(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07C 51/25 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년06월15일
(11) 등록번호 10-0590135
(24) 등록일자 2006년06월08일

(21) 출원번호 10-2001-7011429
(22) 출원일자 2001년09월08일
번역문 제출일자 2001년09월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/001629
국제출원일자 2000년02월28일
(65) 공개번호 10-2001-0102540
(43) 공개일자 2001년11월15일
(87) 국제공개번호 WO 2000/53557
국제공개일자 2000년09월14일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 미국,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장

19910506.5	1999년03월10일	독일(DE)
19910508.1	1999년03월10일	독일(DE)
19927624.2	1999년06월17일	독일(DE)
19948241.1	1999년10월07일	독일(DE)
19948248.9	1999년10월07일	독일(DE)
19948523.2	1999년10월08일	독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 운베리히트,시히네
독일데-68169만하임가르텐펠트스트라쎄23

아르놀트,하이코

독일데-68159만하임아2.8

텐텐,안드레아스
독일데-67487마이캄머쉴러스트라쎄4

함몬,울리히
독일데-68165만하임니츠쉐스트라쎄30

노이만,한스-페터
독일데-67067루드빅샤펜미텔스트라쎄12

하르트,클라우스
독일데-67317알트라이닌겐스타렌베크6

(74) 대리인 주성민
김영

심사관 : 문선흡

(54) 프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법

요약

본 발명은, 증가된 프로펜 부하량을 가진 초기의 반응 기체 혼합물을 첫번째 반응 단계 동안에 첫번째 고정층 촉매 위에서 산화시키고, 첫번째 반응 단계의 생성물이고 아크롤레인을 함유하는 기체의 혼합물을 증가된 아크롤레인 부하량 하에서 두번째 반응 단계 동안에 두번째 고정층 촉매 위에서 연속하여 산화시키는 것을 포함하는 방법으로, 촉매 성형체가 상기 양쪽 반응 단계에서 환상 기하형태를 포함하고 있는 것인, 프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법에 관한 것이다.

색인어

고정층 촉매, 환상 기하형태, 프로펜, 아크릴산, 촉매적 기체상 산화

명세서

본 발명은, 승온의 첫번째 반응 단계에서, 프로펜, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 프로펜을 1 이상의 O_2:C_3H_6 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 1을, 활성 물질이 몰리브덴 및(또는) 텅스텐 및 비스무트, 텔루륨, 안티몬, 주석 및(또는) 구리를 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 첫번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시 프로펜 전환율이 ≥90 몰%이고 아크롤레인 형성 및 아크릴산 부산물 형성의 연관된 선택성이 ≥90 몰%인 방식으로 먼저 통과시키고, 필요하다면 첫번째 반응 단계에서 나오는 생성물 기체 혼합물의 온도를 직접 및(또는) 간접 냉각에 의해 저하시키고, 필요하다면 분자 산소 및(또는) 불활성 기체를 생성물 기체 혼합물에 첨가하며,

이어서, 승온의 두번째 반응 단계에서, 아크롤레인, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 아크롤레인을 0.5 이상의 O_2:C_3H_4O 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 2로서의 상기 생성물 기체 혼합물을, 활성 물질이 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 두번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시의 아크롤레인 전환율이 ≥ 90 몰% 이고 양쪽 반응 단계에서 균형을 이룬 아크릴산 형성의 선택성이 전환된 프로펜을 기준으로 하여 ≥80 몰%인 방식으로 통과시키는 것을 포함하는, 프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법에 관한 것이다.

프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화를 위해 상기 언급된 방법은 일반적으로 공지되어 있다 (참조, 예를들어 DE-A 3002829). 특히, 2개의 반응 단계들은 그 자체로 공지되어 있다 (참조, 예를들어 EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 및 DE-A 19855913).

아크릴산은 그 자체로서 또는 예를들어 접착제로서 적절한 중합체를 제조하기 위해 알킬 에스테르와 함께 사용되는 중요한 단량체이다.

프로펜을 아크릴산으로 산화시키는 모든 2-단계 고정층 기체상 산화 방법의 목적은, 원칙적으로, 아크릴산의 매우 높은 공간-시간 수율 (STY_{AA})을 달성하는데 있다 (연속 절차에서, 이것은 시간 및 사용된 촉매 층의 총 부피당 생성되는 아크릴산의 총량 (리터)이다).

따라서, 2개의 고정된 촉매 층을 통해 2 개의 반응 기체 출발 혼합물 1, 2가 1회 통과하는 동안에 발생하는 프로펜 및 아크롤레인 전환과 양쪽 반응 단계에서 균형을 이룬 연관된 아크릴산 형성의 선택성 (전환된 프로펜을 기준으로 함)에 상당한 해를 끼치지 않으면서, 한편으로, 매우 높은 부하량의 프로펜 (촉매 층 1의 1 리터를 통해 시간당 반응 기체 출발 혼합물 1의 성분으로서 통과되는, 리터 (S.T.P.)로서의 프로펜의 양 (= ℓ(S.T.P.), 표준 온도 및 압력 조건, 다시말해서 25 ℃ 및 1 바아에서 상응하는 양의 프로펜이 차지하는 부피 (리터))을 의미하는 것으로 이해됨)을 첫번째 고정된 촉매 층에서 사용하고, 다른 한편으로 매우 높은 부하량의 아크롤레인 (촉매 층 2의 1 리터를 통해 시간당 반응 기체 출발 혼합물 2의 성분으로서 통과되는, 리터 (S.T.P.)로서의 아크롤레인의 양 (= ℓ(S.T.P.), 표준 온도 및 압력 조건, 다시말해서 25 ℃ 및 1 바아에서 상응하는 양의 아크롤레인이 차지하는 부피 (리터))을 의미하는 것으로 이해됨)을 두번째 고정된 촉매 층에서 사용하여, 아크릴산으로의 프로펜의 2-단계 고정층 기체상 산화를 수행하는데 일반적인 관심이 쏠린다.

상기 언급된 방법을 실현하는 것은, 한편으로는, 프로펜의 아크롤레인으로의 고정층 기체상 산화 및 아크롤레인의 아크릴산으로의 고정층 기체상 산화 양쪽 모두가 고 발열성이라는 사실과, 다른 한편으로는 여러 가능한 동시 및 연속 반응이 수반된다는 사실에 의해 불리한 영향을 받는다.

원칙적으로, 촉매적 활성 물질로서 적절한 다금속 산화물을 상기 기재된 프로펜의 아크릴산으로의 고정층 기체상 산화에서 분말 형태로 사용할 수 있다. 그러나, 통상, 활성 물질 분말은 불량한 가스 투과성으로 인해 공업적 사용을 위해서는 부적절하기 때문에, 사용되기 전에 특정한 촉매 기하형태로 성형된다.

본 발명의 목적은, 고정된 촉매 층에서 높은 부하량의 출발 물질 및 출발 물질의 소정의 전환율을 사용하여, 고정된 촉매 층을 통한 1회 통과에서 목적하는 화합물인 아크릴산의 매우 높은 선택성이 얻어지도록, 상기 기재된 촉매적 고정층 기체상 산화의 2개의 고정된 촉매 층에서 사용되는 촉매 성형물의 기하형태를 선택하는데 있다.

하기 선행 기술이 기초로 사용될 수 있다.

프로펜의 아크롤레인으로의 촉매적 고정층 기체상 산화 또는 아크롤레인의 아크릴산으로의 촉매적 고정층 기체상 산화를 위한 종래의 방법에서는, 질소가 불활성 희석 기체의 주 성분으로서 사용되고, 또한 반응 대역에 존재하고 이 반응 대역을 따라 균질한, 다시말해서 고정된 촉매층 위에서 화학적으로 균일한 조성을 갖는 고정층 촉매가 사용되고, 반응 대역의 온도를 반응 대역 위에서 일정한 값으로 유지시키며 (여기에서, 반응 대역의 온도란 화학 반응의 부재시에 방법을 수행할 때 반응 대역에 존재하는 고정된 촉매층의 온도를 의미하는 것으로 이해되며; 만일 이 온도가 반응 대역에서 일정하지 않다면, 이 경우에 반응 대역의 온도란 반응 대역을 따른 촉매 층의 온도의 수 평균을 의미하는 것이다), 이 방법은 고정된 촉매층의 적용가능한 프로펜 또는 아크롤레인 부하량을 상당히 낮은 값으로 제한한다.

따라서, 고정된 촉매층에서 사용되는 프로펜 부하량은 통상 ≤ 155 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/촉매층의 ℓ·h (참조, 예를들어 EP-A 15565 (최대 프로펜 부하량 = 120 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h), DE-C 2830765 (최대 프로펜 부하량 = 94.5 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h), EP-A 804465 (최대 프로펜 부하량 = 128 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h), EP-B 279374 (최대 프로펜 부하량 = 112 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h), DE-C 2513405 (최대 프로펜 부하량 = 110 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h), DE-A 3300044 (최대 프로펜 부하량 = 112 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h) 및 EP-A 575897 (최대 프로펜 부하량 = 120 ℓ (S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h)이다.

또한, DE-C 3338380의 필수적으로 모든 실시예에서, 최대 프로펜 부하량은 126 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h이고; 이 공보의 단지 실시예 3에서 162 ℓ(S.T.P.)/ℓ·h의 프로펜 부하량이 실현되며, 사용되는 촉매 성형물은 오로지 활성 물질로 구성되고 7mm 길이 및 5 mm 직경을 갖는 고형 원통형이다.

EP-B 450596은, 다른 종래의 절차에서 구조화된 촉매 층을 사용하고, 이 촉매층에서 202.5 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h의 프로펜 부하량을 사용하는 것을 개시하고 있다. 사용되는 촉매 성형물은 구형의 코팅된 촉매이다.

EP-A 293224는, 유사하게, 분자 질소를 완전히 갖지 않는 불활성 희석 기체가 사용되는, 160 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h 이상의 프로펜 부하량을 개시하고 있다. 사용되는 촉매 기하형태는 언급되어 있지 않다.

EP-A 253409 및 관련된 균등 특허인 EP-A 257565는, 분자 질소에 비해 더욱 높은 몰 열 용량을 가진 불활성 희석 기체가 사용될 때, 반응 기체 출발 혼합물중의 프로펜 비율이 증가될 수 있음을 개시하고 있다. 그럼에도 불구하고, 상기 언급된 2개의 공보에서, 촉매 층의 최대 실현되는 프로펜 부하량은 140 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h이다. 상기 2개의 공보중의 어느 것도, 사용되는 촉매 기하형태에 관한 정보를 제공하지 않는다.

프로펜의 아크롤레인으로의 촉매적 고정층 기체상 산화를 위한 종래의 방법에 상응하는 방식에서, 아크롤레인의 아크릴산으로의 촉매적 고정층 기체상 산화를 위한 종래의 방법은 통상 고정된 촉매 층의 아크롤레인 부하량을 ≤150 ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/촉매 ℓ·h로 제한한다 (참조, 예를들어 EP-B 700893; 사용되는 촉매 성형물은 구형의 코팅된 촉매이다).

2개의 산화 단계가 각각의 고정층 촉매의 높은 프로펜 부하량 및 높은 아크롤레인 부하량을 사용하여 수행되는, 프로펜의 아크릴산으로의 2-단계 기체상 산화 방법은 선행 기술에 실제로 알려져 있지 않다.

그중에서 예외는 상기 인용된 EP-A 253409 및 관련된 균등한 특허인 EP-A 257565이다. 다른 예외는 상기 인용된 EP-A 293224이며, 여기에서는 아크롤레인 산화 단계에서 구형의 코팅된 촉매가 사용된다.

2개의 관련된 산화 단계에서 사용되는 촉매 성형물에 대해 환상의 기하형태를 사용하는 기본적인 가능성이 선행 기술로부터 알려져 있다.

예를들면, DE-A 3113179에서, "매우 작은 압력 강하"의 관점으로부터 고리 기하형태가 발열 고정층 기체상 산화를 위해 매우 일반적인 것으로 제안된다. 그러나, 이 공보는 생성물 형성의 선택성에 대해 미치는 기하형태의 영향이 반응마다 서로 상이할 수도 있음을 지적하고 있다.

그와는 달리, 프로펜 및(또는) 아크롤레인의 촉매적 기체상 산화를 위한 고리 기하형태를 가진 촉매 성형물이 예를들어 EP-A 575897, DE-A 19855913 및 EP-A 700893에 개시되어 있다. 그러나, 모든 경우에, 고리 기하형태를 가진 촉매 성형물의 사용은 출발 물질의 낮은 부하량으로 제한되었다.

따라서, 본 발명은, 승온의 첫번째 반응 단계에서, 프로펜, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 프로펜을 1 이상의 O_2:C_3H_6 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 1을, 활성 물질이 몰리브덴 및(또는) 텅스텐 및 비스무트, 텔루륨, 안티몬, 주석 및(또는) 구리를 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 첫번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시 프로펜 전환율이 ≥90 몰%이고 아크롤레인 형성 및 아크릴산 부산물 형성의 연관된 선택성이 ≥90 몰%인 방식으로 먼저 통과시키고, 필요하다면 첫번째 반응 단계에서 나오는 생성물 기체 혼합물의 온도를 직접 및(또는) 간접 냉각에 의해 저하시키고, 필요하다면 분자 산소 및(또는) 불활성 기체를 생성물 기체 혼합물에 첨가하며,

이어서, 승온의 두번째 반응 단계에서, 아크롤레인, 분자 산소 및 하나 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 아크롤레인을 0.5 이상의 O_2:C_3H_4O 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 2로서의 상기 생성물 기체 혼합물을, 활성 물질이 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 두번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시의 아크롤레인 전환율이 ≥ 90 몰% 이고 양쪽 반응 단계에서 균형을 이룬 아크릴산 형성의 선택성이 전환된 프로펜을 기준으로 하여 ≥80 몰%인 방식으로 통과시키는 것을 포함하는, 프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법으로,

a) 반응 기체 출발 혼합물 1에 함유된 프로펜의 첫번째 고정층 촉매에 대한 부하량이 ≥ 160 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/촉매층 ℓ·h이고,

b) 반응 기체 출발 혼합물 2중에 함유된 아크롤레인의 두번째 고정층 촉매에 대한 부하량이 ≥ 140 ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/촉매층 ℓ·h이며,

c) 첫번째 고정층 촉매의 촉매 성형물의 기하형태와 두번째 고정층 촉매의 촉매 성형물의 기하형태가 모두 환상이며, 단

- 고리 외경이 2 내지 11 mm이고,

- 고리 길이가 2 내지 11 mm이며,

- 고리의 벽 두께가 1 내지 5 mm인,

프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법에 관한 것이다.

2개의 고정된 촉매 층의 촉매 성형물을 위하여 본 발명에서 적절한 환상 기하형태는 EP-A 184790, DE-A 3113179, DE-A 3300044 및 EP-A 714700에 기재된 것을 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 양쪽 반응 단계의 환상 촉매 성형물은 비지지된 촉매 (오로지 촉매적 활성 다금속 산화물 물질로만 구성됨), 코팅된 촉매 (환상 지지체가 외면 위에 흡수된 촉매적 활성 다금속 산화물 물질의 코팅층을 갖는다) 또는 지지된 촉매 (환상 지지체가 흡수된 촉매적 활성 다금속 산화물 물질을 함유한다)일 수도 있다.

신규 방법에서, 첫번째 반응 단계에서 환상의 비지지된 촉매가 바람직하게 사용되고, 두번째 반응 단계에서 환상의 코팅된 촉매가 바람직하게 사용된다. 그러나, 2개의 연속 반응 단계들에서 "코팅된 촉매/비지지된 촉매" 또는 "비지지된 촉매/비지지된 촉매" 또는 "코팅된 촉매/코팅된 촉매"의 조합을 사용하는 것도 물론 가능하다.

본 발명에 따르면, 바람직한 코팅된 촉매는 지지체 고리가 2 내지 10 mm (또는 3 내지 6 mm)의 길이, 2 내지 10 mm (또는 4 내지 8 mm)의 외경 및 1 내지 4 mm (또는 1 내지 2 mm)의 벽 두께를 갖는 것이다. 매우 특히 바람직하게는, 지지체 고리가 7 mm × 3 mm × 4 mm (외경 × 길이 × 내경)으로 측정된다. 환상 지지체에 코팅층으로서 적용된 촉매적 활성 산화물 물질의 두께는 매우 일반적으로 10 내지 1000 ㎛, 매우 바람직하게는 50 내지 500 ㎛, 특히 바람직하게는 100 내지 500 ㎛, 매우 특히 바람직하게는 150 내지 250 ㎛이다.

본 발명에서 적절한 코팅된 촉매의 지지체 고리의 바람직한 기하형태에 관한 상기 언급은, 본 발명에서 적절한 지지된 촉매에 대해서도 동일하게 적용된다.

본 발명에서 적절한 비지지된 촉매 고리의 경우에, 내경이 외경의 0.1 내지 0.7 배이고 길이가 외경의 0.5 내지 2배인 것이 특히 적절하다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 비지지된 촉매 고리는 2 내지 10 mm (또는 3 내지 7 mm)의 외경, 1.0 mm 이상의 내경, 1 내지 2 mm (또는 1.5 mm 이하)의 벽 두께 및 2 내지 10 mm (또는 3 내지 6 mm)의 길이를 갖는 것이 유리하다. 본 발명에서 적절한 비지지된 촉매 고리의 경우에, 종종 외경은 4 내지 5 mm이고, 내경은 1.5 내지 2.5 mm이고, 벽 두께는 1.0 내지 1.5 mm이고, 길이는 3 내지 6 mm이다.

이것은, 중공 원통형 형태의 비지지된 촉매가 (각각의 경우에 외경 × 높이 × 내경) 5 mm × 3 mm × 2 mm, 5 mm × 2 mm × 2 mm, 5 mm × 3 mm × 3 mm, 6 mm × 3 mm × 3 mm 또는 7 mm × 3 mm × 4 mm로 측정됨을 의미한다.

신규 방법을 위해 적절한 고정층 촉매 1은 활성 물질이 적어도 하나의 Mo-, Bi- 및 Fe-함유 다금속 산화물인 모든 촉매이다.

이것은, 원칙적으로, DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 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 모든 다금속 산화물이 고정층 촉매 1을 위한 활성 물질로서 사용될 수 있음을 의미한다. 이는 특히 상기 공보중의 일례의 구현양태에 적용되며, 그중에서 EP-A 15565, EP-A 575897,

DE-A 19746210 및 DE-A 19855913의 물질이 특히 바람직하다. 이 명세서 내용에서 특히 가치있는 것은 EP-A 15565의 실시예 1c에 따른 다금속 산화물 활성 물질, 및 상응하는 방식으로 제조되지만 $Mo_{12}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0.0065}K_{0.06}O_x \cdot 10SiO_2$의 조성을 갖는 활성 물질이다.

선택될 수도 있는 본 발명에 따른 적절한 고정층 촉매는, 5 mm ×3 mm ×2 mm (외경 × 길이 × 내경)으로 측정되는 중공 원통형 (고리) 형태의 비지지된 촉매로서 DE-A 19855913으로부터 일련 번호 3으로 예시된 것 (화학양론비: $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0.6}K_{0.08}Si_{1.6}O_x$)과, DE-A 19746210의 실시예 1에 따른 다금속 산화물 II를 포함하는 비지지된 촉매이다. 다른 예는 US-A 4438217의 환상의 비지지된 다금속 산화물 촉매이다. 후자는 특히 중공 원통형이 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 (각각의 경우에, 외경 ×길이 ×내경)의 크기를 가질 때 적용된다.

고정층 촉매 1을 위해 적절한 대다수의 다금속 산화물 활성 물질은 화학식 I로 포괄될 수 있다.

화학식 I

$$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1{}_cX^2{}_dX^3{}_eX^4{}_fO_n$$

상기 식에서,

X^1은 니켈 및(또는) 코발트이고,

X^2는 탈륨, 알칼리 금속 및(또는) 알칼리 토금속이고,

X^3는 아연, 인, 비소, 붕소, 안티몬, 주석, 세륨, 납 및(또는) 텅스텐이고,

X^4는 규소, 알루미늄, 티탄 및(또는) 지르코늄이고,

a는 0.5 내지 5이고,

b는 0.01 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4이고,

c는 0 내지 10, 바람직하게는 3 내지 10이고,

d는 0 내지 2, 바람직하게는 0.02 내지 2이고,

e는 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 5이고,

f는 0 내지 10이고,

n은 화학식 I에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이다.

이들은 그 자체로 공지된 방식 (예를들어, DE-A 4023239)으로 수득될 수 있으며, 본 발명에 따르면 예를들어 고리로 그 자체로 성형되거나 또는 환상의 코팅된 촉매의 형태, 다시말해서 고리로 예비성형되고 활성 물질로 코팅된 불활성 지지체로 사용된다.

원칙적으로, 고정층 촉매 1을 위해 적절한 활성 물질, 특히 화학식 I의 활성 물질은, 그들의 원소 성분의 적절한 원료로부터, 그들의 화학양론비에 상응하는 조성을 가진 매우 긴밀하고 바람직하게는 미세 분할된 건조 배합물을 생성하고, 상기 건조 배합물을 350 내지 650 ℃에서 하소시킴으로써 간단한 방법으로 제조될 수 있다. 하소는 불활성 기체하에서 또는 산화 분위기, 예를들어 공기 (불활성 기체와 산소의 혼합물)하에서, 또는 환원 분위기 (예를들어, 불활성 기체, NH_3, CO 및

(또는) H_2의 혼합물)하에서 수행될 수 있다. 하소 기간은 수 분 내지 수 시간일 수 있으며, 통상 온도에 따라 저하된다. 다금속 산화물 활성 물질 I의 원소 성분의 적절한 원료는 이미 산화물인 화합물 및(또는) 적어도 산소의 존재하에서 가열함으로써 산화물로 전환될 수 있는 화합물이다.

산화물에 추가로, 이러한 유형의 적절한 출발 화합물은 특히 할라이드, 니트레이트, 포르메이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세테이트, 카르보네이트, 아민 착물, 암모늄 염 및(또는) 히드록시드이다 (기체 형태로 완전히 제거되는 화합물을 수득하기 위해, 이후의 하소 동안에 분해되고/되거나 최후에 분해될 수 있는 NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4CHO_2, CH_3COOH, $NH_4CH_3CO_2$ 및(또는) 암모늄 옥살레이트와 같은 화합물을 긴밀한 건조 배합물에 추가로 혼입할 수 있다).

다금속 산화물 물질 I의 제조를 위한 출발 화합물의 균질 혼합을 건조 형태 또는 습윤 형태로 수행할 수 있다. 건조 형태로 수행된다면, 출발 화합물을 미세 분할된 분말의 형태로 적절하게 사용하고, 혼합 및 압축 후에 하소시킨다. 그러나, 균질 혼합을 습윤 형태로 수행하는 것이 바람직하다. 통상, 출발 화합물을 수용액 및(또는) 현탁액의 형태로 서로 혼합한다. 특히, 원소 성분의 용해된 원료만을 출발 물질로 사용할 때 상기 기재된 혼합 방법으로 균질한 건조 배합물이 수득된다. 바람직하게 사용되는 용매는 물이다. 이어서, 수득된 수성 물질을 건조시키고, 건조 공정은 수성 혼합물을 100 내지 150 ℃의 배출 온도에서 분무 건조시킴으로써 바람직하게 수행된다.

신규의 고정층 촉매 1을 위해 적절한 다금속 산화물 물질, 특히 화학식 I의 다금속 산화물 물질을 신규 방법에서 사용하기 전에 환상의 촉매 기하형태로 성형하고, 최종 하소 전 또는 후에 성형을 수행하는 것이 가능하다. 예를들면, 활성 물질의 분말 형태 또는 그의 하소되지 않고/않거나 부분적으로 하소된 전구체 물질로 부터, 원하는 촉매 기하형태를 얻기 위한 압축에 의해 (예를들어, 압출에 의해) 환상의 비지지된 촉매를 제조할 수 있으며, 필요하다면, 보조제, 예를들어 흑연 또는 윤활제 및(또는) 성형 보조제로서의 스테아르산 및 강화제, 예컨대 유리의 미세섬유, 석면, 탄화규소 또는 티탄산칼륨을 첨가할 수도 있다.

분말의 활성 물질 또는 그의 분말의 하소되지 않고/않거나 부분적으로 하소된 전구체 물질의 성형은, 고리로 예비성형된 불활성 촉매 지지체에 적용함으로써 수행될 수 있다. 코팅된 촉매의 제조를 위한 환상 지지체의 코팅은, 일반적으로, DE-A 2909671, EP-A 293859 또는 EP-A 714700에 개시된 바와 같이, 적절한 회전가능한 용기에서 수행된다. 환상 지지체를 코팅하기 위하여, 적용되는 분말 물질 또는 지지체를 습윤처리하고, 적용후에 예를들어 열풍에 의해 다시 건조시킨다. 환상 지지체에 적용되는 분말 물질의 코팅 두께는 10 내지 1000 ㎛, 바람직하게는 50 내지 500 ㎛, 특히 바람직하게는 150 내지 250 ㎛에서 적절하게 선택된다.

적절한 지지체 물질은 통상적인 다공질 또는 비다공질 알루미나, 실리카, 이산화토륨, 이산화지르코늄, 탄화규소 또는 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트이다. 실질적인 표면 조도를 가진 지지체가 바람직하다. 거친 표면을 가진 필수적으로 비다공질의 환상 스테아타이트 지지체가 적절하다. 길이가 2 내지 10 mm이고 외경이 4 내지 10 mm인 환상 원통형을 지지체로서 사용하는 것이 적합하다. 벽 두께는 통상 1 내지 4 mm이다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 환상 지지체는 3 내지 6 mm의 길이, 4 내지 8 mm의 외경 및 1 내지 2 mm의 벽 두께를 갖는다. 본 발명에 따라 특히 적절한 다른 지지체는 7 mm ×3 mm ×4 mm (외경 ×길이 × 내경)을 갖는 고리이다. 물론, 지지체의 표면에 적용되는 촉매적 활성 산화물 물질의 미세도는 원하는 코팅 두께에 좌우된다 (참조, EP-A 714 700).

대안적으로, 성형을 위하여, 적절한 다금속 산화물 물질의 원소 성분의 출발 화합물을 함유하는 용액 및(또는) 현탁액을 환상 지지체에 함침시키고, 건조시키고, 마지막으로 상기 기재된 바와 같이 하소시켜 지지된 촉매를 수득할 수 있다.

고정층 촉매 1을 위하여 본 발명에서 사용되는 유리한 다금속 산화물 활성 물질은 하기 화학식 II의 물질이며, 이것은 부분적인 주위환경과는 상이한 조성으로인해 그들의 부분적 주위환경으로부터 한계가 정해진 3차원 영역을 함유하고, $Y^1{}_{a'}$ $Y^2{}_{b'}$ $O_{x'}$의 화학 조성을 가지며, 최대 직경 (영역의 무게 중심을 통해 영역의 표면 (내면)에 존재하는 2개의 점을 연결하는 가장 긴 거리)이 1 nm 내지 100 ㎛, 종종 10 nm 내지 500 nm 또는 1 ㎛ 내지 50 또는 25 ㎛이다.

화학식 II

$$[Y^1{}_{a'}\ Y^2{}_{b'}\ O_{x'}]_p\ [Y^3{}_{c'}\ Y^4{}_{d'}\ Y^5{}_{e'}\ Y^6{}_{f'}\ Y^7{}_{g'}\ Y^2{}_{h'}\ O_{y'}]_q$$

상기 식에서,

Y^1는 비스무트, 텔루륨, 안티몬, 주석 및(또는) 구리이고,

Y^2는 몰리브덴 및(또는) 텅스텐이고,

Y^3는 알칼리 금속, 탈륨 및(또는) 사마륨이고,

Y^4는 알칼리 토금속, 니켈, 코발트, 구리, 망간, 아연, 주석, 카드뮴 및(또는) 수은이고,

Y^5는 철, 크롬, 세륨 및(또는) 바나듐이고,

Y^6는 인, 비소, 붕소 및(또는) 안티몬이고,

Y^7는 희토류, 티탄, 지르코늄, 니오븀, 탄탈륨, 레늄, 루테늄, 로듐, 은, 금, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄, 납, 토륨 및(또는) 우라늄이고,

a'는 0.01 내지 8이고,

b'는 0.1 내지 30이고,

c'는 0 내지 4이고,

d'는 0 내지 20이고,

e'는 0 내지 20이고,

f'는 0 내지 6이고,

g'는 0 내지 15이고,

h'는 8 내지 16이고,

x' 및 y'는 화학식 II에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이며,

p 및 q는 비율 p/q가 0.1 내지 10이 되는 수이다.

특히 유리한 신규 다금속 산화물 물질 II은 Y^1이 비스무트인 물질이다.

다시 이들 중에서 바람직한 것은 하기 화학식 III의 물질이다.

화학식 III

$$[Bi_{a"}Z^2{}_{b"}O_{x"}]_{p"}[Z^2{}_{12}Z^3{}_{c"}Z^4{}_{d"}Fe_{e"}Z^5{}_{f"}Z^6{}_{g"}Z^7{}_{h"}O_{y"}]_{q"}$$

상기 식에서,

Z^2는 몰리브덴 및(또는) 텅스텐이고,

Z^3는 니켈 및(또는) 코발트이고,

Z^4는 탈륨, 알칼리 금속 및(또는) 알칼리 토금속이고,

Z^5는 인, 비소, 붕소, 안티몬, 주석, 세륨 및(또는) 납이고,

Z^6는 규소, 알루미늄, 티타늄 및(또는) 지르코늄이고,

Z^7는 구리, 은 및(또는) 금이고,

a"는 0.1 내지 1이고,

b"는 0.2 내지 2이고,

c"는 3 내지 10이고,

d"는 0.02 내지 2이고,

e"는 0.01 내지 5, 바람직하게는 0.1 내지 3이고,

f"는 0 내지 5이고,

g"는 0 내지 10이고,

h"는 0 내지 1이고,

x" 및 y"는 화학식 III에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이고,

p" 및 q"는 비율 p"/q"가 0.1 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 2인 수이다.

매우 특히 바람직한 물질 III은 $Z^2{}_{b"}$가 (텅스텐)$_{b"}$이고, $Z^2{}_{12}$가 (몰리브덴)$_{12}$인 것이다.

또한, 고정층 촉매 1로서 본 발명에서 적절한 다금속 산화물 물질 II (다금속 산화물 물질 III)의 총량 $[Y^1{}_{a'}\,Y^2{}_{b'}\,O_{x'}]_{p'}$ ($[Bi_{a"}\,Z^2{}_{b"}\,O_{x"}]_{p"}$)의 적어도 25 몰% (바람직하게는 적어도 50 몰%, 매우 바람직하게는 적어도 100 몰%)가, 부분적인 주위환경과는 상이한 화학 조성으로 인해 그들의 부분적인 주위환경으로부터 한계가 정해지고 화학 조성 $Y^1{}_{a'}\,Y^2{}_{b'}\,O_{x'}$ $[Bi_{a"}\,Z^2{}_{b"}\,O_{x"}]$을 가지며 최대 직경이 1 nm 내지 100 ㎛인 3-차원 영역의 형태로 본 발명에서 적절한 다금속 산화물 물질 II (다금속 산화물 물질 III)에 존재하는 것이 유리하다.

성형에 관해서는, 다금속 산화물 물질 I을 포함하는 촉매에 관련하여 상기 언급된 것을 다금속 산화물 물질 II를 포함하는 촉매에도 적용할 수 있다.

다금속 산화물 물질 II을 포함한 활성 물질의 제조는 예를들어 EP-A 575897 및 DE-A 19855913에 기재되어 있다.

통상, 신규 방법의 첫번째 반응 단계는 예를들어 EP-A 700714호에 기재된 바와 같은 환상 촉매가 부하된 관다발 반응기에서 수행된다.

가장 간단하게, 이것은 본 발명에 따라 사용되는 고정층 촉매 1이 관 다발 반응기의 금속 관에 존재하고, 일반적으로 염 용융물인 항온 매질이 금속 관 주위를 통과함을 의미한다 (1-대역 조작). 염 용융물 및 반응 기체 혼합물을 간단한 방식으로 병류 또는 역류로 공급할 수 있다. 그러나, 염 용융물 (항온 매질)은 반응기에 대해 생각될 때 관 다발 주위에 구불구불한 방식으로 공급될 수 있으며, 따라서 전체 반응기에 대해서 생각될 때에만 반응 기체 혼합물의 흐름 방향에 대해 병류 또는 역류 흐름이 존재한다. 항온 매질 (열 교환 매질)의 유동 속도는, 반응기 내로의 도입 지점으로부터 반응기로부터의 출구

지점까지 열 교환 매질의 온도 증가 (반응의 발열 성질에 기인함)가 ≥ 0 내지 10 ℃, 종종 ≥ 2 내지 8 ℃, 또는 ≥ 3 내지 6 ℃가 되도록 통상 설정된다. 관 다발 반응기에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도는 일반적으로 310 내지 360 ℃, 종종 320 내지 340 ℃이다.

특히 적절한 열 교환 매질은 유체 항온 매질이다. 질산칼륨, 아질산칼륨, 아질산나트륨, 및(또는) 질산나트륨과 같은 염류의 용융물을 사용하거나, 나트륨, 수은 및 각종 금속의 합금과 같은 낮은 융점을 가진 금속의 용융물을 사용하는 것이 특히 유리하다.

촉매 층 1의 반응 기체 출발 혼합물 1을 도입하기 전에 반응 온도로 적절히 예비가열한다. 상기 기재된 첫번째 반응 단계의 새로운 변형법에서, 이 온도는 종종 310 내지 360 ℃, 종종 320 내지 340 ℃이다.

적용 기술에 관한 적절한 방법에서, 신규 방법의 첫번째 반응 단계를 2-대역 관 다발 반응기에서 수행한다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 2-대역 관다발 반응기의 바람직한 변형은 DE-C 2830765에 개시되어 있다. 그러나, DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 및 DE-A 2903218에 개시된 2-대역 관다발 반응기가 신규 방법의 첫번째 반응 단계를 수행하기 위해 또한 적절하다.

가장 간단하게, 이것은 본 발명에 따라 사용되는 고정층 촉매 1이 관 다발 반응기의 금속 관에 존재하고, 필수적으로 상호간에 공간적으로 분리된 2개의 항온 매질 (일반적으로 염 용융물)이 금속 관 주위를 통과함을 의미한다. 본 발명에 따르면, 각각의 염 욕이 미치는 관 구역이 반응 대역을 나타낸다. 가장 간단하게, 이것은, 40 내지 80 몰%의 전환율이 달성될 때까지 염 욕 A가 프로펜의 산화 반응 (1회 통과시)이 일어나는 관의 구역 (반응 대역 A) 주위를 흐르고, 90 몰% 이상의 전환율이 달성될 때까지 염 욕 B가 프로펜의 연속 산화 반응 (1회 통과시)이 일어나는 관의 구역 (반응 대역 B) 주위를 흐르는 것을 의미한다 (필요하다면, 본 발명에 따라 사용되는 반응 대역 A, B 다음에 각각의 온도로 유지되는 추가의 반응 대역이 존재할 수 있다).

적용 기술의 측면에서, 신규 방법의 첫번째 반응 단계는 추가의 반응 대역을 포함하지 않는 것이 적합하며, 다시말해서 ≥92 몰% 또는 ≥94 몰% 또는 그 이상의 전환율이 달성될 때까지 염 욕 B가 프로펜의 연속 산화 반응 (1회 통과시)이 일어나는 관의 구역 주위를 적절하게 유동한다.

통상, 반응 대역 A의 최대 열점 뒤에서 반응 대역 B가 시작된다. 반응 대역 B의 최대 열점은 통상 반응 대역 A의 최대 열점 온도 미만이다.

본 발명에 따르면, 2개의 염 욕 A, B가, 반응 관을 통해 흐르는 반응 기체 혼합물의 흐름 방향에 대하여 병류로 또는 역류로 반응 관 주변의 공간을 통해 통과할 수 있다. 본 발명에 따르면, 병류 흐름이 반응 대역 A에서 사용될 수 있으며 반응 대역 B에서 역류 흐름이 사용될 수 있다 (또는 그 역).

상기 언급된 모든 구성에서, 각각의 반응 대역 내에서, 반응 관에 평행한 염 용융물의 흐름 위에 횡방향 흐름이 겹쳐질 수 있으며, 그 결과 각각의 반응 대역이 EP-A 700714 또는 EP-A 700893에 기재된 것과 같은 관 다발 반응기에 상응하고, 전체 세로방향에서, 촉매 관 다발을 통해 교환 매질의 구불구불한 흐름이 생긴다.

촉매 층 1의 반응 기체 출발 혼합물 1을 공급하기 전에 반응 온도로 적절히 예비가열한다.

상기 언급된 관 다발 반응기 (이것은 또한 1-대역 관 다발 반응기에 해당된다)에서, 촉매 관은 통상 페라이트 강철로 만들어지고, 전형적으로 1 내지 3 mm의 벽 두께를 갖는다. 내경은 일반적으로 20 내지 30 mm, 종종 21 내지 26 mm이다. 적용 기술의 측면에서, 관 다발 용기에 장착된 촉매 관의 수는 적절하게는 5000 개 이상, 바람직하게는 10,000 개 이상이다. 종종, 반응 용기에 장착된 촉매 관의 수는 15,000 내지 30,000이다. 40,000 개 이상의 촉매 관을 가진 관 다발 반응기는 예외가 된다. 용기 내에서, 촉매 관을 통상 균일하게 분포시키고, 중심 내축들 또는 인접한 촉매 관들 사이의 거리 (다시말해서, 촉매 관 간격)가 35 내지 45 mm가 되도록 분포를 적절히 선택한다 (참조, 예를들어 EP-B 468290).

특히 적절한 열 교환 매질은 유체 항온 매질이다. 질산칼륨, 아질산칼륨, 아질산나트륨 및(또는) 질산나트륨과 같은 염류의 용융물을 사용하거나, 나트륨, 수은 및 각종 금속의 합금과 같은 저 융점 금속의 용융물을 사용하는 것이 특히 유리하다.

일반적으로, 2-대역 관 다발 반응기에서의 유동에 관한 상기 언급된 모든 구성에서, 열 교환 매질의 2개의 필요한 순환내에서의 유동 속도는, (반응의 발열 성질로 인해) 반응 대역으로의 도입 지점으로부터 반응 대역으로부터의 출구 지점까지 열 교환 매질의 온도가 0 내지 15℃ 씩 증가하도록 선택되며, 다시말해서, 본 발명에 따르면 상기 언급된 △T가 1 내지 10℃ 또는 2 내지 8℃ 또는 3 내지 6℃일 수도 있다.

본 발명에 따르면, 반응 대역 A에 도입될 때 열 교환 매질의 온도는 통상 310 내지 340 ℃이다. 본 발명에 따르면, 반응 대역 B에 도입될 때 열 교환 매질의 온도는 한편으로는 통상 315 내지 380 ℃이고, 이와 동시에 다른 한편으로는 반응 대역 A에 도입시에 열 교환 매질의 온도보다 적어도 5 ℃ 이상이다.

바람직하게는, 반응 대역 B에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도는 반응 대역 A에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도의 적어도 10 ℃이상이다. 반응 대역 A 및 B에 들어갈 때 온도간 차이는, 본 발명에 따르면, 20 ℃ 이하, 25 ℃ 이하, 30 ℃ 이하, 40 ℃ 이하, 45 ℃ 이하 또는 50 ℃ 이하이다. 통상, 상기 언급된 온도 차이는 50 ℃ 이하이다. 신규 방법에서 촉매 층 1의 선택된 프로펜 부하량이 높을수록, 반응 대역 A에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도와 반응 대역 B에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도간의 차이가 더욱 커야 한다.

본 발명에 따르면, 반응 대역 B에 들어갈 때 열 교환 매질의 온도는 유리하게는 330 내지 370 ℃, 특히 유리하게는 340 내지 370 ℃이다.

신규 방법에서, 2개의 반응 대역 A, B는 서로 공간적으로 분리된 관-다발 반응기에서 실현될 수 있다. 필요하다면, 열 교환기를 2개의 반응 대역 A, B 사이에 설치할 수 있다. 물론, 2개의 반응 대역 A, B를 유동층으로서 고안할 수 있다.

또한, 신규 방법 (1-대역 및 2-대역 변형법 양쪽 모두)에서, 부피-특이적 활성이 반응 기체 출발 혼합물 1의 유동 방향에서 연속적으로, 갑자기 또는 단계적으로 증가하는 촉매층 1을 사용하는 것도 또한 가능하다 (이것은 예를들어 WO 98/24746에 기재된 바와 같이 또는 JP-A 91/294239에 기재된 바와 같이 실행될 수 있거나 또는 불활성 물질을 희석제로서 사용하여 실행될 수 있다). 질소, 증기 및(또는) 탄소 산화물에 추가로, EP-A 293224 및 EP-B 257565에서 추천된 불활성 희석제 기체를 사용하는 것이 또한 가능하다 (예를들어, 프로판 단독 또는 메탄 단독 등). 필요하다면, 후자를 반응 기체 혼합물의 유동 방향에서 증가하는 부피-특이적 활성을 가진 촉매층과 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 신규 방법의 반응 단계 1을 수행하기 위해서는 특히 독일 특허 공고 DE-B 2,201,528에 기재된 2-대역 관 다발 반응기 유형을 사용할 수 있고, 상기 반응기 유형은 필요하다면 차가운 반응 기체 출발 혼합물 또는 차가운 순환 기체를 가열하기 위하여 반응 대역 B의 비교적 고온의 열 전달 매질의 일부를 반응 대역 A에 전달할 수 있는 가능성을 제공한다는 것이 여기에서 다시한번 지적되어야 한다. 또한, 각각의 반응 대역 내의 관 다발 특징은 EP-A 382098에 기재된 바와 같이 고안될 수 있다.

본 발명에 따르면, 첫번째 반응 단계에서 형성된 아크롤레인의 일부가 연속하여 완전히 연소되는 것을 억제하기 위해서는, 두번째 반응 단계에 도입되기 전에 첫번째 반응 대역을 나오는 생성물 기체 혼합물을 냉각하는 것이 적합하다고 입증되었다. 이 목적을 위하여, 2개의 반응 단계 사이에 통상 후냉각기가 연결된다. 가장 간단한 경우에, 이것은 간접적 관-다발 열 교환기일 수도 있다. 일반적으로 생성물 기체 혼합물이 관을 통해 통과하고, 관 다발 반응기를 위해 추천된 열 교환 매질에 상응할 수도 있는 유형의 열 교환 매질이 관 주위에 공급된다. 유리하게는, 관의 내부를 불활성 이면재 (예를들어, 스테인레스 강철 나선, 스테아타이트 고리, 스테아타이트 볼, 등)로 충진시킨다. 이들은 열 교환을 개선시키고, 삼산화 몰리브덴이 두번째 반응 단계에 도입되기 전에 첫번째 반응 단계의 고정된 촉매 층으로부터 승화하는 삼산화 몰리브덴을 포획한다. 후냉각기가 규산아연 코팅 물질로 코팅된 스테인레스 강철로 만들어지는 것이 유리하다.

일반적으로, 신규 방법에서 첫번째 반응 단계에서의 프로펜 전환율은 1회 통과를 기준으로 하여 ≥ 92 몰% 또는 ≥ 94 몰%이다. 첫번째 반응 단계에서 1회 통과시 얻어지는 아크롤레인 형성의 선택성 및 아크릴산 부산물 형성의 선택성은 일반적으로 ≥ 92 몰% 또는 ≥ 94 몰% 또는 종종 ≥ 95 몰% 또는 ≥ 96 몰% 또는 ≥ 97 몰%이다.

신규 방법은 ≥ 165 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥ 170 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥175 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥180 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 촉매층 1의 프로펜 부하량, 뿐만 아니라 ≥185 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥190 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥200 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥210 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 촉매층 1의 프로펜 부하량 및 ≥220 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥ 230 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥240 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 부하량을 위해 적합하다.

반응 기체 출발 혼합물 1을 위해 본 발명에 따라 사용되는 불활성 기체는 ≥20 또는 ≥30 또는 ≥40 또는 ≥50 또는 ≥60 또는 ≥70 또는 ≥80 또는 ≥90 또는 ≥95 부피%의 분자 질소를 포함할 수도 있다.

250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 이상의 촉매층 1의 프로펜 부하량의 경우에, 예컨대 프로판, 에탄, 메탄, 펜탄, 부탄, CO_2, CO, 증기 및 (또는) 영족 기체와 같은 불활성 희석제 기체의 존재 (여기에서, 불활성 희석제 기체는 각각의 반응 단계를 한번 통과하는 동안 일반적으로 5 % 미만, 바람직하게는 2 % 미만의 전환율을 갖는 것을 의미한다)가 신규 방법의 반응 기체 출발 혼합물 1을 위해 추천된다. 그러나, 이러한 기체들 및 혼합물은, 반응 기체 출발 혼합물 1에서 촉매층 1의 더욱 낮은 프로펜 부하량에서도 존재할 수 있거나 또는 유일한 희석제 기체로서 사용될 수도 있다. 신규 방법이 균질한, 다시말해서 화학적으로 균일한 촉매층 1의 경우에 일반적으로 양호한 선택성으로 수행될 수 있다는 것은 놀라운 일이다.

프로펜 부하량이 증가함에 따라, 첫번째 반응 단계에서 상기 기재된 2-대역 절차가 상기 기재된 1-대역 절차에 비해 바람직하다.

본 발명에 따른 일반적인 방법에서, 첫번째 고정층 촉매의 프로펜 부하량은 통상 600 ℓ(S.T.P)/ℓ·h를 넘지 않는다. 전형적으로, 신규 방법에서의 첫번째 고정층 촉매의 프로펜 부하량은 ≤ 300 ℓ(S.T.P)/ℓ·h, 종종 ≤ 250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 이다.

신규 방법에서, 첫번째 반응 단계에서의 조작 압력은 대기압 미만 (예를들어, 0.5 바 이하)이거나 대기압 이상일 수도 있다. 전형적으로, 첫번째 반응 단계에서의 조작 압력은 1 내지 5 바아, 종종 1.5 내지 3.5 바아이다. 통상, 첫번째 반응 단계에서의 반응 압력은 100 바아를 넘지 않는다.

본 발명에 따르면, 반응 기체 출발 혼합물 1에서의 몰비 O_2:C_3H_6는 1 이상이어야 한다. 통상, 이 비율은 3 이하이다. 종종, 본 발명에 따르면, 몰비 O_2:C_3H_6 및 반응 기체 출발 혼합물 1은 ≥ 1.5 및 ≤ 2.0이다.

첫번째 반응 단계에서 필요한 분자 산소의 적절한 원료는 공기 및 분자 질소가 결실된 공기(예를들어, ≥ 90 부피%의 O_2, ≤ 10 부피%의 N_2) 양쪽 모두이다.

본 발명에 따르면, 반응 기체 출발 혼합물 1의 프로펜 분획은 예를들어 4 내지 15 부피%, 종종 5 내지 12 부피% 또는 5 내지 8 부피%일 수도 있다 (각각의 경우에 전체 부피를 기준으로 함).

신규 방법은 종종 반응 기체 출발 혼합물 1중에서 1:(1.0 내지 3.0): (5 내지 25), 바람직하게는 1: (1.5 내지 2.3): (10 내지 15)의 프로펜 대 산소 대 불활성 기체 (증기 포함)의 부피비로 수행된다.

상기 성분과는 별개로, 일반적으로 반응 기체 출발 혼합물 1은 추가의 성분을 반드시 함유하지 않는다.

적용 기술의 측면에서, 첫번째 반응 단계의 생성물 기체 혼합물을 상기 언급된 후냉각기에서 210 내지 290 ℃, 종종 220 내지 260 ℃ 또는 225 내지 245 ℃의 온도로 적절히 냉각시킨다. 첫번째 반응 단계의 생성물 기체 혼합물을 두번째 반응 단계의 온도 미만의 온도로 냉각시키는 것이 가능하다. 그러나, 상기 기재된 후냉각은 결코 의무적인 것이 아니고, 특히 첫번째 반응 단계로부터 두번째 반응 단계로의 생성물 기체 혼합물의 경로가 짧게 유지된다면 일반적으로 후냉각이 필요없을 수도 있다. 통상, 두번째 반응 단계에서의 산소 요구치가 반응 기체 출발 혼합물 1의 상응하는 높은 산소 함량에 의해 충당되지 않고, 필요한 산소를 첫번째 및 두번째 반응 단계 사이의 영역에 첨가하는 방식으로, 신규 방법을 실행한다. 이것은 후냉각 전, 후냉각 동안 및(또는) 후냉각 후에 수행될 수 있다. 두번째 반응 단계에서 요구되는 분자 산소의 적절한 원료는 순수한 산소 및 산소와 불활성 기체의 혼합물, 예를들어 공기 또는 분자 질소가 결실된 공기 (예를들어, ≥ 90 부피%의 O_2, ≤ 10 부피%의 N_2) 양쪽 모두이다. 산소 원료를 반응 압력으로 압축된 형태로 정규적으로 첨가한다.

본 발명에 따르면, 이렇게 생성된 반응 기체 출발 혼합물 2의 아크롤레인 분획은 예를들어 3 내지 15 부피%, 종종 4 내지 10 부피% 또는 5 내지 8 부피%일 수도 있다 (각각의 경우에, 전체 부피 기준).

본 발명에 따르면, 반응 기체 출발 혼합물 2중의 O_2:아크롤레인 몰비가 0.5 또는 1 이상이어야 한다. 통상, 이 비율은 3 이하이다. 종종, 본 발명에 따르면 O_2:아크롤레인 몰비 및 반응 기체 출발 혼합물 2는 1 내지 2 또는 1 내지 1.5이다. 종종, 반응 기체 출발 혼합물 2중에서 1:(0.5 또는 1 내지 3):(0 내지 20): (3 내지 30), 바람직하게는 1: (1 내지 3): (0.5 내지 10): (7 내지 10)의 아크롤레인 대 산소 대 증기 대 불활성 기체의 부피비 (ℓ(S.T.P))를 사용하여 신규 방법을 수행한다.

두번째 반응 단계에서의 조작 압력은 대기압 미만 (예를들어 0.5 바아 이하) 또는 대기압 이상일 수도 있다. 전형적으로, 두번째 반응 대역에서의 조작 압력은 본 발명에 따르면 1 내지 5 바아, 종종 1 내지 3 바아이다. 통상, 두번째 반응 대역에서의 반응 압력은 100 바아를 초과하지 않는다.

첫번째 반응 단계와 유사하게, 예를들어 EP-A 700893에 기재된 바와 같은 환상 촉매가 부하된 관 다발 반응기에서, 신규 방법의 두번째 반응 단계를 간단한 방식으로 수행할 수 있다.

가장 간단한 방법에서, 이것은 본 발명에 따라 사용되는 고정층 촉매 2가 관 다발 반응기의 금속 관에 존재하고, 일반적으로 염 용융물인 항온 매질 (1-대역 절차)이 금속 관 주위를 통과함을 의미한다. 염 용융물 및 반응 기체 혼합물을 간단한 방식으로 병류 또는 역류로 공급할 수도 있다. 그러나, 항온 매질은 반응기에 대해 생각될 때 관 다발 주위를 구불구불한 방식으로 통과할 수 있고, 따라서 단지 전체 반응기에 대해 생각될 때에만 반응 기체 혼합물의 흐름 방향에 대해 병류 또는 역류 흐름이 존재한다. 항온 매질 (열 교환 매질)의 부피 흐름 속도는 통상, 반응기 내로의 도입 지점으로부터 반응기로부터의 출구 지점까지의 열 교환 매질의 온도 증가 (반응의 발열 특성에 기인함)가 ≥ 0 내지 10 ℃, 종종 ≥ 2 내지 8 ℃ 또는 ≥ 3 내지 6 ℃가 되는 정도이다. 관 다발 반응기내로의 도입 시에 열 교환 매질의 온도는 일반적으로 230 내지 300 ℃, 종종 245 내지 285 ℃, 또는 245 내지 265 ℃이다. 적절한 열 교환 매질은 상기 첫번째 반응 단계에 대해 기재한 유체 항온 매질이다.

적절하게, 촉매층 2의 반응 기체 출발 혼합물 2를 도입하기 전에 반응 온도로 예비가열한다. 상기 기재된 두번째 반응 단계의 신규 변형법에서, 이것은 종종 230 내지 300 ℃, 종종 245 내지 285 ℃, 또는 245 내지 265 ℃이다.

일반적으로, 첫번째 반응 단계의 1-대역 절차를 두번째 반응 단계의 1-대역 절차와 조합하고, 반응 기체 혼합물 및 항온 매질의 상대 유동 속도가 2개의 단계에서 동일하도록 선택한다.

그러나, 첫번째 반응 단계에 상응하는 방식으로, 2개의 공간적으로 연속된 반응 대역 C, D로서 신규 방법의 두번째 반응 단계를 실현하는 것도 물론 가능하며, 이때 반응 대역 C의 온도는 적절하게는 230 내지 270 ℃이고, 반응 대역 D의 온도는 250 내지 300 ℃이고 동시에 반응 대역 C의 온도보다 적어도 10 ℃ 이상이다.

반응 대역 C는 바람직하게는 65 내지 80 몰%의 아크롤레인 전환율에 이르른다. 또한, 반응 대역 C의 온도는 유리하게는 245 내지 260 ℃이다. 반응 대역 D의 온도는 바람직하게는 반응 대역 C의 온도보다 적어도 20 ℃ 높고, 유리하게는 265 내지 285 ℃이다.

신규 방법에서 촉매층 2의 선택된 아크롤레인 부하량이 높을수록, 반응 대역 C의 온도와 반응 대역 D의 온도 사이의 차이가 더욱 크게 선택되어야 한다. 그러나, 통상, 신규 방법에서 상기 언급된 온도 차이는 40 ℃ 이하이고, 다시말해서 본 발명에 있어서 반응 대역 C의 온도와 반응 대역 D의 온도간의 차이는 15 ℃ 이하, 25 ℃ 이하, 30 ℃ 이하, 35 ℃ 이하 또는 40 ℃ 이하일 수도 있다.

신규 방법에서, 신규 방법의 아크롤레인 전환율은 일반적으로 두번째 반응 단계의 1회 통과를 기준으로 하여 ≥ 92 몰% 또는 ≥ 94 몰% 또는 ≥ 96 몰% 또는 ≥ 98 몰% 및 종종 ≥ 99 몰%일 수도 있다. 아크릴산 형성의 선택성은 전환된 아크롤레인을 기준으로 하여 일반적으로 ≥ 92 또는 ≥ 94 몰%, 종종 ≥ 95 또는 ≥ 96 또는 ≥ 97 몰%이다.

신규 방법은 ≥ 140 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥ 150 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥160 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥170 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥175 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥180 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 촉매층 2의 아크롤레인 부하량, 뿐만 아니라 ≥185 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥190 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥200 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥210 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 촉매층 2의 아크롤레인 부하량 및 ≥220 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥ 230 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥240 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 또는 ≥250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h의 부하량을 위해 적합하다.

두번째 반응 단계에서 본 발명에 따라 부수적으로 사용되는 불활성 기체는 ≥30 또는 ≥40 또는 ≥50 또는 ≥60 또는 ≥70 또는 ≥80 또는 ≥90 또는 ≥95 부피%의 분자 질소를 포함할 수도 있다.

적절하게, 신규 방법에서 두번째 반응 단계에서의 불활성 희석제 기체는 5 내지 20 중량%의 H_2O (첫번째 반응 단계에서 형성됨) 및 70 내지 90 중량%의 N_2를 포함한다.

이 공고에서 언급된 성분들과는 별개로, 반응 기체 출발 혼합물 2는 통상 추가의 성분을 반드시 함유하지 않는다.

250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h 이상의 두번째 고정층 촉매의 아크롤레인 부하량의 경우에, 프로판, 에탄, 메탄, 부탄, 펜탄, CO_2, CO, 증기 및(또는) 영족 기체와 같은 불활성 희석제 기체가 존재하는 것이 반응 기체 출발 혼합물 2를 위해 추천된다. 그러나, 더욱 낮은 아크롤레인 부하량에서도 이러한 기체가 존재할 수 있다. 신규 방법은 일반적으로 균질한, 다시말해서 화학적으로 균일한 촉매층 2를 사용하여 양호한 선택성으로 수행될 수 있다.

신규 방법에서, 두번째 고정층 촉매의 아크롤레인 부하량은 통상 600 ℓ(S.T.P)/ℓ·h을 넘지 않는다. 전형적으로, 신규 방법에서 촉매층 2의 아크롤레인 부하량은 ≤ 300 ℓ(S.T.P)/ℓ·h, 종종 ≤ 250 ℓ(S.T.P)/ℓ·h이고, 전환율 및 선택성에서의 심각한 저하는 일어나지 않는다.

일반적으로, 신규 방법에서 두번째 촉매층의 아크롤레인 부하량은 첫번째 촉매층의 프로펜 부하량 미만인 약 10 ℓ(S.T.P)/ℓ·h, 종종 약 20 또는 25 ℓ(S.T.P)/ℓ·h이다. 이는 주로, 첫번째 반응 단계에서 아크롤레인에 대한 전환율 및 선택성이 모두 일반적으로 100 %에 이르지 않는다는 사실에 기인한다. 또한, 두번째 반응 단계의 산소 요구량은 통상 공기에 의해 충당된다. 아크롤레인 부하량이 증가함에 따라, 두번째 반응 단계에서 수행되는 1-대역 절차에 비해 상기 기재된 2-대역 절차가 바람직하다.

신규 방법에서, 양쪽 반응 단계에서 균형을 이루고 전환된 프로펜을 기초로 하는 아크릴산 형성의 선택성은, 일반적으로 가장 높은 프로펜 및 아크롤레인 부하량에서도 ≥ 83 몰%, 빈번히 ≥ 85 몰% 또는 ≥ 88 몰%, 종종 ≥ 90 몰% 또는 ≥ 93 몰%일 수 있다.

두번째 반응 단계에서 기체상 촉매적 아크롤레인 산화를 위해 적합한, 본 발명에 따라 사용되는 환상 고정층 촉매 2는, 활성 물질이 적어도 하나의 Mo- 및 V-함유 다금속 산화물인 모든 것이다.

적절한 다금속 산화물 활성 물질은 예를들어 US-A 3 775 474, US-A 3 954 855, US-A 3 893 951 및 US-A 4 339 355에 기재되어 있다. 또한, EP-A 427 508, DE-A 2 909 671, DE-C 31 51 805, 독일 특허 공고 DE-B 2,626,887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700 및 DE-A 19 73 6105에 기재된 다금속 산화물 활성물질이 특히 적절하다. 이 명세서에서 특히 바람직한 것은 EP-A 714 700 및 DE-A 19 73 6105의 일례의 구현양태이다.

고정층 촉매 2를 위해 적절한 다수의 다금속 산화물 활성 물질이 하기 화학식 IV로 포괄될 수 있다.

화학식 IV

$$Mo_{12}V_aX^1{}_bX^2{}_cX^3{}_dX^4{}_eX^5{}_fX^6{}_gO_n$$

상기 식에서,

X^1는 W, Nb, Ta, Cr 및(또는) Ce이고,

X^2는 Cu, Ni, Co, Fe, Mn 및(또는) Zn이고,

X^3는 Sb 및(또는) Bi이고,

X^4는 하나 이상의 알칼리 금속이고,

X^5는 하나 이상의 알칼리 토금속이고,

X^6는 Si, Al, Ti 및(또는) Zr이고,

a는 1 내지 6이고,

b는 0.2 내지 4이고,

c는 0.5 내지 18이고,

d는 0 내지 40이고,

e는 0 내지 2이고,

f는 0 내지 4이고,

g는 0 내지 40이고,

n은 IV에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이다.

활성 다금속 산화물 IV의 바람직한 구현양태는,

X^1는 W, Nb, 및(또는) Cr이고,

X^2는 Cu, Ni, Co 및(또는) Fe이고,

X^3는 Sb이고,

X^4는 Na 및(또는) K이고,

X^5는 Ca, Sr 및(또는) Ba이고,

X^6는 Si, Al 및(또는) Ti이고,

a는 1.5 내지 5이고,

b는 0.5 내지 2이고,

c는 0.5 내지 3이고,

d는 0 내지 2이고,

e는 0 내지 0.2이고,

f는 0 내지 1이고,

n은 IV에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수인, 화학식 IV의 화합물이다.

그러나, 매우 특히 바람직한 다금속 산화물 IV는 하기 화학식 V의 것이다.

화학식 V

$$Mo_{12}V_{a'}Y^1{}_{b'}Y^2{}_{c'}Y^5{}_{f'}Y^6{}_{g'}O_{n'}$$

상기 식에서,

Y^1는 W 및(또는) Nb이고,

Y^2는 Cu 및(또는) Ni이고,

Y^5는 Ca 및(또는) Sr이고,

Y^6는 Si 및(또는) Al이고,

a'는 2 내지 4이고,

b'는 1 내지 1.5이고,

c'는 1 내지 3이고,

f'는 0 내지 0.5이고,

g'는 0 내지 8이고,

n'는 화학식 V에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이다.

본 발명에 따라 적절한 다금속 산화물 활성 물질 (IV)은 자체로 공지된 방법, 예를들어 DE-A 4335973 또는 EP-A 714700에 개시된 바와 같이 수득될 수 있다.

원칙적으로, 고정층 촉매 2를 위해 본 발명에 따라 적절한 다금속 산화물 활성 물질, 특히 화학식 IV의 활성 물질은, 그의 원소 성분들의 적절한 원료로부터, 그들의 화학양론비에 상응하는 조성을 가진 매우 긴밀한, 바람직하게는 미세 분할된 건조 배합물을 생성하고, 상기 건조 배합물을 350 내지 600 ℃에서 하소시킴으로써 간단한 방식으로 제조될 수 있다. 하소는 불활성 기체 하에서 또는 산화 대기, 예를들어 공기 (불활성 기체와 산소의 혼합물)하에서 또는 환원 대기 (예를들어, 불활성 기체와 H_2, NH_3, CO, 메탄 및(또는) 아크롤레인과 같은 환원 기체의 혼합물 또는 상기 환원 기체 그 자체)하에서 수행될 수도 있다. 하소 지속시간은 수 분 내지 수 시간일 수 있으며, 통상 온도가 증가함에 따라 저하된다. 다금속 산화물 활성 물질 IV의 원소 성분의 적절한 원료는 이미 산화물인 화합물 및(또는) 적어도 산소의 존재하에서 가열함으로써 산화물로 전환될 수 있는 화합물이다.

다금속 산화물 물질 IV의 제조를 위한 출발 화합물의 균질 혼합은 건조 형태 또는 습윤 형태로 수행될 수 있다. 건조 형태로 수행된다면, 출발 화합물을 미세 분할된 분말의 형태로 사용하고, 혼합 및 임의의 압출 후에 하소시키는 것이 적절하다. 그러나, 균질 혼합은 바람직하게는 습윤 형태로 수행된다.

통상, 출발 화합물을 수용액 및(또는) 현탁액의 형태로 서로 혼합한다. 원소 성분의 용해된 원료 만이 출발 물질로서 사용될 때 상기 기재된 혼합 방법으로 특히 긴밀한 건조 배합물이 수득된다. 바람직하게 사용되는 용매는 물이다. 이어서, 수득된 수성 물질을 건조시키고, 건조 공정을 바람직하게는 100 내지 150 ℃의 배출 온도에서 수성 혼합물을 분무 건조함으로써 수행한다.

성형 후에 환상 촉매 기하형태를 얻기 위하여, 고정층 촉매 2를 위해 적절한 다금속 산화물 물질, 특히 화학식 IV의 다금속 산화물 물질을 신규 방법에서 사용하며, 특히 고정층 촉매 1의 경우에서와 상응하는 방식으로 최종 하소 전 또는 후에 성형을 수행할 수 있다. 예를들면, 활성 물질의 분말 형태 또는 그의 하소되지 않은 전구체 물질로부터 원하는 촉매 기하형태를 얻기 위한 압축 (예를들어, 압출)에 의해 완전히 유사한 방식으로 환상의 비지지된 촉매를 제조할 수 있으며, 필요하다면 흑연 또는 윤활제 및(또는) 성형 보조제로서의 스테아르산 및 강화제, 예컨대 유리의 미세섬유, 석면, 탄화규소 또는 티탄산칼륨을 첨가할 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 적절한 비지지된 촉매 기하형태는 2 내지 10 mm의 외경 및 길이를 가진 중공 원통형이다. 1 내지 3 mm의 벽 두께가 적절하다.

물론, 고리로 예비성형된 불활성 촉매 지지체에 적용함으로써 분말의 활성 물질 또는 그의 분말의 비하소된 전구체 물질을 성형할 수도 있다. 코팅된 촉매의 제조를 위한 지지체의 코팅은, 일반적으로 예를들어 DE-A 2909671, EP-A 293859 또는 EP-A 714700에 개시된 바와 같이 적절한 회전가능한 용기에서 수행된다.

지지체를 코팅하기 위하여, 적용되는 분말 물질을 적절히 습윤처리하고, 적용 후에 열풍에 의해 다시 건조시킨다. 지지체에 도포된 분말 물질의 코팅 두께는 10 내지 1000 ㎛, 바람직하게는 50 내지 500 ㎛, 특히 바람직하게는 150 내지 250 ㎛으로부터 적절히 선택된다.

적절한 지지체 물질은 통상적인 다공질 또는 비다공질 알루미나, 실리카, 이산화토륨, 이산화지르코늄, 탄화규소 또는 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트이다. 실질적인 표면 조도를 가진 지지체가 바람직하다. 길이가 2 내지 10 mm이고 외경이 4 내지 10 mm인 중공 원통형을 지지체로서 사용하는 것이 적절하다. 벽 두께는 또한 통상 1 내지 4 mm이다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 환상 지지체는 3 내지 6 mm의 길이, 4 내지 8 mm의 외경 및 1 내지 2 mm의 벽 두께를 갖는다. 본 발명에 따르면, 7 mm × 3 mm × 4 mm (외경 × 길이× 내경)로 측정되는 고리가 지지체로서 특히 적절하다. 지지체의 표면에 적용되는 촉매적 활성 산화물 물질의 입도는 원하는 코팅 두께에 맞춘다 (참조, EP-A 714 700).

물론, 고정층 촉매 2의 다금속 산화물 활성 물질을 환상의 지지된 촉매로 성형할 수 있다.

또한, 본 발명에 따라 고정층 촉매 2로서 사용되는 유리한 다금속 산화물 활성 물질은 하기 화학식 VI의 물질이며, 이것은 다금속 산화물 물질 E

$Z^7_{12}Cu_{h''}H_{i''}O_{y''}$ (E)

를 미세 분할된 형태 (출발 물질 1)로 별도로 예비성형한 다음, 예비성형된 고체 출발 물질 1을 원소 Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 및 Z^6들을 하기 화학양론비 D

$Mo_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}$ (D)

로 함유하는 상기 원소의 원료의 수용액, 수성 분산액 또는 미세 분할된 건조 배합물 (출발 물질 2)내에 원하는 p:q의 비율로 혼입하고, 필요하다면 얻어진 수성 혼합물을 건조시키고, 이렇게 수득된 건조 전구체 물질을 250 내지 600 ℃의 온도에서 원하는 촉매 기하형태를 수득하기 위한 성형 전 또는 후에 하소시킴으로써 수득될 수 있다.

화학식 VI

$[D]_p[E]_q$

상기 식에서,

D는 $Mo_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}O_{x''}$이고,

E는 $Z^7_{12}Cu_{h''}H_{i''}O_{y''}$이고,

Z^1은 W, Nb, Ta, Cr 및(또는) Ce이고,

Z^2는 Cu, Ni, Co, Fe, Mn 및(또는) Zn이고,

Z^3는 Sb 및(또는) Bi이고,

Z^4는 Li, Na, K, Rb, Cs 및(또는) H이고,

Z^5는 Mg, Ca, Sr 및(또는) Ba이고,

Z^6는 Si, Al, Ti 및(또는) Zr이고,

Z^7는 Mo, W, V, Nb 및(또는) Ta이고,

a"는 1 내지 8이고,

b"는 0.2 내지 5이고,

c"는 0 내지 23이고,

d"는 0 내지 50이고,

e"는 0 내지 2이고,

f"는 0 내지 5이고,

g"는 0 내지 50이고,

h"는 4 내지 30이고,

i"는 0 내지 20이고,

x" 및 y"는 화학식 VI에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이고,

p 및 q는 비율 p/q가 160:1 내지 1:1이 되는 0 이외의 수이다.

예비성형된 고체 출발 물질 1이 ≤ 70 ℃에서 수성 출발 물질 2내에 혼입된 다금속 산화물 물질 VI이 바람직하다. 다금속 산화물 VI을 포함하는 활성 물질의 제조에 대한 상세한 설명은 예를들어 EP-A 668104, DE-A 19736105 및 DE-A 19528646에 포함되어 있다.

성형에 관하여, 다금속 산화물 IV을 포함하는 활성 물질의 경우에서 언급된 내용을 다금속 산화물 VI을 포함하는 활성 물질에 대해서도 적용할 수 있다.

적용 기술에 적절한 방식으로, 신규 방법의 두번째 반응 단계를 2-대역 관 다발 반응기에서 수행한다. 두번째 반응 단계를 위해 본 발명에 따라 사용될 수 있는 2-대역 관 다발 반응기의 바람직한 변형은 DE-C 2830765에 개시되어 있다. 그러나, 신규 방법의 두번째 반응 단계를 수행하기 위해서는 DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 및 DE-A 2903582에 개시된 2-대역 관 다발 반응기가 또한 적합하다.

간단하게, 이것은 본 발명에 따라 사용되는 고정층 촉매가 관 다발 반응기의 금속 관에 존재하고, 필수적으로 서로 간에 공간적으로 분리된, 일반적으로 염 용융물인 2개의 항온 매질을 금속 관 주위에 통과시키는 것을 의미한다. 본 발명에 있어서, 각각의 염 욕이 차지하는 관 구역이 반응 대역을 나타낸다.

간단하게, 이것은 55 내지 85 몰%의 전환에 이를 때까지 아크롤레인의 산화 반응 (단일 욕에서)이 일어나는 관의 구역 (반응 대역 C) 주위를 염 욕 C가 유동하고, 90 몰% 이상의 전환에 이를 때까지 아크롤레인의 연속 산화 반응 (1회 통과시에)이 일어나는 관의 구역 (반응 대역 D) 주위를 염 욕 D가 유동함을 의미한다 (필요하다면, 본 발명에 따라 사용되는 반응 대역 C, D 다음에 각각의 온도로 유지된 추가의 반응 대역이 존재할 수도 있다).

적용 기술의 측면에서, 신규 방법의 반응 단계 2가 추가의 반응 대역을 포함하지 않는 것이 적절하며, 다시말해서 ≥ 92 몰% 또는 ≥ 94 몰% 또는 ≥ 96 몰% 또는 ≥ 98 몰% 및 종종 ≥ 99 몰% 또는 그 이상의 전환율에 이를 때까지 아크롤레인의 연속 산화 반응 (1회 통과시)이 일어나는 관 구역 주위를 염 욕 D이 유동하는 것이 적절하다.

통상, 반응 대역 C의 최대 열점 뒤에서 반응 대역 D가 시작된다. 반응 대역 D의 최대 열점의 온도는 통상 반응 대역 C의 최대 열점 온도 미만이다.

본 발명에 따르면, 2개의 염 욕 C, D가 반응 관을 통해 흐르는 반응 기체 혼합물의 유동 방향에 대하여 병류로 또는 역류로 반응관 주위의 공간을 통과한다. 본 발명에 따르면, 반응 대역 C에서 병류 유동이 사용되고 반응 대역 D에서 역류 유동이 사용될 수 있다 (또는 그 역).

각각의 반응 대역 내의 상기 언급된 모든 구성에서, 반응 관에 평행한 염 용융물의 흐름 위에 횡방향 유동이 겹쳐질 수 있으며, 그 결과 각각의 반응 대역은 EP-A 700714 또는 EP-A 700893에 기재된 바와 같은 관 다발 반응기에 상응하고, 전체의 세로방향에 걸쳐 촉매 관 다발을 통해 열 교환 매질의 구불구불한 흐름이 일어난다.

상기 언급된 관 다발 반응기 (1-대역 절차의 관 다발 반응기에서와 같음)에서, 사용되는 촉매 관은 통상 페라이트 강철로 만들어지고 전형적으로 1 내지 3 mm의 벽 두께를 갖는다. 그들의 내경은 일반적으로 20 내지 30 mm, 종종 22 내지 26 mm이다. 적용 기술의 측면에서, 관 다발 용기에 장착된 촉매 관의 수는 적절하게는 5000개 이상, 바람직하게는 10,000개 이상이다, 종종, 반응 용기에 장착된 촉매 관의 수는 15,000 내지 30,000개이다. 40,000개 이상의 촉매 관을 갖는 관 다발 반응기는 예외가 된다. 용기 내에서, 촉매 관은 통상 균일하게 분포되고, 인접한 촉매 관의 중심 내축 사이의 거리 (다시말해서, 촉매 관 간격)가 35 내지 45 mm가 되도록 분포를 적절히 선택한다 (참조, EP-B 468290).

특히 적절한 열 교환 매질은 유체 항온 매질이다. 질산칼륨, 아질산칼륨, 아질산나트륨 및(또는) 질산나트륨과 같은 염의 용융물을 사용하거나, 또는 나트륨, 수은 및 각종 금속의 합금과 같은 저 융점을 가진 금속을 사용하는 것이 특히 유리하다.

일반적으로, 2-대역 관 다발 반응기에서의 유동에 관한 상기 언급된 모든 구성에서, 열 교환 매질의 온도가 반응 대역으로의 도입 지점으로부터 반응 대역으로부터의 출구 지점까지 0 내지 15 ℃로 증가하도록, 다시말해서 본 발명에 있어서 상기 언급된 △T가 1 내지 10 ℃ 또는 2 내지 8 ℃ 또는 2 내지 6 ℃가 될 수 있도록, 열 교환 매질의 2개의 필요한 순환내에서의 유동 속도를 선택한다.

신규의 2-대역 방법에서, 반응 대역 C로 들어갈 때의 열 교환 매질의 온도는 두번째 반응 단계에서 통상 230 내지 270 ℃이다. 본 발명에 있어서 반응 대역 D에 들어갈 때의 열 교환 매질의 온도는 통상, 한편으로는 250 내지 300 ℃이고, 동시에 다른 한편으로는 반응 대역 C에 들어가는 열 교환 매질의 온도보다 적어도 10 ℃높다.

바람직하게는, 반응 대역 D에 들어갈 때의 열 교환 매질의 온도는 반응 대역 C에 들어가는 열 교환 매질의 온도 보다 적어도 20 ℃ 높다. 따라서, 본 발명에 있어서, 반응 대역 C 및 D내로의 도입시에 온도 간의 차는 15 ℃ 이하, 25 ℃ 이하, 30 ℃ 이하, 35 ℃ 이하 또는 40 ℃ 이하일 수 있다. 그러나 통상적으로 상기 언급된 온도는 50 ℃ 이하이다. 신규 방법에서 촉매층 2의 선택된 아크롤레인 부하량이 높을수록, 반응 대역 C에 들어갈 때의 열 교환 매질의 온도와 반응 대역 D에 들어갈때의 열 교환 매질의 온도 간의 차이가 커져야 한다. 바람직하게는, 반응 대역 C에 들어갈 때의 온도는 245 내지 260 ℃이고, 반응 대역 D에 들어갈 때의 온도는 265 내지 285℃이다.

신규 방법에서, 2개의 반응 대역 C, D는 서로간에 공간적으로 분리된 관 다발 반응기에서 실현될 수 있다. 필요하다면, 열 교환기를 2개의 반응 대역 C, D 사이에 설치할 수도 있다. 2개의 반응 대역 C, D를 유동층으로서 고안할 수도 있다.

또한, 신규 방법에서, 반응 기체 혼합물의 유동 방향에서 부피-특이적 활성이 연속적으로, 갑자기 또는 단계적으로 증가하는 촉매층 2를 사용하는 것이 일반적으로 가능하다 (예를들어, 이것은 불활성 물질로의 희석에 의해 또는 다금속 산화물의 활성의 변형에 의해 영향을 받을 수 있다).

EP-A 293224 및 EP-B 257565에 추천된 불활성 희석제 기체 (예를들어, 프로판 단독 또는 메탄 단독, 등)를 두번째 반응 단계의 신규 절차에서 사용할 수도 있다. 필요하다면, 상기 희석제 기체를, 반응 기체 혼합물의 유동 방향을 따라 감소하는 부피-특이적 활성을 가진 촉매층 2와 조합할 수도 있다.

신규 방법의 두번째 반응 단계를 수행하기 위하여, 특히 독일 특허 공고 DE-B 2,201,528에 기재된 2-대역 관 다발 반응기 유형을 사용할 수 있으며, 이때 상기 반응기 유형은 필요한 경우 너무 차가운 반응 기체 출발 혼합물 2 또는 차가운 재순

환된 기체를 가열하기 위해 반응 대역 D의 비교적 고온의 열 교환 매질의 일부를 반응 대역 C에 전달할 수 있는 가능성을 제공한다는 것을 여기에서 다시한번 지적해야 한다. 또한, 각각의 반응 대역 내에서의 관 다발 특징은 EP-A 382 098에 기재된 바와 같이 고안될 수 있다.

신규 방법은 예를들어 DE-C 2830765, EP-A 911313 및 EP-A 383224에 기재된 바와 같은 단일의 2-대역 관 다발 반응기에서 실현될 수 있으며, 따라서 첫번째 반응 단계는 2-대역 관 다발 반응기의 첫번째 반응 대역에서 실행되며 두번째 반응 단계는 두번째 반응 대역에서 실행된다.

신규 방법은 연속 절차를 위해 특히 적절하다. 놀랍게도, 출발 물질을 고정층 촉매에 높은 부하량으로 사용하면, 1회 통과시에 원하는 생성물을 양호한 선택성으로 형성할 수 있다.

신규 방법은 순수한 형태의 아크릴산을 제공하는 것이 아니라 자체로 공지된 방법 (예를들어, 정류 및(또는) 결정화)에 의해 아크릴산을 분리할 수 있는 부 성분과의 혼합물을 제공한다. 반응 과정에서 사용되고/되거나 형성되는 비전환된 아크롤레인, 및 프로펜 및 불활성 희석제 기체를 기체상 산화에 순환시킬 수 있다. 프로펜으로부터 출발하는 신규의 2-단계 기체상 산화에서, 재순환을 첫번째 산화 단계에서 적절하게 수행한다. 필요하다면, 종래의 프로펜 부하량의 경우에서도 신규 절차를 사용할 수 있다.

다른 언급이 없는 한, 이 명세서에서, 전환율, 선택성 및 체류 시간은 다음과 같이 한정된다:

출발물질의 전환율(%) = 전환된 출발물질의 몰 수/사용된 출발물질의 몰 수 × 100

생성물 형성의 선택성(%) = 생성물로 전환된 출발 물질의 몰 수/전환된 출발물질의 몰 수 × 100

체류 시간 (초) = 촉매(1)로 충진된 빈 반응기 부피/반응 기체 출발 혼합물의 배출량 (ℓ(S.T.P.)/h) × 3600

실시예

a) 신규의 고정층 촉매 1의 제조

1. 출발 물질 1의 제조

209.3 kg의 텅스텐산 (72.94 중량%의 W)을, 25 ℃에서, 질산을 함유하는 수성 비스무트 질산염 용액 (11.2 중량%의 Bi, 3 내지 5 중량%의 유리 질산; 밀도: 1.22 내지 1.27 g/ml) 775 kg내에 한번에 조심씩 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 25 ℃에서 추가로 2 시간동안 교반한 다음 분무-건조하였다.

300 ± 10 ℃의 기체 유입 온도 및 100 ± 10 ℃의 기체 배출 온도에서 병류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무-건조를 수행하였다. 수득된 분무-건조 분말을 (공기가 유동되는 회전 관형 로 (1.54 m^3 내부 부피, 200 m^3 (S.T.P.)의 공기/h)에서) 780 내지 810 ℃에서 하소시켰다. 하소 온도의 실제 설정에서 중요한 것은, 하소 생성물의 원하는 상 조성으로 맞추는 것이다. 상 WO_3 (단사정계) 및 $Bi_2W_2O_9$가 바람직하다; γ-Bi_2WO_6 (러셀라이트)의 존재는 바람직하지 않다. 따라서, 2Θ = 28.4°의 반사각 (CuKα 복사선)에서 분말 X-선 회절 패턴에서의 반사율을 기준으로 계산한 후에도 화합물 γ-Bi_2WO_6이 여전히 검출될 수 있다면, 제조를 반복해야 하고 하소 온도를 반사가 사라질 때까지 정해진 온도 범위내에서 증가시켜야 한다. 얻어진 입자의 X_{50} 값 (참조, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제 6 판 (1998), Electronic Release, Section 3.1.4 또는 DIN 66141)이 5 ㎛가 되도록, 이렇게 수득되어진 예비성형된 하소된 혼합 산화물을 분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 물질을 1 중량% (분쇄된 물질을 기준으로 하여)의 미세 분할된 SiO_2와 혼합하였다 (벌크 밀도 150 g/l; SiO_2 입자의 X_{50} 값은 10 ㎛이고 BET 표면적은 100 m^2/g이다).

2. 출발 물질 2의 제조

60 ℃에서 교반하면서 600 ℓ의 물에 213 kg의 암모늄 헵타몰리브데이트를 용해시키고, 60 ℃ 및 교반을 유지하면서 얻어진 용액에 20 ℃의 수산화칼륨 수용액 (46.8 중량%의 KOH) 0.97 kg을 첨가함으로써 용액 A를 제조하였다.

116.25 kg의 질산철 수용액 (14.2 중량%의 Fe)를 262.9 kg의 질산 코발트 수용액 (12.4 중량%의 Co)에 60 ℃에서 도입함으로써 용액 B를 제조하였다. 이어서, 60 ℃를 유지하면서, 용액 B를 처음에 만들어진 용액 A내에 30 분에 걸쳐 연속적으로 펌프질해 넣었다. 이어서, 60 ℃에서 15 분동안 교반을 수행하였다. 그후, 19.16 kg의 실리카겔 (46.80 중량%의 SiO_2, 밀도: 1.36 내지 1.42 g/ml, pH 8.5 내지 9.5, 알칼리 금속 함량 최대 0.5 중량%)을 얻어진 수성 혼합물에 첨가하고, 추가로 15 분동안 60 ℃에서 교반을 수행하였다.

병류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무 건조를 수행하였다 (기체 유입 온도: 400 ± 10 ℃, 기체 배출 온도: 140 ± 5 ℃). 얻어진 분무-건조 분말은 약 30 중량%의 발화시 손실을 가졌다 (600 ℃에서 3 시간).

3. 다금속 산화물 활성 물질의 제조

출발 물질 1을 하기 화학양론비를 갖는 다금속 산화물 활성 물질을 위해 필요한 양으로 출발 물질 2와 균질하게 혼합하였다.

$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0.5}[Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$

상기 언급된 전체 물질을 기준으로 하여, 추가로 1.5 중량%의 미세 분할된 흑연 (체 분석: 최소 50 중량% <24 ㎛, 최대 10 중량% >24 ㎛및 <48 ㎛, 최대 5 중량% >48 ㎛, BET 표면적 : 6 내지 13 m^2/g)을 균질하게 혼합하였다. 얻어진 건조 배합물을 압축하여 3 mm의 길이, 5 mm의 외경, 1.5 mm의 벽 두께를 갖는 중공 원통형을 수득하고, 이것을 다음과 같이 열처리하였다.

공기가 유동하는 머플 로 (60 ℓ내부 용량, 활성 물질 전구체의 그램당 1 ℓ/h의 공기)에서, 먼저 실온(25 ℃)으로부터 출발하여 180 ℃/h의 가열 속도로 190 ℃까지 가열을 수행하였다. 이 온도를 1 시간동안 유지한 다음 60 ℃/h의 가열 속도로 210 ℃까지 증가시켰다. 60 ℃/h의 가열 속도로 230 ℃까지 증가시키기 전에 210 ℃를 1 시간동안 유지하였다. 다시 60 ℃/h의 가열 속도로 265 ℃로 증가시키기 전에 이 온도를 1 시간동안 유지하였다. 이어서, 265 ℃를 1 시간동안 유지하였다. 이후, 실온까지 냉각을 수행하였으며, 그 결과 분해 단계가 완전히 완결되었다. 그후, 180 ℃/h의 가열 속도로 465 ℃까지 가열을 수행하고, 이 하소 온도를 4 시간동안 유지하였다. 얻어진 비지지된 촉매 고리의 층은 신규의 고정층 촉매 1을 형성하였다.

b) 신규의 고정층 촉매 2의 제조

1. 촉매적 활성 산화물 물질 $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_n$의 제조

190 g의 구리 (II) 아세테이트 일수화물을 2700 g의 물에 용해시켜 용액 I을 수득하였다. 860 g의 암모늄 헵타몰리브데이트 4수화물, 143 g의 암모늄 메타바나데이트 및 126 g의 암모늄 파라텅스텐 7수화물을 95 ℃에서 연속하여 5500 g의 물에 용해시켜 용액 II를 수득하였다. 그후, 용액 I을 모두 용액 II내에 넣어 교반하고, 25 중량% 농도의 NH_3 수용액을 용액을 형성하기에 충분한 양으로 첨가하였다. 이것을 110 ℃의 배출 온도에서 분무-건조하였다. 얻어진 분무-건조된 분말을, ZS1-80 유형의 혼련기 (워너 앤드 플레이더러 (Werner & Pfleiderer))를 사용하여, 분말 1 kg당 0.25 kg의 30 중량% 농도의 아세트산 수용액과 혼련한 다음, 건조 오븐내에서 110 ℃에서 10 시간동안 건조하였다.

이렇게 수득된 촉매 전구체 700 g을 회전 관형 로 (50 cm 길이, 12 cm 내경)에서 공기/질소 혼합물 [(200 ℓ의 N_2/15 ℓ의 공기)/h]중에서 하소시켰다. 하소 동안에, 혼련된 물질을 먼저 실온으로부터 325 ℃까지 1 시간에 걸쳐 연속하여 가열하였다. 이 온도를 4 시간동안 유지하였다. 이어서, 15 분에 걸쳐 400 ℃까지 가열하고, 이 온도를 1 시간동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다.

하소된 촉매적 활성 물질을 분쇄하여 미세 분할된 분말을 수득하였으며, 이 입자의 50 %가 1 내지 10 ㎛의 메시 크기의 체를 통해 통과하였고, 50 ㎛보다 큰 최대 크기를 가진 입자의 비율은 1 %미만이었다.

2. 코팅된 촉매의 제조

28 kg의 환상 지지체 (7mm 외경, 3 mm 길이, 4 mm 내경, EP-B 714700에 따른 45 ㎛의 표면 조도 Rz를 갖고 지지체의 부피를 기준으로 하여 1 부피% 이하의 전체 공극 부피를 가진 스테아타이트, 제조업자: 독일 카람텍 (Caramtec))를 200 리터의 내부 부피를 가진 코팅팬 (90°의 입사각; 독일 로디지(Lodige)로부터의 하이코터)내에 도입하였다. 이어서, 코팅팬을 16 rpm에서 회전시켰다. 75 중량%의 H_2O 및 25 중량%의 글리세롤로 구성된 2000 g의 수용액을 25 분에 걸쳐 노즐을 통해 지지체상에 분무하였다. 동시에, a)로부터의 촉매적 활성 산화물 분말 7 kg을, 동일한 기간 동안 원자화기 노즐의 분무 원추 밖에서 진동 채널을 통해 연속적으로 계량해넣었다. 코팅 동안에, 이렇게 공급된 분말이 지지체의 표면상에 완전히 흡착되었으며, 미세 분할된 산화물 활성 물질의 응집이 관찰되지 않았다. 분말 및 수용액의 첨가가 끝난 후에, 110 ℃의 열풍을 2 rpm의 속도로 20 분동안 코팅 팬내에 불어넣었다. 이어서, 공기 중에서 고정 층 (트레이 건조기)에서 250 ℃에서 추가로 2시간동안 건조를 수행하였다. 전체 물질을 기준으로 하여 산화물 활성 물질이 비율이 20 중량%인 환상의 코팅된 촉매를 수득하였다. 코팅 두께는 하나의 지지체의 표면 위와 다른 지지체의 표면 위 모두에서 230 ± 25 ㎛이었다. 얻어진 코팅된 촉매 고리의 층은 신규의 고정층 촉매 2를 형성하였다.

c) 비교를 위한 구형의 고정층 코팅 촉매 1의 제조

1. 출발 물질 1의 제조

209.3 kg의 텅스텐산 (72.94 중량%의 W)을, 25 ℃에서, 질산을 함유하는 수성 비스무트 질산염 용액 (11.2 중량%의 Bi, 3 내지 5 중량%의 유리 질산; 밀도: 1.22 내지 1.27 g/ml) 775 kg내에 한번에 조심씩 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 25 ℃에서 추가로 2 시간동안 교반한 다음 분무-건조하였다.

300 ± 10 ℃의 기체 유입 온도 및 100 ± 10 ℃의 기체 배출 온도에서 병류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무-건조를 수행하였다. 수득된 분무-건조 분말을 (공기가 유동되는 회전 관형 로 (1.54 m^3 내부 부피, 200 m^3 (S.T.P.)의 공기/h)에서) 780 내지 810 ℃에서 하소시켰다. 하소 온도의 실제 설정에서 중요한 것은, 하소 생성물의 원하는 상 조성으로 맞추는 것이다. 상 WO_3 (단사정계) 및 $Bi_2W_2O_9$가 바람직하다; γ-Bi_2WO_6 (러셀라이트)의 존재는 바람직하지 않다. 따라서, 2Θ = 28.4°의 반사각 (CuKα 복사선)에서 분말 X-선 회절 패턴에서의 반사율을 기준으로 계산한 후에도 화합물 γ-Bi_2WO_6이 여전히 검출될 수 있다면, 제조를 반복해야 하고 하소 온도를 반사가 사라질 때까지 정해진 온도 범위내에서 증가시켜야 한다. 얻어진 입자의 X_{50} 값 (참조, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제 6 판 (1998), Electronic Release, Section 3.1.4 또는 DIN 66141)이 5 ㎛가 되도록, 이렇게 수득되어진 예비성형된 하소된 혼합 산화물을 분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 물질을 1 중량% (분쇄된 물질을 기준으로 하여)의 미세 분할된 SiO_2와 혼합하였다 (벌크 밀도 150 g/l; SiO_2 입자의 X_{50} 값은 10 ㎛이고 BET 표면적은 100 m^2/g이다).

2. 출발 물질 2의 제조

60 ℃에서 교반하면서 600 l의 물에 213 kg의 암모늄 헵타몰리브데이트를 용해시키고, 60 ℃ 및 교반을 유지하면서 얻어진 용액에 20 ℃의 수산화칼륨 수용액 (46.8 중량%의 KOH) 0.97 kg을 첨가함으로써 용액 A를 제조하였다.

116.25 kg의 질산철 수용액 (14.2 중량%의 Fe)를 262.9 kg의 질산 코발트 수용액 (12.4 중량%의 Co)에 60 ℃에서 도입함으로써 용액 B를 제조하였다. 이어서, 60 ℃를 유지하면서, 용액 B를 처음에 만들어진 용액 A내에 30 분에 걸쳐 연속적으로 펌프질해 넣었다. 이어서, 60 ℃에서 15 분동안 교반을 수행하였다. 그후, 19.16 kg의 실리카겔 (46.80 중량%의 SiO_2, 밀도: 1.36 내지 1.42 g/ml, pH 8.5 내지 9.5, 알칼리 금속 함량 최대 0.5 중량%)을 얻어진 수성 혼합물에 첨가하고, 추가로 15 분동안 60 ℃에서 교반을 수행하였다.

역류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무 건조를 수행하였다 (기체 유입 온도: 400 ± 10 ℃, 기체 배출 온도: 140 ± 5 ℃). 얻어진 분무-건조 분말은 약 30 중량%의 발화시 손실을 가졌다 (600 ℃에서 3 시간동안 발화).

3. 다금속 산화물 활성 물질의 제조

출발 물질 1을 하기 화학양론비를 갖는 다금속 산화물 활성 물질을 위해 필요한 양으로 출발 물질 2와 균질하게 혼합하였다.

$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0.5}[Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$

상기 언급된 전체 물질을 기준으로 하여, 추가로 1.5 중량%의 미세 분할된 흑연 (체 분석: 최소 50 중량% <24 ㎛, 최대 10 중량% >24 ㎛및 <48 ㎛, 최대 5 중량% >48 ㎛, BET 표면적 : 6 내지 13 m^2/g)을 균질하게 혼합하였다. 얻어진 건조 배합물을 압축하여 3 mm의 길이, 5 mm의 외경, 1.5 mm의 벽 두께를 갖는 중공 원통형을 수득하고, 이것을 다음과 같이 열처리하였다.

공기가 유동하는 머플 로 (60 ℓ내부 용량, 활성 물질 전구체의 그램당 ℓ/h의 공기)에서, 먼저 실온(25 ℃)으로부터 출발하여 180 ℃/h의 가열 속도로 190 ℃까지 가열을 수행하였다. 이 온도를 1 시간동안 유지한 다음 60 ℃/h의 가열 속도로 210 ℃까지 증가시켰다. 60 ℃/h의 가열 속도로 230 ℃까지 증가시키기 전에 210 ℃를 1 시간동안 유지하였다. 다시 60 ℃/h의 가열 속도로 265 ℃로 증가시키기 전에 이 온도를 1 시간동안 유지하였다. 이어서, 265 ℃를 1 시간동안 유지하였다. 이후, 실온까지 냉각을 수행하였으며, 그 결과 분해 단계가 완전히 완결되었다. 그후, 180 ℃/h의 가열 속도로 465 ℃까지 가열을 수행하고, 이 하소 온도를 4 시간동안 유지하였다.

하소된 촉매적 활성 물질을 미세 분할된 분말로 분쇄하였으며, 그의 입자의 50 %가 1 내지 10 ㎛의 메시 크기를 가진 체를 통과하였고 최대 50 ㎛이상의 크기를 가진 입자의 비율은 1 % 미만이었다.

4. 코팅된 촉매의 제조

30 kg의 구형 지지체 (4 - 5 mm 직경, EP-B 714700에 따른 45 ㎛의 표면 조도 Rz를 갖고 지지체의 부피를 기준으로 하여 1 부피% 이하의 전체 공극 부피를 가짐, 제조업자: 독일 카람텍)를 200 리터의 내부 부피를 가진 코팅팬 (90°의 입사각; 독일 로디지로부터의 하이코터)내에 도입하였다. 이어서, 코팅 팬을 16 rpm에서 회전시켰다. 75 중량%의 H_2O 및 25 중량%의 글리세롤로 구성된 2500 g의 수용액을 25 분에 걸쳐 노즐을 통해 지지체상에 분무하였다. 동시에, a)로부터의 촉매적 활성 산화물 분말 13 kg을, 동일한 기간 동안 원자화기 노즐의 분무 원추 밖에서 진동 채널을 통해 연속적으로 계량해넣었다. 코팅 동안에, 이렇게 공급된 분말이 지지체의 표면상에 완전히 흡착되었으며, 미세 분할된 산화물 활성 물질의 응집이 관찰되지 않았다. 분말 및 수용액의 첨가가 끝난 후에, 110 ℃의 열풍을 2 rpm의 속도로 20 분동안 코팅 팬내에 불어넣었다. 이어서, 공기 중에서 고정 층 (트레이 건조기)에서 250 ℃에서 추가로 2시간동안 건조를 수행하였다. 전체 물질을 기준으로 하여 산화물 활성 물질이 비율이 30 중량%인 구형의 코팅된 촉매를 수득하였다. 코팅 두께는 하나의 지지체의 표면 위와 다른 지지체의 표면 위 모두에서 280 ± 25 ㎛이었다. 얻어진 코팅된 촉매 비드의 층은 비교를 위한 구형의 고정층 코팅 촉매 1을 형성하였다.

d) 비교를 위한 구형의 고정층 코팅 촉매 2의 제조

1. 촉매적 활성 산화물 물질 $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_n$의 제조

190 g의 구리 (II) 아세테이트 일수화물을 2700 g의 물에 용해시켜 용액 I을 수득하였다. 860 g의 암모늄 헵타몰리브데이트 4수화물, 143 g의 암모늄 메타바나데이트 및 126 g의 암모늄 파라텅스텐 7수화물을 95 ℃에서 연속하여 5500 g의 물에 용해시켜 용액 II를 수득하였다. 그후, 용액 I을 모두 용액 II내에 넣어 교반하고, 25 중량% 농도의 NH_3 수용액을 용액을 형성하기에 충분한 양으로 첨가하였다. 이것을 110 ℃의 배출 온도에서 분무-건조하였다. 얻어진 분무-건조된 분말을, ZS1-80 유형의 혼련기 (워너 앤드 플레이더러)를 사용하여, 분말 1 kg당 0.25 kg의 30 중량% 농도의 아세트산 수용액과 혼련한 다음, 건조 오븐내에서 110 ℃에서 10 시간동안 건조하였다.

이렇게 수득된 촉매 전구체 700 g을 회전 관형 로 (50 cm 길이, 12 cm 내경)에서 공기/질소 혼합물 [(200 ℓ의 N_2/15 ℓ의 공기)/h]중에서 하소시켰다. 하소 동안에, 혼련된 물질을 먼저 실온으로부터 325 ℃까지 1 시간에 걸쳐 연속하여 가열하였다. 이 온도를 4 시간동안 유지하였다. 이어서, 15 분에 걸쳐 400 ℃까지 가열하고, 이 온도를 1 시간동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다.

하소된 촉매적 활성 물질을 분쇄하여 미세 분할된 분말을 수득하였으며, 이 입자의 50 %가 1 내지 10 ㎛의 메시 크기의 체를 통해 통과하였고, 50 ㎛보다 큰 최대 크기를 가진 입자의 비율은 1 %미만이었다.

2. 코팅된 촉매의 제조

30 kg의 구형 지지체 (4 - 5 mm 직경, EP-B 714700에 따른 45 ㎛의 표면 조도 Rz를 갖고 지지체의 부피를 기준으로 하여 1 부피% 이하의 전체 공극 부피를 가진 스테아타이트, 제조업자: 독일 카람텍)를 200 리터의 내부 부피를 가진 코팅팬 (90°의 입사각; 독일 로디지로부터의 하이코터)내에 도입하였다. 이어서, 코팅 팬을 16 rpm에서 회전시켰다. 1600 g의 수용액을 25 분에 걸쳐 노즐을 통해 지지체상에 분무하였다. 동시에, a)로부터의 촉매적 활성 산화물 분말 5.3kg을, 동일한 기간 동안 원자화기 노즐의 분무 원추 밖에서 진동 채널을 통해 연속적으로 계량해넣었다. 코팅 동안에, 이렇게 공급된 분말이 지지체의 표면상에 완전히 흡착되었으며, 미세 분할된 산화물 활성 물질의 응집이 관찰되지 않았다. 분말 및 수용액의 첨가가 끝난 후에, 110 ℃의 열풍을 2 rpm의 속도로 20 분동안 코팅 팬내에 불어넣었다. 전체 물질을 기준으로 하여 산화물 활성 물질이 비율이 20 중량%인 구형의 코팅된 촉매를 수득하였다. 코팅 두께는 하나의 지지체의 표면 위와 다른 지지체의 표면 위 모두에서 210 ± 5 ㎛이었다. 얻어진 코팅된 촉매 비드의 층은 비교를 위한 구형의 고정층 코팅 촉매 2를 형성하였다.

e) 비교를 위한 고정층 원통형 비지지된 촉매 1의 제조

1. 출발 물질 1의 제조

209.3 kg의 텅스텐산 (72.94 중량%의 W)을, 25 ℃에서, 질산을 함유하는 수성 비스무트 질산염 용액 (11.2 중량%의 Bi, 3 내지 5 중량%의 유리 질산; 밀도: 1.2 내지 1.27 g/ℓ) 775 kg내에 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 25 ℃에서 추가로 2 시간동안 교반한 다음 분무-건조하였다.

300 ± 10 ℃의 기체 유입 온도 및 100 ± 10 ℃의 기체 배출 온도에서 병류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무-건조를 수행하였다. 수득된 분무-건조 분말을 (공기가 유동되는 회전 관형 로 (1.54 m^3 내부 부피, 200 m^3 (S.T.P.)의 공기/h)에서) 780 내지 810 ℃에서 하소시켰다. 하소 온도의 실제 설정에서 중요한 것은, 하소 생성물의 원하는 상 조성으로 맞추는 것이다. 상 WO_3 (단사정계) 및 $Bi_2W_2O_9$가 바람직하다; γ-Bi_2WO_6 (러셀라이트)의 존재는 바람직하지 않다. 따라서, 2Θ = 28.4°의 반사각 (CuKα 복사선)에서 분말 X-선 회절 패턴에서의 반사율을 기준으로 계산한 후에도 화합물 γ-Bi_2WO_6이 여전히 검출될 수 있다면, 제조를 반복해야 하고 하소 온도를 반사가 사라질 때까지 정해진 온도 범위내에서 증가시켜야 한다. 얻어진 입자의 X_{50} 값 (참조, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제 6 판 (1998), Electronic Release, Section 3.1.4 또는 DIN 66141)이 5 ㎛가 되도록, 이렇게 수득되어진 예비성형된 하소된 혼합 산화물을 분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 물질을 1 중량% (분쇄된 물질을 기준으로 하여)의 미세 분할된 SiO_2와 혼합하였다 (벌크 밀도 150 g/l; SiO_2 입자의 X_{50} 값은 10 ㎛이고 BET 표면적은 100 m^2/g이다).

2. 출발 물질 2의 제조

60 ℃에서 교반하면서 600 ℓ의 물에 213 kg의 암모늄 헵타몰리브데이트를 용해시키고, 60 ℃ 및 교반을 유지하면서 얻어진 용액에 20 ℃의 수산화칼륨 수용액 (46.8 중량%의 KOH) 0.97 kg을 첨가함으로써 용액 A를 제조하였다.

116.25 kg의 질산철 수용액 (14.2 중량%의 Fe)를 262.9 kg의 질산 코발트 수용액 (12.4 중량%의 Co)에 60 ℃에서 도입함으로써 용액 B를 제조하였다. 이어서, 60 ℃를 유지하면서, 용액 B를 처음에 만들어진 용액 A내에 30 분에 걸쳐 연속적으로 펌프질해 넣었다. 이어서, 60 ℃에서 15 분동안 교반을 수행하였다. 그후, 19.16 kg의 실리카겔 (46.80 중량%의 SiO_2, 밀도: 1.36 내지 1.42 g/ml, pH 8.5 내지 9.5, 알칼리 금속 함량 최대 0.5 중량%)을 얻어진 수성 혼합물에 첨가하고, 추가로 15 분동안 60 ℃에서 교반을 수행하였다.

병류 방법에 의해 회전-디스크 분무 탑에서 분무 건조를 수행하였다 (기체 유입 온도: 400 ± 10 ℃, 기체 배출 온도: 140 ± 5 ℃). 얻어진 분무-건조 분말은 약 30 중량%의 발화시 손실을 가졌다 (600 ℃에서 3 시간).

3. 다금속 산화물 활성 물질의 제조

출발 물질 1을 하기 화학양론비를 갖는 다금속 산화물 활성 물질을 위해 필요한 양으로 출발 물질 2와 균질하게 혼합하였다.

$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0.5}[Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$

상기 언급된 전체 물질을 기준으로 하여, 추가로 1.5 중량%의 미세 분할된 흑연 (체 분석: 최소 50 중량% <24 ㎛, 최대 10 중량% >24 ㎛및 <48 ㎛, 최대 5 중량% >48 ㎛, BET 표면적 : 6 내지 13 m^2/g)을 균질하게 혼합하였다. 얻어진 건조 배합물을 압축하여 3 mm의 길이, 5 mm의 외경을 갖는 고체 원통형을 수득하고, 이것을 다음과 같이 열처리하였다.

공기가 유동하는 머플 로 (60 ℓ내부 용량, 활성 물질 전구체의 그램당 1 ℓ/h의 공기)에서, 먼저 실온(25 ℃)으로부터 출발하여 150 ℃/h의 가열 속도로 180 ℃까지 가열을 수행하였다. 이 온도를 1.5 시간동안 유지한 다음 60 ℃/h의 가열 속도로 200 ℃까지 증가시켰다. 60 ℃/h의 가열 속도로 220 ℃까지 증가시키기 전에 200 ℃를 1.5 시간동안 유지하였다. 다시 60 ℃/h의 가열 속도로 250 ℃로 증가시키기 전에 이 온도를 1.5 시간동안 유지하였다. 이어서, 250 ℃를 1.5 시간동안 유지하였다. 이후, 실온까지 냉각을 수행하였으며, 그 결과 분해 단계가 완전히 완결되었다. 그후, 180 ℃/h의 가열 속도로 465 ℃까지 가열을 수행하고, 이 하소 온도를 4 시간동안 유지하였다. 얻어진 비지지된 촉매의 층은, 비교를 위한 고체 원통형 형태의 고정층 촉매 1을 형성하였다.

f) 비교를 위한 고체 원통형 형태의 고정층 촉매 2의 제조

1. 촉매적 활성 산화물 물질 $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_n$의 제조

190 g의 구리 (II) 아세테이트 일수화물을 2700 g의 물에 용해시켜 용액 I을 수득하였다. 860 g의 암모늄 헵타몰리브데이트 4수화물, 143 g의 암모늄 메타바나데이트 및 126 g의 암모늄 파라텅스텐 7수화물을 95 ℃에서 연속하여 5500 g의 물에 용해시켜 용액 II를 수득하였다. 그후, 용액 I을 모두 용액 II내에 넣어 교반하고, 25 중량% 농도의 NH_3 수용액을 용액을 형성하기에 충분한 양으로 첨가하였다. 이것을 110 ℃의 배출 온도에서 분무-건조하였다. 얻어진 분무-건조된 분말을, ZS1-80 유형의 혼련기 (워너 앤드 플레이더러)를 사용하여, 분말 1 kg당 0.25 kg의 30 중량% 농도의 아세트산 수용액과 혼련한 다음, 건조 오븐내에서 110 ℃에서 10 시간동안 건조하였다.

이렇게 수득된 촉매 전구체 700 g을 회전 관형 로 (50 cm 길이, 12 cm 내경)에서 공기/질소 혼합물 [(200 ℓ의 N_2/15 ℓ의 공기)/h]중에서 하소시켰다. 하소 동안에, 혼련된 물질을 먼저 실온으로부터 325 ℃까지 1 시간에 걸쳐 연속하여 가열하였다. 이 온도를 4 시간동안 유지하였다. 이어서, 15 분에 걸쳐 400 ℃까지 가열하고, 이 온도를 1 시간동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다.

하소된 촉매적 활성 물질을 분쇄하여 미세 분할된 분말을 수득하였으며, 이 입자의 50 %가 1 내지 10 ㎛의 메시 크기의 체를 통해 통과하였고, 50 ㎛보다 큰 최대 크기를 가진 입자의 비율은 1 %미만이었다.

3 중량% (활성 물질을 기준으로 하여)의 흑연을 혼합한 후에, 이렇게 수득된 촉매적 활성 물질을 압축하여 3 mm의 길이 및 5 mm의 외경을 가진 고체 원통형을 수득하였다.

얻어진 비지지된 촉매의 층은 비교를 위한 고체 원통형 형태의 고정층 촉매 2를 형성하였다.

g) 프로펜의 아크릴산으로의 기체상 촉매적 산화

1. 첫번째 반응 단계

첫번째 반응 관 (V2A 스테인레스 강철; 30 mm 외경; 2 mm 벽 두께; 26 mm 내경, 길이: 439 cm, 반응 관 내의 온도를 결정할 수 있는 열전쌍을 수용하기 위해 반응관의 가운데에 중심을 둔 열관 (4 mm 외경)을 가짐)에, 바닥에서부터 꼭대기쪽으로, 촉매 지지체 돌출부 (44 cm 길이)상에, 먼저 30 cm의 길이에 걸쳐 거친 표면을 가진 스테아타이트 비드 (직경 4 - 5 mm;반응 기체 출발 혼합물 1을 가열하기 위한 불활성 물질)를 부하한 다음, 300 cm의 길이에 걸쳐 a) (또는 c) 또는 e))에서 제조된 고정층 촉매 1을 부하하고, 부하가 완결되기 전에 이후의 연속 층으로서 상기 언급된 스테아타이트 비드를 30 cm의 길이에 걸쳐 부하하였다. 촉매관의 나머지 35 cm는 빈 채로 남겨두었다.

고체가 부하된 첫번째 반응관의 부분을, 관 주위에서 각각 30 cm의 길이를 갖고 전기 가열 테잎에 의해 가열되는 원통형 형태의 12개의 알루미늄 블록 캐스트에 의해 항온시켰다 (질소가 기포발생되는 염 욕에 의하여 가열되는 상응하는 반응관

을 사용한 비교실험은, 알루미늄 블록에 의한 항온이 염 욕에 의한 항온을 모방할 수 있음을 증명하였다). 유동 방향에서 첫번째 여섯 개의 알루미늄 블록은 반응 대역 A를 한정하였으며, 나머지 알루미늄 블록은 반응 대역 B를 한정하였다. 고체를 함유하지 않는 반응관의 끝을 대기압보다 높은 압력에서 증기에 의해 220 ℃로 유지하였다.

2. 두번째 반응 단계

두번째 반응 관 (V2A 스테인레스 강철; 30 mm 외경; 26 mm 벽 두께; 26 mm 내경, 길이: 439 cm, 반응 관 내의 온도를 결정할 수 있는 열전쌍을 수용하기 위해 반응관의 가운데에 중심을 둔 열관 (4 mm 외경)을 가짐)에, 바닥에서부터 꼭대기 쪽으로, 촉매 지지체 돌출부 (44 cm 길이)상에, 먼저 30 cm의 길이에 걸쳐 거친 표면을 가진 스테아타이트 비드 (직경 4 - 5 mm; 반응 기체 출발 혼합물 2를 가열하기 위한 불활성 물질)를 부하한 다음, 300 cm의 길이에 걸쳐 b) (또는 d) 또는 f))에서 제조된 고정층 촉매를 부하하고, 부하가 완결되기 전에 예비 층으로서 상기 언급된 스테아타이트 비드를 30 cm의 길이에 걸쳐 부하하였다. 촉매관의 나머지 35 cm는 빈 채로 남겨두었다.

고체가 부하된 두번째 반응관의 부분을 관 주위에서 각각 30 cm의 길이를 갖는 원통형 형태의 12 개의 알루미늄 블록 캐스트에 의해 항온시켰다 (질소가 기포발생되는 염 욕에 의하여 가열되는 상응하는 반응관을 사용한 비교 실험은, 알루미늄 블록에 의한 항온이 염 욕에 의한 항온을 모방할 수 있음을 증명하였다). 유동 방향에서 첫번째 여섯개의 알루미늄 블록은 반응 대역 C를 한정하였으며, 나머지 6개의 알루미늄 블록은 반응 대역 D를 한정하였다. 고체를 함유하지 않는 반응 관의 끝을 대기압 보다 높은 압력에서 증기에 의해 220 ℃로 유지하였다.

3. 기체상 산화

하기 조성을 가진 반응 기체 출발 혼합물을 상기 기재된 첫번째 반응관에 연속하여 공급하고, 첫번째 반응관의 부하 및 항온을 변화시켰다:

6 내지 6.5 부피%의 프로펜,

3 내지 3.5 부피%의 H_2O,

0.3 내지 0.5 부피%의 CO,

0.8 내지 1.2 부피%의 CO_2,

0.025 내지 0.04 부피%의 아크롤레인 및

10.4 내지 10.7 부피%의 O_2,

100%를 만들기 위한 나머지 양.

첫번째 반응 단계의 생성물 기체 혼합물의 소량의 시료를 기체 크로마토그래피 분석을 위해 첫번째 반응관의 출구에서 취하였다. 그와는 달리, 25 ℃의 공기를 도입하면서, 노즐을 통해 이후의 아크롤레인 산화 단계 (아크릴산으로의 산화)로 생성물 기체 혼합물을 직접 공급하였다 (반응 단계 2). 유사하게, 아크롤레인 산화 단계의 생성물 기체 혼합물의 소량의 시료를 기체 크로마토그래피 분석을 위해 취하였다. 그와는 달리, 두번째 반응 단계의 생성물 기체 혼합물로 부터 그 자체로 공지된 방식으로 아크릴산을 분리하고, 잔류 기체의 일부를 프로펜 산화 단계에 부하하기 위해 재사용하였으며 (다시말해서, 재순환 기체로서), 이는 상기 언급된 공급 기체의 아크롤레인 함량 및 공급 조성물에서의 작은 변화를 설명한다 .

첫번째 반응 관의 입구에서의 압력을 3.0 내지 0.9 바아의 범위 내에서 선택된 프로펜 부하량의 함수로서 변화시켰다. 반응 대역 A, C의 끝에 분석 지점이 존재하였다. 두번째 반응 관의 입구에서의 압력을 2 내지 0.5 바아의 범위 내에서 아크롤레인 부하량의 함수로서 변화시켰다.

선택된 부하량 및 선택된 알루미늄 항온 및 (첫번째 반응 단계 후에) 실행된 공기 공급의 함수로서, 각종 촉매층에 대해 얻어진 결과를 하기 표에 나타낸다 (본 발명에 따르면, 상기 실시예를 상응하는 방식으로(다시말해서, 동일한 부하량을 사용하여) 1-대역 관형 반응기에서 실행할 수 있다); 첫번째 단계에서의 온도는 320 내지 360 ℃이어야 하고, 두번째 단계에서는 245 내지 275 ℃이어야 하며; 이 상황에서, 첫번째 반응 단계에서 고정층 촉매 1의 300 cm 층을 다음과 같이 단지 270

cm의 길이에 걸친 층으로 대체하는 것이 더 유리할 수 있다: 유동 방향에서, 65 부피%의 고정층 촉매 1 및 35 부피%의 스테아테이트 고리 (외경 × 내경 × 길이 = 5 mm × 3 mm × 2 mm)의 혼합물이 100 cm의 길이에 걸쳐있고, 이어서 90 부피%의 고정층 촉매 1 및 10 부피%의 상기 스테아타이트 고리의 혼합물이 170 cm의 길이에 걸쳐있다. 또한, 이 상황에서, 두번째 반응 단계에서, 고정층 촉매 2의 300 cm 층을 상응하는 길이의 다음과 같은 층으로 대체하는 것이 유리할 수 있다: 유동 방향에서, 70 부피%의 고정층 촉매 2 및 30 부피%의 스테아타이트 고리 (외경 × 내경 × 길이 = 7 mm × 3 mm × 4 mm)의 혼합물이 100 cm의 길이에 걸쳐 있고 이어서 200 cm의 순수한 고정층 촉매가 존재한다).

T_A, T_B, T_C 및 T_D는 반응 대역 A, B, C 및 D에서의 알루미늄 블록의 온도이다.

C_{PA}는 반응 대역 A의 끝에서 프로펜 전환율이다.

C_{PB}는 반응 대역 B의 끝에서 프로펜 전환율이다.

S_{DP}는 첫번째 반응 단계 후에, 전환된 프로펜을 기준으로 한, 아크롤레인 형성 및 아크릴산 부산물 형성의 선택성이다.

C_{AC}는 반응 대역 C의 끝에서 아크롤레인 전환율이다.

C_{AD}는 반응 대역 D의 끝에서 아크롤레인 전환율이다.

C_{PD}는 반응 대역 C의 끝에서 프로펜 전환율이다.

S_{AA}는 두번째 반응 단계 후에, 전환된 프로펜을 기준으로 한, 아크릴산 형성의 선택성이다.

STY_{AA}는 두번째 반응 관의 출구에서 아크릴산의 공간-시간 수율이다.

R은 반응 기체 출발 혼합물 2에서 분자 산소 대 아크롤레인의 몰비이다.

M은 첫번째 반응 단계 후에 노즐을 통해 공급된 공기의 양이다.

[표 1]

촉매층: 신규 고정층 촉매 1/ 신규 고정층 촉매 2							
프로펜 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h]	T_A (℃)	T_B (℃)	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M [ℓ(S.T.P.)/h]	R
160	319	329	69.3	94.5	94.4	420	1.39
175	325	336	74.8	94.55	95.5	520	1.49
200	333	344	72.7	94.4	95.5	640	1.54
아크롤레인 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/ℓ·h]	T_C (℃)	T_D (℃)	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/ℓ·h)
139	255	276	50.9	99.2	94.4	95.2	228
152	261	277	77.3	99.2	94.5	95.8	255
173	261	281	72.6	99.3	94.4	95.7	291

[표 2]

촉매층: 비교용 고정층 코팅 촉매 1/ 비교용 고정층 코팅 촉매 2							
프로펜 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h]	T_A (℃)	T_B (℃)	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M [ℓ(S.T.P.)/h]	R
160	342	366	65.2	93.4	93.1	410	1.47
175	350	380	73.1	93.0	92.9	515	1.52
200	360	385	69.7	92.8	92.5	645	1.59
아크롤레인 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/ℓ·h]	T_C (℃)	T_D (℃)	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/ℓ·h)
130	255	268	59.1	99.1	93.4	94.3	206
141	263	279	67.2	98.9	93.0	94.0	220
159.6	265	285	69.1	98.7	92.8	93.8	248

[표 3]

촉매층: 비교용 고정층 비지지된 원통형 촉매 1/ 비교용 고정층 비지지된 원통형 촉매 2							
프로펜 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 프로펜/ℓ·h]	T_A (℃)	T_B (℃)	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M [ℓ(S.T.P.)/h]	R
160	304	310	63.4	94.3	89.2	470	1.47
175	308	315	69.3	94.3	90.1	550	1.56
200	310	320	68.2	94.4	89.8	700	1.64
아크롤레인 부하량 [ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/ℓ·h]	T_C (℃)	T_D (℃)	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/ℓ·h)
131	250	259	72.3	99.3	94.3	93.1	205
142	254	263	67.3	99.3	94.3	93.3	223
160	258	267	69.2	99.3	94.4	92.8	250

(57) 청구의 범위

청구항 1.

승온의 첫번째 반응 단계에서, 프로펜, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 프로펜을 1 이상의 O_2:C_3H_6 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 1을, 활성 물질이 몰리브덴 및(또는) 텅스텐 및 비스무트, 텔루륨, 안티몬, 주석 및(또는) 구리를 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 첫번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시 프로펜 전환율이 ≥90 몰%이고 아크롤레인 형성 및 아크릴산 부산물 형성의 연관된 선택성이 ≥90 몰%인 방식으로 먼저 통과시키고, 필요하다면 첫번째 반응 단계에서 나오는 생성물 기체 혼합물의 온도를 직접 및(또는) 간접 냉각에 의해 저하시키고, 필요하다면 분자 산소 및(또는) 불활성 기체를 생성물 기체 혼합물에 첨가하며,

이어서, 승온의 두번째 반응 단계에서, 아크롤레인, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 아크롤레인을 0.5 이상의 O_2:C_3H_4O 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 2로서의 상기 생성물 기체 혼합물을, 활성 물질이 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 두번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시의 아크롤레인 전환율이 ≥ 90 몰% 이고 양쪽 반응 단계에서 균형을 이룬 아크릴산 형성의 선택성이 전환된 프로펜을 기준으로 하여 ≥80 몰%인 방식으로 통과시키는 것을 포함하는 방법으로,

a) 반응 기체 출발 혼합물 1에 함유된 프로펜의 첫번째 고정층 촉매에 대한 부하량이 ≥ 160 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/촉매층 ℓ·h이고,

b) 반응 기체 출발 혼합물 2중에 함유된 아크롤레인의 두번째 고정층 촉매에 대한 부하량이 ≥ 140 ℓ(S.T.P.)의 아크롤레인/촉매층 ℓ·h이며,

c) 첫번째 고정층 촉매의 촉매 성형물의 기하형태와 두번째 고정층 촉매의 촉매 성형물의 기하형태가 모두 환상이며, 단

- 고리 외경이 2 내지 11 mm이고,

- 고리 길이가 2 내지 11 mm이며,

- 고리의 벽 두께가 1 내지 5 mm인,

프로펜의 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법.

청구항 2.

승온의 반응 단계에서, 프로펜, 분자 산소 및 1종 이상의 불활성 기체를 포함하고 분자 산소 및 프로펜을 1 이상의 O_2:C_3H_6 몰비로 함유하는 반응 기체 출발 혼합물 1을, 활성 물질이 몰리브덴 및(또는) 텅스텐 및 비스무트, 텔루륨, 안티몬, 주석 및(또는) 구리를 함유하는 1종 이상의 다금속 산화물인 첫번째 고정층 촉매 위에서, 1회 통과시 프로펜 전환율이 ≥90 몰%이고 아크롤레인 형성 및 아크릴산 부산물 형성의 연관된 선택성이 ≥90 몰%인 방식으로 통과시키는 것을 포함하는 방법으로,

a) 반응 기체 출발 혼합물 1에 함유된 프로펜의 고정층 촉매에 대한 부하량이 ≥ 160 ℓ(S.T.P.)의 프로펜/촉매층 ℓ·h이고,

b) 고정층 촉매의 촉매 성형물의 기하형태가 환상이며, 단

- 고리 외경이 2 내지 11 mm이고,

- 고리 길이가 2 내지 11 mm이며,

- 고리의 벽 두께가 1 내지 5 mm인,

프로펜의 아크롤레인 및(또는) 아크릴산으로의 촉매적 기체상 산화 방법.