

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 57/55

(45) 공고일자 2001년04월02일

(11) 등록번호 10-0284061

(24) 등록일자 2000년12월15일

(21) 출원번호	10-1995-0041059	(65) 공개번호	특1996-0017614
(22) 출원일자	1995년11월13일	(43) 공개일자	1996년06월17일
(30) 우선권 주장	94-279357 1994년11월14일 일본(JP)		
	94-279358 1994년11월14일 일본(JP)		
	94-291116 1994년11월25일 일본(JP)		
(73) 특허권자	니폰 쇼쿠바이 컴퍼니 리미티드 다나카 쇼소		
(72) 발명자	일본국 오사카 541 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1 다니모또 미찌오		
	일본국 효오고겐 히메지시 가쓰하라구 야마또 86-4 미하라 이찌로		
	일본국 효오고겐 히메지시 아보시구 하마다 931-11 닛뽕쇼쿠바이 하마다료 가와지리 다쓰야		
(74) 대리인	일본국 효오고겐 히메지시 아보시구 쓰이찌바 452-25 박해선, 윤여범		

심사관 : 박길채

(54) 아크릴산의 제조방법

요약

촉매를 구성하는 금속 원소 각각의 원료로서 특정 물질을 사용하여 제조한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매의 존재하에, 기상 접촉 산화를 아크롤레인에 수행함으로써 아크릴산을 효율적으로 제조할 수 있다. 바람직한 예의 이러한 촉매는 바나듐 원료로서 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물; 구리 원료로서 질산구리; 및 안티몬 원료의 적어도 일부로서 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물을 사용하여 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

아크릴산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 특정 조건하에 제조된 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매의 존재하에, 산소 분자 또는 산소 분자 함유 기체를 사용하여 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유 기체에 기상 접촉 산화를 수행함으로써 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

아크롤레인의 기상 접촉 산화에 의해 아크릴산을 효율적으로 제조하기 위하여 개질된 여러 촉매가 제안되었다. 이들 대부분은 주요 성분으로 몰리브덴 및 바나듐을 함유하는 몰리브덴/바나듐-기재 촉매이다.

지금까지 제안된 몇몇 몰리브덴/바나듐-기재 촉매는 산업적 제조 관점에서 볼때, 아크릴산의 수율에 있어서 상당히 높은 수준에 있으며, 실질적으로 아크릴산의 산업적 제조에 사용된다. 그러나, 종래의 몰리브덴/바나듐-기재 촉매는 오랫동안 아크릴산의 고수율을 허용하는 수행 안정성의 관점에서 충분히 만족스럽지 못하다. 그러므로, 아크롤레인의 산화에 의하여 아크릴산을 제조함에 있어서 장기간의 수행 안정성을 보이는 몰리브덴/바나듐-기재 촉매를 개발하는 것이 소망스럽다.

이러한 몰리브덴/바나듐-기재 촉매의 개발에 대한 접근에는 촉매 제조 방법의 향상에 관한 연구가 있다. 일본국 특허 공개 번호 제25914/1975호에는 예를 들어, 촉매 제조 방법에서 유기산(예 : 옥살산)을 사용하여, 촉매의 산화 상태를 조절하거나, 몰리브덴/바나듐 화합물을 형성하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 이렇게 개질된 촉매 제조 방법에서 촉매의 가열 및 연소(firing) 단계중 유기산의 열 분해에 의하여 발생하는 열이 수득된 촉매의 수행능을 악화시키며; 더욱이, 수득한 촉매가 오랫동안 아크롤레인의 산화를 위하여 사용될 경우, 촉매 제조 과정 중에 사용된 유기산의 효과를 유지하기 어렵고; 따라서, 상기 과정에 의하여 제조된 촉매가 산업에 이용될 경우, 아크릴산의 수율 및 촉매 수명에 있어서 만족스럽지 못하다.

본 발명의 목적은 (1) 활성도, 선택도 및 수명에 있어서 우수하고, 오랫동안 안정한 수행능을 갖는 하기 일반식 (1)로 표현되는 아크릴산 제조용 몰리브덴/바나듐-기재 촉매를 개발하고;



(상기 식에서, 각각의 원소 및 그의 비율은 나중에 설명한다), (2) 상기에 언급한 몰리브덴/바나듐-기재

티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (J) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자가가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이며, 또는 (K) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자가가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (L) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자가가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (M) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 안티몬 화합물과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이며, 또는 (N) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 주석 화합물과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이며, 또는 (O) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 안티몬 화합물 (1) 및 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 주석 화합물 (2)과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이다.

본 발명에서, 조건 (A) ~ (O) 중 조건 (A) ~ (L)의 하나에 따라 제조한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 가장 바람직하게 사용된다. 달리 표현하면, 본 발명의 바람직한 태양에서 아크릴산은 조건 (A), (B) 또는 (C) 하에 제조한 촉매 (1), 또는 조건 (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K) 또는 (L) 하에 제조한 촉매 (2), 즉, 원료 (A), (B) 또는 (C)와 함께 안티몬 원료 및/또는 주석 원료를 사용하여 제조한 촉매를 사용하여 아크롤레인의 산화를 통해 제조한다.

본 발명에서, 조건 (A) ~ (L) 중 조건 (D) ~ (L)의 하나에 따라 제조한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 특히 바람직하게 사용된다. 따라서, 본 발명의 보다 바람직한 태양에서, 아크릴산은 조건 (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K) 또는 (L) 하에 제조한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매를 사용하여 아크롤레인을 산화시켜 제조한다.

본 발명의 방법에 따라 제조한 일반식 (I)의 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 활성도, 선택도 및 수명에서 우수한 이유가 분명하지는 않다. 그러나, 상기에 언급한 바와 같이 낮은 원자가의 특정한 금속 산화물이 원료로서 사용될 경우, 산화물이 서로 반응하여, 그 결과 촉매 원소 각각, 특히 바나듐의 산화 상태가 조절되고, 상기에 언급한 바나듐-몰리브덴 활성 화합물의 형성이 촉진됨이 추정된다.

이어서, 본 발명의 촉매 제조에 사용한 촉매 원소 각각의 원료에 관한 설명을 한다.

[c=0인 촉매가 조건 (A), (B) 또는 (C) 하에 제조될 경우]

몰리브덴(Mo)의 원료 :

암모늄 파라몰리브데이트, 몰리브덴산, 몰리브덴 산화물등이 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

텅스텐(W)의 원료 :

암모늄 파라텅스테이트, 텅스텐산, 텅스텐 산화물등이 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

바나듐(V)의 원료 :

암모늄 메타바나데이트, 또는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 바나듐 산화물의 조합이 사용된다.

바나듐의 원자가가 0보다 크고 5보다 작으며, 암모늄 메타바나데이트와 조합하여 사용되는 (달리 표현하면, 암모늄 메타바나데이트의 일부 대신 사용되는) 바나듐 산화물은 일산화 바나듐, 이산화 바나듐 및 삼산화 바나듐을 포함한다. 그들은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

바나듐 산화물이 (바나듐 산화물중 바나듐)/(총 바나듐) (원자비) = 0.01/1 ~ 0.5/1, 바람직하게는 0.03/1 ~ 0.3/1을 만족시키는 양으로 사용됨이 소망스럽다.

구리(Cu)의 원료 :

질산 구리, 또는 질산 구리 및 구리의 원자가가 0보다 크고 2보다 작은 구리 산화물의 조합이 사용된다.

구리의 원자가가 0보다 크고 2보다 작으며, 질산 구리와 조합하여 사용되는 (달리 표현하면, 질산 구리의 일부 대신 사용되는) 구리 산화물은 산화구리(II)를 포함한다.

구리 산화물은 (구리 산화물중 구리)/(총 구리) (원자비) = 0.01/1 ~ 0.5/1, 바람직하게는 0.03/1 ~ 0.3/1을 만족시키는 양으로 사용됨이 소망스럽다.

Y 성분의 원료 :

마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨의 질산염, 탄산염, 암모늄염, 황산염등이 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

Z 성분의 원료 :

티탄, 지르코늄 또는 세륨의 질산염, 탄산염, 암모늄염, 황산염, 수산화물, 산화물등이 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

[$0 < e \leq 5$ 의 촉매가 조건 (D) ~ (L)의 하나에 따라 제조될 경우]

몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 구리, Y 성분 및 Z 성분의 원료 :

$e=0$ 인 촉매에 대하여 언급한 것과 동일한 원료 화합물을 사용할 수 있다.

안티몬(X 성분)의 원료 :

안티몬 원료의 적어도 일부로서 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물을 사용한다. 안티몬 산화물과 조합하여 사용할 수 있는 안티몬 화합물은 안티몬의 질산염, 암모늄염, 황산염등을 포함한다. 이러한 화합물은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

즉, 안티몬의 원료로서 안티몬 산화물 단독 또는 상기에 언급한 안티몬 산화물과 다른 안티몬 화합물의 조합을 사용할 수 있다.

안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작으며, 안티몬 원료의 전부 또는 일부로서 사용할 수 있는 안티몬 산화물은 삼산화 안티몬 및 사산화 안티몬을 포함한다. 그들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

주석(X 성분)의 원료 :

주석 원료의 적어도 일부로서 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물을 사용한다. 주석 산화물과 조합하여 사용할 수 있는 주석 화합물은 주석의 질산염, 암모늄염, 황산염, 수산화물등을 포함한다. 이러한 화합물은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

즉, 주석의 원료로서 주석 산화물 단독 또는 상기에 언급한 주석 산화물과 다른 주석 화합물의 조합을 사용할 수 있다.

주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작으며, 주석 원료의 전부 또는 일부로서 사용할 수 있는 주석 산화물은 산화주석(II)를 포함한다.

바나듐 산화물이 암모늄 메타바나데이트의 일부로서 사용될 경우, 바나듐 산화물은 바나듐 산화물의 바나듐 원자가 총 바나듐 원자의 0.1~45%, 바람직하게는 1~30%가 되는 양으로 사용됨이 소망스럽다. 구리 산화물이 질산 구리의 일부로서 사용될 경우, 구리 산화물은 구리 산화물의 구리 원자가 총 구리 원자의 0.1~45%, 바람직하게는 1~30%가 되는 양으로 사용됨이 소망스럽다.

안티몬 원료의 전부 또는 일부로서 사용된 안티몬 산화물은 안티몬 산화물의 안티몬 원자가 총 안티몬 원자의 10~100%, 바람직하게는 30~100%가 되는 양으로 사용됨이 소망스럽다. 주석 원료의 전부 또는 일부로서 사용된 주석 산화물은 주석 산화물의 주석 원자가 총 주석 원자의 10~100%, 바람직하게는 30~100%가 되는 양으로 사용됨이 소망스럽다.

사용한 바나듐 산화물, 구리 산화물, 안티몬 산화물 및 주석 산화물의 각 양이 상기와 동일한 반면, 사용한 이들 금속 산화물의 총량은 그들의 총 금속 원자가 총 바나듐 원자의 1~50%, 바람직하게는 2~45%가 되는 양으로 사용됨이 소망스럽다.

[$0 < e \leq 1$ 인 촉매가 조건 (M), (N) 또는 (O) 하에 제조될 경우]

몰리브덴, 텅스텐, Y 성분 및 Z 성분의 원료 :

$e=0$ 인 촉매에 대하여 언급한 것과 동일한 원료 화합물이 사용될 수 있다.

바나듐(V)의 원료 :

암모늄 메타바나데이트가 사용되고, 암모늄 메타바나데이트의 적어도 일부가 후술하는 저 원자가 X 화합물과의 착물, 즉 V-X 착물(특히, V-Sb 착물, V-Sn 착물 또는 V-Sb-Sn 착물)로서 사용된다.

V-X 착물의 형성을 위하여 사용한 암모늄 메타바나데이트의 양은 사용한 암모늄 메타바나데이트 총량의 1~50중량%, 바람직하게는 2~40중량%일 수 있다.

구리(Cu)의 원료 :

질산 구리가 사용된다.

안티몬(X 성분)의 원료 :

상기에 언급한 V-Sb 착물의 형성에 있어서, 안티몬의 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 안티몬 화합물이 사용된다. 이렇게 낮은 원자가의 안티몬 화합물의 전형적인 예로는 삼염화 안티몬, 옥시염화 안티몬, 브롬화 안티몬, 삼산화 안티몬, 사산화 안티몬등이 있다. 이러한 화합물들은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

V-Sb 착물 이외의 형태로 사용되는 안티몬 화합물의 예로는 안티몬의 암모늄염, 황산염, 산화물등을 사용할 수 있고, 그들은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그러나, 어떠한 안티몬 할로겐화물도 그것이 수득한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매의 수행능을 감소시키므로 사용할 수 없다.

주석(X 성분)의 원료 :

상기에 언급한 V-Sn 착물의 형성에 있어서, 주석의 원자가가 0보다 크고 4보다 작은 주석 화합물이 사용된다. 이렇게 낮은 원자가의 주석 화합물의 전형적인 예로는 염화주석(II), 황산주석(II), 아세트산주석, 옥살산주석, 수산화주석(II), 산화주석(II) 등이 있다. 이러한 화합물들은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

V-Sn 착물 이외의 형태로 사용되는 주석 화합물의 예로는 주석의 질산염, 암모늄염, 황산염, 산화물등을 사용할 수 있고, 그들은 단독으로 또는 그들의 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그러나, 어떠한 주석

할로겐화물도 그것이 수득한 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매의 수행능을 감소시키므로 사용할 수 없다.

본 발명에 사용한 촉매의 또다른 특징은, 촉매에 X-선 회절계를 작용시킬 경우, 촉매가 바나듐-몰리브덴 상의 촉매에 해당하는 $d=4.00\text{Å}$ (이후, $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 $d_{4.00}$ 으로 언급한다)에서의 높은 피크 강도 및 V_2O_5 촉매에 해당하는 $d=4.38\text{Å}$ (이후, $d=4.38\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 $d_{4.38}$ 로 언급한다)에서의 낮은 피크 강도를 가져오는 것이다. 두 피크의 강도비($d_{4.38}/d_{4.00}$)가 0.07보다 작을 경우, 적당한 촉매 활성도가 수득된다. 상기 비율이 0.06 이하일 경우, 더욱 바람직한 촉매 활성도가 수득되며; 비율이 0~0.05일 경우, 특히 바람직한 촉매 활성도가 수득된다. 비율이 0.07 이상일 경우, 바나듐-몰리브덴 상의 양이 적고, 수득한 촉매 활성도가 낮다.

본 발명에서는 사용 촉매 및 비사용 촉매에 X-선 회절계를 수행하여, 비사용 촉매의 피크 강도 ($d=4.00\text{Å}$)에 대한 4,000 시간 조작 후의 사용 촉매의 피크 강도($d=4.00\text{Å}$)의 백분율을 피크 강도 유지율로 정의할 경우, 촉매의 피크 강도 유지율이 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상임이 소망스럽다. 피크 강도 유지율이 80% 미만인 촉매의 경우, 소량의 바나듐-몰리브덴 활성 화합물을 함유하며, 따라서 촉매 활성도가 낮다.

본 발명의 촉매 제조 방법은 본 촉매가 상기에 언급한 조건 (A) ~ (O)의 하나에 따라 제조됨을 제외하고는, 유사 형태의 촉매 제조에 일반적으로 사용되는 것과 아주 동일하다. 본 촉매는 지금까지 공지된 임의의 증발-건조 방법, 과립화 방법, 압출 방법등에 의하여 제조될 수 있다.

낮은 원자가의 금속 산화물이 촉매 제조중 임의의 단계에 첨가되어 분산될 수 있다. 촉매 제조중 바나듐의 산화 상태를 효율적으로 조절하기 위하여, 낮은 원자가의 금속 산화물은 평균 입자 직경이 1~150 μm , 바람직하게는 5~100 μm 인 작은 입자중에 사용됨이 바람직하다.

본 촉매의 제조에서, 촉매 강도와 마모 손실의 향상에 효율적이라고 일반적으로 공지된 무기 파이버 (inorganic fiber, 예 : 유리 파이버) 및 각종 단결정(whisker)을 첨가할 수 있다. 잘 조절되는 범위의 특성을 갖는 촉매를 수득하기 위하여, 일반적으로 질산 암모늄, 셀룰로스, 전분, 폴리비닐 알콜, 스테아르산 등과 같은 분말용 결합제로 공지된 부가제를 첨가할 수 있다.

일반식 (I)로 표현되는 촉매 조성물이 그대로 사용될 수 있으나, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 탄화규소, 산화티탄, 산화마그네슘, 알루미늄 스폰지, 구조토 등과 같은 불활성 담체에 담지되어 사용됨이 바람직하다.

상기에 언급한 방법으로 제조한 본 촉매를 사용하여 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유 기체에 기상 접촉 산화 반응을 수행할 때 사용되는 조건에 있어서, 특별한 제한은 없다. 반응은 유사한 반응에 있어서 잘 공지된 방법 및 조건을 사용하여 수행할 수 있다. 반응은 예를 들어, 500~20,000 h^{-1} , 바람직하게는 1,000~10,000 h^{-1} 의 공간 속도(STP)에서 상압~10기압(감압이 사용될 수도 있다)의 압력하에 180~350 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 200~330 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 아크롤레인 1~15부피%, 바람직하게는 4~12부피%, 산소 0.5~25부피%, 바람직하게는 2~20부피%, 증기 0~30부피%, 바람직하게는 3~25부피% 및 불활성 기체 (예 : 질소) 20~80부피%, 바람직하게는 50~70부피%를 함유하는 혼합 기체를 본 발명의 촉매와 접촉시켜 수행할 수 있다.

본 촉매와 접촉하는 기체 원료로는, 아크롤레인, 산소 및 불활성 기체를 포함하는 혼합 기체만이 아니라, 프로필렌의 직접적인 산화에 의하여 수득한 아크롤레인 함유 기체 또한 사용할 수 있다. 아크롤레인 함유 기체가 사용될 경우, 이것에 함유된 부산물인 산화 생성물 (예 : 아크릴산, 아세트알데히드 및 아세트산), 탄소 산화물, 프로판, 미반응 프로필렌등이 본 발명의 촉매에 아무런 해도 끼치지 않는다.

상기 기상 접촉 산화 반응은 고정상 또는 유동상에서 수행할 수 있다.

높은 촉매 활성도를 갖는 본 발명의 몰리브덴/바나듐-기재 촉매가 아크릴산을 고수율로 생산할 수 있다.

뛰어난 촉매 수명을 갖는 본 발명의 몰리브덴/바나듐-기재 촉매는 오랫동안 우수한 수행능을 유지할 수 있다. 그 결과, 촉매는 장기간의 사용후에도, 반응 온도에 있어서 상당한 증가를 필요로 하지 않은채 대략 반응 출발시와 동일한 고수율로 아크릴산을 생산할 수 있다.

하중이 높은 조건하에서조차 우수한 수행능을 보이는 본 발명의 몰리브덴/바나듐-기재 촉매가 그러한 조건하에 아크릴산을 고수율로 생산할 수 있다.

이후, 본 발명을 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예에 의하여 제한되지는 않는다.

실시예에서, 아크롤레인 전환율, 아크릴산 선택도 및 아크릴산 1회당 (per-pass) 수율은 하기 식에 의하여 결정하였다.

아크롤레인 전환율(%) = (반응한 아크롤레인의 몰수) ÷ (주입한 아크롤레인의 몰수) x 100

아크릴산 선택도(%) = (형성된 아크릴산의 몰수) ÷ (반응한 아크롤레인의 몰수) x 100

아크릴산 1회당 수율(%) = (형성된 아크릴산의 몰수) ÷ (주입한 아크롤레인의 몰수) x 100

[실시예 1]

2,500 mL 의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106.3g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750 mL 의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 5.9g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5 mm 인 1000 mL 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (1)을 수득한다. 촉매 (1)은 하기와 같은 금속 조성(산소가 배제될 경우 원자비로 표현하며, 이후 동일하

게 적용된다)을 갖는다.



400ml의 촉매 (1)을 직경이 25mm인 스테인레스 강철제 U-튜브에 채운다. 아크롤레인 4부피%, 산소 4.5부피%, 증기 25부피% 및 질소 66.5부피%를 함유하는 혼합 기체를 튜브에 주입하고, 255℃에서 2초간(접촉 시간) 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

별도로, 촉매 (1)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 과 $d=4.38\text{\AA}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.38\text{\AA}$ 에서의 상대 피크 강도를 표 1에 나타낸다.

[비교예 1]

실시에 1에서 사용한 산화구리(I) 대신에 질산구리를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 (1)과 동일한 조성을 갖는 촉매 (2)를 제조한다. 이어서, 촉매 (1) 대신에 촉매 (2)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

별도로, 촉매 (2)에 실시예 1과 동일한 방법으로 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 과 $d=4.38\text{\AA}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 촉매 (1)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 1에 나타낸다.

[비교예 2]

실시에 1에서 사용한 산화구리(I) 대신에 산화구리(II)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 (1)과 동일한 조성을 갖는 촉매 (3)를 제조한다. 이어서, 촉매 (1) 대신에 촉매 (3)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

별도로, 촉매 (3)에 실시예 1과 동일한 방법으로 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 과 $d=4.38\text{\AA}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 촉매 (1)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시에 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	상대 피크 강도		
					$d_{4.00}$	$d_{4.38}$	$d_{4.38}/d_{4.00}$
실시에 1	(1)	98.8	93.3	94.5	100	5	0.05
비교예 1	(2)	94.2	88.5	94.0	82	14	0.17
비교예 2	(3)	95.5	89.8	94.1	86	12	0.14

표 1의 결과로 부터 분명하듯이, 바나듐 원자가가 0보다 크고 5보다 작은 바나듐 산화물 및 구리 원자가가 0보다 크고 2보다 작은 구리 화합물의 어느 것도 사용하지 않은 경우 (비교예 1), 또는 구리의 원자가가 2 이상인 구리 화합물을 사용한 경우 (비교예 2), 수득한 촉매는 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 낮은 상대 피크 강도 및 낮은 촉매 활성도를 갖는다.

[실시에 2]

실시에 1과 동일한 조건하에 촉매 (1)을 사용하여 4,000시간 동안 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 2에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (1)에 실시예 1과 동일한 방법으로 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 비사용 촉매 (1)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 2에 나타낸다.

[비교예 3]

촉매 (1) 대신에 촉매 (2)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 2에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (2)에 실시예 1과 동일한 방법으로 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 비사용 촉매 (1)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 2에 나타낸다.

[비교예 4]

촉매 (1) 대신에 촉매 (3)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 2에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (3)에 실시예 1과 동일한 방법으로 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 비사용 촉매 (1)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 2에 나타낸다.

[표 2]

실시에 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	d = 4.00 Å 에서 상대 피크 강도의 감소
실시에 2	(1)	97.8	92.4	94.5	90
비교예 3	(2)	92.7	87.2	94.1	70
비교예 4	(3)	94.1	88.5	94.1	73

* (d=4.00 Å 에서 4,000시간 사용 촉매의 피크 강도) ÷ (d=4.00 Å 에서 비사용 촉매 (1)의 피크 강도) × 100

표 2의 결과로 부터 분명하듯이, 본 발명의 방법에 의하여 수득한 촉매는 촉매 수명에 있어서 보다 우수한다.

[실시에 3]

접촉 시간을 1.5초로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (1)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교예 5]

촉매 (1) 대신에 촉매 (2)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교예 6]

촉매 (1) 대신에 촉매 (3)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시에 4]

기체 원료중 아크롤레인과 질소의 비율을 각각 5부피% 및 65.5부피%로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (1)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교예 7]

촉매 (1) 대신에 촉매 (2)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교예 8]

촉매 (1) 대신에 촉매 (3)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[표 3]

실시에 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)
실시에 3	(1)	98.6	92.9	94.2
비교예 5	(2)	93.5	87.7	93.8
비교예 6	(3)	94.8	89.1	94.0
실시에 4	(1)	98.5	92.6	94.0
비교예 7	(2)	93.3	87.3	93.6
비교예 8	(3)	94.5	88.6	93.8

[실시에 5]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 8.2g 및 수산화 지르코늄 6.6g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6 시간 동안 연소하여 촉매 (4)를 수득한다. 촉매 (4)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (4)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한

다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 6]

2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨 후, 여기에 산화구리(Ⅰ) 1.2g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mℓ 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨 후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (5)를 수득한다. 촉매 (5)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (5)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 7]

2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106.3g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 6.9g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g과 산화티탄 26g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mℓ 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨 후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (6)를 수득한다. 촉매 (6)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (6)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 8]

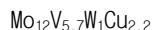
2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 20.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨 후, 여기에 산화지르코늄 10g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mℓ 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨 후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (7)를 수득한다. 촉매 (7)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (7)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 9]

2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 삼산화 바나듐 2.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mℓ 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨 후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (8)를 수득한다. 촉매 (8)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (8)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 10]

2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 6.9g과 일산화 바나듐 1.1g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨 후, 여기에 산화세륨 28.4g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mℓ 구형 α-알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨 후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (9)를 수득한다. 촉매 (9)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (9)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[실시에 11]

2,500mℓ의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106.3g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 4.1g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mℓ의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨 후, 여기에 산화구리(Ⅰ) 2.4g을 첨가한다. 생성된 두

유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (10)을 수득한다. 촉매 (10)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (1) 대신에 촉매 (10)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[표 4]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	피크 강도의 비 ($d_{4.38}/d_{4.00}$)
실시예 5	(4)	98.5	92.8	94.2	0.05
실시예 6	(5)	99.0	93.9	94.8	0.05
실시예 7	(6)	99.2	93.7	94.5	0.03
실시예 8	(7)	98.7	93.8	95.0	0.04
실시예 9	(8)	98.9	93.0	94.0	0.05
실시예 10	(9)	99.1	93.6	94.4	0.03
실시예 11	(10)	98.8	93.8	94.9	0.04

[실시예 12]

몰리브덴/비스무스-기재 촉매의 존재하 산업용 프로필렌(순도 : 94% 이상)에 기상 접촉 산화를 수행하여 아크롤레인 5부피%, 미반응 프로필렌과 유기 부산물 1.2부피%, 산소 4.5부피%, 증기 20% 및 질소 함유 불활성 기체 69.3부피%를 포함하는 반응 혼합 기체를 수득한다.

연속하여, 반응 혼합 기체를 촉매 (1)이 채워진 반응 튜브에 주입하고, 260℃의 온도 및 2초의 접촉 시간이라는 조건하에 산화 반응을 수행한다.

아크롤레인 전환율은 99.0%, 아크릴산 선택도는 94.5% 및 아크릴산 1회당 수율은 93.6%이다.

상기 결과에 의하여, 본 발명에 따라 제조된 촉매가 높은 활성도를 유지하며, 아크롤레인으로 부터 아크릴산을 안정하게 고수율로 생산할 수 있음을 확인하게 된다.

[실시예 13]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 삼산화 바나듐 1.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 1.2g 및 삼산화 안티몬 29g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (11)을 수득한다. 촉매 (11)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



400ml의 촉매 (11)을 직경이 25mm인 스테인레스 강철제 U-튜브에 채운다. 아크롤레인 4.5부피%, 산소 5부피%, 증기 25부피% 및 질소 65.5부피%를 함유하는 혼합 기체를 튜브에 주입하고, 250℃에서 2초의 접촉 시간 동안 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 5에 나타낸다.

별도로, 촉매 (11)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 과 $d=4.38\text{\AA}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; $d=4.00\text{\AA}$ 에서의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.38\text{\AA}$ 에서의 상대 피크 강도를 표 5에 나타낸다.

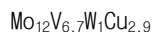
[비교예 9]

실시예 13에서 사용한 이산화 바나듐, 산화구리(II) 및 삼산화 안티몬 대신에 오산화 바나듐, 산화구리(III) 및 오산화 안티몬을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (12)를 제조한다. 촉매 (11) 대신에 촉매 (12)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 5에 나타낸다.

별도로, 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (12)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{\AA}$ 과 $d=4.38\text{\AA}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{\AA}$ 에서 촉매 (11)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 5에 나타낸다.

[비교예 10]

실시예 13에서 사용한 삼산화 안티몬 대신에 삼산화 바나듐 및 산화구리(II)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (13)을 제조한다. 촉매 (13)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (13)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 5에 나타낸다.

별도로, 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (13)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 과 $d=4.38\text{Å}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 촉매 (11)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 5에 나타낸다.

[비교예 11]

실시예 13에서 사용한 이산화 바나듐 및 산화구리(Ⅰ) 대신에 삼산화 안티몬을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (14)를 제조한다. 촉매 (14)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (14)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 5에 나타낸다.

별도로, 실시예 13과 동일한 방법으로 촉매 (14)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 과 $d=4.38\text{Å}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 촉매 (11)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 5에 나타낸다.

[표 5]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	상대 피크 강도		
					$d_{4.00}$	$d_{4.38}$	$d_{4.38}/d_{4.00}$
실시예 13	(11)	98.8	94.4	95.5	100	1	0.01
비교예 9	(12)	95.4	89.5	93.8	79	12	0.15
비교예 10	(13)	95.9	89.2	93.0	84	15	0.18
비교예 11	(14)	96.2	90.6	94.2	86	8	0.09

[실시예 14]

실시예 13과 동일한 조건하에 8,000시간 동안 촉매 (11)을 사용하여 산화 반응을 수행한다. 이어서, 생성물을 수집하여 분석한다. 결과는 표 6에 나타낸다.

실시예 13과 동일한 방법으로 8,000시간 반응후의 사용 촉매 (11)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 비사용 촉매 (11)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 6에 나타낸다.

[비교예 12]

촉매 (11) 대신에 촉매 (12)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다. 결과를 표 6에 나타낸다.

실시예 13과 동일한 방법으로 8,000시간 반응후의 사용 촉매 (12)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 비사용 촉매 (11)의 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 6에 나타낸다.

[표 6]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	$d = 4.00\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도
실시예 14	(11)	97.2	92.9	95.6	95
비교예 12	(12)	92.5	87.0	94.0	63

[실시예 15]

접촉 시간을 1.5초로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (11)을 사용하여 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 7에 나타낸다.

[비교예 13]

촉매 (11) 대신에 촉매 (12)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 7에 나타낸다.

[실시예 16]

기체 원료중에 존재하는 아크롤레인과 질소의 비율을 각각 5.5부피% 및 64.5부피%로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (11)을 사용하여 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 7에 나타낸다.

[비교예 14]

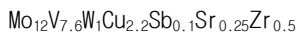
촉매 (11) 대신에 촉매 (12)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 16와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 7에 나타낸다.

[표 7]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)
실시예 15	(11)	98.6	94.1	95.4
비교예 13	(12)	95.0	89.0	93.7
실시예 16	(11)	98.4	93.7	95.2
비교예 14	(12)	94.7	88.5	93.5

[실시예 17]

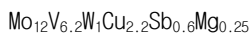
2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 22g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 질산 스트론튬 8.7g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 삼산화 안티몬 2.4g 및 수산화 지르코늄 13g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (15)를 수득한다. 촉매 (15)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (15)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타낸다.

[실시예 18]

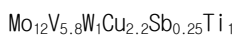
2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 2.7g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 질산 마그네슘 10.6g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 삼산화 안티몬 2.4g 및 사산화 안티몬 12.7g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (16)를 수득한다. 촉매 (16)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (16)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타낸다.

[실시예 19]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 2.7g 및 삼산화 바나듐 1.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 삼산화 안티몬 6g 및 산화 티탄 13.2g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (17)를 수득한다. 촉매 (17)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (17)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타낸다.

[실시예 20]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 135g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 6.9g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 사산화 안티몬 63.5g 및 산화 지르코늄 20.4g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (18)를 수득한다. 촉매 (18)은

하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (18)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 21]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 2.7g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 질산칼슘 19.5g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 7g 및 삼산화 안티몬 9.6g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (19)를 수득한다. 촉매 (19)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (19)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 22]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 질산바륨 10.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 0.6g 및 삼산화 안티몬 3.6g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (20)를 수득한다. 촉매 (20)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (20)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 23]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 1.4g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 사산화 안티몬 25.4g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (21)를 수득한다. 촉매 (21)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (21)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 24]

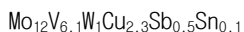
2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 이산화 바나듐 2.7g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 2.4g 및 산화주석(II) 11g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (22)를 수득한다. 촉매 (22)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (22)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 25]

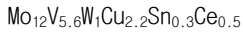
2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 116g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 삼산화 바나듐 1.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 산화구리(II) 1.2g, 삼산화 안티몬 12g 및 산화주석(II) 2.2g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (23)를 수득한다. 촉매 (23)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (23)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[실시예 26]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 삼산화 바나듐 1.2g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨후, 여기에 수산화 주석 2.5g, 산화주석(II) 4.4 g 및 산화세륨 14g을 첨가한다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (24)를 수득한다. 촉매 (24)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



촉매 (11) 대신에 촉매 (24)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 8에 나타난다.

[표 8]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	피크 강도의 비
실시예 17	(15)	98.6	94.3	95.6	0.03
실시예 18	(16)	99.0	94.8	95.8	0
실시예 19	(17)	99.2	94.5	95.3	0.04
실시예 20	(18)	98.6	94.6	95.0	0.04
실시예 21	(19)	99.1	94.1	95.0	0.03
실시예 22	(20)	99.3	94.8	95.5	0
실시예 23	(21)	98.8	94.3	95.4	0.05
실시예 24	(22)	99.1	94.0	95.0	0.04
실시예 25	(23)	98.9	94.3	95.3	0.03
실시예 26	(24)	99.2	94.2	95.0	0.04

[실시예 27]

몰리브덴/비스무트-기재 촉매의 존재하 산업용 프로필렌(순도 : 94% 이상)에 기상 접촉 산화를 수행하여 아크롤레인 5.5부피%, 미반응 프로필렌 및 유기 부산물 1.3부피%, 산소 5부피%, 증기 20% 및 질소 함유 불활성 기체 68.2부피%를 포함하는 반응 혼합 기체를 수득한다.

연속하여, 반응 혼합 기체를 촉매 (11)이 채워진 반응 튜브에 주입하고, 255℃의 온도 및 2초의 접촉 시간이라는 조건하에 산화 반응을 수행한다.

반응 튜브내로 도입된 반응 혼합 기체중에 존재하는 프로필렌, 프로판, 아크릴산, 아세트산 등은 산화 반응에 참여하지 않는다는 가정하에 아크롤레인 전환율 99.1%, 아크릴산 선택도 95.4% 및 1회당 아크릴산 수율 94.5%가 수득된다.

상기 결과에 의하여, 본 발명에 따라 제조된 촉매가 높은 활성도를 유지하며, 아크롤레인으로 부터 아크릴산을 안정하게 고수율로 생산할 수 있음을 확인하게 된다.

[실시예 28]

[V-Sb 촉매의 제조]

암모늄 메타바나데이트 9.7g을 500ml의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 삼염화안티몬 18.8g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 350℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μm 이하인 분말 (A-1) 20g을 수득한다. 분말 (A-1)은 하기와 같은 금속 조성(산소가 배제될 경우 원자비로 표현하며, 이후 동일하게 적용된다)을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-1) 20g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (25)를 수득한다. 촉매 (25)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

400ml의 촉매 (25)를 직경이 25mm인 스테인레스 강철제 U-튜브에 채운다. 아크롤레인 4부피%, 산소 4.5부

피%, 증기 25부피% 및 질소 66.5부피%를 함유하는 혼합 기체를 튜브에 주입하고, 250℃에서 2초간(접촉 시간) 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 9에 나타낸다.

별도로, 촉매 (25)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 과 $d=4.38\text{Å}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.38\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도를 표 9에 나타낸다.

[비교예 15]

암모늄 메타바나데이트와 삼염화 안티몬을 V-Sb 착물로 만들지 않고 그대로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 28과 동일한 방법으로 촉매 (25)와 동일한 조성을 갖는 촉매 (26)을 제조한다. 촉매 (26)을 사용하여 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 9에 나타낸다.

별도로, 실시예 28과 동일한 방법으로 촉매 (26)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 과 $d=4.38\text{Å}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 촉매 (25) 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 9에 나타낸다.

[비교예 16]

V-Sb 착물의 제조에 있어서 실시예 28에서 사용한 삼염화 안티몬 대신 오염화 안티몬을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 28과 동일한 방법으로 촉매 (27)을 제조한다. 촉매 (27)을 사용하여 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 9에 나타낸다.

별도로, 실시예 28과 동일한 방법으로 촉매 (27)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 과 $d=4.38\text{Å}$ (즉, $d_{4.00}$ 및 $d_{4.38}$)에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 촉매 (25) 피크 강도를 100으로 계산하여 상대 피크 강도로서 표 9에 나타낸다.

[표 9]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	상대 피크 강도		
					$d_{4.00}$	$d_{4.38}$	$d_{4.38}/d_{4.00}$
실시예 28	(25)	98.8	94.6	95.8	100	1	0.01
비교예 15	(26)	92.5	87.4	94.5	84	6	0.07
비교예 16	(27)	96.0	89.7	93.4	87	12	0.14

[실시예 29]

실시예 28과 동일한 조건하에 촉매 (25)를 사용하여 4,000시간 동안 산화 반응을 수행한다. 이어서, 생성물을 수집하여 분석한다. 결과는 표 10에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (25)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 비사용 촉매 (25)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 10에 나타낸다.

[비교예 17]

촉매 (25) 대신에 촉매(26)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 10에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (26)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 비사용 촉매 (25)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 10에 나타낸다.

[비교예 18]

촉매 (25) 대신에 촉매(27)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 29와 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 10에 나타낸다.

4,000시간 반응후의 사용 촉매 (27)에 X-선 회절계를 작용시켜 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 피크 강도를 측정하고; 그 값은 $d=4.00\text{Å}$ 에서 비사용 촉매 (25)의 피크 강도를 100으로 계산하여 $d=4.00\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도로서 표 10에 나타낸다.

[표 10]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)	$d = 4.00\text{Å}$ 에서의 상대 피크 강도
실시예 29	(25)	98.0	93.7	95.6	96
비교예 17	(26)	90.9	86.0	94.6	75
비교예 18	(27)	94.5	88.3	93.4	79

[실시예 30]

접촉 시간을 1.5초로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (25)를 사용하여 실시예 28과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[비교예 19]

촉매 (25) 대신에 촉매 (26)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 30과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[비교예 20]

촉매 (25) 대신에 촉매 (27)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 30과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[실시예 31]

기체 원료중 아크롤레인과 질소의 비율을 각각 5부피% 및 65.5부피%로 바꾸는 것을 제외하고는 촉매 (25)를 사용하여 실시예 28과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[비교예 21]

촉매 (25) 대신에 촉매 (26)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 31과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[비교예 22]

촉매 (25) 대신에 촉매 (27)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 31과 동일한 방법으로 산화 반응을 수행한다. 결과는 표 11에 나타난다.

[표 11]

실시예 번호	촉매 번호	아크롤레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택도 (몰%)
실시예 30	(25)	98.6	94.2	95.5
비교예 19	(26)	92.0	86.9	94.5
비교예 20	(27)	95.5	89.0	93.2
실시예 31	(25)	98.5	93.8	95.2
비교예 21	(26)	91.7	<u>86.4</u>	94.2
비교예 22	(27)	95.3	88.4	92.8

[실시예 32]

[V-Sb 착물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 9.7g을 500ml의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 사산화 안티몬 25.4g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 200℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-2) 35g을 수득한다. 분말 (A-2)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.

V₁Sb₂

[촉매의 제조]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-2) 35g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 산화티탄 13g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (28)을 수득한다. 촉매 (28)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.

Mo₁₂V₆W₁Cu_{2.2}Sb₁Ti₁

[산화반응]

촉매 (28)을 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 98.7%, 아크릴산 수율은 94.5%이고, 아크릴산 선택도는 95.7%이다. 피크 강도의 비, 즉, d_{4.38}/d_{4.00}은 0.03이다.

[실시예 33]

[V-Sb 착물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 4.8g을 500ml의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 삼산화 안티몬 6g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고

체를 350℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-3)을 수득한다. 분말 (A-3)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 101.5g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-3) 10g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (29)를 수득한다. 촉매 (29)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

촉매 (29)를 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 98.9%, 아크릴산 수율은 94.7%이고, 아크릴산 선택도는 95.8%이다. 피크 강도의 비, 즉, $d_{4.38}/d_{4.00}$ 은 0.03이다.

[실시예 34]

[V-Sb 촉물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 19.3g을 500ml의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 사산화 안티몬 12.7g 및 삼산화 안티몬 6g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 300℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-4) 33.5g을 수득한다. 분말 (A-4)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-4) 33.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 산화 지르코늄 10.2g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (30)를 수득한다. 촉매 (30)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

촉매 (30)를 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 99%, 아크릴산 수율은 94.6%이고, 아크릴산 선택도는 95.6%이다. 피크 강도의 비, 즉, $d_{4.38}/d_{4.00}$ 은 0.04이다.

[실시예 35]

[V-Sn 촉물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 38.7g을 500ml의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 수산화 주석(II) 25g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 400℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-5) 52g을 수득한다. 분말 (A-5)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500ml의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 87g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-5) 52g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750ml의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000ml 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (31)를 수득한다. 촉매 (31)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

촉매 (31)를 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 99.0%, 아크릴산 수율은 94.0%이고, 아크릴산 선택도는 95.0%이다. 피크 강도의 비, 즉, $d_{4.38}/d_{4.00}$ 은 0.05이다.

[실시예 36]

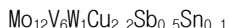
[V-(Sn-Sb) 착물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 19.3g을 500mL의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 삼염화 안티몬 18.8g 및 염화주석(II) 3g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 500℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-6) 27.5g을 수득한다. 분말 (A-6)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500mL의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 96.6g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-6) 27.5g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g을 750mL의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mL 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (32)를 수득한다. 촉매 (32)는 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

촉매 (32)를 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 99.2%, 아크릴산 수율은 94.5%이고, 아크릴산 선택도는 95.3%이다. 피크 강도의 비, 즉, $d_{4.38}/d_{4.00}$ 은 0.04이다.

[실시예 37]

[V-Sn 착물의 제조]

암모늄 메타바나데이트 9.7g을 500mL의 물에 가열 및 교반하여 용해시킨다. 용액에 수산화 주석(II) 12.6g을 첨가한다. 혼합물을 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치하고 농축시켜 건조한다. 생성된 고체를 300℃에서 6시간 동안 건조한 후 갈아서 150 μ m 이하인 분말 (A-7) 20g을 수득한다. 분말 (A-7)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[촉매의 제조]

2,500mL의 물에 암모늄 파라몰리브데이트 350g, 암모늄 메타바나데이트 106g 및 암모늄 파라텡스테이트 44.6g을 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 여기에, 분말 (A-7) 20g을 첨가한다. 별도로, 질산구리 87.8g 및 산화주석(II) 5.6g을 750mL의 물에 가열 및 교반하면서 용해시킨다. 생성된 두 유체를 혼합하고, 열 수욕에 고정된 도기 제품의 증발기 내에 정치한다. 여기에, 직경이 3~5mm인 1000mL 구형 α -알루미나 담체를 첨가한다. 혼합물을 교반하면서 증발 건조시켜 담체상에 상기 화합물을 부착시킨후, 400℃에서 6시간 동안 연소하여 촉매 (33)를 수득한다. 촉매 (33)은 하기와 같은 금속 조성을 갖는다.



[산화반응]

촉매 (33)를 사용하여, 실시예 28과 동일한 조건하에 산화 반응을 수행한다.

그 결과, 아크롤레인의 전환율은 98.8%, 아크릴산 수율은 94.0%이고, 아크릴산 선택도는 95.1%이다. 피크 강도의 비, 즉, $d_{4.38}/d_{4.00}$ 은 0.05이다.

[실시예 38]

몰리브덴/비스무트-기재 촉매의 존재하 산업용 프로필렌(순도 : 94% 이상)에 기상 접촉 산화를 수행하여 아크롤레인 5부피%, 미반응 프로필렌 및 유기 부산물 1.2부피%, 산소 4.5부피%, 증기 20% 및 질소 함유 불활성 기체 69.3부피%를 포함하는 반응 혼합 기체를 수득한다.

연속하여, 반응 혼합 기체를 촉매 (25)가 채워진 반응 튜브에 주입하고, 255℃의 온도 및 2초의 접촉 시간이라는 조건하에 산화 반응을 수행한다.

반응 튜브내로 도입된 반응 혼합 기체중에 존재하는 프로필렌, 프로판, 아크릴산, 아세트산 등은 산화 반응에 참여하지 않는다는 가정하에 아크롤레인 전환율 98.9%, 아크릴산 선택도 95.6% 및 1회당 아크릴산 수율 94.5%가 수득된다.

상기 결과에 의하여, 본 발명에 따라 제조된 촉매가 높은 활성도를 유지하며, 아크롤레인으로 부터 아크릴산을 안정하게 고수율로 생산할 수 있음을 확인하게 된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

하기 일반식 (1)로 표현되는 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매의 존재하에, 산소 분자 또는 산소 분자 함유 기체를 사용하여 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유 기체에 기상 접촉 산화를 수행함으로써 아크릴산

을 제조하는 방법에 있어서, 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 바나듐, 구리, 안티몬 및 주석의 원료로서 하기 물질을 사용하는 방법 :



[상기 식에서, Mo는 몰리브덴; V는 바나듐; W는 텅스텐; Cu는 구리; X는 안티몬 및 주석으로 부터 선택한 하나 이상의 원소; Y는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 부터 선택한 하나 이상의 원소; Z는 티탄, 지르코늄 및 세륨으로 부터 선택한 하나 이상의 원소; 0는 산소; a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각각 Mo, V, W, Cu, X, Y 및 Z의 원자수이고, 단, a가 12일 경우, $2 \leq b \leq 14$, $0 \leq c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 3$ 및 $0 \leq g \leq 100$ 이고; h는 0 이외의 각각의 원소의 산화 상태에 의하여 결정되는 수이다]

몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 안티몬 또는 주석 어느것도 함유하기 아니할 경우, 즉 $e=0$ 일 경우, (A) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리이고, 또는 (B) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이며, 또는 (C) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이며; 몰리브덴/바나듐-기재 산화물 촉매가 안티몬 및/또는 주석을 함유할 경우, 즉 $0 < e \leq 5$ 일 경우, (D) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이며, 또는 (E) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (F) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (G) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이며, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이며, 또는 (H) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (I) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (J) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이며, 또는 (K) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (L) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트 및 바나듐의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 바나듐 산화물이고, 구리 원료는 질산 구리 및 구리의 원자수가 0보다 크고 2보다 작은 하나 이상의 구리 산화물이고, 안티몬 원료의 적어도 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 하나 이상의 안티몬 산화물이고, 주석 원료의 적어도 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 하나 이상의 주석 산화물이며, 또는 (M) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 안티몬 화합물과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이며, 또는 (N) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 주석 화합물과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이며, 또는 (O) 바나듐 원료는 암모늄 메타바나데이트이고, 그의 일부는 안티몬의 원자수가 0보다 크고 5보다 작은 안티몬 화합물 (1) 및 주석의 원자수가 0보다 크고 4보다 작은 주석 화합물 (2)과의 착물 형태로 사용되고, 구리 원료는 질산 구리이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 불활성 담체상에 담지되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화 반응을 $500 \sim 20,000 \text{ h}^{-1}$ 의 공간 속도(STP)에서 상압~10기압의 압력하에 $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 아크롤레인 1~15부피%, 산소 0.5~25부피%, 증기 0~30부피% 및 불활성 기체 20~80부피%를 함유하는 혼합 기체를 촉매와 접촉시킴으로써 수행하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화 반응을 $1,000 \sim 10,000 \text{ h}^{-1}$ 의 공간 속도(STP)에서 상압~10기압의 압력하에 $200 \sim 330^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 아크롤레인 4~12부피%, 산소 2~20부피%, 증기 3~25부피% 및 불활성 기체 50~70부피%를 함유하는 혼합 기체를 촉매와 접촉시킴으로써 수행하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 촉매에 X-선 회절계를 수행할 경우, $d=4.00 \text{ \AA}$ 에서의 피크 강도에 대한 $d=4.38 \text{ \AA}$ 에서의 피크 강도의 비가 0.07 미만인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 사용 촉매 및 비사용 촉매에 X-선 회절계를 수행하여, 비사용 촉매의 피크 강도 ($d=4.00 \text{ \AA}$)에 대한 4,000시간 조작 후의 사용 촉매의 피크 강도 ($d=4.00 \text{ \AA}$)의 백분율을 피크 강도 유지율로 정의할 경우, 촉매의 피크 강도 유지율이 80% 이상인 방법.