(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C01G 31/00
B01J 23/22

(45) 공고일자 2003년04월26일
(11) 등록번호 10-0373890
(24) 등록일자 2003년02월14일

(21) 출원번호 10-1995-0017211
(22) 출원일자 1995년06월23일

(65) 공개번호 특1996-0000776
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 9407982 1994년06월23일 프랑스(FR)

(73) 특허권자
로디아 쉬미
프랑스 에프-92512 볼로뉴-빌랑꾸르 세덱스 께 알퐁스 르 갈로 26

(72) 발명자
스테파니아알보네띠
이탈리아공화국40026이모라213비아셀리스
쥘베르블랑샤르
프랑스공화국60330르쁠레시벨르빌라니-르-쎄끄알레데자까시아5
파올로부라뗑
프랑스공화국75013파리아브뉘드라쐐르로잘리6
파브리지오까바니
이탈리아공화국41100모데나78비아에스.지오반니보스꼬
페루치오트리피로
이탈리아공화국40136볼로나6비아롱게나

(74) 대리인
특허법인코리아나
이준구

심사관 : 유호일

(54) 암모산화 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 루틸형 SnO_2의 결정학적 상의 X-선 회절선 특징을 전적으로 나타내는 혼합 바나듐, 안티몬 및 주석 산화물에 관한 것이다.

더욱 정확하게는, 이러한 혼합 산화물의 제조 방법 및 알칸의 암모산화를 위한 촉매로서 이의 용도에 관한 것이다.

상기 혼합 산화물의 제조 방법은 다음을 특징으로 한다 :

- 각각의 바나듐, 안티몬 및 주석 화합물을 하나 이상의 포화 알코올에 용해시키고,

- 혼합 산화물을 침전시키기 위하여, 이렇게 수득한 알코올 용액과 암모늄염을 함유하는 수용액을 접촉시키며,

- 수득한 혼합 산화물을 분리 및 하소시킨다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

프로판, 산소 및 암모니아의 3 성분 다이어그램으로서, 도 1 은 불활성 희석제의 존재하에 프로판을 암모산화할 경우의 조성을 나타내고, 도 2 는 산소원으로 공기를 사용하여 프로판을 암모산화할 경우의 조성을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 루틸형 SnO_2 결정상을 함유하는 바나듐, 안티몬 및 주석의 혼합 산화물에 관한 것이다.

특히 이러한 혼합 산화물의 제조 방법 및 알칸의 암모산화용 촉매로서 이의 용도에 관한 것이다.

특정의 혼합 바나듐 및 안티몬 산화물, 또는 혼합 바나듐, 안티몬 및 주석 산화물은 공지의 화합물이다. 따라서, 특허 FR-A 제 2,072,334 호에는 바나듐, 안티몬 및 주석 산화물을 포함하는 각종 혼합 금속 산화물을 사용하여, 알칸의 암모산화에 의한 니트릴의 제조 방법이 개시되어 있다. 이러한 혼합 산화물은 수성 현탁액에 각종 산화물을 혼합하고, 이어서 물의 증발 또는 고체 현탁물을 여과함으로써 수득된다.

미국 특허 제 5,214,016 호에는 혼합 산화물에 존재할 원소들의 화합물의 혼합물인 수성 현탁액을 제조하고, 이어서 이 혼합물을 하소시키는 것으로 구성된, 혼합 바나듐, 안티몬 및 주석 산화물을 제조하는 상이한 방법에 있어서, 주석 화합물로서, 탄소 원자수가 1 18 인 비고리 포화 모노카르복시산의 주석염을 사용함을 특징으로 하는 방법이 개시되어 있다.

선행 기술 방법에 의해서는 알칸의 암모산화용 촉매로 사용될수 있는 혼합 산화물이 제공된다.

그러나, 이러한 화합물의 촉매 특성이 보다 개량되어야 함이 바람직하다.

이것이 특히 본 발명의 주제를 이루는것 중의 하나이다.

따라서 본 발명은 하기 일반 실험식 (I) 에 상응하는 바나듐, 안티몬 및 주석을 함유하는 혼합 산화물에 관한 것으로서, 이 혼합 산화물은 루틸형 SnO_2 의 결정학적 상의 X - 선 회절선 특징을 나타낸다 :

$$VSb_aSn_bO_x \qquad (I)$$

상기 식에서,

- a 는 0.1 이상의 정수 또는 분수를 나타내고,

- b 는 0.5 이상의 정수 또는 분수를 나타내며,

- x 는 다른 원소의 산화 상태에 의하여 결정되는 정수 또는 분수를 나타낸다.

SnO_2의 결정학적 루틸상의 특징화가 X - 선 회절 분석에 의하여 수행되며, 루틸형 SnO_2상의 선 특징은 하기 격자 간격 d (Å 으로 표현) 에 해당한다 :

3.33 - 3.35

2.62 - 2.64

2.37 - 2.38

1.74 - 1.76

1.66 - 1.67

1.57 - 1.59

1.48 - 1.50

1.40 - 1.43

상기 (I) 식의 혼합 산화물 중에서, 바람직한 것은 다음과 같다 :

- a 는 100 이하의 정수 또는 분수를 나타내고,

- b 는 100 이하의 정수 또는 분수를 나타내며,

- x 는 다른 원소의 산화 상태에 의하여 결정되는 정수 또는 분수를 나타낸다.

마지막으로, 더욱 바람직한 실험식 (I) 의 혼합 산화물은 다음과 같다 :

- a 는 0.5 ~ 50 인 정수 또는 분수를 나타내고,

- b 는 1 40 인 정수 또는 분수를 나타내며,

- x 는 다른 원소의 산화 상태에 의하여 결정되는 정수 또는 분수를 나타낸다.

본 발명은 더욱 구체적으로 상기 실험식 (I) 의 혼합 산화물의 제조 방법에 있어서,

- 각각의 바나듐, 안티몬 및 주석 화합물을 하나 이상의 포화 알코올에 용해시키고,

- 혼합 산화물을 침전시키기 위하여, 상기 수득한 알코올 용액과 암모늄염을 함유하는 수용액을 접촉시키며,

- 수득한 혼합 산화물을 분리 및 하소시킴을 특징으로 한다.

본 방법에 사용하는 바나듐, 안티몬 및 주석 화합물은 포화 알코올 또는 포화 알코올 혼합물에 가용성이어야 한다. 본문

에서, 25 ℃ 에서 측정한 화합물의 용해도가 포화 알코올의 ℓ 당 5 g 이상인 경우 가용성인 것으로 간주된다. 이러한 화합물들이 함께 도입될수 있고; 이들을 또한 우선 알코올에 각각 용해하고, 이어서 상기 수득한 각종의 알코올 용액을 서로 혼합할 수 있다. 일반적으로, 그러나 비 제한적으로, 각각 바나듐, 안티몬 및 주석 화합물의 중간 용액을 제조함이 없이, 각종 화합물을 용해시킴으로써 알코올 용액을 제조한다.

가용성 바나듐 화합물의 예로는 바나딜 아세틸아세토네이트, 바나딜 트리클로라이드, 바나듐 트리플루오라이드, 바나듐 테트라플루오라이드, 바나듐 펜타플루오라이드, 바나듐 트리브로마이드, 바나듐 디클로라이드, 바나듐 트리클로라이드, 바나듐 데트라클로라이드 또는 바나듐 트리요오다이드를 언급할수 있다.

가용성 안티몬 화합물의 예로는 안티몬 펜타클로라이드, 안티몬 트리클로라이드, 안티몬 트리브로마이드, 안티몬 트리플루오라이드, 안티몬 트리요오다이드, 안티몬 트리옥사이드 또는 스티빈을 언급할수 있다.

가용성 주석 화합물의 예로는 염화 제 2 주석, 염화 제 1 주석 또는 브롬화 제 1 주석을 언급할수 있다.

본 발명의 방법에 사용하는 포화 알코올은 더욱 특히 알칸올 및 시클로알칸올이다. 바람직하게는 증류나 증발에 의한 분리 과정 또는 재순환 과정을 촉진시키기 위하여, 비점이 극도로 높지 않은 알칸온 및 시클로알칸올을 사용할수 있다. 따라서, 메탄올, 에탄올, n - 프로판올, 2 - 프로판올, n - 부탄올, 2 - 부탄올, t - 부탄올, 펜탄올, 핵산올 및 시클로헥산올 같은 탄소 원자수가 1 6 인 알칸올이 바람직하다.

이어서, 상기에서 수득한 알코올 용액을 물과 혼합하여 혼합 산화물을 침전시킨다. 바람직하게 이 과정은 pH 가 5 9 및 바람직하게는 약 7 이 되도록하는 암모늄염의 수용액, 특히 암모늄 가복실레이트 (예 : 아세테이트, 시트레이트 또는 타르트레이트), 암모늄 옥살레이트, 암모늄 카보네이트 또는 암모늄 히드로겐포스페이트 수용액에서 수행할수 있다. 따라서, 수중 ℓ 당 2 몰 농도의 암모늄 아세테이트의 pH 가 약 7 이다.

용액의 pH 를 바람직하게 약 7 로 유지하기 위하여, 혼합 산화물 (예 : 할로겐화 안티몬 및/또는 할로겐화 주석 및/또는 할로겐화 바나듐이 사용될때 형성된 할로겐화 수소산) 의 침전중에 형성될 수 있는 산도를 염기성 화합물을 사용하여 점진적으로 중화시킬 필요가 있다. 본 발명의 방법에서, 제어된 암모니아수의 점진적 첨가에 의해 중화를 수행함이 바람직하다.

본 발명의 혼합 산화물을 침전시킨 후, 이러한 유형의 과정에 통상 사용되는기술, 특히 여과에 의하여 이들을 포화 알코올/물의 액체로 부터 분리한다. 이어서, 분리된 혼합 산화물을 대기압 또는 감긴하에 예를 들면 30 200 ℃ 의 온도에서 건조시키는데, 이러한 수치가 특히 중요하지는 않다.

이어서, 식 (I) 의 혼합 산화물을 400 800 ℃ 의 온도에서 하소한다. 바람직하게는 하소는 500 750 ℃ 의 온도에서 수행한다.

본 발명의 또다른 주제는, 하나 이상의 활성상을 함유하는 고체 촉매의 존재하에 증기상에서 알칸을 암모산화하는 방법에 있어서, 상기 활성상이 일반 실험식 (I) 에 해당하면서 상기 방법에 따라 제조한 하나 이상의 혼합 산화물을 포함함을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 상기에 정의한 활성상을 갖는 촉매의 존재하에 증기상에서, 분자당 탄소 원자수가 3 12 인 알칸을 암모니아 및 산소와 반응시킨다.

물론 본 방법의 과정에서, 반응 조건하에 불활성인 헬륨, 질소 및 아르곤 같은 희석 기체를 사용할수 있다. 마찬가지로, 넓은 범위 내에서 스팀을 기체 반응 혼합물에 첨가할수 있다. 따라서, 반응 기체 (알칸, 암모니아, 산소) 를 불활성 희석제 및/또는 스팀으로 희석할수 있다. 이 그룹중 스팀의 함량이 넓은 범위, 특히 0 50 %, 바람직하게는 3 30 % 내에서 변할수 있다. 본 발명에 따른 방법의 충실한 실행을 위하여, 반응 기체의 함량이 3 % 이상, 바람직하게는 20 % 이상이다.

반응 기체내 알칸, 암모니아 및 산소 각각의 함량이 넓은 범위 내에서 변할수 있다.

반응 기체중 알칸의 함량이 바람직하게는 5 70 % 이다. 암모니아 함량은 3 50 % 가 바람직하고, 산소 함량은 3 45 % 가 바람직하다. 본 발명에 따른 방법의 안전한 실행을 위하여, 반응 혼합물의 조성은 폭발 영역외이다. 불활성 희석제의 부재하에 프로판을 암모산화함에 있어서, 조성 (프로판, 산소, 암모니아) 은 첨부한 제 1 도에 나타낸 ABC 3 성분 다이어그램중 사변형 ABDE 의 내부에서 선택함이 바람직하다.

이 3 성분 다이어그램에서, 선분 AB 가 100 0 % 의 암모니아 함량을 나타내고 ; 선분 BC 가 100 0 % 의 프로판 함량을 나타내며 ; 선분 CA 가 100 0 % 의 산소 함량을 나타낸다. 선분 BC 상의 D 점은 2성분 시스템 (프로판/O_2) 에서 45 %의 프로판 함량에 해당하고 ; 선분 AC 상의 E 점은 2 성분 시스템 (암모니아/O_2) 에서 79 % 의 암모니아 함량에 해당한다.

선분 DE 가 3 성분 다이어그램을 두 부분으로 구분짓는다 : 폭발 영역 (1 바아 및 25 ℃ 에서 결정됨) 이 위치하는 삼각형 CDE 및 반응 기체 혼합물이 바람직하게 선택될 수 있는 조성을 보이는 사변형 ABDE.

불활성 희석 기체(들) 및/또는 스팀의 존재하 프로판의 암모산화에 관하여, 불활성 희석 기체 및/또는 스팀의 비율이 낮은 경우, 상기 다이어그램에 표시하기 위하여 3 성분 혼합물 (프로판, 산소 및 암모니아) 의 조성을 결정함이 바람직하다.

산소원으로 공기를 사용한 프로판의 암모산화에 있어서, 프로판, 공기 및 암모니아의 조성은 첨부한 제 2 도에 나타낸 ABC 다이어그램중에 나타나는 사변형 ABFG 의 내부에서 선택함이 바람직하다.

이 두번째 다이어그램에서, 선분 AB 가 100 0 % 의 암모니아 함량을 나타내고 ; 선분 BC 가 100 0 % 의 프로판 함랑을 나타내며 ; 선분 CA 가 100 0 %의 공기 함량을 나타낸다. 선분 BC 상의 F 점은 2 성분 시스템 (프로판/공기) 에서 16 % 의 프로판 함량에 해당하고 ; 선분 AC 상의 G 점은 2 성분 시스템 (암모니아/공기) 에서 35 % 의 암모니아 함량에 해당한다.

선분 FG 가 3 성분 다이어그램을 두 부분으로 구분짓는다 : 폭발 영역 (1 바아 및 550 ℃ 에서 결정됨)이 위치하는 삼각형 CFG, 및 반응 기체 혼합물이 바람직하게 선택될수 있는 조성을 보이는 사변형 ABFG.

이 두번째 다이어그램은, 산소/희석 기체 혼합물이 공기의 함량 (21 % 의 산소) 과 동일한 산소 함량에 해당하거나 또는 이 혼합물이 공기에 대하여 산소가 부족한 경우에 사용된다.

프로판으로부터 시작할 경우, 주로 프로필렌 및 아크릴로니트릴을 함유한 혼합물이 수득된다. 아크릴로니트릴은 산업적 대량 생산시의 중간체이며, 프로필렌은 아크릴로니트릴 및 당업자에게 공지인 다양한 기타 중간 제품의 생산에 종래 사용되는 출발 물질이다.

이소부탄으로부터 시작할 경우, 메타크릴로니트릴 및 이소부텐 또는 n - 부텐을 함유한 혼합물이 수득된다.

본 발명에 따른 방법은 프로판의 암모산화에 특히 더 적합하다.

사용한 알칸이 기술적 특성을 가진다면, 에틸렌성 불포화를 함유한 화합물의 상당량을 함유하지 않는다. 따라서, 관여한 프로판이 일반적으로 단지 미량, 예를 들면 10 % 미만이 프로필렌만을 함유한다.

본 발명에 따른 방법은 증기상 반응의 형태로 수행한다. 결과적으로 증기상에서 암모산화 또는 산화를 수행하기에 적당한 모든 장치가 사용될수 있다. 이 반응은 연속적으로 또는 불연속적으로 수행할수 있으며, 이것은 정지상 또는 유동상의 사용을 포함할수 있다.

반응 온도가 일반적으로 300 550 ℃, 바람직하게는 400 500 ℃ 이다.

반응 혼합물의 총압은 대기압 이상일수 있다. 일반적으로는 1 6 바아이고, 바람직하게는 1 4 바아이다.

기체의 유속은 시간당 부피 속도가 100 36,000 h^{-1} , 바람직하게는 200 20,000 h^{-1} 이 되도록 고정한다.

시간당 부피 속도는 총 기체 부피/촉매 부피/시간의 비율로 정의된다.

물론, 온도, 기체 유속, 사장한 촉매의 정확한 특성 및 생산 목표에 고려되는 기타의 각종 반응 조건 사이의 절충점을 당업자가 알 수 있다.

알칸의 암모산화를 위한 방법에 사용되는 촉매가, 촉매의 활성상을 구성하는, 상기 정의한 하나 또는 많은 수의 혼합 바나듐, 안티몬 및 주석 산화물을 포함할수 있고, 또는 당업자에게 공지인 함침, 슬러리 침전 같은 각종 기술을 사용하여, 상기 활성상이 침전되거나 혼합되는, 무기 산화물 (예 : 알루미나, 실리카, 실리카/알루미나, 지르코니아, 세리트, 마그네시아, 티탄 산화물 또는 니오브 산화물) 을 부가적으로 포함할수 있다.

그러므로, 활성상 단독으로, 또는 무기 산화물 상에 침전되거나 또는 상기 무기 산화물과 혼합되는 활성상으로 구성되는 촉매상이 벌크 형태 또는 입자 상태로 사용될수 있고 ; 따라서, 이것은 분말 형태로 사용되거나 또는 각종 공지 기술에 따라 예를 들어, 볼, 펠렛, 압출물 또는 분쇄 입자로 성형될수 있다.

정지상에서 본 방법을 사용하기 위한 기술로는, 불활성 기질 또는 모노리틱 (monolithic) 형 세라믹 또는 금속 기질 상에, 펠렛화 또는 코팅이 가능하다.

이동상 또는 유동상에서 본 방법을 사용하기 위하여, 일반적으로 촉매상은 미립화, 건조 및 하소에 의해 형성된다.

촉매상은 펠렛을 수득하기 위하여 예를 들면, 압축에 의한 성형이 가능하다. 이어서 이러한 펠렛은 임의적으로 분쇄하여 단편화할수 있다. 압력, 펠렛의 직경 및 두께와 단편의 입자 크기의 정확한 수치는, 반응기내에 허용되는 압력 강하에 따라 당업자가 선택할수 있다.

촉매상 제조의 변형예는 단일 단계로, 활성상의 합성 및 유기 산화물 또는 상기 무기 산화물과 이들의 혼합물 상에 이의 침전을 수행하는 것이다.

촉매상은 또한 불활성 지지체 상에 침전되거나 또는 불활성 지지체를 코팅할수 있다. 이 지지체의 특성은 특정 반응 조건 아래 반응물에 화학적으로 불활성인한 중요하지 않다.

본 발명에 따른 방법의 과정에 사용할수 있는 촉매 제조용으로 적합할수 있는 지지체의 예로는 : 실리카, 알루미나, 실리카/알루미나, 소결 점토, 카보런덤, 마그네시아, 마그네슘 실리케이트 및 규조토를 언급할수 있다. 지지체는 비다공성이 바람직하고 특히 입자 형태인 내화성 산화물에 기초할수 있으며, 가장 보편적으로 사용되는 지지체는 점토를 기초로 할수 있다. 지지체는 예를 들어, 직경 0.5 6 mm 이고 불활성 완전 고체인 거친 점토볼로 구성될수 있다. 볼 직경의 정확한 수치가 반응기 내의 허용 가능한 압력 강하의 함수로서 선택될수 있다. 지지체는 또한 에나멜링에 의하여 비다공성화 될수 있다.

지지체는 또한 세라믹 기체(基體)일수 있으며, 이 기질이 바람직하게는 채널 또는 도관을 함유하는 모노리틱형 불활성의 견고한 구조이다. 이러한 지지체는 공지되어 있으며, 문헌에 방대하게 기재되어 있다. 세라믹 물질로 만들어져 사용되는 기질은, 주요 물질로서 특히 코르디어라이트 (cordierite), 알루미나, 물라이트 (mullite), 자기, 및 붕소나 실리콘의 카바이드를 함유하는 것들이다.

기질은 또한 금속 기질일수 있다. 이러한 기질은 공지되어 있으며, 적당한 금속 기질로는 특히 철, 니켈 및 크롬 합금으로 부터 수득한 것, 또는 상품명 칸탈로 알려진 것과 같은 철, 크롬, 알루미늄 및 코발트 합금으로부터 수득한 것, 또는 상품명 페크락로이로 알려진 철, 크롬, 알루미늄 및 이트륨 합금으로부터 수득한 것이 있다. 금속은 또한 카본 스틸 또는 단순 주조 철일 수 있다.

코팅 촉매를 사용할 경우, 넓은 범위 내에서 변할수 있는 촉매상의 양은, 실제로 지지체 + 촉매상 조합에 대하여 1 50 중량 % 이고, 바람직하게는 5 35 중량 % 이다.

따라서, 정지상에서 본 방법의 실행에 적당한 특정 촉매는, 분쇄된, 중간 또는 완성 촉매상을 그 자체가 알려진 방식에 의하이 코팅함으로써 수득 가능하다. 이러한 공지 방법은 불활성이지만 거친 볼 주위에 단층의 중간 또는 완성 촉매상을 침전시키는 것을 특징으로 한다. 일단 볼이 소정량의 촉매상으로 덮혀지면, 30분 이상 70 150 ℃ 에서 고온의 공기로 건조시키고, 이어서 3 시간 이상 300 600 ℃, 바람직하게는 450 500 ℃ 에서 하소시키기 위하여, 오븐에 도입시킨다.

이동상 또는 유동상에서 본 발명에 따른 방법의 실행에 적당한 특정 촉매를, 바람직하게는 비환원 대기에서 그 자체가 알려진 기술인, 미립화에 의한 건조에 의하여 수득할수 있다. 필요시 400 800 ℃ 정도의 온도에서 하소시키는 것이 후속되는 이러한 방법에 의하여, 직경이 5 700 ㎛ 인 구형의 분말이 수득된다. 입자의 크기가 5 200 ㎛ 이고 80 중량 % 이상으로 구성된 분말이, 유동상에서의 사용시 바람직하다.

단독으로 또는 벌크 형태나 미입자 상태로 사용되는 촉매상이 촉매를 구성한다.

반응 생성물은 임의의 적당한 방법에 비하여 유출 기체로 부터 회수될수 있다. 예를 들면, 미반응 암모니아를 중화시키기 위하여 유출 기체는, 희석 황산을 함유하는 응축기를 통과할수 있다. 이어서 아크릴로니트릴, 아세토니트릴 및 시안화수소산을 응축시키기 위하여, 이 기체는 냉각 흡수 칼럼을 통과할수 있으며, 비응축 증기는 주로 미반응의 프로판, 프로필렌, 경질의 탄화수소 및 필요한 경우 CO_2 를 함유한다. 따라서 아크릴로니트릴 및 시안화수소산을 증류에 의하여 아세토니트릴로 부터 분리할수 있고, 이어서 이번에는 회수한 아크릴로니트릴/시안화수소산 혼합물을 증류하여 시안화수소산으로 부터 아크릴로니트릴을 분리할수 있다.

하기 실시예가 본 발명을 보여준다.

혼합 산화물의 제조예

실시예 1 - 본 발명에 의한 실험식 $VSb_{3.3}Sn_{3.3}O_x$ 의 혼합

산화물 (A) 의 제조

100 ㎖ 의 순수 에탄올중 15 g 의 무수 $SnCl_4$, 4.57 g 의 바나딜 아세틸아세토네이트 및 17.22 g의 $SbCl_5$ 의 용액을 제조한다.

암모늄 아세테이트 (2 몰/ℓ)를 함유하는 500 ㎖ 의 수용액에 에탄올 용액을 적가하여 7.0 의 초기 pH 를 얻는다. 혼합 V, Sb 및 Sn 산화물의 침전중에, 염산의 방출로 감소하는 경향이 있는 pH 를 진한 암모니아 수용액 (30 중량 % 함유) 의 첨가로 일정하게 유지한다.

이렇게 형성된 침전물은 여과에 의해 분리하여 수세하고, 140 ℃ 에서 12 시간 건조후 700 ℃ 에서 3 시간 동안 하소한다.

이렇게 수득한 식 $VSb_{3.3}Sn_{3.3}O_x$ 의 화합물을 이어서 4300 바아의 압력하에 압축하면, 직경이 3 cm 이고 두께가 약 0.5 cm 인 펠렛이 수득된다. 이 펠렛을 입자 크기가 0.3 0.8 cm 인 단편으로 분쇄하면, 본 발명에 따른 촉매 (A) 가 된다.

실시예 2 - 본 발명에 의한 실험식 $VSb_5Sn_5O_x$의 혼합

산화물 (B1) 의 제조

3.05 g 의 바나딜 아세틸아세토네이트 및 17.22 g 의 $SbCl_5$를 사용함을 제외하고는, 실시예 1 에 기재한 방법에 따라 혼합 산화물 (B1) 을 제조한다.

실시예 3 - 본 발명에 의한 실험식 $VSb_5Sn_5O_x$의 혼합

산화물 (B2) 의 제조

700 ℃ 대신 800 ℃ 에서 3시간 동안 하소를 수행함을 제외하고는, 실시예 2 에 기재한 동일한 방법에 따라 혼합 산화물 (B2) 을 제조한다.

실시예 4 ~ 11 - 본 발명에 의한 상이한 혼합 산화물의 제조

상이한 양의 바나딜 아세틸아세토네이트 및 $SbCl_5$의 사용, 상이한 온도에서의 하소, 또는 양자 택일적으로 또다른 포화 알코올의 사용을 제외하고는, 실시예 1 에 기재한 방법에 따라 상이한 혼합 산화물을 제조한다.

바나딜 아세틸아세토네이트 (VaAA) 및 $SbCl_5$의 양, 하소 온도 및 사용한 포화 알코올은, 각각의 실시예를 위하여 하기 표 1 에 나타낸다.

표1

실시예 번호	VaAA	$SbCl_5$	하소 온도	사용한 알코올	혼합 산화물	
					식	참조
4	1.52 g	17.22 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{10}Sn_{10}O_X$	C
5	0.76 g	17.22 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{20}Sn_{20}O_X$	D
6	0.76 g	34.44 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{40}Sn_{20}O_X$	E
7	0.76 g	8.61 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{10}Sn_{20}O_X$	F
8	3.05 g	12.05 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{3.5}Sn_5O_X$	G1
9	3.05 g	12.05 g	800 ℃	에탄올	$VSb_{3.5}Sn_5O_X$	G2
10	3.05 g	17.22 g	700 ℃	2 - 부탄올	$VSb_5Sn_5O_X$	H
11	15.25 g	25.83 g	700 ℃	에탄올	$VSb_{1.5}SnO_X$	I

본 발명에 따라 제조한 혼합 산화물의 특징화

본 발명에 의한 혼합 산화물 A, B1, B2, C, D, E, F, G, H 및 I 는 등록상표 필립스 P1800 의 회절계를 사용하여, 2θ 중 10 70 ° 의 측정 범위에서 X - 선 회절에 의하여 특징화한다. 이어서 상이한 산화물의 특징적인 선을, 국제간 X - 선 결정학 표에 실린 순수한 생성물의 특징적인 선과 비교한다.

회절도는 이 촉매가 루틸상으로 구성되어 있으며, 이의 단위 격자 표본이 루틸형 SnO_2와 유사함을 분명하게 보여준다.

비교 시험 1 - 선행 기술 방법에 의한 실험식 $VSb_{1.5}Sn_{0.18}O_x$

의 혼합 산화물 (J) 의 제조

$VSb_{1.5}Sn_{0.18}O_x$ 조성의 혼합 산화물은, 수용성 매질에서 공침에 의한 제조를 수행함으로써 제조한다.

염산중 2.7 g 의 무수 $SnCl_4$, 15.25 g 의 바나딜 아세틸아세토네이트 및 25.83 g 의 $SbCl_5$ 용액을 각각 제조한다. 2 몰/ℓ 의 암모늄 아세테이트 수용액 (pH = 7.0) 에 이 3 용액을 동시에 적가한다. 산화물의 침전중에, pH 는 진한 암모니아 수용액 (30 중량 % 함유) 의 첨가로 일정하게 유지한다.

이렇게 형성된 침전물은 여과에 의해 분리하여 수세하고, 140 ℃ 에서 12시간 건조후 700 ℃ 에서 3 시간 동안 하소한다.

이렇게 수득한 식 $VSb_{1.5}Sn_{0.18}O_x$ 의 화합물을 이어서 4300 바아의 압력하에 압축하면, 직경이 3 cm 이고 두께가 약 0.5 cm 인 펠렛이 수득된다. 이 펠렛을 입자 크기가 0.3 0.8 cm 인 단편으로 분쇄하면, 본 발명과 일치하지 아니한 촉매 (J)가 된다.

비교 시험 2 - 선행 기술 방법에 의한 실험식 $VSb_5Sn_5O_x$

의 혼합 산화물 (L) 의 제조

$VSb_5Sn_5O_x$ 조성의 혼합 산화물은 수용성 매질에서 공침전에 의한 제조를 수행함으로써 제조한다.

염산중 15 g 의 무수 $SnCl_4$, 3.05 g 의 바나딜 아세틸아세토네이트 및 17.22 g 의 $SbCl_5$ 용액을 제조한다. 2 몰/ℓ 의 암모늄 아세테이트 수용액(pH = 7.0) 에 이 3 용액을 동시에 적가한다. 산화물의 침전중에, pH 는 진한 암모니아 수용액 (30 중량 % 함유) 의 첨가로 일정하게 유지한다.

이렇게 형성된 침전물은 여과에 의해 분리하여 수세하고, 140 ℃ 에서 12 시간 건조후 700 ℃ 에서 3 시간 동안 하소한다.

이렇게 수득한 식 $VSb_5Sn_5O_x$ 의 화합물을 이어서 4300 바아의 압력하에 압축하면, 직경이 3 cm 이고 두께가 약 0.5 cm 인 펠렛이 수득된다. 이 펠렛을 입자 크기가 0.3 0.8 cm 인 단편으로 분쇄하면, 본 발명과 일치하지 아니한 촉매 (L)가 된다.

암모산화 시험을 위한 일반적 방법

촉매 샘플은 헬륨을 10 분간 흘려보내면서 측정 벤치상에 미리 150 ℃ 의 온도까지 올리고, 이어서 각각의 실시예에서 특정되는 조성을 가지며, 프로판, 암모니아, 산소, 헬륨 및 필요한 경우, 스팀을 함유하는 기체 흐름을 주입한다.

1 ~ 6 바아인 반응 혼합물의 총압이 또한 각각의 실시예에서 특정화된다.

총 기체 유속이 100 36,000 h^{-1} 의 시간당 부피 속도 (HVR) 를 가지도록 한정되며, 이의 정확한 값이 각각의 실시예에 나타난다.

활성상의 부피 : 25 ㎤.

프로판에 대한 암모산화 시험 원리가 디음과 같다 :

- 촉매의 온도를 T_1, 예를 들어 310 ℃ 까지 올리고, T_1 의 온도에서 30 분간 안정화 시킨후, 반응기 출구에서의 혼합물 조성을 가스상 크로마토그래피에 의하여 측정한다.

- 입구 온도 T_1 에서 조사하여 얻은 촉매에 대한 선택성 및 전환 백분율은 하기 관계식을 사용하여 계산한다 :

· 프로판의 전환 (mol %) = 전환된 프로판 /주입한 프로판

· 아크릴로니트릴에 대한 선택성(mol %)

= 아크릴로니트릴로 전환된 프로판 / 전환된 프로판

- 이어서 촉매의 온도는 20 ℃ 씩 증가시켜 310 ℃ 로 부터 550 ℃ 까지 올리고, 전환 백분율 및 선택성을 매 40 분마다 측정한다.

하기 암모산화의 실시예에서, 다음의 전환식이 사용된다 :

· DC (C_3H_8) = 프로판의 전환

· S (ACN) = 아크릴로니트릴에 대한 선택성

· S (ACN + C_3H_6) = 아크릴로니트릴 및 프로필렌에 대한 선택성

· S (암모산화) = 아세토니트릴, 시안화 수소산 및 기타 암모산화 부산물에 대한 선택성.

100 % 의 선택성에 대한 잔류물은 식 CO, CO_2 및 임의적으로 메탄, 애탄 및 에틸렌의 형성에 해당한다.

프로판 암모산화의 실시예

실시예 12 ~ 19 및 비교 시험 3 ~ 4

상기 기재와 같이, 본 발명 A, B1, B2, C, D, E, F, G1 및 산화물들, 본 발명과 일치하지 않는 J 및 L 의 혼합 산화물로 구성된 활성상을 촉매로 사용하여, 프로판의 암모산화를 수행한다.

촉매 A, B1, B2, H, G1, J 및 L 과 함께 사용한 특정 조건들이 다음과 같다:

- 시간당 부피 속도 = 1700 h^{-1}

- 총압 = 1.3 바아

- 반응 혼합물의 부피 조성 : C_3H_8 = 25 % NH_3 = 10 %

O_2 = 20 % He = 45 %

촉매 C, D 및 E 와 함께 사용한 특정 조건들이 다음과 같다 :

- 시간당 부피 속도 = 1200 h^{-1}

- 총압 = 1.3 바아

- 반응 혼합물의 부피 조성 . C_3H_8 = 8 % NH_3 = 8 %

O_2 = 20 % He = 64 %

온도 조건 및 수득한 결과를 하기 표 2 에 기재한다.

표2

실시예	사용한 촉매	반응 온도 (℃)	DC (C_3H_8) (%)	S(ACN) (%)	S(ACN+C_3H_6) (%)	S(암모산화) (%)
실시예 12	A	410	15	39	47	20
		430	21	45	49	16
		450	27	43	47	10
		470	27	41	45	9
실시예 13	B1	410	9	58	68	20
		430	12	57	64	21
		450	15	60	65	15
		470	20	54	57	9
실시예 14	B2	410	9	46	55	28
		430	21	45	49	16
		450	25	43	47	11
		470	24	41	45	9
실시예 15	C	410	10	34	34	44
		430	15	48	48	25
		450	19	43	43	10
		470	30	36	36	8
실시예 16	D	410	7	35	35	48
		430	11	47	47	37
		450	19	45	45	35
		470	21	43	43	16
실시예 17	E	410	4	43	43	57
		430	7	58	58	36
		450	9	55	55	35
		470	12	58	58	23
실시예 18	H	410	18	44	45	28
		430	27	51	57	12
		450	23	47	52	9
		470	26	49	54	7
실시예 19	G1	410	22	28	33	9
		430	23	37	41	7
		450	26	44	48	4
		470	24	42	46	4
비교 시험 3	J	410	22	30	35	12
		430	25	37	40	9
		450	23	34	38	7
		470	22	32	40	5
비교 시험 4	L	410	8	41	47	32
		430	16	37	42	14
		450	22	40	43	11
		470	23	45	48	9

실시예 20

상기 기재와 같이, 본 발명 B1 의 혼합 산화물로 구성된 활성상을 촉매로 사용하여 프로판의 암모산화를 수행한다.

사용한 특정 조건들이 다음과 같다 :

- 시간당 부피 속도 = 1800 h^{-1}

- 총압 = 1.3 바아

- 반응 혼합물의 부피 조성 : C_3H_8 = 30 % NH_3 = 10 %

O_2 = 20 % H_2O = 10 %

He = 30 %

온도 조건 및 수득한 결과를 하기 표 3 에 기재한다.

표 3

실시예	사용한 촉매	반응 온도 (℃)	DC (C_3H_8) (%)	S(ACN) (%)	S(ACN+C_3H_6) (%)	S(암모산화) (%)
실시예 20	B1	410	3	62	65	12
		430	4	64	69	8
		450	8	66	72	9
		470	11	67	73	8

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- 각각의 바나듐, 안티몬 및 주석 화합물을 하나 이상의 포화 알코올에 용해시키고,

- 혼합 산화물을 침전시키기 위하여, 이렇게 수득한 알코올 용액과 암모늄염을 함유하는 수용액을 접촉시키며,

- 수득한 혼합 산화물을 분리 및 하소시킴을 특징으로 하는, 바나듐, 안티몬 및 주석을 함유하고, 루틸형 SnO_2 의 결정학적 상의 X - 선 회절선 특징을 나타내며, 하기 일반 실험식 (I) 에 상응하는 혼합 산화물의 제조 방법 :

$$VSb_aSn_bO_x \qquad (I)$$

상기 식에서,

- a 는 0.1 100 의 정수 또는 분수를 나타내고,

- b 는 0.5 100 의 정수 또는 분수를 나타내며,

- x 는 다른 원소의 산화 상태에 의하여 결정되는 정수 또는 분수를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 가용성 바나듐 화합물은 바나딜 아세틸아세토네이트, 바나딜 트리클로라이드, 바나듐 트리플루오라이드, 바나듐 테트라플루오라이드, 바나듐 펜타플루오라이드, 바나듐 트리브로마이드, 바나듐 디클로라이드, 바나듐 트리클로라이드, 바나듐 테트라클로라이드 또는 바나듐 트리요오다이드로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 가용성 안티몬 화합물은 안티몬 펜타클로라이드, 안티몬 트리클로라이드, 안티몬 트리브로마이드, 안티몬 트리플루오라이드, 안티몬 트리요오다이드, 안티몬 트리옥사이드 또는 스티빈으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 가용성 주석 화합물은 염화 제 2 주석, 염화 제 1 주석 또는 브롬화 제 1 주석으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 사용하는 포화 알코올이 알칸올 및 시클로 알칸올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 혼합 산화물을 침전시키기 위하여, 수득된 알코올 용액을 물과 혼합하여, pH 가 5 9가 되도록 함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 혼합 산화물의 침전중에 형성된 산도를 염기성 화합물을 사용하여 점진적으로 중화함으로써 용액의 pH 값을 약 7 로 유지함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 혼합 산화물의 분리 후에, 이것을 400 800 ℃ 의 온도에서 하소시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

하나 이상의 활성상을 함유하는 고체 촉매의 존재하에 증기상에서 알칸을 암모산화하는 방법에 있어서, 상기 활성상이 제 1 항에 따라 제조한 하나 이상의 혼합 산화물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 분자당 탄소 원자수가 3 12 인 알칸을, 증기상에서 암모니아 및 산소와 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 알칸, 암모니아 및 산소로 구성된 반응 기체중에서, 알칸 함량이 5 70 %, 암모니아 함량이 3 50 %, 및 산소 함량이 3 45 % 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 반응 온도가 300 550 ℃ 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 5 항에 있어서, 사용하는 포화 알코올이 탄소 원자수가 1 ~ 6 인 알칸올 및 시클로헥산올임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 6 항에 있어서, 혼합 산화물을 침전시키기 위하여, 수득된 알코올 용액을 암모늄 카복실레이트, 암모늄 옥살레이트, 암모늄 카보네이트 또는 암모늄 히드로겐포스페이트 같은 암모늄염의 수용액과 혼합하여, pH 가 5 9 가 되도록 함을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 6 항 또는 제 14 항에 있어서, pH 가 약 7 이 되도록 함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

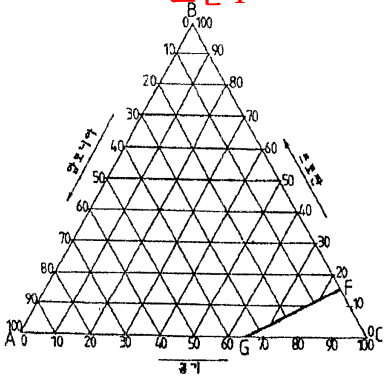
제 7 항에 있어서, 혼합 산화물의 침전 중에 형성된 산도를 제어된 암모니아수의 점진적 첨가에 의해 용액의 pH 값을 약 7 로 유지함을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 10 항에 있어서, 프로판 및 이소부탄으로부터 선택한 알칸을, 증기상에서 암모니아 및 산소와 반응시킴을 특징으로 하는 방법.

도면

도면 1



도면 2

