

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C07C 47/22 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월08일 10-0587182 2006년05월30일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-0045298	(65) 공개번호	10-2001-0049998
(22) 출원일자	2000년08월04일	(43) 공개일자	2001년06월15일

(30) 우선권주장 221,428/99 1999년08월04일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 다니모토미찌오
일본효고현히메지시가쓰하라꾸야마또86-4

유노끼히로미
일본효고현히메지시아보시꾸하마다931-11이-203

히로나카히데유키
일본효고현히메지시가쓰하라꾸미야다354-4

기무라나오마사
일본오카야마현오카야마시이즈미다373-1

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김동석

(54) 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법

요약

본 발명은 고정층 다중관 반응기 내에 충전된 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매의 존재하에 프로필렌의 증기 상 산화 반응에 의한 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법에 관한 것으로, 아크롤레인 및 아크릴산이 장기간에 걸쳐 높은 수율로 안정하게 제조될 수 있다. 상기 방법은, 튜브의 축을 따라 배치된 2 이상의 반응 영역을 갖는 반응 튜브의 각각을, Mo 함량에 대한 Bi 및/또는 Fe 함량의 비율이 상이한 촉매로, 가스 주입부로부터 가스 배출부의 방향으로 비율이 감소하도록 충전하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 몰리브덴-비스무스-철 기재 산화물 촉매의 존재하에 프로필렌의 증기상 산화에 의한 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

프로필렌의 증기상 산화 반응에 의한 아크롤레인 및 아크릴산의 제조에 있어서, 몰리브덴, 비스무스 및 철을 함유한 복합 산화물 촉매가 통상적으로 사용된다.

상기 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매의 단점의 하나는, 반응계에 수증기가 존재하는 경우, 촉매의 몰리브덴 성분이 승화하는 경향이 있으며, 몰리브덴 성분의 승화는 특히 고온에서 촉진된다는 것이다. 게다가, 프로필렌의 산화 반응과 같은 발열 반응의 경우에, 촉매층은 비정상적으로 높은 온도를 갖는 국소 부위 (예컨대 고열부) 를 발생시키는 경향이 있으며, 이는 몰리브덴 성분이 더욱 용이하게 승화되는 환경을 형성한다. 또한, 승화된 몰리브덴 성분이 낮은 온도를 갖는 부위에 퇴적하여, 촉매층의 압력 강하의 증가를 가져오며, 따라서 고열부의 온도를 더욱 올리게 된다.

상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매 또는 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하기 위한 방법의 다양한 개선이 제안되어 왔다. 예를 들어, 일본 특허 113730/1980 호는 알칼리 금속 (예컨대 칼륨 또는 루비듐) 의 함량을 변화시켜 조절되는 상이한 활성을 갖는 2 이상의 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매를 사용하고, 고정층 다중관 반응기의 각각의 반응 튜브의 축방향으로 배치된 2 이상의 반응 영역이, 반응 튜브의 가스 주입부로부터 가스 배출부 방향으로 활성이 증가하도록 상기 촉매로 충전되는 방법을 개시하고 있다.

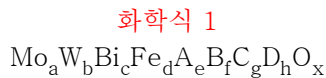
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기 통상적인 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매 또는 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법에 있어서, 어느 정도 문제가 해결되었다. 그러나, 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매를 사용하여, 아크롤레인 및 아크릴산의 더욱 개선된 제조 방법의 개발이 계속해서 요구되고 있다.

따라서, 본 발명의 목적은, 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매의 존재하에 프로필렌의 증기상 산화 반응에 의해 아크롤레인 및 아크릴산을 장기간에 걸쳐 높은 수율로 안정하게 제조할 수 있는, 아크롤레인 및 아크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

상기 본 발명의 목적은 고정층 다중관 반응기 내에서 분자 산소 또는 분자 산소 함유 가스와 프로필렌의 증기상 촉매 산화 반응에 의해 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하는 방법으로 달성할 수 있으며, 상기 방법은 하기 단계로 이루어진다 :

(a) 촉매로서, 하기 화학식 1 의 복합 산화물 촉매를 사용하고 :



[식중, Mo 는 몰리브덴이고; W 는 텅스텐이며, Bi 는 비스무스이고; Fe 는 철이며; A 는 코발트 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; B 는 인, 안티몬, 붕소, 주석, 세륨, 니오븀, 납, 크롬 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며; C 는 알칼리 금속 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; D 는 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며; O 는 산소이고; a, b, c, d, e, f, g, h 및 x 는 각각 Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D 및 O 의 원자의 수이며; a 가 12 인 경우 b 는 0 내지 5 이고, c 는 0.1 내지 10 이고, d 는 0.1 내지 10 이며, e 는 1 내지 20 이고, f 는 0 내지 5 이며, g 는 0.001 내지 3 이고, h 는 0 내지 30 이며, x 는 각각의 원소의 산화 상태에 따라 결정된 값이다],

(b) 가스 배출부의 반응 영역에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 Bi 및/또는 Fe 함량의 비율이 가스 주입부의 반응 영역에 충전된 촉매보다 낮도록, 축방향으로 배치된 2 이상의 반응 영역을 갖는 각각의 반응 튜브에 촉매를 충전.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 사용되는 화학식 1 의 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매는 자체로서 공지되어 있으며, 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.

본 발명의 요지는, 고정층 다중관 반응기의 각각의 반응 튜브가, 특정한 방법으로 몰리브덴-비스무스-철 기재 복합 산화물 촉매로 충전된다는 것에 있다. 즉, 본 발명에 따르면, 튜브의 축방향으로 배치된 2 이상 (통상적으로 2 또는 3) 의 반응 영역을 갖는 각각의 반응 튜브는, 비스무스-철 비율이 가스 주입부로부터 가스 배출부의 방향으로 감소하도록 Mo 함량에 대한 비스무스 및/또는 철 함량의 비율 (하기로부터 "비스무스-철 비율" 로 지칭한다) 이 상이한 2 이상의 촉매로 충전된다. 예를 들어, 2 개의 반응 영역을 갖는 각각의 반응 튜브에 있어서, 상이한 비스무스-철 비율을 갖는 2 종의 촉매가 제조된다. 이들 가운데, 더 높은 비스무스-철 비율을 갖는 촉매가 가스 주입부의 반응 영역 (하기로부터 "이전 단계 반응 영역" 으로 지칭한다) 내에 충전되고, 더 낮은 비스무스-철 비율을 갖는 촉매가 가스 배출부의 반응 영역 (하기로부터 "이후 단계 반응 영역" 으로 지칭한다) 내에 충전된다.

구성 원소의 함량이 원자비로서 나타내어지는 경우에, 본 발명에 사용된 촉매는 화학식 1 에 정의된 바와 같이 12 의 몰리브덴에 대해 0.1 내지 10 의 Bi 및 0.1 내지 10 의 Fe 를 함유할 수 있다. 따라서, 본 발명을 실행함에 있어서, 상기 범위 내에서 상이한 비스무스-철 비율을 갖는 2 종의 촉매를 제조하는 것이 필요하다. 이들 가운데, 더 높은 비스무스-철 비율을 갖는 촉매는 이전 단계 반응 영역에 충전되어야 하며, 더 낮은 비스무스-철 비율을 갖는 촉매는 이후 단계 반응 영역에 충전되어야 한다.

이전 단계 반응 영역에 충전되는 촉매 (하기로부터 "이전 단계 촉매" 로 지칭한다) 의 비스무스-철 비율 (즉, 12 의 몰리브덴에 대한 비스무스 및/또는 철의 원자비) 이 M_1 으로 표시되고, 이후 단계 반응 영역에 충전되는 촉매 (하기로부터 "이후 단계 촉매" 로 지칭한다) 의 비스무스-철 비율 (즉, 12 의 몰리브덴에 대한 비스무스 및/또는 철의 원자비) 이 M_2 로 표시되는 경우, M_1 및 M_2 는 바람직하게는 $1 < M_1/M_2 \leq 100$, 더욱 바람직하게는 $1.1 \leq M_1/M_2 \leq 20$, 가장 바람직하게는 $1.25 \leq M_1/M_2 \leq 10$ 으로 나타내어지는 관계를 만족한다.

M_1 이 M_2 이하이면 (즉, $M_1/M_2 \leq 1$), 몰리브덴 성분의 승화를 조절하기 어려울 것이다. 다른 한편으로, M_1 이 M_2 보다 매우 크면 (즉, $100 < M_1/M_2$), 희망하는 촉매 성능을 달성할 수 없고, 반응 온도가 오르며, 몰리브덴 성분의 승화가 촉진되어 불리할 것이다.

따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, $1 < M_1/M_2 \leq 100$ 으로 나타내어지는 관계를 만족하도록 이전 단계 촉매 및 이후 단계 촉매를 제조하고, 이들을 각각 이전 단계 반응 영역 및 이후 단계 반응 영역에 충전하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, Mo 함량에 대한 A 군 원소의 비율 (하기로부터 "A 군 원소의 비율" 로 지칭한다) 에는 특별한 제한이 없다. 하지만, 본 발명의 바람직한 구현예에서, A 군 원소의 상이한 비율을 갖는 2 종의 촉매가 제조되고, A 군 원소의 비율이 가스 주입부로부터 가스 배출부의 방향으로 증가하도록 반응 영역에 충전된다. 즉, 12 의 몰리브덴에 대해 A 군 원소의 원자비가 1 내지 20 범위가 되도록 A 군 원소의 상이한 비율을 갖는 2 종의 촉매가 제조된다. 이어서, A 군 원소의 비율이 낮은 촉매는 이전 단계 반응 영역에 충전되고, A 군 원소의 비율이 높은 촉매는 이후 단계 반응 영역에 충전된다. 더욱 구체적으로, 이전 단계 촉매에 대한 A 군 원소의 비율 (즉, 12 의 몰리브덴에 대한 A 군 원소의 원자비) 이 N_1 으로 나타내어지고, 이후 단계 촉매에 대한 A 군 원소의 비율 (즉, 12 의 몰리브덴에 대한 A 군 원소의 원자비) 이 N_2 로 나타내어지는 경우, N_1 및 N_2 는 바람직하게는 $0.01 \leq N_1/N_2 < 1$, 더욱 바람직하게는 $0.05 \leq N_1/N_2 < 1$, 가장 바람직하게는 $0.1 \leq N_1/N_2 < 1$ 로 나타내어지는 관계를 만족해야 한다.

따라서, 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서, $1 < M_1/M_2 \leq 100$ 으로 나타내어지는 관계 및 $0.01 \leq N_1/N_2 < 1$ 로 나타내어지는 관계를 모두 만족하도록 이전 단계 촉매 및 이후 단계 촉매를 제조하고, 이들을 각각 이전 단계 반응 영역 및 이후 단계 반응 영역에 충전하는 것이 바람직하다.

각각의 반응 튜브가 3 개의 반응 영역을 갖는 경우에, 가스 주입부의 촉매, 중간 촉매, 및 가스 배출부의 촉매의 비스무스-철 비율은 각각 M_1 , M_2 및 M_3 로 표시된다. 이때, 이들이 $1 < M_1/M_2 \leq 100$ 으로 나타내어지는 관계 및 $1 < M_2/M_3 \leq 100$

으로 나타내어지는 관계를 모두 만족하는 것이 바람직하다. 유사하게, 가스 주입부의 촉매, 중간 촉매, 및 가스 배출부의 촉매의 A 균 원소의 비율이 각각 N_1 , N_2 및 N_3 로 표시되는 경우, 이들이 $0.01 \leq N_1/N_2 < 1$ 으로 나타내어지는 관계 및 $0.01 \leq N_2/N_3 < 1$ 으로 나타내어지는 관계를 모두 만족하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 촉매의 형태 및 크기에는 특별한 제한이 없으며, 임의의 희망하는 형태 및 크기가 공지된 것들로부터 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 촉매는 구, 실린더 및 고리와 같은 다양한 임의의 형태를 가질 수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매의 제조 방법에는 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 각각의 구성 원소를 함유하는 필요량의 원료 화합물을 수성 매질 내에 적절히 용해시키거나 분산시키고, 생성 용액 또는 분산액을 교반하에 가열하고, 이를 증발시켜 건조하고, 생성되는 고형 물질을 분말로 분쇄하고, 압출 성형 또는 미립화 성형과 같은 성형 기술에 따라 분말을 임의의 희망하는 형태로 성형하고, 이어서 성형된 단편을 소결하여 성형된 촉매를 수득할 수 있다. 상기 성형 공정 도중, 촉매의 강도 및 구조적 건실성을 개선하는데 효과적이라고 공지된 물질, 예컨대 무기 섬유 (예를 들어 유리 섬유) 및 다양한 휘스커 (whisker) 를 첨가할 수 있다. 또한, 우수한 재생성을 갖도록 촉매 특성을 조절하기 위해, 일반적으로 공지된 첨가제, 예를 들어 분말 바인더, 예컨대 암모늄 나이트레이트, 셀룰로스, 전분, 폴리비닐알콜 및 스테아르산을 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매는 상기한 바와 같은 성형된 촉매의 형태로 한정되지 않으며, 지지된 촉매의 형태일 수도 있다. 지지된 촉매는 예컨대 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 탄화규소, 산화티탄, 산화마그네슘, 스폰지 알루미늄 또는 실리카-티타니아와 같은 비활성 담체로서 공지된 담체상에 원료 화합물을 부착시키고, 이어서 생성되는 지지된 단편을 소결하여 제조할 수 있다. 지지된 촉매의 경우에도, 촉매의 강도 및 구조적 건실성을 개선하기 위해 무기 섬유 및 휘스커와 같은 상기 물질이 사용될 수 있다. 또한, 우수한 재생성을 갖도록 촉매 특성을 조절하기 위해 질산암모늄과 같은 상기 분말 바인더가 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매를 제조함에 있어서, 성형된 단편 또는 지지된 단편과 같은 전구체의 소결은, 예를 들어, 성형된 단편 또는 장입된 담체를 공기 기류하에 300 내지 600 °C 의 온도로 약 1 내지 10 시간 동안 가열하여 수행될 수 있다.

본 발명의 산화 반응에 도입되는 반응 조건에는 특별한 제한이 없다. 고정층 다중관 반응기 내에서의 프로필렌의 증기상 촉매 산화 반응에 의한 아크롤레인 및 아크릴산의 제조에 유용한 것으로 통상적으로 공지된 임의의 반응 조건을 도입할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 산화 반응은, 1 내지 15 부피 % 의 프로필렌, 3 내지 30 부피 % 의 분자 산소, 0 내지 60 부피 % 의 수증기 및 20 내지 80 부피 % 의 질소, 이산화탄소 등을 포함하는 비활성 기체로 구성된 기체상 혼합물을 제공하고, 이 기체상 혼합물을 촉매로 충전된 반응 튜브의 반응 영역으로 250 내지 450 °C 의 온도, 0.1 내지 1 MPa 의 압력 및 300 내지 5,000 hr⁻¹ 의 용적 속도 (SV) 로 통과시켜 수행할 수 있다.

실시예

본 발명은 하기의 실시예로서 더욱 상세히 설명된다. 프로필렌의 전환율, 선택성, 수율 및 ΔP (kPa) 가 다음과 같이 정의된다.

$$\text{프로필렌의 전환율 (몰 \%)} = (\text{반응한 프로필렌의 몰수}) / (\text{공급된 프로필렌의 몰수}) \times 100$$

$$\text{선택성 (몰 \%)} = (\text{형성된 아크롤레인 및 아크릴산의 몰수}) / (\text{반응한 프로필렌의 몰수}) \times 100$$

$$\text{수율 (몰 \%)} = (\text{형성된 아크롤레인 및 아크릴산의 몰수}) / (\text{공급된 프로필렌의 몰수}) \times 100$$

$$\Delta P \text{ (kPa)} = (\text{반응기의 유입구 압력}) - (\text{반응기의 배출구 압력})$$

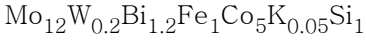
실시예 1

촉매의 제조

3,000 ml 의 물을 가열 및 교반하면서, 1,000 g 의 암모늄 과라몰리브데이트 및 26 g 의 암모늄 과라텡스테이트를 용해시킨다. 개별적으로, 687 g 의 코발트 나이트레이트 및 191 g 의 페릭 나이트레이트를 1,000 ml 의 물에 용해시킨다. 또한, 275 g 의 비스무스 나이트레이트를 50 g 의 진한 질산 및 200 g 의 물로 이루어진 질산 수용액에 용해시킨다. 제 2 및 제

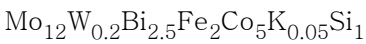
3 수용액을 제 1 수용액에 적가하여 상기 세 가지 수용액을 혼합한다. 이어서, 2.4 g 의 칼륨 나이트레이트를 50 ml 의 물에 용해시켜 제조한 수용액, 및 20 중량 % 농도의 실리카졸 142 g 을 연속적으로 상기 혼합된 수용액에 첨가하고 혼합한다.

상기 수득한 현탁액을 교반하에 가열하여, 건조될 때까지 증발시키고, 건조한다. 생성 고형 물질을 분말로 분쇄하고, 이 분말을 직경 6 mm 및 길이 6.6 mm 의 실린더로 성형하고, 460 °C 의 공기 기류 내에서 8 시간 동안 소결하여 촉매 (1) 을 수득한다. 상기 촉매 (1) 의 조성 (즉, 산소를 제외한 구성 원소의 원자비; 이하 동일) 은 다음과 같다 :



상기 촉매 (1) 에서, 비스무스-철 비율은 2.2/12 이고, A 군 원소의 비율은 5/12 이다.

이어서, 상기 촉매 (1) 의 제조 공정과 동일하게 촉매 (2) 를 제조하였으나, 비스무스 나이트레이트의 양을 572 g 으로, 페릭 나이트레이트의 양을 381 g 으로 하였다. 상기 촉매 (2) 의 조성은 다음과 같다 :



상기 촉매 (2) 에서, 비스무스-철 비율은 4.5/12 이고, A 군 원소의 비율은 5/12 이다.

산화 반응

직경 25 mm 의 스테인레스 스틸 관형 반응기의 가스 주입부에 500 ml 의 촉매 (2) 를 충전하고, 가스 배출부에 1,000 ml 의 촉매 (1) 을 충전한다. 이어서, 8 부피 % 의 프로필렌, 14 부피 % 의 산소, 10 부피 % 의 수증기 및 68 부피 % 의 질소 등을 포함하는 비활성 기체로 이루어진 기체 혼합물을, 2.4 초의 접촉 시간으로 상기 관형 반응기의 주입구에 도입하고, 반응을 8,000 시간 동안 계속한다. 반응의 초기 단계에서의 성능 및 8,000 시간이 지난 후의 성능을 표 1 에 나타내었다.

비교예 1

촉매 (1) 을 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 1 에 나타내었다.

비교예 2

촉매 (2) 를 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

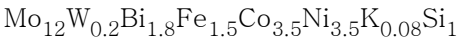
	반응시간 (시간)	반응온도 (°C)	전환율 (몰%)	선택성 (몰%)	수율 (몰%)	ΔP (kPa)
실시예 1	초기 단계	310	98.4	94.7	93.2	20.0
	8,000	325	98.2	94.9	93.2	22.0
비교예 1	초기 단계	300	98.5	92.2	90.8	19.5
	8,000	315	98.4	90.4	89.0	30.0
비교예 2	초기 단계	310	79.7	95.8	76.4	21.0
	8,000	325	81.0	95.6	77.4	21.5

실시예 2

촉매의 제조

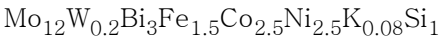
3,000 ml 의 물을 가열 및 교반하면서, 1,000 g 의 암모늄 파라몰리브데이트 및 26 g 의 암모늄 파라텡스테이트를 용해시킨다. 개별적으로, 481 g 의 코발트 나이트레이트 및 480 g 의 니켈 나이트레이트 및 286 g 의 페릭 나이트레이트를 1,000 ml 의 물에 용해시킨다. 또한, 412 g 의 비스무스 나이트레이트를 50 g 의 진한 질산 및 200 g 의 물로 이루어진 질산 수용액에 용해시킨다. 제 2 및 제 3 수용액을 제 1 수용액에 적가하여 상기 세 가지 수용액을 혼합한다. 이어서, 3.8 g 의 칼륨 나이트레이트를 50 ml 의 물에 용해시켜 제조한 수용액, 및 20 중량 % 농도의 실리카졸 142 g 을 연속적으로 상기 혼합된 수용액에 첨가하고 혼합한다.

상기 수득한 현탁액을 교반하에 가열하여, 건조될 때까지 증발시키고, 건조한다. 생성 고형 물질을 분말로 분쇄하고, 이 분말을 외경 6 mm, 내경 2 mm 및 길이 6.6 mm 의 고리로 성형하고, 480 °C 의 공기 기류 내에서 8 시간 동안 소결하여 촉매 (3) 을 수득한다. 상기 촉매 (3) 의 조성은 다음과 같다 :



상기 촉매 (3) 에서, 비스무스-철 비율은 3.3/12 이고, A 군 원소의 비율은 7/12 이다.

이어서, 상기 촉매 (3) 의 제조 공정과 동일하게 촉매 (4) 를 제조하였으나, 코발트 나이트레이트의 양을 343 g 으로, 비스무스 나이트레이트의 양을 687 g 으로, 니켈 나이트레이트의 양을 343 g 으로 하였다. 상기 촉매 (4) 의 조성은 다음과 같다 :



상기 촉매 (4) 에서, 비스무스-철 비율은 4.5/12 이고, A 군 원소의 비율은 5/12 이다.

산화 반응

촉매 (2) 대신 촉매 (4) 를 사용하고, 촉매 (1) 대신 촉매 (3) 을 사용한 것을 제외하면 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 2 에 나타내었다.

비교예 3

촉매 (3) 을 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 2 와 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 2 에 나타내었다.

비교예 4

촉매 (4) 를 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 2 와 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

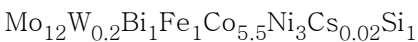
	반응시간 (시간)	반응온도 (°C)	전환율 (몰%)	선택성 (몰%)	수율 (몰%)	ΔP (kPa)
실시예 2	초기 단계	310	98.3	95.3	93.7	16.7
	8,000	320	98.2	95.2	93.5	17.5
비교예 3	초기 단계	300	98.7	92.5	91.3	16.9
	8,000	310	98.8	90.8	89.7	23.7
비교예 4	초기 단계	310	80.1	96.0	76.9	16.2
	8,000	320	77.4	96.3	74.5	16.4

실시예 3

촉매의 제조

3,000 ml 의 물을 가열 및 교반하면서, 1,000 g 의 암모늄 파라몰리브데이트 및 26 g 의 암모늄 파라텡스테이트를 용해시킨다. 개별적으로, 756 g 의 코발트 나이트레이트, 412 g 의 니켈 나이트레이트 및 191 g 의 페릭 나이트레이트를 1,000 ml 의 물에 용해시킨다. 또한, 229 g 의 비스무스 나이트레이트를 50 g 의 진한 질산 및 200 g 의 물로 이루어진 질산 수용액에 용해시킨다. 제 2 및 제 3 수용액을 제 1 수용액에 적가하여 상기 세 가지 수용액을 혼합한다. 이어서, 1.8 g 의 세슘 나이트레이트를 50 ml 의 물에 용해시켜 제조한 수용액, 및 20 중량 % 농도의 실리카졸 142 g 을 연속적으로 상기 혼합된 수용액에 첨가하고 혼합한다.

상기 수득한 현탁액을 교반하에 가열하여, 건조될 때까지 증발시키고, 건조한다. 생성 고형 물질을 분말로 분쇄하고, 이 분말을 외경 6 mm, 내경 2 mm 및 길이 6.6 mm 의 고리로 성형하고, 480 °C 의 공기 기류 내에서 8 시간 동안 소결하여 촉매 (5) 를 수득한다. 상기 촉매 (5) 의 조성은 다음과 같다 :



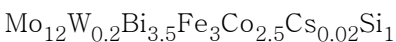
상기 촉매 (5) 에서, 비스무스-철 비율은 2/12 이고, A 군 원소의 비율은 8.5/12 이다.

이어서, 상기 촉매 (5) 의 제조 공정과 동일하게 촉매 (6) 을 제조하였으나, 비스무스 나이트레이트의 양을 572 g 으로, 페릭 나이트레이트의 양을 381 g 으로, 니켈 나이트레이트의 양을 137 g 으로, 코발트 나이트레이트의 양을 550 g 으로 하였다. 상기 촉매 (6) 의 조성은 다음과 같다 :



상기 촉매 (6) 에서, 비스무스-철 비율은 4.5/12 이고, A 군 원소의 비율은 5/12 이다.

또한, 상기 촉매 (6) 의 제조 공정과 동일하게 촉매 (7) 을 제조하였으나, 비스무스 나이트레이트의 양을 801 g 으로, 페릭 나이트레이트의 양을 572 g 으로, 니켈 나이트레이트의 양을 0 g 으로, 코발트 나이트레이트의 양을 343 g 으로 하였다. 상기 촉매 (7) 의 조성은 다음과 같다 :



상기 촉매 (7) 에서, 비스무스-철 비율은 6.5/12 이고, A 군 원소의 비율은 2.5/12 이다.

산화 반응

직경 25 mm 의 스테인레스 스틸 관형 반응기에, 가스 주입부로부터 가스 배출부의 방향의 순서의 배열로 500 ml 의 촉매 (7), 500 ml 의 촉매 (6), 및 500 ml 의 촉매 (5) 를 충전한다. 이어서, 10 부피 % 의 프로필렌, 16 부피 % 의 산소, 10 부피 % 의 수증기 및 64 부피 % 의 질소 등을 포함하는 비활성 기체로 이루어진 기체 혼합물을, 2.4 초의 접촉 시간으로 상기 관형 반응기의 주입구에 도입하고, 반응을 8,000 시간 동안 계속한다. 반응의 초기 단계에서의 성능 및 8,000 시간이 지난 후의 성능을 표 3 에 나타내었다.

비교예 5

촉매 (5) 를 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 3 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 3 에 나타내었다.

비교예 6

촉매 (6) 을 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 3 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 3 에 나타내었다.

비교예 7

촉매 (7) 을 단독으로 1,500 ml 사용한 것을 제외하면 실시예 3 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 3 에 나타내었다.

[표 3]

	반응시간 (시간)	반응온도 (°C)	전환율 (몰%)	선택성 (몰%)	수율 (몰%)	ΔP (kPa)
실시예 3	초기 단계	310	98.1	94.3	92.5	17.3
	8,000	320	97.9	94.4	92.4	19.7
비교예 5	초기 단계	고온부의 현저한 온도로 인해 반응 진행 불가능				
비교예 6	초기 단계	310	82.4	94.6	78.0	17.0
	8,000	320	80.4	95.3	76.6	17.8
비교예 7	초기 단계	310	70.3	95.6	67.2	17.3
	8,000	320	68.7	95.7	65.7	17.5

실시예 4

촉매 (1) 대신 촉매 (3) 을 사용한 것을 제외하면, 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 4 에 나타내었다.

실시예 5

촉매 (2) 대신 촉매 (6) 을 사용한 것을 제외하면, 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 수득된 결과를 표 4 에 나타내었다.

[표 4]

	반응시간 (시간)	반응온도 (°C)	전환율 (몰%)	선택성 (몰%)	수율 (몰%)	ΔP (kPa)
실시예 4	초기 단계	310	98.1	94.7	92.9	17.7
	8,000	321	98.3	94.4	92.8	19.2
실시예 5	초기 단계	310	98.0	94.6	92.7	18.9
	8,000	325	98.1	94.2	92.4	20.8

발명의 효과

본 발명의 방법은 촉매의 몰리브덴 성분의 승화를 효과적으로 억제하여 촉매의 성능을 장기간 동안 안정하게 유지하는 것이 가능하게 한다. 그 결과, 프로필렌으로부터의 아크롤레인 및 아크릴산의 제조가 장기간 동안 높은 수율로 안정하게 지속될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 승화된 몰리브덴 성분의 퇴적을 억제하여, 촉매층의 압력 강하의 증가를 억제하고, 따라서 컴프레서의 전력 비용과 같은 설비 비용의 절감을 가능하게 한다.

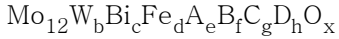
(57) 청구의 범위

청구항 1.

고정층 다중관 반응기 내에서 분자 산소 또는 분자 산소 함유 가스와 프로필렌의 증기상 촉매 산화 반응으로 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하는 방법으로서, 하기로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법 :

(a) 촉매로서, 하기 화학식 1 의 복합 산화물 촉매를 사용하고 :

[화학식 1]



[식중, Mo 는 몰리브덴이고; W 는 텅스텐이며, Bi 는 비스무스이고; Fe 는 철이며; A 는 코발트 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; B 는 인, 안티몬, 붕소, 주석, 세륨, 니오븀, 납, 크롬 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며; C 는 알칼리 금속 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고; D 는 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며; O 는 산소이고; b, c, d, e, f, g, h 및 x 는 각각 Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D 및 O 의 원자의 수이며; b 는 0 내지 5 이고, c 는 0.1 내지 10 이고, d 는 0.1 내지 10 이며, e 는 1 내지 20 이고, f 는 0 내지 5 이며, g 는 0.001 내지 3 이고, h 는 0 내지 30 이며, x 는 각각의 원소의 산화 상태에 따라 결정된 값이다],

(b) 가스 배출부의 반응 영역에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 Bi 및/또는 Fe 함량의 비율이 가스 주입부의 반응 영역에 충전된 촉매보다 낮도록, 튜브의 축방향으로 배치된 2 이상의 반응 영역을 갖는 각각의 반응 튜브에 상기 촉매를 충전시킴.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 가스 주입부의 반응 영역내에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 Bi 및/또는 Fe 함량의 비를 M_1 으로 나타내고, 가스 배출부의 반응 영역내에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 Bi 및/또는 Fe 함량의 비를 M_2 로 나타내었을 때, M_1 및 M_2 가 $1 < M_1/M_2 \leq 100$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, Mo 함량에 대한 A 군 원소의 함량의 비율이상이한 촉매를, 가스 주입부로부터 가스 배출부 방향으로 상기 비율이 증가하도록 반응 영역내에 충전하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 가스 주입부의 반응 영역내에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 A 군 원소의 함량의 비를 N_1 으로 나타내고, 가스 배출부의 반응 영역내에 충전된 촉매의 Mo 함량에 대한 A 군 원소의 함량의 비를 N_2 로 나타내었을 때, N_1 및 N_2 가 $0.01 \leq N_1/N_2 < 1$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 영역의 수가 2 또는 3 인 것을 특징으로 하는 방법.