



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0014701
(43) 공개일자 2022년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/00 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/04 (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 35/1019 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0094651

(22) 출원일자 2020년07월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김지연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

강경연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최준선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(74) 대리인

유미특허법인

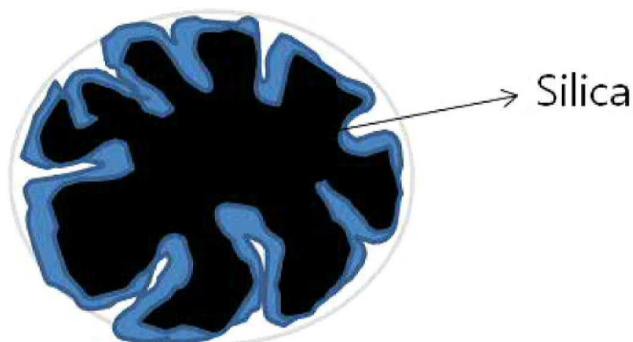
전체 청구항 수 : 총 20 항

(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, 특정 조성의 금속 산화물이 실리카 담체에 담지되고, 이처럼 담지된 상태에서의 암모니아 흡착량이 개선된, 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 35/1061 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C07C 253/26 (2013.01)

C07C 255/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물이 실리카 담체에 담지되고,

암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)으로 측정된 암모니아 흡착량이 0.43 mmol/g 내지 5 mmol/g인,

프로필렌의 암모산화용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 는 Ni, Mn, 및 Co중 하나 이상의 원소이고,

B는 Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,

C는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,

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

상기 a 내지 f, 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 10이고, e는 0.01 내지 2이며, f는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)으로 측정된 암모니아 흡착량이 0.45 mmol/g 이상 내지 1 mmol/g 인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

BET 비표면적이 100 내지 300 m^2/g 인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 4

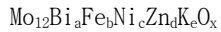
제1항에 있어서,

상기 금속 산화물은,

하기 화학식 1-1로 표시되는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매:

[화학식 1-1]



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

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 및 상기 실리카 담체의 중량비는 15:85 내지 35:65인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 6

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 7

제1항에 있어서,

상기 실리카 담체는,

직경이 4 내지 40 nm인 기공을 포함하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

직경이 4 내지 16 nm인 기공을 포함하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매는,

D50 입경이 30 내지 150 μm 인 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매.

청구항 10

Mo 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 제조하는 단계,

Fe 전구체 및 A 전구체(A= Ni, Mn, 및 Co 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제2 전구체 용액을 제조하는 단계,

Bi 전구체, B 전구체 (B= Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소), 및 C 전구체(C= Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제3 전구체 용액을 제조하는 단계,

금속의 물비가 하기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록 하며, 상기 제1 내지 제3 전구체 용액을 혼합하는 단계,

상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물을 실리카 담체에 담지시키는 단계,

상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계, 그리고

상기 건조된 물질을 소성하는 단계를 포함하는,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 는 Ni, Mn, 및 Co중 하나 이상의 원소이고,

B는 Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고,

C는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고,

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

상기 a 내지 f, 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 10이고, e는 0.01 내지 2이며, f는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 전구체 용액은,

구연산, 옥살산, 주석산, 과산화수소 또는 이들의 조합을 포함하는 수용성 킬레이팅제 중 1종 이상을 더 포함하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제1 전구체 용액은,

물 및 Mo 전구체를 포함하는 수용액을 제조하는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,
상기 제1 전구체 용액을 제조하는 단계는,
50 내지 90 ℃에서 수행되는 것인,
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,
상기 제2 전구체 용액을 제조하는 단계에서,
물, Fe 전구체 및 Ni 전구체를 포함하는 수용액을 제조하는 것인,
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,
상기 제2 전구체 용액을 제조하는 단계는,
20 내지 50 ℃에서 수행되는 것인,
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제10항에 있어서,
상기 제3 전구체 용액을 제조하는 단계에서,
질산, Bi 전구체, Zn 전구체 및 K 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 것인,
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 17

제10항에 있어서,
상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물을 실리카 담체에 담지시키는 단계는,
상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물과 상기 실리카 담체의 혼합물을 20 내지 30 ℃에서 1 내지 3시간 동안 혼합하는 단계, 그리고
상기 혼합물을 20 내지 30 ℃에서 혼합된 물질을, 70 내지 90 ℃에서 1 내지 3시간 동안 추가로 혼합하는 단계를 포함하는 것인,
프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계는,

상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 90 내지 130 °C에서 10 내지 15 시간 동안 건조시키는 것인,

프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 건조된 물질을 소성하는 단계는,

500 내지 700 °C에서 4 내지 8시간 동안 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

[0003] 아크릴로니트릴(Acrylonitrile, AN)은, ABS 수지의 원료 중 하나로 사용될 뿐만 아니라, 다양한 화학 제품으로의 응용이 가능하여, 전세계적으로 수요 및 생산량이 증가하고 있다.

[0004] 이러한 아크릴로니트릴은 프로필렌의 암모산화 반응을 통해 제조될 수 있다. 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 1차 입자들의 결합력이 약하여, 유동성 반응기 내에서 마모되거나 1차 입자로 쪼개져 촉매 활성을 잃기 쉽다. 더욱이, 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 부위가 외부 표면부(즉, 2차 입자의 표면)로 제한되고, 작은 표면적을 제공하므로, 프로필렌의 암모산화 반응 중 촉매 표면으로부터 탈착되는 암모니아의 양이 많다.

[0008] 이에, 졸겔법으로 제조된 촉매를 이용할 경우, 프로필렌의 암모산화 반응 중 지속적으로 촉매를 추가(make-up)해주어야 하고, 추가하더라도 아크릴로니트릴의 수율을 높이는 데에는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은, 프로필렌의 암모산화 반응 시 적절한 범위 내에서 암모니아의 흡착 능력을 극대화할 수 있는 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공하고, 이러한 촉매를 사용하여 더 높은 수율로 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 특정 조성의 금속 산화물이 실리카 담체에 담지되고, 이처럼 담지된 상태에서의 암모니아 흡착량이 개선된, 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 상기 일 구현예의 촉매는, 특정 조성의 금속 산화물을 실리카 담체에 담지하는 함침법으로 제조될 수 있다. 이는, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여 개선된 암모니아 흡착 능력을 나타낼 수 있다.
- [0015] 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

- [0017] 도 1은, 졸겔법으로 제조된 촉매를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2은, 상기 일 구현예에 따른 촉매를 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 이하에서 “입경 D_v”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.
- [0022] 또한, "기공 직경"은, 기공의 중심을 지나가는 직선의 길이를 의미할 수 있다. 또한, 상기 실리카 담체는 다수의 기공을 포함할 수 있고, 이때 다수의 기공 직경을 산술 평균하여 평균 직경을 구할 수 있다.
- [0023] 한편, 촉매 반응의 초기에는 촉매 표면에 반응물들이 화학적으로 흡착되는 과정이 필요하며, 촉매의 활성점과 표면적은 흡착 능력 및 이에 따른 화학 반응과 직접적인 연관성이 있다. 또한, 촉매 표면에서의 화학적 흡착은,

흡착 속도는 물리적 흡착 (Physisorption) 보다 느리지만, 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다.

[0024] 이와 관련하여, 촉매의 산점 세기에 대한 정도를 암모니아(NH_3)의 탈착 정도(TPD: Temperature Programmed Desorption)에 의해 측정하는, 암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)이 널리 알려져 있다. 본 발명에서는 이러한 암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)을 이용하여 촉매 및 담체의 암모니아(NH_3) 흡착량을 측정할 수 있다.

[0026] 이하, 도면을 참조하여 상기 일 구현예의 프로필렌의 암모산화용 촉매를 상세히 설명하도록 한다.

[0028] 프로필렌의 암모산화용 촉매

[0030] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물이 실리카 담체에 담지되고, 암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)으로 측정된 암모니아 흡착량이 0.43 mmol/g 내지 5 mmol/g인, 프로필렌의 암모산화용 촉매를 제공한다.

[0031] [화학식 1] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ac}_c\text{BdCeDfO}_x$

[0032] 상기 화학식 1에서, A 는 Ni, Mn, 및 Co중 하나 이상의 원소이고; B는 Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고; C는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고; D는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고; 상기 a 내지 f, 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 10이고, e는 0.01 내지 2이며, f는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.

[0034] 일반적으로 알려진 프로필렌의 암모산화용 촉매는, 졸겔법으로 제조되어, 금속 산화물 나노입자와 실리카 나노입자가 집합된 2차 입자 구조로 제공된다(도 1).

[0035] 이는, 내부 및 외부에 금속 산화물 입자가 골고루 분포된 대신, 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 부위가 외부 표면부(즉, 2차 입자의 표면)로 제한되고, 작은 표면적을 제공하므로, 프로필렌의 암모산화 반응 중 촉매 표면으로부터 탈착되는 암모니아의 양이 많다.

[0037] 그에 반면, 상기 일 구현예의 촉매는, 함침법으로 제조되어, 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 구조로 제공될 수 있다(도 2).

[0038] 예를 들어, 목적하는 금속 산화물의 화학양론적 물비를 만족하도록 제조된 금속 전구체 용액에 실리카 담체를 담가, 상기 실리카 담체 내에 상기 금속 전구체 용액을 함침시킬 수 있다.

[0039] 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.

[0040] 이처럼 제조된 일 구현예의 촉매는, 제조 후 후처리로써 분급 공정을 진행하지 않더라도, 졸겔법에 의해 동일한 조성으로 제조된 촉매보다 미분 함량이 적고 내구성은 뛰어날 수 있다.

[0042] 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 포함하도록 금속 산화물 조성을 제어함으로써 촉매 활성을 더욱 높일 수 있다.

[0044] 특히, 상기 일 구현예의 촉매에서, 실리카 담체의 내부 기공에 상기 금속 산화물을 골고루 담지하여 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 부위가 외부 표면부(즉, 촉매의 표면)뿐만 아니라 그 내부 표면(기공)으로 확장되는 이점이 있다.

- [0045] 이에 따라, 상기 일 구현예의 촉매는, 상기 실리카 담체에 상기 금속 산화물이 담지된 담지된 상태에서, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여 암모니아 가스와 프로필렌 기체를 흡착시킬 수 있는 부위(site)가 훨씬 많을 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매는, 암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)으로 측정된 암모니아 흡착량이 0.43 내지 5 mmol/g 인 것이다.
- [0047] 이처럼 암모니아 흡착 능력이 개선된 촉매는, 프로필렌의 암모산화 반응 시 프로필렌의 전환율을 높이고, 궁극적으로는 아크릴로니트릴의 수율을 개선하는 데 기여할 수 있다.
- [0049] 이하, 상기 일 구현예의 촉매를 보다 상세히 설명한다,
- [0051] 촉매의 암모니아 흡착량
- [0053] 촉매 반응의 초기에는 촉매 표면에 반응물들이 화학적으로 흡착되는 과정이 필요하며, 촉매의 활성점과 표면적은 흡착 능력 및 이에 따른 화학 반응과 직접적인 연관성이 있다.
- [0054] 또한, 촉매 표면에서의 화학적 흡착은, 흡착 속도는 물리적 흡착 (Physisorption) 보다 느리지만, 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다.
- [0056] 이와 관련하여, 촉매의 산점 세기에 대한 정도를 암모니아(NH_3)의 탈착 정도(TPD: Temperature Programmed Desorption)에 의해 측정하는, 암모니아 승온 탈착법(NH_3 -TPD)이 널리 알려져 있다.
- [0058] 예컨대, 400 °C에서 약 1시간 동안 전처리한 뒤, 약 100 °C에서 10 % NH_3/He (50 cc/min)으로 1시간 동안 NH_3 를 흡착시키고, 그와 동일한 온도에서 He을 흘려주면서 물리 흡착된 NH_3 를 제거하고, 온도를 800 °C까지 승온시키며 탈착되는 NH_3 를 측정(b)한다.
- [0059] 이후, NH_3 의 최초 흡착량(a)과 탈착량(b)의 차를 구하여, 촉매 표면에 잔존하는 NH_3 의 흡착량을 구할 수 있다.
- [0061] 상기 일 구현예의 촉매는, 상기 방법으로 측정된 암모니아 흡착량이 0.05 mmol/g 이상일 수 있다. 이처럼 암모니아 흡착량 능력이 우수한 촉매는, 프로필렌의 암모산화 반응 시 프로필렌의 전환율과 아크릴로 니트릴의 선택도를 높이고, 궁극적으로는 아크릴로니트릴의 수율을 개선하는 데 기여한다.
- [0063] 예컨대, 상기 일 구현예의 촉매는, 암모니아 흡착량이 0.43 mmol/g 이상, 0.44 mmol/g 이상, 또는 0.45 mmol/g 이상인면서, 5 mmol/g 이하, 4 mmol/g 이하, 3 mmol/g 이하, 2 mmol/g 이하, 또는 1 mmol/g 이하인 것일 수 있다.
- [0064]
- [0065] 촉매의 기공 직경 및 BET 비표면적
- [0067] 상기 일 구현예의 촉매는, 특정 조성의 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 상태에서, 직경이 4 nm 이상의 기공을 포함하면서, 100 m^2/g 이상의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 그 결과, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여, 암모니아 가스와 프로필렌 기체를 흡착시킬 수 있는 부위(site)가 현저히 증가할 수 있다.

- [0069] 앞서 설명한 바와 같이, 졸겔법으로 제조된 촉매는 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 부위가 외부 표면부(즉, 2차 입자의 표면)로 제한되는 반면, 상기 일 구현예의 촉매는 프로필렌의 암모산화 반응에 참여할 수 있는 표면적이 외부 표면부(즉, 촉매의 표면)뿐만 아니라 그 내부 표면(기공)으로 확장된 것이다.
- [0071] 예컨대, 상기 일 구현예의 촉매는, 직경이 4 nm 이상, 4.1 nm 이상, 4.2 nm 이상, 4.3 nm 이상, 4.4 nm 이상, 또는 4.5 nm 이상이면서, 40 nm 이하, 35 nm 이하, 30 nm 이하, 25 nm 이하, 20 nm 이하, 또는 16 nm 이하인 기공을 포함할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 일 구현예의 촉매는, BET 비표면적은 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $102 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $104 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $106 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $108 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 또는 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이면서, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $290 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것일 수 있다.
- [0073]
- [0074] 금속 산화물의 조성
- [0076] 한편, 상기 일 구현예의 촉매와 동일한 구조를 가지더라도, 상기 금속 산화물을 구성하는 성분들의 종류와 함량이 상기 화학식 1을 만족하지 못한다면, 프로필렌의 암모산화에 부족하거나 지나치게 밀도가 높은 촉매의 활성점이 형성될 수 있다.
- [0077] 이에, 상기 금속 산화물을 구성하는 종류와 함량은 상기 화학식 1을 만족하도록 할 필요가 있다.
- [0078] 특히, 상기 금속 산화물이 하기 화학식 1-1로 표시되는 것일 때, Fe의 몰리브덴의 격자 산소의 이동 속도를 높여 전환율을 높이는 효과, Ni 및 Zn의 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:
- [0079] [화학식 1-1]
- [0080] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{Zn}_d\text{K}_e\text{O}_x$
- [0081] 상기 화학식 1-1에서, a 내지 e, 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 10이고, 구체적으로 1 내지 10이고, e는 0.01 내지 2이며, 구체적으로 0.01 내지 1.0 이며, x는 24 내지 48, 구체적으로 28 내지 45일 수 있다.
- [0083] 금속 산화물: 담체의 중량비
- [0085] 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.
- [0086] 이 범위 내에서, 상기 일 구현예의 촉매는 높은 활성도와 함께 높은 아크릴로 니트릴의 선택도를 가질 수 있다.
- [0088] 실리카 담체
- [0090] 상기 실리카 담체의 기공 직경은, 직경이 4 내지 40 nm인 기공을 을 가지는 것일 수 있다.
- [0091] 구체적으로, 직경이 4 nm 이상, 4.2 nm 이상, 4.4 nm 이상, 4.6 nm 이상, 4.8 nm 이상, 또는 5 nm 이상이고, 40 nm 이하, 35 nm 이하, 30 nm 이하, 25 nm 이하, 또는 20 이하인 기공을 포함하는 실리카 담체를 사용할 때, 전술한 기공

특성 및 암모니아 흡착량을 나타내는 촉매가 구현될 수 있다.

[0092] 상기 실리카 담체의 D50 입경은 50 내지 150 μm 의 범위 내일 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카 담체는 D50 입경의 하한을 50 μm 이상, 51 μm 이상, 53 μm 이상, 또는 55 μm 이상으로 하면서, 상한을 150 μm 이하, 130 μm 이하, 110 μm 이하, 또는 90 μm 이하로 할 수 있다.

[0094] 촉매의 구조

[0096] 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.

[0097] 여기서 제2 기공의 직경은 4 내지 40 nm이고, 제1 기공은 상기 제2 기공에 담지된 금속 산화물의 양에 따라 결정될 수 있다.

[0099] 이와 같은 담지 구조 상, 졸겔법으로 제조된 촉매에 대비하여, 미분 함량이 적고, 내구성은 뛰어나며, 활성이 높은 촉매가 될 수 있다.

[0100] 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.

[0102] 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매는, 에그-셸(egg-shell) 구조를 가질 수 있다.

[0103] 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.

[0104] 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.

[0105] 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.

[0107] 상기 일 구현예의 촉매는, D50 입경의 하한을 30 μm 이상, 35 μm 이상, 40 μm 이상, 또는 45 μm 이상으로 하면서, 상한을 200 μm 이하, 190 μm 이하, 180 μm 이하, 170 μm 이하, 160 μm 이하, 또는 150 μm 이하로 할 수 있다.

[0109] 프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법

[0111] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 함침법을 이용하여 전술한 일 구현예의 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

[0112] 앞서 간단히 설명한 바와 같이, 상기 일 구현예의 촉매는, 함침법을 이용하여 상기 실리카 담체에 금속 전구체 용액을 담지시키고, 건조 후 소성시키는 일련의 공정을 통해 제조될 수 있다.

[0114] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 촉매를 제조하는 방법으로,

[0115] Mo 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 제조하는 단계,

[0116] Fe 전구체 및 A 전구체(A= Ni, Mn, 및 Co 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제2 전구체 용액을 제조하는 단계,

- [0117] Bi 전구체, B 전구체 (B= Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소), 및 C 전구체(C= Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소)를 포함하는 제3 전구체 용액을 제조하는 단계,
- [0118] 금속의 물비가 하기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록 하며, 상기 제1 내지 제3 전구체 용액을 혼합하는 단계,
- [0119] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물을 실리카 담체에 담지시키는 단계,
- [0120] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계, 그리고
- [0121] 상기 건조된 물질을 소성하는 단계를 포함하는,
- [0122] 프로필렌의 암모산화용 촉매의 제조 방법을 제공한다:
- [0123] [화학식 1]
- [0124] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{C}_e\text{D}_f\text{O}_x$
- [0125] 상기 화학식 1에서, A 는 Ni, Mn, 및 Co중 하나 이상의 원소이고; B는 Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소이고; C는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소이고; D는 Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소이고; 상기 a 내지 f, 및 x는 각각 원자 또는 원자단의 분율이며, a는 0.1 내지 5이고, b는 0.1 내지 5 이고, c 는 0.01 내지 10이고, d는 0.01 내지 10이고, e는 0.01 내지 2이며, f는 0 내지 10이고, x는 24 내지 48 이다.
- [0127] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 일 구현예의 촉매 제조 공정을 상세히 설명한다.
- [0129] 제1 전구체 용액의 제조 공정
- [0131] 상기 제1 전구체 용액을 제조하는 단계는, 50 내지 90 ℃의 물에 Mo 전구체를 용해시켜, 물 및 Mo 전구체를 포함하는 수용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0132] 상기 온도 범위는, 상기 Mo 전구체를 용해시킬 수 있을 정도의 온도이면 충분하다.
- [0134] 또한, 상기 제1 전구체 용액을 제조하는 단계에서는, 구연산, 옥살산, 주석산, 과산화수소 또는 이들의 조합을 포함하는 수용성 킬레이팅제 중 1종 이상이 첨가될 수 있다.
- [0135] 상기 첨가제는 졸겔법에 의한 촉매 제조 공정에서는 강도 조절제로 기능하지만, 이는 일 구현예에서 상기 제1 전구체 용액을 투명하게 하여, 완전히 용해된 상태의 혼합물 전구체를 제조할 수 있게 한다.
- [0136] 상기 첨가제의 첨가 시, 상기 폴리브덴 전구체 및 상기 첨가제의 중량비는, 1 :0.1 내지 1:10, 구체적으로 1:0.2 내지 1:4를 만족하도록 할 수 있고, 이 범위 내에서 폴리브덴 전구체의 용해도가 증가할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0138] 제2 전구체 용액의 제조 공정
- [0140] 상기 제2 전구체 용액을 제조하는 단계는, 20 내지 50 ℃의 물에, Fe 전구체 및 A 전구체(A= Ni, Mn, 및 Co 중 하나 이상의 원소)를 용해시키는 단계일 수 있다. 선택적으로, D 전구체(D= Cr, W, B, Al, Ca, 및 V 중 하나 이상의 원소)를 더 포함하는 전구체를 더 용해시킬 수 있다.
- [0141] 여기서, 최종적으로 목적하는 촉매 내 금속 산화물 조성을 고려하여 Fe 전구체, A 전구체, 및 D 전구체의 종류와 배합량을 선택할 수 있다.
- [0142] 예컨대, 전술한 화학식 1-1을 만족하는 금속 산화물 조성을 고려하여 물, Fe 전구체 및 Ni 전구체를 포함하는 수용액을 제조할 수 있다.

[0144] 제3 전구체 용액의 제조 공정

[0146] 상기 제3 전구체 용액을 제조하는 단계는, 상온에서 질산에, Bi 전구체, B 전구체(B= Zn, Mg, Ca, 및 Ba 중 하나 이상의 원소), 및 C 전구체(C= Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나 이상의 원소)을 용해시키는 단계일 수 있다.

[0147] 여기서, 최종적으로 목적하는 촉매 내 금속 산화물 조성을 고려하여 Bi 전구체, B 전구체, 및 C 전구체의 종류와 배합량을 선택할 수 있다.

[0148] 예컨대, 전술한 화학식 1-1을 만족하는 금속 산화물 조성을 고려하여 질산, Bi 전구체, Zn 전구체 및 K 전구체를 포함하는 용액을 제조할 수 있다.

[0150] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액을 제조하는 공정은 각각 독립적이고, 제조 순서가 제한되는 것은 아니다.

[0152] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액 혼합물의 담체 내 담지 공정

[0154] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합 시, 금속의 물비가 상기 화학식 1, 구체적으로 상기 화학식 1-1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 혼합비를 제어할 수 있다.

[0156] 이후, 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물을 실리카 담체에 담지시킬 수 있다. 이는, 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물과 상기 실리카 담체의 혼합물을 20 내지 30 °C에서 1 내지 3시간 동안 혼합하는 단계, 그리고 상기 혼합물을 20 내지 30 °C에서 혼합된 물질을, 70 내지 90 °C에서 1 내지 3시간 동안 추가로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

[0157] 이와 같은 담지 공정에서, 직경이 4 내지 40 nm인 기공을 포함하는 실리카 담체를 사용할 경우, 상기 실리카 담체의 기공 벽면에 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 연속적으로 분포하도록 할 수 있다.

[0159] 상기 제1 및 제2 전구체 용액 혼합물이 담체된 담체의 건조 공정

[0161] 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 담지된 실리카 담체를 건조시키는 단계는, 상압의 오븐에서 건조시키거나, 회전 증발 농축기(Rotary evaporator)를 사용하여 순차적으로 약 10 mbar까지 진공 건조시킬 수 있다.

[0162] 어떠한 방식을 이용하든, 상기 실리카 담체의 기공 벽면에 상기 제1 내지 제3 전구체 용액의 혼합물이 연속적으로 분포한 상태에서 용매(즉, 물)가 제거되고, 상기 제1 내지 제3 전구체만 잔존할 수 있다.

[0164] 최종 소성 공정

[0166] 이후, 상기 건조된 물질을 소성하는 단계는, 500 내지 700 °C에서 2 내지 8시간 동안 수행될 수 있다.

[0167] 구체적으로, 상기 실리카 담체의 기공 벽면에 상기 제1 내지 제3 전구체가 연속적으로 분포한 상태에서 산화되어, 전술한 화학식 1(보다 구체적으로, 화학식 1-1)의 금속 산화물로 전환될 수 있다.

[0168] 이에 따라 형성되는 촉매의 구조는 전술한 바와 같다.

[0170] **프로필렌의 암모산화 방법**

[0172] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 반응기 내에서, 전술한 일 구현예의 촉매 존재 하에 프로필렌 및 암모니아를 반응시키는 단계를 포함하는, 프로필렌의 암모산화 방법을 제공한다.

[0173] 상기 일 구현예의 촉매는, 높은 활성도와 함께 고온 안정성을 가지며, 프로필렌의 암모산화 반응에 이용되어 프로필렌의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 높일 수 있다.

[0175] 상기 일 구현예의 촉매 이외의 사항들에 대해서는, 당업계에 일반적으로 알려진 사항을 참고할 수 있어, 더 이상의 상세한 설명을 생략한다.

[0177] 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.

[0179] **실시예 1**

[0180] **(1) 전구체 용액의 제조 공정**

[0181] 80 °C의 물 205 g에 Mo 전구체(Ammonium Molybdate) 30 g을 용해시키고, 여기에 구연산(Citric acid)을 4.54 g 첨가하여, Mo 전구체 용액을 제조하였다.

[0182] 이와 독립적으로, 상온의 물 40 g에 Fe 전구체(Iron nitrate) 4.04g 및 Ni 전구체(Nickel nitrate) 2.1 g을 용해시켜, Fe 및 Ni 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0183] 또한 독립적으로 물 10 g에 Bi 전구체(Bismuth nitrate) 3.47 g, Zn 전구체(Zinc nitrate) 0.637 g, K 전구체(Potassium nitrate) 0.433 g, 및 질산(Nitric acid) 15 g을 혼합하여, Bi, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0184] 상기 Fe 및 Ni 전구체 혼합 용액; 및 상기 Bi, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 각각 상기 Mo 전구체 용액에 적하(dropwise)하여, Mo, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 수득하였다.

[0185] **(2) 실리카 담체 내 전구체 용액의 담지 공정 (함침법 이용)**

[0186] 입자 직경이 60 μm 이고, 기공의 평균 직경이 5.5 nm이고, 질소 흡착법에 따른 기공 부피가 1.2 cm^3/g 이며, BET 비표면적이 688 m^2/g 인 실리카(SiO_2) 입자를 담체로 사용하였다.

[0187] 상기 Mo, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액에 상기 실리카 담체를 투입하고, 상온 및 80 °C에서 순차적으로 각각 2시간 동안 교반하여, 상기 실리카 담체의 내부 기공에 상기 Mo, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액이 충분히 담지되도록 하였다.

[0188] **(3) 실리카 담체 내 금속 산화물이 담지된 촉매의 제조 공정**

[0189] 이후, 상기 Mo, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액이 담지된 실리카 담체를 회수하여 110 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조시킨 뒤, 질소 분위기의 관형 소성로에서 580 °C의 온도를 유지하면서 6 시간 동안 열처리하여, 실시예 1의 촉매를 수득하였다.

[0190] **(4) 프로필렌의 암모산화 공정**

[0191] 촉매의 활성화를 위하여 석영 섬유(Quartz wool) 0.05 g가 충전된 반응기 내에 실시예 1의 촉매 0.2 g을 반응기 내에 충전시켰다.

[0192] 이처럼 석영 섬유와 촉매가 충전된 반응기의 내부 압력은 상압 (1atm)으로 유지시키고, 5 °C/min의 승온 속도로 반응기 내부 온도를 승온시키면서, 전처리 공정으로써 질소와 암모니아 가스를 흘려주었다. 이에 따라 반응기 내부 온도가 암모산화 반응이 가능한 온도인 400 °C에 도달하도록 하여, 충분한 전처리가 이루어지도록 하였다.

[0193] 이처럼 전처리가 완료된 반응기에, 반응물인 프로필렌 및 암모니아와 함께 공기(air)를 공급하며, 프로필렌의 암모산화 공정을 수행하였다. 이때, 반응물의 공급량은 프로필렌:암모니아:공기= 1: 1.0~2.0 : 1.0~4.0의 부피비가 되도록 구성하면서, 프로필렌, 암모니아, 및 공기의 총 중량공간속도(WHSV: weight hourly space velocity)는 1 h^{-1} 이 되도록 하였다.

[0194] 상기 암모산화 반응 종료 후 그 생성물을 회수하고, 아크릴로니트릴이 잘 생성되었는지 확인하기 위해 다양한 장비를 사용하여 분석하였다.

[0195] 그 분석 방법, 분석 결과 등에 대해서는, 후술되는 실험예에서 상세히 기술한다.

[0197] 실시예 2

[0198] 전구체 중 Fe 전구체 및 Ni 전구체의 사용량을 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2의 촉매를 제조하였다.

[0199] 구체적으로, Fe 전구체(iron nitrate) 5.7g 및 Ni 전구체(Nickel nitrate) 8.3 g을 사용하였다.

[0200] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 2의 촉매를 사용하여 프로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0202] 실시예 3

[0203] 전구체 중 Bi 전구체, Fe 전구체 및 Ni 전구체의 사용량을 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 3의 촉매를 제조하였다.

[0204] 구체적으로, Bi 전구체(Bismuth nitrate) 5.2g, Fe 전구체 (Iron nitrate) 7.5g 및 Ni 전구체(Nickel nitrate) 10.4 g을 사용하였다.

[0205] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 3의 촉매를 사용하여 프로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0207] 실시예 4

[0208] 실리카 담체를 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 4의 촉매를 제조하였다.

[0209] 구체적으로, BET 비표면적이 약 $500\sim 510\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공의 평균 직경이 약 4~5 nm 실리카 담체를 사용하였다.

[0210] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 4의 촉매를 사용하여 프로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0212] 실시예 5

[0213] 실리카 담체를 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 5의 촉매를 제조하였다.

[0214] 구체적으로, BET 비표면적이 약 $350\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공의 평균 직경이 약 12~14 nm인 실리카 담체를 사용하였다.

[0215] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 5의 촉매를 사용하여 프로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0217] 실시예 6

[0218] 전구체 중 Bi 전구체, Fe 전구체, Ni 전구체, Zn 전구체 및 K 전구체의 사용량을 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 6의 촉매를 제조하였다.

[0219] 구체적으로, Bi 전구체(Bismuth nitrate) 6.9g, Fe 전구체 (Iron nitrate) 8.6g, Ni 전구체(Nickel nitrate) 6.2 g, Zn 전구체 (Zinc nitrate) 1.3 g, 및 K 전구체 (Potassium nitrate) 0.722 g을 사용하였다

[0220] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 6의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0222] 실시예 7

[0223] 전구체 중 Bi 전구체의 사용량을 변경한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 7의 촉매를 제조하였다.

[0224] 구체적으로, Bi 전구체(Bismuth nitrate) 10.394 g 사용한 점을 제외하고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 7의 촉매를 제조하였다.

[0225] 또한, 실시예 1의 촉매 대신 실시예 7의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0227] 비교예 1

[0228] (1) 촉매의 제조 공정 (줄겔법)

[0229] 우선, 10 g의 증류수에 Mo 전구체(Ammonium Molybdate) 16 g 및 1.1 g의 Oxalic acid를 투입하여 약 50 ℃로 가열하여, Mo 전구체 용액을 제조하였다.

[0230] 이와 독립적으로, 상온의 물 5 g 에, Bi 전구체(Bismuth nitrate)1.73 g, Fe 전구체(Iron nitrate) 2.01 g, Ni 전구체(Nickel nitrate) 0.6533 g, Zn 전구체(Zinc nitrate) 0.3159 g, K 전구체(Potassium nitrate) 0.2148 g을 용해시켜, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0231] 상기 Mo 전구체 용액; 및 상기 Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 교반하며 혼합한 다음, 여기에 실리카 졸 (LUDOX AS 40, 함량: 40 %, Grace) 42.4 g을 첨가하여 교반한 다음, 회전 디스크형 분무 건조기(기기명: BUCHI mini spray dryer)를 사용하여 120 ℃(inlet) 및 230 ℃(outlet) 조건으로 분무 건조하였다.

[0232] 이에 따라 얻어진 분말을 580 ℃에서 3시간 동안 소성하여, 비교예 1의 촉매로 최종 수득하였다.

[0233] (3) 플로필렌의 암모산화 공정

[0234] 실시예 1의 촉매 대신 상기 비교예 1의 촉매를 사용하고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행하였다.

[0235] 비교예 1의 암모산화 반응 종료 후 그 생성물을 회수하고, 실시예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0237] 비교예 2

[0238] 실리카졸(LUDOX AS 40, 고형분 함량: 40 %, Grace) 34 g, Bi 전구체(Bismuth nitrate)2.1 g, Fe 전구체(Iron nitrate) 3.7 g, Zn 전구체(Zinc nitrate) 0.63 g, K 전구체(Potassium nitrate) 0.36 g을 사용한 점을 제외하고, 나머지는 비교예 1과 동일하게 하여 비교예 2의 촉매를 제조하였다.

[0239] 또한, 비교예 1의 촉매 대신 비교예 2의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 비교예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0241] 비교예 3

[0242] 상온의 물 5 g 에, Bi 전구체(Bismuth nitrate)1.15 g, Ce 전구체 (Cerium nitrate) 0.25 g, Fe 전구체(Iron nitrate) 4.5 g, Ni 전구체(Nickel nitrate) 8.78 g, Mg 전구체 (Magnesium nitrate) 4.91 g, Rb 전구체 (Rubidium nitrate) 0.14 g을 첨가하여 Bi, Ce, Fe, Ni, Mg, 및 Rb 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0243] 상기 Mo 전구체 용액; 및 상기 Bi, Ce, Fe, Ni, Mg 및 Rb 전구체 혼합 용액을 교반하며 혼합한 다음, 여기에 실

리카졸 (LUDOX AS 40, 함량: 40 %, Grace) 42.4 g을 첨가하여 교반한 다음, 회전 디스크형 분무 건조기(기기명: BUCHI mini spray dryer)를 사용하여 120 °C(inlet) 및 230 °C(outlet) 조건으로 분무 건조하였다.

[0244] 이에 따라 얻어진 분말을 580 °C에서 3시간 동안 소성하여, 비교예 3의 촉매로 최종 수득하였다.

[0245] 또한, 비교예 1의 촉매 대신 비교예 3의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 비교예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0247] 비교예 4

[0248] 우선, 20 g의 증류수에 에 Mo 전구체(Ammonium Molybdate) 15 g 및 2.7 g의 Oxalic acid를 투입하여 약 50 °C로 가열하여, Mo 전구체 용액을 제조하였다.

[0249] 이와 독립적으로, 상온의 물 10 g에, Bi 전구체(Bismuth nitrate) 2.43 g, Fe 전구체(Iron nitrate) 3.73 g, Ni 전구체(Nickel nitrate) 7.2 g, Zn 전구체(Zinc nitrate) 2.1 g, Mn 전구체(Manganese nitrate) 0.89 g, La 전구체 (Lanthanum nitrate) 0.61 g, Pr 전구체 (Praseodymium nitrate) 0.06 g, K 전구체(Potassium nitrate) 0.29 g 그리고 Cs 전구체 (Cesium nitrate) 0.14 g을 용해시켜, Bi, Fe, Ni, Zn, 및 K 전구체 혼합 용액을 제조하였다.

[0250] 상기 Mo 전구체 용액; 및 상기 Bi, Fe, Ni, Zn, Mn, La, Pr, K 그리고 Cs 전구체 혼합 용액을 교반하며 혼합한 다음, 여기에 실리카졸 (LUDOX AS 40, 함량: 40 %, Grace) 42 g을 첨가하여 교반한 다음, 회전 디스크형 분무 건조기(기기명: BUCHI mini spray dryer)를 사용하여 120 °C(inlet) 및 230 °C(outlet) 조건으로 분무 건조하였다.

[0251] 이에 따라 얻어진 분말을 580 °C에서 3시간 동안 소성하여, 비교예 4의 촉매로 최종 수득하였다.

[0252] 또한, 비교예 1의 촉매 대신 비교예 4의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 비교예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0254] 비교예 5

[0255] 실리카졸(LUDOX AS 40, 고형분 함량: 40 %, Grace) 71 g, Mo 전구체 9 g, Bi 전구체(Bismuth nitrate) 49 g을 사용한 점을 제외하고, 나머지는 비교예 1과 동일하게 하여 비교예 5의 촉매를 제조하였다.

[0256] 또한, 비교예 1의 촉매 대신 비교예 5의 촉매를 사용하여 플로필렌의 암모산화 공정을 수행한 뒤 그 생성물을 회수하고, 비교예 1과 마찬가지로 분석을 실시하였다.

[0258] 실험예 1: 촉매 분석

[0260] 다음과 같은 분석법에 따라 실시예 및 비교예의 각 촉매를 분석하고, 분석 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 참고로, 실시예 및 비교예의 각 금속 산화물 조성 및 담체와의 배합비도 하기 표 1에 기재하였다:

[0262] BET 비표면적: BET 비표면적 측정 기기(제조사: BEL Japan, 기기명: BELSORP_Mini)를 이용하여, 실시예 및 비교예의 각 촉매에 대한 BET 비표면적을 측정하였다.

[0263] 구체적으로, 상기 기기 내에서, 액체 질소 온도(77K) 하에서 상대압(P/P₀) 1까지의 흡착량을 측정하고, 또한 상대압(P/P₀) 0.03까지의 탈착량을 측정하였다. 이러한 측정값들을 BJH 수식에 적용하여, 촉매의 기공 부피, 직경, 및 표면적을 측정하였다.

[0265] 암모니아 흡착량: 암모니아 승온 탈착법(NH₃-TPD)에 의한 측정이 가능한 기기(제조사: Micromeritics, 기기명:

Autochem II 2920)을 이용하여, 실시예 및 비교예의 각 촉매에 대한 암모니아 흡착량을 측정하였다.

[0266] 구체적으로, 상기 기기 내 U자의 퀴즈 판에 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 진행하였다. 이는 촉매에 잔존하는 유기물 제거를 위함이다.

[0267] 전처리가 끝난 후 약 100 °C에서 10 % NH₃/He (50 cc/min)으로 1시간 동안 NH₃를 흡착(a)시킨다. 동일 온도에서 He을 흘려주면서 물리 흡착된 NH₃를 제거하고, 온도를 800 °C까지 승온시키며 탈착되는 NH₃를 측정(b)하였다.

[0268] 이후, NH₃의 최초 흡착량(a)과 탈착량(b)의 차를 구하여, 촉매 표면에 잔존하는 NH₃의 흡착량을 구할 수 있었다.

표 1

[0270]

	제법	촉매 분석 결과			
		금속 산화물 조성 및 담체와의 배합비	기공 직경 (nm)	BET 비표면적 (m ² /g)	암모니아 흡착량 (mmol/g)
실시예 1	함침법	Mo ₁₂ Bi _{0.5} Fe _{0.7} Ni _{0.5} Zn _{0.15} K _{0.3} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	6.4	269.91	0.66
실시예 2	함침법	Mo ₁₂ Bi _{0.5} Fe _{1.0} Ni _{2.0} Zn _{0.15} K _{0.3} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	7.3	239.55	0.61
실시예 3	함침법	Mo ₁₂ Bi _{0.75} Fe _{1.3} Ni _{2.5} Zn _{0.3} K _{0.5} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	7.7	221.5	0.60
실시예 4	함침법	Mo ₁₂ Bi _{0.5} Fe _{0.7} Ni _{0.5} Zn _{0.15} K _{0.3} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	5.1	203.8	0.50
실시예 5	함침법	Mo ₁₂ Bi _{0.5} Fe _{0.7} Ni _{0.5} Zn _{0.15} K _{0.3} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	15.0	115.3	0.49
실시예 6	함침법	Mo ₁₂ Bi ₁ Fe _{1.5} Ni _{1.5} Zn _{0.3} K _{0.5} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	6.4	265.1	0.64
실시예 7	함침법	Mo ₁₂ Bi _{1.5} Fe _{1.5} Ni _{1.5} Zn _{0.3} K _{0.5} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	6.3	267.8	0.64
비교예 1	졸겔법	Mo ₁₂ Bi _{0.5} Fe _{0.7} Ni _{0.5} Zn _{0.15} K _{0.3} O _y : 50wt%, SiO ₂ : 50wt%	13.6	35.8	0.14
비교예 2	졸겔법	Mo ₁₂ Bi _{0.6} Fe _{1.3} Ni _{0.5} Zn _{0.3} K _{0.5} O _y : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	13.8	34.6	0.14
비교예 3	졸겔법	Mo _{12.4} Bi _{0.32} Ce _{0.08} Fe _{1.52} Ni _{6.51} Mg _{2.62} Rb _{0.13} : 25wt%, SiO ₂ : 75wt%	7.2	168	0.42
비교예 4	졸겔법	Mo ₁₂ Bi _{0.7} Fe _{1.3} Ni _{5.5} Zn ₁ Mn _{0.5} La _{0.2} Pr _{0.02} K _{0.4} Cs _{0.10} X: 30wt%, SiO ₂ : 70wt%	12.8	39.6	0.16
비교예 5	졸겔법	Bi ₂ O ₃ · MoO ₃ : 30wt%, SiO ₂ : 70wt%	6.5	275	0.28

[0271] 실험예 2: 프로필렌의 암모산화 생성물 분석

[0273] 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.

[0274] 구체적으로, FID로는 에틸렌(ethylene), 사이안화수소(hydrogen cyanide), 아세트알데하이드(Acetaldehyde), 아세토니트릴(Acetonitrile), 아크롤레인(Acroline), 아크릴로니트릴(Acrylonitrile) 등의 생성물을 분석하였으며, TCD로는 NH₃, O₂, CO, CO₂ 등의 가스 생성물 및 미반응 프로필렌을 분석하여, 실시예 및 비교예에서 각각 반응한 프로필렌의 몰수와 암모니아화 생성물의 몰수를 구하였다.

[0275] 이에 따른 분석 결과와 더불어 공급된 프로필렌의 몰수를 하기 1, 2, 및 3에 대입하여, 프로필렌의 전환율, 프로필렌의 암모니아화 반응 생성물인 아크릴로니트릴의 선택도 및 수율을 계산하고, 그 계산값을 표 2에 기재하였다.

[0276] [식 1]

[0277] 프로필렌의 전환율(%)

[0278] $=100 \times (\text{반응한 프로필렌의 암모니아화 몰수}) / (\text{공급된 프로필렌의 몰수})$

[0279] [식 2]

[0280] 아크릴로니트릴의 선택도(%)

[0281] $=100 \times (\text{생성된 아크릴로니트릴의 몰수}) / (\text{반응한 프로필렌의 몰수})$

[0282] [식 3]

[0283] 아크릴로니트릴의 수율 (%)

[0284] $=100 \times (\text{생성된 아크릴로니트릴의 몰수}) / (\text{공급된 프로필렌의 몰수})$

표 2

	프로필렌의 암모니아화 생성물				
	프로필렌 전환율 (%)	수율 (%)		선택도 (%)	
		아크릴로니트릴	CO+CO ₂	아크릴로니트릴	CO+CO ₂
실시예 1	76.6	57.9	7.6	75.5	9.9
실시예 2	81.8	60.7	7.7	74.3	9.4
실시예 3	80.7	64.0	6.5	79.2	8.1
실시예 4	72.0	56.1	5.1	77.9	7.1
실시예 5	77.6	55.3	11.9	71.3	15.4
실시예 6	81.4	61.1	6.1	75.1	7.5
실시예 7	80.6	60.5	10.1	75.0	12.5
비교예 1	68.3	50.5	5.9	73.3	8.7
비교예 2	64.2	48.6	3.9	75.8	6.1
비교예 3	76.0	52.3	10.5	68.8	13.8
비교예 4	13.5	8.0	1.6	59.5	11.5
비교예 5	11.3	5.7	1.2	50.5	10.3

[0287] 평가

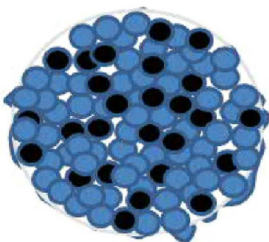
[0289] 상기 표 2에서, 실시예 1 내지 7의 촉매는, 비교예 1 내지 5의 촉매에 대비하여 프로필렌의 전환율 및 아크릴로니트릴의 수율이 현저히 높은 것을 확인할 수 있다.

[0291] 구체적으로, 상기 표 1 및 2를 종합하여 보면, 함침법으로 제조된 실시예 1 내지 7의 촉매는, 졸겔법으로 제조된 비교예 1 내지 5의 촉매에 대비하여 많은 양의 암모니아가 흡착된 결과, 프로필렌의 암모니아화 반응에 따른 아크릴로니트릴 수율을 증가시키는 데 기여한 것을 알 수 있다

- [0293] 특히, 상기 표 1에서 금속 산화물 조성 및 담체(실리카)와의 배합비가 동일한 실시예 3 및 비교예 2를 비교하면, 실시예 3의 BET 비표면적이 현저히 넓고, 더 많은 암모니아가 흡착되었다.
- [0294] 상기 표 2을 살펴보면, 더 많은 암모니아가 흡착된 실시예 3에서, 비교예 2에 대비하여 프로필렌의 전환율과 아크릴로니트릴의 수율을 개선한 것으로 확인된다.
- [0295] 또한, 비교예 2와 금속 산화물 조성이 유사하면서 실리카 함량이 더 높은 비교예 1에서도, 비교예 2와 대동소이한 결과가 나타났다.
- [0297] 한편, 비교예 3 내지 5의 경우, 금속 산화물 조성의 변경 및/또는 담체(실리카)와의 배합비 변경으로, 비교예 2에 대비하여 BET 비표면적이 개선된 결과가 보였다. 다만, 졸겔법으로 제조되어 여전히 실시예 1 내지 7에 대비하여 암모니아 흡착량이 열등하였다.
- [0298] 금속 산화물에 따라서는, 활성 금속으로 Mo 및 Bi만 포함하는 비교예 5; 및 La, Pr, K, Cs 등을 포함하는 비교예 4의 경우, 활성 금속의 영향으로 프로필렌의 전환율과 아크릴로니트릴의 수율이 실시예 1 내지 7에 대비하여 현저히 저하된 것으로 확인되었다.
- [0299] 활성 금속으로 Mg 및 Rb 등을 비교예 4의 경우에는, 프로필렌의 전환율은 실시예 1 내지 7과 대동소이한 수준에 있으면서도, 활성 금속의 영향으로 촉매 활성이 저하되어 아크릴로니트릴의 수율이 현저히 저하된 것으로 확인되었다.
- [0301] 이와 관련하여, 금속 산화물 조성은 전술한 화학식 1(예컨대, 화학식 1-1)을 만족할 필요가 있고, 이러한 금속 산화물이 실리카 담체에 담지된 상태에서 0.43 mmol/g 이상의 암모니아 흡착량을 나타낼 때, 프로필렌의 암모산화 반응 시 프로필렌의 전환율과 아크릴로니트릴의 수율을 개선 가능함을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

