

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B01J 23/16	(45) 공고일자 1999년06월 15일	(11) 등록번호 10-0204729
(21) 출원번호 10-1997-0008963	(24) 등록일자 1999년03월30일	(65) 공개번호 특1998-0073604
(22) 출원일자 1997년03월 17일	(43) 공개일자 1998년11월05일	

(73) 특허권자	주식회사엘지화학 성재갑
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 여의도동 20번지 이원호 대전광역시 서구 만년동 1-2 강변아파트 112-1005 고동현 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학아파트 8-502 변영창 대전광역시 동구 가양1동 578-21 9통 2반
(74) 대리인	이남경, 오규환

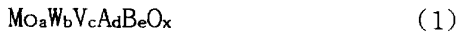
심사관 : 이태영

(54) 아크롤레인 부분산화용 촉매의 제조 방법

요약

본 발명은 아크롤레인의 부분 산화에 의해 아크릴산을 제조하는데 사용되는, 하기 일반식 (1)의 촉매성분을 가지는 담체상 촉매의 제조 방법에 있어서, 일반식 (1)에 표시된 각 금속 성분의 염 수용액을 교반하여 혼합하여 촉매 현탁액을 제조하고, 현탁액 제조 후 또는 현탁액 제조와 동시에 현탁액중의 침전물을 분쇄하고, 상기 현탁액을 불활성 담체상에 열풍건조하여 분사시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[화학식 1]



명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 몰리브덴, 바나듐 및 텅스텐을 필수성분으로 함유하는, 아크롤레인의 부분 산화반응, 특히 아크롤레인을 분자상 산소와 반응시켜 아크릴산을 제조하는데 적합한 고활성의 담체상 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

아크롤레인으로부터 촉매 존재하의 기상 산화반응에 의해 아크릴산을 고수율로 제조하는 방법에 대해 많은 제안이 있어왔다. 이러한 제안은 주로 촉매의 성분 및 조성비의 선택에 관한 것이다. 즉, 바람직한 촉매의 성분 및 조성비를 얻기 위해 성분 금속염의 수용액들로부터 촉매물질의 현탁액을 먼저 제조하고, 이 현탁액을 이용하여 궁극적으로 상업용 반응기에 충전하여 사용할 수 있는 형태의 촉매를 형성하는 방법에 대한 것이다.

예를 들어, 일본특개 소49-117418호, 소58-166939호, 평1-63543호, 유럽특허공개 제293,859/1988호에는 촉매 성분의 금속염 수용액들을 혼합하여 공침시킴으로써 촉매물질의 현탁액을 제조한 후, 표면적이 작고 공극률이 큰 구형 또는 실린더형 또는 중공 실린더형의 실리콘 카바이드, 실리카, 실리카-알루미나 등의 불활성 담체를 투입한 다음 가열하에 함께 교반하면서 물을 증발시켜 담체상 촉매를 제조하는 방법이 제시되고 있다.

또한 일본특개 소57-4358608호, 미국특허공개 제4,157,987/1976호, 4,259,211/1981호, 제4,892,856/1990호에서와 같이 한국특허공개 제7409/1993호에서는 촉매물질의 현탁액을 가열하에 교반하여 물을 증발시킴으로써 무수 고형물을 얻고 이것을 분쇄하여 일정한 크기의 촉매 분말을 먼저 수득한 후, 일정한 양의 촉매분말을 회전식 당 피복기나 원심유동 피복기 등을 각각 이용하여 알룬덤과 같은 불활성 담체에 피복하는 방법이 기술되어 있다.

상기 제안들에서 사용하는 불활성 담체는 반응기 단위 부피당 차지하는 촉매의양을 감소시켜 과도한 산화반응이 일어나는 것을 막으며 산화반응시 발생하는 반응열을 흡수하는 역할을 한다.

그러나 상기 제안된 방법들에서는 촉매 성분의 금속염을 용해시키기 위해서 사용되는 물의 양이 투입되는 금속염 총량의 5 내지 10배로서 과다하게 물이 사용되어 촉매물질의 현탁액의 건조에 많은 시간이 소요되는 문제가 있다. 특히 현탁액과 담체를 혼합한 후 담체상 촉매를 제조하는 방법에서는 담체 내부의 기공에 촉매물질의 현탁액이 침투하여 이의 건조에 장시간이 소요된다. 뿐만 아니라 촉매물질의 현탁액을 장시간 가열할 경우, 촉매의 성질이 변화하여 최종적으로 얻어지는 담체상 촉매의 활성이 저하되는 문제점과 함께 촉매 제조의 재현성에도 문제점이 있다.

한편, 촉매물질의 현탁액으로부터 촉매분말을 먼저 수득한 후 불활성 담체위에 피복시킴으로써 담체상의 촉매를 제조하는 방법에서도 촉매물질의 현탁액의 물을 증발시키는 과정에서 현탁액의 성질이 변화하여, 수득되는 촉매분말의 촉매적 성능이 저하되는 문제점이 여전히 남아 있으며, 촉매현탁액의 건조로부터 얻어지는 우수 고품질을 일정한 크기의 촉매분말로 분쇄하는 공정이 추가로 발생하는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명에서는 상기한 문제점들을 해소한 아크롤레인 부분 산화용 담체상 촉매의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 아크롤레인의 부분산화반응용 촉매의 제조 방법에 있어서, 하기 일반식 (1)로 표시되는 촉매 성분이 불활성 담체상에 피복된 촉매를 제조하는 방법에 있어서, 일반식 (1)에 표시된 금속성분의 염수용액을 교반하에 혼합하여 촉매 현탁액을 제조하고 현탁액 제조 후 또는 현탁액 제조와 동시에 현탁액중의 침전물을 분쇄하고, 상기 현탁액을 불활성 담체상에 열풍건조하에 분사시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

화학식 1



상기식에서 Mo는 몰리브덴, W는 텅스텐, V는 바나듐, A는 철, 구리, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 코발트, 망간, 세륨 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, B는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, O은 산소를 나타내고; a, b, c, d, e 및 x는 각각 Mo, W, V, W, A, B 및 O의 원자 비율을 나타내며, a=10 일때 b=1.5 내지 4, c=1 내지 5, d=1 내지 4, e=0 내지 2, x는 다른 원소의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

금속 성분이 양이온으로 존재하는 금속염의 수용액과 금속성분이나 음이온으로 존재하는 금속염의 수용액을 교반하에 혼합하는 통상적인 촉매 현탁액 제조 방법에서 생성되는 침전물은 교반을 정지한 상태에서는 빠른 속도로 침강하여 수층과 상분리가 일어나므로 균일한 현탁액을 유지하는 것이 어렵고, 이로 인해 담체상에 균일한 촉매 현탁액의 피복이 어려워 촉매 성능의 저하 및 촉매 제조의 재현성에 문제가 발생할 수 있다. 또한 침전물의 침강 속도가 빠른 경우 펌핑을 통한 현탁액의 이송 및 노즐 분사가 불가능하여 촉매의 대량생산이 어렵다.

따라서 촉매 현탁액 제조 후에 현탁액중의 침전물의 입자의 크기 및 분포를 조절하거나 또는 촉매물질의 현탁액 제조시 침전물의 생성과 동시에 침전물의 입자의 크기 및 분포를 조절하여 침전물의 침강속도를 조절함으로써, 촉매현탁액의 이송 및 노즐 분사를 이용한 촉매 현탁액의 피복을 가능하게 하는 것이 바람직하다.

촉매물질의 현탁액중의 입자의 크기 및 분포는 현탁액을 펌핑에 의해 이송하여 노즐을 통하여 분사시킬 때 막히지 않고 일정한 분포로 분사될 수 있도록 조절되어야 한다. 현탁액중의 입자는 실질적으로 10 미크론 이하의 직경을 갖는 것들로 구성되는 것이 바람직하다.

촉매물질의 현탁액의 입자 크기와 분포를 조절하는 방법으로는 볼 밀, 마쇄기(attrition mill), 다이나모 밀, 호모게나이저 또는 초음파 호모게나이저를 단독으로 또는 통상적으로 사용되는 교반기와 함께 사용하거나 일반적으로 입도 분포 조절에 사용되는 방법을 이용할 수 있다. 이 때 입자 분쇄에 무기물 매개체를 사용하는 경우에는 오염에 의한 촉매 성능 저하를 신중히 고려해야 한다. 예를 들어 호모게나이저의 고속으로 회전하는 로터와 정지되어 있는 스테이터 사이에서 현탁액 제조시, 생성되는 침전물이 미세하게 분쇄된다.

촉매물질의 현탁액중 상 분리에 의해서 침강되는 침전물과 수층의 상대적 양, 침전물의 입자크기 및 분포는 촉매물질 현탁액 제조시의 물량, 온도, 금속염의 투입량, 교반속도 등에 의해 영향을 받는다. 한편 침전물의 침강속도를 조절하기 위해서 침전물의 입자 크기를 어느 정도 작게하여야 하는지는 촉매물질의 현탁액을 담체에 피복시키기 위한 공정, 즉, 현탁액의 펌핑 및 이송속도, 분무속도 등에 따라 일반적으로 알려져 있는 입자의 침강속도, 입자크기, 비중과의 상관관계를 이용하여 결정할 수 있다.

펌핑, 이송 및 분사에 적당한 크기로 침전물의 입자가 분쇄된 현탁액을 피복하고자 하는 담체상에 분사시킴과 동시에 열풍건조시켜 담체상 촉매를 제조하게 된다.

담체로는 알룬동, 실리카 알루미나, 실리콘 카바이드 등의 불활성 담체를 사용할 수 있으며, 회전식 당피복기, 원심유동피복기, 스페루다이저(spherudizer) 등에 넣은 상태로 피복하는 것이 바람직하다.

침전물의 입자 크기가 수 내지 수십 미크론으로 작을 경우 침강 속도가 느려지고 통상적으로 사용되는 교

반기의 낮은 교반속도에서도 촉매 현탁액이 상 분리를 일으키지 않으므로 균일한 상태의 촉매 현탁액을 유지한다. 따라서 이 현탁액의 펄핑, 이송 및 노즐 분무가 가능하여 담체상 촉매를 우수한 재현성으로 생산할 수 있다.

본 발명에서 촉매물질 현탁액 제조에 사용되는 촉매성분의 금속염은 몰리브덴, 바나듐 및 텅스텐의 경우 특정염에 국한되지 않으며, 나머지 성분 역시 질산염, 아세트산염, 탄산염 및 유기산염 등을 사용할 수 있다. 그러나 염화물 및 황산염은 바람직하지 않다.

본 발명의 방법으로 제조된 담체상 촉매 존재하에서의 기상 산화반응은 특별한 제한은 없으며 통상적으로 수행되는 방법에 따라 실시할 수 있다. 예를 들어 1 내지 10 부피%의 아크롤레인, 1 내지 15 부피%의 분자산소, 5 내지 60 부피%의 수증기 및 20 내지 80 부피% 불활성 가스로 이루어진 원료가스(단, 각각의 성분의 합계는 100%이다)를 200 내지 350℃ 범위의 온도에서 대기압 내지 3기압의 압력하에서 공간속도 500-4,000hr⁻¹의 공간속도(STP)로 촉매상에 도입시켜 수행한다. 또한 원료가스로서 프로필렌의 촉매 반응에 의해 수득된 아크롤레인 함유 가스를 직접적으로 사용할 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

통상적인 교반기와 호모게나이저를 설치한 50리터의 유리반응기에 증류수 28.2리터를 첨가한 다음 가열하여 끓인다. 여기에 파라텡스텐산 암모늄 3,000g, 몰리브덴산 암모늄 10.125g 및 메타바나덴산암모늄 2,350g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하면서 끓는 상태가 유지되도록 가열한다. 이어서 호모게나이저의 로터를 4,000rpm로 회전시키면서 물 2.6리터에 용해시킨 질산구리 2,755g 및 질산스트론튬 975g의 수용액을 상기의 세 암모늄염 혼합 수용액에 혼합시킨다. 두 수용액을 완전히 혼합시킨 후에도 호모게나이저를 30분동안 계속 작동시켰다. 현탁액을 채취하여 침전물의 입도 분포를 측정할 결과, 10 미크론 크기의 입자가 침전물의 70% 이상이고 나머지는 평균 입자크기가 45 미크론이며, 80 미크론 이상 크기의 입자는 관찰되지 않았다.

상기에서 제조한 현탁액을 분무노즐을 통하여 당 피복기내의 3/16 인치 구경의 알룬돔에 분무하고, 동시에 90℃ 열풍으로 건조하여 피복시켰다. 이렇게 수득한 담체상 촉매를 120℃에서 건조시킨 다음 400℃에서 공기유동하에 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 이 때 소성후의 피복된 촉매 분말은 담체와 촉매 분말 총량의 30중량%였다. 생성된 촉매 성분중 산소를 제외한 원소의 조성비율은 Mo₁₀W₂V_{3.5}Cu₂Sr_{0.8} 이었다.

같은 방법으로 촉매를 제조하여 촉매 제조의 재현성을 확인하였다.

[비교예 1]

상기 실시예 1 내지 3에서와 같이 촉매를 제조하되 호모게나이저를 사용하지 않고 교반기만 사용하여 촉매물질의 현탁액을 제조하였다. 교반을 중지하였을 때 침전물이 급격히 침강하였으며 침전물의 입자크기 및 분포를 측정할 결과 100 미크론 이상의 입자가 30% 이상이었다. 이 현탁액을 빠른 속도로 교반하면서 펄핑 이송 및 분무노즐을 이용하여 담체상에 피복시키려고 했으나 곧 펄프, 이송관 및 분무노즐이 막혀 작업을 할 수 없었다.

[실시예 2]

상기 비교예 1의 촉매 현탁액을 다시 교반기와 호모게나이저를 이용하여 침전물의 입자 크기를 감소시켰다. 입도분석기를 이용한 결과 침전물의 60%가 평균 22 미크론 입자크기를 가지며 나머지 침전물 40%의 입자크기는 평균 60 미크론이었다. 80-90 미크론의 입자는 5% 미만이었다. 이렇게 수득한 촉매물질의 현탁액으로 실시예 1에서와 같이 담체상 촉매를 제조하였다. 작업도중 펄프, 이송관과 분무노즐의 막힘이 없었다. 생성된 촉매성분중 산소를 제외한 원소의 조성 비율은 Mo₁₀W₂V_{3.5}Cu₂Sr_{0.8} 이었다.

[실시예 3]

증류수 22.4 리터를 교반하면서 가열하여 끓인다. 여기에 파라텡스텐산 암모늄 1880g, 몰리브덴산 암모늄 6.75g, 메타바나덴산 암모늄 1410g을 차례로 투입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하면서 끓는 상태가 유지되게 가열한다. 이어서 물 2.25 리터에 용해시킨 질산 구리 1500g, 질산 철 279g, 질산 스트론튬 366g, 질산칼륨 18g의 수용액을 상기의 세 암모늄염 혼합수용액에 혼합시킨다. 이 때 실시예 1에서와 같이 호모게나이저를 4000rpm으로 조절하고 침전물의 입자를 분쇄한다. 이렇게 수득한 현탁액을 당 피복기에 투입한 직경이 5mm인 Norton사의 SA 5218 실리카-알파 알루미늄 담체상에 분무노즐을 통해 분사하여 피복시키고 동시에 90℃의 열풍으로 건조하여 담체상의 촉매를 수득한다. 실시예 1 내지 3에서와 같은 방법으로 건조 및 소성을 통하여 최종적인 촉매를 얻는다. 생성된 촉매 성분중 산소를 제외한 원소의 조성비율은 Mo₁₀W₂V_{3.5}Cu_{1.8}Fe_{0.2}Sr_{0.5}K_{0.05} 이었다.

[시험예]

촉매의 활성 시험

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매에 대한 활성 시험을 아래와 같이 수행한다.

촉매 70g을 각각 독립적으로 온도가 제어되는 길이 15cm의 전기로 3개로 둘러싸인 3/4인치의 강철제 반응관에 충전하고 아크롤레인 6.5 부피%, 산소 13 부피%, 질소 70.5 부피% 및 수증기 10 부피%의 원료 혼합 가스를 상압하에 반응기 입구로 연속으로 주입하였고, 반응기 온도 255℃, 공간속도 1500hr⁻¹의 조건하에서 반응시키고, 72시간 반응후의 생성물의 조성을 분석하여 아크롤레인의 전환율 및 단일 유동에서의 아크릴산의 수율을 구하였다(표 1).

본 발명에서 전환율 및 단일 유동에서의 수율은 각각 하기 수식과 같이 정의된다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{반응된 아크롤레인의 몰 수}}{\text{충진된 아크롤레인의 몰 수}} \times 100$$

$$\text{단일 유동에서의 수율(\%)} = \frac{\text{생성된 아크릴산의 몰 수}}{\text{충진된 아크릴산의 몰 수}} \times 100$$

[표 1]

	촉매 조성					물:금속염 (투입량 비)	아크롤레 인 전환율(%)	아크릴산 수율(%)
	Mo	W	V	A	B			
실시예 1	10	2	3.5	Cu 2	Sr 0.8	1.6:1	98.8	94.2
비교예 1	10	2	3.5	Cu 2	Sr 0.8	1.6:1	n.a.	n.a.
실시예 2	10	2	3.8	Cu 2	Sr 0.8	1.6:1	98.2	93.5
실시예 3	10	2	3.8	Cu 1.8 Fe 0.2	Sr 0.5 K 0.05	2.5:1	97.5	93.0

발명의 효과

이상과 같이 본 발명의 제조 방법에 따르면 아크롤레인의 부분 산화촉매로 적합한, 몰리브덴, 바나듐 및 텅스텐을 필수성분으로 하는 담체상 촉매를 촉매의 활성을 저하시키지 않고서 재현성이 우수하게 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아크롤레인의 부분산화반응용 촉매의 제조 방법에 있어서, 하기 일반식 (1)로 표시되는 촉매 성분이 불활성 담체상에 피복된 촉매를 제조하는 방법에 있어서, 일반식 (1)에 표시된 금속성분의 염 수용액을 교반하에 혼합하여 촉매 현탁액을 제조하고, 현탁액 제조 후 또는 현탁액 제조와 동시에 현탁액중의 침전물을 분쇄하고, 상기 현탁액을 불활성 담체상에 열풍건조하에 분사시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법 :

[화학적 식 1]



상기식에서, Mo는 몰리브덴, W는 텅스텐, V는 바나듐, A는 철, 구리, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 코발트, 망간, 세륨 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, B는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소, O는 산소를 나타내고; a, b, c, d, e 및 x는 각각 Mo, W, V, W, A, B 및 O의 원자 비율을 나타내며, a=10 일 때 b=1.5 내지 4, c=1 내지 5, d=1 내지 4, e=0 내지 2, x는 다른 원소의 산화상태에 따라 정해지는 수치이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 볼 밀, 마쇄기(attrition mill), 다이나모 밀, 호모게나이저 또는 초음파 호모게나이저를 단독으로 또는 교반기와 함께 사용하여 침전물을 분쇄하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 현탁액중의 입자는 실질적으로 직경이 10 미크론 이하인 것들로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 아크롤레인을 분자상 산소와 반응시켜 아크릴산을 제조하기 위한 것임을 특징으로 하는 방법.