

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>B01J 23/89</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월10일 10-0557640 2006년02월24일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0001574 2004년01월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0073224 2005년07월13일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자           주식회사 엘지화학  
                              서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자             황교현  
                              대전광역시유성구전민동엑스포아파트510-1301

                              이원호  
                              대전광역시서구만년동강변아파트112동1005호

                              길민호  
                              대전광역시유성구도룡동LG기숙사3-107

(74) 대리인             조인제

심사관 : 이재석

(54) 신규한 헤테로폴리산 촉매 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 메타크롤레인(methacrolein)을 부분산화시켜 메타크릴산 (methacrylic acid)를 제조하는 공정에 사용되는 하기 화학식 1에 의하여 정의되는 신규한 헤테로폴리산 촉매 및 그의 제조방법에 관한 것으로, a)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  와  $(\text{NH}_4)\text{VO}_4$  외에  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 와 피리딘 중 적어도 어느 하나 이상을 넣어 수용액을 만드는 제1단계; b) 질산을 이용하여 암모늄형태의 헤테로폴리산을 제조하는 단계; c) 전이금속의 탄산염 또는 탄산염과 질산염을 혼합하여 넣는 단계; d) 공기분위기에서 건조 및 소성하는 단계;를 포함하여 이루어지며, 제조된 촉매의 표면이 20 ~ 100nm의 육면체 모양을 가지고, 기존의 공침으로 제조된 촉매에 비하여 높은 활성을 보인다.

<화학식 1>



(상기 식에서 A, B, C, D, E, a, b, c, d, e, f 및 g는 명세서 중에 정의된 바와 같다)

대표도

도 1

색인어

촉매, 헤테로폴리산, 메타크롤레인, 메타크릴산, 기상산화

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 실시예 1의 방법에 의하여 제조된 촉매의 표면 SEM 결과를 나타낸 사진이다.

도 2는 비교예 1의 방법에 의하여 제조된 촉매의 표면 SEM 결과를 나타낸 사진이다.

도 3은 비교예 2의 방법에 의하여 제조된 촉매의 표면 SEM 결과를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명에 의한 실시예 2의 방법에 의하여 제조된 촉매의 표면 SEM 결과를 나타낸 사진이다.

도 5는 비교예 3에 사용된 촉매의 SEM 결과를 나타낸 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 메타크롤레인(methacrolein)의 기상산화반응에 유용한 포스포몰리브데이트(phosphomolybdate)를 기본골격으로 하는 하기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 메타크롤레인의 산화반응 생성물은 메타크릴산(methacrylic acid)으로서 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmetacrylate)의 단량체가 된다.

화학식 1



(상기 식에서 A는 V, Nb 또는 W이고, B는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며, C는 Cu, Ag, Co, Ni, Pb, Mn 또는 Tl이며, D는 Fe, Ce, Cr, Sn, Zn, Pd, Rh이며, E는 유기산 또는 질소를 포함하는 화합물이며, a는 5 내지 12, b는 0.01 내지 5, c는 0.01 내지 3, d는 0.01 내지 3, e는 0.01 내지 3, f는 0 내지 10이며, g는 a, b, c, d, e 및 f의 원자가 조건을 만족하는 수이다)

상기의 촉매조성에 대하여 살펴보면, 먼저 기본 골격은 포스포몰리브데이트(phosphomolybdate)로,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 의 일반식으로 나타낼 수 있다. 하나의 포스페이트(phosphate) 주위에 몰리브덴(Mo)이 옥타헤드럴(octahedral) 구조를 가지는 산화물의 형태로 12개가 가장자리(edge) 부분을 공유하는 케긴(keggin)구조를 가진다. 여기에 몰리브덴(Mo)이 A 원소의 산화물로 일부 또는 전부 치환될 수 있다.

즉 구조는 동일하나 전자적인 영향에 의하여 촉매활성 등을 변화시킬 수 있다. 그리고 치환되는 산화수와 양에 따라 결합하는 양이온의 수가 결정된다. 즉  $\text{Mo}^{+6}$  대신  $\text{V}^{+5}$ 가 하나 치환되면 양이온의 수가 3에서 4로 증가하게 된다. 그리고 이 수소이온 대신 알칼리 금속이나 알칼리토금속 또는 전이금속들이나 암모늄이온이나 피리딘이온으로 치환되는 형태가 가능하다. 치환되는 양이온의 종류에 따라 각각 일반식(1)의 B, C, D, E로 나타내었다.

이렇게 치환되는 양이온에 의하여 2차구조 및 3차구조가 생성되는데, 표면적 기공용적 기공분포 등의 촉매물성이 조절되어 촉매성능을 높일 수 있다.

헤테로폴리산 촉매에 대한 특허는 주로 일본촉매화학(Nippon Shokubai Company Ltd.;NSCL) 등 일본회사의 특허가 많다. 촉매의 제조법을 살펴보면 주로 질산을 이용한 공침법이나 또는 질산을 사용하지 않은 상태로 진공건조하여 촉매전구체를 제조하기도 한다.

미합중국특허 등록번호 제4,301,031호에 의하면,  $Mo_{12}P_{0.1-3}M_{0.1-3}Cu_{0.1-2}V_{0.1-2}X_{0.01-2}Y_aO_b$  (M은 K, Rb 또는 Cs, X는 Ba, La, Ga, Al, Ag, Cd, Ti, Tl, Hg, Pb 또는 Zn, Y는 Fe, Co, Ni, Sr, Mn, In, Ta, Ge, S 또는 Be)의 조성을 가지는 헤테로폴리산 촉매계가 메타크롤레인의 산화반응에 효과적이라는 특허가 있다.

이런 조성을 가지는 촉매는 건조 과정을 거친후 일정한 모양으로 성형하는 과정을 거치고 다시 소성하여 최종 촉매가 된다. 성형은 일반적으로 직경 5mm, 길이 5mm 정도의 펠렛(pellet)의 형태를 가지며 소성과정에서 분해가능한 암모늄형태나 질산염 형태가 분해되고 최종적으로 원하는 구조와 조성을 가지는 촉매가 된다. 이때의 소성온도는 300 ~ 500°C의 범위가 되며, 산소분위기 또는 질소분위기 등이 사용된다.

미합중국특허 등록번호 제4,621,155호에서는, 헤테로폴리산 촉매 제조시 추가되는 N을 포함하는 물질인 피리딘(pyridine), 피페리딘(piperidine) 그리고 피페라진(piperazine) 등을 이용하여 제조하면, 촉매의 성형성과 물리성 강도 그리고 촉매제조 재현성을 높일 수 있다고 주장하고 있다.

촉매의 제조법은 금속성분의 전구체에 따라 다르나 일반적으로 암모늄 파라몰리브데이트와 암모늄 파라바나데이트가 많이 사용된다. 미합중국특허 등록번호 제6,333,293B1호의 실시예 1에 나타난 바를 정리하면 아래와 같다. 암모늄 파라몰리브데이트(ammonium paramolybdate)와 암모늄 파라바나데이트(ammonium paravanadate)를 가열된 물에 녹이고 교반한다. 그리고 여기에 85%의 인산을 적정량 주입하고 질산세슘(cesium nitrate)과 질산구리(copper nitrate)를 주입하여 만든 용액을 가열, 건조하여 촉매를 제조한다.

그리고 미합중국특허 등록번호 제4,558,028호의 실시예 12는 상기의 과정을 따르다가 피리딘과 인산을 적정량 주입한 후 질산을 넣고 질산세슘(cesium nitrate)과 질산구리(copper nitrate)를 넣는 방법을 포함하고 있다.

미합중국특허 등록번호 제6,458,740B2호에는 암모늄 파라몰리브데이트(ammonium paramolybdate)와 암모늄 메타바나데이트(ammonium metavanadate)를 피리딘(pyridine)과 85% 인산(phosphoric acid)을 넣은후, 질산과 질산세슘(cesium nitrate) 그리고 질산구리(copper nitrate)를 넣어 공침시킨 후, 이를 가열 건조하는 내용이 포함되어 있다. 전구체에 포함된  $NH_4/Mo_{12}$ 와  $NH_4/NO_3$ 의 비에 의하여 촉매의 활성과 선택도가 영향을 받는다고 주장하고 있다.

한편 대한민국특허 등록번호 제1996-0003796호에 의하면 전이금속의 균일한 침전을 위하여 피리딘에 옥살산을 혼합하여 사용하면 Cu이온을 효율적으로 침전시킬 수 있다고 주장하고 있다.

이러한 여러가지 발명에도 불구하고 아직도 이 촉매의 활성은 낮은 상태이기 때문에 전환율이나 선택도에서 개선의 필요성이 있었으며, 또한 촉매의 제조상에 있어서도 낮은 수율로 인하여 생산성이 떨어지는 문제점이 있었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 전환율, 선택도 및 수율이 우수한 상기 화학식 1에 의하여 정의되는 신규한 헤테로폴리산 촉매 및 이의 제조방법을 제공한다.

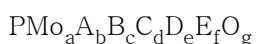
본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

헤테로폴리산계 촉매에 있어서, 하기 화학식 1로 정의되는 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산계 촉매를 제공한다.

[화학식 1]



(상기 식에서 A는 V, Nb 또는 W이고, B는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며, C는 Cu, Ag, Co, Ni, Pb, Mn 또는 Tl이며, D는 Fe, Ce, Cr, Sn, Zn, Pd, Rh이며, E는 유기산 또는 질소를 포함하는 화합물(N-containing compound)이며, a는 5 내지 12, b는 0.01 내지 5, c는 0.01 내지 3, d는 0.01 내지 3, e는 0.01 내지 3, f는 0 내지 10이며, g는 a, b, c, d, e 및 f의 원자가 조건을 만족하는 수이다)

상기 헤테로 폴리산계 촉매는  $\text{PMo}_{12}\text{V}_{0.3\sim 2}\text{Cs}_{1\sim 2}\text{Cu}_{0.1\sim 0.5}\text{Fe}_{0.01\sim 0.1}\text{O}_x$  일 수 있다.

(상기 식에서 x는 원자가 조건을 만족하는 수이다)

또한 본 발명은, 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법에 있어서,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 와  $(\text{NH}_4)\text{VO}_4$ 외에  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 와 피리딘 중 적어도 어느 하나 이상을 넣어 수용액을 만드는 제1단계; 질산을 이용하여 암모늄형태의 헤테로폴리산을 제조하는 제2단계; 전이금속의 탄산염을 혼합하여 넣는 제3단계; 및 공기분위기에서 건조 및 소성하는 제4단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법을 제공한다.

상기 제3단계에는 전이금속의 질산염이 추가로 더 첨가될 수 있다.

상기 전이금속의 탄산염 및/또는 질산염은 20 ~ 60°C도 범위에서 주입될 수 있다.

상기 촉매 표면에 생성된 입자의 크기는 20 ~ 100nm일 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

앞에서 개략적으로 살펴본 바와 같이 헤테로폴리산 촉매의 제조는 우선 케긴(keggin) 구조의 형성이 이루어져야 한다. 물리브텐과 바나듐의 전구체와 인산(phosphoric acid)이 반응하여 일부 침전이 형성되고 일부 물에 녹은 형태로 존재하게 된다. 여기에 질산 등으로 pH를 낮추어 주면 결정이 생성되면서 침전을 형성하게 된다. 전이금속없이 질산을 점적하면 양이온이 암모늄형태를 가지는 헤테로폴리산이 만들어진다. 그리고 이때 질산과 다른 전이금속과 같이 침전시킬 수 있다. 이것을 공침법이라고 한다. 음이온의 케긴(Keggin) 구조가 생성되면서 다른 전이금속이 양이온 형태로 결합하면서 침전이 생성된다.

일반적으로 공침이 균일한 전이금속의 침전을 제공하는 것으로 알려져 있으나, 헤테로폴리산의 제조에 있어서는 질산에 의하여 침전되는 과정과 전이금속의 염의 형태를 만드는 과정이 동시에 진행되어 오히려 불균일한 침전을 만들 가능성이 크다.

그리고 일부 전이금속이 pH가 낮은 영역에서 헤테로폴리산과 물에 녹지않는 염을 만들지 못하는 경우가 있다. 가장 대표적인 금속이 구리이다. 그러므로 먼저 기술한 것처럼 공침으로 촉매를 제조하더라도 구리이온은 침전을 형성하지 못하고 용액중에 녹은 형태로 푸른색 용액으로 남게 된다.

이를 해결하기 위하여 제조된 촉매 슬러리를 진공건조하기도 하고 온도를 물의 끓는점 이상으로 하여 건조와 동시에 금속이온이 균일하게 촉매에 분포하도록 하기도 한다.

촉매를 건조할 때는 통상 100 ~ 150°C의 범위에서 이루어진다.

건조된 촉매를 일정한 모양을 가지는 촉매로 제조하기 위한 압출기를 이용하여 압출한다. 압출공정이 촉매의 물리적강도를 결정하므로 매우 중요한 과정으로 적당량의 물과 촉매 강도강화를 위하여 유리섬유등을 사용하기도 한다. 압출된 촉매는 지름 약 5mm, 길이 약 5mm 정도의 원통모양이 된다. 원통모양의 촉매를 소성로에 넣어 350 ~ 500°C에서 공기나 질소 하에서 일정시간 소성과정을 거친다. 이 과정에서 촉매의 전구체에 포함된 암모니아나 질산염 등의 질소산화물이 제거된다. 그리고 피리딘 역시 소성과정에서 일부 없어지고 결정수 형태로 있던 물도 서서히 제거된다.

따라서 본 발명에서는 전이금속과 질산을 동시에 적가하여 공침시켜 촉매를 제조하는 것보다는, 질산을 이용하여 암모늄 형태의 헤테로폴리산을 제조하고 이후 금속성분의 전구체를 주입하는 방법을 사용하고, 또한 기존의 질산염의 형태에서 탄산염 형태의 전이금속 전구체를 사용하여, 금속성분의 분산을 좋게하고 촉매의 활성을 높일 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

본 발명에서 많이 사용되는 Cs과 Cu는 탄산염 형태의 전구체가 존재하고 상업적으로 사용가능하나 Fe의 경우는 질산염 형태만 사용가능하다. 또한 촉매제조시 사용되는 양이 작다. 따라서 본 발명의 탄산염은 상업적으로 사용가능한 금속성분을 말한다.

본 발명자들은 암모늄형태의 헥테로폴리산을 먼저 제조하고 이에 탄산염의 전구체를 반응시켜 촉매 표면이 육면체 형태를 가졌을 때 가장 효율적인 촉매가 됨을 발견하였다. 그러므로 암모늄형태의 헥테로폴리산을 제조하고 순차적으로 탄산염의 전구체를 반응시키면 고효율의 촉매를 제조할 수 있다.

상기 헥테로폴리산계 촉매의 제조방법을 개략적으로 설명하면 다음과 같다.

제1단계

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>와 (NH<sub>4</sub>)VO<sub>4</sub>외에 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 피리딘 중 적어도 어느 하나 이상을 넣어 수용액을 만드는 단계로, 증류수에 암모늄 파라몰리브데이트(ammonium paramolybdate; ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>))와 암모늄 파라바나테이트(ammonium paravanadate; ((NH<sub>4</sub>)VO<sub>4</sub>))을 녹인 후, 여기에 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>을 교반하면서 주입하며, 선택적으로 피리딘(pyridine)을 함께 첨가하여 교반하여 수용액을 제조한다.

제2단계

질산을 이용하여 암모늄형태의 헥테로폴리산을 제조하는 단계로, 상기 제1단계에서 만들어진 수용액에 HNO<sub>3</sub>를 혼합하고 서서히 적가하여 슬러리(slurry)를 생산한 후에 이를 교반함으로써 암모늄 형태의 헥테로폴리산을 제조한다.

제3단계

상기 제2단계에서 만들어진 암모늄 형태의 헥테로폴리산에 전이금속의 탄산염 또는 탄산염과 질산염을 혼합하여 넣는 단계로 20 내지 60℃에서 Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 그리고 선택적으로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 을 넣고 온도를 70℃ 정도로 승온하여 반응시킴으로서 촉매의 분산성과 활성을 높일 수 있다.

제4단계

상기 제3단계에서 제조된 촉매를 공기분위기에서 건조 및 소성하는 단계로, 로타리 증발기(rotary evaporator)에서 과량의 물을 제거하고 오븐(oven)에서 건조한 후에, 유리섬유(Glass fiber)를 넣어, 5mm×5mm의 형태의 펠렛(pellet)으로 제조한 후 소성 및 분쇄과정을 통하여 150 ~ 250 μm의 크기의 촉매를 얻을 수 있다.

상기 전이금속의 탄산염 또는 질산염은 20 내지 60℃의 온도에서 주입되는 것이 바람직하다. 만일 20℃ 미만의 온도에서 주입되는 경우에는 별도의 냉각이 필요하여 제조비용이 상승하는 문제점이 있고, 60℃를 초과하는 경우에는 탄산염의 분해가 발생하는 문제점이 있다.

이하 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

80℃로 유지되고 있는 증류수 440ml에 암모늄 파라몰리브데이트(ammonium paramolybdate; ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)) 100g과 암모늄 파라바나테이트(ammonium paravanadate; ((NH<sub>4</sub>)VO<sub>4</sub>)) 6.0g을 녹였다. 그리고 여기에 피리딘(pyridine) 23g과 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6.4g을 교반하면서 주입하였다.

여기에 HNO<sub>3</sub> 60ml와 H<sub>2</sub>O 100 ml를 혼합하고 서서히 적가한 후, 생성된 슬러리(slurry)를 교반한 상태에서 40℃에서 Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub> 1.7g과 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.55g을 넣고 온도를 70℃로 올려 반응시켰다. 이후 로타리 증발기(rotary evaporator)

에서 과량의 물을 제거하고 120℃ 오븐(oven)에서 건조한 후에, 유리섬유(Glass fiber) 5g을 넣고, 5mm×5mm의 형태의 펠렛(pellet)으로 제조한 후 400℃에서 5시간 소성하였다. 소성이 끝난 후 이를 분쇄하여 150 ~ 250 μm의 크기의 촉매를 얻어 반응에 사용하였다.

[실시예 2]

다른 조건을 실시예 1과 모두 동일하고, 사용된 전구체만 Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub> 1.7g(7.7mmol)과 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.55g(38.5mmol) 이외에 추가로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1.04g을 넣어 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매의 조성은 PMo<sub>12</sub>V<sub>0.3~2</sub>Cs<sub>1~2</sub>Cu<sub>0.1~0.5</sub>Fe<sub>0.01~0.1</sub>O<sub>x</sub> (x는 원자가 조건을 만족하는 수)이며, 제조한 촉매의 표면 SEM 사진을 도 1에 나타내었다. SEM의 결과에 나타난 크기는 아래의 10칸으로 세분화되어 표시된 크기가 200nm이므로 눈금 한 칸의 크기가 20nm를 나타낸다. 아래의 실시예와 비교예에 나타낸 그림도 모두 동일하다.

[비교예 1]

다른 모든 조건은 실시예 1과 동일하고 사용된 전구체만 Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub> 1.7g(7.7mmol)과 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.55g(38.5mmol)에서 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3.6g(15.4mmol)과 CsNO<sub>3</sub> 15.0g(77mmol)로 바꾸어 사용하였다.

제조한 촉매의 SEM 결과를 도 2에 나타내었다.

[비교예 2]

비교예 1에서 전이금속의 전구체를 넣는 것과 질산을 적가하는 순서를 바꾼 경우로, 즉 공침한 촉매의 예이다. 미합중국특허 등록번호 제6458740B호와 동일한 방법이다. 제조한 촉매의 SEM 결과를 도 3에 나타내었다.

[실시예 3]

실시예 2과 동일한 상태에서 피리딘(pyridine)이 포함되지 않았으며, 나머지 모든 과정을 동일하게 실시하였다. 제조한 촉매의 SEM 결과를 도 4에 나타내었다.

[비교예 3]

실제 상업공정에 적용되고 있는 상업촉매의 성능을 평가하였으며, 표면의 SEM 결과를 도 5에 나타내었다.

상기 실시예 1 내지 3과, 비교예 1 내지 3의 반응결과를 하기 표 1에 나타내었다.

촉매의 활성측정시는 상기한 바와 같이 소성이 끝난 펠렛(pellet)을 분쇄하여 150 ~ 250μm크기의 촉매를 사용하여 압력변화에 따른 영향을 최소화하였다.

촉매반응은 MACR 3.6mol%, H<sub>2</sub>O 10mol%, O<sub>2</sub> 9.2mol%, 발란스(balance) N<sub>2</sub>의 조성하에서 반응을 수행하였으며 1회 사용된 촉매의 양은 1g이었다. 반응온도는 280 ~ 320℃로 하였으며, 생성물은 GC로 정량 분석하였다.

실시예에서, 메타크롤레인 전환율 및 메타크릴산 수율은 하기 수학적 식 1에서 3에 따라 계산하였다.

수학적 식 1

$$\text{메타크롤레인 전환율(\%)} = [(\text{반응된 메타크롤레인의 몰수} / \text{공급된 메타크롤레인의 몰수})] \times 100$$

수학적 식 2

$$\text{선택도(\%)} = [(\text{형성된 메타크릴산의 몰수} / (\text{반응된 메타크롤레인의 몰수}))] \times 100$$

수학식 3

$$\text{수율(\%)} = [(\text{형성된 메타크릴산의 몰수} / (\text{공급된 메타크롤레인의 몰수})) \times 100 = \text{전환율} \times \text{선택도}$$

[표 1]

	반응온도	전환율(%)	선택도(%)	수율(%)
실시에 1	280	34.01	80.30	27.31
	300	45.24	81.54	36.89
실시에 2	280	36.19	80.16	29.01
	300	49.58	80.99	40.16
비교예 1	280	21.07	66.71	14.06
	300	31.98	74.17	23.72
비교예 2	280	15.49	51.41	8.45
	300	28.34	67.29	19.07
실시에 3	280	34.32	73.67	25.28
비교예 3	280	30.13	76.19	22.95

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1 내지 3의 촉매의 경우, 종래의 방법에 의한 비교예 1 내지 3의 촉매에 비하여 전환율, 선택도 및 수율에 있어서 현저히 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 본 발명에 의하여 제조된 촉매(도 1 및 도 4)의 경우, 비교예 1 내지 3의 촉매에 비하여 촉매표면에 생성된 입자의 크기가 20 내지 100nm의 크기로 크게 분포됨을 확인함으로써 전이금속 이온이 균일하게 분산되어 있는 것을 확인하였다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 헤테로폴리산계 촉매는 종래의 방법에 의한 헤테로폴리산계 촉매에 비하여 전환율, 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있는 유용한 발명이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

헤테로폴리산계 촉매의 제조방법에 있어서,

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>와 (NH<sub>4</sub>)VO<sub>4</sub> 외에 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 피리딘 중 적어도 어느 하나 이상을 넣어 수용액을 만드는 제1단계;

질산을 이용하여 암모늄형태의 헤테로폴리산을 제조하는 제2단계;

전이금속의 탄산염을 혼합하여 넣는 제3단계; 및

공기분위기에서 건조 및 소성하는 제4단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 식에서 A는 V, Nb 또는 W이고, B는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며, C는 Cu, Ag, Co, Ni, Pb, Mn 또는 Tl이며, D는 Fe, Ce, Cr, Sn, Zn, Pd, Rh이며, E는 유기산 또는 질소를 포함하는 화합물(N-containing compound)이며, a는 5 내지 12, b는 0.01 내지 5, c는 0.01 내지 3, d는 0.01 내지 3, e는 0.01 내지 3, f는 0 내지 10이며, g는 a, b, c, d, e 및 f의 원자가 조건을 만족하는 수이다)

#### 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 제3단계에 전이금속의 질산염을 추가로 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 제3단계의 전이금속의 탄산염을 20 ~ 60℃도 범위에서 주입하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 6.

제 4 항에 있어서,

상기 전이금속의 질산염을 20 ~ 60℃도 범위에서 주입하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 7.

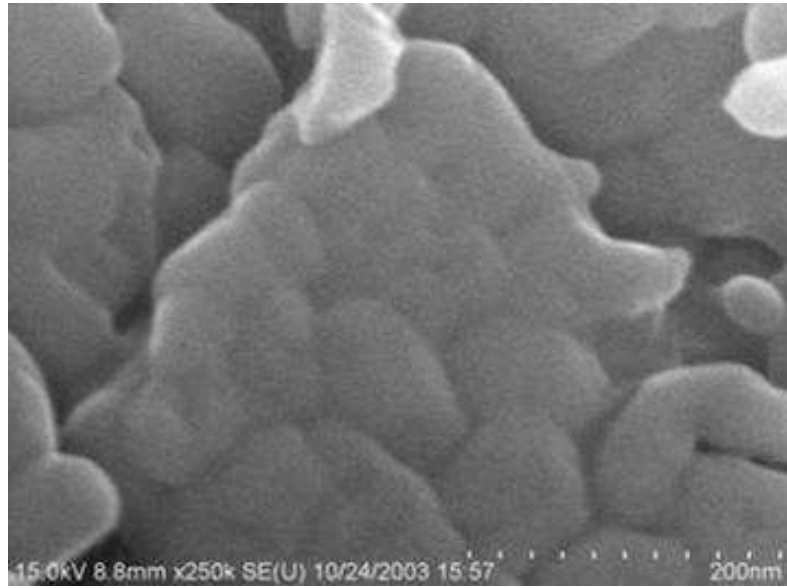
제 3 항에 있어서,

상기 촉매 표면에 생성된 입자의 크기가 20 ~ 100nm인 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 헤테로폴리산계 촉매의 제조방법.

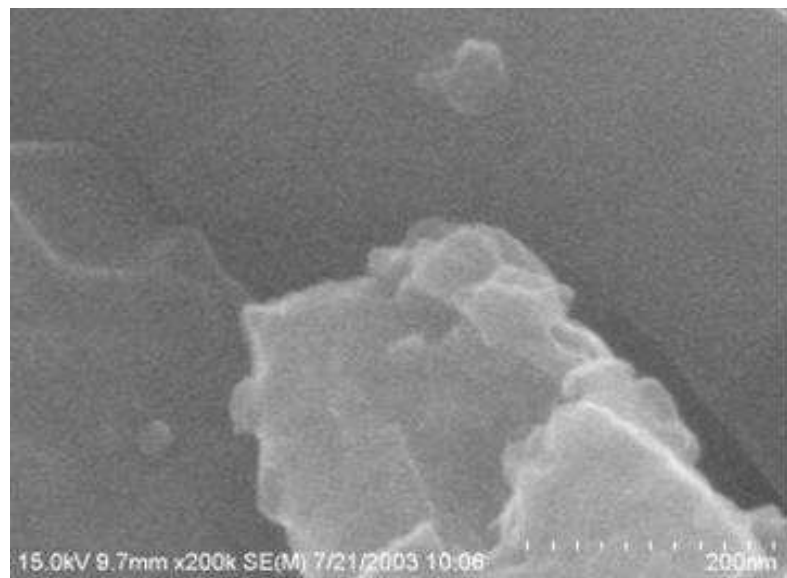
도면



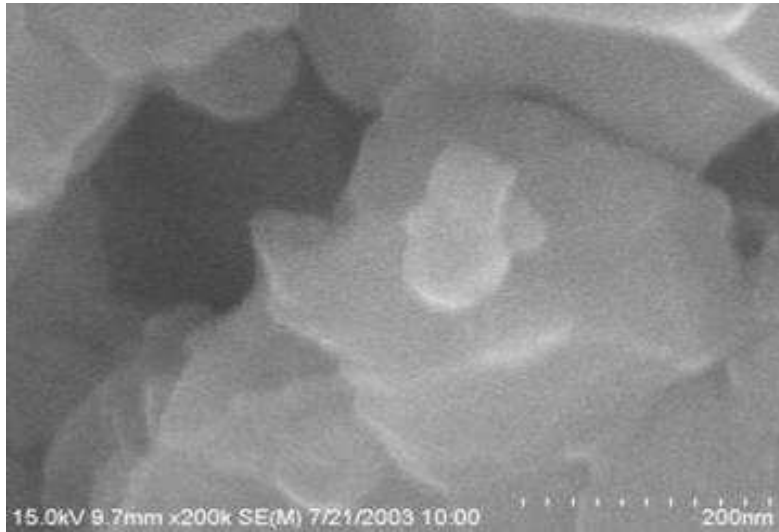
도면1



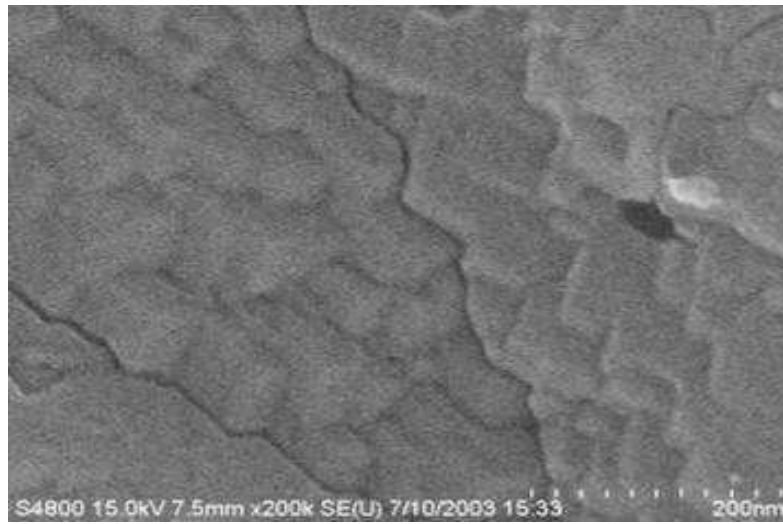
도면2



도면3



도면4



도면5

