



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0061144
(43) 공개일자 2016년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/31 (2006.01) B01J 23/28 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01) C07C 5/327 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0163691
(22) 출원일자 2014년11월21일
심사청구일자 2015년11월25일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
서명지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
고동현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

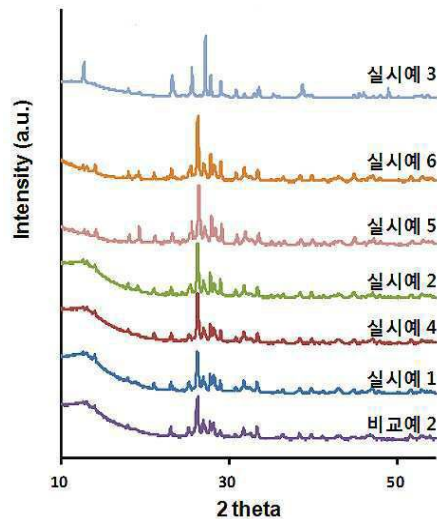
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 다성분계 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 우수한 촉매활성을 나타내면서 기계적 강도가 우수하여 결과적으로 수명특성이 우수한 비정질계 복합금속산화물 및 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법에 관한 것이다. 이에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 결정화도가 향상될 수 있으며, 이에 상기 촉매의 기계적 강도가 향상되어 이를 이용한 촉매 반응 공정, 특히 1,3-부타디엔을 제조하기 위한 산화적-탈수소화 반응 공정에서 높은 촉매활성을 나타내면서 우수한 파쇄저항성 및 내마모성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

강전환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

차경용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이주혁

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

남현석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

최대홍

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

황예슬

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

한준규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

한상진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

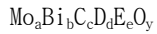
명세서

청구범위

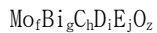
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

C는 3가 양이온 금속원소이고,

D는 2가 양이온 금속원소이고,

E는 1가 양이온 금속원소이고,

a는 0.5 내지 15, b는 0.01 내지 10, c는 0.01 내지 10, d는 0.01 내지 10, e는 0.001 내지 1, f는 0.5 내지 15, g는 0 내지 14, h는 0 내지 14, i는 0 내지 14, j는 0 내지 14이고,

a+f는 1 내지 30이고, g+h+i+j는 0 내지 14이며,

y 및 z는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 a가 12일 때, b는 0.5 내지 2, c는 0.5 내지 8, d는 0.5 내지 8 및 e는 0.001 내지 0.8인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 f가 12일 때, g는 0 내지 2, h는 0 내지 8, i는 0 내지 8 및 j는 0 내지 0.8인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 3가 양이온 금속원소는 Al, Ga, In, Ti, Fe, La, Cr 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 2가 양이온 금속원소는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Zn 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 1가 양이온 금속원소는 Li, Na, K, Rb, Cs, Ag 및 Fr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs이며,

상기 g는 0이 아니고, h, i 및 j는 동시에 0인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs이며,

상기 g, h, i 및 j는 동시에 0이 아닌 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 조성물은 비정질계 복합금속산화물과 결정질계 복합금속산화물을 1 내지 99: 99 내지 1의 몰비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 촉매는 결정화도가 60% 내지 100%인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

청구항 11

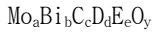
청구항 10에 있어서,

상기 촉매는 지름 6 mm, 길이 6 mm의 펠렛 형태로 성형하였을 때의 강도가 4 kgf 내지 10 kgf이고, 벌크 밀도가 1 g/cc 내지 1.8 g/cc인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매.

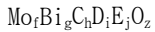
청구항 12

- 1) 하기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계;
- 2) 하기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계; 및
- 3) 상기 단계 1) 및 단계 2)의 각 복합금속산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하고 소성하는 단계를 포함하는 다 성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법;

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

C는 3가 양이온 금속원소이고,

D는 2가 양이온 금속원소이고,

E는 1가 양이온 금속원소이고,

a는 0.5 내지 15, b는 0.01 내지 10, c는 0.01 내지 10, d는 0.01 내지 10, e는 0.001 내지 1, f는 0.5 내지 15, g는 0 내지 14, h는 0 내지 14, i는 0 내지 14, j는 0 내지 14이고,

a+f는 1 내지 30이고, g+h+i+j는 0 내지 14이며,

y 및 z는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 단계 1)의 비정질계 복합금속산화물은

- a) 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체를 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계;
- b) 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 제2 용액을 건조하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 단계 2)의 결정질계 복합금속산화물은

- i) 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체 중 1종 이상의 전구체 용액을 제조하는 단계;
- ii) 몰리브덴 전구체 용액에 상기 단계 i)의 전구체 용액을 적가하고 공침하여 혼합 전구체 용액을 제조하는 단계; 및
- iii) 상기 혼합 전구체 용액을 건조하고 소성하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 단계 iii)의 소성은 300℃ 내지 500℃의 온도범위에서 5시간 내지 40시간동안 열처리한 것인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 16

청구항 12에 있어서,

상기 단계 3)의 소성 이전에 혼합물을 반죽하고 성형하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서,

상기 3가 양이온 금속원소는 Al, Ga, In, Ti, Fe, La, Cr 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

상기 2가 양이온 금속원소는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Zn 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 19

청구항 12에 있어서,

상기 1가 양이온 금속원소는 Li, Na, K, Rb, Cs, Ag 및 Fr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 20

청구항 12에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs이며,

상기 g는 0이 아니고, h, i 및 j는 동시에 0인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 21

청구항 12에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs이며,

상기 g, h, i 및 j는 동시에 0이 아닌 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 22

청구항 1의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 반응기에 고정상으로 충전시키는 단계; 및

노르말-부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충전된 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계를 포함하는 1,3-부타디엔의 제조방법.

청구항 23

청구항 22에 있어서,

상기 산화적-탈수소화 반응은 250℃ 내지 380℃의 반응온도 및 상기 노르말-부텐을 기준으로 50 h⁻¹ 내지 2000 h⁻¹의 공간속도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 우수한 촉매활성을 나타내면서 기계적 강도가 우수하여 결과적으로 수명특성이 우수한 비정질계 복합금속산화물 및 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

올레핀의 선택적 산화반응은 원유로부터 얻어진 올레핀 원료물질로부터 각종 제품들을 만들기 위해 필요한 중간 기초물질을 제조할 수 있는 반응으로, 석유화학 산업에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 이 중에서 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하는 공정, 노르말-부탄 또는 노르말-부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 공정 등은 최근 합성 고무를 제조하기 위한 기초 물질의 수요가 급증하면서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 1,3-부타디엔의 경우 수요가 급증하고 있어 이를 확보하기 위한 기술이 필요한 실정이다.

[0003]

1,3-부타디엔은 무색, 무취의 가연성 기체로 압력을 가하면 쉽게 액화되며, 인화되기 쉬운 물질로, 다양한 석유화학 제품, 예컨대 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무(BR), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무(ABS) 등 합성고무의 원료가 되는 매우 중요한 기초 유분이다.

[0004]

1,3-부타디엔을 제조하는 방법에는 크게 납사 크래킹, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응, 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응이 있다. 이 중 시장에 공급되는 1,3-부타디엔의 90% 이상을 담당하고 있는 납사 크래킹 공정은 에틸렌 생산을 위한 스팀 크래킹 공정에서 크래커로부터 생산되는 기초 유분에서 1,3-부타디엔을 선택적으로 추출하는 형태로 이루어진다. 그러나, 상기 스팀 크래킹 공정에 의한 1,3-부타디엔의 생산은 스팀 크래킹 공정의 주목적이 에틸렌 등 1,3-부타디엔이 아닌 다른 기초 유분의 생산에 있기 때문에, 1,3-부타디엔을 생산하는 효과적인 공정이 될 수 없으며, 높은 반응 온도로 인하여 에너지 소비량이 많은 문제점을 가지고 있다. 이에, 스팀 크래킹 공정에서 유용한 기초 유분들을 모두 추출하고 남은 C4 혼합물(C4 라피네이트-3) 중의 노르말-부텐으로부터 수소를 떼어내어 1,3-부타디엔을 얻는 탈수소화 반응이 주목을 받고 있다. 노르말-부텐의 탈수소화 반응에는 직접 탈수소화 반응과 산화적-탈수소화 반응이 있는데, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응은 노르말-부텐으로부터 수소를 떼어내어 1,3-부타디엔을 얻는 반응으로 고도의 흡열반응으로써 열역학적으로 불리하기 때문에 전환율에 한계가 있어 고온의 반응조건이 요구되고, 온도를 높여 전환율을 높인다 하여도 온도상승에 따라 이상화 반응 등의 부반응이 증가되어 1,3-부타디엔의 수율이 낮아지는 문제가 있다.

[0005]

한편, 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응(oxidative dehydrogenation, ODH)을 거쳐 부타디엔을 생산하는 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응은 노르말-부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물이 생성되는 반응으로, 반응 후 안정한 물이 생성되어 열역학적으로 유리할 뿐만 아니라, 직접 탈수소화 반응과 달리 발열반응이어서 직

접 탈수소화 반응에 비하여 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있다. 따라서, 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응을 통해 1,3-부타디엔을 생산하는 공정은 늘어나는 1,3-부타디엔 수요를 충족시킬 수 있는 효과적인 단독 생산 공정이라고 볼 수 있다.

[0006] 상기 언급한 바와 같이, 산화적-탈수소화 반응은 1,3-부타디엔을 단독으로 제조할 수 있는 효과적인 공정임에도 불구하고, 산소를 반응물로 사용하기 때문에 완전 산화반응 등 많은 부반응이 일어나는 단점이 있다. 따라서, 적절한 산화능력 조절을 통해 높은 활성을 유지하면서도 1,3-부타디엔의 선택도가 높은 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

[0007] 한편, 현재까지 알려진 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응에 사용되는 촉매로는 페라이트(ferrite) 계열 촉매, 주석 계열 촉매, 비스무스-몰리브덴 계열 촉매 등이 있다.

[0008] 이 중에서, 비스무스-몰리브덴 계열 촉매에는 비스무스와 몰리브덴 금속 산화물로만 이루어진 비스무스-몰리브덴 촉매와 비스무스, 몰리브덴을 기초로 하여 다양한 금속 성분이 추가된 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매가 있다. 순수한 비스무스-몰리브덴 촉매에는 비스무스와 몰리브덴의 원자 비율에 따라 여러 가지 상(phase)이 존재하는데, α -비스무스 몰리브덴($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), β -비스무스 몰리브덴($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 및 γ -비스무스 몰리브덴(Bi_2MoO_6)의 세 가지 상이 상기 촉매로 활용 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 단일상의 순수한 비스무스-몰리브덴 촉매는 낮은 활성으로 인해 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응을 통하여 1,3-부타디엔을 제조하는 상용화 공정에는 적합하지 않다.

[0009] 이에 대한 대안으로 비스무스와 몰리브덴 이외의 다양한 금속 성분이 추가된 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매 제조가 시도되었다. 예컨대, 니켈, 세슘, 비스무스 및 몰리브덴으로 이루어진 복합 산화물 촉매, 코발트, 철, 비스무스, 마그네슘, 포타슘, 몰리브덴으로 구성된 복합 산화물 촉매, 니켈, 코발트, 철, 비스무스, 인, 포타슘, 몰리브덴으로 이루어진 복합 산화물 촉매 등이 있다.

[0010] 상기와 같은 종래의 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매는 다양한 금속 전구체들을 1단계 공침하여 제조되고 있다. 그러나, 구성성분이 복잡한 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매를 1단계 공침으로 제조할 경우 촉매 성분이 균일하게 형성되기가 어려워 촉매 제조의 재현성이 떨어질 뿐만 아니라, 낮은 결정화 정도를 가지고 있어 촉매의 기계적 강도가 좋지 못하여, 수명이 짧아 결과적으로 경제성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 촉매의 활성이 우수하면서 기계적 강도가 높아 파쇄저항성 및 내마모성이 향상된 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

[0011] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 촉매 활성, 특히 산화적-탈수소화 반응에 대한 촉매 활성이 우수하면서 기계적 강도가 높아 파쇄저항성 및 내마모성이 우수한 촉매를 연구하던 중, 비정질계 복합금속산화물에 결정질계 복합금속산화물을 혼합하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제조하고 이의 기계적 강도 및 촉매활성을 측정한 결과 촉매 활성이 우수하면서 기계적 강도가 현저히 향상될 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR 10-2013-0046214 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 우수한 촉매활성을 나타내면서 기계적 강도가 우수하여 결과적으로 수명특성이 우수한 비정질계 복합금속산화물 및 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 상기의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공한다:
- [0017] [화학식 1]
- [0018] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_y$
- [0019] [화학식 2]
- [0020] $\text{Mo}_f\text{Bi}_g\text{C}_h\text{D}_i\text{E}_j\text{O}_z$
- [0021] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, C는 3가 양이온 금속원소이고, D는 2가 양이온 금속원소이고, E는 1가 양이온 금속원소이고,
- [0022] a는 0.5 내지 15, b는 0.01 내지 10, c는 0.01 내지 10, d는 0.01 내지 10, e는 0.001 내지 1, f는 0.5 내지 15, g는 0 내지 14, h는 0 내지 14, i는 0 내지 14, j는 0 내지 14이고, a+f는 1 내지 30이고, g+h+i+j는 0 내지 14이며, y 및 z는 다른 성분에 의해 원자수를 맞추기 위해 정해지는 값이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계(단계 1); 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 1 및 단계 2의 각 복합금속산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하고 소성하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 아울러, 본 발명은 상기의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 반응기에 고정상으로 충전시키는 단계(단계 A); 및 노르말-부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충전된 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계(단계 B)를 포함하는 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 제조됨으로써 촉매의 결정화도가 향상될 수 있으며, 이에 상기 촉매의 기계적 강도가 향상되어 이를 이용한 촉매 반응 공정, 특히 1,3-부타디엔을 제조하기 위한 산화적-탈수소화 반응 공정에서 높은 촉매활성을 나타내면서 우수한 과소저항성 및 내마모성을 나타낼 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 촉매의 제조방법은 결정질계 복합금속산화물과 비정질계 복합금속산화물을 혼합하고 소성하는 단계를 포함함으로써 상기 소성 시에 결정질계 복합금속산화물이 결정 씨드(seed)로 작용하여 결정화와 구조형성이 용이하게 이뤄질 수 있도록 할 수 있다.
- [0027] 따라서, 상기 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법은 효과적으

로 1,3-부타디엔을 수득할 수 있을 뿐 아니라 촉매 교체 주기가 연장될 수 있어 경제성이 증가하는 효과가 있으며, 촉매 공정, 특히 산화적-탈수소화 반응 공정에 용이하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조과정을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 결정성을 비교분석하기 위한 XRD 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0031] 본 발명은 촉매활성이 우수하면서 기계적 강도가 우수하여 파쇄저항성 및 내마모성이 향상된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공한다.

[0032] 일반적으로, 1,3-부타디엔을 제조하는 방법으로는 크게 납사 크래킹 공정, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응 공정, 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응 공정이 있으며, 이 중 노르말-부텐의 산화적-탈수소화 반응 공정은 생성물로 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리하다.

[0033] 한편, 현재 산화적-탈수소화 반응 공정에 페라이트 계열 촉매, 주석 계열 촉매, 비스무스-몰리브덴계 촉매가 사용되고 있으며, 이 중 비스무스-몰리브덴계 촉매는 단일상의 순수한 비스무스-몰리브덴 촉매가 이용되고 있으나, 낮은 촉매 활성으로 인하여 상용화에 어려움이 있다. 이에 대한 대안으로 다양한 금속 성분이 추가된 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매가 제안되고 있다. 그러나, 종래의 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매는 다양한 금속 전구체들을 1단계 공침하여 제조되고 있어 촉매 내에 다수의 금속 성분을 균일하게 형성시키기 어려워 촉매 제조의 재현성이 떨어지며, 기계적 강도가 좋지 못하여 이를 이용한 반응 공정 시 파쇄되거나 마모될 가능성이 높아 수명이 짧아 결과적으로 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[0034] 이에, 본 발명은 촉매를 구성하는 전구체 물질로서 결정질계 복합금속산화물을 첨가함으로써 제조된 촉매의 결정화도를 높여, 이에 기계적 강도를 향상시킴으로써 파쇄저항성 및 내마모성이 우수한 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공한다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 것인 것을 특징으로 한다.

[0036] [화학식 1]

[0037] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_y$

- [0038] [화학식 2]
- [0039] $\text{Mo}_i\text{Bi}_g\text{C}_h\text{D}_j\text{E}_j\text{O}_z$
- [0040] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, C는 3가 양이온 금속원소이고, D는 2가 양이온 금속원소이고, E는 1가 양이온 금속원소이고, a는 0.5 내지 15, b는 0.01 내지 10, c는 0.01 내지 10, d는 0.01 내지 10, e는 0.001 내지 1, f는 0.5 내지 15, g는 0 내지 14, h는 0 내지 14, i는 0 내지 14, j는 0 내지 14이고, a+f는 1 내지 30이고, g+h+i+j는 0 내지 14이며, y 및 z는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.
- [0041] 상기 조성물은 비정질계 복합금속산화물과 결정질계 복합금속산화물을 1 내지 99: 99 내지 1의 몰비율로 포함하는 것일 수 있다. 상기 결정질계 복합금속산화물의 몰비율이 1 미만일 경우에는 이를 포함하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 결정화도 향상 효과가 미미하여 결과적으로 상기 촉매의 파쇄저항성 및 내마모성이 향상되지 못할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물은 전술한 바와 같이, 상기 비정질계 복합금속산화물을 구성하는 각 성분의 조성비율이 하기와 같을 수 있다.
- [0043] 상기 화학식 1에서, a는 0.5 내지 15, b는 0.01 내지 10, c는 0.01 내지 10, d는 0.01 내지 10, e는 0.001 내지 1이고, y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값일 수 있으며, 바람직하게는 상기 a가 12일 때, b는 0.5 내지 2, c는 0.5 내지 8, d는 0.5 내지 8 및 e는 0.001 내지 0.8인 것일 수 있다. 즉, 상기 비정질계 복합금속산화물을 구성하는 각 금속 성분은 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{C}:\text{D}:\text{E}=12:0.5$ 내지 $2:0.5$ 내지 $8:0.5$ 내지 $8:0.001$ 내지 0.8일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물은 전술한 조성비율에 나타난 바와 같이 5성분계 복합금속산화물일 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물은 전술한 바와 같이, 상기 결정질계 복합금속산화물을 구성하는 각 성분의 조성비율이 하기와 같을 수 있다.
- [0045] 상기 화학식 2에서, f는 0.5 내지 15, g는 0 내지 14, h는 0 내지 14, i는 0 내지 14, j는 0 내지 14이고, g+h+i+j는 0 내지 14이며, z는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값일 수 있으며, 바람직하게는 g는 0이 아니고 h, i 및 j는 동시에 0이거나, g, h, i 및 j가 동시에 0이 아닐 수도 있다. 또한, 상기 f가 12일 때, g는 0 내지 2, h는 0 내지 8, i는 0 내지 8 및 j는 0 내지 0.8의 조성비율을 가질 수 있다.
- [0046] 즉, 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물은 전술한 조성비율에 나타난 바와 같이 2성분계 복합금속산화물, 3성분계 복합금속산화물, 4성분계 복합금속산화물 또는 5성분계 복합금속산화물일 수 있다.
- [0047] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 C는 전술한 바와 같이 3가 양이온 금속원소를 의미하는 것으로, 3가 양이온 금속원소이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 Al, Ga, In, Ti, Fe, La, Cr 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 특히 바람직하게는, 상기 C는 Fe일 수 있다.
- [0048] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 D는 전술한 바와 같이 2가 양이온 금속원소를 의미하는 것으로, 2가 양이온 금속원소이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Zn 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 특히 바람직하게는, 상기 D는 Co일 수 있다.
- [0049] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 E는 전술한 바와 같이 1가 양이온 금속원소를 의미하는 것으로, 1가 양이온 금속원소이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs, Ag 및 Fr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 특히 바람직하게는, 상기 E는 Cs일 수 있다.

- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 상기 C는 Fe, D는 Co, E는 Cs일 수 있으며, 이때 화학식 2에서 g는 0이 아니고, h, i 및 j는 동시에 0이거나, g, j, i 및 j는 동시에 0이 아닐 수 있다.
- [0051] 상기 촉매는 산화적-탈수소화 반응 촉매일 수 있으며, 바람직하게는 1,3-부타디엔 제조용 산화적-탈수소화 반응 촉매인 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 상기 비정질계 복합금속산화물 및 결정질계 복합금속산화물을 포함하는 조성물로부터 유래된 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 X선 회절분석을 통해 측정된 결정화도가 60% 내지 100%인 것일 수 있으며, 지름 6 mm, 높이 6 mm의 펠렛 형태로 성형하였을 때의 강도가 4 kgf 내지 10 kgf이고, 상기 펠렛 형태의 촉매가 일정부피의 용기에 채워지는 무게를 측정한 벌크 밀도가 1 g/cc 내지 1.8 g/cc일 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계(단계 1); 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 1 및 단계 2의 각 복합금속산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하고 소성하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0055] 상기 단계 1은, 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물을 제조하기 위한 단계로, 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체를 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계(단계 a); 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 제조하는 단계(단계 b); 및 상기 제2 용액을 건조하는 단계(단계 c)를 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0056] 상기 단계 a는 상기 화학식 1로 표시되는 비정질계 복합금속산화물을 구성하는 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소, 3가 양이온 금속원소 및 비스무스 금속원소를 혼합하기 위하여, 각 금속원소의 전구체 물질을 용매에 넣고 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계이다. 이때, 상기 제1 용액은 금속원소들이 균일하게 혼합되게 하기 위하여 각 금속원소의 전구체를 용매에 각각 용해시켜 각 금속 전구체 용액을 제조하고 이를 혼합하여 제조하는 것일 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 C로 표시되는 3가 양이온 금속원소의 전구체를 용매에 용해시켜 3가 양이온 금속 전구체 용액을 제조하고, 이와 분리하여 상기 화학식 1에서 D로 표시되는 2가 양이온 금속원소의 전구체를 용매에 용해시켜 2가 양이온 금속 전구체 용액을 제조하며, 상기 화학식 1에서 E로 표시되는 1가 양이온 금속원소의 전구체를 용매에 용해시켜 1가 양이온 금속 전구체 액을 제조한다. 이때, 상기 1가 양이온 금속 전구체 용액, 2가 양이온 금속 전구체 용액 및 3가 양이온 금속 전구체 용액은 상기와 같이 각각 분리하여 용매에 용해시켜 준비할 수도 있으나, 1가 양이온 금속원소 전구체, 2가 양이온 금속원소 전구체 및 3가 양이온 금속원소 전구체를 동시에 한 용매에 용해시켜 혼합되어 있는 상태의 전구체 용액을 제조할 수도 있다. 상기 용매는 증류수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 각 금속 원소의 전구체에 따라 용해도를 증가시키기 위하여 산성 용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 산성 용액은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 질산일 수 있다.
- [0058] 상기 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소 및 3가 양이온 금속원소는 전술한 바와 같을 수 있다.
- [0059] 상기 2가 또는 3가 양이온 금속의 전구체 및 1가 양이온 금속의 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 상기 각 금속의 암모늄염화물(ammonium), 탄산염화물(carbonate), 질산염화물(nitrate), 아세트산염화물(acetate), 산화물(oxide), 황산염화물(sulfate), 염화물(chloride) 등일 수 있다.

- [0060] 상기 비스무스 전구체 용액은 상기 2가 또는 3가 양이온 금속 전구체 용액 및 1가 양이온 금속 전구체 용액과 마찬가지로 비스무스 금속의 전구체를 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 용매는 증류수, 질산염 수용액 또는 이들 혼합물일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매가 증류수일 경우에는 비스무스 금속 전구체의 용해도를 높이기 위하여 산성 용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 이때 산성 용액은 앞서 언급한 바와 같다.
- [0061] 상기 비스무스 금속의 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 질산비스무스(bismuth nitrate)일 수 있다.
- [0062] 상기의 방법으로 제조된 1가 양이온 금속 전구체 용액, 2가 양이온 금속 전구체 용액, 3가 양이온 금속 전구체 용액 및 비스무스 전구체 용액을 혼합하여 각 금속 원소가 균일하게 혼합된 제1 용액을 제조할 수 있다. 상기 혼합은 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 통하여 수행할 수 있으나, 예컨대 교반하여 수행할 수 있다.
- [0063] 상기 단계 b는, 상기 제1 용액과 몰리브덴 전구체 용액을 혼합하여 금속 원소를 공침시키기 위하여, 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 제조하는 단계이다.
- [0064] 구체적으로, 상기 몰리브덴 전구체 용액은 몰리브덴 금속의 전구체를 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 용매는 증류수일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 몰리브덴 금속의 전구체의 용해도를 증가시키기 위하여 산성 용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 산성 용액은 앞서 언급한 바와 같다.
- [0065] 상기 몰리브덴 금속의 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용하는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 암모늄 몰리브덴(ammonium molybdate)일 수 있다.
- [0066] 상기의 방법으로 제조된 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 제조할 수 있다.
- [0067] 상기 공침은 상기 제2 용액에 포함되어 있는 금속원소의 공침이 충분히 이루어지도록 하기 위하여 교반하면서 상기 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 일정한 속도로 서서히 적가(주입)하여 수행할 수 있다.
- [0068] 상기 단계 c는, 상기 제2 용액을 건조하여 상기 화학식 1로 표시되는 복합금속산화물을 수득하는 단계이다. 상기 건조 이전에 충분한 공침을 위하여 숙성공정을 추가로 수행할 수 있다. 이때, 상기 숙성공정은 특별히 한정되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 방법에 의하여 수행될 수 있으나, 예컨대 30℃ 내지 80℃의 온도를 유지하면서 30분 내지 40시간 동안 교반함으로써 수행할 수 있다.
- [0069] 상기 비정질계 복합금속산화물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기 건조 이후에 분쇄를 통하여 분말형태로 제조될 수 있다.
- [0070] 상기 건조는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 제2 용액에서 액체성분을 제거한 후 100℃ 내지 200℃의 온도범위에서 10시간 내지 24시간 동안 열처리하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 액체성분을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 사용할 수 있으나, 예컨대 진공 또는 원심농축기를 이용하여 액체성분을 제거할 수 있다.
- [0071] 상기 단계 2는 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 제조하기 위한 단계로 하기의 단계를 통하여 수행할 수 있다:
- [0072] 단계 i) 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체 중 1종 이상의 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [0073] 단계 ii) 몰리브덴 전구체 용액에 상기 단계 i)의 전구체 용액을 적가하고 공침하여 혼합 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

- [0074] 단계 iii) 상기 혼합 전구체 용액을 건조하고 소성하는 단계.
- [0075] 상기 단계 i)는 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 구성하는 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소, 3가 양이온 금속원소 및 비스무스 금속원소 중 1종 이상의 금속원소를 혼합하여 위하여, 각 금속원소의 전구체 물질을 용매에 넣고 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계로, 전술한 단계 1의 비정질계 복합금속산화물을 제조하기 위한 방법의 단계 a에서 나타낸 바와 유사한 방법을 통하여 수행할 수 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 화학식 2에서 C로 표시되는 3가 양이온 금속원소, D로 표시되는 2가 양이온 금속원소, E로 표시되는 1가 양이온 금속원소 및 비스무스 금속원소 중 1종 이상의 금속원소의 전구체를 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조한다. 이때, 상기 전구체 용액은 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 구성하는 각 금속원소의 전구체를 동시에 한 용매에 용해시켜 혼합되어 있는 상태의 전구체 용액을 제조하거나, 상기 각 금속원소의 전구체를 각각 분리된 용매에 용해시켜 각 전구체 용액을 제조한 후 상기 각 전구체 용액을 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 용매는 증류수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 각 금속원소의 전구체에 따라 용해도를 증가시키기 위하여 산성 용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 산성 용액은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 질산일 수 있다.
- [0077] 상기 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소, 3가 양이온 금속원소는 전술한 바와 같을 수 있으며, 상기 각 금속원소의 전구체 및 비스무스 전구체는 전술한 바와 같을 수 있다.
- [0078] 상기 혼합은 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 통하여 수행할 수 있으나, 예컨대 교반하여 수행할 수 있다.
- [0079] 상기 단계 ii)는, 상기 전구체 용액과 물리브덴 전구체 용액을 혼합하여 금속원소를 공침시키기 위하여, 물리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 용액을 적가하고 공침하여 혼합 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0080] 구체적으로, 상기 물리브덴 전구체 용액은 전술한 바와 같은 방법을 통하여 제조할 수 있다.
- [0081] 상기의 방법으로 제조된 물리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 용액을 적가하고 공침하여 혼합 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0082] 상기 공침은 상기 혼합 전구체 용액에 포함되어 있는 금속원소의 공침이 충분히 이루어지도록 하기 위하여 교반하면서 상기 물리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 용액을 일정한 속도로 서서히 적가(주입)하여 수행할 수 있다.
- [0083] 상기 단계 iii)는, 상기 혼합 전구체 용액을 건조하고 소성하여 상기 화학식 2로 표시되는 결정질계 복합금속산화물을 수득하는 단계이다. 상기 건조 이전에 충분한 공침을 위하여 숙성공정을 추가로 수행할 수 있으며, 상기 숙성공정은 전술한 바와 같은 방법을 통하여 수행할 수 있다.
- [0084] 상기 결정질계 복합금속산화물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기 건조 이후에 분쇄를 통하여 분말형태로 제조될 수 있다. 상기 건조는 전술한 바와 같은 방법을 통하여 수행할 수 있다.
- [0085] 상기 단계 iii)의 소성은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 300℃ 내지 500℃의 온도범위에서 5시간 내지 40시간동안 열처리하여 수행할 수 있다.
- [0086] 상기 단계 3은 결정화도가 높은 다성분계 비스무스-물리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하기 위하여, 상기 단계 1 및 단계 2의 각 복합금속산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하고 소성하는 단계이다.
- [0087] 상기 각 복합금속산화물은 분말 상태로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0088] 상기 소성 이전에 상기 혼합물을 반죽하고 성형하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 이때, 상기 반죽은 액상 바

인더를 사용하여 수행할 수 있으며, 상기 액상 바인더를 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 증류수, 에틸렌글리콜, 글리세린, 프로피온산, 벤질알콜, 프로필알콜, 폴리비닐 알콜, 페놀 등의 유기화합물이나 질산, 실리카졸 등을 사용할 수 있다.

[0089] 또한, 필요에 따라 상기 반죽 시 성형조제나 보강제, 기공형성제 등의 첨가제를 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 첨가제로는 스테아린산, 말레인산, 질산암모늄, 탄산암모늄, 흑연, 전분, 셀룰로오스, 실리카, 알루미나, 유리 섬유, 탄화규소, 질화규소 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 상기 성형은 제조되는 촉매가 일정한 형상을 가지도록 하는 것으로, 성형 형상은 특별히 한정되는 것은 아니나 구형 또는 펠렛형상(원기둥)을 가지도록 하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 직경이 4 mm 내지 8 mm이고, 높이가 4 mm 내지 8 mm인 펠렛형상으로 성형하는 것일 수 있다.

[0091] 또한, 상기 단계 3의 소성은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 300℃ 내지 500℃의 온도범위에서 5시간 내지 40시간동안 열처리하여 수행할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 결정질계 복합금속산화물을 첨가함으로써 제조되는 촉매의 결정화도를 높일 수 있으며, 이에 촉매의 강도가 증가하여 파쇄저항성 및 내마모성이 향상될 수 있으며 결과적으로 상기 촉매의 수명이 증가하고 경제적이 이점이 있다.

[0093] 아울러, 본 발명은 상기의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공한다.

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1,3-부타디엔의 제조방법은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0095] 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 반응기에 고정상으로 충전시키는 단계(단계 A); 및

[0096] 노르말-부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충전도니 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계(단계 B).

[0097] 상기 산화적-탈수소화 반응은 250℃ 내지 380℃의 반응온도 및 상기 노르말-부텐을 기준으로 50 h⁻¹ 내지 2000 h⁻¹의 공간속도에서 수행하는 것일 수 있다.

[0098] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0099] 실시예 1

[0100] 1) 결정질계 복합금속산화물의 제조

[0101] 상온의 질산 수용액에 질산비스무스 5수화물(Bi(NO₃)₂ · 5H₂O)을 투입하고 교반하여 비스무스 질산염 수용액을 제조하였다. 이와 분리하여 40℃ 항온을 유지하면서 이중자켓반응기에 암모늄 몰리브데이트 4수화물((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)를 증류수에 용해한 후 교반하면서 상기 비스무스 질산염 수용액을 투입하여 공침하고 40℃에서 1시간 동안 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고, 얻어진 분말을 분쇄한 후 450℃에서 7시간 소성하여 결정질의 복합금속산화물 분말[Mo₃Bi₂O₁₂]를 수득하였다.

[0102] 2) 비정질계 복합금속산화물의 제조

- [0103] 질산비스무스 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 질산철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산세슘(CsNO_3)을 증류수에 용해시켜 비스무스, 철, 코발트 및 세슘 전구체 혼합용액을 제조하였다. 이와 분리하여, 암모늄 몰리브덴 4수화물($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 증류수에 용해시켜 준비한 몰리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 혼합용액을 서서히 적가하여 공침하고 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고 분쇄하여 비정질계 복합금속산화물 분말 $[\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}]$ 을 수득하였다.
- [0104] 3) 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조
- [0105] 상기 2)에서 제조된 비정질계 복합금속산화물 분말에 상기 1)에서 제조된 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10의 몰비율이 되도록 혼합하여 혼합분말을 제조하고, 상기 혼합분말에 증류수 및 알코올을 첨가하고 반죽하고 6 mm×6 mm(지름×높이) 크기의 펠렛으로 압출성형한 후, 450℃의 전기로에서 7시간 소성처리하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.
- [0106] 실시예 2
- [0107] 상기 실시예 1-3)에서 비정질계 복합금속산화물 분말과 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10의 몰비율이 아닌 50:50의 몰비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.
- [0108] 실시예 3
- [0109] 상기 실시예 1-3)에서 비정질계 복합금속산화물 분말과 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10이 아닌 1:99의 몰비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.
- [0110] 실시예 4
- [0111] 1) 결정질계 복합금속산화물의 제조
- [0112] 상온의 질산 수용액에 질산비스무스 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 질산철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산세슘(CsNO_3)을 투입하고 교반하여 비스무스, 철, 코발트 및 세슘을 포함하는 질산염 수용액을 제조하였다. 이와 분리하여 40℃ 항온을 유지하면서 이중자켓반응기에 암모늄 몰리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해한 후 교반하면서 상기 질산염 수용액을 투입하여 공침하고 40℃에서 1시간 동안 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고, 얻어진 분말을 분쇄한 후 450℃에서 7시간 소성하여 결정질의 복합금속산화물 분말 $[\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}]$ 를 수득하였다.
- [0113] 2) 비정질계 복합금속산화물의 제조
- [0114] 질산비스무스 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 질산철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산세슘(CsNO_3)을 증류수에 용해시켜 비스무스, 철, 코발트 및 세슘 전구체 혼합용액을 제조하였다. 이와 분리하여, 암모늄 몰리브덴 4수화물($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 증류수에 용해시켜 준비한 몰리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 혼합용액을 서서히 적가하여 공침하고 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고 분쇄하여 비정질계 복합금속산화물 분말 $[\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}]$ 을 수득하였다.
- [0115] 3) 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조

[0116] 상기 2)에서 제조된 비정질계 복합금속산화물 분말에 상기 1)에서 제조된 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10의 몰비율이 되도록 혼합하여 혼합분말을 제조하고, 상기 혼합분말에 증류수 및 알코올을 첨가하고 반죽하고 6 mm×6 mm(지름×높이) 크기의 펠렛으로 압출성형한 후, 450℃의 전기로에서 7시간 소성처리하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.

[0117] 실시예 5

[0118] 상기 실시예 4-3)에서 비정질계 복합금속산화물 분말 및 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10이 아닌 50:50의 몰비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법을 통하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.

[0119] 실시예 6

[0120] 상기 실시예 4-3)에서 비정질계 복합금속산화물 분말 및 결정질계 복합금속산화물 분말을 90:10이 아닌 1:99의 몰비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법을 통하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하였다.

[0121] 비교예 1

[0122] 상온의 질산 수용액에 질산비스무스 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 투입하고 교반하여 비스무스 질산염 수용액을 제조하였다. 이와 분리하여 40℃ 항온을 유지하면서 이중자켓반응기에 암모늄 몰리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해한 후 교반하면서 상기 비스무스 질산염 수용액을 투입하여 공침하고 40℃에서 1시간 동안 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고, 얻어진 분말에 증류수 및 알코올을 첨가하고 반죽하고 6 mm×6 mm(지름×높이) 크기의 펠렛으로 압출성형한 후, 450℃의 전기로에서 7시간 소성처리하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 $[\text{Mo}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}]$ 를 수득하였다.

[0123] 비교예 2

[0124] 질산비스무스 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 질산철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산세슘(CsNO_3)을 증류수에 용해시켜 비스무스, 철, 코발트 및 세슘 전구체 혼합용액을 제조하였다. 이와 분리하여, 암모늄 몰리브덴 4수화물($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 증류수에 용해시켜 준비한 몰리브덴 전구체 용액에 상기 전구체 혼합용액을 서서히 적가하여 공침하고 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120℃의 오븐에서 18시간 동안 건조하고 분쇄하여 분말을 얻고, 얻어진 분말에 증류수 및 알코올을 첨가하고 반죽하고 6 mm×6 mm(지름×높이) 크기의 펠렛으로 압출성형한 후, 450℃의 전기로에서 7시간 소성처리하여 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 $[\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}]$ 를 수득하였다.

[0125] 실험예 1

[0126] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 2에서 제조한 각 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 결정화도를 비교 분석하기 위하여, 상기 각 촉매의 XRD 분석을 실시하였다. 결과를 도 2에 나타내었다.

[0127] 상기 XRD(X-ray diffraction)는 40 kV 및 30 mA에서 작동하는 단색성 $\text{CuK}\alpha$ 방사기(monochromic $\text{CuK}\alpha$ radiation, wavelength(λ)=1.54 Å)가 장착된 XRD 분석 장비(X-ray diffractometer, Bruker D4 Endeavor, 독일)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 회절 패턴은 2θ 스캔 모드에서 0.02도의 단계 및 0.1 s/step의 속도로 10도에서 50도까지의 각도 범위에서 측정하였다.

[0128] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 6의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합산화물 촉매가 비교예 2의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합산화물 촉매에 비하여 결정성이 높게 나타났다. 이는, 본

발명에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합산화물 촉매는 결정질계 복합금속산화물을 일정비율로 포함하는 조성물로부터 제조됨으로써, 상기 결정질계 복합금속산화물이 결정성 씨드로 작용하여 결정화 및 구조형성을 용이하게 이룰 수 있도록 촉매적 역할을 하였음을 의미하는 결과이다.

실험예 2

상기 실시예 1 내지 6과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 각 촉매의 활성을 비교분석 하기 위하여, 1-부텐의 전환율, 1,3-부타디엔 선택도, 반응 전·후의 촉매강도 및 촉매 밀도를 측정하였다. 하기 표 1에 결과를 나타내었다.

1) 1-부텐의 전환율 및 1,3-부타디엔 선택도

반응물로는 1-부텐, 산소를 사용하였으며, 부가적으로 질소와 스팀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속관형 반응기를 사용하였다.

반응물의 비율 및 기체공간속도(GHSV)는 1-부텐을 기준으로 설명하였다. 1-부텐:산소:스팀:질소의 비율은 1:1:3:10으로 설정하였으며, 기체공간속도는 250 h^{-1} 로 일정하게 조절하였다. 반응물의 접촉하는 촉매층의 부피는 200 cc로 고정하였으며, 스팀은 기화기(vaporizer)로 물의 형태로 주입되어 320℃에서 스팀으로 기화되어 다른 반응물인 1-부텐 및 산소와 함께 혼합되어 반응기에 유입되도록 반응 장치를 설계하였다. 1-부텐의 양은 액체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 산소 및 질소는 기체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 스팀의 양은 액체 펌프를 이용해서 주입속도를 조절하였다. 반응은 12 psig 압력에서 320℃를 유지시키면서 진행하였다. 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 1-부텐의 전환율 하기의 수식 1에 의하여 각각 계산하였다.

[수식 1]

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 1-부텐의 몰수}}{\text{공급된 1-부텐의 몰수}} \times 100$$

2) 촉매강도 및 밀도

촉매강도는 SPC technology에서 제조된 digital force guage(SLD 50 FGN)의 직경 10 mm 원형팁으로 서서히 압력을 가했을 때, 최고치의 힘을 측정하였다.

촉매밀도는 메스실린더의 200 cc를 채우는 촉매의 무게를 측정하여, 이 값을 부피 200 cc로 나누어 계산하였다.

표 1

구분	1-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	반응 전 촉매 밀 도(g/cc)	반응 전 촉매 강 도(kgf)	반응 후 촉매강 도(kgf)
실시예 1	64.1	75.9	1.02	4.2	3.1
실시예 2	75.6	74.8	1.29	5.6	4.2
실시예 3	82.8	70.9	1.58	6.9	6.1
실시예 4	52.1	94.8	1.18	4.8	4.1
실시예 5	81.8	92.1	1.44	6.2	5.0
실시예 6	56.4	95.1	1.74	9.7	9.2
비교예 1	12.1	87.9	1.02	3.1	2.3
비교예 2	83.6	94.0	1.05	4.6	3.5

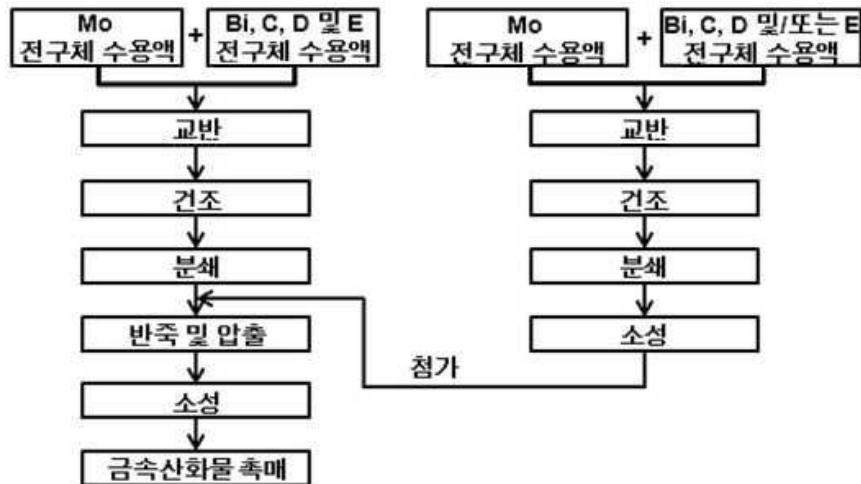
상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 6의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매가 비교예 1 및 비교예 2의 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매와 비교하여 1-부텐 전환율 및 1,3-부타디엔 선택도와 같은 촉매 활성에 있어 전반적으로 우수하면서 촉매 강도가 현저히 상승하였

다.

[0141] 따라서, 본 발명에 따른 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 촉매 활성이 우수하면서 우수한 화학저항성 및 내마모성을 나타낼 수 있으며, 이에 촉매 수명이 증가될 수 있어 이를 이용한 촉매 공정의 경제성이 향상될 수 있다.

도면

도면1



도면2

