



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월14일
 (11) 등록번호 10-1716552
 (24) 등록일자 2017년03월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/31 (2006.01) *B01J 23/28* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0172336
 (22) 출원일자 2014년12월03일
 심사청구일자 2015년12월10일
 (65) 공개번호 10-2016-0066922
 (43) 공개일자 2016년06월13일
 (56) 선행기술조사문현
 KR1020050086244 A
 KR1020130003125 A
 KR1020140131872 A

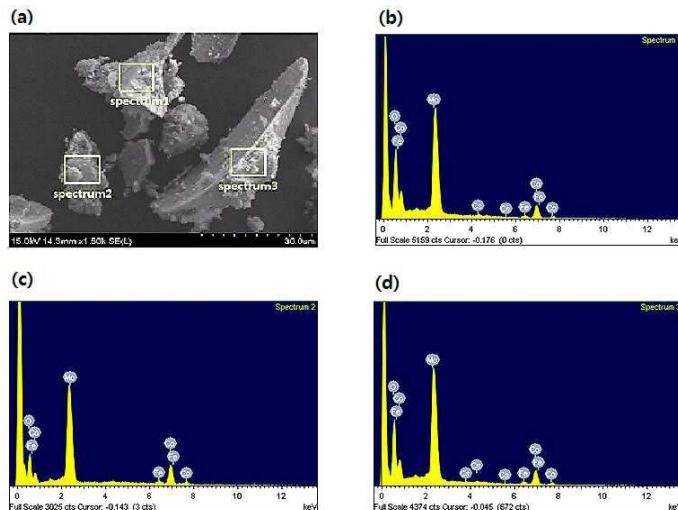
(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 서명지
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내
 고동현
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **다성분계 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성이 높고 우수한 기공 특성 및 표면적 특성을 가짐으로써 결과적으로 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법에 관한 것이다. 이에 따른 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 및 이의 제조방법은 이를 필요로 하는 촉매 공정 산업, 특히 산화적-탈수소화 반응 공정 산업에 용이하게 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도2

(72) 발명자

강전한

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

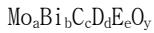
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물을 포함하고,

표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공부피가 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 기공직경이 1.5 nm 내지 4 nm 인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 산화적-탈수소화 반응 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

C는 3가 양이온 금속원소이고,

D는 2가 양이온 금속원소이고,

E는 1가 양이온 금속원소이고,

a는 0.001 내지 13, b는 0.001 내지 10, c는 0.001 내지 10, d는 0.001 내지 10, e는 0.001 내지 10이며,

y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 a가 12일 때, b는 0.01 내지 2, c는 0.001 내지 2, d는 5 내지 10 및 e는 0.001 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 산화적-탈수소화 반응 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

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

청구항 4

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 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 산화적-탈수소화 반응 촉매.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

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

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs인 것을 특징으로 하는 다성분계 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 산화적-탈수소화 반응 촉매.

청구항 7

1) 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체를 혼합하여 제1 용액을 준비하는 단계;

2) 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 준비하는 단계; 및

3) 상기 제2 용액을 건조하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 준비하는 단계;

4) 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 소성하는 단계를 포함하고,

상기 제1 용액은 칼레이트제, 및 중량평균분자량이 200 g/mol 내지 600 g/mol인 기공형성제를 포함하며,

상기 칼레이트제 및 기공형성제는 각각 독립적으로 하기 화학식 1에서 Mo로 표시되는 몰리브덴의 몰비(a)를 기준으로 상기 몰리브덴의 몰비(a)가 12일 때 1 내지 3의 몰비를 갖는 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 청구항 1에 따른 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 칼레이트제는 적어도 2개 이상의 카복실기를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

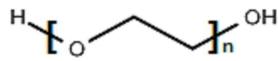
상기 칼레이트제는 구연산, 말론산, 말레산, 옥살산, 주석산 및 아디프산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 기공형성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 4 내지 5의 정수이다.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 단계 4)의 소성은 300°C 내지 500°C의 온도범위에서 5시간 내지 40시간동안 열처리한 것인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 단계 4)의 소성 이전에 비스무스-몰리브덴 복합산화물 분말을 반죽하고 성형하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

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

청구항 14

청구항 7에 있어서,

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

청구항 15

청구항 7에 있어서,

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

청구항 16

청구항 7에 있어서,

상기 C는 Fe이고, D는 Co이고, E는 Cs인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법.

청구항 17

청구항 1에 따른 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 산화적-탈수소화 반응 촉매를 반응기에 고정상으로 충진시키는 단계; 및

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

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 산화적-탈수소화 반응은 250°C 내지 380°C의 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 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성이 높고 우수한 기공 특성 및 표면적 특성을 가짐으로써 결과적으로 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[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 스텁 크래킹 공정에서 크래커로부터 생산되는 기초 유분에서 1,3-부타디엔을 선택적으로 추출하는 형태로 이루어진다. 그러나, 상기 스텁 크래킹 공정에 의한 1,3-부타디엔의 생산은 스텁 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, 스텁 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 직접 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 들어나는 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 공침하여 제조되고 있다. 그러나, 구성성분이 복잡한 다성분계 비스무스-몰리브덴 촉매의 경우에는 촉매 성분이 균일하게 형성되기가 어려워 촉매 제조의 재현성이 떨어질 뿐만 아니라, 결정상을 형성하기 위해서는 높은 소성온도가 요구되고 있어 비표면적이 감소되는 문제가 있다. 이에, 상기 촉매의 활성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 촉매를 구성하는 각 금속 성분들의 균일성을 향상시키고 비표면적을 증가시켜 촉매의 활성을 증가시킬 수 있는 방안이 필요한 실정이다.

[0011] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 촉매를 구성하는 금속성분들의 균일성이 우수하고 비표면적이 높아 결과적으로 우수한 촉매 활성, 특히 산화적-탈수소화 반응에 대한 활성이 우수한 특성을 갖는 촉매를 연구하던 중, 금속 전구체 용액에 키레이트제 및 기공형성제를 혼합하여 촉매를 제조하고 이의 기공 특성, 비표면적 특성 및 촉매 활성을 측정한 결과 기공 특성 및 비표면적 특성이 현저히 증가되고 결과적으로 촉매 활성이 향상되는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제0888133호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성이 높고 우수한 기공 특성 및 표면적 특성을 가짐으로써 결과적으로 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물을 포함하고, 표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공부피가 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 기공직경이 1.5 nm 내지 4 nm 인 것을 특징으로 하는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공한다:

[화학식 1]



[0019] 상기 화학식 1에서, C는 3가 양이온 금속원소이고, D는 2가 양이온 금속원소이고, E는 1가 양이온 금속원소이고, a는 0.001 내지 13, b는 0.001 내지 10, c는 0.001 내지 10, d는 0.001 내지 10, e는 0.001 내지 10이며, y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.

[0020] 또한, 본 발명은 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체를 혼합하여 제1 용액을 준비하는 단계(단계 1); 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 준비하는 단계(단계 2); 상기 제2 용액을 건조하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 준비하는 단계(단계 3); 및 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 소성하는 단계(단계 4)를 포함하고, 상기 제1 용액은 킬레이트제 및 중량평균분자량이 200g/mol 내지 600 g/mol 인 기공형성제를 포함하며, 상기 킬레이트제 및 기공형성제는 각각 독립적으로 하기 화학식 1에서 Mo로 표시되는 몰리브덴의 몰비(a)를 기준으로 상기 몰리브덴의 몰비(a)가 12일 때 1 내지 3의 몰비를 갖는 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0021] 아울러, 본 발명은 상기의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 반응기에 고정상으로 충진시키는 단계(단계 A); 및 노르말-부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충진된 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계(단계 B)를 포함하는 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 킬레이트제 및 기공형성제를 사용하는 제조방법에 의하여 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 상기 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성이 높고 기공 특성 및 표면적 특성이 우수하며, 이에 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0023] 따라서, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 및 이의 제조방법은, 이를 필요로 하는 촉매 공정 산업, 특히 산화적-탈수소화 반응 공정 산업에 용이하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것으로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

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

도 2는, 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 따라 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매에 대한 주사전자 현미경-X선 분광분석(Scanning Electron Microscope/Energy Disperse X-ray Spectrometer; SEM-EDS) 결과를 나타낸 것으로, (a) 상기 촉매의 표면 SEM 이미지, (b) spectrum 1 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과,

(c) spectrum 2 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과 및 (d) spectrum 3 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 비교예의 제조방법에 따라 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 SEM-EDS 측정 결과를 나타낸 것으로, (a)는 상기 촉매의 표면 SEM 이미지이고, (b) point 1 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과 및 (c) point 2 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돋기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다. 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0027] 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.

[0028] 한편, 현재 산화적-탈수소화 반응 공정에 폐라이트 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 공침하여 제조되고 있어 촉매 내에 다수의 금속 성분을 균일하게 형성시키기 어려워 촉매 제조의 재현성이 낮고, 결정상 형성을 위하여 높은 온도에서 소성하여 제조됨으로써 비표면적이 낮아 결과적으로 촉매 활성이 저하되는 문제가 있다.

[0029] 이에, 본 발명은 후술하는 제조방법에 의하여 제조함으로써 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성 비율의 균일성을 높이고 기공 특성 및 비표면적 특성을 향상시켜, 결과적으로 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제공한다.

[0030] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물을 촉매는 하기 화학식 1의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물을 포함하고, 표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공부피가 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 평균 기공직경이 1.5 nm 내지 4 nm 인 것을 특징으로 한다.

[0031] [화학식 1]

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

[0033] 상기 화학식 1에서, C는 3가 양이온 금속원소이고, D는 2가 양이온 금속원소이고, E는 1가 양이온 금속원소이고, a는 0.001 내지 13, b는 0.001 내지 10, c는 0.001 내지 10, d는 0.001 내지 10, e는 0.001 내지 10이며, y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.

[0034] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 전술한 바와 같이, 상기 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율이 a는 0.001 내지 13, b는 0.001 내지 10, c는 0.001 내지 10, d는 0.001 내지 10, e는 0.001 내지 10이며, y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값일 수 있다. 구체적으로는 상기 a가 12일 때, b는 0.01 내지 2, c는 0.001 내지 2, d는 5 내지 10 및 e는 0.001 내지 1.5일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 전술한 조성비율에 나타난 바와 같이 5성분계 이상의 복합금속산화물 촉매일 수 있다.

- [0035] 상기 C는 전술한 바와 같이 3가 양이온 금속원소를 의미하는 것으로, 3가 양이온 금속원소이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 Al, Ga, In, Ti, Fe, La, Cr 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 C는 Fe일 수 있다.
- [0036] 상기 D는 전술한 바와 같이 2가 양이온 금속원소를 의미하는 것으로, 2가 양이온 금속원소이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Zn 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 D는 Co일 수 있다.
- [0037] 상기 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. 보다 구체적으로 상기 E는 Cs일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 산화적-탈수소화 반응 촉매일 수 있으며, 구체적으로는 1,3-부타디엔 제조용 산화적-탈수소화 반응 촉매일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 전술한 바와 같이 표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공부피가 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 평균 기공크기가 1.5 nm 내지 4 nm 인 기공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 여기에서, 상기 표면적은 비표면적을 의미하는 것일 수 있으며, 상기 촉매의 체적당의 표면적을 나타내는 것일 수 있다. 상기 기공부피는 비기공부피를 의미하는 것일 수 있으며, 상기 촉매 체적당의 기공이 차지하는 부피를 나타내는 것일 수 있다. 상기 기공크기는 기공의 직경을 나타내는 것일 수 있다. 상기 표면적, 기공부피 및 기공크기는 질소분압에 따른 흡착/탈착된 질소의 양을 측정하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법을 통해 계산되었다.
- [0041] 본 발명에 따른 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 후술하는 제조방법에 의하여 제조됨으로써 우수한 기공 특성 및 비표면적 특성을 나타낼 수 있으며, 상기 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성이 우수 할 수 있다. 이에 결과적으로 높은 촉매활성을 나타낼 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조방법은, 1가 양이온 금속 전구체, 2가 양이온 금속 전구체, 3가 양이온 금속 전구체 및 비스무스 전구체를 혼합하여 제1 용액을 준비하는 단계(단계 1); 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 준비하는 단계(단계 2); 상기 제2 용액을 건조하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 준비하는 단계(단계 3); 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 소성하는 단계(단계 4)를 포함하고, 상기 제1 용액은 킬레이트제 및 중량평균분자량이 200g/mol 내지 600 g/mol 인 기공형성제를 포함하며, 상기 킬레이트제 및 기공형성제는 각각 독립적으로 하기 화학식 1에서 Mo로 표시되는 몰리브덴의 몰비(a)를 기준으로 상기 몰리브덴의 몰비(a)가 12일 때 1 내지 3의 몰비를 갖는 양으로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 상기 단계 1은, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 구성하는 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소, 3가 양이온 금속원소 및 비스무스 금속원소를 혼합하기 위하여, 각 금속원소의 전구체 물질을 용매에 넣고 혼합하여 제1 용액을 준비하는 단계이다. 이때, 상기 제1 용액은 킬레이트제 및 기공형성제를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 제조방법은 상기 킬레이트제 및 기공형성제를 사용함으로써 우수한 기공 특성 및 표면적 특성을 갖는 상기의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제조할 수 있으며, 상기 촉매를 구성하는 각 금속성분의 조성비율의 균일성을 향상시킬 수 있다.

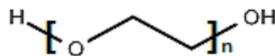
[0045] 구체적으로, 상기 킬레이트제는 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 구성하는 각 금속성분들의 결합을 향상시킴으로써 단일금속산화물의 형성을 억제하고 복합금속산화물형태가 균일하게 형성될 수 있도록 하는 역할을 하는 것으로서, 적어도 2개 이상의 카복실기를 갖는 화합물일 수 있다.

[0046] 구체적으로, 상기 킬레이트제는 구연산, 말론산, 말레산, 옥살산, 주석산 및 아디프산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0047] 상기 킬레이트제의 사용량은 상기 화학식 1에서 Mo로 표시되는 몰리브덴의 몰비(a)를 기준으로 적절히 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 내에 몰리브덴의 몰비(a)가 12일 때 1 내지 3의 몰비를 갖는 양으로 사용될 수 있다.

[0048] 상기 기공형성제는 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 기공 특성을 향상시키고, 그 결과로 비표면적이 증가되어 촉매에 대한 반응물의 접촉면적을 증가시킬 수 있다. 구체적으로 상기 기공형성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다. 즉, 상기 기공형성제는 폴리에틸렌글리콜일 수 있으며, 상기 폴리에틸렌글리콜은 200g/mol 내지 600g/mol의 중량평균분자량을 갖는 것일 수 있다.

[0049] [화학식 2]



[0050]

[0051] 상기 화학식 2에서, n은 4 내지 5의 정수이다.

[0052] 상기 기공형성제는 상기 제1 용액에 포함되어 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 구성하는 각 금속성분 전구체 물질들과 혼합되어 상기 각 금속성분 전구체 물질 사이에 위치하고 있다가, 후술하는 소성 단계에서 가해지는 열에 의하여 자연적으로 제거될 수 있으며, 이에 최종적으로 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 내에 미세기공을 형성시킬 수 있다.

[0053] 상기 기공형성제의 사용량은 상기 킬레이트제와 마찬가지로 상기 화학식 1에서 Mo로 표시되는 몰리브덴의 몰비(a)를 기준으로 적절히 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매 내에 몰리브덴의 몰비(a)가 12일 때 1 내지 3의 몰비를 갖는 양으로 사용될 수 있다.

[0054] 또한, 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.

[0055] 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 제조할 수 있다. 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 중류수일 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.

[0056] 상기 1가 양이온 금속원소, 2가 양이온 금속원소 및 3가 양이온 금속원소는 전술한 바와 같을 수 있다.

[0057] 상기 1가, 2가 및 3가 양이온 금속의 전구체는 각각 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.

- [0058] 상기 비스무스 전구체 용액은 상기 1가, 2가 및 3가 양이온 금속 전구체 용액과 마찬가지로 비스무스 금속의 전구체를 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 용매는 중류수, 질산염 수용액 또는 이를 혼합물일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매가 중류수일 경우에는 비스무스 금속 전구체의 용해도를 높이기 위하여 산성 용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 이때 산성 용액은 앞서 언급한 바와 같다.
- [0059] 상기 비스무스 금속의 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 질산비스무스(bismuth nitrate)일 수 있다.
- [0060] 상기의 방법으로 제조된 1가 양이온 금속 전구체 용액, 2가 양이온 금속 전구체 용액, 3가 양이온 금속 전구체 용액 및 비스무스 전구체 용액과 상기의 퀄레이트제 및 기공형성제를 혼합하여 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.
- [0061] 상기 단계 2는, 상기 제1 용액과 몰리브덴 전구체 용액을 혼합하여 금속 원소를 공침시키기 위하여, 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 준비하는 단계이다.
- [0062] 구체적으로, 상기 몰리브덴 전구체 용액은 몰리브덴 금속의 전구체를 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 용매는 중류수일 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.
- [0063] 상기 몰리브덴 금속의 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용하는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 암모늄 몰리브덴(ammonium molybdate)일 수 있다.
- [0064] 상기의 방법으로 제조된 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 적가하고 공침하여 제2 용액을 제조할 수 있다.
- [0065] 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.
- [0066] 상기 단계 3은, 상기 제2 용액을 건조하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 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°C 내지 80°C의 온도를 유지하면서 30분 내지 40시간 동안 교반함으로써 수행할 수 있다.
- [0067] 상기 건조는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 제2 용액에서 액체성분을 제거한 후 100°C 내지 200°C의 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.
- [0068] 상기 단계 4는 결정화도가 높은 화학식 1로 표시되는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 수득하기 위하여, 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 소성하는 단계이다.
- [0069] 상기 소성 이전에 상기 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 반죽하고 성형하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 이때, 상기 반죽은 액상 바인더를 사용하여 수행할 수 있으며, 상기 액상 바인더를 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 중류수, 글리세린, 프로피온산, 벤질알콜, 프로필알콜, 폴리비닐알콜, 폐놀 등의 유기화합물이나 질산, 실리카졸 등을 사용할 수 있다.

- [0070] 또한, 필요에 따라 상기 반죽 시 성형조제나 보강제 등의 첨가제를 추가로 첨가할 수 있으며, 상기 첨가제로는 스테아린산, 팔레인산, 질산암모늄, 탄산암모늄, 흑연, 전분, 셀룰로오스, 실리카, 알루미나, 유리섬유, 탄화규소, 질화규소 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 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 펠렛 형상으로 성형하는 것일 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 단계 4의 소성은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 300°C 내지 500°C의 온도범위에서 5시간 내지 40시간동안 열처리하여 수행할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 일정비율의 킬레이트제 및 기공형성제를 사용함으로써, 제조되는 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 구성하는 금속성분의 조성비율을 균일성을 향상시키는 동시에 기공 특성 및 표면적 특성을 향상시킬 수 있다. 그 결과 촉매의 활성이 향상될 수 있는 이점이 있다.
- [0074] 아울러, 본 발명은 상기의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1,3-부타디엔의 제조방법은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0076] 상기한 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 반응기에 고정상으로 충진 시키는 단계(단계 A); 및
- [0077] 노르말-부텐을 포함하는 C4 화합물을 함유하는 반응물을 상기 촉매가 충진도니 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계(단계 B).
- [0078] 상기 산화적-탈수소화 반응은 250°C 내지 380°C의 반응온도 및 상기 노르말-부텐을 기준으로 50 h^{-1} 내지 2000 h^{-1} 의 공간속도에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0079] 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.
- [0080] **실시예 1**
- [0081] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 제조과정을 개략적으로 나타낸 순서도이다. 도 1에 나타난 것과 동일한 순서대로 실시하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매를 제조하였다.
- [0082] 상세하게는, 40°C 항온을 유지하면서 이중자켓반응기에 암모늄 몰리브데йт 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 중류수에 교반시켜 용해하여 몰리브덴 전구체 용액을 준비하였다. 이와 분리하여 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) 및 구연산을 중류수에 용해시킨 후 폴리에틸렌글리콜(Mw=200g/mol)을 투입하고 교반하여 제1 용액을 제조하였다. 이때, 구연산과 폴리에틸렌글리콜은 최종 제조되는 촉매 내에 몰리브덴의 몰비(Mo=12)를 기준으로 각각 1의 몰비를 가지는 양으로 사용하였다(즉, Mo:구연산=12:1, Mo:폴리에틸렌글리콜=12:1). 상기 준비된 몰리브덴 전구체 용액에 상기 제1 용액을 투입하여 공침하고 40°C에서 1시간 동안 교반하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액을 120°C의 오븐에서 18시간 동안 건조하고 분쇄하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 분말을 얻었다. 얻어진 분말에 실리카졸, 중류수 및 알코올을 첨가하여 반죽하고 6 mm×6 mm(지름×높이) 크기의 펠렛으로 압출성형한 후, 450°C의 전기로에서 7시간 소성처리하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{12}\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.

[0083] 실시예 2

[0084] 구연산과 폴리에틸렌글리콜을 각각 3배의 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다. 즉, 상기 구연산 및 폴리에틸렌글리콜은 각각 몰리브덴(Mo):구연산=12:3몰비, 몰리브덴(Mo):폴리에틸렌글리콜= 12:3의 몰비가 되는 양으로 사용하였다.

[0085] 실시예 3

[0086] 폴리에틸렌글리콜을 중량평균분자량 600g/mol인 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.

[0087] 실시예 4

[0088] 구연산 대신에 옥살산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.

[0089] 비교예 1

[0090] 구연산 및 폴리에틸렌글리콜을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.

[0091] 비교예 2

[0092] 중량평균분자량 200g/mol의 폴리에틸렌글리콜 대신에 중량평균분자량 100 g/mol의 폴리에틸렌글리콜을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.

[0093] 비교예 3

[0094] 중량평균분자량 200g/mol의 폴리에틸렌글리콜 대신에 중량평균분자량 700g/mol의 폴리에틸렌글리콜을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다.(즉, Mo:구연산=12:0.5, Mo:폴리에틸렌글리콜=12:0.5).

[0095] 비교예 4

[0096] 구연산 및 폴리에틸렌글리콜을 각각 최종 제조되는 촉매 내에 몰리브덴의 몰비(Mo=12)를 기준으로 각각 0.5의 몰비를 가지는 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다(즉, Mo:구연산=12:0.5, Mo:폴리에틸렌글리콜=12:0.5).

[0097] 비교예 5

[0098] 구연산 및 폴리에틸렌글리콜을 각각 최종 제조되는 촉매 내에 몰리브덴의 몰비(Mo=12)를 기준으로 각각 4의 몰비를 가지는 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 비스무스-몰리브덴 복합산화물($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{65}$) 촉매를 수득하였다(즉, Mo:구연산=12:4, Mo:폴리에틸렌글리콜=12:4).

[0099] 실험예 1

[0100] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조한 각 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 표면 상태 및 상기 촉매 내의 금속성분들의 균일성을 비교 분석하기 위하여, SEM-EDS(Scanning Electron Microscope/Energy Disperse X-ray Spectrometer, Hitachi S-4800)를 이용하여 표면 형상 및 각 금속성분 조성을 확인하였다. 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0101] 도 2는 실시예 1에서 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 SEM-EDS 측정 결과를 나타낸 것으로, (a)는 상기 촉매의 표면 SEM 이미지이고 (b), (c) 및 (d)는 각각 상기 SEM 이미지 내에 spectrum 1, spectrum 2 및 spectrum 3 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0102] 도 3은 비교예 1에서 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 SEM-EDS 측정 결과를 나타낸 것으로, (a)는 상기 촉매의 표면 SEM 이미지이고, (b) 및 (c)는 각각 상기 SEM 이미지 내에 point 1 및 point 2 위치에서의 각 금속성분의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0103] 도 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 퀼레이트제(예컨대, 구연산)와 기공형성제(예컨대, 폴리에틸렌글리콜)를 사용하여 제조된 실시예 1의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 각 금속성분이 촉매 전반에 균일한 조성으로 형성된 것을 확인하였다.

[0104] 그러나, 도 3에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 퀼레이트제 및 기공형성제를 사용하지 않고 제조된 비교예 1의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매는 point 1의 위치에서는 몰리브덴(Mo)만 검출되고 다른 금속성분이 검출되지 않았으며 point 2에서는 point 1과 전혀 다른 분석 결과를 나타내었다.

[0105] 실험예 2

[0106] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조한 각 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 표면적 특성 및 기공특성을 비교 분석하기 위하여, 각 촉매의 표면적, 기공크기 및 기공부피를 측정하였다. 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0107] 상기 표면적, 기공부피 및 기공크기는 ASAP2010 volumetric sorption analyzer(Micromeritics., USA)를 이용하여 측정하였다.

표 1

구분	표면적(m^2/g)	평균 기공직경 (nm)	기공부피(cm^3/g)
실시예 1	58	2.0	0.113
실시예 2	32	3.8	0.132
실시예 3	24	3.4	0.131
실시예 4	43	1.8	0.111
비교예 1	3.1	15	0.013
비교예 2	21	7.9	0.088
비교예 3	11	10.7	0.082
비교예 4	8.9	10.2	0.037
비교예 5	25	13.3	0.061

[0109] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매가, 비교예 1 내지 비교예 5의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매와 비교하여 미세기공을 가지면서 표면적 및 기공부피가 현저히 증가하였다.

[0110] 실험예 3

[0111] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조한 각 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매의 활성

을 비교분석 하기 위하여, 1-부텐의 평균전환율, 1,3-부타디엔 평균선택도, 1,3-부타디엔의 평균수율 및 부산물 평균 선택도를 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0112] 반응물로는 1-부텐, 산소를 사용하였으며, 부가적으로 질소와 스텀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속 관형 반응기를 사용하였다.

[0113] 반응물의 비율 및 기체공간속도(GHSV)는 1-부텐을 기준으로 설명하였다. 1-부텐:산소:스템:질소의 비율은 1:1:3:10으로 설정하였으며, 기체공간속도는 250 h^{-1} 로 일정하게 조절하였다. 반응물의 접촉하는 촉매층의 부피는 200 cc로 고정하였으며, 스텀은 기화기(vaporizer)로 물의 형태로 주입되어 320°C에서 스텀으로 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, 스텀의 양은 액체 펌프를 이용해서 주입속도를 조절하였다. 반응은 12 psig 압력에서 320°C를 유지시키면서 진행하였다. 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 1-부텐의 평균전환율, 1,3-부타디엔의 평균선택도, 1,3-부타디엔의 평균수율 및 부산물의 평균 선택도는 각각 하기 수식 1 내지 4에 의하여 각각 계산하였다.

[0114] [수식 1]

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

[0115]

[0116] [수식 2]

$$1,3\text{-부타디엔의 평균선택도}(\%) = \frac{\text{생성된 } 1,3\text{-부타디엔의 몰수}}{\text{반응한 } 1\text{-부텐의 몰수}} \times 100$$

[0117]

[0118] [수식 3]

$$1,3\text{-부타디엔의 평균수율}(\%) = \frac{\text{생성된 } 1,3\text{-부타디엔의 몰수}}{\text{공급한 } 1\text{-부텐의 몰수}} \times 100$$

[0119]

[0120] [수식 4]

$$\text{부산물의 평균선택도}(\%) = \frac{\text{생성된 부산물의 몰수}}{\text{반응한 } 1\text{-부텐의 몰수}} \times 100$$

[0121]

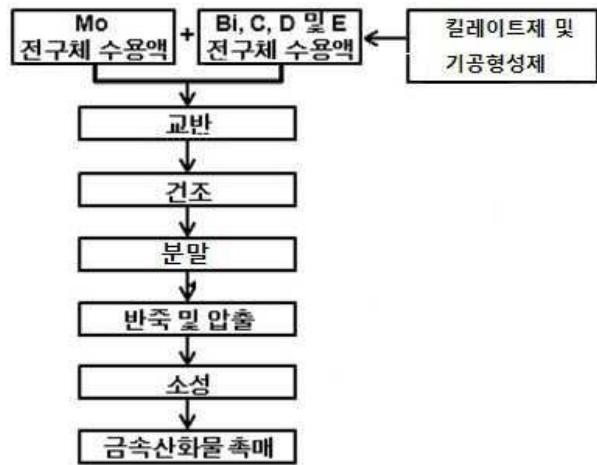
표 2

구분	1-부텐의 평균전환율(%)	1,3-부타디엔의 평균선택도(%)	1,3-부타디엔의 평균수율 (%)	부산물의 평균선택도(%)
실시예 1	72	91	66	2.1
실시예 2	74	87	64	2.2
실시예 3	78	81	63	2.1
실시예 4	71	92	65	2.0
비교예 1	64	81	52	2.4
비교예 2	67	86	58	2.7
비교예 3	73	69	50	2.7
비교예 4	68	80	54	2.5
비교예 5	78	71	55	2.8

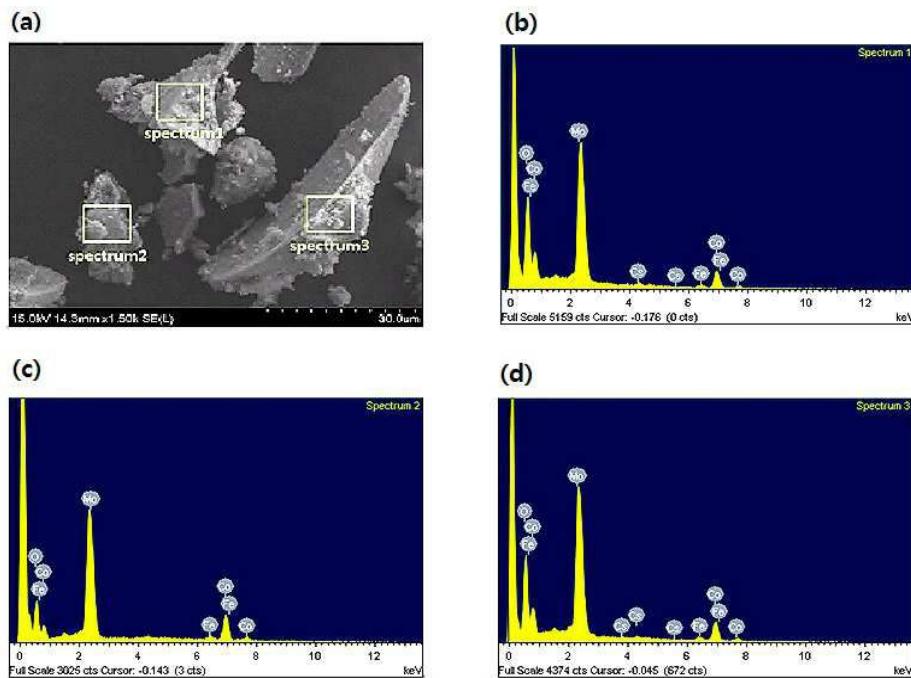
[0123] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매가 비교예 1 내지 비교예 5의 비스무스-몰리브덴 복합금속산화물 촉매와 비교하여 높은 1-부텐의 평균전환율, 1,3-부타디엔의 평균선택도 및 1,3-부타디엔의 평균수율(%)과 함께 낮은 부산물의 평균선택도(%)와 같은 촉매 활성에 있어 전반적으로 우수한 것을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

