



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월27일

(11) 등록번호 10-2316669

(24) 등록일자 2021년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 19/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01)

C07C 51/16 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 19/002 (2013.01)

B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7025651

(22) 출원일자(국제) 2018년01월26일

심사청구일자 2019년08월30일

(85) 번역문제출일자 2019년08월30일

(65) 공개번호 10-2019-0112793

(43) 공개일자 2019년10월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/052012

(87) 국제공개번호 WO 2018/141653

국제공개일자 2018년08월09일

(30) 우선권주장

10 2017 000 865.5 2017년01월31일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007535511 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김광철

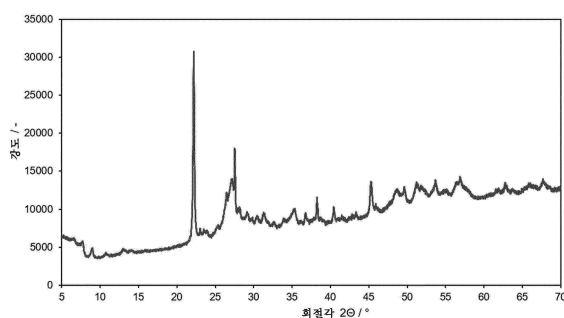
(54) 발명의 명칭 에탄의 에틸렌으로의 산화 탈수소화를 위한, 비표면적이 증가하고 활성이 더 높은 MoVNbTe 촉매의 합성

(57) 요약

본 발명은 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 텔루륨 원소를 포함하는 혼합 산화물 재료로서, Cu-K α 방사선을 사용하면 XRD 스펙트럼에서 회절 반사 h, i, k 및 l을 갖고, 상기 회절 반사는 회절 각 (2θ) $26.2^\circ \pm 0.5^\circ$ (h), $27.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (i), $7.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (k) 및 $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (l)에서 이의 피크를 대략 갖고, $> 0.1\text{cm}^2/\text{g}$ 의 공극 용적을 갖는 것을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료에 관한 것이다. 본 발명에 따른 혼합 산화물 재료는 a) 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 및 이산화텔루륨(텔루륨으로서)-함유 출발 화합물, 및 옥살산, 및 디카복실산과 디올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 추가의 옥소 리간드를 함유하는 출발 화합물들의 혼합물을 제조하는 단계, b) 출발 화합물들의 혼합물을 100°C 내지 300°C 의 온도에서 열수 처리하는 단계, c) 단계 b)에서 생성된 현탁액에 함유된 혼합 산화물 재료를 분리 및 건조시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.

대표도 - 도1

실시예 1의 X-선 회절 패턴



(52) CPC특허분류

B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1047 (2013.01)
B01J 37/10 (2013.01)
C07C 51/16 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)
B01J 2523/55 (2013.01)
B01J 2523/56 (2013.01)
B01J 2523/64 (2013.01)
B01J 2523/68 (2013.01)

(72) 발명자

멜처 다니엘

독일 80339 뮌헨 게를트슈트라쎄 30아

잔체스-잔체스 마리아 크루츠

독일 80469 뮌헨 드라이뮐렌슈트라쎄 4

트세글라코바 율리아

독일 45476 뮌헨 하이데슈트라쎄 93

레르허 요하네스

독일 85521 오토브룬 아달베르트-슈티프터-슈트라쎄 39

(56) 선행기술조사문헌

DE10119933 A1
US20140336411 A1
EP1598112 A2
US20150148563 A1
KR1020020043634 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 텔루륨 원소를 포함하는 혼합 산화물 재료로서, Cu-K α 방사선을 사용하는 XRD에서 회절 반사 h, i, k 및 l을 갖고, 이의 피크는 대략 회절 각 (2θ) $26.2^\circ \pm 0.5^\circ$ (h), $27.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (i), $7.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (k) 및 $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (l)에 있고, 혼합 산화물 재료가, 77K에서 질소 수착 측정 및 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda: BJH) 방법에 의한 평가에 의해 결정된, $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 초과와 공극 용적을 갖는 것을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, BET 표면적이 $30\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과함을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 10nm보다 작은 공극의 용적이 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 초과임을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, Te에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11 이고 Nb에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11 임을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 혼합 산화물 재료의 제조 방법으로서,

- 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 텔루륨-함유 출발 화합물(여기서, 텔루륨은 산화 상태 +4로 존재한다) 및 또한 옥살산 및 적어도 하나의 추가의 옥소 리간드를 함유하는 출발 화합물들의 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 출발 화합물들의 혼합물을 100°C 내지 300°C 의 온도에서 열수 처리하여 생성물 현탁액을 제공하는 단계,
- 단계 b)에서 생성된 상기 생성물 현탁액에 존재하는 상기 혼합 산화물 재료를 분리 및 건조시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 텔루륨-함유 출발 화합물은 이산화텔루륨 또는 화학식 $\text{M}_x^{\text{n+}}\text{TeO}_3$ (여기서 $n = 1$ 또는 2 이고 $x = 2/n$ 이고, M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이다)의 화합물임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 수성 현탁액으로서 존재함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 추가의 옥소 리간드로서 디카복실산; 디올; 또는 2개의 하이드록시 그룹을 인접한 위치들에 갖는 또 다른 화합물을 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 삼산화몰리브덴을 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 오산화바나듐을 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 추가의 옥소 리간드로서 시트르산을 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 출발 화합물들의 혼합물은 추가의 옥소 리간드로서 시트르산 및 글리콜을 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 에탄의 에텐으로의 산화 탈수소화를 위한 촉매 재료로서의, 혼합 산화물 재료.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 프로판의 아크릴산으로의 산화를 위한 촉매 재료로서의, 혼합 산화물 재료.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 10nm보다 작은 공극의 용적이 0.2cm³/g 초과이며, Te에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11이고 Nb에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11임을 특징으로 하는, 혼합 산화물 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨 및 니오븀을 함유하는 신규한 혼합 산화물 재료; 및 에탄의 에텐으로의 산화 탈수소화(oxidative dehydrogenation) 또는 프로판의 아크릴산으로의 산화를 위한 촉매로서의 혼합 산화물 재료의 용도; 및 혼합 산화물 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로판의 아크릴산으로의 산화 또는 에탄의 에텐으로의 산화 탈수소화를 위한 MoVNbTe 혼합 산화물은 선행 기술이다. MoVNbTe 혼합 산화물 기반 촉매에 관한 200개가 넘는 특허와 다수의 과학 출판물들이 있다. 주기율표의 다른 금속들을 사용한 이들 혼합 산화물의 축진이 공지되어 있다. 여기서, 이미 개시되어 있는 가장 높은 아크릴산 수율은 60%이고 에텐은 약 80%이다.

[0003] 촉매에 대한 4개 원소에 기반한 MoVNbTe 기본 시스템이, 프로판의 아크릴로니트릴로의 암모산화(ammoxidation)(1989, EP 318295 A2) 및 아크릴산으로의 산화(1994, EP 608838 A2)를 위해 Mitsubishi에 의해 우선 제안되었다. JP H07-053414(Mitsubishi)에는 저온에서 에탄의 산화 수소화(oxidative hydrogenation)에 의해 에틸렌을 높은 수율 및 높은 선택성으로 제조하는 촉매 방법이 개시되어 있다. 에틸렌을 제조하는 이 방법은 승온에서 촉매 조성물의 존재하에 에탄을 분자 산소 함유 기체와 접촉시키는 것을 포함하며, 이때 촉매 조성물은 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨 및 산소를 주성분으로서 갖는 혼합 금속 산화물을 함유하고 본질적으로 다음과 같은 상대 피크 강도를 갖는 X-선 분말 회절 패턴을 나타낸다: 2θ (+0.4°), rel. int.: 22.1° (100), 28.2° (400~3), 36.2° (80~3), 45.1° (40~3), 50° (50~3).

[0004] MoVNbTe 촉매는 "M1" 및 "M2"로 지칭되는 2개의 사방정 상(orthorhombic phase)으로 주로 이루어진다(T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Studies in Surface Science and Catalysis 112, (1997), 473). M1 상은 선택적 산화 반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

[0005] 문헌(P. De Santo et al., Z. Kristallogr. 219 (2004) 152)에 따르면, 선택적 산화를 위한 MoVNbTe 혼합 산화물 내의 주요 상(main phase)인 M1 및 M2는 예를 들면 하기 구조식으로 기재될 수 있다:

[0006] M1: Mo₁V_{0.15}Te_{0.12}Nb_{0.128}O_{3.7} 또는 Mo_{7.8}V_{1.2}Te_{0.937}Nb₁O_{28.9}

[0007] M2: *Mo₁V_{0.32}Te_{0.42}Nb_{0.08}O_{4.6} 또는 Mo_{4.31}V_{1.36}Te_{1.81}Nb_{0.33}O_{19.81}

- [0008] 2개 주요 상은 화학양론이 약간 상이한 경우에도 발생할 수 있다. 바나듐 및 몰리브덴은 둘 다 산소 원자의 팔면체(octahedron)의 중심에 존재하므로 구조 내에서 부분적으로 교환될 수 있어, 동일한 구조, 예를 들면 M1 상은 또한 더 높은 바나듐 함량을 갖는 것도 가능하다. 이들 관계에 대한 자세한 연구는 문헌(P. Botella et al., Solid State Science 7 (2005) 507-519)에서 찾을 수 있다. M2 상은 특히 에탄의 산화 탈수소화에서 활성이 아니다(J.S. Valente et al., ACS Catal. 4(2014), 1292-1301, 특히 p. 1293). 따라서, 매우 순수한 M1 상으로 이루어진 촉매가 에탄의 산화 탈수소화에 바람직하다. 따라서, 이들 결정 상을 깨끗하게 개별적으로 제조하고자 하는 시도가 있다.
- [0009] EP 529853 A2에는 알칸으로부터 니트릴을 제조하는데 적합한 촉매가 개시되어 있으며, 이때 촉매는 실험식 $\text{MoV}_b\text{Te}_c\text{X}_n\text{O}_n$ 을 가지며, 여기서 X는 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B 및 Ce 중 적어도 하나이고, b는 0.01 내지 1.0이고, c는 0.01 내지 1.0이고, x는 0.01 내지 1.0이고, n은 금속 원소들의 총 원자수가 충족되는 수이고, 촉매는 이의 X-선 회절 패턴에서 하기 2θ 각도에서 X-선 회절 피크를 갖는다: 2θ 에서의 회절 각 ($22.1^\circ \pm 0.3^\circ$, $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$, $36.2^\circ \pm 0.3^\circ$, $45.2^\circ \pm 0.3^\circ$, $50.0^\circ \pm 0.3^\circ$).
- [0010] JP H07-232071에는 원료로서의 알칸 및 특정 촉매를 사용하여 니트릴을 비교적 저온에서 고수율로 제조하는 촉매 방법이 개시되어 있다. 촉매의 주요 성분은 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨, 산소 및 X(여기서, X는 니오븀, 탄탈륨 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다)로 구성된 혼합 금속 산화물이며, 이때 주요 성분들, 즉, 산소를 제외한 성분들의 비는 식 I 내지 IV로 표현되며: I) $0.25 < r_{\text{Mo}} < 0.98$, II) $0.003 < r_{\text{V}} < 0.50$, III) $0.003 < r_{\text{Te}} < 0.50$, IV) $0 \leq r_{\text{X}} < 0.5$ (여기서, r_{Mo} , r_{V} , r_{Te} 및 r_{X} 는 각각의 경우 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨 및 X의 몰 부(molar part)이다), XRD에서 이 혼합 산화물의 XRD 밴드를 다양한 2θ 각도 $9.0^\circ \pm 0.3^\circ$, $22.1^\circ \pm 0.3^\circ$, $27.3^\circ \pm 0.3^\circ$, $29.2^\circ \pm 0.3^\circ$ 및 $35.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 에서 나타낸다. 이 문헌에 따르면, 니트릴은, 반응 시스템에서 할로젠화 물질의 부재하에 알칸을 예를 들면 물 등과 반응시킴으로써 저온에서 고수율로 제조될 수 있다.
- [0011] 순수한 M1 상을 제조하기 위한 다른 성공적인 시도는 상 혼합물로부터 M2 상을 용해시키는 것에 근거한다. 이들 실험은 예를 들면 EP 1301457 A2, EP 1558569 A1 또는 WO 2009106474 A2에 개시되어 있다.
- [0012] 문헌(A.C. Sanfiz et al., Top. Catal. 50 (2008) 19-32)에는 MoVNbTe 산화물의 열수 합성이 개시되어 있다. 이러한 합성은 가용성 화합물로부터 독점적으로 시작된다. 텔루르산 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 은 일반적으로 텔루륨의 가용성 화합물로서 사용된다. 가장 쉽게 이용 가능한 산화성(oxidic) 텔루륨 화합물 TeO_2 에서, 텔루륨은 산화 상태 +4를 갖는다. 불행하게도, 이산화텔루륨(TeO_2)은 물에 난용성(sparingly soluble)이다. 또한, 텔루르산 내의 텔루륨은 산화 상태 +6을 갖는다. 따라서 텔루르산의 제조시 텔루륨은 산화되어야 한다. 가장 널리 알려진 합성은 텔루륨 산화물을 과산화수소에 의해 산화시킴으로써 수행되는데, 이는, 과산화수소가 물과 산소로의 자발적 분해시에 불균화(disproportionation)될 수 있기 때문에 큰 규모에서는 안전 문제가 수반된다. 이러한 이유로, 텔루르산은 대량으로 제조되기는 어렵다.
- [0013] MoVNbTe 혼합 산화물의 합성에 사용되는 Nb 성분은 일반적으로 암모늄 니오븀 옥살레이트이다. 한편, 니오븀 산화물은 난용성이므로 출발 화합물로서의 제한된 적합성만을 갖는다.
- [0014] 문헌(Watanabe, Applied Catal. A General, 194-195 (2000) 479-485)에는, 그 중에서도, 난용성 전구체 MoO_3 , V_2O_5 , 및 TeO_2 로부터의 열수 합성이 개시되어 있다. 열수 합성은, 공지된 건조 방법으로 제조된 촉매에 비해 하소 후 2배 더 높은 활성을 갖는, 암모니아 촉매를 위한 전구체를 제공한다. 고체-상 반응에 의해 제조된 혼합 산화물은 다소 낮은 활성을 나타낸다. 열수 합성으로 제조된 촉매의 더 높은 활성은 무엇보다도 더 큰 표면적에 기인하는 것으로 제안되어 있다.
- [0015] 따라서 텔루르산을 사용하지 않고 MoVNbTe 혼합 산화물을 합성하는 것은 상당히 더 저렴할 가능성이 있다.
- [0016] WO 2005120702 A1에는 산화성 다금속(multimetal) 조성물의 원소 성분을 위한 산화물, 산화물 수화물, 옥시산(oxy acid) 및 수산화물의 그룹으로부터의 출발 재료들을 본질적으로 독점적으로 사용하는, Mo 및 V로 이루어진 다금속 조성물의 열수 제조 방법이 개시되어 있으며, 여기서 출발 재료들에 존재하는 원소 성분들의 일부는 최대 산화수(oxidation number)보다 낮은 산화수를 갖는다.
- [0017] WO 2013021034 A1는 탄화수소의 산화 및/또는 산화 탈수소화를 위한, 특히 프로판의 아크릴산으로의 선택적 산

화를 위한, a) 몰리브덴(Mo), b) 바나듐(V), c) 니오븀(Nb), d) 텔루륨(Te), e) 망간(Mn) 및 코발트를 포함하는 촉매 재료에 관한 것으로, 여기서, 몰리브덴에 대한, 망간과 코발트로부터 선택된 적어도 하나의 원소의 몰비는 0.01 내지 0.2, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.15이고, 특히 바람직하게는 0.03:1 내지 0.1:1 범위이다. 또한, 탄화수소의 산화 및/또는 산화 탈수소화를 위한 촉매, 촉매 재료 또는 촉매의 용도, 탄화수소의 산화 및/또는 산화 탈수소화를 위한 촉매 재료의 제조 방법, 및 프로판의 아크릴산으로의 선택적 산화 방법이 개시되어 있다.

[0018] WO 2008068332 A1은 신규한 메조다공성(mesoporous) 혼합 금속 산화물 촉매, 이의 제조 방법, 및 탄화수소 또는 부분 산화된 탄화수소의 산화를 위한 촉매로서의 이의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은, 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개의 상이한 금속 종들을 함유하며 이들 중 적어도 하나는 전이 금속들의 족에 속하는 메조다공성 혼합 산화물 촉매; "중성 템플릿(neutral template)" 경로를 통한 제조 단계 및 300 내지 700°C 범위의 온도에서 실질적으로 산소를 함유하지 않는 분위기에서의 하소 단계를 포함하는, 이러한 촉매의 제조 방법; 산화된 탄화수소의 제조를 위한, 특히 프로판의 아크릴산과 아크릴로니트릴로의 선택적 산화 또는 암모니아화를 위한 산화 촉매로서의 이러한 촉매의 용도에 관한 것이다. 바람직한 촉매는 Mo, V, Te 및 Nb 원소를 포함한다.

[0019] 선행 기술에 개시된 M1 상의 모든 합성에서, M1 상은 출발 재료들의 반응 후 불활성 가스하에 통상 500°C를 초과하는 고온 처리에서만 형성된다("활성화(activation)"). 본 발명에서, 최종 고온 처리가 생략된, 고순도 M1 상의 제조를 위한 합성 방법이 밝혀졌다.

발명의 내용

[0020] 따라서, 본 발명의 목적은, M1 상 및 최대 비표면적을 갖는, 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨 및 니오븀을 함유하는 혼합 산화물 재료("MoVTeNb 혼합 산화물")를 발견하는 것이었다. 본 발명의 추가의 목적은 알칸의 산화를 위한 촉매 재료로서의 최대 활성을 갖는 MoVTeNb 혼합 산화물을 발견하는 것이었다.

[0021] 이 목적은, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 텔루륨 원소를 포함하는 혼합 산화물 재료로서, Cu-K α 방사선을 사용하는 XRD에서 회절 반사 h, i, k 및 l을 갖고 이의 피크는 회절 각 (2 θ) 26.2° \pm 0.5° (h), 27.0° \pm 0.5° (i), 7.8° \pm 0.5° (k) 및 28.0° \pm 0.5° (l)에 있고, > 0.1cm²/g의 공극 용적을 갖는 것을 특징으로 하는 혼합 산화물 재료에 의해 달성된다.

[0022] 본 발명의 MoVTeNb 혼합 산화물은

[0023] a) 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 텔루륨-함유 출발 화합물(여기서, 텔루륨은 산화 상태 +4로 존재한다) 및 또한 옥살산 및 적어도 하나의 추가의 옥소 리간드를 함유하는 출발 화합물들의 혼합물을 제조하는 단계,

[0024] b) 출발 화합물들의 혼합물을 100°C 내지 300°C의 온도에서 열수 처리하여 생성물 현탁액을 제공하는 단계,

[0025] c) 단계 b)에서 생성된 현탁액에 존재하는 혼합 산화물 재료를 분리 및 건조시키는 단계

[0026] 를 포함하는, 혼합 산화물 재료의 제조 방법으로 제조된다.

[0027] 출발 화합물은 열수 합성의 몰리브덴-, 바나듐-, 텔루륨- 및 니오븀-함유 출발 재료(전구체 화합물)이다. 이들은 각각 몰리브덴, 바나듐, 텔루륨 또는 니오븀 원소 중 하나 이상을 함유한다.

[0028] 몰리브덴-함유 출발 화합물은 예를 들면 암모늄 헵타몰리브데이트 또는 삼산화몰리브덴일 수 있고, 바나듐-함유 출발 화합물은 예를 들면 암모늄 메타바나데이트, 바나딜 설페이트 또는 오산화바나듐일 수 있고, 니오븀-함유 출발 화합물은 예를 들면 암모늄 니오븀 옥살레이트 또는 니오븀 옥살레이트 또는 니오븀 산화물일 수 있다. 본 발명에 따른 텔루륨-함유 출발 화합물은 텔루륨이 산화 상태 +4로, 즉 텔루륨(IV) 양이온으로서 존재하는 화합물, 예를 들면 이산화텔루륨 또는 화학식 M_x^{nt}TeO₃(여기서 n = 1 또는 2이고 x = 2/n이고, M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이다), 예를 들면 Na₂TeO₃의 화합물이다. 텔루륨-함유 출발 화합물은 특히 바람직하게는 임의의 수 화도로 존재할 수 있는 이산화텔루륨이다.

[0029] 본 발명의 제조 방법의 이점은 저렴한 불용성 산화물, 예를 들면 MoO₃, V₂O₅, Nb₂O₅ 및 TeO₂ 및 옥살산 및 적어도 하나의 추가의 옥소 리간드의 조합으로부터의 M1 상의 합성이 가능하다는 점이다. 추가의 옥소 리간드로서(즉, 옥살산 이외에도), 디카복실산 및 디올, 및 또한 각각 하이드록시기를 갖는 2개의 인접한 탄소 원자를 갖는 유기 화합물이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 추가의 옥소 리간드로서, 시트르산과 글리콜의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0030] 옥살산은 바람직하게는 출발 화합물들의 혼합물에 1:0.01 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.08 내지 1:0.4, 보다 바람직하게는 1:0.15 내지 1:0.25의 Mo/옥살산 비로 존재해야 한다.
- [0031] 적어도 하나의 추가의 옥소 리간드, 또는 모든 추가의 옥소 리간드들은 함께, 바람직하게는 출발 화합물들의 혼합물에 1:0.01 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.025 내지 1:0.2, 보다 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.1의 Mo/옥소 리간드 비로 존재해야 한다.
- [0032] 본 발명의 합성은 또한, 놀랍게도, 열수 합성 및 건조 후, 400℃ 초과 온도에서 에너지 집약적 고온 처리를 할 필요 없이도, M1 상을 직접 제공한다. 놀랍게도, 텔루륨 및 니오븀의 사용량은 이 절차를 사용하면 상당히 감소될 수 있지만, 그럼에도 촉매 활성 M1 상은 높은 상 순도(phase purity)로 형성된다.
- [0033] 본 발명의 M1 상 합성의 추가의 이점은 열수 합성에 의한 출발 재료의 전환 효율이 높다는 것이다. 반응물의 화학량론이 Mo/V/Nb/Te = 1:0.22:0.1:0.1 내지 1:0.3:0.17:0.17의 범위 내에서 가변적이면, Mo, V, Nb 및 Te는 M1 상으로 거의 완전히 전환되어, 모든 금속들이 100ppm 미만으로 모액(mother liquor)에 남게 된다.
- [0034] M1 상의 가능한 화학량론은 문헌으로부터 충분히 잘 알려져 있으며 화학식 $Mo_1V_aNb_bTe_cO_x$ (여기서, $a = 0.2$ 내지 0.3이고, $b = 0.1$ 내지 0.2이고, $c = 0.1$ 내지 0.25이고, x 는, 금속(Mo, V, Nb 및 Te)의 산화 상태에 따라, 전하 균형을 이끄는 양이다)일 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 합성 동안 암모늄 이온은 존재하지 않는다. 본 발명의 제조 방법은 M1 상을 포함하는 혼합된 MoVNbTe 산화물의 합성을 허용한다. 이때 건조는 0.1cm³/g 초과 공극 용적 및 20m²/g 초과, 보다 바람직하게는 30m²/g 초과 높은 비표면적을 갖는 혼합된 MoVNbTe 산화물을 발생시킨다. 따라서, 촉매 분야에서는 높은 공극 용적 및 높은 비표면적이 일반적으로 바람직하기 때문에, 본 발명의 혼합된 MoVNbTe 산화물은 촉매 재료로서 특히 적합하다. 혼합 산화물 재료에서 Te에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11이고 Nb에 대한 Mo의 몰 비는 ≤ 11이다.
- [0036] 출발 화합물들의 혼합물은 바람직하게는 수성 현탁액으로서 존재하며 이어서 열수 처리된다. 용어 "열수적으로"는 물의 존재하에 승온 및/또는 승압에서, 예를 들면 오토클레이브(autoclave)에서 촉매 재료를 제조하기 위한 반응 조건을 주로 지칭한다. 여기서, 압력은 5 내지 30bar, 바람직하게는 10 내지 27bar 범위일 수 있다. 예시적인 압력 범위는 11 내지 20bar이다.
- [0037] 열수 처리(단계 b))의 결과로서, MoVNbTe 혼합 산화물을 고형물로서 함유하는 생성물 현탁액이 수득된다. 본 발명의 방법에서, 단계 c)에서, 본 발명에 따른 MoVNbTe 혼합 산화물을 나타내는 현탁액의 고형물의 단리는, 하나 이상의 여과 단계, 예를 들면 모액의 여과 제거에서 수행될 수 있다. 건조는 유동하거나 또는 고정된 공기에서 단일 단계 또는 2개 단계로 수행될 수 있다. 제1 건조 단계는 바람직하게는 60℃ 내지 150℃(특히 바람직하게는 80℃ 내지 120℃)에서 수행되고, 제2 건조 단계는 200℃ 내지 400℃에서 수행될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법의 단계 c)는 세척 단계, 하소 단계(열처리) 및/또는 밀링(milling) 단계 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 하소는 공기 중에서 200 내지 500℃, 바람직하게는 250 내지 350℃에서 수행될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 혼합된 MoVNbTe 산화물은 탄화수소의 산화 및/또는 산화 탈수소화("ODH")를 위한, 특히 에탄의 에틸렌으로의 산화 탈수소화를 위한 촉매 재료로서 사용될 수 있다.
- [0039] 촉매 또는 촉매 재료는 본 발명의 방법으로 제조된 혼합된 MoVNbTe 산화물이며, 다양한 방식으로 상업용 촉매에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 이는 타정(tableting)에 의해 가공되어 촉매 펠릿이 생성된 후 이것이 반응기에 도입될 수 있다.
- [0040] 바람직하게는, 본 발명의 방법으로 수득된 혼합된 MoVNbTe 산화물은 추가의 하소 없이, 즉 건조 직후에 촉매 재료로서 사용된다.
- [0041] 또한 촉매 재료는 적합한 결합제와 함께 가공되어 압출물(펠릿, 성형체, 허니컴 본체 등)을 제공할 수 있다. 결합제로서는 당업자에게 친숙하고 적합한 것으로 보이는 임의의 결합제 재료를 사용하는 것이 가능하다. 바람직한 결합제로는 특히 슈도비마이트 및 또한 규산질 결합제, 예를 들면 콜로이드성 산화규소 또는 실리카 졸이 있다.
- [0042] 촉매 재료는 또한 다른 성분과 함께, 바람직하게는 결합제, 특히 바람직하게는 유기 결합제, 예를 들면 유기 접착제, 중합체, 수지 또는 왁스와 함께 가공되어, 금속 또는 세라믹 지지체에 적용될 수 있는 위시코트를 제공할 수 있다. 추가의 함침 단계 또는 하소 단계가 임의로 수행될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 MoVNbTe 혼합 산화물은 실시예에서 촉매 재료로서 사용되며, 따라서 이는 때때로 실험 파트에서 촉매

로 지칭될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1: 실시예 1의 본 발명의 촉매의 X-선 회절 패턴.
 도 2: 비교예 1의 비교용 촉매의 X-선 회절 패턴.
 도 3: 활성화 후의 비교예 2의 비교용 촉매의 X-선 회절 패턴.
 도 4: 활성화 전의 비교예 2의 비교용 촉매의 X-선 회절 패턴.
 도 5: 실시예 1의 촉매의 공극 분포.
 도 6: 비교예 1의 촉매의 공극 분포.
 도 7: 비교예 2의 촉매의 공극 분포.
 도 8: 에탄의 ODH 반응에서의 촉매의 활성
 도 9: 실시예 2의 촉매의 공극 분포.
 도 10: ODH 반응에서의 실시예 2의 촉매의 활성.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 도 1에서 본 발명에 따른 촉매의 X-선 회절도(XRD)는 (Cu-K α 방사선을 사용하는 경우) (2θ) = $26.2^\circ \pm 0.5^\circ$ (h), $27.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (i), $7.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (k) 및 $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (l)에서 M1 상의 전형적인 반사를 가짐을 알 수 있다. 이들 반사는 활성화에 의해 처리된 비교예(도 2 및 도 3)에서보다 더 넓다. 더 큰 너비는, 결정 크기가 더 작으며 이는 더 큰 비표면적과 관련이 있다는 점에서 설명된다. 도 4에서, 활성화 없이, 평면 공간(plane spacing)을 나타내는 22.5° 에서의 반사만이 명확하게 식별될 수 있음을 알 수 있다. 고온 처리 후에만 (도 3) 이 촉매는 M1 상의 전형적인 반사를 나타낸다.

[0046] 특성화 방법:

- [0047] 본 발명에 따른 촉매들의 파라미터를 결정하는데 하기 방법들을 사용한다:

[0048] 1. BET 표면적:

- [0049] 이 측정은 DIN 66131의 BET법에 의해 수행된다; BET법의 공개는 문헌(J. Am. Chem. Soc. 60,309 (1938))에서도 찾을 수 있다. Sorptomatic 1990 기기 상에서 77K에서 측정을 수행하였다. 측정 전에 샘플을 523K에서 2시간 동안 배기시켰다. BET법에 따른 등온선의 선형 회귀는 $p/p_0 = 0.01 - 0.3$ ($p_0 = 730\text{torr}$)의 압력 범위에서 수행하였다.

[0050] 2. N₂ 공극 분포

- [0051] 공극 크기 분포를, 77K에서 Sorptomatic 기기 또는 TriStar 3000 기기를 사용하여 질소 수착 측정을 통해 측정하였다. 측정 전에, 샘플을 523K에서 2시간 동안 배기시켰다. 흡착 및 탈착 등온선 둘 다를 측정하여 이를 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda: BJH) 방법에 의한 평가에 사용하였다.

[0052] 3. X-선 분말 회절 (XRD)

- [0053] X-선 회절 패턴은 X-선 분말 회절(XRD) 및 Scherrer 식에 따른 평가에 의해 생성하였다.

- [0054] 회절 패턴을, $2\theta = 5 - 70^\circ$ 의 각도 범위에서 θ - θ 기하구조로, Medipix PIXcel 3D 검출기가 장착된 PANalytical Empyrean에 기록하였다. X-선 튜브는 Cu-K 방사선을 생성하였다. 입사 X-선 빔의 빔 경로에서 Ni 필터를 사용하여 Cu-K β 방사선을 억제하여, 파장 15.4nm의 Cu-K α 방사선($E = 8.04778\text{keV}$)만이 샘플에 의해 회절되었다. 소스-측 빔 경로의 높이는, 샘플이 전체 각도 범위에 걸쳐 12mm 길이에 걸쳐 조사되는 방식으로, 자동 발산 슬릿(프로그래밍 가능한 발산 슬릿(programmable divergence slit) - PDS)에 의해 조정하였다. 검출기-측 X-선 빔의 너비는 고정 오리피스 플레이트에 의해 10mm로 한정되었다. 0.4 rad Soller 슬릿을 사용하여 수평 발산을 최소화하였다.

- [0055] 검출기-측 빔 경로의 높이는, 12mm 길이에 걸쳐 샘플에 의해 반사된 X-선 빔이 전체 각도 범위에 걸쳐 검출되는

방식으로, 자동 산란방지 슬릿(프로그래밍 가능한 산란방지 슬릿(programmable anti-scatter slit) - PASS)에 의해 소스-측 빔 경로와 유사한 방식으로 조정하였다.

- [0056] 이용 가능한 양에 따라, 샘플은 비정질 실리콘 샘플 플레이트 상에서 제조되거나 평판 샘플로서 정제화되었다(tableted).
- [0057] **제조 실시예:**
- [0058] 실시예 1:
- [0059] 75ml의 2차 증류수를 100ml PTFE 비이커에 넣고, 177.8mg의 모노에틸렌 글리콜을 적가하고 이어서 5397.9mg의 MoO_3 , 1023.9mg의 V_2O_5 , 599.1mg의 TeO_2 , 549.5mg의 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Nb} = 63.45\%$), 540.9mg의 시트르산 및 338.3mg의 옥살산을 슬러리화하였다. 테프론 비이커를 밀봉하여 스테인리스 스틸 오토클레이브 밤(autoclave bomb)으로 옮겼다. 이를 압력-기밀(pressure-tight) 방식으로 밀봉하고 190℃로 예열된 오븐에서 수평 회전 샤프트(rotating shaft) 상에 클램핑(clamping)하였다. 48시간 후, 오토클레이브 밤을 오븐에서 꺼내어 흐르는 물에서 즉시 급냉시키고(quenched) 이어서 빙욕(ice bath)에서 45분 동안 냉각시켰다.
- [0060] 형성된 생성물 현탁액을 여과지(공극 너비 $3\mu\text{m}$)를 통해 여과하고 고형물을 200ml의 2차 증류수로 세척하였다.
- [0061] 이러한 방식으로 수득된 생성물을 건조 오븐에서 80℃에서 16시간 동안 건조시키고 수동 모르타르로 분쇄하였다.
- [0062] 6.2g의 고형물의 수율이 달성되었다. 생성물의 BET 표면적은 $83.3\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 생성물은 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 용적 및 도 5에 도시된 공극 분포를 가졌다.
- [0063] 실시예 2:
- [0064] 80℃에서 16시간 동안의 건조 후 400℃에서 3시간 동안의 추가 건조 단계가 있는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 바와 같이 합성을 수행하였다. 생성물의 BET 표면적은 $59.0\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 생성물은 $0.176\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 용적 및 도 9에 도시된 공극 분포를 가졌다.
- [0065] 도 10으로부터, 420℃에서, $9 \times 10^{-6} \text{mol g}^{-1} \text{cat s}^{-1}$ 의 에틸렌 형성 속도를 갖는 촉매는 80℃에서 건조되지만 한 실시예 1의 촉매(도 8)와 거의 동일한 활성을 가짐을 알 수 있다. 따라서 400℃ 초과 온도 범위 내에서는 활성의 손실이 발생하지 않는다.
- [0066] 비교예 1:
- [0067] 실시예 1에 기재된 촉매를 튜브 퍼니스(tube furnace)에서 열처리(활성화)하였다. 이를 위해, 건조된 고체 1g을 도자기 보트(porcelain boat)로 옮겨 보트의 바닥을 분말로 약 2mm 높이로 덮었다.
- [0068] 활성화를 600℃에서 2시간 동안 수행하였다(가열 속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; N_2 : $100\text{ml}/\text{min}$). 이러한 처리 후 BET 표면적은 $7.3\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 생성물은 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 용적 및 도 6에 도시된 공극 분포를 가졌다.
- [0069] 비교예 2:
- [0070] 3.3ℓ의 증류 H_2O 를 오토클레이브(40ℓ)에 넣고 교반하에 80℃로 가열하였다. 한편, 725.58g의 암모늄 헥사몰리브데이트 사수화물(HC Starck로부터)을 도입하여 용해시켰다(AHM 용액). 3개의 5ℓ 유리 비이커 각각에, 1.65ℓ의 증류 H_2O 를, 마찬가지로, 온도 조절하에 자석 교반기 상에서 교반하면서 80℃로 가열하였다. 이어서 405.10g의 바나딜 설페이트 수화물(GfE로부터, V 함량: 21.2%), 185.59g의 암모늄 니오븀 옥살레이트(HC Starck, Nb 함량: 20.6%) 및 94.14g의 텔루르산(V 용액, Nb 용액 및 Te 용액)을 각각 이들 유리 비이커에 도입하고 용해시켰다.
- [0071] V 용액, 이어서 Te 용액 및 마지막으로 Nb 용액을 연동 펌프(peristaltic pump)에 의해 AHM 용액으로 펌핑하였다(펌핑 시간: V 용액: 190rpm에서 4.5분, 튜브 직경: $8 \times 5\text{mm}$, Nb 용액: 130rpm에서 6분, 튜브 직경: $8 \times 5\text{mm}$).
- [0072] 이제, 형성된 현탁액을 80℃에서 10분 동안 추가로 교반하였다. 침전 동안 교반기의 속도는 90rpm이었다.
- [0073] 질소에 의해 오토클레이브 내에 약 6bar 이하의 압력을 형성하고, 오토클레이브를 통해 N_2 의 압력에 유동이 발생할 정도로 배출 밸브를 개방함으로써(5분), 현탁액을 질소로 블랭킷시켰다(blanketed). 결국, 압력은 배기 밸

브를 통해 다시 1bar의 잔류 압력으로 해제되었다.

- [0074] 열수 합성을, 앵커 교반기(anchor stirrer)를 90rpm의 교반기 속도로 사용하여 40 ℓ 오토클레이브에서 175℃에서 20시간 동안 수행하였다(가열 시간: 3시간).
- [0075] 합성 후, 현탁액을 진공 펌프에 의해 블루밴드 필터상에서 여과하고 필터 케이크를 5 ℓ의 증류 H₂O로 세척하였다.
- [0076] 건조 오븐에서 80℃에서 3일 동안 건조시키고, 이어서 고품질을 임팩트 밀(impact mill)에서 밀링하여, 수율 0.8kg의 고품질을 수득하였다.
- [0077] 하소를 280℃에서 4시간 동안 수행하였다(가열 속도 5℃/min, 공기: 1 ℓ/min).
- [0078] 활성화를 N₂ 유동하에 600℃에서 2시간 동안 리토르트(retort) 내에서 수행하였다(가열 속도 5℃/min, N₂: 0.5 ℓ/min).
- [0079] 생성물은 13m²/g의 BET 표면적과 0.055cm³/g의 공극 용적 및 도 7에 도시된 공극 분포를 가졌다.
- [0080] 비교예 3:
- [0081] 비교예 1로부터의 촉매를, 280℃에서 4시간 동안 하소시킨 직후에 사용하였다. 질소하에서의 600℃에서의 2시간 동안의 하소는 수행하지 않았다.
- [0082] 실시예 3:
- [0083] 에탄의 산화 탈수소화("ODH")에서의 실시예 1과 비교예 1 및 2의 촉매의 촉매 활성을 튜브 반응기 내에서 대기압에서 330℃ 내지 420℃ 온도 범위에서 검사하였다. 이를 위해, 각 경우에 25mg(실시예 1 및 비교예 1) 또는 200mg(비교예 2)의 촉매(입자 크기 150 내지 212 μ m)를 1:5의 질량비로 탄화규소(입자 크기 150 내지 212 μ m)로 희석하였다. 동일한 입자 크기를 갖는 250mg의 탄화규소 층을 촉매 층의 아래와 위로 도입하였고, 튜브 반응기의 단부들을 실리카 울 플러그(silica wool plugs)로 폐쇄시켰다.
- [0084] 실험 개시 전에 반응기를 불활성 기체로 플러싱(flushing)한 후, 50sccm의 헬륨 유량하에 330℃로 가열하였다. 원하는 온도에 도달하여 1시간 동안 안정시킨 후, 공급된 가스를 반응 기체 혼합물로 전환시켰다.
- [0085] 유입 기체 조성은 50sccm의 총 체적 유량에서 C₂H₆/O₂/He = 9.1/9.1/81.8 (v/v)이었다.
- [0086] 생성물 기체 스트림의 분석은 Haysep N 및 Haysep Q 컬럼, 5A 분자체 컬럼 및 열전도도 검출기가 장착된 기체 크로마토그래피에서 수행하였다.
- [0087] 전술된 조건하의 에틸렌 형성 속도는 도 8에 도시되어 있다.
- [0088] 촉매 활성은 촉매 질량으로 정규화되었다; 가용성 전구체 화합물(비교예 2)로부터 제조된 선행 기술에 따른 촉매는 가장 낮은 활성을 나타낸다. 비교예 1은 이 특허의 신규 방법으로 제조하였지만 여전히 600℃에서 하소시켰다. 가장 높은 촉매 활성이, 최종 고온 처리 없이도, 본 발명의 촉매에 의해 나타난다.

표 1

	BET [m ² /g]	공극 용적 [cm ³ /g]
실시예 1	83.3	0.2
실시예 2	59.0	0.176
비교예 1	7.3	0.013
비교예 2	13	0.055
비교예 3	(69) 거의 비정질)	

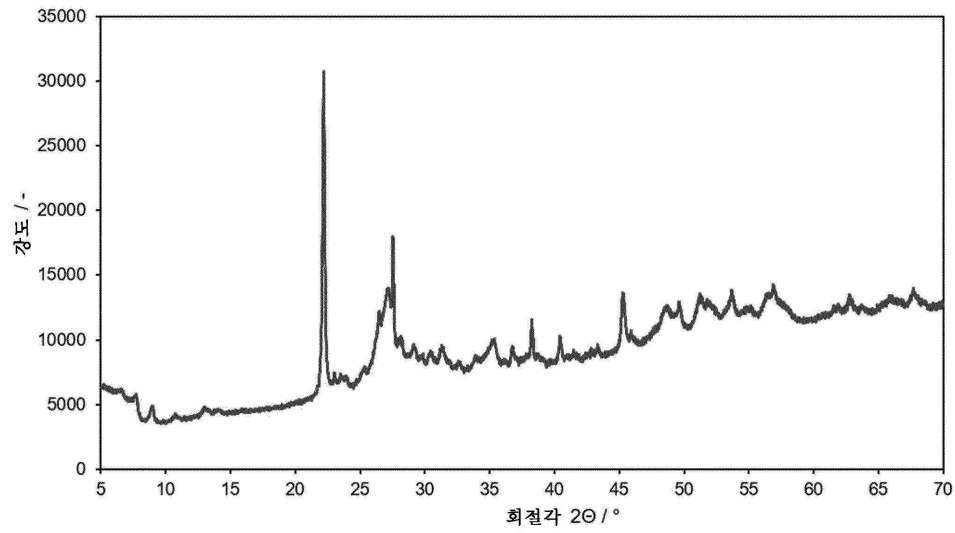
[0089]

[0090] 표 1은 비교예와 함께 본 발명에 따른 촉매의 BET 표면적 및 공극 용적을 비교한다.

도면

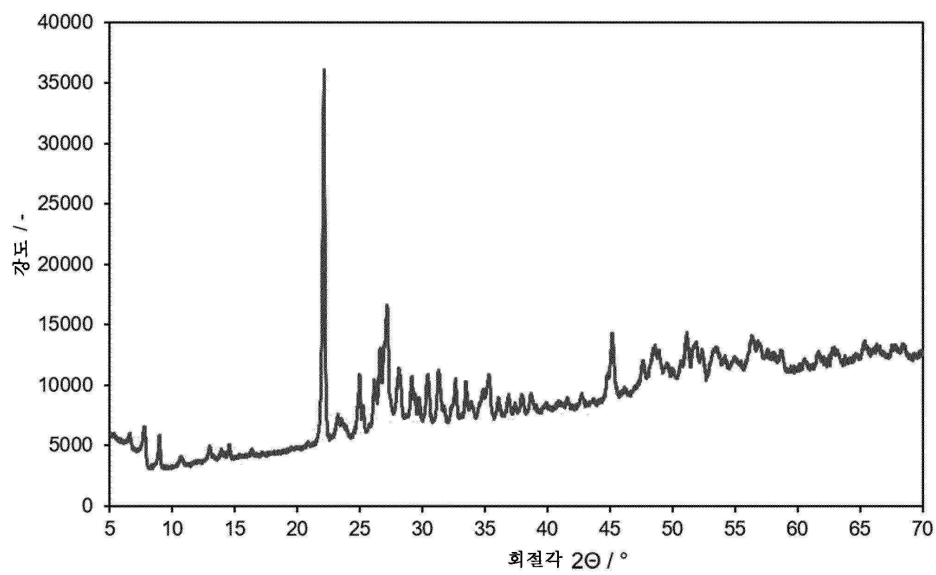
도면1

실시예 1의 X-선 회절 패턴



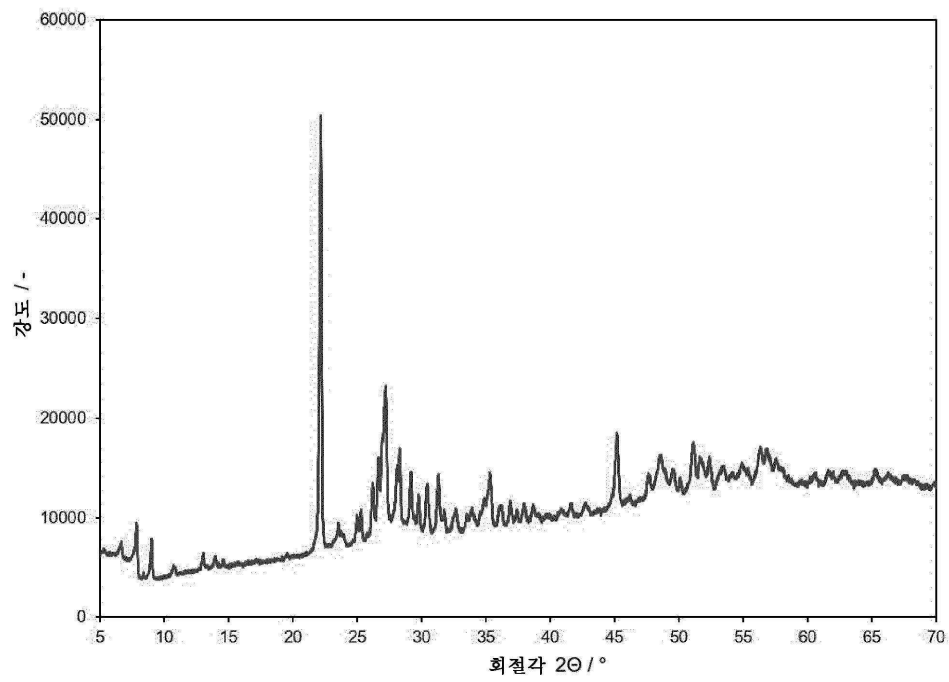
도면2

비교예 1의 X-선 회절 패턴



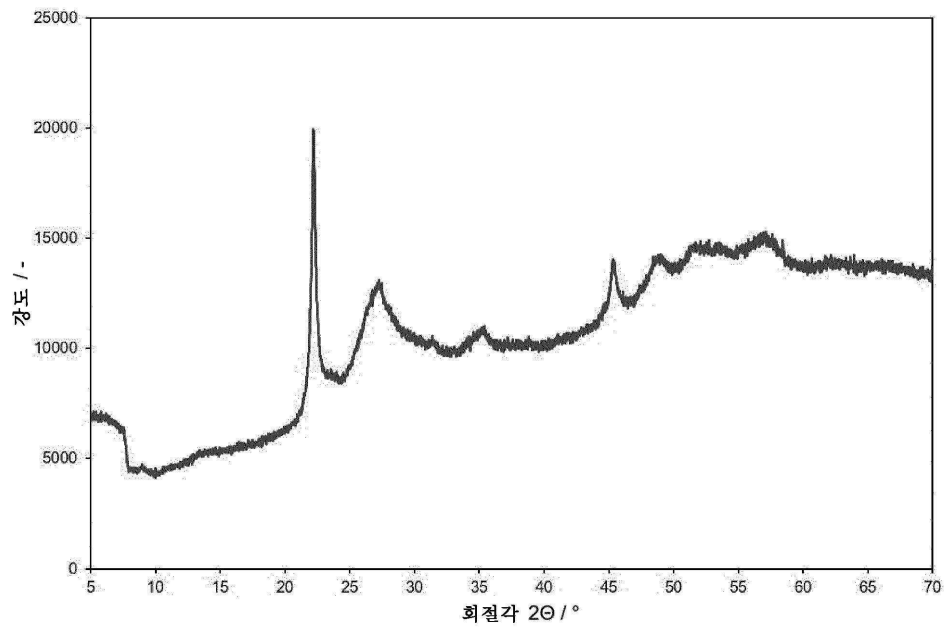
도면3

비교예 2의 X-선 회절 패턴



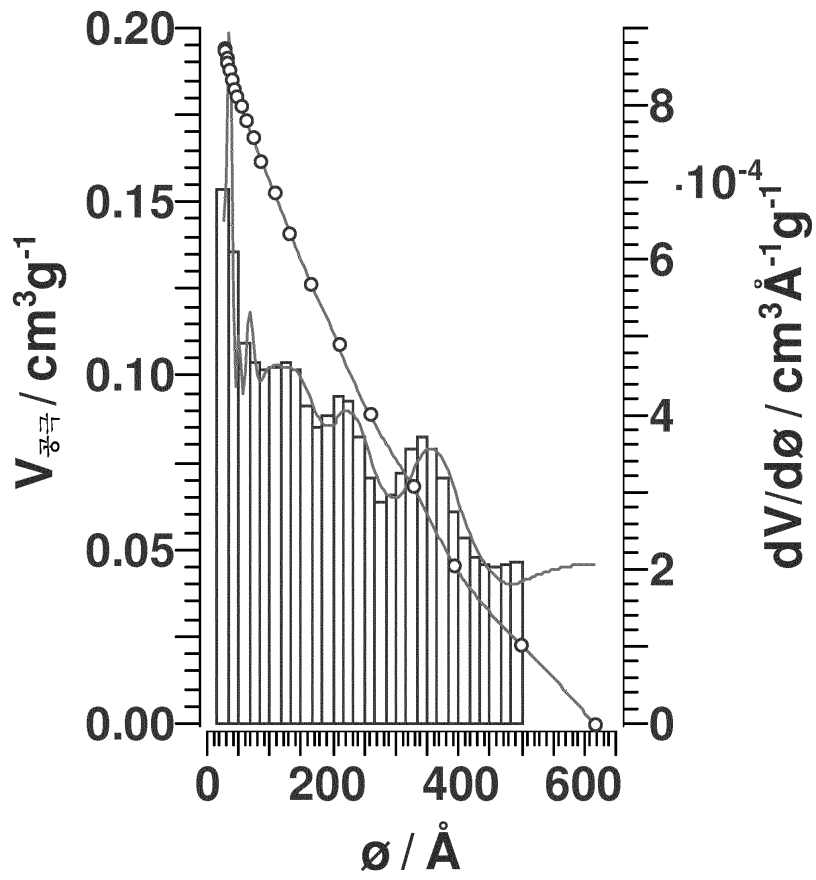
도면4

활성화 전의 비교예 2의 X-선 회절 패턴



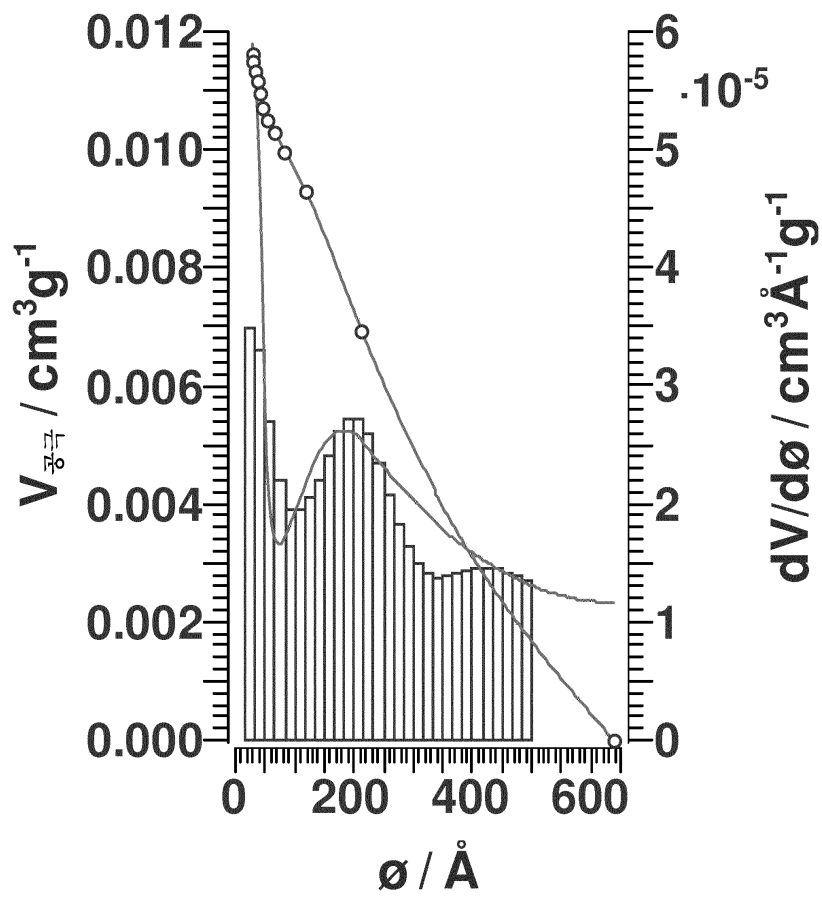
도면5

실시예 1의 공극 분포



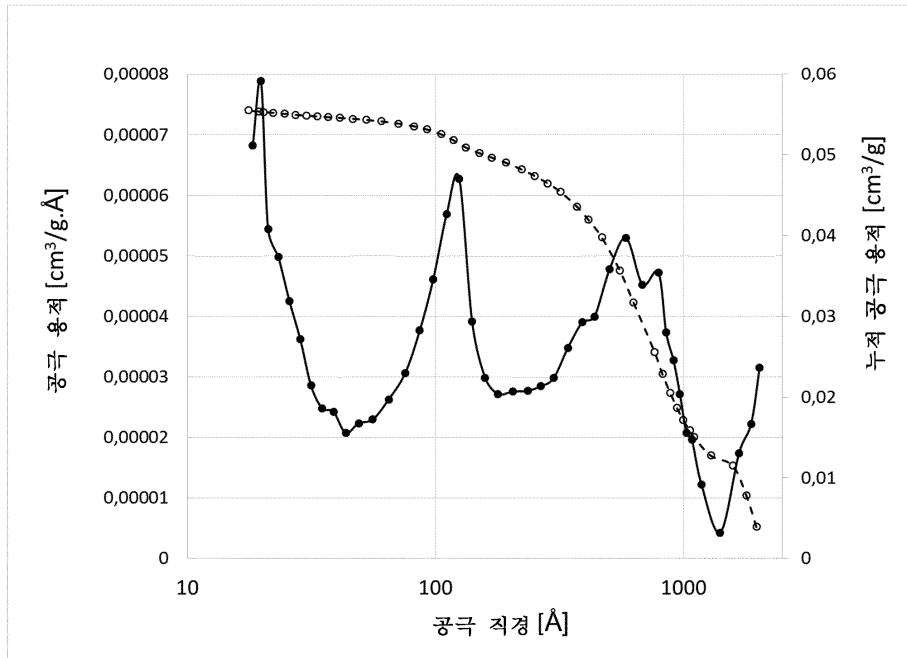
도면6

비교예 1의 공극 분포



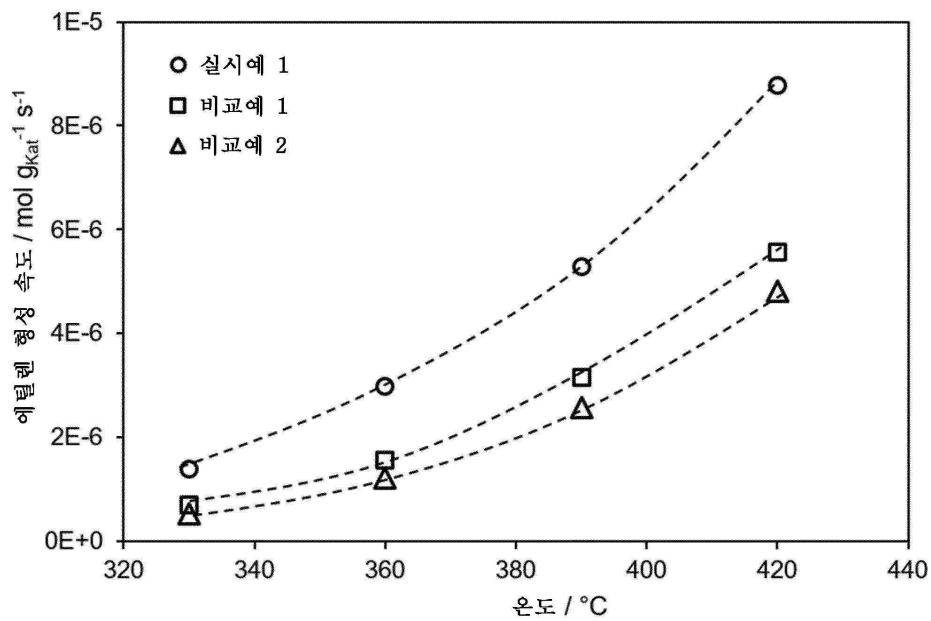
도면7

비교예 2의 공극 분포

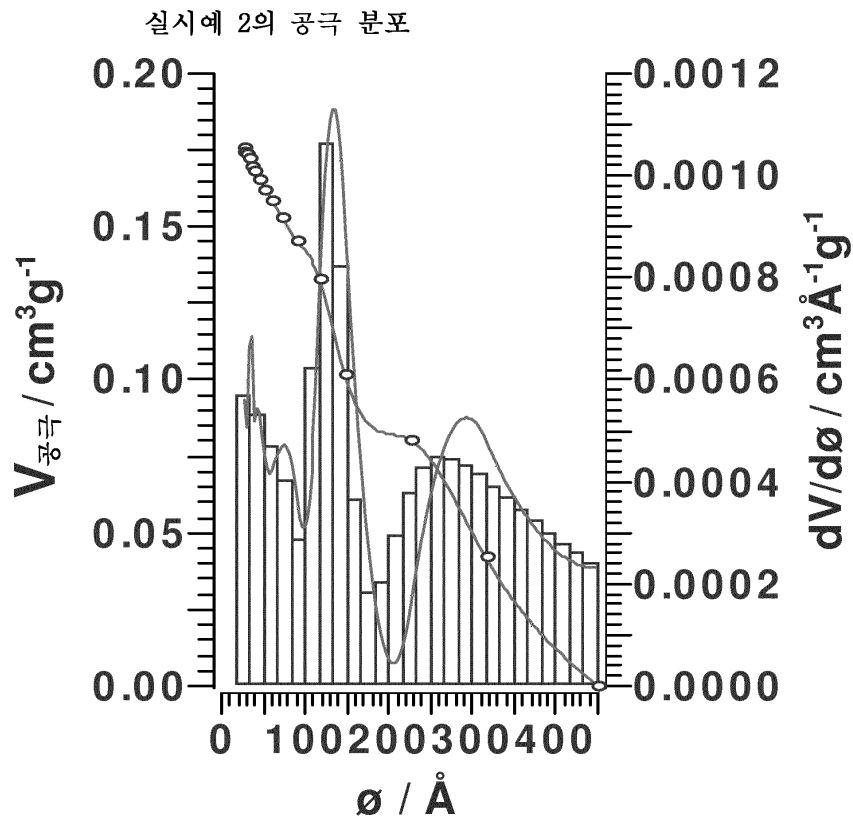


도면8

에탄의 ODH 반응에서의 촉매의 활성



도면9



도면10

