

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

B01J 23/31

(45) 공고일자 2000년03월15일

(11) 등록번호 10-0247525

(24) 등록일자 1999년12월13일

(21) 출원번호 10-1995-0013952

(65) 공개번호 특 1995-0031215

(22) 출원일자 1995년05월30일

(43) 공개일자 1995년12월18일

(30) 우선권주장 6-118229 1994년05월31일 일본(JP)

(73) 특허권자

니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드 겐지 아이다

일본국, 오사카 541, 오사카시, 주오구, 고라이바시 4-초메, 1-1

(72) 발명자

구리모토이코우

일본국 효고켄 히메지시 아보시쿠 사카데 222-6

가와자리타츠야

일본국 효고켄 히메지시 아보시쿠 츠이치바 452-25

오노데라하이데오

일본국 효고켄 히메지시 아오야마미나미 3-2-2-308

타니모토미치오

일본국 효고켄 히메지시 오오츠쿠오오츠쵸 3-29

이오키유키오

일본국 효고켄 이보군 다이시초도보 336-8

(74) 대리인 권석희, 이영필, 오규환

심사관 : 이태영

(54) 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법

요약

프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을 기상점촉산화하여 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하기 위한 촉매 및 이 촉매를 이용한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 촉매는 (A) Mo, Bi 및 Fe를 필수성분으로 하는, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및/또는 메틸-t-부틸에테르의 기상점촉산화반응에 의한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매, 및 (B) 강산도(Ho)가 -11.930이하의 고체산으로 이루어지며, 본 발명의 촉매는 촉매활성 및 수명이 우수하므로, 고수율이면서 장기간에 걸쳐 안정적인 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조할 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매 및 그 촉매를 이용한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을로부터 기상점촉산화반응에 의해 고수율이면서 장기간동안 안정된 성능으로 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하는 촉매 및 그 촉매를 이용한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법에 관한 것이다.

프로필렌, 이소부틸렌 등을 기상점촉산화반응에 의해 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산으로 효율 좋게 제조하기 위해서 각종의 개량촉매가 제안되고 있다. 예를 들면 특허 공개 소화50-13308, 동50-47915호의 각 공보에 Mo, Bi, Fe, Sb 및 Ni를 포함하며, 또한 K, Rb 및 Cs종에서 적어도 한 종류의 원소를 필수성분으로 하는 촉매가 기재되어 있고, 또한 특허 공개 소화64-56634호 공보에는, Mo, Bi 및 Fe를 포함하며 또한 Ni 및 Co종 적어도 한 종류의 원소를 필수성분으로 하는 촉매가 기재되어 있는 것과 같이, 제안되어 있는 촉매는 대부분이 몰리브덴, 비스무트 및 철을 주성분으로 하는 것이다.

이들 촉매계의 문제점은 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 수율뿐만 아니라 수명면에서 여전히 불충분하다고 생각되는 것이다. 촉매중의 몰리브덴은 비산되기 쉬워 그로 인해 불가역적인 촉매활성의 열화를 초래한다. 상기 산화반응은 심한 발열반응이며, 촉매중 특히 핫스폿이라 불리는 국소적 이상고온대에서는 몰리브덴의 비산이 활발해지므로 고온에서의 촉매사용은 되도록 피해야 하며, 고활성이면서 장기간에 걸쳐 안정적인 성능을 보이는 촉매가 바람직할 것이다. 특히 높은 생산성을 목적으로 한 고부하운전에

있어서는, 핫스폿에서의 촉열이 더 커야하고 촉매열화가 통상 반응에 비해 빠르기 때문에 고온에서 사용하는 기간이 길어야 함을 고려해 볼 때, 고활성으로 장기간에 걸쳐 안정적인 성능을 보이는 촉매가 불가결하다고 생각할 수 있다.

한편, 산강도(Ho)(이하, 간단히 "산강도" 또는 "Ho"라고 하는 경우도 있다)가 -11.93이하인 고체산은 통상 고체초강산이라고 불리지고 있으며, 예를 들면 "촉매" 제31권, 제7호(1989) 제512~518페이지에 상세하게 소개되어 있다. 이 문헌에 의하면, 초강산은 100%황산보다 강한 산성으로 정의되며 ($Ho \leq -11.93$), 탄화수소의 분해, 이성산, 알킬화, 중합, 아실화, 탈수, 탈수소 등의 산촉매반응이라고 칭해지는 반응에 있어서 통상의 산촉매에 비해 보다 온화한 조건에서 이용할 수 있다고 보고되어 있다. 그러나, 이와 같은 초강산을 특히 몰리브덴-비스무트-철계촉매와 함께 사용하여 프로필렌, 이소부틸렌 등으로부터 대응되는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하는 기상촉매 산화반응에 유효하다는 것이 완전하게 알려져 있지 않다.

따라서, 본 발명의 목적은 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 고수율로 제조하는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 장기간에 걸쳐 안정된 운전을 가능하게 하는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 높은 생산성을 목적으로 하는 고부하운전에 있어서도, 장기간에 걸쳐 안정된 운전을 가능하게 하는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 이용하여 효율적으로 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기의 목적은 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을 기상으로 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하기 위한 촉매로서,

(A) 몰리브덴, 비스무트 및 철을 필수성분으로 하는, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및/또는 메틸-t-부틸에테르의 기상촉매 산화반응에 의한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 복합산화물 및

(B) 산강도(Ho)가 -11.93 이하($Ho \leq -11.93$)의 고체산을 함유하여 이루어진 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매에 의해 달성된다. 상기 목적은, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을 기상으로 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조하는 기상접촉 산화반응에 있어서, 이러한 반응을 상기 촉매의 존재하에서 실시하는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산의 제조방법에 의해서도 달성된다.

본 발명자들은 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매로 몰리브덴, 비스무트 및 철을 필수성분으로 하는 복합산화물과 산강도가 -11.93 이하인 고체산을 조합한 촉매 조성물이 고활성이 있고, 또한 촉매의 안정성이 뛰어나서 이 촉매 조성물을 사용함으로써 상기의 목적을 달성할 수 있었고, 이를 기초로 하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 촉매는 높은 활성을 유지하기 때문에 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 고수율로 제조할 수 있다.

본 발명의 촉매는 촉매의 수명이 우수하며, 장시간 그 뛰어난 성능을 유지할 수 있으므로 장기간에 걸쳐 안정된 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조할 수 있다. 또한, 장시간 사용후에도 반응온도를 많이 올리지 않고서도 반응개시때와 같은 정도의 고수율로 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조반응을 지속시킬 수 있다.

본 발명의 촉매는 저온에서도 높은 활성을 보이기 때문에, 종래의 방법에 비해 낮은 반응온도에서 같은 정도의 수율을 올릴 수 있다.

본 발명의 촉매는 높은 생산성을 목적으로 하는 고부하 운전조건하에서도 촉매성능이 저하되지 않기 때문에, 장기간에 걸쳐 높은 생산성과 안정성으로 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조할 수 있다.

본 발명의 방법에 의하면, 효율이 좋고 공업적으로 잇점이 있는 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산을 제조할 수 있다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[성분(A)]

성분(A)서로는 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 한 종류의 화합물의 기상접촉 산화반응에 의한 불포화 알데하يد 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매로 종래의 공지된 몰리브덴, 비스무트 및 철을 필수성분으로 하는 복합산화물 촉매종 어느 것이라도 사용할 수 있다. 이들 중, 하기 일반식(1):



(여기서, Mo는 몰리브덴, W는 텉스텐, Bi는 비스무트, Fe는 철, A는 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, B는 알칼리금속 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, C는 알칼리토금속으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, D는 인, 텔루르, 안티몬, 주석, 세륨, 납, 니오브, 망간, 비소 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, E는 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소, 그리고 O는 산소이며, a, b, c, d, e, f, g, h, i 및 x는 각각 Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, E 및 O의 원소

비를 나타내며, $a=12$ 인 때, $b=0\sim10$, 바람직하게는 $0.5\sim10$, $c=0.1\sim10$, 바람직하게는 $0.2\sim6$, $d=0.1\sim20$, 바람직하게는 $0.2\sim10$, $e=2\sim20$, 바람직하게는 $3\sim15$, $f=0.001\sim10$, 바람직하게는 $0.002\sim5$, $g=0\sim10$, 바람직하게는 $0\sim5$, $h=0\sim4$, 바람직하게는 $0\sim2$, $i=0\sim30$, 바람직하게는 $0\sim150$ 이며, x 는 각각의 원소의 산소상태에 의해 정해지는 수치이다)로 표시되는 복합산화물이 적절하게 이용된다.

이들 복합산화물 촉매의 제조방법에는 특별한 제한은 없으며, 종래의 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 출발원료로서 각 원소성분을 함유한 화합물의 종류에는 특별한 제한은 없으며, 각 원소성분을 함유하는 산화물 또는 소성에 의해 산화물을 생성하는 화합물이라면 어느것이라도 사용될 수 있다. 소성에 의해 산화물을 생성하는 화합물로서는 수산화물, 금속산, 질산염, 탄산염, 암모늄염, 초산염, 개미산염 등을 들 수 있다. 상기 원소성분을 2종류 이상 함유하는 화합물도 사용할 수 있다.

통상, 이들 출발원료로서 각 원소성분을 함유하는 화합물의 소요량을, 예를 들면 수성매체중에 적정량 용해하여 가열교반한 후 증발건조시켜 고형화하고 또 필요에 따라 분쇄함으로써 목적하는 성분(A)의 복합산화물 촉매를 얻을 수 있다.

[성분(B)]

성분(B)로서 고체 초강산에는 상기의 「촉매」에 기재된 바와 같이, 황산 담지 초강산 및 산화물담지 초강산이 알려져 있으며, 이들의 대표적인 예로 다음의 초강산(1)~(7)을 들 수 있다.

(1) $\text{SO}_4/\text{주기율표 제IV족 금속산화물 초강산}$

여기서, 주기율표 제IV족 금속으로는 지르코늄, 티타늄, 주석 및 하프늄이 적절하게 이용된다. 이것들은 혼합해서 사용될 수도 있다. 대표적인 예로는 $\text{SO}_4/\text{산화지르코늄}$, $\text{SO}_4/\text{산화티탄}$, $\text{SO}_4/\text{산화주석}$ 및 $\text{SO}_4/\text{산화하프늄}$ 을 들 수 있다. 그리고, 각각 SO_4/ZrO_2 , SO_4/TiO_2 , SO_4/SnO_2 및 SO_4/HfO_2 로 표시된다. 이러한 초강산은 상기의 「촉매」 이외에 「Advances in Catalysis」, vol. 37, p 182-191(1990), 「Applied Catalysis」, vol. 61, p. 1-25(1990)등에 기재되어 있다.

이러한 초강산을 제조하는 방법으로 지르코늄을 예로 들어 설명하면, 수산화 지르코늄 또는 무정형의 산화 지르코늄을 황산이온 함유용액, 예를 들면 황산 혹은 황산수용액과 접촉시킨 후, 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고 계속해서 건조한 후, 공기 또는 질소 등의 불활성가스 분위기에서 $350\sim800^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $400\sim700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성함으로써 $\text{SO}_4/\text{산화 지르코늄 초강산}$ 을 얻을 수 있다. 그 밖의 금속의 경우도 각각의 수산화물 또는 무정형의 산화물을 원료로 하여 마찬가지로 제조할 수 있다.

이와 같은 방법으로 얻어지는 초강산에 있어서, 일반적으로 황산이온(SO_4^{2-})이 금속화합물에 결합 또는 담지되어 있다고 일반적으로 생각되어지고 있으며, 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」에도 $\text{SO}_4/\text{금속산화물}(\text{MeO}_x)$ 로서 표시되기 때문에, 본 발명에서 사용하는 초강산도 이와 같은 표시방법에 따라 표시한다.

(2) $\text{SO}_4/\text{산화철 초강산}$

이 초강산 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 표시하며, 그리고 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」 이외에 「Chemistry Letters」, p. 1259-1260(1979) 등에 기재되어 있다.

이 초강산은, 철 수산화물 또는 무정형 산화물을 황산이온 함유용액, 예를 들면 황산 또는 황산 수용액과 접촉시킨 후 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고, 계속해서 건조한 후 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기에서 $350\sim800^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $400\sim650^\circ\text{C}$ 의 온도로 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 얻어진다.

(3) $\text{SO}_4/\text{산화규소 초강산}$

이 초강산은 SO_4/SiO_2 로 표시되며, 그리고 상기의 「촉매」, 「advances in Catalysis」 등에 기재되어 있다.

이 초강산은 실리카겔을 유황함유 화합물, 예를 들면 염화솔루션과 접촉시킨 후 건조하고, 계속해서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기에서 $300\sim600^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $350\sim500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 얻어진다.

(4) $\text{SO}_4/\text{산화알루미늄 초강산}$

이 초강산은 $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표시하며, 그리고 상기의 「촉매」, 「advances in Catalysis」 등에 기재되어 있다.

이 초강산은 γ -알루미나 또는 수산화알루미늄을 황산이온 함유용액, 예를 들면 황산 또는 황산수용액과 접촉시킨 후에 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고, 이어서 건조한 후 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기에서 $350\sim800^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $400\sim700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 얻어진다.

(5) 산화텅스텐, 산화몰리브덴 또는 텅스텐-몰리브덴 복합산화물/산화지르코늄 초강산

이들 초강산은 WO_3/ZrO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 및 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 라고 표시하며, 그리고 상기의 「촉매」, 「Chemistry Letters」, 「Advance in Catalysis」 이외에, 「J.Chem. Soc., Chem. Commun.」 p. 1059-1060(1988)등에 기재되어 있다.

이들 초강산은 수산화지르코늄 또는 무정형의 산화지르코늄에 텅스텐 및/또는 몰리브덴의 화합물을 담지

하고, 계속해서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기에서 500~1000°C, 바람직하게는 650~850°C의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 얻어진다.

산화텅스텐, 산화몰리브덴 또는 텅스텐-몰리브덴 복합산화물의 담지량은 통상 산화지르코늄의 1~40중량%, 바람직하게는 3~40중량%이다.

(6) 산화텅스텐/산화주석, 산화티탄, 산화철, 또는 주석, 티타늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2 종류의 원소의 복합산화물 초강산

이들 초강산은 W_0_3/SnO_2 , W_0_3/TiO_2 및 W_0_3/Fe_2O_3 , W_0_3/SnO_2-TiO_2 , $W_0_3/SnO_2-Fe_2O_3$, $W_0_3/TiO_2-Fe_2O_3$ 및 $W_0_3/SnO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ 라고 표시하며, 그리고 상기의 「촉매」 이외에, 「Stud. Surf. Soc. Catal.」, vol. 75, p 2613-16(1953)에 기재되어 있다.

이들 초강산은 수산화제2주석, 무정형의 산화제2주석, 수산화티탄, 무정형의 산화티탄, 수산화제2철 및 무정형의 산화제2철로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물에 텅스텐 화합물을 담지하며, 계속해서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기하에서 650~1200°C, 바람직하게는 650~1000°C의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 얻어진다.

산화텅스텐의 담지량은 통상 산화주석, 산화티탄 등의 산화물의 1~40중량%, 바람직하게는 3~40중량%이다.

(7) 인텅스텐산 및/또는 그 알카리 금속염 초강산

이들 초강산은 $H_3P_1W_{12}O_{40}$ 및 $H_{3-x}A_xP_1W_{12}O_{40}$ (여기서, A는 알카리금속(나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘)이며, $0 < x < 3$)이다)로 표시된다. 이들 초강산은 「Chem. Tech.」 November(1993), p. 28-29에 기재되어 있다.

이들 초강산은 인텅스텐산 또는 그 알카리염을 공기 또는 질소가스등의 불활성가스 분위기하에서 350~500°C, 바람직하게는 380~450°C의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성함으로써 얻어진다.

본 발명의 성분(B)로는, 상기와 같은 각종 초강산을 조합하여 사용할 수도 있다.

즉, 성분(B)로서의 고체산종에는 -16.04이하의 산강도($H_o \leq -16.04$)를 보이는 것도 있는데, -16.04보다 강한 산강도의 측정방법은 아직 확립되어 있지 않기 때문에, 그 값을 정할 수 없다. 그러나, 상기 초강산(1)~(7)은 어느 것이나 -11.93보다 강한 산강도를 나타내는 것이며, 본 발명의 성분(B)로서 유효하게 사용될 수 있다.

[산강도(H_o)]

본 발명에서의 산강도는 일반적으로 사용되고 있는 다음과 같은 방법에 의해 측정되었다.

측정하는 시료가 백색인 경우, 시료를 벤젠중에 침적시키고, 여기에 pK_a 값이 이미 알려진 산염기 변환 지시약을 포함하고 있는 벤젠용액을 첨가하여 시료표면 지시약의 산성색으로의 변화를 관찰하여 산성색으로 변화하는 pK_a 의 가장 작은 값을 산강도로 한다. 사용하는 지시약을 다음과 같다.

지시약명(pK_a): m-니트로톨루엔(-12.0), p-니트로톨루엔(-12.4), p-니트로클로로벤젠(-12.7), m-니트로클로로벤젠(-13.2), 2,4-디니트로톨루엔(-13.8), 2,4-디니트로플루오로벤젠(-14.5), 1, 3, 5-트리니트로벤젠(-16.0).

또한, 시료가 색이 첨가되어 있는 경우에는, 우선 가스의 배기 및 도입라인을 갖는 용기에 시료를 넣고 공기를 충분하게 배기시킨 후, 암모니아 가스를 도입하여 암모니아를 시료에 흡착시킨다. 다음에, 이 암모니아 가스를 배기시키면서 승온시키고 각 온도에서 배기되는 암모니아 가스를 액체질소로 포집하여 시료중량당 포집 암모니아량을 측정하고, 별도로 산강도가 임 알려진 시료로 작성한 검량선과의 대비에 의해 산강도를 산출한다.

[촉매]

본 발명의 촉매는 상기의 성분(A)와 성분(B)를 함유한다. 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율(산화물 환산)은 통상 0.5~30중량%이며, 바람직하게는 1~20중량%이다. 성분(B)의 비율이 0.5중량% 미만에서는 충분한 첨가 효과를 얻을 수 없고, 한편 30중량%를 넘으면 활성이 저하되어, 이소부틸렌 등으로부터 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산으로의 선택율이 감소하며, CO_2 , CO 로의 선택율이 증가한다. 즉, 성분(B)를 단독으로 사용한 경우는, 이소부틸렌 등의 전환율 및 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산으로의 선택율이 낮으며, CO_2 , CO 로의 반응이 진행되기 쉽다. 따라서, 성분(B)를 단독으로 본 발명에 관한 기상접촉 산화반응 등에 이용하는 것은 바람직하지 않다.

그런데, 성분(A)에 성분(B)를 함유시킴으로써 성분(A)의 활성 및 이소부틸렌 등으로부터의 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산으로의 선택율을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 특히, 상기 범위에서 성분(A)에 성분(B)를 함유시키는 경우에는 현저한 조촉매로서의 효과를 발생한다. 본 발명의 촉매는 그 자체 단독으로 또는 알루미나, 실리카-알루미나, 탄화규소, 산화티탄, 산화마그네슘, 알루미늄스폰지 등의 불활성 담지체에 담지하여 사용할 수도 있다. 이 때, 촉매의 강도, 분화도를 개선하는 효과가 있다고 일반적으로 널리 알려져 있는 유리섬유 등의 무기섬유, 각종 위스커 등을 첨가해도 된다. 또한, 촉매물성을 재현성있게 제어하기 위해서 초산암모늄, 셀룰로우즈, 댐프, 폴리비닐알콜, 스테아린산 등 일반적으로 분말체 결합제로 알려진 첨가물을 사용할 수도 있다.

촉매의 형상에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 펠렛형, 구형, 원주형, 링 모양, 타블렛 모양 등 임의의 형상으로 할 수 있다. 그 평균 직경은 1~15mm, 바람직하게는 3~10mm이다.

성분(A)와 성분(B)를 함유한 촉매의 제조방법에 대해서 특별한 제한은 없으며, 임의의 방법으로 조제할

수 있다. 예를 들면, 미리 각 성분 분말체를 제조하여 두고, 이들 분말체를 볼밀 등을 이용하여 균일하게 혼합하는 방법, 성분(A)의 제조시 임의의 단계에서 미리 조제해 둔 성분(B)를 분산하는 방법 등을 사용할 수 있다.

즉, 일반적으로는 성분(A)와 성분(B)를 충분히 혼합시킨 후, 필요에 따라 성형조제로서 물 등을 첨가하여 원하는 형상으로 성형하고, 이것을 공기흐름하에서 300~600°C, 바람직하게는 350~550°C의 온도로 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간 정도 소성하여 성형체로서 사용하는 것이 좋다.

[기상촉매 산화반응]

본 발명의 기상접촉 산화반응의 실시에서의 장치, 조건 등에 대해서는 특별한 제한은 없다. 즉, 반응조건은 기상접촉 산화반응에 의한 불포화 알데하이드 및 불포화 카르복실산의 제조에 일반적으로 이용되는 조건 하에서 실시할 수 있다.

예를 들면, 원료가스로서 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄올 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물 1~10중량%, 바람직하게는 2~8중량%와 원료가스에 대하여 용량비로 1~10배, 바람직하게는 1~8배 범위의 분자형 산소 및 희석제인 불활성가스, 예를 들면 질소, 탄산가스, 수증기(특히, 수증기의 사용은 부생물의 생성을 억제하여 목적 생성물의 수율을 향상시킨다) 등으로 이루어지는 혼합가스를 250~450°C, 바람직하게는 280~420°C의 온도범위, 상압~10기압, 바람직하게는 상압~8기압의 압력하 및 300~5000hr⁻¹(STP), 바람직하게는 500~10000hr⁻¹(STP)의 공간속도에서 본 발명의 촉매와 접촉 시켜 반응시키면 좋다.

본 발명의 방법에 의한 불포화 알데하이드 및 불포화 카르복실산으로서 프로필렌으로부터 아크릴레인 및 아크릴산, 이소부틸렌으로부터 메타크릴레인 및 메타크릴산, t-부탄올로부터 메타크릴레인 및 메타크릴산, 그리고 메틸-t-부틸에테르로부터 메타크릴레인 및 메타크릴산을 얻을 수 있다.

산촉매반응에 매우 유효한 고체 초강산이 산화반응에도 활성이 있다는 것이 부탄류의 CO, CO₂로의 산화, 에틸렌으로부터 아세트알데하이드나 아세톤의 생성, 시크로헥산올로부터 시크로헥산올의 생성예로 알려져 있는데, 불포화 알데하이드 및 불포화 카르복실산의 생성반응과 같은 산화반응에도 유효하다는 것이 지금까지 완전하게 알려져 있지 않았던 것은 놀라운 일이다.

본 발명에서 사용하는 촉매에 있어서 성분(B)의 작용은 아직 잘 밝혀지지 않았지만, 성분(B)의 강산성으로 인해 프로필렌, 이소부틸렌등의 반응물질의 촉매에 대한 흡착이 촉진되기 때문에 촉매활성이 높아지며, 또한 성분(B)는 표면적이 넓을 뿐만 아니라 게다가 내열성에 뛰어나기 때문에, 성분(A)의 복합산화물의 안정성에 기여하고 있다. 더우기, 본 발명은 이와 같은 논리적인 고찰에 의해 제약을 받는 것은 아니다.

이하, 본실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 즉, 전환율, 합계선택율 및 합계단류수율은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{전환율}(\%) = [(\text{반응한 원료화합물의 몸수}) / (\text{공급한 원료화합물의 몸수})] \times 100$$

$$\text{합계선택율}(\%) = [(\text{생성한 불포화 알데하이드 및 불포화 카르복실산의 합계 몸수}) / (\text{반응한 원료화합물의 몸수})] \times 100$$

$$\text{합계단류수율}(\%) = [(\text{생성한 불포화 알데하이드 및 불포화 카르복실산의 합성 몸수}) / (\text{공급한 원료화합물의 몸수})] \times 100$$

[실시예 1]

[촉매의 조제]

[성분 (A)]

이온교환수 1리터에 질산코발트 1456g과 질산제2철 202g를 용해하였다. 또, 초산 비스무트 243g을 진한 질산 30ml와 이온 교환수 120ml의 질산 수용액에 용해하였다.

별도로, 가열한 이온 교환수 3리터에 파라몰리브덴산 암모늄 1059g 및 파라텅스텐산 암모늄 265g를 첨가하여 교반하면서 용해하였다. 얻어진 수용액에 상기 별도로 조제한 2개의 수용액을 적하, 혼합하고, 이어서 질산세슘 39g를 이온 교환수 200ml에 용해한 수용액, 또 20중량% 농도의 실리카졸 203g를 순차적으로 첨가하며 혼합하였다.

이와 같이 하여 얻어진 슬러리를 가열교반하고 증발건조시켜 고형화한 후, 분쇄하여 몰리브덴-텅스텐-비스무트-철계 복합산화물분말체(「분말체(A-1)」이라고 한다)를 얻는다.

[성분 (B)]

옥시염화지르코늄 250g를 이온 교환수에 전량 용해시킨 후 교반하면서 암모니아수를 서서히 적가하여 수산화지르코늄을 생성시켰다. 생성된 수산화지르코늄을 여과하고 이온교환수로 충분하게 세척한 후, 100°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조 수산화물을 로드(여과지)상에 펼쳐놓고, 별도로 만든 0.25몰 농도의 황산을 흡인시키면서 10회로 나누어 수산화물을 흡수하고 충분하게 흡인시켜 과잉 황산이온 용액을 제거한 후 건조하였다. 건조한 황산처리물을 공기기류중 500°C에서 3시간 소성하여 강산도 -14.5의 SO₄/ZrO₂ 초강산 분말체(「분말체(B-1)」라고 함)를 얻었다.

분말체(A-1) 1699g(산화물 환산)에 분말체(B-1) 62.5g(산화물 환산)을 부가하고, 충분하게 혼합한 후 성형조제로 물을 가하고, 외경 6mm, 길이 6.6mm의 펠렛으로 성형하여, 이것을 건조한 후 공기기류하 500°C에서 6시간 동안 소성하여 촉매(1)를 얻었다. 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 3.7중량%였다. 이 촉매(1)의 원소 조성은 원자비로(산소를 제외한 원자비, 이하 동일) 다음과 같았다.

$\text{Mo}_{12} \text{W}_2 \text{Bi}_1 \text{Fe}_1 \text{Co}_{10} \text{Cs}_{0.4} \text{Si}_{1.35} - (\text{Zr}_{1.0} \text{S}_{0.02})$

[산화반응]

촉매(1) 1500ml를 **25. 4mmΦ**의 강철제 반응기에 충전하였다. 이 반응기에 이소부틸렌 6용량%, 산소 13.2용량%, 수증기 10용량% 및 질소 70.8용량%로 되는 조성의 혼합가스를 도입하고, 반응온도 330°C , 공간속도 1600hr^{-1} (STP)에서 산화반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 1]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1)만을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매(2)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 1의 촉매(1) 대신에 촉매(2)를 사용하고 또 반응온도를 330°C 또는 340°C 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 같은 반응조건으로 산화반응을 행하였다. 결과를 표1에 나타낸다.

실시예 1과 비교예 1과의 비교에 의해, 본 발명의 촉매(1)는 비교용촉매(2)보다 촉매활성이 우수하며, 또 보다 낮은 온도에서 같은 정도의 촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[실시예 2]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1) 조제시, 그 슬러리 단계에서 분말체(B-1) 62.5g(산화물 환원)을 첨가한 후 가열 교반하여 증발 건조시켜 고형화하며, 이하 실시예 1과 동일한 방법으로 성형조제인 물을 가하여 외경 6mm, 길이 6.6mm의 펠렛으로 성형하여 이것을 건조한 후 공기흐름하에서 500°C 로 6시간 소성하여 촉매(3)를 얻었다. 이 촉매(3)의 원소조성 및 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 촉매(1)과 동일했다.

[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(3)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 산화반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[실시예 3]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1) 조제시 파라올리브덴산 암모늄 및 메타바나딘산 암모늄을 첨가하는 이온 교환수에 미리 분말체(B-1) 62.5g(산화물 환산)을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매(4)를 얻었다. 이 촉매(4)의 원소 조성 및 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 촉매(1)과 동일했다.

[산화반응]

실시예 1의 촉매(1) 대신에 촉매(4)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화 반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[실시예 4]

실시예 2의 산화반응을 4000시간동안 지속하여 실시한 뒤 4000시간후의 결과를 표1에 나타낸다.

표1의 결과로부터 4000시간 산화반응후의 활성 저하는 매우 작고, 수율의 저하는 거의 무시할 수 있는 것으로 볼 때, 촉매(3)를 이용함으로써 장기간에 걸쳐 매우 안정적인 산화반응을 지속할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[비교예 2]

비교예 1에 있어서, 반응온도 340°C 에서 4000시간에 걸쳐 반응을 행한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 결과를 표1에 나타낸다.

비교예 1(반응온도 340°C)와 비교예 2와의 비교에 의해, 비교용 촉매(2)는 장시간 반응후에 활성 및 수율의 저하가 크며, 안정성에 문제점이 있다는 것을 알 수 있다.

[실시예 5]

실시예 2에 있어서, 반응온도 및 공간속도를 각각 360°C 및 3000hr^{-1} 로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 3]

실시예 5의 촉매(3) 대신에 촉매(2)를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

실시예 5와 비교예 3과의 비교에 의해, 본 발명의 촉매(3)는 비교용 촉매(2)에 비해 공간 속도가 높은 조건하에서도 활성 및 수율이 모두 우수하다는 것을 알 수 있다.

[실시예 6]

실시예 2에 있어서, 원료가스중 이소부틸렌 및 질소가스의 비율을 각각 7.0용량% 및 69.8용량%로 변경한

것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[비교예 4]

실시예 6의 촉매(3) 대신에 촉매(2)를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 산화반응을 행하였다. 결과를 표1에 나타낸다.

실시예 6과 비교예 4과의 비교에 의해, 원료가스중 이소부틸렌의 농도를 높여도 본 발명의 촉매(3)는 그 활성 및 수율이 모두 우수하다는 것을 알 수 있다.

[표 1]

	촉매번호	반응온도 (°C)	이소부틸렌 전환율 (몰%)	합계 선택율 (몰%)	합계 탄류수율 (몰%)
실시예1	(1)	330	98.5	88.2	86.9
비교예1	(2)	330	96.5	88.1	85.0
		340	98.3	87.9	86.4
실시예2	(3)	330	98.7	88.0	86.9
실시예3	(4)	330	99.0	87.8	86.9
실시예4	(3)	330	98.2	88.4	86.8
비교예2	(2)	340	95.1	88.0	83.7
실시예5	(3)	360	98.6	88.4	87.2
비교예3	(2)	360	95.9	87.6	84.0
실시예6	(3)	330	98.9	87.6	86.6
비교예4	(2)	330	96.7	87.4	84.5

[실시예 7]

실시예 2에 있어서, 원료가스로서 이소부틸렌 대신에 t-부탄올을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

[비교예 5]

실시예 7의 촉매(3) 대신에 촉매(2)를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

[표 2]

	촉매번호	반응온도 (°C)	t-부탄올 전환율 (몰%)	합계 선택율 (몰%)	합계 단류수율 (몰%)
실시예 7	(3)	330	100	87.1	87.1
비교예 5	(2)	330	100	85.0	85.0

[실시예 8]

실시예 2에 있어서, 원료가스로서 메틸-t-부틸에테르(MTBE) 5용량%, 산소 13.2용량%, 수증기 10용량% 및 질소 71.8용량%로 된 혼합가스를 사용하고, 공간 속도 및 온도를 각각 1000hr^{-1} 및 360°C로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표3에 나타낸다.

[비교예 6]

실시예 8에 있어서, 촉매(3) 대신에 촉매(2)를 이용한 것 외에는 실시예 8과 마찬가지로 산화반응을 행하였다. 결과를 표3에 나타낸다.

[표 3]

	촉매번호	반응온도 (°C)	MTBE 전환율 (몰%)	합계 선택률 (몰%)	합계 단류수율 (몰%)
실시예 8	(3)	360	99.0	86.5	85.6
비교예 6	(2)	360	97.1	86.4	83.9

[실시예 9]

[촉매의 조제]

실시예 2의 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-1)의 첨가비율(산화물 환산)을 7.4중량%로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 완전히 동일하게 하여 촉매(5)를 제조하였다. 이 촉매(5)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(5)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[실시예 10]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 제조시, 옥시염화지르코늄 대신에 사염화티탄을 이용하여 소성온도를 520°C로 변경한 것 이외에는, 분말체(B-1)과 같은 제조법에 의해 강산도 -13.8의 SO_4/TiO_2 초강산 분말체(「분말체(B-1)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-10)를 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(6)를 제조하였다. 이 촉매(6)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-10)의 비율(산화물 환산)은 2.4중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(6)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 11]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 제조시, 옥시염화지르코늄 대신에 염화제2주석을 이용하고 소성온도를 550°C로 변경한 것 이외에는 분말체(B-1)와 동일한 조제법에 의해, 강산도 -14.5의 SO_4/SnO_2 초강산 분말체(「분말체(B-11)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1)대신 분말체(B-11)을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 촉매(7)를 조제하였다. 이 촉매(7)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-11)의 비율(산화물 환산)은 4.5중량%였다.



[산화반응]

실시예 1의 촉매(1) 대신에 촉매(7)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 12]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 제조시, 옥시염화지르코늄 대신에 염화하프늄을 이용하고 소성온도를 650°C로 변경한 것 이외에는, 분말체(B-1)과 동일한 조제법에 의해, 강산도 -13.2의 SO_4/HfO_2 초강산 분말체(「분말체(B-12)」라고 함)를 제조하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1)대신 분말체(B-12)를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(8)를 조제하였다. 이 촉매(8)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-12)의 비율(산화물 환산)은 6.2중량%였다.



[산화반응]

실시예 1의 촉매(1) 대신에 촉매(8)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 13]

[촉매의 조제]

실시예 1에 있어서의 분말체(B-1) 제조시, 옥시염화지르코늄 대신에 염화철을 이용한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 조제법에 의해, 강산도 -12.7의 $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 초강산 분말체(「분말체(B-13)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신 분말체(B-13)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 촉매(9)를 조제하였다. 이 촉매(9)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-13)의 비율(산화물 환산)은 4.5중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(9)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 14]

[촉매의 조제]

규산에틸 100g을 이온교환수에 용해하여 진한 황산을 몇 방울 가하고 교반하여 실리카겔을 얻었다. 이 실리카겔을 100°C로 건조한 후, SO_2Cl_2 에 넣은 후 400°C로 소성하여 강산도 -12.7의 SO_4/SiO_2 초강산 분말체(「분말체(B-14)」라고 함)를 얻었다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-14)를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(10)를 제조하였다. 이 촉매(10)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-14)의 비율(산화물 환산)은 1.8중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(10)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 15]

[촉매의 조제]

γ -알루미나에 5N의 황산을 접촉시킨 후, 600°C로 소성하여 산강도 -13.8의 $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 초강산 분말체(「분말체(B-15)」이라 함)를 얻었다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-15)를 이용한

것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(11)를 조제하였다. 이 촉매(11)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-15)의 비율(산화물환산)은 1.6중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(11)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 16]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 조제시, 황산수용액 대신에 메타텅스텐산 암모늄 수용액을 사용하고 소성온도를 800°C로 한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 조제법에 의해, 강산도 -13.8의 WO_3/ZrO_2 초강산 분말체(「분말체(B-16)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-16)을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(12)를 조제하였다. 이 촉매(12)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-16)의 비율(산화물 환산)은 4.6중량%이며, 또 WO_3 의 ZrO_2 에 대한 담지량은 28.2중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(12)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 17]

[촉매의 조제]

실시예 16의 분말체(B-1) 조제시, 메타텅스텐산암모늄 수용액 대신에 파라몰리브덴산암모늄 수용액을 이용한 것 이외에는 실시예 16과 동일하게 하여, 강산도 -12.7의 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 초강산 분말체(「분말체(B-17)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-17)를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(13)를 조제하였다. 이 촉매(13)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-17)의 비율(산화물 환산)은 4.0중량%이며, 또 MoO_3 의 ZrO_2 에 대한 담지량은 11.7중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(13)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 18]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 조제시, 건조 수산화지르코늄 대신에 건조 수산화주석을 이용하고 황산 수용액 대신에 메타텅스텐산암모늄 수용액을 이용하며, 소성온도를 900°C로 한 것 이외에는 분말체(B-1)의 조제법과 동일하게 하여, 강산도 -12.0의 WO_3/SnO_2 초강산 분말체(「분말체(B-18)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-18)를 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(14)를 조제하였다. 이 촉매(14)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-18)의 비율(산화물 환산)은 5.3중량%이며, 또한 WO_3 의 SnO_2 에 대한 담지량은 20.0중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(14)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 19]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(B-1) 조제시, 건조 수산화주석 대신에 건조 수산화티탄을 이용하고, 소성온도를 700°C로 한 것 이외에는 분말체(B-18)의 조제법과 동일하게 하여 강산도 -12.4의 WO_3/TiO_2 초강산 분말체(「분말체(B-19)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-19)를 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(15)를 조제하였다. 이 촉매(15)의 원소조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-19)의 비율(산화물 환산)은 31.9중량%이며, 또 WO_3 의 TiO_2 에 대한 담지량은 31.9중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(15)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 20]

[촉매의 조제]

실시예 18의 분말체(B-1)의 조제시, 건조 수산화주석 대신에 건조 수산화철을 이용하고 소성온도를 700°C로 한 것 이외에는 분말체(B-18)의 조제법과 동일하게 하여 강산도 -12.0의 $W_{0.3}/Fe_2O_3$ 초강산 분말체(「분말체(B-20)」라고 함)를 조제하였다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-20)를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(16)를 조제하였다. 이 촉매(16)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-20)의 비율(산화물 환산)은 3.2중량%이며, 또 $W_{0.3}$ 의 Fe_2O_3 에 대한 담지량은 37.8중량%였다.



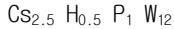
[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(16)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

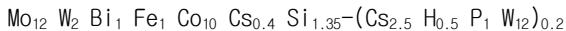
[실시예 21]

[촉매의 조제]

인팅스텐산을 이온교환수에 용해하고, 이를 황산세슘을 미리 이온교환수에 용해한 수용액에 첨가한 후 계속해서 조성(산소를 제외)화합물을 조제하였다.



이 화합물을 400°C에서 소성하여 강산도 -12.4의 인팅스텐산 세슘염 초강산 분말체(「분말체(B-21)」라고 함)를 얻었다. 이하, 실시예 2에 있어서, 분말체(B-1) 대신에 분말체(B-21)를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 촉매(17)를 조제하였다. 이 촉매(17)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-21)의 비율(산화물 환산)은 18.9중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(17)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 22]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1)의 조제시, 질산코발트 대신에 질산니켈을 사용하는 것, 파라텅스텐산암모늄 후에 인산을 첨가하는 것, 질산세슘 대신에 질산루비듐을 사용하는 것, 질산루비듐 후에 산화제2주석을 첨가하는 것, 또 실리카졸 대신에 질산알루미늄을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 몰리브덴-텅스텐-비스무트-철계 복합산화물 분말체(「분말체(A-22)」라고 함)를 조제하였다.

분말체(A-22)에 대해, 실시예 1의 분말체(B-1)를 가하여 충분히 혼합한 후 실시예 1의 방법에 따라서 촉매(18)를 조제하였다. 이 촉매(18)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-22)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 3.4중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(18)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[비교예 7]

[촉매의 조제]

실시예 22에 있어서, 분말체(A-22)만을 이용한 것 이외에는 실시예 22와 동일하게 하여 촉매(19)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 22에 있어서, 촉매(18) 대신에 촉매(19)를 이용한 것 이외에는 실시예 22와 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 보인다.

[실시예 23]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1)의 조제시, 파라텅스텐산암모늄을 사용하지 않는 것, 질산세슘 대신에 질산칼륨, 질산리튬, 질산마그네슘 및 질산칼슘을 첨가하는 것, 실리카졸 대신에 이산화티탄을 사용하는 것, 또 마지막에 질산제1세륨과 오산화니오브를 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 몰리브덴-비스무

트-철계 복합산화물 분말체(「분말체(A-23)」라고 함)를 조제하였다.

분말체(A-23)에 실시예 1의 분말체(B-1)를 가하여, 충분하게 혼합한 후 실시예 1의 방법에 따라 촉매(20)을 조제하였다. 이 촉매(20)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-23)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물환산)은 4.0중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(20)를 사용하고, 반응온도를 340°C로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[비교예 8]

[촉매의 조제]

실시예 23에 있어서, 분말체(A-23)만을 사용한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 촉매(21)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 23에 있어서, 촉매(20) 대신에 촉매(21)를 사용한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 24]

[촉매의 조제]

실시예 1에 있어서, 파라텅스텐암모늄을 사용하지 않는 것, 질산세슘 대신에 질산제1탈륨과 질산스트론튬을 이용하고 그 후에 산화텔루르, 질산납 및 질산아연을 첨가하는 것, 또 실리카졸 대신에 이산화티탄을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 몰리브덴-비스무트-철계 복합산화물 분말체(「분말체(A-24)」라고 함)를 조제하였다.

분말체(A-24)에 실시예 1의 분말체(B-1)를 가하여 충분하게 혼합한 후 실시예 1의 방법에 따라 촉매(22)를 조제하였다. 이 촉매(22)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-24)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 3.8중량%였다.



[산화반응]

실시예 1의 촉매(1) 대신에 촉매(22)를 사용하고, 반응온도를 340°C로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[비교예 9]

[촉매의 조제]

실시예 24에 있어서, 분말체(A-24)만을 사용한 것 이외에는 실시예 24와 동일한 방법으로 촉매(23)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 24에 있어서, 촉매(22) 대신에 촉매(23)를 사용한 것 이외에는 실시예 24와 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[실시예 25]

[촉매의 조제]

실시예 1의 분말체(A-1) 조제시 질산세슘 대신에 질산칼륨, 질산바륨 및 질산베릴륨을 사용하는 것, 그 후 삼산화안티몬과 질산망간을 첨가하는 것, 또 실리카졸 대신에 질산지르코늄을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 몰리브덴-텅스텐-비스무트-철계 복합산화물 분말체(「분말체(A-25)」라고 함)를 조제하였다.

이 분말체(A-25)에 실시예 1의 분말체(B-1)를 가하여 충분하게 혼합한 후 실시예 1의 방법에 따라 촉매(24)를 얻었다. 이 촉매(24)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-25)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 3.9중량%였다.



[산화반응]

실시예 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(24)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

[비교예 10]

[촉매의 조제]

실시예 25에 있어서, 분말체(A-25)만을 사용한 것 이외에는 실시예 25와 동일하게 하여 촉매(25)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 25의 촉매(24) 대신에 촉매(25)를 사용한 것 이외에는 실시예 25와 동일하게 산화반응을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

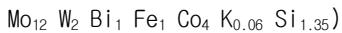
[표 4]

	촉매 번호	반응온도 (°C)	이소부틸렌 전환율 (몰%)	합계 선택율 (몰%)	합계 단류수율 (몰%)
실시예 9	(5)	330	98.8	87.8	86.7
실시예 10	(6)	330	97.5	88.3	86.1
실시예 11	(7)	330	98.3	88.2	86.7
실시예 12	(8)	330	97.3	87.7	85.3
실시예 13	(9)	330	97.5	88.0	85.8
실시예 14	(10)	330	97.5	88.0	85.8
실시예 15	(11)	330	97.7	88.1	86.1
실시예 16	(12)	330	97.4	88.0	85.7
실시예 17	(13)	330	97.0	88.2	85.6
실시예 18	(14)	330	96.8	88.2	85.4
실시예 19	(15)	330	97.0	87.9	85.3
실시예 20	(16)	330	96.7	88.1	85.2
실시예 21	(17)	330	96.4	87.8	84.6
실시예 22	(18)	330	97.9	87.1	85.3
비교예 7	(19)	330	95.7	87.0	83.3
실시예 23	(20)	340	98.3	85.1	83.6
비교예 8	(21)	340	96.1	85.2	81.9
실시예 24	(22)	340	98.2	87.1	85.5
비교예 9	(23)	340	96.3	87.1	83.9
실시예 25	(24)	330	97.5	85.0	82.9
비교예 10	(25)	330	95.3	85.3	81.3

[실시예 26]

[촉매의 조제]

실시예 1과 동일한 조제법에 의해, 하기에 나타내는 원소 조성(원자비)으로 이루어지는 복합산화물 분말체(「분말체(A-26)」라고 함)를 얻었다.



이 분말체(A-26)에 실시예 1의 분말체(B-1)를 가하고 충분하게 혼합한 후, 외경 6mm, 길이 6.6mm의 원주형으로 성형하고, 공기흐름하에서 450°C에서 6시간 소성하여 촉매(26)를 얻었다. 이 촉매(26)의 원소 조성은 원자비에서 다음과 같았다. 즉, 분말체(A-26)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물 환산)은 4.3중량%였다.



[산화반응]

촉매(26) 1500ml를 실시예 1과 동일한 반응기에 충전하고, 프로필렌 6용량%, 산소 12용량%, 수증기 10용량% 및 질소 72용량%로 이루어지는 조성의 혼합가스를 도입하여 반응온도 300°C, 공간속도 2000hr⁻¹로 산화반응을 행했고, 이 때 프로필렌 전환율은 98.5%였고, 아크릴레이크와 아크릴산으로의 합계선택율 및 합계

단류수율은 각각 94.0% 및 92.6%였다.

[비교예 11]

[촉매의 조제]

실시예 26에 있어서, 분말체(B-1)를 가하지 않는 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 하여 촉매(27)를 조제하였다.

[산화반응]

실시예 26에 있어서, 촉매(26) 대신에 촉매(27)를 이용한 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 산화반응을 행했고, 이 때 프로필렌 전환율은 95.0%였고, 아크릴레인과 아크릴산으로의 합계선택율 및 합계단류수율이 각각 93.8% 및 89.1%였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄을 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을 기상으로 분자상 산소 또는 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산을 제조하기 위한 촉매에 있어서,

(A) 몰리브덴(Mo), 비스무트(Bi), 철(Fe), 니켈 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제1성분(A), 알칼리금속 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제2성분(B) 및 산소(O)를 포함하여 화학식 $Mo_aBi_bFe_cA_dB_fO_x$ 로 표현되며, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부탄을 및 메틸-t-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물의 기상접촉 산화반응에 의해 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산 제조용 복합산화물(식 중, a는 12, $0.1 < c \leq 10$, $0.1 < d \leq 10$, $2 < e \leq 20$, $0.001 < f \leq 100$ 이고, x는 각각의 원소의 산화상태에 의해 정해지는 수치이다); 및

(B) 산강도(Ho)가 -11.930 이하($Ho \leq -11.93$)의 고체산을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복합산화물은 텡스텐(W)을 더 포함하며, 상기 텡스텐은 상기 몰리브덴(Mo)에 대한 몰비가 10/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 복합산화물은 알칼리토금속으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제3성분(C)를 더 포함하며, 상기 제3성분(C)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 10/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 복합산화물은 인, 텔루르, 안티몬, 주석, 세륨, 납, 니오브, 망간, 비소 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제4성분(D)를 더 포함하며, 상기 제4성분(D)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 3/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 복합산화물은 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제5성분(E)를 더 포함하며, 상기 제5성분(E)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 30/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 복합산화물은 인, 텔루르, 안티몬, 주석, 세륨, 납, 니오브, 망간, 비소 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제4성분(D)를 더 포함하며, 상기 제4성분(D)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 4/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 복합산화물은 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제5성분(E)를 더 포함하며, 상기 제5성분(E)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 30/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 복합산화물은 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제5성분(E)를 더 포함하며, 상기 제5성분(E)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 30/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 복합산화물은 규소, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 원소인 제5성분(E)를 더 포함하며, 상기 제5성분(E)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비

가 30/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 $\text{SO}_4/\text{주기율표 상의 제IV족 금속산화물}$ 인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 주기율표 제IV족 금속이 지르코늄, 티탄, 주석 및 하프늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 $\text{SO}_4/\text{산화철 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.}$

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 $\text{SO}_4/\text{산화규소 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.}$

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 $\text{SO}_4/\text{산화알루미늄 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.}$

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 산화텅스텐, 산화지르코늄 또는 텡스텐-몰리브덴 복합산화물/산화지르코늄 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 16

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 산화텅스텐/산화주석, 산화티탄, 산화철 또는 주석, 티탄 및 철로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종 원소의 복합산화물 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 17

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(B)가 인텅스텐산 및 그 알카리금속염 초강산 중 선택된 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 18

제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(A)에 대한 상기 성분(B)의 비율(산화물 환산)이 0.5 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 19

프로필렌, 이소부틸렌, t -부탄올 및 메틸- t -부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 화합물을 기상으로 분자상 산소 또는 분자상 산소함유가스에 의해 산화시키는 기상접촉산화반응에 의해 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산을 제조하는 방법에 있어서, 상기 기상접촉 산화반응이 제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항에 따른 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산 제조용 촉매의 존재하에 실시되는 것을 특징으로 하는 불포화 알데히드 및 불포화 카르복실산의 제조방법.