(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월28일
(11) 등록번호 10-1052455
(24) 등록일자 2011년07월22일

(51) Int. Cl.
B01J 38/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0018328
(22) 출원일자 2001년04월06일
심사청구일자 2004년07월06일
(65) 공개번호 10-2001-0098470
(43) 공개일자 2001년11월08일
(30) 우선권주장
2000-104487 2000년04월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019840001003 B1*
EP1142638 A1
KR1019960003796 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
후쿠모토나오히로
일본효고켄히메지시아보시쿠하마다931-11
키무라나오마사
일본오카야마켄오카야마시이즈미다373-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 이시근

(54) 헤테로폴리산 촉매의 재생 방법 및 메트아크릴산의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 몰리브도인산 및/또는 몰리브도바나도인산으로 형성된 헤테로폴리산, 또는 그것의 염을 포함하는 헤테로폴리산 촉매로부터 기원하는, 감소된 활성의 열화된 촉매를 고효율로 프레쉬 촉매와 거의 동일한 활성 수준을 나타내는 헤테로폴리산 촉매로 재생하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 니트레이트 음이온의 총 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하의 비로 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 존재하는 조건 하에서, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물과 혼합하고, 혼합물을 건조시키고, 이를 하소하는 것으로 이루어진다.

(72) 발명자

카스가히로토

일본효고켄히메지시아오야마미나미3-2-1-305

시라이시에이이치

일본효고켄히메지시히로하타구하야세쵸3-78-9

특허청구의 범위

청구항 1

몰리브도인산 및/또는 몰리브도바나도인산으로 형성된 헤테로폴리산, 또는 그것의 염을 포함하는 헤테로폴리산 촉매로부터 기원하는, 감소된 활성의 열화된 촉매를 재생하는 방법으로서, 니트레이트 음이온의 총량의 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하의 비로 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 존재하는 조건 하에서, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물과 혼합하고, 생성된 혼합물을 건조시키고, 이를 하소하는 것으로 이루어진 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 니트레이트 음이온 총 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하이고, 몰리브덴 원자 12 몰 당 암모늄 이온의 총량이 15 몰 이하인 비로 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 존재하는 조건 하에서, 열화된 촉매 및 질소 함유 복소환식 화합물을 혼합하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 열화된 촉매 및 질소 함유 복소환식 화합물을 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)과 또한 혼합하는, 촉매를 재생하는 방법으로서, 상기 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 구리, 은, 비소, 안티몬, 비스무스, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 텅스텐, 지르코늄, 니오븀, 티타늄, 아연, 주석, 셀레늄, 텔루르, 게르마늄, 팔라듐, 로듐, 희토류 원소 및 규소의 니트레이트, 카르보네이트, 술페이트, 클로라이드, 히드록시드 및 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 질소 함유 복소환식 화합물이 피리딘, 피페리딘, 피페라진, 피리미딘 및 이소퀴놀린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 헤테로폴리산 촉매의 재생 방법 및 메트아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 예컨대, 촉매 증기상 산화 반응을 위한 장기 사용으로 인하여 그 활성이 열화된 헤테로폴리산 촉매의 재생 방법; 및 재생된 헤테로폴리산 촉매의 존재 하에 메트아크롤레인, 이소부틸 알데히드 및/또는 이소부티르산의 증기상 산화 또는 증기상 산화성 수소제거반응을 통한 메트아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] [선행 기술]

[0003] 이제까지, 주 성분이 몰리브도인산 (인-몰리브덴) 또는 몰리브도바나도인산 (인-몰리브덴-바나듐) 으로 이루어진 헤테로폴리산, 또는 그것의 염인 헤테로폴리산 촉매가 메트아크롤레인, 이소부틸 알데히드 또는 이소부티르산 등의 증기상 산화를 통한 메트아크릴산의 제조를 위해 사용되어 왔다.

[0004] 공업적 규모에 있어서, 장기간에 걸쳐 연속적으로 증기상 산화 반응이 수행되고, 그 동안, 반응에 사용되는 촉

매가 심한 열 부하를 받게 되는 것이 일반적이다. 이것은 촉매에 원치 않는 물리적 및 화학적 변화를 초래하고, 결과적으로 촉매 과정을 열화시켜, 점진적으로 반응을 계속하는 것을 어렵게 한다. 따라서, 예정된 시간 후에 열화된 촉매를 반응관 밖으로 빼내야 하고, 새로 제조된 촉매를 다시 채워줘야 한다. 이러한 경우 촉매의 비용은 심한 경제적 부담감이 된다. 이러한 상황은 헤테로폴리산 촉매를 사용하는, 메트아크롤레인, 이소부틸알데히드 또는 이소부티르산 등의 증기상 산화를 통한 메트아크릴산의 제조시 동일하다.

[0005] 따라서, 활성이 감소되는 촉매를 재생하는 것은 경제적 관점에서 일반적으로 중요하며, 열화된 헤테로폴리산 촉매의 재생을 위한 다양한 제안이 이루어져 왔다. 예컨대, 특허 공보 평 4(1992)-50062B1-JP 는 질소 함유 복소환식 화합물, 예컨대 피리딘의 처리에 의한 열화된 촉매의 재생 방법을 기재하고 있다. 또한, 특허 공보 평 7(1995)-20552B1-JP (USP 번호 제 4,814,305 호) 는 수성 암모니아, 아민 등을 함유하는 수용액으로 처리한 후, 건조 및 하소에 의해, 인, 몰리브덴 및 알칼리 금속을 함유하는 열화된 촉매의 재생 방법을 설명하고 있다.

[0006] 그러나, 헤테로폴리산 촉매의 열화의 이유는 아직 명확하지 않다. 상기 참조의 공보는 또한 열화의 원인에 관한 구체적인 개시를 포함하지 않는다. 따라서, 평 4-50062B1-JP 의 발명은 재생 촉매의 하기 세 가지 측정을 수행함으로써 재생 처리의 완성을 판단하고 있다: (1) X-선 회절 측정- 열화된 촉매에 있어서, 열화 전의 동일한 촉매 (프레쉬 촉매) 에서는 발견되지 않는, 삼산화몰리브덴으로 인한 회절선이 발견된다. 재생 처리의 결과로서 이러한 회절선이 사라지고, 프레쉬 촉매와 동일한 X-선 회절 챠트가 얻어질 때, 재생이 완성된 것으로 판단한다; (2) BET 비표면적 측정 - 열화된 촉매는 프레쉬 촉매에 비해 약 60 % 로 감소된 비표면적을 갖는다. 재생 처리의 결과로 프레쉬 촉매와 거의 동일한 수준으로 회수될 때, 처리가 완성된 것로 판단한다; 및 (3) 활성 수준 측정 - 열화된 촉매가 재생 처리의 결과, 반응에서 프레시 촉매와 동등한 성능을 보일 때, 처리가 완성된 것으로 여긴다. 평 7-20552B1-JP (USP 번호 제 4,814,305 호) 의 발명은 또한 상기와 유사한 측정에 기재한 재생의 완성을 확증한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0007] 상기와 같이, 촉매 비용의 감소는 제품 비용의 절감에 크게 기여하고, 지금까지 공지된 방법을 실질적으로 향상시킬 수 있는 신규 재생 방법의 개발이 요구되고 있다. 이에, 헤테로폴리산 촉매에 있어서, 또한 프레쉬 촉매와 거의 동등한 활성을 나타내고, 또한 장기간 활성을 유지할 수 있는, 열화된 촉매를 고효율로 재생하는 방법이 바람직하다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적의 하나는 열화된 헤테로폴리산 촉매를 프레쉬 촉매와 동일한 조성을 갖는 것으로 재생하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 열화된 헤테로폴리산 촉매를 출발 프레쉬 촉매와 상이한 조성을 갖는 것으로 재생하는 방법, 즉 출발 물질로서 열화된 헤테로폴리산 촉매를 사용하여 신규 헤테로폴리산 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또다른 목적은 상기 방법 중 어느 하나에 의해 재생된 촉매를 사용하여, 메트아크롤레인, 이소부틸알데히드 및/또는 이소부티르산의 촉매 증기상 산화를 통한 메트아크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0011] 본 출원인들은 헤테로폴리산 촉매의 장기간 사용 후 열화 원인을 알아내었다: (1) 그것을 구성하는 성분 중, 특히 헤테로폴리산-구성 성분, 예컨대 인, 몰리브덴 및 바나듐이 산란되고 소실되어, 결과적으로 프레쉬 촉매의 것으로부터 조성이 뚜렷하게 변화하고; (2)비표면적이 감소하고; (3) 헤테로폴리산 구조의 일부가 붕괴된다.

따라서, 본 출원인들은 산란되고 소실된 헤테로폴리산-구성 원소의 열화된 촉매 내로의 보충에 관해 연구하여, 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 특정비로 존재하는 조건 하에서, 질소 함유 복소환식 화합물의 존재 하에, 열화된 촉매를 처리함으로써 사라진 헤테로폴리산 구성 원소가 효과적으로 보충될 수 있고; 이렇게 수득한 재생된 헤테로폴리산 촉매는 프레쉬 촉매와 거의 동일한 비표면적을 갖고; 재생된 헤테로폴리산 촉매의 X-선 회절 챠트는 프레쉬 촉매와 거의 동일하며, 이는 붕괴된 헤테폴리산 구조의 회복을 나타내며; 비록 그 조성은 영향을 받지 않고 유지되지만, 과도한 열 부하 하에 헤테로폴리산 구조의 부분 붕괴로 인하여 열화된 촉매는, 또한 촉매 성능을 나타내고, 유사 처리에 의해 재생된 구조를 가질 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성된다.

[0012] 이에, 본 발명에 있어서, 몰리브도인산 및/또는 몰리브도바나도인산으로 이루어진 헤테로폴리산, 또는 그것의

염(들)을 포함하는 헤테로폴리산 촉매로 인하여 활성이 감소된 열화된 촉매의 재생 방법으로서, 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 니트레이트 음이온의 총량의 몰 당 존재하는 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하인 비로 존재하는 조건 하에, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물과 혼합하고, 혼합물을 건조시키고, 이를 하소하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

[0013] 본 발명에 있어서, 또한, 메트아크롤레인, 이소부틸 알데히드 및/또는 이소부티르산의 촉매 증기상 산화를 통한 메트아크릴산의 제조 방법이 제공되고, 이 방법은 상기 기재된 방법에 의해 재생되는 촉매의 사용을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 재생 방법은 여러가지 이유로 그 활성이 열화된 헤테로폴리산 촉매의 재생에 유용하다. 특히, 그 방법은 장기간에 걸친 사용에 의해 그 활성이 열화된 헤테로폴리산 촉매의 재생에 편리하게 사용된다.

[0015] [발명의 구현예]

[0016] 본 발명의 재생 방법은 이들이 유기 화합물의 증기상 산화 반응에 유용한 헤테로폴리산 촉매로부터 기원하는 한, 어떠한 열화된 촉매에도 적용가능하다. 한편, 그 방법은 바람직하게는 포화 알데히드 (특히, 메트아크롤레인, 이소부틸 알데히드 및/또는 이소부티르산) 의 증기상 산화에 사용되는 헤테로폴리산 촉매로부터 기원하는 열화된 촉매를 상응하는 불포화 카르복실산 (특히, 메트아크릴산) 을 제조하기 위해 재생하는데 적용가능하다.

[0017] 본 발명에 언급되는 헤테로폴리산 촉매는 주 구성 원소가 인-몰리브덴, 또는 인-몰리브덴-바나듐인 헤테로폴리산, 또는 이러한 산의 염을 포함한다. 특히, 본 발명의 재생 방법이 가장 편리하게 적용될 수 있는 헤테로폴리산 촉매는 하기 화학식 1 로 표시된다:

화학식 1

[0018] $P_aMo_bV_cX_dY_eO_f$

[0019] [식 중, Mo, V, P 및 O 는 각각 몰리브덴, 바나듐, 인 및 산소이고; X 는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타내고; Y 는 알칼리 토금속, 구리, 은, 비소, 안티몬, 비스무스, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 텅스텐, 지르코늄, 니오븀, 티타늄, 아연, 주석, 셀레늄, 텔루르, 게르마늄, 팔라듐, 로듐, 희토류 원소 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고; 첨자 a, b, c, d, e 및 f 는 각각의 원소의 원자비를 나타내고, b 가 12 인 경우, a, c, d 및 e 각각은 0 (제로) 이 아닌 3 이하의 값이고, f 는 산소 이외의 원소의 원자가 및 원자비에 의해 측정된 값이다].

[0020] 이러한 헤테로폴리산 촉매는 당분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0021] 본 발명의 특성은 니트레이트 음이온의 총량의 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하 (즉, 암모늄 이온의 총량/니트레이트 음이온의 총량의 몰 비 ≤1.7), 바람직하게는 0.01 내지 1.7 몰, 특히 0.1 내지 1.6 몰인 비로 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 존재하는 조건 하에서, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물과 혼합하는 것이다. 특징적인 단계를 포함하는 처리에 의해, 예컨대 과도한 열 부하로 인해 부분적으로 붕괴된 헤테로폴리산 구조가 재생되고, 그 결과 열화된 촉매가 그 촉매 성능을 회복한다 (참조. 뒤에 나오는 실시예 9).
니트레이트 음이온의 총량의 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰을 초과하는 경우, 만족스러운 재생 효과가 달성될 수 없다.

[0022] 본 발명의 재생 방법에 있어서, 몰리브덴 원자 12 몰 당 암모늄 이온의 총량이 15 몰을 초과하지 않아야 하고, 더욱 편리하게는 0.1 - 15 몰의 범위, 특히 2 - 14 몰의 범위 내에 존재해야 한다. 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에서, 열화된 촉매 및 질소 함유 복소환식 화합물은 니트레이트 음이온의 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하이고 (바람직하게는 0.01 - 1.7 몰, 특히 0.1 - 1.6 몰), 몰리브덴 원자 12 몰 당 암모늄 이온의 총량이 15 몰 이하인 (구체적으로, 0.1 - 15 몰, 특히 2 - 14 몰) 비의 혼합물로 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온이 존재하는 조건 하에서 혼합된다.

[0023] 본 발명의 재생 방법에 있어서, 또한, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물, 원 (original) 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)과 혼합하는 경우, 동시 혼합하는 것이 바람직하다. 원 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들의 사용은 그것의 구성 원소가 산란되고 소실된 열화된 촉매가, 원 헤테로폴리산 촉매와 동일한 조성을 갖는 헤테로폴리산 촉매로 재생되는 것을 가능하게 한다. 반면, 원 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및 원 촉매를 구성

하는 것 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)의 사용; 또는 후자의 단독 사용은, 열화된 촉매가 원 헤테로폴리산 촉매와 상이한 조성을 갖는 촉매로 재생되는 것을 가능하게 한다. 재생 방법의 후자의 구현예에서, 열화된 헤테로폴리산 촉매와 상이한 조성을 갖는 헤테로폴리산 촉매가 새로이 제조된다.

[0024] 니트레이트 음이온의 총량의 몰 당 암모늄 이온의 총량이 1.7 몰 이하인 비의 혼합물로 니트레이트 음이온 및 암모늄 이온이 존재하도록 하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 여러가지 방법에 의해 달성될 수 있다. 예컨대, 니트레이트 음이온의 공급원으로서, 질산, 질산암모늄이 첨가될 수 있으며, 다른 원소(들)이 보충되는 경우, 상기 추가적인 원소(들)의 니트레이트가 새로이 첨가될 수 있다. 또한, 암모늄 이온 공급원으로서, 질산암모늄, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 아세트산암모늄 등이 사용되거나, 특정 원소를 보충하기 위해 그 원소의 암모늄염이 새로이 첨가될 수 있다.

[0025] 하기, 열화된 촉매 및 질소 함유 복소환식 화합물을 동시에 원 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 원 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소 이외의 구성 원소(들)를 포함하는 화합물(들)과 혼합하는 예를 언급하면서, 본 발명의 재생 방법이 설명된다.

[0026] 본 발명의 재생 방법의 구현예의 하나 (이하 "재생 방법 A" 로 기재됨) 는 열화된 헤테로폴리산 촉매가 원 헤테로폴리산 촉매와 동일한 조성을 갖는 것으로 재생되는 것에 있어서, 원 헤테로폴리산 촉매와 동일한 구성 원소를 포함하는 화합물을 사용한다. 한편, 본 발명의 재생 방법의 다른 구현예 (이하 "재생 방법 B" 로 기재됨) 는 열화된 헤테로폴리산 촉매가 상기 언급한 원 헤테로폴리산 촉매와 상이한 조성을 갖는 헤테로폴리산 촉매로 재생되는 것에 있어서, 원 헤테로폴리산 촉매와 동일한 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 원 헤테로폴리산 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)을 사용하거나, 후자 화합물을 단독으로 사용한다.

[0027] 재생 방법 A

[0028] 프레쉬 촉매 및 열화 후 동일 촉매 모두를 X-선 형광 회절분석계로 조성 분석하여, 산란 제거되고 소실되어 열화를 일으킨 구성 원소 (예. 인 및 몰리브덴, 또는 인, 몰리브덴 및 바나듐) 의 양을 계산한다. 그 후, 열화된 촉매를 그 소실을 보충하기 위해 필요한 양, 즉 프레쉬 촉매와 동일한 조성 (동일한 구성 원소 및 그 구성비) 을 수득하기 위해 필요한 양의 소실된 구성 요소를 포함하는 화합물, 및 또한, 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온의 존재 하에 질소 함유 복소환식 화합물로 처리한다.

[0029] 질소 함유 복소환식 화합물의 전형적인 예로서, 피리딘, 피페리딘, 피페라진, 피리미딘, 이소퀴놀린 및 이러한 화합물들의 유도체 (알킬 치환된 유도체) 를 들 수 있다. 상기 화합물들은 바람직하게는 그것의 무기염, 예컨대 니트레이트, 술페이트, 클로라이드 등의 형태로 사용된다 (참조. 평 4(1992)-50062B1-JP). 이러한 질소 함유 복소환식 화합물의 사용율은 열화된 촉매의 1 - 50 중량 % 의 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다.

[0030] 소실된 구성 원소를 포함하는 화합물로서, 예컨대 염 또는 산화물의 형태로, 인 및 몰리브덴 함유, 또는 인, 몰리브덴 및 바나듐 함유 헤테로폴리산의 제조를 위해 통상 사용되는 원료 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 인 함유 원료 물질로서, 인산, 인산암모늄 등; 몰리브덴 함유 원료 물질로서, 몰리브덴산암모늄, 삼산화몰리브덴, 몰리브덴산 등; 그리고, 바나듐 함유 화합물로서, 암모늄 메타바나데이트 등이 사용될 수 있다. 소실된 구성 원소를 포함하는 화합물의 사용율은 소실된 구성 원소의 양에 따라 적절히 결정되어, 소실된 원소를 보충하고, 프레쉬 촉매와 동일한 조성을 갖는 재생된 촉매를 제공한다.

[0031] 상기 기재된 질소 함유 복소환식 화합물 및 소실된 구성 원소를 포함하는 화합물로 열화된 촉매를 처리하는 것은 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온의 존재 하에 열화된 촉매, 질소 함유 복소환식 화합물 및 소실된 구성 원소를 포함하는 화합물의 혼합물을 제조하고, 혼합물을 건조시키고, 이를 하소하는 것으로 이루어진다. 더욱 구체적으로, 처리는, 예컨대 열화된 촉매를 물에 분산시키고, 거기에 질소 함유 복소환식 화합물 및 소실된 구성 원소를 포함하는 화합물을 첨가하고, 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온의 양을 조정한 후, 교반 하에 혼합물을 농축시키고, 농축물을 100 - 300 ℃ 의 온도에서 건조시키고, 통상 선택적으로 건조 생성물을 성형하고, 200 - 600 ℃ 의 온도에서 하소하는 것으로 이루어진다. 이러한 경우, 평 4-50062B1-JP 에 기재된 방법에 따라, 불활성 기체, 예컨대 질소에서 200 - 600 ℃, 또한 공기 중에서 100 - 400 ℃ 에서 하소 후 건조를 수행할 수 있다.

[0032] 상기 재생 방법 A 에 있어서, 열화된 촉매는 프레쉬 촉매와 동일한 조성을 가진 촉매로 재생될 수 있다. 이 재생된 촉매는 이후 작업예에 나와 있는 바와 같이 프레쉬 촉매와 거의 동일한 비표면적을 갖고, X-선 회절 챠트에서 삼산화몰리브덴으로 인한 회절선의 부재에 의해 입증되는 바와 같이, 거의 동일한 물리적 성질을 나타낸

다.

[0033] 또한, 재생 방법 A 에 있어서, 재생된 촉매를 상기 프레쉬 촉매와 동일한 조성을 갖는 것으로 재생하는 것에 더하여, 프레쉬 촉매와 동일한 구성 원소이나 상이한 비 (원자비) 로 형성된 촉매로 재생하는 것도 가능하다. 재생 방법 A 는 또한 이러한 구현예를 포함한다.

[0034] 재생 방법 B

[0035] 재생 방법 B 에서, 질소 함유 복소환식 화합물, 원 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들); 또는 질소 함유 복소환식 화합물 및 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)로 처리된다. 이 방법에 있어서, 열화된 촉매는 원 촉매와 상이한 조성 (구성 원소) 의 촉매로 재생된다.

[0036] 원 촉매의 구성 원소와 상이한 원소를 포함하는 화합물로서, 통상 헤테로폴리산 염을 구성하는 금속 원소를 포함하는 것, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 구리, 은, 비소, 안티몬, 비스무스, 철, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 텅스텐, 지르코늄, 니오븀, 티타늄, 아연, 주석, 셀레늄, 텔루르, 게르마늄, 팔라듐, 로듐, 희토류 원소, 규소 등과 같은 금속 원소를 포함하는 것을 들 수 있다. 상기 화합물들은 니트레이트, 카르보네이트, 술페이트, 클로라이드, 히드록시드, 옥시드 등의 형태로 사용될 수 있다.

[0037] 재생 방법 B 는 상기 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)이 사용되는 점을 제외하고는, 재생 방법 A 와 유사한 방식으로 실행될 수 있다. 즉, 열화된 촉매, 질소 함유 복소환식 화합물, 원 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)의 혼합물; 또는 열화된 촉매, 질소 함유 복소환식 화합물 및 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)의 혼합물을 암모늄 이온 및 니트레이트 음이온의 존재 하에 제조한 후, 상기 혼합물을 건조 및 하소한다. 원 촉매의 구성 원소를 포함하는 화합물들 및/또는 원 촉매의 구성 원소 이외의 원소(들)를 포함하는 화합물(들)의 사용율은 재생된 촉매의 원하는 조성에 따라 적절히 결정될 수 있다.

[0038] 본 발명의 재생 방법을 통해 수득가능한 재생된 촉매는 원 촉매와 유사한 촉매 성능을 나타내고, 유기 화합물의 증기상 산화 반응, 특히 메트아크롤레인, 이소부틸 알데히드 및/또는 이소부티르산의 증기상 산화에 의한 메트아크릴산 형성 반응에, 프레쉬 촉매와 혼합된 것으로서 또는 그 자체로 편리하게 사용된다.

[0039] [발명의 효과]

[0040] 본 발명의 재생 방법에 있어서, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물 단독으로 처리하는 것을 포함하는 통상의 재생 방법 또는 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물의 부재 하에 감소된 구성 원소로 보충하는 것을 포함하는 방법에 의해 수득되는 재생된 촉매와 비교하여, 현저하게 큰 촉매 활성, 필요한 경우, 프레쉬 촉매와 거의 동등한 물리적 성질을 나타내는 재생된 촉매가 수득된다.

[0041] [실시예]

[0042] 이하, 작업예를 언급하면서, 본 발명을 더 구체적으로 설명하며, 전환도, 선택도 및 단일 통과 수율은 하기 정의와 같다.

[0043]
$$\text{전환도 (몰\%)} = \frac{\text{반응한 메트아크롤레인의 몰 수}}{\text{공급한 메트아크롤레인의 몰 수}} \times 100$$

[0044]
$$\text{선택도 (몰\%)} = \frac{\text{형성된 메트아크릴산의 몰 수}}{\text{반응한 메트아크롤레인의 몰 수}} \times 100$$

[0045]
$$\text{단일 통과 수율 (몰\%)} = \frac{\text{형성된 메트아크릴산의 몰 수}}{\text{공급한 메트아크롤레인의 몰 수}} \times 100$$

[0046] 실시예 1

[0047] (촉매 제조)

[0048] 60 ℃ 물 2,800 ㎖ 에, 암모늄 파라몰리브데이트 1,236 g 및 암모늄 메타바나데이트 68.2 g 을 용해시키고 교반

한 후, 피리딘 280 g 및 인산 (85 %) 87.4 g, 및 물 1,000 ㎖ 에 용해시킨 질산 (65 %) 770 g, 질산세슘 136.4 g 및 질산구리 14.1 g 의 용액을 이 순서로 더 첨가한다. 이 수성 혼합물을 가열 및 교반 하에 농축시키고, 생성된 점토류 물질을 각각 직경 5 ㎜ 및 높이 6 ㎜ 의 컬럼 내로 주조하고, 120 ℃ 에서 15 시간 동안 건조시키고, 기체상 질소류 430 ℃ 에서 4 시간 동안 하소한 후, 공기류 400 ℃ 에서 2 시간 동안 하소하였다. 수득한 촉매의 조성을 X-선 형광 분석하여, 산소를 제외한 금속 원소의 원자비로, P:Mo:V:Cu:Cs = 1.3:12:1:0.1:1.2 인 것을 발견하였다. (캐소드 Cu-Kα당) X-선 회절 측정시, 촉매가 주로 몰리브도바나도인산 및 그 부분 금속염으로 이루어진 것을 발견하였다. 촉매의 BET 비표면적 및 그 회절 챠트 내에 삼산화몰리브덴 (MoO_3) 으로 인한 X-선 회절선의 존재 또는 부재가 표 1 에 나와 있다.

[0049] (열화)

[0050] 상기 수득한 촉매 750 ㎖ 에 5,000 시간 동안 연속적으로 하기 열화-가속화 시험을 수행하였다. X-선 형광을 사용하여 생성 열화된 촉매의 조성을 분석하는 경우, 산소를 제외한 금속 원소의 원자비가 P:Mo:V:Cu:Cs = 1.10:9.8:0.98:0.1:1.2 이고, 이는 프레쉬 촉매의 조성과 현저하게 다른 것을 발견하였다. X-선 회절분석에 있어서, 프레쉬 촉매의 회절 챠트에는 전혀 나와 있지 않은, 2Θ= 27.3, 12.7, 23.3 및 25.6° 의 근방에 나타난 삼산화몰리브덴으로 인한 강한 회절선을 나타내고, 이는 헤테로폴리산 구조가 부분 붕괴된 것을 나타낸다. 열화된 촉매의 BET 비표면적 및 삼산화몰리브덴으로 인한 X-선 회절선의 존재가 표 1 에 나와 있다.

[0051] <열화-가속화 시험>

[0052] 상기 촉매 750 ㎖ 를 내경 25 ㎜ 인 스테인리스 강 반응관에 충진하였다. 관을 380 ℃ 의 용융염 배쓰에 함침시키고, 이를 통해, 부피비로 메트아크롤레인:산소:질소:물 = 2:6:32:10 인 조성물의 출발 기체상 혼합물을 5,000 시간 동안 연속적으로 2,000 h^{-1} (STP) 의 공간 속도로 통과시켰다.

[0053] (재생 처리)

[0054] 열화된 촉매 100 g 을 물 200 ㎖ 에 분산시키고, 70 ℃ 에서 교반하였다. X-선 형광 분석에 의해 결정된, 프레쉬 촉매 및 열화된 촉매 간의 성분의 양의 차이로서, 암모늄 파라몰리브데이트 22.2 g, 인산 (85 %) 1.3 g 및 암모늄 메타바나데이트 0.13 g 을 분산액에 첨가한 후, 질산암모늄 40 g, 피리딘 15 g 및 질산 (65 %) 15 g 를 첨가하였다. 수성 혼합물을 교반 하에 농축시켰다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 12 몰 당 10.67 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.93 이었다. 이에 수득한 점토류 물질을 200 ℃ 에서 건조시키고, 각각 내경 5 ㎜ 및 높이 6 ㎜ 인 컬럼 내로 주조하여, 200 ℃ 에서 건조시키고, 기체상 질소류 430 ℃ 에서 3 시간 동안 하소한 후, 공기류 400 ℃ 에서 2 시간 동안 하소하였다. 그 결과, 재생된 촉매를 수득하였다. 촉매조성의 X-선 형광 분석으로 산소를 제외한 금속 원소의 원자비가 P:Mo:V:Cu:Cs = 1.3:12:1:0.1:1.2 인 것을 발견하였다. 이 재생된 촉매의 회절 챠트에서, 열화된 촉매의 챠트에 나타난 삼산화몰리브덴으로 인한 회절선이 완전히 사라지고, 프레쉬 촉매와 동일한 다른 회절선이 나타났다. BET 비표면적 및 삼산화몰리브덴으로 인한 회절선의 존재 또는 부재가 표 1 에 나와 있다.

[0055] <성능 시험>

[0056] 재생된 촉매 50 ㎖ 를 내경 25 ㎜ 인 U-형 스테인리스 강 관에 충진하고, 관을 280 ℃ 의 용융염 배쓰에 함침시켰다. 상기 관을 통해, 부피비로 메트아크롤레인:산소:질소:물 = 1:3:36:10 인 출발 기체상 혼합물을 1,000 h^{-1} (STP) 의 공간 속도로 통과시켰다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0057] 표 1 로부터, 재생된 촉매가 프레쉬 촉매와 거의 동일한 물리적 성질을 갖고, 재생된 촉매의 촉매 성능이 프레쉬 촉매와 거의 동일한 것을 또한 알 수 있다.

[0058] 실시예 2

[0059] 실시예 1 의 재생 처리에 있어서, 질산암모늄의 양을 40 g 에서 15 g 으로 감소시키고, 이를 제외하고는 실시예 1 의 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 5.19 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.87 이었다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0060] 실시예 3

[0061] 실시예 1 의 재생 처리에 있어서, 질산암모늄의 양을 40 g 에서 5 g 으로 감소시키고, 이를 제외하고는 실시예 1 의 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 3.00 몰이었고, 총

암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.79 였다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0062] 실시예 4

[0063] 실시예 1 의 재생 처리에 있어서, 질산을 첨가하지 않고 (질산 = 0 g), 질산암모늄의 양을 40 g 에서 20 g 으로 감소시켰다. 이를 제외하고는 실시예 1 의 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 6.29 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 1.43 이었다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0064] 실시예 5

[0065] 질산의 양을 15 g 에서 55 g 으로 증가시키는 것을 제외하고는 실시예 3 의 재생 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 3.00 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.27 이었다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0066] 실시예 6

[0067] 암모늄 파라몰리브데이트 22.1 g 을 삼산화몰리브덴 18.1 g 으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1 의 재생 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 8.78 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.77 이었다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0068] 실시예 7 - 8

[0069] 피리딘을 각각 동량의 피페리딘 또는 피페라진으로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1 의 재생 처리를 반복하였다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0070] 실시예 9

[0071] (열 분해)

[0072] 실시예 1 에서 수득한 프레쉬 촉매를 공기 중 650 ℃ 에서 2 시간 동안 더 하소하였다. X-선 형광 분석에 의해 결정된 이에 수득한 열 분해 촉매의 조성은, 산소를 제외한 금속 원소의 원자비로, P:Mo:V:Cu:Cs = 1.3:12:1:0.1:1.2 이고, 이는 프레쉬 촉매와 동일하였다. 그러나, X-선 회절분석의 결과에 있어서, 삼산화몰리브덴으로 인한 회절선이 나타나고, 이는 헤테로폴리산 구조의 일부가 붕괴된 것을 나타낸다. 열 분해 촉매의 BET 비표면적 및 삼산화몰리브덴으로 인한 X-선 회절선의 존재 또는 부재가 표 1 에 나와 있다.

[0073] (재생 처리)

[0074] 열화된 촉매 100 g 대신 상기 열 분해 촉매 100 g 을 사용하고, 암모늄 파라몰리브데이트, 인산 및 암모늄 메타바나데이트 중 어느 것도 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1 의 재생 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 10.56 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.76 이었다. 그 결과가 표 1 에 나와 있다.

[0075] 비교예 1

[0076] 질산암모늄 40 g 을 아세트산암모늄 40 g 으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9 의 재생 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 10.96 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 3.36 이었다.

[0077] 비교예 2

[0078] 피리딘 첨가를 삭제한 것을 제외하고는 실시예 9 의 재생 처리를 반복하였다. 혼합물 제조시 암모늄 이온의 총량은 몰리브덴 원자 12 몰 당 10.56 몰이었고, 총 암모늄 이온/총 니트레이트 음이온 (몰비) 은 0.76 이었다.

표 1

[0079]

	NH_4/Mo_{12} 몰비	NH_4/NO_3 몰비	메트아크롤레인 전환도 (몰%)	메트아크릴산 선택도 (몰%)	메트아크릴산 단일 통과 수율 (몰%)	BET 비표면적 (m^2/g)	XRD 상 MoO_3

실시예 1							
프레쉬 촉매	-	-	88.7	88.3	78.3	5.0	무
열화된 촉매	-	-	35.6	48.5	17.3	1.7	유
재생된 촉매	10.67	0.93	89.2	88.0	78.5	5.2	무
실시예 2	5.19	0.87	89.0	88.0	78.3	5.1	무
실시예 3	3.00	0.79	88.1	88.7	78.1	5.0	무
실시예 4	6.29	1.43	88.5	88.9	78.7	4.9	무
실시예 5	3.00	0.27	89.0	88.3	78.6	5.1	무
실시예 6	8.78	0.77	88.6	88.5	78.4	5.3	무
실시예 7	10.67	0.93	88.2	88.5	78.1	5.2	무
실시예 8	10.67	0.93	88.9	88.0	78.2	5.0	무
실시예 9							
열분해 촉매	-	-	19.8	42.1	8.3	1.9	유
재생된 촉매	10.56	0.76	88.9	88.1	78.3	5.0	무
비교예 1	10.96	3.36	92.3	53.4	49.3	4.3	무
비교예 2	10.56	0.76	23.5	39.5	9.3	2.8	무

[0080] 실시예 10

[0081] 질산은을 암모늄 메타바나데이트와 동시에 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1 의 재생 처리를 반복하여, P:Mo:V:Cu:Cs:Ag 의 비를 1.3:12:1:0.1:1.2:0.1 로 만들었다. 그 결과가 표 2 에 나와 있다.

[0082] 실시예 11

[0083] 지르코닐 옥시니트레이트를 암모늄 메타바나데이트와 동시에 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1 의 재생 처리를 반복하여, P:Mo:V:Cu:Cs:Zr 의 비를 1.3:12:1:0.1:1.2:0.1 로 만들었다. 그 결과가 표 2 에 나와 있다.

[0084] 실시예 12

[0085] 산화아연을 암모늄 메타바나데이트와 동시에 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1 의 재생 처리를 반복하여, P:Mo:V:Cu:Cs:Zn 의 비를 1.3:12:1:0.1:1.2:0.1 로 만들었다. 그 결과가 표 2 에 나와 있다.

[0086] 참조예 1 - 3

[0087] 첨가 후, 질산세슘 및 질산구리 수용액에 질산은, 지르코닐 옥시니트레이트 및 산화아연을 각각 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방식으로 촉매를 제조하였다. 이에 형성된 촉매는 각각 실시예 10, 11 및 12 에서 수득한 촉매와 동일한 조성을 갖는다. 그 결과가 표 2 에 나와 있다.

표 2

[0088]

	NH_4/Mo_{12} 몰비	NH_4/NO_3 몰비	메트아크롤레인 전환도 (몰 %)	메트아크릴산 선택도 (몰 %)	메트아크릴산 단일 통과 수율 (몰 %)	BET 비표면적 (m^2/g)	XRD 상 MoO_3
실시예 10	10.67	0.92	89.6	86.6	77.6	4.8	무
참조예 1	-	-	89.5	86.4	77.3	4.9	무
실시예 11	10.67	0.91	91.6	83.2	76.2	5.1	무
참조예 2	-	-	92.0	83.1	76.5	5.1	무
실시예 12	10.67	0.93	85.1	88.5	75.3	5.0	무
참조예 3	-	-	84.8	88.7	75.2	4.9	무

발명의 효과

[0089] 본 발명의 재생 방법에 있어서, 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물 단독으로 처리하는 것을 포함하는 통상의 재생 방법 또는 열화된 촉매를 질소 함유 복소환식 화합물의 부재 하에 감소된 구성 원소로 보충하는 것을 포함하는 방법에 의해 수득되는 재생된 촉매와 비교하여, 현저하게 큰 촉매 활성, 필요한 경우, 프레쉬 촉매와

거의 동등한 물리적 성질을 나타내는 재생된 촉매가 수득된다.