인 또는 불규칙적인 형태를 가질 수 있으나, 상당한 표면 거칠기를 가지는 규칙적인 형태의 지지체, 예컨대 모래 코팅 (grit coating)을 가진 구 또는 공동형 실린더가 바람직하다. 거의 비다공성, 구형 스테아타이트 지지체 (거친 표면 및 1 내지 8 mm, 바람직하게는 4 내지 5 mm의 직경을 가짐)의 사용은 적합할 수 있다. 그러나, 2 내지 10 mm의 길이 및 4 내지 10 mm의 외경을 가지는 실린더의 지지체로의 사용은 또한 적절할 수도 있다. 지지체로서 적합한 고리의 경우에서, 벽 두께는 통상적으로 1 내지 4 mm이다. 고리-형태 지지체는 바람직하게는 2 내지 6 mm의 길이, 4 내지 8 mm의 외경, 1 내지 2 mm의 벽 두께를 가진다. 형상 7 mm  $\times$  3 mm  $\times$  4 mm (외경  $\times$  길이  $\times$  내경)을 가지는 고리가 지지체로서 특히 유용하다. 지지체 표면에 도포될 촉매적 활성 산화물 조성물의 분말도가 코팅의 원하는 두께에 맞추어진다는 점은 말할 필요도 없다 (EP-A 714 700 참조).

[0496] "아크릴레인  $\rightarrow$  아크릴산" 단계를 위해 사용될 바람직한 활성 다중금속 산화물 조성물은 화학식 IX를 가지는 조성물이다.

## 화학식 IX

[0497]  $[D]_p [E]_q$

[0498] 상기 식에서, 변수는 다음 의미를 가진다:

[0499]  $D = Mo_{12}V_{a''}Z_{b''}^1Z_{c''}^2Z_{d''}^3Z_{e''}^4Z_{f''}^5Z_{g''}^6O_{x''}$

[0500]  $E = Z_{12}^7Cu_h \cdot H_i \cdot O_y$

- [0501]  $Z^1$  = W, Nb, Ta, Cr 및(또는) Ce,
- [0502]  $Z^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn 및(또는) Zn,
- [0503]  $Z^3$  = Sb 및(또는) Bi,
- [0504]  $Z^4$  = Li, Na, K, Rb, Cs 및(또는) H,
- [0505]  $Z^5$  = Mg, Ca, Sr 및(또는) Ba,
- [0506]  $Z^6$  = Si, Al, Ti 및(또는) Zr,
- [0507]  $Z^7$  = Mo, W, V, Nb 및(또는) Ta, 바람직하게는 Mo 및(또는) W,
- [0508] a"= 1 내지 8,
- [0509] b"= 0.2 내지 5,
- [0510] c"= 0 내지 23,
- [0511] d"= 0 내지 50,
- [0512] e"= 0 내지 2,
- [0513] f"= 0 내지 5,
- [0514] g"= 0 내지 50,
- [0515] h"= 4 내지 30,
- [0516] i"= 0 내지 20, 및
- [0517] x",y"= 화학식 IX에서 산소가 아닌 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수치이고,
- [0518] p,q = p/q의 비가 160:1 내지 1:1인 0이 아닌 수치이고,
- [0519] 다중금속 옥시드 조성물 E ( $Z^7_{12}Cu_hH_iO_y$ )를 별도로 미세 분화된 형태 (출발 조성물 1)에서 수행하고, 이후 예비 성형된 고체 출발 조성물 1을, 화학량론 D ( $Mo_{12}V_aZ^1_bZ^2_cZ^3_dZ^4_eZ^5_fZ^6_gO_x$ ) (출발 조성물 2)로 상기 원소를 함유하는 원소 Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$  및  $Z^6$ 의 원료의 수용액, 미세분화된 건조 믹스 또는 수용성 혼탁액에 원하는 p:q 비로 혼입함으로써, 그리고 필요한 경우 얻어진 수용성 혼합물을 건조시키고, 이 방식으로 얻어진 건조 전구체 조성물을 250 내지 600 °C으로 하소시켜 원하는 촉매 형상을 얻을 수 있다.
- [0520] 70 °C 이하에서 예비 성형된 고형 출발 조성물 1을 수용성 출발 조성물 2에 혼입함으로써 제조된 다중금속 산화물 조성물 IX가 바람직하다. 다중금속 산화물 촉매 IX의 제조의 상세한 기재는 예컨대, EP-A 668104, DE-A 19736105, DE-A 10046928, DE-A 19740493 및 DE-A 19528646에서 발견될 수 있다.
- [0521] 형태에 관해서는, 다중금속 산화물 촉매 VII에 대해 언급된 것이 다중금속 산화물 촉매 IX에 적용된다.
- [0522] "아크릴레이 -> 아크릴산" 단계에 매우 유용한 추가의 다중금속 산화물 촉매는 DE-A 198115281의 것들, 특히 그 문서에 기재된 화학식 I의 활성 다중금속 산화물 조성물이다.
- [0523] 프로필렌에서 아크릴레이으로의 단계를 위해서는 전체-활성 촉매 고리를 사용하고, 아크릴레이에서 아크릴산으로의 단계를 위해서는 코팅된 촉매 고리를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0524] 프로필렌에서 아크릴레이으로의 부분 산화의 제1 단계는 예컨대 DE-A 4431957에 기재된 단일-존 다중튜브 고정식 베드 반응기에서 상기 촉매를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0525] 산소는 산화제로 사용된다.  $N_2$ 가 불활성 희석 가스로 선택되는 경우, 공기의 산소원으로의 사용은 특히 바람직하다.
- [0526] 부분 산화는 일반적으로 1:(1.0 - 3.0):(5 - 25), 바람직하게는 1:(1.7 - 2.3):(10 - 15)의 프로필렌 : 산소

: 불활성 가스 (수증기 포함)의 부피 비 (표준 L)에서 수행된다. 반응 기압은 통상적으로 1 내지 3 bar이고, 총 공간 속도는 바람직하게는 1500 내지 4000 표준 L/(L · h)이다. 프로필렌의 공간 속도는 통상적으로 90 내지 200 표준 L/(L · h)이다.

[0527] 공급물 가스 혼합물은 바람직하게는 상기한 단일-존 다중튜브 고정식 베드 반응기로 유입된다. 열전도 매질로서, 염 용융물, 바람직하게는 칼륨 니트레이트( $KNO_3$ ) 60 중량% 및 나트륨 니트라이트 ( $NaNO_2$ ) 40 중량%, 또는 칼륨 니트레이트 ( $KNO_3$ ) 53 중량%, 나트륨 니트라이트 ( $NaNO_2$ ) 40 중량% 및 나트륨 니트레이트 ( $NaNO_3$ ) 7 중량%로 이루어진 염 용융물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0528] 반응기 위에서 볼 때, 염 용융물 및 반응 가스 혼합물을 병류 또는 대향류에서 이송할 수 있다. 염 용융물은 바람직하게는 굽이치는 방식으로 촉매튜브 주위를 통과한다.

[0529] 공급물 혼합물이 상부로부터 아래쪽으로 촉매튜브를 통해 통과하는 경우, 촉매튜브를 다음과 같이 바닥으로부터 위쪽으로 충전하는 것이 바람직하다 (흐름이 바닥으로부터 위쪽인 경우, 충전 순서는 역전하는 것이 바람직하다):

[0530] - 우선 촉매튜브 길이의 40 내지 60 % 길이에 대해, 촉매 단독 또는 촉매와 불활성 물질(혼합물 대비 20 중량% 이하로)의 혼합물 (구획 C);

[0531] - 이후에 총 튜브 길이의 20 내지 40 % 길이에 대해, 촉매 단독 또는 촉매와 불활성 물질(혼합물 대비 40 중량% 이하로)의 혼합물 (구획 B); 및

[0532] - 최종적으로 총 튜브 길이의 10 내지 20% 길이에 대해, 매우 작은 기압 강하를 생성하도록 바람직하게 선택된 불활성 물질의 베드 (구획 A).

[0533] 구획 C는 바람직하게는 비희석화된다.

[0534] 상기 변형 충전물은 특히, DE-A 10046957의 실시예 1 또는 DE-A 10046957의 실시예 3에 기재된 촉매가 사용되고, 7 mm × 7 mm × 4 mm (외경 × 높이 × 내경)의 형상을 가지는 스테아타이트 고리가 불활성 물질로서 사용될 때 특히 바람직하다. 염 배쓰 (salt bath) 온도에 관해서는, DE-A 4431957에 언급된 것이 사용된다.

[0535] 프로필렌에서 아크릴레이인으로의 부분 산화의 제1 단계는 또한, 예컨대 DE-A 19910506에 기재된 2-존 다중튜브 고정식 베드 반응기에서 기재된 촉매를 사용하여 수행될 수도 있다. 상기한 모든 경우에, 1회의 통과에서 달성된 프로필렌 전환율은 보통  $\geq 90$  몰% 또는  $\geq 95$  몰%이다. 아크릴레이인에서 아크릴산으로의 부분 산화의 제2 단계는 DE-A 4431949에 기재된 단일-존 다중튜브 고정식 베드 반응기에서 기재된 촉매를 사용하여 수행될 수도 있다. 일반적으로, 프로필렌의 아크릴레이인으로의 산화로부터의 생성 혼합물은 그러한 것으로서, 즉 제2 성분이 분리됨없이, 아크릴산으로의 산화에로 이동된다(필요한 경우, 중간 냉각 후).

[0536] 부분 산화의 제2 단계에 요구되는 산소는 바람직하게는 공기로서 첨가되며, 일반적으로 프로필렌 산화로부터의 생성 가스 혼합물에 직접 첨가된다.

[0537] 일반적으로, 그러한 아크릴레이인 산화에의 공급물 가스 혼합물은 그때 다음 조성을 가진다: 1:(1 - 3):(0 - 20):(3 - 30), 바람직하게는 1:(1 - 3):(0.5 - 10):(7 - 18)의 아크릴레이인 : 산소 : 수증기 : 불활성 가스 부피 비 (표준 L).

[0538] 또한, 반응 압력은 일반적으로 1 내지 3 bar이고, 총 공간 속도는 바람직하게는 1000 내지 3800 표준 L/(L · h)이다. 아크릴레이인의 공간 속도는 통상적으로 80 내지 190 표준 L/(L · h)이다.

[0539] 공급물 가스 혼합물은 바람직하게는 상기 단일-존 다중튜브 고정식 베드 반응기안으로 마찬가지로 유입된다. 제2 단계에서도, 사용된 열전도 매질은 바람직하게는 염 용융물, 바람직하게는 칼륨 니트레이트( $KNO_3$ ) 60 중량% 및 나트륨 니트라이트 ( $NaNO_2$ ) 40 중량%, 또는 칼륨 니트레이트 ( $KNO_3$ ) 53 중량%, 나트륨 니트라이트 ( $NaNO_2$ ) 40 중량% 및 나트륨 니트레이트 ( $NaNO_3$ ) 7 중량%로 이루어진 염 용융물을 사용하는 것이 바람직하다. 반응기 위에서 볼 때, 염 용융물 및 반응 가스 혼합물을 병류 또는 대향류에서 이송한다. 염 용융물은 바람직하게는 굽이치는 방식으로 촉매튜브 주위를 통과한다.

[0540] 공급물 혼합물이 상부로부터 아래쪽으로 촉매튜브를 통해 통과하는 경우, 촉매튜브를 다음과 같이 바닥으로부터 위쪽으로 충전하는 것이 바람직하다:

- [0541] - 우선 촉매 투브 길이의 50 내지 70 % 길이에 대해, 촉매 단독 또는 촉매와 불활성 물질(혼합물 대비 20 중량% 이하로)의 혼합물 (구획 C);
- [0542] - 이후에 총 투브 길이의 20 내지 40 % 길이에 대해, 촉매 단독 또는 촉매와 불활성 물질(혼합물 대비 40 중량% 이하로)의 혼합물 (구획 B); 및
- [0543] - 최종적으로 총 투브 길이의 5 내지 20% 길이에 대해, 매우 작은 압력 강하를 생성하도록 바람직하게 선택된 불활성 물질의 베드 (구획 A).
- [0544] 구획 C는 바람직하게는 비희석화된다.
- [0545] 촉매 투브를 통하는 흐름이 바닥으로부터 위쪽인 경우, 촉매 투브의 충전 순서는 역전하는 것이 바람직하다.
- [0546] 상기 변형 충전물은 특히, DE-A 10046928의 제조 실시예 5 또는 DE-A 1981528에 기재된 촉매가 사용되고, 7 mm × 7 mm × 4 mm 또는 7 mm × 7 mm × 3 mm (각 경우, 외경 × 높이 × 내경)의 형상을 가지는 스테아타이트 고리가 불활성 물질로서 사용될 때 특히 바람직하다. 염 배쓰 (salt bath) 온도에 관해서는, DE-A 44 319 49에 언급된 것이 사용된다. 1회의 통과에서 달성된 아크롤레인 전환율이 보통  $\geq 90$  몰% 또는  $\geq 95$  몰%이 되도록 일반적으로 선택된다.
- [0547] 아크롤레인에서 아크릴산으로의 부분 산화의 제2 단계는 DE-A 19910508에 기재된 2-존 다중투브 고정식 베드 반응기에서 기재된 촉매를 사용하여 수행될 수도 있다. 아크롤레인 전환율에 관해서는, 상기한 것이 적용된다. 이 제2 단계가 2-존 다중투브 고정식 베드 반응기에서 수행될 때, 제1 단계에서 유도된 부분 산화로부터의 생성 가스 혼합물 (상기한 바와 같음)은 마찬가지로 공급물 가스 혼합물을 생성하기 위해 바람직하게 직접 사용된다 (필요한 경우, 중간 냉각 후). 부분 산화의 제2 단계에 요구되는 산소는 바람직하게는 공기로서 첨가되며 두 번째 경우에 부분 산화의 제1 단계로부터의 생성 가스 혼합물에 직접 첨가된다.
- [0548] 부분 산화의 제2 단계를 공급하기 위한 부분 산화의 제1 단계로부터의 생성 가스 혼합물의 추가적인 직접 사용을 포함하는 2단계 작업 모드에서, 2개의 단일-존 다중투브 고정식 베드 반응기 또는 2개의 2-존 다중투브 고정식 베드 반응기는 일반적으로 연속하여 연결된다. 일련의 혼합 연결 (단일-존/2-존 또는 반대로)도 또한 가능하다.
- [0549] 필요한 경우, 여과 기능을 수행할 수 있는 불활성 베드를 함유할 수 있는 중간 냉각기가 반응기 사이에 배치될 수 있다. 프로필렌의 아크릴산으로의 부분 산화의 제1 단계를 위한 다중투브 반응기의 염 배쓰 온도는 일반적으로 300 내지 400 °C입니다. 프로필렌에서 아크릴산으로의 부분 산화의 제2 단계(즉, 아크롤레인의 아크릴산으로의 부분 산화)를 위한 다중투브 반응기의 염 배쓰 온도는 보통 200 내지 350 °C이다. 또한, 열전도 매질 (바람직하게는 염 용융물)은 보통 적당한 다중투브 고정식 베드 반응기를 통해, 그들의 유입 온도와 유출온도의 차이가 일반적으로 5 °C 이하이도록 하는 양으로 이송된다. 상기한 바와 같이, 프로필렌의 아크릴산으로의 부분 산화의 양 단계는 또한, DE-A 10121592에서 기재된 바와 같이 하나의 반응기에 약 하나 이상의 충전물을 야기할 수도 있다.
- [0550] 제1 단계 ("프로필렌-> 아크롤레인)를 위한 공급물 가스 혼합물 (가스 혼합물 2)의 일부가 부분 산화로부터 재순환 가스일 수 있다는 것은 다시 한번 언급될 수 있다.
- [0551] 이는, 목적 생성물(들)이 부분 산화로부터의 생성 가스 혼합물로부터 분리-제거 (아크롤레인 및(또는) 아크릴산 분리)된 후 잔류하는 가스이고, 프로필렌의 아크롤레인 및(또는) 아크릴산으로의 부분 산화의 제1 및(또는) 제2 단계에 대한 공급물에 불활성 희석 가스로서 재순환될 수 있다.
- [0552] 그러나, 그러한 프로판 및 가능하게는 프로필렌을 포함하는 재순환 가스는 바람직하게는 본 발명의 방법의 제1 단계에 대한 공급물에 재순환된다.
- [0553] 본 발명에 따른 부분 산화 및(또는) 암모산화가, 우선 산소를 함유하지 않는 반응 가스 혼합물을 촉매 충전물 위를 통과시킴으로서 수행될 수 있다는 것은 다시 언급될 수도 있다. 이 경우, 부분 산화에 요구되는 산소는 격자 산소로서 가용하게 된다. 촉매 베드는 이후의 재생 단계에서, 산소-미함유 반응 가스 혼합물 등에 대해 재차 가용하도록 산소-함유 가스 (예컨대, 공기, 산소가 풍부한 공기 또는 산소가 부족한 공기)를 사용하여 재생된다.
- [0554] 결론적으로, 제1 반응 단계의 끝단에 촉매 충전물이 개별 촉매 투브를 따라 변화하는 헬-튜브 반응기 (예컨대, EP-A 911313, EP-A 979813, EP-A 990636 및 DE-A 2830765에 의해 본 발명에 따른 반응 존 B로서 적당한 프

로필렌 부분 산화가 개시됨)는 프로필렌의 아크릴산으로의 부분 산화의 2 단계를 위한 2개의 산화 존을 실현하는 가장 단순한 방식을 나타낸다. 필요한 경우, 촉매 투브의 촉매 충전물은 불활성 베드에 의해 가로막힐 수 있다.

[0555] 그러나, 2개의 산화 존은 바람직하게는 연속하여 연결된 2개의 웰-튜브 시스템 형태로 실현된다. 이들은, 촉매 투브에 설치되지 않은 (그리고 바람직하게는 접근하기 쉬운) 불활성 물질의 베드에 의해 형성된, 한 다발의 투브에서 다른 다발의 투브에의 변이와 함께 한 반응기에 위치될 수 있다. 열전도 매질이 일반적으로 촉매 투브 주위를 흐르는 동안, 상기한 바와같이 설치된 불활성 베드에 도달하지 않는다. 따라서 두 다발의 촉매 투브는 서로로부터 물리적으로 분리된 반응기에 바람직하게 설치된다. 일반적으로, 중간 냉각기는 2개의 웰-튜브 반응기 사이에 배치되어, 제1 산화 존을 이탈하는 생성 가스 혼합물에서의 아크릴레인의 후-연소를 감소시킨다. 웰-튜브 반응기 대신에, 예컨대, DE-A 19 929 487 및 DE-A 19 952 964에 기재된 바와 같이 염 냉각기 및(또는) 증발 냉각기를 가진 판형 열 교환 반응기를 사용하는 것도 가능하다.

[0556] 제1 산화 존에서의 반응 온도는 일반적으로 300 내지 450 °C, 바람직하게는 320 내지 390 °C이다. 제2 산화 존의 반응 온도는 일반적으로 200 내지 300 °C, 빈번히는 220 내지 290 °C이다. 두 산화 존의 반응 압력은 바람직하게는 0.5 내지 5 atm, 바람직하게는 1 내지 3 atm이다. 양 산화 존의 산화 촉매 위에서의 반응 가스의 공간 속도 (표준 L/L · h)은 빈번히는 1500 내지 2500 h<sup>-1</sup>, 또는 4000 h<sup>-1</sup> 이하이다. 프로필렌의 공간 속도는 100 내지 200 L/L · h, 그리고 그 이상일 수 있다.

[0557] 이론적으로, 본 발명의 방법에서 두 산화 존은 예컨대, DE-A 19 837 517, DE-A 19 910 506, DE-A 19 910 508 및 DE-A 19 837 519에서 기재한 바와 같이 구성될 수 있다. 필요한 경우 다중 존 반응기 시스템에서, 두 산화 존에서 외부 가열은, 보통 그자체로서 공지된 방식으로 특정 반응 가스 혼합물 조성 및 촉매 충전물에 맞추어진다.

[0558] 본 발명에 따라 요구되는 부분 존(들)을 위한 산화체로서 필요한 총 분자 산소는 부분 존(들)에 공급된 공급물 가스 혼합물에 초기에 첨가될 수 있다. 그러나, 물론 예컨대 아크릴산의 제조에서, 제1 부분 존 후에 추가의 산소를 첨가하는 것도 물론 가능하다. 후자의 단계는 아크릴산 제조의 경우 바람직하다.

[0559] 제1 산화 존 (프로필렌 → 아크릴레인)에서, 프로필렌: 분자 산소의 몰비는 1 : 1 -3, 빈번히는 1 : 1.5 -2로 설정된다. 유사한 수치가 제2 산화 존에서의 아크릴레인: 분자 산소의 몰비 (1:0.5 - 1.5가 바람직함)에 대해 아크릴레인의 아크릴산으로의 부분 산화를 위해 적합하다.

[0560] 양 산화 존에서, 과량의 분자 산소는 일반적으로 가스상 산화의 반응속도론적으로 바람직한 효과를 가진다. 본 발명에 있어서 사용된 탈수소화에서의 비와는 달리, 부분 산화(들)에서의 열역학적 조건은, 프로필렌의 아크릴산으로의 불균질 촉매화된 가스상 부분 산화가 반응속도론적으로 제어되기 때문에 반응물의 몰비에 의해 현저히 영향을 받지는 않는다. 따라서, 이론적으로 프로필렌은 예컨대 제1 산화 존에서 분자 산소에 대해 과량(몰 기준)으로 사용될 수도 있다. 이 경우, 과량의 프로필렌은 희석가스로서 작용한다.

[0561] 그러나, 프로필렌의 아크릴산으로의 불균질 촉매화된 가스상 부분 산화는 이론적으로 단일 산화 존에서 수행될 수도 있다. 이 경우, 양 반응 단계는 하나의 산화 반응기 (양 반응 단계를 모두 촉진시킬 수 있는 촉매로 충전됨)에서 발생한다. 촉매 충전이 또한 반응 좌표를 따라 산화 존 내에서 연속적으로 또는 비약적으로 변화할 수도 있다는 것은 말할 필요도 없다. 일련으로 연결된 두 산화존의 형태에서 본 발명에 따라 사용된 부분 산화(들)의 일실시태양에서, 제1 산화 존에서 부산물로서 형성되고 제1 산화 존을 이탈하는 생성 가스 혼합물에 존재하는 탄소 산화물 및 수증기는, 필요한 경우 제2 산화 존으로 이송되기 전에 생성 가스 혼합물로부터 자연히 부분적으로 또는 완전히 분리-제거될 수 있다. 본 발명에 있어서, 그러한 분리를 요구하지 않는 작업 모드가 바람직하다.

[0562] 부분 산화(들) 및(또는) 암모산화(들)에 요구되는 분자 산소의 가능한 원료(이는 가스 혼합물 1 또는 1'과 혼합된 후 후자는 부분 존으로 공급됨)로는 순수한 분자 산소 및 불활성 가스(예컨대, CO<sub>2</sub>, CO, 노블 가스, N<sub>2</sub> 및(또는) 포화 탄화수소)로 희석된 분자산소 모두가 포함된다.

[0563] 공기는 바람직하게는 분자 산소 요구의 적어도 일부분을 커버하기 위해 산소 원으로 사용된다.

[0564] 본 발명의 방법에서 저온의 공기를 고온의 가스 혼합물 1 또는 1'에 도입하는 것은 가스 혼합물 1 또는 1'의 직접 냉각을 초래할 수 있다.

[0565] 아크릴레인 및(또는) 아크릴산의 제조의 경우에 본 발명에 따라 사용된 부분 존을 이탈하는 생성 가스 혼합물은

일반적으로 목적 생성물 아크릴레이인 또는 아크릴산 또는 아크릴레이인과 아크릴산의 혼합물, 미반응 분자 산소, 프로판, 미반응 프로필렌, 분자 질소, 부산물로 형성되고(되거나) 희석가스로 사용된 수증기, 부산물로서 형성되고(되거나) 희석가스로 사용된 탄소 산화물, 또는 소량의 기타 저급 알데히드, 저급 알칸 카르복실산(예컨대, 아세트산, 포름산 및 프로피온산) 및 말레산 무수물, 벤즈알데히드, 방향족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 무수물(예컨대, 프탈산 무수물 및 벤조산), 가능하게는  $C_4$ -탄화수소(예컨대, 1-부텐 및 가능하게는 기타 부텐)과 같은 추가의 탄화수소, 및 기타 불활성 희석 가스를 포함한다.

[0566] 목적 생성물은 그자체로서 공지된 방식으로 생성 가스 혼합물로부터 분리-제거될 수 있다(예컨대, 아크릴산의 부분 응축에 의해, 또는 고비점 소수성 유기 용매 또는 물에서 아크릴산의 흡수에 의해, 또는 물 또는 저급 카르복실산 수용액에서 아크릴레이인의 흡수 및 이후의 흡수물의 워크업; 다르게는, 생성 가스 혼합물도 또한 분획 응축될 수 있다; 예컨대, EP-A 117146, DE-A 4308087, DE-A 4335172, DE-A 4436243, DE-A 19 924 532 및 DE-A 19 924 533 참조). 아크릴산은 또한 EP-A 982287, EP-A 982289, DE-A 19924532, DE-A 10115277, DE-A 19606877, DE-A 19740252, DE-A 19627847, DE-A 10053086 및 EP-A 982288에 기재된 바와 같이 분리-제거될 수도 있다.

[0567] 미반응 프로필렌 및(또는) 아크릴레이인은 필요한 경우 마찬가지로 분리-제거되어 부분 존에 재순환된다.

[0568] 분리는 바람직하게는 WO/0196271의 도 7에서와 같이 수행된다. 그렇지 않으면, 목적 생성물이 분리-제거된 후 잔류하는 잔류 가스에서 아크릴산 및 아크릴레이인이 아닌 상당한 성분, 사용된 미정제 프로판 및 사용된 탈수소/옥시탈수소화 촉매가 각각 별도로 분리되고(되거나) 본 발명의 방법의 제1 단계에 대한 공급물에 프로판 및 재순환 가스(재순환 흐름)와 함께 재순환될 수도 있다. 그러나, 미반응 프로판은 물론 미반응 프로필렌(공급물 순환 흐름으로서)와의 혼합물에서 이 공급물 흐름에 재순환될 수도 있다. 따라서, 본 발명의 방법의 연속적 실시태양에서, 프로판은 연속적으로 아크릴산 및(또는) 아크릴레이인으로 전환된다.

[0569] 프로판 및 프로펜은, 상기한 바와 같이, 목적 생성물이 분리-제거된 후 잔류하는 잔류 가스(일반적으로  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , 노불 가스 및 기타 저급 알데히드, 저급 알칸 카르복실산(예컨대, 아세트산, 포름산 및 프로피온산) 및 말레산 무수물, 벤즈알데히드, 방향족 카르복실산 및 방향족 카르복실산 무수물(예컨대, 프탈산 무수물 및 벤조산) 및 탄화수소, 예컨대,  $C_4$ -탄화수소(예컨대, 1-부텐 및 가능하게는 기타 부텐))로부터 고비점 소수성 유기용매에서의 흡수 후 이후의 탈착 및(또는) 스트리핑(그리고 흡수 매질의 재사용)에 의해 분리-제거될 수 있다. 분리는 추가의 가능한 방식에는 흡착, 정류, 멤브레인 방법 및 부분 응축이 있다. 상기한 분리 방법은 바람직하게는 초대기압에서 수행된다.

[0570] 산소 또는 산소-함유 화합물에 민감성이 탈수소화 촉매가 사용될 때, 이들 산소 화합물은 재활용 가스가 본 발명의 방법의 제1 단계에 대한 공급물에 재순환되기 전에 재순환 가스로부터 분리-제거된다. 그러한 산소의 제거는 또한 탈수소화 단계에서 프로판의 완전산화를 방지하기 위해서도 유용할 수 있다.

[0571] DE-A 19 937 107의 탈수소화 촉매는 산소 화합물에 민감성이 아니다(특히 첫번째 DE 문헌의 실시예 1 내지 4에 기재된 것들).

[0572] 분리를 수행하는 또다른 가능한 방법은, 상기한 바와 마찬가지로, 분획 압력 증류를 저온에서 수행하는 것이 바람직하다. 사용된 압력은 예컨대, 10 내지 100 bar일 수 있다. 정류 컬럼으로서, 랜덤 패킹으로 패킹된 컬럼, 배열된 패킹을 함유하는 트레이 컬럼(들)을 사용하는 것이 가능하다. 적합한 트레이 컬럼은 이중-흐름 트레이, 베를 캡 트레이 또는 벨브 트레이를 가지는 컬럼이다. 환류 비는, 예컨대 1 내지 10일 수 있다. 분리를 수행하는 기타 가능한 방식에는, 예컨대, 압력 추출, 압력 스윙 흡착, 압력 세척, 부분 응축 및 압력 추출이 있다.

[0573] 본 발명에 있어서, 예컨대 본 발명의 제1 단계 후에 제2 성분(예컨대  $C_4$ -탄화수소(예컨대 1-부텐, n-부탄, 이소부탄 및 가능하게는 기타 부텐))이 제거될 때 또는 간섭하는  $C_4$ -탄화수소가 축적되지 않을 때(예컨대 그들이 부분 존에서 적합한 촉매 위에서 연소될 때), 물론 잔류 가스의 총량이 본 발명의 방법의 제1 단계에 대한 공급물에 재순환되는 것이(재순환 흐름으로서) 또한 가능하다. 이 경우, 프로판, 프로필렌 및 분자 산소가 아닌 가스 성분에 대한 배출은 가스 혼합물 1 및 가스 혼합물 1' 사이에만 있을 수 있다.

[0574] 추가의 배출이 목적 생성물이 분리-제거된 후에 제공될 수 있다는 것은 말할 필요도 없다. 프로판 탈수소화에 재순환된 재순환 가스가 일산화탄소를 포함하는 경우, 이는 새로운 미정제 프로판이 첨가되기 전에,  $CO_2$ 로의 촉

매 연소화될 수 있다. 방출된 반응 열은 탈수소화 온도까지 가열하기 위해 사용될 수 있다.

[0575] 테일가스에 존재하는 CO의  $\text{CO}_2$ 로의 촉매 후-연소화는 또한, 탄소 산화물이 테일 가스가 프로판의 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화에 대한 재순환 가스로 재순환하기 전에, 테일가스로부터 분리-제거되어야 할 때,  $\text{CO}_2$ 는 비교적 간단히 (예컨대, 염기성 액체로 세척함으로써) 분리-제거할 수 있으므로 또한 권장할만 할 수 있다. 그러한 CO의 촉매 후-연소화는 또한 탈수소화 존, 예컨대 상기 탈수소화 촉매 (e.g. DE-A 19937107의 것들, 특히 첫번째 DE 문헌 중 Ex. 1 내지 4에 기재된 것들)에 의해 수행될 수 있다.

[0576] 자연스럽게, 프로판의 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화에서 변하지 않은 테일가스의 일부를 재순환시키는 것, 단지 잔여 부분으로부터 프로판 및 프로필렌의 혼합물을 분리-제거하는 것, 및 마찬가지로 이것을 프로판의 탈수소화 및(또는) 옥시탈수소화 및(또는) 부분 존(들)에 재순환시키는 것도 가능하다. 후자의 경우에, 테일 가스의 잔여 부분은 바람직하게는 가스 혼합물 1 또는 가스 혼합물 1'과 결합된다.

[0577] 테일가스의 분획 종류는, 예컨대, 프로필렌의 비등점보다 낮은 비등점을 가진 거의 모든 성분이 정류 컬럼의 오르는 스트리밍 구간에서 분리-제거되고 컬럼의 상부에서 제거되도록 수행될 수 있다. 이들 성분은 최초로 미반응 산소, 탄소 산화물 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) 및 에틸렌, 메탄 및  $\text{N}_2$ 이다. 바닥에서, 예컨대, 고비점  $\text{C}_4$ -탄화수소가 분리-제거될 수 있다.

[0578] 프로판의 불균질 촉매화된 옥시탈수소화가 본 발명의 방법의 제1 단계로서 사용되는 경우, 문자 질소가 DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 및 DE-A 19837518에 따라 분리-제거될 때마다 제2 성분도 분리-제거될 수 있다.

### 실시예

[0579] 프로필렌 및 프로판을 포함하는 다양한 가스 혼합물 2을 사용하여 일련의 연결된 2개의 고정식 베드 반응기에서의 불균질 촉매화된 프로필렌의 가스상 부분 산화

[0580] A) 일반 방법 조건의 기술

[0581] 1. 프로필렌에서 아크릴레인까지의 부분 산화 단계를 위한 제1 고정식 베드 반응기

[0582] 사용된 열전도 매질: 55중량%의 칼륨 니트레이트, 40중량%의 나트륨 니트라이트 및 7중량%의 나트륨 니트레이트로 이루어진 염 용융물

[0583] 촉매튜브의 치수: 4200 mm 총 길이, 26 mm 내경, 30 mm 외경, 2 mm 벽 뚜께.

[0584] 반응기: 스테인레스 트릴의 이중벽 실린더를 포함 (실린더형 외측 컨테이너에 의해 둘러싸인 실린더형 가이드 튜브). 벽 두께는 모든 곳에서 2 내지 5 mm.

[0585] 외측 실린더의 내경은 168 mm. 가이드 튜브의 내경은 약 60 mm.

[0586] 이중벽 실린더는 상부 및 바닥에서 각각 덮개 및 바닥에 의해 밀폐되었다.

[0587] 촉매 튜브를 그의 상부 및 하부 말단이 각각 상기 덮개 및 바닥을 통해 각 경우에 250 mm 정도 돌출되도록 (그리고 덮개 및 바닥으로 밀봉됨) 실린더형 컨테이너에 위치시켰다.

[0588] 열전도 매질을 상기 실린더형 컨테이너에 넣었다. 실린더형 컨테이너 안의 전체 촉매 튜브 길이 (3700 mm)에 걸쳐 촉매 튜브의 외측 벽에서 열적 경계 조건을 매우 균일하게 하기 위해, 열전도 매질을 실린더형 컨테이너로 질소를 벌브시킴으로써 순환시켰다.

[0589] 상기 열전도 매질은 실린더형 가이드 튜브에 질소의 상승 기류로써 바닥으로부터 위쪽으로 이동한 후, 실린더형 가이드 튜브 및 실린더형 외측 컨테이너 사이의 중간 공간에서 다시 아래쪽으로 흘렀다 (유사하게는 프로펠러 펌프와 같은 펌프에 의해 양호하게 순환될 수도 있음). 열전도 매질의 온도를 외측 벽에 가해진 전기적 가열에 의해 원하는 수준으로 조절할 수 있었다. 다르게는, 공기에 의해 냉각하였다.

[0590] 반응기로의 공급물: 반응기 위에서 볼때, 염 용융물 및 반응 가스 혼합물 (각 가스 혼합물 2)를 대향류에서 이송하였다. 반응 가스 혼합물을 상부로부터 반응기에 넣었다. 각 경우에, 반응 튜브에 넣을 때 250 °C의 온도를 가졌다.

[0591] 염 용융물을 온도  $T^{\text{in}}$ 에서 바닥에서 실린더형 가이드 튜브에 넣고, 온도  $T^{\text{out}}$ 에서 상부에서 실린더형 가이드 튜브

에서 이탈시켰다.  $T^{in}$ 과  $T^{out}$  사이의 차이는 약 2 °C였다.

[0592]  $T^{mean} = (T^{in} + T^{out})/2$ .

[0593] 촉매 투브 충전물(상부에서 아래방향으로):

[0594] 구간 A: 50 cm 길이

[0595] 7 mm × 7 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경)형상을 가진 스테아타이트 고리의 프리베드.

[0596] 구간 B: 100 cm 길이

[0597] 구간 C로부터의 70 중량%의 전체-활성 촉매 및 30 중량%의 스테아타이트 고리 (5 mm × 3 mm × 2 mm (외경 × 길이 × 내경)의 형상)의 균일한 혼합물로 이루어진 촉매 투브 충전물.

[0598] 구간 C: 170 cm 길이

[0599] DE-A 10046957의 실시예 1에 기재된 고리-형상 (5 mm × 3 mm × 2 mm = 외경 × 길이 × 내경)의 전체-활성 촉매로 이루어진 촉매 충전물

[0600] 구간 D: 50 cm 길이

[0601] 7 mm × 7 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경) 형상을 가진 스테아타이트 고리의 후-베드

[0602] 반응기를 한 반응 가스 출발 혼합물의 흐름: 가스 혼합물 2의 모든 경우에 3860 g/h.

[0603] 촉매 충전물 위에서의 프로필렌의 공간 속도: 100 표준 리터/L · h.

[0604] 2. 중간 냉각 및 산소의 중간 도입의 기재

[0605] 제1 고정식 베드 반응기를 이탈하는 생성물 가스 혼합물은 중간 냉각 (간접 공냉식)을 위해, 6 mm의 직경을 가지는 스테아타이트 구의 불활성 베드로 그 중앙쪽 200 mm가 충전되고 제1 고정식 베드 반응기의 촉매 투브에 플랜지로 직접 연결된 연결 투브 (길이 = 400 mm, 내경 = 26 mm, 벽 두께 = 2 mm, 재료 = 스테인레스 스틸)를 통해 통과시켰다.

[0606] 모든 경우에, 가스 혼합물은 310 °C 초과의 온도에서 연결 투브로 진입하였고, 약 140 °C의 온도에서 이탈하였다. 이후에 산소원으로서 압축 공기 290 표준 리터/h를 가스 혼합물과 혼합하였다.

[0607] 얻어진 공급물 가스 혼합물을 220 °C의 온도에서 아크릴레인의 아크릴산으로의 부분 산화 단계를 위해 고정식 베드 반응기로 공급하였다.

[0608] 3. 아크릴산으로의 부분 산화 단계를 위한 제2 고정식 베드 반응기

[0609] 제1 단계 용의 것과 동일한 구조를 갖는 고정식 베드 반응기를 사용하였다. 반응기 위에서 볼 때, 염 용융물과 반응 가스 혼합물을 병류에서 이송하였다. 염 용융물 및 반응 가스 혼합물을 바닥에서 넣었다.

[0610] 상기 촉매 투브 충전물 (바닥으로부터 위쪽 방향)은 다음과 같다:

[0611] 구간 A: 20 cm 길이

[0612] 7 mm × 7 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경)의 형상을 가지는 스테아타이트 고리의 프리베드.

[0613] 구간 B: 100 cm 길이

[0614] 구간 C로부터의 70 중량%의 코팅된 촉매 및 30 중량%의 스테아타이트 고리 (7 mm × 3 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경)의 형상)의 균일한 혼합물로 이루어진 촉매 충전물.

[0615] 구간 C: 200 cm 길이

[0616] DE-A 10046928의 제조 실시예 5에 기재된 고리-형상 (7 mm × 3 mm × 4 mm = 외경 × 길이 × 내경)의 코팅된 촉매로 이루어진 촉매 충전물

[0617] 구간 D: 50 cm 길이

[0618] 7 mm × 7 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경) 형상을 가진 스테아타이트 고리의 후-베드

- [0619] 모든 경우에 명목상 4240 g/h의 공급물 가스 혼합물을 제2 반응기를 통해 통과시켰다.  $T^{\text{mean}}$  는 제1 고정식 베드 반응기에서와 같이 정의된다.
- [0620] 이후의 모든 실시예에서, 제1 반응기에서의 프로필렌 전환율을 97.7 몰%로 설정하였고, 제2 반응기에서의 아크릴레인 전환율을 99.3 몰%로 설정하였다.
- [0621] 가스 혼합물 2의 조성의 함수에 따라 요구되는  $T^{\text{mean}}$ , 양쪽 반응기 모두에 걸쳐 반응한 프로필렌에 기초하여 가스 혼합물 2의 조성의 함수에 따라 이루어진 아크릴산의 수율  $A^{\text{AA}}$  (몰%), 및 탄소 산화물 형성 선택성  $S^{\text{COx}}$  (몰%)은 각 실시예에서 다음 값을 나타내었다.
- [0622] B) 실시예 1
- [0623] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:
- [0624] 6.18부피%의 프로필렌,
- [0625] 33.1부피%의 프로판,
- [0626] 12.3부피%의 산소,
- [0627] 0.15부피%의  $\text{CO}_x$ ,
- [0628] 46.7부피%의  $\text{N}_2$  및
- [0629] 1.63부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ .
- [0630]  $A^{\text{AA}} = 86.1$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 1st 반응기 = 316 °C.
- [0631]  $S^{\text{COx}} = 9.2$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 2nd 반응기 = 274 °C.
- [0632] C) 실시예 2
- [0633] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:
- [0634] 6.04부피%의 프로필렌,
- [0635] 42.3부피%의 프로판,
- [0636] 10.4부피%의 산소,
- [0637] 0.15부피%의  $\text{CO}_x$ ,
- [0638] 39.5부피%의  $\text{N}_2$  및
- [0639] 1.60부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ .
- [0640]  $A^{\text{AA}} = 85.2$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 1st 반응기 = 322 °C.
- [0641]  $S^{\text{COx}} = 9.9$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 2nd 반응기 = 278 °C.
- [0642] D) 실시예 3
- [0643] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:
- [0644] 0.20부피%의 에탄,
- [0645] 6.14부피%의 프로필렌,
- [0646] 33.0부피%의 프로판,
- [0647] 12.2부피%의 산소,
- [0648] 0.16부피%의  $\text{CO}_x$ ,

[0649] 46.6부피%의  $N_2$  및

[0650] 1.65부피%의  $H_2O$ .

[0651]  $A^{AA} = 86.1$  몰%  $T^{mean}$ , 1st 반응기 =  $316^{\circ}C$ .

[0652]  $S^{CO_x} = 9.2$  몰%  $T^{mean}$ , 2nd 반응기 =  $274^{\circ}C$ .

[0653] E) 실시예 4

[0654] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:

[0655] 0.22부피%의 에틸렌,

[0656] 6.13부피%의 프로필렌,

[0657] 33.0부피%의 프로판,

[0658] 12.2부피%의 산소,

[0659] 0.16부피%의  $CO_x$ ,

[0660] 46.6부피%의  $N_2$  및

[0661] 1.64부피%의  $H_2O$ .

[0662]  $A^{AA} = 86.1$  몰%  $T^{mean}$ , 1st 반응기 =  $316^{\circ}C$ .

[0663]  $S^{CO_x} = 9.2$  몰%  $T^{mean}$ , 2nd 반응기 =  $274^{\circ}C$ .

[0664] F) 실시예 5

[0665] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같았다:

[0666] 0.20부피%의 n-부탄

[0667] 6.14부피%의 프로필렌,

[0668] 33.0부피%의 프로판,

[0669] 12.2부피%의 산소,

[0670] 0.16부피%의  $CO_x$ ,

[0671] 46.6부피%의  $N_2$  및

[0672] 1.65부피%의  $H_2O$ .

[0673]  $A^{AA} = 85.2$  몰%  $T^{mean}$ , 1st 반응기 =  $316.5^{\circ}C$ .

[0674]  $S^{CO_x} = 9.9$  몰%  $T^{mean}$ , 2nd 반응기 =  $274^{\circ}C$ .

[0675] G) 실시예 6

[0676] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같았다:

[0677] 2.02부피%의 n-부탄,

[0678] 5.98부피%의 프로필렌,

[0679] 32.4부피%의 프로판,

[0680] 12.0부피%의 산소,

- [0681] 0.16부피%의  $\text{CO}_x$ ,
- [0682] 45.8부피%의  $\text{N}_2$  및
- [0683] 1.64부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ .
- [0684] 원하는 프로필렌 전환율을 촉매가 견딜 수 있는 한계안에서  $T^{\text{mean}}$ 을 증가시킴으로써 이미 유지할 수 없었다.
- [0685] H) 실시예 7
- [0686] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같았다:
- [0687] 0.05부피%의 1-부텐,
- [0688] 6.16부피%의 프로필렌,
- [0689] 33.0부피%의 프로판,
- [0690] 12.3부피%의 산소,
- [0691] 0.16부피%의  $\text{CO}_x$ ,
- [0692] 46.7부피%의  $\text{N}_2$  및
- [0693] 1.70부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ .
- [0694]  $A^{\text{AA}} = 85.1$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 1st 반응기 = 318 °C.
- [0695]  $S^{\text{CO}_x} = 10$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 2nd 반응기 = 281 °C.
- [0696] I) 실시예 8
- [0697] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:
- [0698] 0.09부피%의 1-부텐,
- [0699] 6.16부피%의 프로필렌,
- [0700] 32.9부피%의 프로판,
- [0701] 12.3부피%의 산소,
- [0702] 0.15부피%의  $\text{CO}_x$ ,
- [0703] 46.8부피%의  $\text{N}_2$  및
- [0704] 1.68부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ .
- [0705]  $A^{\text{AA}} = 85.0$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 1st 반응기 = 320 °C.
- [0706]  $S^{\text{CO}_x} = 10.2$  몰%  $T^{\text{mean}}$ , 2nd 반응기 = 287 °C.
- [0707] J) 실시예 9
- [0708] 가스 혼합물 2의 조성물은 다음과 같다:
- [0709] 0.20부피%의 1-부텐,
- [0710] 6.19부피%의 프로필렌,
- [0711] 32.7부피%의 프로판,
- [0712] 12.3부피%의 산소,

- [0713] 0.18부피%의 CO<sub>x</sub>,
- [0714] 46.7부피%의 N<sub>2</sub> 및
- [0715] 1.71부피%의 H<sub>2</sub>O.
- [0716] 원하는 프로필렌 전환율을 촉매가 견딜 수 있는 한계안에서 T<sup>mean</sup>을 증가시킴으로써 이미 유지할 수 없었다.