(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0159843
(43) 공개일자 2023년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/888 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8885 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7035411
(22) 출원일자(국제) 2022년03월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/012989
(87) 국제공개번호 WO 2022/202756
국제공개일자 2022년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-049747 2021년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
구리하라 유
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
니시키 겐스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **촉매, 촉매의 제조 방법, 및 α,β-불포화 알데하이드, α,β-불포화 카복실산, 및 α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, α,β-불포화 알데하이드나 α,β-불포화 카복실산 등의 목적 생성물의 수율이 높은 촉매를 제공한다. 적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매로서, 상기 촉매의 COD(화학적 산소 요구량)가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 촉매에 의해 과제를 해결한다.

(52) CPC특허분류
B01J 37/08 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
C07C 45/35 (2013.01)
C07C 47/22 (2013.01)
C07C 51/25 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매로서, 상기 촉매의 COD(화학적 산소 요구량)가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 COD(ppm)의 값을, 상기 촉매의 비표면적 S(m^2/g)의 값으로 나눈 값(COD/S)이, 43 μg/m^2를 초과하고, 3600 μg/m^2 이하인, 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는, 촉매.

$$Mo_{a1}Bi_{b1}Fe_{c1}M_{d1}X_{e1}Y_{f1}Si_{g1}(NH_4)_{h1}O_{i1} \quad (1)$$

(상기 식(1) 중, Mo, Bi, Fe, Si, NH_4 및 O는, 각각, 몰리브데넘, 비스무트, 철, 규소, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. X는 아연, 크로뮴, 납, 망가니즈, 칼슘, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼, 텅스텐, 안티모니, 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. Y는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은, 각 성분의 몰비율을 나타내고, a1=12일 때, b1=0.01~3, c1=0~8, d1=0~12, e1=0~8, f1=0.001~2, g1=0~20, h1=0~30이며, i1은 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.)

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 COD가 300ppm을 초과하고, 2000ppm 이하인, 촉매.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 COD가 400~1500ppm인, 촉매.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 COD/S가 45~500 μg/m^2 이하인, 촉매.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 촉매.

청구항 9

제 1 항, 제 2 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는, 촉매.

$P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}A_{e2}E_{f2}G_{g2}(NH_4)_{h2}O_{i2}$ (2)

(상기 식(2) 중, P, Mo, V, Cu, NH_4 및 O는, 각각, 인, 몰리브데넘, 바나듐, 구리, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 니오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 루비듐, 칼륨, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2, h2 및 i2는 각 성분의 몰비율을 나타내고, b2=12일 때, a2=0.5～3, c2=0.01～3, d2=0.01～2, e2=0～3, f2=0～3, g2=0～5, h2=0～30, i2는 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.)

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 COD가 2500ppm 이상, 11000ppm 미만인, 촉매.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 COD가 2600～10000ppm인, 촉매.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 COD/S가 100～3000 $\mu g/m^2$인, 촉매.

청구항 13

적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매의 제조 방법으로서, 하기의 공정(i)～(v)를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

(i) 적어도 몰리브데넘 원료를 용매와 혼합하여, 슬러리(A액)를 얻는 공정과,

(ii) 상기 A액을, 상기 용매의 비점보다 1～30℃ 낮은 온도에서 20～90분 교반하여, 슬러리(B액)를 얻는 공정과,

(iii) 상기 B액을, 상기 공정(ii)의 온도보다 2℃ 이상 높은 온도에서 10분～10시간 교반하여, 슬러리(C액)를 얻는 공정과,

(iv) 상기 C액을 건조하여 건조물을 얻는 공정과,

(v) 상기 건조물을 소성하여 촉매를 얻는 공정.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 공정(i)에 있어서, 상기 용매 전체의 50질량% 이상이 물인, 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 공정(iii)에 있어서의 온도가, 상기 용매의 비점보다 1～20℃ 높은 온도인, 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(iii)에 있어서, 상기 B액을 90분～10시간 교반하여 상기 C액을 얻는, 촉매의 제조 방법.

청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(v)에 있어서, 상기 건조물을 산소 함유 가스 유통하에서 소성하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매를 제조하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 19

제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매를 제조하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용하여, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 21

제 13 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 22

제 1 항, 제 2 항 및 제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용하여, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 23

제 13 항 내지 제 17 항 및 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, α,β-불포화 알데하이드로부터, α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 24

제 20 항 또는 제 21 항에 기재된 제조 방법으로 제조한 α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 제조한 α,β-불포화 카복실산으로부터, α,β-불포화 카복실산 에스터를 제조하는, α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 촉매, 촉매의 제조 방법, 및 α,β-불포화 알데하이드, α,β-불포화 카복실산, 및 α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] α,β-불포화 알데하이드나 α,β-불포화 카복실산 등의 유기 화합물의 제조 프로세스에서는, 몰리브데넘을 함유하는 촉매가 많이 이용된다. 해당 촉매는 그 물성에 따라 촉매 성능이 변화함이 알려져 있어, 물성을 제어하는 검토가 많이 이루어지고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 올레핀 및/또는 알코올을 원료로 하는 불포화 알데하이드의 제조에 있어서, 몰리브데넘, 비스무트, 철, 코발트 및 란타노이드 원소를 함유하고, $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$의 비를 제어한 촉매를 이용하는 것이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 몰리브데넘, 비스무트 및 철을 함유하는 복합 산화물로 이루어지는 불포화 알데하이드 및/또는 불포화 카복실산 제조용 촉매에 대해, 환원성 물질의 존재하에 소성하여 그 때의 질량 감소율을 제어함으로써, 기계적 강도가 우수한 촉매가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 수용성 헤테로폴리산 및 수난용성 헤테로폴리산염을 포함하는 메타크릴산 제조용의 헤테로폴리산계 촉매에 대해, 촉매의 수용성 헤테로폴리산 및 수난용성 헤테로폴리산염의 환원도를 제어함으로써, 메타크릴산의 생산성이 높은 촉매가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2014-161775호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2009-274034호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2008-284439호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그렇지만 특허문헌 1~3에 기재된 촉매에서는, α,β-불포화 알데하이드의 수율이나 α,β-불포화 카복실산의 수율은, 반드시 충분하지는 않았다. 그래서 추가적인 촉매 성능의 향상의 관점에서, 촉매 물성을 제어하는 것이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은, 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, α,β-불포화 알데하이드나 α,β-불포화 카복실산 등의 목적 생성물의 수율이 높은 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 진행시켰다. 그 결과, 몰리브데넘 함유 촉매에 있어서, 촉매의 산화 환원 상태를 나타내는 COD(화학적 산소 요구량)라고 하는 지표가 촉매 성능에 큰 영향을 주어, COD를 일정 범위로 제어함으로써 목적 생성물의 수율이 높은 촉매가 얻어짐을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 즉 본 발명은, 이하의 것을 포함한다.

[0011] [1]: 적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매로서, 상기 촉매의 COD(화학적 산소 요구량)가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 촉매.

[0012] [2]: 상기 COD(ppm)의 값을, 상기 촉매의 비표면적 S(m^2/g)의 값으로 나눈 값(COD/S)이, 43 μg/m^2를 초과하고, 3600 μg/m^2 이하인, [1]에 기재된 촉매.

[0013] [3]: 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, [1] 또는 [2]에 기재된 촉매.

[0014] [4]: 하기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0015] $Mo_{a1}Bi_{b1}Fe_{c1}M_{d1}X_{e1}Y_{f1}Si_{g1}(NH_4)_{h1}O_{i1}$ (1)

[0016] (상기 식(1) 중, Mo, Bi, Fe, Si, NH_4 및 O는, 각각, 몰리브데넘, 비스무트, 철, 규소, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. X는 아연, 크로뮴, 납, 망가니즈, 칼슘, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼, 텅스텐, 안티모니, 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. Y는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은, 각 성분의 몰비율을 나타내고, a1=12일 때, b1=0.01~3, c1=0~8, d1=0~12, e1=0~8, f1=0.001~2, g1=0~20, h1=0~30이며, i1은 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.)

[0017] [5]: 상기 COD가 300ppm을 초과하고, 2000ppm 이하인, [3] 또는 [4]에 기재된 촉매.

[0018] [6]: 상기 COD가 400~1500ppm인, [3]~[5] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0019] [7]: 상기 COD/S가 50~500 μg/m^2 이하인, [3]~[6] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0020] [8]: α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, [1] 또는 [2]에 기재된 촉매.

[0021] [9]: 하기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는, [1], [2] 및 [8] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0022] $P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}A_{e2}E_{f2}G_{g2}(NH_4)_{h2}O_{i2}$ (2)

[0023] (상기 식(2) 중, P, Mo, V, Cu, NH_4 및 O는, 각각, 인, 몰리브데넘, 바나듐, 구리, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 니오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 루비듐, 칼륨, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2, h2 및 i2는 각 성분의 몰비율을 나타내고, b2=12일 때, a2=0.5~3, c2=0.01~3, d2=0.01~2, e2=0~3, f2=0~3, g2=0~5, h2=0~30, i2는 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.)

[0024] [10]: 상기 COD가 2500ppm 이상, 11000ppm 미만인, [8] 또는 [9]에 기재된 촉매.

[0025] [11]: 상기 COD가 2600~10000ppm인, [8]~[10] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0026] [12]: 상기 COD/S가 100~3000 μg/m^2인, [8]~[11] 중 어느 하나에 기재된 촉매.

[0027] [13]: 적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매의 제조 방법으로서, 하기의 공정(i)~(v)를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

[0028] (i) 적어도 몰리브데넘 원료를 용매와 혼합하여, 슬러리(A액)를 얻는 공정과,

[0029] (ii) 상기 A액을, 상기 용매의 비점보다 1~30℃ 낮은 온도에서 20~90분 교반하여, 슬러리(B액)를 얻는 공정과,

[0030] (iii) 상기 B액을, 상기 공정(ii)의 온도보다 2℃ 이상 높은 온도에서 10분~10시간 교반하여, 슬러리(C액)를 얻는 공정과,

[0031] (iv) 상기 C액을 건조하여 건조물을 얻는 공정과,

[0032] (v) 상기 건조물을 소성하여 촉매를 얻는 공정.

[0033] [14]: 상기 공정(i)에 있어서, 상기 용매 전체의 50질량% 이상이 물인, [13]에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0034] [15]: 상기 공정(iii)에 있어서의 온도가, 상기 용매의 비점보다 1~20℃ 높은 온도인, [13] 또는 [14]에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0035] [16]: 상기 공정(iii)에 있어서, 상기 B액을 90분~10시간 교반하여 상기 C액을 얻는, [13]~[15] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0036] [17]: 상기 공정(v)에 있어서, 상기 건조물을 산소 함유 가스 유통하에서 소성하는, [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0037] [18]: 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매를 제조하는, [13]~[17] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0038] [19]: α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매를 제조하는, [13]~[17] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0039] [20]: [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 촉매를 이용하여, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

[0040] [21]: [13]~[18] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

[0041] [22]: [1], [2] 및 [8]~[12] 중 어느 하나에 기재된 촉매를 이용하여, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

[0042] [23]: [13]~[17] 및 [19] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

[0043] [24]: [20] 또는 [21]에 기재된 제조 방법으로 제조한 α,β-불포화 알데하이드로부터, α,β-불포화 카복실산을 제조하는, α,β-불포화 카복실산의 제조 방법.

[0044] [25]: [20]~[24] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 제조한 α,β-불포화 카복실산으로부터, α,β-불포화 카복실산 에스터를 제조하는, α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 의하면, 목적 생성물의 수율이 높은 촉매를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명에 따른 실시형태에 대해 이하에 설명하지만, 본 발명은 이하로 한정되는 것은 아니다. 또한, 수치 범위를 나타내는 「XX 이상 YY 이하」나 「XX~YY」의 기재는, 특별히 예고가 없는 한, 끝점인 하한 및 상한을 포함하는 수치 범위를 의미한다. 수치 범위가 단계적으로 기재되어 있는 경우, 각 수치 범위의 상한 및 하한은 임의로 조합할 수 있다.

[0047] [촉매]

[0048] 본 발명에 따른 촉매는, 적어도 몰리브데넘을 함유하고, 해당 촉매의 COD(화학적 산소 요구량)가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만이다. 이와 같은 촉매를 이용하는 것에 의해, 원료로부터 높은 수율로 목적 생성물을 제조할 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 촉매는, 목적 생성물의 수율의 관점에서, 산화 촉매인 것이 바람직하고, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하기 위한 촉매인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하기 위한 촉매, 또는 α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하기 위한 촉매인 것이 바람직하다. 또한 「α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조」란, α,β-불포화 알데하이드와 α,β-불포화 카복실산

중, 한쪽을 제조해도 되고, 양쪽을 제조해도 됨을 나타낸다.

[0050] (촉매의 조성)

[0051] 본 발명에 따른 촉매는, 적어도 몰리브데넘을 함유하고, 목적 생성물의 수율의 관점에서 하기 식(1) 또는 (2)로 표시되는 조성을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 촉매가, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, 하기 식(1)로 표시되는 조성을 가짐으로써, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 높은 수율로 얻을 수 있다. 또한 본 발명에 따른 촉매가, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, 하기 식(2)로 표시되는 조성을 가짐으로써, α,β-불포화 카복실산을 높은 수율로 얻을 수 있다. 한편, 촉매 성분은 하기 식(1) 또는 (2)에 기재가 없는 원소를 소량 포함하고 있어도 된다.

[0052] $Mo_{a1}Bi_{b1}Fe_{c1}M_{d1}X_{e1}Y_{f1}Si_{g1}(NH_4)_{h1}O_{i1}$ (1)

[0053] 식(1) 중, Mo, Bi, Fe, Si, NH_4 및 O는, 각각, 몰리브데넘, 비스무트, 철, 규소, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. X는 아연, 크로뮴, 납, 망가니즈, 칼슘, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼, 텅스텐, 안티모니, 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. Y는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은, 각 성분의 몰비율을 나타내고, a1=12일 때, b1=0.01~3, c1=0~8, d1=0~12, e1=0~8, f1=0.001~2, g1=0~20, h1=0~30이며, i1은 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.

[0054] $P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}A_{e2}E_{f2}G_{g2}(NH_4)_{h2}O_{i2}$ (2)

[0055] 식(2) 중, P, Mo, V, Cu, NH_4 및 O는, 각각, 인, 몰리브데넘, 바나듐, 구리, 암모늄근 및 산소를 나타낸다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 니오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 루비듐, 칼륨, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2, h2 및 i2는 각 성분의 몰비율을 나타내고, b2=12일 때, a2=0.5~3, c2=0.01~3, d2=0.01~2, e2=0~3, f2=0~3, g2=0~5, h2=0~30, i2는 상기 각 성분의 가수를 만족하는 데 필요한 산소의 몰비율이다.

[0056] 한편, 각 성분의 몰비율은, 촉매를 암모니아수에 용해한 성분을 ICP 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 구한 값으로 한다. 또한, 암모늄근의 몰비율은, 촉매를 켈달(Kjeldahl)법으로 분석하는 것에 의해 구한 값으로 한다.

[0057] 본 발명에 따른 촉매가 상기 식(1)로 표시되는 원소 조성을 갖는 경우, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 수율의 관점에서, a1=12일 때, b1의 하한은 0.03 이상이 바람직하고, 0.05 이상이 보다 바람직하다. 또한 b1의 상한은 2 이하가 바람직하고, 1 이하가 보다 바람직하다. c1의 하한은 0.01 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 더 바람직하다. 또한 c1의 상한은 5 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. d1의 하한은 0.01 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하고, 1 이상이 더 바람직하고, 3 이상이 특히 바람직하다. 또한 d1의 상한은 10 이하가 바람직하고, 9 이하가 보다 바람직하다. e1의 하한은 0.1 이상이 바람직하고, 0.2 이상이 보다 바람직하고, 0.5 이상이 더 바람직하다. 또한 e1의 상한은 6 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하다. f1의 하한은 0.01 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하다. 또한 f1의 상한은 1.5 이하가 바람직하고, 1 이하가 보다 바람직하다. g1의 하한은 1 이상이면 되고, 5 이상이어도 된다. 또한 g1의 상한은 15 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다. h1의 상한은 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 촉매가 상기 식(2)로 표시되는 원소 조성을 갖는 경우, α,β-불포화 카복실산의 수율의 관점에서, b2=12일 때, a2의 하한은 0.8 이상이 바람직하고, 1 이상이 보다 바람직하다. 또한 a2의 상한은 2.5 이하가 바람직하고, 2 이하가 보다 바람직하다. c2의 하한은 0.1 이상이 바람직하고, 0.2 이상이 보다 바람직하다. 또한 c2의 상한은 2.5 이하가 바람직하고, 2 이하가 보다 바람직하다. d2의 하한은 0.05 이상이 바람직하고, 0.1 이상이 보다 바람직하다. 또한 d2의 상한은 1 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하다. e2의 하한은 0.01 이상이면 되고, 0.1 이상이어도 된다. 또한 e2의 상한은 2.5 이하가 바람직하고,

2 이하가 보다 바람직하다. f2의 하한은 0.01 이상이면 되고, 0.03 이상이어도 된다. 또한 f2의 상한은 2.5 이하가 바람직하고, 2 이하가 보다 바람직하다. g2의 하한은 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하다. 또한 g2의 상한은 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하다. h2의 상한은 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0059] 본 발명에 따른 촉매는, 촉매 활성 성분을 담지하기 위한 담체를 갖고 있어도 된다. 담체로서는, 특별히 한정되지 않고, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아, 타이타니아, 실리콘 카바이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 담체 자체의 반응을 막기 때문에 실리카가 바람직하다. 한편, 본 발명에 있어서 촉매에 담체가 사용되고 있는 경우, 담체도 포함시켜 촉매로 간주한다.

[0060] (촉매의 COD)

[0061] 촉매의 COD는, 단위 중량의 촉매를 완전히 산화시키기 위해서 필요한 산소 분자의 중량을 나타낸다. 촉매 1g을 완전히 산화시키기 위해서 필요한 산소 분자가 1μg일 때, COD의 값은 1ppm이다. 여기에서, ppm라고 하는 단위는 μg/g을 나타낸다.

[0062] 본 발명에 따른 촉매의 COD는 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만이다. 이것에 의해, 높은 수율로 목적 생성물을 제조할 수 있다. 이 이유는 분명하지 않지만, 이하와 같이 추정된다. α,β-불포화 알데하이드나 α,β-불포화 카복실산 등의 유기 화합물의 제조에 이용하는 촉매의 활성점은, 산화 상태와 환원 상태의 2종류의 상태를 취할 수 있다. 그리고, 활성점이 산화 상태와 환원 상태의 사이에서 변화하는 산화 환원 사이클을 통해서, 목적 생성물은 생성된다. 따라서, 이와 같은 산화 환원 사이클이 돌아가기 위해서는, 산화 상태와 환원 상태의 양쪽의 활성점이 안정될 필요가 있다. 여기에서 촉매의 COD는, 특정의 원소로 한정하지 않고, 촉매 전체로서의 산화 상태와 환원 상태의 존재비를 나타내는 지표가 된다. 촉매의 COD가 작은 경우, 산화 상태의 존재비가 크고, 상대적으로 산화 상태가 안정됨을 나타낸다. 한편, 촉매의 COD가 큰 경우, 환원 상태의 존재비가 크고, 상대적으로 환원 상태가 안정됨을 나타낸다. 촉매의 COD가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만일 때는, 산화 상태와 환원 상태의 양자가 안정된다고 말할 수 있다. 따라서 촉매의 산화 환원 사이클이 돌아가기 쉬워, 목적 생성물의 수율이 향상된다고 생각된다.

[0063] 촉매의 COD의 하한은 400ppm 이상이 바람직하고, 450ppm 이상이 보다 바람직하고, 500ppm 이상이 더 바람직하고, 550ppm 이상이 특히 바람직하다. 또한 촉매의 COD의 상한은 10000ppm 이하가 바람직하고, 9000ppm 이하가 보다 바람직하고, 8000ppm 이하가 더 바람직하고, 7400ppm 이하가 특히 바람직하다.

[0064] 또한 촉매의 COD의 바람직한 범위는, 해당 촉매의 원소 조성이나 용도에 따라서 상이하다. 해당 촉매를, 1몰의 원료 기질을 반응시키기 위해서 필요한 산소의 몰수가 많은 반응에 이용하는 경우, 환원 상태의 활성점이 반응 중에 많이 생성되기 때문에, 생성된 환원 상태가 산화 상태로 돌아오기 쉬워, 산화 상태가 보다 안정되는 것이 바람직하다. 즉, 본원 발명에 따른 촉매의 COD의 범위(300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만) 중에서도, COD가 비교적 작은 범위가 바람직하다. 한편, 해당 촉매를 1몰의 원료 기질을 반응시키기 위해서 필요한 산소의 몰수가 적은 반응에 이용하는 경우, 환원 상태의 활성점이 반응 중에 생성되기 어렵기 때문에, 환원 상태가 보다 안정되는 것이 바람직하다. 즉, 본원 발명에 따른 촉매의 COD의 범위(300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만) 중에서도, COD가 비교적 큰 범위가 바람직하다.

[0065] 여기에서, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조하는 반응의 예로서, 아이소뷰틸렌을 산화시켜 메타크롤레인을 제조하는 반응을 하기 식(4)에 나타낸다. 또한, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조하는 반응의 예로서, 메타크롤레인을 산화시켜 메타크릴산을 제조하는 반응을 하기 식(5)에 나타낸다.

[0066] $C_4H_8+O_2\rightarrow C_4H_6O+H_2O$ (4)

[0067] $C_4H_6O+0.5O_2\rightarrow C_4H_6O_2$ (5)

[0068] 상기 식(4)에 나타내는 반응은, 1몰의 원료 기질을 산화시키기 위해서 1몰의 산소 분자가 필요하다. 이에 반해, 상기 식(5)에 나타내는 반응은, 1몰의 원료 기질을 산화시키기 위해서 필요한 산소 분자는 0.5몰이며, 상기 식(4)에 나타내는 반응과 비교하여, 필요한 산소 분자의 몰수가 적다.

[0069] 그 때문에, 본 발명에 따른 촉매가, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, COD는 비교적 작은 범위가 바람직하다. 즉, 촉매의 COD는 300ppm을 초과하고, 2000ppm 이하인 것이 바람직하다. 촉매의 COD의 하한은 400ppm 이상이 보다 바람직하고,

450ppm 이상이 더 바람직하고, 500ppm 이상이 특히 바람직하고, 550ppm 이상이 가장 바람직하다. 또한 촉매의 COD의 상한은 1500ppm 이하가 보다 바람직하고, 1400ppm 이하가 더 바람직하고, 1300ppm 이하가 특히 바람직하고, 1200ppm 이하가 가장 바람직하다.

[0070] 또한, 본 발명에 따른 촉매가, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, COD는 비교적 큰 범위가 바람직하다. 즉, 촉매의 COD는 2500ppm 이상, 11000ppm 미만인 것이 바람직하다. 촉매의 COD의 하한은 2600ppm 이상이 보다 바람직하고, 2700ppm 이상이 더 바람직하다. COD의 상한은 10000ppm 이하가 보다 바람직하고, 9000ppm 이하가 더 바람직하고, 8000ppm 이하가 특히 바람직하고, 7500ppm 이하가 가장 바람직하다.

[0071] 또한 본 발명에 있어서의 촉매의 COD는, 하기 수순(1)~(9)로 측정한다.

[0072] (1): 삼각 플라스크에 0.2±0.05g의 촉매를 넣고, 정칭(精秤)한다. 이 때의 정칭치를 m(g)으로 한다.

[0073] (2): (1)의 삼각 플라스크에 순수 100mL를 넣는다.

[0074] (3): (2)의 삼각 플라스크에, 진한 황산과 순수를 진한 황산:순수=1:2(체적 비율)로 혼합한 황산 수용액을 10mL, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액을 10mL 넣는다.

[0075] (4): (3)의 삼각 플라스크를, 비등수에 30분간 침지한다.

[0076] (5): (4)에서 얻어진 삼각 플라스크 중의 액을, 눈크기 0.45μm의 필터를 이용하여 여과를 행한다.

[0077] (6): (5)에서 얻어진 여과액을, 비등수에 5분간 침지한다.

[0078] (7): (6)에서 얻어진 침지 후의 여과액을 삼각 플라스크에 넣고, 추가로 12.5mmol/L 옥살산 나트륨 수용액을 10mL 넣는다.

[0079] (8): (7)에서 얻어진 액에 대해, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액을 이용하여, 연한 홍색을 나타낼 때까지 적정을 행한다. 이 때의 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액의 적정량을 a(mL)로 한다.

[0080] (9): 촉매의 정칭치 m과, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액의 적정량 a로부터, 하기 식(3)에 의해 촉매의 COD를 산출한다.

수학식 1

[0081] $$COD(ppm) = 5 \times 10^{-3} \times \frac{a}{1000} \times \frac{10^6}{m} \times 32 \times \frac{5}{4} \qquad (3)$$

[0082] 식(3) 중, 5.0×10^{-3}은 과망가니즈산 칼륨 수용액의 농도(mol/L)이고, 32는 산소 분자의 분자량이고, 5/4는 (과망가니즈산 칼륨 1분자가 산화 가능한 전자수)/(산소 1분자가 산화 가능한 전자수)이다.

[0083] 촉매의 COD를 상기 범위로 제어하기 위해서는, 예를 들어, 전술한 촉매의 조성을 조정하는 방법이나, 후술하는 촉매의 제조 방법에 있어서 원료의 종류, 교반 시간, 가열 시간, 가열 온도, 소성 조건 등을 조정하는 방법을 들 수 있다. 촉매의 조성을 조제하는 경우, Fe, Cu 등의 전이 금속 원소의 몰비율을 증가시킴으로써, COD가 증가한다. 또한, 후술하는 촉매의 제조 방법에 있어서, 공정(ii) 및 공정(iii)을 포함하는 방법을 이용하는 것에 의해, 규정의 COD를 갖는 촉매를 용이하게 제조할 수 있다.

[0084] (촉매의 COD/S)

[0085] 촉매의 COD/S는, 단위 표면적당 촉매를 완전히 산화시키기 위해서 필요한 산소 분자의 중량을 나타내고, 촉매 표면에 있어서의 환원 상태의 존재비의 지표라고 생각된다.

[0086] 본 발명에 따른 촉매는, 촉매의 COD를 촉매의 비표면적 S(m^2/g)로 나눈 COD/S(μg/m^2)가 43μg/m^2를 초과하고, 3600μg/m^2 이하인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 보다 높은 수율로 목적 생성물을 제조할 수 있다. 이 이유로서는, 촉매 반응이 주로 일어나는 촉매 표면에 있어서도 산화 상태와 환원 상태의 양자가 안정되게 존재하여, 촉매의 산화 환원 사이클이 돌아가기 쉬워지기 때문이라고 생각된다.

[0087] 본 발명에 따른 촉매가, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실

산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, 촉매의 COD/S는 45～500μg/m^2인 것이 바람직하다. 촉매의 COD/S의 하한은 50μg/m^2 이상이 보다 바람직하다. 또한 촉매의 COD/S의 상한은 400μg/m^2 이하가 보다 바람직하고, 300μg/m^2 이하가 더 바람직하고, 200μg/m^2 이하가 특히 바람직하고, 150μg/m^2 이하가 가장 바람직하다.

[0088] 또한 본 발명에 따른 촉매가, α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매인 경우, 촉매의 COD/S는 100～3000μg/m^2인 것이 바람직하다. 촉매의 COD/S의 하한은 200μg/m^2 이상이 보다 바람직하고, 300μg/m^2 이상이 더 바람직하고, 400μg/m^2 이상이 특히 바람직하고, 500μg/m^2 이상이 가장 바람직하다. 또한 촉매의 COD/S의 상한은 2500μg/m^2 이하가 보다 바람직하고, 2000μg/m^2 이하가 더 바람직하고, 1500μg/m^2 이하가 특히 바람직하다.

[0089] 또한 본 발명에 있어서의 촉매의 비표면적 S는, 질소 흡착법(BET 1점법, 평형 상대압=0.30)을 이용하여, 촉매 1.0g에 대해, 질소 30용량% 및 헬륨 70용량%의 혼합 가스를 측정 가스로 하여 측정한 값으로 한다. 비표면적 측정은, 예를 들어 전자동 비표면적계 Macsorb HM model-1200(제품명, MOUNTECH사제)을 이용하여 행할 수 있다.

[0090] 촉매의 비표면적 S는, 예를 들어 후술하는 공정(v)에 있어서의 소성 온도 및 소성 시간에 의해 조정할 수 있다. 소성 온도를 높게, 소성 시간을 길게 했을 경우에 비표면적 S는 작아지는 경향이 있다. 또한, 식(2)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 제조하는 경우는, 후술하는 공정(i-4)에서 A3액의 온도를 높게 함으로써, 비표면적 S는 작아지는 경향이 있다.

[0091] (촉매의 구조)

[0092] 본 발명에 따른 촉매가 상기 식(2)로 표시되는 원소 조성을 갖는 경우, 목적 생성물의 수율의 관점에서, 해당 촉매는 케긴(Keggin)형 헤테로폴리산염을 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하는지 여부는, 적외 흡수 분석에 의해 확인할 수 있다. 적외 흡수 분석은, 예를 들어 NICOLET 6700FT-IR(제품명, Thermo electron사제)를 이용하여 행할 수 있다. 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산염을 포함하는 경우, 얻어지는 적외 흡수스펙트럼은, 1060, 960, 870, 780cm^{-1} 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

[0093] 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산염을 함유하는 촉매를 얻으려면, 예를 들어 후술하는 공정(i-3) 및 (i-4)를 포함하는 방법에 의해 촉매를 제조하고, 공정(i-4)에 있어서 A액의 pH를 4 이하로 하는 방법, 또는 후술하는 공정(v)에 있어서, 200℃ 이상에서 소성하는 방법을 들 수 있다.

[0094] [촉매의 제조 방법]

[0095] 본 발명의 다른 실시형태는 촉매의 제조 방법이고, 적어도 몰리브데넘을 함유하는 촉매의 제조 방법으로서, 하기의 공정(i)～(v)를 포함한다. 얻어지는 촉매는 COD가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 것이 바람직하다.

[0096] (i) 적어도 몰리브데넘 원료를 용매와 혼합하여, 슬러리(A액)를 얻는 공정.

[0097] (ii) 상기 A액을, 상기 용매의 비점보다 1～30℃ 낮은 온도에서 20～90분 교반하여, 슬러리(B액)를 얻는 공정.

[0098] (iii) 상기 B액을, 상기 공정(ii)의 온도보다 2℃ 이상 높은 온도에서 10분～10시간 교반하여, 슬러리(C액)를 얻는 공정.

[0099] (iv) 상기 C액을 건조하여 건조물을 얻는 공정.

[0100] (v) 상기 건조물을 소성하여 촉매를 얻는 공정.

[0101] 또한 본 실시형태에 따른 촉매의 제조 방법은, 후술하는 성형 공정을 추가로 갖고 있어도 된다.

[0102] 이하, 각 공정에 대해 상세히 설명한다.

[0103] (공정(i))

[0104] 공정(i)에서는, 적어도 몰리브데넘 원료를 용매와 혼합하여, 슬러리(A액)를 조제한다. A액은, 적어도 몰리브데넘 원료를, 용매와 혼합하여 조제한다. 또한, 상기 식(1) 또는 (2)에 포함되는 각 원소의 원료(이하, 촉매 원료라고도 칭한다.)를 추가로 혼합해도 된다. 촉매 원료의 사용량은, 소망의 촉매 조성이 되도록 적절히 조정하면 된다.

[0105] 촉매 원료로서는 특별히 한정되지 않고, 각 원소의 질산염, 탄산염, 탄산수소염, 아세트산염, 암모늄염, 황산염, 산화물, 수산화물, 할로젠화물, 옥소산, 옥소산염 등을 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 산화제로서 작용하는 화합물을 촉매 원료에 이용함으로써, COD 및 COD/S는 작아지는 경향이 있고, 환원제로서 작용하는 화합물을 촉매 원료에 이용함으로써, COD 및 COD/S는 커지는 경향이 있다.

[0106] 몰리브데넘 원료로서는, 파라몰리브데넘산 암모늄, 삼산화 몰리브데넘, 몰리브데넘산, 염화 몰리브데넘 등을 들 수 있고, 파라몰리브데넘산 암모늄 또는 삼산화 몰리브데넘을 이용하는 것이 바람직하다. 비스무트 원료로서는, 질산 비스무트, 산화 비스무트, 차탄산 비스무트 등을 들 수 있고, 산화 비스무트를 이용하는 것이 바람직하다. 철 원료로서는, 질산 철, 수산화 철, 산화 철 등을 들 수 있고, 질산 철을 이용하는 것이 바람직하다. 인 원료로서는, 인산, 오산화 인, 인산 암모늄, 인산 세슘 등을 들 수 있고, 인산을 이용하는 것이 바람직하다. 바나듐 원료로서는, 메타바나드산 암모늄, 오산화 바나듐, 염화 바나듐 등을 들 수 있고, 메타바나드산 암모늄 또는 오산화 바나듐을 이용하는 것이 바람직하다. 구리 원료로서는, 황산 구리, 질산 구리, 산화 구리, 탄산 구리, 아세트산 구리, 염화 구리 등을 들 수 있고, 질산 구리를 이용하는 것이 바람직하다. 암모늄근 원료로서는, 탄산수소 암모늄, 탄산 암모늄, 질산 암모늄, 암모니아수 등을 들 수 있다.

[0107] 또한, 몰리브데넘, 인, 바나듐의 원료로서는, 몰리브데넘, 인, 바나듐 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 헤테로폴리산을 이용해도 된다. 헤테로폴리산으로서는, 예를 들어 인몰리브데넘산, 인바나드몰리브데넘산, 규몰리브데넘산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0108] 용매로서는, 촉매 원료를 용해 또는 분산시킬 수 있는 한에 있어서 특별히 한정되지 않지만, 적어도 물을 포함하는 것이 바람직하고, 용매 전체의 50질량% 이상이 물인 것이 바람직하고, 용매 전체의 80질량% 이상이 물인 것이 보다 바람직하고, 물 단독을 이용해도 된다. 용매는, 물 이외에, 유기 용매를 포함하고 있어도 된다. 유기 용매로서는, 특별히 한정되지 않고, 알코올, 아세톤 등을 들 수 있다. 이용하는 용매량은, 특별히 한정되지 않지만, 촉매 원료의 합계 100질량부에 대해서 30～400질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0109] <식(1)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 제조하는 경우>

[0110] 상기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 제조하는 경우, 공정(i)은, 하기 공정(i-1) 및 (i-2)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0111] (i-1) 몰리브데넘과, 비스무트와, 상기 식(1) 중의 X 및 Y 원소를 함유하는 용액 또는 슬러리(A1액), 및 철 및 상기 식(1) 중의 M 원소를 함유하는 용액 또는 슬러리(A2액)를 조제하는 공정.

[0112] (i-2) 상기 A1액 및 상기 A2액을 혼합하여, A액을 조제하는 공정.

[0113] 이하, 각 공정에 대해 설명한다.

[0114] <<공정(i-1)>>

[0115] 공정(i-1)에서는, 몰리브데넘과, 비스무트와, 상기 식(1) 중의 X 및 Y 원소를 함유하는 용액 또는 슬러리(A1액), 및 철 및 상기 식(1)의 M 원소를 함유하는 용액 또는 슬러리(A2액)를 조제한다. 한편, A1액 및 A2액을 조제하는 순서는 한정되지 않고, A1액과 A2액을 동시에 조제해도 된다.

[0116] 각 촉매 원료의 사용량은, 얻어지는 촉매가 상기 식(1)로 표시되는 조성을 갖도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0117] 이용하는 용매량은, 특별히 한정되지 않지만, A1액은, 촉매 원료의 합계 100질량부에 대해서 70～400질량부로 하는 것이 바람직하다. 또한 A2액은, 촉매 원료의 합계 100질량부에 대해서 30～230질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0118] <<공정(i-2)>>

[0119] 공정(i-2)에서는, 상기 공정(i-1)에서 얻어진 A1액과 A2액을 혼합하여, A액을 조제한다.

[0120] <식(2)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 제조하는 경우>

[0121] 상기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 제조하는 경우, 공정(i)은, 하기 공정(i-3) 및 (i-4)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0122] (i-3) 적어도 몰리브데넘 및 인을 함유하는 용액 또는 슬러리(A3액)를 조제하는 공정.

[0123] (i-4) 상기 A3액과, 상기 식(2) 중의 G 원소의 원료를 혼합하여, A액을 조제하는 공정.

[0124] 이하, 각 공정에 대해 설명한다.

[0125] <<공정(i-3)>>

[0126] 공정(i-3)에서는, 적어도 몰리브데넘 및 인을 함유하는 용액 또는 슬러리(A3액)를 조제한다. A3액은, 상기 식(2) 중의 G 원소 이외의 원소를 함유하는 것이 바람직하다.

[0127] A3액은 암모늄근을 함유해도 되지만, 제조되는 촉매에 있어서의 몰리브데넘의 몰비율을 12로 했을 때, A3액에 포함되는 암모늄근의 몰비율은 3 이하인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 후술하는 공정(i-4)에 있어서, α,β-불포화 카복실산의 제조에 호적한 헤테로폴리산 구조가 안정되게 형성된다. A3액에 포함되는 암모늄근의 몰비율은, 1.5 이하가 보다 바람직하고, 1 이하가 더 바람직하고, 0.6 이하가 특히 바람직하다.

[0128] 각 촉매 원료의 사용량은, 얻어지는 촉매가 상기 식(2)로 표시되는 조성을 갖도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0129] 이용하는 용매량은, 특별히 한정되지 않지만, 촉매 원료의 합계 100질량부에 대해서 30~400질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0130] A3액은, 80~130℃로 가열하여 조제하는 것이 바람직하다. A3액의 가열 온도를 80℃ 이상으로 함으로써, 촉매 원료의 용해 속도를 충분히 빠르게 할 수 있다. 또한, A3액의 가열 온도를 130℃ 이하로 함으로써, 용매의 증발을 억제할 수 있다. A3액의 가열 온도의 하한은, 90℃ 이상이 보다 바람직하다.

[0131] <<공정(i-4)>>

[0132] 공정(i-4)에서는, 상기 공정(i-3)에서 얻어진 A3액과, 상기 식(2) 중의 G 원소의 원료를 혼합하여, A액을 조제한다. 또한, G 원소의 원료에 더하여, 암모늄근의 원료를 혼합하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, α,β-불포화 카복실산의 제조에 호적한 헤테로폴리산 구조가 안정되게 형성된다.

[0133] G 원소의 원료 및 암모늄근의 원료는, 용매에 용해 또는 현탁하여 A3액과 혼합하는 것이 바람직하고, 용매에 용해시켜 A3액과 혼합하는 것이 보다 바람직하다.

[0134] A3액과 G 원소의 원료의 혼합에 있어서, A3액의 온도는 30~99℃로 하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 얻어진 촉매를 이용하여 목적 생성물을 제조할 때에, 해당 촉매의 국소적인 발열을 억제할 수 있다. A3액의 온도의 하한은 40℃ 이상, 상한은 95℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0135] 공정(i-4)에 있어서 얻어지는 A액은, α,β-불포화 카복실산의 수율의 관점에서, 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하는 것이 바람직하다. 케긴형 헤테로폴리산염은, A액의 pH를 4 이하, 바람직하게는 2 이하로 함으로써 안정되게 형성할 수 있다. A액의 pH를 4 이하로 하는 방법으로서는, 예를 들어 상기 공정(i-3)에 있어서 촉매 원료의 종류나 양을 적절히 선택하고, 질산, 옥살산 등을 적절히 첨가하는 것에 의해, A액의 pH를 조정하는 방법을 들 수 있다. pH의 측정은, pH미터에 의해 행할 수 있다. pH미터로서는, 예를 들어 D-21(제품명, 호리바 제작소사제)을 이용할 수 있다.

[0136] (공정(ii))

[0137] 공정(ii)에서는, 상기 공정(i)에서 얻어진 A액을, 상기 용매의 비점보다 1~30℃ 낮은 온도에서 20~90분 교반하여, 슬러리(B액)를 얻는다. 예를 들어, 상기 공정(i)에 있어서 용매로서 물을 이용했을 경우, 물의 비점은 100℃이기 때문에, 공정(ii)에서는 A액을 70~99℃에서 교반한다. 또한 상기 공정(i)에 있어서, 비점이 상이한 복수의 용매를 이용했을 경우, 가장 질량 비율이 큰 용매의 비점보다 1~30℃ 낮은 온도에서 교반한다.

[0138] 공정(ii)에서는, 온도 및 교반 시간을 전술한 조건으로 함으로써, 촉매 원료의 용매에의 용해도를 일정하게 조정한다. 이것에 의해, 후술하는 공정(iii)에 있어서 촉매의 활성점이 형성될 때에, 산화 상태와 환원 상태의 양자가 안정화된 활성점이 형성되어, COD가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 촉매를 얻을 수 있다고 생각된다. 공정(ii)에 있어서의 온도가 규정보다도 낮거나, 또는 교반 시간이 규정보다도 짧은 경우, 촉매 원료의 용해도가 낮아져, 얻어지는 촉매의 COD는 11000ppm 이상이 되는 경향이 있다. 한편, 공정(ii)에 있어서의 온도가 규정보다도 높거나, 또는 교반 시간이 규정보다도 긴 경우, 촉매 원료의 용해도가 높아져, 얻어지는 촉매의 COD는 300ppm 이하가 되는 경향이 있다.

[0139] A액을 교반할 때의 온도의 상한은, 용매의 비점보다 3℃ 이상 낮은 것이 바람직하고, 5℃ 이상 낮은 것이 보다 바람직하다. 또한 하한은, 용매의 비점보다 25℃ 이하 낮은 것이 바람직하고, 20℃ 이하 낮은 것이 보다 바람직하고, 10℃ 이하 낮은 것이 더 바람직하다.

[0140] 전술한 온도 범위에서 교반하는 시간의 하한은, 30분 이상인 것이 바람직하고, 40분 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 상한은, 80분 이하인 것이 바람직하고, 70분 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0141] (공정(iii))

[0142] 공정(iii)에서는, 상기 공정(ii)에서 얻어진 B액을, 공정(ii)의 온도보다 2℃ 이상 높은 온도에서, 10분～10시간 교반하여 슬러리(C액)를 얻는다.

[0143] 공정(iii)에서는, 촉매의 활성점이 형성된다. 이 때, 공정(ii)에 있어서 촉매 원료의 용해도를 조정한 B액을, 전술한 온도에서 전술한 시간 교반함으로써, 산화 상태와 환원 상태의 양자가 안정화된 활성점이 형성되어, COD가 300ppm을 초과하고, 11000ppm 미만인 촉매를 얻을 수 있다고 생각된다. 공정(iii)에 있어서의 온도가 규정보다도 낮거나, 또는 교반 시간이 규정보다도 짧은 경우, 환원 상태가 보다 안정되게 되어, 얻어지는 촉매의 COD는 11000ppm 이상이 되는 경향이 있다. 한편, 공정(iii)에 있어서의 온도가 규정보다도 높거나, 또는 교반 시간이 규정보다도 긴 경우, 산화 상태가 보다 안정되게 되어, 얻어지는 촉매의 COD는 300ppm 이하가 되는 경향이 있다.

[0144] B액을 교반할 때의 온도의 하한은, 공정(ii)의 온도보다 5℃ 이상 높은 것이 바람직하고, 6℃ 이상 높은 것이 보다 바람직하고, 8℃ 이상 높은 것이 더 바람직하다. 또한 상한은, 공정(ii)의 온도보다 40℃ 이하 높은 것이 바람직하고, 20℃ 이하 높은 것이 보다 바람직하고, 10℃ 이하 높은 것이 더 바람직하다.

[0145] 또한, B액을 교반할 때의 온도는, 상기 용매의 비점보다 1～20℃ 높은 온도인 것이 바람직하다. 예를 들어 상기 공정(i)에 있어서 용매로서 물을 이용했을 경우, 물의 비점은 100℃이기 때문에, 공정(iii)에서는 B액을 101～120℃에서 교반하는 것이 바람직하다. B액을 교반할 때의 온도의 하한은, 용매의 비점보다 2℃ 이상 높은 것이 보다 바람직하고, 3℃ 이상 높은 것이 더 바람직하다. 또한 상한은, 용매의 비점보다 10℃ 이하 높은 것이 보다 바람직하고, 5℃ 이하 높은 것이 더 바람직하다.

[0146] 전술한 온도 범위에서 교반하는 시간의 하한은, 20분 이상이 바람직하고, 30분 이상이 보다 바람직하고, 60분 이상이 더 바람직하고, 90분 이상이 특히 바람직하고, 2시간 이상이 가장 바람직하다. 또한 상한은, 9시간 이하가 바람직하고, 8시간 이하가 보다 바람직하다.

[0147] (공정(iv))

[0148] 공정(iv)에서는, 상기 공정(iii)에서 얻어진 C액을 건조하여 건조물을 얻는다.

[0149] C액의 건조는, 드럼 건조법, 기류 건조법, 증발 건고법, 분무 건조법 등, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 건조 온도는 120～500℃가 바람직하고, 하한은 140℃ 이상, 상한은 350℃ 이하가 보다 바람직하다. 건조는, 얻어지는 건조물의 수분 함유율이, 0.1～4.5질량%가 되도록 행하는 것이 바람직하다. 또한 이들 조건은, 소망하는 촉매의 형상이나 크기에 따라 적절히 선택할 수 있다. C액의 건조를 실시함으로써, 건조물의 부착을 억제하여, 보류(歩留)를 개선할 수 있다.

[0150] 공정(iv)에서 얻어진 건조물을 그대로 이용하여, 공정(v)의 소성을 실시해도 되지만, 성형을 행함으로써 촉매로서의 성능이 향상되기 때문에 바람직하다. 또한 성형은 후술하는 공정(v) 후에 실시해도 된다.

[0151] (공정(v))

[0152] 공정(v)에서는, 상기 공정(iv)에서 얻어진 건조물을 소성하여 촉매를 얻는다. 소성은, 후술하는 성형 공정을 실시하여 성형물을 얻은 후에 행할 수도 있다. 본 발명에서는, 이들 소성 후, 성형 후의 것을 포함시켜 촉매라고 총칭한다.

[0153] 소성은 1회만 행해도 되고, 후술하는 성형 공정과 합하여 복수회로 나누어 행해도 된다. 예를 들어, 우선 1차 소성을 행하고, 얻어진 1차 소성물에 대해서 후술하는 성형 공정을 실시하고, 얻어진 성형물에 대해서 2차 소성을 행해도 된다. 또한 1차 소성 및 2차 소성을 행하고, 얻어진 촉매에 대해서 성형 공정을 실시해도 된다. 또한 최초에 후술하는 성형 공정을 실시하고, 얻어진 성형물에 대해서 소성을 행해도 된다.

[0154] 소성은, 공기 등의 산소 함유 가스, 불활성 가스 또는 환원성 가스의 유통하에서 행할 수 있다. 「불활성 가스」란 촉매 활성을 저하시키지 않는 기체를 가리키고, 예를 들어 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 환원성 가스로서는, 수소, 프로필렌 가스, 아이소뷰틸렌 가스, 아크롤레인 가스, 메타크롤레인 가스 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 공기 등의 산소 함유 가스의 유통하에서 소성을 행함으로써, 촉매의 COD나 COD/S는 감소하는 경향이 있고, 불활성 가스 또는 환원성 가스 유

통하에서 소성을 행함으로써, 촉매의 COD나 COD/S는 증가하는 경향이 있다.

[0155] 소성 온도는 200~700℃가 바람직하다. 소성 온도의 하한은 300℃ 이상이 보다 바람직하고, 한편, 상한은 500℃ 이하가 보다 바람직하고, 450℃ 이하가 더 바람직하다.

[0156] 소성 시간은 0.5~40시간이 바람직하고, 하한은 1시간 이상이 보다 바람직하다. 소성 온도를 높게 하고, 및 소성 시간을 길게 하는 것에 의해, COD/S는 증가하는 경향이 있고, 소성 온도를 낮게 하고, 및 소성 시간을 짧게 하는 것에 의해, COD/S는 감소하는 경향이 있다. 한편 소성 시간이란, 소정의 소성 온도에 도달하고 나서 해당 온도를 지속하는 시간을 의미한다.

[0157] 전술 중에서도, 촉매가 알켄, 알코올 또는 에터로부터, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매, 또는 상기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는 촉매인 경우, 건조물에 대해서 1차 소성을 행한 후에 성형을 행하고, 얻어진 성형물에 대해서 2차 소성을 행하는 것이 바람직하다.

[0158] 이 경우, 1차 소성의 소성 온도는 200~600℃가 바람직하고, 하한은 250℃ 이상, 상한은 450℃ 이하가 보다 바람직하다. 1차 소성의 소성 시간은, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 0.5~5시간이 바람직하다. 1차 소성 시의 소성로의 형식 및 그 방법에 대해서도 특별히 한정은 없고, 예를 들어 상자형 소성로, 터널형 소성로 등을 이용하여, 건조물 또는 성형물을 고정한 상태에서 소성해도 된다. 또한, 로터리 킬른 등을 이용하여, 건조물 또는 성형물을 유동시키면서 소성해도 된다.

[0159] 2차 소성의 소성 온도는 300~700℃가 바람직하고, 하한은 400℃ 이상, 상한은 600℃ 이하가 보다 바람직하다. 2차 소성의 소성 시간은, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 10분~10시간이 바람직하고, 하한은 1시간 이상이 보다 바람직하다. 2차 소성 시의 소성 장치의 형식 및 그 방법에 대해서는 특별히 한정은 없고, 예를 들어 상자형 소성로, 터널로형 소성로 등을 이용하여, 성형물 또는 1차 소성물을 고정한 상태에서 소성해도 된다. 또한, 로터리 킬른 등을 이용하여, 성형물 또는 1차 소성물을 유동시키면서 소성해도 된다.

[0160] 또한, 촉매가 α,β-불포화 알데하이드로부터 α,β-불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는 촉매, 또는 상기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는 촉매인 경우, 건조물에 대해서 성형을 행하고, 얻어진 성형물에 대해서 소성을 행하는 것이 바람직하다.

[0161] (성형 공정)

[0162] 성형 공정에서는, 상기 공정(iv)에서 얻어진 건조물 또는 상기 공정(v)에서 얻어진 소성물을 성형하여, 성형물을 얻는다. 성형 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 건식 또는 습식의 성형 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 타정 성형, 압출 성형, 가압 성형, 전동 조립(造粒) 등을 들 수 있다.

[0163] 성형 시에는, 종래 공지된 첨가제, 예를 들어, 폴리바이닐 알코올, 카복시메틸셀룰로스 등의 유기 화합물을 첨가해도 된다. 더욱이, 그래파이트, 탤크 및 규조토 등의 무기 화합물, 유리 섬유, 세라믹 파이버 및 탄소 섬유 등의 무기 섬유를 첨가해도 된다.

[0164] 성형물의 형상은 특별히 한정되지 않고, 구상, 원통상, 링상, 별 형상, 성형 후에 분쇄 분급한 과립상 등의 임의의 형상을 들 수 있다. 이들 중에서도, 기계적 강도의 관점에서, 구상, 원기둥상, 링상이 바람직하다. 성형물의 크기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 구상의 경우는 구의 직경이 0.1~10㎜인 것이 바람직하다. 구의 직경의 하한은 0.5㎜ 이상이 보다 바람직하고, 1㎜ 이상이 더 바람직하고, 3㎜ 이상이 특히 바람직하다. 또한 구의 직경의 상한은 8㎜ 이하가 보다 바람직하고, 6㎜ 이하가 더 바람직하다. 링상 또는 원기둥상의 경우는, 링 또는 원기둥의 저면의 원의 직경 및 높이가 모두 0.1~10㎜인 것이 바람직하다. 직경 및 높이의 하한은 0.5㎜ 이상이 보다 바람직하고, 1㎜ 이상이 더 바람직하고, 3㎜ 이상이 특히 바람직하다. 또한 직경 및 높이의 상한은 8㎜ 이하가 보다 바람직하고, 6㎜ 이하가 더 바람직하다. 그 이외의 형상의 경우는, 촉매의 입체 내의 가장 떨어진 2점 사이의 길이가 0.1~10㎜인 것이 바람직하다. 2점 사이의 길이의 하한은 0.5㎜ 이상이 보다 바람직하고, 1㎜ 이상이 더 바람직하고, 3㎜ 이상이 특히 바람직하다. 또한 2점 사이의 길이의 상한은 8㎜ 이하가 보다 바람직하고, 6㎜ 이하가 더 바람직하다. 이것에 의해, 목적 생성물의 수율 및 촉매 수명이 향상된다.

[0165] 성형물의 외표면적은, 특별히 한정되지 않지만, 목적 생성물을 장기에 걸쳐 안정적으로 제조하는 관점에서, 하한은 0.01cm^2 이상이 바람직하고, 0.05cm^2 이상이 보다 바람직하고, 0.1cm^2 이상이 더 바람직하다. 한편, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 상한은 4cm^2 이하가 바람직하고, 3cm^2 이하가 보다 바람직하고, 2cm^2 이하가 더 바람직하다.

[0166] 성형물의 체적은, 특별히 한정되지 않지만, 목적 생성물을 장기에 걸쳐 안정적으로 제조하는 관점에서, 하한은 $0.0001cm^3$ 이상이 바람직하고, $0.001cm^3$ 이상이 보다 바람직하고, $0.01cm^3$ 이상이 더 바람직하다. 한편, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 상한은 $5cm^3$ 이하가 바람직하고, $1cm^3$ 이하가 보다 바람직하고, $0.5cm^3$ 이하가 더 바람직하다.

[0167] 성형물의 질량은, 특별히 한정되지 않지만, 목적 생성물을 장기에 걸쳐 안정적으로 제조하는 관점에서, 하한은 0.002g/개 이상이 바람직하고, 0.01g/개 이상이 보다 바람직하고, 0.05g/개 이상이 더 바람직하다. 한편, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 상한은 0.5g/개 이하가 바람직하고, 0.3g/개 이하가 보다 바람직하고, 0.2g/개 이하가 더 바람직하다.

[0168] 성형물의 충전 벌크 밀도는, 특별히 한정되지 않지만, 목적 생성물을 장기에 걸쳐 안정적으로 제조하는 관점에서, 하한은 $0.2g/cm^3$ 이상이 바람직하고, $0.3g/cm^3$ 이상이 보다 바람직하고, $0.4g/cm^3$ 이상이 더 바람직하다. 한편, 목적 생성물의 수율 향상의 관점에서, 상한은 $2g/cm^3$ 이하가 바람직하고, $1.5g/cm^3$ 이하가 보다 바람직하고, $1.3g/cm^3$ 이하가 더 바람직하고, $0.8g/cm^3$ 이하가 특히 바람직하다. 한편, 성형물의 충전 벌크 밀도란, JIS-K 7365에 준거하는 방법에 의해, 성형물을 100ml 메스 실린더에 충전했을 때의 성형물의 총질량으로부터 산출한 값을 의미하는 것으로 한다.

[0169] 얻어진 성형물은, 담체에 담지시켜도 된다. 담지를 행할 때에 사용하는 담체로서는, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아, 타이타니아, 실리콘 카바이트 등을 들 수 있다. 또한, 성형물은, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아, 타이타니아, 실리콘 카바이트 등의 불활성 물질로 희석하여 이용할 수도 있다.

[0170] 이상과 같이 하여, 촉매를 제조할 수 있다.

[0171] [α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법]

[0172] 본 발명에 따른 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법에서는, 본 발명에 따른 촉매, 또는 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, 알켄, 알코올 또는 에터로부터, 대응하는 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조한다.

[0173] 본 발명에 따른 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법에서는, 상기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는 것이 바람직하고, 또한, COD가 300ppm을 초과하고, 2000ppm 이하인 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0174] 상기 알켄으로서는, 프로필렌, 아이소뷰틸렌 등을 들 수 있다. 또한 상기 알코올로서는, t-뷰틸 알코올, 아이소뷰틸 알코올 등을 들 수 있다. 또한 상기 에터로서는, 메틸-t-뷰틸 에터 등을 들 수 있다. 이들 원료 유기 화합물을 산화시키는 것에 의해, 대응하는 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 원료 유기 화합물이 프로필렌인 경우, 대응하는 α,β-불포화 알데하이드는 아크롤레인이며, 대응하는 α,β-불포화 카복실산은 아크릴산이다. 또한, 원료 유기 화합물이 아이소뷰틸렌, t-뷰틸 알코올, 아이소뷰틸 알코올, 메틸-t-뷰틸 에터인 경우, 대응하는 α,β-불포화 알데하이드는 메타크롤레인이며, 대응하는 α,β-불포화 카복실산은 메타크릴산이다. 목적 생성물의 수율의 관점에서, α,β-불포화 알데하이드 및 α,β-불포화 카복실산은, 각각 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산인 것이 바람직하고, 메타크롤레인 및 메타크릴산인 것이 보다 바람직하다. 한편, 「(메트)아크롤레인」은 아크롤레인 및 메타크롤레인을 나타내고, 「(메트)아크릴산」은 아크릴산 및 메타크릴산을 나타낸다.

[0175] 본 발명에 따른 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법은, 본 발명에 따른 촉매 또는 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 촉매와, 상기 원료 유기 화합물 및 산소를 포함하는 원료 가스를 반응기 내에서 접촉시킴으로써 실시할 수 있다.

[0176] 반응기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 촉매가 충전되는 반응관을 구비하는 관식 반응기를 사용하는 것이 바람직하고, 공업적으로는 해당 반응관을 복수 구비하는 다관식 반응기를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 반응기 내의 촉매층은 1층이어도 되고, 활성이 상이한 복수의 촉매를 각각 복수의 층에 나누어 충전해도 된다. 또한, 활성을 제어하기 위해서 촉매를 불활성 담체에 의해 희석하여 충전해도 된다.

[0177] 원료 가스 중의 원료 유기 화합물의 농도는, 1~20용량%가 바람직하고, 하한은 3용량% 이상, 상한은 10용량% 이하가 보다 바람직하다. 또한 원료 유기 화합물은, 저급 포화 알케인 등의 본 반응에 실질적인 영향을 주지 않는

불순물을 소량 포함하고 있어도 된다.

[0178] 원료 가스 중의 산소의 농도는, 원료 유기 화합물 1몰에 대해서 0.1~5몰이 바람직하고, 하한은 0.5몰 이상, 상한은 3몰 이하가 보다 바람직하다. 원료 가스의 산소원으로서는, 경제성의 관점에서 공기를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 공기 등에 순산소를 혼합하여 산소를 부화(富化)시킨 기체를 이용해도 된다.

[0179] 원료 가스는, 경제성의 관점에서, 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스로 희석한 것이어도 된다. 더욱이, 원료 가스에 수증기를 가해도 된다. 수증기의 존재하에서 반응을 행하는 것에 의해, α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을 보다 높은 수율로 얻을 수 있다. 원료 가스 중의 수증기의 농도는 0.1~50용량%가 바람직하고, 하한은 1용량% 이상, 상한은 40용량% 이하가 보다 바람직하다.

[0180] 반응 압력은 0~1MPa(G)이 바람직하다. 여기에서 「(G)」는 게이지압이며, 0MPa(G)는 반응 압력이 대기압인 것을 의미한다. 또한 반응 온도는, 200~450℃가 바람직하고, 하한은 250℃ 이상, 상한은 400℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0181] 원료 가스와 촉매의 접촉 시간은, 0.5~15초가 바람직하다. 접촉 시간의 하한은 1초 이상이 보다 바람직하고, 한편, 상한은 10초 이하가 보다 바람직하고, 5초 이하가 더 바람직하다.

[0182] 이상과 같이 하여 제조하는 것에 의해, 이용한 원료 유기 화합물에 대응하는 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산을, 높은 수율로 얻을 수 있다.

[0183] [α,β-불포화 카복실산의 제조 방법]

[0184] 본 발명에 따른 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법에서는, 본 발명에 따른 촉매, 또는 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여, α,β-불포화 알데하이드로부터, 대응하는 α,β-불포화 카복실산을 제조한다. 또한 α,β-불포화 알데하이드는, 본 발명에 따른 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법에 의해 제조된 것이어도 된다.

[0185] 본 발명에 따른 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법에서는, 상기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는 것이 바람직하고, 또한, COD가 2500ppm 이상, 11000ppm 미만인 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0186] 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 α,β-불포화 알데하이드로부터, α,β-불포화 카복실산을 제조하는 경우, 본 발명에 따른 촉매, 또는 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 이용해도 되고, 그 외의 공지된 촉매를 이용해도 된다.

[0187] 상기 α,β-불포화 알데하이드로서는, (메트)아크롤레인, 크로톤알데하이드(β-메틸아크롤레인), 신남알데하이드(β-페닐아크롤레인) 등을 들 수 있다. 제조되는 α,β-불포화 카복실산은, 상기 α,β-불포화 알데하이드의 알데하이드기가 카복실기로 변화한 α,β-불포화 카복실산이다. 구체적으로는, α,β-불포화 알데하이드가 (메트)아크롤레인인 경우, (메트)아크릴산이 얻어진다. 목적 생성물의 수율의 관점에서, α,β-불포화 알데하이드 및 α,β-불포화 카복실산은, 각각 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산인 것이 바람직하고, 메타크롤레인 및 메타크릴산인 것이 보다 바람직하다.

[0188] 본 발명에 따른 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법은, 본 발명에 따른 촉매 또는 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 촉매와, α,β-불포화 알데하이드 및 산소를 포함하는 원료 가스를 반응기 내에서 접촉시키는 것에 의해 실시할 수 있다. 반응기로서는, 전술한 α,β-불포화 알데하이드 및/또는 α,β-불포화 카복실산의 제조 방법과 마찬가지의 반응기를 이용할 수 있다. 반응기 내의 촉매층은 1층이어도 되고, 활성이 상이한 복수의 촉매를 각각 복수의 층에 나누어 충전해도 된다. 또한, 활성을 제어하기 위해서 촉매를 불활성 담체에 의해 희석하여 충전해도 된다.

[0189] 원료 가스 중의 α,β-불포화 알데하이드의 농도는, 1~20용량%가 바람직하고, 하한은 3용량% 이상, 상한은 10용량% 이하가 보다 바람직하다. 또한 α,β-불포화 알데하이드는, 저급 포화 알데하이드 등의 본 반응에 실질적인 영향을 주지 않는 불순물을 소량 포함하고 있어도 된다.

[0190] 원료 가스 중의 산소의 농도는, α,β-불포화 알데하이드 1몰에 대해서 0.4~4몰이 바람직하고, 하한은 0.5몰 이상, 상한은 3몰 이하가 보다 바람직하다. 원료 가스의 산소원으로서는, 경제성의 관점에서 공기를 이용하는 것이 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 공기 등에 순산소를 혼합하여 산소를 부화시킨 기체를 이용해도 된다.

[0191] 원료 가스는, 경제성의 관점에서, 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스로 희석한 것이어도 된다. 더욱이, 원료 가스에 수증기를 가해도 된다. 수증기의 존재하에서 반응을 행하는 것에 의해, α,β-불포화 카복실산을 보다 높

은 수율로 얻을 수 있다. 원료 가스 중의 수증기의 농도는, 0.1~50용량%가 바람직하고, 하한은 1용량% 이상, 상한은 40용량% 이하가 보다 바람직하다.

[0192] 반응 압력은, 0~1MPa(G)이 바람직하다. 또한 반응 온도는, 200~450℃가 바람직하고, 하한은 250℃ 이상, 상한은 400℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0193] 원료 가스와 촉매의 접촉 시간은, 0.5~15초가 바람직하다. 접촉 시간의 하한은 1초 이상이 보다 바람직하고, 한편, 상한은 10초 이하가 보다 바람직하고, 5초 이하가 더 바람직하다.

[0194] [α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법]

[0195] 본 발명에 따른 α,β-불포화 카복실산 에스터의 제조 방법에서는, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 α,β-불포화 카복실산을 에스터화한다. α,β-불포화 카복실산과 반응시키는 알코올로서는 특별히 한정되지 않고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 아이소뷰탄올 등을 들 수 있다. 얻어지는 α,β-불포화 카복실산 에스터로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 아이소프로필, (메트)아크릴산 뷰틸, (메트)아크릴산 아이소뷰틸 등을 들 수 있다. 반응은, 설폰산형 양이온 교환 수지 등의 산성 촉매의 존재하에서 행할 수 있다. 반응 온도는 50~200℃가 바람직하다.

[0196] **실시예**

[0197] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 실시예 및 비교예 중의 「부」는 질량부를 의미한다.

[0198] (촉매의 조성)

[0199] 촉매에 있어서의 각 원소의 몰비율은, 촉매를 암모니아수에 용해한 성분을 ICP 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 구했다. 분석 장치로서는, ICP Optima 8300(Perkin Elmer사제)을 이용하고, 출력: 1300W, 플라즈마 가스 유량: 10L/min, 보조 가스 유량: 0.2L/min, 네뷸라이저 가스 유량: 0.55L/min, 검출기: 분할 어레이형 CCD로 했다.

[0200] 또한, 암모늄근의 몰비율은, 촉매를 켈달법으로 분석하는 것에 의해 구했다.

[0201] (촉매의 COD)

[0202] 촉매의 COD는, 하기 수순(1)~(9)로 측정했다.

[0203] (1): 삼각 플라스크에 0.2±0.05 g의 촉매를 넣어 정칭한다. 이 때의 정칭치를 m(g)으로 한다.

[0204] (2): (1)의 삼각 플라스크에 순수 100mL를 넣는다.

[0205] (3): (2)의 삼각 플라스크에, 진한 황산과 순수를 진한 황산:순수=1:2(체적 비율)로 혼합한 황산 수용액을 10mL, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액을 10mL 넣는다.

[0206] (4): (3)의 삼각 플라스크를, 비등수에 30분간 침지한다.

[0207] (5): (4)에서 얻어진 삼각 플라스크 중의 액을, 눈크기 0.45μm의 필터를 이용하여 여과를 행한다.

[0208] (6): (5)에서 얻어진 여과액을, 비등수에 5분간 침지한다.

[0209] (7): (6)에서 얻어진 침지 후의 여과액을 삼각 플라스크에 넣고, 추가로 12.5mmol/L 옥살산 나트륨 수용액을 10mL 넣는다.

[0210] (8): (7)에서 얻어진 액에 대해, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액을 이용하여, 연한 홍색을 나타낼 때까지 적정을 행한다. 이 때의 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액의 적정량을 a(mL)로 한다.

[0211] (9): 촉매의 정칭치 m과, 5mmol/L 과망가니즈산 칼륨 수용액의 적정량 a로부터, 상기 식(3)에 의해 촉매의 COD를 산출한다.

[0212] (촉매의 비표면적)

[0213] 촉매의 비표면적 S는, 질소 흡착법(BET 1점법, 평형 상대압=0.30)을 이용하여, 촉매 1.0g에 대해, 질소 30용량% 및 헬륨 70용량%의 혼합 가스를 측정 가스로 하여 측정했다. 측정에는, 전자동 비표면적계 Macsorb HM model-1200(제품명, MOUNTECH사제)을 이용했다.

[0214] (반응 평가)

[0215] 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 있어서의 촉매의 반응 평가는, 아이소뷰틸렌의 산화에 의한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조를 예로 하여 행했다. 반응 평가에 있어서의 원료 가스 및 생성물의 분석은, 가스 크로마토그래피를 이용하여 행했다. 사용한 장치 및 칼럼을 이하에 나타낸다.

[0216] 장치: 시마즈 제작소제 GC-2014

[0217] 칼럼(메타크롤레인): QUADREX사제 007-CW-60W-3.0F(길이 60m, 내경 0.32mm, 막 두께 3.0㎛)

[0218] 칼럼(메타크릴산): J&W사제 DB-FFAP(길이 30m, 내경 0.32mm, 막 두께 1.0㎛)

[0219] 가스 크로마토그래피의 결과로부터, 메타크롤레인 및 메타크릴산의 합계 수율을 하기 식으로 구했다.

[0220] 메타크롤레인 및 메타크릴산의 합계 수율(%)=(P1+P2)/F1×100

[0221] 상기 식 중, F1은 단위 시간에 공급한 아이소뷰틸렌의 몰수, P1은 단위 시간에 생성된 메타크롤레인의 몰수, P2는 단위 시간에 생성된 메타크릴산의 몰수이다.

[0222] 또한 실시예 4~6 및 비교예 3~6에 있어서의 촉매의 반응 평가는, 메타크롤레인의 산화에 의한 메타크릴산의 제조를 예로 하여 행했다. 반응 평가에 있어서의 원료 가스 및 생성물의 분석은, 상기와 같은 가스 크로마토그래피를 이용하여 행했다. 가스 크로마토그래피의 결과로부터, 메타크릴산의 수율을 하기 식으로 구했다.

[0223] 메타크릴산의 수율(%)=P2/F2×100

[0224] 상기 식 중, F2는 단위 시간에 공급한 메타크롤레인의 몰수, P2는 단위 시간에 생성된 메타크릴산의 몰수이다.

[0225] <실시예 1>

[0226] 60℃의 순수 2,000질량부를 용매로 하고, 파라몰리브데넘산 암모늄 사수화물 500질량부, 파라텅스텐산 암모늄 12.3질량부, 질산 세슘 27.6질량부, 산화 비스무트(III) 38.5질량부, 및 삼산화 안티모니 20.6질량부를 혼합하는 것에 의해 A1액을 얻었다. 또한 A1액과는 별도로, 순수 1,000질량부에, 질산 철(III) 구수화물 200.2질량부, 및 질산 코발트(II) 육수화물 515.1질량부를 혼합하는 것에 의해 A2액을 얻었다. 그 다음에, A1액과 A2액을 혼합하여, A액을 얻었다.

[0227] 얻어진 A액을 95℃까지 가열하고, 액온을 95℃로 유지하면서 1시간 교반하여 B액을 얻었다.

[0228] 얻어진 B액을 103℃까지 가열하고, 액온을 103℃로 유지하면서 7시간 교반하여 C액을 얻었다.

[0229] 얻어진 C액을 분무 건조기로 건조하여, 건조물을 얻었다. 해당 건조물은, 건조기 내벽면에의 부착이 없고 양호한 건조 상태였다. 또한, 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은, $Mo_{12}Bi_{0.7}Fe_{2.1}Co_{7.5}W_{0.2}Sb_{0.6}Cs_{0.6}(NH_4)_{10.5}$였다.

[0230] 얻어진 건조물을 공기 분위기하 300℃에서 1시간 1차 소성했다. 그 다음에, 소성 후의 건조물을 가압 성형한 후 파쇄하여, 파쇄 입자를 얻었다. 그 다음에, 해당 파쇄 입자를 공기 분위기하 500℃에서 6시간 2차 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0231] 얻어진 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 1에 나타낸다.

[0232] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 하기 조건에서 아이소뷰틸렌의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0233] 원료 가스 조성: 아이소뷰틸렌 5용적%, 산소 12용적%, 수증기 10용적%, 및 질소 73용적%

[0234] 반응 온도: 340℃

[0235] 원료 가스와 촉매의 접촉 시간: 3초

[0236] <실시예 2>

[0237] 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 건조물을 얻었다. 해당 건조물은, 건조기 내벽면에의 부착이 없고 양호한 건조 상태였다. 또한, 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은, $Mo_{12}Bi_{0.7}Fe_{2.1}Co_{7.5}W_{0.2}Sb_{0.6}Cs_{0.6}(NH_4)_{10.5}$였다.

[0238] 얻어진 건조물을, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 1차 소성했다. 그 다음에, 소성 후의 건조물을 압출 성형하여, 외경 5mm, 내경 2mm, 길이 5.5mm의 링상의 성형물을 얻었다. 그 다음에, 해당 성형물을 공기 분위기하

500℃에서 6시간 2차 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0239] 얻어진 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 1에 나타낸다.

[0240] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 아이소뷰틸렌의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0241] <실시예 3>

[0242] 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, B액을 얻었다.

[0243] 얻어진 B액을 103℃까지 가열하고, 액온을 103℃로 유지하면서 3시간 교반하여 C액을 얻었다.

[0244] 얻어진 C액을 분무 건조기로 건조하여, 건조물을 얻었다. 해당 건조물은, 건조기 내벽면에의 부착이 없고 양호한 건조 상태였다. 또한, 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은, $Mo_{12}Bi_{0.7}Fe_{2.1}Co_{7.5}W_{0.2}Sb_{0.6}Cs_{0.6}(NH_4)_{10.5}$였다.

[0245] 얻어진 건조물을, 실시예 2와 마찬가지의 방법에 의해 1차 소성, 성형 및 2차 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0246] 얻어진 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 1에 나타낸다.

[0247] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 아이소뷰틸렌의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0248] <비교예 1>

[0249] 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, B액을 얻었다.

[0250] 얻어진 B액을 분무 건조기로 건조하여, 건조물을 얻었다. 즉 공정(iii)을 실시하지 않고, B액을 건조함으로써 건조물을 얻었다. 해당 건조물은, 분무 건조기 내벽면에의 부착이 없고 양호한 건조 상태였다. 또한, 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은, $Mo_{12}Bi_{0.7}Fe_{2.1}Co_{7.5}W_{0.2}Sb_{0.6}Cs_{0.6}(NH_4)_{10.5}$였다.

[0251] 얻어진 건조물을, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 1차 소성, 성형 및 2차 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0252] 얻어진 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 1에 나타낸다.

[0253] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 아이소뷰틸렌의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0254] <비교예 2>

[0255] 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, A액을 얻었다.

[0256] 얻어진 A액을 95℃까지 가열하고, 액온을 95℃로 유지하면서 2시간 교반하여 B'액을 얻었다. 즉, 공정(ii)에 있어서 90분보다도 긴 시간 교반하여, B'액을 얻었다.

[0257] 얻어진 B'액을 100℃까지 가열하고, 액온을 100℃로 유지하면서 1시간 교반하여 C액을 얻었다.

[0258] 얻어진 C액을 증발 건고하여, 건조물을 얻었다. 해당 건조물의 산소 이외의 조성은, $Mo_{12}Bi_{0.7}Fe_{2.1}Co_{7.5}W_{0.2}Sb_{0.6}Cs_{0.6}(NH_4)_{10.5}$였다.

[0259] 얻어진 건조물을, 1차 소성, 성형 및 2차 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0260] 얻어진 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 1에 나타낸다.

[0261] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 아이소뷰틸렌의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0262]

표1

	공정(ii)		공정(iii)		COD [ppm]	COD/S [μg/m2]	메타크롤레인 및 메타크릴산의 합계 수율[%]
	온도 [℃]	시간 [hr]	온도 [℃]	시간 [hr]			
실시예1	95	1	103	7	1000	91	86.1
실시예2	95	1	103	7	590	54	85.5
실시예3	95	1	103	3	1100	100	85.6
비교예1	95	1	–	–	300	43	73.8
비교예2	95	2	100	1	300	27	80.1

[0263] <실시예 4>

[0264] 25℃의 순수 2,000질량부를 용매로 하고, 삼산화 몰리브데넘 500질량부, 메타바나드산 암모늄 17질량부, 85질량% 인산 수용액 47질량부를 순수 30질량부로 희석한 용액, 및 질산 구리(II) 삼수화물 10.5질량부를 순수 22.5질량부에 용해한 용액을 첨가했다. 얻어진 슬러리를 교반하면서 95℃까지 가열하고, 액온을 95℃로 유지하면서 2시간 교반하여 A3액을 얻었다. 그 다음에, 해당 A3액을 95℃로 유지하고 교반하면서, 탄산수소 세슘 56질량부를 순수 100질량부에 용해한 용액과, 탄산 암모늄 46질량부를 순수 132질량부에 용해한 용액을 혼합하여, A액을 얻었다.

[0265] 얻어진 A액을 95℃로 유지하면서, 20분 교반하여 B액을 얻었다.

[0266] 얻어진 B액을 98℃까지 가열하고, 액온을 98℃로 유지하면서 15분 교반하여 C액을 얻었다.

[0267] 얻어진 C액을 분무 건조기로 건조하여, 건조물을 얻었다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.4}Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_1(NH_4)_{3.3}$이었다.

[0268] 얻어진 건조물을 압출 성형함으로써 직경 5.5㎜, 높이 5.5㎜의 원기둥상으로 성형하고, 공기 분위기하 380℃에서 10시간 소성하여 촉매를 얻었다.

[0269] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0270] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 하기 조건에서 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0271] 원료 가스 조성: 메타크롤레인 5용량%, 산소 10용량%, 수증기 30용량%, 및 질소 55용량%

[0272] 반응 온도: 300℃

[0273] 원료 가스와 촉매의 접촉 시간: 2초

[0274] <실시예 5>

[0275] 25℃의 순수 1,000질량부를 용매로 하고, 삼산화 몰리브데넘 500질량부, 메타바나드산 암모늄 20.5질량부, 85질량% 인산 수용액 36.5질량부, 질산 구리(II) 삼수화물 칠질량부를 순수 61질량부에 용해한 용액, 및 질산 철(III) 구수화물 6질량부를 순수 25질량부에 용해한 용액을 첨가했다. 얻어진 슬러리를 교반하면서 95℃까지 가열하고, 액온을 95℃로 유지하면서 2시간 교반하여 A3액을 얻었다. 그 다음에, 해당 A3액을 95℃로부터 50℃로 강온하고, 액온을 50℃로 유지하고 교반하면서, 질산 세슘 73질량부를 순수 125질량부에 용해한 용액과, 25질량% 암모니아수 199질량부를 혼합하여, A액을 얻었다.

[0276] 얻어진 A액을 70℃까지 가열하고, 액온을 70℃로 유지하면서 20분 교반하여 B액을 얻었다.

[0277] 얻어진 B액을 101℃까지 가열하고, 액온을 101℃로 유지하면서 2시간 교반하여 C액을 얻었다.

[0278] 얻어진 C액을 드럼 드라이어로 건조하여, 건조물을 얻었다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}(NH_4)_{10.7}$이었다.

[0279] 얻어진 건조물을 타정 성형함으로써 직경 5.5㎜, 높이 5.5㎜의 원기둥상으로 성형하고, 공기 분위기하 380℃에서 10시간 소성하여 촉매를 얻었다.

[0280] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했

다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0281] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0282] <실시예 6>

[0283] 실시예 5와 마찬가지의 방법에 의해, 건조물을 얻었다. 해당 건조물은, 건조기 내벽면에의 부착이 없고 양호한 건조 상태였다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}(NH_4)_{10.7}$이었다.

[0284] 얻어진 건조물을 타정 성형함으로써 직경 5.5㎜, 높이 5.5㎜의 원기둥상으로 성형하고, 공기 분위기하 380℃에서 10시간 1차 소성하고, 그 다음에 메타크롤레인가스 분위기하, 305℃에서 2시간 2차 소성하여 촉매를 얻었다.

[0285] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0286] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0287] <비교예 3>

[0288] 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해, B액을 얻었다.

[0289] 얻어진 B액을 분무 건조기로 건조하여, 건조물을 얻었다. 즉 공정(iii)을 실시하지 않고, B액을 건조함으로써 건조물을 얻었다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.4}Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_1(NH_4)_{3.3}$이었다.

[0290] 얻어진 건조물을 압출 성형함으로써 직경 5.5㎜, 높이 5.5㎜의 원기둥상으로 성형하고, 공기 분위기하 380℃에서 10시간 1차 소성하고, 그 다음에 메타크롤레인가스 분위기하, 301℃에서 16시간 2차 소성하여 촉매를 얻었다.

[0291] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산염을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0292] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0293] <비교예 4>

[0294] 시약인 인몰리브데넘산(닛폰 무기화학공업 주식회사제)을 건조물로서 이용했다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 P_1Mo_{12}였다.

[0295] 해당 건조물에 대해 가압 성형을 행하고, 얻어진 성형물을 파쇄한 것을 공기 분위기하 300℃에서 5시간 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0296] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0297] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0298] <비교예 5>

[0299] 시약인 인바나드몰리브데넘산(닛폰 무기화학공업 주식회사제)을 건조물로서 이용했다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.1}Mo_{12}V_{1.1}$이었다.

[0300] 해당 건조물에 대해 비교예 3과 마찬가지의 방법에 의해 성형 및 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0301] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0302] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0303] <비교예 6>

[0304] 25℃의 순수 800질량부를 용매로 하고, 삼산화 몰리브데넘 16.9질량부, 오산화 바나듐 1.0질량부, 85질량% 인산 수용액 1.2질량부를 첨가했다. 얻어진 슬러리를 교반하면서 85℃까지 가열하고, 액온을 85℃로 유지하면서 3시간 교반하여 A액을 얻었다.

[0305] 얻어진 A액을 90℃까지 가열하고, 액온을 90℃로 유지하면서 1시간 교반하여 B액을 얻었다.

[0306] 얻어진 B액을 증발 건고하여, 건조물을 얻었다. 즉 공정(iii)을 실시하지 않고, B액을 건조함으로써 건조물을 얻었다. 해당 건조물의 산소를 제외한 조성은 $P_{1.1}Mo_{12}V_{1.1}$이었다.

[0307] 얻어진 건조물을, 비교예 4와 마찬가지의 방법에 의해 성형 및 소성하여, 촉매를 얻었다.

[0308] 얻어진 촉매는 케긴형 헤테로폴리산을 함유하고 있었다. 또한 해당 촉매에 대해 COD 및 비표면적 S를 측정했다. 산출된 COD 및 COD/S의 값을 표 2에 나타낸다.

[0309] 그 다음에, 얻어진 촉매를 반응관에 충전하여 촉매층을 형성하고, 실시예 4와 마찬가지의 방법에 의해 메타크롤레인의 산화 반응을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0310]

표2

	공정(ii)		공정(iii)		COD	COD/S	메타크릴산의
	온도 [℃]	시간 [min]	온도 [℃]	시간 [min]	[ppm]	[μg/m2]	수율 [%]
실시예4	70	20	98	15	7309	2436	45.9
실시예5	70	20	101	120	2700	540	35.9
실시예6	70	20	101	120	6000	1200	38.3
비교예3	70	20	–	–	11000	3667	26.9
비교예4	시약 인몰리브데넘산을 사용				73	24	18.8
비교예5	시약 인바나드몰리브데넘산을 사용				45	6	11.4
비교예6	90	60	–	–	170	24	18.0

[0311] 표 1에 나타나는 바와 같이, COD가 규정 범위 내인 실시예 1~3은, 메타크롤레인 및 메타크릴산의 합계 수율이 양호했다.

[0312] 한편, 본 실시예에서 얻어진 메타크롤레인을 산화시킴으로써 메타크릴산이 얻어지고, 메타크릴산을 에스터화함으로써 메타크릴산 에스터를 얻을 수 있다.

[0313] 또한 표 2에 나타나는 바와 같이, COD가 규정 범위 내인 실시예 4~6은, 메타크릴산의 수율이 양호했다.

[0314] 한편, 본 실시예에서 얻어진 메타크릴산을 에스터화함으로써 메타크릴산 에스터를 얻을 수 있다.

산업상 이용가능성

[0315] 본 발명에 의하면, α,β-불포화 알데하이드나 α,β-불포화 카복실산 등의 목적 생성물을 고수율로 제조할 수 있는 촉매를 제공할 수 있어, 공업적으로 유용하다.