



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0026933
(43) 공개일자 2020년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/199 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 51/21* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 27/199 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2020-7003140
 (22) 출원일자(국제) 2018년07월06일
 심사청구일자 2020년02월03일
 (85) 번역문제출일자 2020년02월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/025649
 (87) 국제공개번호 WO 2019/013116
 국제공개일자 2019년01월17일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2017-134426 2017년07월10일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 (72) 발명자
간노 미쓰루
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내
와타나베 다쿠로
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **촉매의 제조 방법, 불포화 카복실산의 제조 방법, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법, 및 불포화 카복실산 에스터의 제조 방법**

(57) 요약

목적 생성물을 높은 선택률로 제조할 수 있는 촉매를 제공한다. 본 발명은, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 폴리브데넘 및 인을 포함하는 촉매의 제조 방법으로서, 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함하는 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07B 61/00 (2013.01)

C07C 51/21 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

(72) 발명자

다니모토 고이치

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내

넛타 마사노리

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 폴리브데넘 및 인을 포함하는 촉매의 제조 방법으로서,

함질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함하는 촉매의 제조 방법.

청구항 2

프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 폴리브데넘 및 비스무트를 포함하는 촉매의 제조 방법으로서,

함질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함하는 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 불포화 알데하이드가 아크롤레인 또는 메타크롤레인인 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 소성할 때에, 산소 함유 가스 및 불활성 가스로부터 선택되는 적어도 1종의 가스 유통하에서 소성하는 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 압력이 10kPa(G) 이상 100kPa(G) 이하인 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 압력이 20kPa(G) 이상 80kPa(G) 이하인 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소성에 있어서의 온도의 최고값이 300℃ 이상 700℃ 이하인 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 소성에 있어서의 온도의 최고값이 350℃ 이상 400℃ 이하인 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함질소 성분이, 암모늄근(根) 및 질산근으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 촉매의 제조

방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 촉매 전구체가 헤테로폴리산 구조를 포함하는 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 헤테로폴리산 구조가 케긴형 헤테로폴리산 구조인 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 기재된 방법에 의해 촉매를 제조하고, 해당 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 14

제 2 항에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 15

제 2 항에 기재된 방법에 의해 촉매를 제조하고, 해당 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 불포화 카복실산을 에스터화하는 불포화 카복실산 에스터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매의 제조 방법, 불포화 카복실산의 제조 방법, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법, 및 불포화 카복실산 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 촉매의 제조 방법에 대해서는 수많은 검토가 이루어지고 있다. 촉매는, 일반적으로는, 해당 촉매를 구성하는 각 원소를 포함하는 수용액 또는 수성 슬러리 등의 원료액을 조제하고, 해당 원료액을 건조, 소성함으로써 제조된다.

[0003] 상기 소성으로서, 예를 들면, 특허문헌 1~3에서는 암모니아나 수증기를 포함하는 가스를, 특허문헌 4에서는 비산화성 가스를, 특허문헌 5에서는 환산화 유기 화합물을 포함하는 가스를 이용한 소성에 대하여 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 6에서는 이용하는 가스나 소성 온도를 변경한 복수의 공정으로 이루어지는 소성 방법에 대하여 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 7에서는 촉매 전구체에 대한 가스 유량에 대하여 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 소58-61833호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 소58-67643호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 소58-79545호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 소59-66349호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 소59-69148호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 2012-245432호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공개 2009-213969호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 특허문헌 1~7에 기재된 방법으로 제조되는 촉매는, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조하는 반응, 또는 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조하는 반응에 이용한 경우, 목적 생성물의 선택률이 충분하지는 않다는 문제가 있었다. 이 때문에, 목적 생성물을 보다 높은 선택률로 제조할 수 있는 촉매의 제조 방법의 개발이 요망되고 있다. 본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, 목적 생성물을 높은 선택률로 제조할 수 있는 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제는 이하의 본 발명[1]~[16]에 의해 해결된다.
- [0007] [1] 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 인을 포함하는 촉매의 제조 방법으로서, 함질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함하는 촉매의 제조 방법.
- [0008] [2] 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 비스무트를 포함하는 촉매의 제조 방법으로서, 함질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함하는 촉매의 제조 방법.
- [0009] [3] 상기 불포화 알데하이드가 아크롤레인 또는 메타크롤레인인 [1] 또는 [2]에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0010] [4] 상기 촉매 전구체를 소성할 때에, 산소 함유 가스 및 불활성 가스로부터 선택되는 적어도 1종의 가스 유통 하에서 소성하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0011] [5] 상기 압력이 10kPa(G) 이상 100kPa(G) 이하인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0012] [6] 상기 압력이 20kPa(G) 이상 80kPa(G) 이하인 [5]에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0013] [7] 상기 소성에 있어서의 온도의 최고값이 300℃ 이상 700℃ 이하인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0014] [8] 상기 소성에 있어서의 온도의 최고값이 350℃ 이상 400℃ 이하인 [7]에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0015] [9] 상기 함질소 성분이, 암모늄근(根) 및 질산근으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

- [0016] [10] 상기 촉매 전구체가 헤테로폴리산 구조를 포함하는 [1]에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0017] [11] 상기 헤테로폴리산 구조가 케긴형 헤테로폴리산 구조인 [10]에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0018] [12] [1]에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 카복실산의 제조 방법.
- [0019] [13] [1]에 기재된 방법에 의해 촉매를 제조하고, 해당 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 카복실산의 제조 방법.
- [0020] [14] [2]에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법.
- [0021] [15] [2]에 기재된 방법에 의해 촉매를 제조하고, 해당 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조하는, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법.
- [0022] [16] [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조된 불포화 카복실산을 에스터화하는 불포화 카복실산 에스터의 제조 방법.

발명의 효과

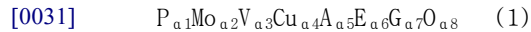
- [0023] 본 발명에 의하면, 목적 생성물을 높은 선택률로 제조할 수 있는 촉매를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] [촉매의 제조 방법]
- [0025] 본 발명에 따른 촉매의 제조 방법의 제 1 실시형태는, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 인을 포함하는 촉매의 제조 방법이다. 해당 방법은, 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함한다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 촉매의 제조 방법의 제 2 실시형태는, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 비스무트를 포함하는 촉매의 제조 방법이다. 해당 방법은, 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정을 포함한다.
- [0027] 본 발명에 따른 방법에서는, 촉매 전구체의 소성 시에 있어서의 압력에 주목하여, 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성함으로써, 목적 생성물을 높은 선택률로 제조 가능한 촉매를 얻을 수 있다. 이 이유는 이하와 같이 생각된다. 즉, 소성 중에 합질소 성분이 탈리되는 과정에서 촉매 전구체의 구조가 변화하여, 목적으로 하는 반응에 바람직한 촉매 활성점이 형성된다. 이때, 촉매 전구체가 대기압보다도 높은 압력에 노출됨으로써, 합질소 성분의 탈리가 억제된다. 그 결과, 대기압 이하의 압력하에서 소성하는 경우보다도 완만한 속도로 촉매의 구조 변화가 일어나, 촉매 표면에 보다 균질한 활성점 구조가 형성된다고 추측된다. 한편 종래 기술에 있어서는, 소성 시의 압력의 영향에 대해서는 상세한 검토는 되어 있지 않았다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법은, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 인을 포함하는 촉매(이하, 불포화 카복실산 제조용 촉매라고도 나타냄)의 제조에 이용된다. 해당 촉매를 이용하여 반응을 행하는 것에 의해, 보다 높은 선택률로 불포화 카복실산을 제조할 수 있다. 해당 불포화 알데하이드는 아크롤레인 또는 메타크롤레인인 것이, 보다 높은 선택률로 아크릴산 또는 메타크릴산을 제조할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 해당 촉매는 헤테로폴리산 구조, 특히 케긴형 헤테로폴리산 구조를 포함하는 것이, 보다 높은 선택률로 불포화 카복실산을 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

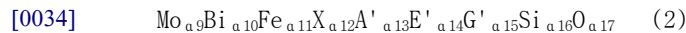
[0029] 또한, 본 발명에 따른 방법은, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시켜, 각각에 대응하는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 때에 이용되는, 적어도 몰리브데넘 및 비스무트를 포함하는 촉매(이하, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산 제조용 촉매라고도 나타냄)의 제조에 이용된다. 해당 촉매를 이용하여 반응을 행하는 것에 의해, 보다 높은 선택률로 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 수 있다. 해당 불포화 알데하이드는 아크롤레인 또는 메타크롤레인, 해당 불포화 카복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산인 것이, 선택률의 관점에서 바람직하다.

[0030] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매의 조성은 특별히 한정되지 않지만, 해당 촉매가 상기 불포화 카복실산 제조용 촉매인 경우에는, 불포화 카복실산을 보다 높은 선택률로 제조할 수 있는 관점에서, 해당 촉매는 하기 식(1)로 표시되는 조성을 갖는 것이 바람직하다.



[0032] 식(1) 중, P, Mo, V, Cu 및 O는 각각 인, 몰리브데넘, 바나듐, 구리 및 산소를 나타내는 원소 기호이다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 칼륨, 루비듐, 세슘, 탈륨, 마그네슘 및 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. G는 철, 아연, 크로뮴, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 타이타늄, 주석, 납, 나이오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타넘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a1~a8은 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a2=12일 때 a1=0.5~3, a3=0.01~3, a4=0.01~2, a5=0~3, 바람직하게는 0.01~3, a6=0.01~3, a7=0~4이며, a8은 상기 각 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매가 상기 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산 제조용 촉매인 경우에는, 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 보다 높은 선택률로 제조할 수 있는 관점에서, 해당 촉매는 하기 식(2)로 표시되는 조성을 갖는 것이 바람직하다.



[0035] 식(2) 중, Mo, Bi, Fe, Si 및 O는 각각 몰리브데넘, 비스무트, 철, 규소 및 산소를 나타내는 원소 기호이다. X는 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. A'는 크로뮴, 납, 망가니즈, 칼슘, 마그네슘, 나이오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E'는 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨, 텅스텐, 안티모니 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. G'는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a9~a17은 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a9=12일 때 a10=0.01~3, a11=0.01~5, a12=1~12, a13=0~8, a14=0~5, a15=0.001~2, a16=0~20이며, a17은 상기 각 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

[0036] 본 발명에 따른 촉매의 제조 방법은, 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성하는 공정(이하, 소성 공정이라고도 나타냄)을 포함하면 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 해당 방법은, 촉매를 구성하는 각 원소를 포함하는 원료액을 조제하는 공정(이하, 원료액 조제 공정이라고도 나타냄)과, 해당 원료액을 건조시켜 촉매 전구체를 얻는 공정(이하, 건조 공정이라고도 나타냄)과, 소성 공정을 포함하는 것이, 목적 생성물을 보다 높은 선택률로 제조할 수 있는 촉매가 얻어지는 관점에서 바람직하다. 또한, 해당 방법은, 건조 공정과 소성 공정 사이에, 필요에 따라서, 촉매 전구체를 성형하는 공정(이하, 성형 공정이라고도 나타냄)을 포함해도 된다.

[0037] (원료액 조제 공정)

[0038] 원료액 조제 공정에서는, 촉매를 구성하는 각 원소를 포함하는 원료액을 조제한다. 상기 불포화 카복실산 제조용 촉매의 제조에서는, 해당 원료액은 적어도 몰리브데넘 및 인을 포함한다. 또한, 상기 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산 제조용 촉매의 제조에서는, 해당 원료액은 적어도 몰리브데넘 및 비스무트를 포함한다. 해당 원료액이 이들 원소를 포함함으로써, 목적 생성물의 선택률이 높은 불포화 카복실산 제조용 촉매, 또는 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산 제조용 촉매를 제조할 수 있다. 촉매를 구성하는 각 원소의 종류 및 비율에 대해서는, 해당 촉매가 불포화 카복실산 제조용 촉매인 경우에는, 예를 들면 상기 식(1)로 표시되는 원소 및 원자 비율로 할 수 있다. 또한, 해당 촉매가 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산 제조용 촉매인 경우에는, 예를

들면 상기 식(2)로 표시되는 원소 및 원자 비율로 할 수 있다.

- [0039] 원료액의 조제 방법에는 특별히 제한은 없지만, 물에 각 원소의 원료를 투입하고, 30~100℃로 가열하고 교반하여, 슬러리상의 원료액을 조제하는 방법이 바람직하다. 물의 사용량은, 각 원소의 원료의 합계 100질량부에 대해서, 200~1000질량부가 바람직하다.
- [0040] 각 원소의 원료로서는 특별히 한정되지 않고, 각 원소의 산화물, 질산염, 탄산염, 암모늄염 등을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 몰리브데넘의 원료로서는, 몰리브데넘산, 삼산화 몰리브데넘, 파라몰리브데넘산 암모늄 등을 사용할 수 있고, 몰리브데넘산, 삼산화 몰리브데넘이 바람직하다. 인의 원료로서는, 정인산, 오산화 인, 인산 암모늄 등을 사용할 수 있다. 바나듐의 원료로서는, 메타바나드산 암모늄, 오산화 이바나듐 등을 사용할 수 있다. 또한, 구리의 원료로서는 질산 구리, 황산 구리, 탄산 구리 등을 사용할 수 있다. 또한, 비스무트의 원료로서는, 질산 비스무트, 산화 비스무트, 아세트산 비스무트, 수산화 비스무트 등을 사용할 수 있다. 이들 원료는 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0041] 본 발명에 따른 방법에서는, 촉매 전구체는 합질소 성분을 포함하기 때문에, 원료액은 합질소 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 합질소 성분으로서, 암모늄근, 질산근, 합질소 헤테로환 등을 들 수 있지만, 암모늄근 및 질산근으로 이루어지는 근으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이, 목적 생성물의 선택률의 관점에서 바람직하다. 여기에서, 본 발명에 있어서의 암모늄근이란, 암모늄 이온(NH_4^+)이 될 수 있는 암모니아(NH_3), 및 암모늄염 등의 암모늄 함유 화합물에 포함되는 암모늄의 총칭이다. 암모늄 함유 화합물로서는, 예를 들면 탄산 암모늄, 중탄산 암모늄, 질산 암모늄, 아세트산 암모늄, 바나드산 암모늄, 촉매 구성 원소의 암모늄염 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 질산근이란, 질산 이온(NO_3^-), 아질산 이온(NO_2^-) 등의 질소 산화물 이온의 총칭이다. 질산근으로서, 예를 들면 촉매 구성 원소의 질산염에 포함되는 질산 이온을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 한편, 상기 각 원소의 원료로서 각 원소의 암모늄염이나 질산염을 이용하는 것에 의해, 원료액에 합질소 성분이 포함되도록 해도 된다.
- [0042] 원료액의 조제 스케일에는 특별히 제한은 없지만, 주가 되는 원소의 원료의 양의 하한은 100g 이상인 것이 바람직하고, 1kg 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 상한은 10t 이하인 것이 바람직하고, 1t 이하인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 스케일로 함으로써, 양호한 원료액을 안정적으로 조제할 수 있다.
- [0043] (건조 공정)
- [0044] 건조 공정에서는, 상기 원료액 조제 공정에서 얻어진 원료액을 건조시켜 촉매 전구체를 얻는다. 원료액의 건조 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 증발 건조법, 분무 건조법, 드럼 건조법, 기류 건조법 등을 들 수 있다. 건조에 사용하는 건조기의 종류, 기종, 건조 시의 온도, 분위기 등에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 공기 분위기하 100~180℃에서 0.1~20시간 건조하는 조건 등을 들 수 있다. 건조 조건을 변경하는 것에 의해, 촉매 전구체의 유동성, 성형성 등의 물성을 제어할 수 있기 때문에, 목적에 따른 조건을 설정하는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법을 상기 불포화 카복실산 제조용 촉매의 제조에 이용하는 경우, 얻어지는 촉매 전구체는, 보다 높은 선택률로 불포화 카복실산을 제조할 수 있는 관점에서, 헤테로폴리산 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 케긴형 헤테로폴리산 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 촉매 전구체가 헤테로폴리산 구조(케긴형 헤테로폴리산 구조)를 포함하는지 여부는, 촉매 전구체를 적외 흡수 분석으로 측정하는 것에 의해 확인할 수 있다. 예를 들면 촉매 전구체가 케긴형 헤테로폴리산 구조를 포함하는 경우, 얻어지는 적외 흡수 스펙트럼은 1060, 960, 870, 780 cm^{-1} 부근에 특징적인 피크를 갖는다.
- [0046] 얻어지는 촉매 전구체에 포함되는 합질소 성분의 양은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.5~7.0질량%일 수 있다.
- [0047] (성형 공정)
- [0048] 성형 공정에서는, 상기 건조 공정에서 얻어진 촉매 전구체를 성형한다. 성형 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 건식 및 습식의 성형 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 타정 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 조립(造粒) 성형 등을 들 수 있다. 성형품의 형상에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 원주상, 링상, 구상 등의 형상을 들 수 있다. 또한, 성형 시에는, 촉매 전구체에 담체 등을 첨가하지 않고, 촉매 전구체만을 성형하는 것이 바람직하지만, 필요에 따라서, 예를 들면 그래파이트나 탭크 등의 공지의 첨가체를 가해

도 된다.

[0049] (소성 공정)

[0050] 소성 공정에서는, 얻어진 합질소 성분을 포함하는 촉매 전구체를, 대기압을 초과하는 압력에 노출시켜 소성한다. 해당 촉매 전구체가 노출되는 압력은 10kPa(G) 이상이 바람직하고, 20kPa(G) 이상이 보다 바람직하며, 30kPa(G) 이상이 더 바람직하다. 또한, 해당 압력은 100kPa(G) 이하가 바람직하고, 80kPa(G) 이하가 보다 바람직하며, 70kPa(G) 이하가 더 바람직하다. 해당 압력이 10kPa(G) 이상인 것에 의해, 합질소 성분의 탈리가 억제되어, 촉매 표면에 보다 균질한 활성점 구조가 형성된다. 또한, 해당 압력이 100kPa(G) 이하인 것에 의해, 촉매 전구체로부터의 합질소 성분의 탈리가 과도하게 저해되지 않아, 촉매의 반응 속도 저하를 억제할 수 있다. 한편, 「kPa(G)」는 게이지압을 나타내고, 대기압+게이지압이 실제의 압력이 된다.

[0051] 한편, 상기 압력이란, 소성 공정의 승온 과정으로부터 온도 일정 유지 과정에 있어서의 압력으로 한다. 또한, 해당 압력의 값은, 압력의 공간적 분포가 없는 용기 내에서 소성하는 경우는, 용기 내의 임의의 1점을 측정된 값이고, 관상 소성 용기로 가스를 유통시켜 소성하는 경우 등 압력의 공간적 분포가 있는 계에서는, 소성 가스 출구의 압력과 같이, 계 내에서 가장 낮은 부분에 있어서의 값이다. 또한, 여기에서의 계 내란, 소성 용기의 소성 가스 입구로부터 소성 가스 출구까지의 범위를 의미한다. 계 내에 있어서의 압력을 측정하는 방법에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 소성 가스 출구의 상류이고, 소성 가스 출구에 가능한 한 가까운 위치에 압력계를 설치하는 것에 의해 측정할 수 있다. 또한, 상기 압력을 높게 하는 방법에 특별히 제한은 없지만, 후술하는 바와 같이 가스 유통하에서 소성을 행하는 경우에는, 예를 들면 가스의 출구의 배관을 연장하거나, 가스의 출구에 압력 제어 밸브를 설치하여 그 밸브를 죄거나, 가스의 출구를, 물 등을 충전한 트랩조(槽)에 접속시키는 등의 방법에 의해 달성할 수 있다.

[0052] 촉매 전구체를 소성할 때의 분위기 가스의 종류에는 특별히 제한은 없지만, 공기 등의 산소 함유 가스 또는 불활성 가스가 바람직하다. 여기에서 불활성 가스란 촉매 활성을 저하시키지 않는 기체를 가리키고, 질소, 탄산가스, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 상기 가스로서는, 공기, 질소, 산소와 공기의 혼합 가스, 또는 이들의 혼합 가스가 보다 바람직하고, 공기가 더 바람직하다. 또한, 상기 가스는 수증기를 포함해도 된다. 유통시키는 가스 전체에 대해서 수증기가 0.01~5체적% 포함되는 것이 바람직하고, 특히 하한은 0.05체적% 이상, 상한은 2체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 소성 시의 분위기 가스의 공급의 방식에는 특별히 제한은 없고, 소성 용기 내를 분위기 가스로 채우고 나서 해당 용기를 밀폐하고 소성해도 되고, 분위기 가스를 소성 용기 내에 상시 공급하는 가스 유통하에서 소성해도 되지만, 가스 유통하에서 소성하는 것이, 촉매 활성의 관점에서 바람직하다.

[0053] 상기 소성에 있어서의 온도의 최고값의 하한은 300℃ 이상인 것이 바람직하고, 320℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 350℃ 이상인 것이 더 바람직하며, 370℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한 온도의 최고값의 상한은 700℃ 이하인 것이 바람직하고, 450℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 400℃ 이하인 것이 더 바람직하며, 390℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 소성 온도가 300℃ 이상인 것에 의해 합질소 성분의 탈리가 촉진되고, 또한 소성 온도가 700℃ 이하임으로써, 촉매의 열분해나 신터링에 의한 비표면적 저하를 억제할 수 있다. 여기에서, 상기 온도의 최고값이란, 촉매 전구체와 접하는 소성 용기의 내벽면의 온도 중, 최고값이 되는 부분의 온도를 나타내는 것으로 한다. 온도의 측정 방법은 특별히 제한되지 않지만, 열전대를 이용하는 방법이 바람직하다.

[0054] 얻어지는 촉매 중의 합질소 성분의 잔류량의 바람직한 범위는, 촉매의 사용 방법 등에도 따르지만, 예를 들면 촉매 단위 질량당 0.001~1mmol/g일 수 있다.

[0055] 소성 용기의 형상은 특별히 제한은 없고, 상자형이어도 관상이어도 되지만, 특히 단면적이 2~100cm²인 관상 소성 용기를 이용하는 것이 바람직하다. 해당 단면적이 2cm² 이상인 것에 의해, 공업적인 생산성이 향상된다. 또한, 해당 단면적이 100cm² 이하인 것에 의해, 온도 제어가 용이해져, 핫 스폿의 발생을 억제할 수 있다.

[0056] [불포화 카복실산의 제조 방법]

[0057] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시킨다. 즉, 본 발명에 따른 불포화 카복실산의 제조 방법은, 본 발명에 따른 방법에 의해 촉매를 제조하는 공정과, 해당 촉매의 존재하, 불포화 알데하이드를 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시키는 공정을 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매를 사용함으로써, 종래보다도 높은 선택률로 불포화 카복실산을 제조할 수 있다. 불포화 알데하이드로서는 아크롤레인 또는 메타크롤레인이 바람직하고, 메타크롤레인이 보다

바람직하다. 이하, 불포화 알데하이드로서 메타크롤레인을 이용하는 경우에 대하여 설명한다. 해당 방법에서는, 예를 들면, 메타크롤레인과 분자상 산소를 포함하는 원료 가스를 촉매에 접촉시키는 것에 의해, 메타크롤레인이 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화되어, 메타크릴산이 얻어진다.

[0058] 상기 원료 가스 중의 원료 화합물 농도에는 제한은 없고, 임의의 농도로 설정할 수 있지만, 1~20용량%가 바람직하고, 하한은 3용량% 이상, 상한은 10용량% 이하가 보다 바람직하다. 원료 가스 중의 분자상 산소 농도는, 원료 화합물 1mol에 대해서 0.5~4.0mol이 바람직하고, 특히 하한은 1.0mol 이상, 상한은 3.0mol 이하가 보다 바람직하다. 또한, 원료 가스에는, 회석을 위해서 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스를 가해도 되고, 수증기를 가해도 된다. 반응 압력은, 대기압으로부터 수백 kPa(G)까지의 범위 내에서 설정될 수 있다. 반응 온도는, 목적 생성물의 수율의 관점에서, 230~450℃가 바람직하고, 특히 하한은 250℃ 이상, 상한은 400℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0059] [불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법]

[0060] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시킨다. 즉, 본 발명에 따른 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산의 제조 방법은, 본 발명에 따른 방법에 의해 촉매를 제조하는 공정과, 해당 촉매의 존재하, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화시키는 공정을 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매를 사용함으로써, 종래보다도 높은 선택률로 불포화 알데하이드 및 불포화 카복실산을 제조할 수 있다. 해당 불포화 알데하이드는 아크롤레인 또는 메타크롤레인인 것이 바람직하고, 메타크롤레인인 것이 보다 바람직하다. 해당 불포화 카복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산인 것이 바람직하고, 메타크릴산인 것이 보다 바람직하다. 기상 접촉 산화 반응의 조건은 상기 불포화 카복실산의 제조 방법과 마찬가지로 할 수 있다.

[0061] [불포화 카복실산 에스터의 제조 방법]

[0062] 본 발명에 따른 불포화 카복실산 에스터의 제조 방법은, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 불포화 카복실산을 에스터화한다. 해당 방법에 의하면, 불포화 알데하이드의 기상 접촉 산화, 또는 프로필렌, 아이소뷰틸렌, 제1급 뷰틸 알코올, 제3급 뷰틸 알코올 및 메틸 제3급 뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기상 접촉 산화에 의해 얻어지는 불포화 카복실산을 이용하여, 불포화 카복실산 에스터를 얻을 수 있다. 불포화 카복실산과 반응시키는 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-뷰탄올, 아이소뷰탄올 등을 들 수 있다. 얻어지는 불포화 카복실산 에스터로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 뷰틸 등을 들 수 있다. 반응은 설펜산형 양이온 교환 수지 등의 산성 촉매의 존재하에서 행할 수 있다. 반응 온도는 50~200℃가 바람직하다.

[0063] 실시예

[0064] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예 중의 「부」는 질량부를 의미한다. 촉매 조성의 몰비는, 촉매를 암모니아수에 용해시킨 성분을 ICP 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 산출했다.

[0065] 메타크릴산의 제조에 있어서의 원료 가스 및 생성물의 분석은, 가스 크로마토그래피를 이용하여 행했다. 가스 크로마토그래피의 결과로부터, 메타크롤레인의 반응률 및 메타크릴산의 선택률을 하기 식으로 구했다.

[0066]
$$\text{메타크롤레인의 반응률(\%)} = (R/F) \times 100$$

[0067]
$$\text{메타크릴산의 선택률(\%)} = (P/R) \times 100$$

[0068] 식 중, F는 단위 시간에 공급한 메타크롤레인의 mol수, R은 단위 시간에 반응한 메타크롤레인의 mol수, P는 단위 시간에 생성된 메타크릴산의 mol수이다.

[0069] 한편, 메타크릴산의 선택률은 메타크롤레인의 반응률에 따라 변화한다. 그 때문에, 각 촉매를 이용한 기상 접촉 산화 반응에 있어서의 메타크릴산의 선택률은, 메타크롤레인의 반응률을 동일한 값으로 일치시켜 비교하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서는, 반응 가스 유량 일정 하에, 반응에 이용하는 촉매의 양을 적절히 조정하는 것에 의해 접촉 시간을 변경하여, 메타크롤레인의 반응률을 40% 정도로 일치시킨 결과를 나타낸다.

- [0070] [실시예 1]
- [0071] (1) 원료액 조제 공정
- [0072] 순수 400부에 삼산화 몰리브데넘 100부, 메타바나드산 암모늄 4.06부, 85질량% 인산 6.67부, 삼산화 이안티모니 0.84부 및 질산 구리 2.80부를 가했다. 이것을 교반하면서 슬러리로 하고, 얻어진 슬러리를 90℃에서 3시간 가열했다. 이것을 90℃로 유지한 상태로, 탄산 세슘 11.3부를 순수 40.3부에 용해시킨 용액을 첨가하고, 30분 유지했다. 이어서, 탄산 암모늄 8.34부를 순수 37.5부에 용해시킨 용액을 첨가했다. 이어서, 90℃인 그대로 30분 유지함으로써 원료액을 얻었다.
- [0073] (2) 건조 공정
- [0074] 얻어진 원료액을 101℃에서 가열하고, 교반하면서 증발, 건조했다. 그 후, 얻어진 고형물을 90℃에서 16시간 건조시켜, 촉매 전구체를 얻었다. 얻어진 촉매 전구체는 케긴형 헤테로폴리산 구조를 포함하고 있었다. 또한, 해당 촉매 전구체의 산소를 제외한 조성은 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.6}\text{P}_{1.0}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Cs}_{1.2}(\text{NH}_4)_{3.0}$ 이었다.
- [0075] (3) 성형 공정
- [0076] 얻어진 촉매 전구체를 타정 성형기에 의해, 외경 5mm, 내경 2mm, 길이 5mm의 링상으로 성형했다.
- [0077] (4) 소성 공정
- [0078] 얻어진 촉매 전구체의 성형품을 내경 27.5mm, 길이 6m의 스테인리스 파이프에 충전하고, 공간 속도 370h^{-1} 의 공기 유통하, 380℃에서 촉매 전구체를 소성하여, 촉매를 얻었다. 이때, 소성 가스 출구를, 물을 충전한 배기 가스 성분 트랩조에 접속시키고, 본 소성 공정에 있어서의 압력을 64kPa(G)로 했다. 또한 소성 중의 380℃에서의 유지 시간을 16시간으로 했다. 소성에 있어서, 온도의 최고값은 380℃였다. 얻어진 촉매로부터는, 촉매 단위 질량당 0.001~1.0mmol/g의 함질소 성분이 검출되었다.
- [0079] 얻어진 촉매를 반응관에 충전하고, 반응 가스를 도입하고, 하기 반응 조건에서 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산의 제조를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0080] (반응 조건)
- [0081] 반응 가스: 메타크롤레인 4용량%, 산소 10용량%, 수증기 15용량% 및 질소 71용량%의 혼합 가스
- [0082] 반응 온도: 310℃
- [0083] 반응 압력: 101kPa(G)
- [0084] 접촉 시간: 1.8초
- [0085] [비교예 1]
- [0086] 상기 소성 가스 출구에 접속된 상기 배기 가스 성분 트랩조의 물의 양을 실시예 1보다도 적게 하는 것에 의해, 소성 공정에 있어서의 압력을 0kPa(G)로 하고, 380℃에서 12시간 촉매 전구체를 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.5초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0087] [비교예 2]
- [0088] 상기 소성 가스 출구에 접속된 상기 배기 가스 성분 트랩조의 물의 양을 실시예 1보다도 적게 하는 것에 의해, 소성 공정에 있어서의 압력을 0kPa(G)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.2초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0089] [실시예 2]
- [0090] 상기 소성 가스 출구에 압력 제어 밸브를 설치하고, 소성 공정에 있어서의 압력을 64kPa(G)로 하고, 382℃에서 16시간 촉매 전구체를 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.7초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0091] [실시예 3]

[0092] 상기 소성 가스 출구에 접속된 상기 배기 가스 성분 트랩조의 물의 양을 실시예 1보다도 적게 하는 것에 의해, 소성 공정에 있어서의 압력을 54kPa(G)로 하고, 382℃에서 14시간 촉매 전구체를 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.7초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0093] [실시예 4]

[0094] 압력 제어 밸브에 의해 소성 공정에 있어서의 압력을 10kPa(G)로 하고, 380℃에서 16시간 촉매 전구체를 소성한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.4초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0095] [실시예 5]

[0096] 압력 제어 밸브에 의해 소성 공정에 있어서의 압력을 30kPa(G)로 한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 촉매를 제조했다. 또한, 얻어진 촉매를 이용하여, 접촉 시간을 1.5초로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 반응을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예 및 비교예	촉매 전구체 성형품을 노출시키는 조건			메타크롤레인 전환율 [%]	메타크릴산 선택률 [%]
	압력 [kPa(G)]	온도 및 유지 시간	최고 온도 [°C]		
실시예 1	64	380℃에서 16시간	380	40.3	92.1
비교예 1	0	380℃에서 12시간	380	39.1	89.6
비교예 2	0	380℃에서 16시간	380	41.1	89.3
실시예 2	64	382℃에서 16시간	382	40.5	91.9
실시예 3	54	382℃에서 14시간	382	41.9	93.0
실시예 4	10	380℃에서 16시간	380	41.0	89.9
실시예 5	30	380℃에서 16시간	380	40.5	91.5

[0097]

[0098] 표 1에 나타나는 바와 같이, 본 발명에 따른 방법에 의해 촉매를 제조한 실시예 1 내지 5에서는, 비교예 1 및 2와 비교해서 높은 선택률로 메타크릴산을 제조할 수 있었다.