



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월06일  
(11) 등록번호 10-0905952  
(24) 등록일자 2009년06월26일

(51) Int. Cl.

*B01J 27/057* (2006.01) *B01J 23/887* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0021916

(22) 출원일자 2002년04월22일

심사청구일자 2007년04월19일

(65) 공개번호 10-2002-0082763

(43) 공개일자 2002년10월31일

(30) 우선권주장

60/286,235 2001년04월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP1254707 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 단일 결정상 촉매

### (57) 요 약

사방정계 상(orthorhombic phase) 혼합 금속 산화물이 선택적으로 정량적인 수율로 제조된다.

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 캄파니

미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜  
텐스 몰 웨스트 100

(72) 발명자

보간레오나르드에드워드2세

미국, 펜실바니아19440, 해트필드, 카우패스로드1229  
보르스다니엘에이.

미국, 펜실바니아19002, 메이플글렌, 펜브룩로드1676

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이은선, 최규필

심사관 : 이수형

(72) 발명자

카발칸티페르난도안토니오페소아

미국, 펜실바니아19444,

라파이에트힐, 미첼코우트3073

클락마이클브루스2세

미국, 펜실바니아18036, 쿠퍼스버그, 글렌로드6010

가프니앤메이

미국, 펜실바니아19380, 웨스트체스터, 코프랜드스쿨  
로드805

한스코트

미국, 뉴저지08648, 로렌스빌, 밸레리래인4

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

#### 화학식



(단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

여기서 a=1인 경우, b=0.01-1, c=0.01-1, d=0.01-1이며 e는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

의 혼합 금속 산화물의 사방정계 상(orthorhombic phase)으로 구성된 촉매 성분.

### 청구항 2

(a) 원소 A, V, N 및 X의 화합물과 최소 하나의 용매를 혼합하여 용액을 형성하는 단계,

(단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Se 및 Sb로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

여기서 A, V, N 및 X는 A:V:N:X의 원자비가 a:b:c:d가 되는 양으로 존재하며, 그리고

a=1인 경우, b=0.01-1, c=0.01-1이며 그리고 d=0.01-1임);

(b) 시드 총중량을 기준으로 90중량% 이상의 사방정계 상을 포함하는 시딩 유효량의 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드와 상기 용액을 혼합하여 시딩된 용액을 형성하는 단계;

(c) 상기 시딩된 용액으로부터 최소 하나의 용매를 제거하여 촉매 전구체를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 촉매 전구체를 소성하여 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매를 획득하는 단계;

를 포함하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

### 청구항 3

제 2항에 있어서, N은 Te 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소임을 특징으로 하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

### 청구항 4

제 2항에 있어서, 시드 총중량을 기준으로 90중량% 이상의 사방정계 상을 포함하는 상기 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드는

#### (i) 화학식



(단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Se 및 Sb로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

여기서 a=1인 경우, b=0.01-1, c=0.01-1, d=0.01-1이며 e는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

을 갖는 혼합 금속 산화물을 제공하는 단계;

(ii) 상기 혼합 금속 산화물과, 유기산, 알코올, 무기산 및 과산화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 액상 접촉 멤버를 접촉시켜 접촉 혼합물을 형성하는 단계; 및

(iii) 상기 접촉 혼합물로부터 불용성 물질을 회수하여, 시드 총중량을 기준으로 90중량% 이상의 사방정계 상을 포함하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드를 획득하는 단계; 를 포함하는 방법에 의해 제조됨을 특징으로 하는,

사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

#### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 액상 접촉 멤버는 옥살산 수용액임을 특징으로 하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

#### 청구항 6

제 2항에 있어서, 시드 총중량을 기준으로 90중량% 이상의 사방정계 상을 포함하는 상기 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드는

(a) 원소 A, V, N 및 X의 화합물과 최소 하나의 용매를 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계,

(단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Se 및 Sb로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

여기서 A, V, N 및 X는 A:V:N:X의 원자비가  $a:b:c:d$ 가 되는 양으로 존재하며, 그리고

$a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1$ ,  $c=0.01-1$ 이며 그리고  $d=0.01-1$ 임)

(b) 상기 제 1 혼합물로부터 상기 최소 하나의 용매를 제거하여 제 1 전구체를 형성하는 단계,

(c) 상기 제 1 전구체를 소성하여 제 1 소성된 전구체를 형성하는 단계;

(d) 상기 제 1 소성된 전구체와, 유기산, 알코올, 무기산 및 과산화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 액상 접촉 멤버를 접촉시켜 접촉 혼합물을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 접촉 혼합물로부터 불용성 물질을 회수하여, 시드 총중량을 기준으로 90중량% 이상의 사방정계 상을 포함하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드를 획득하는 단계; 를 포함하는 방법에 의해 제조됨을 특징으로 하는,

사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 액상 접촉 멤버는 옥살산 수용액임을 특징으로 하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법.

#### 청구항 8

알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 제 2항의 방법으로 제조된 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매의 존재하에서 증기상 촉매 산화 반응시킴을 포함하는 불포화 카르복실산 제조방법.

#### 청구항 9

알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물 및 암모니아를 제 3항의 방법으로 제조된 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매의 존재하에서 증기상 촉매 산화 반응시킴을 포함하는 불포화 니트릴 제조방법.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 기상 촉매 산화에 의해 이에 상응하는 이들의 불포화 카르복실산으로 산화하는 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상기 촉매 제조방법 및 촉매를 제조하는 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매를 사용하여 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 이에 상응하는 이들의 불포화 카르복실산으로 기상 촉매 산화하는 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 암모니아의 존재하에 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 촉매를 제조하는 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매를 사용하여 이에 상응하는 이들의 불포화 니트릴로 기상 촉매 산화하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 니트릴은 섬유, 수지, 합성 고무 등의 제조에 중요한 중간체로서 산업적으로 제조되어왔다. 이와 같은 니트릴을 제조하는 가장 일반적인 방법은 프로펜 또는 이소부텐과 같은 올레핀을 고온, 가스(gaseous) 상에서 촉매의 존재하에 암모니아 및 산소와 촉매 산화하는 것이다. 이러한 반응을 생성하는 공지된 촉매는 Mo-Bi-P-O 촉매, V-Sb-O 촉매, Sb-U-V-Ni-O 촉매, Sb-Sn-O 촉매, V-Sb-W-P-O 촉매 및 V-Sb-W-O 산화물과 Bi-Ce-Mo-W-O 산화물을 기계적으로 혼합하여 얻어진 촉매를 포함한다. 그러나, 프로판과 프로펜사이 또는 이소부탄과 이소부텐사이의 가격 차이의 견지로, 프로판 또는 이소부탄과 같은 저급 알칸이 출발물질로 사용되며 촉매의 존재하에 가스 상에서 암모니아 및 산소와 촉매적으로 반응하는 가암모니아 산화반응에 의해 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는 방법의 발달이 주목을 받아왔다.
- <3> 특히, U.S. 특허 제 5,281,745에는 하기 조건:
- <4> (1) 혼합되는 금속 산화물 촉매는 실험식
- <5>  $Mo_aV_bTe_cX_xO_n$
- <6> (단, X는 니오븀, 탄탈륨, 텉스텐, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐, 플라티늄, 안티모니, 비스무스, 보론 및 세륨으로 구성된 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, a=1인 경우, b=0.01-1.0, c=0.01-1.0, x=0.01-1.0이며 그리고 n은 상기 금속원소의 총 원자가가 만족되는 수임.)
- <7> 으로 나타내며; 그리고
- <8> (2) 상기 촉매는 X-선 회절 패턴에서 다음 각도( $\pm 0.3^\circ$ ):  $22.1^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $45.2^\circ$  및  $50.0^\circ$ 에서 X-선 회절 피크를 갖는 것임을
- <9> 만족하는 촉매의 존재하에 가스상태에서 알칸 및 암모니아를 촉매 산화하는 것을 포함하는 불포화 니트릴 제조 방법이 개시되어 있다.
- <10> 마찬가지로, 일본 공개 특허 출원 제 6-228073에는 화학식
- <11>  $W_aV_bTe_cX_xO_n$
- <12> (단, X는 니오븀, 탄탈륨, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐, 플라티늄, 안티모니, 비스무스, 인듐 및 세륨으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, a=1인 경우, b=0.01-1.0, c=0.01-1.0, x=0.01-1.0이며 그리고 n은 상기 원소의 산화물 형태에 의해 결정됨.)
- <13> 의 혼합 금속 산화물 촉매의 존재하에서 가스상으로 알칸과 암모니아를 접촉 반응시킴을 포함하는 니트릴 제조 방법이 개시되어 있다.
- <14> 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 불포화 카르복실산은 여러가지 합성 수지용 출발 물질, 코팅 물질 및 가소제로서 산업적으로 중요하다. 상업적으로 아크릴산 제조의 현 방법은 프로펜 공급물로 출발하는 2-단계 촉매 산화 반응을 포함한다. 제 1 단계로, 프로펜은 개질된 비스무스 몰리브데이트 촉매에 걸쳐 아크릴레이인으로 전환된다. 제 2 단계로, 상기 제 1 단계의 아크릴레이인 생성물은 주로 몰리브데늄 및 바나듐 산화물로 이루어진 촉매를 사용하여 아크릴산으로 전환된다. 대부분의 경우, 촉매 배합물은 촉매 공급자에게 소유되지만, 그 기술

은 잘 정립되어있다. 또한, 이는 이에 상응하는 알켄으로부터 불포화산을 제조하는 단일 단계 공정을 발달시키는 동기가 된다. 따라서, 선행 기술은 복합 금속 산화물 촉매가 이에 상응하는 알켄으로부터 단일 단계로 불포화산을 제조하는데 이용되는 경우를 기술하는 것이다.

- <15> 일본 공개 특허 출원 제 07-053448에는 Mo, V, Te, O 및 X를 함유하며, 여기서 X는 최소 하나의 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In, Li, Na, K, Rb, Cs 및 Ce인 혼합 금속 산화물의 존재하에서 프로펜의 가스-상 촉매 산화에 의해 아크릴산을 제조하는 것이 개시되어 있다.
- <16> 저가의 프로판 공급물을 사용하여 아크릴산을 제조하는 상업적 동기가 또한 존재한다. 따라서, 선행기술은 단일 단계로 프로판을 아크릴산으로 전화하기위해 혼합 금속 산화물 촉매가 사용되는 경우를 기술하는 것이다.
- <17> U.S. 특허 제 5,380,933에는 혼합 금속 산화물을 함유하는 촉매의 존재하에서 알칸을 기상 촉매 산화 반응시킴을 포함하는 불포화 카르복실산 제조 방법이 개시되어 있으며, 필수 성분으로서, Mo, V, Te, O 및 X를 포함하며, 여기서 X는 니오븀, 탄탈륨, 텅스텐, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 철, 류테늄, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐, 플라티늄, 안티모니, 비스무스, 보론, 인듐 및 세륨으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며; 그리고 여기서 각 필수 성분의 비율은 산소를 배제한 상기 필수 성분의 총 양을 기준으로, 하기 관계를 만족한다:
- <18>  $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ,  $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ,  $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$  그리고  $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ 이며, 여기서  $r(\text{Mo})$ ,  $r(\text{V})$ ,  $r(\text{Te})$  및  $r(\text{X})$ 는 산소를 배제한 상기 필수 성분의 총 양을 기준으로 각각 Mo, V, Te 및 X의 몰분율이다.
- <19> 상기한 바와 같은 불포화 카르복실산 및 불포화 니트릴의 제조에 유용한 혼합 금속 산화물 촉매는 상기 동일한 조건하에서 동일한 출발물질로부터 하나이상의 상을 형성할 수 있다. 하나의 상은 종종 나머지보다 우수하게 수행하여, 그 상을 함유하며, 배제적으로 나머지 상들은 실질적으로 결여된 촉매를 제조하는데 바람직하다.
- <20> 불포화 카르복실산 및 불포화 니트릴 제조에 유용한 상기 혼합 금속 산화물 촉매는 최소 3개의 상을 형성한다: 활성적이나 상대적으로 비선택적인 육방 상; 활성적이며 선택적인 사방정계 상(상 B); 및 아직 특성화가 덜 이루어진 제 3 상(상 C). 선택적으로 사방정계 상(상 B)을 형성하는 것이 바람직하다.
- <21> 실질적으로 감소된 성분의 육방상(상 A)을 갖는 사방정계 상(상 B)를 형성하는 2 방법이 알려져 있다. 첫번째 방법은 혼합된 상 촉매를 적절한 용매로 추출하는 것을 포함한다. 특히, 일본 공개 특허 출원 제 10-330343에는 화학식
- <22>  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Sb}_c\text{X}_x\text{O}_n$
- <23> (단, X는 Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, In, Sn, Pb, Bi, Ce 및 알칼리토류금속으로부터 선택된 최소 하나의 금속 원소이며, 여기서  $a=1$ 인 경우,  $0.02 \leq b \leq 0.99$ ,  $0.001 \leq c \leq 0.9$ ,  $0 \leq x \leq 0.89$ ,  $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ 이며 n은 다른 원소들의 산화 상태에 따라 결정되는 값임)
- <24> 의 혼합 금속 산화물을 수성 옥살산, 에틸렌 글리콜 또는 수성 과산화수소로부터 선택된 용매로 세정하는 것이 개시되어 있다. 이렇게 형성된 촉매는 알칸을 가암모니아산화하여 니트릴을 형성하는데 사용된다. 일본 공개 특허 출원 제 11-043314에는 화학식
- <25>  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Sb}_c\text{X}_x\text{O}_n$
- <26> (단, X는 Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, In, Sn, Pb, Bi, Ce 및 알칼리토류금속으로부터 선택된 최소 하나의 금속 원소이며, 여기서  $a=1$ 인 경우,  $0.02 \leq b \leq 0.99$ ,  $0.001 \leq c \leq 0.9$ ,  $0 \leq x \leq 0.89$ ,  $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ 이며 n은 다른 원소들의 산화 상태에 따라 결정되는 값임)
- <27> 의 혼합 금속 산화물을 유기산, 알코올, 수성 용액의 무기산 또는 수성 용액의 과산화수소로부터 선택된 최소 하나의 용매로 세정하는 것이 개시되어 있다. 이렇게 형성된 물질은 전자 물질, 전극 물질, 기계적 무기 물질 및 촉매로서 석유화학 등에서와 같은 적용처에 유용한 것으로 나타나 있다. 특히, 에틸렌을 생성하기위한 에탄의 탈수소반응에 촉매로서의 사용이 예시된다. 이러한 방법은 사방정계 상의 분리를 가능하게하는 한편, 약 1/3의 원 시료가 추출에서 소실되기때문에 바람직하지않다. 두번째 방법은 촉매 전구체의 수열 합성을 포함한다(Watanabe, et al., "New Synthesis Route for Mo-V-Nb-Te Mixed Oxides Catalyst for Propane Ammonoxidation", Applied Catalysis A: General, Vol. 194-195, pgs.479-485(2000)). 이는 소성후, 사방정계 상(상 B)에 농축된, 하지만 여전히 육방 상(상 A)을 함유하는 생성물을 제공한다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<28> 촉매 전구체 용액을 사방정계 상(상 B) 물질과 함께 시딩(seeding)함으로써, 사방정계 상(상 B)이 선택적으로, 정량 수율로 제조될 수 있음이 발견되었다.

### 발명의 구성 및 작용

<29> 따라서, 제 1 견지로 본 발명은 화학식



<31> (단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

<32> 여기서  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1$ ,  $c=0.01-1$ ,  $d=0.01-1$ 이며  $e$ 는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

<33> 의 혼합 금속 산화물의 사방정계 상으로 구성된 새로운 촉매 성분을 제공한다.

<34> 제 2 견지로, 본 발명은

<35> (a) 원소 A, V, N 및 X의 화합물과 최소 하나의 용매를 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계,

<36> (단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Se 및 Sb로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 그리고 X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며,

<37> 여기서 A, V, N 및 X는  $A:V:N:X$ 의 원자비가  $a:b:c:d$ 가 되는 양으로 존재하며, 그리고

<38>  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1$ ,  $c=0.01-1$ 이며 그리고  $d=0.01-1$ 임)

<39> (b) 시딩 유효량의 실질적으로 육방 상 혼합 금속 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물과 상기 제 1 혼합물을 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 단계,

<40> (c) 상기 제 2 혼합물로부터 최소 하나의 용매를 제거하여 촉매 전구체를 형성하는 단계; 및

<41> (d) 상기 촉매 전구체를 소성하여 실질적으로 육방 상이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매를 획득하는 단계;

<42> 를 포함하는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 촉매 제조방법을 제공한다.

<43> 제 3 견지로, 본 발명은 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 본 발명에 따른 방법으로 제조된 촉매의 존재하에서 기상 촉매 산화 반응시킴을 포함하는 불포화 카르복실산 제조방법을 제공한다.

<44> 제 4 견지로, 본 발명은 알칸, 또는 알칸과 알켄의 혼합물 및 암모니아를 본 발명에 따른 방법으로 제조된 촉매의 존재하에서 기상 촉매 산화 반응시킴을 포함하는 불포화 니트릴 제조방법을 제공한다.

<45> 본 발명의 방법에 의해 제조된 상기 혼합 금속 산화물은 실험식



<47> (단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Sb 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며; 그리고

<48> 여기서,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1.0$ ,  $c=0.01-1.0$ ,  $d=0.01-0.1$ 이며  $e$ 는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

<49> 을 갖는다.

<50> 바람직하게,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.1\sim0.5$ ,  $c=0.05\sim0.5$ 이며  $d=0.01\sim0.5$ 이다. 보다 바람직하게,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.15\sim0.45$ ,  $c=0.05\sim0.45$ 이며  $d=0.01\sim0.1$ 이다. e, 즉 산소 존재량의 값은 촉매내 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라진다. 그러나, e는 전형적으로 3-4.7범위이다.

<51> 본 발명의 새로운 혼합 금속 산화물은 실험식

<52>  $A_aV_bN_cX_dO_e$

<53> (단, A는 Mo 및 W으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Sb 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며; 그리고

<54> 여기서,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01\sim1.0$ ,  $c=0.01\sim1.0$ ,  $d=0.01\sim0.1$ 이며 e는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

<55> 을 갖는다.

<56> 바람직한 혼합 금속 산화물은 실험식  $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$  또는  $W_aV_bTe_cNb_dO_e$ (단, a, b, c, d 및 e는 상기한 바와 같이 정의됨)을 갖는다.

<57> 실질적으로 육방 상이 없는 상기 사방정계 상 혼합 금속 산화물은 하기 방식으로 제조될 수 있다.

<58> 제 1 단계로, 상기한 바와 같이 정의된 원소 A, V, N 및 X를 함유하는 화합물, 바람직하게 산소를 함유하는 최소 하나의 상기 화합물과 용액을 형성하기에 적절한 양으로 최소 하나의 용매를 혼합하여 용액을 형성한다.

<59> 적절한 용매는 물; 이에 한정하는 것은 아니지만 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 디올 등을 포함하는 알코올 등; 뿐만아니라 이 기술분야에 알려진 다른 극성 용매를 포함한다. 일반적으로, 물이 바람직하다. 상기 물은 이에 한정하는 것은 아니며 중류수 및 탈이온수를 포함하는 화학적 합성에 사용되기에 적절한 어떠한 물이다. 물 존재량은 바람직하게 제조 단계도중 상기 원소들을 용액내에 실질적으로 조성적 및/또는 상 분리를 피하거나 최소화하기에 충분히 길게 유지할 수 있는 양이다. 따라서, 물의 양은 혼합된 물질의 양 및 용해성에 따라 매우 달라질 것이다. 그러나, 상기한 바와 같이, 물의 양은 바람직하게 혼합시 수용액 형성이 확실하게 이루어지기 위해 충분한 양으로 한다.

<60> 예를들어, 화학식  $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$ (단, 원소 A는 Mo이며, 원소 N은 Te이며 그리고 원소 X는 Nb임)의 혼합 금속 산화물이 제조되는 경우, 나오븀 옥살레이트 수용액이 암모늄 헵타몰리브레이트, 암모늄 메타바나데이트 및 텔루르산의 수용액에 각 금속 원소의 원자비가 상기한 비율로 존재하도록 첨가될 수 있다.

<61> 상기 수용액이 형성되면, 실질적으로 육방 상 혼합 금속 산화물이 없는 시딩 유효량의 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드의 첨가에 의해 시딩이 이루어질 수 있다.(시딩 유효량이란 예를 들어, 시딩되는 용액의 총 중량을 기준으로 시드 물질의 0.01중량%와 같이, 사방정계 상의 핵생성을 일으키는데 효과적인 시드 물질의 양을 의미한다. 실질적으로 육방 상 혼합 금속 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물이란 상기 물질의 총 중량을 기준으로 사방정계 상 90중량% 이상을 포함하는 물질을 의미한다.) 이와 같이 실질적으로 육방 상 혼합 금속 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물 시드는 이 기술분야에 알려진 어떠한 방법에 의해 획득될 수 있다.

<62> 바람직하게, 시드로서 사용되는 상기 실질적으로 육방 상 혼합 금속 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물은:

<63> 실험식

<64>  $A_aV_bN_cX_dO_e$

<65> (단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Sb 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터

터 선택된 최소 하나의 원소이며; 그리고

<66> 여기서,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1.0$ ,  $c=0.01-1.0$ ,  $d=0.01-1.0$ 이며  $e$ 는 다른 원소들의 산화 상태에 따라 달라짐.)

<67> 를 갖는 혼합 금속 산화물을 취하는 단계;

<68> 상기 혼합 금속 산화물과 유기산, 알코올, 무기산 및 과산화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 액상의 접촉 멤버와 접촉시키는 단계; 및

<69> 접촉 혼합물로부터 불용성 물질을 회수하여, 실질적으로 육방 상 혼합 물질 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물을 획득하는 단계;

<70> 로 제조될 수 있다.

<71> 택일적으로, 시드로서 사용되는 상기 실질적으로 육방 상 혼합 물질 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물을:

<72> 원소 A, V, N, X의 화합물

<73> (단, A는 Mo 및 W로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, N은 Te, Sb 및 Se로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, X는 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Bi, B, In, Ce, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Ag, Re, Pr, Zn, Ga, Pd, Ir, Nd, Y, Sm, Tb, Br, Cu, Sc, Cl, F 및 I로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 원소이며, 여기서 A, V, N 및 X는 A:V:N:X의 원자비가  $a:b:c:d$ 가 되는 양으로 존재하며; 그리고

<74> 여기서,  $a=1$ 인 경우,  $b=0.01-1.0$ ,  $c=0.01-1.0$ ,  $d=0.01-1.0$ 임.)

<75> 과 최소 하나의 용매를 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계;

<76> 상기 제 1 혼합물로부터 최소 하나의 용매를 제거하여 제 1 전구체를 형성하는 단계;

<77> 상기 제 1 전구체를 소성하여 제 1 소성된 전구체를 형성하는 단계;

<78> 상기 소성된 전구체와 유기산, 알코올, 무기산 및 과산화수소로 구성된 그룹으로부터 선택된 액상 접촉 멤버를 접촉시켜 접촉 혼합물을 형성하는 단계; 및

<79> 상기 접촉 혼합물로부터 불용성 물질을 회수하여, 실질적으로 육방 상 혼합 물질 산화물이 없는 사방정계 상 혼합 금속 산화물을 획득하는 단계;

<80> 로 제조될 수 있다.

<81> 상기 혼합 금속 산화물 또는 제 1 소성된 전구체와 유기산, 알코올, 무기산 및 과산화수소로 구성된 그룹으로부터 선택된 액상 접촉 멤버의 접촉은 상기 육방상(상 A)이 실질적으로 상기 혼합 금속 산화물 또는 제 1 소성된 전구체로부터 제거되는 한 어느 특별한 제한없이 이루어질 수 있다. 이러한 점에서, 상기 액상 접촉 멤버는 일반적으로 상기 혼합 금속 산화물 또는 제 1 소성된 전구체의 부피의 1-100배, 바람직하게 상기 부피의 3-50 배. 보다 바람직하게 상기 부피의 5-25배의 양으로 사용된다. 상승된 온도에서 접촉은 상기 육방 상(상 B) 제거를 보다 신속히 한다. 그러나, 만일 연장된 접촉 시간이 중요하지 않은 경우, 실온 또는 그 이하온도에서 접촉이 이루어질 수 있다. 일반적으로, 실온~100°C, 바람직하게 50-90°C, 보다 바람직하게 60-80°C의 접촉 온도가 이용된다. 상기한 바와 같이, 접촉 시간은 접촉이 이루어지는 온도에 영향을 받는다. 일반적으로, 1-100시간, 바람직하게 2-20시간, 보다 바람직하게 5-10시간의 접촉 시간이 이용된다. 접촉 혼합물은 바람직하게 접촉 도중 교반된다.

<82> 상기 액상 접촉 멤버로서 사용될 수 있는 유기산에 대한 특별한 제한은 없다. 예를들어, 옥살산, 포름산, 아세트산, 시트르산 및 타르타르산이 사용될 수 있으나, 옥살산이 바람직하다. 만일 유기산이 액체인 경우, 그대로 또는 수용액으로 사용될 수 있다. 만일 유기산이 고체인 경우, 수용액으로 사용된다. 수용액 사용시, 유기산의 농도에 대하여 특별한 제한은 없다. 일반적으로, 수용액내 유기산의 농도는 0.1-50중량%, 바람직하게 1-15 중량%로 달라질 수 있다.

<83> 상기 액상 접촉 멤버로서 사용될 수 있는 알코올에 대한 특별한 제한은 없다. 예를들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 및 디올이 사용될 수 있으나, 1-4개의 탄소원자를 갖는 알코올이 바람직하며, 에틸렌 글

리콜이 특히 바람직하다. 알코올은 수용액의 형태로 이용될 수 있으나, 그러한 경우 물함량은 최적 효과를 위해 20중량% 또는 그 미만으로 유지되어야 한다.

- <84> 마찬가지로, 액상 접촉 멤버로서 사용될 수 있는 무기산에 대한 특별한 제한은 없다. 예를들어, 질산, 황산, 인산, 염산, 과염소산, 염소산 및 차아염소산이 사용될 수 있으나, 질산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 무기산은 0.1-50중량%, 바람직하게 0.1-10중량% 범위의 산 농도를 갖는 수용액으로 사용된다.
- <85> 과산화수소가 액상 접촉 멤버로 사용되는 경우, 0.1-50중량%, 바람직하게 0.1-10중량% 범위의 산 농도를 갖는 수용액의 형태로 사용된다.
- <86> 액체 접촉 멤버와 접촉후, 이렇게 형성된 접촉 혼합물로부터 불용성 물질은 시드 물질로 사용되기위해 회수된다. 불용성 물질은 어느 통상적인 액체-고체 분리 방법, 예, 원심분리 또는 여과에 의해 회수될 수 있다. 만일 접촉이 상승된 온도에서 행하여지는 경우, 접촉 혼합물은 불용성 물질의 회수전에 냉각될 수 있다.
- <87> 상기 용액이 시정된 후, 용매는 이 기술분야에 알려진 어느 적절한 방법에 의해 제거되어 촉매 전구체를 형성한다. 이와 같은 방법은 이에 한정하는 것은 아니지만, 진공 건조, 동결 건조, 분무 건조, 회전 증발 및 공기 건조를 포함한다.
- <88> 예를들어, 용매가 물인 경우: 진공 건조가 일반적으로 10-500mmHg 범위의 압력에서 수행된다. 동결 건조는 전형적으로 예를들어, 액체 질소를 사용하는 용액 동결 및 진공하에서 동결된 용액의 건조를 수반한다. 분무 건조는 일반적으로 125-200°C 범위의 입구온도 및 75-150°C 범위의 배기구 온도로 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기하에서 행하여진다. 회전 증발은 일반적으로 25-90°C의 배스 온도 및 10-760mmHg의 압력, 바람직하게 40-90°C의 배스 온도 및 10-350mmHg의 압력, 보다 바람직하게 40-60°C의 배스 온도 및 10-40mmHg의 압력에서 행하여진다. 공기 건조는 25-90°C 범위의 온도에서 이루어진다. 회전 증발 또는 공기 건조가 일반적으로 바람직하다.
- <89> 획득된 촉매 전구체는 소성된다.(이하 기술되는 소성 조건은 상기한 바와 같은 시드 물질의 형성에 또한 사용될 수 있다.) 소성은 산소-함유 분위기 또는 실질적으로 산소가 없는 즉, 불활성 분위기 또는 진공내에서 행하여진다. 불활성 분위기는 실질적으로 불활성인 즉, 촉매 전구체와 반응 또는 상호작용하지않는 어떠한 물질일 수 있다. 적절한 예로 이에 한정하는 것은 아니지만, 질소, 아르곤, 크세논, 헬륨 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게, 불활성 분위기는 아르곤 또는 질소이다. 불활성 분위기는 촉매 전구체의 표면에 걸쳐 흐를 수 있으며 또는 그위에 흐르지 않을 수 있다(정지 환경). 불활성 분위기가 촉매 전구체의 표면에 걸쳐 흐르는 경우, 그 흐름 속도는 예를들어,  $1-500\text{hr}^{-1}$ 의 공간 속도로 광범위하게 달라질 수 있다.
- <90> 소성은 보통 350-850°C, 바람직하게 400-700°C, 보다 바람직하게는 500-650°C의 온도에서 수행된다. 소성은 상기 언급한 촉매를 형성하는데 적절한 시간량동안 수행된다. 전형적으로, 소성은 0.5-30시간, 바람직하게 1-25시간, 보다 바람직하게는 1-15시간동안 수행되어 원하는 촉된된 혼합 금속 산화물을 얻는다.
- <91> 일 실시모드로, 촉매 전구체는 2단계로 소성된다. 첫번째 단계로, 촉매 전구체는 산화 환경(예, 공기)에서 200-400°C, 바람직하게 275-325°C에서 15분-8시간, 바람직하게 1-3시간동안 소성된다. 두번째 단계로, 상기 첫 번째 단계의 물질은 비-산화 환경(예, 불활성 분위기)에서 500-750°C, 바람직하게 550-650°C의 온도로 15분-8시간, 바람직하게 1-3시간동안 소성된다. 임의로, 예를들어, 암모니아 또는 수소와 같은 환원 가스가 두번째 소성도중 첨가될 수 있다.
- <92> 바람직한 실시모드로, 첫번째 단계에서 촉매 전구체는 실온에서 원하는 산화 분위기에 놓여지고 그리고 그 다음 첫번째 단계 소성 온도로 상승시키고 원하는 첫번째 단계 소성 시간동안 유지시킨다. 그 다음 그 분위기는 두번째 단계 소성을 위해 원하는 비-산화 분위기로 대체되고, 온도는 원하는 두번째 단계 소성 온도로 상승되고 원하는 두번째 소성 시간동안 유지된다.
- <93> 예를들어, 연소로와 같은 어떠한 타입의 가열 메커니즘이 소성도중 이용될 수 있음에도 불구하고, 지정된 가스 성 환경의 흐름하에서 소성을 행하는 것이 바람직하다. 따라서, 고형 촉매 전구체 입자의 베드를 통과하는 원하는 가스의 연속 흐름으로 베드에서 소성을 행하는 것이 유용하다.
- <94> 특히 바람직한 실시모드로, 첫번째 단계의 소성에서 촉매 전구체는 실온에서 원하는 흐름 산화 분위기에 놓여진 다음 1-20°C/분, 바람직하게 2-10°C/분의 속도로 첫번째 단계 소성 온도로 상승시킨다. 그 다음 원하는 흐름 산화 분위기에서 원하는 첫번째 단계 소성 시간동안 첫번째 단계 소성 온도로 유지시킨다. 원하는 첫번째 단계 소성 시간이 지난후, 바람직하게 온도를 첫번째 소성 온도로 유지시키면서, 분위기를 원하는 흐름 비-산

화 분위기로 대체하며; 그 다음 온도를 1-20°C/분, 바람직하게 2-10°C/분의 속도로 원하는 두번째 단계 소성 온도로 상승시킨다. 그 다음 원하는 흐름 비-산화 분위기에서 원하는 두번째 단계 소성 시간동안, 두번째 단계 소성 온도로 유지시킨다.

<95> 소성으로 화학식  $A_aV_bN_cX_dO_e$ (단, A, N, X, O, a, b, c, d 및 e는 상기에서 정의한 바와 같음.)를 갖는 촉매가 형성된다.

<96> 상기 촉진된 혼합 금속 산화물에 대한 출발 물질은 이에 한정하는 것은 아니지만 상기 언급된 것들이다. 광범위한 범위의 물질로 예를들어, 산화물, 질산염, 할라이드 또는 우시할라이드, 알콕시드, 아세틸아세토네이트 및 오르가노메탈 화합물이 사용될 수 있다. 예를들어, 암모늄 헵타몰리브레이트가 촉매에서 몰리브데늄의 공급원으로 이용될 수 있다. 그러나,  $MoO_3$ ,  $MoO_2$ ,  $MoCl_5$ ,  $MoOCl_4$ ,  $Mo(OC_2H_5)_5$ , 몰리브데늄 아세틸아세토네이트, 포스포몰리브산 및 실리코몰리브산과 같은 화합물이 또한 암모늄 헵타몰리브레이트 대신 사용될 수 있다. 마찬가지로, 암모늄 메타바나듐이 촉매에서 바나듐의 공급원으로 사용될 수 있다. 그러나,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $VOCl_3$ ,  $VC_4$ ,  $VO(OC_2H_5)_3$ , 바나듐 아세틸아세토네이트 및 바나딜 아세틸아세토네이트와 같은 화합물이 또한 암모늄 메타바나데이트 대신 사용될 수 있다. 텔루륨 공급원은 텔루르산,  $TeCl_4$ ,  $Te(OC_2H_5)_5$ ,  $Te(OCH(CH_3)_2)_4$  및  $TeO_2$ 를 포함할 수 있다. 니오븀 공급원은 아모늄 니오븀 옥살레이트,  $Nb_2O_5$ ,  $NbCl_5$ , 니오브산 또는  $Nb(OC_2H_5)_5$  뿐만 아니라 보다 통상적인 니오븀 옥살레이트를 포함할 수 있다.

<97> 이렇게 획득된 혼합 금속 산화물은 그 자체로 우수한 촉매 활성을 나타낸다. 그러나, 혼합 금속 산화물은 그라인딩에 의해 보다 높은 활성을 갖는 촉매로 전환될 수 있다.

<98> 상기 그라인딩 방법에 대하여 특별한 제한은 없으며, 통상적인 방법이 사용될 수 있다. 건조 그라인딩 방법으로서, 예를들어, 거친 입자는 그라인딩용 고속 가스 스트림에서 다른 입자와 함께 충돌되는 가스 스트림 그라인더를 사용하는 방법이 언급될 있다. 그라인딩은 기계적으로 뿐만아니라 작은 규모 작업에서 모터 또는 그 유사물을 사용함으로써 수행될 수 있다.

<99> 상기 혼합 금속 산화물에 물 또는 유기 용매를 첨가함으로써 그라인딩이 습 상태에서 수행되는, 회전 실린더-타입 매질 밀 또는 매질-교반 타입 밀을 사용하는 통상적인 방법인 습식 그라인딩 방법이 언급될 수 있다. 회전 실린더-타입 매질 밀은 그라인딩되는 물체를 위한 컨테이너가 회전되는 타입의 습식 밀이며, 예를들어, 볼밀 및 로드 밀을 포함한다. 매질-교반 타입 밀은 컨테이너에 담겨진 그라인딩되는 물체가 교반장치에 의해 교반되는 타입의 습식 밀이며, 예를들어, 회전 스크류 타입 밀 및 회전 디스크 타입 밀을 포함한다.

<100> 그라인딩에 대한 조건은 상기 촉진된 혼합 금속 산화물의 특성, 습식 그라인딩의 경우에 사용되는 용매의 점도, 농도 등 또는 그라인딩 장치의 최적 조건에 맞게 적절히 설정될 수 있다. 촉매 성능의 향상은 이와 같은 그라인딩에 기인하여 일어날 수 있다.

<101> 더욱이, 일부 경우에는 그라인딩된 촉매 전구체에 용매를 더욱 첨가함으로써 용액 또는 슬러리를 형성한 다음 다시 건조함으로써 더욱 촉매 활성을 향상시킬 수 있다. 상기 용액 또는 슬러리의 농도에 대한 특별한 제한은 없으며, 일반적으로 그라인딩된 촉매 전구체를 위한 출발 물질 화합물의 총양이 10-60중량%가 되도록 용액 또는 슬러리를 조절한다. 그 다음, 이 용액 또는 슬러리는 분무 건조, 동결 건조, 증발 건조 또는 진공 건조와 같은 방법에 의해, 바람직하게 분무 건조 방법에 의해 건조된다. 더욱이, 습식 그라인딩이 행해지는 경우에 유사한 건조가 또한 이루어질 수 있다.

<102> 상기-언급된 방법에 의해 획득된 산화물은 최종 촉매로서 사용될 수 있지만, 또한 일반적으로 200-700°C의 온도에서 0.1-10시간동안 열처리될 수 있다.

<103> 따라서 혼합 금속 산화물은 그 자체로 사용될 수 있지만, 실리카, 알루미나, 타이타니아, 알루미노실리케이트, 규조토 또는 지르코니아와 같은 적절한 캐리어와 함께 촉매내에 형성될 수 있다. 또한, 반응기의 규모 또는 시스템에 따라 적절한 형태 및 입자 크기로 성형될 수 있다.

<104> 택일적으로, 현재 예측되는 촉매의 금속 성분은 통상적인 초기 습윤 기술에 의해 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코니아, 타이타니아 등과 같은 물질상에 지지될 수 있다. 전형적인 방법으로, 사방정계 상 혼합 금속 산화물 물질로 시딩된 후, 그 물질을 함유하는 용액은 지지체가 습윤되도록 건조 지지체와 접촉된 다음, 그 결과물인 습윤 물질은 예를들어, 실온-200°C의 온도로 건조된 다음 상기한 바와 같이 소성된다.

<105> 제 3 견지로, 본 발명은 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 본 발명에 따라 제조된 촉매의 존재하에서 증기상

촉매 산화 반응시켜 불포화 카르복실산을 생성함을 포함하는, 불포화 카르복실산 제조방법을 제공한다.

<106> 이와 같은 불포화 카르복실산의 제조에서, 스텀을 함유하는 출발물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우, 반응 시스템에 공급되는 출발물질 가스로서 스텀-함유 알칸 또는 스텀-함유 알칸과 알켄의 혼합물 및 산소-함유 가스를 포함하는 가스 혼합물이 보통 사용된다. 그러나, 스텀-함유 알칸 또는 스텀-함유 알칸과 알켄의 혼합물 및 산소-함유 가스가 택일적으로 반응 시스템에 공급될 수 있다. 사용되는 스텀은 반응 시스템에서 스텀 가스의 형태로 존재할 수 있으며 그 도입 방식은 특별히 한정되지 않는다.

<107> 또한, 희석 가스로서 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 가스가 공급될 수 있다. 출발물질내 몰비 (알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물):(산소):(희석 가스):(H<sub>2</sub>O)는 바람직하게 (1):(0.1-10):(0-20):(0.2-70), 보다 바람직하게 (1):(1-5.0):(0-10):(5-40)이다.

<108> 스텀이 출발물질 가스로서 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물과 함께 공급되는 경우, 불포화 카르복실산에 대한 선택성은 현저히 향상되며, 그리고 불포화 카르복실산은 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물로부터 간단히 일 단계로 접촉하여 우수한 수율로 획득될 수 있다. 그러나, 통상적인 기술은 출발 물질을 희석하기위하여 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 희석 가스를 사용한다. 공간 속도, 산소 분압 및 스텀 분압을 조절하기위한 이와 같은 희석가스로서, 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 가스가 스텀과 함께 사용될 수 있다.

<109> 출발물질 알칸으로서 C<sub>3-8</sub>알칸, 특히 프로판, 이소부탄 또는 n-부탄; 보다 바람직하게, 프로판 또는 이소부탄; 가장 바람직하게는 프로판이 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 이와 같은 알칸으로부터, α, β-불포화 카르복실산과 같은 불포화 카르복실산이 우수한 수율로 획득될 수 있다. 예를들어, 프로판 또는 이소부탄이 출발물질로 사용되는 경우, 아크릴산 또는 메타크릴산이 각각 우수한 수율로 획득될 것이다.

<110> 본 발명에서, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물로서 C<sub>3-8</sub>알칸과 C<sub>3-8</sub>알켄의 혼합물, 바람직하게 프로판과 프로펜, 이소부탄과 이소부텐 또는 n-부탄과 n-부텐을 사용하는 것이 바람직하다. 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물로서, 프로판과 프로펜 또는 이소부탄과 이소부텐이 보다 바람직하다. 가장 바람직하게 프로판과 프로펜의 혼합물이다. 본 발명에 따라, 이와 같은 알칸과 알켄의 혼합물로부터, α, β-불포화 카르복실산과 같은 불포화 카르복실산이 우수한 수율로 획득될 수 있다. 예를들어 프로판과 프로펜 또는 이소부탄과 이소부텐이 사용되는 경우 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물로서 아크릴산 또는 메타크릴산이 각각 우수한 수율로 획득될 것이다. 바람직하게, 알칸과 알켄의 혼합물로서, 알칸이 최소 0.5중량%, 보다 바람직하게 최소 1.0-95중량%, 가장 바람직하게는 3-90중량%의 양으로 존재한다.

<111> 대체물로서, 상기 반응 조건하에서 탈수되어 이에 상응하는 알켄, 즉 이소부텐을 형성하는 이소부탄을과 같은 알칸을이 본 발명의 방법에 또는 전술된 공급 스트림과 결합하여 공급물로서 사용될 수 있다.

<112> 출발물질 알칸의 순도는 특별히 한정되지않으며, 메탄 또는 에탄과 같은 저급 알칸, 불순물로서 공기 또는 이산화탄소를 함유하는 알칸이 특별한 문제없이 사용될 수 있다. 또한, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물의 순도는 특별히 한정되지않으며, 에텐과 같은 저급 알켄, 메탄 또는 에탄과 같은 저급 알칸, 불순물로서 공기 또는 이산화탄소를 함유하는 알칸과 알켄의 혼합물이 특별한 문제없이 사용될 수 있다. 또한, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물은 여러가지 알칸과 알켄의 혼합물일 수 있다.

<113> 알켄의 공급원에 대한 제한은 없다. 이것은 그 자체로 또는 알칸 및/또는 다른 불순물과의 혼합물로서 구입될 수 있다. 택일적으로, 알칸 산화의 부산물로서 획득될 수 있다. 마찬가지로, 알칸의 공급원에 대한 제한은 없다. 이것은 그 자체로 또는 알칸 및/또는 다른 불순물과의 혼합물로서 구입될 수 있다. 또한, 공급원에 관계없이 알칸과, 공급원에 관계없이 알켄은 원하는대로 혼합될 수 있다.

<114> 본 발명의 산화 반응의 상세한 메카니즘은 분명히 이해되지않지만, 산화 반응은 상기 촉진된 혼합 금속 산화물 내에 존재하는 산소 원자에 의해 또는 공급 가스내에 존재하는 분자 산소에 의해 수행된다. 공급 가스내에 분자 산소를 편입시키기위해, 이와 같은 분자 산소는 순수 산소 가스일 수 있다. 그러나, 순도가 특별히 요구되지않기때문에 일반적으로 공기와 같은 산소-함유 가스를 사용하는 것이 보다 경제적이다.

<115> 증기상 촉매 반응을 위해 실질적으로 분자 산소가 없는, 단지 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 경우, 촉매의 일부가 적절히 때때로 반응 영역으로부터 철수된 다음 산화 재생기로 보내져 재생된 다음, 재사용을 위해 반응 영역으로 되돌리는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 촉매의 재생방법은 예를들어, 재생기에서 산소, 공기 또는 일산화질소와 같은 산화 가스와 촉매를 일반적으로 300-600°C의 온도에서 접촉시키는 것을 포함하는 방법이 언급될 수 있다.

- <116> 이러한 본 발명의 제 3 견지는 프로판이 출발물질 알칸로서 사용되고 공기가 산소 공급원으로서 사용되는 경우와 관련하여 더욱 상세히 기술될 것이다. 상기 반응 시스템은 고정 베드 시스템 또는 유동 베드 시스템일 수 있다. 그러나, 상기 반응이 별열반응이기 때문에, 유동 베드 시스템이 바람직하게 사용되며 이에따라 반응 온도 조절이 용이하다. 상기 반응 시스템에 공급되는 공기의 비율은 그 결과물인 아크릴산에 대한 선택성에 중요하다며, 이는 보통 프로판의 몰당 최대 25몰, 바람직하게 0.2-18몰이며, 이에 따라 아크릴산에 대한 높은 선택성이 획득될 수 있다. 이러한 반응은 보통 주위압력하에서 수행될 수 있지만, 미세하게 증강된 압력 또는 미세하게 감소된 압력하에서 수행될 수 있다. 이소부탄과 같은 다른 알칸 또는 프로판과 프로펜과 같은 알칸과 알켄의 혼합물과 관련하여, 공급 가스의 조성물은 프로판에 대한 조건에 부합하게 선택될 수 있다.
- <117> 프로판 또는 이소부탄의 아크릴산 또는 메타크릴산으로의 산화를 위한 전형적인 반응 조건이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 이 방법은 단일 패스 모드(새로운 공급물만 반응기에 공급됨)로 또는 재순환 모드(최소 일부의 반응기 유출물이 반응기로 되돌아감)로 실행될 수 있다. 본 발명의 방법에 대한 일반적인 조건은 다음과 같다: 반응 온도는 200-700°C로 달라질 수 있으나, 보통 200-550°C, 보다 바람직하게 250-480°C, 보다 바람직하게는 300-400°C의 범위이며; 증기상 반응에서 가스 공간 속도, SV는 보통 100-10,000hr<sup>-1</sup>, 바람직하게 300-6,000hr<sup>-1</sup>, 보다 바람직하게는 300-2,000hr<sup>-1</sup> 범위내이며; 촉매와의 평균 접촉시간은 0.01-10초 또는 그 이상이나, 보통 0.1-10초, 바람직하게 2-6초 범위이며; 반응영역내 반응은 보통 0-75psig이지만, 바람직하게 50psig이하이다. 단일 패스 모드 공정에서, 산소는 공기와 같은 산소-함유 가스로부터 공급되는 것이 바람직하다. 단일 패스 모드 공정은 산소 첨가로 실시될 수 있다. 재순환 모드 공정의 실시에서, 산소 가스 그 자체는 반응 영역에서 불활성 가스 형성을 피하는데 바람직한 공급원이다.
- <118> 물론, 본 발명의 산화 반응에서, 공급 가스내 탄화수소 및 산소 농도가 적절한 수준으로 유지되어 반응 영역내 또는 특히 반응기 영역의 배출구에서 가연성 래점이 들어가는 것을 피하는 것이 중요하다. 일반적으로, 배출 산소 수준은 후-연소를 최소화하기위해 그리고, 특히 재순환 모드의 실시에서 재순환된 가스성 배출 스트림내 산소의 양을 최소화하기위해 낮은 것이 바람직하다. 또한, 낮은 온도(450°C이하)에서 반응의 실시는 후-연소가 덜 문제되어 원하는 생성물에 대하여 보다 높은 선택성을 달성할 수 있기때문에 상당히 매력적이다. 본 발명의 촉매는 상기한 바와 같은 보다 낮은 온도에서 보다 효율적으로 작동하여, 현저히 아세트산 및 일산화탄소의 형성을 감소시키며, 아크릴산에 대한 선택성을 증가시킨다. 공간 속도 및 산소 분압을 조절하기위해 희석가스로서 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 가스가 사용될 수 있다.
- <119> 프로판의 산화 반응, 특히 프로판과 프로펜의 산화 반응이 본 발명의 방법에 의해 수행되는 경우, 아크릴산에 부가적으로 일산화탄소, 이산화탄소, 아세트산 등이 부산물로서 생성될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에서, 불포화 알데히드가 때때로 반응 조건에 따라 형성될 수 있다. 예를들어, 프로판이 출발물질 혼합물내에 존재하는 경우, 아크릴레인이 형성될 수 있으며; 그리고 이소부탄이 출발물질내에 존재하는 경우, 메타크릴레인이 형성될 수 있다. 이러한 경우, 이와 같은 불포화 알데히드는 본 발명의 촉진된 혼합 금속 산화물-함유 촉매와 다시 증기상 촉매 산화시킴으로써 또는 불포화 알데히드용으로서 통상의 산화 반응 촉매와 증기상 촉매 산화반응 시킴으로써 원하는 불포화 카르복실산으로 전환될 수 있다.
- <120> 제 4 견지로, 본 발명은 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물을 본 발명에 따라 제조된 촉매의 존재하에서 암모니아화 증기상 촉매 산화 반응시켜 불포화 니트릴을 생성하는 것을 포함하는 불포화 니트릴 제조방법을 제공한다.
- <121> 이와 같은 불포화 니트릴의 제조에서, 출발물질 알칸으로서, 프로판, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 C<sub>3-8</sub>알칸을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 생성되는 니트릴의 산업적 적용의 관점으로, 3 또는 4 탄소 원자를 갖는 저급 알칸, 특히 프로판 및 이소부탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- <122> 마찬가지로, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물로서, 프로판과 프로펜, 부탄과 부텐, 이소부탄과 이소부텐, 펜탄과 펜텐, 헥산과 헥센 및 헵탄과 헵텐 같은 C<sub>3-8</sub>알칸과 C<sub>3-8</sub>알켄의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 생성되는 니트릴의 산업적 적용의 관점으로, 3 또는 4 탄소 원자를 갖는 저급 알칸과 3 또는 4 탄소원자를 갖는 저금 알켄의 혼합물, 특히 프로판과 프로펜 또는 이소부탄과 이소부텐의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 알칸과 알켄의 혼합물에서, 알켄은 최소 0.5중량%, 보다 바람직하게 최소 1.0-95중량%, 가장 바람직하게 3-90중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.
- <123> 출발물질 알칸의 순도는 특별히 제한하지않으며, 메탄 또는 에탄과 같은 저급 알칸, 불순물로서 공기 또는 이

산화탄소를 함유하는 알칸이 어떠한 특별한 문제없이 사용될 수 있다. 또한, 출발물질 알칸은 여러가지 알칸의 혼합물일 수 있다. 마찬가지로, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물의 순도는 특별히 제한하지 않으며, 에텐과 같은 저급 알켄, 메탄 또는 에탄과 같은 저급 알칸, 불순물로서 공기 또는 이산화탄소를 함유하는 알칸과 알켄의 혼합물이 어떠한 특별한 문제없이 사용될 수 있다. 또한, 알칸과 알켄의 출발물질 혼합물은 여러가지 알칸과 알켄의 혼합물일 수 있다.

<124> 알켄의 공급원에 대한 제한은 없다. 이것은 그 자체로 또는 알칸 및/또는 다른 불순물과의 혼합물로서 구입될 수 있다. 택일적으로, 알칸 산화의 부산물로서 획득될 수 있다. 마찬가지로, 알칸의 공급원에 대한 제한은 없다. 이것은 그 자체로 또는 알칸 및/또는 다른 불순물과의 혼합물로서 구입될 수 있다. 또한, 공급원에 관계없이 알칸과, 공급원에 관계없이 알켄은 원하는대로 혼합될 수 있다.

<125> 본 발명의 산화 반응의 상세한 메카니즘은 분명히 이해되지 않는다. 그러나, 산화 반응은 상기 촉진된 혼합 금속 산화물내에 존재하는 산소 원자에 의해 또는 공급 가스내에 존재하는 분자 산소에 의해 수행된다. 공급 가스내에 분자 산소가 편입되는 경우, 산소는 순수 산소 가스일 수 있다. 그러나, 순도가 특별히 요구되지 않기 때문에 일반적으로 공기와 같은 산소-함유 가스를 사용하는 것이 보다 경제적이다.

<126> 공급 가스로서, 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물, 암모니아 및 산소-함유 가스를 포함하는 가스 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 알칸 또는 알칸과 알켄 및 암모니아의 혼합물 및 산소-함유 가스를 함유하는 가스 혼합물이 택일적으로 공급될 수 있다.

<127> 가스상 촉매 반응이 공급 가스로서, 실질적으로 분자 산소가 없는 알칸 또는 알칸과 알켄의 혼합물 및 암모니아를 이용하여 행하여지는 경우, 촉매의 일부가 주기적으로 철수되고 재생용 산화 재생기로 보내져 재생된 다음, 재사용을 위해 반응 영역으로 되돌리는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 촉매의 재생방법은 예를들어, 재생기에서 산소, 공기 또는 일산화질소와 같은 산화 가스와 촉매를 일반적으로 300-600°C의 온도에서 접촉시키는 것을 포함하는 방법이 언급될 수 있다.

<128> 이러한 본 발명의 제 4 견지는 프로판이 출발물질 알칸으로서 사용되고 공기가 산소 공급원으로서 사용되는 경우와 관련하여 더욱 상세히 기술될 것이다. 상기 반응에 공급되는 공기의 비율은 그 결과물인 아크릴산에 대한 선택성에 중요하다. 즉, 아크릴로니트릴에 대한 높은 선택성은 공기가 프로판의 몰당 최대 25몰, 특히 1-15몰의 범위내로 공급되는 경우 획득된다. 상기 반응에 공급되는 암모니아의 비율은 프로판의 몰당 0.2-5몰, 특히 0.5-3몰의 범위이다. 상기 반응은 보통 주위압력하에서 수행될 수 있지만, 미세하게 증강된 압력 또는 미세하게 감소된 압력하에서 수행될 수 있다. 이소부탄과 같은 다른 알칸 또는 프로판과 프로펜과 같은 알칸과 알켄의 혼합물과 관련하여, 공급 가스의 조성물은 프로판에 대한 조건에 부합하게 선택될 수 있다.

<129> 본 발명의 다른 견지의 방법은 예를들어, 250-480°C의 온도에서 수행될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 온도는 300-400°C이다. 가스상 반응에서 가스 공간 속도, SV는 보통  $100-10,000\text{hr}^{-1}$ , 바람직하게  $300-6,000\text{hr}^{-1}$ , 보다 바람직하게는  $300-2,000\text{hr}^{-1}$  범위내이다. 공간 속도 및 산소 분압을 조절하기위해 희석가스로서 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 가스가 사용될 수 있다. 프로판의 가암모니아반응은 본 발명의 방법에 의해 수행되는, 아크릴로니트릴에 부가적으로 일산화탄소, 이산화탄소, 아세토니트릴, 시안화수소산 및 아크릴레이트이 부산물로서 형성될 수 있다.

### 비교예 1

<131> Mo-V-Te-Nb 혼합 금속 산화물(56.60g)을 물 215g에 용해된 옥살산 디하이드레이트 23.3g의 용액에 첨가하고 70-80°C에서 6시간 교반하였다. 이를 냉각, 여과 및 건조하여 검은 고형물 45.28g을 얻었다. 이 시료에 대한 X-선 회절 패턴은  $28.3^\circ$  및  $36.2^\circ$ 의  $2\theta(2\text{ 세타})$  값에서 현저한 강도를 보였으며, 이는 육방 상을 나타내는 것이다.

### 실시예 1

<133> 암모늄 헵타몰리브레이트 테트라하이드레이트(17.03g), 암모늄 메타바나테이트(3.35g) 및 텔루르산(5.09g)을 가열하면서 물 284g에 용해하였다. 그 결과물인 오렌지색 용액을 40°C로 냉각하였다. 옥살산 디하이드레이트(0.97g)를 물(99.33g)내에 용해된 니오븀 옥살레이트 용액 6.5중량%에 용해하였다. 이렇게 형성된 니오븀 용액을 상기 오렌지색 용액에 첨가한 다음 비교에 1에서 제조된 물질 100mg을 혼합 용액에 첨가하였다. 그 혼합물을 우선 회전 충발기상에서 건조한 다음, 진공(6mbar)하에서 밤새 건조하였다. 그 결과물인 전구체를 시브하여 >50 미세도로 제거한 다음, 다음과 같은 흐름 분위기에서 소성하였다: 대기에서, 전구체를

실온-275°C로, 10°C/분의 속도로 가열한 다음 275°C에서 1시간동안 유지시키고; 그 분위기를 아르곤으로 바꾸고; 아르곤 분위기에서, 전구체를 275-600°C로, 2°C/분의 속도로 가열한 다음 600°C에서 2시간동안 유지시켰다. 이 시료에 대한 X-선 회절 패턴은  $28.3^\circ$  및  $36.2^\circ$  의  $2\Theta$ (2 세타) 값에서 강도를 거의 나타내지 않았으며, 이는 사방정계 상을 나타내는 것이다.

### 발명의 효과

<134> 본 발명에 따라 촉매 전구체 용액을 사방정계 상 물질과 함께 시딩(seeding)함으로써, 사방정계 상이 선택적으로, 정량 수율로 제조될 수 있다.