



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월25일
(11) 등록번호 10-1010890
(24) 등록일자 2011년01월19일

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)

B01J 27/192 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7009892

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월19일

심사청구일자 2008년11월03일

(85) 번역문제출일자 2005년06월01일

(65) 공개번호 10-2005-0085259

(43) 공개일자 2005년08월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/036937

(87) 국제공개번호 WO 2004/050240

국제공개일자 2004년06월17일

(30) 우선권주장

10/717,846 2003년11월19일 미국(US)

60/430,162 2002년12월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020043632 A

US06420307 B1

전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자

이네오스 유에스에이 엘엘씨

미국 60532 일리노이주 리슬 스위트 650 워런빌
로드 3030

(72) 발명자

파파리조스 크리스토스

미국 44094 오하이오주 윌로우비 하트셔 드라이브
5750

제브네 스테판 씨

미국 60187 일리노이주 휘턴 선셋 로드 1017

실리 마이클 제이

미국 60565 일리노이주 내퍼빌 이스트 베일리 로
드 258 유니트에프

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사관 : 이영완

(54) 아크릴로니트릴의 제조를 위한 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬,코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴의 혼합 산화물촉매

(57) 요약

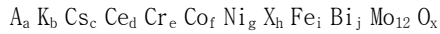
칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴의 촉매 산화물의 촉매를 포함하고, 상기 원소들의 상대적인 비율은 하기 화학식 A_a K_b Cs_c Ce_d Cr_e Co_f Ni_g X_h Fe_i Bi_j Mo₁₂ O_x으로 표시되는 촉매, 식 중, A는 Rb, Na, Li, Tl, 또는 이들의 혼합물, X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Ca, Mg, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물, a는 약 0 내지 약 1, b는 약 0.01 내지 약 1, c는 약 0.01 내지 약 1, d는 약 0.01 내지 약 3, e는 약 0.01 내지 약 2, f는 약 0.01 내지 약 10, g는 약 0.1 내지 약 10, h는 약 0 내지 약 4, i는 약 0.1 내지 약 4, j는 약 0.05 내지 약 4, x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이고, 상기 촉매는 실질적으로 망간 및 아연이 없다. 상기 촉매는 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀을 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 각각 가압모니아 산화시키는 방법에 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매 산화물의 착물 (complex)을 포함하고, 상기 원소들의 상대적인 비율이 하기 화학식으로 표시되며, 마그네슘, 망간 및 아연이 없는,

프로필렌, 이소부틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀을 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 가압모니아 산화 (ammonoxidation) 시키기 위한 촉매 조성물:



[식 중, A는 Rb, Na, Li, Tl, 또는 이들의 혼합물이고,

X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Ca, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이고,

a는 0 내지 1이고,

b는 0.01 내지 1이고,

c는 0.01 내지 1이고,

d는 0.01 내지 3이고,

e는 0.01 내지 2이고,

f는 0.01 내지 10이고,

g는 0.1 내지 10이고,

h는 0 내지 4이고,

i는 0.1 내지 4이고,

j는 0.05 내지 4이고,

x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 인을 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 루비듐을 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 리튬을 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, f+g가 4 내지 10인 촉매 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 실리카, 알루미늄, 지르코늄, 티타니아 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 지지

체를 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 지지체가 상기 촉매의 30 내지 70 중량%를 포함하는 것인 촉매 조성물.

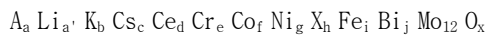
청구항 10

제 1 항에 있어서, 8 nm 내지 100 nm의 평균 콜로이드성 입자 직경을 갖는 실리카를 포함하는 것인 촉매 조성물.

청구항 11

칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매 산화물의 착물을 포함하고, 상기 원소들의 상대적인 비율이 하기 화학식으로 표시되며, 마그네슘, 망간 및 아연이 없는,

프로필렌, 이소부틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀을 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 가압모니아 산화시키기 위한 촉매 조성물:



[식 중, A는 Rb, Na, Tl, 또는 이들의 혼합물이고,

X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Ca, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이고,

a는 0 내지 1이고,

a'은 0.01 내지 1이고,

b는 0.01 내지 1이고,

c는 0.01 내지 1이고,

d는 0.01 내지 3이고,

e는 0.01 내지 2이고,

f는 0.01 내지 10이고,

g는 0.1 내지 10이고,

h는 0 내지 4이고,

i는 0.1 내지 4이고,

j는 0.05 내지 4이고,

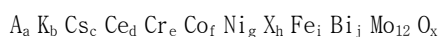
x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이다].

청구항 12

제 11 항에 있어서, f+g가 4 내지 10인 촉매 조성물.

청구항 13

프로필렌, 이소부틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀을, 증가된 온도 및 압력에서 증기상으로 상기 올레핀을, 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매 산화물 착물을 포함하고 상기 원소들의 상대적인 비율은 하기 화학식으로 표시되며, 마그네슘, 망간 및 아연이 없는 촉매의 존재 하에서 분자성 산소 함유 가스 및 암모니아와 반응시킴으로써, 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 전환시키는 방법:



[식 중, A는 Rb, Na, Li, Tl, 또는 이들의 혼합물이고,

X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Ca, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이고,
a는 0 내지 1이고,
b는 0.01 내지 1이고,
c는 0.01 내지 1이고,
d는 0.01 내지 3이고,
e는 0.01 내지 2이고,
f는 0.01 내지 10이고,
g는 0.1 내지 10이고,
h는 0 내지 4이고,
i는 0.1 내지 4이고,
j는 0.05 내지 4이고,
x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이다].

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 촉매가 인을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 촉매가 루비듐을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 상기 촉매가 리튬을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서, f+g가 4 내지 10인 것인 방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이 실리카, 알루미늄, 지르코늄, 티타니아 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 지지체를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 지지체가 상기 촉매의 30 내지 70 중량%를 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제 13 항에 있어서, 상기 촉매 조성물이 8 nm 내지 100 nm의 평균 콜로이드성 입자 직경을 갖는 실리카를 포함하는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 불포화 탄화수소를 그에 상응하는 불포화 니트릴로 가암모니아 산화 (ammoxidation)시키는데 사용되기 위한 개선된 촉매에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 프로필렌 및/또는 이소부틸렌을 아크릴로니트릴 및/

[0001]

또는 메타크릴로니트릴로 각각 가암모니아 산화시키기 위한 개선된 방법 및 촉매에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 망간 및 아연 중 어떤 것이라도 실질적으로 없는, 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 폴리브텐의 촉매 산화물의 착물 (complex)을 포함하는, 신규의 개선된 가암모니아 산화 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 적당한 원소들로 촉진된, 철, 비스무트 및 폴리브텐의 산화물을 포함하는 촉매는, 암모니아 및 산소 (보통, 공기의 형태인) 존재 하의 증가된 온도에서, 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 프로필렌의 전환을 위하여 오랫동안 사용되어 왔다. 특히, 영국 특허 1436475; 미국 특허 4,766,232; 4,377,534; 4,040,978; 4,168,246; 5,223,469 및 4,863,891은 각각 II 족 원소로 촉진되어 아크릴로니트릴을 제조할 수 있는 비스무트-폴리브텐-철 촉매에 관한 것이다. 게다가, 미국 특허 4,190,608은 올레핀의 산화를 위하여 유사하게 촉진된 비스무트-폴리브텐-철 촉매를 개시한다. 미국 특허 5,093,299, 5,212,137, 5,658,842 및 5,834,394는 아크릴로니트릴에 대한 높은 수율을 나타내는 비스무트-폴리브텐 촉진된 촉매에 관한 것이다.

[0003] 본 발명의 목적은 프로필렌, 이소부틸렌 또는 그의 혼합물을 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 그의 혼합물로 각각 촉매의 가암모니아 산화시키는데 있어서 개선된 성능을 제공하는 촉진제들의 독특한 조합을 포함하는 새로운 촉매이다.

[0004] 발명의 요약

[0005] 본 발명은 프로필렌 및/또는 이소부틸렌을 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴로 각각 가암모니아 산화시키기 위한 개선된 방법 및 촉매에 관한 것이다.

[0006] 한 구현예에서, 본 발명은 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 폴리브텐의 촉매 산화물을 포함하고, 상기 성분들의 상대적인 비율은 하기 화학식에 의해 표시되고 실질적으로 망간 및 아연이 없는 촉매이다:

[0007] $A_a K_b Cs_c Ce_d Cr_e Co_f Ni_g X_h Fe_i Bi_j Mo_{12} O_x$

[0008] [식 중, A는 Rb, Na, Li, Tl, 또는 이들의 혼합물이고,

[0009] X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Mg, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이고,

[0010] a는 약 0 내지 약 1이고,

[0011] b는 약 0.01 내지 약 1이고,

[0012] c는 약 0.01 내지 약 1이고,

[0013] d는 약 0.01 내지 약 3이고,

[0014] e는 약 0.01 내지 약 2이고,

[0015] f는 약 0.01 내지 약 10이고,

[0016] g는 약 0.1 내지 약 10이고,

[0017] h는 약 0 내지 약 3이고,

[0018] i는 약 0.1 내지 약 4이고,

[0019] j는 약 0.05 내지 약 4이고,

[0020] x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이다].

[0021] 본 발명은 또한, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 올레핀을, 증가된 온도 및 압력에서 증기상으로 상기 올레핀을, 상기에서 설명한, 혼합 금속 산화물 촉매의 존재 하에서 분자성 산소 함유 가스 및 암모니아와 반응시킴으로써 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 전환

시키는 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0022] 본 발명은 프로필렌, 이소부틸렌 또는 그의 혼합물을 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 그의 혼합물로 각각 촉매의 가압모니아 산화시키는데 있어서 개선된 성능을 제공하는 촉진제의 독특한 조합 및 비율을 포함하는 새로운 촉매에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명은 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴의 촉매 산화물의 착물을 포함하고, 상기 원소들의 상대적인 비율은 하기 화학식으로 표시되고 실질적으로 망간 및 아연이 없는 가압모니아 산화 촉매에 관한 것이다:
- [0024] $A_a K_b Cs_c Ce_d Cr_e Co_f Ni_g X_h Fe_i Bi_j Mo_{12} O_x$
- [0025] [식 중, A는 Rb, Na, Li, Tl, 또는 이들의 혼합물이고,
- [0026] X는 P, Sb, Te, B, Ge, W, Ca, Mg, 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이고,
- [0027] a는 약 0 내지 약 1이고,
- [0028] b는 약 0.01 내지 약 1이고,
- [0029] c는 약 0.01 내지 약 1이고,
- [0030] d는 약 0.01 내지 약 3이고,
- [0031] e는 약 0.01 내지 약 2이고,
- [0032] f는 약 0.01 내지 약 10이고,
- [0033] g는 약 0.1 내지 약 10이고,
- [0034] h는 약 0 내지 약 4이고,
- [0035] i는 약 0.1 내지 약 4이고,
- [0036] j는 약 0.05 내지 약 4이고,
- [0037] x는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요구량에 의해 결정되는 숫자이다].
- [0038] 상기 식에서 하첨자는 몰리브덴에 대한 각 원소들의 비율을 위한 잠재적인 범위를 나타낸다. 본 기술 분야의 당업자는, 임의의 촉매 조성물을 위해 각각의 산화 상태의 관점에서, 금속성 원소들의 총량이 몰리브덴과 균형을 유지해야 한다는 것을 알고 인식할 것이다.
- [0039] 한 구현예에서, 세륨과 크롬의 총량 (원자 기준)이 비스무트의 양보다 많다 (즉, "b"+"c"가 "g"보다 크다). 또 다른 구현예에서, 세륨의 양 (원자 기준)이 크롬의 양보다 많다 (즉, "b"가 "c"보다 크다). 다른 구현예에서, "a"는 약 0.05 내지 약 0.5, "b"는 약 0.01 내지 약 0.3, "c"는 약 0.01 내지 약 0.3, "d"는 약 0.01 내지 약 3, "f + g"는 약 4 내지 약 10, "h"는 약 0 내지 약 3, "i"는 약 1 내지 약 3, 및 "j"는 약 0.1 내지 약 2이다.
- [0040] 본 발명의 기초 촉매 조성물은 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴의 촉매 산화물 착물이다. 특별히 제외된 원소들을 제외하고, 다른 원소 또는 촉진제는 포함될 수 있다. 한 구현예에서, 상기 촉매는 하나 이상의 루비듐, 나트륨, 리튬, 탈륨, 인, 안티몬, 텔루르, 붕소, 게르마늄, 텅스텐, 칼슘, 마그네슘 및 희토류 원소 (본 발명에서는 La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 또는 Yb 중의 어느 하나로 정의됨)를 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 소량의 인 (즉, "X"가 적어도 P 및 "h"가 0 초과)을 포함하는데, 이는 촉매의 내마찰성에 유리한 효과가 있다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 마그네슘 (즉, "X"가 적어도 Mg 및 "h"가 0 초과)을 포함한다; 상기 구현예에서, 바람직하게 "h"는 약 1 내지 약 3이다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 실질적으로 마그네슘이 없으나 적어도 하나의 "X" 원소 (즉, "X"는 적어도 P, Sb, Te, B, Ge, W, 희토류 원소 중의 하나이고, "h"는 0 초과이다)를 포함한다; 상기 구현예에서, 바람직하게 "h"는 약 0.1 내지 약 2이다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 루비듐 (즉,

"A"는 적어도 Rb 및 "a"는 0 초과이다)을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 실질적으로 루비듐이 없다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 리튬 (즉, "A"는 적어도 Li 및 "a"는 0 초과이다)을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 리튬을 포함하고, 몰리브덴에 대한 리튬의 비율이 약 0.01 : 12 내지 약 1 : 12이다 (즉, "A"가 Li 단독일 때, "a"는 약 0.1 내지 약 1이다). 프로필렌을 아크릴로니트릴로 가압모니아 산화시키는데 사용되는 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함하는 혼합 산화물 촉매계를 위하여, 부가적 촉진제로서 코발트 및 리튬의 조합은 보다 많은 총 니트릴, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 아세토니트릴 및 시안화수소 (또한 포르모니트릴이라고 불림)를 산출한다. 또 다른 구현예에서, 상기 촉매는 실질적으로 스트론튬이 없고, 바람직하게는 스트론튬이 전혀 없다. 본 발명에서 사용된 바와 같이, 어떤 원소에 대하여 "실질적으로 없는"은 상기 촉매가 본질적으로 그 원소를 포함하지 않는다는 것을 의미한다.

[0041] 부가적으로, 프로필렌, 암모니아 및 산소를 아크릴로니트릴로 전환시키기 위하여, 특정 원소의 포함은 개선된 아크릴로니트릴 수율의 촉매를 얻는데 해롭다는 것이 확인되어져 왔다. 상기의 것들은 망간 및 아연이다. 촉매에 있어 망간 및 아연의 포함은 낮은 활성의 촉매를 초래하고 아크릴로니트릴의 낮은 수율을 제공한다. 본 발명의 촉매의 경우 망간 및 아연이 실질적으로 없는 것으로 설명된다. 본 발명에서 사용되는, 망간에 대하여 "실질적으로 없는"은 몰리브덴에 대한 원자비가 0.1 : 12 미만인 것을 의미한다. 본 발명에서 사용되는, 아연에 대하여 "실질적으로 없는"은 몰리브덴에 대한 원자비가 1 : 12 미만인 것을 의미한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 망간 및/또는 아연을 포함하지 않는다.

[0042] 본 발명의 촉매는 지지되거나 또는 지지되지 않고 사용될 수 있다 (즉, 상기 촉매는 지지체를 포함할 수 있다). 지지체가 사용되는 경우에, 상기 지지체는 전형적으로 촉매를 포함하는 금속 산화물과 혼합되거나, 또는 상기 지지체 물질이 금속 산화물에 주입될 수 있다. 적당한 지지체로는 실리카, 알루미늄, 지르코늄, 티타니아 또는 이들의 혼합물이 있다. 지지체는 전형적으로, 보다 단단하고 우수한 내마찰성을 나타내는 촉매를 위한 결합체 구성을 한다. 그러나, 상업적 적용을 위하여, 상기 활성상 (즉, 상기에서 설명한 촉매 산화물 착물) 및 상기 지지체의 적절한 혼합이 촉매를 위한 허용가능한 활성 및 정도 (내마찰성)를 얻는데 중요하다. 방향성있게, 활성상의 증가는 촉매의 활성을 증가시키나, 촉매의 정도를 감소시킨다. 전형적으로, 상기 지지체는 지지 촉매의 40 내지 60 중량% 포함한다. 본 발명의 한 구현예에서, 지지체는 지지 촉매의 약 30 중량% 만큼 적게 포함할 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 지지체는 지지 촉매의 약 70 중량% 만큼 많이 포함할 수 있다.

[0043] 한 구현예에서, 촉매는 실리카 졸을 이용하여 지지된다. 만약 상기 실리카 졸의 평균 콜로이드성 입자 직경이 너무 작으면 제조된 촉매의 표면적이 증가되고 촉매는 감소된 선택성을 나타낼 것이다. 만약 상기 콜로이드성 입자 직경이 너무 크면 상기 제조된 촉매는 불충분한 항-마모 강도를 나타낼 것이다. 전형적으로, 상기 실리카 졸의 평균 콜로이드성 입자 직경은 약 15 nm 내지 약 50 nm이다. 본 발명의 한 구현예에서, 상기 실리카 졸의 평균 콜로이드성 입자 직경은 약 10 nm이고 약 8 nm 정도로 낮을수도 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 실리카 졸의 평균 콜로이드성 입자 직경은 약 100 nm이다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 실리카 졸의 평균 콜로이드성 입자 직경은 약 20 nm이다.

[0044] 본 발명의 촉매는 본 기술 분야의 당업자에게 알려진, 촉매 제조의 수많은 방법들 중 어떤 것에 의해서도 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 다양한 성분들을 공-침전시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 공-침전된 덩어리는 건조되고 적당한 크기로 연마될 수 있다. 선택적으로, 상기 공-침전된 물질은 통상적인 방법에 따라 슬러리화되고 분무 건조될 수 있다. 상기 촉매는 본 기술 분야에서 잘 알려진 방법으로 펠렛으로 배출되거나 오일에서 스피어(spear)로 형성될 수 있다. 상기 촉매를 제조하기 위한 특별한 방법으로, 본 발명에서 참고문헌으로 인용된 미국 특허 5,093,299; 4,863,891 및 4,766,232를 참고하라. 한 구현예에서, 상기 촉매 성분은 슬러리 형태의 지지체와 혼합되고 건조되거나, 상기 촉매 성분은 실리카 또는 다른 지지체에 주입될 수 있다.

[0045] 비스무트는 산화물 또는 염으로서 촉매에 도입될 수 있고, 이는 하소시 산화물을 생산한다. 쉽게 분산되거나 열 처리로 안정한 산화물을 형성하는 수용성 염이 바람직하다. 비스무트를 도입하기 위한 보다 바람직한 원천은 비스무트 질산염이다.

[0046] 촉매 속의 철 성분은 하소시 산화물을 초래하는 철의 어떤 화합물로부터도 얻을 수 있다. 다른 성분들에 있어서, 수용성 염은 촉매 내에서 쉽게 균일하게 분산될 수 있는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 것은 질산철이다.

[0047] 촉매의 몰리브덴 성분은 2산화물, 3산화물, 5산화물 또는 7산화물과 같은 어떠한 몰리브덴 산화물로부터 도입될

수 있다. 그러나, 몰리브덴 원천으로 가수분해가능한 또는 분해가능한 몰리브덴 염이 사용되는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 출발물질은 암모늄 헥타몰리브데이트이다.

[0048] 상기 촉매의 다른 필수적 성분 및 선택적 촉진제 (예를 들어, Ni, Co, Mg, Cr, P, Sn, Te, B, Ge, Zn, In, Ca, W 또는 이들의 혼합물)은 어떤 적당한 원천으로부터 얻을 수 있다. 예를 들어, 코발트, 니켈 및 마그네슘은 질산염을 이용하여 촉매에 도입될 수 있다. 부가적으로, 마그네슘은 열처리시 산화물로 될 수 있는 불용성 탄산염 또는 수산화물로 촉매에 도입될 수 있다. 인은 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염 또는 암모늄염으로 촉매에 도입될 수 있으나, 인산으로 도입되는 것이 바람직하다.

[0049] 촉매의 필수적 및 선택적 알칼리 성분 (예를 들어, Rb, Li, Na, K, Cs, Tl 또는 이들의 혼합)은 산화물 또는 염으로 촉매에 도입될 수 있는데, 이는 하소시 산화물을 생산한다. 바람직하게, 즉시 이용가능하고 쉽게 용해되는 질산염과 같은 염은 상기 성분들을 촉매에 도입시키는 수단으로 사용된다.

[0050] 촉매는 암모늄 헥타몰리브데이트 수용액과, 화합물, 바람직하게 다른 성분들의 질산염을 포함하는 슬러리가 첨가된 실리카 졸을 혼합함으로써 전형적으로 제조된다. 그리고 나서, 고체 물질은 건조, 탈질 및 하소된다. 바람직하게 상기 촉매는 110 °C 내지 350 °C, 바람직하게는 110 °C 내지 250 °C, 가장 바람직하게는 110 °C 내지 180 °C의 온도에서 분무 건조한다. 상기 탈질 온도는 100 °C 내지 500 °C, 바람직하게는 250 °C 내지 450 °C일 수 있다. 최종적으로, 하소는 300 °C 내지 700 °C, 바람직하게는 350 °C 내지 650 °C에서 이루어진다.

[0051] 본 발명의 촉매는 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀을, 증가된 온도 및 압력에서 증기상으로 상기 올레핀을 혼합된 금속 산화물 촉매의 존재 하에서 분자성 산소 함유 가스 및 암모니아와 반응시킴으로써 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 전환시키기 위한 가압 모니아 산화 공정에 유용하다.

[0052] 비록 이송 선 반응기 (transport line reactor)와 같은 다른 유형의 반응기가 계획되지만, 가압모니아 산화 반응은 유동층 반응기 (fluid bed reactor)에서 수행되는 것이 바람직하다. 아크릴로니트릴의 제조를 위한 유동층 반응기는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 본 발명의 참고문헌인 미국 특허 3,230,246에 설명된 반응기 디자인이 적합하다.

[0053] 본 발명의 참고문헌인 미국 특허 5,093,299; 4,863,891; 4,767,878 및 4,503,001에서 확인되는 바와 같이, 가압모니아 산화가 발생하는 조건들도 또한 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 전형적으로, 가압모니아 산화 공정은 프로필렌 또는 이소부틸렌이 암모니아 및 산소의 존재 하에서 높은 온도의 유동층 촉매와 접촉하는 것에 의해 수행되어 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조한다. 산소의 어떤 원천도 사용될 수 있다. 그러나, 경제적인 이유로, 공기를 사용하는 것이 바람직하다. 주입시 올레핀에 대한 산소의 전형적인 몰 비율은 0.5 : 1 내지 4 : 1, 바람직하게는 1 : 1 내지 3 : 1이다.

[0054] 반응에서 주입시 올레핀에 대한 암모니아의 몰 비율은 0.5 : 1 내지 2 : 1일 수 있다. 실제로 암모니아-올레핀 비율의 상한은 없으나, 일반적으로는 경제적인 이유로 2 : 1을 초과할 필요가 없다. 프로필렌으로부터 아크릴로니트릴의 생산을 위한 본 발명의 촉매로의 용도를 위한 적합한 주입 비율은, 프로필렌에 대한 암모니아 비율이 0.9 : 1 내지 1.3 : 1이고, 프로필렌에 대한 공기의 비율은 8.0 : 1 내지 12.0 : 1이다. 본 발명의 촉매는 비교적 낮은 프로필렌에 대한 암모니아의 주입 비율인 약 1 : 1 내지 약 1.05 : 1에서 아크릴로니트릴의 높은 수율을 제공한다. 이러한 "낮은 암모니아 조건"은 반응 유출물에서 미반응 암모니아를 줄이는데 도움이 되고, 그 결과로 "암모니아 타개"로 알려진 조건이 공정 폐기물을 줄이는데 도움을 준다. 특별히, 미반응 암모니아는 아크릴로니트릴의 회수 전에 반응 유출물에서 제거되어야 한다. 미반응 암모니아는 전형적으로 상기 반응 유출물과 황산을 접촉시켜 암모늄 황산염을 생산함으로써, 또는 상기 반응 유출물과 아크릴산을 접촉시켜 암모늄 아크릴산염을 생산함으로써 제거되는데, 상기 두 경우에 있어, 공정 폐기물 스팀은 처리 및/또는 처분된다.

[0055] 반응은 260 °C 내지 600 °C, 바람직하게는 310 °C 내지 500 °C, 특히 바람직하게는 350 °C 내지 480 °C의 온도에서 수행된다. 접촉 시간은, 비록 중요하지는 않지만, 일반적으로 0.1 내지 50 초, 바람직하게 1 내지 15 초의 범위이다.

[0056] 반응의 생성물은 본 기술 분야의 당업자에게 알려진 어떤 방법에 의해서도 회수 및 정제될 수 있다. 상기 한 방법은 냉수 또는 적당한 용매로 반응기로부터 유출물 가스를 제거하여 반응 생성물을 회수하고, 증류에 의해 반응 생성물을 정제하는 것을 포함한다.

[0057] 본 발명의 촉매의 주요한 용도는 프로필렌을 아크릴로니트릴로 가압모니아 산화시키기 위한 것이다. 그러나, 본 발명의 촉매는 프로필렌을 아크릴산으로 산화시키는데 또한 사용될 수 있다. 이런 공정들은 전형적으로 두 단계 공정인데, 첫 번째 공정에서 프로필렌이 촉매의 존재 하에서 아크롤레인으로 전환되고, 두 번째 공정에서 상기 아크롤레인이 촉매의 존재 하에서 주로 아크릴산으로 전환된다. 본 발명에서 설명된 촉매는 프로필렌을 아크롤레인으로 산화시키는 첫 번째 공정에서 사용되는 것이 적합하다.

실시예

[0058] 본 발명을 설명하기 위하여, 유사한 반응 조건 하에서, 하나 이상의 성분들을 생략하거나 또는 아크릴로니트릴 생산에 해로운 성분들을 부가적으로 포함하는 유사한 촉매들 뿐만 아니라 본 발명의 촉매가 제조 및 평가되었다. 이런 실시예들은 단지 설명을 위해서 제공되는 것이다.

[0059] 촉매 제조

[0060] 실시예 1

[0061] 화학식 $\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{4.3} \text{Ni}_{4.4} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: 하기의 금속 질산염 CsNO_3 (1.535 g), KNO_3 (0.796 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.643 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100.778 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.572 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.104 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 64.773 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (200.603 g)를 증류수 310 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (2.363 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 625 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다. 그 결과 얻어진 노란 슬러리는 분무 건조되었다. 얻어진 물질은 $290^\circ\text{C}/3$ 시간 및 3 시간 동안 425°C 에서 탈질되었고, 공기 중에서 3 시간 동안 570°C 로 하소되었다.

[0062] 실시예 2

[0063] 상기 실시예 1에서 설명한 방법을 이용하여, 화학식 $\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Li}_{0.3} \text{Ce}_{0.58} \text{Cr}_{0.12} \text{Co}_{5.3} \text{Ni}_{3.1} \text{Fe}_{1.8} \text{Bi}_{0.62} \text{Mo}_{13.744} \text{O}_{54.852}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: 하기의 금속 질산염 CsNO_3 (12.877 g), KNO_3 (6.679 g), LiNO_3 (13.665 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (480.431 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (595.542 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1019.059 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (198.691 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 420.146 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (1603.142 g)를 증류수 1760 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (7.928 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 5000 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다. 그 결과 얻어진 노란 슬러리는 분무 건조되었다. 얻어진 물질은 $290^\circ\text{C}/3$ 시간 및 3 시간 동안 425°C 에서 탈질되었고, 공기 중에서 3 시간 동안 570°C 로 하소되었다.

[0064] 비교예 A (Ni 없음)

[0065] 상기 실시예 1에서 설명한 방법을 이용하여, 화학식 $\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{8.7} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: CsNO_3 (1.535 g), KNO_3 (0.796 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.623 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (199.375 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.098 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 64.753 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (200.603 g)를 증류수 310 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (2.362 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 625 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다.

[0066] 비교예 B (K 없음)

[0067] 상기 실시예 1에서 설명한 방법을 이용하여, 화학식 $\text{Cs}_{0.2} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{4.3} \text{Ni}_{4.4} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: CsNO_3 (3.061 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (63.456 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100.481 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.282 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.047 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 64.582 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (200.603 g)를 증류수 310 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (2.356 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 625 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다.

[0068] 비교예 C (Mn 포함)

[0069] 상기 실시예 1에서 설명한 방법을 이용하여, 화학식 $\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{4.3} \text{Ni}_{4.4} \text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: CsNO_3 (1.485 g), KNO_3 (0.77 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (61.559 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97.478 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95.345 g), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (51.1% 용액 13.34 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (18.478 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 62.653 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (200.761 g)를 증류수 310 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (2.286 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 625 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다.

[0070] 비교예 D (Zn 포함)

[0071] 상기 실시예 1에서 설명한 방법을 이용하여, 화학식 $\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{4.3} \text{Ni}_{2.2} \text{Zn}_{2.0} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$ 50 중량%와 SiO_2 50 중량%의 촉매가 하기와 같이 제조되었다: CsNO_3 (1.55 g), KNO_3 (0.804 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (64.244 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50.865 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.503 g), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47.301 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19.284 g) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 용액 65.385 g)를 1000 ml 비이커에서 $\sim 70^\circ\text{C}$ 로 함께 녹였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM) (199.759 g)를 증류수 310 ml에 용해시켰다. 상기 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (2.385 g)를 첨가하였다. 그리고 나서, 실리카 (40% SiO_2 졸 625 g) 첨가 후 금속 질산염을 용해시켰다.

[0072] 촉매 실험

[0073] 모든 실험은 40cc 유동층 반응기에서 수행되었다. 프로필렌은 0.06 WWH (즉, 프로필렌의 중량/촉매의 중량/시간)의 속도로 주입되었다. 반응기 내부 압력은 10 psig로 유지되었다. 반응 온도는 430°C 였다. ~ 20 시간의 안정화 기간 후에, 반응 생성물의 시료가 수집되었다. 반응기 유출물은 찬 HCl 용액을 포함하는 거품-형태 세척기에서 수집되었다. 오프-가스 속도는 비누 필름 미터로 측정되었고, 오프-가스 조성물은 스피릿 컬럼 가스 분석기를 설비한 가스 크로마토그래피의 도움으로 흐름의 마지막에서 결정되었다. 회수 진행의 마지막에서, 전체 스크러버 액체는 증류수로 약 200 gms로 희석되었다. 2-부타논의 칭량이 상기 희석 용액의 ~ 50 g 분취물에서 내부 표준으로 사용되었다. $2 \mu\text{l}$ 시료가 불꽃 이온화 감지기 및 카보와스 컬럼이 장착된 GC에서 분석되었다. NH_3 의 양은 유리 HCl 과량을 NaOH 용액으로 적정함으로써 결정되었다. 하기의 실시예들은 본 발명을 설명한다.

표 1

실시예	활성상 조성물	총 C_3 전환율	AN으로의 전환율	AN에 대한 선택도
1	$\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ce}_{0.75} \text{Cr}_{0.3} \text{Co}_{4.3} \text{Ni}_{4.4} \text{Fe}_{2.0} \text{Bi}_{0.5} \text{Mo}_{14.425} \text{O}_{57.775}$	98.5	82.6	83.9
2	$\text{Cs}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Li}_{0.3} \text{Ce}_{0.58} \text{Cr}_{0.12} \text{Co}_{5.3} \text{Ni}_{3.1} \text{Fe}_{1.8} \text{Bi}_{0.62} \text{Mo}_{13.744} \text{O}_{54.852}$	98.8	81.9	82.9

A	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{8.7}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	95.8	80.6	84.4
B	$\text{Cs}_{0.2}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	96.6	80.5	83.3
C	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{4.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	99.4	81.6	82.0
D	$\text{Cs}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ce}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{4.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Zn}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{14.425}\text{O}_{57.775}$	96.4	81.0	84.0

[0075] 각주:

[0076] 1. 모든 실험 촉매 조성물은 50% 활성상 및 50% SiO_2 를 포함하였다.

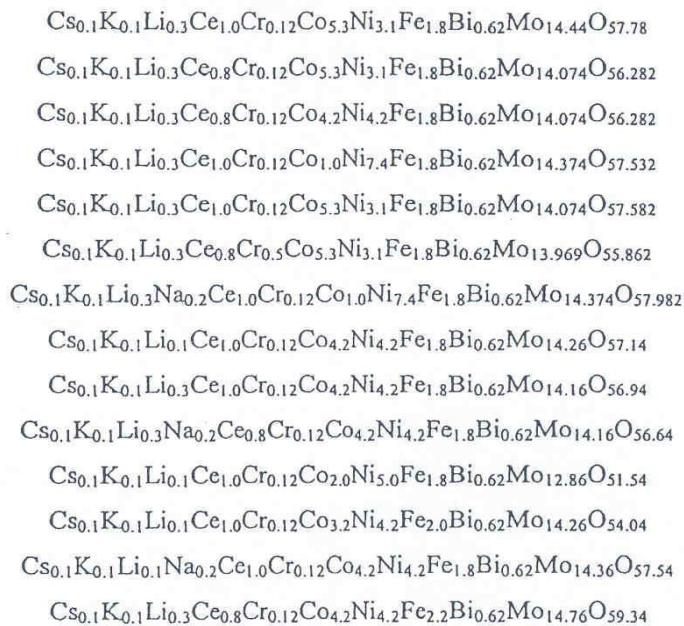
[0077] 2. "충 C_3 전환율"은 프로필렌의 모든 생성물로의 경과 전환에 대한 몰%이다.

[0078] 3. "AN으로의 전환율"은 프로필렌의 아크릴로니트릴로의 경과 전환에 대한 몰%이다.

[0079] 4. "AN에 대한 선택도"은 백분율로 표시된 전환된 프로필렌의 몰에 대한 생성된 아크릴로니트릴의 몰비이다.

[0080] 실시예 3

[0081] 상기 실시예 2에서 설명된 것과 유사한 제조 방법을 이용하여, 부가적으로 리튬을 포함하는 몇 가지 촉매 (50% 활성상 및 50% SiO_2)를 제조하였다. 활성상 조성물은 다음과 같다:



[0082]

[0083] 상기 촉매 조성물은 상기에서 설명한 바와 같이 실험되었다. 상기 촉매를 위한 니트릴로의 전체 전환 (즉, 프로필렌의 아크릴로니트릴, 아세토니트릴 및 시안화수소로의 경과 전환에 대한 몰%)은 전형적으로 약 86% 내지 약 88%의 범위였다.

[0084]

본 발명의 촉매 조성물은 망간 및 아연은 실질적으로 없으면서, 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함한다는 점에서 독특하다. 본 발명에서 설명된 상대적인 비율에 있어서 성분들의 조합은 단일 가암모니아 산화 촉매 형식에서는 사용되지 않았다. 표 1에 설명된 바와 같이, 프로필렌의 아크릴로니트릴로의 가암모니아 산화를 위하여, 본 발명의 촉매는 본 기술 분야의 선행 특허에서 발견된 성분들의 유사한 (정확하지 않은) 조합을 포함하는 촉매들보다 우수한 성능을 나타내었다. 보다 구체적으로, 망간 및 아연은 실질적으로 없으면서, 칼륨, 세슘, 세륨, 크롬, 코발트, 니켈, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매는, 본 발명의 범위를 벗어나는 유사한 촉매에 비해서, 암모니아 및 공기의 존재 하의 증가된 온도에서 높은 전체 전환 및 높은 아크릴로니트릴로의 전환을 나타내었다.

[0085]

앞서 말한 설명 및 상기 실시예들이 본 발명의 실시를 위하여 전형적이기는 하지만, 많은 대안, 변형 및 변동이 본 발명이 속하는 분야의 당업자들에게 명백함은 자명하다. 따라서, 모든 상기 대안, 변형 및 변동이 채택되고 본 발명의 범위에 속하며, 첨부된 청구항의 범위를 넓히는 것이 의도된다.