



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

(45) 공고일자 2014년11월18일  
 (11) 등록번호 10-1463281  
 (24) 등록일자 2014년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 23/28* (2006.01) *B01J 23/888* (2006.01)  
*C07C 51/235* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7020439  
 (22) 출원일자(국제) 2008년02월28일  
 심사청구일자 2013년02월28일  
 (85) 번역문제출일자 2009년09월30일  
 (65) 공개번호 10-2009-0127310  
 (43) 공개일자 2009년12월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/052402  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/104577  
 국제공개일자 2008년09월04일  
 (30) 우선권주장  
 10 2007 010 422.9 2007년03월01일 독일(DE)  
 60/892,419 2007년03월01일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2006526495 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**크레머, 올리히**  
 독일 68161 만하임 39 에르7  
**라이클, 안드레아스**  
 독일 67063 루트빅샤펜 하겔로흐슈트라쎄 74아  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**양영준, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **담체 본체 및 담체 본체의 표면에 도포된 촉매적 활성 매스로 이루어진 촉매의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 Mo 및 V 원소를 함유하는 다원소 산화물 및 산화몰리브덴 또는 산화몰리브덴 형성제로 이루어진 미세입자 혼합물을 활성 물질로서 담체 본체의 표면에 도포하는 셀 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**로소브스키, 프랑크**

독일 68239 만하임 제켄하이머 하우스슈트라세  
137

**함몬, 올리히**

독일 68163 만하임 칼미트슈트라세 8

**필러-앵겔, 클라우스 요아힘**

독일 76297 슈투텐제 반호프슈트라세 82

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

지지체 및 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물로 이루어지는 촉매의 제조 방법으로서,  
여기서 활성 조성물은 결합제를 이용하여 지지체의 표면에 부착되고,  
이 때 활성 조성물은

- 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물, 및
  - 몰리브덴의 산화물, 및 승온 및 분자 산소의 작용 하에 몰리브덴의 산화물을 형성하는 몰리브덴 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미분된 물질 S
- 의 미분된 혼합물이며,

상기 몰리브덴의 산화물은 98 중량% 이상의 Mo 및 O 함량을 갖는 물질인 것인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 미분된 물질 S가 MoO<sub>3</sub>인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 미분된 물질 S의 비표면적  $O_M$ 이 0.1 m<sup>2</sup>/g 이상 5 m<sup>2</sup>/g 이하인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 미분된 물질 S의 입자 직경  $d_{50}$ 이 1 μm 이상 200 μm 이하인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 활성 조성물이 100 내지 300 μm의 층 두께로 지지체의 표면에 도포된 것인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 활성 조성물이, Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 총량을 기준으로, 1 중량% 이상 30 중량% 이하의 미분된 물질 S를 포함하는 것인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 결합제가 20 내지 90 중량%의 물 및 10 내지 80 중량%의 유기 화합물로 구성된 용액인 촉매의 제조 방법.

### 청구항 8

제1항에 따른 방법에 의해 수득가능한 촉매.

### 청구항 9

지지체 및 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물로 이루어지거나, 또는 지지체, 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물 및 결합제로 이루어지며, 이 때 상기 촉매적 활성 조성물은

- 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물, 및
  - 몰리브덴의 산화물, 및 승온 및 분자 산소의 작용 하에 몰리브덴의 산화물을 형성하는 몰리브덴 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미분된 물질 S
- 의 미분된 혼합물이고

상기 몰리브덴의 산화물은 98 중량% 이상의 Mo 및 O 함량을 갖는 물질인 촉매.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 따른 촉매를 사용하는, 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 지지체 및 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물로 이루어지며, 여기서 활성 조성물은 결합제를 이용하여 지지체의 표면에 부착된 것인 촉매 (코팅된 촉매)의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 상기한 유형의 코팅된 촉매의 제조 방법은 공지되어 있다 (참고로, 예를 들어, WO 95/11081, WO 2004/108267, WO 2004/108284, US-A 2006/0205978, EP-A 714700 및 ED-A 102005010645).

[0003] 많은 경우, 활성 조성물은 원소 Mo 및 V를 포함하는 다원소 산화물이다. "다원소 산화물"이라는 표현은 활성 조성물이 Mo, V 및 O (산소)뿐만 아니라 1종 이상의 추가의 화학 원소를 포함함을 표현한다.

[0004] 촉매적 활성 다원소 산화물 조성물에서 산소를 제외한 모든 원소의 총량 중 Mo 원소의 몰 비율은 일반적으로 5 내지 95 몰%, 종종 10 내지 90 몰%, 많은 경우 15 내지 85 몰% 또는 20 내지 80 몰%이다. 촉매적 활성 다원소 산화물 조성물에 존재하는 Mo 대 촉매적 활성 다원소 산화물 조성물에 존재하는 V의 몰비인 Mo/V는 전형적으로는 15:1 내지 1:1, 종종 12:1 내지 2:1이다.

[0005] 상기한 유형의 촉매는 특히 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화의 촉매작용에 적합하다.

[0006] DE-A 10350822 및 ED-A 102004025445에는 그와 같이 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 기상 부분적 산화 방법이 본질적으로는 동일한 고정된 촉매 층 상에서 장기간에 걸쳐서 지속적으로 수행될 수 있다고 개시되어 있다.

[0007] 그러나, 고정된 촉매 층은 조작 시간 동안 질이 떨어진다. 특히, 그의 활성이 저하된다.

[0008] 고정된 촉매 층은 제조 및 교환이 비교적 불편하고 비용이 들지만, 이것으로 충전된 반응기 내에서 가능한 한 오랫동안 고정된 촉매 층의 조작을 가능케 하기 위해서, 종래 기술에서는 매우 다양한 여러 방식으로 고정된 촉매 층의 숙성 방법을 중화시키려는 시도가 행해졌다.

[0009] EP-A 990636 (예를 들어 8면 13 내지 15행) 및 EP-A 1106598 (예를 들어 13면 43 내지 45행)에는, 본질적으로는 고정된 촉매 층을 통한 반응 기체 혼합물의 단일 통과로 아크롤레인 전환율을 유지하기 위해서, 달리 실질적으로는 균일한 조작 조건 하에서 조작 시간 동안 점진적으로 고정된 촉매 층의 온도를 증가시킴으로써 실질적으로는 고정된 촉매 층의 활성의 감소를 보완하는 방법이 제안되어 있다.

[0010] EP-A 990636 및 EP-A 1106598에서 권고하는 방법의 단점은, 고정된 촉매 층의 온도를 점점 상승시키면, 그의 숙성 공정이 점점 가속화된다는 점이다 (예를 들어 숙성을 점점 더 신속하게 진행시키는 원인이 되는 특정 움직임이 촉매 내에서 진행됨). 고정된 촉매 층의 온도의 최대치에 도달하면, 그 고정된 촉매 층은 결국 전부 교환해야 한다.

[0011] 그러나, 그러한 전부 교환의 단점은 비교적 비용이 들고 불편하다는 것이다. 아크릴산 제조 공정이 장기간 동안 중단되어야 하며, 촉매 제조 비용도 마찬가지로 상당하다.

[0012] 따라서, 바람직한 것은 반응기 내의 고정된 촉매 층의 수명을 가능한 한 연장시키는데 도움이 되는 방법이다.

[0013] 이와 관련하여, DE-A 10232748에서는 고정된 촉매 층을 완전히 교환하는 대신 그의 일부만을 새로운 촉매 충전물로 대체하는 것이 권고된다. 이 방법의 단점은 부분적인 촉매 층의 변경조차 이미 비교적 값비싸고 불편하며, 아크롤레인의 아크릴산으로의 부분적 산화의 중단을 수반한다는 것이다.

[0014] DE-A 102004025445에는, 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화의 장기간 조작 방법으로서, 고정된 촉매 층의 조작 시간을 증가시켜 기상 내의 작업 압력을 점점 상승시킴으로써 고정된 촉매 층의 탈활성화를 막는 것이 제안된다. 이 방법의 단점은 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화에서, 작업 압력

을 증가시키면, 증가된 압축 아웃풋(compression output)이 요구된다는 것이다.

[0015] EP-A 614872에서는 수년간의 고정된 촉매 층의 조작 시간 후에, 그의 온도를 15°C 내지 30°C 이상 증가시킴으로써, 부분적 산화 공정을 중단시키고, 고정된 촉매 층의 승온에서, 산소, 수증기 및 비활성 기체로 구성된 재생 기체 혼합물을 그것을 통해 운행시킨 후, 부분적 산화를 지속시킴으로써 수행되는, 고정된 촉매 층의 수명 연장이 권고된다 (이와 관련하여, 특정 조건 하에 고정된 촉매 층을 통해 운행되는 기체 혼합물 중 비활성 기체는 본 문헌에서는 매우 일반적으로, 고정된 촉매 층을 통한 기체 혼합물의 운행 동안, 95 몰% 이상의 정도로, 바람직하게는 98 몰% 이상의 정도로, 가장 바람직하게는 99 몰% 또는 99.5 몰% 이상의 정도로 변하지 않고 남아 있는 기체를 의미하는 것으로 이해됨).

[0016] 그러나, EP-A 614872의 방법의 단점은 중단시까지 고정된 촉매 층의 속성이 지속되며, 억제되지 않고 촉진된다는 것이다.

[0017] DE-A 10350822에서는 고정된 촉매 층의 탈활성화의 균형을 잡기 위해서 조작 시간 동안 고정된 촉매 층의 온도를 증가시키지만, 상기 온도 증가가 8°C가 되기 전에 부분적 산화를 중단시키고, 고정된 촉매 층으로 산소-포함 기체를 재생 방식으로 전달시키는 것에 의한 EP-A 614872의 단점의 개선을 시도하였다. 그러나, DE-A 10350822의 방법의 단점은 각 재생이 사실상 부분적 산화 공정의 중단을 요한다는 것이다.

[0018] 부가적으로, 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 산화를 수행하는데 적합한 고정된 촉매 층의 수명을 연장시키기 위해 앞서 언급한 모든 종래 기술의 방법의 단점은 그들 중 어느 것도 고정된 촉매 층의 탈활성화의 발생을 미리 예방적 방식으로 막을 시도를 하지 않았고, 오히려 고정된 촉매 층의 탈활성화가 이미 발생하였을 때, 탈활성화의 부정적인 결과를 막으려고 시도했다는 점이다.

**발명의 상세한 설명**

[0019] 따라서, 본 발명의 목적은 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화 도중, 활성 조성물이 Mo 및 V를 포함하며 지지체에 도포된 것인 미분된 다원소 산화물인 코팅된 촉매의 탈활성화를 예방적으로 막는데 적합한 방법 (즉, 탈활성화의 개시 지연)을 제공하는 것이었다.

[0020] 상기 목적은 지지체 및 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물로 이루어진 촉매의 제조 방법에 의해 달성되며, 여기서 활성 조성물은 결합제를 이용하여 지지체의 표면에 부착되고, 이 때 활성 조성물은

[0021] - 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물, 및

[0022] - 몰리브덴의 산화물, 및 승온 및 분자 산소의 작용 하에 몰리브덴의 산화물을 형성하는 몰리브덴 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미분된 물질 S

[0023] 의 미분된 혼합물이다.

[0024] 본 방법의 장점은 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물이 촉매적 활성 조성물로 지지체를 코팅하기 이전에 별도로 제조된다는 점이다. 이는 그의 촉매 활성이, 아크롤레인의 아크릴산으로의 부분적 산화와 관련하여, 미분된 물질 S의 첨가에 의해 본질적으로는 손상되지 않는다는 결과를 갖는다.

[0025] 미분된 물질 S가 이미 몰리브덴의 산화물이 아닌 경우, 다르게는 본 발명에 따라 승온 및 분자 산소의 작용 하에 몰리브덴의 산화물을 형성하는 몰리브덴 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 승온 및 분자 산소는, 예를 들어, 미분된 활성 혼합물을 지지체의 표면에 도포한 후에 지지체의 표면에 작용할 수 있다. 도포의 관점으로부터 적당하게는, 이용되는 온도는 Mo 및 V를 포함하는 다원소 산화물을 제조하는데 이용되는 가장 높은 온도 미만이라도 선택될 수 있다. 분자 산소를 제공하기 위해, 예를 들어, 분자 산소 하에 또는 분자 산소 및 비활성 기체 (예를 들어, 공기)의 혼합물 하에 열 처리를 행할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면 적합한 몰리브덴의 산화물 이외의 미분된 물질 S의 예에는 암모늄 몰리브데이트 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] 및 암모늄 폴리몰리브데이트, 예컨대 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라히드레이트 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O]가 포함된다. 다른 예는 산화몰리브덴 수화물 (MoO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O)이다. 그러나, 물질 S와 같은 수산화몰리브덴을 사용하는 것 또한 가능하다.

[0027] 그러나, 승온 및 분자 산소는 또한 사실상 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 산화를 통해 산화몰리브덴 이외의 물질 S에 작용할 수 있다. 이런 경우, 산화몰리브덴은 사실상 본 발명에 따라 제조된 코팅된 촉매를 사용하여, 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 산화의 수행 동안

형성된다.

- [0028] 그러나, 본 발명에 따르면 미분된 물질 S로서 몰리브덴의 산화물 (예를 들어,  $\text{MoO}_2$ )을 사용하는 것이 바람직할 것이다 (본 문헌에서, 이는 98 중량% 이상 정도, 바람직하게는 99 중량% 이상 정도, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상 정도로 Mo 및 O로만 이루어진 물질을 의미하는 것으로 이해됨). 본 발명에 따른 방법에서, 사용되는 미분된 물질 S는 보다 바람직하게는 삼산화몰리브덴 ( $\text{MoO}_3$ )이다.
- [0029] 또한, 원칙적으로, 유용한 미분된 물질 S는 몰리브덴 산화물, 예컨대  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  및  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (예를 들어, 문헌 [Synthesis and structural investigations of molybdenum oxides, vanadium oxides and tungsten oxides as reference compounds for heterogeneous catalysis, thesis by Dr. Andreas Blume, Faculty II Mathematics and Natural Sciences of the Technical University of Berlin, 2004] 또는 [Surface Science 292 (1993) 261-6] 또는 [J. Solid State Chem. 124 (1996) 104] 참고)이다.
- [0030] 도포의 관점에서 적당하게는, 본 발명에 따른 방법에서 유리하게는 미분된 물질 S로서 사용되는 산화몰리브덴의 비표면적  $O_M$ 은 본 발명에 따르면 바람직하게는  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이하, 보다 바람직하게는  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  이하, 가장 바람직하게는  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이다. 그러나, 일반적으로, 비표면적  $O_M$ 은  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 종종  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 많은 경우  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  이상이다.
- [0031] 비표면적은 BET 표면적 (브루나우어-엠펜트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller: BET)에 따른 기체 흡착 ( $\text{N}_2$ )에 의해 측정됨)을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0032]  $O_M$ 에 관한 상기의 언급은 본질적으로는 미분된 산화몰리브덴이  $\text{MoO}_3$ 인 경우에 적용된다. 낮은 값의  $O_M$ 이 유리한 이유는  $O_M$  값이 낮은 산화몰리브덴이 실질적으로는 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화 동안 비활성적으로 작용한다는 점이다. 다시 말해서, 본 발명에 따라 특히 유리하게는, 사용된 미분된 물질 S는 코팅된 촉매 (동일한 지지체, 동일한 코팅 두께, 지지체에 도포된 미분된 조성물의 동일한 입자 크기)가, 원소 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물을 단독으로 활성 조성물로서 사용하여 제조된 코팅된 촉매를 사용하는 경우에, 95 내지 100 몰%의 아크롤레인 전환율 (달리 동일하게는 특정 코팅된 촉매로 충전된 고정된 촉매 층을 통한 반응 기체 혼합물의 단일 통과에 기초함)이 달성되는 조건 하에 오로지 산화몰리브덴 (특히  $\text{MoO}_3$ )을 "활성 조성물"로서 사용하여 제조될 때, 단지 10 몰% 이하, 바람직하게는 5 몰% 이하, 매우 특히 2 몰% 이하 또는 1 몰% 이하의 아크롤레인 전환율이 달성된다는 점이다.
- [0033] 미분된 물질 S의 입도 (입자 직경 및 입자 직경 분포)는, 본 발명에 따르면 유리하게는, 원소 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 것과 동일하다 (이는 특히 미분된 다원소 산화물과의 균질 혼합을 가능케 함). 이는 미분된 물질 S가 산화몰리브덴 (특히  $\text{MoO}_3$ )인 경우에 특히 그러하다.
- [0034] 그러나, 본 발명에 따른 방법에서의 미분된 물질 S의 입도는 또한 원소 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 것과 상이할 수 있음이 인식될 것이다.
- [0035] 입자 직경 분포 및 그것으로부터 취한 입자 직경  $d_x$  (예를 들어,  $d_{10}$  또는  $d_{50}$  또는  $d_{90}$ )는 맬번 마스터사이저 (Malvern Mastersizer) S 레이저 회절 분광계 (영국 우스터셔 WR14 1AT 소재의 맬번 인스트루먼트즈(Malvern Instruments))를 이용한 ISO 13320에 따른 측정에 근거한다. 측정 결과로 보고된 입자 직경  $d_x$ 는 총 입자 부피의 X%가 상기 이하의 직경을 갖는 입자로 이루어지는 것으로 정의된다.
- [0036] 입자 직경 분포를 측정하기 위해서, 도포의 관점에서 적당하게는, 특정 미분된 분말을 분산 채널을 통해 심파텍 (Sympatec) RODOS 건식 분산기 (D-38678 클라우스탈-젤러펠트 암 폴버하우스 1 소재의 심파텍 게엠베하 (Sympatec GmbH), 시스템-파티클-테크닉(System-Partikel-Technik)) 내로 전달하고, 거기서 압축 공기로 건식-분산시키고, 자유 분사로 측정 셀 내로 취입시킨다. 이 때, 그 안에서 사실상의 레이저 회절 측정이 행해진다.
- [0037] 상당히 일반적으로, 본 발명에 따른 방법에서 본 발명에 따라 사용되는 미분된 물질 S (특히 산화몰리브덴 (예를 들어,  $\text{MoO}_3$ )인 경우)의 입도는 모든 입자의 총 부피의 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상의 가장 긴 치수  $d_L$  (입자 표면 상의 두 지점을 연결하는 가장 긴 직선)이  $800 \mu\text{m}$  이하, 유리하게는  $600 \mu\text{m}$  이하, 보다 유리하게는  $400 \mu\text{m}$  이하 또는  $300 \mu\text{m}$  이하, 가장 유리하게는  $200 \mu\text{m}$  이하 또는  $100 \mu\text{m}$  이하인 것이어야 한다.
- [0038] 일반적으로, 본 발명에 따른 방법에서 본 발명에 따라 사용되는 미분된 물질 S (특히 산화몰리브덴 (예를 들어,

MoO<sub>3</sub>)인 경우)의 입도는 모든 입자의 총 부피의 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상의 d<sub>t</sub>이 0.1 μm 이상, 종종 0.5 μm 이상, 많은 경우, 1 μm 이상인 것이어야 한다.

[0039] 다시 말해서, 본 발명에 따른 방법에서 유용한 미분된 물질 S (특히 산화몰리브덴 (예를 들어, MoO<sub>3</sub>)인 경우)는 특히 0.1 μm ≤ d<sub>50</sub> ≤ 800 μm, 유리하게는 0.5 μm ≤ d<sub>50</sub> ≤ 600 μm, 바람직하게는 0.75 μm ≤ d<sub>50</sub> ≤ 400 μm (또는 ≤ 300 μm), 보다 바람직하게는 1 μm ≤ d<sub>50</sub> ≤ 200 μm (또는 ≤ 100 μm)인 것들이다.

[0040] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법에서, 미분된 물질 S (특히 산화몰리브덴 (예를 들어, MoO<sub>3</sub>)인 경우)의 입도는 지지체의 표면 상의 활성 조성물 코팅의 바람직한 두께 D<sub>A</sub>로 조절된다.

[0041] 다시 말해서, 일반적으로, d<sub>50</sub>은 D<sub>A</sub> 이하, 바람직하게는 0.75 · D<sub>A</sub> 이하, 보다 바람직하게는 0.5 · D<sub>A</sub> 이하, 가장 바람직하게는 0.3 · D<sub>A</sub> 이하일 것이다.

[0042] 그러나, 통상 d<sub>50</sub>은 0.001 · D<sub>A</sub> 이상, 또는 0.01 · D<sub>A</sub> 이상, 종종 0.05 · D<sub>A</sub> 이상, 많은 경우에 0.1 · D<sub>A</sub> 이상일 것이다.

[0043] 본 발명에 따른 방법에서 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 총 사용량을 기준으로 한 미분된 물질 S의 총 사용량은 도포의 관점에서 적당하게는 0 중량% 초과 내지 50 중량% 이하일 것이다. 본 발명에 따르면 유리하게는, 동일 기준의 앞서 언급한 사용량은 0.1 중량% 이상, 통상 0.5 중량% 이상, 종종 1 중량% 이상일 것이다. 많은 경우에, 동일 기준의 앞서 언급한 사용량은 40 중량% 이하 또는 30 중량% 이하일 것이다. 본 발명에 따르면 바람직하게는, 동일 기준의 앞서 언급한 사용량은 5 중량% 이상 20 중량% 이하 (또는 15 중량% 이하)일 것이다. 앞서 언급한 양 데이터는 미분된 물질 S가 산화몰리브덴 (예를 들어, MoO<sub>3</sub>)인 경우에 특히 그러하다.

[0044] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법에서 미분된 물질 S로 적합한 산화몰리브덴 (예를 들어, MoO<sub>3</sub>)은 Mo를 포함하는 또 다른 물질로부터 통제된 방식으로 수득할 수 있다.

[0045] 이를 위해서, 예를 들어, 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라히드레이트 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O]로부터 진행시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 역시 350°C의 온도를 갖는 기류 내에서 3시간 동안 350°C에서의 열 처리는 이를 MoO<sub>3</sub>로 전환시킨다. MoO<sub>3</sub>의 입도는 필요한 경우 적당한 분쇄 및 스크리닝에 의해 조절할 수 있다. 또한, 상응하는 방식으로, 바람직한 경우 MoO<sub>3</sub>의 비표면적을 조절하는 것이 가능하다. 열 처리 기간을 증가시키고/거나 열 처리의 온도를 증가시키면 (비활성 기체 하 또는 분자 산소-포함 기체 대기 (예를 들어, 공기) 하 MoO<sub>3</sub> 형성의 완료 시), 비표면적이 감소된다.

[0046] 350°C에서 MoO<sub>3</sub>의 형성 완료 시, 적당한 온도를 갖는 기류 내에서 4 내지 8시간 동안 550 내지 650°C에서의 열 처리가 MoO<sub>3</sub>의 비표면적 Q<sub>M</sub>을 2 m<sup>2</sup>/g 이하의 값으로 억제시키기에 일반적으로 충분하다.

[0047] 그러나, 본 발명에 따른 방법에서 미분된 물질 S로서 적합한 몰리브덴 산화물은 또한 상업적으로 구매할 수 있음이 인식될 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 방법에 적합한 산화몰리브덴의 예는 Mo 함량이 66.60 중량%이고 비표면적 Q<sub>M</sub>이 3.7 m<sup>2</sup>/g인, 클라이막스 몰리브데늄 마케팅 코퍼레이션(Climax Molybdenum Marketing Corporation) (미국 피닉스 소재)의 MoO<sub>3</sub> (상표명: "퓨어 폴리 옥사이드 크리스탈린(pure Moly Oxide Crystalline) POC")이다. 도 1은 상기 MoO<sub>3</sub>에 있어서 ISO 13320 (레이저, 맵번)에 대해 측정된 입자 직경 분포를 보여준다. 상기 도면에서, 가로 좌표는 대수 스케일의 직경 [μm]을 보여준다. 세로 좌표는 특정 직경 또는 그 이하의 직경을 갖는 MoO<sub>3</sub>의 부피 분획을 보여준다. 상업적으로 입수가 가능한 제품은 도 1에 나타난 입자 직경 분포 X를 갖는다. 그러나, 이러한 입자는 일차 입자의 응집물이다. 예를 들어, 초음파의 작용으로 일차 입자에 대한 응집물의 분해를 일으킬 수 있다. 이들은 도 1에 나타난 입자 직경 분포 0를 갖는다. 본 발명에 따른 방법에서 유용한 입자 직경 분포는 전부 도 1에 나타난 입자 직경 분포 X 및 0를 (임의의 양 비율 (예를 들어 1000:1 내지 1:1000, 또는 100:1 내지 1:100, 또는 10:1 내지 1:10, 또는 5:1 내지 1:5, 또는 2:1 내지 1:2)로) 블렌딩하여 수득할 수 있는 것들이다. 실제로, 이러한 입자 직경 분포는, 예를 들어, 일차 입자 및 서로 간의 응집물을 적당한 양 (중량)

비율로 혼합하여 수득할 수 있다.

[0049] 일반적으로, 앞서 언급한 MoO<sub>3</sub>는 부가적으로 하기의 외래 구성성분 명세를 갖는다.

[0050] Na 8 중량ppm 이하,

[0051] K 29 중량ppm 이하,

[0052] Fe 4 중량ppm 이하,

[0053] Pb 1 중량ppm 이하,

[0054] Al 4 중량ppm 이하,

[0055] Cr 2 중량ppm 이하,

[0056] Ca 2 중량ppm 이하,

[0057] Cu 2 중량ppm 이하,

[0058] Mg 5 중량ppm 이하,

[0059] Ni 2 중량ppm 이하,

[0060] Si 5 중량ppm 이하,

[0061] Sn 1 중량ppm 이하, 및

[0062] Ti 2 중량ppm 이하.

[0063] 그러나, 또한, 본 발명에 따르면 상업적 유형인 "POS"의 클라이막스 몰리브데늄 마케팅 코퍼레이션으로부터의 MoO<sub>3</sub>를 사용하는 것이 가능하다.

[0064] 다르게는, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 상업적으로 입수가능한 MoO<sub>3</sub>는 또한 D-38615 고슬라 소재의 에이치.씨. 스타크(H.C. Starck)으로부터의 MoO<sub>3</sub> (상표명: "몰리브데늄 트리옥사이드(Molybdenum Trioxide) I")일 수 있다.

[0065] 이것의 비표면적 O<sub>M</sub>은 1 m<sup>2</sup>/g이다. 상기 MoO<sub>3</sub>의 Mo 함량은 66.6 중량%이다.

[0066] 다르게는, 에이치.씨. 스타크로부터의, 본 발명에 따르면 적합한 상기 MoO<sub>3</sub>은 하기의 외래 구성성분 명세를 갖는다.

[0067] NH<sub>4</sub> 0.01 중량% 이하,

[0068] Al 10 중량ppm 이하,

[0069] Ca 5 중량ppm 이하,

[0070] Co 10 중량ppm 이하,

[0071] Cr 5 중량ppm 이하,

[0072] Cu 5 중량ppm 이하,

[0073] Fe 10 중량ppm 이하,

[0074] K 80 중량ppm 이하,

[0075] Mg 5 중량ppm 이하,

[0076] Mn 10 중량ppm 이하,

[0077] Na 20 중량ppm 이하,

[0078] Ni 5 중량ppm 이하,

[0079] P 10 중량ppm 이하,

- [0080] Pb 10 중량ppm 이하,
- [0081] Si 10 중량ppm 이하,
- [0082] Sn 10 중량ppm 이하,
- [0083] Ti 5 중량ppm 이하,
- [0084] V 10 중량ppm 이하,
- [0085] Zn 10 중량ppm 이하, 및
- [0086] Zr 10 중량ppm 이하.
- [0087] 수반되는 입자 직경 분포는 도 2에 나타낸다. 상기 도면에서, 가로 좌표는 대수 스케일의 직경 [ $\mu\text{m}$ ]을 보여준다. 세로 좌표는 특정 직경 또는 그 이하의 직경을 갖는  $\text{MoO}_3$ 의 부피 분획을 보여준다.
- [0088] 에이치.씨. 스타크로부터의  $\text{MoO}_3$ 의  $\text{MoO}_3$  입자는 마찬가지로 일차 입자의 응집물이다. 그러나, 클라이막스로부터의  $\text{MoO}_3$ 의  $\text{MoO}_3$  입자와는 달리, 일차 입자는 매우 응집성이며, 이것은 예를 들어 초음파의 작용으로 일차 입자에 대한 분해를 초래할 수 없는 이유이다.
- [0089] 또한, 본 발명에 따르면 에이치.씨. 스타크로부터의 "II" 유형의 몰리브덴 삼산화물을 사용하는 것이 가능함을 인식하게 될 것이다.
- [0090] 다르게는, 본 발명에 따른 방법에 대해 하기 제조사로부터의  $\text{MoO}_3$ 를 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0091] - 메탈-테크-리미티드(Metal-Tech.-Ltd.) (이스라엘 소재), 순도 98 중량% 초과,  $O_M = 1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0092] - 걸프 케미칼(Gulf Chemical) (미국 텍사스 소재), 65.76 중량% Mo,  $O_M = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0093] - 난징 케미칼 인더스트리즈(Nanjing Chemical Industries) (중국 소재), 66.6 중량% Mo,  $O_M = 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0094] - 칸칼 익스포트즈(Kankal Exports) (인도 소재), 순도 99 중량% 이상,  $O_M = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0095] - 다이요 코코 컴퍼니 리미티드(Taiyo Koko Co., Ltd.) (일본 소재), 순도 99.7 중량% 이상,  $O_M = 1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0096] - 안휘 치주 후양산링 리드 앤드 징크 마인(Anhui Chizhou Huangshanling Lead and Zinc Mine) (중국 소재), 순도 99.7 중량% 이상, 66.5 중량% Mo,  $O_M = 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [0097] - CCI Moly B.V. (네델란드 소재), 순도 99.5 중량% 초과, 66 중량% 초과 Mo,  $O_M = 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- [0098] 원소 Mo 및 V를 포함하는 유용한 미분된 다원소 산화물에는 아크롤레인의 아크릴산으로의 부분적 산화를 촉진시킬 수 있는 종래 기술에서 공지된 모든 다원소 산화물 조성물이 포함된다.
- [0099] 이들은 특히 DE-A 102005010645, WO 95/11081, DE-A 10350822, US-A 2006/0205978, EP-A 714700, DE-A 102004025445, WO 2004/108267, WO 2004/108284 및 앞서 언급한 종래 기술 문헌에 인용된 모든 문헌의 Mo 및 V를 포함하는 다원소 산화물 조성물이다. 본 발명에 따른 방법에서 특히 바람직한 Mo 및 V를 포함하는 다원소 산화물은 WO 2004/108267의 예시적 실시양태 (특히 실시예 1)이다. 또한, 본 발명에 따르면 적합한 Mo 및 V를 포함하는 다원소 산화물 조성물의 제조를 위해 이러한 문헌에 개시된 모든 제조 방법을 이용하는 것이 가능하다. 앞서 언급된 문헌에 개시된 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화를 위한 모든 방법에서 고정된 촉매 층을 형성하기 위해서 본 발명에 따라 수득가능한 코팅된 촉매를 사용하는 것이 역시 가능하다. 본 발명에 따른 방법에 유용한 지지체는 원칙적으로 앞서 언급된 문헌에서 권고된 모든 지지체이다.
- [0100] 본 발명에 따르면 적합한 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물 중 산소를 제외한 모든 원소의 총량 중 원소 Mo의 몰비는 일반적으로 5 내지 95 몰%, 종종 10 내지 90 몰%, 많은 경우 15 내지 85 몰%, 또는 20 내지 80 몰%이다. 본 발명에 따른 방법에 적합한 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물 조성물 중 Mo 대 V의 몰비는 일반적으로 15:1 내지 1:1, 종종 12:1 내지 2:1이다.
- [0101] Mo, V 및 O 이외에, 본 발명에 따르면 적합한 미분된 다원소 산화물은 또한 종종 Nb 및 W 원소 중 하나 이상을

포함한다. 많은 경우에, 그러한 다원소 산화물 중 Mo/(W 및 Nb의 총량)의 몰비는 80:1 내지 1:4이다. 종종, 본 발명에 따르면 적합한 그러한 다원소 산화물 조성물은 또한 30:1 내지 1:3의 적당한 Mo/Cu 몰비로 Cu를 포함한다. 원소 Nb 및/또는 W, 및 또한 Mo, V, O 및 경우에 따라 Cu 이외에, 본 발명에 따른 방법에 적합한 미분된 다원소 산화물은 부가적으로, 예를 들어, 원소 Ta, Cr, Ce, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Sb, Bi, 알칼리 금속 (Li, Na, K, Rb, Cs), H, 알칼리 토금속 (Mg, Ca, Sr, Ba), Si, Al, Ti 및 Zr 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 물론, 본 발명에 따라 사용할 미분된 다원소 산화물 조성물은 또한 오로지 원소 Nb 및/또는 W, 또는 그 밖에 Mo, V, O 및 경우에 따라 Cu로 이루어질 수 있다.

[0102] 본 발명에 따라 사용할 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물은 원칙적으로 구성성분으로서 산소 이외에 다원소 산화물 조성물의 원소 구성성분을 포함하는 출발 화합물로부터 친밀한(intimate) 건조 혼합물 (전구체 조성물이라고도 함)을 제조하고, 그것을 200 내지 600°C, 바람직하게는 300 내지 450°C (물질 온도)의 온도에서 열 처리 (하소)시킴으로써 수득가능하다. 열 처리는 O<sub>2</sub> 및 NH<sub>3</sub>를 포함하는 기체 대기에서 행하는 것이 바람직하다. NH<sub>3</sub>는 전구체 조성물 자체로부터 그 안에 혼입되는 적당량의 암모늄 이온에 의해 도출될 수 있다. 보다 바람직하게는 (EP-A 72448, WO 2004/108267 및 WO 95/11081 참조), 열 처리는 열 처리가 행해지는 기체 대기가

[0103] - 매번 0.5 내지 4 부피%의 O<sub>2</sub>,

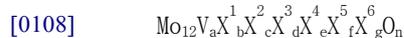
[0104] - 열처리 전체 기간 동안 평균 1 내지 8 부피%의 NH<sub>3</sub>, 및

[0105] - 나머지 증기 및/또는 비활성 기체

[0106] 를 포함하도록 행해지며, 여기서 대기 중 NH<sub>3</sub> 함량은 최대치를 통과하는데, 이것은 열 처리 동안 20 부피% 미만이다.

[0107] 본 발명에 따르면 바람직한 Mo 및 V를 포함하는 일부 다원소 산화물 조성물은 하기의 일반적인 화학식 I을 충족시킨다.

**화학식 I**



[0109] 상기 식에서, 변수는 각각 다음과 같이 정의된다.

[0110]  $X^1 = W, Nb, Ta, Cr$  및/또는  $Ce$ ,

[0111]  $X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  및/또는  $Zn$ ,

[0112]  $X^3 = Sb$  및/또는  $Bi$ ,

[0113]  $X^4 =$  하나 이상의 알칼리 금속 (Li, Na, K, Rb, Cs) 및/또는 H,

[0114]  $X^5 =$  하나 이상의 알칼리 토금속 (Mg, Ca, Sr, Ba),

[0115]  $X^6 = Si, Al, Ti$  및/또는  $Zr$ ,

[0116]  $a = 1$  내지 6,

[0117]  $b = 0.2$  내지 4,

[0118]  $c = 0$  내지 18, 바람직하게는 0.5 내지 18,

[0119]  $d = 0$  내지 40,

[0120]  $e = 0$  내지 2,

[0121]  $f = 0$  내지 4,

[0122]  $g = 0$  내지 40 및

- [0123]  $n$  = 산소 이외의 I의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정된 숫자.
- [0124] 본 발명에 따르면 적합한 미분된 다원소 산화물 조성물 (I) 중에서, 변수가 하기의 범위인 것들이 바람직하다.
- [0125]  $X^1$  = W, Nb 및/또는 Cr,
- [0126]  $X^2$  = Cu, Ni, Co 및/또는 Fe,
- [0127]  $X^3$  = Sb,
- [0128]  $X^4$  = Na 및/또는 K,
- [0129]  $X^5$  = Ca, Sr 및/또는 Ba,
- [0130]  $X^6$  = Si, Al 및/또는 Ti,
- [0131]  $a$  = 2.5 내지 5,
- [0132]  $b$  = 0.5 내지 2,
- [0133]  $c$  = 0.5 내지 3,
- [0134]  $d$  = 0 내지 2,
- [0135]  $e$  = 0 내지 0.2,
- [0136]  $f$  = 0 내지 1,
- [0137]  $g$  = 0 내지 15 및
- [0138]  $n$  = 산소 이외의 I의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정된 숫자.
- [0139] 본 발명에 따르면 적합한 매우 특히 바람직한 다원소 산화물 활성 조성물은 하기의 일반적인 화학식 II를 충족시킨다.

### 화학식 II

- [0140]  $Mo_{12}V_aX_b^1X_c^2X_f^5X_g^6O_n$
- [0141] 상기 식에서, 변수는 각각 다음과 같이 정의된다.
- [0142]  $X^1$  = W 및/또는 Nb,
- [0143]  $X^2$  = Cu 및/또는 Ni,
- [0144]  $X^5$  = Co 및/또는 Sr,
- [0145]  $X^6$  = Si 및/또는 Al,
- [0146]  $a$  = 3 내지 4.5,
- [0147]  $b$  = 1 내지 1.5,
- [0148]  $c$  = 0.75 내지 2.5,
- [0149]  $f$  = 0 내지 0.5,
- [0150]  $g$  = 0 내지 8 및
- [0151]  $n$  = 산소 이외의 II의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정된 숫자.
- [0152] 본 발명에 따르면 적합한 그러한 미분된 다원소 산화물 조성물 및 다른 미분된 다원소 산화물 조성물의 제조를 위해서, 출발 물질은, 그 자체로 공지된 방식으로 이미 언급된 바와 같이, 다원소 산화물 조성물에 바람직한 특

정 화학양론적 비율로 산소 이외의 바람직한 다원소 산화물 조성물의 원소 구성성분의 적합한 공급원 (출발 물질)이며, 그것으로부터 매우 친밀한, 바람직하게는 미분된 건조 혼합물이 수득되며, 이어서 이것을 열 처리한다. 상기 공급원은 이미 산화물 또는 적어도 산소의 존재 하에 가열에 의해 산화물로 전환될 수 있는 화합물일 수 있다. 따라서, 산화물 이외에, 유용한 출발 화합물은 할라이드, 니트레이트, 포르메이트, 옥살레이트, 아세테이트, 카르보네이트 또는 히드록시드이다.

[0153] 또한, Mo, V, W 및 Nb의 적합한 출발 화합물은 그들의 옥소 화합물 (몰리브데이트, 바나데이트, 텅스테이트 및 니오베이트) 및 그것으로부터 유도된 산이다. 마찬가지로, 산소-함유 공급원이 바람직하다.

[0154] 상기한 바와 같이 유리한 암모늄 이온의 친밀한 건조 혼합물 중 함량은 적당량의 암모늄 이온을 친밀한 건조 혼합물 내에 혼입시킴으로써 간단한 방식으로 구현할 수 있다. 적절하게는, 암모늄 이온은 예를 들어 상응하는 암모늄 옥소메탈레이트를 원소 Mo, V, W 또는 Nb의 공급원으로서 사용함으로써 친밀한 건조 혼합물 내에 도입시킬 수 있다. 그의 예는 암모늄 메타니오베이트, 암모늄 메타바나데이트, 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라히드레이트 및 암모늄 파라텅스테이트 헵타히드레이트이다. 또한, 암모늄 공급원, 예컨대  $NH_4NO_3$ , 또는  $NH_4Cl$  또는 암모늄 아세테이트, 또는 암모늄 카르보네이트, 또는 암모늄 히드로겐카르보네이트, 또는  $NH_4OH$ , 또는  $NH_4CHO_2$ , 또는 암모늄 옥살레이트를 다원소 산화물 조성물 구성성분의 공급원으로서 요구되는 출발 화합물과 관계 없이 열 처리할 친밀한 건조 혼합물 내에 혼입시키는 것이 가능함이 인식될 것이다.

[0155] 출발 화합물의 친밀한 혼합은 원칙적으로 건식 또는 습식 형태로 행해질 수 있다.

[0156] 친밀한 혼합을 습식 형태로 행하는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 출발 화합물을 수성 용액 및/또는 현탁액의 형태로 서로 혼합한다. 사용한 출발 물질이 독점적 공급원이며 출발 화합물이 용해된 형태로 존재할 때 기재된 혼합 공정으로 특히 친밀한 건조 혼합물이 수득된다. 사용된 용매는 바람직하게는 물이다. 연속하여, 수성 조성물 (용액 또는 현탁액)을 건조시키고, 그렇게 수득한 친밀한 건조 혼합물은 경우에 따라 즉시 열 처리한다. 건조 공정은 분무-건조 (출구 온도는 일반적으로 100 내지 150°C임)에 의해서 그리고 수성 용액 또는 현탁액의 완성 직후에 행하는 것이 바람직하다. 수득된 분말은 종종 즉시 추가로 사용하기에는 너무 미분된 것으로 밝혀지는데, 이것이 이어서 적절하게는 예를 들어 물을 첨가하여 혼련시키는 이유이다. 많은 경우, 저급 유기 카르복실산 (예를 들어 아세트산)의 첨가가 혼련에 유리한 것으로 밝혀졌다 (전형적인 첨가량은 사용된 분말 조성물을 기준으로 5 내지 10 중량%임).

[0157] 이어서, 수득된 혼련 물질을 도포의 관점에서 적절하게는 압출물로 성형하며, 이들을 이미 기재한 바와 같이 열 처리한 후, 본 발명에 따른 방법에 그대로 또는 원하는 입자 크기로 농축시켜서 사용할 수 있는 미분된 분말로 분쇄시킨다.

[0158] 본 발명에 따라 수득가능한 코팅된 촉매에 적합한 지지 물질은 예를 들어 다공성 또는 (바람직하게는) 비다공성 알루미늄 산화물, 이산화규소, 이산화토륨, 이산화지르코늄, 탄화규소 또는 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트 또는 알루미늄 실리케이트 (예를 들어 세람 텍(Ceram Tec)으로부터의 C 220 스테아타이트)이다. 지지체의 물질은 바람직하게는 화학적으로 비활성이며, 즉, 그들은 본질적으로는 본 발명에 따라 제조된 코팅된 촉매에 의해 촉진된 기상 부분적 산화 도중에 끼어들지 않는다.

[0159] 지지체는 일정한 또는 울퉁불퉁한 모양일 수 있으며, 두드러진 표면 조도를 갖는 일정한 모양의 지지체, 예를 들어 구체, 실린더 또는 중공 실린더 (그릿(grit) 층이 있음)가 바람직하다. 그들의 가장 긴 치수는 일반적으로 1 내지 10 mm이다.

[0160] 지지 물질은 다공성 또는 비다공성일 수 있다. 지지 물질은 바람직하게는 비도공성 (지지체 부피 기준의 공극의 총 부피는 유리하게는 1 부피% 이하임)이다.

[0161] 지지체의 증가된 표면 조도는 일반적으로 미분된 활성 조성물의 도포된 코팅의 증가된 부착 강도를 야기한다.

[0162] 지지체의 표면 조도  $R_z$ 는 바람직하게는 30 내지 100  $\mu m$ , 바람직하게는 50 내지 70  $\mu m$  (홈멜베르크(Hommelwerke)로부터의 "DIN-ISO 표면적 변수에 대한 홈멜(Hommel) 테스트로 DIN 4768 시트 1에 대해 측정)의 범위이다. 스테아타이트 C 220으로 구성된 세람 텍으로부터의 표면이 거친 지지체가 특히 바람직하다.

[0163] 본 발명에 따르면 직경이 1 내지 8 mm, 바람직하게는 4 내지 5 mm인 스테아타이트 (예를 들어 세람 텍으로부터의 C 220 스테아타이트)로 구성된 본질적으로 비다공성의 표면이 거친 구형 지지체를 사용하는 것이 특히 적합하다. 또한, 길이가 2 내지 10 mm이고, 외부 직경이 4 내지 10 mm인 실린더를 지지체로서 사용하는 것이 적합

하다. 지지체로서의 고리의 경우, 벽 두께는 부가적으로 전형적으로는 1 내지 4 mm이다. 바람직하게 사용될 환상 지지체는 길이가 2 내지 6 mm, 외부 직경이 4 내지 8 mm, 그리고 벽 두께가 1 내지 2 mm이다. 특히, 적합한 지지체는 또한 7 mm × 3 mm × 4 mm (외부 직경 × 길이 × 내부 직경) 구조의 고리이다.

[0164] 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물 및 본 발명에 따르면 지지체의 표면에 도포될 1종 이상의 미분된 물질 S의 미분된 혼합물은 매우 균질한 혼합물이어야 한다. 미분된 출발 물질로부터 그러한 균질 혼합물을 제조하기 위해서, 예를 들어, (독일) 아헨 소재의 AMK로부터의 R 645 믹서를 사용하는 것이 가능하다. 이것은 절단 로브(lobe)가 있는 경사 믹서 (집약적 믹서)이다. 혼합 팔은 예를 들어 분당 39회의 회전으로 회전하고, 절단 로브는 분당 3000회 회전으로 회전한다. 또한, 다른 믹서를 사용하는 것이 가능성이 인식될 것이다. 예를 들어, 또한 D-74736 하르트하임 소재의 마쉬네파브릭 구르타프 아이리히 세엠베하 운트 코 카게 (Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG)로부터의 아이리히 집약형 믹서 (모델 R 02)를 사용하는 것이 가능하다.

[0165] 본 발명에 따른 방법에서 지지체에 도포되는 활성 조성물의 (코팅) 두께  $D_A$ 는 일반적으로 적절하게는 10 내지 1000  $\mu\text{m}$ 이다. 특히 환상 지지체의 경우, 10 내지 500  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 100 내지 500  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, 200 내지 300  $\mu\text{m}$  또는 150 내지 250  $\mu\text{m}$ 가 가장 바람직하다.

[0166] Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 입도 (분말도)는 물론, 미분된 물질 S의 입도와 동일한 방식으로, 도포의 관점에서 적절하게는 원하는 코팅 두께  $D_A$ 로 조절된다. 따라서, 미분된 물질 S의 가장 긴 치수  $d_L$ 에 관한 모든 설명은 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 가장 긴 치수  $d_L$ 에 상응하여 적용된다.

[0167] 100 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 코팅 두께  $D_A$ 의 바람직한 범위에 있어서, 적합한 다원소 산화물은 특히 모든 입자의 총 부피의 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상이 1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 메쉬 크기의 체를 통과하고, 50  $\mu\text{m}$  초과 및 0.2  $\mu\text{m}$  미만의 가장 긴 치수  $d_L$ 을 갖는 입자의 분획이 모든 입자의 총 부피의 1% 미만인, Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물이다. 일반적으로, 미분된 물질 S 및 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물 둘 다의 가장 긴 치수  $d_L$ 의 분포는, 제조 결과, 가우스(Gaussian) 분포에 상응한다. 본 발명에 따르면, 100 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 코팅 두께  $D_A$ 에 있어서, Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물도 도 3에 나타난 입자 직경 분포를 갖는 것이 가장 바람직하다. 가로 좌표는 대수 스케일의 직경 [ $\mu\text{m}$ ]을 보여준다. 세로 좌표는 특정 직경 또는 그 이하의 직경을 갖는 부피 분획을 보여준다.

[0168] 미분된 활성 조성물의 지지체의 표면에 대한 부착 (도포)은 본 발명에 따른 방법으로 종래 기술에서 이를 위해 기재된 방법에 따라 행해질 수 있다 (예를 들어, US-A 2006/0205978 및 EP-A 714700 및 이들 두 문헌에 인용된 종래 기술 참고).

[0169] 본 발명에 따르면 적절하게는, 지지체의 표면에 대한 활성 조성물의 도포는 액체 결합제를 이용하여 행할 것이다. 유용한 그러한 액체 결합제에는 예를 들어 물, 유기 용매 또는 유기 물질 (예를 들어 유기 용매)의 물 또는 유기 용매 중 용액이 포함된다.

[0170] 유기 결합제의 예에는 모노- 또는 폴리히드릭 유기 알콜, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 또는 글리세롤, 모노- 또는 폴리염기성 유기 카르복실산, 예컨대 프로피온산, 옥살산, 말론산, 글루타르산 또는 말레산, 아미노 알콜, 예컨대 에탄올아민 또는 디에탄올아민, 및 모노- 또는 폴리관능성 유기 아미드, 예컨대 포름아미드가 포함된다. 물에, 유기 액체에 또는 물 및 유기 액체의 혼합물에 가용성인 적합한 유기 결합제 촉진제는, 예를 들어, 당당류 및 올리고당류, 예컨대 글루코스, 프룩토스, 수크로스 및/또는 락토스이다.

[0171] 특히 유리하게는, 사용되는 액체 결합제는 20 내지 90 중량%의 물 및 10 내지 80 중량%의 유기 화합물로 이루어진 용액이다. 앞서 언급한 액체 결합제 중 유기물 비율은 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다.

[0172] 일반적으로 표준 압력 (1 atm)에서 비등점 또는 승화 온도가 100°C 이상, 바람직하게는 150°C 이상인 유기 결합제 또는 결합제 분획이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 그러한 유기 결합제 또는 결합제 분획의 표준 압력에서의 비등점 또는 승화점은 일체히 원소 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물의 제조 도중 이용되는 가장 높은 (하소) 온도 미만이다. 전형적으로는, 상기 가장 높은 하소 온도는 600°C 이하, 종종 500°C 이하 또는 400°C 이하, 많은 경우에 심지어 300°C 이하이다. 특히 바람직한 액체 결합제는 20 내지 90 중량%의 물 및 10 내지 80 중량%의 글리세롤로 이루어진 용액이다. 이러한 수용액 중 글리세롤 함량은 바람직하게는 10 내지 50

중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다. 본 발명에 따르면 바람직한 결합체가 유리한 한 가지 이유는 그들이 미분된 활성 조성물 및 지지체를 둘 다 완전히 만족스럽게 습윤화시킬 수 있다는 점이다.

- [0173] 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물 및 1종 이상의 미분된 물질 S로 구성된 미분된 혼합물의 도포 (부착)는 특히 간단한 방식으로 미분된 혼합물을 액체 결합체에 분산시키고, 생성된 현탁액을 이동하는, 그리고 경우에 따라, 고온의 지지체 상에 분무함으로써 행할 수 있다 (예를 들어, DE-A 1642921, DE-A 2106796 및 DE-A 2626887 참고).
- [0174] 분무 도포가 끝난 후, DE-A 2909670의 교시에 따라, 생성된 코팅된 촉매의 스푼 함량은 고온의 공기 위를 통과 시킴으로써 감소시킬 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 코팅된 촉매에 잔류한 잔류 수분과 관련하여, 도포의 관점에서 적절하게는, DE-A 102005010645의 교시를 따르게 될 것이다.
- [0175] 그러나, 본 발명에 따르면 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 미분된 활성 조성물의 지지체 표면에 대한 부착은 (DE-A 2526238, US-A 3956377, DE-A 235151, DE-A 2909671 및 EP-A 714700 참고) 지지체를 먼저 액체 결합체로 보습시킨 후, 보습된 지지 물질을 미분된 활성 조성물 내에서 롤링시킴으로써 미분된 활성 조성물을 결합체-보습화된 지지 물질에 부착 (그의 표면에 도포)시키는 방식으로 행할 것이다.
- [0176] 원하는 코팅 두께를 달성하기 위해서, 상기한 방법을 유리하게는 주기적으로 반복한다. 다시 말해서, 이 때 염기-코팅된 지지체는 다음 시기에는 먼저 보습화된 후, 미분된 건조 활성 조성물과의 접촉에 의해 코팅되는 지지체를 형성한다.
- [0177] 따라서, 본 발명에 따른 방법을 산업적 규모로 수행하는데 있어서, 유리하게는 바람직하게는 EP-A 714700에서 권고된 결합체를 사용하는 것을 제외하고는, DE-A 2909671에 개시된 공정 원리를 이용하는 것을 권할만하다.
- [0178] 다시 말해서, 코팅되는 지지체는 바람직하게는 경사 (경사각은 일반적으로 30 내지 90° 임) 회전 용기 (예를 들어 회전 팬 또는 코팅 드럼) 내에 충전된다. 회전 용기는 특히 구형 또는 실린더형, 특히 중공 실린더형 지지체를 특정 거리에서 연속하여 배열된 2개의 계량 장치 아래로 이끈다. 2개의 계량 장치 중 첫 번째 것은 적절하게는 회전 팬에서 롤링하는 지지체가 사용될 액체 결합체와 함께 분무되고 통제된 방식으로 보습화되는 노즐에 해당한다. 제2 계량 장치는 분무된 액체 결합체의 분무 콘(atomization cone) 외부에 있으며, 미분된 활성 조성물을 (예를 들어 진탕된 채널을 통해) 공급하는 역할을 한다. 통제된 방식으로 보습화된 지지 구체는 공급된 활성 조성물 분말을 흡수하며, 이것은 응집성 코팅을 형성하기 위해 실린더형 또는 구형 지지체의 외부 표면상의 롤링 운동에 의해 압축된다 (그러한 압축 운동은 중공 실린더형 지지체의 내부 원에서는 일어나지 않으며, 이것이 상기한 것이 본질적으로는 코팅되지 않게 되는 이유임).
- [0179] 필요한 경우, 그와 같이 염기-코팅된 지지체는, 다음 회전 도중에, 다시 분무 노즐을 통과하며, 추가의 운동 등의 도중에 미분된 산화성 활성 조성물의 추가의 층을 흡수할 수 있기 위해서 그런 것 처럼 통제된 방식으로 보습화된다 (중간 건조는 일반적으로 필요 없음). 본 발명에 따라 사용되는 액체 결합체는, DE-A 102005010645의 교시에 따르면, 예를 들어 고온의 기체, 예컨대 N<sub>2</sub> 또는 공기의 작용에 의해 예를 들어 최종 열 공급에 의해 부분적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 상기 실시양태의 특정 장점은 하나의 작업 단계에서 코팅 형태로 둘 이상의 상이한 활성 조성물로 이루어진 코팅물을 갖는 코팅된 촉매를 제조할 수 있다는 데 있다. 현저하게는, 본 발명에 따른 방법은 연속 층 서로 간의 그리고 지지체의 표면 상의 염기층 둘 다의 완전히 만족스러운 부착을 야기한다. 또한, 이는 환상 지지체의 경우에 그러하다.
- [0180] 본 발명에 따른 방법의 상기 실시양태에 있어서, 코팅될 지지체의 표면의 보습화는 통제된 방식으로 행해진다는 것이 중요하다. 간략하게, 이는 지지 표면이 적절하게는 흡착된 액체 결합체를 갖지만, 어떠한 액체 상도 있는 그대로 지지 표면 상에 육안으로 식별되지는 않는 방식으로 보습화됨을 의미한다. 지지체 표면이 너무 습할 때, 미분된 활성 조성물이 응집하여 표면에 부착되는 대신에 별개의 응집물을 형성한다. 이에 대한 보다 상세한 정보는 DE-A 2909671에서 찾을 수 있다.
- [0181] 상기 방법의 한 가지 장점은 사용되는 액체 결합체의 제거가 통제된 방식으로, 예를 들어, 증발 및/또는 승화에 의해 행해질 수 있다는 사실에 있다. 가장 간단한 경우에, 이는 적당한 온도의 고온 (예를 들어 50 내지 200°C, 종종 100 내지 150°C)의 기체의 작용에 의해 행해질 수 있다. 그러나, 고온의 기체의 작용은, DE-A 102005010645의 교시에 따르면, 또한 오로지 부분적 건조를 초래할 수 있다. 이 때 최종 건조는 예를 들어 적절한 부분적 산화 자체를 위한 반응기 내에서 행해질 수 있다 (물론, 후속 건조 내지 완전 건조는 또한 임의의 유형의 건조 오븐 (예를 들어 벨트 건조기) 내에서 행해질 수도 있음). 원칙적으로, 건조 도중 작용 온도는 본 발명에 따르면 유리하게는 원소 Mo 및 V를 포함하는 미분된 다원소 산화물 조성물을 제조하는데 이용되는 하소

온도를 초과해서는 안된다.

- [0182] 현재로서는, 본 발명에 따른 방법에 적합한 미분된 다원소 산화물 조성물이 또한 산소 이외의 원소로서 두 가지 원소 Te 및 Sb뿐만 아니라 원소 Mo 및 V 중 하나 이상 및 Nb, Pb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au 및 In (조합)을 포함하는 군으로부터의 원소 중 하나 이상을 포함하는 것들을 강조해야 한다.
- [0183] 그들의 제조는 예를 들어 WO 2004/108267의 25, 26면에 기재된 바와 같이 행할 수 있다.
- [0184] 최근의 원소 군으로부터는, 상기 조합은 바람직하게는 원소 Nb, Ta, W 및/또는 Ti, 보다 바람직하게는 원소 Nb를 포함한다.
- [0185] 앞서 언급한 미분된 다원소 산화물 조성물은 바람직하게는 앞서 언급된 원소 조합을 화학식 III으로 포함한다.

### 화학식 III

- [0186]  $Mo_1V_bM^1_cM^2_d$
- [0187] 상기 식에서,
- [0188]  $M^1 = Te$  및/또는  $Sb$ ,
- [0189]  $M^2 = Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au$  및  $In$ 으로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 원소,
- [0190]  $b = 0.01$  내지  $1$ ,
- [0191]  $c = 0$  초과 내지  $1$ , 및
- [0192]  $d = 0$  초과 내지  $1$ .
- [0193] 바람직하게는,  $M^1 = Te$  및  $M^2 = Nb, Ta, W$  및/또는  $Ti$ . 바람직하게는,  $M^2 = Nb$ .
- [0194] 화학양론적 계수  $b$ 는 유리하게는  $0.1$  내지  $0.6$ 이다. 상응하는 방식으로, 화학양론적 계수  $c$ 에 대한 바람직한 범위는  $0.01$  내지  $1$  또는  $0.05$  내지  $0.4$ 이고,  $d$ 에 대한 바람직한 값은  $0.01$  내지  $1$  또는  $0.1$  내지  $0.6$ 이다.
- [0195] 화학양론적 계수  $b, c$  및  $d$ 가 동시에 앞서 언급된 바람직한 범위 내일 때가 특히 바람직하다.
- [0196] 앞서 언급한 것은 특히 활성 조성물이 산소 이외의 그의 원소와 관련하여 앞서 언급한 원소 조합으로 이루어질 때 특히 그러하다.
- [0197] 그러한 경우, 이들은 특히 하기의 일반적인 화학식 IV의 다원소 산화물 활성 조성물이다.

### 화학식 IV

- [0198]  $Mo_1V_bM^1_cM^2_dO_n$
- [0199] 상기 식에서, 변수는 각각 화학식 III에서 정의된 바와 같고,  $n =$  산소 이외의 IV의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정된 숫자.
- [0200] 또한, 첫째로 앞서 언급된 원소 조합 중 하나를 포함하거나, 또는 산소 이외의 원소와 관련하여, 그들로 이루어지며, 동시에 피크 위치가  $22.2 \pm 0.5^\circ$  (h) 및  $27.3 \pm 0.5^\circ$  (i)의 반사각 ( $2\theta$ )에 있는 반사 h 및 i를 갖는 X-선 회절도를 갖는 다원소 산화물 조성물이 본 발명에 따른 방법에 적합하다 (본 문헌에서 X-선 회절도와 관련된 모든 데이터는 X-선 공급원으로서 Cu-K $\alpha$  방사를 사용하여 생성된 X-선 회절도에 기초함 (세타(Theta)-세타 D-5000 지멘스(Siemens) 회절계, 튜브 전압: 40 kV, 튜브 전류: 40 mA, 조리개 V20 (가변성), 분광기 V20 (가변성), 2차 단색 조리개 (0.1 mm), 검출기 조리개 (0.6 mm), 측정 간격 ( $2\theta$ ):  $0.02^\circ$ , 단계 당 측정 시간: 2.4초, 검출기: 신틸레이션 계수 튜브)).
- [0201] 이러한 반사의 반-높이 폭은 매우 작거나 또는 그 밖에 매우 두드러질 수 있다.
- [0202] 본 발명에 따른 방법에 특히 적합한 앞서 언급된 다원소 산화물 조성물은 반사 h 및 i 이외에, 그의 X-선 회절

도가 피크 위치가  $28.2 \pm 0.5^\circ$  (k)에 있는 반사 k를 갖는 다원소 산화물 조성물이다.

- [0203] 후자 중에서, 발명상 용도에 있어서는, 반사 h가 X-선 회절도 내에서 가장 큰 강도를 갖고, 최대  $0.5^\circ$ 의 반-높이 폭을 갖는 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 방법은 가장 바람직하게는 반사 i 및 반사 k의 반-높이 폭이 각 경우에 동시에  $1^\circ$  이하이며, 반사 k의 강도  $P_k$  및 반사 i의 강도  $P_i$ 가  $0.2 \leq R \leq 0.85$ , 보다 양호하게는  $0.3 \leq R \leq 0.85$ , 바람직하게는  $0.4 \leq R \leq 0.85$ , 보다 바람직하게는  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , 보다 더 바람직하게는  $0.67 \leq R \leq 0.75$ , 가장 바람직하게는  $R = 0.70$  내지  $0.75$  또는  $R = 0.72$ 인 관계식을 만족시키는 것들이 적합하며, 여기서 R은 다음의 식에 의해 정의되는 강도 비이다.
- [0204]  $R = P_i / (P_i + P_k)$
- [0205] 앞서 언급한 X-선 회절도는 바람직하게는 그의 최대치가  $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$ 에 있는 반사를 갖지 않는다.
- [0206] 본 문헌에서, X-선 회절도에서 반사의 강도의 정의는 DE-A 19835247, DE-A 10122027, 및 DE-A 10051419 및 DE-A 10046672에 나와 있는 정의에 기초한다. 반-높이 폭의 정의에도 동일하게 적용된다.
- [0207] 반사 h, i 및 k 이외에, 유리하게는 본 발명에 따라 사용되는 앞서 다원소 산화물 활성 조성물의 앞서 언급한 X-선 회절도는 추가로 피크 위치가 다음의 반사각 ( $2\theta$ )에 있는 추가의 반사를 포함한다.
- [0208]  $9.0 \pm 0.4^\circ$  (l)
- [0209]  $6.7 \pm 0.4^\circ$  (o) 및
- [0210]  $7.9 \pm 0.4^\circ$  (p).
- [0211] 또한, X-선 회절도가 부가적으로 피크 위치가 반사각 ( $2\theta$ ) =  $45.2 \pm 0.4^\circ$  (q)에 있는 반사를 포함할 때가 바람직하다.
- [0212] 또한, 종종 X-선 회절도는 반사  $29.2 \pm 0.4^\circ$  (m) 및  $35.4 \pm 0.4^\circ$  (n)를 포함한다.
- [0213] 또한, 화학식 III 및 IV에서 정의된 원소 조합이 순수한 i 상으로서 존재할 때가 바람직하다. 다원소 산화물 조성물이 또한 k 상을 포함할 때, 그의 X-선 회절도는 앞서 언급한 것들뿐만 아니라, 추가로 피크 위치가 다음의 반사각 ( $2\theta$ ) =  $36.2 \pm 0.4^\circ$  (m) 및  $50 \pm 0.4^\circ$ 에 있는 반사를 포함한다 ("i 및 k 상"이라는 용어는 본 문헌에서 DE-A 10122027 및 DE-A 10119933에 나와 있는 바와 같이 사용됨).
- [0214] 반사 h에 강도 100을 할당한 경우, 동일한 강도 규모에서는 반사 i, l, m, n, o, p, q가 다음의 강도를 가질 때가 바람직하다.
- [0215] i: 5 내지 95, 종종 5 내지 80, 일부 경우 10 내지 60;
- [0216] l: 1 내지 30;
- [0217] m: 1 내지 40;
- [0218] n: 1 내지 40;
- [0219] o: 1 내지 30;
- [0220] p: 1 내지 30 및
- [0221] q: 5 내지 60.
- [0222] X-선 회절도가 앞서 언급한 것들로부터 추가의 반사를 포함할 때, 그의 반-높이 폭은 일반적으로  $1^\circ$  이하이다.
- [0223] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 IV의 다원소 산화물 조성물 또는 화학식 III의 원소 조합을 포함하는 다원소 산화물 조성물의 비표면적은 많은 경우, 특히 그들의 X-선 회절도가 기재된 바와 같이 설정되었을 때, 1 내지  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET 표면적, 질소)이다.
- [0224] 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따라 수득가능한 코팅된 촉매는 특히 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화를 수행하는데 적합하다. 그들은 그들로 충전된 고정된 촉매 층이 앞서 언급한 부분적 산화의 수행에서 증가된 수명을 갖는다는 점에서 특히 주목할 만하다.
- [0225] 이는 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 기상 산화가 예를 들어 DE-A 10307983, DE-A

19948523 및 DE-A 19910508에 의해 기재된 바와 같이 높은 아크롤레인 로딩량으로 수행될 때 특히 그러하다.

- [0226] 일반적으로, 아크롤레인의 부분적 기상 산화는 예를 들어 EP-A 700714, EP-A 700 893, DE-A 19910508, DE-A 19948523, DE-A 19910506, DE-A 19948241, DE-C 2830765, DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 및 DE-A 2903218에 기재된 바와 같이 하나 이상의 온도 구역을 갖는 튜브 다발 반응기에서 수행된다.
- [0227] 고체 촉매 충전물을 튜브 다발 반응기의 금속 튜브 (촉매 튜브)에 넣고, 가열 매질을 금속 튜브 주위에 운행시킨다 (하나를 초과하는 온도 구역이 있는 경우, 상응하는 갯수의 공간상 분리된 가열 매질이 금속 튜브 주위에 운행됨). 가열 매질은 일반적으로 염 용융물이다. 반응 혼합물을 촉매 튜브를 통해 운행시킨다.
- [0228] 고정층 촉매 충전물은 오로지 본 발명에 따라 수득가능한 촉매뿐만 아니라 비활성 성형체로 희석된 그러한 촉매로 이루어질 수 있다. 사용되는 비활성 성형체는 예를 들어 본 발명의 코팅된 촉매를 제조하는데 사용되는 성형된 지지체 (지지체)일 수 있다. 고정층 촉매 충전물의 상류 및/또는 그 이상에 순수한 비활성 성형체 층 (그러한 순수한 비활성 성형체 층은 통상 반응 기체 또는 반응 기체 성분을 이용한 고정된 촉매 층의 로딩량의 계산에 포함되지 않음)을 놓을 수 있다.
- [0229] 촉매 튜브는 전형적으로는 페라이트 강으로부터 제조되며, 전형적으로는 벽 두께가 1 내지 3 mm이다. 그들의 내경은 일반적으로 20 내지 30 mm, 종종 21 내지 26 mm이다. 그들의 길이는 대략 2 내지 4 m이다.
- [0230] 도포의 관점에서 적절하게는, 튜브 다발 용기에 설치되는 촉매 튜브의 갯수는 5000개 이상, 바람직하게는 10,000개 이상이다. 종종, 반응기 용기 내에 설치되는 촉매 튜브의 갯수는 15,000 내지 40,000개이다. 50,000개를 초과하는 갯수의 촉매 튜브를 갖는 튜브 다발 반응기는 통상적으로 제외한다. 용기 내에서, 촉매 튜브는 통상적으로 균질 분포 (바람직하게는 촉매 튜브 당 6개의 등거리 인접 튜브)로 배열되며, 상기 분포는 적절하게는 서로 인접한 촉매 튜브 (소위 촉매 튜브 피치(pitch))의 중심 내측의 간격이 35 내지 45 mm가 되도록 선택된다 (예를 들어 EP-B 468290 참고).
- [0231] 특히 바람직한 열 교환 매질은 염, 예컨대 질산칼륨, 아질산칼륨, 아질산나트륨 및/또는 질산나트륨의 용융물 또는 저용융성 금속, 예컨대 나트륨, 수은 및 여러 금속의 합금이다.
- [0232] 본 발명에 따라 수득가능한 촉매로 튜브 다발 반응기 내의 촉매 튜브를 충전하는 것은 튜브 다발 반응기가 135 l (STP)/1·h 이상, 또는 150 l (STP)/1·h 이상, 또는 160 l (STP)/1·h 이상, 또는 170 l (STP)/1·h 이상, 또는 180 l (STP)/1·h 이상, 또는 200 l (STP)/1·h 이상, 또는 220 l (STP)/1·h 이상, 또는 240 l (STP)/1·h 이상인 촉매 충전의 아크롤레인 로딩량에서 작동될 때 특히 유리하다. 그러한 촉매 충전은 또한 보다 낮은 (예를 들어 130 l (STP)/1·h 이하, 또는 100 l (STP)/1·h 이하, 또는 80 l (STP)/1·h 이하) 아크롤레인 로딩량에서도 역시 유리하다는 것이 인식될 것이다.
- [0233] 그러나, 일반적으로, 촉매 충전의 아크롤레인 로딩량은 350 l (STP)/1·h 이하, 또는 300 l (STP)/1·h 이하, 또는 250 l (STP)/1·h 이하일 것이다.
- [0234] 고정된 촉매 층의 부피-특이적 활성은 일반적으로 반응 기체의 유동 방향으로 증가하도록 형성될 것이다.
- [0235] 이는 간단한 방식으로, 예를 들어, 고정된 촉매 층을 비활성 성형체로 희석시키는 정도를, 그것이 반응 기체의 유동 방향으로 감소되도록 설정함으로써 구현될 수 있다.
- [0236] 다르게는, 본 발명에 따라 수득가능한 코팅된 촉매로 비균질적으로 촉매된 부분적 산화는 DE-A 10350822에 의해 상술된 바와 같이 모든 측면에서 수행될 수 있다. 반응 기체 투입 혼합물 중 아크롤레인 함량은 예를 들어 3 또는 6 내지 15 부피%, 종종 4 또는 6 내지 10 부피%, 또는 5 내지 8 부피% (각 경우에 총 부피 기준)의 값일 수 있다.
- [0237] 반응 기체 투입 혼합물 중 O<sub>2</sub>:아크롤레인의 몰비는 통상적으로 1 이상일 것이다. 전형적으로는, 상기 비율은 3 이하의 값일 것이다. 많은 경우에, 아크릴산이 되는 비균질적으로 촉매된 아크롤레인 부분적 산화는 1:(1 내지 3):(0 내지 20):(3 내지 30), 바람직하게는 1:(1 내지 3):(0.5 내지 10):(7 내지 10)의 반응 기체 투입 혼합물에 존재하는 아크롤레인:산소:수증기:비활성 기체 부피 비 (1 (STP))로 수행될 것이다.
- [0238] 유용한 비활성 희석 기체에는 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, 회가스, 프로판, 에탄, 메탄, 부탄 및/또는 펜탄 (즉, 단독 희석 기체로서 각각 또는 또 다른 비활성 희석 기체와 또는 복수의 이러한 다른 비활성 희석 기체와의 혼합물)이 포함된다. 그러한 비균질적으로 촉매된 아크롤레인 부분적 산화의 반응 온도는 전형적으로는 200 내지 380°C, 일반적으로 220 내지 350°C, 종종 245 내지 285°C 또는 245 내지 265°C의 범위이다. 작업 압력은 통상적으로 1 내

지 3 bar이다.

- [0239] 고정된 촉매 층을 통한 반응 기체 혼합물의 단일 통과 기준의 아크롤레인 전환율은 전형적으로는 96 몰% 이상, 종종 98 몰% 이상, 많은 경우에 99 몰% 이상이다.
- [0240] 요약하건대, 본 출원은 특히 지지체 및 지지체의 표면에 도포된 촉매적 활성 조성물, 그리고 또한 경우에 따라 결합제로 이루어진 (코팅된) 촉매를 포함하며, 촉매적 활성 조성물은
- [0241] - 원소 Mo 및 V를 포함하는 1종 이상의 미분된 다원소 산화물, 및
- [0242] - 몰리브덴의 산화물, 및 승온 및 분자 산소의 작용 하에 몰리브덴의 산화물을 형성하는 몰리브덴 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미분된 물질 S
- [0243] 의 미분된 혼합물이다.
- [0244] 본 발명의 유형의 코팅된 촉매는 증가된 수명을 통한, 아크롤레인의 아크릴산으로의 비균질적으로 촉매된 부분적 산화에 특히 적합하다. 원칙적으로는, 그들은 역시 수명이 연장된 촉매로서 EP-A 714700, DE-A 10350822 및 WO 2004/108267에 상술된 모든 다른 비균질적으로 촉매된 부분적 산화에서의 촉매로서 적합하다.
- [0245] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 촉매는 US 2006/0161019에 기재된 모든 부분적 산화 및 재생 방법 (특히 거기에 기재된 아크롤레인의 아크릴산으로의 부분적 산화)에 특히 적합하다.

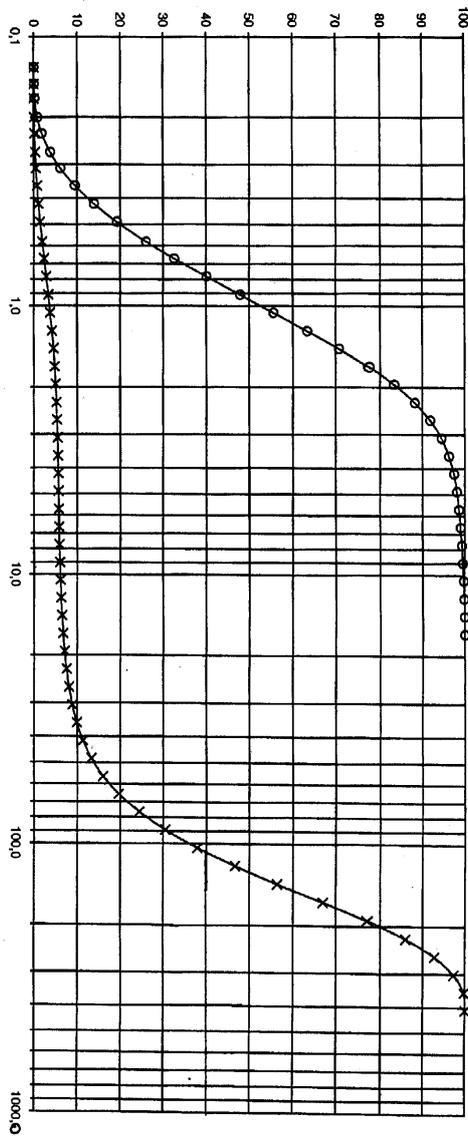
**실시예**

- [0246] 1. 비교예
- [0247] WO 2004/108267의 실시예 1에 기재된 바와 같이, 화학식  $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$ 의 다원소 산화물 조성물을 제조하였다.
- [0248] 생성된 촉매적 활성 다원소 산화물을 이중 교차유동 분류용 밀 (BQ 500) (호소카와-알파인 아우크스부르크 (Hosokawa-Alpine Augsburg))을 이용하여 분쇄하여, 도 3에 나타낸 입자 직경 분포를 갖는 미분된 분말을 얻었다.
- [0249] 분쇄된 분말을 이용하여, EP-A 714700의 실시예 S1에서와 같이, 환상 지지체 (외경 7 mm, 길이 3 mm, 내경 4 mm ( $7 \times 3 \times 4$  mm), 표면 조도  $R_z$ 가  $62 \mu m$ 인 세람 텍으로부터의 스테아타이트 C 220, 명칭 "스테아타이트링  $7 \times 3 \times 4$  다공성 배쉬히텟(beschichtet)")를 코팅하였다. EP-A 714700의 실시예 S1에 기재된 바와 같이, 결합제는 75 중량%의 물 및 25 중량%의 글리세롤의 수용액이었다. 그러나, 생성된 코팅된 촉매의 활성 조성물 함량은 앞서 언급된 실시예 S1과는 대조적으로 20 중량% (지지체 및 활성 조성물의 총 중량 기준)에서 선택되었다. 분말 및 결합제 양의 비율을 비례하도록 조절하였다. 그러나, 추가의 건조는 실시예 S1에 기재된 바와 같이  $250^\circ C$ 에서의 트레이 오븐에서 행하지 않고, 오히려  $300^\circ C$  (2시간)에서 메머트(Memmert) 강제-순환 건조 캐비닛에서 행하였다. 이와 같이 코팅된 비교 촉매 CC1을 수득하였다.
- [0250] 2. 실시예
- [0251] 절차는 비교예에서와 같았다. 그러나, 분쇄된  $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$  분말 (400 g)을, 분쇄된  $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$  분말의 중량을 기준으로, 15 중량%의 미분된  $MoO_3$  (60 g) (에이치.씨. 스타으로부터의  $MoO_3$  ("몰리브데늄 트리옥사이드"), Mo 함량 = 66.6 중량%,  $O_M = 1 m^2/g$ , 입자 직경 분포는 도 2와 상응함)와 부가혼합하였다.
- [0252] 마지막으로, 상기 혼합물을 CH-3661 우에텐도르프 소재의 로터 립스 아게(Rotor Lips AG)로부터의 GT 550에서 1분 동안 레벨 8에서 균질하게 혼합하였다. 생성된 미분된 혼합물을 비교예와 유사하게 사용하여 코팅된 환상 촉매를 제조하였다. 그러나, 코팅 함량은 22.33 중량% (지지체 및 코팅의 총 중량 기준)에서 선택되었다. 분말 및 결합제 양의 비율을 상응하게 조절하였다. 코팅된 실시예 촉매WC1을 수득하였다.
- [0253] 3. 코팅된 촉매 CC1 및 WC1의 시험
- [0254] 코팅된 촉매를 염 배스 (53 중량%의 질산칼륨, 40 중량%의 아질산나트륨 및 7 중량%의 질산나트륨의 혼합물)가 주위를 흐르는 모델 촉매 튜브에서 각각 다음과 같이 시험하였다.
- [0255] 모델 촉매 튜브:
- [0256] V2A 강, 벽 두께 2 mm, 내경 26 mm, 외경 4 mm의 (열전쌍의 설치를 위한) 중심 열우물, 튜브 길이 320 cm.

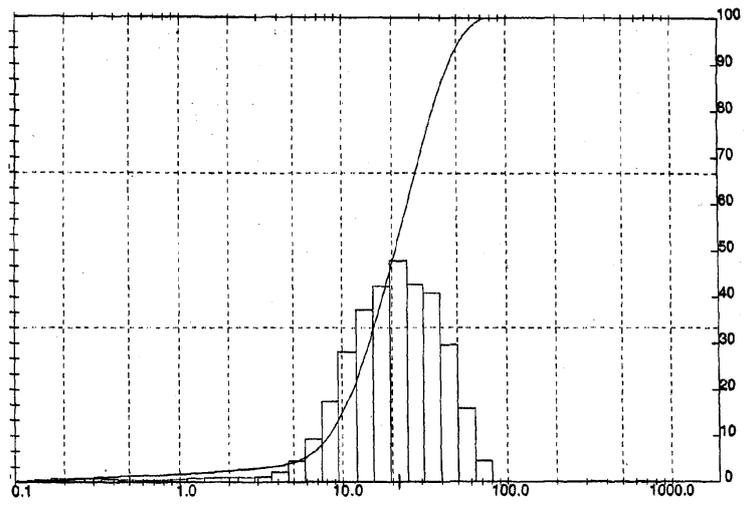
- [0257] 길이 20 cm의 비활성 고리 (스테아타이트 C 220, 7 × 3 × 4 mm)의 예비층 다음에, 유동 방향으로 최초 100 cm를 70 중량%의 특정 코팅된 촉매 및 30 중량%의 스테아타이트 C 220의 환상 비활성 성형체 (외경 7 mm, 길이 3 mm, 내경 4 mm)의 혼합물로 충전하였다. 유동 방향으로 다음 200 cm를 비회석 형태의 특정 코팅된 촉매로 충전하였다.
- [0258] 반응 기체 혼합물의 출발 조성은 다음과 같았다.
- [0259] 아크롤레인 4.4 부피%,
- [0260] O<sub>2</sub> 5.4 부피%,
- [0261] H<sub>2</sub>O 10.8 부피%,
- [0262] CO 0.5 부피%,
- [0263] CO<sub>2</sub> 0.9 부피%,
- [0264] 아크릴산 0.4 부피%,
- [0265] 프로필렌 0.3 부피% 및
- [0266] 100 부피%까지의 나머지는 N<sub>2</sub>.
- [0267] 고정된 촉매 층의 아크롤레인 로딩량은 각 경우에 90 l (STP)/1·h로 설정하였다 (반응 기체 또는 반응 기체 성분과 함께 반응 단계를 촉진시키는 고정된 촉매 층의 로딩량은 시간당 고정된 촉매 층 1 리터를 통해 수행되는, 표준 리터 (= 1 (STP); 표준 조건 하에, 즉 25℃ 및 1 bar에서 상응하는 양의 반응 기체 또는 반응 기체 성분이 흡수할 부피 (l))로 표시한 반응 기체 또는 반응 기체 성분의 양을 의미하는 것으로 이해됨).
- [0268] 염 배스의 온도는 각 경우에, 고정된 촉매 층을 통한 반응 기체 혼합물의 단일 통과 기준의 아크롤레인의 전환율이 99.6 몰%가 되도록 조절하였다 (이를 위해 요구되는 초기 염 배스 온도는, 사용되는 코팅된 촉매와 상관없이, 261℃였음). 반응 기체 혼합물의 주입 온도를 특정 염 배스 온도로 조절하였다.
- [0269] 코팅된 촉매 WC1을 사용하였을 때, 58일의 실행 시간 동안 상기를 위한 염 배스 온도의 증가는 필요하지 않았다. 전체 실행 시간 동안의 아크릴산 형성의 선택성은 94.8 몰%였다.
- [0270] 코팅된 촉매 CC1을 사용하였을 때, 수반되는 촉매 탈활성화의 균형을 맞추고, 99.6 몰%의 아크롤레인 전환율을 유지하기 위해서, 54일의 실행 시간 동안 1℃의 염 배스 온도의 증가가 필요하였다.
- [0271] 2007년 3월 1일자로 출원된 US 가특허 출원 제60/829419호는 참조 문헌으로 본 출원에 포함된다. 앞서 언급한 교시와 관련하여, 본 발명으로부터 수많은 변화 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명은, 첨부된 청구의 범위의 범주 내에서는, 본원에 구체적으로 기재된 방식과 상이하게 수행될 수 있다고 볼 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

