



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0108121
(43) 공개일자 2009년10월14일

- (51) Int. Cl.
B01J 27/199 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01) *C07C 57/055* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7018453
(22) 출원일자 2008년02월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년09월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/001461
(87) 국제공개번호 WO 2008/097516
국제공개일자 2008년08월14일
(30) 우선권주장
11/702,395 2007년02월05일 미국(US)

- (71) 출원인
사우디 베이식 인터스트리즈 코퍼레이션
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
- (72) 발명자
량, 우경
미국 텍사스 77494 케이티 시카 할로우 레인 2611
엘리스, 폴, 이.
미국 텍사스 77479 슈가 랜드 크리스필드 드라이브 1931
린저, 조셉, 알.
미국 워싱턴 98027 이사쿠아 우퍼 프레스톤 로드
에스.이. 10322 매리언 존스 내
- (74) 대리인
차윤근

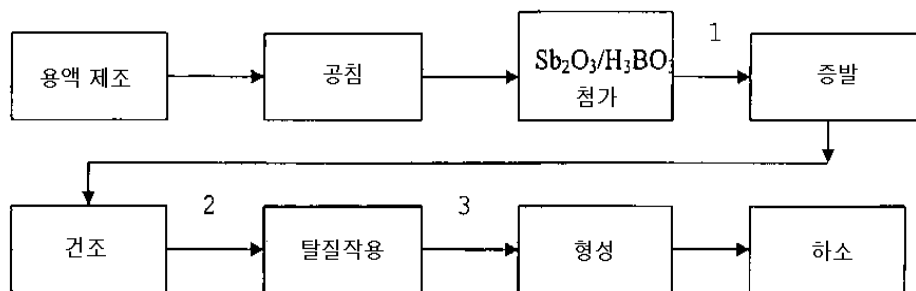
전체 청구항 수 : 총 66 항

(54) 포화 및 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 산화 촉매, 이의 제조방법 및 사용방법

(57) 요약

본 발명은 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매 조성물, 이 촉매 조성물의 제조방법 및 포화 및/또는 불포화 알데히드를 이 촉매 조성물을 사용해서 불포화 카복실산으로 산화시키는 방법에 관한 것이다. 이 촉매 조성물은 몰리브덴, 바나듐, 인 및 세슘을 함유하는 헤테로폴리산 조성물 및 약 0.1 m²/g 내지 약 1.0 m²/g의 표면적을 보유하는 지지체/결합체를 포함한다. 이 촉매는 각각의 헤테로폴리산 화합물의 성분들의 화합물을 용액에 용해시키는 단계, 이러한 헤테로폴리산 화합물을 침전시키는 단계, 헤테로폴리산 화합물을 접촉시켜서 촉매 전구체를 생성하는 단계 및 이 촉매 전구체를 하소시켜서 헤테로폴리산 화합물 촉매를 형성하는 단계로 제조된다. 메타크롤레인 과 같은 불포화 알데히드는 헤테로폴리산 화합물 촉매의 존재하에 산화되어 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산을 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

a) 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cO_x$ 의 헤테로폴리산 화합물을 제조하는 단계; 및

(상기 화학식에서 Mo는 몰리브덴이고, V는 바나듐이고, P은 인이고, Cs는 세슘이며, O는 산소이고, a는 0.01 내지 5.0이고, b는 0.5 내지 3.5이고, c는 0.01 내지 2.0이고, x는 원자가를 만족시킨다)

b) 헤테로폴리산 화합물을 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적 및 0.2 cc/g 초과와 기공 부피를 보유하는 지지체 또는 결합제와 접촉시켜서 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매 전구체를 형성하는 단계를 포함하는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 헤테로폴리산 화합물이,

a) 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 인 화합물 및 세슘 화합물 용액을 혼합하는 단계;

b) 고체 입자를 침전시키는 단계;

c) 고체 입자를 남기기 위해 액체를 증발시키는 단계;

d) 고체 입자를 건조시키는 단계; 및

e) 고체 입자를 하소시키는 단계로 제조되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 지지체 또는 결합제가 b), c), d) 또는 e) 단계 후에 헤테로폴리산 화합물과 접촉되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 지지체 또는 결합제가 c) 단계 후에 헤테로폴리산 화합물과 접촉되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 몰리브덴 화합물이 암모늄 파라몰리브데이트, 삼산화 몰리브덴, 염화 몰리브덴 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 바나듐 화합물이 암모늄 메타바나데이트, 오산화 바나듐, 염화 바나듐 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 인 화합물이 인산, 아인산 암모늄 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 갈륨, 루비듐, 세슘 및 나트륨 화합물이 질산염, 산화물, 염화물 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 용액이 수성, 수성/유기 혼합물 또는 유기인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 용액이 수성인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 화합물의 용해를 촉진시키기 위해 용액이 산성화되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 산이 유기 또는 무기인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 산이 아세트산인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 산이 질산인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 산성화된 용액이 염기의 첨가로 완전히 또는 부분적으로 중화된 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 염기가 암모늄을 함유하는 화합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 염기가 수산화 암모늄인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 지지체 또는 결합체의 중량 대비 헤테로폴리산 화합물 성분의 중량이 1:10 내지 10:1의 비율인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 이 비율이 1:3 내지 3:1인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 이 비율이 1:2 내지 2:1인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 이 비율이 약 1:1인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 22

제2항에 있어서, 헤테로폴리산 촉매 전구체가 약 2시간 내지 약 12시간동안 약 350℃ 이상의 온도에서 하소되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 23

제2항에 있어서, 하소단계는 두 단계로, 한 단계는 약 1시간 내지 약 8시간동안 약 350℃ 미만의 온도에서 실시되고, 또 다른 단계는 약 2시간 내지 약 12시간동안 350℃ 이상의 온도에서 실시되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 헤테로폴리산 화합물이 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cCu_dM'_eM''_fO_x$ 인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법:

(상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴, V은 바나듐, P은 인, Cs는 세슘, Cu는 구리, M'은 비스무트 및/또는 붕소이고, M''은 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 또는 란탄 중 하나 이상이고, 0는 산소이며, a는 0.01 내지 5.0, b는 0.5 내지 3.5, c는 0.1 내지 2.0, d는 0.0 내지 1.5, e는 0.0 내지 2.0, f는 0.0 내지 5.0이며, x는 원자가를 만족시킨다)

청구항 25

제24항에 있어서, 헤테로폴리산 화합물이 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 인 화합물, 세슘 화합물, 구리 화합물, 하나 이상의 M' 화합물 및 하나 이상의 M'' 화합물 용액을 혼합해서 제조되는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 갈륨, 루비듐, 세슘 및 나트륨 화합물이 질산염, 산화물, 염화물 또는 이의 혼합물이거나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 27

제25항에 있어서, 구리 화합물이 질산 구리, 염화 구리 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 28

제25항에 있어서, 비스무트 화합물이 질산 비스무트, 산화 비스무트, 염화 비스무트 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 29

제25항에 있어서, 붕소 화합물이 붕산, 붕산염, 산화 붕산, 붕산염 에스테르 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 30

제25항에 있어서, 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 및 란탄 화합물이 질산염, 산화물, 염화물 또는 이의 혼합물이나 배합물인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 31

제1항에 있어서, 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매가 수불용성(water insoluble)인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미나인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 세가지 형태의 기공의 알루미늄, 단일 기공의 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미나인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 단일 기공의 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물의 제조방법.

청구항 35

a) 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cO_x$ 의 헤테로폴리산 화합물; 및

(상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴이고, V는 바나듐이고, P은 인이고, Cs는 세슘이며, O는 산소이고, a는 0.01 내지 5.0이고, b는 0.5 내지 3.5이고, c는 0.01 내지 2.0이고, x는 원자가를 만족시킨다)

b) 1.0 m²/g 미만의 표면적 및 0.2 cc/g 초과와 기공 부피를 보유하는 헤테로폴리산 화합물에 대한 지지체 또는 결합체를 함유하는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 36

제35항에 있어서, 헤테로폴리산 화합물이 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cCu_dM'_eM''_fO_x$ 인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매:

(상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴, V은 바나듐, P은 인, Cs는 세슘, Cu는 구리, M'은 비스무트이고/이거나 붕소이고, M''은 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 또는 란타 중 하나 이상이고, O는 산소이며, a는 0.01 내지 5.0, b는 0.5 내지 3.5, c는 0.1 내지 2.0, d는 0.0 내지 1.5, e는 0.0 내지 2.0, f는 0.0 내지 5.0이며, x는 원자가를 만족시킨다)

청구항 37

제35항에 있어서, 결합체/지지체 재료의 중량 대비 헤테로폴리산 화합물의 성분의 중량이 1:10 내지 10:1의 비율인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 38

제37항에 있어서, 비율이 1:3 내지 3:1인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 39

제38항에 있어서, 비율이 1:2 내지 2:1인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 40

제35항에 있어서, 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매가 수불용성인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 41

제35항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 42

제41항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 세가지 형태의 기공의 알루미늄, 단일 기공의 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 43

제42항에 있어서, 지지체 또는 결합체가 단일 기공 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매.

청구항 44

a) 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cO_x$ 의 헤테로폴리산 화합물;

(상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴이고, V는 바나듐이고, P는 인이고, Cs는 세슘이고, O는 산소이며, a는 0.01 내지 5.0이고, b는 0.5 내지 3.5이고, c는 0.01 내지 2.0이며, x는 원자가를 만족시킨다)

b) $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적 및 0.2 cc/g 초과와 기공 부피를 보유하는 헤테로폴리산 화합물을 위한 지지체 또는 결합체를 포함하는 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매의 존재하에 포화 및/또는 불포화 알데히드를 산화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 불포화 알데히드의 농도가 메타크롤레인의 약 1 부피% 내지 약 20 부피%인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 불포화 알데히드의 농도가 메타크롤레인의 약 2 부피% 내지 약 8 부피%인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 산화제가 공기, 또는 산소를 포함하는 또 다른 기체인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 산화제가 산소에 추가로 질소, 이산화탄소, 비활성 기체 및 스팀을 함유하는 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 49

제47항에 있어서, 산화제가 산소인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 알데히드 대비 산소의 양이 몰 기준으로 화학식량보다 40% 적은 양부터 화학식량보다 700% 많은 양까지인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 알데히드 대비 산소의 양이 몰 기준으로 화학식량보다 60% 많은 양부터 화학식량보다 360% 많은 양까지인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 52

제45항에 있어서, 알데히드는 메타크롤레인이고, 메타크롤레인 대비 산소의 양은 몰 비율로 약 0.3 내지 약 4인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 메타크롤레인 대비 산소의 양이 약 0.8 내지 약 2.3인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 54

제45항에 있어서, 압력이 약 0 atm 내지 약 5 atm인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 55

제54항에 있어서, 압력이 약 1atm인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 56

제45항에 있어서, 온도가 약 230℃ 내지 약 450℃인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 57

제56항에 있어서, 온도가 약 250℃ 내지 약 400℃인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 58

제57항에 있어서, 온도가 약 250℃ 내지 약 350℃인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 59

제45항에 있어서, 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 화합물 촉매가 수불용성인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 60

제45항에 있어서, 포화 알데히드가 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매의 존재하에 산화제와 접촉되는 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 61

제60항에 있어서, 포화 알데히드가 이소부탄알 또는 이소부티르알데히드인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 62

제45항에 있어서, 포화 알데히드 및 불포화 알데히드가 지지되거나 결합된 헤테로폴리산 촉매의 존재하에 산화제와 접촉되는 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 63

제62항에 있어서, 포화 알데히드 및 불포화 알데히드가 약 5 중량% 내지 약 95 중량%의 비율인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 64

제45항에 있어서, 지지체 또는 결합제가 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 65

제64항에 있어서, 지지체 또는 결합제가 세가지 형태의 기공의 알루미늄, 단일 기공의 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

청구항 66

제65항에 있어서, 지지체 또는 결합제가 단일 기공의 알루미늄, 실리카 또는 실리카-알루미늄인 포화 및/또는 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 전환방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 지지되거나 결합된 헤테로폴리산(heteropoly acid) 촉매 조성물, 이러한 촉매 조성물의 제조방법 및 이 촉매 조성물을 사용해서 증기상 반응으로 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드를 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산으로 산화시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 기상 촉매 산화를 위한 다양한 촉매가 공지된다. 인, 비소, 세륨, 루비듐, 코발트, 니켈, 철, 크로뮴, 안티몬, 몰리브덴에 추가로 텔루륨 및 실리콘과 같은 금속의 산화물을 포함할 수 있는 몰리브덴계 금속 산화물 혼합물이 포함된다. 이러한 동일한 금속 및 다른 것들이 단순한 금속 산화물의 산형태가 아닌 헤테로폴리옥소음이온을 생성하는 산화 금속 클러스터(clusters)로의 헤테로폴리산 화합물로 생성될 수 있다. 헤테로폴리산 화합물은 또한 불포화 알데히드의 불포화 카복실산으로의 기상 촉매 산화를 위한 촉매로 공지된다. 헤테로폴리산 화합물은 산소 원자를 포함하는 중심 금속 원자 및 서로 연결된 다른 금속 원자의 틀에 둘러싸인 중심 금속 원자를 보유한다. 중심 금속 원자는 틀을 구성하는 금속 원자와 다르다("헤테로").
- <3> U.S. 특허번호 3,998,876은 헤테로폴리산 염의 형태인 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘 그리고 암모늄기 중 적어도 하나, 바나듐, 텅스텐, 구리, 철, 망간 또는 주석 중 적어도 하나, 비소, 몰리브덴, 인을 포함하는 헤테로폴리산 화합물의 촉매를 개시한다. 지지되지 않은 촉매의 예는 알루미늄/실리카 담체 위에 지지된 촉매와 비교해서 뛰어난 선택도의 고전환율을 보유하는 것으로 나타났다.
- <4> U.S. 특허번호 4,320,227은 칼륨, 루비듐, 세슘 또는 탈륨 중 하나 이상, 구리, 주석, 토륨, 알루미늄, 게르마늄, 니켈, 철, 코발트, 아연, 티타늄, 납, 레늄, 지르코늄, 세륨, 크로뮴, 비스무트 또는 비소 중 하나 이상, 그리고 몰리브덴, 바나듐, 인을 포함하는 헤테로폴리산 촉매를 개시한다. 열적 안정성 및 촉매 수명의 개선 그리고 메타크롤레인 및 메타크릴산의 수율 증가를 위해 실리콘 카바이드, α-알루미나, 알루미늄 분말, 규조토 또는 티타늄 산화물과 같은 적합한 담체가 사용될 수 있다. 헤테로폴리산과 반응하는 활성 담체는 바람직하지 않다.
- <5> U.S. 특허번호 5,191,116은 몰리브덴, 바나듐 및/또는 구리, 인 및/또는 비소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘과 같은 알칼리금속 중 적어도 하나, 마그네슘, 갈륨, 스트론튬 및 바륨과 같은 알칼리토금속 중 적어도 하나, 또는 탈륨 그리고 은, 아연, 카드뮴, 티타늄, 지르코늄, 니오븀, 탄탈, 크로뮴, 텅스텐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 붕소, 알루미늄, 게르마늄, 로듐, 주석, 안티몬, 비스무트, 셀레늄, 텔루륨, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴 중 적어도 하나를 포함하는 헤테로폴리산 촉매를 개시한다. 이 촉매는 α-알루미나, 티타니아, 지르코니아, 규조토, 실리카 알루미나, 수용성 실리카 졸 및 실리콘 카바이드와 같은 담체 위에 담길 수 있다.
- <6> U.S. 특허번호 3,939,096 및 3,962,322는 아크롤레인과 같은 불포화 알데히드의 아크릴산과 같은 불포화 카복실산으로의 증기상 전환을 위한 공정의 촉매를 개시한다. 이 촉매는 비응집되고 지지되며, 화학식 $Mo_aV_bW_cMn_dO_e$ 이고, 이 화학식에서, a는 12이고, b는 0.5 내지 12이고, c는 0.1 내지 6이며, d는 0.5 내지 20이고, e는 37 내지 94다. 이 지지체는 약 25 내지 약 350 m^2/gm 의 표면적 및 약 0.2 내지 약 1.0 cc/gm 의 기공률을 보유하는 기공성 실리카 입자이다. 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 전환은 이 촉매로 가능한 것으로 개시된다.
- <7> U.S. 특허번호 5,380,932는 이소부탄의 헤테로폴리산 촉매 화합물의 촉매로의 기상 산화로 인한 메타크릴산 및 메타크롤레인의 제조방법을 개시하고, 상기 촉매는 $Cu_aH_bP_cMo_dV_eO_f$ 으로, a=0.1 내지 1, b=0 내지 7.8, c=0.8 내지 1.2, d=9 내지 12, e=0.5 내지 3 그리고 f는 a 대 e 몰수에 의존하고/하거나 $H_8PMo_{10}VO_{39}(II)$ 또는 이의 무수물 $PMo_{10}VO_{35}$ 이다. 촉매용 담체 재료는 0.05 내지 1.0 cm^3/g 의 기공 부피 및 0.01 내지 1.0 m^2/g 의 기공율을 보유하는 지르코니아, 실리콘 카바이드 또는 실리카의 큰 기공성 담체 입자일 수 있다. 헤테로폴리산 촉매는 임의의 다른 양이온성 화합물의 존재없이, 특히 알칼리금속 및 알칼리토금속 화합물의 존재없이 중심 원자로 인과 함께 몰리브덴 및 바나듐을 포함한다.
- <8> U.S. 특허번호 3,761,516은 아크롤레인 및 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드의 산화로 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 불포화 산을 제조하기 위한 금속 산화물 촉매를 개시한다. 이 촉매는 몰리브덴, 인 및 비소를 외부 마크로 기공을 보유하는 지지체 또는 담체 위의 촉진제로서 알루미늄, 구리 또는 코발트와 배합된다. 이 기공은 약 10 미크론 내지 약 250 미크론의 지름을 보유하고, 바람직하게는 담체 입자 외부 표면의 20 내지 60%를 차지한다. 담체는 최대 2 m^2/g , 바람직하게는 0.01 내지 1 m^2/g , 그리고 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.5 m^2/g 의 표면적을 보유한다.

발명의 상세한 설명

<9>

발명의 개요

<10> 본 발명은 헤테로폴리산 촉매 조성물, 이 촉매 조성물의 제조방법 그리고 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드를 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산으로 증기상 반응으로 산화시키기 위한 이 촉매 조성물의 사용방법에 관한 것이다. 이 촉매 조성물은 헤테로폴리산 성분 및 결합제 또는 지지체를 포함한다. 헤테로폴리산 성분은 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cO_x$ 을 보유하고, 상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴이고, V는 바나듐이고, P는 인이고, Cs은 세슘이며, 0는 산소이고, a는 0.01 내지 5.0이고, b는 0.5 내지 3.5이며, c는 0.01 내지 2.0이고, x는 원자를 만족시킨다. 본 촉매 조성물은 본질적으로 수불용성(water insoluble)이다. 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 토륨, 실리콘, 붕소 및 이의 혼합물의 산화물 위에 지지되거나 결합된다. 본 발명의 양태는 알루미늄 (알루미나) 또는 실리콘(실리카) 산화물 또는 실리카/알루미나로서의 결합제 또는 지지체를 포함한다.

<11> 일반적으로, 본 촉매의 제조방법은 헤테로폴리산 화합물의 촉매 성분의 화합물을 수성일 수 있고 산성화될 수 있는 용액에 용해시킨 후 촉매 전구체 입자를 공침시키고 고체 입자를 건조한 후 이 고체 입자를 하소시키는 것이다.

<12> 일반적으로, 불포화 알데히드를 증기상 반응으로 불포화 카복실산으로 산화시키기 위해 본 촉매 조성물을 사용하는 방법은 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산을 제조하기 위한 조건에서 헤테로폴리산 화합물의 존재하에 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드를 공기 또는 산소를 포함하는 또 다른 기체와 같은 산화제와 접촉시키는 것이다.

<13>

발명의 자세한 설명

<14> 몰리브덴, 바나듐 및 비스무트를 포함하는 헤테로폴리산 화합물은 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드를 증기상 반응으로 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산으로 산화시키기 위한 촉매로 유효하다. 본 발명의 촉매는 헤테로폴리산 성분 및 지지체 또는 결합제 성분을 포함한다. 헤테로폴리산 성분은 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cO_x$ 을 보유하고, 상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴이고, V는 바나듐이고, P는 인이고, Cs는 세슘이며, 0는 산소이고, a는 0.01 내지 5.0이고, b는 0.5 내지 3.5이고, c는 0.01 내지 2.0이고, x는 원자를 만족시킨다.

<15> 본 발명의 헤테로폴리산 성분은 몰리브덴, 바나듐, 인 및 세슘을 포함할 수 있다. 칼륨, 루비듐 및/또는 나트륨이 존재할 수 있다. 헤테로폴리산 성분은 구리, 비스무트, 붕소, 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 및 란타넘과 같은 추가적인 성분을 포함할 수 있다. 헤테로폴리산의 일 양태는 화학식 $Mo_{12}V_aP_bCs_cCu_dM'eM''fO_x$ 를 보유하고, 상기 화학식에서, Mo는 몰리브덴, V는 바나듐, P는 인, Cs는 세슘, Cu는 구리, M'은 비스무트 및/또는 붕소이고, M''은 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 또는 란타넘 중 하나 이상이고, 0는 산소이며, a는 0.01 내지 5.0, b는 0.5 내지 3.5, c는 0.1 내지 2.0, d는 0.0 내지 1.5, e는 0.0 내지 2.0, f는 0.0 내지 5.0이며, x는 원자를 만족시킨다.

<16> 본 촉매 조성물은 불활성 고체 재료 위에 결합되거나 지지된다. 본 명세서에서 "불활성"이란 용어는 헤테로폴리산 화합물과 본질적으로 반응되지 않는 재료를 의미한다. 결합제/지지체 재료는 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 토륨, 실리콘, 붕소 및 이의 혼합물의 산화물일 수 있다. 결합제/지지체 재료의 특징에는 알루미늄 (알루미나) 또는 실리콘(실리카)의 산화물 또는 실리카/알루미나이다.

<17> 헤테로폴리산 성분의 제조방법에서, 특정 헤테로폴리산 화합물의 성분을 함유하는 화합물은 수성, 수성/유기 혼합물 또는 유기일 수 있는 액체에 용해된다. 본 발명의 일 양태에서, 액체는 수성이다. 이 액체는 화합물의 용해를 촉진하기 위해 산성화될 수 있다. 산은 아세트산과 같은 유기 또는 질산과 같은 무기일 수 있다. 액체의 산도는 암모늄을 함유하는 화합물, 예컨대 수산화 암모늄과 같은 염기를 첨가해서 완전히 또는 부분적으로 중화될 수 있다. 침전은 화합물을 같이 용액에 혼합하면서 자발적으로 발생할 수 있거나 가열, 냉각 또는 대기조건에서의 다른 변화로 촉진되거나 입자의 침전을 위한 핵 또는 "씨(seed)"로 작용할 재료를 첨가해서 촉진될 수 있다. 이러한 "씨" 재료는 하나 이상의 촉매 조성물 성분을 함유하는 화합물일 수 있다.

<18> 적합한 몰리브덴 화합물은 암모늄 과라몰리브데이트, 삼산화 몰리브덴, 염화 몰리브덴 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.

- <19> 적합한 바나듐 성분은 암모늄 메타바나데이트, 오산화 바나듐, 염화 바나듐 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <20> 적합한 인 화합물은 인산, 아인산 암모늄 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <21> 적합한 구리 화합물은 질산 구리, 염화 구리 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <22> 적합한 비스무트 화합물은 질산 비스무트, 산화 비스무트, 염화 비스무트 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <23> 적합한 붕소 화합물은 붕산, 붕산염, 산화 붕산, 붕산염 에스테르 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <24> 적합한 칼륨, 루비듐, 세슘 및 나트륨 화합물은 질산염, 산화물, 염화물 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <25> 적합한 안티몬, 텅스텐, 세륨, 니오븀, 인듐, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 망간, 비소, 은, 아연, 납, 주석, 티타늄, 알루미늄, 실리콘, 탄탈, 게르마늄, 갈륨, 지르코늄, 마그네슘, 바륨 및 란타넘 화합물은 질산염, 산화물, 염화물 또는 이의 혼합물이나 배합물이며, 이에 제한되지는 않는다.
- <26> 헤테로폴리산 화합물 및 결합제/지지체 재료는 접촉되어 결합되거나 지지된 촉매를 생성한다. 결합제/지지체 재료 성분의 중량 대비 헤테로폴리산 화합물 성분의 중량은 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:3 내지 3:1, 보다 바람직하게는 1:2 내지 2:1, 가장 바람직하게는 약 1:1의 비율이다.
- <27> 촉매 전구체를 하소시키는 한 가지 목적은 금속 성분등의 산화물을 획득함으로써 촉매를 활성화시키는 것이다. 촉매 전구체는 약 2 내지 약 12 시간동안 약 350°C 이상의 온도에서 하소시킬 수 있다. 하소는 두 단계로 실시될 수 있고, 한 단계는 약 1 내지 약 8 시간동안 약 350°C 미만의 온도에서 실시되고, 또 다른 단계는 약 2 내지 약 12 시간동안 350°C 이상의 온도에서 실시될 수 있다. 하소단계는 고온 오븐 또는 가마에서 실시될 수 있다.
- <28> 결합되거나 지지된 헤테로폴리산 촉매를 획득하기 위해서, 헤테로폴리산 화합물 및 결합제/지지체 재료는 같이 혼합된 후 정제화된다. 결합제/지지체 재료는 합성시, 헤테로폴리산 화합물의 침전 전, 헤테로폴리산 화합물의 침전 후(고체 입자를 남기기 위해 액체를 증발시키기 전), 고체 입자 건조 후(고체 입자 하소 전) 또는 고체 입자 하소 후에 첨가될 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 결합제/지지체 재료는 헤테로폴리산 화합물의 침전 후에 첨가된다. 본 발명은 결합제/지지체 재료로 지지되거나 결합되는 헤테로폴리산 화합물을 제조하는 임의의 합성 방법을 포함한다.
- <29> 본 발명의 결합제 또는 지지체 재료는 0.001 m²/g 내지 약 25 m²/g의 표면적을 보유한다. 본 발명의 일 양태에서, 결합제 또는 지지체 재료는 약 0.01 m²/g 내지 약 10 m²/g의 표면적을 보유한다. 본 발명의 일 양태에서, 결합제 또는 지지체 재료는 약 0.1 m²/g 내지 약 1.0 m²/g의 표면적을 보유한다.
- <30> 본 발명의 방법은 포화 및/또는 불포화 알데히드를 포함하는 공급원료를 불포화 카복실산을 제조하는 반응 조건에서 증기상 반응으로 헤테로폴리산 화합물 촉매의 존재하에 산화제와 접촉시키는 것이다. 본 발명의 일 양태에서, 이 방법의 공급원료는 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드이고, 이는 이소부틸렌과 같은 올레핀의 산화 반응 생성물이며, 메타크롤레인과 같은 불포화 알데히드의 메타크릴산과 같은 불포화 카복실산으로의 재순환물을 함유할 수 있다. 그러므로, 공급원료는 불포화 알데히드에 추가로, 물, 산소, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 비활성 기체, 아세톤, 아세트산, 아크롤레인, 메타크릴산, 이소부틸렌, 및 다른 올레핀 및 포화 그리고 불포화 탄화수소와 같은 미반응된 반응물, 불활성화물 및 부산물을 포함한다. 공급원료 내 불포화 알데히드의 농도는 광범위한 범위로 달라질 수 있다. 메타크롤레인의 농도의 예는 약 1 부피% 내지 약 20 부피% 또는 2 부피% 내지 약 8 부피%이다.
- <31> 본 발명의 또 다른 양태에서, 공급원료는 프로필렌과 같은 올레핀의 부탄알, 예컨대, 부탄알 및 이소부탄알 또는 이소부티르알데히드와 같은 포화 알데히드로의 수소 개질방법에서 수득된 생성물 및 부산물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 공급원료는 약 5 중량% 내지 약 95 중량% 비율의 포화 및 불포화 알데히드 배합물을 포함한다. 공급원료내 포화 알데히드를 보유하는 본 발명의 양태는 U.S. 특허출원번호 11/198,124(위임 서류번호(Attorney Docket no) STC-03-0,027 또는 99,012/08US) 및 11/189,116(위임 서류번호 STC-03-0,028 또는 99,012/07UTL)에 기술되고, 이는 본원에 참고인용된다. 산화제는 공기 또는 산소를 포함하는 또 다른 기체일 수

있다. 산화제내 질소, 이산화탄소, 비활성 기체 및 스팀과 같은 산소 외의 증기 또는 기체일 수 있다. 산화제는 순수 산소일 수 있다. 본 발명의 방법의 일 양태에서, 산소 대비 알데히드의 양은 물 기준으로 화학식량보다 40% 적은 양부터 700% 많은 양까지이고, 바람직하게는 60% 많은 양부터 360% 많이 양까지였을 것이다. 알데히드가 메타크롤레인인 본 발명의 방법의 또 다른 양태에서, 산소 대비 메타크롤레인의 양은 약 0.3 내지 약 4, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 2.3의 몰 비율이다.

- <32> 이 방법의 조건은 약 0 atm 내지 약 5 atm, 바람직하게는 약 1 atm의 압력이고, 약 230°C 내지 약 450°C, 바람직하게는 250°C 내지 약 400°C, 보다 바람직하게는 약 250°C 내지 약 350°C의 온도이다.
- <33> 본 발명의 방법을 위한 반응기는 고정 배드 반응기, 유동화 배드 반응기 또는 이동 배드 반응기와 같은 증기상 반응*을 위한 임의의 반응기일 수 있다.
- <34> 일반적으로 기술된 본 발명은 하기 실시예로 이의 실시 및 이점을 증명하고 본 발명의 특정 양태를 제시한다. 본 실시예는 예증의 방법으로 제시되고 어떠한 방법으로도 본 명세서 또는 청구항을 제한하지 않는 것으로 이해된다.

실시예

- <38> 촉매 조성물: $Mo_{12}Bi_{0.5}P_{1.5}V_{0.5}Cu_{0.1}Sb_{0.8}Cs_{1.0}B_{0.5}$
- <39> 69.7362 g의 암모늄 파라몰리브데이트 및 1.9263 g의 암모늄 메타바나테이트를 250 mL의 탈이온수에 첨가했다. 이 혼합물을 밤새 교반시켰다. 모든 입자는 용해됐다.
- <40> 0.7671 g의 $Cu(NO_3)_2$ 을 8 mL의 탈이온수에 용해시켰다. 6.4169 g의 $CsNO_3$ 을 35 mL의 탈이온수에 용해시켰다. 5.6939 g의 H_3PO_4 (85%)을 9 mL의 탈이온수에 용해시켰다. 16.991 g의 HNO_3 (70%)를 45 mL의 탈이온수에 용해시킨 후 12 mL의 NH_4OH 및 7.969 g의 $Bi(NO_3)_3$ 를 첨가해서 투명한 용액을 수득했다. 하기 용액을 몰리브덴-바나듐 용액에 첨가했다: $CsNO_3$ 용액, H_3PO_4 용액, $Cu(NO_3)_2$ 용액 및 $Bi(NO_3)_3$ 용액. $Bi(NO_3)_3$ 용액이 첨가됐을 때 노란 입자가 생성됐다. 이 혼합물의 온도는 95°C까지 상승했다.
- <41> 3.8394 g의 Sb_2O_3 및 1.0193 g의 H_3BO_3 을 상기 혼합물에 첨가시켰다. 이 혼합물에서 물은 증발시켰다. 수득된 재료는 130°C에서 16시간동안 건조시켜서 고체 입자를 수득했다. 이 재료의 일부를 235°C에서 3시간동안 탈질작용시켰다(denitrification). 고체 입자의 일부는 다른 결합제/지지체 재료들과 배합시켰다. 표 1은 다른 결합제/지지체 재료를 제시한다.

표 1

<42> 사용된 저표면적을 보유하는 네가지 결합제들

결합제	표면적 (m^2/g)	기공 부피 (cc/g)	비고
Al_2O_3	0.82	0.54	3가지 형태의 기공
Al_2O_3	0.25	0.26	단일 기공
SiO_2	0.11	0.53	
$Al_2O_3-SiO_2$	0.008	-	

<43> 표 1의 결합제/지지체 재료로 촉매를 제조했다. 고체 입자 중 일부를 결합제/지지체 재료와 혼합한 후 이 혼합물을 압축기로 압축시켜서 케이크(cake)를 수득했다. 생성을 용이하게 하기 위해 소량의 물을 첨가했다. 형성된 케이크는 이후에 압착시켜서 20-30 메쉬로 체질했다(seive). 체질된 재료는 370°C에서 5시간동안 하소시켰다. 또한, 결합제/지지체 재료가 없는 촉매를 압축, 압착, 체질 및 하소시켰다. 수득된 촉매는 표 2에 제시했다.

표 2

<44> 저표면적의 결합제로 제조된 촉매

촉매	사용된 결합제	결합제 함량(중량%)	촉매 표면적 (m ² /g)	촉매 기공 부피 (cc/g)
1A	-	0.0%	9.12	0.092
1B	Al ₂ O ₃ (세가지 형태의 기공)	19.2	7.51	0.078
1C	Al ₂ O ₃ (단일 기공)	21.1	6.26	0.077
1D	SiO ₂	21.5	6.50	0.091
1F	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	24.1	6.34	0.084

<45> 본원에 기술된 각각의 촉매에서, 3-6 cc의 촉매를 충분한 석영칩과 혼합시켜서 15 cc의 총부피를 만들어서 0.40 인치의 내부 지름을 보유하는 하향 반응기에 놓았다. 3.8%의 메타크롤레인, 8.0%의 산소, 30%의 물 그리고 나머지는 질소로 구성된 기체 스트림을 반응기 내 촉매 매트 위로 통과시켰다. 부피 유량은 50 내지 100 sccm 사이로 변했다. 반응기 내부 온도는 275°C 내지 295°C 사이로 변했다. 반응기 압력은 약 1 대기압에서 유지됐다. 촉매 로딩(loading), 유량 및 반응기 온도는 메타크롤레인의 전환율이 70% 내지 95%로 수득되도록 조절했다. 반응 생성물은 1 내지 3시간 주기동안 0°C에서 유지된 유리 트랩으로 냉각되도록 했다. 메타크릴산, 아세트산, 및 아크릴산의 수율은 이 액체로부터 결정됐다. 메타크롤레인, 이산화탄소, 일산화탄소 및 다른 부산물을 기체 크로마토그래피를 사용해서 반응 생성물 스트림 또는 직렬(on-line) 분석으로 측정했다. 이러한 결합제로 제조된 촉매의 안정성은 도 1에 도시된다.

<46> 모든 실시예에서, 보고된 촉매 활성도는 촉매량 또는 기체 유량의 차이때문에 메타크롤레인 전환율, 반응 온도 및 공간 속도의 차이점을 고려하고, 이 반응이 메타크롤레인 농도의 순 1차반응이고, 아레니우스 타입의 온도 의존도를 따르는 것으로 가정해서 조절했다. 촉매 활성도는 3.0 cc 촉매 및 50 sccm의 총 흐름 속도(flowrate)가 284°C에서 94.1% 전환율 및 81.7%의 선택도를 제공하는 촉매 1A와 비교해서 표 3에 보고된다. 촉매 1A의 상대 활성도는 1.0으로 정의된다. 촉매가 촉매 1A 보다 활성도가 50% 초과인 것으로 나타난다면, 이 촉매는 1.5의 상대 활성도를 가질 것이다.

<47> 메타크롤레인 산화(및 부분 산화 반응)의 선택도는 메타크롤레인 전환율에 의존하는 것으로 널리 알려진다. 즉, 전환율이 증가하면 메타크릴산의 과산화(over-oxidation)때문에 메타크릴산의 선택도는 감소하기 때문이다. 이를 고려할 때, 두가지의 다른 촉매의 선택도는 의미있는 비교를 위해서는 동일한 전환율에서 비교되어야 한다. 참고 촉매의 선택도는 약 64% 내지 94%의 전환율 범위에서 측정했고, 선은 이러한 범위에서에서의 데이터에 맞췄다. 이후에, 본 실시예의 실제 선택도는 동일한 전환율에서의 참고 선택도 선과 비교했다. 본 실시예의 촉매의 선택도 및 참고 선의 선택도 사이의 절대 차이는 "상대 선택도"라고 한다. 참고 촉매의 상대 선택도는 0.0로 정의한다. 본 촉매가 동일한 전환율에서 참고 촉매 또는 참고 선보다 선택도가 1.0% 높다면 이 촉매는 +1.0%의 상대 선택도를 보유할 것이다.

표 3

<48> 다른 결합제로 제조된 촉매의 촉매 성능

촉매	활성도	선택도 변화
1A	1.00	0.0
1B	0.94	0.0
1C	0.97	+3.5%
1D	0.87	+3.5%
1F	0.98	+3.0%

<49> 결합제/지지체 재료의 실시예는 세가지 형태의 기공의 알루미늄, 단일 기공의 알루미늄, 실리카 및 실리카-알루미늄과 같고 상기 예증된다. 이 데이터는 결합된 촉매의 활성도가 동일한 중량의 촉매를 기준으로 결합되지 않은 촉매보다 낮은 것을 나타낸다. 그러나, 결합된/지지된 촉매의 약 20 중량%는 불활성 결합제/지지체

재료이다. 결합된/지지된 촉매의 선택도는 동일하거나 결합되지 않거나/지지되지 않은 촉매보다 높다. 상기 네 개의 결합/지지된 촉매의 시간당 성능은 도 1에 도시된다. 상당한 활성 감소가 관찰되지는 않는다. 저표면적의 결합제/지지체 재료로 결합되거나 지지된 헤테로폴리산 화합물은 수용가능한 활성도, 개선된 선택도 및 안정한 성능을 나타낸다. 또한, 결합/지지된 헤테로폴리산 화합물 촉매는 비결합/비지지된 헤테로폴리산 화합물 촉매보다 근본적으로 나은 기계적 강도를 보유할 것이다.

<50> 도 2에 도시되는 바, 결합제/지지체 재료는 헤테로폴리산 화합물의 합성시 다른 단계에서 도입될 수 있다. 결합제/지지체 재료는 침전 및 Sb_2O_3 및 H_3BO_3 첨가(1) 후, 건조(2) 후, 그리고 탈질작용(3) 후에 첨가했다. 제조의 다른 단계에서 결합제를 첨가해서 제조된 세가지 촉매의 촉매 성능은 표 4에 도시된다.

표 4

<51> 제조의 다른 단계에서 결합제를 첨가해서 제조된 촉매의 촉매 성능

촉매	제조	결합제 함량	활성도	선택도
1D	탈질작용 후 결합제를 첨가	21.5%	0.87	3.5%
1E	건조 후 결합제를 첨가	17.9%	0.65	0.0
3C	침전 및 Sb_2O_3 및 H_3BO_3 첨가 후 결합제를 첨가	16.7%	0.95	5.0%

<52> 결합제를 건조 단계 후에 첨가할 때는 상대적으로 낮은 활성도를 보유하는 것으로 나타난다. 결합제가 건조 단계 후에 첨가될 때, 대부분 보다 저밀도의 촉매가 수득됐다. 본 명세서의 모든 표에서의 활성도는 촉매 부피를 기준으로 한다. 이 활성도가 로딩된 촉매의 중량을 기준으로 계산했다면, 1E의 중량 기준 활성도는 1D의 것과 비슷할 것이다. 보다 높은 선택도는 결합제를 침전 및 Sb_2O_3 및 H_3BO_3 첨가 후 바로 첨가할 때 수득됐다. 1E와 비교했을 때 선택도의 개선은 관찰되지 않았다.

<53> 분명하게, 본 발명은 상기 교시를 고려해서 다수의 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명은 청구된 청구항의 범위내에서 본원에 자세히 기술된 것과는 달리 실시될 수 있을 것으로 이해된다.

도면의 간단한 설명

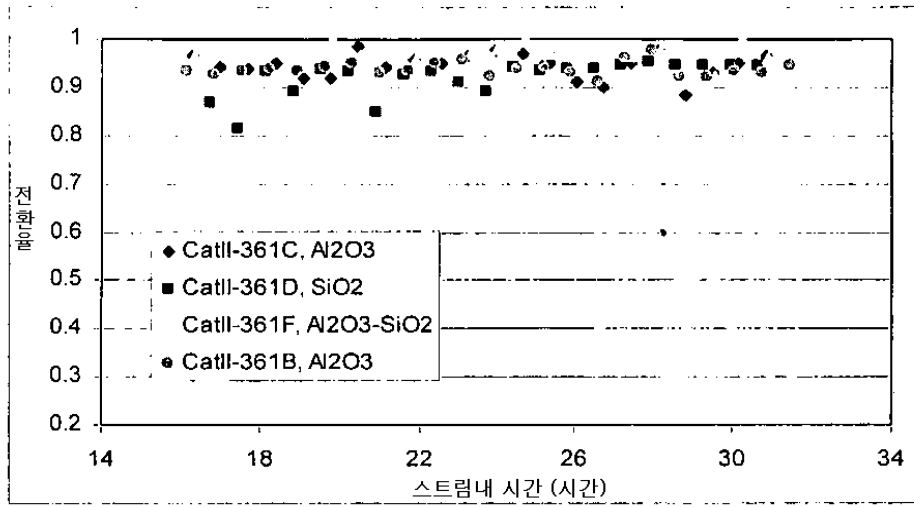
<35> 본 발명의 보다 완전한 이해 및 이의 다수의 부수적인 이점은 동반되는 도면과 함께 상기 상세한 설명을 참고로 하여 쉽게 이해될 것이다:

<36> 도 1은 시간당 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 전환율을 도시한다.

<37> 도 2는 촉매 제조시 결합제/지지체가 도입되는 단계를 도시한다.

도면

도면1



도면2

