(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 38/84

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0193030
(24) 등록일자 1999년02월01일

(21) 출원번호 10-1992-0012481
(22) 출원일자 1992년07월14일
(65) 공개번호 특1993-0001982
(43) 공개일자 1993년02월22일

(30) 우선권주장 91-176997 1991년07월17일 일본(JP)
(73) 특허권자 미쯔비시 레이온 가부시키가이샤 나가이 야타로
일본 도꾜도 쥬오꾸 교바시 2쪼메 3방 19고
(72) 발명자 쿠로다 토루
일본국 히로시마껜 오오다께시 미유끼죠오 20-1 미쓰비시레이온 가부시키가이샤 쥬우오겐꾸쇼 나이
오오기따 모도무
일본국 히로시마껜 오오다께시 미유끼죠오 20-1 미쓰비시레이욘 가부시키가이샤 쥬우오겐꾸쇼 나이
(74) 대리인 박희규

심사관 : 이태영

(54) 메타크롤레인 및 메타크릴산 제조용 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 기상접촉촉매산화에 의하여 메타크롤레인 또는 메타크릴산을 제조할 때 사용되는 촉매의 신규한 제조방법을 제공한다. 상기의 촉매는 MoBiFeCoNi을 주제로 하는 촉매에 평균입자 크기가 0.01㎛-10㎛인 유기 고분자화합물 특히, 폴리메틸메타크릴레이트 및/또는 폴리스티렌을 첨가하여 생성되는 혼합물을 성형하고 성형물을 열처리함으로써 얻어진다.

명세서

[발명의 명칭]

메타크롤레인 및 메타크릴산 제조용 촉매의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 기상접촉촉매산화에 의한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조시 사용되는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

지금까지, 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 기상접촉촉매산화에 의한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조방법 및 사용되는 촉매의 제조 방법에 대해 많은 제안들이 있어왔다. 예를 들어 일본특개소 57-119837호에 나타난 바와 같이 미세공을 조절하기 위한 촉매의 제조시 여러 가지 화합물이 사용되었다. 그러나, 상기 방법들은 반응결과가 불충분하고, 시간에 따른 촉매활성의 저하등과 같은 결점으로 인하여 공업용 촉매로 사용할 수 있는 좀더 개선된 촉매제조방법에 요구되어지고 있다.

본 발명의 목적은 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올로부터 메타크롤레인 또는 메타크릴산을 제조할 때 사용되는 촉매의 신규한 제조방법을 제공함에 있다.

이에, 본 발명자들은 종래의 촉매제조방법을 개선하기 위하여 연구한 결과, 종래의 방법에 의해 제조된 촉매를 사용할 때에 비하여 고수득율의 메타크롤레인 또는 메타크릴산을 얻을수 있는 촉매제조의 신규한 방법을 발견하였다.

본 발명은 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의과 산소분자와의 기상접촉 촉매산화에 의한 메타크롤레인 또는 메타크릴산의 제조에 사용되는 촉매의 제조시 하기 일반식(Ⅰ)로 표현되는 조성을 갖는 촉매성분에 평균 입자크기가 0.01㎛-10㎛인 유기고분자 화합물을 첨가하고, 생성되는 혼합물을 성형하여 성형품을 제조한 후 열처리함을 특징으로 하는 촉매의 제조방법에 의한 것이다.

$Mo_aBi_bF_{ec}A_dX_eY_fZ_gO_h$ ---------- (Ⅰ)

여기에서, Mo는 몰리브덴, Bi는 비스무스, Fe는 철, O는 산소, A는 니켈, 코발트로 구성되는 군으로부터 선택된 1종, X는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 구성된 군으로부터 선택된 1종, Y는 마그네슘, 아연, 망간, 납, 주석, 및 크롬으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종, Z는 인, 붕소, 안티몬, 실리콘, 황, 텔루륨, 텅스텐 및 세륨으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각원소의 원자비율로서 a는 12, b는 0.01-3, c는 0.5-4, d는 1-12, e는 0.01-2, f는 0-5, g는 0-20, h는 혼합물을 얻기 위하여 앞에서 언급한 각성분의 원자가를 만족시키는데 필요한 산소의 원자수이다.

본 발명에서는 촉매를 성형할 때 평균입자크기가 0.01㎛-10㎛인 유기고분자화합물을 촉매성분에 먼저 투

입하는 것이 중요하다. 유기 고분자화합물의 평균 입자크기가 0.01㎛ 미만이면, 처리시 문제점이 발생하는데 예를 들면, 사용된 유기 고분자화합물 입자의 2차응집이 발생하거나 유기 고분자화합물을 처리하는 동안에 더스트(dust)가 증가하는 경향이 있고, 10㎛를 초과하면, 촉매성형후 열처리하여 얻어지는 촉매내에서 반응에 적합한 미세공의 비율이 감소하여 이로인하여 촉매의 성능저하가 초래된다.

촉매의 성능을 향상시키기 위하여 상기의 특정한 평균입자크기의 유기 고분자화합물을 첨가하는 효과가 명백히 밝혀지지는 않았지만, 촉매로 성형한 후 열처리를하여 생성된 촉매내에 직경이 약 100-10,000Å인 미세공이 증가한다는 것 즉, 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올로부터 메타크롤레인 또는 메타크릴산을 제조하는 산화반응에 적합한 미세공 구조가 유기 고분자화합물을 첨가하므로써 촉매내에 형성되기 때문인 것으로 유추된다.

유기 고분자화합물의 입자크기는 주사전자형미경(scanning electron microscope)으로 측정하고, 촉매내에 형성된 미세공의 직경은 수은침투법(mercury penetrating method)로 측정된다.

본 발명에서 촉매에 함침되는 유기 고분자화합물은 상기의 평균입자 크기를 가진 것이라면 문제되지 않으며, (메타)크릴산의 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소부틸에스테르 폴리머류 및 폴리스티렌류와 같은 가열이나 소성에 의해 분해되어 쉽게 제거될수 있는 것이 바람직하다.

상기의 화합물중에서 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리스티렌이 특히 바람직한데 그 이유는 각각 저온에서 분해되어 증발 및 탈수되기 때문이다. 상기의 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물로써 사용될 수 있다.

유기 고분자화합물의 첨가량은 촉매의 중량에 대하여 0.1-30중량%가 적당한데 첨가량이 너무 적으면 첨가의 효과가 미미하며, 첨가량이 너무 많으면 열처리후 촉매의 기계적 강도가 낮아져 적합하지 않다.

본 발명에서 사용되는 조성의 촉매제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 성분들이 극히 불균일하게 분포되지 않는 한, 증발건조법, 침전법 및 산화물혼합법등과 같이 여러 가지 공지의 방법들이 이용될 수 있다.

제조된 분말상 촉매조성에 유기 고분자화합물을 건식 또는 습식으로 첨가한 후, 담체에 혼합물을 지지시키거나 정제화하는 방법(tabletting)으로 생성된 혼합물을 원하는 모양으로 성형한다.

그러나, 촉매성분을 약 300℃에서 하소시켜 질산염(nitrate)과 그외의 다른 화합물로 분해시킨 후 유기 고분자화합물을 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 그 다음 성형된 촉매를 300-650℃, 더욱 바람직하게는 350-600℃에서 열처리하여 첨가된 유기 고분자화합물을 제거한다.

상기 일반식(Ⅰ)로 표현되는 촉매성분용 출발물질로써 각성분의 산화물류(oxides), 질산염류(nitrates), 카보네이트류, 암모늄염류, 할라이드류 등이 사용될 수 있는데 예를 들면, 암모늄파라몰리브데이트, 몰리브데륨트리옥사이드, 몰리브데늄클로라이드 등이 몰리브데늄의 출발물질로 사용될수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매는 담체와 유리될 수도 있지만, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아, 티타니아 및 실리콘카바이드 또는 이들의 희석물등과 같은 불황성 담체상에 지지될수도 있다.

본 발명에서 얻어진 촉매는 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올과 산소와의 몰비는 1 : 0.5-3이다. 반응원료는 불활성기체에 희석시키는 것이 바람직하고, 산소원으로 공기를 사용하는 것이 경제적이며, 필요하다면 산소가 풍부한 공기를 사용할 수도 있다. 반응압력은 상압에서 수기압까지 가능하며, 반응온도는 250-450℃가 바람직하다. 본 반응은 고정상 또는 유동상 모두에서 실행될 수 있다.

이하, 본 발명에 의한 촉매의 제조방법 및 이를 사용한 반응예를 구체적으로 설명한다. 실시예 및 비교예중의 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 전환율, 생성된 메타크롤레인 또는 메타크릴산의 선택율 및 (메타크롤레인 + 메타크릴산)의 수득율(per-pass yield)는 다음과 같이 정의한다.

$$\text{이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 전환율 (\%)} = \frac{\text{반응된 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 몰수}}{\text{공급된 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 몰수}} \times 100$$

$$\text{메타크롤레인의 선택율 (\%)} = \frac{\text{생성된 메타크롤레인의 몰수}}{\text{반응된 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 몰수}} \times 100$$

$$\text{메타크릴산의 전환율 (\%)} = \frac{\text{생성된 메타크릴산의 몰수}}{\text{반응된 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 몰수}} \times 100$$

$$\text{(메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율 (per-pass yield) (\%)} = \frac{\text{생성된 (메타크롤레인+메타크릴산)의 몰수}}{\text{공급된 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의 몰수}} \times 100$$

하기 실시예 및 비교예의 부는 중량부이고, 분석은 가스크로마토그래프로 행한다.

[실시예 1]

물 1000부에 암모늄파라몰리브데이트 50부, 암모늄파라텅스테이트 18.5부, 포타슘나이트레이트 14.3부 및 20% 실리카졸 196.3부를 혼합하여 가열교반한다(용액 A). 60% 질산 250부에 물850부를 혼합하고 균질화시킨 다음 질산비스무스(bismuth nitrate) 75.2부를 용해시킨 후, 질산제이철(ferric nitrate)

228.8부, 질산크롬(chromium nitrate) 4.7부, 질산코발트(coblat nitrate)480.7부 및 질산아연(zinc nitrate)70.2부를 순서대로 연속적으로 투입하여 용해시킨다(용액 B). 용액 B를 용액 A에 투입하여 슬러리(slurry)를 만들고 이 슬러리에 안티몬트리옥사이드(antimony trioxide) 27.5부를 첨가하여 가열교반하므로서 탈수한다. 생성된 고형물을 120℃에서 건조시키고 상압하 300℃에서 1시간 동안 하소시킨후, 생성된 고체를 분말로 갈아서 분말 100부에 대하여 평균입자크기가 0.15㎛인 폴리메틸메타크릴레이트(이하, PMMA라 함)3부를 첨가하여 혼합한다. 이 혼합물을 가압 성형한 후 상압하 500℃에서 5시간 동안 열처리하여 메타크롤레인 또는 메타크릴산 제조용 촉매를 제조한다.

최종촉매의 산소를 제외한 각원소들의 조성은 다음과 같다.

$Mo_{12}Bio_{0.5}Fe_{2.4}Co_7K_{0.6}Zn_1Cr_{0.05}Sb_{0.8}Si_7W_{0.3}$

생성된 촉매를 반응관에 투입하고 이소부틸렌 5용량%, 산소 12용량% 증기 10용량% 및 질소 73용량%로 구성된 혼합기체를 반응온도 360℃, 접촉시간 3.6초로하여 반응관을 통과시킨다. 생성된 기체를 포집하고 가스크로마토그래피로 분석한 결과, 이소부틸렌의 전환율은 96.7%, 메타크롤레인의 선택율은 87.7%, 메타크릴산의 선택율은 4.5%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율(per-pass yield)은 89.2%이었다.

[비교예 1]

가압성형시 PMMA를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 촉매를 제조하여 반응을 행하고 분석한 결과, 이소부틸렌의 전환율은 96.5%, 메타크롤레인의 선택율은 87.3%, 메타크릴산의 선택율은 3.8%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율은 87.9%이다.

[비교예 2]

가압성형시 평균입자 크기가 20㎛인 PMMA를 첨가한 것 이외에는 실시예1과 동일하게 실시하여 분석한 결과, 이소부틸렌의 전환율은 96.3%, 메타크롤레인의 선택율은 87.0%, 메타크릴산의 선택율은 3.5%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율은 87.2%이다.

[실시예 2-9]

실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 표 1에 나타난 촉매들을 사용하고 반응온도를 표 1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는 반응조건을 실시예 1과 동일하게 실시하여 분석결과를 표 1에 나타내었다.

[비교예 3-10]

실시예2-9과 동일한 방법으로 제조된 표 1에 나타난 촉매들을 사용하고 가압성형시 유기 고분자화합물을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 2-9와 동일하게 실시하여 분석결과를 표 1에 나타내었다.

[비교예 11-18]

실시예 2-9와 동일한 방법으로 제조된 표 1에 나타난 촉매들을 사용하고 가압성형시 평균입자크기가 10㎛를 초과하는 유기 고분자화합물을 첨가하는 것 이외에는 실시예 2-9와 동일하게 실시하여 분석결과를 표 1에 나타내었다.

[실시예 10]

출발물질로서 터셜리부탄올을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 분석결과는 터셜리부탄올의 전환율이 100%, 메타크롤레인의 선택율은 86.9%, 메타크릴산의 선택율은 3.7%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율은 90.6%이었다.

[비교예 19]

비교예 1의 촉매를 사용하여 실시예 10과 동일하게 실시하여 분석한 결과, 터셜리부탄올의 전환율이 100%, 메타크롤레인의 선택율은 85.9%, 메타크릴산의 선택율은 3.3%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율은 89.2%이었다.

[비교예 20]

비교예 2의 촉매를 사용하여 실시예 10과 동일하게 실시하여 분석한 결과, 터셜리부탄올의 전환율이 100%, 메타크롤레인의 선택율은 85.7%, 메타크릴산의 선택율은 3.0%, (메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율은 88.7%이었다.

[표 1]

	촉매의 조성	유기고분자화합물 [평균입자크기(㎛)/첨가량(중량%)]	반응온도 (°C)	이소부틸렌의 전환율 (%)	메타크롤레인의 선택율 (%)	메타크릴산의 선택율 (%)	(메타크롤레인+메타크릴산)의 수득율 (per-pass yield) (%)
실시예 2	$Mo_{12}Bi_{0.5}Fe_2Ni_7Co_{7.5}K_{0.1}Sb_1W_{0.5}$	PMMA [0.05/5]	360	95.5	86.7	5.2	87.8
비교예 3	"	—	"	95.0	85.8	5.0	86.3
비교예 11	"	PMMA [50/5]	"	94.8	85.6	4.8	85.7
실시예 3	$Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_4Co_6Rb_{0.5}Mn_{0.2}Cr_{0.1}P_{0.4}Sb_2Si_5W_{0.5}$	PMMA [0.40/2]	360	95.3	88.8	4.9	86.4
비교예 4	"	—	"	94.8	88.0	4.6	87.8
비교예 12	"	PMMA [100/2]	"	94.5	87.7	4.4	87.0
실시예 4	$Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_7Ti_{0.5}Sm_{0.5}Sb_{0.5}Sr_{0.5}$	PMMA [0.80/4]	355	91.3	87.3	4.5	83.8
비교예 5	"	—	"	90.1	87.1	4.2	82.3
비교예 13	"	PMMA [20/4]	"	90.5	85.6	4.0	82.0
실시예 5	$Mo_{12}Bi_{0.5}Fe_2Ni_8Rb_{0.05}Si_1Te_{0.5}$	PMMA [2.0/5]	355	92.1	88.0	5.1	85.7
비교예 6	"	—	"	91.0	85.6	4.9	83.3
비교예 14	"	PMMA [50/5]	"	90.0	88.2	4.7	82.4
실시예 6	$Mo_{12}Bi_{0.5}Fe_2Ni_3Co_4Ba_{0.5}Cu_{0.5}Pb_{0.5}Sm_{0.5}Sb_{0.5}W_{0.5}$	폴리스티렌 [2.0/2]	365	96.0	86.8	5.5	86.6
비교예 7	"	—	"	95.6	85.9	5.1	87.0
비교예 15	"	폴리스티렌 [50/2]	"	95.1	85.8	4.7	86.2
실시예 7	$Mo_{12}Bi_2Fe_2Ni_5Co_5Cs_{0.5}Mg_{0.5}Zn_{0.5}Si_{0.5}Sn_1W_{0.5}$	폴리스티렌 [5.0/3]	365	96.8	88.7	3.8	89.5
비교예 8	"	—	"	96.2	87.5	3.8	87.8
비교예 16	"	폴리스티렌 [100/3]	"	96.1	87.5	3.6	87.5
실시예 8	$Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_7Rb_{0.5}Ag_2$	폴리이소부틸메타크릴레이트 [5.0/4]	380	83.2	73.8	4.6	69.4
비교예 9	"	—	"	81.5	71.1	4.3	66.4
비교예 17	"	폴리이소부틸메타크릴레이트 [100/4]	"	81.0	72.6	4.2	65.6
실시예 9	$Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_7Ti_{0.5}Zn_2Ba_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5}Mo_{0.5}Ce_{0.2}$	PMMA [2.0/2] + 폴리스티렌 [5.0/2]	370	88.0	85.3	4.5	68.8
비교예 10	"	—	"	87.8	84.1	3.9	66.1
비교예 18	"	PMMA [100/2] + 폴리스티렌 [5.0/2]	"	87.5	83.5	4.0	65.3

상기에서 설명한 바와같이, 본 발명 방법에 의해 제조된 촉매는 미세공구조를 가지고 있어서, 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의의 기상 접촉촉매산화에 바람직하고, 메타크롤레인과 메타크릴산의 총선택율을 향상시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(Ⅰ)로 표현되는 조성을 갖는 촉매성분에 평균 입자크기가 0.01㎛-10㎛인 유기고분자 화합물을 첨가하고, 생성되는 혼합물을 성형하여 성형품을 제조한 후 열처리함을 특징으로 하는 이소부틸렌 또는 터셜리부탄올의의 기상접촉촉매산화에 의한 메타크롤레인 또는 메타크릴산의 제조시 사용되는 촉매의 제조방법. $Mo_aBi_bF_{ec}A_dX_eY_fZ_gO_h$ ---------- (Ⅰ) 여기에서, Mo는 몰리브덴, Bi는 미스무스, Fe는 철, O는 산소, A는 니켈, 코발트로 구성되는 군으로부터 선택된 1종, X는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 구성된 군으로부터 선택된 1종, Y는 마그네슘, 아연, 망간, 납, 주석, 및 크롬으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종, Z는 인, 붕소, 안티몬, 실리콘, 황, 텔루륨, 텅스텐 및 세륨으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각원소의 원자비율로서 a는 12, b는 0.01-3, c는 0.5-4, d는 1-12, e는 0.01-2, f는 0-5, g는 0-20, h는 혼합물을 얻기 위하여 앞에서 언급한 각성분의 원자가를 만족시키는데 필요한 산소의 원자수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 고분자화합물은 폴리메틸메타크릴레이트 및/또는 포리스티렌임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.