



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

<i>B01J 37/08</i> (2006.01)	(45) 공고일자	2007년02월15일
<i>B01J 37/00</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0682515
<i>B01J 23/30</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년02월07일
<i>B01J 37/02</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2006-0022489	(65) 공개번호	10-2006-0120400
(22) 출원일자	2006년03월10일	(43) 공개일자	2006년11월27일
심사청구일자	2006년03월10일		

(30) 우선권주장      1020050041971      2005년05월19일      대한민국(KR)

(73) 특허권자      주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자      이원호  
대전 서구 만년동 강변아파트 112동 1005호

이동일  
경기 동두천시 상봉암동 134-10 11/2

채종현  
대전 유성구 전민동 459-8 빛고을 304호

윤현경  
서울 관악구 신림1동 1625-2

(74) 대리인      연무식  
양광남  
김형철  
윤항식

(56) 선행기술조사문헌  
JP2001198464 A      KR1020010060299 A  
KR1020060040147 A  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동원

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 신규한 제조방법, 보다 구체적으로는 (a) 텅스텐 함유 화합물의 용액 또는 슬러리를 제조하는 단계; (b) 상기 용액 또는 슬러리를 무기 담체에 담지시키는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 촉매를 건조시키는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 건조한 촉매를 소성시키는 단계를 포함하되, 상기 (b) 단계에서 무기 담체의 기공 부피 대 용액 또는 슬러리의 부피 비율이 1:0.9 ~ 1.1인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 의해 제조된 메틸벤젠류 부분 산화용 촉매는 종래의 일반적인 함침법 또는 가열 증발에 의해 제조된 촉매에 비해 방향족 알데히드의 선택도가 높으며, 특히 넓은 범위의 전환율 영역에서 고선택도로 방향족 알데히드를 제조할 수 있다.

**대표도**

도 1

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

- (a) 텅스텐 함유 화합물의 용액 또는 슬러리를 제조하는 단계;
- (b) 상기 용액 또는 슬러리를 무기 담체에 담지시키는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 촉매를 건조시키는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계에서 건조한 촉매를 소성시키는 단계

를 포함하되, 상기 (b) 단계에서 무기 담체의 기공 부피 대 용액 또는 슬러리의 부피 비율이 1:0.9 ~ 1.1인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법:

[화학식 1]

WO<sub>x</sub>

상기식에서, W는 텅스텐원자를 나타내고, O는 산소원자를 나타내며, x는 W의 산화 상태에 의해 결정되는 값이다.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용액 또는 슬러리의 용매로 물을 사용하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 텅스텐 함유 화합물은 메타텅스텐산암모늄인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 무기 담체는 α-알루미나, 실리카, 타이타니아, 지르코니아, 및 탄화규소로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 감압 또는 진공 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계는 80 ~ 200 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계는 300 ~ 700 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 (b) 및 (c) 단계를 2회 이상 반복하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법, 보다 상세하게는 메틸벤젠류를 분자상 산소를 이용하여 기상 산화하여 대응하는 방향족 알데히드를 고선택도로 제조하는데 적합한 촉매의 신규한 제조방법에 관한 것이다.

방향족 알데히드는 반응성이 높은 알데히드기를 갖고 있어 폭넓은 용도로 이용될 수 있다. 특히, 파라(para) 위치에 두 개의 알데히드기를 갖는 테레프탈알데히드는 의약품 제품, 농약, 색소, 액정 고분자, 전기전도성 고분자, 또는 내열성 플라스틱 등의 기초 원료로 주목을 받고 있다.

종래의 테레프탈알데히드의 제조 방법에는 p-자일렌의 클로린화를 거친 중간체의 탈수에 의한 방법, 또는 디메틸테레프탈레이트의 수소화 방법등이 있는데, 이들 방법은 제조 과정이 복잡하고, 고압 및 환경 비친화적인 조건 등으로 인해 테레프탈알데히드를 경제적으로 대량 생산하는데 부적합하였다.

이를 극복하기 위해 p-자일렌을 분자상 산소를 이용하여 기상 산화하여 테레프탈알데히드를 대량 생산하고자 하는 노력이 계속되어 왔다.

예를 들어 일본공개특허 소47-002086호에는 W 및 Mo의 비가 1:1에서 20:1의 범위에 있는 조성의 혼합산화물 촉매를, 일본공개특허 소48-047830호에는 V 및 Rb 또는 Cs를 포함하는 촉매를 각각 개시하고 있다. 미국특허 제3,845,137호에서는 W 및 Mo의 두 성분에 Ca, Ba, Ti, Zr, Hf, Tl, Nb, Zn, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 성분으로 구성

된 촉매를 개시하고 있다. 또한 미국특허 제4,017,547호에서는 Mo 산화물, W 산화물 또는 실리코텡스텐산 (silicotungstic acid) 및 Bi 산화물로 구성된 촉매를 개시하고 있다. 그러나 이들 촉매를 사용하는 경우에는 목적으로 하는 테레프탈알데히드의 선택도 및 수율이 낮다는 문제점이 있으므로 공업적으로 실용화하는 데에 한계가 있었다.

또한, 미국특허 제5,324,702호에서는 탈붕소 보로실리케이트 결정 분자체(deboronized borosilicate crystal molecular sieve) 위에 화학증착법(CVD)을 통하여 Fe, Zn, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Ce 및 Bi 로 이루어진 군에서 선택된 한 성분, 및 V, Mo 및 W로 이루어진 군에서 선택된 한 성분을 담지한 촉매를 개시하고 있다. 그러나 상기 촉매는 기존의 촉매에 비해 비교적 높은 p-자일렌 전환율 및 테레프탈알데히드 수율을 보이거나, 다양한 부산물로 인해 선택도를 높이는데 한계가 있었고, 그에 따라 분리 및 정제에 어려움이 있었다.

또한, 미국특허 제6,458,737호에서는 W를 주성분으로 하고 Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Re, Cr, V, Nb, Ti, Zr, Zn, Cd, Y, La, Ce, B, Al, Tl, Sn, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군에서 선택된 1개 이상의 성분으로 이루어진 촉매를 개시하고 있다. 이 촉매를 사용하는 경우에는 공업적으로 실용화에 근접한 정도의 높은 테레프탈알데히드 수율을 제공할 수 있다. 그러나 높은 p-자일렌 전환율에 비하여 테레프탈알데히드 선택도가 크게 높지 않아 역시 분리 및 정제 측면에서 한계가 있었고, 고온에서 승화 손실되는 Sb 성분을 포함하고 있어 촉매의 열적 안정성 및 촉매 수명 측면에서 문제점이 있었다.

결국 종래의 촉매들을 사용하는 경우에는, 목적하는 테레프탈알데히드의 수율이 낮거나 수율이 높더라도 목적물의 선택성이 낮아 분리 및 정제가 어려우며, 다성분의 복합산화물을 사용하기 때문에 균일한 조성과 성능을 갖는 촉매를 제조하기가 용이하지 않았다. 뿐만 아니라 열적 안정성이 낮은 성분들을 포함하고 있어 촉매 수명이 짧다는 문제점 때문에 공업적으로 실용화하는데 한계가 있었다.

한편, 최근 본 발명자들이 출원한 한국특허 출원번호 10-2004-0089376에서는 텡스텐 옥사이드와 임의의 성분으로 내화성 무기담체를 사용하는 단일 성분의 촉매를 개시하고 있다. 상기 촉매를 사용하는 경우에는 종래의 다성분 복합산화물 촉매에 비해 균일한 촉매의 제조가 용이하며, 높은 선택도와 높은 수율로 테레프탈알데히드를 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 테레프탈알데히드 생성에 보다 높은 선택도를 보이는 촉매가 여전히 필요한 실정이다.

본 발명의 분야와 같은 부분 산화 반응 공정 분야에서의 앞으로의 연구 추세는 주요 부산물인 온실 가스의 생성을 줄이고 원하는 생성물의 선택도를 높일 수 있는 촉매의 개발이며, 이는 향후 촉매 공정의 상업화에 매우 중요한 척도가 될 것이기 때문이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여, 메틸벤젠류로부터 대응하는 방향족 알데히드를 넓은 범위의 전환율 영역에서도 고선택성으로 제조할 수 있는 메틸벤젠류 부분 산화용 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이하 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

### 발명의 구성

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 신규한 제조방법, 보다 구체적으로는

- (a) 텡스텐 함유 화합물의 용액 또는 슬러리를 제조하는 단계;
- (b) 상기 용액 또는 슬러리를 무기 담체에 담지시키는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 촉매를 건조시키는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계에서 건조한 촉매를 소성시키는 단계

를 포함하되, 상기 (b) 단계에서 무기 담체의 기공 부피 대 용액 또는 슬러리의 부피 비율이 1:0.9 ~ 1.1인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 메틸벤젠류 부분산화용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

WOx

상기식에서, W는 텅스텐원자를 나타내고, O는 산소원자를 나타내며, x는 W의 산화 상태에 의해 결정되는 값으로, 바람직하게는 2 내지 3사이의 수치이다.

본 발명에서 사용된 용어 “메틸벤젠류”는 1개 이상의 메틸기가 직접 벤젠고리에 결합되어 있는 화합물을 의미하고, 예를 들어 p-자일렌, o-자일렌, m-자일렌, 프소이도큐멘, 메시틸렌 및 듀렌 등의 탄소원자수 8 내지 10의 메틸벤젠류를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

본 발명의 방법에 따라 제조한 부분산화용 촉매의 용도는 상기 메틸벤젠류를 분자상 산소를 이용하여 기상 산화하여 대응하는 방향족 알데히드를 제조하는 것이다. 상기 용도의 구체에는, p-자일렌으로부터 테레프탈알데히드 및 p-톨루알데히드; o-자일렌으로부터 프탈알데히드 및 o-톨루알데히드; m-자일렌으로부터 이소프탈알데히드 및 m-톨루알데히드; 프소이도큐멘으로부터 2-메틸테레프탈알데히드, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 2,5-디메틸벤즈알데히드 및 3,4-디메틸벤즈알데히드; 메시틸렌으로부터 3,5-디메틸벤즈알데히드, 5-메틸이소프탈알데히드 및 1,3,5-트리포르밀벤젠; 및 듀렌으로부터 2,5-디메틸테레프탈알데히드, 4,5-디메틸프탈알데히드, 2,4,5-트리메틸벤즈알데히드, 2,4,5-트리포르밀톨루엔 및 1,2,4,5-테트라포르밀벤젠을 각각 제조하는 것을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 특히, 본 발명의 방법에 의해 제조한 메틸벤젠류 부분산화용 촉매는 p-자일렌으로부터 테레프탈알데히드를 제조하는데 적합하다.

이하에서 본 발명의 각 단계를 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 단계 (a)는 텅스텐 함유 화합물의 용액 또는 슬러리를 제조하는 단계이다.

상기에서 텅스텐 함유 화합물은 특별히 제한은 없고, 텅스텐 암모늄염 외에 산화물, 탄화물, 염화물, 황화물, 규화물, 유기산염, 및 헤테로폴리산 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 메타텅스텐산암모늄을 사용하는 것이다.

텅스텐 화합물의 용액 또는 슬러리의 조제에 사용되는 용매 또한 제한은 없다. 용매로는 물, 또는 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 디올 등을 포함하는 알코올류를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물을 용매로 사용하는 것이 환경적 측면에서 유리하다. 물은 증류수 및 탈이온수를 포함한다.

수용액 및 슬러리 중의 텅스텐 농도에 대해서는 특별한 제한은 없으나, 가능한 촉매 조제 시간 단축을 위해 농도가 높은 것이 반복 담지 횟수가 적다는 측면에서 바람직하다. 바람직한 사용 가능한 농도는 0.5 ~ 3 mmol/g이다. 농도가 0.5mmol/g 미만인 경우 반복 담지 횟수가 증가하며, 3 mmol/g을 초과하는 경우 용해가 되지 않을 수 있다. 반복 담지 횟수를 줄이기 위해서는 포화 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 슬러리보다는 수용액으로 조제하는 것이 촉매의 균일성 측면에서 바람직하다.

본 발명에 따른 단계 (b)는 상기 용액 또는 슬러리를 무기 담체에 담지시키는 단계이며, 이 때 무기 담체의 기공 부피 대 용액 또는 슬러리의 부피 비율은 1:0.9 ~ 1.1이고, 바람직하게는 1:0.95 ~ 1.05이며, 가장 바람직하게는 담체의 기공 부피에 해당하는 양의 텅스텐 함유 화합물의 수용액 또는 슬러리를 주입하여 담지시키는 것이다. 그 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우 원하는 수율 또는 선택도를 얻을 수 없다.

상기에서 무기 담체는 α-알루미나, 실리카, 타이타니아, 지르코니아, 및 탄화규소로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 내화성 무기 담체를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 (b) 단계는 감압 또는 진공 조건하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이는 담체가 포함된 용기를 감압하거나 진공을 거는 것이 담체의 기공 안쪽까지 활성 성분을 담지할 수 있다는 측면에서 유리하기 때문이다.

본 발명에 따른 단계 (c) 및 (d)는 제조된 촉매를 건조 및 소성시키는 단계이다.

본 발명의 방법에서 촉매를 건조 또는 소성할 때 방법이나 분위기에 있어서도 특별히 제한은 없다. 상기 방법의 비제한적인 예는 진공건조, 냉동건조, 분무건조, 마이크로웨이브건조, 회전증발 또는 공기건조 등을 포함한다. 분위기는 대기중, 고농도산소, 저농도산소 분위기, 환원성 분위기, 불활성기체 분위기 또는 진공 중에서도 실시할 수 있다.

상기 (c) 및 (d) 단계의 온도 조건 역시 특별히 제한되지 않으나, 건조 온도는 80 ~ 200℃인 것이 바람직하고, 소성 온도 300 ~ 700℃인 것이 바람직하다. 상기 건조가 80℃ 미만이면 건조 효율이 좋지 못하고, 200℃를 초과하면 촉매 성능에 악 영향을 미칠 수 있으며, 소성 온도가 300℃ 미만이면 반응 불순물을 제거하기가 어렵고, 700℃를 초과하면 촉매의 형상 (morphology) 등에 변형을 일으킬 수 있다. 또한 상기 (c) 및 (d) 단계의 시간 조건 역시 특별히 제한되지 않으나, 건조 및 소성 단계는 각각 2 시간 이상의 충분한 시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다.

한편, 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 담지 및 건조 단계((b) 및 (c) 단계)를 2회 이상 반복하여 실시하는 것이 바람직하다. 담지 및 건조 단계를 반복하는 횟수에 대해서는 특별한 제한은 없으나, 반복 횟수는 담지량의 증가를 가져오고 이는 곧 전환율의 증가로 연결되므로 반복 횟수가 많은 것이 유리하다. 즉, 텅스텐 함유 화합물의 수용액 또는 슬러리 중의 농도에 한계가 있으므로 바람직하게는 2회 이상, 더욱 바람직하게는 3회 이상 반복하는 것이 적합하다. 보다 구체적으로 무기 담체의 기공부피의 80% 또는 그 이상이 텅스텐 함유 화합물로 담지될 때까지 상기 (b) 및 (c) 단계를 반복하는 것이 바람직하며, 이 때 반복 횟수는 텅스텐 함유 화합물의 수용액 또는 슬러리 중의 농도에 의존한다.

담지 및 건조 단계를 반복하는 경우는 먼저, 무기 담체를 담은 용기에 텅스텐 함유 화합물의 수용액 또는 슬러리를 미리 계산된 담체의 기공 부피에 상응하는 양만큼 주입하여 담지시킨 후, 80 ~ 200℃에서 2시간 이상 건조시킨 다음, 무게를 측정하여 남아있는 기공 부피를 계산하고 다시 그 양에 상응하는 상기 수용액 또는 슬러리를 상기와 동일한 방법으로 반복하여 담지한다. 반복 횟수가 많을수록 담지량은 증가하며, 최종 담지를 실시한 후 건조 및 소성하여 최종 촉매를 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 무기 담체의 형태 또는 이에 따라 제조된 촉매의 형상은 특별한 제한 없이 구형, 펠릿형, 링형, 또는 하니콤형 어느 것이라도 사용가능하며, 성형체 이외의 산화물, 수산화물의 분말, 겔, 또는 졸 등의 형태로 사용할 수 있다.

이하 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 이들만으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

반응에서의 전환율, 선택도 및 원패스(one-pass) 수율은 부산물을 고려하여 다음과 같이 정의한다.

전환율(conversion, 몰%)=(반응한 원료의 몰수/공급한 원료의 몰수)×100;

선택도(selectivity, 몰%)=(각 생성물의 몰수/반응한 원료의 몰수)×(각 생성물의 탄소원자의 수/공급한 원료의 탄소원자의 수)×100; 및

원패스 수율(One-pass yield, 몰%)=(각 생성물의 몰수/공급한 원료의 몰수)×(각 생성물의 탄소원자의 수/공급한 원료의 탄소원자의 수)×100

### 실시예 1

텅스텐 원료로서 메타텅스텐산암모늄 수용액을 2mmol/g의 농도로 제조하였다. 미리 120℃에서 가열 처리한 a-알루미나 담체 SA5205 60g (Norton사제품, 5mm 구형, 기공부피 약 15ml)을 넣은 용기에 진공을 걸고 감압상태에서 상기 수용액 15ml를 주입하였다. 이를 최종적으로 120℃에서 18시간 건조하고, 다시 공기분위기로 650℃에서 2시간 소성 처리하였다. 최종적으로 얻어진 촉매의 WO<sub>x</sub> 성분의 중량은 촉매 전체 무게에 대하여 14.3%의 무게를 차지하여 14.3중량% WO<sub>x</sub>/SA5205의 조성의 촉매를 수득하였다.

일반적인 연속 흐름 반응기에 상기 촉매 60g을 채우고 다음 조건에서 반응을 실시하였다.

반응압력: 상압

반응기체조성(부피비): p-자일렌/산소/질소=0.25/6.25/93.5

(산소/p-자일렌=25)

반응기체공급속도: 1.2L/분

공간속도(GHSV): 1500시간<sup>-1</sup>

반응온도: 450, 500, 550, 및 580℃

이하의 실시예 및 비교예에서도 특별한 언급이 없는 한 동일한 반응조건하에서 반응을 실시하였다. 단, 공간속도는 담체의 종류 및 담지량의 차이에 따라 약간 변동된다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**실시예 2**

실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 담지 및 건조 단계를 2회 반복하여 촉매를 제조하였다. 1차로 상기의 메타 텡스텐산암모늄 수용액 15ml 담지하고, 120℃에서 2시간 건조한 후, 건조된 촉매의 기공부피를 계산하여 2차로 그에 상응하는 메타 텡스텐산암모늄 수용액 12ml를 1차와 동일한 방법으로 담지하였다. 이후 단계는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여, 24.3중량% WO<sub>x</sub>/SA5205의 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**실시예 3**

실시예 2와 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 담지 및 건조 단계를 3회 반복하여 촉매를 제조하였다. 메타 텡스텐산암모늄 수용액을 1차 15ml, 2차 12ml, 및 3차 9.6ml를 사용하여 제조하여 31.7중량% WO<sub>x</sub>/SA5205의 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**실시예 4**

실시예 2와 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 담지 및 건조 단계를 6회 반복하여 촉매를 제조하였다. 메타 텡스텐산암모늄 수용액을 1차 15ml, 2차 12ml, 3차 9.6ml, 4차 7.7ml, 5차 6.1ml, 및 6차 4.9ml를 사용하여 제조하여 37.1중량% WO<sub>x</sub>/SA5205의 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**비교예 1**

메타 텡스텐산암모늄 수용액 54.0g을 60ml의 물로 희석한 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건을 사용하여 촉매를 제조하였다. 최종적으로 얻어진 촉매의 WO<sub>x</sub> 성분의 중량은 촉매 전체 무게에 대하여 24.7%의 무게를 차지하여 24.7중량% WO<sub>x</sub>/SA5205의 조성의 촉매를 수득하였다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**비교예 2**

비교예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 메타 텡스텐산암모늄 수용액 90.0g을 사용하여 34.2중량% WO<sub>x</sub>/SA5205 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 반응 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**[표 1]**

구분	반응온도 (℃)	전환율 (몰%)	선택도 (몰%)		원패스 수율 (몰%)	
			TPAL	PTAL	TPAL	PTAL
실시예 1	450	2.7	78.9	0.0	2.1	0.0
	500	7.0	81.7	3.9	5.7	0.3
	550	17.9	80.1	3.1	14.3	0.6
	580	29.4	78.8	4.1	23.2	1.2
실시예 2	450	5.1	82.3	0.0	4.2	0.0
	500	12.4	86.0	3.0	10.6	0.4
	550	26.4	84.4	3.2	22.3	0.8
	580	46.0	82.9	3.5	38.2	1.6

실시예 3	450	8.6	76.6	2.2	6.6	0.2
	500	21.0	85.8	3.1	18.0	0.7
	550	46.8	85.3	3.2	39.9	1.5
	580	70.1	83.6	3.2	58.6	2.2
실시예 4	450	14.9	76.3	4.2	11.3	0.6
	500	32.1	86.3	3.7	27.7	1.2
	550	61.8	85.8	3.4	53.0	2.1
	580	85.1	81.8	2.9	69.6	2.5
비교예 1	450	16.9	67.2	4.3	11.4	0.7
	500	36.7	80.3	3.7	29.5	1.4
	550	66.6	79.0	3.4	52.6	2.3
	580	87.4	74.8	3.3	65.4	2.9
비교예 2	450	17.7	33.9	4.8	6.0	0.8
	500	50.4	69.0	3.9	34.8	2.0
	550	84.1	78.1	2.7	65.7	2.3
	580	93.8	71.5	2.8	67.1	2.6

TPAL: 테레프탈알데히드, PTAL: p-톨루알데히드

상기 표 1 및 도 1을 보면, 본 발명의 방법에 따라 제조한 실시예 1 내지 4의 경우는 TPAL의 최대 선택도가 약 80% 이상으로 일반적인 함침법으로 제조한 비교예 1 및 2에 비해 우수함을 볼 수 있다. 특히, 반복 담지에 의해 담지량이 증가함에 따라 전환율이 증가함에도 TPAL의 최대 선택도는 85% 이상의 매우 높은 수준에서 유지됨을 볼 수 있으며, 또한 넓은 범위의 전환율 영역에서 일정한 TPAL 선택도를 보여준다. 반면 일반적인 함침법에 의해 제조한 비교예 1의 경우 유사한 전환율 주위를 보이는 실시예 4와 비교했을 때 동일한 수준의 전환율에서의 TPAL 선택도가 일정한 차이만큼 낮은 것을 볼 수 있으며, 담지량을 높여 전환율을 증가시킨 비교예 2의 경우는 TPAL의 최대 선택도가 낮을 뿐 아니라 전환율의 변화에 따른 TPAL 선택도의 변화가 매우 큼을 볼 수 있다. 따라서 본원발명의 방법에 따라 제조한 촉매는 넓은 범위의 전환율 영역에서도 매우 높은 TPAL 선택도를 유지함으로써 TPAL을 고선택도로 얻는데 유리함을 보여주고 있다.

### 발명의 효과

이상과 같이 본 발명에 따라 텅스텐 옥사이드류의 메틸벤젠류 부분산화용 촉매를 제조하는 경우 담지량을 증가시켜 전환율을 증가시켰을 경우에도 선택도가 유지되어 고선택도로 메틸벤젠류로부터 대응하는 방향족 알데히드를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 p-자일렌 전환율에 대한 TPAL 선택도(몰%)를 나타내는 그래프이다.

### 도면



도면1

