



헤테로폴리酸系 化合物과 메타크롤레인의 酸化觸媒

李 華 榮

서울대학교 工科大学 化學工學科

Heteropoly Compounds and Oxidation Catalysts for Methacrolein

Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering

Seoul National University, Seoul 152, Korea

요 약

헤테로폴리산 및 그 화합물들의 구조, 물리적 및 화학적 성질, 열적특성, 명명법, 제법, 촉매작용 등에 대해서 소개하고 최근특허상에 나타난 메타크롤레인의 산화에 대한 촉매와 반응조건, 특히 헤테로폴리 화합물이 메타크롤레인의 산화에서 보여주는 촉매적인 특성에 대하여 검토하였다.

Abstract

The structure, preparation methods, physical and chemical properties, thermal characteristics and general catalysis of the heteropoly acids and their compounds are introduced. The catalysts of the oxidation of methacrolein to methacrylic acid presented in the recent patents and papers are analyzed and investigated in a fundamental and practical research aspect with emphasis on the heteropoly compounds.

1. 緒 論

탄그스텐酸 이온, 모리브덴酸 이온 등이 포함 된 수용액에 鑛酸을 加하면 복잡한 縮合反應이 일어나며 이때 生成되는 物質을 이소폴리酸(Iso-

poly Acid)이라고 總稱하며 이와는 달리 二種 以上の 다른 酸基가 酸素原子를 共有해서 生기는 縮合酸을 헤테로폴리酸(Heteropoly Acid)이라고 한다.

헤테로폴리酸에 관한 연구는 1934年 J.F. Keggin¹⁾이 소위 "Keggin 구조"라고 불리우는 12-

탄그스토린酸系 헤테로폴리 陰이온의 縮合構造를 X-線回折에 의해 究明한 이래 本格化 되었으며 無機化學이나 分析化學 分野의 研究對象으로 서 알려져 왔다.

近年에 와서 아크릴로니트릴 合成時 Ammoxidation 用 觸媒로서 획기적 발명이 라고 하는 So-hio 觸媒가 헤테로폴리酸鹽 系統의 락모리브덴酸 비스머스란 사실이 밝혀진 이래 헤테로폴리산 화합물이 觸媒로서 보다 중요한 關係를 갖게 되었다. 특히 프로필렌은 直接空氣酸化에 의해서 아크롤레인이나 아크릴酸을 合成하는 製法이 工業化 되었으나 이소부텐의 酸化에 의한 메타크롤레인이나 메타크롤레인의 酸化에 의한 메타크릴酸의 製法은 工業化에 成功되지 못하여 헤테로폴리酸系統의 化合物이 메타크롤레인의 酸化用 觸媒로서 가장 有望한 것으로 기대를 걸고 상당한 研究가 이 方面에 集中되고 있다. 이와 같은 背景으로 부터 헤테로폴리化合物의 構造, 物理化學的 特性, 製造方法 등을 소개하고 最近 特許上에 나타난 研究動向을 조사하여 헤테로폴리酸系 化合物과 이와 類似한 酸化物 觸媒에 의한 메타크롤레인의 酸化에 關한 研究에 對하여 소

개하고저 한다.

Table 1. Elements Capable of Acting as Central Atoms in Heteropoly Compounds

Group	Element ^a
I	H ^b , Cu ⁺²
II	Be ⁺² , Zn ⁺²
III	B ⁺³ , Al ⁺³ , Ga ⁺³
IV	Si ⁺⁴ , Ge ⁺⁴ , Sn ⁺⁴ (?), Ce ⁺³ , Ce ⁺⁴ , Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Th ⁺⁴ , Hf ⁺⁴
V	N ⁺⁵ (?), P ⁺³ , P ⁺⁵ , As ⁺³ , As ⁺⁵ , V ⁺⁴ (?), V ⁺⁵ , Sb ⁺³ (?), Bi ⁺³
VI	Cr ⁺³ , S ⁺⁴ , Se ⁺⁴ , Te ⁺⁴ , Te ⁺⁶
VII	Mn ⁺² , Mn ⁺⁴ , I ⁺⁷
VIII	Fe ⁺³ , Co ⁺² , Co ⁺³ , Ni ⁺² , Ni ⁺⁴ , Rh ⁺³ , Pt ⁺⁴ (?)

^aA question mark after the element denotes doubtful existence of a heteropoly anion.

^bTwo hydrogen ions were shown to be attached to the oxygen atoms within the tetrahedral cavity of the Keggin structure present in the metatungstate ion, [H₃W₁₂O₄₀]⁻⁶ an isopoly species.

Table 2. Principal Species of Heteropolymolybdates

Number of Atoms X : Mo	Principal Central Atoms	Typical Formulas	Structure by X-ray
1 : 12	Series A : N ⁺⁵ (?), P ⁺⁵ , As ⁺⁵ , Si ⁺⁴ , Ge ⁺⁴ , Sn ⁺⁴ (?), Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴	[X ⁺ⁿ Mo ₁₂ O ₄₀] ⁻⁽⁸⁻ⁿ⁾	Known
	Series B : Ce ⁺⁴ , Th ⁺⁴ , Sn ⁺⁴ (?)	[X ⁺ⁿ Mo ₁₂ O ₄₂] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	Known
1 : 11	P ⁺⁵ , As ⁺⁵ , Ge ⁺⁴	[X ⁺ⁿ Mo ₁₁ O ₃₉] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾ (Possibly dimeric)	Unknown
1 : 10	P ⁺⁵ , As ⁺⁵ , Pt ⁺⁴ (?)	[X ⁺ⁿ Mo ₁₀ O _x] ^{-(2x-60-n)}	Unknown
1 : 9	Mn ⁺⁴ , Ni ⁺⁴	[X ⁺ⁿ Mo ₉ O ₃₂] ⁻⁽¹⁰⁻ⁿ⁾	Known
1 : 6	Series A : Te ⁺⁶ , I ⁺⁷	[X ⁺ⁿ Mo ₆ O ₂₄] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	Known
	Series B : Co ⁺³ , Al ⁺³ , Cr ⁺³ , Fe ⁺³ , Rh ⁺³ , Ga ⁺³ , Ni ⁺²	[X ⁺ⁿ Mo ₆ O ₂₄ H ₆] ⁻⁽⁶⁻ⁿ⁾	Known
2 : 18	P ⁺⁵ , As ⁺⁵	[X ₂ ⁺ⁿ Mo ₁₈ O ₆₂] ⁻⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾	Known
2 : 17	P ⁺⁵ , As ⁺⁵	[X ₂ ⁺ⁿ Mo ₁₇ O _x] ^{-(2x-102-2n)}	Unknown
1m : 6m	Co ⁺² , Mn ⁺² , Cu ⁺² , Se ⁺⁴ ,	[X ⁺ⁿ Mo ₆ O _x] _m ^{-(2x-36-n)}	Unknown
(m unknown)	P ⁺³ , As ⁺³ , P ⁺⁵		

Table 3. Principal Species of Heteropolytungstates

Number of Atoms X : W	Principal Central Atoms	Typical Formulas	Structure by X-ray
1 : 12	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Ga ³⁺ , Te ⁴⁺ , B ³⁺	[X ⁿ W ₁₂ O ₄₀] ⁻⁽⁸⁻ⁿ⁾	Known
1 : 10	Si ⁴⁺ , Pt ⁴⁺	[X ⁿ W ₁₀ O _x] ^{-(2x-60-n)}	Unknown
1 : 9	Be ²⁺	[X ²⁺ W ₉ O ₃₁] ⁻⁸	Unknown
1 : 6	Series A : Te ⁶⁺ , I ⁷⁺	[X ⁿ W ₆ O ₂₄] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	Isomorphous with -6-molybdates
	Series B : Ni ²⁺ , Ga ³⁺	[X ⁿ W ₆ O ₂₄ H ₆] ⁻⁽⁶⁻ⁿ⁾	Known
2 : 18	P ⁵⁺ , As ⁵⁺	[X ₂ ⁿ W ₁₈ O ₆₂] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	Known
2 : 17	P ⁵⁺ , As ⁵⁺	[X ₂ ⁿ W ₁₇ O _x] ^{-(2x-102-2n)}	Unknown
1 m : 6 m (m unknown)	As ³⁺ , P ³⁺	[X ⁿ W ₆ O _x] _m ^{-m(2x-36-n)}	Unknown

2. 헤테로폴리산 및 그 化合物

2.1. 構造^{2,3,4,5)}

헤테로폴리산은 P, Si, As, B, Al 등과 같은 元素들의 한 原子에 W 이나 Mo 과 같은 元素가 몇 個 結合되고 이 元素들의 주변에 많은 산소원자들이 結合된 化合物로서 P, Si 등의 元素를 中心原子(Central Atom)라고 한다. 中心原子로서 作用할 수 있는 元素들은 Table 1²⁾과 같다.

헤테로폴리 陰이온은 하나 또는 몇 個의 中心原子 주변에 2~18 個의 6 價 Mo 또는 W, 또는

5 價의 V 이나 Nb 등을 포함하고 있는데 지금까지 알려진 몇 가지 헤테로폴리산의 縮合形態는 Table 2 및 Table 3²⁾에 정리 되었다.

X-線에 의해 밝혀진 헤테로폴리化合物의 構造를 보면 中心原子와 配位原子의 比는 1 : 12, 1 : 9, 1 : 6 및 2 : 18로 되어 있으며 代表的인 例로서 Keggin 構造로 알려진 12-모리브도린산(12-Molybdophosphoric Acid)의 結晶構造를 Fig. 1~Fig. 5에 나타 내었다. 即 Fig. 1, 2 및 3에서 보는 바와 같이 Mo 이나 W 이 正八面體의 中心에 있고 O 原子가 八面體의 꼭지點에 위치하여 MoO₆나 WO₆를 形成하며 이 八面體는 다른 MoO₆나 WO₆ 八面體와 모서리 또는

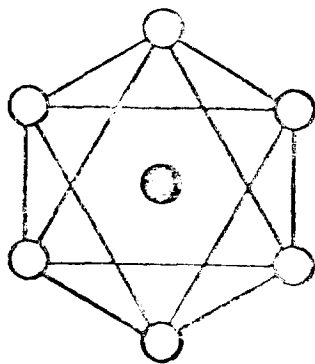


Figure 1. Locations of the centers of the atoms in an MoO₆ octahedron. The black circle represents molybdenum, the white circles oxygen

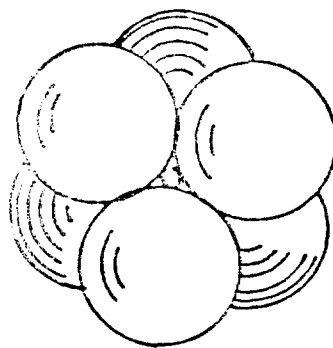


Figure 2. Diagram of an MoO₆ octahedron. The vertices represent the centers of the six oxygen atoms

邊을 共有하여 Fig. 4 와 같이 Mo_2O_{10} (실제는 存在하지 않음)을 만들며, 이들이 모여서 Fig. 5 와 같은 多面體를 만든다. 各 多面體에는 中心 原子가 있어서 MoO_6 나 WO_6 八面體에 둘러싸여 있그 이들과 모서리 또는 邊을 共有 한다. 大竹等⁵⁾이 粉末法에 의해 X-線 回折測定한 Keggin 構造를 갖는 몇가지 헥테로폴리酸的 實測結果를 Fig. 6 에 圖示 하였다. Fig. 6 를 보면 回折線의 위치나 패턴은 모두 비슷한 것을 알수 있다. 回折角 2θ 가 $6^\circ \sim 10^\circ$ 의 低角度 部分 特히 8° 에 最大強度의 peak가 있다. 이것이 헥테로폴리酸 結晶의 特性回折線으로 보인다.

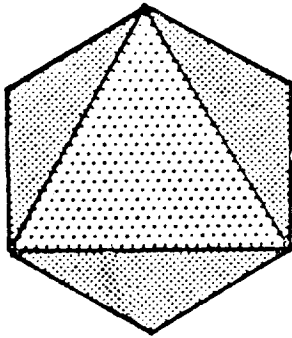


Figure 3. Diagram of an MoO_4 tetrahedron to the same scale as Figures 1 and 2 but with the relative sizes of the atoms indicated. The molybdenum atom is the small black circle

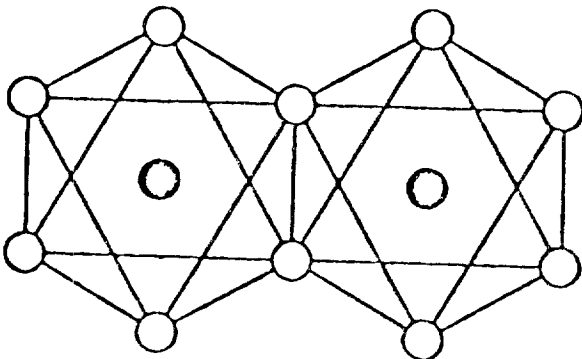
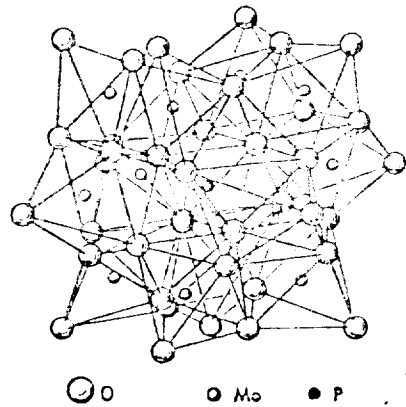
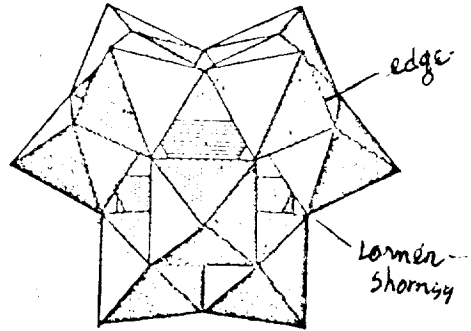


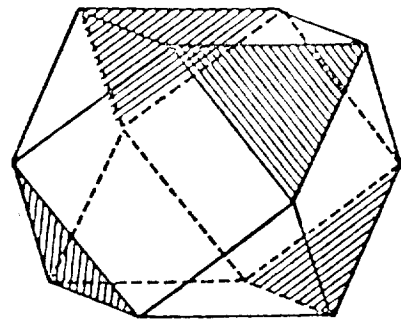
Figure 4. Two octahedra sharing an edge to form a structural unit Mo_2O_{10} (This unit does not actually exist.)



(a) Spatial diagram of the 12-molybdophosphate(V) anion showing the locations of the centers of the various atoms

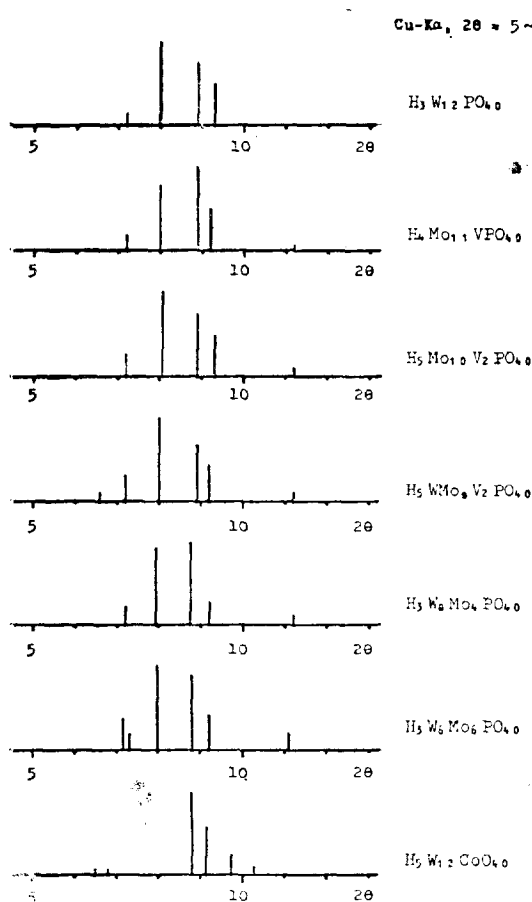


(b) Polyhedral diagram of the 12-molybdophosphate(V) anion to the same scale as Figure 6(a); note the central tetrahedron



(c) Cubooctahedron diagram of the $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ or $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ anion; the molybdenum or tungsten atoms are at the corners of the polyhedron and the oxygen atoms are at the midpoints of the edges

Figure 5. Spatial, polyhedral, and cubooctahedron diagrams of the 12-molybdophosphate(V) anion



2.2. 一般의 性質²⁾

헤테로폴리 브리브덴산염이나 텅그스텐산염들은 약간씩 固有의 特性을 가지고 있지만 一般의으로 다음과 같은 性質을 갖고 있다.

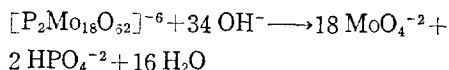
1. 헤테로폴리모리브덴산염은 分子量이 큰 無機電解質이다.
2. 헤테로폴리산과 그 鹽들의 陰이온은 물에 대한 溶解力이 극히 크며 몇가지 有機溶媒, 特히 산소와 結合되어 있는 에테르, 알코올 및 키톤에 잘 용해되는 성질을 갖고 있다.
3. 헤테로폴리산과 그 鹽들은 多量의 結晶水를 갖고 있다.
4. 헤테로폴리 化合物들은 진한 색채를 갖고

있다.

5. 몇가지 헤테로폴리化合物 特히 헤테로폴리모리브덴산염은 强한 酸化劑로서 이것이 還元되면 靑色으로 변하고 이 還元된 물질은 다시 還元劑로서 作用하여 酸化당하면 陰이온의 源色으로 되돌아 간다. 即, 酸化還元の 性質을 갖는다.

6. 最近의 研究⁶⁾에 의하면 헤테로폴리몰리브덴산과 텅그스텐산은 强酸으로서 같은 酸化狀態의 몰리브덴산이나 텅그스텐산 보다 强한 酸性을 나타낸다.

7. 헤테로폴리化合物의 陰이온은 强한 鹽基性 溶液에서 分解 된다.



8. 特定한 條件과 pH 범위에서 大部分의 헤테로폴리몰리브덴산염과 텅그스텐산염의 溶液은 特種의 陰이온을 갖는다.

2.3 命名法

헤테로폴리化合物의 命名法은 IUC에서 제정한 것과 이것을 改良해서 Tsigdinos²⁾가 提案한 방법이 公式의으로 사용되고 있는데 그 例는 Table 4와 같다.

Tsigdinos의 命名法에서 中心原子뒤의 괄호속의 로마숫자는 中心原子의 酸化狀態를 표시하며 molybdo, tungsto와 같은 接頭語는 配位原子를 이터리體의 oct, tet 등은 中心原子와 配位原子의 立體化學的 構造(octahedral, tetrahedral)를 나타낸다. 또한 아라비아 숫자는 中心原子數와 配位原子數의 比를 表示한다.

2.4. 製 法^{2,5,7,8,9,10,11,12)}

헤테로폴리몰리브덴산염과 텅그스텐산염들은 酸性溶液에서 原料 oxy 酸을 加熱하여 製造 한다. 中心原子가 轉移金屬이 아닌 경우에는 溶解性 몰리브덴염이나 텅그스텐염을 中心原子가 들어있는 溶解性 鹽과 함께 용해시키고 適當한 酸性 범위의 pH가 되도록 한다. 中心原子가 轉移金屬인 경우에는 그 元素의 單一鹽을 용해성 몰리브덴염이나 텅그스텐염과 함께 適當한 pH의 溶液에 섞어 加熱하여 製造한다. 遊離酸은 다음

Table 4. Nomenclature of Heteropoly Compounds

Formula	Tentative IUC Names	Proposed Names
$\text{Na}_3[\text{P}^{+5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	trisodium dodecamolybdophosphate	sodium 12- <i>oct</i> -molybdo- <i>tet</i> -phosphate(V) ³
$(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2^{+5}\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$	hexammonium 18-molybdodiphosphate(V)	dimeric ammonium 9- <i>oct</i> -molybdo- <i>tet</i> -phosphate(V) ⁶
$\text{Na}_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_5]$	tetrasodium hexawolframonicnickelate(II)	sodium 6- <i>oct</i> -tungsto- <i>oct</i> -nickelate(II) ⁴
$(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2^{+3}\text{Mo}_{10}\text{O}_{36}]$	hexammonium 10-molybdodicobaltate(III)	dimeric ammonium 5- <i>oct</i> -molybdo- μ - <i>oct</i> -dicobaltate(III) ⁶
$\text{Cs}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	tricesium monohydrogen dodecawolframasilicate	cesium monohydrogen 12- <i>oct</i> -tungsto- <i>tet</i> -silicate(IV) ⁴
$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	12-wolframasilicic acid	12- <i>oct</i> -tungsto- <i>tet</i> -silicic(IV) ⁴ acid
$\text{Na}_8[\text{Ce}^{+4}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]$	octasodium 12-molybdocerate(IV)	sodium 12- <i>oct</i> -molybdocerate(IV) ⁸
$\text{K}_5[\text{P}^{+5}\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	pentapotassium decamolybdodivanadophosphate	10- <i>oct</i> -molybdo-2- <i>oct</i> -vanado- <i>tet</i> -phosphate(V) ⁵

과 같은 방법으로 製造 한다.

참고로 大竹⁵⁾가 製造한 여러가지 헤테로폴리
酸 製造時 사용한 各 反應物質의 量을 Table 5
와 Table 6에 收錄 하였다.

1. 單一酸을 적당량 혼합하는 方法
2. 酸性 水溶液으로 부터 에테르로 抽出하는
方法¹³⁾
3. 헤테로폴리鹽의 이온交換法¹⁴⁾

2.5 熱的 特性

헤테로폴리酸鹽들의 陰이온 사이에는 상당히
큰 틈이 있어서 多量의 結晶水分子를 含有하고

Table 5. Synthesis of 12-Tungstomolybdophosphoric Acids

Heteropoly Acid	Na_2WO_4	Na_2MoO_4	Materials used*	H_2O	H_2SO_4
			Na_2HPO_4		
$\text{H}_3\text{W}_{11}\text{Mo}_1\text{PO}_{40}$	60.5 g	4.03 g	5.97 g	120 ml	10 ml
$\text{H}_3\text{W}_8\text{Mo}_4\text{PO}_{40}$	55.0	20.2	7.46	150	20
$\text{H}_3\text{W}_6\text{Mo}_6\text{PO}_{40}$	41.2	30.2	7.46	150	20
$\text{H}_3\text{W}_4\text{Mo}_8\text{PO}_{40}$	27.5	40.3	7.46	150	20
$\text{H}_3\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{PO}_{40}$	13.7	50.4	7.46	150	20
$\text{H}_3\text{W}_1\text{Mo}_{11}\text{PO}_{40}$	6.87	55.5	7.46	150	20

* Na_2WO_4 and Na_2MoO_4 are dihydrates,
 Na_2HPO_4 12 hydrate reagent, H_2SO_4 $d=1.8$

Table 6. Synthesis of 12-Molybdovanadophosphoric Acids

Heteropoly Acids	Na_2MoO_4	NaVO_3	Materials used ^{a)}	H_2O
			Na_2HPO_4	
$\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{V}_0\text{PO}_{40}$	58.1 g	0.0 g	7.2 g	150 ml
$\text{H}_4\text{Mo}_{11}\text{V}_1\text{PO}_{40}$	66.5	3.9	8.9	200
$\text{H}_5\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{PO}_{40}$	60.5	15.8	8.9	200
$\text{H}_6\text{Mo}_9\text{V}_3\text{PO}_{40}$	54.5	47.4	8.9	200

a) Na_2MoO_4 and NaVO_3 are dihydrates, Na_2HPO_4 12-hydrate reagents;

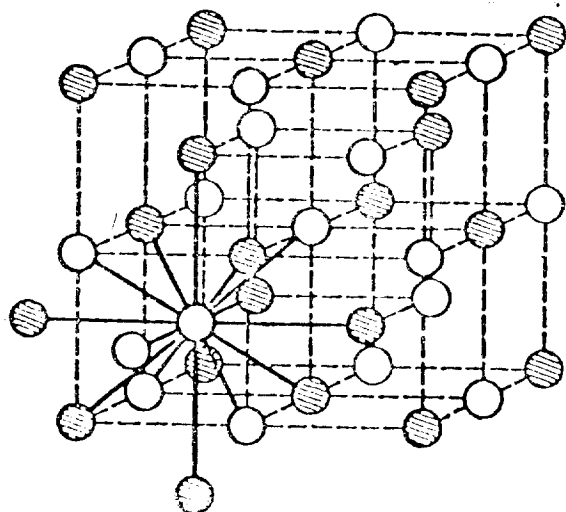


Figure 7. Structure of crystalline $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$. Open circles represented centers of the $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ units, and shaded circles the centers of the $[H_3 \cdot 29H_2O]^{+3}$ units

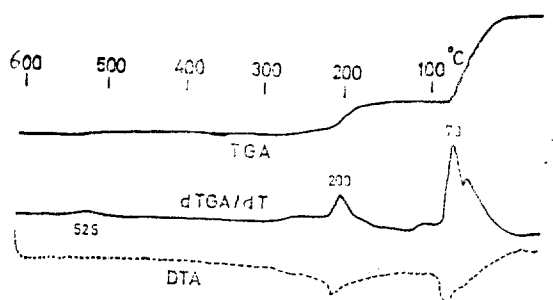
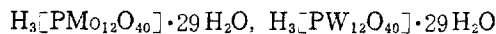


Figure 8. Thermal Behavior of 12-Tungstophosphoric Acid

있다. 결정수의 숫자는化合物的種類에 따라 다르지만 12-몰리브도린酸이나 12-텅그스토린酸의 경우에는 29個의 결정수가 있다.



12-텅그스토린水和物の結晶構造를 X-線回折로測定하면 Fig. 7²⁾과 같다. 이 결정수에 대하여 TGA, DTA로測定한結果(Fig. 8)로 해석하면 모든 결정수가 온도상승에 따라連續的으로脫水되지 않고段階的으로脫水되는 것으로 보아 proton과의相互作用의強度가 다른 몇段階를 거처서 결정수가分解되는 것으로 볼 수

있다. 大部分의 결정수는沸石水(zeolitic water)이지만 몇개의 결정수는非沸石水(nonzeolitic water)로서 NMR測定結果^{3,15)} proton이 H_3O^+ 이온으로存在하는 것으로判明되었으며 FT-IR을 이용하여 피리딘의吸着으로부터 헤테로폴리산에는 Brösted酸이强酸으로存在한다는 사실이最近에 Yoneda와 Misono^{16,17)} 등에 의해서研究發表되었다.

高温에서는 어느 헤테로폴리化合物이나 第四脫水過程을 거처서無水狀態가 되며 보다 高温

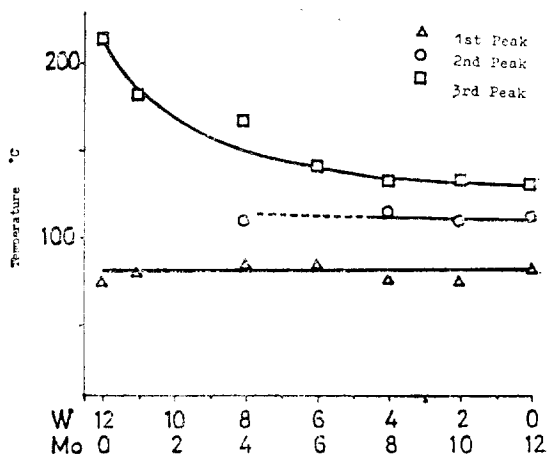


Figure 9. DTA Dehydration Peak Temperatures of 12-Tungstomolybdophosphoric Heteropoly Acids

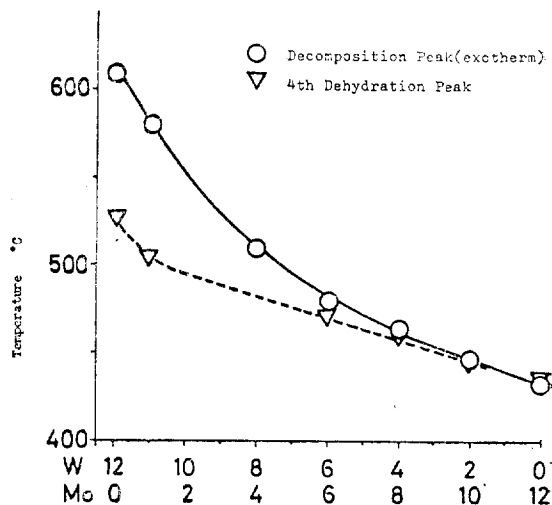


Figure 10. DTA Peak Temperatures of 12-Tungstomolybdophosphoric Heteropoly Acids above 300°C

Table 7. Thermal Behavior of 12-Molybdophosphates

Compounds	250	Temperature of Heating(°C)			DTA Data(°C)	
		300	350	400	Endo	Exo
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ^{a)}	Stable	Stable	Stable	Un.	25~75 80~105 120~150	400~420
Co ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ₂ ^{b)}	Stable		Partly Stable	Un.	130~175 25~100 175~225	370~450
Ni ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ₂ ^{c)}	Stable	Stable	Just Stable		25~110 160~240	390~420
La ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ₂ ^{d)}	Stable	Stable	Just Stable	Un.	25~75 80~90 150~255 270~300	above 315 C complex DTA
Mn ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ₂ ^{e)}	Stable	Stable	Unstable		25~80 95~115 115~	330~420
Cu ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] ₂ ^{f)}	Stable	Stable	Stable		25~80 100~115 185~215 190~250	380~430

a) 16.5H₂O b) 34H₂O c) 34H₂O d) 10H₂O e) 17H₂O f) 25H₂O

에서는 分解反應이 일어나는 發熱 peak 에 도달한다. W_{12-x}Mo_xP 系 混合配位種의 第3脫水까지의 脫水溫度와 第4脫水 및 分解溫度를 Fig. 9 및 Fig. 10 에 記錄하였다. 이들로 부터 보면 配位元素에 따라 특징있는 變化를 하는 것을 알 수 있다.

Proton 和된 結晶水는 固體酸 觸媒로서 커다란 意味를 갖고 있으며, 觸媒로서의 定定性에 絶對的인 影響을 한다. 12-몰리브도린酸鹽들의 熱的特性은 Table 7 에 收錄하였다.

2.6 觸媒作用

헥세로폴리酸과 그 鹽들은 一般의性質 (5)項과 (6)項에서 說明한 바와 같이 강한 固體酸이며 同時에 酸化還元의 性質을 갖고 있고 中心原子와 配位原子의 元素들이 多樣하여 여러가지 觸媒로서 活用될 수 있는 것으로 期待되고 있다. 지금까지 特히로 發表된 觸媒로서의 應用 例는

Table 8⁵⁾과 같다.

3. 메타크롤레인 酸化觸媒

Table 8에서 보는 바와 같이 헥세로폴리化合物의 觸媒로서의 應用은 大部分이 酸化觸媒 特히 低級올레핀과 알데하이드의 酸化에 대한 것들이다. 現在까지 프로필렌의 酸化에 의한 아크롤레인의 合成에 사용되는 觸媒는 린모리브덴酸을 바탕으로 하여 Fe, Ni, Co 등의 鐵族 및 W, Sn, Sb, Cr, Mn, As 등이 포함된 高活性의 觸媒로서 文獻^{56,57,58,59,60)}에 의하면 아크롤레인의 比率이 80% 以上으로 이미 工業化 되어 있다.

한편 아크롤레인의 酸化에 의한 아크릴酸 製造用 觸媒에는 Mo 및 V를 主成分으로 하는 觸媒가 압도적으로 많다.

近年에 特許出願^{61,62,63,64,65,58)} 되고 있는 觸媒는 모두가 Mo-V 系 觸媒로서 助觸媒로 As, U,

Table 8. Catalytic Application of Heteropoly Acids and their Compounds

Type of Reaction	Examples	Sources
Hydration	(2-Me)propene + H ₂ O → sec-ROH	18
	Mo ₁₂ P, W ₁₂ P	
	200 C, 280 KG	
	propene + H ₂ O → Me ₂ CHOH	19
	W ₁₂ Si	
	280 C, 250 KG	
	C ₂ to C ₄ olefin + H ₂ O → sec-ROH	20
	Mo ₁₂ Si, Mo ₁₂ P, W ₁₂ P etc	
	pH 2.8 to 4.5	
	CH ₂ CHCH ₂ OH + H ₂ O ₂ → glycerol	21
	W ₁₂ P	
Polymerization	Olefin → polymer	22
	W ₁₂ Si, 40 C	
	C ₂ to C ₃ olefin → trimer, tetramer	23
	W ₁₂ Si, W ₁₂ P	
	ethylene → poly-substituted aromatics	24
	Benzene → Phenylcyclohexane	25
Hydrogenation	Metal/W ₁₂ Si/SiO ₂ Catalyst	
Esterification	Unsaturated acid → acid ester	26
	olefin Lower olefin W ₁₂ P, H ₂ O	
	Carboxylic acid → acid ester	27
	Olefin W ₁₂ P	
	Terephthalic acid → Dimethyl ester	28
	Methanol Mo ₁₂ Si	
Disproportionation	2-octene → C ₂ to C ₁₂ olefin	29
	1-octene NH ₄ Bi phosphomolybdate	
Alkylation	Benzene → phenyldodecane	30, 31
	1-dodecene W ₁₂ Si	
Decomposition	4-Me-5, 6-dihydro-2-H-pyran	
	pyran → Isoprene	32
	W ₁₂ P	
	300~500 C	
	Vinyl propionate → propionic anhydride + acetaldehyde	33
Decomposition	acyl Mo ₁₂ P	
Oxidation (1)	naphthalene → phthalic anhydride	34
	aromatics Mo ₁₂ P, Mo ₁₂ Si	
	toluene, xylene → diphenylmethane	35
	K ₅ CoO ₄ W ₁₂ O ₃₆ H ₂ O	
Oxidation (2)	butadiene → furan, maleic acid	36
	(NH ₄) ₃ Mo ₁₂ PO ₄₀	
	(2-Me)propene → (meth)acrylic acid	37

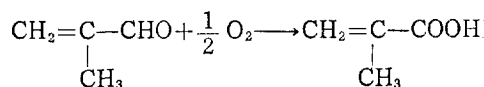
Type of Reaction	Examples	Sources
	$(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_{12-x}\text{V}_x\text{PO}_{40}$	
	(2-Me)propene \longrightarrow (meth) acrylic acid	38
	$\text{As}_2\text{O}_5\text{-Mo}_9\text{Mn/SiO}_2$	
	$\text{As}_2\text{O}_5\text{-Mo}_6\text{Cr/SiO}_2$	39
	$\text{TeO}_2\text{-Mo}_{12}\text{P}$	40
	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-W}_{10}\text{V}_2\text{Si}$	41
Oxidation (2)	propene \longrightarrow acrolein	42
	W_{12}As	
Oxidation (3) aldehydes	acrolein \longrightarrow acrylic acid	43
	Mo_{12}P	
	Mo_{12}P or Bi, Sn salt	44
	$\text{Mo}_{12}\text{As-V}_2\text{O}_5$	45, 46
	heteropoly molybdates- $\text{VOSO}_4\text{-Ce, Fe, Ag}$	47
	$\text{Mo}_{12}\text{Ce-Bi}$	48
Oxidative Dehydrogenation	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array} - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{R}_3 \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_4 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{R}_3 \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_4 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ $\text{R}_4 : \text{H, OH, OR}$	49
	$\text{Mo}_{12}\text{Si, Mo}_{12}\text{P}$	
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CN}$	50
	$\text{Mo}_{12}\text{P-Bi, Sn}$	
Ammoxidation	(2-Me)propene \longrightarrow (meth)acrylonitrile	51
	$\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{Mo}_{12}\text{P}$	
	Mo-As-P	52
	$\text{Mo}_{12}\text{Si-Te, Fe}$	53
	$\text{Mo-V-P NH}_4 \text{ salt-Te}$	54
Oxidative addition	ethylene + $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow$ acetaldehyde	55
	$\text{PdCl}_2\text{-Mo}_{12}\text{P-TiO}_2$	

Al, W, Ag, Mn, Ge, Cu, Mg, Sr, Sn, Co 등이 사용되고 있다.

이소부텐의 氣相接觸酸化에 의한 메타크릴酸的 製造는 아세톤과 HCN을 原料로 하는 Acet-
oncyanohydrin 法과 對抗할 수 있는 製法으로 오래전 부터 研究되어 왔다. 그러나 프로필렌의 一段 또는 二段 酸化에 의한 아크릴酸的 제조가 工業化에 成功한데 반하여 이소부텐의 酸化에 의한 메타크릴산의 製法은 아직 工業化되어 있지 못하다. 現在까지의 研究 結果로는 이소부텐의 一段酸化에 의해 메타크릴酸的 收率을 높이는 것은 困難하다는 結論으로 二段酸化法을 前題로 한

메타크롤레인의 酸化에 의한 메타크릴酸的 合成에 대하여 主된 研究를 하고 있다.

메타크릴酸的 生成 反應式은 아래와 같다.



메타크롤레인은 反應性이 풍부한 알데하이드基와 메틸基를 갖고 있어서 메타크릴酸이 生成되기 위해서는 알데하이드基 만을 選擇의으로 酸化할 필요가 있다. 따라서 高活性의 觸媒를 사용하면 觸媒 表面上에 强吸着 하던가 不可逆吸着現象을 일으켜 二重結合에 인접한 메틸基의

C-C 結合이 끊어져 副反應이 일어나기 쉽고 不可逆吸着은 觸媒上에서 吸着殘留物質이 되어 觸媒의 活性點을 감소시킬 수 있게 된다. 그러므로 이 反應에 적합한 觸媒를 開發하는 것이 이 製法의 成否를 좌우하게 된다.

現在 研究되고 있는 메타크롤레인의 酸化觸媒로는 아크롤레인의 酸化觸媒를 改良하는 Mo-V 系 複合酸化物 觸媒와 헤테로폴리브덴酸系 觸媒로 大別 된다. 아크롤레인의 酸化에 사용되는

Mo-V 系 觸媒는 메타크롤레인을 산화하는 경우 反應性도 좋지 않고 反應溫度 역시 50~100°C 정도 높으며 轉化率과 選擇度도 낮은 편이다. 메타크롤레인의 酸化用으로 改良된 Mo-V 系 觸媒에는 Mo-V-Ni-Tl⁶⁶⁾ Mo-V-Ni-Pb⁶⁷⁾, Mo-V-Ni-Tl-Zr⁶⁸⁾ 등의 觸媒가 있으나 아직까지 만족스러운 結果를 얻지 못하고 이 系統의 觸媒 開發에 대한 特許出願이 점차 尠少하는 傾向을 보인다. 한편 헤테로폴리브덴酸系 化合物과 헤테로폴

Table 9. Reaction Conditions and Catalysts on the Oxidation of Methacrolein

Catalyst Formula	Kinds of Elements			Compositions of Reactants			Reaction temp (°C)	Conv. %	Select. %	Comp- any	Sources
	X	Y	Z	Methac- rolein	O ₂	N ₂					
Mo ₁₂ P ₄ Ti ₆ X ₆ Y ₄ O ₈	V, Nb, Ta	Tl, K		1	1.6	24	350~370	83~88	78~87	住友	75
Mo ₁₂ P ₄ Sn ₆ X ₆ Y ₄ O ₈	V, Nb, Ta	Cs, Tl, K		1	1.6	24	330~360	82~90	71~77	"	76
Mo ₁₂ P ₄ Bi ₆ X ₆ Y ₄ O ₈	V, Ta	Cs, Tl, K		1	1.6	24	320~355	75~88	56~88	"	77, 78
Mo ₁₂ P ₄ V ₆ Mn ₆ X ₆ O ₈	K, Rb, Cs			4.6	7	28	340	72~85	70~88	日本合 成ゴム	79
Mo ₁₂ P ₄ Cs ₆ Sn ₆ X ₆ O ₈	Ni, Co, Fe, V, Nb, Tl, Se, In			4	10	56	340	71~97	63~82	旭硝子	80
Mo ₁₂ P ₄ Tl ₆ X ₆ Y ₄ O ₈	Zr, Ni, Nb, Ta	Fe, V, Se, Sn		4	10	56	340	60~97	60~82	"	81, 82
Mo ₁₂ P ₄ X ₆ Y ₆ O ₈	K, Cs, Rb, Tl	Ni, Sn, V, In		4	10	56	340	60~80	70~85	"	83
Mo ₁₂ P ₄ Tl ₆ V ₆ Cu ₆ O ₈				1	1.6	24	325~350	80~82	75~81	住友	84
Mo ₁₂ P ₄ V ₆ Fe ₆ X ₆ O ₈	Tl, Cs, K			1	1.6	24	325~350	82~92	70~82	"	85
Mo ₁₂ P ₄ Cs ₆ Ti ₆ X ₆ O ₈	V, Nb, Tl			1	1.6	24	350~365	86~89	71~80	"	86
Mo ₁₂ P ₄ Bi ₆ Sb ₆ X ₆ Y ₆ O ₈	K, Rb, Cs, Tl	Co, Zn, Nb		5	10	55	315~320	82~84	82~84	三菱レ イヨン	87
Mo ₁₂ P ₄ Rh ₆ Cr ₆ X ₆ Y ₆ O ₈	K, Rb, Cs, Tl	V, Nb, Ta, Mn, U, Fe, Co, Ni, Zn, Sb		5	10	55	275~285	75~83	82~86	"	88
Mo ₁₂ P ₄ X ₆ Y ₆ Z ₆ O ₈	K, Rb, Cs, Tl	V, Nb	U, Cu, Ni, Sb, Si, Mn	5	10	55	330~340	79~83	79~81	"	89
Mo ₁₂ P ₄ V ₆ Cr ₆ X ₆ Y ₆ Z ₆ O ₈	Mg, Ca	K, Rb, Cs, Tl	Al, Sb, Se, Cd, Bi, Ta	5	10	55	260~280	80~84	84~88	"	90
Mo ₁₂ P ₄ V ₆ Ce ₆ Cu ₆ X ₆ O ₈	Mn, Fe, Co, Sn, Te			5	12	48	280	75~90	70~80	東洋曹達	91
Mo ₁₂ P ₄ V ₆ W ₆ X ₆ O ₈	Rb, Sn, Sb, Bi, Cd, Fe, Sr						330~420	57~96	30~76	stand- ard oil	92
Mo ₁₂ P ₄ X ₆ Y ₆ O ₈	Mg, Ca, Ba, Sr	Ca, Sr, Zn, Ba		4	6	48	310~360	85~92	51~79	理化學 研究所	93

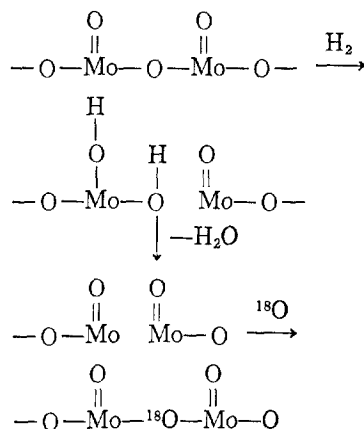
리산을 바탕으로 하는 Mo系 酸化物 觸媒에 의한 메타크롤레인의 酸化에 關한 特許는 점차 增加 趨勢에 있고 이에 關한 研究는 主로 日本에서 가장 활발한 것으로 알려져 있다. 最近에 出願된 特許를 分類해서 整理하면 Table 9과 같다.

이와 같은 實用的인 酸化觸媒로서의 開發研究와 併行하여 酸化觸媒로서 헤테로폴리化合物이 갖는 特殊性을 조사하려는 基礎研究도 活發하다.

Yoneda 팀은 FT-IR 을 이용한 피리딘 吸着法으로 12-몰리브도린酸에는 Lewis 酸이 거의 없고 Brösted 酸이 대부분이라고 發表⁶⁹⁾ 하였으며, 300°C 이하에서는 水和와 脫水가 可逆的으로 進行되고 300°C 가 넘으면 非可逆的이라고 報告⁷⁰⁾ 하고 있다. 또한 이들은 이 촉매의 表面積과 氣孔分布가 脫水와 關係가 있으며 水和와 脫水가 可逆的인 溫度範圍에서 觸媒의 表面積도 可逆的임을 보여 주고 있다(Fig. 11).

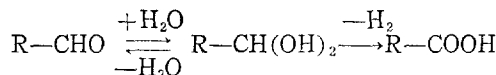
酸化物 觸媒上에서 空氣酸化하는 경우 酸化를 시키는 酸素가 格子酸素인가 또는 吸着酸素인가를 究明하기 위한 研究로서 H₂와 ¹⁸O 을 이용한 酸化還元 實驗結果Tsuneki^{71,72)}는 다음과 같은 反應機構에 의해 ¹⁸O 이 格子酸素로 전환되는 것으로 확인하여 酸化를 시키는 酸素가 格子

酸素인 것으로 주장하고 있다.



이와 유사한 結論은 Misono⁷³⁾ 등에 의해서도 주장되고 있다.

또한 Misono⁷³⁾ 등은 Pulse 法으로 H₂¹⁸O 을 사용하여 아크롤레인과 反應시킨 結果 生成物과 未反應物인 아크롤레인에 均一하게 약 20%가 ¹⁸O 이 含有되어 있는 것으로 부터 CH₂=CHCH(OH)₂ 가 中間生成物인 것으로 추정하고 메타크롤레인의 酸化에서도 물이 重要한 役割을 하며 다음과 같은 反應機構를 내세우고 있다.



12-몰리브도린酸을 觸媒로 한 메타크롤레인의 酸化에서 格子酸素가 反應에 參與한다는 것은 流通式反應器를 사용한 未發表報告⁷⁴⁾에서 산소농도에 대한 依存度가 0 次라는 사실로도 뒷받침되고 있으며 同一한 實驗結果 물을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 메타크릴酸의 選擇度가 상당한 差異가 있는 것으로 부터 메타크롤레인의 酸化에 물이 重要한 役割을 하는 것을 증명하고 있다.

最近의 動向으로 보아 헤테로폴리化合物에 대한 基礎研究와 實用研究가 계속 활발하게 이루어 질것으로 기대되어 메타크롤레인의 酸化에 의한 메타크릴酸의 製法이 곧 工業化될 것으로 展望된다.

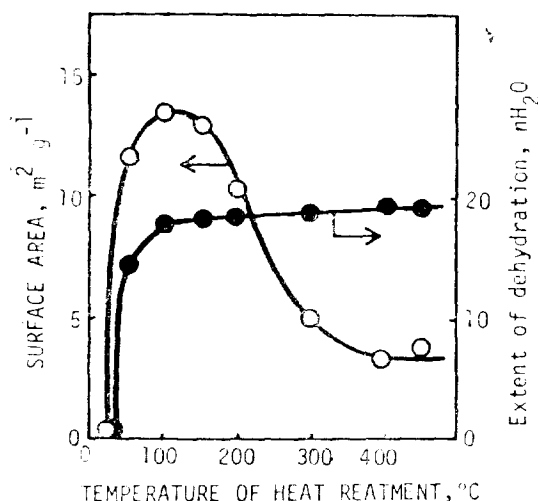


Figure 11. Surface Area and Extent of Dehydration of 12-molybdophosphoric acid treated at Various Temperatures

References

1. J.F. Keggin, Proc. Roy. Soc. Ser. A 144, 75(1934).
2. G.A. Tsigdinos, Molybdenum Chemicals, Climax Molybdenum Co., (1969).
3. 佐佐木行徳, 松本和子, ヘテロポリ酸の化学, 化学の領域, 29(12), 885 (1975).
4. 大竹正之, 小野田武, 觸媒, 18(6), 169(1976).
5. 大竹正之, "Catalysis over Heteropoly Acids," Doctoral Dissertation, (1976).
6. C.J. Hallada, et al, J. Phys. Chem. 72, 4304(1968).
7. 日本化学会, 新実験化学講座, 8 券, 1409.
8. D.P. Smith and M.T. Pope, Inorganic Chem., 12(2), 331(1973).
9. G.A. Tsigdinos and C.J. Hallada, Inorg. Chem., 7(3), 437(1968).
10. G.A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 13(4), 267(1974).
11. L.C.W. Baker, et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 2136(1955).
12. G. Brauer, Handbook of Preparative Inorg. Chem. 2nd ed., Vol. 2, Academic Press., N.Y. 1698~1740. (1965).
13. Inorg. Syn. Vol. 1, 127 Mc Graw Hill Co., N.Y. (1939).
14. L.C.W. Baker, et al, J. Am. Chem. Soc., 72, 2374(1950).
15. G. Lange, et al., Z. Naturforsch, 24b, 1498(1969).
16. M. Furuta, M. Misono, and Y. Yoneda, The 37 th Natl. Meeting of the Chem. Soc. of Japan, 3 Q 14 Yokohama, 1978.
17. 坂田勘治, 御園生誠, 米田幸夫, 第43回日本觸媒討論会. 3 Q 17(1978), 名古屋.
18. Ger. Offen. 1,954,986 (Celanese Co.)
19. Japan Kokai 1972-30,608(Tokuyama Soda Co.)
20. Japan-Kokai 1972-31,908, 31,909, 31,910 (Tokuyama Soda Co.)
21. Przemysl. Chem. 41, 251 (1962) and Chem. Abst. 58-11202e.
22. U.S. 2,982,799(Shell Oil Co.)
23. 5yi Mezhdunar. Neft. Kongr. 1959, Moscow, and Chem. Abst. 58-393 d.
24. World Petrol Congr., Proc. 5 th., N.Y. 1959.
25. Belg. 619,012(Stami Carbon).
26. Japan Kokai 1973-39,425(Asahi Kasei Ind.)
27. Ger. Offen. 1,954,986(Celanese Co.)
28. Japan 1971-18,743(Mitsui Petrochem.)
29. U.S. 3,511,890(Phillips Petrol.)
30. Ind. Eng. Chem. 10(2), 272(1971).
31. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 14 (3), A 115, (1969).
32. Japan Kokai 1972-18,804(Kuraray)
33. Japan Kokai 1973-26,718(Knapsack Co.).
34. J. Am. Chem. Soc. 62, 2312(1940).
35. Chem. Comm. 1969, 352, and J. Org. Chem. 35, 1797 (1940).
36. Japan Kokai 1973-38,292(Toa Gosei).
37. Fr. 1,533,971(SNPA).
38. U.S. 3,359,309(Eastman Kodak).
39. U.S. 3,437,690(Eastman Kodak).
40. U.S. 3,192,259 and Fr. 1,342,962(Shell Internatl. Res.).
41. U.S. 3,260,753(Eastman Kodak).
42. Belg. 635,077(Union Chimique).
43. U.S. 3,395,178(Standard Oil Co., Ohio).
44. U.S. 2,881,212(Standard OilCo., Ohio).
45. Japan 1970-16,096(Toa Gosei).
46. Japan 1972-30,315(Toa Gosei).
47. Belg. 620,549(Hoechst).
48. Fr. 1,343,565(Eastman Kodak).
49. Brit. 1,124,797(C.H. Tipper).
50. Japan 1969-15,765(Asahi Kasei Ind.).
51. Japan 1968-26,288(Nihon Min. Oil Co.)
52. U.S. 3,379,652(Eastman Kodak).
53. Fr. 1,560,495(SNPA).
54. Ger. Offen. 1,930,883(SNPA).
55. Fr. 1,359,141(Eastman Kodak).
56. 丹羽幹, et al, 日本化学会誌, 1973(4), 661

- (1973).
57. V.K. Sharchenko, Inter. Chem. Eng. 9, 1 (1969).
 58. 大原 隆, 觸媒 **19**(3), 157(1977).
 59. 日本特公 47-42241(1971).
 60. 日本特公 47-27490(1971).
 61. 日本特公 44-26287(1968).
 62. 日本特公 47-24355(1971).
 63. 日本特公 48-19296(1972).
 64. 日本特公 49-11371(1973).
 65. 日本特開 50-67293(1974).
 66. 日本特開 49-6118(1973).
 67. 日本特公 49-11686(1973).
 68. 日本特公 48-34580(1972).
 69. 古田元信, 御園生誠, 米田幸夫, 第43回 日本觸媒討論會, 3016(1978), 名古屋.
 70. Yukio Yoneda, et al, Chemistry Letters, 709(1978).
 71. Hideaki Tsuneki, et al, Chemistry Letters, 645(1978).
 72. ibid, 1183(1978).
 73. 御園生 誠, et al, 觸媒, **21**(4), 307(1979).
 74. 李華榮, 御園生 誠, 米田幸夫, "7 th Inter. Cong. on Catalysis" (1980)에 발표 예정.
 75. 日本特開 52-25715(1977).
 76. 日本特開 52-25716(1977).
 77. 日本特開 52-33615(1977).
 78. 日本特開 52-33616(1977).
 79. 日本特開 52-46015(1977).
 80. 日本特開 52-48618(1977).
 81. 日本特開 52-51315(1977).
 82. 日本特開 52-51319(1977).
 83. 日本特開 52-57117(1977).
 84. 日本特開 52-53811(1977).
 85. 日本特開 52-62220(1977).
 86. 日本特開 52-17419(1977).
 87. 日本特開 52-68121(1977).
 88. 日本特開 52-68120(1977).
 89. 日本特開 52-68122(1977).
 90. 日本特開 52-85114(1977).
 91. 日本特開 52-95609(1977).
 92. 日本特開 51-115416(1976).
 93. 日本特開 52-91820(1977).