

부분산화 반응에서는 이산화탄소와 물이 생성되는 완전 산화반응이 억제되고, 원하는 부분산화 생성물을 얼마나 선택적으로 생성되느냐가 중요하다. 따라서, 부분산화 반응에 사용되는 촉매는 일산화탄소나 이산화탄소의 생성을 억제할 수 있으며, 동시에 경제적 가치가 있을 만큼 촉매 활성이 높아야 한다. 일반적으로, 부분산화 반응에는 금속, 단일 금속 산화물, 혼합 금속 산화물 등이 촉매로 사용되며, 특히 혼합 금속 산화물이 많이 사용되고 있다.

부분산화 반응은 대부분 발열반응이고, 부분산화 반응의 선택도가 반응온도에 민감하기 때문에, 낮은 온도에서 반응활성을 보이는 혼합 산화물 촉매가 필요하다. 부분산화용 촉매는 공업적으로 여러 분야에 널리 사용되고 있다.

일반적으로 상기 혼합 산화물 촉매 중 아크릴산 및 메타아크릴산은 프로필렌 및 이소부틸렌을 부분 산화시켜 생성된 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 기상 접촉 산화 반응시켜 제조된다. 상기 제조시 반응물 중 산소 농도 증가에 따른 연소 범위 위를 피하고 과반응을 방지하며 동시에 아크롤레인 또는 메타아크롤레인의 선택성이 저하되지 않도록 가능한 낮은 산소 농도와 반응온도 조건하에서 운전된다. 또한 낮은 반응온도하에서 높은 활성을 보이는 촉매는 상대적으로 낮은 활성을 보이는 촉매에 비해 비활성화 저항성이 높다. 이와 같은 요구로 인하여 지금까지 프로필렌 및 이소부틸렌의 부분산화 반응용 촉매에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 실정이다.

현재까지 아크롤레인 또는 메타아크롤레인을 기상 접촉 산화 반응시켜 아크릴산 또는 메타아크릴산을 효율적으로 제조하기 위하여 다양한 방법이 제안되고 있다.

예를 들어, 일본공개특허공보 소44-12129호는 몰리브덴, 바나듐, 및 텅스텐으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소49-11371호는 몰리브덴, 바나듐, 동, 텅스텐, 및 크롬으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소50-25914호는 몰리브덴 및 바나듐으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소52-85091호는 몰리브덴, 바나듐, 동, 안티몬, 및 게르마늄으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 성분으로 이루어진 촉매에 대하여 개시하고 있다.

뿐만 아니라, 유럽특허 제023,859호는 촉매의 성분 및 조성비가 동일한 경우 촉매의 성형방법에 따라 아크롤레인의 전환율 및 아크릴산의 수율이 다르게 되며, 이로부터 아크릴산 수율이 높은 촉매의 제조방법에 대하여 개시하고 있다. 또한, 대한민국 특허출원 제1998-073605호는 현탁액 제조시 금속염의 총 중량에 대하여 물의 중량을 조절하여 촉매의 현탁액을 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 대한민국 특허출원 제1998-073604호는 촉매의 성능이 입자크기에 따라 차이가 있음을 개시하고 있다.

그러나 상기 방법들은 촉매 제조시 많은 물의 사용으로 인하여 건조공정에 소요되는 시간 및 비용의 막대함과 촉매의 물성 조절의 어려움이 따른다는 문제점이 있다.

따라서, 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 촉매의 물성을 향상시킬 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 촉매의 물성을 향상시킬 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 프로필렌 및 이소부틸렌 전환에 보다 높은 활성을 나타내고, 부분산화 반응시 높은 선택도를 나타낼 뿐만 아니라, 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 고수율로 수득할 수 있는 촉매를 안정적으로 제조할 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 프로필렌 및 이소부틸렌 전환에 보다 높은 활성을 나타내고, 부분산화 반응시 높은 선택도를 나타낼 뿐만 아니라, 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 고수율로 수득할 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법에 있어서,

- a) i) 몰리브덴 염;
- ii) 비스무스 염;
- iii) 철 염;
- iv) 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염; 및
- v) 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상

선택되는 금속의 염;

을 포함하는 금속 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 촉매

현탁액을 제조하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시키

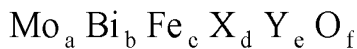
는 단계;

c) 상기 b) 단계의 건조된 촉매를 분쇄하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계에서 분쇄된 촉매 분말을 성형한 후 소성하는 단계

를 포함하는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

X는 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 또는 니켈이고,

Y는 칼륨, 루비듐, 또는 세슘이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자 몰비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 0.5~2, c는 0.5~2, d는 3~8, e는 0.005~0.2, F는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

또한 본 발명은 몰리브덴 염; 비스무스 염; 철 염; 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염; 및 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염을 포함하는 금속 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시킨 후, 상기 건조된 촉매를 분쇄하고 성형한 후 소성하여 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매를 제공한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 촉매의 물성을 향상시킬 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법에 대하여 연구하던 중, 촉매로 작용하는 금속들의 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시키고, 분쇄한 촉매 분말을 성형 및 소성하여 촉매를 제조한 결과, 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 촉매의 물성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 프로필렌 및 이소부틸렌 전환에 보다 높은 활성을 나타내고, 부분산화 반응시 높은 선택도를 나타내며, 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 고수율로 수득할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매는 촉매로 작용하는 금속들의 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 제조한 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시킨 후, 상기 건조된 촉매를 분쇄하고, 성형한 후 소성하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법을 자세히 설명하면 하기와 같다.

a) 촉매 현탁액 제조

본 단계는 프로필렌 및 이소부틸렌을 아크롤레인으로 부분 산화시키는데 사용되는 촉매로 작용하는 금속들의 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하는 단계이다.

상기 금속 염은 몰리브덴, 비스무스, 철, 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 니켈, 칼륨, 루비듐, 또는 세슘 등을 사용할 수 있다.

상기 금속 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시키면 수용액 또는 유기산 용액에 존재하는 양이온 금속염과 음이온 금속염이 일정 온도 이하에서 서로 반응하여 침전물이 형성된 현탁액을 얻을 수 있다.

상기와 같이 제조된 촉매 현탁액 중 금속 염 침전물의 입자크기는 촉매의 성능에 크게 영향을 미치며, 바람직한 금속 염 침전물의 입자크기는 최대 50 μm인 것이다.

b) 건조

본 단계는 상기 제조한 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시키는 단계이다.

상기 마이크로 웨이브 오븐은 특정 제품에 한정되지 않는다.

상기 건조는 마이크로 웨이브 오븐의 파장이 600 MHz 내지 2.5 GHz의 범위에서 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 600 MHz 내지 1 GHz의 범위에서 실시되는 것이다. 상기 마이크로 웨이브 오븐의 파장이 600 MHz 미만일 경우에는 건조시간이 길어진다는 문제점이 있으며, 2.5 GHz를 초과할 경우에는 입자크기가 커지게 된다는 문제점이 있다.

상기 건조는 촉매 현탁액 10 mL를 기준으로 약 30 초 내지 5 분 동안 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30 초 내지 2 분 동안 실시되는 것이 바람직하다.

상기와 같이 마이크로 웨이브 오븐에서 건조함으로써 종래 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간을 1/20 정도로 줄일 수 있으며, 이에 따라 비용이 감소되는 효과가 있다.

c) 분쇄

본 단계는 상기 마이크로 웨이브 오븐에서 건조된 촉매를 분쇄하는 단계이다.

상기 분쇄에는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 촉매의 크기가 최대 100 메쉬(mesh)가 되도록 실시하는 것이다.

d) 소성

본 단계는 상기 분쇄된 촉매를 성형한 후 소성하는 단계이다.

상기 성형은 압출 또는 불활성 담지체 코팅 등 통상적인 방법이 사용될 수 있다.

상기 소성은 350 내지 450 °C의 온도에서 4 내지 6 시간 동안 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 400 °C의 온도에서 5 시간 동안 실시되는 것이다. 또한, 상기 소성은 공기분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

상기와 같이 제조된 촉매는 종래 방법으로 제조된 촉매와 비교하여 표면적이 2~3 배 정도 증가하며, 본 발명에 따라 제조된 촉매의 표면적은 10 내지 20 m²/g인 것이 바람직하다. 또한, 상기와 같은 촉매 표면적의 증가는 반응 활성을 증가시키고, 촉매의 사용량을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

또한 상기 촉매가 상업적으로 사용될 때는 압출 등의 통상적인 방법으로 일정한 크기 및 모양으로 성형할 수 있다.

본 발명에 사용되는 반응조건은 특별한 제한이 없으며, 고정층 다중관 반응기 내에서의 프로필렌 및 이소부틸렌의 기상 촉매 산화 반응에 의한 아크롤레인 및 메타아크롤레인의 제조에 유용한 것으로 통상적으로 공지된 임의의 반응 조건을 도입하여 실시할 수도 있다.

또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매를 제공하는 바, 상기와 같이 제조된 본 발명의 촉매는 프로필렌 및 이소부틸렌 전환에 보다 높은 활성을 나타내어 프로필렌 및 이소부틸렌의 부분 산화 반응시 높은 선택도를 나타낼 뿐만 아니라, 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 고수율로 수득할 수 있는 효과가 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

500 cc의 유리 반응기에 증류수 400 mL를 가하여 교반하면서 75 °C까지 가열하였다. 상기 반응기에 시트르산 300 g을 용해시킨 후, 몰리브덴산암모늄 100 g, 질산철 39.4 g, 질산코발트 54.95 g을 차례로 가하여 완전히 용해시켰다. 그 다음 상기 용액에 질산에 용해된 질산비스무트 34.35 g 및 질산칼륨 0.286 g의 용액을 가한 후, 완전히 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하였다.

상기 제조한 촉매 현탁액을 파장이 600 MHz인 마이크로 웨이브 오븐에서 10 mL를 기준으로 2 분 정도 건조시켰다. 상기 건조한 촉매 케이크를 회수하여 40 메쉬 크기로 분쇄하여 촉매 분말을 제조한 후, 이를 수집하여 원통형 펠렛 형태로 압출하고, 공기 분위기 하에서 450 °C의 온도로 5 시간 동안 소성시켜 금속들의 조성이 Mo₁₂Bi_{1.5}Co₄Fe₂K_{0.06}인 금속복합 산화물 촉매를 제조하였다.

실시예 2

500 cc의 유리 반응기에 증류수 400 mL를 가하여 교반하면서 75 °C까지 가열하였다. 상기 반응기에 시트르산 200 g을 용해시킨 후, 몰리브덴산암모늄 100 g, 질산철 39.4 g, 질산코발트 60.44 g을 차례로 가하여 완전히 용해시켰다. 그 다음 상기 용액에 질산에 용해된 질산비스무스 34.35 g 및 질산칼륨 0.286 g의 용액을 가한 후, 완전히 용해시켜 촉매 현탁액을 제조하였다.

상기 제조한 촉매 현탁액을 파장이 800 MHz인 마이크로 웨이브 오븐에서 10 mL를 기준으로 30 초 동안 건조시켰다. 상기 건조한 촉매 케이크를 회수하여 40 메쉬 크기로 분쇄하여 촉매 분말을 제조한 후, 이를 수집하여 원통형 펠렛 형태로 압출하고, 공기 분위기 하에서 450 °C의 온도로 5 시간 동안 소성시켜 금속들의 조성이 $Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$ 인 금속복합산화물 촉매를 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 2에서 제조한 촉매 현탁액을 파장이 1 GHZ인 마이크로 웨이브 오븐에서 10 mL를 기준으로 30 초 동안 건조시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 금속들의 조성이 $Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$ 인 금속복합산화물 촉매를 제조하였다.

비교예 1

500 cc의 유리 반응기에 증류수 400 mL를 가하여 교반하면서 75 °C까지 가열하였다. 상기 반응기에 몰리브덴산암모늄 100 g, 질산철 39.4 g, 질산코발트 60.44 g, 질산비스무스 34.35 g, 및 질산칼륨 0.286 g의 전구체를 질산에 용해시킨 용액을 차례로 가하여 촉매 현탁액을 제조하였다.

상기 제조한 촉매 현탁액 중 100 mL를 진공건조기 하에서 건조시키고, 건조된 케이크를 회수하여 40 메쉬 크기로 분쇄하여 촉매 분말을 제조하고 성형한 후, 450 °C의 온도의 소성로에서 5 시간 동안 소성시켜 금속들의 조성이 $Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$ 인 금속복합산화물 촉매를 제조하였다.

실험예 1. 촉매 활성 시험

상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 각각 250~350 °C의 온도와 1~3 기압의 반응기에 충전하였다. 그 다음, 프로필렌 1~10 부피%, 산소 1~15 부피%, 수증기 5~60 부피%, 및 불활성 가스 20~80%의 원료 가스를 공간속도 500~2000 시간(STP)으로 촉매상에 도입시켜 프로필렌 전환율, 아크롤레인 및 아크릴산의 수율, 및 표면적을 하기의 방법에 따라 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

ㄱ) 프로필렌 전환율 - 하기 수학적 1에 따라 측정하였다.

[수학적 1]

$$\text{프로필렌 전환율 (\%)} = \frac{\text{반응 프로필렌의 몰수}}{\text{공급된 프로필렌의 몰수}} \times 100$$

ㄴ) 아크롤레인 및 아크릴산 수율 - 하기 수학적 2에 따라 측정하였다.

[수학적 2]

$$\text{수율 (\%)} = \frac{\text{생성된 아크릴롤레인 및 아크릴산의 몰수}}{\text{공급된 프로필렌의 몰수}} \times 100$$

ㄷ) 표면적 - 질소흡착법으로 측정하였다.

표 1.

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
건조방법	마이크로 웨이브 (600 MHz)	마이크로 웨이브 (800 MHz)	마이크로 웨이브 (1 GHZ)	진공 건조
촉매 조성	$Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$	$Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$	$Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$	$Mo_{12}Bi_{1.5}Co_{4.4}Fe_2K_{0.06}$
반응 온도	320 °C	320 °C	320 °C	320 °C
프로필렌 전환율 (%)	97.8	97.5	97.2	95.2
아크롤레인 및 아크릴산 수율 (%)	89.1	88.8	88.4	86.2

표면적 (㎡/g)	17.5	16.8	14.3	5.7
-----------	------	------	------	-----

상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따라 마이크로 웨이브 오븐에서 건조하는 방법으로 제조한 실시예 1 내지 3의 촉매가 비교예 1과 비교하여 프로필렌 전환율, 아크롤레인 및 아크릴산의 수율, 및 표면적이 우수함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따르면 촉매 제조시 건조공정에 소요되는 시간 및 비용을 절감할 수 있고, 촉매의 물성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 프로필렌 및 이소부틸렌 전환에 보다 높은 활성을 나타내고, 부분산화 반응시 높은 선택도를 나타내며, 아크롤레인 및 메타아크롤레인을 고수율로 수득할 수 있는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매를 안정적으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법에 있어서,

a) i) 몰리브덴 염;

ii) 비스무스 염;

iii) 철 염;

iv) 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 및 니켈로 이루어지는 군으

로부터 1 종 이상 선택되는 금속의 염; 및

v) 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상

선택되는 금속의 염;

을 포함하는 금속 염을 수용액 또는 유기산 용액에 용해시켜 촉매

현탁액을 제조하는 단계;

b) 상기 a)단계의 촉매 현탁액을 마이크로 웨이브 오븐에서 건조시키

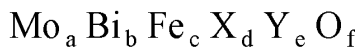
는 단계;

c) 상기 b)단계의 건조된 촉매를 분쇄하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계에서 분쇄된 촉매 분말을 성형한 후 소성하는 단계

를 포함하는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

X는 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 및 니켈로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이고,

Y는 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자 몰비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 0.5~2, c는 0.5~2, d는 3~8, e는 0.005~0.2, f는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 b)단계의 건조가 파장이 600 MHz 내지 2.5 GHz인 마이크로 웨이브 오븐에서 실시되는 프로필렌 및 이소부틸렌의 부분산화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 b)단계의 건조가 촉매 현탁액 10 mL를 기준으로 30 초 내지 5 분 동안 실시되는 프로필렌 및 이소부틸렌의 부분산화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4.

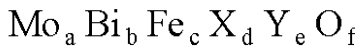
제1항에 있어서,

상기 촉매의 표면적이 10 내지 20 m²/g인 프로필렌 및 이소부틸렌의 부분산화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 5.

제1항 기재의 제조방법으로 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 프로필렌 및 이소부틸렌 부분산화 반응용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

X는 코발트, 텅스텐, 바나듐, 안티몬, 및 니켈로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이고,

Y는 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 금속들의 원자 몰비율을 나타내고, a를 기준으로 a가 12일 경우 b는 0.5~2, c는 0.5~2, d는 3~8, e는 0.005~0.2, f는 상기 각 금속의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.