



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월11일  
 (11) 등록번호 10-1419053  
 (24) 등록일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 27/28* (2006.01) *B01J 38/02* (2006.01)  
*B01J 27/19* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0102857  
 (22) 출원일자 2007년10월12일  
 심사청구일자 2012년05월03일  
 (65) 공개번호 10-2008-0033876  
 (43) 공개일자 2008년04월17일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2006-00279718 2006년10월13일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2001286763 A  
 JP2002102706 A  
 JP2005272313 A  
 JP2003306464 A

(73) 특허권자  
 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤  
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1  
 (72) 발명자  
 요시자와 준야  
 일본 에히메켄 니이하마시 사쿠라기쵸 7-54  
 오히시 요시히코  
 일본 에히메켄 니이하마시 호시고에쵸 20-1  
 시라이시 에이이치  
 일본 에히메켄 니이하마시 다노우에 1-19-15  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **메타크릴산 제조용 촉매의 재생 방법 및 메타크릴산의 제조방법**

**(57) 요약**

인 및 몰리브덴을 함유한 헤테로폴리산 화합물을 포함한 메타크릴산 제조용 촉매는, 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 혼합물을 성형하는 단계, 성형된 생성물을 1차로 산화성 기체의 대기 중에 360 내지 410 °C의 온도에서 소성시키는 단계 및 이어서 상기 생성물을 2차로 비산화성 기체의 대기 중에 420 내지 500 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 재생된다. 상기 재생 촉매는, 메타크릴산을 제조하기 위한 메타크롤레인, 이소부틸알데히드, 이소부탄 또는 이소부티르산의 기상 촉매 산화 반응에서 신규 촉매와 실질적으로 동일한 촉매 활성을 가진다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

인 및 물리브텐을 함유한 헤테로폴리산 화합물을 포함한 메타크릴산 제조용 촉매를 재생하는 방법으로서, 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 혼합물을 성형하는 단계, 성형된 생성물을 1차로 산화성 기체의 대기 중에 360 내지 410 °C의 온도에서 소성시키는 단계, 이어서 상기 생성물을 2차로 비산화성 기체의 대기 중에 420 내지 500 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물이 건조 전에 100 °C 이상의 온도에서 2 시간 이상 동안 열처리되는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물이 제 1 소성 전에, 40 내지 100 °C의 온도에서 0.5 내지 10 시간 동안 상대 습도가 10 내지 60 %인 대기에 노출되는 방법.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 헤테로폴리산 화합물이 추가로 바나듐; 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소; 및 구리, 비소, 안티몬, 붕소, 은, 비스무트, 철, 코발트, 란탄 및 세륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 방법.

**청구항 5**

하기 단계를 포함하는 메타크릴산의 제조 방법:

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 메타크릴산 제조용 촉매를 재생시키는 단계, 및 이어서

메타크롤레인, 이소부틸알데히드, 이소부탄 및 이소부티르산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 상기 재생 촉매의 존재 하에서 기상 촉매 산화 반응시키는 단계.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 메타크릴산 제조용 촉매의 재생 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 재생 방법에 의해 재생된 촉매를 사용한 메타크릴산의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 인 및 물리브텐을 함유한 헤테로폴리산 화합물을 포함한 메타크릴산 제조용 촉매는, 열 부하 등으로 인해 촉매 활성이 감소되기 때문에, 원료로서 메타크롤레인 등을 사용하는 기상 촉매 산화 반응에서 장시간 사용되는 경우에 비활성이 된다고 공지되어 있다.

[0003] 비활성 촉매를 재생하는 방법으로서, JP-A-61-283352에는 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 혼합물을 성형하는 단계, 및 이어서 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 400 °C에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

[0004] JP-A-63-130144에는 비활성 촉매 및 암모니아수의 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 혼합물을 물에 분산시키는 단계, 질소-함유 헤테로시클릭 화합물 및 아민 또는 탄산암모늄을 첨가하는 단계, 이를 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 건조 및 성형하는 단계, 및 이어서 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 300 내지 450 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] JP-A-60-232247에는 비활성 촉매를 물에 분산시키는 단계, 질소-함유 헤테로시클릭 화합물 및 질산을 첨가하는 단계, 이를 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 건조 및 성형하는 단계, 성형된 생성물을 대기압 또는 감압 하에 질

소 기체와 같은 비활성 기체의 대기 중에 200 내지 600 °C의 온도에서 가열하여 질소-함유 헤테로시클릭 화합물을 유리시키는 단계, 및 이어서 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 100 내지 400 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] JP-A-2001-286762에는 비활성 촉매를 물에 분산시키는 단계, 이어서 질소-함유 헤테로시클릭 화합물 및 질산을 첨가하는 단계, 추가로 촉매로부터 소실된 구성 원소를 함유한 화합물을 첨가하는 단계, 이를 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 건조 및 성형하는 단계, 성형된 생성물을 질소 기체와 같은 비활성 기체의 대기 중에 200 내지 600 °C의 온도에서 소성시키는 단계, 및 추가로 상기 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 100 내지 400 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] JP-A-2001-286763에는 비활성 촉매를 물에 분산시키는 단계, 이어서 질소-함유 헤테로시클릭 화합물, 질산암모늄 및 질산을 첨가하는 단계, 이를 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 건조 및 성형하는 단계, 성형된 생성물을 질소 기체와 같은 비활성 기체의 대기 중에 200 내지 600 °C의 온도에서 소성시키는 단계, 및 추가로 상기 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 100 내지 400 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 그러나, 임의의 전술한 종래의 재생 방법은 비활성 촉매의 촉매 활성 또는 촉매 수명을 만족스러운 정도로 반드시 회복시키지는 않는다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 비활성 촉매의 촉매 활성을 충분히 회복시키고 양호한 촉매 수명을 촉매에 부여할 수 있는, 메타크릴산 제조용 촉매의 재생 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 장시간 높은 전환율 및 우수한 선택율을 유지하면서 상기 재생 방법에 의해 재생된 촉매를 사용하는 메타크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제 해결수단

[0011] 본 발명가들에 의한 광대한 연구의 결과로서, 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 건조하고, 건조된 혼합물을 성형하고, 성형된 생성물을 1차로 산화성 기체의 대기 중에 360 내지 410 °C의 온도에서 소성시키고, 이어서 상기 생성물을 2차로 비산화성 기체의 대기 중에 420 내지 500 °C의 온도에서 소성시킴으로써 상기 목적을 달성할 수 있음을 알아냈다.

[0012] 따라서, 본 발명은 인 및 몰리브덴을 함유한 헤테로폴리산 화합물을 포함한 메타크릴산 제조용 촉매의 재생 방법을 제공하고, 상기 방법은 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 혼합물을 성형하는 단계, 성형된 생성물을 1차로 산화성 기체의 대기 중에 360 내지 410 °C의 온도에서 소성시키는 단계, 및 이어서 상기 생성물을 2차로 비산화성 기체의 대기 중에 420 내지 500 °C의 온도에서 소성시키는 단계를 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 재생 방법에 의해 메타크릴산 제조용 촉매를 재생시키는 단계 및 이어서 메타크롤레인, 이소부틸알데히드, 이소부탄 및 이소부티르산으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 재생 촉매의 존재 하에서 기상 촉매 산화 반응시키는 단계를 포함하는 메타크릴산의 제조 방법을 제공한다.

#### 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 메타크릴산 제조용 비활성 촉매의 활성은 효과적으로 회복될 수 있고, 재생 촉매는 양호한 촉매 수명을 가진다. 또한, 이와 같이 수득된 재생 촉매는 장시간 높은 전환율 및 우수한 선택율을 유지하면서 메타크릴산을 제조하는데 사용될 수 있다.

#### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 방법에 의해 재생되는, 메타크릴산 제조용 촉매는 필수 원소로서 인 및 몰리브덴을 함유한 헤테로폴리산 화합물을 포함하고, 유리 헤테로폴리산 또는 헤테로폴리산 염을 포함할 수 있다. 특히, 촉매는 바람직하게는 헤테로폴리산의 산 염 (즉, 부분적으로 중성화된 염), 더욱 바람직하게는 케진 (Keggin) 형 헤테로폴리산의 산 염을 포함한다.

- [0016] 인 및 몰리브덴 이외에, 촉매는 바람직하게는 부가 원소로서 바나듐, 또는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소 (이하, 종종 원소 X로 언급됨), 또는 구리, 비소, 안티몬, 붕소, 은, 비스무트, 철, 코발트, 란타넘 및 세륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소 (이하, 종종 원소 Y로 언급됨) 를 함유한다. 바람직하게는, 촉매는 몰리브덴 12 원자 당 인, 바나듐, 원소 X 및 원소 Y 각각을 3 원자 이하로 함유한다.
- [0017] 상기 메타크릴산 제조용 촉매가 메타크릴산의 제조에 사용되는 경우, 또는 상기 촉매가 열가공되는 경우, 촉매 활성은 감소된다. 본 발명에서, 촉매 활성이 감소된 비활성 촉매는 재생 처리의 대상이다.
- [0018] 재생 처리에서, 비활성 촉매, 암모늄 이온, 질산 이온 및 물을 포함한 혼합물을 먼저 제조한다. 상기 혼합물의 제조 방법은 제한되지 않는다. 예를 들어, 비활성 촉매를 물에 현탁시킨 후, 암모늄 이온 및 질산 이온의 공급 물질을 첨가할 수 있거나 또는 비활성 촉매를 암모늄 이온 및 질산 이온을 포함한 수용액에 현탁시킬 수 있다.
- [0019] 비활성 촉매가 성형된 촉매인 경우, 그대로 현탁시킬 수 있거나, 또는 분쇄시키고 이어서 현탁시킬 수 있다. 강화 물질로서 섬유 등이 성형된 촉매에 포함되는 경우, 섬유 등이 절단되거나 과단되면 촉매의 강도가 감소될 수 있다. 따라서, 성형된 촉매는 바람직하게는 섬유 등의 절단 또는 과단 없이 분쇄된다.
- [0020] 암모늄 이온의 공급 물질의 예는 암모니아, 및 질산암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 및 아세트산암모늄과 같은 암모늄염, 바람직하게는 암모니아 및 질산 암모늄을 포함한다. 질산 이온의 공급 물질의 예는 질산 및 질산암모늄과 같은 질산염, 바람직하게는 질산 및 질산암모늄을 포함한다. 상기 공급 물질의 양은 혼합물 중 몰리브덴 12 몰 당 암모늄 이온의 양이 통상적으로 약 0.1 내지 15 몰이고 질산 이온의 양이 통상적으로 약 0.1 내지 15 몰이도록 적절히 선택된다.
- [0021] 물의 공급원으로서, 이온교환수가 통상적으로 사용된다. 사용된 물의 양은 혼합물 중 몰리브덴 1 중량부 당 통상적으로 1 내지 20 중량부이다.
- [0022] 이어서, 상기 혼합물을 건조한다. 바람직하게는, 상기 혼합물을 건조 전에 열처리한다.
- [0023] 상기 혼합물의 건조는 당업계에서 사용된 임의의 종래 방법, 예를 들어 증발 건조, 분무 건조, 드럼 건조, 플래시 건조 등으로 수행될 수 있다.
- [0024] 혼합물을 건조 전에 열처리하는 경우, 열처리하는 밀폐 용기에서 수행될 수 있다. 열처리 온도는 바람직하게는 100 °C 이상이다. 열처리 시간은 통상적으로 0.5 시간 이상, 바람직하게는 2 시간 이상, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 시간이다.
- [0025] 이어서, 건조된 혼합물을 정제 압축 또는 압출 성형에 의해 고리, 펠렛, 구, 원통의 형태 또는 임의의 다른 적합한 형상으로 성형한다. 이런 경우, 세라믹 섬유 또는 유리 섬유와 같은 성형 보조제를 혼합물에 혼합하여 성형된 생성물을 강화할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 재생 방법에서, 성형된 생성물을 1차로 산화성 기체의 대기 중에 360 내지 410 °C의 온도에서 소성시키고 (제 1 소성 단계), 2차로 비산화성 기체의 대기 중에 420 내지 500 °C의 온도에서 소성시킨다 (제 2 소성 단계). 이러한 2 단계 소성 과정은 촉매 활성을 효과적으로 회복시키고 촉매 수명이 긴 재생 촉매를 제공할 수 있다.
- [0027] 제 1 소성 단계에서 사용된 산화성 기체는 산화성 물질을 함유한 기체이다. 이러한 기체의 바람직한 예는 산소-함유 기체이다. 산소-함유 기체 중 산소의 농도는 통상적으로 약 1 내지 약 30 부피%이다. 산소의 공급원으로서, 공기 또는 순산소가 사용될 수 있고, 필요한 경우, 비활성 기체로 희석될 수 있다. 상기 산화성 기체는 임의로 물을 함유할 수 있다. 그러나, 산화성 기체 중 물의 농도는 통상적으로 10 부피% 이하이다. 산소의 공급원은 바람직하게는 공기이다. 통상적으로, 제 1 소성 단계는 산화성 기체의 흐름 중에 수행된다.
- [0028] 제 1 소성 단계의 온도는 통상적으로 360 내지 410 °C, 바람직하게는 380 내지 400 °C이다. 제 1 소성 단계의 온도가 너무 낮은 경우, 비활성 촉매의 활성이 충분히 회복되지 않는다. 상기 온도가 너무 높은 경우, 촉매가 분해되어 재생 촉매의 활성이 충분히 높지 않다.
- [0029] 제 2 소성 단계에서 사용된 비산화성 기체는 산소와 같은 산화성 물질을 실질적으로 함유하지 않는 기체이다. 비산화성 기체의 특정 예는 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등과 같은 비활성 기체를 포함한다. 비산화

성 기체는 임의로 물을 함유할 수 있다. 그러나, 비산화성 기체 중 물의 농도는 통상적으로 10 부피% 이하이다. 특히, 질소 기체는 바람직하게는 비산화성 기체로서 사용된다. 통상적으로, 제 2 소성 단계는 비산화성 기체의 흐름 중에 수행된다.

- [0030] 제 2 소성 단계의 온도는 통상적으로 420 내지 500 °C, 바람직하게는 420 내지 450 °C이다. 제 2 소성 단계의 온도가 너무 낮은 경우, 비활성 촉매의 활성이 충분히 회복되지 않는다. 상기 온도가 너무 높은 경우, 촉매가 분해되어 재생 촉매의 활성이 충분히 높지 않다.
- [0031] 제 1 소성 단계 전, 성형된 생성물을 바람직하게는 산화성 기체 또는 비산화성 기체의 대기 중에 약 180 내지 약 300 °C의 온도에서 열처리한다 (예비 소성).
- [0032] 전술한 바와 같이, 성형된 생성물을 소성시킨다. 바람직한 구현예에서, 소성 전에, 성형된 생성물을 컨디셔닝하는데, 즉, 40 내지 100 °C의 온도 및 10 내지 60 %의 상대 습도에서 0.5 내지 10 시간 동안 대기에 성형된 생성물을 노출한다. 따라서, 재생 촉매의 촉매 활성 및 촉매 수명은 더욱 효과적으로 회복될 수 있고, 또한 촉매의 강도가 향상될 수 있다. 이러한 컨디셔닝은 온도 및 습도가 조절된 용기에 상기 성형된 생성물을 놓거나, 또는 온도 및 습도가 조절된 기체를 상기 성형된 생성물에 붙여 넣음으로써 수행될 수 있다. 통상적으로, 공기가 컨디셔닝 과정에 사용되는 대기 기체로서 사용되지만, 질소 기체와 같은 비활성 기체가 사용될 수 있다.
- [0033] 2 단계 소성 후, 재생 촉매를 수득한다. 재생 촉매는 헥테로폴리산 화합물을 포함하고, 유리 헥테로폴리산 또는 헥테로폴리산의 염을 포함할 수 있다. 특히, 재생 촉매는 바람직하게는 헥테로폴리산의 산 염, 더욱 바람직하게는 케긴형 헥테로폴리산의 산 염을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 케긴형 헥테로폴리산 염의 구조는 열처리 (예비 소성) 시 형성된다.
- [0034] 상기 재생 촉매는 신규 촉매의 것과 실질적으로 동일한 촉매 활성 및 내구성을 가진다. 재생 촉매의 존재 하에서, 메타크롤레인과 같은 원료를 기상 촉매 산화 반응시켜, 장시간 높은 전환율 및 우수한 선택율을 유지하면서 메타크릴산을 제조할 수 있다.
- [0035] 메타크릴산은 통상적으로 상기 촉매를 고정층 다관형 반응기에 충전하고, 메타크롤레인, 이소부틸알데히드, 이소부탄 및 이소부티르산으로 이루어진 균으로부터 선택된 원료 및 산소를 포함한 개시 기체 혼합물을 공급함으로써 제조되지만, 유동층 또는 이동층과 같은 반응계가 또한 사용될 수 있다. 산소 공급원으로서, 공기가 통상적으로 사용된다. 산소 및 상기 원료 이외에, 개시 기체 혼합물은 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 수증기 등을 포함할 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 메타크롤레인이 원료로서 사용되는 경우, 반응은 통상적으로 개시 기체 중 메타크롤레인의 농도가 1 내지 10 부피%이고, 산소 대 메타크롤레인의 몰비가 1 내지 5이고, 공간 속도가 500 내지 5000 h<sup>-1</sup> (정상 상태 기준) 이고, 반응 온도가 250 내지 350 °C이며, 반응 압력이 0.1 내지 0.3 MPa인 조건 하에서 수행된다. 사용되는 개시 메타크롤레인이 반드시 고순도의 정제 생성물인 것은 아니고, 예를 들어, 이소부틸렌 또는 tert-부틸 알코올의 기상 촉매 산화 반응으로 수득된 메타크롤레인-함유 반응 생성물 기체일 수 있다.
- [0037] 이소부탄이 원료로서 사용되는 경우, 반응은 통상적으로 개시 기체 중 이소부탄의 농도가 1 내지 85 부피%이고, 수증기 농도가 3 내지 30 부피%이고, 산소 대 이소부탄의 몰비가 0.05 내지 4이고, 공간 속도가 400 내지 5000 h<sup>-1</sup> (정상 상태 기준) 이고, 반응 온도가 250 내지 400 °C이며, 반응 압력이 0.1 내지 1 MPa인 조건 하에서 수행된다. 이소부티르산 또는 이소부틸알데히드가 원료로서 사용되는 경우, 메타크롤레인이 원료로서 사용되는 경우에 사용된 바와 실질적으로 동일한 반응 조건을 적용한다.
- [0038] 실시예
- [0039] 이후, 실시예를 참고하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이 실시예가 본 발명의 범주를 어떤 방식으로든 제한하지 않는다.
- [0040] 실시예에서 사용된 공기는 2 부피%의 물 (대기의 수분 함량에 해당) 을 포함하고, 실시예에서 사용된 질소는 실질적으로 무수이다.
- [0041] 전환율 및 선택율은 하기와 같이 정의된다:
- [0042] 전환율 (%) = [(반응된 메타크롤레인의 몰수)/(공급된 메타크롤레인의 몰수)]×100



- [0043] 선택율 (%) = [(생성된 메타크릴산의 몰수)/(반응된 메타크롤레인의 몰수)] × 100.
- [0044] 참고예 1: 신규 촉매의 제조 및 신규 촉매의 평가
- [0045] 40 °C로 가열된 이온교환수 224 kg에 질산세슘 [CsNO<sub>3</sub>] 38.2 kg, 75 중량% 오르토인산 27.4 kg 및 70 중량% 질산 25.2 kg을 용해시켜 용액 A를 제조하였다. 별도로, 암모늄 몰리브데이트 4수화물 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O] 297 kg을 40 °C로 가열된 이온교환수 330 kg에 용해시킨 후, 암모늄 메타바나테이트 [NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>] 8.19 kg을 현탁시켜 용액 B를 제조하였다. 용액 A 및 B를 40 °C로 조정하였다. 교반하면서 용액 A를 용액 B에 적가한 후, 혼합물을 밀폐 용기에서 5.8 시간 동안 120 °C에서 추가로 교반하고, 이어서 탈이온수 23 kg 중 삼산화안티몬 [Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 10.2 kg 및 질산구리 3수화물 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O] 10.2 kg의 현탁액을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 밀폐 용기에서 5 시간 동안 120 °C에서 교반하였다. 상기 수득된 혼합물을 분무 건조기로 건조시켰다. 생성된 건조 분말 100 중량부에, 세라믹 섬유 4 중량부, 질산암모늄 13 중량부 및 이온교환수 9.7 중량부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼련하고, 각각 직경이 5 mm이고 높이가 6 mm인 원통으로 압출 성형시켰다. 성형된 생성물을 90 °C의 온도 및 30 %의 상대 습도에서 3 시간 동안 건조시키고, 이어서 공기 흐름 중에 22 시간 동안 220 °C에서 그리고 이어서 공기 흐름 중에 1 시간 동안 250 °C에서 열처리 (예비 소성) 하고, 이후, 질소 흐름 중에 435 °C로 가열하고, 동일한 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 이어서, 상기 생성물을 질소 흐름 중에 300 °C로 냉각시켰다. 질소 흐름을 공기 흐름으로 변경한 후, 상기 생성물을 공기 흐름 중에 390 °C로 가열하고, 동일한 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 이후, 상기 생성물을 공기 흐름 중에 70 °C로 냉각시키고, 촉매를 회수하였다.
- [0046] 상기 촉매는 각각 1.5, 12, 0.5, 0.5, 0.3 및 1.4의 원자비로 인, 몰리브덴, 바나듐, 안티몬, 구리 및 세슘을 함유한 케긴형 헥테로폴리산의 산 염을 포함하였다.
- [0047] [BET 비표면적의 측정]
- [0048] 참고예 1에서 수득된 촉매 약 1 g을 진공 하에서 탈기시키고, 이어서 120 °C에서 탈수시키고, BET 비표면적을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0049] [촉매의 활성 시험]
- [0050] 참고예 1에서 수득된 촉매 9 g을 내부 직경이 15 mm인 유리 마이크로반응기에 충전하고, 메타크롤레인, 공기, 증기 및 질소를 혼합하여 제조된, 4 부피%의 메타크롤레인, 12 부피%의 산소 분자, 17 부피%의 수증기 및 67 부피%의 질소로 이루어진 개시 기체를 670 h<sup>-1</sup>의 공간 속도로 공급하고, 280 °C의 퍼니스 (furnace) 온도 (마이크로반응기 가열용 퍼니스의 온도) 에서 반응시키고, 반응 개시로부터 1 시간 후에 전환율 및 선택율을 측정하였다.
- [0051] 다음, 촉매 활성의 내구성을 평가하기 위해, 전술한 바와 조성이 동일한 개시 기체를 전술한 바와 동일한 공간 속도로 공급하고, 355 °C의 퍼니스 온도에서 반응시킴으로써, 촉매를 강제로 열화시켰다. 이후, 전술한 바와 조성이 동일한 개시 기체를 전술한 바와 동일한 공간 속도로 공급하고, 280 °C의 퍼니스 온도에서 반응시키고, 반응 개시로부터 1 시간 후에 전환율 및 선택율을 측정하였다. 강제 열화 전후의 전환율 및 선택율을 표 1에 나타낸다.
- [0052] [촉매 수명의 측정]
- [0053] 참고예 1에서 수득된 촉매 4.5 g으로 채워진, 내부 직경이 15 mm인 유리 재질 마이크로반응기를 통해, 메타크롤레인, 산소 분자, 수증기 및 질소 기체를 혼합하여 제조된, 4 부피%의 메타크롤레인, 12 부피%의 산소 분자, 17 부피%의 수증기 및 67 부피%의 질소 기체를 함유한 원료 기체를 1,340 h<sup>-1</sup>의 공간 속도로 공급하고, 330 °C의 퍼니스 온도에서 50일 이상 동안 반응시켰다. 상기 반응 기간 동안, 전환율을 7 내지 10일마다 측정하였다. 결과를 가로축에 반응 시간 및 세로축에 전환율의 선으로 나타내었다. 반응 시간 및 전환율은 실질적으로 선형 관계를 가진다. 상기 선의 기울기를 최소제곱법으로 계산하고, 이어서 전환율의 감소율 (%/일)를 계산하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0054] 참고예 2: 비활성 촉매의 회수 및 평가
- [0055] 참고예 1에서 제조된 신규 촉매를 공기 흐름 중에 450 °C에서 5 시간 동안 처리하여 비활성 촉매를 제조하였다. 비활성 촉매를 참고예 1과 동일한 방식으로 BET 비표면적을 측정하고 활성을 시험하였다. 또한, 결과를

표 1에 나타낸다.

[0056]

실시에 1 : 촉매의 재생 및 재생 촉매의 평가

[0057]

참고예 2에서 수득된 비활성 촉매 200 g을 80 °C로 가열된 이온교환수 400 g에 현탁시키고, 이어서 1 시간 동안 유지하였다. 상기 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 이어서 질산암모늄 [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] 60.2 g을 첨가하고, 혼합물을 70 °C로 가열하고, 동일한 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 25 중량% 암모니아수 17.9 g을 첨가하였다. 70 °C에서 1 시간 동안 유지한 후, 밀폐 용기에서 혼합물을 교반하면서 5 시간 동안 120 °C에서 열처리하였다. 이후, 상기 혼합물을 110 °C에서 건조시키고, 생성된 건조 생성물 100 중량부에 이온교환수 6 중량부를 첨가하고, 혼합물을 혼련하고, 각각 직경이 5 mm이고 높이가 6 mm인 원통으로 압출 성형시켰다. 성형된 생성물을 상대 습도가 30 %인 대기 중에 90 °C에서 3 시간 동안 유지하고, 이어서 공기 흐름 중에 220 °C에서 22 시간 동안 그리고 추가로 공기 흐름 중에 250 °C에서 1 시간 동안 열처리하였다. 이후, 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 390 °C로 가열하고, 3 시간 동안 동일한 온도에서 유지하였다 (제 1 소성 단계). 이어서, 공기 흐름을 질소 흐름으로 변경하고, 상기 생성물을 질소 흐름 중에 435 °C로 가열하고, 동일한 온도에서 3 시간 동안 유지하였다 (제 2 소성 단계). 이후, 상기 생성물을 질소 흐름 중에 70 °C로 냉각하고, 촉매를 회수하였다. 생성된 재생 촉매를 참고예 1과 동일한 방식으로 BET 비표면적을 측정하고, 활성을 시험하며, 촉매 수명을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0058]

비교예 1

[0059]

열처리 (예비 소성) 후, 성형된 생성물을 435 °C로 가열하고 3 시간 동안 동일한 온도에서 유지하고 (제 1 소성 단계), 이어서 질소 흐름 중에 300 °C로 냉각하고, 질소 흐름을 공기 흐름으로 변경하며, 성형된 생성물을 공기 흐름 중에 390 °C로 가열하고, 3 시간 동안 동일한 온도에서 유지하고, 이어서 상기 생성물을 공기 흐름 중에 70 °C로 냉각하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 반복하여, 촉매를 회수하였다. 재생 촉매를 참고예 1과 동일한 방식으로 BET 비표면적을 측정하고, 활성을 시험하며, 촉매 수명을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0060]

[표 1]

[0061]

촉매		참고예 1	참고예 2	실시에 1	비교예 1	
		신규 촉매	비활성 촉매	재생 촉매	재생 촉매	
소성 단계	제 1 소성 단계	---	---	공기 흐름, 390 °C x 3 시간	N <sub>2</sub> 흐름, 435 °C x 3 시간	
	제 2 소성 단계	---	---	N <sub>2</sub> 흐름, 435 °C x 3 시간	공기 흐름, 390 °C x 3 시간	
BET 비표면적 (m <sup>2</sup> /g)		13	7	9	7	
활성 시험	강제된 열화 전	전환율 (%)	99	30	92	96
		선택율 (%)	70	81	81	80
	강제된 열화 후	전환율 (%)	87	4	94	83
		선택율 (%)	84	36	82	86
촉매 수명	전환율의 감소율 (%/일)		0.2	---	0.3	0.8