



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0008669  
(43) 공개일자 2022년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/00 (2006.01) B01J 21/08 (2006.01)  
B01J 23/887 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) C07C 253/26 (2006.01)  
C07C 255/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
B01J 23/002 (2013.01)  
B01J 21/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0087104  
(22) 출원일자 2020년07월14일  
심사청구일자 2021년12월24일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
강경연  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
김지연  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
최준선  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(74) 대리인  
유미특허법인

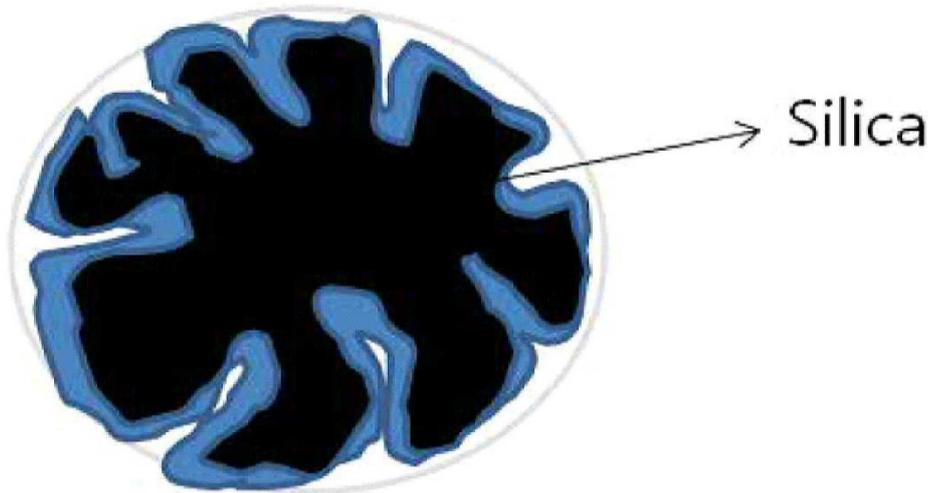
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 프로필렌의 암모산화용 촉매, 이의 제조 방법, 이를 이용한 프로필렌의 암모산화 방법

(57) 요약

본 발명은 프로필렌의 암모산화용 촉매, 이의 제조 방법, 이를 이용한 프로필렌의 암모산화 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 구조이며, 입도 분포가 좁고, 내마모성이 우수한 촉매를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*B01J 23/8876* (2013.01)

*B01J 35/002* (2013.01)

*B01J 35/1061* (2013.01)

*B01J 37/0201* (2013.01)

*B01J 37/08* (2013.01)

*C07C 253/26* (2013.01)

*C07C 255/08* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

직경이 2 내지 15 nm인 기공을 포함하고, 겉보기 밀도가 0.25 내지 1.0 g/cc인, 실리카 담체; 및  
상기 실리카 담체에 담지되고, 몰리브덴(Mo), 비스무스(Bi), 및 이종(異種) 금속을 포함하는 금속 산화물;  
을 포함하는,  
프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 실리카 담체는,  
직경이 2 내지 13 nm인 기공을 포함하는 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 실리카 담체는,  
겉보기 밀도가 0.3 내지 1.0 g/cc인 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 실리카 담체는,  
D50 입경이 50 내지 150  $\mu\text{m}$ 인 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 실리카 담체는,  
암모니아 승은 탈착법( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )으로 측정된 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 탈착량이 1.3 mmol/g 이하(단, 0 초과)인 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
 상기 금속 산화물은,  
 하기 화학식 1로 표시되는 것인,  
 프로필렌의 암모산화용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 는 Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,

B는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,

C는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고,

상기 a 내지 e, 및 x는 각각 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, b는 0.1 내지 5 이고, c는 0.01 내지 10이고, d는 0.01 내지 2이고, e는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.

### 청구항 7

제6항에 있어서,  
 상기 화학식 1은  
 하기 화학식 1-1인 것인,  
 프로필렌의 암모산화용 촉매:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서, a 내지 d, 및 x의 각 정의는 제1항과 같다.

### 청구항 8

제1항에 있어서,  
 상기 금속 산화물 및 상기 실리카 담체의 중량비는 15:85 내지 35:65인 것인,  
 프로필렌의 암모산화용 촉매.

### 청구항 9

제1항에 있어서,  
 상기 촉매는,  
 제2 기공을 포함하는 실리카 담체;  
 상기 제2 기공의 벽면을 연속적으로 코팅하고, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 내부 코팅층;  
 및  
 상기 제2 기공 내부에 위치하고, 상기 내부 코팅층을 제외한 빈 공간을 차지하는 제1 기공;을 포함하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

D10 입경, D50 입경 및 D90 입경이 하기 식 1의 관계를 만족하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매:

[식 1]

$$(D90-D10)/D50 \leq 2.0$$

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

ASTM9797-00 법에 따른 내마모성(마모 손실, Attrition loss)이 10 % 이하인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

#### 청구항 12

Mo 전구체를 포함하는 제1 전구체 수용액을 제조하는 단계,

Bi 전구체 및 이종(異種) 금속 전구체를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계,

직경이 2 내지 15 nm인 기공을 포함하고, 겔보기 밀도가 0.25 내지 1.0 g/cc인, 실리카 담체;에, 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물을 담지시키는 단계,

상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계, 그리고

상기 건조된 물질을 소성하는 단계를 포함하는,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제2 전구체 수용액은,

Bi 전구체, Fe 전구체, A 전구체(A= Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소), 및 B 전구체(B= Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계에서,

Bi 전구체, Fe 전구체, Co 전구체, 및 K 전구체를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

### 청구항 15

제12항에 있어서,  
상기 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계에서,  
C 전구체(Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소)를 더 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

### 청구항 16

제12항에 있어서,  
상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물은,  
금속의 몰비가 하기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하는 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 는 Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,

B는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,

C는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고,

상기 a 내지 e, 및 x는 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, b는 0.1 내지 5 이고, c는 0.01 내지 10이고, d는 0.01 내지 2이며, e는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48이다.

### 청구항 17

제12항에 있어서,  
상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계는,  
상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 120 내지 160 mbar에서 1차 진공 건조하는 단계, 및  
상기 1차 진공 건조된 물질을 30 내지 50 mbar에서 2차 진공 건조하는 단계를 포함하는 것인,  
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

### 청구항 18

제12항에 있어서,  
상기 2차 진공 건조된 물질을 상압에서 3차 건조하는 단계;를 더 포함하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

**청구항 19**

제12항에 있어서,  
 상기 건조된 물질을 소성하는 단계는,  
 500 내지 700 °C에서 수행되는 것인,  
 프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

**청구항 20**

반응기 내에서, 제1항의 촉매 존재 하에 프로필렌 및 암모니아를 반응시키는 단계를 포함하는,  
 프로필렌의 암모산화 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 프로필렌의 암모산화용 촉매, 이의 제조 방법, 이를 이용한 프로필렌의 암모산화 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 아크릴로니트릴은 프로필렌의 암모산화 반응을 통해 제조될 수 있다.
- [0003] 구체적으로, 프로필렌의 암모산화 반응은 암모니아와 프로필렌의 환원 반응 및 산소에 의한 재산화 반응을 포함하는데, 이러한 반응 중 발생하는 열을 제어하기 위해 유동층 반응기가 이용되는 것이 일반적이다.
- [0005] 프로필렌의 암모산화용 촉매로는, Mo(몰리브덴)-Bi(비스무스) 산화물 촉매가 제시된 이래, 다양한 산화 상태를 가지는 금속이 첨가된 촉매들이 제시되고 있다. 다만, 촉매 조성의 다양화에도 불구하고, 그 구조 및 물성에 대한 연구가 부족하여, 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있었다.
- [0006] 구체적으로, 프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법으로 졸겔법이 널리 알려져 있는데, 이는 금속 전구체 용액과 실리카졸을 공침시키고, 그 공침 생성물을 분무 건조한 뒤 소성하는 방법에 해당된다.
- [0007] 이러한 졸겔법에 따르면, 금속 산화물 입자와 실리카 입자가 집합된 2차 입자 구조의 촉매가 제조되는데, 2차 입자를 구성하는 입자들의 결합력이 약하여, 유동성 반응기 내에서 마모되거나 1차 입자로 쪼개져 촉매 활성을 잃기 쉽다. 이에, 졸겔법으로 제조된 촉매를 이용할 경우, 프로필렌의 암모산화 반응 중 지속적으로 촉매를 추가(make-up)해주어야 하고, 추가하더라도 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있다.
- [0008] 더욱이, 졸겔법으로 제조된 촉매는, 유동성 반응기에 투입되기 이전에, 이미 다량의 미분을 포함할 수 있다. 금속 전구체 용액과 실리카졸의 공침 생성물을 분무 건조하는 공정에서, 적절한 크기로 응집되지 못하여 미분이 생성될 수 있는 것이다. 이에, 졸겔법으로 제조된 촉매는, 그 자체의 생산성이 낮고 제조 비용이 높은 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은, 미분 함량이 적고 내구성은 뛰어난 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공하고, 이러한 촉매를 사용하

여 더 높은 수율로 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 기공 직경과 겉보기 밀도가 각각 특정 범위로 제어된 실리카 담체에, 특정 조성의 금속 산화물이 담지된 구조의 촉매를 제공한다.

### 발명의 효과

[0014] 상기 일 구현예의 촉매는 함침법으로 제조될 수 있고, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여 미분 함량이 적고 내구성은 뛰어날 수 있다.

[0015] 또한, 상기 금속 산화물 조성, 상기 실리카 담체의 기공 직경과 겉보기 밀도 등에 따라, 더욱 균일한 입도 분포를 나타내면서도 내구성이 향상될 수 있다.

[0016] 따라서, 상기 일 구현예의 촉매를 이용할 경우, 유동층 반응기 내에서 진행되는 프로필렌의 암모산화 공정 중 촉매의 추가 공급 없이도, 높은 수율로 아크릴로니트릴을 대량 생산할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은, 공침법을 이용하여 제조된 2차 입자 구조의 촉매를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2은, 상기 일 구현예에 따른 촉매를 개략적으로 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0020] 또한, 이하에서 사용될 제 1, 제 2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0021] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 이하에서 “입경 Dv” 은, 입경에 따른 부피 누적 분포의 v% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50은 입경에 따른 부피 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D90은 입경에 따른 부피 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 부피 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다.

[0024] 이하, 도면을 참조하여 상기 일 구현예의 프로필렌의 암모산화용 촉매를 상세히 설명하도록 한다.

### 프로필렌의 암모산화용 촉매

[0028] 본 발명의 일 구현예에서는, 직경이 2 내지 15 nm인 기공을 포함하고, 겉보기 밀도가 0.25 내지 1.0 g/cc인, 실

리카 담체; 및 상기 실리카 담체에 담지되고, 몰리브덴(Mo), 비스무스(Bi), 및 이종(異種) 금속을 포함하는 금속 산화물;을 포함하는, 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공한다.

- [0030] 일반적으로 알려진 프로필렌의 암모산화용 촉매는, 졸겔법으로 제조되어, 금속 산화물 나노입자와 실리카 나노입자가 집합된 2차 입자 구조로 제공된다(도 1).
- [0031] 이는, 내부 및 외부에 금속 산화물 입자가 골고루 분포된 대신, 내부 기공이 거의 포함되지 않는 구조로, 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 부위가 외부 표면부로 제한되는 것이다.
- [0033] 그에 반면, 상기 일 구현예의 촉매는, 함침법으로 제조되어, 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 구조로 제공될 수 있다(도 2).
- [0034] 예를 들어, 목적하는 금속 산화물의 화학양론적 몰비를 만족하도록 제조된 금속 전구체 수용액에 실리카 담체를 담가, 상기 실리카 담체 내에 상기 금속 전구체 수용액을 함침시킬 수 있다.
- [0035] 이후, 건조 공정을 통해 용매(즉, 물)를 제거하면, 실리카 담체의 기공벽에 금속 전구체가 잔존하게 되고, 소성 공정에서 금속 전구체가 산화되면서 실리카 담체 기공벽을 연속적으로 코팅하는 막을 형성할 수 있다.
- [0036] 이처럼 제조된 일 구현예의 촉매는, 제조 후 후처리로써 분급 공정을 진행하지 않더라도, 졸겔법에 의해 동일한 조성으로 제조된 촉매보다도 좁은 입도 분포를 가지며, 미분 함량이 적을 수 있다.
- [0038] 특히, 상기 일 구현예의 촉매는, 기공 직경과 겉보기 밀도가 각각 2 내지 15 nm 및 0.25 내지 1.0 g/cc로 적정 범위 내에 있는 실리카 담체를 포함함에 따라, 미분 함량을 더욱 줄이면서도 내구성을 개선할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 일 구현예의 촉매는, 암모산화 반응의 활성을 높이는 것으로 알려진 Mo 및 Bi뿐만 아니라, 프로필렌의 암모산화 반응에 대한 적합한 수준의 활성점을 형성하는 금속을 더 포함하는 금속 산화물을 통해, 촉매 활성을 더욱 높일 수 있다.
- [0040] 따라서, 상기 일 구현예의 촉매를 이용할 경우, 유동층 반응기 내에서 진행되는 프로필렌의 암모산화 공정 중 촉매의 추가 공급 없이도, 높은 수율로 아크릴로니트릴을 수득할 수 있다.
- [0042] 이하, 상기 일 구현예의 촉매를 보다 상세히 설명한다,
- [0044] 실리카 담체의 기공 직경
- [0046] 상기 실리카 담체의 기공 직경은, 입자 내 기공의 평균 크기를 의미하며, 액체질소 온도 하에서 질소 가스의 탈착 곡선에서 BJH 계산식에 의해서, 얻어지는  $D_p$ 에 따른  $dV_p/dD_p$ 의 곡선에서  $DV_p/dD_p$  최대점에서의  $D_p$ 값을 의미한다.
- [0048] 상기 실리카 담체의 기공 직경이 2 nm 미만으로 지나치게 작아지면, 상기 실리카 담체의 기공으로의 상기 금속 산화물의 함침이 균일하게 이루어지지 않아 최종 촉매의 활성이 낮아지면서, 이처럼 함침되지 못한 금속 산화물이 해리되어 미분을 형성할 수 있다.
- [0049] 이와 달리, 상기 실리카 담체의 기공 직경이 15 nm 초과로 지나치게 커지면, 최종 촉매 활성은 높지만, 기공 직경이 큰 만큼 겉보기 밀도와 내구성이 낮아져, 유동층 반응기 내에서 마모되어 미분화되기 쉽다.
- [0050] 이에, 기공 직경이 2 nm 미만으로 지나치게 작은 실리카 담체뿐만 아니라 15 nm 초과로 지나치게 큰 실리카 담체를 사용한 경우에도, 아크릴로니트릴의 대량 생산 공정에서는 지속적으로 촉매를 추가(make-up)해주어야 하고, 추가하더라도 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있다.

- [0051] 따라서, 본 발명의 일 구현예에서는, 상기 실리카 담체의 기공 직경을 2 내지 15 nm의 범위 내로 제한한다.
- [0053] 상기 실리카 담체의 기공 직경은, 최종 촉매에 대해 목적하는 물성에 따라, 2 내지 30 nm의 범위 내에서 제어될 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 상기 금속 산화물의 조성 및 담지량이 동일할 때, 이를 담지하는 실리카 담체의 기공 직경이 2 내지 15 nm의 범위 내에서 작아질수록, 최종 촉매의 미분량이 감소하며 입도 분포가 균일해질 수 있다.
- [0055] 예컨대, 상기 실리카 담체의 기공 직경은, 2 nm 이상으로 하면서, 15 nm 이하, 14 nm 이하, 13 nm 이하, 또는 12 nm 이하인 범위 내로 제어될 수 있다.
- [0056]
- [0057] 실리카 담체의 겔보기 밀도
- [0059] 일반적으로, 겔보기 밀도는 3 cc의 정부피의 용기에 담긴 다공체의 중량(W1)을 측정하여, 용기의 정부피 3 cc로 나눈 값을 말한다.
- [0061] 상기 실리카 담체의 D50 입경이 동일할 때, 기공 직경이 커질수록, 겔보기 밀도가 감소하는 경향이 있다.
- [0062] 상기 실리카 담체의 기공 직경이 커져 겔보기 밀도가 0.25 g/cc 미만으로 지나치게 작아질 때, 최종 촉매 활성은 높지만, 겔보기 밀도와 내구성이 낮아져, 유동층 반응기 내에서 마모되어 미분화되기 쉽다.
- [0063] 이와 달리, 상기 실리카 담체의 기공 직경이 작아져 겔보기 밀도가 1.0 g/cc 초과로 지나치게 커지면, 상기 실리카 담체의 기공으로의 상기 금속 산화물의 함침이 균일하게 이루어지지 않아 최종 촉매의 활성이 낮고, 이처럼 함침되지 못한 금속 산화물이 해리되어 미분을 형성할 수 있다.
- [0064] 이에, 겔보기 밀도가 0.25 g/cc 미만으로 지나치게 작은 실리카 담체뿐만 아니라 1.0 g/cc 초과로 지나치게 큰 실리카 담체를 사용한 경우에도, 아크릴로니트릴의 대량 생산 공정에서는 지속적으로 촉매를 추가(make-up)해주어야 하고, 추가하더라도 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있다.
- [0066] 상기 실리카 담체의 겔보기 밀도는, 최종 촉매에 대해 목적하는 물성에 따라, 0.25 내지 1.0 g/cc의 범위 내에서 제어될 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 상기 금속 산화물의 조성 및 담지량이 동일할 때, 이를 담지하는 실리카 담체의 겔보기 밀도가 0.25 내지 1.0 g/cc의 범위 내에서 커질수록, 최종 촉매의 미분량을 줄일 수 있다.
- [0068] 예컨대, 상기 실리카 담체의 겔보기 밀도는, 0.25 g/cc 이상, 0.27 g/cc 이상, 0.29 g/cc 이상, 또는 0.3 g/cc 이상인면서, 1.0 g/cc 이하일 수 있다.
- [0070] 실리카 담체의 D50 입경
- [0072] 상기 실리카 담체의 D50 입경은 50 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 범위 내일 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 상기 실리카 담체는 D50 입경의 하한을 50  $\mu\text{m}$  이상, 51  $\mu\text{m}$  이상, 53  $\mu\text{m}$  이상, 또는 55  $\mu\text{m}$  이상으로 하면서, 상한을 150  $\mu\text{m}$  이하, 110  $\mu\text{m}$  이하, 90  $\mu\text{m}$  이하, 또는 75  $\mu\text{m}$  이하로 할 수 있다.
- [0075] 실리카 담체의 암모니아 탈착량
- [0077] 촉매 반응의 초기에는 촉매 표면에 반응물들이 화학적으로 흡착되는 과정이 필요하며, 촉매의 활성점과 표면적

은 흡착 능력 및 이에 따른 화학 반응과 직접적인 연관성이 있다.

[0078] 또한, 촉매 표면에서의 화학적 흡착은, 흡착 속도는 물리적 흡착 (Physisorption) 보다 느리지만, 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다.

[0080] 이와 관련하여, 촉매의 산점 세기에 대한 정도를 암모니아(NH<sub>3</sub>)의 탈착 정도(TPD: Temperature Programmed Desorption)에 의해 측정하는, 암모니아 승온 탈착법(NH<sub>3</sub>-TPD)이 널리 알려져 있다.

[0081] 예컨대, 400 °C에서 약 1시간 동안 전처리한 뒤, 약 100 °C에서 5 % NH<sub>3</sub>/He (50 cc/min)으로 1시간 동안 NH<sub>3</sub>를 흡착시키고, 그와 동일한 온도에서 He를 흘려주면서 물리 흡착된 NH<sub>3</sub>를 제거한 다음, 온도를 800 °C까지 승온시키며 탈착되는 NH<sub>3</sub>를 측정할 수 있다.

[0083] 상기 실리카 담체는, 상기 암모니아 승온 탈착법(NH<sub>3</sub>-TPD)으로 측정된 암모니아(NH<sub>3</sub>) 탈착량이 1.3 mmol/g 이하, 1.2 mmol/g 이하, 1.1 mmol/g 이하, 또는 1.00 mmol/g 이하(단, 0 mmol/g 초과)로, 흡착 능력이 우수할 수 있다.

[0084] 이는 곧, 프로필렌의 암모산화 반응 시 상기 실리카 담체 및 이를 포함하는 촉매로부터 탈착되는 암모니아의 양이 줄이고, 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 개선하는 요인이 될 수 있다.

[0086] 금속 산화물의 조성

[0088] 한편, 상기 일 구현예의 촉매와 동일한 구조를 가지더라도, 상기 금속 산화물을 구성하는 성분들의 종류와 함량에 따라, 활성점이 적게 형성되거나, 오히려 지나치게 밀도가 높은 활성점이 형성될 수 있다.

[0089] 이와 관련하여, 활성 금속으로 Mo 및 Bi만 포함하는 금속 산화물보다는, 이종(異種) 금속을 첨가하여 적절한 활성점을 형성할 필요가 있다.

[0091] 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매에서, 상기 금속 산화물을 구성하는 금속의 종류와 함량은 상기 화학식 1을 만족하도록 할 수 있다.

[0092] [화학식 1]

[0093]  $Mo_{12}Bi_aFe_bAcBdCeO_x$

[0094] 상기 화학식 1에서,

[0095] A 는 Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,

[0096] B는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,

[0097] C는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고,

[0098] 상기 a 내지 e, 및 x는 각각 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, b는 0.1 내지 5 이고, c는 0.01 내지 10이고, d는 0.01 내지 2이고, e는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.

[0100] 특히, 상기 금속 산화물이 하기 화학식 1-1로 표시되는 것일 때, Fe의 몰리브덴의 격자 산소의 이동 속도를 높여 전환율을 높이는 효과, Co의 몰리브덴과의 복합 산화물 형성으로 프로필렌의 부분 산화 반응 특성을 높이는 효과, 및 K의 몰리브덴을 포함한 복합 산화물의 활성점을 분산시켜 AN 선택도를 높이는 효과의 시너지 효과로, 프로필렌의 암모산화 반응에서의 활성도가 더 높아질 수 있다:

- [0101] [화학식 1-1]
- [0102]  $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cK_dO_x$
- [0103] 상기 화학식 1-1에서, 상기 a 내지 d, 및 x는 각각 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, 구체적으로 0.1 내지 2.0 이고, b는 0.1 내지 5 이고, 구체적으로 0.5 내지 3.0이고, c는 0.01 내지 10이고, 구체적으로 1 내지 10이고, d는 0.01 내지 2이며, 구체적으로 0.01 내지 1.0 이며, x는 24 내지 48, 구체적으로 28 내지 45일수 있다.
- [0105] 금속 산화물: 담체의 중량비
- [0107] 상기 일 구현예의 촉매는, 상기 금속 산화물 및 상기 실리카 담체를 15:85 내지 35:65, 구체적으로 20:80 내지 35:65의 중량비(금속 산화물:실리카 담체)로 포함할 수 있다.
- [0108] 이 범위 내에서, 상기 일 구현예의 촉매는 높은 활성도와 함께 높은 아크릴로 니트릴의 선택도를 가질 수 있다.
- [0110] 촉매의 구조
- [0112] 상기 일 구현예의 촉매는, 제2 기공을 포함하는 실리카 담체; 상기 제2 기공의 벽면을 연속적으로 코팅하고, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 내부 코팅층; 및 상기 제2 기공 내부에 위치하고, 상기 내부 코팅층을 제외한 빈 공간을 차지하는 제1 기공;을 포함하는 구조일 수 있다.
- [0113] 여기서 제2 기공의 직경은 2 내지 15 nm이고, 제1 기공은 상기 제2 기공에 담지된 금속 산화물의 양에 따라 결정될 수 있다.
- [0115] 이와 같은 담지 구조 상, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여, 미분 함량이 적고, 내구성은 뛰어나며, 활성이 높은 촉매가 될 수 있다.
- [0116] 이에, 상기 일 구현예의 촉매를 이용할 경우, 유동층 반응기 내에서 진행되는 프로필렌의 암모산화 공정 중 촉매의 추가 공급 없이도, 높은 수율로 아크릴로니트릴을 수득할 수 있다.
- [0118] 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매는, 에그-셸(egg-shell) 구조를 가질 수 있다.
- [0119] 이를 위해, 상기 실리카 담체로는, 비다공성(非多孔性) 코어부; 및 상기 비다공성(非多孔性) 코어의 표면에 위치하고, 직경이 2 내지 30 nm인 제2 기공을 포함하는, 다공성(多孔性) 셸부;을 포함하는 것을 사용할 수 있다.
- [0120] 구체적으로, 상기 다공성(多孔性) 셸은 표면의 요부(凹部) 및 철부(凸部)를 포함하고, 상기 요부(凹部)는 상기 제2 기공이 상기 다공성(多孔性) 셸의 표면으로 열려서 형성된 것일 수 있다.
- [0121] 이에 따라, 상기 일 구현예의 촉매는, 상기 다공성(多孔性) 셸의 요부 및 철부를 연속적으로 코팅하고, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 코팅층; 및 상기 실리카 담체의 요부에, 상기 코팅층을 제외한 빈 공간을 차지하는 제1 기공;을 포함하는 구조를 가질 수 있다.
- [0123] 최종 촉매의 D50 입경 및 입도 분포의 균일성
- [0125] 상기 일 구현예의 촉매는, 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 상태에서, D50 대비 입도 분포가 균일하고, 미분 함량이 적을 수 있다.
- [0126] 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매는, D50 입경이 30 내지 200  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 이러한 D50 입경에 대한 [D90 입

경과 D10 입경의 차이]의 비가 2.0 이하으로, 좁은 입도 분포를 나타낼 수 있다.

[0127] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매는, D50 입경의 하한을 30  $\mu\text{m}$  이상, 35  $\mu\text{m}$  이상, 40  $\mu\text{m}$  이상, 또는 45  $\mu\text{m}$  이상으로 하면서, 상한을 200  $\mu\text{m}$  이하, 190  $\mu\text{m}$  이하, 180  $\mu\text{m}$  이하, 170  $\mu\text{m}$  이하, 160  $\mu\text{m}$  이하, 또는 150  $\mu\text{m}$  이하로 할 수 있다.

[0128] 또한, 상기 일 구현예의 촉매는, D50 입경에 대한 [D90 입경과 D10 입경의 차이]의 비를 2.0 미만, 1.7 이하, 1.5 이하, 1.3 이하, 또는 1.0 이하로 하여, 좁은 입도 분포를 나타낼 수 있다.

[0129] 다시 말해, 상기 일 구현예의 촉매가 나타내는 입도 분포의 균일성은, 그 D50 입경 대비 D10 입경 및 D90 입경 이 하기 식 1, 구체적으로 하기 식 1-1의 관계를 만족하는 점으로부터 뒷받침될 수 있다:

[0130] [식 1]

[0131]  $(D90-D10)/D50 \leq 2.0$

[0132] [식 1-1]

[0133]  $(D90-D10)/D50 \leq 1.0$

[0135] 촉매의 마모 손실량

[0137] 입자의 마모란 고체인 입자가 기계적, 화학적 과정을 통하여 분해되는 현상을 말한다. 입자 마모는 마멸 (abrasion) 와 파쇄(fragmentation)의 두 가지 형태로 분류되며, 두 가지 형태가 함께 일어날 수도 있다

[0138] 특히, 유동층 공정에서 촉매 입자가 마모되어 미분화될 수 있고, 지속적으로 마모된 양만큼 촉매를 보충(make-up)할 필요가 있고, 이는 전체 공정의 경제성에 영향을 줄 수 있다.

[0140] 입자의 마모를 측정하는 기준으로는 ASTM9797-00 법이 알려져 있다. 이는, 내경 35mm이고 높이 710mm인 수직형 내관에 50g의 촉매(W0)를 충전한 후, 10L/min으로 N<sub>2</sub> 가스를 흘린 다음, 5시간 후 미분 필터에 포집된 촉매의 양(W)을 측정하여, 아래의 식을 이용하여 내마모성(마모 손실, Attrition loss)을 측정하는 방법에 해당된다.

[0141] 내마모성(마모 손실, attrition loss) (%) =  $(W0)/W \times 100$

[0143] 상기 일 구현예의 촉매는, 상기 ASTM9797-00 법에 따라 측정된 내마모성(마모 손실, Attrition loss)이 10 % 이하, 9 % 이하, 8 % 이하, 7 % 이하, 6 % 이하, 또는 5 % 이하로, 그 손실량이 매우 적고, 내마모성이 우수할 수 있다.

[0144] 따라서, 상기 일 구현예의 촉매는 졸겔법으로 제조된 촉매 대비 우수한 내마모성을 나타내며, 유동층 반응기 내에서 진행되는 프로필렌의 암모산화 반응 중 촉매의 추가 공급 없이도, 더 높은 수율로 아크릴로니트릴을 제조할 수 있다.

[0146] 프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법

[0148] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 함침법을 이용하여 전술한 일 구현예의 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

[0149] 앞서 간단히 설명한 바와 같이, 상기 일 구현예의 촉매는, 함침법을 이용하여 상기 실리카 담체에 금속 전구체 수용액을 담지시키고, 건조 후 소성시키는 일련의 공정을 통해 제조될 수 있다.

[0151] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매를 제조하는 방법으로,

- [0152] Mo 전구체를 포함하는 제1 전구체 수용액을 제조하는 단계,
- [0153] Bi 전구체 및 이종(異種) 금속 전구체를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계,
- [0154] 직경이 2 내지 15 nm인 기공을 포함하고, 겔보기 밀도가 0.25 내지 1.0 g/cc인, 실리카 담체;에, 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물을 담지시키는 단계,
- [0155] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계, 그리고
- [0156] 상기 건조된 물질을 소성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0158] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 일 구현예의 촉매 제조 공정을 상세히 설명한다.
- [0160] 제1 전구체 수용액의 제조 공정
- [0162] 상기 제1 전구체 수용액을 제조하는 단계에서는, 구연산, 옥살산, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 첨가될 수 있다.
- [0163] 상기 첨가제는 공침과 분무건조를 이용하는 촉매 제조 공정에서는 강도 조절제로 기능하지만, 이는 일 구현예에서 상기 제1 전구체 수용액을 투명하게 하는 기능을 한다.
- [0164] 상기 첨가제의 첨가 시, 상기 폴리브덴 전구체 및 상기 첨가제의 중량비는, 1 :0.1 내지 1:1, 구체적으로 1:0.2 내지 1:0.7를 만족하도록 할 수 있고, 이 범위 내에서 폴리브덴 전구체의 용해도가 증가할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0166] 제2 전구체 수용액의 제조 공정
- [0168] 상기 제1 전구체 수용액에 포함된 Mo 전구체를 제외하고, 나머지 금속 전구체를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조할 수 있다.
- [0169] 구체적으로, 상기 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계는, Bi 전구체, Fe 전구체, A 전구체(A= Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소), 및 B 전구체(B= Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0170] 보다 구체적으로, 상기 제2 전구체 수용액을 제조하는 단계에서, 최종적으로 목적하는 촉매 내 금속 산화물 조성을 고려하여, Mo 전구체를 제외한 금속 전구체의 종류를 선택할 수 있다.
- [0171] 예컨대, 전술한 화학식 1-1을 만족하는 금속 산화물 조성을 고려하여, Bi 전구체, Fe 전구체, Co 전구체, 및 K 전구체를 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조할 수 있다.
- [0172] 여기에, C 전구체(Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소)를 더 포함하는 제2 전구체 수용액을 제조할 수도 있다.
- [0174] 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물
- [0176] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액을 제조하는 공정은 각각 독립적이고, 제조 순서가 제한되는 것은 아니다.
- [0177] 다만, 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물은, 금속의 몰비가 하기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하도록 제조할 수 있다:
- [0178] [화학식 1]

- [0179]  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_3\text{Fe}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{C}_e\text{O}_x$
- [0180] 상기 화학식 1에서,
- [0181] A 는 Ni, Mn, Co, Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,
- [0182] B는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,
- [0183] C는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고,
- [0184] 상기 a 내지 e, 및 x는 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, b는 0.1 내지 5 이고, c는 0.01 내지 10이고, d는 0.01 내지 2이며, e는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48이다.
- [0186] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액 혼합물의 담체 내 담지 공정
- [0188] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액을 혼합한 후, 이를 실리카 담체에 담지시킬 수 있다.
- [0189] 여기서, 앞서 언급한 제2 기공을 포함하는 실리카 담체를 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물에 투입하여, 상기 실리카 담체의 기공에 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지되도록 할 수 있다.
- [0190] 구체적으로, 상기 금속 산화물이 담지되지 않은 실리카 담체 그 자체의 D50 크기가 20 내지 400  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0192] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액 혼합물이 담체된 담체의 건조 공정
- [0194] 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계는, 상기 제1 및 제2 전구체 수용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 120 내지 160 mbar에서 1차 진공 건조하는 단계, 및 상기 1차 진공 건조된 물질을 30 내지 50 mbar에서 2차 진공 건조하여, 상기 제1 및 제2 전구체의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 획득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0195] 구체적으로, 상기 1차 진공 건조는 60 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 2 시간 동안 수행하고, 상기 2차 진공 건조는 80 내지 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 내지 45 분 동안 수행함으로써, 용매(즉, 물)이 제거되고, 상기 제1 및 제2 전구체만 실리카 담체의 기공 벽면에 잔존할 수 있다.
- [0196] 상기 2차 진공 건조가 완료된 물질을 바로 소성할 수 있지만, 상압에서 3차 건조함으로써, 상기 2차 진공 건조 후 남아있는 용매(즉, 물)까지도 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0197] 구체적으로, 상기 3차 건조는 100 내지 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0198] 다만, 이는 예시일 뿐이며, 용매(즉, 물)는 제거되고, 상기 제1 및 제2 전구체가 담지된 담체를 획득할 수 있는 건조 조건이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0200] 최종 소성 공정
- [0202] 최종적으로, 상기 건조된 물질, 즉, 상기 제1 및 제2 전구체가 담지된 담체를 500 내지 700  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 2 내지 5 시간 동안 소성시켜, 최종적으로 촉매를 획득할 수 있다.
- [0203] 다만, 상기 건조 및 소성의 각 조건은 예시일 뿐이며, 상기 담체의 내부 기공으로부터 용매를 충분히 제거하고, 금속 전구체를 산화시킬 수 있는 조건이라면 충분하다.
- [0205] 프로필렌의 암모산화 방법

[0207] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 반응기 내에서, 전술한 일 구현예의 촉매 존재 하에 프로필렌 및 암모니아를 반응시키는 단계를 포함하는, 프로필렌의 암모산화 방법을 제공한다.

[0208] 상기 일 구현예의 촉매는, 높은 활성도와 함께 고온 안정성을 가지며, 프로필렌의 암모산화 반응에 이용되어 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 높일 수 있다.

[0210] 상기 일 구현예의 촉매 이외의 사항들에 대해서는, 당업계에 일반적으로 알려진 사항을 참고할 수 있어, 더 이상의 상세한 설명을 생략한다.

[0212] 이하, 본 발명의 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명의 구현예를 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0214] **실시예 1**

[0216] **(1) 전구체 용액의 제조 공정**

[0217] 증류수에, 10.59 g의 Mo 전구체( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) 및 5.3 g의 구연산(Citric acid)을 투입하고 혼합하여, Mo 전구체 용액을 제조하였다.

[0218] 이와 독립적으로, 증류수에, 1.82g의 Bi 전구체( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 9.49 g의 Co 전구체( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 2.99 g의 Fe 전구체( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 및 0.35 g의 K 전구체( $\text{KNO}_3$ )를 투입하고, 2.29 g의 질산( $\text{HNO}_3$ )을 첨가한 뒤 혼합하여, Bi, Fe, Co, 및 K 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0219] 상기 Mo 전구체 용액; 및 상기 Bi, Fe, Co, 및 K 전구체 혼합 용액을 혼합하여, Mo, Bi, Fe, Co, 및 K의 전구체 혼합 용액을 완성하였다.

[0220] 상기 전구체 혼합 용액에서, 증류수의 총량은 45.74 g이다.

[0221] **(2) 실리카 담체 내 전구체 용액의 담지 공정 (함침법 이용)**

[0222] 평균 직경 12 nm의 기공을 포함하고, 겔보기 밀도가 0.32 g/cc이고, D50 입경이 70  $\mu\text{m}$ 인 실리카( $\text{SiO}_2$ , D60-120A(N), AGC Si-Tech Co., Ltd.) 입자를 담체로 사용하였다.

[0223] 상기 Mo, Bi, Fe, Co, 및 K의 전구체 혼합 용액에 상기 실리카 담체 18.30 g을 투입하고, 상온 및 80  $^\circ\text{C}$ 에서 순차적으로 각각 2시간 동안 교반하여, 상기 실리카 담체의 기공에 상기 Mo, Bi, Fe, Ni, Co, 및 K 전구체 혼합 용액이 충분히 담지되도록 하였다.

[0224] **(3) 전구체 용액이 담치된 실리카 담체의 건조 및 소성 공정**

[0225] 이후, 상기 Bi, Fe, Co, 및 K의 전구체 혼합 용액이 담지된 실리카 담체를 회수하여 회전 진공 건조기에 투입한 뒤, 140 mbar의 압력 및 70  $^\circ\text{C}$ 의 온도 조건으로 1시간 40분간 1차 진공 건조하고, 연이어 40 mbar의 압력 및 90  $^\circ\text{C}$ 의 온도 조건으로 30분간 2차 진공 건조하였다.

[0226] 상기 2차 진공 건조까지 완료된 물질을 회수하여 오븐(oven)에 투입하고, 상압 및 110  $^\circ\text{C}$  온도 조건으로 24 시간 동안 3차 건조시킨 뒤, 공기 분위기의 Box 소성로에서 580  $^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 실시예 1의 촉매를 수득하였다.

[0227] **(4) 플로필렌의 암모산화 공정**

[0228] 내경이 3/8 인치(inch)인 관형 반응기 내, 촉매의 활성화를 위하여 석영 섬유(Quartz wool) 0.05 g가 충전하고, 실시예 1의 촉매 0.2 g을 반응기 내에 충전시켰다.

[0229] 이처럼 석영 섬유와 촉매가 충전된 반응기의 내부 압력은 상압 (1atm)으로 유지시키고, 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 반응기 내부 온도를 승온시키면서, 전처리 공정으로써 질소와 암모니아 가스를 흘려주었다. 이에 따라 반응

기 내부 온도가 암모산화 반응이 가능한 온도인 400 °C에 도달한 뒤, 15분 동안 환원 기체의 분위기 하에서 유지시키며 충분한 전처리가 이루어지도록 하였다.

[0230] 이처럼 전처리가 완료된 반응기에, 반응물인 프로필렌 및 암모니아와 함께 공기(air)를 공급하며, 프로필렌의 암모산화 공정을 수행하였다. 이때, 반응물의 공급량은 프로필렌:암모니아:공기=0.8:1.2:8 부피비가 되도록 구성하면서, 프로필렌, 암모니아, 및 공기의 총 중량공간속도(WHSV: weight hourly space velocity)는  $1.54 \text{ h}^{-1}$ 이 되도록 하였다.

[0231] 상기 암모산화 반응 종료 후 그 생성물을 회수하고, 아크릴로니트릴이 잘 생성되었는지 확인하기 위해 다양한 장비를 사용하여 분석하였다.

[0232] 그 분석 방법, 분석 결과 등에 대해서는, 후술되는 실험예에서 상세히 기술한다.

[0234] **실시예 2 내지 7**

[0236] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 전구체 용액을 제조하고, 하기 표 2에 기재된 실리카 담체를 사용하되, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2 내지 7의 각 촉매를 제조하였다.

[0237] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 2 내지 7의 각 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0239] **비교예 1**

[0241] **(1) 촉매의 제조 공정 (공침 후 분무건조 이용)**

[0242] 우선, 증류수에, 10.59 g의 Mo 전구체( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) 및 5.3 g의 구연산(Citric acid)을 투입하고 혼합하여, Mo 전구체 용액을 제조하였다.

[0243] 이와 독립적으로, 증류수에, 1.82 g의 Bi 전구체( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 9.49 g의 Co 전구체( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 2.99 g의 Fe 전구체( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 및 0.35 g의 K 전구체( $\text{KNO}_3$ )를 투입하고, 1.13 g의 질산( $\text{HNO}_3$ )을 첨가한 뒤 혼합하여, Bi, Fe, Co, 및 K 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0244] 상기 Mo 전구체 용액; 및 상기 Bi, Fe, Co, 및 K 전구체 혼합 용액을 혼합하고, 여기에 실리카졸 22.53 g(LUDOX AS 40, 고형분 함량: 40 %, Grace)을 첨가하여 교반한 다음, Disk-type의 분무 건조기를 사용하여 120 °C (inlet) 및 230 °C(outlet) 조건으로 분무 건조하였다.

[0245] 이에 따라 얻어진 분말을 580 °C에서 3시간 동안 소성하여, 비교예 1의 촉매로 최종 수득하였다.

[0246] **(3) 플로필렌의 암모산화 공정**

[0247] 실시예 1의 촉매 대신 상기 비교예 1의 촉매를 사용하고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행하였다.

[0248] 비교예 1의 암모산화 반응 종료 후 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0250] **비교예 2 및 3**

[0252] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 전구체 용액을 제조하고, 하기 표 2에 기재된 실리카 담체를 사용하되, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 2 및 3의 각 촉매를 제조하였다.

[0253] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 비교예 2 및 3의 각 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생

성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0255] **비교예 4**

[0257] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 전구체 용액을 제조하고, 하기 표 2에 기재된 실리카 담체를 사용하되, 나머지는 비교예 1과 동일하게 하여 비교예 4의 촉매를 제조하였다.

[0258] 또한, 비교예 1의 촉매 대신 비교예 1의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 비교예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0260] **비교예 5**

[0262] 하기 표 1에 기재된 실리카 담체를 사용하고, 하기 표 2에 기재된 금속 산화물 조성 및 이의 실리카 담체와의 배합비를 고려하여 담지 공정을 실시하되, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 5의 촉매를 제조하였다.

[0263] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 비교예 5의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

**표 1**

[0265]

구분	Mo 전구체 용액		이종(異種) 금속 전구체 용액							증류수	SiO <sub>2</sub>
	구연산	Mo	Bi	Fe	Co	Ni	K	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
실시예 1	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	2.29	0	45.74	18.30
실시예 2	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	2.29	0	45.74	18.30
실시예 3	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	3.38	0	67.59	27.04
실시예 4	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	4.51	0	90.12	36.05
실시예 5	5.30	10.59	2.91	2.02	6.40	0.00	0.02	2.18	0	43.61	17.45
실시예 6	5.30	10.59	2.18	3.03	9.46	1.60	0.05	2.38	0	47.58	19.03
실시예 7	5.30	10.59	2.43	6.06	6.55	3.64	0.05	2.47	0	49.33	19.73
비교예 1	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	1.13	0	22.53	22.53
비교예 2	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	2.29	0	45.74	18.30
비교예 3	5.30	10.59	1.82	2.99	9.49	0.00	0.35	2.29	0	45.74	18.30
비교예 4	5.30	10.59	2.43	6.06	6.55	3.64	0.05	1.20	0.25	24.49	24.49
비교예 5	4.41	8.83	48.51	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0	52.17	52.17

[0266] 상기 표 1에서, Mo는 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>이고, Bi는 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O이고, Fe는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O이고, Co는 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O이고, Ni는 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O이고, K는 KNO<sub>3</sub>이다.

**표 2**

[0268]

구분	제법	촉매 구성		담체
		활성 물질(금속 산화물) 함량 및 조성	담체 함량	
실시예 1	함침법	33wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.70</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	D60-120A
실시예 2	함침법	33wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.70</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	Silica gel 60 (Merk)
실시예 3	함침법	25wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.70</sub> O <sub>x</sub> )	75 wt%	D60-60A(N)
실시예 4	함침법	20wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.70</sub> O <sub>x</sub> )	80wt%	D60-60A(N)
실시예 5	함침법	33wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.2</sub> Fe <sub>1.0</sub> Co <sub>4.4</sub> K <sub>0.03</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	D60-60A(N)

실시예 6	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.5</sub> Co <sub>6.5</sub> Ni <sub>1.1</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	D60-60A(N)
실시예 7	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	D60-60A(N)
비교예 1	졸겔법	50wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	50 wt%	LUDOX_AS40 (Grace)
비교예 2	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	Q-23(Wakogel)
비교예 3	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	SP948 (Grace)
비교예 4	졸겔법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> P <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub> )	67 wt%	LUDOX_AS40 (Grace)
비교예 5	함침법	33wt%(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · MoO <sub>3</sub> )	67 wt%	D60-60A(N)

**실험예 1: 실리카 담체 분석**

다음과 같은 분석법에 따라 실시예 및 비교예에서 사용된 각 실리카 담체를 분석하고, 분석 결과를 하기 표 3에 기재하였다:

**겉보기 밀도:** 3 cm<sup>3</sup> (cc) 부피의 용기에 자유낙하 방식으로 시료를 담고, 용기에 담긴 시료의 표면이 용기의 표면과 일직선이 되도록 시료의 양을 덜어내거나 더한 다음, 용기에 담긴 시료의 무게를 측정하고 이를 용기 부피로 나누어, 시료의 겉보기 밀도를 구한다.

**기공의 평균 직경:** BET 비표면적 측정 기기(제조사: BEL Japan, 기기명: BELSORP\_Mini)를 이용하여, 액체 질소 온도(77K) 하에서 상대압(P/P0) 1까지 측정된 흡착량과, 0.03까지 측정된 탈착량을 이용하여 BJH 수식으로부터 기공 크기를 측정하였다.

**D50 입경:** Dv는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 레이저 회절법을 이용하는 입도 측정 장치(Microtrac, Blue wave)에 실시예 및 비교예의 각 실리카 담체를 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치 내에서, 입경에 따른 부피 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써 D50의 값을 얻었다.

**암모니아(NH<sub>3</sub>) 탈착량:** U자의 퀴즈 관에 촉매 약 0.1 g을 충전하여, U자 반응기를 장치에 연결한 다음, 헬륨 가스 (50 cc/min)를 이용하여 상온으로부터 승온 속도 10 °C/min으로 승온시켜 약 400 °C까지 온도를 올린 후, 400 °C에서 약 1시간 유지하며 전처리를 진행한다. 이는 촉매에 잔존하는 유기물 제거를 위함이다.

전처리가 끝난 후 약 100 °C에서 5 % NH<sub>3</sub>/He (50 cc/min)으로 1시간 동안 NH<sub>3</sub>를 흡착시킨다. 동일 온도에서 He을 흘려주면서 물리 흡착된 NH<sub>3</sub>를 제거하고, 온도를 800 °C까지 승온시키며 탈착되는 NH<sub>3</sub>를 측정한다.

**표 3**

구분	담체 물성				
	제품명	겉보기 밀도	기공 평균 직경	D50 입경	암모니아 탈착량
실시예 1	D60-120A(N)	0.32 g/cc	12 nm	70 μm	0.98 mmol/g
실시예 2	Silica gel 60 (Merk)	0.62 g/cc	4.8 nm	56 μm	0.86 mmol/g
실시예 3	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g
실시예 4	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g
실시예 5	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g
실시예 6	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g
실시예 7	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g

비교예 1	LUDOX_AS40 (Grace)	-	<1 nm	20 nm	-
비교예 2	Q-23(Wakogel)	1.1 g/cc	1.5 nm	70 μm	1.43 mmol/g
비교예 3	SP948(Grace)	0.2 g/cc	16 nm	55 μm	0.72 mmol/g
비교예 4	LUDOX_AS40 (Grace)	0.49 g/cc	5.8 nm	20 nm	-
비교예 5	D60-60A(N)	0.49 g/cc	5.8 nm	61 μm	1.00 mmol/g

[0283] 실험예 2: 촉매 분석

[0285] 다음과 같은 분석법에 따라 실시예 및 비교예의 각 촉매를 분석하고, 분석 결과를 하기 표 4에 기재하였다. 참고로, 활성 물질(금속 산화물) 함량 및 조성, 담체의 겔보기 밀도 및 기공 평균 직경도 함께 하기 표 4에 기재하였다:

[0287] D10, D50 및 D90의 측정: Dv는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 레이저 회절법을 이용하는 입도 측정 장치(Microtrac, Blue wave)에 실시예 및 비교예의 각 촉매를 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치 내에서, 입경에 따른 부피 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D10, D50 및 D90의 값을 얻고, 입도 분포도((D90-D10)/D50의 값)도 출력할 수 있다.

[0289] 내마모성(Attrition loss): ASTM9797-00 법을 기반으로 하여, 내경 35mm이고 높이 710mm인 수직형 내관에 50g의 촉매(W0)를 충전한 후, 10L/min으로 N<sub>2</sub> 가스를 흘린 다음, 5시간 후 미분 필터에 포집된 촉매의 중량(W)을 측정하여, 아래의 식을 이용하여 내마모성 (마모 손실, attrition loss)을 측정하였다.

[0290] 내마모성(마모 손실, attrition loss) (%) = (W0)/W X 100

표 4

[0292]

구분	제법	활성 물질(금속 산화물) 함량 및 조성	담체		촉매 물성	
			겔보기 밀도	기공 평균 직경	촉매 (D90-D10)/ D50	Attrition loss (ASTM_5hrs)
실시예 1	함침법	33wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.32 g/cc	12 nm	0.82	2.5 %
실시예 2	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.62 g/cc	4.8 nm	0.53	0.7 %
실시예 3	함침법	25wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	0.62	1.5 %
실시예 4	함침법	20wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	0.58	1.4 %
실시예 5	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.2</sub> Fe <sub>1.0</sub> Co <sub>4.4</sub> K <sub>0.03</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	0.61	2.8 %
실시예 6	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.5</sub> Co <sub>6.5</sub> Ni <sub>1.1</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	0.61	2.8 %
실시예 7	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	0.60	4.6 %
비교예 1	졸겔법	50wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	-	<1 nm	2.3	10.2 %
비교예 2	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	1.1 g/cc	1.5 nm	4.2	5.2 %
비교예 3	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.2 g/cc	16 nm	0.86	18 %
비교예 4	졸겔법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> P <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	3.2	14.3 %

비교예 5	함침법	33wt%(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · MoO <sub>3</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	4.8	23 %
-------	-----	---	-----------	--------	-----	------

[0293] 상기 표 4에서, 실시예 1 내지 7의 촉매는, 비교예 1 내지 5의 촉매에 대비하여 입도 분포가 좁고, 마모 비율이 적다.

[0295] 특히, 졸겔법으로 제조된 비교예 1 및 4의 촉매와의 관계에서, 실시예 1 내지 7의 촉매를 제조하는 데 이용된 함침법은, 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 구조를 형성하여, 입도 분포가 좁고 내마모성이 우수한 촉매를 제조하는 데 유리한 방법임을 알 수 있다.

[0297] 다만, 비교예 2 및 3의 촉매는, 함침법으로 제조되었음에도 불구하고, 넓은 입도 분포와 높은 마모 손실이 나타난다.

[0298] 비교예 2의 촉매는, 기공 직경이 1.5 nm으로 작은 실리카 담체를 사용함에 따라, 담지 공정에서 다량의 금속 산화물이 상기 실리카 담체의 작은 기공에 함침되지 못하고, 이처럼 함침되지 못한 금속 산화물에 의해 형성된 다량의 미분을 포함하여, 입도 분포가 넓고 내마모성은 열등한 것이다.

[0299] 한편, 비교예 3의 각 촉매는, 기공 직경이 16 nm으로 큰 실리카 담체를 사용함에 따라, 겉보기 밀도와 내구성이 낮아져, 쉽게 미분화된 것이다.

[0301] 비교예 5의 촉매 역시, 함침법으로 제조되었음에도 불구하고, 넓은 입도 분포와 높은 마모 손실이 나타난다.

[0302] 비교예 5의 촉매는, 기공 직경과 겉보기 밀도가 각각 적정 범위 내인 실리카 담체를 사용하였음에도 불구하고, 활성 금속으로 Mo 및 Bi만 포함하는 금속 산화물의 영향으로, 넓은 입도 분포와 열등한 내마모성을 나타내게 된 것이다.

[0304] 그에 반면, 실시예 1 내지 7의 촉매는, 기공 직경과 겉보기 밀도가 각각 2 내지 15 nm 및 0.3 내지 1.0 g/cc로 적정 범위 내에 있는 실리카 담체를 사용하고, Mo 및 Bi뿐만 아니라 Fe, Co, K 등의 활성 금속 성분을 더 포함하는 금속 산화물을 상기 실리카 담체에 담지시킨 결과, 입도 분포가 좁고, 내마모성이 우수하다.

[0305] 특히, 실시예 1 내지 7의 촉매는, (D90-D10)/D50이 2 이하, 구체적으로 0.85 이하로 균일한 입도 분포를 나타내면서, ASTM9797-00 법에 따른 마모 손실이 10 % 이하, 구체적으로 5 % 이하인 것이다.

[0307] **실험예 3: 프로필렌의 암모산화 생성물 분석**

[0309] FID(Flame Ionization Detector)와 TCD(Thermal conductivity detector)가 장착된 크로마토그래피(Gas chromatography, 제조사: Agilent 기기명: HP 6890 N)를 사용하여, 실시예 및 비교예의 각 암모산화 생성물을 분석하였다.

[0310] 구체적으로, FID로는 에틸렌(ethylene), 사이안화수소(hydrogen cyanide), 아세트알데하이드(Acetaldehyde), 아세토니트릴(Acetonitrile), 아세토니트릴(Acrylonitrile) 등의 생성물을 분석하였으며, TCD로는 NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등의 가스 생성물 및 미반응 프로필렌을 분석하여, 실시예 및 비교예에서 각각 반응한 프로필렌의 몰수와 암모산화 생성물의 몰수를 구하였다.

[0311] 이에 따른 분석 결과와 더불어 공급된 프로필렌의 몰수를 하기 1, 2, 및 3에 대입하여, 프로필렌의 전환율, 프로필렌의 암모산화 반응 생성물인 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 계산하고, 그 계산값을 표 5에 기재하였다.

[0312] 참고로, 활성 물질(금속 산화물) 함량 및 조성, 담체의 겉보기 밀도 및 기공 평균 직경도 함께 하기 표 5에 기

재하였다:

- [0314] [식 1]
- [0315] 프로필렌의 전환율(%)
- [0316] =100\*(반응한 프로필렌의 암모산화 몰수)/(공급된 프로필렌의 몰수)
- [0317] [식 2]
- [0318] 아크릴로니트릴의 선택도(%)
- [0319] =100\*(생성된 아크릴로니트릴의 몰수)/(반응한 프로필렌의 몰수)
- [0320] [식 3]
- [0321] 아크릴로니트릴의 수율 (%)
- [0322] =100\*(생성된 아크릴로니트릴의 몰수)/(공급된 프로필렌의 몰수)

표 5

구분	제법	활성 물질(금속 산화물) 함량 및 조성	담체		프로필렌의 암모산화 생성물 분석 결과		
			겉보기 밀도	기공 평균 직경	프로필렌 전환율 (%)	아크릴로니트릴 선택도(%)	아크릴로니트릴 수율 (%)
실시예 1	함침법	33wt% (Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.32 g/cc	12 nm	64	70	45
실시예 2	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>10.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.62 g/cc	4.8 nm	62	68	42
실시예 3	함침법	25wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	58	69	40
실시예 4	함침법	20wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>10.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	57	68	39
실시예 5	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.2</sub> Fe <sub>1.0</sub> Co <sub>4.4</sub> K <sub>0.03</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	67	85	57
실시예 6	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.9</sub> Fe <sub>1.5</sub> Co <sub>6.5</sub> Ni <sub>1.1</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	67	85	57
실시예 7	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	42	88	37
비교예 1	졸겔법	50wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	-	<1 nm	14	64	9

비 교 예 2	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	1.1 g/cc	1.5 nm	5	60	3
비 교 예 3	함침법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>0.75</sub> Fe <sub>1.48</sub> Co <sub>6.52</sub> K <sub>0.7</sub> O <sub>x</sub> )	0.2 g/cc	16 nm	80	80	64
비 교 예 4	졸겔법	33wt%(Mo <sub>12</sub> Bi <sub>1.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>4.5</sub> Ni <sub>2.5</sub> K <sub>0.1</sub> P <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub> )	0.49 g/cc	5.8 nm	12	58	7
비 교 예 5	함침법	33wt%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · MoO <sub>3</sub>	0.49 g/cc	5.8 nm	10	50	5

[0325] 상기 표 5에서, 실시예 1 내지 7의 촉매는, 비교예 1, 2, 4 및 5의 촉매에 대비하여 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율이 현저히 높다.

[0327] 상기 표 4의 결과와 종합하여 볼 때, 입도 분포가 좁고 내마모성이 우수한 촉매를 제조하는 것은, 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 현저히 높이는 데 기여함을 알 수 있다.

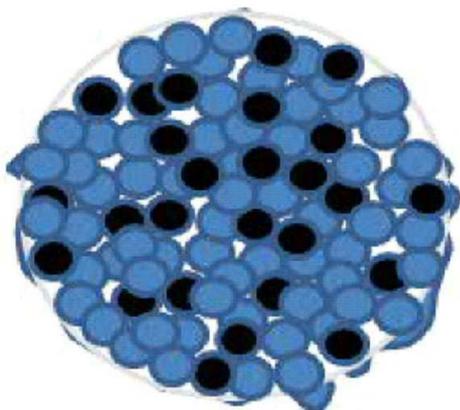
[0329] 다만, 비교예 3의 촉매는, 기공 직경이 16 nm으로 큰 실리카 담체를 사용하여 제조된 결과, 촉매 활성이 높다. 이에, 실험실 스케일에서 진행된 반응에서는, 상기 표 4에 나타난 바와 같이 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 높일 수 있었다.

[0330] 그러나, 실리카 담체의 기공 직경이 큰 만큼, 겔보기 밀도와 내구성이 낮아져 유동층 반응기 내에서 마모되어 미분화되기 쉽다. 이에, 아크릴로니트릴의 대량 생산 공정에서는 지속적으로 촉매를 추가(make-up)해주어야 하고, 추가하더라도 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있다.

[0332] 따라서, 아크릴로니트릴의 대량 생산 공정에서는, 실시예를 참고하여, 전술한 일 구현예의 범위 내에서 실리카 담체의 기공 직경, 겔보기 밀도 등을 제어함으로써 촉매 안정성을 높게 하고, 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴 선택도 및 수율을 원하는 범위로 조절할 수 있을 것이다.

**도면**

**도면1**



도면2

