



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년06월09일  
(11) 등록번호 10-2121079  
(24) 등록일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 23/64* (2006.01) *B01J 23/16* (2006.01)  
*B01J 23/648* (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)  
*C07C 5/333* (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)  
*C07C 51/215* (2006.01) *C07C 53/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7026722  
 (22) 출원일자(국제) 2013년02월12일  
 심사청구일자 2018년01월29일  
 (85) 번역문제출일자 2014년09월24일  
 (65) 공개번호 10-2014-0137390  
 (43) 공개일자 2014년12월02일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2013/025728  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/148006  
 국제공개일자 2013년10월03일  
 (30) 우선권주장  
 61/616,572 2012년03월28일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20080132723 A1\*  
 US20110245571 A1\*  
 JP4596377 B2\*  
 US05162578 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**롭 앤드 하스 캄파니**  
 미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400  
 (72) 발명자  
**한 스콧**  
 미국 뉴저지주 08648 로렌스빌 이스턴 코트 39  
**프릭 크리스토퍼 디**  
 미국 펜실베니아주 19465 팻스타운 클라인 애비뉴  
 573  
**마테낙 다니엘 제이**  
 미국 펜실베니아주 18944 퍼카시 파이어쏘른 درا  
 이브 39  
 (74) 대리인  
**제일특허법인(유)**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 장기완

**(54) 발명의 명칭 에틸렌 및 아세트산의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 산소의 존재하에 450℃ 이하의 온도에서 기상으로 에탄을 에틸렌 및 아세트산으로 촉매적으로 전환시키는 단계를 포함하는 방법을 제공하고, 여기서 촉매는 실험식  $MoV_xNb_yTe_zZ_dO_n$ 를 갖는다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산소의 존재하에 450℃ 이하의 온도에서 기상으로 에탄을 에틸렌 및 아세트산으로 촉매적으로 전환시키는 단계를 포함하는 방법으로서, 여기서

촉매가 실험식  $\text{MoV}_a\text{Nb}_b\text{Te}_c\text{Z}_d\text{O}_n$ 를 갖고, 이때 Z가 Pd이고, a가 0.01 이상 1.0 미만이고, b가 0.01 이상 1.0 미만이고, c가 0.01 이상 1.0 미만이고, d가 0.0 초과 1.0 미만이고, n이 다른 원소의 산화 상태에 의해 결정되는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

전환이 1 내지 30 기압(절대압)의 압력하에 수행되는, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

전환이 150℃ 내지 450℃의 온도에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방법의 생성물의 적어도 일부가 비닐 아세테이트의 생산에 이용되는, 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

반응되지 않은 에탄이 정제되고 재순환되는, 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

생성물 아세트산이 응축되는, 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

하나 이상의 고정 층 및/또는 유동 층 반응기를 포함하는 반응기 시스템에서 전환이 수행되는, 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

시스템이 1개 초과 반응기를 포함하고, 반응기중 하나가 촉매 재생 방식인, 방법.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

## 발명의 설명

**기술분야**

- [0001] 본 발명은 산소의 존재하에 에탄의 에틸렌 및 아세트산으로의 저온 탈수소화 방법, 및 특히 우수한 전환율 및 우수한 선택성을 특징으로 하는 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본원은 2012년 3월 28일자로 출원된 가특허 출원 일련 번호 제61/616,572호(이의 전체를 본원에 참고로 인용함)를 우선권으로 주장한다.

**배경기술**

- [0003] 에탄에서 에틸렌으로의 저온 옥시탈수소화는, 토르스타인슨(E. M. Thorsteinson), 윌슨(T. P. Wilson), 영(F. G. Young) 및 카사이(P. H. Kasai)에 의해 문헌[Journal of Catalysis 52, pp. 116-132 (1978)]에 "몰리브덴 및 바나듐의 혼합된 산화물을 함유한 촉매 상에서의 에탄의 산화적 탈수소화(The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalyst Containing Mixed Oxide of Molybdenum and Vanadium)"가 발표된 이래로 잘 알려졌다. 이 논문은 몰리브덴과 바나듐을 또 다른 전이 금속 산화물(Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, 또는 Ce)과 함께 포함하는 혼합된 산화물 촉매를 개시한다. 촉매는 에탄에서 에틸렌으로의 옥시탈수소화에 대해 200°C 정도의 낮은 온도에서 활성적이다.
- [0004] 에탄에서 에틸렌으로의 옥시탈수소화의 효능은 대개 우선적으로 다음의 2가지 매개변수에 의해 결정된다: 에탄의 전환율, 및 에틸렌에 대한 선택성(효율). 본원에 사용되는 경우, 이들 용어는 하기와 같이 정의된다:

$$\text{에탄의 전환율} = \frac{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

- [0005] 에틸렌에 대한 선택성(효율) =  $\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4]}$

[0006] 상기 식에서: []는 성분의 상대적 몰 수이고, 아세트산의 생산은 무시될만하다. 당 기술에서 이러한 용어들은 때때로 다르게 계산되지만, 어떤 방식으로 계산된 값이든 실질적으로는 동일하다.

[0007] 특정한 반응 조건하에, 상당량의 아세트산이 공생성물로서 형성될 수 있고, 에틸렌 및 아세트산에 대한 반응 효능은 하기 식에 의해 계산된다:

$$\text{에탄의 전환율} = \frac{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

에틸렌 및 아세트산에 대한 선택성(효율) =

- [0008]  $\frac{[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}]}$

[0009] 에탄에서 에틸렌 및 아세트산으로의 촉매적 방법의 한가지 적용분야는 상업용 비닐 아세테이트 단량체(VAM: vinyl acetate monomer) 합성을 위한 전위 공정(front end process)으로서일 수 있다. 아세트산과 에틸렌의 반응(아세톡실화: acetoxylation)은 오늘날 비닐 아세테이트를 위한 주된 경로이다. 현행 비닐 아세테이트 처리 기술이 충분히 발달하였기 때문에, 상당한 개선을 이루는 것은 매우 어려워졌다. 공급원료 비용의 감소는 VAM의 생산에 있어서 비용 절감을 유도할 수 있다. 에탄 및 산소를 출발 공급원료로서 사용하는 것은 현재 사용되는 에틸렌 및 아세트산에 대한 원료 물질 비용에 있어서 상당한 절감을 나타낼 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 촉매 상에서 에탄과 산소를 반응시켜 에틸렌 및 아세트산을 포함하는 생성물 스트림(이러한 생성물 스트림은 VAM 생산에 사용될 수 있음)을 선택적으로 공생성하는 방법을 갖는 것이 요망될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 개시된 방법은 산소의 존재하에 450°C 이하의 온도에서 기상으로 에탄을 에틸렌 및 아세트산으로 촉매적으로 전환시키는 단계를 포함하고, 여기서 촉매는 실험식  $\text{Mo}_a\text{Nb}_b\text{Te}_c\text{Zr}_d\text{O}_n$ 를 갖고, 이때 Z는 W, Cr, Ta, Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, P, Bi, Y, 희토류 원소 및 알칼리토 원소로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고, a가 0.01 내지 1.0 미만이고, b가 0.01 내지 1.0 미만이고, c가 0.01 내지 1.0 미만이고, d가 0.0 내지 1.0 미만이고, n은 다른 원소의 산화 상태에 의해 결정된다.

**발명의 효과**

[0012] 놀랍게도, 이 방법은 에틸렌에 대해 매우 높은 선택성으로 조작될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 본 발명의 방법은 산소 및 촉매의 존재하에 에탄을 에틸렌 및 아세트산으로 전환시킨다.
- [0014] 본원에 사용되는 경우, 단수 형태 및 복수 형태는 상호교환적으로 사용된다. 용어 "포함하는", 및 이의 변형어는 이들 용어가 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 나타나는 곳에서 제한된 의미를 갖지 않는다. 이와 같이, 예를 들면 "하나의" 소수성 중합체의 입자를 포함하는 수성 조성물은, 조성물이 "하나 이상의" 소수성 중합체의 입자를 포함함을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0015] 또한 본원에서, 최종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위내에 포괄된 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다). 본 발명의 목적을 위해, 당 분야의 숙련가가 이해하는 바와 일치하게, 수치 범위는 그 범위에 포함된 모든 가능한 하위범위를 포함하고 지지하는 것으로 의도된다. 예를 들면, 1 내지 100의 범위는 1.01 내지 100, 1 내지 99.99, 1.01 내지 99.99, 40 내지 60, 1 내지 55 등을 나타내고자 한다. 또한, 본원에서 수치 범위 및/또는 수치 값의 언급은(특허청구범위에서의 이러한 언급 포함), 용어 "약"을 포함하는 것으로 해석될 수 있다. 이러한 경우에, 용어 "약"은 본원에 인용된 바와 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치 값을 지칭한다.
- [0016] 본원에 사용되는 경우, 아크릴레이트와 같은 또 다른 용어가 뒤따르는 용어 "(메트)"의 사용은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘 다를 지칭한다. 예를 들면, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 지칭하고; 용어 "(메트)아크릴성"은 아크릴성 또는 메타크릴성을 지칭하고; 용어 "(메트)아크릴산"은 아크릴산 또는 메타크릴산을 지칭한다.
- [0017] 에탄의 공급원으로서 사용되는 원료 물질은 3 부피 퍼센트 이상의 에탄을 함유하는 기체 스트림이 유리하다. 에탄-함유 기체 스트림은 제한되지 않고, 예를 들면, 천연 기체로부터, 또는 화학 또는 석유 공정으로부터의 부산물 스트림으로부터 유도될 수 있다. 에탄-함유 기체 스트림은 소량의 수소, 일산화탄소, 및  $\text{C}_3\text{-C}_4$  알칸 및 알켄을, 예를 들어 각각 5 부피 퍼센트 미만으로 함유할 수 있다. 에탄-함유 기체 스트림은 또한 다량의, 예를 들어 각각 5 부피 퍼센트를 초과하는 질소, 메탄, 이산화탄소 및 물증 하나 이상을 스팀의 형태로 함유할 수 있다.
- [0018] 산소-함유 기체는 반응 시스템에 분자 산소를 제공한다. 용어 "산소-함유 기체"는, 본원에 사용되는 경우, 0.01% 내지 100% 산소를 포함하는 임의의 기체, 예를 들면 공기를 지칭한다. 산소-함유 기체가 순수한 산소 기체일 수 있지만, 공기와 같은 산소-함유 기체를 사용하는 것이 대체적으로 더 경제적이고 실용적이다.
- [0019] 반응물 기체를 희석할 목적으로 희석 기체가 사용될 수 있다. 적합한 희석 기체로는, 제한되지 않지만, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이의 혼합물중 하나 이상이 포함된다. 초기 공급 기체를 위한 출발 물질의 적합한 몰비, (탄화수소):(산소):(희석 기체):(H<sub>2</sub>O)는, 예를 들면, (1):(0.1 내지 10):(0 내지 20):(0.2 내지 70), 예를 들면, 제한되지 않지만, (1):(1 내지 5.0):(0 내지 10):(5 내지 40)이다. 희석 기체는 공간 속도, 산소 분압 및 스팀 분압을 조정하기 위해 사용될 수 있다.
- [0020] 본원에 사용되는 경우, "혼합된 금속 산화물 촉매"는 하나 보다 많은 금속 산화물을 포함하는 촉매를 지칭한다.
- [0021] 본 발명의 한 실시태양에 따라서, 본 발명에 따른 적합한 촉매는 실험식  $\text{Mo}_a\text{Nb}_b\text{Te}_c\text{Zr}_d\text{O}_n$ 를 갖는 하나 이상의 혼합된 금속 산화물 촉매이고, 이때 Z는 W, Cr, Ta, Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, P, Bi, Y, 희토류 원소 및 알칼리토 원소로 구성된 군에서 선택된 하나 이상

의 원소이고, a가 0.01 내지 1.0 미만이고, b가 0.01 내지 1.0 미만이고, c가 0.01 내지 1.0 미만이고, d가 0.0 내지 1.0 미만이고, n은 다른 원소의 산화 상태에 의해 결정된다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, Z는 Pd 이다. 혼합된 금속 산화물(MMO) 촉매의 제조는 미국 특허 제7,304,014호에 기재되어 있다. 혼합된 금속 염의 전구체 슬러리는 우선, 제한되지 않지만, 예를 들면 회전 증발, 감압하 건조, 열수(hydrothermal) 방법, 공침전, 고체-상태 합성, 함침, 초기 습식법(incipient wetness), 졸-겔(sol gel) 가공 및 이의 조합법을 비롯하여, 종래의 방법 및 미국 특허 제7,304,014호에 기재된 방법에 의해 제조된다. 전구체 슬러리가 제조된 후, 이는, 제한되지 않지만, 예를 들면 오븐중 건조, 분무 건조 및 동결 건조를 비롯한 종래의 건조 방법에 따라 건조된다. 이어서 건조된 전구체는, 제한되지 않지만, 예를 들면, 유동 하소, 정지 하소, 회전 하소, 및 유동층 하소를 비롯하여 당 분야의 숙련자에게 공지된 기법 및 상기 기재된 기법을 사용함으로써 하소되어 제조된 MMO 촉매를 수득한다. 몇몇 경우에, 제조된 MMO 촉매는 이들의 촉매 활성을 향상시키기 위해 추가로 제분된다.

[0022] 개질된 혼합된 금속 산화물(촉진되거나 촉진되지 않음)은 고체 촉매로서 그 자체로 사용될 수 있다. 촉매는 또한 하나 이상의 적합한 담체, 예컨대, 제한없이, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 알루미늄노실리케이트, 구조토 또는 지르코니아와 선행 기술에 따라 조합될 수 있다. 추가로, 이는 반응기의 규모 또는 시스템에 의존하여, 선행 기술을 사용하여 적합한 형태 또는 크기로 가공될 수 있다.

[0023] 다르게는, 촉매의 금속 성분들은 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 티타니아 등과 같은 물질 위에, 종래의 초기 습식 기법에 의해 지지될 수 있다. 하나의 방법에서, 금속을 함유하는 용액은, 지지체가 습윤된 다음, 생성된 습윤된 물질이, 예를 들면, 실온 내지 200°C의 온도에서 건조되고, 이후 상기와 같이 하소되도록 건조 지지체와 접촉된다. 또 다른 방법에서, 금속 이온의 용액은, 전형적으로 3:1 초과와 부피 비(금속 이온 용액:지지체)로 지지체와 접촉되고, 용액은 금속 이온이 지지체 상으로 이온-교환되도록 진탕된다. 이어서 금속-함유 지지체는 건조되고 상기 기재된 바와 같이 하소된다.

[0024] 별도의 실시태양에 따라서, 촉매는 또한 하나 이상의 촉진제를 사용하여 제조된다. 상기 촉진된 혼합된 금속 산화물을 위한 출발 물질은 상기 기재된 물질로 제한되지 않는다. 예를 들면, 산화물, 질화물, 할로겐화물 또는 옥시할로겐화물, 알콕시화물, 아세틸아세토네이트, 및 유기금속 화합물을 비롯한 광범위한 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 암모늄 헵타몰리브데이트가 촉매에서 몰리브덴의 공급원으로 이용될 수 있다. 그러나, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoOCl<sub>4</sub>, Mo(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, 몰리브덴함 아세틸아세토네이트, 포스포몰리브덴산 및 실리코몰리브덴산과 같은 화합물이 또한 암모늄 헵타몰리브데이트 대신에 이용될 수도 있다. 유사하게, 암모늄 메타바나테이트가 촉매중의 바나듐의 공급원으로 이용될 수 있다. 그러나, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>, VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 바나듐 아세틸아세토네이트 및 바나듐 아세틸아세토네이트와 같은 화합물이 암모늄 메타바나테이트 대신에 이용될 수도 있다. 텔루륨 공급원으로는 텔루르산, TeCl<sub>4</sub>, Te(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, Te(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 및 TeO<sub>2</sub>가 포함될 수 있다. 니오븀 공급원으로는 암모늄 니오븀 옥살레이트, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, 니오브산 또는 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> 뿐만 아니라 더욱 통상적인 니오븀 옥살레이트가 포함될 수 있다.

[0025] 또한, 촉진된 촉매를 위한 촉진제 요소에 관하여, 니켈 공급원으로는 니켈(II) 아세테이트 4수화물, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 니켈(II) 옥살레이트, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, 니켈(II) 아세틸아세토네이트, 니켈(II) 설페이트, NiS 또는 니켈 금속이 포함될 수 있다. 팔라듐 공급원으로는 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 팔라듐(II) 아세테이트, 팔라듐 옥살레이트, PdO, Pd(OH)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, 팔라듐 아세틸아세토네이트 또는 팔라듐 금속이 포함될 수 있다. 은 공급원은 아세트산은, 아세틸아세토네이트산은, 벤조산은, 브롬화은, 탄산은, 염화은, 시트르산은 수화물, 플루오르화은, 요오드화은, 락트산은, 질산은, 아질산은, 산화은, 인산은 또는 수성 무기산, 예를 들어 질산중은의 용액일 수 있다. 금 공급원은 암모늄 테트라클로로금(III)산, 브롬화 금, 염화 금, 시안화 금, 수산화 금, 요오드화 금, 산화 금, 삼염화산 금 및 황화 금일 수 있다.

[0026] 반응은 에탄이 종래의 체류 시간, 예컨대, 예를 들면 100 밀리초를 초과하는 시간에 촉매적으로 전환되는 종래의 반응기에서 실행되는 것이 유리하다. 유리하게는, 반응기 시스템은 하나 이상의 고정층 및/또는 유동층 반응기를 포함한다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 시스템은 1개 보다 많은 반응기를 포함하고, 반응기중 하나는 촉매 재생 방식이다.

[0027] 반응기로의 공급 기체의 조성은 당 분야의 숙련자에게 공지된 매개변수에 따라 달라질 수 있다. 공정을 실행하는데 사용되는 반응 혼합물은 일반적으로 1 몰의 에탄, 0.01 내지 1.0 몰의 분자 산소(순수 산소로서 또는 공기의 형태로), 및 0 내지 4.0 몰의 물(스팀 형태)이다. 물 또는 스팀이 반응 희석제로서 및 반응을 위한 열 조정

자로서 사용된다. 다른 기체가 반응 희석제 또는 열 조정자로서 사용될 수 있고, 예컨대 질소, 헬륨, 이산화탄소, 및 메탄이다.

- [0028] 반응의 과정 동안, 전환되는 에탄의 각각의 몰에 대해 1 몰의 물이 형성된다. 반응으로부터의 물은 약간의 아세트산의 형성을 일으킨다. 수 기압 하에, 아세트산 1 몰당 약 1 내지 50 몰의 에틸렌이 형성된다.
- [0029] 반응 혼합물의 기체 성분으로는 에탄 및 산소, 및 가능하게는 희석제가 포함되고, 이들 성분은 반응 대역내로 도입되기 이전에 균일하게 혼합된다. 성분들은 개별적으로 또는 혼합된 후, 반응 대역으로 도입되기 이전에 예열될 수 있고, 이는 유리하게는 약 200℃ 내지 약 450℃의 온도를 갖는다.
- [0030] 반응 대역은 일반적으로 약 1 내지 30 기압(절대압), 바람직하게는 1 내지 20 기압(절대압)의 압력; 약 150℃ 내지 450℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도; 약 0.1 내지 약 100 초, 바람직하게는 약 1 내지 10 초의 반응 혼합물과 촉매간의 접촉 시간; 및 약 50 내지 500 h<sup>-1</sup>, 및 바람직하게는 200 내지 300 h<sup>-1</sup>의 기체 시공간 속도(gas hourly space velocity)를 갖는다.
- [0031] 기체 시공간 속도는, 반응기중의 촉매의 리터 수로 나누어진, 1 시간의 기간에 걸친 총 공급물의 총 반응기 유입 기체 부피 리터 수(0℃ 및 760 mm Hg에서의 부피로서 표시됨)를 결정함으로써 계산된다:
- [0032] 
$$\text{공간 속도} = (1 \text{ 시간 당 유입 기체 부피의 리터 수}) / (\text{반응기중의 촉매의 리터 수}) = \text{h}^{-1}$$
- [0033] 반응 압력은 초기에는 기체 반응물 및 희석제의 공급에 의해 제공되고, 반응이 개시된 후에는, 압력은 바람직하게는 반응기 유출 스트림 상에 위치한 적합한 배압 조절기(back-pressure controller)의 사용에 의해 유지된다.
- [0034] 반응 온도는 바람직하게는 적합한 열 전달 매질, 예컨대 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가 가능한 다우썸(DOWTHERM) 브랜드 열 전달 유체, 테트라린, 용융 염 혼합물, 또는 원하는 온도로 가열된 다른 적합한 열 전달체에 침지된 벽을 갖는 관형 변환기 내에 촉매 층을 위치시킴으로써 제공된다.
- [0035] 일반적으로, 공정은 반응을 위한 모든 산소가 불활성 희석제와 함께 공급되면서 단일 단계로 실행될 수 있다. 공정은 또한 다수의 단계로 실행될 수도 있다. 생산된 에틸렌의 단리를 조장하기 위해 비응축성 희석제 없이 조작하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0036] 촉매 성능을 비교하기 위한 합리적으로 우수한 근거는 에탄의 동일한 전환율을 위한 에틸렌에 대한 선택성을 비교함으로써 취득될 수 있다. 이는 사용가능한 조작 온도 범위에 걸쳐 에틸렌에 대한 선택성 및 에탄의 전환율 사이의 관계를 이용함으로써 쉽게 달성될 수 있다. 이와 같이, 비교를 위해 사용되는 에탄의 전환율에서 실제로 조작하는 것이 불필요한데, 이는 당 분야의 숙련자에게 공지된 수학적 방법에 따라서, 2 세트의 데이터로부터 임의의 원하는 값의 세트에 내삽(interpolation) 또는 외삽(extrapolation)할 수 있기 때문이다.
- [0037] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 공정은 에틸렌에 대한 선택성이 에탄의 10% 초과 전환율에서 80%를 초과하도록 조작된다. 또 다른 실시태양에서, 공정은 에틸렌에 대한 선택성이 에탄의 10% 초과 전환율에서 90%를 초과하도록 조작된다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 적어도 10%의 에탄의 전환율을 위해, 에틸렌에 대한 선택성은 75%를 초과하고, 아세트산에 대한 선택성은 15%를 초과한다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 아세트산에 대한 에틸렌의 비는 생성물 스트림에서 2 미만이다.
- [0038] 원하는 생성물에 대한 높은 선택성은 매우 유리하다. 높은 에틸렌 선택성은 상당한 가공 이점을 제공하고, 예컨대 예를 들면 다음과 같다:
- [0039] 1) 높은 에틸렌 선택성은 전환되지 않은 에탄의 경제적인 재순환을 허용한다. CO<sub>x</sub> 기체의 감소된 생산으로 인해 분리 작업이 감소되고, 소멸 재순환 공정에서, 반응되지 않은 모든 에탄은 궁극적으로 전환된다. 이와 같이, 에탄 전환율이 궁극적으로 100%이므로, 높은 에틸렌 선택성은 취득된 수율이다.
- [0040] 2) 더 높은 등급의 에틸렌 생성물은, 과량으로 존재할 경우, 플랜트에서 다른 화학 공정을 위해 사용될 수 있고, 이는 공급원료 화학물질 상품으로서 시판될 수 있다. 더 높은 순도의 등급은 일반적으로 더 높은 가격을 얻는다.
- [0041] 3) 빈번히, 다운스트림 비닐 아세테이트 단량체 가공 요구를 위해, 과량의 아세트산이 쉽게 이용가능하다. 이와 같이, 에틸렌 수율을 부합시키기 위해 아세트산 부피를 보충하는 것은 용이하다. 이는 증가된 VAM 생산 속도 및 공간-시간 수율을 허용한다.

- [0042] 4) 에틸렌 및/또는 아세트산에 대한 높은 선택성은 CO<sub>x</sub> 기체의 형성을 감소시킨다. CO 및 CO<sub>2</sub> 부산물의 형성이 원하는 에틸렌 및 아세트산 생성물의 과도한 산화의 결과인 것으로 흔히 알려져 있다. CO<sub>x</sub> 기체의 이러한 형성은 귀중한 공급물인 탄소를 소비한다. 원하는 생성물에 대한 높은 선택성은 이러한 낭비적 생산을 감소시킨다.
- [0043] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되고 이의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0044] 실시예
- [0045] **촉매 제조**
- [0046] 본 연구에 사용된 촉매를 롬 앤 하스 캄파니(Rohm and Haas Company)에 양도된 미국 특허 제7,304,014호에 기재된 절차에 따라 제조하였다.
- [0047] **제조예 1 - 촉진되지 않은 Mo/V/Te/Nb 혼합된 금속 산화물 촉매 제조**
- [0048] 공칭 조성 Mo<sub>1.0</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.17</sub>O<sub>x</sub>의 촉매를 하기 방식으로 질산의 존재하에 제조하고 메탄올로 처리한다: 암모늄 헵타몰리브데이트 4수화물(1.0M Mo), 암모늄 메타바나데이트(0.3M V) 및 텔루르산(0.23M Te)을 함유한 200 mL의 수용액(이는 상응하는 염을 70°C에서 물에 용해시킴으로써 형성됨)을 2000 mL의 회전농축(rotavap) 플라스크에 첨가한다. 이어서, 여기에 암모늄 니오븀 옥살레이트(0.17M Nb), 옥살산(0.155M) 및 질산(0.24M)의 200 mL의 수용액을 첨가한다. 50°C 및 28 mm Hg에서 따뜻한 욕조에 의해 회전 농축기를 통해 물을 제거한 후, 고체 물질을 추가로 진공 오븐에서 25 °C에서 하룻밤 건조시킨 다음 하소시킨다. 고체 물질을 공기 분위기에 위치시킨 다음 이를 10°C/분으로 275°C로 가열하고 이를 1 시간 동안 유지시킴으로써 하소를 실행하고, 이어서 분위기를 아르곤으로 바꾸고, 상기 물질을 275°C에서 600°C로 2°C/분으로 가열하고, 상기 물질을 아르곤 분위기에 600°C에서 2 시간 동안 유지시킨다. 이와 같이 수득된 촉매를 프리저/밀(Freezer/Mill)[뉴저지주 메터켄 소재의 스펙스 세르티프렙(Spex CertiPrep)으로부터의 모델 6750]로 분쇄하고, 이어서 속슬렛(Soxhlet) 장비에서 5 시간 동안 메탄올로 추출한다. 고체를 진공 오븐에서 건조시키고 반응기 평가를 위해 14 내지 20 메쉬 과립으로 체질한다. 생성된 촉매를 실시예 1, 2, 4 및 5에서 사용한다.
- [0049] **제조예 2 - Pd-촉진된 Mo/V/Te/Nb 혼합된 금속 산화물 촉매 제조**
- [0050] 공칭 조성 Mo<sub>1.0</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.17</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>x</sub>의 촉매를 하기 방식으로 질산의 존재하에 제조하고 메탄올로 처리한다: 암모늄 헵타몰리브데이트 4수화물(1.0M Mo), 암모늄 메타바나데이트(0.3M V) 및 텔루르산(0.23M Te)을 함유한 200 mL의 수용액(이는 상응하는 염을 70°C에서 물에 용해시켜 형성됨)을 2000 mL의 회전농축 플라스크에 첨가한다. 이어서, 여기에 암모늄 니오븀 옥살레이트(0.17M Nb), 질산 팔라듐 수화물(0.0M Pd), 옥살산(0.155M) 및 질산(0.24M)의 200 mL의 수용액을 첨가한다. 50°C 및 28 mm Hg에서 따뜻한 욕조에 의해 회전 농축기를 통해 물을 제거한 후, 고체 물질을 추가로 진공 오븐에서 25 °C에서 하룻밤 건조시킨 다음 하소시킨다. (고체 물질을 공기 분위기에 위치시킨 다음 이를 10°C/분으로 275°C로 가열하고 이를 1 시간 동안 유지시킴으로써 하소를 실행하고, 이어서 분위기를 아르곤으로 바꾸고, 상기 물질을 275°C에서 600°C로 2°C/분으로 가열하고, 상기 물질을 아르곤 분위기에 600°C에서 2 시간 동안 유지시킨다.) 이와 같이 수득된 촉매를 프리저/밀[스펙스 세르티프렙(상품명)으로부터의 모델 6750]로 분쇄하고, 이어서 속슬렛 장비에서 5 시간 동안 메탄올로 추출한다. 고체를 진공 오븐에서 건조시키고 반응기 평가를 위해 14 내지 20 메쉬 과립으로 체질한다. 생성된 촉매를 실시예 3 및 6에서 사용한다.
- [0051] **실시예 1 내지 6**
- [0052] 에탄올 표 1에 기재된 조건하에 전환시킨다. 사용된 촉매는 제조예 1 및 2에 기재된 바와 같다. 촉매(4.0 cc)를 불활성 희석제로서의 석영 칩으로 1:1로 희석시키고, 이어서 0.5 인치 OD SS 관에 적재한다. 공급물 조성은 25 내지 30%의 에탄, 8 내지 11%의 O<sub>2</sub>, 및 20 내지 33%의 스팀의 범위이다. 기체 및 액체 생성물은 기체 크로마토그래피에 의해 분석된다. 실시예 1 내지 6의 결과는 표 1에 제공되고, 여기서 HAC는 아세트산을 나타낸다. 표 1에서 모든 백분율은 물 기준으로 계산된다.

표 1

	온도 (°C)	압력 (psig)	GHSV (hr <sup>-1</sup> )	공급물중 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	공급물중 O <sub>2</sub> (%)	공급물중 H <sub>2</sub> O (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 전환율 (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 선택성 (%)	HAc 선택성 (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 수율 (%)	HAc 수율 (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :HAc 비
실시예 1	330	0	3000	30.0	10.5	20.0	12.4	96.0	4.0	11.3	0.5	24.0
실시예 2	300	100	3600	25.0	8.7	33.4	17.2	76.7	22.5	12.1	3.6	3.4
실시예 3	270	200	4275	30.7	10.1	21.1	12.6	65.8	33.8	8.1	4.2	1.9
실시예 4	360	0	3000	30.0	10.5	20.0	30.6	96.7	2.4	28.3	0.7	40.2
실시예 5	330	100	3600	25.0	8.7	33.4	39.6	83.9	11.4	26.9	3.7	7.4
실시예 6	275	200	4275	30.7	10.1	21.1	36.4	77.4	16.9	27.0	5.9	4.6

[0053]

[0054] Mo/V/Te/Nb 촉매는, 전형적인 대기압 조건하에서 수행될 경우, 놀랍게 높은 에틸렌 선택성을 보여준다. 실시예 1 및 4는, 에틸렌 선택성이 96%를 초과하는 결과를 보여준다.

[0055] 표 1에서의 데이터는 또한 에틸렌/HAc 비에 미치는 증가하는 압력(이에 따라 감소하는 온도)의 효과를 보여준다. 실시예 1 내지 3 및 실시예 4 내지 6은 에틸렌/HAc 생성물 비를 저하시키는데 미치는 압력의 분명한 효과를 보여준다.

[0056] 최종적으로, 소정의 전환 범위의 경우, 가장 낮은 에틸렌/HAc 비는 Pd-함유 촉매에 대해 관찰된다(실시예 3 및 6). 2 미만의 놀랍게 낮은 비가 실시예 3에서 관찰된다.