



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0067518
(43) 공개일자 2022년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 8/24 (2018.01) C07C 253/24 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/002 (2013.01)
B01J 37/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0157833
(22) 출원일자 2021년11월16일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020200154030 2020년11월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유영석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최재형
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

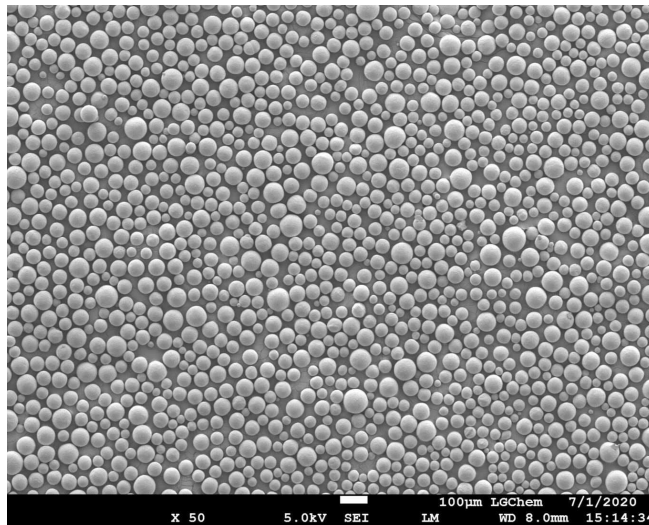
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **암모산화 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 암모산화 촉매를 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 고온 하에서 향상된 안정성을 나타내며, 프로필렌의 암모산화 반응에 대해 우수한 활성, 반응 전환율 및 선택도를 나타내는 암모산화 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 암모산화 촉매를 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 8/24 (2018.01)

C07C 253/24 (2013.01)

C07C 255/08 (2013.01)

B01J 2523/13 (2013.01)

B01J 2523/54 (2013.01)

B01J 2523/68 (2013.01)

B01J 2523/842 (2013.01)

(72) 발명자

박홍석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최준선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 5원계 암모산화 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a 내지 d는 촉매 중에 포함된 각 원소의 몰비로서,

a는 0.75 내지 1.5이고,

b는 5 내지 10이고,

c는 1.2 내지 3.0이고,

d는 0.01 내지 0.5이고,

x는 각 원소의 산화 상태 및 상기 a 내지 d에 따라 정해지는 수치이다.

청구항 2

제1항에 있어서, $1.5 < b/c < 7.5$ 인, 암모산화 촉매.

청구항 3

담체, 및 상기 담체에 담지된 상기 제1항의 암모산화 촉매를 포함하는, 암모산화 촉매 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 담체는 실리카를 포함하는 암모산화 촉매 조성물.

청구항 5

몰리브덴 산화물 전구체, 비스무스 전구체, 니켈 전구체, 철 전구체, 및 포타슘 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계;

상기 전구체 용액을 혼합하고, 분무 건조하여 전구체 입자를 제조하는 단계; 및

상기 전구체 입자를 500℃ 이상의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 제1 항의 암모산화 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전구체 용액 형성 단계는

몰리브덴 산화물 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 형성하는 단계;

비스무스 전구체, 철 전구체, 코발트 전구체 및 포타슘 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제1 및 제2 전구체 용액을 혼합 및 교반하여 슬러리를 형성하는 단계를 포함하는 암모산화 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 및 제2 전구체 용액의 혼합 및 분무 건조 단계는

제1 전구체 용액을 제2 전구체 용액에 적가하면서 교반하는 단계;

상기 제1 및 제2 전구체 용액을 교반 하에 추가 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계; 및

상기 슬러리를 190 내지 250℃의 입구 온도 및 110 내지 150℃의 출구 온도를 갖는 분무 장치를 통해 분무 건조하는 단계를 포함하는 암모산화 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1항의 촉매 또는 제3항의 촉매 조성물의 존재 하에, 프로필렌 및 암모니아를 암모산화 반응시키는 단계를 포함하는 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 반응 단계는 400 내지 450℃의 온도에서 진행되는 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 반응 단계는 유동층 반응기에서 진행되는 아크릴로니트릴의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온 하에서 향상된 안정성을 나타내며, 프로필렌의 암모산화 반응에 대해 우수한 활성, 반응 전환율 및 선택도를 나타내는 암모산화 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 암모산화 촉매를 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 프로필렌의 암모산화 공정은, 암모니아와 프로필렌을 반응시키는 환원 반응과 산소에 의해 재산화되는 매커니즘을 기반으로 하여 아크릴로니트릴을 제조하는 공정을 지칭한다. 이러한 프로필렌의 암모산화 공정을 위해, 그 반응물(즉, 프로필렌)의 전환율, 반응 생성물(즉, 아크릴로니트릴)의 선택도 및 수율을 높이기 위한 다양한 조성의 촉매가 연구되어 왔다.

[0004] 구체적으로, Mo(몰리브덴)-Bi(비스무스)를 주성분으로 하는 복합 산화물 촉매가 제시된 이래, 그 촉매 활성과 안정성을 높이기 위해 다양한 산화 상태를 가지는 금속이 첨가된 촉매들이 연구된 바 있다.

[0005] 한편, 상기 암모산화 반응은 400℃ 이상의 고온에서 진행되는 발열 반응이므로, 반응열의 회수 및 반응기의 온도 제어가 전체적인 반응 공정의 안전성 및 효율성을 위해 중요하다. 이에 상기 발열 및 온도 제어 등을 위해 상기 암모산화 반응은 주로 유동층 반응기에서 진행됨이 고려되고 있다.

[0006] 이러한 유동층 반응기에서의 암모산화 반응을 위해, 이전부터 상기 복합 산화물 촉매는 분무 건조 방법을 통해 구형의 입자 형태로 주로 제조되어 왔다. 이러한 분무 건조 방법에 있어서는, 각 전구체 용액을 혼합 및 분무 건조하여 건조된 구형의 전구체 입자를 얻은 후에, 이러한 전구체 입자를 고온에서 소결하는 방법으로 상기 복

합 산화물 촉매를 제조하게 된다.

- [0007] 따라서, 상기 분무 건조 및 소결 등의 조건을 적절히 제어하여, 상기 촉매 입자의 입경 분포나, 입자 강도 등을 유동층 반응기용 촉매로서 바람직한 범위로 조절하는 것이 매우 중요하다. 그런데, 상기 고온 소결을 거쳐 복합 산화물 촉매 입자를 제조하는 경우, 촉매가 고온 하에 불안정하기 때문에 상기 촉매로부터 미세 막대(rod) 형태의 몰리브덴 산화물 등이 탈리되는 현상이 다수 관찰된다.
- [0008] 이러한 몰리브덴 성분의 탈리로 인해, 고온의 유동층 반응기 내에서 암모산화 공정을 진행할 경우, 사용 시간에 따라 촉매의 구조적 안정성이 크게 저하되며, 촉매의 활성, 수율 및/또는 전환율 등이 저하되는 문제점이 있다. 더구나, 상기 탈리된 몰리브덴 성분이나, 탈리로 인해 입자 크기가 작아진 촉매가 반응기 후단으로 넘어가 반응기 내의 촉매 효율이 더욱 감소하는 문제점이 발생하였다. 보다 구체적으로, 이는 상기 탈리된 몰리브덴 성분으로 인해 초기 촉매의 몰리브덴 조성이 변하게 되고, 또, 탈리로 인해 입자 크기가 작아진 촉매가 반응기 후단으로 넘어가 사이클론으로 포집되어 반응기 내 촉매양이 실질적으로 감소되기 때문으로 보인다. 이러한 반응기 내 실질적 촉매양이 감소함에 따라, 반응기에서 동일한 반응 효율을 위해 추가 충전할 필요가 있는 촉매양이 증가하여 전체적인 반응 효율이 감소하며, 반응기 후단이 작은 입자의 촉매 등으로 인해 막힐 수 있다.
- [0009] 이전에는 이와 같은 몰리브덴 성분의 탈리로 인한 제반 문제를 해결하기 위해, 다양한 금속 성분을 복합 산화물 촉매에 추가로 포함시켜 상기 몰리브덴을 함유한 복합 산화물 촉매의 열적, 구조적 안정성을 향상시키고자 시도된 바 있다. 그러나, 이러한 금속 성분의 부가에 의해서도 상기 몰리브덴 성분의 탈리를 효과적으로 억제하기 어려웠을 뿐 아니라, 상기 다양한 금속 성분의 부가에 의해 주된 촉매의 활성종인 몰리브덴의 함유 비율이 낮아져 전체적인 촉매의 활성 및 수율이 저하되는 단점이 있었다.
- [0010] 상술한 종래기술의 문제점으로 인해, 촉매로부터 몰리브덴 성분의 탈리를 최소화하여 고온 하에서 보다 향상된 구조적 안정성을 나타내면서도, 프로필렌의 암모산화 반응에 대해 우수한 활성 및 수율 등을 나타내는 암모산화 촉매의 개발이 계속적으로 요청되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 명세서는 촉매로부터 몰리브덴 성분의 탈리가 억제되어 고온 하에서 향상된 구조적 안정성을 나타내면서도, 프로필렌의 암모산화 반응에 대해 우수한 활성, 수율, 반응 전환율 및 선택도를 나타내는 암모산화 촉매 및 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 또한, 상기 암모산화 촉매를 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 명세서는 하기 화학식 1로 표시되는 5원계 암모산화 촉매를 제공한다:
- [0016] [화학식 1]
- [0017] $Mo_{12}Bi_aNi_bFe_cK_dO_x$
- [0018] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 촉매 중에 포함된 각 원소의 몰비로서, a는 0.75 내지 1.5이고, b는 5 내지 10이고, c는 1.2 내지 3.0이고, d는 0.01 내지 0.5이고, x는 각 원소의 산화 상태 및 상기 a 내지 d에 따라 정해지는 수치이다.
- [0020] 더 구체적으로, 상기 a는 0.75 내지 1.5, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.2, 또는 약 0.9 내지 약 1.1이고, b는 5 내지 10, 바람직하게는 약 6 내지 약 9, 또는 약 7 내지 약 8.5이고, c는 1.2 내지 3.0, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.7, 또는 약 1.6 내지 약 2.5이고, d는 0.01 내지 0.5, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.4, 또는 약 0.01 내지 약 0.2 이다.

- [0022] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 암모산화 촉매는 $1.5 < b/c < 7.5$ 를 만족할 수 있고, 더 구체적으로, 상기 b/c 는, 약 2.0 이상, 또는 약 3.0 이상일 수 있으며, 약 6.0 이하, 또는 약 5.0 이하, 또는 약 4.5 이하일 수 있다.
- [0024] 또한 본 명세서에는, 담체, 및 상기 담체에 담지된 상기 제1항의 암모산화 촉매를 포함하는, 암모산화 촉매 조성물을 제공한다.
- [0026] 이 때, 상기 담체는, 실리카를 포함할 수 있다.
- [0028] 또한 본 명세서에는, 몰리브덴 산화물 전구체, 비스무스 전구체, 니켈 전구체, 철 전구체, 및 포타슘 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계; 상기 전구체 용액을 혼합하고, 분무 건조하여 전구체 입자를 제조하는 단계; 및 상기 전구체 입자를 500℃ 이상의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 제1 항의 암모산화 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0030] 이 때, 상기 전구체 용액 형성 단계는 몰리브덴 산화물 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 형성하는 단계; 비스무스 전구체, 니켈 전구체, 철 전구체, 및 포타슘 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 형성하는 단계; 및 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 혼합 및 교반하여 슬러리를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 제1 및 제2 전구체 용액의 혼합 및 분무 건조 단계는 제1 전구체 용액을 제2 전구체 용액에 적가 하면서 교반하는 단계; 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 교반 하에 추가 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계; 및 상기 슬러리를 190 내지 250℃의 입구 온도 및 110 내지 150℃의 출구 온도를 갖는 분무 장치를 통해 분무 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] 또한 본 명세서에는, 상술한 촉매 또는 촉매 조성물의 존재 하에, 프로필렌 및 암모니아를 암모산화 반응시키는 단계를 포함하는 아크릴로니트릴의 제조 방법을 제공한다.
- [0036] 이 때, 상기 반응 단계는 약 400 내지 약 450℃의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0038] 그리고, 상기 반응 단계는 유동층 반응기에서 진행될 수 있다.
- [0040] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 목적으로만 사용된다.
- [0041] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.
- [0042] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0043] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합을 설명하기 위한 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 이들의 조합 또는 부가 가능성을 배제하는 것은 아니다.
- [0044] 또한 본 명세서에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는

요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

- [0045] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0047] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 나타내는 암모산화 촉매 및 이의 제조 방법과, 이를 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법 등에 대해 설명하기로 한다.
- [0049] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 5원계 암모산화 촉매가 제공된다:
- [0050] [화학식 1]
- [0051] $Mo_{12}Bi_aNi_bFe_cK_dO_x$
- [0052] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 촉매 중에 포함된 각 원소의 몰비로서, a는 0.75 내지 1.5이고, b는 5 내지 10이고, c는 1.2 내지 3.0이고, d는 0.01 내지 0.5이고, x는 각 원소의 산화 상태 및 상기 a 내지 d에 따라 정해지는 수치이다.
- [0054] 본 발명자들은 지속적인 연구 결과, 몰리브덴-비스무스-니켈-철-포타슘의 5원계 복합 산화물 촉매에서, 각 원소의 비율을 조절하고, 특히 이 중 니켈과 철의 상대적인 비율을 조절하여, 5원계 복합 산화물 촉매를 분무 건조법으로 제조하면, 상기 촉매로부터 몰리브덴 성분의 탈리가 억제되어 고온 하에서 보다 향상된 구조적 안정성을 나타내는 암모산화 촉매가 제공될 수 있음을 밝혀 내고 발명을 완성하였다.
- [0055] 이러한 일 구현예의 암모산화 촉매는 고온에서 몰리브덴 성분의 탈리가 억제됨에 따라, 이러한 탈리에 의해 촉매의 활성, 수율 및/또는 전환율 등이 저하되거나, 상기 탈리 성분 및/또는 촉매가 반응기 후단으로 넘어가 반응기 내의 촉매 효율이 감소하는 등의 문제점이 발생하는 것을 크게 줄일 수 있다.
- [0056] 또한 상기 일 구현예의 암모산화 촉매는, 이러한 촉매의 구조적 안정성 덕분에, 다른 금속 성분의 부가를 최소화할 수 있고, 촉매 활성종인 몰리브덴을 상대적으로 높은 함유 비율로 포함할 수 있다. 따라서, 프로필렌의 암모산화 반응을 통한 아크릴로니트릴의 제조 과정에서, 뛰어난 활성, 수율, 반응 전환율 및 선택도를 달성할 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 일 구현예의 5원계 촉매에서, 상기 a 내지 d는 몰리브덴의 함유 비율 12를 기준으로 하였을 때, 촉매 중에 포함된 나머지 각 금속 원소의 몰비를 나타내는 것으로, 상기 a는 0.75 내지 1.5, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.2, 또는 약 0.9 내지 약 1.1이고, b는 5 내지 10, 바람직하게는 약 6 내지 약 9, 또는 약 7 내지 약 8.5이고, c는 1.2 내지 3.0, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.7, 또는 약 1.6 내지 약 2.5이고, d는 0.01 내지 0.5, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.4, 또는 약 0.01 내지 약 0.2 이다.
- [0058] 또, x는 상기 5원계 촉매에서 산소의 몰 비를 나타내는 것으로, 이는, 나머지 각 금속 원소의 산화 상태 및 상기에서 정해진 a 내지 d에 따라 산출 및 결정될 수 있다.
- [0060] 상기 일 구현예의 촉매에 있어서 각 원소의 함유 비율이 상술한 범위로 구성될 때, 몰리브덴 성분의 탈리가 더욱 최소화되어 뛰어난 고온 안정성을 가지면서도, 프로필렌의 암모산화 반응에서 더욱 우수한 활성, 수율, 반응 전환율 및 선택도 등을 나타낼 수 있다.
- [0061] 또한, 다른 금속 성분의 부가 등으로 인해, 상기 몰리브덴의 상대적 함유 비율이 낮아지면, 촉매 활성종의 함유 비율이 낮아져 촉매의 활성이나, 암모산화 반응의 전환율 등이 충분치 못하게 될 수 있다. 반대로, 상기 몰리브덴의 상대적 함유 비율이 지나치게 높아지면, 상기 일 구현예의 촉매가 충분한 안정성을 가지지 못하며, 다량의 몰리브덴 성분의 탈리가 발생할 수 있다.
- [0062] 특히, 상술한 각 원소의 함유 비율 중, 니켈과 철의 비율, 즉 b와 c의 상대적인 비율은 $1.5 < b/c < 7.5$ 를 만족할 수 있고, 더 구체적으로, 상기 b/c는, 약 2.0 이상, 또는 약 3.0 이상일 수 있으며, 약 6.0 이하, 또는 약

5.0 이하, 또는 약 4.5 이하일 수 있다.

- [0063] 전체 촉매 조성 중, 니켈 및 철은, 반응에 있어서 공기 중에 존재하는 산소를 이용하여 환원 상태의 촉매를 산화시키는 역할을 하는데, 상기 범위에 있을 때, 니켈 및 철이 혼합 산화물 상을 형성하게 되어, 이러한 재산화 효율이 높아지게 되며, 이를 통해 촉매 전체의 활성도가 더 향상될 수 있다.
- [0064] 더 구체적으로, 니켈의 산화 수는 일반적으로 2가로 고정되어 있지만, 철의 산화 수는 2 또는 3이 될 수 있다. 따라서 이 두 원자의 존재 비율에 따라 산소 정공(oxygen vacancy)의 형태나 산화 환원도가 달라지게 되며, 두 원자의 크기 차이로 인해 촉매 결정 구조의 왜곡이 발생할 수 있는데(structural distortion effect), 상기 비율 범위 내에서 바람직한 산소 정공, 산화 환원도, 및 구조 왜곡이 발생하여, 이것이 촉매 활성을 높일 수 있게 된다.
- [0066] 상술한 일 구현예의 암모산화 촉매는 담체에 담지된 담지 촉매 형태로 유동층 반응기 내에서 사용될 수 있다. 상기 담체의 종류는 특히 제한되지 않으며, 예를 들어, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgCl₂, CaCl₂, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-CrO₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 이 중에서도, 실리카(SiO₂) 함유 담체가 대표적으로 사용될 수 있다.
- [0067] 또한, 이러한 담체는 전체 담지 촉매의 중량을 기준으로 25 내지 75 중량%, 혹은 35 내지 65중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 이로서, 상기 일 구현예의 암모산화 촉매를 안정적으로 담지하면서, 이의 활성을 저해하지 않을 수 있다.
- [0069] 한편, 상술한 일 구현예의 암모산화 촉매는 유동층 반응기 내에서 400℃ 이상의 고온 하에 진행되는 프로필렌의 암모산화 반응에서 바람직하게 사용될 수 있도록, 분무 건조 방법으로 구형 입자의 형태로 제조될 수 있다. 이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 분무 건조 방법에 의한 일 구현예의 암모산화 촉매의 제조 방법이 제공된다.
- [0070] 이러한 촉매의 제조 방법은 몰리브덴 전구체, 비스무스 전구체, 니켈 전구체, 철 전구체, 및 포타슘 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계;
- [0071] 상기 전구체 용액을 혼합하고, 분무 건조하여 전구체 입자를 제조하는 단계; 및
- [0072] 상기 전구체 입자를 500℃ 이상의 온도에서 소결하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0073] 이와 같이, 각 전구체 용액을 형성 및 혼합하고, 이를 분무 건조하여 구형의 전구체 입자를 형성한 후, 고온 소결함에 따라, 유동층 반응기에 사용되기에 적합한 구형의 입자 형태로 일 구현예의 5원계 복합 산화물 촉매가 적절히 제조될 수 있다.
- [0074] 상기 다른 구현예의 제조 방법의 보다 구체적인 일 예에 따르면, 상기 전구체 용액 형성 단계는, 몰리브덴 산화물 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 형성하는 단계; 비스무스 전구체, 니켈 전구체, 철 전구체, 및 포타슘 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 형성하는 단계; 및 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 혼합 및 교반하여 슬러리를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 또, 더욱 구체적인 일 예에 따르면, 상기 제1 및 제2 전구체 용액의 혼합 및 분무 건조 단계는, 제1 전구체 용액을 제2 전구체 용액에 적가하면서 교반하는 단계; 상기 제1 및 제2 전구체 용액을 교반 하에 추가 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계; 및 상기 슬러리를 190 내지 250℃의 입구 온도 및 110 내지 150℃의 출구 온도를 갖는 분무 장치를 통해 분무 건조하는 단계를 포함하여 진행할 수 있다.
- [0076] 이와 같이, 주된 촉매 활성종을 포함한 몰리브덴 전구체의 제1 전구체 용액과, 나머지 금속 성분을 포함한 제2 전구체 용액을 각각 제조한 후, 이들을 교반 하에 적가 및 추가 혼합하고 분무 건조함에 따라, 보다 우수한 활성을 나타내는 복합 산화물 촉매가 제조될 수 있다.
- [0077] 또, 상기 분무 건조 단계는, 예를 들어, 190 내지 250℃, 혹은 200 내지 230℃의 입구 온도 및 110 내지 150℃, 혹은 120 내지 140℃의 출구 온도를 갖는 분무 장치를 통해 분무 건조할 수 있다. 이로서, 전구체 입자 및 이로부터 제조되는 촉매 입자를 균일하고도 바람직한 입경 분포를 갖는 구형 입자 형태로 얻을 수 있다. 만일, 상기

분무 건조시의 입구 온도가 지나치게 낮아지면 건조되지 못한 미립자들이 반응기 벽면 또는 하단에 붙어, 건조 후 원하는 크기 및 형태를 갖는 촉매 입자를 얻기 어렵게 될 수 있다. 반대로, 입구 온도가 지나치게 높을 경우, 입자들이 충분히 유동하지 못하고 지나치게 빨리 건조되어 미립자나 중공 입자 등 바람직하지 못한 형태로 촉매 입자가 형성될 수 있다. 한편, 상기 분무 장치의 출구 온도는 상기 입구 온도에 따라 이보다 일정 수준 낮은 온도로 결정될 수 있다.

- [0078] 한편, 상술한 다른 구현예의 제조 방법에서, 상기 각 금속 원소의 전구체로는, 이전부터 잘 알려진 각 금속의 전구체를 별다른 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 전구체의 예로는, 각 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 탄산염, 염화물, 유산염, 수산화물, 유기산염, 산화물, 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.
- [0079] 또, 각 금속 원소의 전구체는 최종 제조하고자 하는 촉매 중의 각 금속의 함유 비율을 고려하여, 당업자가 적절히 선택한 물비로 혼합할 수 있다.
- [0080] 그리고, 상기 분무 건조 이후에, 전구체 입자를 소결하는 단계는, 예를 들어, 500 °C 이상, 혹은 500 °C 내지 700 °C, 혹은 530 °C 내지 600 °C 의 온도에서 1 내지 6 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0081] 한편, 상술한 각 조건을 제외하고, 일 구현예의 촉매는 통상적인 분무 건조법에 의한 방법 및 조건에 따라 제조될 수 있고, 이러한 구체적인 방법 및 조건은 후술하는 실시예에도 기재되어 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0082] 상술한 일 구현예의 암모산화 촉매는, 대표적으로 유동층 반응기 내에서 진행되는 프로필렌 및 암모니아의 암모산화 반응에 적용될 수 있고, 이에 의해 높은 수율, 반응 전환율 및 선택도로 아크릴로니트릴을 제조할 수 있다.
- [0083] 이러한 암모산화 반응은 400 내지 450°C의 온도에서 진행될 수 있고, 기타 일반적인 프로필렌의 암모산화 반응의 진행 방법 및 조건에 따라 진행할 수 있다.

발명의 효과

- [0085] 본 발명은 여러 금속 성분의 함량 비율을 조절하고, 특히, 니켈(Ni)과 철(Fe)의 비율을 특정 범위로 조절하여, 촉매로부터 몰리브덴 성분의 탈리가 효과적으로 억제될 수 있고, 고온 하에서 보다 향상된 구조적 안정성을 나타내는 몰리브덴 함유 5원계 암모산화 촉매가 제공될 수 있다.
- [0086] 이러한 암모산화 촉매는 미세 막대 형태의 몰리브덴 산화물의 탈리가 억제되어, 상기 몰리브덴 산화물의 탈리에 따른 문제점을 억제하면서도, 상대적으로 높은 함유 비율로 촉매 활성종인 몰리브덴을 포함할 수 있어, 프로필렌의 암모산화 반응을 통한 아크릴로니트릴의 제조 과정에서, 우수한 활성, 수율, 반응 전환율 및 선택도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0088] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조 과정에 있어서, 분무 건조 후 형성된 전구체 입자의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0089] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0091] 실시예: 암모산화 촉매의 제조

- [0092] 몰리브덴의 전구체로 파라몰리브덴산암모늄[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 반응기에 투입하고, 약 100 °C의 뜨거운 물을 15.8g 만큼 투입하여 용액 1을 형성하였다. 이어서, 콜로이드 실리카 현탁액인 LUDOX AS-40 62.5g 에 옥살산 수용액(옥살산 1.08g 을 12.44g 의 물에 용해시킨 용액)을 투입하고, 이를 상기 용액 1에 추가하고 30분 정도 교

반하였다(제1 전구체 용액의 형성).

[0093] 니켈 전구체 (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)와, 철 전구체 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] 및 물 11.88g 을 투입한 후, 잘 저어서 용액을 형성하였다. 이와 별도로, 비스무스 전구체 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] 와, 포타슘 전구체 [KNO₃], 물 5.33g, 그리고 질산 1.89g 을 투입한 후, 잘 저어서 용액을 형성하였다. 이들 2 가지 용액을 혼합하여 잘 섞어 주어 제2 전구체 용액을 형성하였다.

[0094] 상기 제1 전구체 용액에 제2 전구체 용액을 dropwise로 투입하여 강하게 교반하고, 상기 제2 전구체 용액의 투입이 완료된 후, 30분 동안 더 교반하여 슬러리를 얻었다.

[0095] 이러한 슬러리를 입구 온도 215℃ 및 출구 온도 130~140℃의 조건 하에 분무 건조하여 전구체 입자를 형성하고, 이러한 전구체 입자를 공기 분위기 하에서, 580℃로 3 시간 동안 소결하여 실시예 1의 복합 산화물 촉매를 제조하였다.

[0097] 실시예 1에 있어서, 상기 분무 건조 후 형성된 전구체 입자를 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 전구체는, 분무 건조 조건에서 깨지거나 크랙이 없이 온전한 구형 입자가 형성되는 것을 명확히 확인할 수 있다.

[0099] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 금속 전구체의 사용량을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0101]

전구체 사용량 단위: (g)	Mo	Bi	Ni	Fe	K
실시예 1	20.15	4.66	19.84	7.72	0.096
실시예 2	20.03	4.63	20.28	7.68	0.096
실시예 3	19.93	4.61	20.72	7.64	0.095
실시예 4	19.81	4.58	21.16	7.60	0.095
실시예 5	19.71	4.56	21.59	7.55	0.094
실시예 6	19.60	4.53	22.01	7.51	0.094
실시예 7	20.05	4.64	20.85	6.92	0.096
실시예 8	19.81	4.58	20.60	8.35	0.095
실시예 9	19.69	4.55	20.48	9.06	0.094
실시예 10	19.82	4.58	21.16	7.60	0.095
실시예 11	19.70	4.56	21.03	8.31	0.094
실시예 12	19.58	4.53	20.91	9.01	0.094
비교예 1	22.54	5.21	13.75	4.32	0.108
비교예 2	20.75	4.80	12.66	8.75	0.10
비교예 3	19.71	4.56	20.50	3.78	0.094
비교예 4	18.46	4.27	19.20	11.68	0.088
비교예 5	18.36	4.45	19.09	12.31	0.087
비교예 6	18.88	4.37	19.64	7.96	0.540

[0102] 실험예 1: 촉매의 조성 확인

[0103] 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 복합 산화물 촉매를 ICP로 분석하였다. 이러한 ICP 분석에 있어서는, ICP-OES (Optima 8300DV, perkinelmer)의 분석 장치를 사용하였다. 또한, 이러한 ICP 분석에 있어서, 구체적인 시료의 준비 방법 및 분석 조건은 다음과 같았다.

[0104] 먼저, 다음의 방법으로 분석을 위한 시료를 준비하였다.

[0105] 촉매 시료 0.2g을 cornial tube에 넣고 정확히 무게를 측정하였다. 이 시료에 염산 1mL와 불산 0.04mL를 넣고 빠르게 밀봉하였다. sonicator에서 1시간 동안 용해시키고, 시료가 완전히 용해되면, 포화 붕산수 1mL와 내부

표준물을 넣고 초순수 20mL로 희석하였다. 저온에서 잔류 불산을 증화시킨 후, shaking하고 여과하여 시료를 준비하고, 이러한 분석 시료에 대해 다음의 방법으로 ICP 분석을 수행하였다.

[0106] 먼저, 다음의 방법으로 ICP-OES의 분석 장비를 준비하였다.

[0107] 1. 장비 가동을 위한 상태를 점검한다.

[0108] 2. 가스 점검: Ar gas, N2 purge gas, Shear gas

[0109] 3. 장비 냉각기를 전원을 확인 후 가동한다.

[0110] 4. 장비 Communication을 확인한 후 장비 warm up을 진행한다.

[0111] 다음으로, 하기 분석 조건 하에, 각 촉매 및 담체에 포함된 금속(Mo, Bi, Fe, Co, K, Si) 조성 및 함량을 분석하였다. 참고로, 분석 조건 하단에, 각 금속 조성의 정량 분석을 위해 적용한 각 금속 원소별 분석 파장을 함께 기재하였다.

[0112] * 분석 조건:

[0113] RF power(W): 1300

[0114] Torch Height(mm): 15.0

[0115] Plasma Gas Flow (L/min): 15.00

[0116] Sample Gas Flow(L/min): 0.8

[0117] Aux. Gas flow (L/min): 0.20

[0118] Pump Speed(mL/min): 1.5

[0119] Internal Standard: Y or Sc

[0120] * 금속 원소별 분석파장: Fe 238.204, Co 228.616, Mo 202.031, Bi 223.061, Si 251.611, K 766.490

[0121] 이러한 ICP 분석에 의해, 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 촉매에 포함된 금속 조성 및 함량을 원소 분석하여 확인한 결과를 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0122]

	Mo	Bi	Ni	Fe	K
실시예 1	12	1	7.1	2	0.1
실시예 2	12	1	7.3	2	0.1
실시예 3	12	1	7.5	2	0.1
실시예 4	12	1	7.7	2	0.1
실시예 5	12	1	7.9	2	0.1
실시예 6	12	1	8.1	2	0.1
실시예 7	12	1	7.5	1.8	0.1
실시예 8	12	1	7.5	2.2	0.1
실시예 9	12	1	7.5	2.4	0.1
실시예 10	12	1	7.7	1.8	0.1
실시예 11	12	1	7.7	2.2	0.1
실시예 12	12	1	7.7	2.4	0.1
비교예 1	12	1	4.4	1	0.1
비교예 2	12	1	4.4	2.2	0.1
비교예 3	12	1	7.5	1	0.1
비교예 4	12	1	7.5	3.3	0.1
비교예 5	12	1	7.5	3.5	0.1
비교예 6	12	1	7.5	2.2	0.6

[0123] * 각 촉매에서 산소의 몰 비는, 나머지 각 금속 원소의 산화 상태 및 몰비에 따라 각 원소의 당량비로부터 산출 및 결정된다.

[0125] **실험예 2: 유동층 반응기에서 촉매 성능 평가**

[0126] 아크릴로니트릴 제조를 위한 유동층 반응기에서, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 성능을 평가하였다.

[0127] 구체적으로, 각 반응 기체는 1~7cm/s의 선속도로 반응기로 공급하였고, 이러한 반응기체의 조성은 프로필렌 : 암모니아 : 공기 = 1 : 1.3 : 9.5로 하였다. 반응기 내부의 압력을 상압으로 유지하면서, 400~430℃에서 반응을 진행하였다. 이러한 반응 진행에 있어, 실시예 및 비교예의 각 촉매는 50g의 양으로 동일하게 사용하였다. 생성물에 포함된 HCN은 생성물을 수조에 통과시켜 이온화된 시아나이드 이온을 NaOCl로 처리하거나 이온 교환 수지를 통해 제거하였다.

[0128] 상기 촉매 성능 평가를 위한 반응을 진행한 후, 반응 생성물을 PolaPLOT-Q, Molseive 5A, chromosorb 101 컬럼이 장착된 가스 크로마토그래프 분석기(에이질런트 GC 7890)로 분석하였다.

[0129] 이러한 분석 결과로부터 도출된 각 실시예 및 비교예의 촉매의 초기 수율, 초기 반응 전환율 및 초기 반응 선택도를 표 3에 정리하여 나타내었다.

표 3

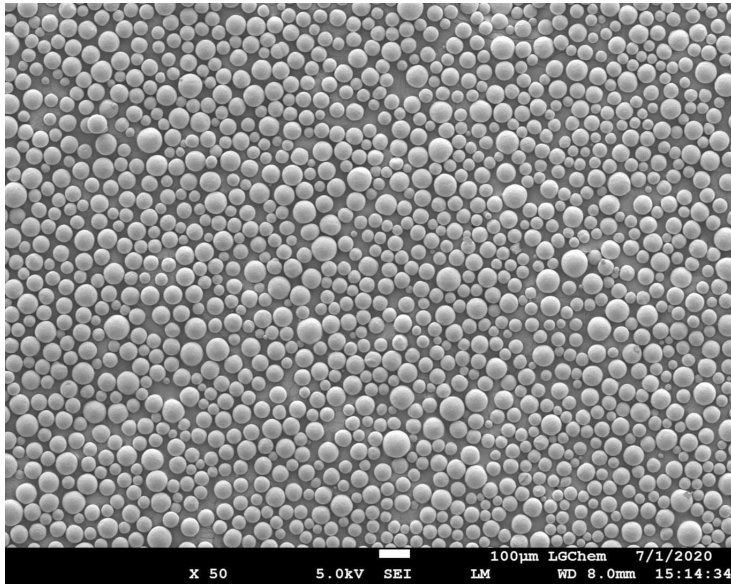
[0130]

	반응 전환율(%)	반응 선택도(%)	수율(%)
실시예 1	91.7	79.7	73.1
실시예 2	94.5	80.5	76.1
실시예 3	93.5	83.6	78.2
실시예 4	94.5	81.3	76.8
실시예 5	91.6	81.4	74.6
실시예 6	87.0	82.3	71.6
실시예 7	93.5	83.6	78.2
실시예 8	96.2	84.2	81.0
실시예 9	93.1	84.1	78.3
실시예 10	94.5	81.3	76.8
실시예 11	96.5	81.6	78.1
실시예 12	95.3	81.1	77.2
비교예 1	82.9	82.9	68.7
비교예 2	86.5	82.2	71.1
비교예 3	89.5	81.0	73.2
비교예 4	96.1	79.3	76.2
비교예 5	96.2	78.5	74.7
비교예 6	81.0	78.0	63.2

[0131] 상기 표 3을 참고하면, 실시예의 촉매는 비교예에 비해 우수한 수율, 반응 전환율 및 반응 선택도를 나타내는 것을 명확히 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

