



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0133862
(43) 공개일자 2014년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) B01J 21/10 (2006.01)
C07C 45/34 (2006.01) C07C 45/35 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025741
(22) 출원일자(국제) 2012년12월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년09월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/067522
(87) 국제공개번호 WO 2013/130146
국제공개일자 2013년09월06일
(30) 우선권주장
13/410,242 2012년03월01일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 베이식 인더스트리즈 코퍼레이션
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
(72) 발명자
설리반 데이비드 엘.
미국 텍사스 77479 슈가 랜드 뉴 테리토리 블라바드 5556
도스탈 조 디.
미국 텍사스 77018 휴스턴 파인몬트 720
카우프만 제임스 더블유.
미국 텍사스 77450 케이티 럿텐드 파크 레인 4423
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 올레핀으로부터 불포화 알데하이드를 제조하기 위한 몰리브덴 혼합 금속 산화물 촉매

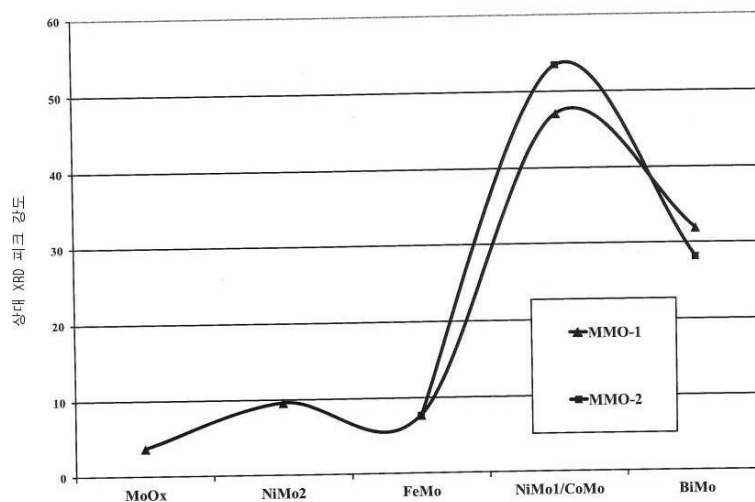
(57) 요약

하기 화학식 (I)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 불포화 알데하이드로의 올레핀의 산화를 위한 촉매:



식 중 M 은 3가 금속을 나타내고, M' 는 2가 금속을 나타내고, M'' 는 1가 금속을 나타내고, Z 는 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 수이고, 여기서 상기 촉매는 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고 M 에 대한 M' 의 몰비는 1.95 내지 2.15이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)을 갖는 혼합 금속 산화물(mixed metal oxide)을 포함하는 촉매:



식 중:

M은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;

M'는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;

M''는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;

Z는 전촉매(pre-catalyst) 제조에 첨가되는 경우 산화물 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;

a는 12.3 내지 14.0의 수이고;

b는 0.0 내지 0.4의 수이고;

c는 2.0 내지 4.0의 수이고;

d는 5.0 내지 8.0의 수이고;

e는 0.5 내지 1.5의 수이고;

f는 0.5 내지 1.5의 수이고;

g는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;

여기서 상기 혼합 금속 산화물은 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고;

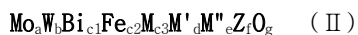
M에 대한 **M'**의 몰비는 1.95 내지 2.15이고,

여기서

상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ 로 정의된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 (II)를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:



식 중,

b는 0.2 내지 0.4의 수이고;

c1, **c2** 및 **c3**은 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;

여기서 상기 화학식 (II)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고,

여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)$ 로 정의된다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 (III)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:



식 중,

b는 0.2 내지 0.4의 수이고;

c1, c2 및 c3는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;

d1, d2 및 d3는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;

여기서 상기 화학식 (III)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (III)의 Ni 및 Co는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고,

여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3) + e)$ 로 정의된다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 (IV)를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:



식 중,

b는 0.2 내지 0.4의 수이고;

c1, c2 및 c3는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;

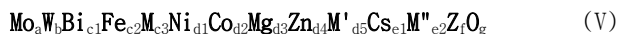
d1, d2, d3 및 d4는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;

여기서 상기 화학식 (IV)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (IV)의 Ni, Co 및 Mg는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고,

여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4) + e)$ 로 정의된다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 (V)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:



식 중,

b는 0.2 내지 0.4의 수이고;

c1, c2 및 c3는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;

d1, d2, d3, d4 및 d5는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;

e1 및 e2는 합이 0.5 내지 1.5인 수이고;

여기서 상기 화학식 (V)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (V)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (V)의 Cs는 이의 +1 산화 상태로 존재하고,

여기서

상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로 정의된다.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 (VI)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:



식 중,

b는 0.2 내지 0.4의 수이고;

c1, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;

d1, **d2**, **d3**, **d4** 및 **d5**는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;

e1 및 **e2**는 합인 0.5 내지 1.5의 수이고;

f1 및 **f2**는 합이 0.5 내지 1.5의 수이고;

여기서 상기 화학식 (VI)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (VI)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (VI)의 Cs는 이의 +1의 산화 상태로 존재하고,

여기서

상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로서 정의된다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 2.00 내지 2.10인 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 2.06인 촉매.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.80 미만인 촉매.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.60 미만인 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.40 미만인 촉매.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.20 미만인 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ACM 비가 1.06 이상 내지 1.20 미만인 촉매.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 금속 산화물이 0.4 내지 2.0 미만의 $[Mo]_{res}$ 를 더 갖는 촉매.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 $[Mo]_{res}$ 가 0.9인 촉매.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 바인더 1 중량% 내지 20 중량% 및 기공 형성제(pore former) 0.1 중량% 내지 5 중량%를 더 포함하고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 하는 촉매.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 금속 산화물은 하기의 조건들 중 하나 또는 둘 다를 만족하지 않는 혼합 금속 산화물에 비해 NiMo(상 1)/CoMo 혼합 산화물 상에 상응하는 향상된 상대 XRD 피크를 더 갖는 촉매:

- (1) 1.06 이상 내지 1.20 미만의 ACM 비
- (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합 금속 산화물은 NiMo(상 1)/CoMo 혼합 산화물 상에 상응하는 상대 XRD 피크의 강도가, 하기의 조건들 중 하나 또는 둘 다를 만족하지 않는 혼합 금속 산화물에 비해 증가되는 것을 특징으로 하는 촉매:

- (1) 1.06 이상 내지 1.20 미만의 ACM 비
- (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비.

청구항 19

올레핀을 불포화 알데하이드로 산화하기 위한 촉매로서, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매.

청구항 20

알데하이드로의 올레핀의 기상 촉매 산화를 위한 방법으로서,

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀과 분자 산소 함유 기체를 접촉시켜 불포화 알데하이드를 형성하는 단계; 및

알데하이드를 포함하는 생성물 스트림(stream)을 회수하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명의 구현예들은 공기 또는 분자 산소를 함유하는 다른 기체의 존재하에 이소부틸렌의 기상 산화 촉매에 의해, 올레핀, 예를 들면 메타크롤레인으로부터 불포화 알데하이드를 제조하기 위한 몰리브덴 함유 혼합 금속 산화물을 포함하는 고효율 촉매에 관한 것이다.

[0002] 더 구체적으로, 본 발명의 구현예들은 올레핀으로부터 불포화 알데하이드를 제조하기 위한 몰리브덴 함유 혼합 금속 산화물을 포함하는 고효율 촉매로서, 상기 몰리브덴 함유 혼합 금속은 (1) 몰리브덴 또는 몰리브덴 및 텅스텐, (2) 3가 금속, (3) 2가 금속, (4) 1가 금속 및 (5) 선택적으로, 촉매 제조시 산화물로서 첨가되는 기타 금속들의 산화물들을 포함하는 고효율 촉매에 관한 것이다. 상기 혼합 금속 산화물들은 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.06 이상 내지 2.0 미만이고 3가 금속에 대한 2가 금속의 몰비가 1.95 내지 2.15인 것을 특징으로 한다. 얻어진 촉매 조성물은 ACM 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이 아니고, 3가 금속에 대한 2가 금속의 몰비가 1.95 내지 2.15가 아닌 혼합 금속 산화물에 비해 적어도 2배의 증가된 상대 촉매 활성을 나타낸다. 다른 구현예에서, 상기 표시된 비율의 상기 성분들이 바인더, 예를 들면 실리카 바인더와 결합되는 경우, 그 다음에 상대 촉매 활성은 훨씬 더 높다. 다른 구현예들에서 상기 표시된 비율의 상기 성분들이 기공 형성제(pore forming agent)와 결합되어 최종 촉매 내에 상이한 기공 분포를 생성한다.

배경 기술

[0003] 많은 촉매가 프로필렌 또는 이소부틸렌의 촉매 증기상 산화(catalytic vapor phase oxidation)에 의한 아크롤레인 또는 메타크롤레인의 제조에 사용하기 위해 개시되었다. 미국 특허번호 4,816,603은 메타크롤레인 및 메타크릴산 제조용 촉매로서 하기 화학식을 갖는 촉매를 개시한다:

[0004] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{X}_g\text{Y}_h\text{Z}_i\text{A}_j\text{O}_k$

- [0005] 식 중 X는 칼륨, 루비듐 및/또는 세슘이고, Y는 인, 황, 규소, 셀레늄, 게르마늄 및/또는 붕소이고, Z는 아연 및/또는 납이고, A는 마그네슘, 코발트, 망간 및/또는 주석이고, a는 12이고, b는 0.001 내지 2이고, c는 0.01 내지 3이고, d는 0.01 내지 8이고, e는 0.01 내지 10이고, f는 0.01 내지 5이고, g는 0.01 내지 2이고, h는 0 내지 5이고, i는 0.01 내지 5이고, j는 0 내지 10이고 k는 상기 원자들을 만족시키기에 충분한 수이다.
- [0006] 미국 특허번호 4,511,671은 메타크롤레인 제조용 촉매로서 하기 화학식을 갖는 촉매를 개시한다:
- [0007] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{Al}_e\text{Br}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$
- [0008] 식 중 A는 니켈 및/또는 코발트 중 적어도 1종이고; B는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 탈륨 중 적어도 1종이고; C는 인, 텔루륨, 안티몬, 주석, 세륨, 납, 니오븀, 망간 및/또는 아연 중 적어도 1종이고; D는 규소, 알루미늄, 지르코늄 및/또는 티타늄 중 적어도 1종이고; a는 12이고, b는 0 내지 10이고, c는 0.1 내지 10이고, d는 0.1 내지 20이고, e는 2 내지 20이고, f는 0 내지 10이고, g는 0 내지 4이고, h는 0 내지 30이고 x는 상기 원자들에 의해 결정된다.
- [0009] 미국 특허번호 4,556,731은 메타크롤레인 및 메타크릴산 제조용 촉매로서 하기 화학식을 갖는 촉매를 개시한다:
- [0010] $\text{A}_a\text{B}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{M}_e\text{Mo}_{12}\text{O}_x$
- [0011] 식 중 A는 알칼리 금속, 예를 들면 칼륨, 루비듐, 세슘 또는 이들의 혼합물, 탈륨, 은 또는 이들의 혼합물이고, B는 코발트, 니켈, 아연, 카드뮴, 베릴륨, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐 또는 이들의 혼합물이고, X는 비스무트, 텔루륨 또는 이들의 혼합물이고 M은 (1) Cr+W, Ge+W, Mn+Sb, Cr+P, Ge+P, Cu+W, Cu+Sn, Mn+Cr, Pr+W, Ce+W, Sn+Mn, Mn+Ge 또는 이들의 조합, (2) Cr, Sb, Ce, Pn, Ge, B, Sn, Cu 또는 이들의 조합, 또는 (3) Mg+P, Mg+Cu, Mg+Cr, Mg+Cr+W, Mg+W, Mg+Sn 또는 이들의 조합이고, a는 0 내지 5이고, b는 0 내지 20이고, c는 0 내지 20이고, d는 0 내지 20이고, e는 0.01 내지 12이고 x는 원자가 요건(valence requirement)을 만족시킨다.
- [0012] 미국 특허번호 5,245,083은 하기 화학식을 갖는 조성물 (1):
- [0013] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{Zr}_f\text{O}_g$
- [0014] (식 중 X는 Ni 및/또는 Co이고, Z는 W, Be, Mg, S, Ca, Sr, Ba, Te, Se, Ce, Ge, Mn, Zn, Cr, Ag, Sb, Pb, As, B, P, Nb, Cu, Cd, Sn, Al, Zr 및 Ti 중 적어도 1종이고, a는 12이고 b는 0.1 내지 10이고, c는 0 내지 20이고, d는 0 내지 20이고, f는 0 내지 4이고 g는 원자가 요건을 만족시킨다)
- [0015] 및 하기 화학식을 갖는 조성물 (2):
- [0016] $\text{A}_m\text{Mo}_n\text{O}_p$
- [0017] (식 중 A는 K, Rb 및 Cs 중 적어도 1종이고, m은 2이고, n은 1 내지 9이고 p는 $3n+1$ 이다)
- [0018] 의 혼합물의 메타크롤레인 제조용 촉매를 개시한다.
- [0019] 미국 특허번호 5,138,100은 하기 화학식을 갖는 조성물 (1):
- [0020] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{Zr}_f\text{O}_g$
- [0021] (식 중 X는 Ni 및 Co 중 적어도 1종이고, Y는 K, Rb, Cs 및 Ti 중 적어도 1종이고, Z는 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15 및 16족에 속하는 원소, 구체적으로 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 지르코늄, 세륨, 니오븀, 크롬, 텅스텐, 망간, 구리, 은, 아연, 카드뮴, 붕소, 알루미늄, 게르마늄, 주석, 납, 인, 비소, 안티몬, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중 적어도 1종이고, a는 12이고, b는 0.1 내지 10이고, c는 0 내지 20이고, d는 0 내지 20이고, e는 0 내지 2이고, f는 0 내지 4이고, g는 원자가 요건을 만족시킨다)
- [0022] 및 하기 화학식을 갖는 조성물 (2):
- [0023] $\text{Ln}_h\text{Mo}_i\text{O}_j$
- [0024] (식 중 Ln은 희토류 원소들 중 적어도 1종이고, h는 0.2 내지 1.5이고, i는 1이고 j는 원자가 요건을 만족시킨다)
- [0025] 의 혼합물을 갖는 메타크롤레인 제조용 촉매를 개시한다. 몰리브덴에 대한 상기 희토류 원소의 원자 비는 0.2 내지 1.5의 범위 내에 있으며 원자 비가 0.2 미만일 경우 고선택성을 갖지만 저활성을 갖고 원자 비가 1.5를 초

과하는 경우 고활성을 갖지만 저선택성을 갖는 것으로 개시되어 있다.

[0026] 미국 특허번호 4,537,874는 불포화 알데하이드 제조용 촉매로서 하기 화학식을 갖는 촉매를 개시한다:

[0027] $\text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Mo}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$

[0028] 식 중 A는 니켈 및/또는 코발트이고, B는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 탈륨 중 적어도 1종이고, C는 인, 비소, 붕소, 안티몬, 주석, 세륨, 납 및 니오븀 중 적어도 1종이고, D는 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄 중 적어도 1종이고, a는 0.1 내지 10.0이고, b는 0.5 내지 10.0이고, c는 0.1 내지 10.0이고, d는 12이고, e는 2.0 내지 20.0이고, f는 0.001 내지 10.0이고, g는 0 내지 10.0이고 h는 원자가 요건을 만족시킨다. a/b의 비는 비스무트가 텅스텐과 매우 안정하게 결합되고 비스무트 3산화물 및 비스무트 폴리브텐산염과 같은 화합물이 형성되지 않도록 0.1 내지 6.0이다.

[0029] 미국 특허번호 5,728,894는 메타크롤레인 제조용 촉매로서 하기 화학식을 갖는 촉매를 개시한다:

[0030] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{K}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{O}_g$

[0031] 식 중 A는 Co 또는 Co에 대한 Mg의 원자 비가 0.7 이하인 Co 및 Mg의 혼합물이고, B는 Rb, Cs 또는 이들의 혼합물이고, a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 8이고, c는 0 내지 1.2이고, d는 0 내지 2.5이고, e는 1.0 내지 12이고, f는 0 내지 2.0이고, g는 원자가 요건을 만족시킨다. 비스무트 및 세륨에 대한 철의 상대적인 원자 비는 $0 < d/(a+b+d) \leq 0.9$ 이어야 한다. 비스무트, 세륨 및 칼륨의 상대적인 원자 비는 $0.05 \leq b/(a+b+c) \leq 0.7$ 이어야 한다. 비스무트 및 세륨에 대한 칼륨의 상대적인 원자 비는 $0 < c/(a+b+c) \leq 0.4$ 이어야 한다. 비스무트, 세륨, 칼륨, 철 및 코발트는 개시된 발명에 필수적인 원소이다.

[0032] 미국 특허번호 5,166,119는 이소부틸렌 또는 tert-부탄올과 분자 산소의 기상 촉매 산화에 의해 메타크롤레인 및 메타크릴산을 제조하기 위한 폴리브텐, 비스무트, 철 및 세슘 또는 탈륨의 촉매의 제조 방법을 개시한다. 상기 특허는 탈륨에 비해 세슘이 선호되는 것으로 개시하지 않는다.

[0033] 미국 특허번호 6,946,422는 폴리브텐, 비스무트, 철, 세슘 및 선택적으로, 다른 금속들 예를 들면, 텅스텐, 코발트, 니켈, 안티몬, 마그네슘, 아연, 인, 칼륨, 루비듐, 탈륨, 망간, 바륨, 크롬, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 세륨, 텔루륨, 주석, 바나듐, 지르코늄, 납, 카드뮴, 구리 및 니오븀의 산화물을 포함하는 촉매의 제조 방법으로서, 상기 금속 화합물은 용해된 후 촉매 전구체로서 침전되고 상기 촉매 전구체는 소성되어 혼합 금속 산화물 촉매를 형성하는 촉매의 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 공정은 질산 대신에 유기산, 예를 들면 아세트산을 사용하여 비스무트 화합물, 및 선택적으로 다른 금속 화합물을 용해시킨다. 이러한 공정에 의해 합성된 촉매는 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0034] 미국 특허번호 7,229,945는 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조용 촉매를 제조하는 공정으로서, 상기 촉매는 폴리브텐, 비스무트, 철, 세슘, 텅스텐, 코발트, 니켈, 안티몬, 마그네슘 및 아연의 산화물을 포함하는 공정을 개시한다. 상기 공정은 일 부분에 불용성 성분들을 가지며 다른 부분에 수용성 성분들을 갖는, 촉매의 2부분(two-part) 합성이다. 상기 불용성 성분들은 공침되어 금속 성분들의 산화물을 포함하는 침전된 담체의 중간 촉매 전구체를 형성한다. 상기 중간체 촉매 전구체는 질산염을 제거하기 위해 여과되고 세척된다. 상기 중간체 촉매 전구체는 잔존하는 수용성 성분들과 함께 슬러리화된다. 최종 촉매 전구체는 물을 제거하고 상기 수용성 성분들을 포함시킴으로써 형성된다. 이러한 2부분 합성은 최종 촉매 전구체 내의 질산염의 양을 감소시킨다.

[0035] 미국 특허번호 7,232,788은 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조용 촉매를 제조하는 공정으로서, 상기 촉매는 폴리브텐, 비스무트, 철, 세슘 및 선택적으로, 기타 금속들을 포함하는 공정을 개시한다. 상기 촉매는 비스무트에 대한 세슘의 특정 상대 함량 비, 비스무트에 대한 철의 특정 상대 함량 비 및 폴리브텐 및, 선택적으로 텅스텐에 대한 비스무트, 철, 세슘 및 특정 기타 금속들의 특정 상대 함량 비를 갖는다. 하기 화학식을 갖는 촉매의 경우,

[0036] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Co}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{Cs}_g\text{Mg}_h\text{Zn}_i\text{P}_j\text{O}_x$

[0037] (식 중 a는 0.1 내지 1.5이고, b는 0 내지 4이고, c는 0.2 내지 5.0이고, d는 0 내지 9이고, e는 0 내지 9이고, f는 0 내지 2.0이고, g는 0.4 내지 1.5이고, h는 0 내지 1.5이고, i는 0 내지 2.0이고, j는 0 내지 0.5이고 x는 다른 성분들의 원자비에 의해 결정된다) c:g는 3.3-5.0이고, c:a는 2.0-6.0이고

$(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2 \times 12+2b)$ 는 0.95-1.10이다.

[0038] 미국 특허번호 7,361,791은 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조용 촉매로서, 상기 촉매는 몰리브덴, 비스무트, 철, 세슘 및 선택적으로, 기타 금속들을 포함하는 공정을 개시한다. 상기 촉매는 비스무트에 대한 세슘의 특정 상대 함량 비, 비스무트에 대한 철의 특정 상대 함량 비 및 몰리브덴 및, 선택적으로 텅스텐에 대한 비스무트, 철, 세슘 및 특정 기타 금속들의 특정 상대 함량 비를 갖는다. 하기 화학식을 갖는 촉매의 경우,

[0039] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Co}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{Cs}_g\text{Mg}_h\text{Zn}_i\text{P}_j\text{O}_x$

[0040] (식 중 a는 0.1 내지 1.5이고, b는 0 내지 4이고, c는 0.2 내지 5.0이고, d는 0 내지 9이고, e는 0 내지 9이고, f는 0 내지 2.0이고, g는 0.4 내지 1.5이고, h는 0 내지 1.5이고, i는 0 내지 2.0이고, j는 0 내지 0.5이고 x는 다른 성분들의 원자가에 의해 결정된다) c:g는 3.3-5.0이고, c:a는 2.0-6.0이고 $(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2 \times 12+2b)$ 는 0.95-1.10이다.

[0041] 미국 특허번호 7,494,952는 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조용 촉매의 제조 공정으로서, 상기 촉매는 몰리브덴, 비스무트, 철, 세슘, 텅스텐, 코발트, 니켈, 안티몬, 마그네슘 및 아연의 산화물을 포함하는 공정을 개시한다. 상기 공정은 거의 또는 전혀 교반하지 않으며 반응 슬러리를 숙성(aging 또는 digestion)시키는 단계를 갖는 촉매의 합성이다. 촉매 전구체는 수불용성 성분 및 수용성 성분으로부터 형성되고 건조된다. 상기 금속 산화물 촉매는 상기 촉매 전구체의 소성에 의해 형성된다.

[0042] 미국 특허번호 7,501,377은 올레핀, 예를 들면 이소부틸렌의 기상 촉매 산화에 의해 불포화 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조용 촉매의 제조 공정으로서, 상기 촉매는 몰리브덴, 비스무트, 철, 세슘 및 기타 금속들의 산화물을 포함하는 공정을 개시한다. 상기 촉매는 비스무트에 대한 세슘의 특정 상대 함량 비, 비스무트에 대한 철의 특정 상대 함량 비, 몰리브덴 및, 선택적으로 텅스텐에 대한 비스무트, 철, 세슘 및 특정 기타 금속들의 특정 상대 함량 비를 갖는다. 하기 화학식을 갖는 촉매의 경우,

[0043] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{W}_b\text{Fe}_c\text{Co}_d\text{Ni}_e\text{Sb}_f\text{Cs}_g\text{Mg}_h\text{Zn}_i\text{P}_j\text{O}_x$

[0044] (식 중 a는 0.1 내지 1.5이고, b는 0 내지 4이고, c는 0.2 내지 5.0이고, d는 0 내지 9이고, e는 0 내지 9이고, f는 0 내지 2.0이고, g는 0.4 내지 1.5이고, h는 0 내지 1.5이고, i는 0 내지 2.0이고, j는 0 내지 0.5이고 x는 다른 성분들의 원자가에 의해 결정된다) c:g는 3.3-5.0이고, c:a는 2.0-6.0이고 $(3a+3c+2d+2e+g+2h+2i)/(2 \times 12+2b)$ 는 0.95-1.10이다.

[0045] 선행 기술은 메타크롤레인의 제조를 위한 몰리브덴, 비스무트, 철, 니켈, 코발트, 세슘 및 기타 금속 금속들을 포함하는 혼합 금속 산화물 촉매를 개시한다. 또한, 선행 기술은 이들 금속들의 양의 특정 범위를 개시하였다. 선행 기술의 일부는 기타 성분들에 대한 특정 성분들의 상대적인 비를 개시하였다. 메타크롤레인제조용 혼합 금속 산화물 촉매 조성물에 대하여 특정 성분들의 선택의 효과 및 이들 성분들 중 일부와 기타 성분들의 상대적인 관계는 완전히 상세하게 연구되지 않았다. 그러나, 불포화 알데하이드 제조용 혼합 금속 산화 촉매 조성물로서, 상기 촉매 조성물은 양이온에 대한 음이온의 몰비가 1.0을 초과하는 몰리브덴의 양의 첨가 때문에 향상된 상대 촉매 활성을 가지며, 상기 양은 모든 또는 실질적으로 모든 2가 금속들이 몰리브덴산염 상으로 전환되는 것을 보장하기에 충분하고, 상기 증가된 몰리브덴산염-2가 금속 산화물 상은 추가적인 몰리브덴을 포함하지 않는 촉매 조성물에 비해 본 발명의 촉매 조성물의 향상된 상대 촉매 활성과 상관관계가 있는 촉매 조성물에 대한 요구가 당해 기술분야에 여전히 있다.

발명의 내용

[0046] 본 발명의 구현예들은 혼합 금속 산화물을 포함하는 올레핀으로부터 불포화 알데하이드 및 산을 제조하기 위한 고활성 촉매로서, 상기 고활성 촉매는 혼합 금속 산화물을 포함하고, 상기 혼합 금속 산화물은 (1) 몰리브덴 또는 몰리브덴 및 텅스텐; (2) 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된 3가 금속, **M**; (3) 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된 2가 금속, **M'**; (4) 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속, **M''**;을 포함하고, 여기서 상기 혼합 금속 산화물은 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고; **M**에 대한 **M'**의 몰비는 1.95 내지 2.15인 고활성 촉매를 제공한다. 상기 ACM 비는

- [0047] $(2 \times ([Mo] + 2 \times [W])) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$
- [0048] 로 정의된다.
- [0049] 본 발명의 구현예들은 하기 일반식을 갖는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 고효성 몰리브덴 혼합 금속 산화물 촉매 조성물을 제공한다:
- [0050] $Mo_a W_b M_c M'_d M''_e Z_f O_g$ (I)
- [0051] 식 중:
- [0052] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속(**M**)이고;
- [0053] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속(**M'**)이고;
- [0054] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속(**M''**)이고;
- [0055] **Z**는 전촉매(pre-catalyst) 제조에 첨가되는 경우 산화물 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0056] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0057] **b**는 0.0 내지 0.4의 수이고;
- [0058] **c**는 2.0 내지 4.0의 수이고;
- [0059] **d**는 5.0 내지 8.0의 수이고;
- [0060] **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0061] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0062] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0063] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0064] **Mo**가 1.00 초과 내지 2.00 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;;
- [0065] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0066] 여기서
- [0067] 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ 로 정의된다.
- [0068] 상기 촉매의 다른 구현예들은 본 명세서에 추가로 기술된 바와 같이, 화학식 (II), 화학식 (III), 화학식 (IV), 화학식 (V) 및 화학식 (VI)의 것들을 포함한다. 본 발명의 다른 측면은 본 명세서에 추가로 기술된 바와 같이, 기술된 화학식 중 어느 하나를 갖는 촉매를 사용하는 알데하이드로의 올레핀의 촉매 산화를 위한 방법을 포함한다. 본 발명의 다른 측면은 화학식 (I), 화학식 (II), 화학식 (III), 화학식 (IV), 화학식 (V) 및 화학식 (VI) 중 어느 하나를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함한다. 본 명세서에 개시된 촉매, 방법, 혼합 금속 산화물의 각각의 구현예들에서, ACM 비는 상술한 바와 같이 1.00 초과 내지 2.00 미만의 넓은 범위를 포함할 뿐만 아니라, 상기 각각의 구현예들은 ACM 비가 바람직하게는 1.00 초과 내지 1.80 미만의 범위, 더더욱 바람직하게는 1.00 초과 내지 1.60 미만의 범위, 더더욱 바람직하게는 1.00 초과 내지 1.40 미만의 범위, 더더욱 바람직하게는 1.00 초과 내지 1.20 미만의 범위, 가장 바람직하게는 1.06 이상 내지 1.20 미만의 범위인 경우도 포함한다. 추가로, 각각의 그러한 구현예는 1.06 이상 내지 2.00 미만, 1.06 이상 내지 1.80 미만, 1.06 이상 내지 1.60 미만, 및 1.06 이상 내지 1.40 미만의 범위의 ACM 비를 포함한다.
- [0069] ACM 비 및 **M**에 대한 **M'**의 몰비에 대한 상기 기재된 범위들은 향상된 촉매 활성을 초래한다. 특정 구현예들에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 1.5배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 1.75배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기

기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.0배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.1배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.2배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.3배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.4배이다. 다른 구현예에서, 상기 증가된 상대 촉매 활성은 상기 기재된 범위들 내에 속하지 않는 유사 촉매의 상대 촉매 활성의 적어도 2.5배이다.

[0070] 본 명세서에 개시된 화학식들 일체(화학식 (I)-(VI) 중 어느 하나를 포함)에 적용되는, 본 명세서에 개시된 촉매, 방법 및 혼합 금속 산화물의 각각의 구현예의 경우, **M**에 대한 **M'**의 몰비는 상술한 바와 같이 1.95 내지 2.15의 넓은 범위를 포함할 뿐만 아니라, 각각의 상기 구현예들은 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 더 바람직하게는 2.00 내지 2.10, 더 바람직하게는 2.05 내지 2.10, 더 바람직하게는 2.05 내지 2.07, 가장 바람직하게는 2.06인 경우도 포함한다.

[0071] 본 발명의 촉매 조성물에서, 몰리브덴은, MoO_4^{2-} 으로서 완전히 또는 실질적으로 완전히 존재하고, 이는 텅스텐산염 WO_4^{2-} 의 형태의 텅스텐이 존재할 경우 상기 텅스텐과 함께 ACM 비의 결정시 음이온을 나타낸다. 본 발명의 촉매 조성물은 몰리브덴산염, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ 의 총 몰수를 사용하여 제조된다. 용어 "실질적으로"는 몰리브덴의 90%, 바람직하게는 적어도 95%, 특히, 적어도 99%가 몰리브덴산염의 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 촉매 제조시 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ 의 일부는 상기 촉매 조성물 내의 모든 또는 실질적으로 모든 1가 금속 **M** 및 3가 금속 **M**과 반응하고, 여기서 "실질적으로"는 상기 기재된 의미와 유사하다. 잔존하는 몰리브덴산염의 몰 수는 몰리브덴산염의 순 몰수(net number of moles), $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{net}}$ 로 지칭된다. 몰리브덴산염의 순 몰수는 2가 금속, **M'**과 반응하기 위해 요구된 몰리브덴산염의 몰을 나타낸다. 또한 몰리브덴산염의 총 몰수는 몰리브덴산염의 잔여 몰수, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 로 지칭된 몰리브덴산염의 추가 몰수를 포함한다.

[0072] 임의의 특별한 이론에 구속되기를 의도하는 것은 아니지만, 본 발명자들은 모든 또는 실질적으로 모든 2가 금속 **M**'가 **M'**-몰리브덴산염 혼합 금속 산화물로 전환되어, 상기 촉매 조성물 내에 이러한 **M'**-몰리브덴산염 혼합 금속 산화물의 증가된 양을 초래하는 것을 상기 몰리브덴산염의 잔여 몰수가 보장한다고 믿는다. 또한, 본 발명자들은 이러한 **M'**-몰리브덴산염 혼합 금속 산화물의 증가가 본 발명의 촉매 조성물의 증가된 상대 촉매 활성을 초래한다고 믿는다. 또한, 본 발명자들은 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 값의 좁은 범위는 본 발명의 촉매 조성물의 상대 촉매 활성을 증가시키지만, 이 범위 초과 및 미만의 값은 상대 촉매 활성을 감소시킨다는 것을 발견하였다. 이상적으로, 상기 몰리브덴산염의 잔여 몰수는 0.4 이상 내지 2.0 미만의 범위에 있다. **M'** 금속의 전환과 관련된 용어 "실질적으로"는 **M'** 금속의 적어도 51%, 바람직하게는 적어도 75%, 특별하게는 적어도 85%, 더 특별하게는 적어도 95%, 특히 적어도 99%가 몰리브덴산염과 반응하여 **M'**-몰리브덴 혼합 금속 산화물을 형성한다는 것을 의미한다.

[0073] 본 발명의 촉매 조성물의 이러한 조성 특성은 또한 기호적으로 표현될 수 있다. 따라서, 몰리브덴산염의 순 몰수는

[0074]
$$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{net}} = [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{total}} - ([\text{M}] + [\text{M}'])$$

[0075] 로서 정의되고 몰리브덴산염의 잔여 몰수는

[0076]
$$[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}} = [\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{net}} - [\text{M}']$$

[0077] 로서 정의된다. 본 발명의 촉매 조성물은 $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 가 0.4 이상 내지 2.0 미만인 것을 특징으로 한다. 다른 구현예에서, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 는 0.5 내지 1.5이다. 다른 구현예에서, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 는 0.75 내지 1.25이다. 다른 구현예에서, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 는 0.8 내지 1.0이다. 다른 구현예에서, $[\text{MoO}_4^{2-}]_{\text{res}}$ 는 0.9이다. 상기 명시된 이러한 기호적 표현들이 **[Mo]**에 의해서도 동일하게 잘 공식화될 수 있도록 **[Mo]**가 $[\text{MoO}_4^{2-}]$ 와 동일함이 인정되어야 한다.

[0078] 대안적으로, 본 발명의 촉매 조성물은 하기 2가지 조건을 만족하는 혼합 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다: (1) 1.00 초과 내지 2.00 미만의 ACM 비 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비. 다른 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물은 하기 2가지 조건을 만족하는 혼합 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다: (1) 1.00 초과 내지 1.80 미만의 ACM 비 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비. 다른 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물은 하기 2가지 조건을 만족하는 혼합 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다: (1) 1.00 초과 내지 1.60 미만의 ACM 비 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비. 다른 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물은 하기 2가지 조건을 만족하는 혼합 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다: (1) 1.00 초과 내지 1.40 미만의 ACM 비 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비. 다른 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물은 하기 2가지 조건을 만족하는 혼합 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다: (1) 1.00 초과 내지 1.20 미만의 ACM 비 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비. 상기 명시된 ACM 비 및 **M**와 **M'** 몰비는 화학식 (I-VI)을 갖는 모든 혼합 금속 산화물에 동일하게 잘 적용된다.

[0079] 이러한 추가적인 양의 몰리브덴을 갖고 상기 2가지 조건을 만족하여 제조된 촉매 조성물이 상기 추가적인 양의 몰리브덴을 포함하지 않고 상기 2가지 조건을 만족하지 않는 촉매 조성물에 비해 특히 높은 상대 촉매 활성과 상관관계가 있다는 사실은 완전히 예기치 못한 것이었다. 양이온에 대한 음이온의 몰비가 1.0(즉, 금속 양이온에 대한 금속 음이온의 동일한 몰비 = 1.0)인 촉매 조성물이 양호한 촉매 성능을 갖는다는 것은 알려져 있다. 여기서, 본 발명자들은 ACM 비가 1.0 미만인 촉매 조성물은 상대 촉매 활성 및 선택도가 감소하였고, 마찬가지로, ACM 비가 2.0 이상인 촉매 조성물은 상대 촉매 활성 및 선택도가 감소하였다는 것을 발견하였다. 그러나, ACM 비가 1.06 이상 내지 2.0 미만 ($1.06 \leq \text{ACM 비} < 2.0$)일 경우, 이때의 상대 촉매 활성은 상기 2가지 조건을 만족하지 않는 촉매 조성물의 상대 촉매 활성의 2 내지 2.5배 정도로 급격하게 증가된다. 특별한 이론에 구속되기를 바라는 것은 아니지만, 본 발명자들은 몰리브덴산염의 순 몰수 및 잔여 몰수가 모든 또는 실질적으로 모든 2가 금속, **M'**의 몰리브덴산염-2가 혼합 금속 산화물 상으로의 전환 및 최종 촉매 조성물 중의 이러한 혼합 금속 산화물 상의 증가를 초래하고, 이는 본 발명의 촉매 조성물의 예기치 못한 높은 상대 촉매 활성을 초래한다고 믿는다. 또한 본 발명자들은 상기 표시된 비율의 상기 성분들이 바인더, 예를 들면 실리카 바인더와 결합되는 경우, 이때의 상대 촉매 활성이 훨씬 더 클 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 상기 표시된 비율의 상기 성분들이 기공 형성제(들)과 결합되는 경우, 최종 촉매 조성물 내에 상이한 기공 분포를 갖는 촉매 조성물이 제조될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0080] 본 발명의 촉매 조성물을 사용하는 공정은 일반적으로 알데하이드로의 올레핀의 기상 촉매 산화이다. 예를 들면, 프로필렌 또는 이소부틸렌은 본 발명의 촉매 조성물의 존재하에 분자 산소 함유 기체로 산화되어 알데하이드 및 산, 예를 들면 불포화 알데하이드, 예를 들면 아크롤레인 또는 메타크롤레인 및 불포화 산, 예를 들면, 아크릴산 또는 메타크릴산을 포함하는 생성물 스트림을 형성할 수 있다. 특정 구현예에서, 본 발명의 촉매 조성물의 용도는 공정에서 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조에 대한 상대 촉매 활성을 증가시키는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0081] 본 발명은 첨부된 예시적인 도면과 함께, 하기의 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해될 수 있으며, 유사한 요소들에는 동일한 번호가 지정된다.

도 1은 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 혼합 산화물 상 피크의 강도를 포함하는 상이한 산화물 피크 강도를 나타내는, 3개의 촉매: $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 촉매, $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 촉매, 및 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 촉매의 XDR 피크 강도를 도시한다.

도 2는 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 혼합 산화물 상 피크의 강도를 포함하는 상이한 산화물 피크 강도를 나타내는, 상이한 숙성(digestion) 시간을 겪은 촉매의 XRD 피크 강도를 도시한다.

도 3은 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 상 피크의 강도를 포함하는 상이한 산화물 피크 강도를 나타내는, MMO-1 촉매 및 MMO-2 촉매의 XRD 피크 강도를 도시한다.

도 4는 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 결정상의 농도 대 상대 촉매 활성의 그래프를 도시한다.

도 5는 몰리브덴 농도가 촉매 내에서 증가됨에 따라, NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (NiMo1/CoMo) 결정상 조성물이 초기에 최대 증가하고 이후 감소한다는 것을 나타내는 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0082] 본 발명에 따르면, 프로필렌 또는 이소부틸렌의 산화에 의해 아크롤레인 또는 메타크롤레인을 제조하기 위한 촉매가 제공된다. 상기 산화는 분자 산소의 존재하에 올레핀을 불포화 알데하이드 및 물로 전환시키는 촉매 반응이다:
- [0083]
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$$
- [0084] 식 중 R은 수소 또는 카르빌기이다. 또한, 카르복실산이 부반응에서 제조된다.
- [0085] 본 명세서에 기술되고 명시된 모든 화학식에서, 본 발명자들은 모든 원소에 대하여 표준 주기율표 기호, 예를 들면 몰리브덴 Mo, 텅스텐 W, 및 산소 O를 사용할 것이고, 모든 다른 용어, 예를 들면 **M**, **M'**, **M''**는 화학식의 설명에서 정의될 것이다.
- [0086] 본 발명의 촉매는 하기 일반식 (I)을 갖는 혼합 금속 산화물이다:
- [0087]
$$\text{Mo}_a\text{W}_b\text{M}_c\text{M}'_d\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g \quad (\text{I})$$
- [0088] 식 중:
- [0089] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0090] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0091] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0092] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0093] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0094] **b**는 0.0 내지 0.4의 수이고;
- [0095] **c**는 2.0 내지 4.0의 수이고;
- [0096] **d**는 5.0 내지 8.0의 수이고;
- [0097] **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0098] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0099] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0100] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고;
- [0101] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0102] 여기서
- [0103] 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ 로 정의된다.
- [0104] 본 발명의 촉매 조성물의 증가된 상대 촉매 활성은 전혀 예상치 못한 것이었다. ACM 비가 1.06 이상 내지 2.0 미만($1.06 \leq \text{ACM} < 2.0$)이고, **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15인 본 발명의 촉매 조성물은 급격하게 증가된 상대 촉매 활성을 가졌다. 실제로, 특정 구현예에서, 상대 촉매 활성의 증가는 동일한 금속 성분들을 갖지만, ACM 비가 1.06 이상 내지 2.0 미만의 범위를 벗어나고 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15의 범위를 벗어나는 촉매 조성물의 상대 촉매 활성의 2배 정도일 수 있다. 다른 구현예에서, 특히 바인더의 존재하에, 상대 촉매 활성의 증가는 2.5배 정도일 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 촉매는 하기 일반식 (II)를 갖는다:
- [0106]
$$\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{M}'_d\text{M}''_e\text{Z}_f\text{O}_g \quad (\text{II})$$

- [0107] 식 중:
- [0108] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0109] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0110] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0111] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0112] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0113] **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고;
- [0114] **c1**, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;
- [0115] **d**는 5.0 내지 8.0의 수이고;
- [0116] **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0117] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0118] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0119] 여기서 상기 화학식 (II)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고,
- [0120] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0121] **Mo**가 1.00 초과 내지 2.00 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;
- [0122] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0123] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)$ 로 정의된다.
- [0124] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더, 예를 들면 LUDOX[®]-40 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0125] 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 촉매는 하기 화학식 (III)을 갖는다:
- [0126] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{M}'_{d3}\text{M}''_e\text{Zr}_f\text{O}_g$ (III)
- [0127] 식 중:
- [0128] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0129] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0130] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0131] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0132] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0133] **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고;
- [0134] **c1**, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;
- [0135] **d1**, **d2** 및 **d3**는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;
- [0136] **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고;

- [0137] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0138] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0139] 여기서 상기 화학식 (III)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (III)의 Ni 및 Co는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고,
- [0140] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0141] **Mo**가 1.00 초과 내지 2.00 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;
- [0142] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0143] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\mathbf{M}] + 2 \times [\mathbf{M}'] + [\mathbf{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\mathbf{Mo}] + 2 \times [\mathbf{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\mathbf{Mo}] + 2 \times [\mathbf{W}]) / (3 \times [\mathbf{M}] + 2 \times [\mathbf{M}'] + [\mathbf{M}''])$ 또는 $2(\mathbf{a} + \mathbf{b}) / (3(\mathbf{c1} + \mathbf{c2} + \mathbf{c3}) + 2(\mathbf{d1} + \mathbf{d2} + \mathbf{d3}) + \mathbf{e})$ 로 정의된다.
- [0144] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더, 예를 들면 LUDOX[®]-40 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0145] 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 촉매는 하기 화학식 (IV)를 갖는다:
- [0146] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{M}'_{d4}\text{M}''_{e}\text{Z}_f\text{O}_g$ (IV)
- [0147] 식 중:
- [0148] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0149] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0150] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0151] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0152] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0153] **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고;
- [0154] **c1**, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;
- [0155] **d1**, **d2**, **d3** 및 **d4**는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;
- [0156] **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0157] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0158] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0159] 여기서 상기 화학식 (IV)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (IV)의 Ni, Co 및 Mg는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고,
- [0160] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0161] **Mo**가 1.00 초과 내지 2.00 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;
- [0162] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0163] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\mathbf{M}] + 2 \times [\mathbf{M}'] + [\mathbf{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\mathbf{Mo}] + 2 \times [\mathbf{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\mathbf{Mo}] + 2 \times [\mathbf{W}]) / (3 \times [\mathbf{M}] + 2 \times [\mathbf{M}'] + [\mathbf{M}''])$ 또는 $2(\mathbf{a} + \mathbf{b}) / (3(\mathbf{c1} + \mathbf{c2} + \mathbf{c3}) + 2(\mathbf{d1} + \mathbf{d2} + \mathbf{d3} + \mathbf{d4}) + \mathbf{e})$ 로 정의된다.
- [0164] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더, 예를 들면 LUDOX[®]-40 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0165] 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 촉매는 하기 화학식 (V)를 갖는다:
- [0166]
$$\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Z}_{f1}\text{O}_g \quad (\text{V})$$
- [0167] 식 중:
- [0168] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0169] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0170] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0171] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0172] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0173] **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고;
- [0174] **c1**, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;
- [0175] **d1**, **d2**, **d3**, **d4** 및 **d5**는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;
- [0176] **e1** 및 **e2**는 합이 0.5 내지 1.5인 수이고;
- [0177] **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0178] **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0179] 여기서 상기 화학식 (V)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (V)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (V)의 Cs는 이의 +1 산화 상태로 존재하고,
- [0180] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0181] **Mo**가 1.00 초과 내지 2.00 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;
- [0182] **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0183] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로 정의된다.
- [0184] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더, 예를 들면 LUDOX[®]-40 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0185] 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 촉매는 하기 화학식 (VI)를 갖는다:
- [0186]
$$\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Sb}_{f1}\text{Z}_{f2}\text{O}_g \quad (\text{VI})$$
- [0187] 식 중:
- [0188] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;
- [0189] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;
- [0190] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0191] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0192] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0193] **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고;

- [0194] c1, c2 및 c3는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고;
- [0195] d1, d2, d3, d4 및 d5는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고;
- [0196] e1 및 e2는 합이 0.5 내지 1.5인 수이고;
- [0197] f1 및 f2는 합이 0.5 내지 1.5인 수이고;
- [0198] g는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0199] 여기서 상기 화학식 (VI)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (VI)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고, 상기 화학식 (VI)의 Cs는 이의 +1 산화 상태로 존재하고,
- [0200] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0201] Mo가 1.00 초과 내지 2.0 미만의 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비를 생성하기에 충분한 양으로 존재하고;
- [0202] M에 대한 M'의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0203] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로 정의된다.
- [0204] 이론에 의해 구속되기를 의도하는 것은 아니지만, 상기 혼합 금속 산화물이 1.00 초과 내지 2.0 미만의 ACM 비 및 1.95 내지 2.15의 M에 대한 M'의 몰비를 갖는 경우, 모든 또는 실질적으로 모든 M' 금속들이 M'-몰리브덴산염으로 전환되어, 상기 혼합 금속 산화물 중의 Mo-M' 산화물 상(몰리브덴 2가 금속 산화물 상)의 농도를 증가시키는 것으로 믿어진다. 이는 촉매 활성의 상당한 향상을 초래하여, 일반적으로 적어도 2배의 촉매 활성의 증가(즉, 활성의 적어도 2배)를 나타낸다. 이러한 촉매 활성의 향상은 본 명세서에 기술된 ACM 비 및 M에 대한 M'의 몰비의 바람직한 범위에서 훨씬 더 현저하다.
- [0205] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더, 예를 들면 LUDOX[®]-40 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제, 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0206] 상기 촉매의 제조 방법은 일반적으로 상기 금속 화합물들을 물 또는 산에 용해시키고, 고체 촉매 전구체를 침전시켜 슬러리를 형성하고, 상기 슬러리로부터 액체를 제거함으로써 상기 고체를 분리하여 고체를 잔류시키고 상기 고체를 건조하고 상기 고체를 소성하여 혼합 금속 산화물 촉매를 형성한다. 상기 Mo 또는 Mo와 W 금속 화합물들은 2가 음이온성 염(예를 들면, 암모늄 MoO_4^{2-} 및 암모늄 WO_4^{2-})이다. 상기 M 금속 화합물들은 양이온성 염(예를 들면, 질산염, 할로겐화물, 유기산, 무기산, 수산화물, 탄산염, 옥시할로겐화물, 황산염 및 상기 금속 화합물들이 금속 산화물이 되도록 고온하에서 산소와 교환될 수 있는 기타 기들, 등)이다. 상기 M' 금속 화합물들은 2가 양이온성 염(예를 들면, 질산염, 할로겐화물, 유기산, 무기산, 수산화물, 탄산염, 옥시할로겐화물, 황산염 및 상기 금속 화합물들이 금속 산화물이 되도록 고온하에서 산소와 교환될 수 있는 기타 기들 등)이다. 상기 M'' 금속 화합물들은 1가 양이온성 염(예를 들면, 질산염, 할로겐화물, 유기산, 무기산, 수산화물, 탄산염, 옥시할로겐화물, 황산염 및 상기 금속 화합물들이 금속 산화물이 되도록 고온하에서 산소와 교환될 수 있는 기타 기들 등)이다. 상기 Z 화합물들은 중성 산화물, 다른 중성 화합물 또는 양이온에 대한 음이온의 몰비에 산입되지 않는 화합물들 중 하나이다. 본 발명의 일 구현예에서, 상기 금속 화합물들은 물 또는 산에 용해될 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 몰리브덴 화합물 및 상기 텅스텐 화합물은 각각 암모늄 염, 예를 들면 파라몰리브덴산 암모늄 또는 몰리브덴산 암모늄 및 파라텅스텐산 암모늄 또는 텅스텐산 암모늄이고, 상기 M 금속은 질산염, 예를 들면 질산 비스무트 및 질산 제2철이고, 상기 M' 금속은 질산염, 예를 들면 질산 제1코발트, 질산 니켈, 질산 아연, 질산 마그네슘이고, 상기 M'' 금속은 질산염, 예를 들면 질산 리튬, 질산 나트륨, 질산 칼륨, 질산 루비듐 및 질산 세슘이고, 상기 Z는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 본 발명의 일 구현예에서, 비스무트, 철, 세슘, 코발트, 니켈, 마그네슘 및 아연 화합물들은 질산염이다. 물론, 상기 M, M' 및 M'' 양이온성 금속염은 양이온에 대한 음이온의 몰비의 계산에 사용된다. 상기 바인더 및 기공 형성제는 상기 제조 방법의 임의의 단계에서 첨가될 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 바인더 및 기공 형성제는 건조 전에 최종 슬러리에 첨가될 수 있다.

- [0207] 본 발명은 상기 성분들의 특별한 첨가 순서에 의존하지 않는다. 상기 다양한 금속 화합물 성분들의 특별한 첨가 순서가 상기 촉매의 성능에 영향을 미칠 수 있지만, 본 발명은 상기 촉매의 제조 방법에서 단계들이 일어나는 순서에 관계없이 다른 성분들에 대한 특정 성분의 특별한 상대적인 양에 대한 방향을 제시한다. 적절한 3가 금속 **M**은, 제한 없이, Sc, Fe, Y, La, Ac, Nd, Pm, Gd, Dy, Ho 및 Er를 포함하는 3가 전이 금속 및 Ga, In 및 Bi를 포함하는 비전이 금속을 포함한다. 적절한 2가 금속 **M'**는, 제한 없이, Be, Mg, Ca, Sr 및 Ba를 포함하는 알칼리 토금속 및 Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt, Cd 및 Hg를 포함하는 2가 전이 금속 및 Pb를 포함하는 비전이 금속을 포함한다. 적절한 1가 금속 **M''**은, 제한 없이, Li, Na, K, Rb 및 Cs를 포함하는 알칼리 금속 및 Ag와 Au를 포함하는 1가 전이 금속을 포함한다. 또한, 상기 열거된 금속들은 다른 산화 상태로 존재할 수 있지만, 화학식 (II-VI)의 혼합 금속 산화물 내에서, 상기 열거된 금속들은 지정된 원자가를 갖는다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 상기 화학식들에서, Bi 및/또는 Fe는 3가 염으로서 첨가되고 최종 촉매 내에 3가 산화물로서 존재할 것이며, 마찬가지로 Ni, Co, Mg 및/또는 Zn은 2가 염으로서 첨가되고 최종 촉매 내에 2가 산화물로서 존재할 것이다.
- [0208] 본 발명의 촉매의 제조에는 몰리브덴의 암모늄염, 예를 들면 파라몰리브덴산 암모늄 또는 몰리브덴산 암모늄 및/또는 텅스텐의 암모늄염, 예를 들면 파라텅스텐산 암모늄 또는 텅스텐산 암모늄을 물에 용해시키고, 질산 비스무트를 산에 용해시키고, 질산 제1철 및 선택적으로, 질산 코발트, 질산 니켈, 질산 마그네슘 및 질산 아연을 질산 비스무트와 함께 물 또는 산에 용해시키고, 상기 용액을 40℃ 내지 100℃ 또는 60℃ 내지 95℃의 범위에 있는 온도에서 혼합하여 침전물을 얻어 슬러리를 형성하고, 이후 온도를 유지하면서 질산 세슘 및 선택적으로, 산화 안티몬을 상기 슬러리에 첨가하는 것이다. 상기 질산 세슘 및 상기 산화 안티몬은 상기 슬러리에 고체로서 첨가될 수 있다. 상기 슬러리는 2 내지 24시간, 8 내지 18시간 또는 5 내지 10시간 동안 숙성될 수 있다. 상기 슬러리의 액체는 증발에 의해 제거되고 고체 침전물은 건조되고 소성되어 촉매를 얻는다. 분무 건조에 의해 동시에 상기 액체는 제거되고 상기 고체 침전물은 건조될 수 있다. 상기 액체는 50℃ 내지 125℃의 온도에서 증발될 수 있다. 상기 바인더 및 기공 형성제는 상기 제조 방법의 임의의 단계에서 첨가될 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 바인더 및 기공 형성제는 건조 전에 최종 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0209] 상기 촉매 전구체의 건조는 공기 또는 불활성 기체 중에서 그리고 오븐 또는 분무 건조기 내에서 행해질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 건조는 오븐 내의 공기 중에서 100℃ 내지 150℃의 온도로 2 내지 5시간 동안 행해진다.
- [0210] 상기 촉매 전구체의 소성의 한가지 목적은 상기 금속 성분들의 산화물을 얻는 것이다. 상기 촉매 전구체는 200℃ 내지 600℃의 온도에서 1 내지 12시간 동안 소성될 수 있다. 소성은 2단계로 행해질 수 있고, 일 단계는 150℃ 내지 400℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 행해지고, 다른 단계는 1-20℃/분 또는 5-10℃/분의 온도 램프로 400℃ 내지 600℃의 온도에서 4 내지 8시간 동안 행해질 수 있다. 2단계 소성에 대한 본 발명의 일 구현예에서, 제1단계는 290℃ 내지 310℃의 온도에서 2시간 동안 행해지고, 제2단계는 460℃ 내지 500℃의 온도에서 6시간 동안 행해진다. 탈질소화(denitrification)는 상기 제1단계에서 일어날 수 있다. 대안적으로, 소성은 초기 단계 또는 탈질소화 대신에 온도를 주위 온도로부터 약 485℃까지 2시간에 걸쳐 증가시킴으로써 하나의 단계에서 행해진다. 소성은 고온 오븐 또는 가마(kiln)에서 행해질 수 있다.
- [0211] 상기 촉매 조성물은 특정 크기의 촉매 입자를 얻기 위해 체질(sieving), 성형 및 당해 기술 분야에서 알려진 기타 수단에 의해 처리될 수 있다. 원하는 입자 크기 및 입자 크기 분포는 반응기의 설계(크기, 형상, 배치 등), 공정을 위해 의도된 압력 강하 및 공정 흐름과 관련이 있다. 2단계 소성의 경우, 상기 촉매는 상기 제1단계 소성 후 및 상기 제2단계 소성 전에 체질되거나 성형될 수 있다. 상업적인 공정에서 상기 촉매 전구체는 분무 건조 후 및 소성 전에 체질되거나 성형될 수 있다.
- [0212] 몰리브덴을 함유하는 종래의 혼합 금속 산화물 촉매는 MMO-1 촉매로 지칭되고, 본 발명의 몰리브덴을 함유하는 혼합 금속 산화물 촉매 조성물은 MMO-2 촉매로 지칭된다. 용어 MMO가 사용되는 경우, 상기 용어는 MMO-1, MMO-2를 포함하는 임의의 혼합 금속 산화물 촉매 및 알데하이드, 예를 들면 메타크롤레인 제조에 사용되는 임의의 다른 혼합 금속 산화물 촉매를 지칭한다. 본 발명에 따라 제조된 혼합 금속 산화물 촉매 조성물의 X-선 회절(XRD) 패턴이 측정되었다. 이러한 촉매 조성물들은 Cu K α 방사를 사용하여 측정된, 2 θ 의 회절각에서의 회절 피크를 포함하는 XRD 패턴을 갖는 것이 발견되었다. 도 1-3은 비교 MMO-1 촉매 및 본 발명의 MMO-2 촉매의 다양한 결정상들에 상응하는 피크들에 대한 XRD 피크 강도를 나타낸다. MMO-1 및 MMO-2 촉매는 좌측으로부터 우측으로 MoO₃ 상, NiMo₂ 상 2 산화물(NiMo₂ phase 2 oxide), FeMo 산화물 상, NiMo (상 1)/CoMo 혼합 산화물 상 (본 명세서에서 NiMo1/CoMo로 지칭되는 경우도 있음) 및 BiMo 산화물 상에 상응하는 피크들을

포함하는 것으로 믿어진다. 본 발명의 촉매 조성물 내에 존재하는 몇몇 추가적인 회절 피크들이 있을 수 있지만, 이러한 피크들은 일반적으로 자명할 것이다. 또한, 최고 XRD 피크의 증가된 강도는 본 발명의 혼합 금속 산화물 내에서 NiMo1/CoMo 상의 증가된 양에 상응하는 것으로 믿어지고, 여기서 NiMo1/CoMo 상의 증가된 양은 본 발명의 촉매 조성물의 증가된 상대 촉매 활성의 주된 원인인 것으로 믿어진다. 도 1은 3종의 MMO-1 촉매 (범례에서 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$, $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 및 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 로 나타남)에 대한 XRD 데이터를 나타낸다. 도 1의 의의는 NiMo1/CoMo 상 피크 강도는 Mo의 첨가에 따라 향상되지만, W의 첨가에 따라서는 향상되지 않는다는 것이다.

[0213] 본 발명의 촉매는 비담지 촉매(unsupported catalyst) 또는 담지 촉매(supported catalyst)로서 사용될 수 있다. 비담지 촉매의 표면적은 0.1 내지 150 그램당 평방미터(m^2/g) 또는 1 내지 20 m^2/g 이다. 담지되는 경우, 상기 담체는 상기 촉매의 임의의 활성 성분과 화학적으로 반응하지 않는 불활성 고체이어야 하고 본 발명의 일 구현예에서 상기 담체는 실리카, 알루미나, 니오비아, 티타니아, 지르코니아 또는 이들의 혼합물이다. 상기 촉매는 초기 함침(incipient wetness), 슬러리화 반응 및 분무 건조를 포함하는 당해 기술 분야에서 알려진 방법에 의해 상기 담체에 부착될 수 있다. 담지되거나 담지되지 않은, 촉매 조성물은 형상, 크기 또는 입자 분포에 의해 한정되지 않고 상기 공정의 반응 용기에 적절한 것으로 형성될 수 있다. 예들은 분말, 과립, 구, 원통, 새들(saddle) 등이다.

[0214] 상기 촉매 조성물은 올레핀, 예를 들면 프로필렌 또는 이소부틸렌을 포함하는 공급 원료 기체와 분자 산소 함유 기체, 예를 들면 산소의 기상 촉매 산화에 사용되어 알데하이드, 예를 들면 아크롤레인 또는 메타크롤레인을 생성한다. 산소는 순수한 형태 또는 산소 함유 기체, 예를 들면 공기 또는 산소 희석 기체 혼합물로 공급될 수 있다. 상기 희석 기체는 질소, 공정 조건하에서 기상인 탄화수소 또는 이산화탄소일 수 있다. 또한, 물 및/또는 불활성 기체, 예를 들면 질소가 존재할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 반응 온도는 250°C 내지 450°C 또는 330°C 내지 410°C이다. 반응기는 고정층 또는 유동층 반응기일 수 있다. 반응 압력은 0 내지 100 평방인치당 파운드 게이지(psig) 또는 0 내지 55 psig일 수 있다. 공간 속도는 1000 내지 12,500 hr^{-1} , 5000 내지 10,000 hr^{-1} 또는 7500 내지 10,000 hr^{-1} 일 수 있다. 작동 조건은 촉매 성능의 세부 사항 및 개개의 공정에 대한 공정 설계의 경제성에 따라 달라질 것이다.

[0215] 본 발명에 사용하기에 적절한 바인더는, 제한 없이, 실리카 바인더, 알루미나 바인더, 카올린 바인더, 콜로이드성 금속 산화물 바인더, 콜로이드성 준금속 산화물 바인더 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 콜로이드성 금속 산화물 바인더, 콜로이드성 준금속 산화물 바인더는, 제한 없이, 실리카 함유 콜로이드성 바인더, 알루미나 함유 콜로이드성 바인더 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 실리카 바인더 및 알루미나 바인더는, 제한 없이, 미국 특허번호 5,948,726에 개시된 바인더인, W.R. Grace & Co.로부터 입수 가능한 LUDOX[®] 콜로이드성 실리카 촉매 바인더, LUDOX[®] HS 콜로이드성 실리카 촉매 바인더 및 LUDOX[®] AS 콜로이드성 실리카 촉매 바인더, 예를 들면 LUDOX[®] HS-40 콜로이드성 실리카, Nyacol Nano Technologies, Inc.,로부터 입수 가능한 NYACOL[®] 콜로이드성 알루미나를 포함한다.

[0216] 본 발명에 사용하기에 적절한 기공 형성제는, 제한 없이, 촉매 소성시 기체로 전환하는 포름산염, 옥살산염, 시트르산염, 아세트산염, 아민 착염, 암모늄염, 유기 분자, 유기 입자, 유기 나노입자 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 기공 형성제는, 제한 없이, 카르복실산, 폴리올, 단당류 및 다당류, 암모늄 유기 화합물, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 알코올, 아민, 휘발성 성분으로의 열분해를 거치는 기타 유기 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 암모늄 함유 화합물의 예시적인 예는, 제한 없이, 알칸(카르복실) 산의 암모늄염 또는 이들의 혼합물 또는 조합을 포함한다.

[0217] 본 명세서에 개시된 혼합 금속 산화물, 촉매 및 방법의 구현예들의 예들을 하기에 기술한다.

[0218] 구현예 1: 하기 화학식 (I)을 갖는 혼합 금속 산화물:

[0219] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{M}'_c\text{M}''_d\text{ZrO}_g$ (I)

[0220] 식 중:

[0221] M은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;

[0222] M'는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이

고;

- [0223] M'' 는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;
- [0224] Z 는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;
- [0225] a 는 12.3 내지 14.0의 수이고;
- [0226] b 는 0.0 내지 0.4의 수이고;
- [0227] c 는 2.0 내지 4.0의 수이고;
- [0228] d 는 5.0 내지 8.0의 수이고;
- [0229] e 는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0230] f 는 0.5 내지 1.5의 수이고;
- [0231] g 는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;
- [0232] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은
- [0233] 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고;
- [0234] M 에 대한 M' 의 몰비가 1.95 내지 2.15이고,
- [0235] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ 로 정의된다.
- [0236] 구현예 2: 구현예 1의 촉매로서, 상기 촉매는 하기 화학식 (II)를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:
- [0237] $Mo_a W_b Bi_{c1} Fe_{c2} M_{c3} M'_{d1} M''_{d2} Z_{f1} O_g$ (II)
- [0238] 식 중, b 는 0.2 내지 0.4의 수이고; $c1$, $c2$ 및 $c3$ 는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고; 여기서 상기 화학식 (II)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고, 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)$ 로 정의된다.
- [0239] 구현예 3: 구현예 1의 촉매로서, 상기 촉매는 하기 화학식 (III)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:
- [0240] $Mo_a W_b Bi_{c1} Fe_{c2} M_{c3} Ni_{d1} Co_{d2} M'_{d3} M''_{d4} Z_{f1} O_g$ (III)
- [0241] 식 중, b 는 0.2 내지 0.4의 수이고; $c1$, $c2$ 및 $c3$ 는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고; $d1$, $d2$ 및 $d3$ 는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고; 여기서 상기 화학식 (III)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (III)의 Ni 및 Co는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고, 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3) + e)$ 로 정의된다.
- [0242] 구현예 4: 구현예 1의 촉매로서, 상기 촉매는 하기 화학식 (IV)를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:
- [0243] $Mo_a W_b Bi_{c1} Fe_{c2} M_{c3} Ni_{d1} Co_{d2} Mg_{d3} M'_{d4} M''_{d5} Z_{f1} O_g$ (IV)
- [0244] 식 중, b 는 0.2 내지 0.4의 수이고; $c1$, $c2$ 및 $c3$ 는 합이 2.0 내지 4.0의 수이고; $d1$, $d2$, $d3$ 및 $d4$ 는 합이 5.0 내지 8.0의 수이고; 여기서 상기 화학식 (IV)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (IV)의 Ni, Co 및 Mg는 이들의 +2 산화 상태로 존재하고, 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4) + e)$ 로서 정의된다.
- [0245] 구현예 5: 구현예 1의 촉매로서, 상기 촉매는 하기 화학식 (V)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:
- [0246] $Mo_a W_b Bi_{c1} Fe_{c2} M_{c3} Ni_{d1} Co_{d2} Mg_{d3} Zn_{d4} M'_{d5} Cs_{e1} M''_{e2} Z_{f1} O_g$ (V)
- [0247] 식 중, b 는 0.2 내지 0.4의 수이고; $c1$, $c2$ 및 $c3$ 는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고; $d1$, $d2$, $d3$, $d4$ 및 $d5$ 는 합

이 5.0 내지 8.0인 수이고; **e1** 및 **e2**는 합이 0.5 내지 1.5인 수이다. 상기 화학식 (V)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (V)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (V)의 Cs는 이의 +1 산화 상태로 존재하고, 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로서 정의된다.

[0248] 구현예 6: 구현예 1의 촉매로서, 상기 촉매는 하기 화학식 (VI)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매:

[0249] $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_{c1}\text{Fe}_{c2}\text{M}_{c3}\text{Ni}_{d1}\text{Co}_{d2}\text{Mg}_{d3}\text{Zn}_{d4}\text{M}'_{d5}\text{Cs}_{e1}\text{M}''_{e2}\text{Sb}_{f1}\text{Z}_{f2}\text{O}_g$ (VI)

[0250] 식 중, **b**는 0.2 내지 0.4의 수이고; **c1**, **c2** 및 **c3**는 합이 2.0 내지 4.0인 수이고; **d1**, **d2**, **d3**, **d4** 및 **d5**는 합이 5.0 내지 8.0인 수이고; **e1** 및 **e2**는 합이 0.5 내지 1.5인 수이고; **f1** 및 **f2**는 합이 0.5 내지 1.5의 수이다. 상기 화학식 (VI)의 Bi 및 Fe는 이들의 +3 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (VI)의 Ni, Co, Mg 및 Zn은 이들의 +2 산화 상태로 존재하고 상기 화학식 (VI)의 Cs는 이의 +1의 산화 상태로 존재하고, 상기 ACM 비는 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 에 대한 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 의 비 또는 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ 또는 $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ 로서 정의된다.

[0251] 구현예 7: 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 2.00 내지 2.10인 촉매.

[0252] 구현예 8: 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 2.06인 촉매.

[0253] 구현예 9: 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.80 미만인 촉매.

[0254] 구현예 10: 구현예 1 내지 구현예 9 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.60 미만인 촉매.

[0255] 구현예 11: 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.40 미만인 촉매.

[0256] 구현예 12: 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 ACM 비가 1.00 초과 내지 1.20 미만인 촉매.

[0257] 구현예 13: 구현예 1 내지 구현예 12 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 ACM 비가 1.06 이상 내지 1.20 미만인 촉매.

[0258] 구현예 14: 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 혼합 금속 산화물이 0.4 내지 2.0 미만의 $[\text{Mo}]_{\text{res}}$ 를 더 갖는 촉매.

[0259] 구현예 15: 구현예 1 내지 구현예 14 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 $[\text{Mo}]_{\text{res}}$ 가 0.9인 촉매.

[0260] 구현예 16: 구현예 1 내지 구현예 15 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 1 중량% 내지 20 중량%의 실리카 바인더 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 기공 형성제를 더 포함하고, 상기 중량%는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 하는 촉매.

[0261] 구현예 17: 구현예 1 내지 구현예 16 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 혼합 금속 산화물은 하기의 조건들 중 하나 또는 둘 다를 만족하지 않는 혼합 금속 산화물에 비해 NiMo(상 1)/CoMo 혼합 산화물 상에 상응하는 향상된 상대 XRD 피크를 더 갖는 촉매:

[0262] (1) 1.06 이상 내지 1.20 미만의 ACM 비

[0263] (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비.

[0264] 구현예 18: 구현예 1 내지 구현예 17 중 어느 한 구현예의 촉매로서, 상기 혼합 금속 산화물은 NiMo(상 1)/CoMo 혼합 산화물 상에 상응하는 상대 XRD 피크의 강도가, 하기의 조건들 중 하나 또는 둘 다를 만족하지 않는 혼합 금속 산화물에 비해 증가되는 것을 특징으로 하는 촉매:

[0265] (1) 1.06 이상 내지 1.20 미만의 ACM 비

[0266] (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비.

- [0267] 구현예 19: 올레핀을 불포화 알데하이드로 산화시키기 위한 촉매로서, 구현예 1 내지 구현예 18 중 어느 한 구현예의 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매.
- [0268] 구현예 20: 알데하이드로의 올레핀의 기상 촉매 산화를 위한 방법으로서, 구현예 1 내지 구현예 18 중 어느 한 구현예의 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀과 분자 산소 함유 기체를 접촉시켜 불포화 알데하이드를 형성하는 단계; 및 알데하이드를 포함하는 생성물 스트림(stream)을 회수하는 단계를 포함하는 방법.
- [0269] 본 발명은 일반적으로 기술되었으며, 하기의 실시예들이 본 발명의 특별한 구현예로서 제공되고 이 실시예들은 본 발명의 실행 및 이점을 입증하기 위함이다. 하기 실시예들은 예로써 제공되고 본 명세서 및 뒤따르는 본 특허 청구범위를 어떤 방식으로 제한하려고 의도되지 않았음이 이해된다.

[0270] 본 발명의 실험

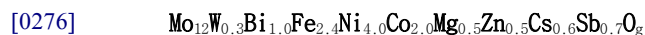
- [0271] 본 발명은 불포화 알데하이드로의 올레핀의 산화, 예를 들면 MMA 공정의 제1단계에서 메타크롤레인으로의 이소부틸렌의 산화를 위한 혼합 금속 산화물 촉매의 예기치 못한 개선을 제공한다. 상기 개선은 촉매 배합물 중의 신규한 양이온에 대한 음이온의 몰비 및 신규한 3가 금속에 대한 2가 금속의 몰비로 인해 종래 촉매 배합물에 비해 2배까지 그리고 심지어 2.5배까지의 상대 촉매 활성의 상당한 증가를 포함한다. 특정 구현예에서, 상기 개선은 바인더, 예를 들면 실리카 바인더의 첨가로 더 개선될 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 촉매 제조는 유기 기공 형성제의 존재하에 수행될 수 있다. 종래의 몰리브덴 함유 촉매는 MMO-1 촉매로 지칭되고 본 발명의 몰리브덴 함유 촉매는 MMO-2 촉매로 지칭되는 반면, MMO는 모든 금속 산화물 촉매를 지칭한다.

[0272] 양이온에 대한 음이온의 몰비의 정의

- [0273] 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비는 방정식 1로 정의된다:

$$[0274] \text{ACM 비} = \frac{2 \times ([\text{Mo}] + [\text{W}])}{3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + 1 \times [\text{M}'']}$$

- [0275] 식 중 $[\text{Mo}]$ 는 Mo 산화물 음이온의 몰을 나타내고, $[\text{W}]$ 는 W 산화물 음이온의 몰을 나타내고, $[\text{M}]$ 은 3가 금속 양이온의 몰을 나타내고, $[\text{M}']$ 는 2가 금속 양이온의 몰을 나타내고, $[\text{M}'']$ 은 1가 금속 양이온의 몰을 나타낸다. 물론, 음이온 및 양이온은 촉매 제조 동안에 존재한다. 즉, 금속 공급원의 전하는 음(음이온) 또는 양(양이온) 중 하나이다. 제조 후, 상기 금속 공급원은 최종 촉매 내에서 혼합 금속 산화물로 전환된다. 예를 들면, MMO-1 촉매는 하기 일반식을 갖는다:



- [0277] 식 중 g 는 상기 촉매의 원자가를 만족시키는 수이다. 이 MMO-1 촉매는 음이온과 양이온이 거의 등량이다: ACM 비 = $2 \times (12 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 0.992 \approx 1.0$. 마찬가지로, MMO-2 촉매는 하기 일반식을 갖는다:



- [0279] 식 중 g 는 상기 촉매의 원자가를 만족시키는 수이다. 이 MMO-2 촉매는 양이온에 비해 음이온의 양이 더 크다: ACM 비 = $2 \times (12.9 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 1.065 \approx 1.1$. 모든 금속 공급원은 상기 제조에서 염(예를 들면, 암모늄염 또는 질산염)이고 음이온 또는 양이온으로서 존재하는 것으로 간주된다. 안티몬은 중성 전하를 가져서 오직 중성 산화물로서만 존재하는 것으로 간주된다. 소성되는 경우, 상기 촉매는 산소에 의해 균형을 이루는 전하를 갖는 중성 전하인 것으로 간주된다. 단지 몰리브덴만이 화학양론적 양을 초과하여 증가되어 1.00 초과 내지 2.00 미만의 ACM 비를 제공하는 경우, 이때 상대 촉매 활성 증가가 관찰된다. 상기 촉매 활성 증가는 ACM 비가 거의 1.0인 유사 MMO-1 촉매의 상대 촉매 활성의 대략 2.0 내지 2.5배일 수 있다. 특정 구현예에서, 바인더가 상기 촉매에 포함되고, 또한 상기 바인더는 상대 촉매 활성을 증가시키는 역할을 한다. 특정 구현예에서, 바인더 및 기공 형성제가 상기 촉매에 포함되고, 또한 상기 바인더 및 상기 기공 형성제는 상대 촉매 활성을 증가시키는 역할을 한다.

[0280] **전환율 및 선택도의 정의**

[0281] 본 발명의 촉매 조성물의 활성은 내부 기준 촉매를 기준으로 정의되었다. 상기 내부 기준 촉매는 1.0으로 정의된 활성을 가져서, 어떤 촉매가 상기 내부 기준 촉매보다 30% 더 높은 활성을 나타내는 경우, 이때 이 촉매는 1.3의 상대 촉매 활성 또는 상대 활성을 가질 것이다. 마찬가지로, 상기 내부 기준 촉매의 상대 촉매 선택도 또는 상대 선택도는 0.0으로 정의된다. 선택도 대 전환율 곡선은 본 발명의 촉매와 상기 내부 기준 촉매를 비교하기 때문에, 메타크롤레인의 동일한 퍼센트 전환율(percentage conversion)에서 본 발명의 촉매가 상기 내부 기준 촉매보다 1.0% 더 높은 선택도를 나타내는 경우, 이때 상기 촉매는 1.0의 상대 선택도를 가질 것이다. 하기 표에 명시된 데이터는 각 표 내에서는 일관성이 있지만, 표들 사이의 데이터는 직접 비교할 수 없다.

[0282] 하기의 결과를 이해하기 위하여, 하기의 정의가 반응물의 실제 전환율 및 제공된 생성물에 대한 실제 선택도에 대하여 제시된다:

[0283] $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 의 % 전환율 =

[0284] $\{[(\text{전환된 } i\text{-C}_4\text{H}_8 \text{의 몰})]/[(\text{미전환된 } i\text{-C}_4\text{H}_8 \text{의 몰})+(\text{전환된 } i\text{-C}_4\text{H}_8 \text{의 몰})]\} \times 100$

[0285] MAC에 대한 % 선택도 =

[0286] $\{[(\text{생성된 MAC의 몰})]/[(\text{생성된 모든 생성물의 몰})]\} \times 100$

[0287] MAA에 대한 % 선택도 =

[0288] $\{[(\text{생성된 MAA의 몰})]/[(\text{생성된 모든 생성물의 몰})]\} \times 100$

[0289] 식 중 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 이소부텐이고, MAC는 메타크롤레인이고 MAA는 메타크릴산이고, 생성된 모든 생성물의 몰은 탄소 수가 4개인 생성물의 개수를 기초로 한다.

[0290] **MMO-2 촉매 시험 결과**

[0291] 최상의 성능을 제공하는 기준 샘플, 즉 비결합(unbound) 실험용 촉매 샘플, 즉 **실시예 1**의 촉매는 96%의 전환율에서 84%의 선택도와 함께 2.1의 상대 촉매 활성을 나타내었다. 그러나, 이 샘플은 결합되어 있지 않기 때문에, 상업적으로 사용되지 못할 것이고, 따라서, 결합 샘플에 대한 비교 목적으로 양호한 촉매가 아니다. 따라서, 상업적으로 입수 가능한 기준 촉매를 결합 샘플에 대한 비교 목적으로 사용하였다. **실시예 7, 실시예 8 및 실시예 9**의 MMO-2 촉매 조성물에 의해 대표되는 본 발명의 결합 MMO-2 촉매와 비교하기 위해, 2가지 상이한 소성 절차를 사용하여 소성된, 이러한 상업적으로 입수 가능한 촉매를 기준 촉매로 사용하여 **실시예 3 및 실시예 4** 촉매를 제조하였다.

[0292] 메타크롤레인으로의 이소부틸렌의 산화를 위한 기준 MMO-1 촉매 및 본 발명의 MMO-2 촉매를 맞 비교하기 위해, 본 발명자들은 기공 형성제로서 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 실리카 바인더로서 LUDOX[®]-40을 사용하여 결합 촉매를 제조하였다. 약 1.1의 공칭 ACM 비 즉, 1.06 이상의 ACM 비를 갖도록 모든 MMO-2 촉매를 제조하였다. 상기 방법에 따라 제조된 실험용 샘플은 표 1에 도표화된 바와 같이, 양호한 상대 선택도, 바람직하게는 $\pm 2\%$ 를 유지하면서도, 상대 촉매 활성의 220% 내지 250%의 증가를 나타낸다.

[0293] 표 1은 개선된 MMO 촉매 결과이다.

표 1

실시예	샘플 설명	% $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 전환율	%MAC + %MAA 선택도 [†]	상대 활성	ACM 비
비결합 MMO-1 촉매					
1	입자: -20/+30 메쉬	96	84	2.1	1.00
2	느린 램프, 긴 탈질소화 사이클. 슬러리를 여과하여 얻어진 촉매.	na	na	0.12	2.27
결합 MMO-1 촉매					

3	25 kg의 상업적으로 제조된 MMO-1, 압출물, 1/16" 직경, 4" 소성기에서 소성됨.	96	81	2.1	1.00
4	25 kg의 상업적으로 제조된 압출물, 1/16" 직경, 스크린 소성기에서 소성됨.	96	83	2.1	1.00
비결합 MMO-2 촉매					
5	느린 램프, 긴 탈질소화 사이클.	96	84	3.6	1.07
비결합 MMO-1 촉매					
6	느린 램프, 긴 탈질소화 사이클.	96	81	1.4	0.95
결합 MMO-2 촉매					
7	LUDOX [®] -40 실리카 바인더 + PEG 기공 형성제. 빠른 램프, 짧은 탈질소화 사이클.	96	77	5.2	1.07
8	LUDOX [®] -40 실리카 바인더 + PEG 기공 형성제. 느린 램프, 긴 탈질소화 사이클.	96	82	5.3	1.07
9	LUDOX [®] -40 실리카 바인더, + 0 PEG, 느린 램프, 긴 탈질소화 사이클.	96	83	5.2	1.07

[0295] [†] % 전환율은 상기 정의된 바와 같고 % 선택도는 상기 정의된 바와 같다.

[0296] **결합 MMO-1 촉매 성능 - ACM 비 = 1.0**

[0297] 상업적으로 제조된, 실리카 결합되고 압출된 촉매를 대형 4" 소성기(**실시예 3**) 및 스크린 소성기(**실시예 4**)에서 소성하여, 스케일업(scale-up) 고려사항을 표시할 수 있는 상기 2개의 소성기 사이에 어떠한 유의미한 차이가 있는지 여부를 결정하였다. 상업적으로 제조된 촉매는 직경이 1/16"(1.6 mm)인 압출물이고 관형 반응기에 대한 요구 크러쉬 강도(crush strength)를 제공하기 위해 결합되었다. 상업적으로 제조된 촉매는 실험용 기준 촉매와 대등한 상대 촉매 활성을 나타내었다. 상업적으로 제조된 촉매는 4" 소성기의 경우 2-3%의 약간의 선택도 감소를 나타내었고 상기 촉매의 결합 때문에 약간의 선택도 감소가 있음을 나타낼 수 있다. 그러나, 상대 촉매 선택도 및 활성은 여전히 양호하다. 상기 스크린 소성된 압출물(**실시예 4**)은 실험용 기준 촉매와 대등한 양호한 상대 촉매 활성 및 선택도를 제공하였다.

[0298] **MMO-1 촉매 성능 - ACM 비 > 2.0**

[0299] **실시예 2**의 촉매는 2.27의 ACM 비를 갖는 촉매의 성능을 나타내었으며, 이는 높은 비가 0.12의 매우 낮은 상대 촉매 활성을 제공함을 나타낸다.

[0300] **MMO-2 촉매 성능 - ACM 비 = 1.1**

[0301] MMO 촉매 배합물을 금속 양이온에 비해 과량의 몰리브덴 산화물 음이온을 제공하기 위해 조절하고 PEG 기공 형성제 및 실리카 바인더와 혼합하였을 경우(**실시예 5**, **실시예 7**, **실시예 8** 및 **실시예 9** 촉매), 이들 촉매의 상대 촉매 활성은 5.3까지 급격하게으로 증가하였고 이는 ACM 비가 ~1.0인 MMO-1 촉매의 상대 촉매 활성의 2 내지 2.5배이다.

[0302] **상대 촉매 활성에 미치는 바인더 및 기공 형성제의 영향**

[0303] **실시예 5** 및 **실시예 9**의 촉매들은 실리카 바인더 및 기공 형성제를 사용하는 것이 촉매 성능에 미치는 영향을 나타내었다. **실시예 5**의 촉매는 실리카 바인더 및 기공 형성제의 부존재하에, 단지 촉매의 ACM 비를 1.0에서부터 1.1로 상승시켰을 경우, 증가된 상대 촉매 활성을 나타내었다. **실시예 5** 촉매의 상대 촉매 활성은 1.7배까지 증가하였다. **실시예 8** 촉매의 상대 촉매 활성은 실리카 바인더를 사용하는 것이 상대 촉매 활성에 미치는 영향을 나타내었고 비결합 MMO-2 **실시예 5** 촉매에 비해 개선된 효과를 나타내었다. **실시예 9** 촉매에서, PEG 기공 형성제 없이 실리카 바인더만을 촉매 제조에 사용하였다. **실시예 9** 촉매는 매우 양호한 상대 촉매 활성을 나타내었으며, 이는 기공 형성제가 상대 촉매 활성 및 선택도에 기여한다는 것을 나타낸다. 상기 데이터는 증

가된 ACM 비 및 실리카 바인더를 갖는 촉매들이 **실시예 3** 및 **실시예 4**의 결합 상업적인 MMO-1 촉매에 비해 상당히 더 높은 상대 촉매 활성을 갖는다는 것을 시사한다. 상기 데이터는 증가된 ACM 비 및 실리카 바인더가 양호한 선택도를 유지하면서도, 상대 촉매 활성을 개선하는데 상승적으로 작용할 수 있음을 또한 시사한다. MMO-1과 실리카를 결합한 것은(**실시예 3** 및 **실시예 4**의 촉매) **실시예 1**의 비결합 MMO-1 촉매에 비해 상대 촉매 활성을 개선시키지 않았다. 그러나, **실시예 7** 및 **실시예 8**의 촉매의 MMO-2 배합물에 실리카를 결합시키고 첨가하는 것은 **실시예 5**의 촉매에 비해 상당히 개선된 상대 촉매 활성을 나타내었고, 이는 MMO-1 촉매에 비해 개선된 상대 촉매 활성을 나타낸다.

[0304] MMO-1 및 MMO-2 촉매 둘 다의 화학양론을 사용하여 ACM 비를 계산한다. 존재하는 경우 11 중량%의 LUDOX[®]-40 실리카 바인더 및 2 중량%의 PEG로 본 발명의 MMO-2 촉매들을 제조하였다.

[0305] **더 느린 소성 온도 램프의 효과**

[0306] **실시예 7**의 촉매는 빠른 온도 램프 및 짧은 유지 시간(soak time)을 갖는 탈질소화 프로파일을 사용하는 것이 상당히 저하된 선택도를 제공하며, 따라서 소성 조건이 중요하다는 것을 나타낸다.

[0307] **실시예 8** 및 **실시예 9**의 촉매는 5°C/분의 충분히 느린 램프 속도 및 4.5 시간의 긴 유지 시간으로, 양호한 촉매가 제조된다는 것을 나타낸다. PEG 및 실리카 바인더와 함께 사용할 경우, 상기 소성된 MMO-2는 **실시예 8** 촉매의 양호한 선택도와 함께 약 5.3의 매우 높은 상대 촉매 활성을 제공한다. **실시예 9** 촉매는 PEG 기공 형성제를 사용하지 않았고 단지 LUDOX[®]-40 실리카를 사용하였다는 점을 제외하고는 유사한 MMO-2이며, 이는 PEG 기공 형성제가 상대 촉매 활성에 명백히 적은 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

[0308] **MMO-1 대 MMO-2 촉매 성능 - ACM 비 = 0.95 대 ACM 비 = 1.1**

[0309] **실시예 6**의 촉매는 ACM 비가 1 미만인 경우 상대 촉매 활성이 저하된다는 것을 나타내고 이 경우 1.4의 상대 촉매 활성을 제공한다. 따라서, **실시예 5**의 비결합 촉매를 **실시예 6**의 비결합 촉매와 비교할 경우, 상기 촉매들 사이의 유일한 차이는 후자의 경우 ACM 비가 0.95인 것에 비해 전자의 경우 ACM 비가 1.1인 것이며, **실시예 5**의 비결합 촉매는 **실시예 6**의 촉매의 상대 촉매 활성보다 상대 촉매 활성이 약 2.6배 더 높다.

[0310] **NiMo(상 1)/CoMo 산화물 결정상의 XRD 데이터 및 촉매 활성**

[0311] XRD 데이터는 상대 촉매 활성의 증가가 촉매 제조, 건조 및 소성 동안에 촉매 내에 형성되는 NiMo(상 1)/CoMo 산화물 상(**도 1-3**에 표시된 바와 같이 NiMo1/CoMo) 결정상의 형성의 증가와 관련될 수 있다는 것을 시사한다. 이러한 결정상은 폴리브텐산염 음이온 및 니켈과 코발트 양이온의 반응으로부터 형성된다. 이러한 결정상의 증가는 상기 촉매 배합물에 첨가된 추가적인 폴리브텐산염 음이온(MoO_4^{2-})과 미반응 니켈 및 코발트 양이온의 반응 때문인 것으로 믿어진다. 명백하게, 종래의 촉매 배합물에서, 양이온에 대한 음이온의 물비가 1이거나 화학양론적 비로 존재할지라도, 폴리브텐산염 음이온(MoO_4^{2-})은 모든 니켈 및 코발트 양이온과 반응하기에는 불충분할 수 있다. 대안적으로, 추가적인 폴리브텐산염 음이온(MoO_4^{2-})은 바람직하게는 니켈 및 코발트 양이온과 반응하여 NiMo(상 1)/CoMo 혼합 금속 산화물 상의 양을 증가시킬 수 있다.

[0312] 본 발명자들은 상대 촉매 활성 및 XRD 분석을 통해 얻어진 결정상 NiMo1/CoMo 사이의 직접적인 관계를 발견하였다. 상대 회절 피크 강도들을 각각 **도 1-3**에 나타내고 **표 2-4**에 도표화하였다.

[0313] 표 2는 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 촉매, $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 촉매 및 $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 촉매의 금속 산화물 상 상대 피크 강도와 상대 촉매 활성 및 선택도이다.

표 2

촉매 조성물	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$	$\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$
MoO_x	2.3	2.2	2.6

NiMo ₂	8.3	10.7	6.1
FeMo	8.6	7.6	7.9
NiMo ₁ ^a /CoMo	44.7	45.1	52.0
BiMo	36.1	34.4	31.4
상대 활성	1.0	1.0	1.5
상대 선택도	0.0	0.0	1.0

[0315] ^a NiMo 상 산화물

[0316] 상기 XRD 분석은 촉매 중의 상기 결정상의 농도와 관련된, NiMo₁/CoMo 혼합 산화물 상의 피크 강도가 증가함에 따라, 상대 촉매 활성이 증가하였다는 것을 나타내었다. 도 1에서, NiMo₁/CoMo 피크는 Mo_{12.0} 촉매보다 Mo_{12.3} 촉매에서 더 높다. 상응하게, Mo_{12.3} 촉매의 상대 촉매 활성은 Mo_{12.0} 화학양론적 촉매보다 더 높다. 상대 촉매 선택도는 두 경우 모두에서 양호하다.

[0317] 표 3은 MMO-1 촉매의 금속 산화물 상 상대 피크 강도와 상대 촉매 활성 및 선택도 대 숙성 시간이다.

표 3

촉매 조성물	1	2	3	4
숙성 시간	10 시간	5 시간	2 시간	0 시간
MoO _x	1.7	2.7	2.2	1.1
NiMo ₂	4.2	6.6	10.1	11.4
FeMo	6.7	5.6	10.8	10.6
NiMo ₁ ^a /CoMo	59.6	58.1	42.9	41.5
BiMo	27.8	27.0	34.0	35.4
상대 활성	1.1	1.1	0.7	0.3
상대 선택도	0.0	0.0	--	--

[0319] ^a NiMo 상 1 산화물

[0320] 도 2에 실험의 결과를 나타내었으며, 상기 실험에서, 제조 동안에, 숙성 기간이 개시된 후, 0시간, 2시간, 5시간 및 10시간의 습윤 화학 합성 동안에 샘플을 취하였다. 상기 숙성 기간은 모든 화학 시약을 첨가한 직후 습윤 화학 합성 동안에 일어난다. 상기 결과는 NiMo₁/CoMo 결정상이 시간에 따라 발현되고 상 농도가 높을수록, 상대 촉매 활성이 더 높다는 것을 나타낸다. 표 3의 데이터를 살펴보면, 숙성 시간이 0시간인 경우, 상대 촉매 활성은 0.3이지만, 숙성 시간이 5시간 및 10시간인 경우, 상대 촉매 활성은 1.1이다.

[0321] 표 4는 MMO-2 촉매와 비교한 MMO-1 촉매의 금속 산화물 상 상대 피크 강도와 상대 촉매 활성 및 선택도이다.

표 4

촉매 유형	MMO-1	MMO-2
MoO _x	3.7	--
NiMo ₂	9.6	--
FeMo	7.7	7.7
NiMo ₁ ^a /CoMo	47.1	53.5
BiMo	31.9	28.1

상대 활성	1.1	2.0 - 2.5
상대 선택도	0.0	0.0

[0323] ^a NiMo 상 산화물

[0324] 도 3은 NiMo1/CoMo 결정상이 더 많이 존재할수록, 상대 촉매 활성이 더 높다는 일관된 경향을 나타낸다. ACM 비가 1.1 이상 내지 2.0 미만인 MMO-2 촉매는 ACM비가 1.0 이하인 MMO-1 촉매의 2 내지 2.5배의 상대 촉매 활성을 가졌다. MMO-1 피크의 강도는 도 1 및 2에 제시된 것과 동일한 강도이다.

[0325] 상대 촉매 활성 및 NiMo1/CoMo 결정상 사이의 관계에 대한 추가적인 뒷받침을 표 5에 도표화한다. 이 실험에서, 슬러리의 일부를 10시간의 숙성 단계 후에 인출하고 모액(mother liquor)을 여과하여 필터 케이크를 잔류시킨다. 상기 모액은 수용성 2가 금속, Ni, Co, Mg 및 Zn를 포함하며, 이러한 금속들이 없는 필터 케이크를 잔류시키는 것으로 알려져 있다.

[0326] 상기 필터 케이크를 전형적인 MMO-1 제조에 사용하여 건조, 성형 및 소성을 포함하여 평상시처럼 처리한다. 상기 촉매 내에 2가 금속의 부존재로 인해, NiMo1/CoMo 결정상은 거의 또는 전혀 존재하지 않는다. 상응하는 상대 촉매 활성은 보통의 MMO-1 촉매의 상대 촉매 활성이 1.0인 것에 비해 0.12이고 ACM 비는 2.27이다.

[0327] 표 5는 ACM 비가 2.27인 촉매의 상대 촉매 활성이다.

표 5

샘플	상대 활성	ACM 비	% 금속							
			Mo	W	Bi	Fe	Co	Mg	Zn	Cs
기준 샘플	1.1	1	38	1.96	7	4.2	3.7	0.44	1.22	2.6
여과된 샘플	0.12	2.27	46	2.3	8.4	4.8	0.027	0.0005	0.005	2.5

[0329] 더 높은 NiMo1/CoMo 결정상을 설명하는 모델

[0330] ACM 비를 증가시켜 달성한 상대 촉매 활성의 증가에 대한 설명에 의해 구속되는 것을 의미하는 것은 아니지만, 본 발명자들은 소량의 폴리브덴산염이 촉매 배합물에 첨가되는 경우, 소성에서 모든 2가 금속이 반응하여 혼합 산화물, 예를 들면, NiMoO₄, CoMoO₄, MgMoO₄ 및 ZnMoO₄를 형성할 더 좋은 기회가 있다고 믿는다. 2가 금속들은 촉매 제조 동안에 다른 금속 폴리브덴산염의 상부에 내려놓여지는 것으로 생각된다. 너무 많은 폴리브덴산염은 과량의 폴리브덴 3산화물(MoO₃)을 초래하고, 이는 이 올레핀 산화 반응에 해로운 것으로 알려져 있다. 마찬가지로, 충분한 폴리브덴이 존재하지 않는 경우, 이때 과량의 2가 금속이 존재하고 혼합 산화물, 예를 들면 NiMoO₄, CoMoO₄, MgMoO₄ 및 ZnMoO₄이 감소하고, 이는 촉매 성능에 또한 해로운 것으로 알려져 있다. 본 발명의 Mo 혼합 금속 산화물의 경우, Mo의 계속적인 첨가에 따라, 바람직한 결정상의 형성을 통해 실현된 촉매 활성 향상이 MoO₃에 의한 촉매 활성에 대한 부정적인 효과를 상쇄하도록 MoO₃의 수준이 충분히 높아진다. 이는 2.00 이상의 ACM 값에서 일어나는 것으로 믿어진다.

[0331] 본 발명의 촉매는 본 발명의 촉매의 화학양론의 측면을 정의하는 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비에 관하여 선행 기술 촉매들에 비해 독특하게 정의되고 구별된다. 가장 넓게는, 본 발명의 촉매는 Mo의 첨가를 통하여 ACM 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만(바람직하게는 1.06 초과 내지 2.00 미만)이어서, Mo 몰비가 상기 촉매 내에 존재하는 3가, 2가 및 1가 금속 양이온의 몰비보다 높다. 따라서, 본 발명의 촉매는 상기 촉매 내에 다른 금속 성분들을 유사한 몰 농도로 유지하면서 12.0 대신에 12.9의 Mo 함량으로 제조되어, 놀랍게도 증가된 상대 촉매 활성을 갖는 촉매를 생성한다. 본 발명자들은 상기 촉매 내의 화학양론적 양을 초과하는 추가적인 폴리브덴은 니켈 및 코발트 폴리브덴산염의 형성을 증가시키고, 이는 결국 상대 촉매 활성을 급격하게으로 증가시킨다고 믿는다. 그러나, 상기 폴리브덴이 너무 많이 증가되는 경우, 이때는 다른 결정상들이 형성될 수 있고, 이는 실질적으로 상대 촉매 활성을 저하시킨다.

[0332] 화학양론적 양(즉, ACM 비가 1.0인 촉매를 제조하는 폴리브덴 또는 폴리브덴 및 텅스텐의 양)을 초과하는 추가

적인 양의 몰리브덴을 첨가하여 **M**에 대한 **M'**의 몰비를 1.95 내지 2.15로 유지하면서, ACM 비를 1.00 초과 내지 2.00 미만의 값으로 조절함으로써 얻어진 상대 촉매 활성의 특히 급격한 증가는 예기치 못한 것이었다. 선행 기술은 ACM 비가 1.0 미만인 촉매 조성물이 ACM 비가 1.0인 촉매 조성물에 비해 감소된 상대 촉매 활성을 갖는 것을 보여주었지만, 본 명세서에 수행된 실험들은 ACM 비가 2.0 이상인 촉매 조성물도 감소된 상대 촉매 활성을 갖는다는 것을 보여주었다. 한편, 본 발명자들은 특히 고활성인 촉매 조성물의 체제(regime)를 발견하였고, 여기서 상기 촉매 조성물은 ACM 비가 1.06 이상 내지 2.0 미만이고 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 1.95 내지 2.15인 것을 특징으로 한다. 원하는 ACM 비는 **M**에 대한 **M'**의 몰비를 1.95 내지 2.15로 유지하면서, 상기 촉매 조성물에 상대적으로 적은 추가적인 양의 몰리브덴을 첨가함으로써 얻어진다. 이러한 상대적으로 적은 증가된 양의 몰리브덴이 2가 금속 혼합 몰리브덴산염, 예를 들면 니켈과 코발트 혼합 몰리브덴산염의 형성의 측정가능한 증가를 초래하는 것으로 믿어진다. 이론에 의해 구속되기를 의도하는 것은 아니지만, 본 발명자들은 **M**에 대한 **M'**의 몰비를 지정된 범위로 유지하면서도, 상기 촉매 조성물 내의 이러한 상대적으로 적은 증가된 양의 몰리브덴 및 2가 금속 혼합 몰리브덴산염의 상응하는 증가가, ACM 비 및 **M**에 대한 **M'**의 몰비가 이러한 지정된 값, 즉, (1) $1.00 < \text{ACM 비} < 2.00$ 및 (2) 1.95 내지 2.15의 **M**에 대한 **M'**의 몰비를 벗어나는 촉매 조성물에 비해 2.5배까지의 상대 촉매 활성의 상당한 증가의 원인일 수 있는 것으로 믿는다. 본 발명자들은 상대적으로 적은 추가적인 양의 몰리브덴의 첨가가, 몰리브덴산염과 2가 금속 **M'**, 예를 들면 니켈 및 코발트의 더 완전한 반응을 허용하여 상응하는 혼합 니켈 코발트 몰리브덴산염을 생성하지만, 너무 많은 몰리브덴의 첨가는 촉매적으로 덜 활성인 다른 결정상의 형성 때문에 상대 촉매 활성을 감소시키는 것으로 믿는다.

[0333] **도 4**는 26.7도에서 관찰된 상대 XRD 피크 강도 카운트로 나타내는 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 의 농도 및 상대 촉매 활성의 증가 사이의 관계를 나타낸다. NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 의 농도가 증가함에 따라, 촉매 활성이 증가한다. 본 발명자들은, 더 많은 촉매적으로 활성인 혼합 금속 몰리브덴산염을 형성하는, 몰리브덴 및 니켈과 코발트 산화물 사이의 더 양호한 총괄 반응 때문에 상대 촉매 활성이 증가하고, 이는 니켈 및 코발트 산화물과 반응하는 약간 더 많은 몰리브덴을 주위에 갖는 것에 기인한다고 믿는다.

[0334] **도 5**는 단지 촉매 내의 몰리브덴 농도의 증가가 더 높은 활성의 촉매로 반드시 이끌지 않음을 나타낸다. **도 5**는 몰리브덴(촉매 제법(catalyst recipe)에서 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 의 그래프로 나타냄)이 촉매 내에서 증가함에 따라, 결정상 NiMoO_4 (상 1)/ CoMoO_4 (본 명세서에서 NiMo1/CoMo 로 지칭되는 경우도 있음)은 $\text{Mo}_{12.9}$ 에서 최대까지 증가하지만, 이후 촉매 내의 몰리브덴 농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 나타낸다. 이것이 일어나는 이유는 확실히 알려져 있지 않지만, 가장 그럴듯한 원인은 촉매 제법에서 촉매적으로 덜 활성인 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 약 49g을 초과하여 몰리브덴 농도가 증가함에 따라 다른 결정상의 형성이 선호되기 때문이다. 촉매 활성이 2.5인, **도 5**의 MMO-2 촉매(최우측의 데이터 포인트)는 **표 1**에 나타내지 않는다; 이 특정 촉매는 ACM 값이 1.12이다.

[0335] 또한 본 발명은 알데하이드로의 올레핀의 기상 촉매 산화를 위한 방법으로서, 상기 방법은 하기 화학식 (I)을 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀과 분자 산소 함유 기체를 접촉시켜 불포화 알데하이드를 형성하는 단계:



[0337] (식 중:

[0338] **M**은 3가 전이 금속, 3가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 3가 금속이고;

[0339] **M'**는 알칼리 토금속, 2가 전이 금속, 2가 비전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 2가 금속이고;

[0340] **M''**는 알칼리 금속, 1가 전이 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가 금속이고;

[0341] **Z**는 전촉매 제조에 첨가되는 경우 산화물의 형태로 존재하는 원소이고, 세륨, 안티몬, 인, 붕소, 황, 규소, 알루미늄, 티타늄, 텔루륨, 바나듐, 지르코늄, 니오븀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;

[0342] **a**는 12.3 내지 14.0의 수이고; **b**는 0.0 내지 0.4의 수이고; **c**는 2.0 내지 4.0의 수이고; **d**는 5.0 내지 8.0의 수이고; **e**는 0.5 내지 1.5의 수이고; **f**는 0.5 내지 1.5의 수이고; **g**는 상기 화학식의 원자가를 완성시키는 수이고;

[0343] 여기서 상기 혼합 금속 산화물은 양이온에 대한 음이온의 몰(ACM) 비가 1.00 초과 내지 2.00 미만이고; **M**에 대

한 M' 의 몰비는 1.95 내지 2.15이고,

[0344] 여기서 상기 ACM 비는 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 에 대한 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 의 비 또는 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ 또는 $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ 로 정의된다), 및

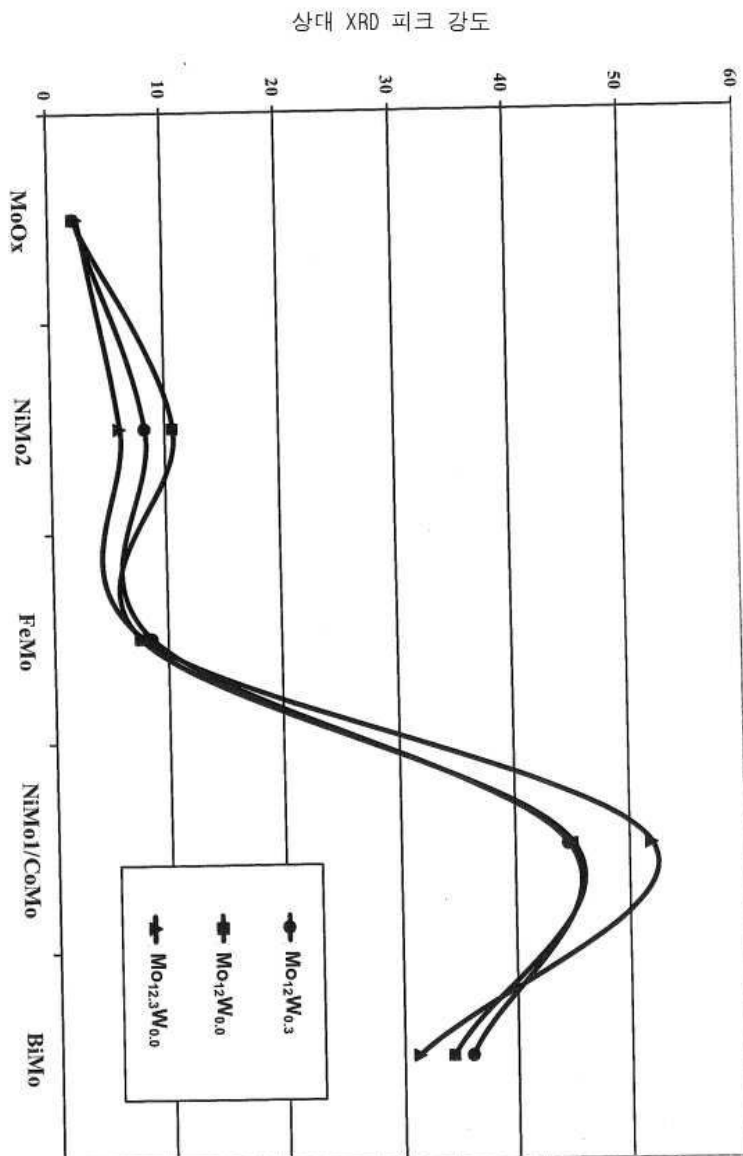
[0345] 알데하이드를 포함하는 생성물 스트림을 회수하는 단계를 포함한다.

[0346] 상기 방법의 다양한 구현예들은 화학식 (II)-(VI) 일체를 갖는 혼합 금속 산화물을 포함하는 촉매를 포함할 뿐만 아니라, 본 개시 전체에 걸쳐 논의된 ACM 비 및 M 에 대한 M' 의 몰비의 범위 일체도 포함한다. 또한, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식되는 바와 같이, 특별한 구현예에서 유용할 수 있는 것처럼, 혼합 금속 산화물을 사용하는 알데하이드로의 올레핀 산화에 관하여 당해 기술 분야에서 알려진 다양한 다른 단계들이 포함될 수 있다.

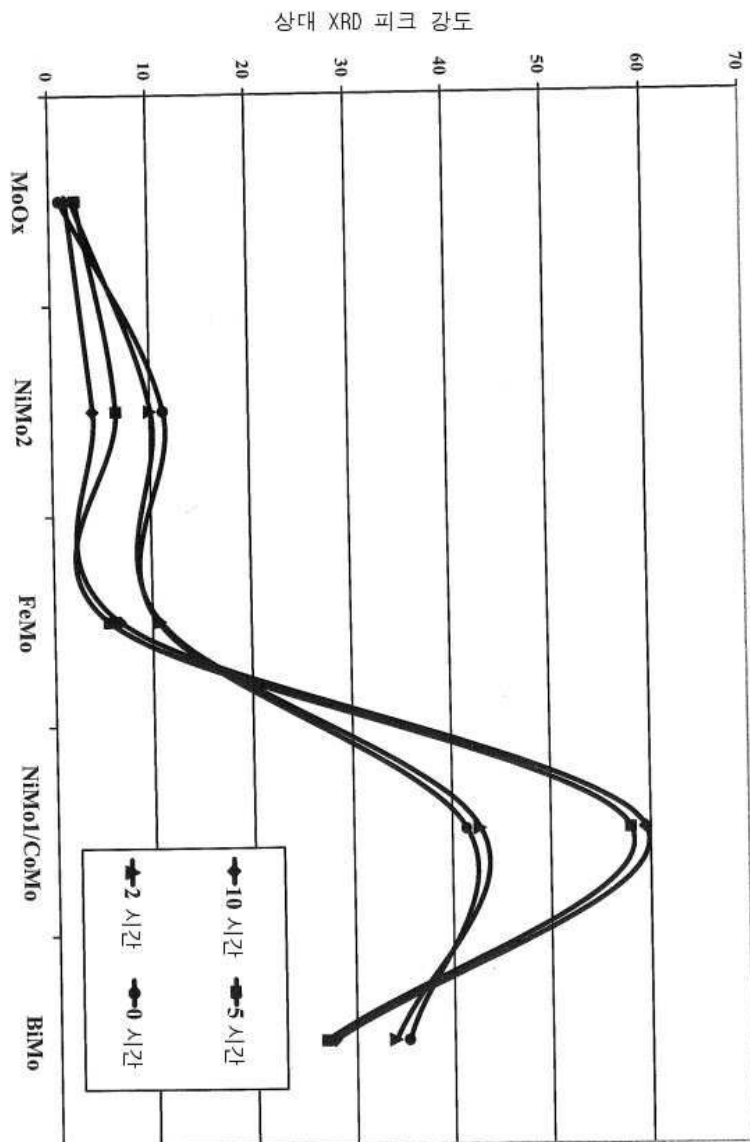
[0347] 본 명세서에 인용된 모든 인용문헌은 참조에 의해 통합된다. 본 발명이 이의 바람직한 구현예들을 참조로 하여 개시되었지만, 본 설명을 읽음으로써 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 바와 같이 그리고 이하 청구된 바와 같이 본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고 행해질 수 있는 변경 및 변형을 인식할 것이다.

도면

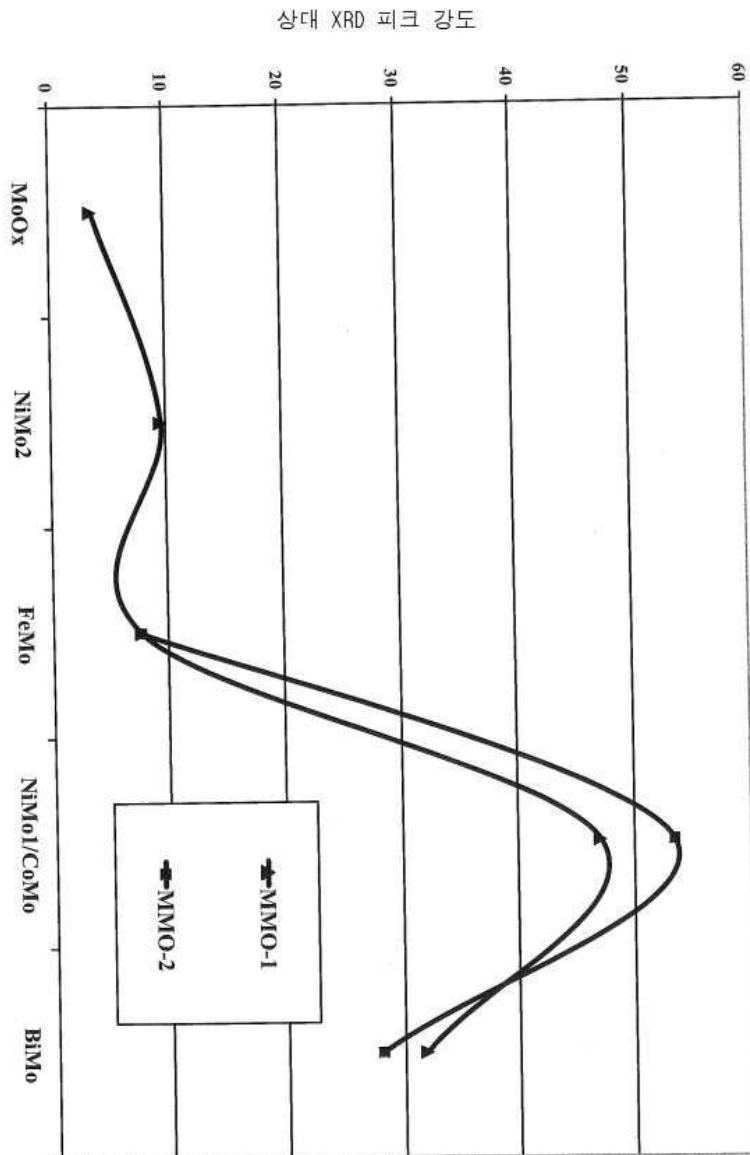
도면1



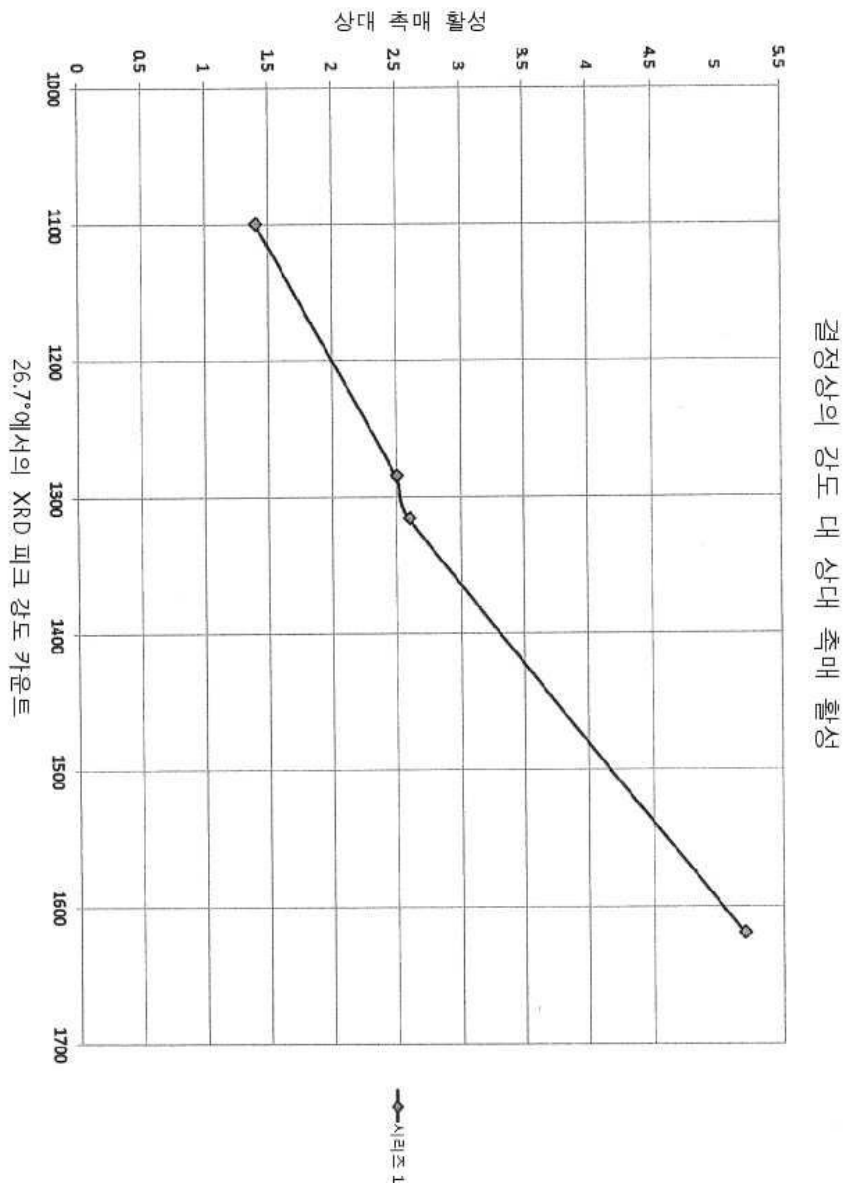
도면2



도면3



도면4



도면5

