



등록특허 10-2251604



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월13일
(11) 등록번호 10-2251604
(24) 등록일자 2021년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) *C07C 253/18* (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/002 (2013.01)
C07C 253/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7024295
- (22) 출원일자(국제) 2019년03월11일
심사청구일자 2019년08월20일
- (85) 번역문제출일자 2019년08월20일
- (65) 공개번호 10-2019-0120201
- (43) 공개일자 2019년10월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/009654
- (87) 국제공개번호 WO 2019/198401
국제공개일자 2019년10월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-077658 2018년04월13일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003064043 A*
JP2014161776 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
- (72) 발명자
도모다 아츠시
일본 1000006 도쿄도 치요다구 유라쿠쵸 1-1-2
후쿠자와 아키요시
일본 1000006 도쿄도 치요다구 유라쿠쵸 1-1-2
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 촉매, 촉매의 제조 방법, 아크릴로니트릴의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 몰리브덴과 비스무트와 철을 포함하는 촉매로서, 환원율이 0.20~5.00%의 범위인 촉매를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C07C 255/08 (2013.01)
B01J 2523/14 (2013.01)
B01J 2523/3712 (2013.01)
B01J 2523/54 (2013.01)
B01J 2523/68 (2013.01)
B01J 2523/842 (2013.01)
B01J 2523/845 (2013.01)
B01J 2523/847 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

몰리브덴과 비스무트와 철을 포함하는 촉매로서,

상기 촉매는 하기 식 (1)로 나타내는 조성을 갖는 복합 금속 산화물을 포함하고,

환원율이 0.20~5.00%의 범위인, 아크릴로니트릴의 제조용 촉매.

$M_{12}B_{ia}Fe_bX_cY_dZ_eO_f$ (1)

(식 (1) 중, X는 니켈, 코발트, 마그네슘, 칼슘, 아연, 스트론튬, 바륨 및 텅스텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

Y는 세륨, 크롬, 란탄, 네오디뮴, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 알루미늄, 붕소, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

Z는 나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

a, b, c, d 및 e는, 각각 $0.1 \leq a \leq 2.0$, $0.1 \leq b \leq 2.8$, $0.1 \leq c \leq 10.0$, $0.1 \leq d \leq 3.0$ 및 $0.01 \leq e \leq 2.0$ 을 만족하고,

f는 존재하는 다른 원소의 원자가 요구를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환원율이 0.70~4.30%의 범위인 촉매.

청구항 3

삭제

청구항 4

몰리브덴과 비스무트와 철을 포함하는 소성물을, 프로필렌, 공기 및 암모니아와 접촉시키는 접촉 공정을 포함하고,

상기 접촉 공정이,

암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 초과의 상태(상태 1)로 하는 공정과,

암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 이하의 상태(상태 2)로 하는 공정

을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비가 0.12 초과이고,

상기 상태 2에 있어서의 암모니아/공기의 몰비가 0.12 이하인, 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 촉매의 존재 하에, 프로필렌과 분자 상태 산소와 암모니아를 반응시키는 공정을 포함하는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유동상 반응기에 의해 실시하는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 프로필렌에 대한 암모니아 및 공기의 몰비(프로필렌/암모니아/공기)가 $1.0/(0.8 \sim 2.5)/(7.0 \sim$

12.0)의 범위인, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 반응을 300~500°C의 온도 범위에서 실시하는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 촉매, 촉매의 제조 방법, 아크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

아크릴로니트릴을 제조하는 방법으로서, 프로필렌을 암모 산화하는 방법이 알려져 있다. 또한, 이 암모 산화에 의해, 아크릴로니트릴과 함께 시안화수소를 얻을 수 있다.

암모 산화용의 촉매로서는, 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는 산화물 촉매나, 안티몬 및 철을 포함하는 산화물 촉매가 이용되고 있고, 이들 기본적인 조성을 갖는 촉매에 대하여, 암모 산화 반응의 효율을 향상시키는 것을 목적으로 여러 가지 개량이 가해지고 있다.

예컨대, 특허문헌 1에 기재된, 하기 일반식 (1)로 나타내는, 유동상 암모 산화 반응 촉매는, 프로필렌의 암모 산화에 있어서의 암모니아를 과잉량 사용할 필요없이, 아크릴로니트릴을 고수율로, 또한 장기간 안정적으로 생산할 수 있다고 되어 있다.



(식 (1) 중, Mo는 몰리브덴을 나타내고, Bi는 비스무트를 나타내고, Fe는 철을 나타내고, Ni는 니켈을 나타내고, Co는 코발트를 나타내고, Ce는 세륨을 나타내고, Cr는 크롬을 나타내고, X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 나타내고, SiO_2 는 실리카를 나타내고, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각각의 원소의 원자비를 나타내고, $0.1 \leq a \leq 1$, $1 \leq b \leq 3$, $1 \leq c \leq 6.5$, $1 \leq d \leq 6.5$, $0.2 \leq e \leq 1.2$, $f \leq 0.05$ 및 $0.05 \leq g \leq 1$ 을 만족하고, h는 실리카를 제외하는 각 구성 원소의 원자가를 만족하는 산소 원자의 원자비이고, A는 상기 복합체 중의 실리카의 함유량(질량%)을 나타내고, $35 \leq A \leq 48$ 을 만족하고, 각 원소의 원자비로부터 하기 수식 (2), (3) 및 (4)로부터 산출되는 α , β 및 γ 의 값은, $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$, $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 및 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 를 만족한다.)

$$\alpha = 1.5 a / (1.5 (b + f) + c + d) \dots (2)$$

$$\beta = 1, 5 (b + f) / (c + d) \dots \dots \dots \quad (3)$$

서해기술문화

트치마침

(특허문서 0001) 특허문서 1: 국제 공개 2017/130006호 공개

박명의 내용

해결하려는 과제

프로필렌의 암모 산화에 있어서는, 아크릴로니트릴과 함께 시안화수소의 생산성도 높이는 것이 요구되고 있어, 아크릴로니트릴의 높은 순율을 유지하면서 시아하수소의 순율도 향상시키는 것이 관제로 되어 있다.

또한, 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 제조에 있어서는, 장시간, 연속하여 반응을 행함으로써 촉매의 성능이 저하하는 이득이 있다. 그때문에 아크릴로니트리 및 시안화수소가 생사의 계속할 수 있도록, 바우우 저지하

는 일없이, 반응계 내에 촉매의 추가가 행해지는 경우가 있다. 따라서, 반응계 내에 촉매의 추가를 행하는 경우에 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 생산성을 유지하기 위해, 암모 산화의 촉매로서의 성능을 가지며 또한 프로필렌 반응 활성(이하, 촉매 활성이라고도 함)이 높은 촉매가 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 프로필렌의 암모 산화에 있어서 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 프로필렌 반응 활성이 높은 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 금속종을 포함하며, 환원율이 특정 범위인 촉매는, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있고, 또한 촉매 활성이 높다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0013] [1] 몰리브덴파, 비스무트와, 철을 포함하는 촉매로서,

[0014] 환원율이, 0.20~5.00%의 범위인, 촉매.

[0015] [2] 상기 환원율이, 0.70~4.30%의 범위인, [1]에 기재된 촉매.

[0016] [3] 하기 식 (1)로 나타내는 조성을 갖는 복합 금속 산화물을 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 촉매.

[0017] $M_{1-2}B_{a}Fe_bX_cY_dZ_eO_f \quad (1)$

[0018] (식 (1) 중, X는, 니켈, 코발트, 마그네슘, 칼슘, 아연, 스트론튬, 바륨 및 텅스텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0019] Y는, 세륨, 크롬, 란탄, 네오디뮴, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 알루미늄, 봉소, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0020] Z는, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0021] a, b, c, d 및 e는, 각각 $0.1 \leq a \leq 2.0$, $0.1 \leq b \leq 2.8$, $0.1 \leq c \leq 10.0$, $0.1 \leq d \leq 3.0$ 및 $0.01 \leq e \leq 2.0$ 을 만족하고,

[0022] f는, 존재하는 다른 원소의 원자가 요구를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자수이다.)

[0023] [4] 몰리브덴파, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물을, 프로필렌, 공기 및 암모니아와 접촉시키는 접촉 공정을 포함하고,

[0024] 상기 접촉 공정이,

[0025] 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 초과의 상태(상태 1)로 하는 공정과,

[0026] 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 이하의 상태(상태 2)로 하는 공정

[0027] 을 포함하는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0028] [5] 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비가 0.12 초과이고,

[0029] 상기 상태 2에 있어서의 암모니아/공기의 몰비가 0.12 이하인, [4]에 기재된 촉매의 제조 방법.

[0030] [6] [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 촉매의 존재 하에, 프로필렌파, 분자 상태 산소와, 암모니아를 반응시키는 공정을 포함하는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

[0031] [7] 유동상 반응기에 의해 실시하는, [6]에 기재된 아크릴로니트릴의 제조 방법.

[0032] [8] 프로필렌에 대한 암모니아 및 공기의 몰비(프로필렌/암모니아/공기)가, $1.0/(0.8 \sim 2.5)/(7.0 \sim 12.0)$ 의 범위인, [6] 또는 [7]에 기재된 아크릴로니트릴의 제조 방법.

[0033] [9] 반응을 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 실시하는, [6]~[8] 중 어느 하나에 기재된 아크릴로니트릴의 제조 방법.

[0034] 본 발명의 촉매에 따르면, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 반응계 내의 프로필렌 반응 활성을 높일 수 있다. 따라서, 본 발명의 촉매의

존재 하에, 프로필렌을 암모 산화되는 공정을 포함하는 제조 방법은, 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 생산성을 높여, 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 효율적으로 공급할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명의 실시형태(이하, 「본 실시형태」라고 함)에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 본 실시형태에 제한되는 것이 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「~」를 이용하여 그 전후에 수치 또는 물성치를 끼워 표현하는 경우, 그 전후의 값을 포함하는 것으로서 이용한다. 예컨대, 「1~100」이라는 수치 범위의 표기는, 그 상한값 「100」 및 하한값 「1」의 쌍방을 포함하는 것으로 한다. 또한, 다른 수치 범위의 표기도 동일하다.
- [0036] 본 실시형태의 촉매는, 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함한다. 또한, 본 실시형태의 촉매의 환원율은 0.20~5.00%의 범위이다.
- [0037] 본 실시형태의 촉매를 프로필렌의 암모 산화에 이용함으로써, 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시형태의 촉매는 높은 촉매 활성을 갖기 때문에, 프로필렌의 암모 산화 반응계 내에 추가할 때의 촉매로서 이용하면, 장기간 운전에 의해 저하한 반응기 내 촉매의 프로필렌 반응 활성을 상승시킬 수 있다.
- [0038] 본 실시형태의 촉매의 환원율은 0.20~5.00%이고, 바람직하게는 0.70~4.30%이고, 보다 바람직하게는 1.00~3.70%이다.
- [0039] 환원율이 0.20% 이상 5.00% 이하이니 것으로 함으로써, 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율을 향상시키고, 또한 촉매 활성이 높아진다.
- [0040] 환원율을 0.20~5.00%로 하는 방법으로서는, 예컨대, 후술하는 실시예에 기재한 바와 같이, 촉매의 조제의 공정에 있어서, 암모니아/프로필렌의 몰비를 제어하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0041] 환원율은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0042] 본 실시형태의 촉매는, 적어도 몰리브덴(Mo), 비스무트(Bi) 및 철(Fe)을 포함하고 있으면 특별히 제한되지 않고, 그 외의 원소를 포함하고 있어도 좋다.
- [0043] 그 외의 원소로서는, 예컨대, 마그네슘 등이나 알칼리 금속 등을 들 수 있다.
- [0044] 예컨대, 마그네슘을 포함함으로써, 결정상을 안정화시킬 수 있어, 유동상 반응에 제공하였을 때의 성능 저하로 이어지는 결정상의 α 화를 억제하는 경향이 있다. 알칼리 금속을 포함함으로써, 부생성물의 생성을 억제하거나, 촉매의 소성 온도를 바람직한 영역으로 유지하거나 하는 경향이 있다.
- [0045] 본 실시형태의 촉매는, 식(1)으로 나타내는 조성을 갖는 복합 금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0046] $M_{0.12}B_{0.1}Fe_{0.8}X_{0.4}Y_{0.1}Z_{0.1}O_f \quad (1)$
- [0047] (식 (1) 중, X는, 니켈, 코발트, 마그네슘, 칼슘, 아연, 스트론튬, 바륨 및 텅스텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0048] Y는, 세륨, 크롬, 란탄, 네오디뮴, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 알루미늄, 봉소, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0049] Z는, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0050] a, b, c, d 및 e는, 각각, $0.1 \leq a \leq 2.0$, $0.1 \leq b \leq 2.8$, $0.1 \leq c \leq 10.0$, $0.1 \leq d \leq 3.0$ 및 $0.01 \leq e \leq 2.0$ 을 만족하고,
- [0051] f는, 존재하는 다른 원소의 원자가 요구를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자수이다.)
- [0052] 몰리브덴 12 원자에 대한 비스무트의 원자비(a)는, $0.1 \leq a \leq 2.0$, 바람직하게는 $0.2 \leq a \leq 1.8$ 이다.
- [0053] a가 0.1 이상 2.0 이하인 것으로 함으로써, 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 제조하는 반응 초기의 수율이 높아져, 반응의 안정성도 우수한 경향이 있다.
- [0054] 몰리브덴 12 원자에 대한 철의 원자비(b)는, $0.1 \leq b \leq 2.8$, 바람직하게는 $0.2 \leq b \leq 2.6$ 이다.

- [0055] 몰리브덴 12 원자에 대한 원소 X의 원자비(c)는, $0.1 \leq c \leq 10.0$ 이고, 바람직하게는 $0.2 \leq c \leq 9.6$ 이다. 원소 X는, 니켈, 코발트, 마그네슘, 칼슘, 아연, 스트론튬, 바륨 및 텅스텐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.
- [0056] 몰리브덴 12 원자에 대한 원소 Y의 원자비(d)는, $0.1 \leq d \leq 3.0$ 이고, 바람직하게는 $0.2 \leq d \leq 2.8$ 이다. 원소 Y는, 세륨, 크롬, 란탄, 네오디뮴, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 알루미늄, 붕소, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다. 원소 Y는, 적어도 세륨을 포함하는 것이 바람직하고, 크롬, 란탄, 네오디뮴, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 더 포함하고 있어도 좋다.
- [0057] 몰리브덴 12 원자에 대한 원소 Z의 원자비(e)는, $0.01 \leq e \leq 2.0$ 이고, 바람직하게는 $0.03 \leq e \leq 1.8$ 이다. 원소 Z는, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.
- [0058] 또한, 몰리브덴 12 원자에 대한 산소의 원자비(f)는, 존재하는 다른 원소의 원자가 요구를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자수이면 좋다.
- [0059] 본 실시형태의 촉매는, 담체에 담지된 것이어도 좋다. 담체로서는, 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아 등의 산화물이 이용되지만, 목적물의 선택성의 저하가 작고, 형성한 촉매 입자의 내마모성, 입자 강도가 양호해진다는 관점에서, 실리카가 적합하다. 즉, 본 실시형태의 촉매의 바람직한 양태의 하나는, 실리카를 더 포함하는 촉매이다.
- [0060] 실리카 담체의 양은, 실리카 담체와 복합 금속 산화물의 합계 질량에 대하여 20 질량%~80 질량%, 바람직하게는 30 질량%~70 질량%, 더욱 바람직하게는 40 질량%~60 질량%의 범위에서 이용된다.
- [0061] 본 실시형태의 촉매의 형상 및 입자의 크기로서는, 특별히 제한은 없지만, 유동상 촉매로서 사용하는 경우, 유동성의 관점에서, 구형이 바람직하고, $10\text{~}180 \mu\text{m}$ 의 입자경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0062] [촉매의 제조 방법]
- [0063] 본 실시형태의 촉매는, 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물을, 프로필렌, 공기 및 암모니아와 접촉하는 공정을 포함하고, 상기 공정이, 하기 상태 1 및 상태 2로 하는 공정을 포함하는 제조 방법에 따라 제조된다.
- [0064] 상기 상태 1은, 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 초과의 상태로 하는 공정이다. 또한, 상기 상태 2는, 암모니아/프로필렌의 몰비를, 2.50 이하의 상태로 하는 공정이다.
- [0065] 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비는, 2.50 초과의 값이고, 바람직하게는 5.00 초과의 값이다. 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 초과의 값으로 함으로써, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 촉매 활성이 높은 촉매를 얻을 수 있는 경향이 있다. 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 통상 30.00 이하의 값이고, 25.00 이하의 값이어도 좋고, 20.00 이하의 값이어도 좋다.
- [0066] 또한, 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비는, 바람직하게는 0.12 초과의 값이고, 보다 바람직하게는 0.21 초과의 값이다. 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.12 초과의 값으로 함으로써, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 촉매 활성이 높은 촉매를 얻을 수 있는 경향이 있다. 상기 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비의 하한값은, 특별히 제한되지 않지만, 통상 1.00 이하의 값이고, 0.70 이하의 값이어도 좋고, 0.50 이하의 값이어도 좋다.
- [0067] 상기 상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비는, 2.50 이하의 값이고, 바람직하게는 2.00 이하의 값이다. 상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.50 이하의 값으로 함으로써, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 촉매 활성이 높은 촉매를 얻을 수 있는 경향이 있다. 상기 상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비의 하한값은, 특별히 제한되지 않지만, 통상 0 초과의 값이고, 0.1 초과의 값이어도 좋고, 0.5 초과의 값이어도 좋다.
- [0068] 상기 상태 2에 있어서의 암모니아/공기의 몰비는, 바람직하게는 0.12 이하의 값이고, 보다 바람직하게는 0.10 이하의 값이다. 상태 2에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.12 이하의 값으로 함으로써, 프로필렌의 암모 산화의 생성물인 아크릴로니트릴의 높은 수율을 유지하면서 시안화수소의 수율도 향상시킬 수 있어, 촉매 활성이 높은 촉매를 얻을 수 있는 경향이 있다. 상기 상태 2에 있어서의 암모니아/공기의 몰비의 하한값은, 특별히 제

한되지 않지만, 통상 0 초파의 값이고, 0.01 초파의 값이어도 좋고, 0.05 초파의 값이어도 좋다.

[0069] 상기 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물은, 공지의 방법, 예컨대, 국제 공개 제2018/211858호에 기재된 제조 방법을 참고로 제조할 수 있다. 구체적으로는, 상기 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물은, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 몰리브덴, 비스무트, 철을 포함하는 슬러리를 분무 건조하여, 건조 입자를 얻는 공정과, 상기 건조 입자를 공기 중에서 소성하는 공정을 포함하는 방법에 따라 제조할 수 있다. 상기 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물은, 몰리브덴과, 비스무트와, 철에 더하여, 식 (1)로 나타내는 조성에 포함되는 금속을 포함하고 있어도 좋다. 상기 몰리브덴과, 비스무트와, 철을 포함하는 소성물은, 식 (1)로 나타내는 조성을 갖는 복합 금속 산화물인 것이 바람직하다.

[0070] 몰리브덴, 비스무트, 철을 포함하는 슬러리는, 촉매의 원료와, 용매를 혼합함으로써 얻어진다. 용매는 물인 것이 바람직하고, 상기 슬러리는 수성 슬러리인 것이 바람직하다. 본 실시형태의 촉매를 실리카에 담지하는 경우, 실리카를 포함한 수용액에 대하여 몰리브덴을 포함한 수용액을 혼합 교반하고, 그 후, 비스무트 및 다른 금속을 포함한 용액을 혼합 교반하는 조제법이 바람직하게 이용된다.

[0071] 실리카의 원료로서는 실리카 줄이 바람직하다. 그 외의 금속 성분이 혼합되지 않은 원료의 상태에 있어서의 실리카 줄의 바람직한 농도는, 10~50 질량%이다.

[0072] 슬러리를 조제하기 위한 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 니켈, 코발트, 마그네슘, 아연, 칼륨, 루비듐 및 세슘 등의, 촉매를 구성하는 각 원소의 원료는, 물 또는 질산에 가용인 염이면 좋고, 각 금속의 암모늄염, 질산염, 염산염, 황산염, 유기산염 등을 들 수 있다.

[0073] 몰리브덴을 포함하는 원료로서는 암모늄염이 적합하게 이용되고, 비스무트, 세륨, 철, 니켈, 마그네슘, 아연, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 포함하는 원료로서는 질산염이 적합하게 이용된다.

[0074] 몰리브덴, 비스무트, 철을 포함하는 슬러리는 분무 건조되어, 건조 입자가 조제된다.

[0075] 분무 건조에서는, 상기 슬러리를 분무 건조하여 구형의 입자가 얻어진다. 수성 슬러리의 분무는, 공업적으로 통상 이용되는 원심 방식, 이류체 노즐 방식, 고압 노즐 방식 등의 방법에 따라 행할 수 있고, 원심 방식에 따라 행하는 것이 바람직하다. 건조에는 가열된 공기를 이용하는 것이 바람직하고, 건조를 위한 열원으로서는 스텁, 전기 히터 등을 들 수 있다. 건조기의 입구 온도는, 바람직하게는 100°C~400°C, 보다 바람직하게는 150°C~300°C이다. 건조기의 출구 온도는, 바람직하게는 100°C~180°C, 보다 바람직하게는 120°C~170°C이다.

[0076] 전술한 바와 같이 얻어진 건조 입자는, 공기 중에서 소성되어 소성물이 얻어진다.

[0077] 소성은, 통상의 터널형 또는 로터리형의 킬른을 이용하여 행해진다. 소성 온도는, 바람직하게는 500~750°C, 보다 바람직하게는 500~680°C의 범위이다. 소성 시간은, 소성 온도에 따라 적절하게 조정하면 좋고, 바람직하게는 1~20시간의 범위이다.

[0078] 본 실시형태의 소성물의 크기로서는, 특별히 제한은 없지만, 구형이 바람직하고, 10~180 μm 의 입자경을 갖는 것이 바람직하다.

[0079] 전술한 바와 같이 얻어진 소성물은, 프로필렌, 암모니아 및 공기와 접촉하는 상태로 제공되고, 접촉에서는 유동층 반응기를 적합하게 이용할 수 있다.

[0080] 유동층 반응기로서는, 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 종형 원통형이며, 공기 분산판, 그 위에 프로필렌 및 암모니아 공급용의 원료 가스 분산판 및 반응기 출구 등을 구비하는 반응기를 적합하게 이용할 수 있다.

[0081] 유동층 반응기를 이용한 프로필렌, 암모니아 및 공기와의 접촉은, 구체적으로는 이하와 같이 행할 수 있다.

[0082] 이하의 공정 A~B는, 후술하는 상태 1 및 2가 되기 전의 처리 공정으로서, 필요에 따라 행해진다.

[0083] 공정 A: 먼저, 몰리브덴, 비스무트, 철을 포함하는 소성물을 유동층 반응기에 충전하고, 공기 분산판으로부터 공기를 유량 500~100000 Nm^3/hr 로, 원료 가스 분산판으로부터 질소를 유량 500~10000 Nm^3/hr 로 공급하며, 반응기 내의 온도를 350~550°C로 한다.

[0084] 공정 B: 다음에, 공기의 유량을 500~100000 Nm^3/hr 의 30~70% 정도로 저하시키고, 원료 가스 분산판으로부터 암모니아를 공급하여 유량을 500~10000 Nm^3/hr 로 한다.

[0085] 다음에 상태 1로서, 원료 가스 분산판으로부터 프로필렌을 공급한다. 이때, 암모니아/프로필렌의 몰비가 2.5 초

파이고, 암모니아/공기의 몰비가 0.12 초과인 유량으로 한다.

[0086] 그 후, 상태 2로서, 암모니아/프로필렌의 몰비가 2.5 이하이고, 암모니아/공기의 몰비가 0.12 이하인 유량으로 한다.

[0087] 계속해서, 질소의 공급을 정지한다.

[0088] 이를 상태 1 및 2를 거침으로써, 본 실시형태의 촉매를 얻을 수 있다.

[0089] 상태 1을 계속하는 시간은, 통상 0.1~5.0시간이고, 바람직하게는 0.5~3.0시간이다.

[0090] 상태 2를 계속하는 시간은, 특별히 제한되지 않고, 적절하게 조정하면 좋고, 통상 0.1시간 이상이고, 바람직하게는 0.5시간 이상이다. 상태 2를 계속하는 시간은, 특별히 제한되지 않고, 적절하게 조정하면 좋다. 또한, 상태 2를 거친 후, 그대로 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 제조를 계속해서 행하여도 좋고, 그때, 암모니아/프로필렌의 몰비가 2.5 이하이고, 암모니아/공기의 몰비가 0.12 이하인 유량으로 하는 것, 즉, 상태 2를 계속하여도 좋다. 상태 2는, 전술한 바와 같이 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 제조와 계속적으로 행할 수 있는데, 상태 2의 시간을, 통상 20시간 이하로 하여도 좋고, 10시간 이하로 하여도 좋다.

[0091] 상태 1의 반응기 내 온도는, 통상 350~550°C이고, 상태 2일 때의 반응기 내 온도는, 통상 300~500°C이다. 상태 1 및 2의 반응기 내 압력은, 반응기 텁에 있어서 통상 0.01~1.00 MPa이다.

[0092] [아크릴로니트릴 및 시안화수소의 제조 방법]

[0093] 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조 방법은, 본 실시형태의 촉매를 이용하는 것이다. 즉, 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조 방법은, 본 실시형태의 촉매의 존재 하에, 프로필렌과, 분자 상태 산소와, 암모니아를 반응시키는 공정을 포함한다. 본 실시형태의 제조 방법은, 유동상 암모 산화 반응에 의해 행하는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조는, 전술한 촉매의 제조에 이용한 유동층 반응기와 동일한 반응기로 행할 수 있다.

[0094] 본 실시형태의 제조 방법에 따라, 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 제조할 수 있다.

[0095] 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조 방법은, 예컨대 통상 이용되는 유동층 반응기 내에서 행해져도 좋다. 원료의 프로필렌 및 암모니아는, 반드시 고순도일 필요는 없고, 공업 등급의 것을 사용할 수 있다. 또한, 분자 상태 산소원으로서는, 통상 공기를 이용하는 것이 바람직하지만, 산소를 공기와 혼합하는 등에 의해 산소 농도를 높인 가스를 이용할 수도 있다.

[0096] 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조 방법에 있어서의 분자 상태 산소원이 공기인 경우, 원료 가스의 조성(프로필렌에 대한 암모니아 및 공기의 몰비; 프로필렌/암모니아/공기)은, 바람직하게는 $1/(0.8\sim2.5)/(7.0\sim12.0)$ 의 범위이고, 보다 바람직하게는 $1/(0.9\sim1.3)/(8.0\sim11.0)$ 의 범위이다.

[0097] 본 실시형태의 아크릴로니트릴의 제조 방법에 있어서의 반응 온도는, 바람직하게는 300~500°C의 범위이고, 보다 바람직하게는 400~480°C의 범위이다. 반응 압력은, 바람직하게는 상압~0.3 MPa의 범위이다. 원료 가스와 촉매와의 접촉 시간은, 바람직하게는 0.5~20(sec · g/cc), 보다 바람직하게는 1~10(sec · g/cc)이다.

[0098] 실시예

[0099] 이하에 실시예를, 예를 들어 본 실시형태를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시형태는 이를 실시예에 의해 조금도 한정되는 것이 아니다. 또한, 각종 물성의 평가 방법은 하기에 도시하는 바와 같다.

[0100] [환원율 측정]

[0101] 환원율의 측정은, 하기 방법으로 행하였다.

[0102] 먼저, 300 mL의 비이커에, 5 mL의 정제수와, 각 실시예, 각 비교예에서 제조한 촉매의 각각을 1.4 g 첨가하고, 황산 수용액(물 체적:황산 체적=1:1)을 5 mL 첨가하였다.

[0103] 다음에, 0.005 mol/L 과망간산칼륨 수용액을 24 mL 첨가하고, 추가로 황산 수용액(물 체적:황산 체적=1:1)을 10 mL 첨가하였다. 또한, 전체 액량이 150 mL가 될 때까지 정제수를 첨가하여, 73°C의 탕욕에서 1시간 가열하고, 그 후 여과지를 이용하여 혼합물을 여과 분별함으로써, 여과액을 회수하였다.

[0104] 상기 여과액에 0.0125 mol/L 옥살산나트륨 용액을 15 mL 첨가한 후, 73°C의 탕욕에서 10분 가열하고, 황산 수용액(물 체적:황산 체적=1:1)을 2 mL 첨가하였다.

[0105] 그 후, 여과액을, 0.005 mol/L 과망간산칼륨 용액으로 적정하여, 여과액이 다갈색이 된 상태를 종점으로 함으로써, 과망간산칼륨 적정량(mL)을 기록하였다.

[0106] 환원율은, 과망간산칼륨의 첨가량(24 mL), 옥살산나트륨의 첨가량(15 mL), 1전자당의 산소의 물질량 8, 단위를 맞추기 위한 수치 40에 기초하여, 하기 수식에 따라 산출하였다.

[0107] [수식 1]

$$\text{환원율}(\%) = \frac{((24 + \text{과망간산칼륨 적정량}) - 15) \times 8 \times 100}{40 \times 1000 \times (1.4 \times A \times (1 - (\text{실리카 줄 농도} / 100)))}$$

[0108]

[0109] 환원율을 산출하기 위한 식 중의 A는, 금속 산화물 분자 중의 산소 물질량의 비율이다. 또한, 하기 수식 중의 $M_{금속of}$ 는 각 금속 원자비에 따른 금속 산화물의 물질량이고, $M_{금속}$ 은 각 금속의 물질량이다.

[0110] [수식 2]

$$A = \frac{((M_{Mo12Of} + M_{BiaOf} + M_{FebOf} + M_{XcOf} + M_{YdOf} + M_{ZeOf}) - (M_{Mo12} + M_{Bia} + M_{Feb} + M_{Xc} + M_{Yd} + M_{Ze}))}{(M_{Mo12Of} + M_{BiaOf} + M_{FebOf} + M_{XcOf} + M_{YdOf} + M_{ZeOf})}$$

[0111]

[0112] [프로필렌 전화율, 아크릴로니트릴 수율, 시안화수소 수율]

[0113] 실시예 및 비교예에서 얻어진 촉매를 이용하여, 프로필렌의 암모 산화 반응에 의해 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 제조하였다. 그때에 사용하는 반응관으로서는, 10 폐쉬의 금망을 1 cm 간격으로 16장 내장한 내경 25 mm의 파일렉스(등록 상표) 유리관을 사용하였다.

[0114] 촉매량 50 cc, 반응 온도 430°C, 반응 압력 0.17 MPa로 설정하고, 프로필렌/암모니아/공기의 혼합 가스를 전체 가스 유량으로서 250~450 cc/sec(NTP 환산)으로 공급하여 반응을 실시하였다. 그때, 혼합 가스 중의 프로필렌의 함유량은 9 용적%로 하고, 프로필렌/암모니아/공기의 몰비는 1/(0.7~2.5)/(8.0~13.5)로 하여, 그 범위 내에서, 하기 수식으로 정의되는 황산 원단위가 20±2 kg/T-AN이 되도록 암모니아 유량을, 또한 반응기 출구 가스의 산소 농도가 0.2±0.02 용적%가 되도록 공기 유량을, 적절하게 변경하였다. 또한, 혼합 가스 전체의 유속을 변경함으로써, 하기 수식으로 정의되는 접촉 시간을 변경하여, 하기 수식으로 정의되는 프로필렌 전화율이 99.3±0.2%가 되도록 설정하였다.

[0115] 반응에 의해 생성하는 아크릴로니트릴 수율 및 시안화수소의 수율은, 하기 수식과 같이 정의되는 값으로 하였다.

[0116] [수식 3]

$$\text{황산 원단위 (kg/T-AN)} = \frac{\text{미반응의 암모니아를 종화하는 데 필요한 황산의 중량 (kg)}}{\text{아크릴로니트릴의 생산 중량 (T)}}$$

$$\text{접촉 시간 (sec)} = \frac{\text{촉매량 (cc)}}{\text{혼합 가스 유량 (cc-NTP/sec)}} \times \frac{273}{273 + \text{반응 온도 (°C)}} \times \frac{\text{반응 압력 (MPa)}}{0.10}$$

$$\text{프로필렌 전화율 (\%)} = \frac{\text{소비된 프로필렌 (mol)}}{\text{공급된 프로필렌 (mol)}} \times 100$$

$$\text{아크릴로니트릴 수율 (\%)} = \frac{\text{생성된 아크릴로니트릴 (mol)}}{\text{공급된 프로필렌 (mol)}} \times 100$$

$$\text{시안화수소 수율 (\%)} = \frac{\text{생성된 시안화수소 (mol)}}{\text{공급된 프로필렌 (mol)}} \times 100$$

[0117]

[0118] [촉매 활성]

[0119] 촉매 활성은, 촉매의 활성의 높이를 나타내고, 전술한 방법에 따라 구한 프로필렌의 전화율로부터 산출되는 반응 속도에 의해 표시된다.

[0120] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 촉매를 이용하여, 프로필렌의 암모 산화 반응에 의해 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 제조하였다. 그때에 사용하는 반응관으로서는, 내경 10 mm의 SUS316제 반응관을 사용하였다.

[0121]

촉매량 1 cc, 반응 온도 440°C, 반응 압력은 적정압으로 하여, 프로필렌/암모니아/산소/헬륨의 혼합 가스를 전체 가스 유량으로서 40 cc/sec(NTP 환산)로 공급하여 반응을 실시하였다. 그때, 혼합 가스 중의 프로필렌의 함유량은 5.4 용적%로 하고, 프로필렌/암모니아/산소의 몰비는 1/1.2/1.89로 하고, 헬륨은 전체 가스 유량이 40 cc/sec(NTP 환산)가 되는 유량으로 하였다. 혼합 가스의 유속으로부터, 전술한 수식으로 정의되는 접촉 시간과,

공급 및 소비된 프로필렌의 값으로부터, 전술한 수식으로 정의되는 프로필렌 전화율을 산출하였다.

[0122] 이들의 접촉 시간, 프로필렌 전화율로부터, 촉매 활성은 하기 수식으로 구해진다.

[0123] 촉매 활성 $K(Hr^{-1}) = -3600 / (\text{접촉 시간}) \times \ln((100 - \text{프로필렌 전화율}) / 100)$

[0124] (식 중, \ln 은 자연 대수를 나타낸다.)

[0125] [실시예 1]

[0126] 금속 성분의 조성이 $Mo_{12.00}Bi_{0.37}Fe_{1.42}Co_{4.47}Ni_{3.30}Ce_{0.91}Rb_{0.14}$ 로 표시되는 60 질량% 복합 금속 산화물을 40 질량%의 실리카로 이루어지는 담체에 담지한 복합 금속 산화물 입자, 즉, 소성체를 이용하여, 프로필렌, 암모니아 및 공기의 접촉 처리를 행하였다. 또한, 소성체는, 몰리브덴, 비스무트, 철, 코발트, 니켈, 세륨, 루비듐을 포함하는 슬러리를 분무 건조하여, 건조 입자를 얻고, 상기 건조 입자를 공기 중에서 소성함으로써 조제하였다.

[0127] 접촉 처리에 이용한 유동층 반응기는, 내경 8 m, 길이 20 m의 종형 원통형이며, 밑에서부터 2 m의 위치에 공기 분산판, 그 위에 프로필렌 및 암모니아 공급용의 원료 가스 분산판을 가지며, 반응기 밑에서부터 5 m의 높이의 단면에 8개, 6 m의 높이의 단면에 4개 있는 온도계 12개의 평균값을 반응 온도로 하여, 관리를 행하였다.

[0128] 구체적으로는 이하와 같이 조작을 행하였다.

[0129] 먼저, 상기 소성체를 정지층 높이로 2.7 m가 되는 분만큼 반응기에 충전하였다.

[0130] 충전 후, 전술한, 공정 A, 공정 B를 행하였다.

[0131] 다음에, 상태 1로서, 암모니아/프로필렌의 몰비(N/C)가 15.00, 암모니아/공기의 몰비(N/A)가 0.20이 되도록 유량을 조절하였다.

[0132] 상기 상태 1을 0.6시간 계속한 후, 상태 2로서, 암모니아/프로필렌의 몰비(N/C)가 1.20이고, 암모니아/공기의 몰비(N/A)가 0.10인 유량으로 하여, 3.0시간 경과시킴으로써, 실시예 1의 촉매를 얻었다.

[0133] 이때, 실시예 1의 촉매의 환원율은 0.65%이고, 촉매 활성은 7.7이었다.

[0134] 또한, 이 실시예 1의 촉매를 이용하여, 암모 산화 반응에 의해 아크릴로니트릴 및 시안화수소를 제조하였다. 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.1%, HCN 수율은 3.4%였다.

[0135] [실시예 2]

[0136] 상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 1.00이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 2의 촉매를 얻었다.

[0137] 이때, 실시예 2의 촉매의 환원율은 0.36%이고, 촉매 활성은 7.6이었다.

[0138] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 3.3%였다.

[0139] [실시예 3]

[0140] 상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 0.85가 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 3의 촉매를 얻었다.

[0141] 이때, 실시예 3의 촉매의 환원율은 0.27%이고, 촉매 활성은 7.4였다.

[0142] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 3.3%였다.

[0143] [실시예 4]

[0144] 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 10.00이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 4의 촉매를 얻었다.

[0145] 이때, 실시예 4의 촉매의 환원율은 0.48%이고, 촉매 활성은 7.6이었다.

[0146] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.1%, HCN 수율은 3.4%였다.

[0147] [실시예 5]

[0148] 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 3.00이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작

을 행하여, 실시예 5의 촉매를 얻었다.

[0149] 이때, 실시예 5의 촉매의 환원율은 0.22%이고, 촉매 활성은 7.5였다.

[0150] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 3.3%였다.

[실시예 6]

[0152] 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.10이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 6의 촉매를 얻었다.

[0153] 이때, 실시예 6의 촉매의 환원율은 0.21%이고, 촉매 활성은 7.4였다.

[0154] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 3.2%였다.

[실시예 7]

[0156] 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.22가 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 7의 촉매를 얻었다.

[0157] 이때, 실시예 7의 촉매의 환원율은 0.82%이고, 촉매 활성은 8.0이었다.

[0158] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.1%, HCN 수율은 3.5%였다.

[실시예 8]

[0160] 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.24가 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 8의 촉매를 얻었다.

[0161] 이때, 실시예 8의 촉매의 환원율은 1.09%이고, 촉매 활성은 7.9였다.

[0162] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 83.8%, HCN 수율은 3.8%였다.

[실시예 9]

[0164] 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.27이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 9의 촉매를 얻었다.

[0165] 이때, 실시예 9의 촉매의 환원율은 3.60%이고, 촉매 활성은 8.0이었다.

[0166] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 83.4%, HCN 수율은 4.1%였다.

[실시예 10]

[0168] 상태 1에 있어서의 암모니아/공기의 몰비를 0.30이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 실시예 10의 촉매를 얻었다.

[0169] 이때, 실시예 10의 촉매의 환원율은 4.20%이고, 촉매 활성은 7.8이었다.

[0170] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 83.2%, HCN 수율은 4.3%였다.

[비교예 1]

[0172] 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.00이 되는 유량, 암모니아/공기의 몰비를 0.10이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 비교예 1의 촉매를 얻었다.

[0173] 이때, 비교예 1의 촉매의 환원율은 0.05%이고, 촉매 활성은 6.8이었다.

[0174] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 2.9%였다.

[비교예 2]

[0176] 상태 1에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 2.00이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 비교예 2의 촉매를 얻었다.

[0177] 이때, 비교예 2의 촉매의 환원율은 0.15%이고, 촉매 활성은 7.0이었다.

[0178] 또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 84.2%, HCN 수율은 3.0%였다.

[0179] [비]교예 3]

상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비를 8.50이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 비교예 3의 촉매를 얻었다.

이때, 비교예 3의 촉매의 환원율은 5.30%이고, 촉매 활성은 6.3이었다.

또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 82.3%, HCN 수율은 4.1%였다.

[0183] [비]교예 4]

상태 2에 있어서의 암모니아/프로필렌의 몰비가 15.00이 되는 유량으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 비교예 4의 촉매를 얻었다.

이때, 비교예 4의 촉매의 환원율은 8.30%이고, 촉매 활성은 5.1이었다.

또한, 이때 반응기 출구의 가스를 분석한 결과, AN 수율은 71.0%, HCN 수율은 6.3%였다.

표 1

	암모니아/프로필렌 (N/C)		암모니아/공기 (N/A)		환원율(%)	AN수율(%)	HCN수율(%)	촉매 활성
	상태 1	상태 2	상태 1	상태 2				
실시예1	15.00	1.20	0.20	0.10	0.65	84.1	3.4	7.7
실시예2	15.00	1.00	0.20	0.10	0.36	84.2	3.3	7.6
실시예3	15.00	0.85	0.20	0.10	0.27	84.2	3.3	7.4
실시예4	10.00	1.20	0.20	0.10	0.48	84.1	3.4	7.6
실시예5	3.00	1.20	0.20	0.10	0.22	84.2	3.3	7.5
실시예6	15.00	1.20	0.10	0.10	0.21	84.2	3.2	7.4
실시예7	15.00	1.20	0.22	0.10	0.82	84.1	3.5	8.0
실시예8	15.00	1.20	0.24	0.10	1.09	83.8	3.8	7.9
실시예9	15.00	1.20	0.27	0.10	3.60	83.4	4.1	8.0
실시예10	15.00	1.20	0.30	0.10	4.20	83.2	4.3	7.8
비교예1	2.00	1.20	0.10	0.10	0.05	84.2	2.9	6.8
비교예2	2.00	1.20	0.20	0.10	0.15	84.2	3.0	7.0
비교예3	15.00	8.50	0.20	0.10	5.30	82.3	4.1	6.3
비교예4	15.00	15.00	0.20	0.10	8.30	71.0	6.3	5.1

[0187]

본 출원은 2018년 4월 13일 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2018-077658호)에 기초하는 것이며, 이들의 내

용은 여기에 참조로서 취급된다.

산업상 이용가능성

[0189]

본 발명의 촉매는, 프로필렌을 암모 산화하는 공정을 포함하는 아크릴로니트릴 및 시안화수소의 제조에 있어서 산업상의 이용 가능성을 갖는다.