(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 27/198
C07C 51/16

(45) 공고일자 1999년12월15일
(11) 등록번호 10-0234875
(24) 등록일자 1999년09월20일

(21) 출원번호 10-1994-0703990
(22) 출원일자 1994년11월08일
번역문제출일자 1994년11월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP 93/00597
(86) 국제출원일자 1993년05월07일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴
국내특허 : 대한민국 미국

(65) 공개번호 특1900-0000000
(43) 공개일자 1900년01월01일
(87) 국제공개번호 WO 93/23161
(87) 국제공개일자 1993년11월25일

(30) 우선권주장 92-115917 1992년05월08일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 나가이 야타로
일본 도꾜도 미나또꾸 고난 1쪼메 6방 41고

(72) 발명자 나이또오히로유끼
일본국 히로시마껭 오오다게시 미유끼쬬오 20-1 미쓰비시 레이온 가부시끼가이샤 쥬우오겐꾸쇼나이
오오따니마사또
일본국 히로시마껭 오오다게시 미유끼쬬오 20-1 미쓰비시 레이온 가부시끼가이샤 쥬우오겐꾸쇼나이
오오기따모도무
일본국 도오꾜오도 쥬우오꾸 교오바시 2쪼오메 3-19 미쓰비시 레이온 가부시끼가이샤나이
구로다도루
일본국 히로시마껭 오오다게시 미유끼쬬오 20-1 미쓰비시 레이온 가부시끼가이샤 쥬유오겐꾸쇼나이

(74) 대리인 박희규

심사관 : 이태영

(54) 메타크릴산합성용 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 메타크롤레인으로부터 메타크릴산을 합성하기 위한 고체촉매의 효율적인 제조방법을 제공하는 것으로, 그 기술구성은 적어도 몰리브덴, 인 및 바나듐을 촉매성분으로하여 함유하는 혼합용액 또는 수성 슬러리로부터 얻어지는 건조물에 저급알콜 또는 아세톤을 첨가하고 알콜, 성형함을 특징으로 하며 각종 형상의 촉매를 용이하고 효율적으로 얻을 수 있는 제조방법을 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법

[기술분야]

본 발명은 메타크롤레인을 기상접촉 산화시켜 메타크릴산을 합성할 때 사용하는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[배경기술]

메타크롤레인을 기상접촉 산화시켜 메타크릴산을 제조하는 방법 및 이에 사용되는 촉매에 관한 많은 연구가 제안되어 왔다. 특히 메타크롤레인 산화용 촉매로서 헤테로폴리산계 촉매가 사용된 이후, 촉매를 개량하는 방법에 관한 특허로서 예를들면, 일본 특개소 58-96041, 특개소 61-7233, 특개소 62-153242, 특개평 3-238051 호등을 들 수 있다.

이와같은 촉매가 고정상에서 사용되어지기 위해서는 촉매입자는 반드시 적당한 싸이즈로 성형되어야 하며 촉매를 성형함에 있어서 촉매의 성분에 본래 특성에 가장 알맞는 조건과 반응이 필수적이며, 본 발명과 같이 메타크롤레인의 부분 산화반응에 의해 메타크롤산을 제조하는 경우에는 성형된 촉매 내부에 존재하는 기공은 목적 생성물의 수율을 높히는데 아주 큰 영향을 주게 된다.

기공이 유지됨에 따라 활성과 선택도가 우수한 촉매를 얻을 수 있다.

그러나, 본 발명에서 사용한 헤테로폴리산은 원래 성형성이 좋지 않으며, 종래의 압축 성형방법에 의하여 공업적인 용도로 사용되는 기계적인 강도를 갖는 성형품을 제조하기 위해서는 높은 압력이 요구되어지므로 성형된 촉매에 기공을 유지시킨다는 것은 매우 어려웠다.

이와같은 문제점을 해결하기 위해 습식성형방법이 적용되어왔다. 일반적으로, 습식성형법은 건조된 촉매 분말에 습윤제와 같은 보조제를 혼합하여 적당한 크기로 성형한 후, 성형품을 열처리하여 습윤제 성분을 증발시키는 방법으로, 압축성형에 비해서 성형된 촉매내에 기공을 형성시키는 것이 용이한 장점이 있다.

그러나, 헤테로폴리산은 물에 용해하기 쉬우므로 헤테로폴리산을 습식성형법에 적용하고, 습윤성분으로서 물을 사용하면 촉매활성 성분이 물에 용해되어 촉매의 고유성능을 발휘할 수 없게된다.

물 이외의 습윤성분을 첨가하는 예로는 일본 특개소 60-48143, 특개소 63-31514 호에 개시된 바와같이 메틸알콜이나 에틸알콜 같은 저급알콜을 사용하는 경우를 들 수 있다.

그러나, 이들 촉매는 담체에 저급알콜과 함께 촉매 건조물을 부착시킨 담지형 촉매인 것이다.

이러한 담지형 촉매는 제조된 성형 촉매보다 실질적인 촉매양이 적기 때문에 충분한 촉매활성을 유지하기 위해서는 반응온도가 높아야 한다.

결과적으로, 촉매의 수명은 짧아지고 공업용 촉매로 사용되기 위해서는 더욱 개량된 촉매의 개발이 필요하였다.

일본 특개평 1-207137 호에서는 알칼리 금속카보네이트, 물 그리고 알콜을 함유하는 농축 페이스트를 제조하고 이 페이스트를 압출성형하는 방법이 제안되었다.

그러나, 상기 방법은 올레핀의 이량체화(dimerization)에 사용될 촉매담체를 제조하는 방법에 관한 것으로 촉매입자를 성형하는 방법과는 근본적으로 다른 것이었다.

또한, 촉매 내부의 기공을 조절하는 방법으로 피로갈롤 같은 폴리히드릭 알콜을 촉매 제조시 첨가하고 폴리비닐알콜 같은 유기물질을 촉매 성형시 첨가하여 성형된 촉매를 열처리한 후 이를 목적하는 촉매로 사용하는 방법이 일본 특개소 51-136615 호에 의해 알려져 있다.

폴리히드릭 알콜이나 폴리비닐알콜을 첨가하여 촉매를 제조하는 방법은 사용되는 유기화합물의 분해온도 및 제거온도가 높아 재현성이 떨어지며 열처리시 유기화합물의 연소로 인하여 촉매의 환원 또는 소결이 일어나는 문제점이 있다.

따라서, 공업용 촉매로 사용하기 위해서는 더욱 개량된 촉매가 요구되어지며, 담지형 촉매는 촉매만으로서 부형에 의하여 제조된 성형 촉매보다 실질적인 촉매양이 적기 때문에 충분한 촉매 활성을 유지하기 위해서는 반응온도가 상승되어야만 한다. 결과적으로, 촉매수명은 나쁜 영향을 받게 되고 공업용 촉매로 사용하기 위해서는 더욱 개량된 촉매가 요구되었다.

본 발명은 메타크롤레인으로부터 메타크릴산을 합성할 때에 사용하는 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

본 발명은 메타크롤레인을 분자상 산소와 기상접촉 산화시키고, 메타크릴산을 합성시키기 위하여 적어도 몰리브덴, 인 및 바나듐을 촉매용 유효성분으로 하는 촉매에 있어서, 촉매성분을 함유하는 혼합용액 또는 수성 슬러리를 건조시키고, 얻어진 건조물을 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 부틸알콜 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기화합물과 혼합하고 압출 성형하는 것을 특징으로 하는 메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

본 발명에 따르면, 촉매성분을 함유하는 혼합용액 또는 수성슬러리를 제조한 후 대부분의 수분을 제거하고 건조하여 촉매건조물을 얻는다.

얻어진 촉매건조물을 메틸알콜, 에틸알콜, n-또는 이소프로필알콜(이하"프로필알콜"이라 약칭함), n-, 이소- 또는 tert- 부틸알콜(이하, "부틸알콜"이라 약칭함) 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기화합물과 혼합한 후, 혼합물을 압출성형하는 것이 중요하다.

메틸알콜등의 유기화합물과 혼합하고 혼합물을 압출성형하여 얻은 유기화합물 함유 성형촉매는 건조하고 재차 열처리함으로써 충분한 기공을 갖는 우수한 촉매활성을 갖는 촉매를 제조할 수 있었다.

본 발명을 실시함에 있어서, 상기 유기화합물 중 부틸알콜이 더욱 바람직하다.

본 발명에 있어서, 촉매 건조물과 혼합되는 메틸알콜 등의 유기화합물의 양은 특별히 한정되는 것은 아니고, 목적에 따라 임의의 양을 첨가하게 되나, 촉매건조물의 중량에 대하여 5~50중량% 범위를 첨가하는 것이 좋고, 특히 10~30중량% 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.

첨가량이 5중량% 미만 또는 50중량%를 초과할 경우, 압출성형시 성형성이 저하되므로 공업용 촉매로 적합하지 않다. 또한 본 발명에서 상기 유기화합물 이외에 적은 양의 물을 부가하여 본 발명의 목적을 만족시킬 수 있다.

촉매건조물과 메틸알콜과 같은 유기화합물을 혼합할 때에는 탈크, 무기섬유 같튼 공지의 무기물질 첨가제를 첨가할 수도 있다.

본 발명에 있어서, 촉매건조물과 메틸알콜과 같은 유기 화합물을 혼합하여 압출성형하는 방법은 특별히 한정하지는 않으나, 일반분체용 압출성형기를 사용하여 링모양, 원주모양, 별모양등의 임의의 모양으로 성형할 수 있다.

이와같이 하여 얻어진 압출성형촉매는 계속하여 건조 및 열처리 한다. 본 발명에서 이들 처리조건은 특별히 한정하지는 않고 공지된 처리조건을 적용할 수 있다. 일반적으로 건조조건으로는 60~150℃의 온도에서 건조시키고 300℃~500℃ 온도에서 열처리한다.

본 발명의 방법으로는 아래 일반식을 표현되는 조성을 가진 촉매를 유리하게 제조할 수 있다.

$P_aM_{0b}V_cCu_dX_eY_fZ_gO_h$

(여기에서 P, Mo, V, Cu 및 O는 각각 인, 몰리브덴, 바나듐, 구리 및 산소이고, X는 안티몬, 비스무스, 비소, 게르마늄, 지르코늄, 텔러륨, 은, 셀레늄, 실리콘, 텅스텐 및 보론으로 구성된 군으로부터 선택된 최소한 1개의 원소를 나타내며, Y는 철, 아연, 크롬, 마그네슘, 탄탈륨, 코발트, 마그네슘, 바륨, 칼륨, 세륨 및 란타늄으로 구성된 군으로부터 선택된 최소한 1개의 원소를 나타내며, Z는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 구성된 군으로부터 선택된 최소한 1개의 원소를 나타내고, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각 원소의 원자비를 나타내며, b가 12개 일 때 a가 0.5~3, c가 0.01~3, d다 0.01~2, e가 0~3, f가 0~3 그리고 g가 0.01~3이고, h는 각 성분의 원자가를 만족하는데 필요한 산소원자의 수이다.)

본 발명에 쓰이는 촉매를 제조하는 방법은 특별히 한정할 필요는 없고, 종래부터 알려져 있는 증발건조법, 침전법, 산화물혼합법등 여러가지 방법을 사용할 수 있다.

촉매 성분의 원료로서는 각 원소의 산화물, 질산염, 탄산염, 암모늄염, 할로게화물등을 조합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 몰리브덴 원료로서는 파라몰리브덴산암모늄, 3산화몰리브덴, 염화몰리브덴등을 사용할 수 있고, 바나듐원료로서는 메타 바나딘산암모늄, 5산화바나듐, 염화바나듐등을 사용할 수 있다.

본 발명에서 얻어진 촉매를 이용함에 있어서, 원료가스 중의 메타크롤레인 농도는 넓은 범위로 변화될 수 있지만, 1~20부피%, 바람직하게는 3~10부피%가 적당한다. 원료인 메타크롤레인은 물과 저급 포화 알데히드 같은 불순물이 소량함유되어 있어도 좋고, 이러한 불순물은 반응에 실질적으로 영향을 주지 않는다.

접촉산화를 행할 때 산소공급원으로 공기를 사용하는 것이 경제적이다.

그러나, 필요에 따라 순수한 산소로 부화시킨 공기를 사용하기도 한다. 원료 가스중의 산소농도는 메타크롤레인에 대한 몰비로 규정하고 그 값은 0.3~4, 바람직하게는 0.4~2.5가 적절하다.

원료가스는 질소, 수증기, 탄산가스등의 불활성 가스를 첨가하여 희석시켜도 좋다.

반응압력은 상압으로부터 수기압(several atm)까지가 좋고, 반응온도는 200~450℃, 특히 220~400℃가 바람직하다.

본 발명에 의해 제조된 촉매가 메타크롤레인의 기상 촉매산화에 의한 메타크릴산 합성시 메타크릴산이 고수율이 합성된다는 것이 장점이다.

[실시예]

이하, 본 발명에 의한 촉매의 제조법 및 이를 이용한 반응예를 구체적으로 설명한다. 실시예 및 비교예 중 메타크롤레인의 반응율과 생성된 메타크릴산의 선택율은 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\text{메타크롤레인의 반응율(\%)} = \frac{\text{반응된 메타크롤레인의 몰수}}{\text{공급된 메타크롤레인의 몰수}} \times 100$$

$$\text{메타크릴산의 선택율(\%)} = \frac{\text{생성된 메타크릴산의 몰수}}{\text{반응된 메타크롤레인의 몰수}} \times 100$$

하기 실시예 및 비교예에서는 부는 특별한 언급이 없는 한 중량부를 의미하고 분석은 가스크로마토그래피로 하였다.

[실시예 1]

일본 특개평 3-167152 호의 실시예 10의 방법에 의해 촉매성분을 함유하는 혼합용액을 조제하고 이를 증발건조시킨 다음, 얻어진 고형물을 130℃에 서 16시간 건조시켰다. 이 건조파우더 100부에 대해서 에틸알콜 20부를 혼합하고, 압출성형기에 의해 외경 5㎜, 내경 2㎜, 평균장 5㎜의 링모양으로 성형하였다.

이 함에틸알콜 압출성형물을 130℃에서 6시간 건조시키 후 공기유통하에서 380℃에서 5시간 열처리하여 촉매를 얻었다.

$P_{1.5}M_{012}Cu_{0.1}V_{0.8}Ga_{0.2}As_{0.1}Mg_{0.05}Cr_{0.05}Rb_1$ 이었다.

얻어진 촉매를 반응관에 채운 후, 메타크롤레인 5%, 산소10%, 수증기 30% 및 질소(부피%)로 구성되는 혼합기체를 270℃에서 3.6초동안 반응관에 통과시켰다.

생성물을 포집하여 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 메타크롤레인의 반응율은 92.8%, 메타크릴산의 선택도는 89.0%이었다.

[비교예 1]

실시예 1에 있어서, 건조된 고형물 파우더 100부와 혼합하는 에틸알콜을 n-옥틸알콜로 한 것 이외는 실시예 1과 같은 방법으로 압출성형 및 반응시켰다. 그 결과 메타크롤레인의 반응율은 90.5%이고, 메타크릴산의 선택도는 85.6%이었다.

[비교예 2]

실시예 1에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 에틸알콜을 3.5부 사용한것 이외는 실시예 1과 같게하여 압출성형을 하였다. 그 결과 성형성은 아주 나쁘고 목적하는 촉매 성형물은 얻을 수 없었다.

[비교예 3]

실시예 1에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 에틸알콜을 110부 사용한 것 이외는 실시예 1과 같게하여 압출성형을 하였다. 그 결과 성형성이 지극히 나빠져서 성형물의 형태를 유지하기가 곤란하고 목적하는 촉매를 얻을 수 없었다.

[실시예 2]

실시예 1에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 에틸알콜 20부를 아세톤 24.5부로 하는 것 이외는 실시예 1과 같이하여 압출 성형하였다. 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[비교예 4]

실시예 2에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 아세톤 24.5부를 글리세린 20부로 하는 것이외는 실시예 2와 같이하여 압출, 성형 및 반응을 실시하였다. 그 반응결과를 표 1에 기재하였다.

[실시예 3]

실시예 1에 있어서, 건조분말 100에 대하여 에틸알콜 20부 대신 이소부틸알콜 18.5부를 사용하고 평균길이 200㎛인 무기섬유 3부 첨가한 혼합물을 압출성형기를 이용하여 외부직경 5.5㎜, 내부직경 2㎜ 그리고 평균길이 4㎜인 링형상으로 성형한 것 이외는 실시예 1과 같은 조건으로 반응시키고, 반응결과를 표 1에 기재하였다.

[실시예 4]

실시예 3에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 이소부틸알콜 18.5부 대신 메틸알콜 22부를 사용한 것 이외는 실시예 3과 같이하여 압출, 성형 및 반응시키고, 그 반응결과를 기재하였다.

[실시예 5]

일본 특개평 3-238057 호의 실시예 6에 따라 촉매성분을 함유하는 혼합용액을 조제하고 이를 증발건조시킨 후, 얻어진 고형물을 130℃에 16시간 건조시켰다.

이 건조파우더 100부에 대하여 에틸글리콜 10부, 이소프로필알콜 12부를 혼합시키고 압출성형기에 의해서 외경 최장부 6㎜, 외경 최단부 5㎜, 내경 2㎜, 평균장 5㎜의 4엽 링모양으로 성형하였다.

이와같이 하여 제조된 에틸알콜과 이소프로필알콜을 함유하는 압출성형물을 130℃에서 6시간 건조시킨 후 계속하여 공기 유통하에서 380℃에서 5시간 열처리 하였다. 얻어진 촉매의 원소조성은 다음식과 같다.

$P_{1.5}Mo_{12}V_{0.8}Cu_{0.1}K_{0.7}Cs_{0.4}Bi_{0.3}Sb_{0.3}Ce_{0.2}As_{0.2}$

이 촉매를 사용하여 반응온도를 290℃로 하는 것 이외는 실시예 1과 같은 조건으로 하여 반응을 시켰고 그 반응결과를 표 1에 기재하였다.

[비교예 5]

실시예 5에 있어서, 건조분말 100부에 대하여 에틸알콜 10부 및 이소프로필알콜 12부를 순수20부로 하는 것 이외는 실시예 5와 같이 하여 압출성형 하였다. 그 결과 메타크롤레인 반응율은 90.5%이고, 메타크릴산의 선택도는 84.5%이었다.

결과적으로 선택도가 감소했음을 알 수 있다.

[실시예 6]

일본 특개평 3-167152 호의 실시예 12에 따라, 촉매성분을 함유하는 혼합용액을 조제하고 이를 증발건조시킨 후 얻어진 고형물을 130℃에서 16시간 건조시켰다.

이 건조파우더 100부에 대하여 이소부틸알콜 10부, 아세톤 10부 및 무기 파이버 5부를 혼합하고, 압출성형기에 의해 외경 5㎜, 내경 2㎜, 평균장 5㎜의 링모양으로 성형하였다.

이와같이 제조된 이소부틸알콜과 아세톤을 함유하는 압출성형물을 130℃에서 6시간 동안 건조한 후, 공기 유통하에서 380℃에서 5시간 열처리하여 목적하는 촉매를 얻었다.

얻어진 촉매의 원소성분은 $P_2Mo_{12}Cu_{0.1}V_{0.5}Ga_{0.3}Te_{0.1}Ag_{0.05}Ce_{0.3}Cs_1$ 이었다.

상기 촉매를 사용하여 실시예 1과 동일한 조건하에서 반응시키고 그 반응결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	메타크롤레인 반응율 (%)	메타크릴산 선택율 (%)
실시예2	92.6	89.5
비교예4	89.9	86.5
실시예3	92.8	88.5
실시예4	93.1	88.3
실시예5	91.5	88.8
실시예6	92.4	88.8

[발명의 효과]

본 발명방법에 의하여 촉매의 압출성형은 용이하게 이루어지고, 목적에 따라 다양한 형상의 촉매를 고효율로 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

메타크롤레인을 분자상 산소로 기상접촉 산화시키고, 메타크릴산을 합성시키기 위하여 적어도 몰리브덴, 인 및 바나듐을 촉매용 유효성분으로 하는 혼합용액 또는 수성 슬러리를 건조시켜 얻어진 건조물을 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 부틸알콜 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기화합물과 혼합한 후 이 혼합물을 압출성형함을 특징으로 하는 메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기화합물은 부틸알콜임을 특징으로하는 메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기화합물을 촉매의 건조물 중량에 대해 5~50중량% 사용하는 것을 특징으로하는 메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기화합물을 촉매의 건조물 중량에 대해 10~30중량% 사용하는 것을 특징으로하는 메타크릴산 합성용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항의 방법으로 제조된 촉매를 사용하여 메타크롤레인의 기상촉매 산화에 의하여 메타크릴산을 합성함을 특징으로하는 메타크릴산 제조방법.