



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0050518
(43) 공개일자 2022년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/8876 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0134276
(22) 출원일자 2020년10월16일
심사청구일자 2022년03월29일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
임현섭
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최병열
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
최희경, 정순성

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법**

(57) 요약

본 출원은 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 8/06 (2013.01)
C07B 63/00 (2013.01)
C07C 51/252 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)

(72) 발명자

최영현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
서동우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
주현호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최영주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이재하

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김민수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

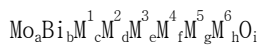
청구항 1

몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M²계 화합물; M³계 화합물; 및 M⁶계 화합물을 포함하는 촉매 현탁액을 제조하는 단계; 및

상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계를 포함하고,

상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M²계 화합물; M³계 화합물; 및 M⁶계 화합물 중 어느 하나 이상은 각 원소의 산화물 또는 수화물인 것인 하기 화학식 1로 표시되는 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Mo는 몰리브덴이고,

Bi는 비스무트이고,

M¹는 W, Sb, As, P, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,

M²는 Fe, Zn, Cr, Mn, Cu, Pd, Ag 및 Ru로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,

M³는 Co, Cd, Ta, Pt 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,

M⁴는 Al, Zr, V 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,

M⁵는 Se, Ga, Ti, Ge, Rh 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,

M⁶는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,

a, b, c, d, e, f, g, h, 및 i는 각 원소의 원자 비율을 나타낸 것이며,

a=12일 때, b는 0.01~20, c는 0~20, d는 0.001~15, e는 0.001~20, f는 0~20, g는 0~10, h는 0.001~10, i는 상기 각 성분의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 촉매 현탁액 전체 중량을 기준으로, 상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M²계 화합물; M³계 화합물; 및 M⁶계 화합물 중 각 원소의 산화물 또는 수화물의 총 중량이 1 중량% 이상 100 중량% 이하인 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 촉매 현탁액은 W, Sb, As, P, Sn, Pb, Al, Zr, V, Ce, Se, Ga, Ti, Ge, Rh, 및 Au로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 금속의 염을 추가로 포함하는 것인 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물을 소성하는 단계를 더 포함하는
 폴리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법.

청구항 5

전단 촉매층 및 후단 촉매층을 포함하는 고정상 반응기를 이용한 (메트)아크릴산의 제조 방법으로서,

상기 전단 촉매층에 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료 가스 및 산소 가스를 포함하는
 주입 가스를 공급하여 (메트)아크롤레인을 제조하는 단계;

상기 후단 촉매층에 상기 (메트)아크롤레인을 공급하여 (메트)아크릴산을 제조하는 단계를 포함하고,

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 폴리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물이 전단 촉
 매층 또는 후단 촉매층에 포함되는 것인 (메트)아크릴산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 폴리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 제조에는 촉매층이 존재하는 고정상 다관형 반응기에서
 프로필렌, 이소부틸렌 등을 분자상 산소와 기상 접촉 산화시키는 방법이 이용되고 있다.

[0003] 상기 반응은 프로필렌, 이소부틸렌 등을 부분산화시켜 (메트)아크롤레인을 제조하는 제1 단계 반응 존과, 상기
 (메트)아크롤레인을 부분산화시켜 (메트)아크릴산을 제조하는 제2 단계 반응 존으로 나누어진다.

[0004] 상기 제1 단계 반응 존과 제2 단계 반응 존에 각각 제1 촉매층 및 제2 촉매층이 구비되고, 상기 촉매층에는 몰
 리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물이 촉매로 사용된다.

[0005] 일반적으로, 상기 폴리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물은 각 금속 원소의 전구체 화합물을 공침시키고 소성하
 는 방법으로 제조되는데, 상기 전구체 화합물로 질산염 또는 암모늄염이 주로 사용된다.

[0006] 상기 질산염과 암모늄염을 사용함에 따라 발생하는 암모니아, NOx 물질을 처리하는 문제, 이들에 의한 설비 부
 식 문제, 작업간 작업자에 피폭 문제 등이 존재하여 전구체 화합물의 종류를 변경할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0062552 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 실시상태는 제조 과정에서 발생하는 질산 또는 암모니아의 발생량이 감소된 폴리브덴-비스무트계
 복합 금속 산화물의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시상태는 폴리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M²계 화합물; M³계 화합물; 및 M⁶계 화합물을
 포함하는 촉매 현탁액을 제조하는 단계; 및 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 폴리브덴계
 화합물; 비스무트계 화합물; M²계 화합물; M³계 화합물; 및 M⁶계 화합물 중 어느 하나 이상은 각 원소의 산화물

또는 수화물인 것인 하기 화학식 1로 표시되는 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법을 제공한다.

- [0010] [화학식 1]
- [0011] $Mo_aBi_bM^1_cM^2_dM^3_eM^4_fM^5_gM^6_hO_i$
- [0012] 상기 화학식 1에서,
- [0013] Mo는 몰리브덴이고,
- [0014] Bi는 비스무트이고,
- [0015] M^1 는 W, Sb, As, P, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0016] M^2 는 Fe, Zn, Cr, Mn, Cu, Pd, Ag 및 Ru로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0017] M^3 는 Co, Cd, Ta, Pt 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0018] M^4 는 Al, Zr, V 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0019] M^5 는 Se, Ga, Ti, Ge, Rh 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0020] M^6 는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0021] a, b, c, d, e, f, g, h, 및 i는 각 원소의 원자 비율을 나타낸 것이며,
- [0022] a=12일 때, b는 0.01~20, c는 0~20, d는 0.001~15, e는 0.001~20, f는 0~20, g는 0~10, h는 0.001~10, i는 상기 각 성분의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 실시상태는 전단 촉매층 및 후단 촉매층을 포함하는 고정상 반응기를 이용한 (메트)아크릴산의 제조 방법으로서,
- [0024] 상기 전단 촉매층에 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물을 포함하는 원료 가스 및 산소 가스를 포함하는 주입 가스를 공급하여 (메트)아크롤레인을 제조하는 단계;
- [0025] 상기 후단 촉매층에 상기 (메트)아크롤레인을 공급하여 (메트)아크릴산을 제조하는 단계를 포함하고,
- [0026] 상술한 제조방법으로 제조된 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물이 전단 촉매층 또는 후단 촉매층에 포함되는 것인 (메트)아크릴산의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법의 의하면, 촉매 제조 시 질산과 암모니아의 발생량을 감소시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0029] 종래의 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물은 각 금속 원소의 전구체 화합물을 공침시키고 소성하는 방법으로 제조되는데, 상기 전구체 화합물로 질산염 또는 암모늄염이 주로 사용되는데, 질산염과 암모늄염에 의해 발생하는 암모니아, NOx 물질이 다량 배출되는 문제가 있었다.
- [0030] 본 발명자들은 금속 전구체 물질의 종류를 변경하여 상기 암모니아, NOx 물질의 발생을 최소화할 수 있는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0031] 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태는 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물을 포함하는 촉매 현탁액을 제조하는 단계; 및 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물 중 어느 하나 이상은 각 원소의 산화물 또는 수화물인 것인 하기 화학식 1로 표시되는 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법

을 제공한다.

- [0032] [화학식 1]
- [0033] $Mo_aBi_bM^1_cM^2_dM^3_eM^4_fM^5_gM^6_hO_i$
- [0034] 상기 화학식 1에서,
- [0035] Mo는 몰리브덴이고,
- [0036] Bi는 비스무트이고,
- [0037] M^1 는 W, Sb, As, P, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0038] M^2 는 Fe, Zn, Cr, Mn, Cu, Pd, Ag 및 Ru로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0039] M^3 는 Co, Cd, Ta, Pt 및 Ni로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0040] M^4 는 Al, Zr, V 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0041] M^5 는 Se, Ga, Ti, Ge, Rh 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며,
- [0042] M^6 는 Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고,
- [0043] a, b, c, d, e, f, g, h, 및 i는 각 원소의 원자 비율을 나타낸 것이며,
- [0044] a=12일 때, b는 0.01~20, c는 0~20, d는 0.001~15, e는 0.001~20, f는 0~20, g는 0~10, h는 0.001~10, i는 상기 각 성분들의 산화 상태에 따라 정해지는 수치이다.
- [0045] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물을 포함하는 촉매 현탁액을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 촉매 현탁액을 제조하는 단계는 물 등의 용매에 상기 화합물들을 용해 또는 분산시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계를 포함한다. 상기 건조시키는 단계는 상기 촉매 현탁액에 포함된 물을 증발시켜 고체로 형성하기 위한 단계이다. 건조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 스프레이 건조기를 이용하여 건조하는 방법, 슬러리 드라이어를 이용하여 건조하는 방법, 드럼 드라이어를 이용하여 건조하는 방법, 증발 건조하는 방법, 오븐을 이용한 건조 방법 등을 적용할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계는 60 내지 200℃의 온도 및 air 조건에서 수행될 수 있다. 상기 온도는 100 내지 190℃의 온도 또는 120 내지 180℃의 온도로 조절될 수 있다. 상기 온도 범위에 미달하는 경우 건조가 충분히 수행되지 않으며, 상기 온도를 초과할 경우 촉매가 손상될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계는 1 내지 48h의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 시간은 5 내지 40h의 시간 또는 10 내지 30h의 시간으로 조절될 수 있다. 상기 시간 범위에 미달하는 경우 건조가 충분히 수행되지 않으며, 상기 시간 범위를 초과할 경우 촉매가 손상될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액을 건조시키는 단계는 상기 촉매 현탁액을 오븐(oven)에 넣고 온도와 시간을 조절하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물 중 어느 하나 이상은 각 원소의 산화물 또는 수화물일 수 있다. 상기 화합물은 각 금속 원소를 포함하는 전구체 형태일 수 있으며, 상기 산화물 또는 수화물 형태로 사용함으로써, 질산염 형태의 전구체를 사용할 때 대비 질산의 발생을 최소화하거나, 암모늄염 형태의 전구체를 사용할 때 대비 암모니아의 발생을 최소화하는 장점이 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 발생하는 질산 또는 암모니아의 양(g) 또는 몰수(mol)는 각 금속 전구체

에 포함되는 질산과 암모니아의 양론관계로부터 계산될 수 있다. 예를 들어, 몰리브덴계 화합물로 몰리브덴산암모늄($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})4\text{H}_2\text{O}$)을 사용하는 경우, 발생하는 암모니아의 양(g)은 몰리브덴산암모늄의 몰수와 분자량을 고려하여 계산될 수 있다. 구체적으로, 암모니아의 양(g) = {몰리브덴산암모늄 질량/몰리브덴산암모늄 분자량}*{몰리브덴산암모늄에 포함되는 암모니아의 몰수}*{암모니아 분자량}일 수 있다. 구체적으로, 몰리브덴산암모늄($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})4\text{H}_2\text{O}$)을 1,000g을 사용하는 경우, 발생하는 암모니아의 양(g)은 $\{(1,000\text{g})/(1235.9\text{g/mol})\}*(6\text{mol/lmol})*(18\text{g/mol})=87.39\text{g}$ 으로 계산된다.

- [0052] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화물 또는 수화물은 각 원소의 산화물 또는 수화물 형태를 의미한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물 중 어느 하나 이상은 각 원소의 산화물일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴계 화합물은 몰리브덴산화물(MoO_3)일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 비스무트계 화합물은 비스무트 산화물(Bi_2O_3)일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액 전체 중량을 기준으로, 상기 몰리브덴계 화합물; 비스무트계 화합물; M^2 계 화합물; M^3 계 화합물; 및 M^6 계 화합물 중 각 원소의 산화물 또는 수화물의 총 중량이 1 중량% 이상 100 중량% 이하일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액은 W, Sb, As, P, Sn, Pb, Al, Zr, V, Ce, Se, Ga, Ti, Ge, Rh, 및 Au로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 금속의 염을 추가로 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시상태에 따른 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물을 분쇄하는 단계를 더 포함한다.
- [0059] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물은 평균 입경 10 내지 1,000 μm 으로 분쇄될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시상태에 따른 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물과 바인더를 혼합하는 단계를 더 포함한다. 상기 바인더는 촉매의 강도 및 내마찰성을 개선하기 위해 도입된다.
- [0061] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 유기계 바인더, 무기계 바인더를 이용할 수 있다. 해당 유기계 바인더로서는, 예를 들면, 폴리비닐 알코올 등의 고분자 화합물, α 글루칸 유도체, β 글루칸 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0062] 상기 α 글루칸 유도체란, 글루코스로 구성되는 다당류 중 글루코스가 α 형의 구조로 결합한 것을 나타내고, α 1-4 글루칸, α 1-6 글루칸, α 1-4/1-6 글루칸 등의 유도체를 예시할 수 있다. 이와 같은 α 글루칸 유도체로서는, 구체적으로는, 아밀로스, 글리코겐, 아밀로펙틴, 풀루란, 텍스트린, 사이클로텍스트린 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0063] 상기 β 글루칸 유도체란, 글루코스로 구성되는 다당류 중 글루코스가 β 형의 구조로 결합한 것을 나타내고, α 1-4 글루칸, α 1-3 글루칸, α 1-6 글루칸, α 1-3/1-6 글루칸 등의 유도체를 예시할 수 있다. 이와 같은 α 글루칸 유도체로서는, 예를 들면 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 카복실메틸셀룰로스, 카복실메틸셀룰로스 나트륨, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 하이드록시프로필메틸셀룰로스, 하이드록시에틸메틸셀룰로스, 하이드록시부틸메틸셀룰로스, 에틸하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 커들란, 라미나란, 파라밀론, 칼로스, 파키만, 스크렐로글루칸 등의 β 1-3 글루칸 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0064] 상기 유기계 바인더는 미정제인 채로 이용해도 되고, 정제하여 이용해도 되지만, 불순물로서의 금속이나 강열 잔분에 기인하여 촉매 성능이 저하되는 것을 억제하기 위해서, 금속 불순물이나 강열 잔분의 함유량은 보다 적은 편이 바람직하다.
- [0065] 상기 무기계 바인더로서는, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리콘 카바이드, 타이타니아, 마그네시아, 그래파이트, 규조토 등의 무기 화합물, 세라믹 볼, 스테인리스강, 유리 섬유, 세라믹 파이버, 탄소 섬유 등의 무기 파이버 등의 불활성 담체를 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 상

기 유기계 바인더와 상기 무기계 바인더를 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [0066] 상기 바인더의 사용량은 상기 촉매 전구체의 종류나 크기, 상기 액체의 종류 등에 따라 적절히 선택되지만, 상기 촉매 전구체 100질량부에 대해서 0.05~15질량부인 것이 바람직하고, 0.1~10질량부인 것이 보다 바람직하며, 1~8질량부인 것이 더 바람직하다.
- [0067] 기타, 상기 바인더의 종류로는 질산암모늄, 셀룰로오스, 전분, 폴리비닐알콜, 스테아르산 등의 분말 바인더로 널리 알려진 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매 현탁액은 용매를 포함할 수 있고, 상기 용매로서는 물, 에틸 알코올, 아세톤 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 일 실시상태에 따른 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물을 담체에 담지하는 단계를 더 포함한다.
- [0070] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물을 담체에 담지하는 단계는 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물과 담체를 서로 혼합하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 담체의 재질은 상기 촉매의 활성을 저해하지 않는 것이라면 그 구성이 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 담체는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgCl_2 , CaCl_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-CrO}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$, 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시상태에 따른 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물의 제조방법은 상기 몰리브덴-비스무트계 복합 금속 산화물을 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 300 °C 내지 600 °C에서 1 내지 10 시간 동안 소성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 소성은 불활성 기체 또는 산화 분위기(예를 들면, 공기 또는 불활성 기체와 산소의 혼합 기체 분위기), 그 밖의 환원 분위기(예를 들면, 불활성 기체, 산소 및 NH_3 , CO 및/또는 H_2 의 혼합 기체 분위기) 하에서 수행될 수 있다. 또한, 소성 시간은 수분 내지 수 시간일 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 일반적으로 짧아질 수 있다.
- [0074] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0076] <실시예 1>

- [0077] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 MoO_3 815g, Bi_2O_3 165g, Fe_2O_3 56g, CoO 194g, K_2O 4.4g을 넣고 30분 동안 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160°C의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200 μm 으로 분쇄하였다.
- [0078] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 섬유(세라크울, 실리카-알루미나 섬유, KCC사 제조) 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500°C 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.
- [0079] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{5.5}\text{K}_{0.2}$ 로 확인되었다.
- [0080] 상기 전구체 물질은 산화물 형태로, 질산 또는 암모니아 성분을 포함하지 않으므로 전구체 물질로부터 생성된 질산과 암모니아 성분이 존재하지 않았다.

[0082] <실시예 2>

- [0083] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 몰리브덴산암모늄($\{\text{NH}_4\}_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})4\text{H}_2\text{O}$) 1,000g(=0.81몰)을 용해시켜 용액을 준비하였다.

- [0084] 상기 용액에 Bi₂O₃ 165g, Fe₂O₃ 56g, CoO 194g, K₂O 4.4g을 넣고 30분 동안 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160℃의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200um으로 분쇄하였다.
- [0085] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 첨유(세라크올, 실리카-알루미나 첨유, KCC사 제조) 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500℃ 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.
- [0086] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₂Bi_{1.5}Fe_{1.5}Co_{5.5}K_{0.2}로 확인되었다.
- [0087] 이때, 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)4H₂O}으로부터 발생하는 암모니아(NH₄)의 양(g)은 $\{(1,000g)/(1235.9g/mol)\}*(6mol/1mol)*(18g/mol)=87.39g$ 으로 계산되었다.
- [0089] <실시에 3>
- [0090] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)4H₂O} 1,000g을 용해시켜 제1 용액을 준비하였다.
- [0091] 상기 용액에 질산비스무트{Bi(NO₃)₃5H₂O} 343g 및 질산 75g을 용해시켜 제2 용액을 준비하였다.
- [0092] 상기 제1 용액과 제2 용액을 약 40℃로 유지하면서 혼합하고, Fe₂O₃ 56g, CoO 194g, K₂O 4.4g을 넣고 30분 동안 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160℃의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200um으로 분쇄하였다.
- [0093] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 첨유 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500℃ 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.
- [0094] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₂Bi_{1.5}Fe_{1.5}Co_{5.5}K_{0.2}로 확인되었다.
- [0095] 이때, 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)4H₂O}으로부터 발생하는 암모니아(NH₄)의 양(g)은 $\{(1,000g)/(1235.9g/mol)\}*(6mol/1mol)*(18g/mol)=87.39g$ 으로 계산되었으며, 질산비스무트{Bi(NO₃)₃5H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 $\{(343g)/(485.11g/mol)\}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.63g$ 으로 계산되었으며, 암모니아와 질산 발생량의 총합이 221.02g이었다.
- [0097] <실시에 4>
- [0098] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 90℃로 가열하면서 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)4H₂O} 1,000g을 용해시켜 제1 용액을 준비하였다.
- [0099] 증류수 500ml에 질산비스무트{Bi(NO₃)₃5H₂O} 343g, 질산철{Fe(NO₃)₃9H₂O} 286g 및 질산 75g을 용해시켜 제2 용액을 준비하였다.
- [0100] 상기 제1 용액과 제2 용액을 약 40℃로 유지하면서 혼합하고, CoO 194g, K₂O 4.4g을 넣고 30분 동안 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160℃의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200um으로 분쇄하였다.
- [0101] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 첨유 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500℃ 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.
- [0102] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₂Bi_{1.5}Fe_{1.5}Co_{5.5}K_{0.2}로 확인되었다.
- [0103] 이때, 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)4H₂O}으로부터 발생하는 암모니아(NH₄)의 양(g)은 $\{(1,000g)/(1235.9g/mol)\}*(6mol/1mol)*(18g/mol)=87.39g$ 으로 계산되었으며, 질산비스무트{Bi(NO₃)₃5H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 $\{(343g)/(485.11g/mol)\}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.63g$ 으로 계산되었으며, 질

산철{Fe(NO₃)₃·9H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(286g)/(404.02g/mol)}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.79g로 계산되어, 암모니아와 질산 발생량의 총합이 354.81g이었다.

[0105] <실시예 5>

[0106] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 90℃로 가열하면서 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)·4H₂O} 1,000g을 용해시켜 제1 용액을 준비하였다.

[0107] 증류수 500ml에 질산비스무트{Bi(NO₃)₃·5H₂O} 343g, 질산코발트{Co(NO₃)₂·6H₂O} 755g 및 질산 75g을 용해시켜 제2 용액을 준비하였다.

[0108] 상기 제1 용액과 제2 용액을 약 40℃로 유지하면서 혼합하고, Fe₂O₃ 56g, K₂O 4.4g을 넣고 30분 동안 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160℃의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200um으로 분쇄하였다.

[0109] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 섬유 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500℃ 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.

[0110] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₂Bi_{1.5}Fe_{1.5}Co_{5.5}K_{0.2}로 확인되었다.

[0111] 이때, 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)·4H₂O}으로부터 발생하는 암모니아(NH₄)의 양(g)은 {(1,000g)/(1235.9g/mol)}*(6mol/1mol)*(18g/mol)=87.39g으로 계산되었으며, 질산비스무트{Bi(NO₃)₃·5H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(343g)/(485.11g/mol)}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.63g으로 계산되었으며, 질산코발트{Co(NO₃)₂·6H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(755g)/(291.05g/mol)}*(2mol/1mol)*(63g/mol)=326.85g로 계산되어, 암모니아와 질산 발생량의 총합이 547.87g이었다.

[0113] <비교예 1>

[0114] 교반기가 설치된 5L 반응기에 물 2,500g을 넣고 90℃로 가열하면서 몰리브덴산암모늄 1,000g을 용해시켜 제1 용액을 준비하였다.

[0115] 증류수 500ml에 질산비스무트{Bi(NO₃)₃·5H₂O} 343g, 질산철{Fe(NO₃)₃·9H₂O} 286g, 질산코발트{Co(NO₃)₂·6H₂O} 755g, 질산칼륨{KNO₃} 10g 및 질산 75g을 용해시켜 제2 용액을 준비하였다.

[0116] 상기 제1 용액과 제2 용액을 약 40℃로 유지하면서 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 제조된 현탁액을 160℃의 전기 오븐(oven)에 넣고 24시간 동안 건조시킨 후, 입경 약 200um으로 분쇄하였다.

[0117] 분쇄된 파우더에 질산암모늄 130g, 무기질 섬유 5wt%, 물과 알코올의 혼합액 20wt%를 넣고 재혼합한 후 5mm 크기로 압출 성형하였다. 성형된 촉매는 500℃ 온도에서 5시간 동안 열처리하여 소성하였다.

[0118] 상기 촉매 활성 성분 중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₂Bi_{1.5}Fe_{1.5}Co_{5.5}K_{0.2}로 확인되었다.

[0119] 이때, 몰리브덴산암모늄{(NH₄)₆(Mo₇O₂₄)·4H₂O}으로부터 발생하는 암모니아(NH₄)의 양(g)은 {(1,000g)/(1235.9g/mol)}*(6mol/1mol)*(18g/mol)=87.39g으로 계산되었으며, 질산비스무트{Bi(NO₃)₃·5H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(343g)/(485.11g/mol)}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.63g으로 계산되었으며, 질산철{Fe(NO₃)₃·9H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(286g)/(404.02g/mol)}*(3mol/1mol)*(63g/mol)=133.63g으로 계산되었으며, 질산코발트{Co(NO₃)₂·6H₂O}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(755g)/(291.05g/mol)}*(2mol/1mol)*(63g/mol)=326.85g로 계산되었으며, 질산칼륨{KNO₃}로부터 발생하는 질산(HNO₃)의 양(g)은 {(10g)/(101.11g/mol)}*(1mol/1mol)*(63g/mol)=6.23g으로 계산

되었으며, 암모니아와 질산 발생량의 총합이 687.89g이었다.

[0121] <실험예: 촉매 활성 test>

[0122] 내경 1 inch 및 고정상 충전 구간 길이 3000 mm의 강철제 반응관과 이것을 덮고 열 매체가 흐르는 쉘(직경 100 mm)로 구성된 파일릿 규모의 쉘-앤-튜브 타입 고정상 반응기를 준비하였다. 원료 혼합 가스(프로필렌 7.5vol%, 산소 14vol%, 수증기 18vol%, 불활성 질소 가스 60.5vol%)를 1400 hr⁻¹의 공간 속도로 흘려주어 310℃의 반응 온도 하에서 수행하였다. 반응기를 지난 gas에 대해 가스크로마토그래피 분석기를 이용하여 각 생성물질의 몰수를 비교하여 전환율 및 선택도를 계산하였다.

[0123] -가스크로마토그래피 작동 조건

[0124] 기기 : Agilent 7890B Gas Chromatography system

[0125] 컬럼 : Molecular sieve 5A 2.1mm(L.D)*2.0M 80/100 mesh

[0126] Plot Q 2.1mm(I.D)*2.0M 80/100 mesh

[0127] WAX-DA 0.53mm(I.D)*30M*1um

[0128] 용매 : 1,4-dioxane

[0129] 컬럼온도 : 50℃에서 200℃로 승온 시켜가며 측정

[0130] 프로필렌의 전환율과 아크롤레인 및 아크릴산의 선택도를 계산하여 아래 표 1에 나타내었다.

[0131] 프로필렌 전환율(%) = [(반응된 프로필렌 몰수)/(공급된 프로필렌 몰수)]*100(%)

[0132] 아크롤레인 + 아크릴산 선택도(%) = [(생성된 아크롤레인 + 아크릴산 몰수)/(반응된 프로필렌 몰수)]*100(%)

[0133] 질산, 암모니아 발생율(%) : {발생한 질산 및 암모니아의 무게(g)}/{초기 전구체 무게 총합(g)}*100(%)

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
전구체 중 산화물 비율	100%	29.55%	15.93%	10.86%	2.78%	0%
질산, 암모니아 발생율(%)	0%	6.16%	13.84%	19.42%	25.38%	28.73%
프로필렌 전환율(%)	98.5%	98.2%	98.6%	98.4%	99.1%	98.7%
아크롤레인 + 아크릴산 선택도(%)	91.8%	92.1%	91.6%	91.8%	91.2%	91.7%

[0137] 상기 결과로부터, 본 발명의 촉매 제조방법에 의해 촉매를 제조하는 경우, 촉매 성능이 우수하면서도 위험 물질인 질산과 암모니아 발생을 최소화할 수 있는 것을 확인하였다.