

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B01J 23/28

(45) 공고일자 2000년03월 15일

(11) 등록번호 10-0247524

(24) 등록일자 1999년12월 13일

(21) 출원번호	10-1995-0013951	(65) 공개번호	특 1995-0031214
(22) 출원일자	1995년05월30일	(43) 공개일자	1995년12월 18일
(30) 우선권 주장	6-118228 1994년05월31일 일본(JP)		

(73) 특허권자	니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드 겐지 아이다
(72) 발명자	일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바시 4-초메, 1-1 타니모토미치오 일본국 효고켄 히메지시 오오츠쿠 오오츠초 3-29 가와지리타츠야 일본국 효고켄 히메지시 아보시쿠 츠이치바 452-25 유노키히로미 일본국 효고켄 히메지시 아보시쿠 하마다 931-11 아오키유키오 일본국 효고켄 이보군다이시 초도보 336-8
(74) 대리인	권석흠, 이영필, 오규환

**심사관 : 이태영**

**(54) 아크릴산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 아크릴산의 제조방법**

**요약**

본 발명은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상접촉산화하여 아크릴산을 제조하기 위한 아크릴산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 아크릴산의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 촉매는 (A) Mo 및 V를 필수 성분으로 하는, 아크롤레인의 기상접촉 산화반응에 의한 아크릴산 제조용 복합산화물 및 (B) 산강도(Ho)가 -11.93이하의 고체산으로 이루어지며, 촉매활성 및 수명이 뛰어나므로 고수율로 장기에 걸쳐 안정적인 아크릴산을 제조할 수 있다.

**명세서**

[발명의 명칭]

아크릴산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 아크릴산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 아크릴산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 아크릴산의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉산화에 의한 아크릴산 제조용 촉매 및 이 촉매의 존재하에 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상접촉산화하여 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉 산화반응에 의해 아크릴산을 효율적으로 제조하기 위해서 여러가지 개량촉매가 제안되어 있다. 종래 제안된 촉매의 대부분은 몰리브덴 및 바나듐을 주성분으로 하는 것이다. 예를 들면 특허공개소화 44-12129호 공보에는 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐으로 이루어진 촉매, 특허공개소화 49-11371호 공보에는 몰리브덴, 바나듐, 구리, 텅스텐, 크롬으로 이루어진 촉매, 특허공개소화 50-25914호 공보에는 몰리브덴, 바나듐으로 이루어진 촉매, 특허공개소화 52-85091호 공보에는 몰리브덴, 바나듐, 구리, (안티몬, 게르마늄 중 적어도 하나의 원소)로 이루어진 촉매가 기재되어 있다.

그러나 이들 종래의 몰리브덴-바나듐계 촉매는 공업적 실시에 있어서 아크릴산의 수율이 불충분하거나 활성의 저하가 빨라 촉매의 수명에 있어서 그다지 만족스럽지 않았다. 이 때문에 활성 및 안정성이 뛰어나고, 장기에 걸쳐 고수율과 안정된 아크릴산의 제조를 가능하게 하는 아크릴산 제조용 촉매의 개발이 요구되고 있다.

한편, 산강도(Ho)(이하, 간단히 「산강도」 또는 「Ho」라고 하는 경우도 있다)가 -11.93이하의 고체산은 통상 고체 초강산이라고 불리고 있으며, 예를 들면 「촉매」 제31권, 제7호(1989) 제512~518페이지에 상세하게 소개되어 있다. 이 문헌에 의하면 초강산은 100% 황산보다 강한 산성으로 정의되어( $\text{Ho} \leq -11.93$ ), 탄화수소의 분해, 이성화, 알킬화, 중합, 아실화, 탈수, 탈수소 등과 같은 산촉매반응으로 지칭되는 반응에 있어서 통상의 산촉매에 비해 보다 온화한 조건에서 사용할 수 있다고 보고되어 있다. 그러나, 이와 같은 초강산이 특히 몰리브덴-바나듐계 촉매와의 조합에서 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉 산화반응에 유효하다는 것은 전혀 알려져 있지 않다.

따라서, 본 발명의 목적은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉반응에 의해 아크릴산을 고수율로 제조하는 아크릴산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉반응에 의해 아크릴산을 장기에 걸쳐 안정적으로 제조하는 아크릴산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉반응에 의해 아크릴산을 제조하는 촉매로서 촉매활성 및 수명이 뛰어나고, 장기에 걸쳐 고수율과 안정된 아크릴산의 제조를 가능하게 하는 신규의 아크릴산 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 아크릴산 제조용 촉매를 사용하여 효율적으로 아크릴산을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적들은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상에서 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 아크릴산을 제조하기 위한 촉매로서,

(A) 몰리브덴 및 바나듐을 필수성분으로 하는 아크롤레인의 기상접촉산화에 의한 아크릴산 제조용 복합산화물 및

(B) 산강도( $H_o$ )가  $-11.93$ 이하( $H_o \leq -11.93$ )인 고체산을 포함하는 아크릴산 제조용 촉매에 의해 달성된다. 상기 목적들은 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상에서 분자상 산소 또는 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 아크릴산을 제조하는 기상접촉 산화반응에 있어서, 이 반응을 상기 아크릴산 제조용 촉매의 존재하에 실시하는 것에 의해 이루어진 아크릴산의 제조방법에 의해서도 달성된다.

본 발명자들의 연구에 의하면, 아크릴산 제조용 촉매로서 일반적으로 알려져 있는 몰리브덴-바나듐계 복합산화물에 산강도가  $-11.93$ 이하인 고체산을 조합하여 얻어지는 촉매조성물은 종래의 촉매보다도 낮은 온도에서 높은 활성을 보이며, 또한 촉매의 안정성이 우수하다는 것을 발견하여, 이와 같은 발견에 근거하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 촉매는 높은 활성을 유지하므로 고수율로 아크릴산을 제조할 수 있다.

본 발명의 촉매는 촉매수명이 뛰어나고 장시간 그 뛰어난 성능을 유지하므로 장기에 걸쳐 안정적으로 아크릴산을 제조할 수 있다. 또한, 장시간 사용후에도 반응온도를 현저하게 올리지 않고 반응개시시와 비슷한 고수율로 아크릴산 제조를 계속할 수 있다.

본 발명의 촉매는 저온에서도 높은 활성을 보이므로 종래의 방법에 비해 낮은 반응온도에서 비슷한 수율을 올릴 수 있다.

본 발명의 촉매는 고생산성을 목적으로 하는 고부하 운전조건하에서도 촉매성능의 저하가 없으므로 장기에 걸쳐 고생산성과 더불어 안정적으로 아크릴산을 제조할 수 있다.

본 발명의 방법에 의하면 효율적이면서 공업적으로 유리한 아크릴산을 제조할 수 있다.

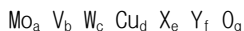
이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

#### [성분(A)]

성분(A)로는 아크롤레인의 기상접촉 산화반응에 의한 아크릴산 제조용 촉매로서 종래 공지된 몰리브덴 및 바나듐을 필수성분으로 하는 복합산화물 촉매이면 어느것이든 사용할 수 있다. 이들 중, 하기 일반식(1):



(식 중, Mo는 몰리브덴, V는 바나듐, W는 텅스텐, Cu는 구리, X는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소, 그리고 0는 산소이며, a, b, c, d, e 및 g는 각각 Mo, V, W, Cu, X 및 0의 원자비를 나타내고,  $a=12$ 로 할 때,  $2 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq c \leq 12$ ,  $0 < d \leq 6$ (예를 들면,  $0.1 \leq d \leq 6$ ),  $0 \leq e \leq 30$ 이며, g는 각각의 원소의 산화상태에 의해 정해지는 수치이다)로 표현되는 복합산화물이 바람직하게 이용된다. 특히, 하기 일반식(2):



(식 중, Mo는 몰리브덴, V는 바나듐, W는 텅스텐, Cu는 구리, X는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소, Y는 Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소, 그리고 0는 산소이며, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 Mo, V, W, Cu, X, Y 및 0의 원자비를 나타내고,  $a=12$ 로 할 때,  $2 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq c \leq 12$ ,  $0 < d \leq 6$ (예를 들면,  $0.1 \leq d \leq 6$ ),  $0 \leq e \leq 3$ ,  $0 \leq f \leq 30$ 이며, g는 각각의 원소의 산화상태에 의해 정해지는 수치이다)로 표현되는 복합산화물이 바람직하게 이용된다.

이들 복합산화물의 조제방법에는 특별한 제한이 없으며 종래 공지된 방법에 의해 조제할 수 있다. 출발원료로서의 각 원소성분을 함유하는 화합물의 종류에는 특별한 제한이 없으며 각 원소성분을 함유하는 산화물 또는 소성에 의해 산화물을 생성하는 화합물이면 어느것이든 사용할 수 있다. 소성에 의해 산화물을 생성하는 화합물로는 수산화물, 금속산, 질산염, 탄산염, 암모늄염, 초산염, 개미산염 등을 들 수 있다. 상기 원소 성분을 두개 이상 함유하는 화합물도 사용할 수 있다.

통상, 이들 출발원료로서의 각 원소성분을 함유하는 화합물의 소요량을, 예를 들면 수성매체중에 적절히 용해하고 가열교반한 후, 증발건조시킨 다음 다시 필요에 따라 분쇄하는 것에 의해 목적으로 하는 성분(A)의 복합산화물이 얻어진다.

## [성분(B)]

성분(B)로서의 고체 초강산에는 상기의 「촉매」에도 기재한 바와 같이, 황산 담지 초강산 및 산화물 담지 초강산이 알려져 있으며, 이들의 대표적인 예로서 다음과 같은 초강산(1)~(7)을 들 수 있다.

(1)  $\text{SO}_4$ / 주기율표 제Ⅳ족 금속산화물 초강산

여기서, 주기율표 제Ⅳ족 금속으로는 지르코늄, 티타늄, 주석 및 하프늄이 바람직하게 이용된다. 이들은 혼합하여 사용될 수도 있다. 대표적인 예로는  $\text{SO}_4$ /산화지르코늄,  $\text{SO}_4$ /산화티탄,  $\text{SO}_4$ /산화주석 및  $\text{SO}_4$ /산화하프늄을 들 수 있으며, 각각  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$  및  $\text{SO}_4/\text{HfO}_2$ 로 표현된다. 이들 초강산은 상기의 「촉매」 외에 「Advances in Catalysis」, vol. 37, p. 182-191 (1990), 「Applied Catalysis」, vol. 61, p. 1-25 (1990) 등에 기재되어 있다.

이들 초강산의 조제방법을 지르코늄을 예로 들어 설명하면, 수산화 지르코늄 또는 무정형 산화 지르코늄을 황산이온 함유용액, 예를 들면 황산 혹은 황산 수용액과 접촉시킨후, 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고, 이어서 건조한 후, 공기 또는 질소 등의 불활성가스 분위기중에서 350~800℃, 바람직하게는 400~700℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하는 것에 의해  $\text{SO}_4$ /산화지르코늄 초강산이 얻어진다. 그 외의 금속의 경우도 각각의 수산화물 또는 무정형의 산화물을 원료로 하여 동일하게 제조할 수 있다.

이와 같이 해서 얻어진 초강산에 있어서 황산이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )이 금속산화물에 결합 또는 담지되어 있다고 일반적으로 생각되고 있으며, 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」에도  $\text{SO}_4$ /금속산화물( $\text{MeO}_x$ )로서 표시되어 있으므로, 본 발명에서 사용하는 초강산도 이와 같은 방법에 따라 표시한다.

(2)  $\text{SO}_4$ /산화철 초강산

이 초강산  $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  로 표시되며 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」 외에 「Chemistry Letters」, p. 1259-1260 (1979) 등에 기재되어 있다.

이 초강산은 철의 수산화물 혹은 무정형의 산화물을 황산이온 함유 용액, 예를 들면 황산 또는 황산 수용액과 접촉시킨후, 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고, 이어서 건조한 후, 공기 또는 질소가스 등의 불활성 가스 분위기중에서 350~800℃, 바람직하게는 400~650℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하여 얻어진다.

(3)  $\text{SO}_4$ /산화규소 초강산

이 초강산은  $\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 로 표시되며 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」 등에 기재되어 있다.

이 초강산은 실리카겔을 황 함유 화합물, 예를 들면 염화설포릴과 접촉시킨후, 건조시키고 이어서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기중에서 300~600℃, 바람직하게는 350~500℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하여 얻어진다.

(4)  $\text{SO}_4$ /산화알루미늄 초강산

이 초강산은  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표시되며 상기의 「촉매」, 「Advances in Catalysis」 등에 기재되어 있다.

이 초강산은  $\gamma$ -알루미나 또는 수산화 알루미늄을 황산이온 함유용액, 예를 들면 황산 혹은 황산 수용액과의 접촉시킨 후, 과잉 황산이온 함유용액을 제거하고, 이어서 건조한 후, 공기 또는 질소가스 등의 불활성 가스 분위기중에서 350~800℃, 바람직하게는 400~700℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하여 얻어진다.

## (5) 산화텅스텐, 산화몰리브덴 또는 텅스텐-몰리브덴 복합산화물/산화지르코늄 초강산

이들 초강산은  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  및  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3/\text{ZrO}_2$  로 표시된다. 상기의 「촉매」, 「Chemistry Letters」, 「Advances in Catalysis」 외에 「J.Chem. Soc., Chem. Commun.」 p. 1059-1060 (1988) 등에 기재되어 있다.

이들 초강산은 수산화지르코늄 또는 무정형 산화지르코늄에 텅스텐 및/또는 몰리브덴의 화합물을 담지하고, 이어서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기중에서 500~1000℃, 바람직하게는 650~850℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하여 얻어진다.

산화텅스텐, 산화몰리브덴 또는 텅스텐-몰리브덴 복합산화물의 담지량은 통상 산화지르코늄의 1~40중량%이다.

## (6) 산화텅스텐/산화주석, 산화티탄, 산화철, 또는 주석, 티타늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소의 복합산화물 초강산

이들 초강산은  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 표시되며 상기의 「촉매」 외에, 「Stud. Surf. Sci. Catal.」, vol. 75, p. 2613-16 (1993)에 기재되어 있다.

이들 초강산은 수산화 제2주석, 무정형의 산화 제2주석, 수산화티탄, 무정형의 산화티탄, 수산화 제2철 및 무정형의 산화 제2철로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에 텅스텐화합물을 담지하고, 이어서 공기 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기중에서 650~1200℃, 바람직하게는 650~1000℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하여 얻어진다.

산화텅스텐의 담지량은 통상 산화주석, 산화티탄 등과 같은 산화물의 1~40중량%이다.

#### (7) 인텅스텐산 및/또는 그 알카리금속염 초강산

이들 초강산은  $H_3 P_1 W_{12} O_{40}$  및  $H_{3-x} A_x P_1 W_{12} O_{40}$  (여기서 A는 알카리금속(나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘)이며,  $0 < x < 3$ 이다)으로 표시된다. 이들 초강산은 「Chem. Tech.」 November (1993), p. 28-29에 기재되어 있다.

이들 초강산은 인텅스텐산 또는 그 알카리염을 공기 또는 질소가스등의 불활성가스 분위기중에서 350~500℃, 바람직하게는 380~450℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하는 것에 의해 얻어진다.

본 발명의 성분(B)로는 상기와 같은 각종 초강산을 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 성분(B)로서의 고체산 중에는  $-16.04$ 이하의 산강도( $H_0 \leq -16.04$ )를 나타내는 것도 있지만,  $-16.04$ 보다 강한 산강도의 측정방법은 아직 확립되어 있지 않으므로, 그 값을 특정할 수 없다. 그러나, 상기의 초강산(1)~(7)은 모두  $-11.93$ 보다 강한 산강도를 나타내는 것이며, 본 발명의 성분(B)로서 유효하게 사용될 수 있다.

#### [산강도( $H_0$ )]

본 발명에 있어서의 산강도는 일반적으로 사용되고 있는 다음과 같은 방법에 의해 측정했다.

측정하는 시료가 백색인 경우, 시료를 벤젠중에 침적하고 여기에 pKa값이 기지인 산염기 변환 지시약을 포함하는 벤젠용액을 첨가하고, 시료표면에서 지시약이 산성색으로 변화하는 것을 관찰하고, 산성색으로 변색되는 pKa의 가장 작은 값을 산강도로 한다. 사용하는 지시약은 다음과 같다.

지시약명(pKa): m-니트로톨루엔(-12.0), p-니트로톨루엔(-12.4), p-니트로클로로벤젠(-12.7), m-니트로클로로벤젠(-13.2), 2,4-디니트로톨루엔(-13.8), 1, 3, 5-트리니트로벤젠(-16.0).

또한, 시료가 색상을 띄는 경우에는 우선 가스의 배기 및 도입라인을 구비하고 있는 용기에 시료를 넣고, 공기를 충분히 배기시킨 후, 암모니아가스를 도입하고 암모니아를 시료에 흡착시킨다. 이어서, 이 암모니아가스를 배기시키면서 온도를 높여가며 각 온도에서 배기되는 암모니아가스를 액체질소로 포집(捕集)하여 시료중량당 포집(捕集)암모니아량을 측정하여, 별도로 산강도를 공지의 시료에 대해 작성한 검량선과의 대비에 의해 산강도를 산출한다.

#### [촉매]

본 발명의 촉매는 상기의 성분(A)와 성분(B)를 함유한다. 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율(산화물환산)은 통상 0.1~30중량%이며, 바람직하게는 2~20중량%이다. 성분(B)의 비율이 0.1중량%미만이면 충분한 첨가효과가 얻어지지 않으며 30중량%를 초과하면 활성이 저하되어, 아크롤레인으로부터 아크릴산으로의 선택율이 감소되고,  $CO_2$ , C0로의 선택율이 증가된다. 즉, 성분(B)를 단독으로 사용한 경우, 아크롤레인의 전환율 및 아크릴산으로의 선택율이 낮고,  $CO_2$ , C0로의 반응이 용이하게 진행된다. 따라서, 성분(B)를 단독으로 본 발명에 관한 기상접촉 산화반응 등에 사용하기에는 바람직하지 않다.

그런데, 성분(B)를 성분(A)에 함유시키는 것에 의해 성분(A)가 가지고 있는 아크롤레인으로부터 아크릴산으로의 선택율 및 활성이 향상되는 것으로 밝혀졌다.

특히, 상기 범위에서 성분(A)에 성분(B)를 함유시키는 경우에는 조촉매로서의 효과를 현저하게 나타낸다.

성분(A)와 성분(B)를 함유하는 촉매의 조제방법에 대해서는 특별한 제한이 없으며, 임의의 방법으로 조제할 수 있다. 예를 들면, 미리 각 성분의 분말체를 조제해 두고, 이들 분말체를 볼밀 등을 사용하여 균일하게 혼합하는 방법, 성분(A)의 조제시 임의의 단계에서 미리 조제해 둔 성분(B)를 분산시키는 방법 등을 이용할 수 있다.

촉매의 형상에 대해서는 특별한 제한이 없으며, 펠릿상, 구상, 원주상, 링상, 타블렛상 등 임의의 형상으로 할 수 있다. 그 평균직경은 1~15mm, 바람직하게는 3~10mm이다. 이 때, 촉매의 강도, 분화도(粉化度)를 개선하는 효과가 있는 것으로 일반적으로 잘 알려져 있는 유리섬유 등과 같은 무기섬유, 각종 위스커 등을 첨가할수도 있다. 또한, 촉매물성을 우수한 재현성으로 제어하기 위하여 질산암모늄, 셀룰로오스, 덴톤, 폴리비닐알콜, 스테아린산 등 일반적으로 분말체결합제로서 알려진 첨가물을 사용할 수도 있다.

본 발명의 촉매는 그 자체 단독으로 사용할 수 있으나, 알루미늄, 실리카 알루미늄, 실리콘 카바이드, 산화티탄, 산화마그네슘, 알루미늄 스폰지 등의 불활성 담체에 담지하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 촉매는 300~600℃, 바람직하게는 350~500℃의 온도에서 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간정도 소성하는 것이 좋다.

#### [기상촉매산화반응]

본 발명의 아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스의 기상접촉 산화반응방법에는 특별한 제한이 없으며, 이와 같은 반응에 적절한 것으로 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다. 예를 들면, 1~15용량%, 바람직하게는 4~12용량%의 아크롤레인, 0.5~25용량%, 바람직하게는 2~20용량%의 산소, 0~30용량%, 바람직하게는 3~25용량%의 수증기 및 20~80용량%, 바람직하게는 50~70용량%의 질소 등의 불활성가스로 이루어진 혼합가스를 180~350℃, 바람직하게는 200~330℃의 온도, 상압~10기압의 압력하(물론 감압하에서도 좋다), 바람직하게는 상압~8기압, 공간속도(STP) 500~20000hr<sup>-1</sup>, 바람직하게는 1000~10000hr<sup>-1</sup>로 본 발명의 촉매와 접촉시켜 반응시키면 좋다.

원료가스로는 아크롤레인, 산소 및 불활성가스로 이루어진 혼합가스는 물론, 프로필렌을 직접산화하여 얻

어지는 아크롤레인함유의 혼합가스도, 필요에 따라 공기 또는 산소, 다시 수증기를 첨가하여 사용할 수도 있다. 이 프로필렌을 직접산화하여 얻어지는 아크롤레인함유 혼합가스중에 포함되는 부산물로서의 아크릴산, 아세트알데히드, 초산 등의 산화생성물, 산화탄소, 프로판, 혹은 미반응의 프로필렌 등은 본 발명에서 사용하는 촉매조성물에 대해 아무런 장애를 초래하지 않는다.

본 발명의 방법은 고정상식(固定床式) 혹은 유동상식의 어느 것으로도 실시할 수가 있다.

성분(A)로서 일반식(1)로 표시되는 복합산화물 촉매의 여러가지 물성변화, 예를 들면 표면적이나 세공용적(細孔容積)의 변화, 또한 산성도의 변화 등에 대해 활성이 저하된 촉매와 미사용 촉매의 물리적, 화학적 차이를 검토하면, 이소프로필알콜 분해반응에 의한 프로필렌, 아세톤의 생성량에서 구해지는 산량 및 염기량의 변화가 촉매성능의 경시변화와 좋은 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 이소프로필알콜 분해반응에 의해 구해지는 산량은 프로필렌 생성량과 동일하고, 염기량은 아세톤생성량/프로필렌 생성량과 동일하다. 예를 들면  $\text{Mo}_{12} \text{V}_{5.5} \text{W}_1 \text{Cu}_{2.5} \text{Sr}_{0.25}$  (산소를 제외한 원자비)의 미사용 촉매와 8000시간에 걸쳐 아크롤레인의 촉매기상 산화반응을 계속하여 성능이 저하된 촉매에 대해 표면적과 세공용적을 측정한 결과 미사용 촉매와 8000시간 반응에 이용된 촉매의 표면적은 각각 BET법에 의해  $3\text{m}^2/\text{g}$  및  $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 으로서 큰 차는 없었다. 또한, 세공용적에 대해서도 0.23cc/g 및 0.22cc/g으로서 마찬가지로 큰 차는 없었다. 이것에 대해 이소프로필알콜 분해반응에 의한 산량 및 염기량을 측정하면, 미사용 촉매의 산량(=프로필렌 생성량)은 1시간당 2.5밀리 몰/g-촉매, 염기량(=아세톤 생성량/프로필렌 생성량)은 0.5인것에 비해 8000시간 반응에 이용된 촉매의 경우 산량은 1시간당 1.0밀리 몰/g-촉매, 염기량은 0.8로서 대폭적으로 산량이 저하되고, 염기량이 증가하고 있으며, 활성저하의 원인의 하나로서 산량 및 염기량의 변화가 관계되어 있음을 알 수 있다. 따라서, 이소프로필알콜 분해반응에 의해 산량 및 염기량을 구하고, 이들을 비교하는 것에 의해 촉매의 수명 혹은 성능의 안정성을 평가할 수 있다(실시예 20 및 비교예 3 참조).

본 발명의 촉매에 있어서 성분(B)의 작용에 대해서는 아직 잘 모르지만, 성분(B)의 강산성이 반응물질인 아크롤레인의 촉매에의 흡착을 촉진시키기 때문에 촉매활성을 증가시키며, 또한 성분(B)는 생성물질인 아크릴산의 이탈을 촉진하고, 더우기 부산물인 초산, 말레인산 등의 생성을 억제하기 때문에 수율의 향상에 기여하는 것으로 생각된다. 또한, 성분(B)는 표면적이 크고, 게다가 내열성이 뛰어나기 때문에, 성분(A)의 복합산화물의 안정성에 기여하고 있다고 생각된다. 또한, 본 발명은 이와 같은 이론적 고찰에 의해 제약을 받는 것은 아니다.

이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 또한, 아크롤레인 전환율, 아크릴산 선택율 및 아크릴산 단위수율(單流收率)은 다음의 식에 의해 구했다.

아크롤레인 전환율(%)=[(반응한 아크롤레인의 몰수)/(공급한 아크롤레인의 몰수)]( $\times 100$ )

아크릴산 선택율(%)=[(생성된 아크릴산의 몰수)/(반응한 아크롤레인의 몰수)]( $\times 100$ )

아크릴산 단위수율(%)=[(생성된 아크릴산의 몰수)/(공급한 아크롤레인의 몰수)]( $\times 100$ )

고체산의 산강도는 상기의 방법에 의해 측정했다.

[실시예 1]

[촉매의 조제]

[성분(A)]

물 7500ml를 가열교반하면서, 여기에 파라몰리브덴산 암모늄 1050g, 파라텡스텐산 암모늄 335g 및 메타바나딘산 암모늄 348g을 용해했다. 별도로, 물 3000ml를 가열교반하면서 여기에 질산구리 360g 및 질산마그네슘 64g을 용해했다. 얻어진 두개의 수용액을 혼합하고 가열농축한 후, 탕욕(湯浴)상에서 증발건조시켜 고형화시키고, 다시 120℃에서 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 건조고형물을 약 100메시로 분쇄하여, 몰리브덴-바나듐계 복합산화물분말체(「분말체(A-1)」이라 한다)를 얻었다.

[성분(B)]

한편, 옥시질산지르코늄 267g을 이온교환수에 전량 용해시킨 후, 교반하면서 암모니아수를 pH8이 될 때까지 서서히 첨가하여 수산화지르코늄을 생성시켰다. 생성된 수산화지르코늄을 여과하고, 이온교환수로 충분히 세정한 후, 100℃에서 24시간 동안 건조하여 건조 수산화지르코늄 155g을 얻었다. 별도로, 조제한 1노르말의 황산 수용액에 상기 건조 수산화지르코늄을 가하여 실온에서 24시간 동안 교반한 후, 여과하고 100℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 얻어진 분말체를 공기기류중 500℃에서 3시간 동안 소성하여 산강도 -14.5의  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-1)」이라 한다)를 얻었다.

분말체(A-1)에 분말체(B-1)을 가하여 충분히 혼합한 후, 압출(押出)성형기로 직경 5mm, 길이 6mm의 원주상으로 성형하고, 400℃에서 6시간 동안 소성하여 촉매(1)를 얻었다. 이 촉매(1)의 금속원소조성(산소를 제외한 원자비, 이하 동일)은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-1)의 비율(산화물환산, 이하 동일)은 4.0중량%였다.

$\text{Mo}_{12} \text{V}_6 \text{W}_{2.5} \text{Cu}_3 \text{Mg}_{0.5}-(\text{Zr}_1 \text{S}_{0.02})$

[산화반응]

촉매(1) 800ml를 직경 25mm의 스테인레스제 U자관내에 충전하고, 아크롤레인 4용량%, 산소 5용량%, 수증기 20용량% 및 질소 71용량%의 혼합가스를 도입하고, 반응온도 220℃, 접촉시간 1.8초로 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

[비교예 1]

[촉매의 조제]

실시에 1에 있어서 분말체(B-1)을 사용하지 않고 분말체(A-1)만을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매(2)를 조제했다.

#### [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(2)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

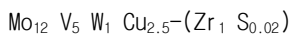
실시에 1과 비교예 1의 비교에 의해, 본 발명의 촉매(1)는 비교용촉매(2)에 비해 촉매활성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

#### [실시에 2]

##### [촉매의 조제]

물 2500ml를 가열교반하면서 여기에 파라몰리브덴산 암모늄 350g, 파라텡스텐산 암모늄 44.6g 및 메타바나딘산 암모늄 96.6g을 용해시켰다. 별도로, 물 750ml를 가열교반하면서 여기에 질산구리 100g을 용해시켰다. 얻어진 두개의 수용액을 혼합한 후, 실시예 1의 분말체(B-1) 20.8g을 첨가했다.

이와 같이 하여 얻어진 혼합액을 탕욕상의 자재(磁製)증발기에 넣고 여기에  $\alpha$ -알루미나로 되어 있고 표면적  $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 기공율 40~50%이며,  $500\mu\text{m}$ 이하의 세공경을 가지는 세공이 전체의 90%이상인 세공분포를 나타내며, 직경이 3~5mm인 구상 담체 1000ml를 가하여, 교반하면서 증발건조하고 고형화시켜 담체에 부착시키고,  $400^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 소성하여 촉매(3)를 조제했다. 이 촉매(3)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 여기서 촉매조성물로부터 분말체(B-1)을 제외한 조성물을 분말체(A-2)로 하면, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-1)의 비율은 4.8중량%였다.



#### [산화반응]

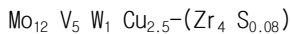
실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(3)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

#### [실시에 3 및 4]

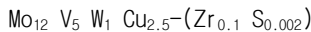
##### [촉매의 조제]

실시에 2에 있어서 분말체(B-1)의 첨가량을 변경한 것 이외에는 실시예 2의 방법에 준하여 하기의 원소조성의 촉매(4) 및 (5)를 조제했다. 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-1)의 비율은 각각 19.3중량% 및 0.5중량%였다.

##### [촉매(4)]



##### [촉매(5)]



#### [산화반응]

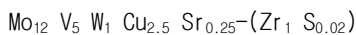
실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(4) 또는 (5)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

#### [실시에 5~19]

##### [촉매의 조제]

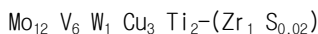
실시에 2의 방법에 준하여 하기의 원소조성의 촉매(6)~(20)를 조제했다.

##### [촉매(6)]



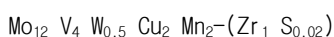
또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 4.7중량%였다.

##### [촉매(7)]



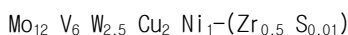
또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 4.2중량%였다.

##### [촉매(8)]



또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 5.1중량%였다.

##### [촉매(9)]



또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 2.0중량%였다.

## [촉매(10)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_5 \text{ W}_1 \text{ Cu}_{2.5} \text{ Co}_{0.5}-(\text{Zr}_1 \text{ S}_{0.02})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 4.7중량%였다.

## [촉매(11)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_{5.5} \text{ W}_1 \text{ Cu}_{2.5} \text{ Zn}_{0.25}-(\text{Zr}_2 \text{ S}_{0.04})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 9.2중량%였다.

## [촉매(12)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_5 \text{ W}_1 \text{ Cu}_2 \text{ Fe}_{0.25}-(\text{Zr}_{0.1} \text{ S}_{0.002})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 0.5중량%였다.

## [촉매(13)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_4 \text{ W}_1 \text{ Cu}_2 \text{ Ba}_{0.5} \text{ Cr}_{0.1}-(\text{Zr}_4 \text{ S}_{0.08})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 19.2중량%였다.

## [촉매(14)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_6 \text{ W}_{1.5} \text{ Cu}_3 \text{ Sr}_{0.25} \text{ Zr}_1-(\text{Zr}_{0.5} \text{ S}_{0.01})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 2.1중량%였다.

## [촉매(15)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_8 \text{ W}_{2.5} \text{ Cu}_{3.5} \text{ Nb}_{0.5}-(\text{Zr}_{0.5} \text{ S}_{0.01})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 1.8중량%였다.

## [촉매(16)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_8 \text{ W}_3 \text{ Cu}_4 \text{ Ca}_{0.5} \text{ Pb}_{0.25}-(\text{Zr}_1 \text{ S}_{0.02})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 3.5중량%였다.

## [촉매(17)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_5 \text{ W}_1 \text{ Cu}_2 \text{ Mg}_{0.25} \text{ Sb}_{0.5}-(\text{Zr}_{0.5} \text{ S}_{0.01})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 2.3중량%였다.

## [촉매(18)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_6 \text{ W}_1 \text{ Cu}_{2.5} \text{ Sn}_{0.5}-(\text{Zr}_{0.2} \text{ S}_{0.004})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 0.9중량%였다.

## [촉매(19)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_5 \text{ W}_1 \text{ Cu}_{2.5} \text{ Ce}_{0.5}-(\text{Zr}_1 \text{ S}_{0.02})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 4.6중량%였다.

## [촉매(20)]

$$\text{Mo}_{12} \text{ V}_6 \text{ W}_{2.5} \text{ Cu}_2 \text{ Bi}_{0.5}-(\text{Zr}_2 \text{ S}_{0.04})$$

또한, 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율은 7.8중량%였다.

## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(6)~(20)을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 2에 나타나 있다.

## [비교예 2]

## [촉매의 조제]

실시에 2에 있어서 분말체(B-1)를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 실시하여 촉매(21)을 조제했다.

## [산화반응]

실시에 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(21)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 1에 나타나 있다.

실시에 2와 비교예 2의 비교에 의해 본 발명의 촉매(3)는 비교용 촉매(21)에 비해 촉매활성이 뛰어남을 알 수 있다.

[표 1]

	축매 번호	아글로레인 전환율(몰%)	아크릴산 수율(몰%)	아크릴산 선택율(몰%)
실시예 1	(1)	99.0	94.3	95.3
실시예 2	(3)	99.2	95.0	95.8
실시예 3	(4)	99.4	94.0	94.6
실시예 4	(5)	98.9	94.9	96.0
비교예 1	(2)	96.8	91.6	94.6
비교예 2	(21)	96.9	92.0	95.0



[표 2]

	촉매 번호	아클로레인 전환율(몰%)	아크릴산 수율(몰%)	아크릴산 선택율(몰%)
실시예 5	(6)	98.9	94.5	95.6
실시예 6	(7)	99.0	94.5	95.5
실시예 7	(8)	99.1	94.2	95.1
실시예 8	(9)	98.7	94.0	95.2
실시예 9	(10)	98.8	94.1	95.2
실시예 10	(11)	98.6	94.0	95.3
실시예 11	(12)	99.0	94.3	95.3
실시예 12	(13)	99.1	94.2	95.1
실시예 13	(14)	99.4	94.4	95.0
실시예 14	(15)	99.2	94.1	94.9
실시예 15	(16)	99.0	94.3	95.3
실시예 16	(17)	99.0	94.6	95.6
실시예 17	(18)	99.1	94.4	95.3
실시예 18	(19)	98.8	94.1	95.2
실시예 19	(20)	98.6	94.0	95.3

[실시예 20]

[산화반응]

실시예 2의 촉매(3)를 사용하고, 실시예 1과 동일한 조건하에서 8000시간에 걸쳐 산화반응을 실시하였다. 8000시간 경과후의 반응결과가 표 3에 나타나 있다.

또한 촉매(3)에 관해서, 미사용 촉매 및 8000시간 사용후에 촉매의 산량 및 염기량을 이소프로필알콜 분해반응에 의해 구하여, 표 3에 나타내었다.

[비교예 3]

[산화반응]

실시예 20에 있어서, 촉매(3) 대신에 촉매(21)을 사용하는 것 이외에는 실시예 20과 동일하게 산화반응을 실시했다. 또한, 촉매(21)에 대해 실시예 20과 동일하게 실시하여 촉매의 산량 및 염기량을 구했다. 그 결과가 표 3에 나타나 있다.

실시예 20 및 비교예 3의 비교에 의해 본 발명의 촉매(3)은 비교용 촉매(21)에 비해 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[표 3]

	촉매 번호	반응 온도 (℃)	아클로레인 전환율 (몰%)	아크릴산 수율 (몰%)	아크릴산 선택율 (몰%)	미 사용촉매		8000시간 사용촉매	
						산량	염기량	산량	염기량
실시예 20	(3)	224	99.2	95.2	96.0	3.0	0.4	2.8	0.5
비교예 3	(21)	239	98.7	92.4	93.6	2.5	0.5	1.0	0.8

[실시예 21]

[산화반응]

실시예 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(3)을 사용하고, 접촉시간을 1.2초 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 4에 나타나 있다.

[비교예 4]

[산화반응]

실시예 21에 있어서, 촉매(3) 대신에 촉매(21)을 사용한 것 이외에는 실시예 21과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 4에 나타나 있다.

실시예 21과 비교예 4의 비교에 의해 본 발명의 촉매(3)는 비교용 촉매(21)에 비해 고부하 조건하에서도 뛰어난 활성을 보이는 것을 알 수 있다.

[실시예 22]

[산화반응]

실시예 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(3)을 사용하고, 원료가스중의 아클로레인 및 질소의 비율을 각각 6용량% 및 69용량%로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 4에 나타나 있다.

[비교예 5]

[산화반응]

실시예 22에 있어서, 촉매(3) 대신에 촉매(21)을 사용한 것 이외에는 실시예 22와 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 4에 나타나 있다.

실시예 22와 비교예 5의 비교에 의해 본 발명의 촉매(3)는 비교용 촉매(22)에 비해 원료중의 아클로레인 농도를 올리더라도 뛰어난 활성을 보이는 것을 알 수 있다.

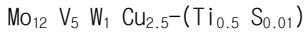
[표 4]

	촉매 번호	아클로레인 전환율(몰%)	아크릴산 수율(몰%)	아크릴산 선택율(몰%)
실시예 21	(3)	98.8	94.5	95.6
비교예 4	(21)	96.2	90.9	94.5
실시예 22	(3)	99.0	94.4	95.4
비교예 5	(21)	96.3	90.7	94.2

[실시예 23]

## [촉매의 조제]

실시에 1의 분말체(B-1) 조제시에 옥시질산지르코늄 대신에 사염화 티탄을 사용하고, 소성온도를 550℃로 변경한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 방법에 의해 산강도 -13.8의  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-2)」라 한다)를 조제했다. 이 분말체(B-2)를 사용하여, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(22)를 조제했다. 얻어진 촉매(22)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-2)의 비율은 1.5중량%였다.



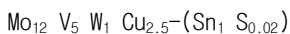
## [산화반응]

실시에 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(22)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

## [실시에 24]

## [촉매의 조제]

실시에 1의 분말체(B-1)을 조제할 때, 옥시질산지르코늄 대신에 염화제2주석을 사용하고, 소성온도를 550℃로 변경한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 방법에 의해, 산강도 -12.7의  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-3)」이라 한다)를 조제했다. 이 분말체(B-3)를 이용하여, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(23)을 조제했다. 이 촉매(23)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-3)의 비율은 5.2중량%였다.



## [산화반응]

실시에 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(23)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

## [실시에 25]

## [촉매의 조제]

실시에 1의 분말체(B-1)을 조제할 때, 옥시질산지르코늄 대신에 염화하프늄을 사용하고, 소성온도를 600℃로 변경한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 방법에 의해 산강도 -13.2의  $\text{SO}_4/\text{HfO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-4)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-4)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 촉매(24)를 조제했다. 이 촉매(24)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-4)의 비율은 6.8중량%였다.



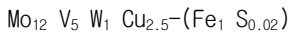
## [산화반응]

실시에 1에 있어서, 촉매(1) 대신에 촉매(24)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

## [실시에 26]

## [촉매의 조제]

실시에 1의 분말체(B-1)을 조제할 때, 옥시질산지르코늄 대신에 질산제2철을 사용한 것 이외에는 분말체(B-1)과 동일한 방법에 의해 산강도 -12.7의  $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  초강산분말체(「분말체(B-5)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-5)를 사용하여, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(25)를 조제했다. 이 촉매(25)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-5)의 비율은 3.1중량%였다.



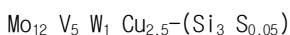
## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(25)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

## [실시에 27]

## [촉매의 조제]

규산에틸 100g을 이온교환수에 용해하고, 진한 질산을 수 방울 가하고 교반하여 얻어진 실리카겔을 100℃에서 건조한 후, 염화설포릴에 담그고, 그 후 400℃에서 소성하여 산강도 -12.7의  $\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-6)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-6)을 사용하여, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(26)를 조제했다. 이 촉매(26)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-6)의 비율은 6.9중량%였다.



## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(26)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시

했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[실시에 28]

[촉매의 조제]

$\gamma$ -알루미나에 5N 황산을 접촉시킨 후, 600℃에서 소성하여 산강도 -13.8의  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  초강산분말체(「분말체(B-7)」이라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-7)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 촉매(27)를 조제했다. 이 촉매(27)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-7)의 비율은 3.3중량%였다.

$\text{Mo}_{12} \text{V}_6 \text{W}_{2.5} \text{Cu}_3 \text{Mg}_{0.5}-(\text{Al}_2 \text{S}_{0.07})$

[산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(27)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[실시에 29]

[촉매의 조제]

실시에 1에서 얻어진 건조된 수산화지르코늄을 메타텅스텐산 암모늄의 수용액에 가하여 가열교반한 후, 증발건조시켜 고형화하고 이어서 800℃에서 소성하여, 산강도 -13.8의  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-8)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-8)를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(28)를 조제했다. 이 촉매(28)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-8)의 비율은 3.2중량%이며, 또한  $\text{ZrO}_2$ 에 대한  $\text{WO}_3$ 의 담지량은 12.5중량%였다.

$\text{Mo}_{12} \text{V}_5 \text{W}_1 \text{Cu}_{2.5}-(\text{Zr}_{0.6} \text{W}_{0.04})$

[산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(28)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[실시에 30]

[촉매의 조제]

실시에 29의 분말체(B-8)를 조제할 때, 메타텅스텐산암모늄 대신에 파라몰리브덴산암모늄을 사용한 것 이외에는 분말체(B-8)과 동일한 방법에 의해 산강도 -12.7의  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-9)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-9)를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(29)를 조제했다. 이 촉매(29)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-9)의 비율은 5.3중량%이며, 또한  $\text{ZrO}_2$ 에 대한  $\text{MoO}_3$ 의 담지량은 11.7중량%였다.

$\text{Mo}_{12} \text{V}_5 \text{W}_1 \text{Cu}_{2.5}-(\text{Zr}_1 \text{Mo}_{0.1})$

[산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(29)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[실시에 31]

[촉매의 조제]

실시에 29의 분말체(B-8)를 조제할 때, 건조된 수산화지르코늄 대신에 건조된 수산화주석을 사용하고, 소성온도를 900℃로 한 것 이외에는 분말체(B-8)과 동일한 방법에 의해 산강도 -12.0의  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-10)」이라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-10)를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법에 의해 촉매(30)를 조제했다. 이 촉매(30)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-1)에 대한 분말체(B-10)의 비율은 10.8중량%이며, 또한  $\text{SnO}_2$ 에 대한  $\text{WO}_3$ 의 담지량은 11.5중량%였다.

$\text{Mo}_{12} \text{V}_6 \text{W}_{2.5} \text{Cu}_3 \text{Mg}_{0.5}-(\text{Sn}_2 \text{W}_{0.15})$

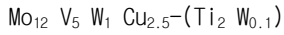
[산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(30)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[실시에 32]

[촉매의 조제]

실시에 29의 분말체(B-8)를 조제할 때, 건조된 수산화지르코늄 대신에 건조된 수산화티탄을 사용하고, 소성온도를 750℃로 한 것 이외에는 분말체(B-8)과 동일한 방법에 의해 산강도 -12.4의  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  초강산분말체(「분말체(B-11)」이라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-11)를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(31)를 조제했다. 이 촉매(31)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-11)의 비율은 7.0중량%이며, 또한  $\text{TiO}_2$ 에 대한  $\text{WO}_3$ 의 담지량은 14.5중량%였다.



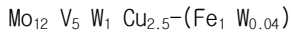
## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(31)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

## [실시에 33]

## [촉매의 조제]

실시에 29의 분말체(B-8)을 조제할 때, 건조된 수산화지르코늄 대신에 건조된 수산화철을 사용하고, 소성 온도를 650℃로 한 것 이외에는 분말체(B-8)과 동일한 방법에 의해 산강도 -12.0의  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  초강산분말체(「분말체(B-12)」라 한다)를 얻었다. 이 분말체(B-12)를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(32)를 조제했다. 이 촉매(32)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-12)의 비율은 3.4중량%이며, 또한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 대한  $\text{WO}_3$ 의 담지량은 11.6중량%였다.



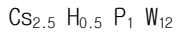
## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(32)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

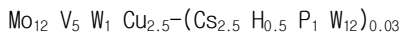
## [실시에 34]

## [촉매의 조제]

인텟스텐산을 이온교환수에 용해시킨 후, 별도로 용해시킨 질산세슘수용액을 첨가하고, 다음과 같은 조성의 화합물을 조제했다.



이 화합물을 400℃에서 소성하여 산강도 -12.4의 ( $\text{Cs}_{2.5} \text{H}_{0.5} \text{P}_1 \text{W}_{12}$ ) 초강산분말체(B-13)을 얻었다. 이 분말체(B-13)를 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 촉매(33)을 조제했다. 이 촉매(33)의 원소조성은 다음과 같았다. 또한, 분말체(A-2)에 대한 분말체(B-13)의 비율은 17.4중량%였다.



## [산화반응]

실시에 1에 있어서 촉매(1) 대신에 촉매(33)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 산화반응을 실시했다. 그 결과가 표 5에 나타나 있다.

[표 5]

	촉매 번호	아크롤레인 전환율(물%)	아크릴산 수율(물%)	아크릴산 선택율(물%)
실시예 23	(22)	99.4	94.6	95.2
실시예 24	(23)	99.0	94.5	95.5
실시예 25	(24)	98.9	94.6	95.7
실시예 26	(25)	99.1	95.1	96.0
실시예 27	(26)	98.8	94.1	95.2
실시예 28	(27)	99.6	94.0	94.4
실시예 29	(28)	99.0	94.1	95.1
실시예 30	(29)	98.5	94.2	95.6
실시예 31	(30)	98.4	94.5	96.0
실시예 32	(31)	99.0	94.3	95.3
실시예 33	(32)	99.1	94.5	95.4
실시예 34	(33)	98.7	94.4	95.6

## [실시예 35]

프로필렌(공업용 프로필렌(순도 94%) 5용량%, 산소 10용량%, 수증기 10용량% 및 질소 74.8용량%로 이루어진 혼합가스를 몰리브덴 비스무스계 촉매의 존재하에 기상접촉 산화반응을 실시하고, 얻어진 반응혼합가스를 실시예 2에서 얻어진 촉매(3)이 충전되어 있는 반응관에 도입하고, 225℃의 온도 및 접촉시간 1.2초로 산화반응을 실시했다.

반응의 결과, 촉매(3)에 도입된 혼합가스중 프로필렌, 프로판, 아크릴산, 초산 등은 반응하지 않은 것으로 계산하여 아크롤레인의 전환율은 99.2%, 아크릴산에 대한 선택율은 95.4%, 아크릴산에 대한 단위수율은 94.6%였다.

이러한 결과로부터 본 발명의 촉매는 높은 활성을 가지고 있으며 아크롤레인으로부터 아크릴산을 고수율로 안정되게 제조할 수 있는 것으로 확인되었다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상에서 분자상 산소 또는 분자상 산소함유가스에 의해 산화하여 아크릴산을 제조하기 위한 촉매에 있어서,

(A) 몰리브덴(Mo), 바나듐(V), 구리(Cu) 및 산소(O)를 포함하여 일반식  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Cu}_d\text{O}_g$ 로 표현되는 아크롤레인의 기상접촉산화에 의한 아크릴산 제조용 복합산화물(식 중,  $a$ 는  $12.2 \leq b \leq 14$  및  $0 < d \leq 60$ 이며,  $g$ 는 각각의 원소의 산화상태에 의해 정해지는 수치이다); 및

(B) 산강도( $\text{Ho}$ )가  $-11.93$ 이하( $\text{Ho} \leq -11.93$ )의 고체산을 함유하여 이루어진 아크릴산 제조용 촉매.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복합산화물은 텅스텐(W)을 더 포함하며, 상기 텅스텐은 상기 몰리브덴에 대한 몰비

가 12/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합산화물은 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 제1성분(X)을 더 포함하며, 상기 제1성분(X)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 3/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합산화물은 Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 제2성분(Y)을 더 포함하며, 상기 제2성분(Y)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 3/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 복합산화물은 Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 제2성분(Y)을 더 포함하며, 상기 제2성분(Y)은 상기 몰리브덴에 대한 몰비가 3/12 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가  $SO_4$ /주기율표 상의 제Ⅳ족 금속산화물 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 주기율표 상의 제Ⅳ족 금속은 지르코늄, 티타늄, 주석 및 하프늄으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가  $SO_4$ /산화철 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가  $SO_4$ /산화규소 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가  $SO_4$ /산화알루미늄 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가 산화텅스텐, 산화몰리브덴 또는 텅스텐-몰리브덴 복합산화물/산화지르코늄 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가 산화텅스텐/산화하주석, 산화티탄, 산화철 또는 주석, 티타늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 2종류 원소의 복합산화물 초강산인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 성분(B)가 인텅스텐산 및 그 알카리금속염 초강산 중 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 성분(A)에 대한 성분(B)의 비율(산화물환산)이 0.1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 15

아크롤레인 또는 아크롤레인 함유가스를 기상에서 분자상 산소함유가스에 의해 산화시키는 기상접촉 산화 반응에 의해 아크릴산을 제조하는 방법에 있어서, 제1항에 따른 아크릴산 제조용 촉매의 존재하에서 기상 접촉 산화반응이 실시되는 것을 특징으로 하는 아크릴산의 제조방법.