



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월04일
(11) 등록번호 10-2119088
(24) 등록일자 2020년05월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) *B01J 23/881* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 253/26* (2006.01)
C07C 255/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/887 (2013.01)
B01J 23/881 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7033469
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월23일
 심사청구일자 2017년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월20일
- (65) 공개번호 10-2017-0139602
- (43) 공개일자 2017년12월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/002140
- (87) 국제공개번호 WO 2017/130906
 국제공개일자 2017년08월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-011808 2016년01월25일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP07289901 A*
 JP2004105951 A*
 CN1600423 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 아사히 가세이 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
- (72) 발명자
 후쿠자와 아키요시
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
 가네타 마사토시
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 **유동상 암모산화 반응 촉매 및 아크릴로니트릴의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 실리카와 금속 산화물을 포함하고, 상기 실리카 및 금속 산화물의 복합체가 하기 일반식(1)으로 표시되는 유동상 암모산화 반응 촉매에 관한 것이다:



(식(1) 중, X는 K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 나타내며, $0.1 \leq a \leq 1$, $1 \leq b \leq 3$, $1 \leq c \leq 6.5$, $1 \leq d \leq 6.5$, $0.2 \leq e \leq 1.2$, $f \leq 0.05$ 및 $0.05 \leq g \leq 1$ 을 만족하고, h는 실리카를 제외한 각 구성 원소의 원자수를 만족하고, A는 실리카의 함유량(질량%)을 나타내며, $35 \leq A \leq 48$ 을 만족하고, 하기 식(2), 식(3) 및 식(4)으로부터 산출되는 α , β 및 γ 의 값이 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$, $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 및 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 를 만족한다.)

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

$$\beta = 1.5(b+f) / (c+d) \cdots (3)$$

$$\gamma = d/c \cdots (4)$$

(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0045 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C07C 253/26 (2013.01)

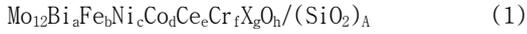
C07C 255/28 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리카와 금속 산화물을 포함하고, 상기 실리카 및 금속 산화물의 복합체가 하기 일반식(1)으로 표시되는 유동상 암모산화 반응 촉매.



(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, SiO₂는 실리카를 나타내고, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각각의 원소의 원자비를 나타내며, 0.1 ≤ a ≤ 1, 1 ≤ b ≤ 3, 1 ≤ c ≤ 6.5, 1 ≤ d ≤ 6.5, 0.2 ≤ e ≤ 1.2, f ≤ 0.05 및 0.05 ≤ g ≤ 1을 만족하고, h는 실리카를 제외한 각 구성 원소의 원자수를 만족하는 산소 원자의 원자비이고, A는 상기 복합체 중의 실리카의 함유량(질량%)을 나타내며, 35 ≤ A ≤ 48을 만족하고, 각 원소의 원자비로부터 하기 식(2), 식(3) 및 식(4)으로 산출되는 α, β 및 γ의 값이 0.03 ≤ α ≤ 0.08, 0.2 ≤ β ≤ 0.4 및 0.5 ≤ γ ≤ 2를 만족한다.)

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

$$\beta = 1.5(b+f) / (c+d) \quad (3)$$

$$\gamma = d/c \quad (4)$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 X가 루비듐인 유동상 암모산화 반응 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 각 원소의 상기 원자비로부터 하기 식(5)에 의해 산출되는 δ가 1.1 ≤ δ ≤ 3.0을 만족하는 것인 유동상 암모산화 반응 촉매.

$$\delta = e/a \quad (5)$$

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법으로서,

원료 슬러리를 조제하는 제1 공정, 상기 원료 슬러리를 분무 건조하여 건조 입자를 얻는 제2 공정 및 상기 건조 입자를 소성하는 제3 공정을 포함하고,

상기 제1 공정에 있어서, 상기 실리카의 원료로서 오직 1 종류의 실리카 졸을 이용하고, 상기 실리카 졸은 일차 입자의 평균 입자 직경이 5 nm 이상 50 nm 미만인 실리카 졸로서, 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 평균 입자 직경에 대한 표준편차가 30% 미만인 실리카 졸을, 상기 실리카의 원료로서 이용하는, 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법으로서,

원료 슬러리를 조제하는 제1 공정, 상기 원료 슬러리를 분무 건조하여 건조 입자를 얻는 제2 공정 및 상기 건조 입자를 소성하는 제3 공정을 포함하고,

상기 제1 공정에 있어서, 상기 실리카의 원료로서 2 종류 이상의 실리카 졸의 혼합물을 이용하고, 상기 혼합물의 일차 입자의 평균 입자 직경이 5 nm 이상 50 nm 미만이고,

상기 혼합물의 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 평균 입자 직경에 대한 표준 편차가 30% 미만인, 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 유동상 암모산화 반응 촉매를 이용하는 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 유동상 암모산화 반응 촉매를 유동상 반응기에 공급하고, 상기 유동상 암모산화 반응 촉매의 존재 하에서 프로필렌과 분자상 산소와 암모니아를 암모산화 반응시키는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

분자상 산소원이 공기이며, 프로필렌에 대한 암모니아 및 공기의 몰비는, 프로필렌/암모니아/공기의 비로 $1/(0.8\sim 1.4)/(7\sim 12)$ 의 범위인, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유동상 암모산화 반응 촉매 및 이것을 이용한 아크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 프로필렌을 분자상 산소 및 암모니아와 반응(암모산화 반응)시킴으로써 아크릴로니트릴을 제조하는 방법은 잘 알려져 있다. 이 암모산화 반응에 이용되는 촉매도 다수 제안되어 있다.

[0003] 아크릴로니트릴을 제조할 때에 이용되는 촉매에는 다양한 원소가 적용되며, 그 예시되는 성분의 수도 많아, 이러한 다원소계의 복합 산화물 촉매에 관해서는 성분의 조합이나 조성의 개량이 검토되고 있다. 예컨대, 특허문헌 1에는, 몰리브덴, 비스무트 및 철을 필수 원소로서 포함하고, 니켈, 코발트, 크롬, 칼륨, 세륨, 마그네슘, 루비듐 등의 원소를 임의 성분으로서 포함하며, 또한 촉매 담체로서의 실리카의 제조에 이용하는 실리카 원료가, 일차 입자의 평균 입자 직경 20~55 nm 미만인 실리카 졸 40~100 중량%와, 일차 입자의 평균 입자 직경 5~20 nm 미만인 실리카 졸 60~0 중량%의 혼합물로 이루어지고, 실리카 졸의 일차 입자의 입경 분포에 있어서, 평균 직경에 대한 표준편차가 30% 이상인 입자상 다공성 암모산화 촉매가 기재되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 루비듐, 세륨, 크롬, 마그네슘, 철, 비스무트 및 몰리브덴을 필수 원소로 하고, 니켈 또는 니켈 및 코발트의 적어도 한쪽을 포함하는 촉매가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 몰리브덴, 비스무트, 철, 크롬, 세륨, 니켈, 마그네슘, 코발트, 망간, 칼륨 및 루비듐을 필수 원소로 하고, 그 밖에 임의의 원소를 이용한 촉매가 기재되어 있다.

[0005] 더욱이, 또한 특허문헌 4, 5에는, 소정의 일반식으로 원소의 종류나 성분 농도의 범위를 특정하는 것 외에, 이들 원소끼리의 원자비가 일정한 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 촉매가 기재되어 있다.

[0006] 상기한 것 외에, 최근의 문헌에 기재된 촉매는, 촉매의 물성이나 결정성을 특정한 것이나, 소정의 제조 방법에 의해서 고성능의 촉매를 얻는 방법이 제안되어 있다. 보다 상세하게는, 촉매 입자 중의 금속 산화물 입자의 사이즈와 그 비율을 특징으로 하는 것(예컨대, 특허문헌 6 참조), 알칼리 금속을 함침 조작에 의해서 촉매 중에 도입하는 것(예컨대, 특허문헌 7 참조), 촉매 조성물의 X선 회절 피크비를 특정한 것(예컨대, 특허문헌 8 참조) 등이 제안되어 있고, 각각 목적으로 하는 제조물인 아크릴로니트릴의 수율이 향상되는 것이 효과로서 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 제5188005호 명세서
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 제4709549호 명세서

- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 제4588533호 명세서
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 제5011167호 명세서
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특허 제5491037호 명세서
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 일본 특허공개 2013-17917호 공보
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7 : 일본 특허공개 2013-169482호 공보
- (특허문헌 0008) 특허문헌 8 : 일본 특허공표 2013-522038호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기한 문헌에 기재된 촉매를 이용했을 때에 얻어지는 아크릴로니트릴의 수율은, 과거부터 거슬러 올라가면 개선이 보이지만, 이들 문헌의 기재에서도 명백히 알 수 있는 것과 같이, 반응에 있어서의 부생성물은 아직도 존재한다. 이와 같이, 목적 생성물인 아크릴로니트릴의 수율의 한층 더한 향상이 요구된다. 또한, 반응의 부생성물을 적게 함으로써, 목적 생성물과 부생성물의 분리, 회수, 처리에 관련한 부하를 저하시킴으로써 환경상의 효과도 기대된다. 그 때문에, 종래 기술에 머무르지 않고, 아크릴로니트릴을 제조하는 데에 있어서 부생성물을 저감하는 방법, 결국은 고수율을 달성할 수 있는 촉매가 요구되고 있다. 또한, 이러한 고수율을 달성함에 있어서는, 원료의 소비량을 적게 하면서 또한 장기간 안정적으로 높은 수율을 유지할 수 있을 것이 중요하고, 이를 위해서는 라이프 성능, 형상이나 강도를 포함한 실용성 및 취급성이 우수한 촉매가 요구된다.
- [0009] 상기한 대로, 아크릴로니트릴을 고수율로 얻기 위해서, 원료의 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 높여, 목적 생성물의 수율을 향상시키는 것은 가능하다. 한편, 원료인 암모니아는, 원료인 프로필렌의 니트릴화에 소비되는 것 외에, 산화 분해되어 질소로 변환되는 경우나, 반응에서 소비되지 않고서 미반응분으로서 잔존하는 경우가 있다. 그 때문에, 미반응의 암모니아가 비교적 많이 잔존하는 조건, 즉 암모니아를 과잉 사용하는 조건을 적용한 경우, 목적 생성물의 수율은 높아지지만, 미반응의 암모니아를 처리하기 위해서 다량의 황산이 필요하게 되는 경우나, 황산 처리에 의해 생기는 황산암모늄염의 처리가 추가로 필요하게 되는 경우가 있다. 따라서, 미반응의 암모니아가 너무 남지 않는 조건, 결국은 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건에 있어서도 양호한 수율을 보이는 촉매가 바람직하다. 특허문헌 1~8에 기재된 촉매는, 상기한 관점에서 아직 성능이 불충분하다고 말할 수 있다.
- [0010] 본 발명은, 상기한 종래 기술이 갖는 과제에 감안하여 이루어진 것으로, 프로필렌의 암모산화 반응에 의한 아크릴로니트릴의 제조에 있어서, 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에서, 아크릴로니트릴을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 생산할 수 있는 촉매를 얻는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자는 상기한 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 프로필렌을 분자상 산소 및 암모니아와 반응시켜 아크릴로니트릴을 제조할 때에 이용하는 촉매로서, 이하에 나타내는 촉매가, 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에서도 높은 아크릴로니트릴의 반응 수율을 보이고, 취급성의 면에서도 우수한 성능을 보이는 것을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 다음과 같다.
- [0013] [1] 실리카와 금속 산화물을 포함하고, 상기 실리카 및 금속 산화물의 복합체가 하기 일반식(1)으로 표시되는 유동상 암모산화 반응 촉매.
- [0014]
$$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Ce}_e\text{Cr}_f\text{X}_g\text{O}_h / (\text{SiO}_2)_A \quad (1)$$
- [0015] (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, SiO₂는 실리카를 나타내고, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각각의 원소의 원자비를 나타내며, 0.1 ≤ a ≤ 1, 1 ≤ b ≤ 3, 1 ≤ c ≤ 6.5, 1 ≤ d ≤ 6.5, 0.2 ≤ e ≤ 1.2, f ≤ 0.05 및 0.05

$\leq g \leq 1$ 을 만족하고, h는 실리카를 제외한 각 구성 원소의 원자수를 만족하는 산소 원자의 원자비이고, A는 상기 복합체 중의 실리카의 함유량(질량%)을 나타내며, $35 \leq A \leq 48$ 을 만족하고, 각 원소의 원자비로부터 하기 식(2), 식(3) 및 식(4)에서 산출되는 α , β 및 γ 의 값이 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$, $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 및 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 를 만족한다.)

[0016] $\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d)$ (2)

[0017] $\beta = 1.5(b+f) / (c+d)$ (3)

[0018] $\gamma = d/c$ (4)

[0019] [2] 상기 X가 루비듐인, [1]에 기재한 유동상 암모산화 반응 촉매.

[0020] [3] 각 원소의 상기 원자비로부터 하기 식(5)에 의해 산출되는 δ 가 $1.1 \leq \delta \leq 3.0$ 을 만족하는, [1] 또는 [2]에 기재한 유동상 암모산화 반응 촉매.

[0021] $\delta = e/a$ (5)

[0022] [4] 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재한 유동상 암모산화 반응 촉매를 제조하는 방법으로서, 원료 슬러리를 조제하는 제1 공정, 이 원료 슬러리를 분무 건조하여 건조 입자를 얻는 제2 공정 및 상기 건조 입자를 소성하는 제3 공정을 포함하고,

[0023] 상기 제1 공정에 있어서, 일차 입자의 평균 입자 직경이 5 nm 이상 50 nm 미만인 실리카 졸로서, 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 평균 입자 직경에 대한 표준편차가 30% 미만인 실리카 졸을, 상기 실리카의 원료로서 이용하는, 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법.

[0024] [5] [1]~[3] 중 어느 것에 기재한 유동상 암모산화 반응 촉매를 이용하는, 아크릴로니트릴의 제조 방법.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 유동상 암모산화 반응 촉매를 이용하면, 프로필렌의 암모산화 반응에 의한 아크릴로니트릴의 제조에 있어서, 프로필렌에 대하여 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에서 아크릴로니트릴을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 생산할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 단순히 「본 실시형태」라고 한다.)에 관해서 상세히 설명한다. 이하의 본 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이하의 내용에 한정하는 취지가 아니다. 본 발명은 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0027] [촉매의 조성]

[0028] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 실리카와 금속 산화물을 포함하고, 상기 실리카 및 금속 산화물의 복합체가 하기 일반식(1)으로 표시된다.



[0030] (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, SiO₂는 실리카를 나타내고, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각각의 원소의 원자비를 나타내며, $0.1 \leq a \leq 1$, $1 \leq b \leq 3$, $1 \leq c \leq 6.5$, $1 \leq d \leq 6.5$, $0.2 \leq e \leq 1.2$, $f \leq 0.05$ 및 $0.05 \leq g \leq 1$ 을 만족하고, h는 실리카를 제외한 각 구성 원소의 원자수를 만족하는 산소 원자의 원자비이고, A는 상기 복합체 중의 실리카의 함유량(질량%)을 나타내며, $35 \leq A \leq 48$ 을 만족하고, 각 원소의 원자비로부터 하기 식(2), 식(3) 및 식(4)에서 산출되는 α , β 및 γ 의 값이 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$, $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 및 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 를 만족한다.)

[0031] $\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d)$ (2)

[0032] $\beta = 1.5(b+f) / (c+d)$ (3)

[0033] $\gamma = d/c$ (4)

[0034] 상기한 것과 같이 구성되어 있기 때문에, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 프로필렌의 암모산화 반응에 의한 아크릴로니트릴의 제조에 있어서, 프로필렌에 대하여 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에

서 아크릴로니트릴을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 생산할 수 있다.

- [0035] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 상기 식(1)에 나타내는 조성으로부터 알 수 있는 것과 같이, Cr의 원자비 f를 0.05 이하로 하는 것 외에, X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 그 원자비를 $0.05 \leq g \leq 1$ 의 범위로 하며, 몰리브덴, 비스무트, 철, 코발트, 니켈, 세륨의 어느 원자비나 0.1을 상회하기 때문에, 적어도 7종의 금속 원소로 구성되는 금속 산화물에 대하여 실리카를 더한 복합체를 갖는 것이라고 말할 수 있다.
- [0036] 각 원소에는, 각각에 촉매로서 기능하는데 있어서의 역할이 갖춰져 있고, 그 원소가 갖는 기능을 대체할 수 있는 원소, 대체할 수 없는 원소, 기능의 보조적 작용을 가져오는 원소 등, 그 촉매의 원소 구성이나 조성에 의해서 적절하게 선택적으로 첨가하는 쪽이 바람직한 원소 및 조성 비율이 변화된다. 또, 각 원소비에 관해서는 촉매의 원료의 투입 비율로부터 특정할 수 있다. 또한, 촉매의 원소 조성 및 실리카 담체량(질량%)은, 형광 X선 장치에 의한 정량 분석 측정에 의해서 확인할 수 있다. 예컨대, 리가크 제조 ZSX100e 형광 X선 장치(관구: Rh-4KW, 분광 결정: LiF, PET, Ge, RX25)를 이용하여, 각 원소의 매트릭스 효과를 보정하는 검량선에 기초하여 촉매 샘플의 정량 분석을 한다. 이러한 분석에 의해서 얻어진 값은, 설계상의 투입 조성 및 실리카 담체량(질량%)과 거의 일치한다. 즉, 사용 전의 촉매 조성 외에, 사용 중인 촉매 조성에 대하여도 상기 측정 방법을 이용함으로써 구할 수 있다.
- [0037] 몰리브덴은 금속 산화물을 형성시키는 데에 있어서의 주요 원소가 된다. 몰리브덴은, 다른 금속과의 복합 산화물체를 형성하여, 암모산화 반응을 촉진시키는 기능을 가지며, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매를 구성하는 금속 원소 중에서도 가장 함유량이 많다.
- [0038] 비스무트는, 몰리브덴, 철, 세륨과 복합 산화물을 형성하여, 프로필렌의 흡착 반응장을 형성시키는 원소가 된다. 비스무트가 적으면 프로필렌의 흡착 반응장을 잃게 되어, 프로필렌의 활성화 및 아크릴로니트릴의 수율이 저하한다. 또한, 지나치게 많으면 프로필렌의 분해 활성이 높아져, 아크릴로니트릴에의 선택적 반응이 저하한다. 그 때문에, 몰리브덴 원자비를 12로 한 경우에 비스무트의 원자비 a는 $0.1 \leq a \leq 1$ 의 범위로 한다. 상기와 같은 관점에서, $0.2 \leq a \leq 0.8$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $0.3 \leq a \leq 0.7$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 철은, 프로필렌의 흡착 반응장에 있어서, 촉매의 환원, 산화능을 촉진하는 기능이 있다고 추측된다. 프로필렌이, 암모산화될 때에 촉매 중의 격자 산소가 소비되어, 촉매가 환원 작용을 받는다. 그대로의 반응이 계속되면, 촉매 중의 산소가 없어져 암모산화 반응이 진행되지 않게 됨과 더불어 촉매가 환원 열화된다. 그 때문에, 기상 중의 산소를 촉매에 받아들여, 촉매의 환원 열화를 억제하는 기능이 필요하게 되고, 그 역할을 철이 담당한다고 추측된다. 또한, 그 원자비는, 적으면 충분히 기능하지 않고, 많으면 촉매의 산화능이 높아지므로 프로필렌의 분해 활성이 높아져, 아크릴로니트릴로의 선택율이 저하한다. 상기 관점에서, 철의 적성 원자비 b는 $1 \leq b \leq 3$ 의 범위에 있으며, $1 \leq b \leq 2.5$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $1 \leq b \leq 2$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 니켈은 철의 기능을 돕는 작용이 있다고 추측된다. 촉매의 환원, 산화 작용에 의해서 철의 원자가가 2가, 3가의 형태를 취함에 있어서, 니켈은 2가로서 존재하여, 촉매의 환원 산화 작용을 안정화시키는 기능이 있다고 추측된다. 상기 관점에서, 그 적성 원자비 c는 $1 \leq c \leq 6.5$ 의 범위에 있으며, $1 \leq c \leq 6$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $1.5 \leq c \leq 5$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 코발트는 니켈과 같은 기능을 가지고 있다고 추측된다. 단, 니켈과 몰리브덴의 복합 산화물체가 충격에 의해서 결정 구조가 변화되기 쉬운데 대하여, 코발트와 몰리브덴의 복합 산화물체의 결정 구조는 안정적이며, 코발트의 도입에 따라 장기간 사용 하에서의 결정 구조의 안정화로 이어져, 반응 안정성도 올라간다. 한편, 코발트는 니켈에 비해서 철과 복합 산화물체를 형성하기 쉽고, 철의 유효 작용을 억제하는 기능도 있기 때문에, 다른 원소와 마찬가지로 적성 범위가 존재한다. 상기 관점에서, 그 적성 원자비 d는 $1 \leq d \leq 6.5$ 의 범위에 있으며, $1 \leq d \leq 6$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $1.5 \leq d \leq 5$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0042] 세륨은 복합 산화물체의 구조 안정성을 올리는 효과를 갖는다. 촉매는 반응 하에서 반응 온도의 영향을 받으므로, 열안정성이 낮으면 촉매 입자 내부에서 금속 원소의 이동이 생겨, 성능 저하에 영향을 줄 가능성이 있다. 특히 비스무트몰리브데이트의 복합 산화물체의 탐만 온도는 낮고, 반응 조건 하에 있어서의 구조 안정성은 낮다. 세륨은 복합 산화물 중에 있어서, 구조 안정화시킴과 더불어 열안정성이 상승하여 촉매 입자 내의 금속 원소의 이동을 억제하는 기능이 있다고 추측된다. 상기 관점에서, 세륨의 적성 원자비 e는 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 의 범위

에 있으며, $0.4 \leq e \leq 1$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $0.6 \leq e \leq 1$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

- [0043] 크롬은 철에 작용하는 원소로 추측된다. 촉매의 환원 산화 작용에 의해서 철의 원자가가 2가, 3가의 형태를 취함에 있어서, 크롬은 3가로서 존재하여 철의 분해 활성을 억제하는 기능이 있다고 추측된다. 촉매계에 크롬이 들어가면, 반응 분해물인 COx가 감소하고, 아크릴로니트릴로의 선택 성능이 올라간다. 단, 많이 들어가면, 환원 산화 작용의 기능이 나빠져, 장기간 사용 하에서는 활성이 서서히 저하하는 경향이 있다. 실용적인 시점에서 장기간 안정화를 도모함에 있어서의 적성 원자비 f는 $f \leq 0.05$ 이며, 바람직하게는 $f \leq 0.03$ 이다. 또한, 촉매 수명의 향상만을 목적으로 하는 경우는 $f=0$ 이 바람직하다.
- [0044] X로 나타내어지는 알칼리 금속은 촉매의 프로필렌 활성을 제어하는 기능을 갖는다. 칼륨, 루비듐, 세슘의 각 원소에 의해서 활성을 조정함에 있어서의 적성 비율 g가 변해가는데, 대략 $0.05 \leq g \leq 1$ 의 범위에 있다. 알칼리 금속이 적으면 프로필렌 활성이 높지만, 프로필렌 및 생성물의 분해 활성도 높아져, 아크릴로니트릴의 수율이 저하한다. 한편, 많으면 아크릴로니트릴의 수율은 높아지는 방향에 있지만, 지나치게 많으면 프로필렌 활성이 저하하는데다, 아크릴로니트릴을 생성함에 있어서 양호한 활성점도 깨뜨려 버리기 때문에, 적성의 양을 이용할 필요가 있다. 상기 관점에서, X의 적성 원자비 g는 $0.05 \leq g \leq 0.7$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $0.05 \leq g \leq 0.5$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0045] 본 실시형태의 유동상 암모니아 반응 촉매에 있어서의 각 원소에는, 상술한 것과 같이, 각각에 역할이 갖춰져 있으며, 그 원소가 갖는 기능을 대체할 수 있는 원소, 대체할 수 없는 원소, 기능의 보조적 작용을 가져오는 원소 등이 있다고 생각된다. 이들 각 원소의 기능을 밸런스 좋게 발휘할 수 있는 촉매를 설계함으로써, 목적 생성물을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 얻을 수 있게 된다. 식(2), 식(3) 및 식(4)에 나타내는 파라미터가 만족하는 관계는, 원하는 성능을 갖는 촉매를 제조하기 위해 촉매를 설계함에 있어서의 본 발명자들의 기술 사상을 수식화한 것이다. 구체적으로는 이하의 기술 사상에 기초한 것이다.
- [0046] 상기 식(2)으로 표시되는 a는, 프로필렌의 흡착 반응장이 되는 복합 산화물을 형성하는 원소와, 그 반응장에서 반응을 안정적으로 유지하는 역할을 갖는 복합 산화물을 형성하는 원소의 비를 나타낸다. 반응점의 수가 많으면, 그 반응점에서 반응을 안정적으로 유지하는 물질의 양도 증가한다. 구체적으로는, 프로필렌으로부터 아크릴로니트릴을 생성하는 반응에 있어서 주체적으로 작동하는 비스무트몰리브데이트의 양과, 그 반응에 있어서, 소비되는 촉매 중의 격자 산소를 기상 분자 산소로부터 촉매 중에 공급하는 기능을 갖는 철, 크롬, 니켈, 코발트의 관계가, 프로필렌 반응에 있어서의 아크릴로니트릴을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 제조하기 위해서 중요하다. 따라서, a는 $0.03 \leq a \leq 0.08$ 의 조건을 만족하는 것이고, 바람직하게는 $0.04 \leq a \leq 0.08$ 의 조건을 만족하는 것이고, 보다 바람직하게는 $0.05 \leq a \leq 0.08$ 의 조건을 만족하는 것이다. a가 0.03 미만으로 되면, 촉매의 반응 활성이 저하하고, 또한 니트릴화의 반응도 진행되기 어렵게 되기 때문에, 아크릴로니트릴로의 선택율이 저하하여, 아크릴로니트릴의 수율이 낮아진다. 특히 촉매를 장기간에 사용해 나감에 있어서는, 반응장이 적어지는 것은 경시적인 성능 저하를 초래한다. 한편, a가 0.08을 넘으면, a가 낮을 때와 같은 저활성으로 되지는 않지만, 반응에 있어서 부생성물인 일산화탄소나 이산화탄소가 증가하여, 아크릴로니트릴의 수율은 저하한다. 이 때문에, 프로필렌의 분해 활성이 높아지는 것이 시사된다.
- [0047] 또, 비스무트, 철 및 크롬 원소의 원자비에 계수 1.5를 곱하는 것은, 몰리브덴 1 몰에 대하여 1.5 몰의 복합 산화물을 형성한다고 추측되기 때문이다. 한편, 니켈, 코발트는 몰리브덴 1 몰에 대하여 1 몰의 복합 산화물을 형성하기 때문에, 계수를 1로 한다.
- [0048] 이어서, 상기 식(3)으로 표시되는 β는 촉매의 산화 환원 작용에 영향을 준다. 반응에 의해서 촉매 중의 격자 산소가 소비되는 한편, 기상 중에 있는 분자상 산소를 촉매 중에 거둬들이는 효과가 철의 복합 산화물체에 있다고 생각되고 있다. 구체적으로는, 3가의 철을 갖는 철몰리브데이트가 2가의 철을 갖는 철몰리브데이트로 환원되거나, 반대로 2가의 철을 갖는 철몰리브데이트가 3가의 철을 갖는 철몰리브데이트로 산화되거나 함으로써, 촉매의 환원 산화를 반복하면서 촉매 중의 산소를 일정하게 유지하고 있다고 추측된다. 그리고, 3가의 철을 갖는 철몰리브데이트의 구조 안정화에 크롬이 작용하고, 2가의 철을 갖는 철몰리브데이트의 구조 안정화 및 기능을 보조하는 효과에 니켈, 코발트의 몰리브데이트가 작용한다고 추측된다. 그 때문에, β의 값은, 환원 산화 작용을 조정하는 원소 밸런스를 나타내는 것으로, 촉매 성능에 주는 효과로서 중요한 인자이다. 따라서, β의 적성 범위는 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 것이고, 바람직하게는 β가 $0.2 \leq \beta \leq 0.38$ 의 조건을 만족하는 것이고, 보다 바람직하게는 $0.24 \leq \beta \leq 0.35$ 의 조건을 만족하는 것이다. β가 0.2 미만이면 활성이 지나치게 낮아진다. 한편, β가 0.4를 넘으면 목적 생성물의 수율이 저하한다.
- [0049] 이어서, 상기 식(4)으로 표시되는 γ는 코발트와 니켈의 비를 나타낸다. 어느 원소나 철의 환원, 산화 작용을

안정화시키는 기능이 있다고 추측된다. 단, 니켈은, 결정 구조의 안정성에 있어서, 충격에 대하여 약하고, 유동층 반응에서 생기는 촉매끼리의 충돌, 반응기 벽면과의 충돌, 가스와의 접촉 등의 충격에 의해 결정 변화가 일어나, 반응 활성이 저하하는 요소를 가지고 있다. 한편, 코발트는 니켈에 대하여, 내충격성은 강하고, 결정 안정화에 효과를 보인다. 또한, 철과의 상호작용이 강하여, 철이 갖는 분해 활성을 억제하는 기능이 있고, 아크릴로니트릴의 수율 향상 효과도 있는 것이 시사된다. 단, 코발트도 양이 증가하면, 철과의 고용화가 진행되거나 하여, 경시 변화를 일으키거나, 철의 기능을 지나치게 억제하여, 성능 저하를 초래하는 경우가 있다. 그 때문에, 코발트와 니켈의 비는, 아크릴로니트릴을 고수율로 보다 길게 안정적으로 얻기 위해서 중요한 요소가 되며, 그 적성 범위는 $0.5 \leq x \leq 2$ 의 조건을 만족하는 것이고, 바람직하게는 x 가 $0.6 \leq x \leq 1.9$ 의 조건을 만족하는 것이고, 보다 바람직하게는 $0.7 \leq x \leq 1.8$ 의 조건을 만족하는 것이다.

[0050] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매에 있어서, 상술한 식(1)에 표시되는 것과 같이, 실리카의 함유량 A(질량%)가 35~48이다. 촉매에 차지하는 실리카의 질량비는, 유동상 반응에서 사용함에 있어서 중요한 촉매의 형상, 강도를 얻는 데에 있어서 중요 인자가 될 뿐만 아니라, 높은 반응성을 얻기 위한 요소로서도 중요하다. 실리카의 양이 적으면, 유동상 촉매로서 필요한 구상 입자의 형성이 어렵게 되고, 입자 표면의 평활성도 내려갈 뿐만 아니라, 내마모 강도, 압괴 강도도 낮아진다. 한편, 실리카의 양이 많아지면, 아크릴로니트릴의 수율이 저하하는 등 반응성이 내려간다. 상기한 관점에서, 상기 A는 바람직하게는 35~45이며, 보다 바람직하게는 38~45이고, 더욱 바람직하게는 38~43이다.

[0051] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매에 있어서는, 알칼리 금속으로서 칼륨, 루비듐, 세슘이 포함될 수 있지만, 그 중에서도 루비듐이 바람직하다. 칼륨, 루비듐, 세슘의 순서로 활성 영향의 정도가 커지며, 칼륨에서 루비듐, 세슘으로 바뀌 감으로써, 사용하는 양도 적어져 간다. 또한, 알칼리 금속의 종류에 따라서 아크릴로니트릴의 선택성에 변화가 보이며, 칼륨보다도 세슘, 세슘보다도 루비듐 쪽이 아크릴로니트릴의 선택성이 우수한 경향이 있다. X로서 루비듐을 사용하는 경우의 루비듐의 적성 원자비 i는 0.05~0.3의 범위로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~0.20의 범위로 한다.

[0052] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 상기 비스무트의 원자비 a와 세륨의 원자비 e의 값을 하기 식(5)에 대입한 경우에, $1.1 \leq \delta \leq 3.0$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

[0053]
$$\delta = e/a \quad (5)$$

[0054] 비스무트의 원자비 a와 세륨 원자비 e의 관계는, 아크릴로니트릴의 수율과 촉매의 라이프 성능에 영향을 준다. 비스무트는, 몰리브덴, 철, 세륨과 복합 산화물을 형성하여, 프로필렌의 흡착 반응장을 형성시키는 원소가 된다. 비스무트는, 적으면 프로필렌의 흡착 반응장을 잃게 되고, 프로필렌의 활성 및 아크릴로니트릴의 수율이 내려가기 때문에, 아크릴로니트릴을 고수율로 얻는 데에 있어서 필수적인 원소가 된다. 그 한편, 적합한 반응을 보이는 복합 산화물 중에서, 비스무트와 몰리브덴의 복합 산화물은 열안정성이 낮다는 것을 알고 있다. 열안정성이 낮으면, 장기간 반응 조건 하에서 복합 산화물의 결정 구조에 변화가 생기거나 촉매 입자 내에서 원소 이동이 일어나는 등, 촉매 성능의 변화로 이어져 간다. 그 때문에, 장기간 안정적인 촉매를 얻기 위해서, 촉매의 결정 구조의 안정화를 도모하는 것이 바람직하다. 세륨은, 비스무트와 몰리브덴의 복합 산화물체와 작용하여, 열안정성을 높이는 기능이 있다. 한편, 세륨은 프로필렌의 분해 활성을 가지고, 많이 지나치게 들어가면 아크릴로니트릴로의 선택성이 내려가는 경우가 있다. 결국은, 열안정성이 높은 촉매로, 아크릴로니트릴을 고수율로 얻기 위해서는, 비스무트와 세륨의 원자비 δ 가 중요하며, δ 가 1.1 이상인 경우, 충분한 열안정성이 확보되어, 충분한 촉매의 라이프 성능이 확보되는 경향이 있고, δ 가 3 이하인 경우, 아크릴로니트릴의 수율 저하를 방지할 수 있는 경향이 있다. 상기한 관점에서, δ 는 $1.5 \leq \delta \leq 2.5$ 의 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $1.8 \leq \delta \leq 2.5$ 의 관계를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 촉매를 구성하는 성분의 각 금속 원소의 원자비를 하기 식(6)에 대입한 경우에, ε 가 $-1 \leq \varepsilon \leq 1.5$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

[0056]
$$\varepsilon = 12 - 1.5(a+b+e+f) - c - d \quad (6)$$

[0057] ε 는 산화몰리브덴으로서, 몰리브덴의 복합 산화물을 형성하지 않는 만큼의 몰리브덴의 원자 비율을 나타내는 것으로서, 촉매 성능을 더욱 높이는 데에 있어서 중요하다. ε 가 -1 이상인 경우, 몰리브덴 원소와의 복합 산화물을 형성할 수 없는 금속 원소의 증가에 의한 분해 활성의 증가를 방지할 수 있기 때문에, 목적 생성물의 반응 선택성의 저하를 보다 방지할 수 있는 경향이 있다. 한편, ε 이 1.5 이하인 경우, 산화몰리브덴의 양이 증가하여, 촉매 형상이 악화되거나, 반응 시에 촉매 입자로부터 산화몰리브덴이 석출되어 유동성이 악화되는 등의 취

급성 상의 문제를 효과적으로 방지할 수 있는 경향이 있다. 이와 같이, 반응성과 취급성 양쪽을 양호한 것으로 한다는 관점에서, 상기 식(6)으로 계산되는 ε 는 $-1 \leq \varepsilon \leq 1.5$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $-0.5 \leq \varepsilon \leq 1$ 의 관계를 만족한다. 이에 따라, 더욱 내마모 강도, 입자 형상 등 취급성도 양호한 공업적 실용성이 우수한 촉매가 되고, 또한 장기간 반응 성능의 안정성을 유지할 수 있는 경향이 있다.

[0058] [촉매의 물리 특성]

[0059] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는 유동상 암모산화 반응에 이용된다. 본 실시형태에 있어서, 촉매 형상은 구형인 것이 바람직하다. 또한, 촉매 입자의 평균 입경은, 40~70 μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~65 μm 의 범위 내에 있다. 입경 분포로서는, 입자 직경 5~200 μm 의 촉매 입자의 양이 그 촉매의 전체 질량에 대하여 90~100 질량%인 것이 바람직하다. 또한, 전체 입자가 차지하는 체적 당 45 μm 이하의 입자가 차지하는 체적율이 10~50%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 15~35%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0060] 또한, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 유동상 촉매로서의 내마모 강도가 우수한 것이 바람직하다. 특히, 유동상 촉매는, 반응기 내에서의 촉매끼리의 접촉, 반응기 벽면과의 충돌, 가스와의 접촉 등의 충격에 의해 촉매 입자가 마모되거나 파쇄되거나 하지 않는 내마모 강도를 갖추고 있는 것이 바람직하고, 이러한 관점에서, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 유동상 촉매의 마모 시험("Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst"(American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4 m-1/57)에 기재된 방법에 의한 시험)에 있어서의 마모 손실이 2.5% 이하인 것이 바람직하다. 상기 마모 손실은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0061] 또한, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매의 겉보기 비중은, 0.85~1.15 g/cc의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.96~1.10의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0.99~1.05의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다. 촉매의 겉보기 비중이 0.85 g/cc 이상인 경우, 반응기에 투입할 때의 촉매의 부피가 큰 것으로 인한 영향을 저감할 수 있고, 필요하게 되는 반응기의 용적을 저감할 수 있는 경향이 있는 것 외에, 반응기로부터 외부로 비산되는 촉매량이 증가하여 촉매 손실이 발생하는 것을 효과적으로 방지할 수 있는 경향이 있다. 또한, 촉매의 겉보기 비중이 1.15 g/cc 이하인 경우, 촉매의 양호한 유동 상태를 확보할 수 있어, 반응 성능의 저하를 효과적으로 방지할 수 있는 경향이 있다. 상기 겉보기 비중은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0062] [촉매의 제조 방법]

[0063] 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법, 예컨대, 원료 슬러리를 조제하는 제1 공정, 상기 원료 슬러리를 분무 건조하여 건조 입자를 얻는 제2 공정 및 제2 공정에서 얻어진 상기 건조 입자를 소성하는 제3 공정을 포함하는 방법 등에 의해서 얻을 수 있다.

[0064] 제1 공정에서는 촉매 원료를 조합하여 원료 슬러리를 얻는다. 여기서, 몰리브덴, 비스무트, 철, 니켈, 코발트, 세륨, 크롬, 칼륨, 루비듐, 세슘의 각 원소의 원소원으로서, 이하에 한정되지 않지만, 예컨대, 물 또는 질산에 가용인 암모늄염, 질산염, 염산염, 황산염, 유기산염 등을 들 수 있다. 몰리브덴의 원료로서는 암모늄염이 바람직하고, 비스무트, 철, 니켈, 코발트, 세륨, 크롬, 칼륨, 루비듐, 세슘의 각 원소의 원소원으로서는 질산염이 바람직하다.

[0065] 한편, 담체의 원료로서 실리카 졸을 이용할 수 있다. 실리카 졸로서는, 순도, 불순물량, pH, 입경 등에 있어서 다양한 종류를 이용할 수 있으며, 1 종류의 실리카 졸에 한하지 않고, 2종 이상의 실리카 졸을 혼합하여 이용하여도 좋다. 이들 중, 불순물로서 알루미늄을 포함하는 실리카 졸의 경우, 바람직하게는 규소 100 원자 당 0.04 원자 이하의 알루미늄, 보다 바람직하게는 규소 100 원자 당 0.02 원자 이하의 알루미늄을 포함하는 실리카 졸을 이용한다. 실리카의 pH에 관해서는, 원료 슬러리의 점성에 영향을 주기 때문에, 이용하는 금속염의 양, pH에 따라 적절하게 선택하면 된다.

[0066] 또한 실리카 졸의 입경에 관해서는, 일차 입자의 평균 입자 직경이 5~50 nm의 범위 내에 있는 것을 이용하는 것이 바람직하고, 또한 그 일차 입자경의 입경 분포에 있어서, 평균 입자 직경에 대한 표준편차가 30% 미만인 것은 실리카 졸을 이용하는 것이 바람직하다.

[0067] 본 실시형태에 있어서, 일차 입자의 평균 직경 및 입경 분포가 이미 알려진 복수의 실리카 졸을 적절하게 혼합하거나 함으로써, 얻어지는 실리카 졸의 평균 입자 직경 및 표준편차를 상기 범위로 조정할 수 있다.

[0068] 실리카 졸의 일차 입자를 제어함으로써, 유동상 암모산화 반응 촉매의 비표면적, 세공 용적, 세공 분포 등이 적

정화되어, 결과적으로 반응성이 향상되는 경향이 있다. 또한 유동상 암모산화 반응 촉매의 강도, 실용성에의 영향에 입각하면, 일차 입자의 평균 입자 직경이 8~35 nm이면서 또한 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 평균 입자 직경에 대한 표준편차가 30% 미만인 실리카 졸을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0069] 종래 기술에서는, 실리카 졸의 일차 입자의 평균 입경이, 지나치게 작으면 촉매의 반응성이 저하하고, 지나치게 크면 촉매의 파쇄 강도, 압축 강도, 내마모성 등의 실용성이 저하하는 것이 알려져 있었다. 그 때문에 예컨대 특허문헌 1에서는, 평균 입경이 20~50 nm인 실리카 졸과 평균 입경이 5~20 nm로 보다 작은 실리카 졸을 혼합하는 것이 제안되어 있었다.

[0070] 상기 제안에 따라서 평균 입경이 다른 실리카 졸을 혼합하면, 일차 입자의 입경 분포에 있어서 평균 입자 직경에 대한 표준편차가 커진다. 그러나, 실리카의 일차 입자의 입경 분포에 있어서, 평균 입자 직경에 대한 표준편차는, 촉매 입자 내에 존재하는 금속 산화물과 실리카의 구성에 영향을 미쳐, 원래는 지나치게 크면 반응 안정성이나 장기간 사용에 있어서의 구조 안정성이 저하하기 때문에, 작은 쪽이 바람직한 것이다. 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매에 있어서는, 상술한 촉매 조성으로 함으로써, 실리카 졸의 일차 입자의 평균 입경이 작은 경우라도 반응성 저하가 거의 없다. 따라서, 상술한 조성을 갖는 유동상 암모산화 반응 촉매에 있어서, 평균 입경이 작으면서 또한 표준편차가 작은 실리카 졸을 사용함으로써, 반응성을 희생하지 않고서 겔보기 비중을 높여 어트리션 강도를 향상시키고, 또한 장기간 사용에 있어서의 구조 안정성을 높일 수 있다.

[0071] 또, 실리카 졸의 일차 입자의 평균 직경은, BET법, 전자현미경법 등으로 구할 수 있으며, 실리카 졸의 일차 입자의 입경 분포는 전자현미경법 등, 공지된 방법에 의해서 구할 수 있다.

[0072] 또, 상술한 본 실시형태에 있어서의 일차 입자의 평균 직경의 수치는, BET 흡착 등온식(Brunauer-Emment-Telleradsorption isotherm)로 구한 것이다. 구체적으로는, 실리카 졸의 경우는 100~200℃의 온도에서 졸의 분산매인 물을 증발시켜 분체로 한 후에, 액체 질소 온도에서 질소를 포화 흡착시키고, 실온으로 되돌렸을 때의 질소의 탈착량으로부터 분체의 비표면적 $S(m^2/g)$ 을 산출한다. 그리고, 실리카 졸의 일차 입자를 전부 동일 직경 $D(nm)$ 의 구형이라 가정하여, 실리카 졸 중의 실리카 입자(아모르퍼스 실리카)의 비중(ρ)을 2.2로 하고, 1 g 당 실리카 입자의 개수를 n 이라고 하면, 직경 $D(nm)$ 은 하기 식에 의해 구할 수 있다.

[0073] $1/\rho = 4/3 \times \pi \times (D \times 10^{-7}/2)^3 \times n$

[0074] $S = 4 \times \pi \times (D \times 10^{-9}/2)^2 \times n$

[0075] 따라서, $D = 6000 / (\rho \times S)$

[0076] 또한, 상술한 본 실시형태에서의 실리카 졸의 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 표준편차의 수치는 전자현미경법으로 구한 입경 분포에 기초하여 얻어지는 것이다. 구체적으로는 전자현미경으로 촬영한 실리카 졸의 사진으로부터 각 입자의 직경과 개수를 구하여 통계적으로 입경 분포를 구한다. 이 입경 분포로부터 개개의 입자의 직경의 값과 평균치로부터 편차를 계산하고, 그 2승의 총화를 구하여, 데이터수(입자수)로 나눈 것을 분산이라 정의하고, 이 값의 제곱근을 표준편차로서 이용한다.

[0077] 표준편차 = $\sqrt{((\text{각 입자의 입자경의 측정치} - \text{평균 입자경})^2 \text{의 합} / \text{데이터수})}$

[0078] 이 표준편차는 데이터의 불균일성의 기준이며, 값이 큰 쪽이 데이터가 변동되고 있음을 의미하고 있다. 즉 평균치로부터의 어긋남이 크다는 것을 의미하고 있다. 본 실시형태에서는, 이 표준편차를 일차 입자의 평균 입경으로 나눈 값을 백분율로 나타내어, 표준편차의 크기의 기준으로 한다.

[0079] 원료 슬러리의 조합 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 하기와 같다. 우선, 물에 용해시킨 폴리브덴의 암모늄염을 실리카 졸에 첨가한다. 이어서, 비스무트, 철, 니켈, 코발트, 세륨, 크롬, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 각 원소의 원소원의 질산염을 물 또는 질산 수용액에 용해시킨 용액을 거기에 첨가함으로써 슬러리를 얻을 수 있다.

[0080] 또, 상술한 원료 슬러리의 조합 방법에 대하여, 각 원소원의 첨가 수순을 바꾸거나, 질산 농도를 조정하거나 암모니아수를 슬러리(실리카 졸) 중에 첨가하여 슬러리의 pH나 점도를 개질시키거나 할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글리콜, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드 등의 수용성 폴리머나 아민류, 아미노카르복실산류, 옥살산, 말론산, 호박산 등의 다가 카르복실산, 글리콜산, 말산, 타르타르산, 시트르산 등의 유기산을 적절하게 첨가할 수도 있다. 그 중에서도 프로필렌 활성의 향상이나 아크릴로니트릴 수율 향상에 효과적인 유기산을 가하는 것이 바람직하고, 옥살산, 타르타르산을 가하는 것이 보다 바람직하다. 상기한 유기산을

가하는 수순으로서, 상기 실리카 졸에 가할 수도 있고, 상기 질산 수용액에 가할 수도 있다. 또한, 몰리브덴의 수용액에 가할 수도 있고, 최종적인 슬러리에 가할 수도 있다. 그 중에서도 실리카 졸에 가하는 것이 바람직하다.

[0081] 이어서, 제2 공정에서는, 상기한 제1 공정에서 얻어진 원료 슬러리를 분무 건조하여 촉매 전구체인 구형의 건조 입자를 얻는다. 원료 슬러리의 분무화는, 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 통상 공업적으로 실시되는 원심 방식, 이류체 노즐 방식 및 고압 노즐 방식 등의 방법에 의해서 행할 수 있지만, 특히 원심 방식으로 행하는 것이 바람직하다. 분무 건조의 열원으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예컨대, 스팀, 전기 히터 등을 들 수 있고, 이 열원에 의해서 가열된 공기를 이용한 건조기 입구의 온도는 바람직하게는 100~400℃, 보다 바람직하게는 150~300℃이다.

[0082] 제3 공정에서는, 제2 공정에서 얻어진 건조 입자를 소성함으로써 원하는 촉매 조성물을 얻는다. 이 제3 공정에서는, 필요에 따라서, 예컨대 150~500℃에서 건조 입자의 예비 소성을 행하고, 그 후, 바람직하게는 500~730℃, 보다 바람직하게는 550~730℃의 온도 범위에서 1~20시간 본소성을 행한다. 소성은 회전로, 터널로, 머플로 등의 소성로를 이용하여 행할 수 있다.

[0083] [아크릴로니트릴의 제조 방법]

[0084] 본 실시형태에 따른 아크릴로니트릴의 제조 방법은, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응의 촉매를 이용하는 것이다. 즉, 프로필렌과, 분자상 산소와, 암모니아를, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응의 촉매의 존재 하에서 암모산화 반응시켜 아크릴로니트릴을 제조할 수 있다. 본 실시형태에 따른 아크릴로니트릴의 제조 방법은, 통상 이용되는 유동층 반응기 내에서 행해진다. 원료인 프로필렌 및 암모니아는, 반드시 고순도일 필요는 없고, 공업 등급인 것을 사용할 수 있다. 또한, 분자상 산소원으로서 통상 공기를 이용하는 것이 바람직하지만, 산소를 공기와 혼합하거나 하여 산소 농도를 높은 가스를 이용할 수도 있다.

[0085] 본 실시형태에 따른 아크릴로니트릴의 제조 방법에 있어서의 분자상 산소원이 공기인 경우의 원료 가스의 조성 에 관해서, 프로필렌에 대한 암모니아 및 공기의 몰비는, 프로필렌/암모니아/공기의 비로, 바람직하게는 1/(0.8~1.4)/(7~12)의 범위이며, 보다 바람직하게는 1/(0.9~1.3)/(8~11)의 범위이다.

[0086] 본 실시형태에 따른 아크릴로니트릴의 제조 방법에 있어서의 반응 온도는, 바람직하게는 350~550℃의 범위이고, 보다 바람직하게는 400~500℃의 범위이다. 반응 압력은, 바람직하게는 미감압(微減壓)~0.3 MPa의 범위이다. 원료 가스와 촉매의 접촉 시간은 바람직하게는 0.5~20(sec·g/cc), 보다 바람직하게는 1~10(sec·g/cc)이다.

[0087] **실시예**

[0088] 이하에 실시예를 들어 본 실시형태를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시형태는 이들 실시예에 의해 한정 되지 않는다. 또한, 각종 물성의 평가 방법은 하기에 나타내는 것과 같다.

[0089] (촉매의 반응 성능 평가)

[0090] 반응 장치로서, 외경 23 mm의 파일렉스(등록상표) 유리제 유동층 반응관을 이용했다. 반응 온도 T는 430℃, 반응 압력 P는 0.17 MPa, 투입 촉매량 W는 40~60 g, 전체 공급 가스량 F는 250~450 cc/sec(NTP 환산) 조건으로 했다. 또한, 공급한 원료 가스의 조성은, 프로필렌/암모니아/공기의 몰비를 1/(0.7~1.4)/(8.0~13.5)로 하고, 반응 가스 중의 미반응 암모니아 농도가 0.5% 전후, 미반응 산소 농도가 0.2% 이하가 되도록 공급 가스 조성을 상기 범위 내에서 적절하게 변경하여 반응을 실시했다. 원료 가스의 조성을 표 2에 나타낸다. 원료 공급 시작으로부터 24시간 후, 300시간 후의 반응 가스를, 시마즈세이사쿠쇼 제조 GC14B를 사용하여 가스 크로마토그래프로 분석함으로써, 촉매의 초기 반응 성능과 라이프 성능을 평가했다. 또, 실시예 및 비교예에 있어서, 접촉 시간 그리고 반응 성적을 나타내기 위해서 이용한 전화율, 선택율 및 수율은 하기 식으로 정의되는 값으로 했다.

[0091]
$$\text{접촉 시간(sec} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T) \times P / 0.10$$

[0092]
$$\text{프로필렌의 전화율(\%)} = M/L \times 100$$

[0093]
$$\text{아크릴로니트릴의 선택율(\%)} = N/M \times 100$$

[0094]
$$\text{아크릴로니트릴의 수율(\%)} = N/L \times 100$$

[0095] 상기에서, L은 공급한 프로필렌의 몰수를 나타내고, M은 반응한 프로필렌의 몰수를 나타내며, N은 생성된 아크릴로니트릴의 몰수를 나타내고, 공급한 프로필렌의 몰수로부터 반응 가스 중의 프로필렌의 몰수를 뺀 몰수를,

반응한 프로필렌의 몰수로 했다.

- [0096] (형상 관찰)
- [0097] 키엔스의 3D 리얼 서페이스 뷰 현미경 VE-9800S를 이용하여 촉매의 형상을 관찰했다.
- [0098] (촉매의 입자경 측정)
- [0099] 호리바세이사쿠쇼 제조의 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-300를 이용하여 촉매의 입자경을 측정했다.
- [0100] (내마모성 강도 측정)
- [0101] "Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst"(American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57)에 기재된 방법(이하 「ACC법」이라고 부른다.)에 준하여, 마모 손실로서 촉매의 내마모성 강도(어트리션 강도)를 측정했다.
- [0102] 어트리션 강도는 마모 손실로 평가되고, 이 마모 손실은 다음과 같이 정의되는 값으로 했다.
- [0103] $\text{마모 손실}(\%) = R / (S - Q) \times 100$
- [0104] 상기 식에 있어서, Q는 0~5시간 동안에 외부에 마모 비산된 촉매의 질량(g)으로 하고, R은 통상 5~20시간 동안에 외부에 마모 비산된 촉매의 질량(g)으로 하며, S는 시험에 제공한 촉매의 질량(g)으로 했다.
- [0105] (내마모성 시험 후의 결정 측정)
- [0106] 브루커 제조 다목적 X선 회절 장치 D8 어드밴스를 이용하여, 상기한 내마모성 강도 측정 후의 촉매 샘플을 측정했다. 니켈몰리브데이트의 β 형 결정상 $2\theta = 13.2 \pm 0.2^\circ$ 의 회절 피크(h)와 α 형 결정상 $2\theta = 14.3 \pm 0.2^\circ$ 의 회절 피크(h)의 강도를 측정하여, α 형 결정상화의 유무를 관측했다.
- [0107] (겔보기 비중 측정)
- [0108] 호소카와미크론 KK 제조 파우더 테스터를 이용하여, 100 cc의 계량컵 용기에 깔때기를 통과시켜 체질한 촉매를 낙하시켜, 용기가 가득 찬 시점에 진동을 부여하지 않게 표면을 평미레질 계량하여, 질량/용량(g/cc)의 계산에 의해 구했다.
- [0109] (실리카 졸의 평균 입자 직경의 측정)
- [0110] 시마즈세이사쿠쇼 제조 자동 비표면적 측정 장치 제미니 V 2380을 이용하여, 건조 처리한 실리카 졸의 비표면적의 측정치로부터 평균 입자 직경을 구했다. 즉, 100~200℃의 온도에서 실리카 졸의 분산매인 물을 증발시켜 분체로 한 후에, 액체 질소 온도에서 질소를 포화 흡착시키고, 실온으로 되돌렸을 때의 질소의 탈착량으로부터 분체의 비표면적 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 을 산출했다. 또한, 실리카 졸의 입자 입자를 전부 동일 직경 $D(\text{nm})$ 의 구형이라 가정하여, 실리카 졸 중의 실리카 입자(아모르퍼스 실리카)의 비중(ρ)을 2.2로 하고, 1 g 당 실리카 입자의 개수를 n 으로 하여, 직경 $D(\text{nm})$ 을 하기 식에 의해 구하는 것으로 했다.
- [0111] $1/\rho = 4/3 \times \pi \times (D \times 10^{-7}/2)^3 \times n$
- [0112] $S = 4 \times \pi \times (D \times 10^{-9}/2)^2 \times n$
- [0113] 따라서, $D = 6000 / (\rho \times S)$
- [0114] (실리카 졸의 입자 분포에 있어서의 표준편차의 측정)
- [0115] 히타치세이사쿠쇼 제조 전계 방출형 투과 전자현미경 HF-2000을 이용하여, 정제수로 희석한 실리카 졸을 카본 지지막 첨부 그리드 상에 적하 건조한 시료를 전자현미경 관찰했다. 입경 분포 및 표준편차의 측정은, 배율 20만 배로 시야를 변경한 사진을 3장 취득하고, 그 중에 찍히는 실리카 졸 입자 약 3000개의 입자 직경을 측정함으로써 구했다. 즉, 통계적으로 얻어진 입경 분포에 있어서의 개개의 입자의 직경의 값과 평균치로부터 편차를 계산하고, 그 2승의 총화를 구하여, 데이터수(입자수)로 나눈 것을 분산이라 정의하고, 이 값의 제곱근을 표준편차로서 이용했다.
- [0116] $\text{표준편차} = \sqrt{((\text{각 입자의 입자경의 측정치} - \text{평균 입자경})^2 \text{의 합} / \text{데이터수})}$

- [0117] 이 표준편차는 데이터의 불균일성의 기준이며, 값이 큰 쪽이 데이터가 변동되고 있음을 의미한다, 즉, 평균치로부터의 어긋남이 크다는 것을 의미한다. 이 표준편차를 일차 입자의 평균 입경으로 나눈 값을 백분율로 나타내어, 표준편차의 크기의 기준으로 했다.
- [0118] [실시에 1]
- [0119] 표 1의 실시예 1, 2에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기과 같이 하여 조제했다.
- [0120] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 666.7 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO₂를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 500 g을 혼합하여, 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 19.1 nm이고, 표준편차는 7.8 nm이며, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 41%였다.
- [0121] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 320 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 혼합액에 가하여 제1 혼합액을 얻었다. 이어서, 물 870 g에 486.2 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기 제1 혼합액에 가하여 제2 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 28.09 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] , 131.1 g의 질산철 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] , 202.9 g의 질산니켈 [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] , 392.6 g의 질산코발트 [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] , 39.62 g의 질산세륨 [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O] , 4.038 g의 질산루비듐 [RbNO₃] 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기 제2 혼합액에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0122] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여, 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0123] 이어서, 상기 건조 입자(촉매 전구체)에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 841 g의 촉매를 얻었다.
- [0124] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm이고, 겉보기 비중은 0.98 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 Θ=3.5(sec · g/cc)으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.2%가 되었고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」 이라고 표기함) 선택율은 85.2%가 되었으며, 아크릴로니트릴 수율은 84.5%가 되었다.
- [0125] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 1.1%였다.
- [0126] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0127] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0128] [실시에 2]
- [0129] 상기 실시예 1의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전환율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인했다. 그 결과, 접촉 시간 Θ=3.6(sec · g/cc)에서 프로필렌의 전환율은 99.2%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」 이라고 표기함) 선택율은 85.0%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.3%로, 거의 분석의 변동 범위 내에서 반응 성능이 안정적이었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0130] [실시에 3]
- [0131] 표 1의 실시예 3, 4에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기과 같이 하여 조제했다.
- [0132] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 666.7 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO₂를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 500 g을 혼합하여, 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법

에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 18.5 nm이고, 표준편차는 7.3 nm이며, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 39%였다.

[0133] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 375 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 혼합액에 가하여 제1 혼합액을 얻었다. 이어서, 물 870 g에 489.7 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 을 용해시킨 액을 상기 제1 혼합액에 가하여 제2 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 33.95 g의 질산비스무트 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, 169.8 g의 질산철 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 204.4 g의 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 306.9 g의 질산코발트 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 59.87 g의 질산세륨 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 4.745 g의 질산루비듐 $[RbNO_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기 제2 혼합액에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

[0134] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230°C, 출구 온도 약 120°C의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).

[0135] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320°C에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 580°C에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 826 g의 촉매를 얻었다.

[0136] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 53 μm 이고, 겉보기 비중은 0.97 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.0(sec \cdot g/cc)$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.3%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.4%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.8%가 되었다.

[0137] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 1.2%였다.

[0138] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.

[0139] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

[0140] [실시에 4]

[0141] 상기 실시예 3의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전환율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인했다. 그 결과, 접촉 시간 $\Theta=4.0(sec \cdot g/cc)$ 에서 프로필렌의 전환율은 99.1%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.5%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.7%로, 거의 분석의 변동 범위 내에서 반응 성능이 안정적이었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.

[0142] [실시에 5]

[0143] 표 1의 실시예 5, 6에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.

[0144] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 750 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO_2 를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 562.5 g을 혼합하여, 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 18.1 nm이며, 표준편차는 7 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 39%였다.

[0145] 이어서, 10 중량% 타르타르산 수용액 200 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 혼합액에 가하여 제1 혼합액을 얻었다. 이어서, 물 800 g에 445.7 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 을 용해시킨 액을 상기 제1 혼합액에 가하여 제2 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 25.75 g의 질산비스무트 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, 120.2 g의 질산철 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 186 g의 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 359.9 g의 질산코발트 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 36.32 g의 질산세륨 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 3.701 g의 질산루비듐 $[RbNO_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기 제2 혼합액에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

[0146] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230°C, 출구 온도 약 120°C의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).

- [0147] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 610℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 814 g의 촉매를 얻었다.
- [0148] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm이고, 겉보기 비중은 0.96 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.6(\text{sec} \cdot \text{g/cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.1%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.2%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.4%가 되었다.
- [0149] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 0.9%였다.
- [0150] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0151] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0152] [실시에 6]
- [0153] 상기 실시예 5의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=3.8(\text{sec} \cdot \text{g/cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.2%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.2%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.5%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0154] [실시에 7]
- [0155] 표 1의 실시예 7, 8에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0156] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12 nm이며, 표준편차는 0.4 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 3%였다.
- [0157] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 850 g에 478.9 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 44.26 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃·5H₂O] , 138.4 g의 질산철 [Fe(NO₃)₃·9H₂O] , 266.4 g의 질산니켈 [Ni(NO₃)₂·6H₂O] , 233.4 g의 질산코발트 [Co(NO₃)₂·6H₂O] , 92.69 g의 질산세륨 [Ce(NO₃)₃·6H₂O] , 5.634 g의 질산루비듐 [RbNO₃] 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0158] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0159] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 590℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 833 g의 촉매를 얻었다.
- [0160] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 53 μm이고, 겉보기 비중은 1.01 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.7(\text{sec} \cdot \text{g/cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.3%, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.5%, 아크릴로니트릴 수율은 84.9%가 되었다.
- [0161] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 0.4%로 낮은 값을 보였다. 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0162] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를

표 2에 나타낸다.

[0163] [실시에 8]

[0164] 상기 실시예 7의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=3.6(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.2%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.7%로, 아크릴로니트릴 수율은 85.0%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.

[0165] [실시에 9]

[0166] 표 1의 실시예 9, 10에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.

[0167] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.2 nm이며, 표준편차는 0.6 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 5%였다.

[0168] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 860 g에 484.3 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 39.17 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 149.3 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 235.8 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 269.7 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 78.94 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 5.028 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

[0169] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).

[0170] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 838 g의 촉매를 얻었다.

[0171] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 55 μm 이고, 겉보기 비중은 1.03 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.7(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.4%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.7%가 되었다.

[0172] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.3%로 낮은 값을 보였다.

[0173] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.

[0174] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

[0175] [실시에 10]

[0176] 상기 실시예 9의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=3.6(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.1%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.3%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.5%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.

[0177] [실시에 11]

[0178] 표 1의 실시예 11, 12에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여

조제했다.

- [0179] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 11.8 nm이며, 표준편차는 0.5 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 4%였다.
- [0180] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 860 g에 480.1 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 38.82 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] , 148.0 g의 질산철 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] , 233.7 g의 질산니켈 [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] , 267.3 g의 질산코발트 [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] , 78.24 g의 질산세륨 [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O] , 11.43 g의 질산칼륨 [KNO₃] , 4.43 g의 질산세슘 [CsNO₃] 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0181] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0182] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 818 g의 촉매를 얻었다.
- [0183] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 52 μm이고, 겉보기 비중은 1.04 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 Θ=3.9(sec · g/cc)으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.3%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.2%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.6%가 되었다.
- [0184] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.3%로 낮은 값을 보였다.
- [0185] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0186] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0187] [실시에 12]
- [0188] 상기 실시예 10의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 Θ=3.8(sec · g/cc)에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.1%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.1%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.3%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0189] [실시에 13]
- [0190] 표 1의 실시예 13, 14에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0191] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 933 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO₂를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 300 g을 혼합하여, 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 15.2 nm이며, 표준편차는 4.1 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 27%였다.
- [0192] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 1200 g에 484.5 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 430 g에 55.91 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] , 119.6 g의 질

산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 335.9 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 188.9 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 59.34 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 4.694 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

- [0193] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0194] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 841 g의 촉매를 얻었다.
- [0195] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 52 μm 이고, 겉보기 비중은 1.01 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.9(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.4%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.7%가 되었다.
- [0196] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 바, 마모 손실(%)은 0.5%로 낮은 값을 보였다.
- [0197] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0198] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0199] [실시에 14]
- [0200] 상기 실시예 13의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전환율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=4.0(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전환율은 99.0%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.3%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.4%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0201] [실시에 15]
- [0202] 표 1의 실시예 15, 16에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0203] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1200 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO_2 를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 100 g을 혼합하여, 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.9 nm이며, 표준편차는 1.8 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 14%였다.
- [0204] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 1000 g에 480.9 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 410 g에 35.52 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 164.4 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 246.7 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 247.7 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 88.36 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 5.325 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0205] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여, 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0206] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 821 g의 촉매를 얻었다.
- [0207] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm 이고, 겉보기 비중은 1.02 g/cc이라는 결과를 얻을 수

있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.7(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 98.9%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 84.8%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 83.9%가 되었다.

- [0208] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.3%로 낮은 값을 보였다.
- [0209] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0210] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0211] [실시에 16]
- [0212] 상기 실시예 15의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=3.6(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.1%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 85.0%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.2%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0213] [실시에 17]
- [0214] 표 1의 실시예 17, 18에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0215] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1233 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.5 nm이며, 표준편차는 0.6 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 5%였다.
- [0216] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 1200 g에 504.7 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 440 g에 40.77 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 153.4 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 223.9 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 316.2 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 87.57 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 4.191 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0217] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0218] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 815 g의 촉매를 얻었다.
- [0219] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 52 μm 이고, 겉보기 비중은 1.04 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.0(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 84.9%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 84.2%가 되었다.
- [0220] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.4%로 낮은 값을 보였다.
- [0221] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0222] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

- [0223] [실시에 18]
- [0224] 상기 실시예 17의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=4.0(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 거의 변하지 않으며, 프로필렌의 전화율은 99.2%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 84.8%로, 아크릴로니트릴 수율은 84.1%로, 거의 분석의 변동 범위 내의 값으로 되어, 촉매의 반응 성능이 안정적이라는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0225] [비교예 1]
- [0226] 표 1의 비교예 1에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제 했다.
- [0227] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 666.7 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO_2 를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 500 g을 혼합하여 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 18.8 nm이며, 표준편차는 7.6 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 40%였다.
- [0228] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 혼합액에 가하여 제1 혼합액을 얻었다. 이어서, 물 870 g에 487.0 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 16.88 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 150.1 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 379.3 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 189.8 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 59.53 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 4.381 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0229] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여, 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0230] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 630℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 848 g의 촉매를 얻었다.
- [0231] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm 이고, 겉보기 비중은 0.96 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.2(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.1%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 84.0%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 83.2%가 되었다.
- [0232] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 1.3%였다.
- [0233] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0234] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0235] [비교예 2]
- [0236] 표 1의 비교예 2에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제 했다.
- [0237] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 666.7 g과, 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 41 nm인 SiO_2 를 40 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 500 g을 혼합하여 2종의 실리카 졸의 혼합액을 얻었다. 또, 2종의 혼합 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 18.5 nm이며, 표준편차는 7.6 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 39%였다.
- [0238] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 혼합액에 가하여 제1 혼합액을 얻었다. 이

어서, 물 833 g에 466.7 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 97.05 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 143.8 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 246.6 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 246.9 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 57.05 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 3.876 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

- [0239] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0240] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 580℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 837 g의 촉매를 얻었다.
- [0241] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm 이고, 겉보기 비중은 0.97 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.1(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.8%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 83.1%가 되었다.
- [0242] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 1.1%였다.
- [0243] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α 형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0244] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0245] [비교예 3]
- [0246] 표 1의 비교예 3, 4에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0247] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 11.8 nm이며, 표준편차는 0.4 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 3%였다.
- [0248] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 250 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 880 g에 492.6 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 45.53 g의 질산비스무트 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 56.94 g의 질산철 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 397.4 g의 질산니켈 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 233.2 g의 질산코발트 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 45.53 g의 질산세륨 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 3.409 g의 질산루비듐 $[\text{RbNO}_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0249] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0250] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 570℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 824 g의 촉매를 얻었다.
- [0251] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 53 μm 이고, 겉보기 비중은 1.02 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.3(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.0%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.8%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 83.0%가 되었다.
- [0252] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정한 바, 마모 손실(%)은 0.3%로 낮은 값을 보였다.
- [0253] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β 형 결정상이고, α

형 결정상은 거의 없음을 확인했다.

- [0254] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0255] [비교예 4]
- [0256] 상기 비교예 3의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정 하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=4.8(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 에서 저하가 보이고, 프로필렌의 전화율은 99.2%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.2%로, 아크릴로니트릴 수율은 82.5%로, 약간이지만 저하하고 있음이 관측되었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0257] [비교예 5]
- [0258] 표 1의 비교예 5에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제 했다.
- [0259] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.1 nm이며, 표준편차는 0.5 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 4%였다.
- [0260] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 200 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 870 g에 487.8 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 45.08 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] , 234.9 g의 질산철 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] , 359.6 g의 질산니켈 [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] , 189.8 g의 질산코발트 [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] , 29.81 g의 질산세륨 [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O] , 3.376 g의 질산루비듐 [RbNO₃] 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0261] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0262] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 831 g의 촉매를 얻었다.
- [0263] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 55 μm이고, 겉보기 비중은 1.01 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.2(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.1%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.1%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 82.4%가 되었다.
- [0264] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 바, 마모 손실(%)은 0.4%로 낮은 값을 보였다.
- [0265] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0266] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0267] [비교예 6]
- [0268] 표 1의 비교예 6에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제 했다.
- [0269] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.1 nm이며, 표준편차는 0.5 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 4%였다.

- [0270] 이어서, 10 중량% 타르타르산 수용액 200 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 860 g에 479.0 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 60.87 g의 질산비스무트 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, 184.5 g의 질산철 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 466.4 g의 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 66.692 g의 질산코발트 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 29.28 g의 질산세륨 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 3.647 g의 질산루비듐 $[RbNO_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0271] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0272] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 827 g의 촉매를 얻었다.
- [0273] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm 이고, 겉보기 비중은 1.02 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.1(sec \cdot g/cc)$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.1%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 82.4%가 되었다.
- [0274] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.4%로 낮은 값을 보였다.
- [0275] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은, β 형 결정상에 더하여, α 형 결정상이 관측되었다.
- [0276] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO_2) 담체량, α , β , γ , δ 의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0277] [비교예 7]
- [0278] 표 1의 비교예 7에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0279] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO_2 를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12 nm이며, 표준편차는 0.5 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 4%였다.
- [0280] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 200 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 890 g에 500.6 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 46.26 g의 질산비스무트 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, 192.8 g의 질산철 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 111.4 g의 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 278.8 g의 질산코발트 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 91.78 g의 질산세륨 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 3.810 g의 질산루비듐 $[RbNO_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0281] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0282] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 600℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 829 g의 촉매를 얻었다.
- [0283] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 55 μm 이고, 겉보기 비중은 0.99 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=4.3(sec \cdot g/cc)$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 82.8%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 82.1%가 되었다.
- [0284] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.5%로 낮은 값을

보였다.

- [0285] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0286] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0287] [비교예 8]
- [0288] 표 1의 비교예 8, 9에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0289] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1333 g을 교반 혼합조에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 11.9 nm이며, 표준편차는 0.4 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 3%였다.
- [0290] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 200 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 870 g에 485.8 g의 파라몰리브덴산암모늄 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 28.06 g의 질산비스무트 [Bi(NO₃)₃ · 5H₂O] , 131.0 g의 질산철 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] , 337.9 g의 질산니켈 [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] , 202.9 g의 질산코발트 [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] , 69.28 g의 질산세륨 [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O] , 18.41 g의 질산크롬 [Cr(NO₃)₃ · 9H₂O] , 3.362 g의 질산루비듐 [RbNO₃] 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).
- [0291] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).
- [0292] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 630℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 832 g의 촉매를 얻었다.
- [0293] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 54 μm이고, 겉보기 비중은 1.01 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 Θ=3.9(sec · g/cc)으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전환율은 99.1%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.0%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 82.3%가 되었다.
- [0294] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 바, 마모 손실(%)은 0.3%로 낮은 값을 보였다.
- [0295] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.
- [0296] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0297] [비교예 9]
- [0298] 상기 비교예 8의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전환율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 Θ=4.7(sec · g/cc)에서 저하가 보이고, 프로필렌의 전환율은 99.0%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 82.7%로, 아크릴로니트릴 수율은 81.9%로 저하되었음이 관측되었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0299] [비교예 10]
- [0300] 표 1의 비교예 10, 11에 기재한 각 원소의 원자비 및 실리카의 질량으로 나타내어지는 촉매를 하기와 같이 하여 조제했다.
- [0301] 실리카 일차 입자의 평균 입자 직경이 12 nm인 SiO₂를 30 질량% 포함하는 수성 실리카 졸 1667 g을 교반 혼합조

에 투입하여 교반했다. 또, 사용한 실리카 졸 원료의 일차 입자경 및 입경 분포를 BET법과 전자현미경법에 의해 구한 바, 일차 입자의 평균 입자 직경은 12.1 nm이며, 표준편차는 0.5 nm이고, 평균 입자 직경에 대한 표준편차의 비율은 4%였다.

[0302] 이어서, 8 중량% 옥살산 수용액 300 g을 교반 중인 상기 실리카 졸의 교반 혼합조에 가했다. 이어서, 물 720 g에 404.2 g의 파라몰리브덴산암모늄 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 을 용해시킨 액을 상기한 교반 혼합조에 가하여 혼합액을 얻었다. 이어서, 16.6 질량% 농도의 질산 400 g에 32.69 g의 질산비스무트 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, 124.6 g의 질산철 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 196.8 g의 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 225.1 g의 질산코발트 $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, 65.88 g의 질산세륨 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, 3.077 g의 질산루비듐 $[RbNO_3]$ 을 용해시켜 얻어진 액을, 상기한 교반 혼합조에 가하여 수성 원료 혼합물(원료 슬러리)을 얻었다(제1 공정).

[0303] 이어서, 건조기 상부 중앙에 설치된 접시형 회전자를 갖춘 분무 장치를 이용하여, 입구 온도 약 230℃, 출구 온도 약 120℃의 조건으로 상기 수성 원료 혼합물의 분무 건조를 행하여 건조 입자를 얻었다(제2 공정).

[0304] 이어서, 상기 건조 입자에 전기로를 이용하여, 공기 분위기 하에 320℃에서 2시간의 예비 소성을 실시한 후, 공기 분위기 하에 620℃에서 2시간의 본소성을 실시하여(제3 공정), 최종적으로 835 g의 촉매를 얻었다.

[0305] 얻어진 촉매의 형상은 중실형 구이며, 평균 입경은 53 μm이고, 겉보기 비중은 1.00 g/cc이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이어서, 이 촉매 50 g을 이용하여, 접촉 시간 $\Theta=3.8(\text{sec} \cdot \text{g/cc})$ 으로 프로필렌의 암모산화 반응을 행했다. 반응 시작으로부터 24시간 후의 프로필렌의 전화율은 99.2%가 되고, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.5%가 되며, 아크릴로니트릴 수율은 82.8%가 되었다.

[0306] 또한, 상기 촉매 50 g에 관해서 ACC법에 준하여 내마모성 강도를 측정할 때, 마모 손실(%)은 0.2%로 낮은 값을 보였다.

[0307] 또한, 내마모성 강도 시험 후의 샘플을 X선 회절 분석한 바, 니켈몰리브데이트의 결정상은 β형 결정상이고, α형 결정상은 거의 없음을 확인했다.

[0308] 촉매 조성(금속 조성, 실리카(SiO₂) 담체량, α, β, γ, δ의 값)을 표 1에, 반응 결과 및 물성 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

[0309] [비교예 11]

[0310] 상기 비교예 8의 프로필렌의 암모산화 반응을, 그대로 프로필렌의 전화율을 유지하도록 접촉 시간을 미세 조정하면서 반응을 계속하여, 300 Hr 후의 반응 성능을 확인하면, 접촉 시간 $\Theta=4.5(\text{sec} \cdot \text{g/cc})$ 에서 저하가 보이고, 프로필렌의 전화율은 99.3%로, 아크릴로니트릴(표 2 중 「AN」이라고 표기함) 선택율은 83.1%로, 아크릴로니트릴 수율은 82.5%로 저하되었음이 관측되었다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.

[0311] [표 1]

	Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Ce	Cr	X	SiO ₂ 담체량 중량%	α	β	γ	δ
실시예 1, 2	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	0	Rb0.12	40	0.034	0.24	1.93	1.60
실시예 3, 4	12	0.30	1.8	3.0	4.5	0.60	0	Rb0.14	40	0.044	0.36	1.50	2.00
실시예 5, 6	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	0	Rb0.12	45	0.034	0.24	1.93	1.60
실시예 7, 8	12	0.40	1.5	4.0	3.5	0.95	0	Rb0.17	40	0.062	0.30	0.88	2.38
실시예 9, 10	12	0.35	1.6	3.5	4.0	0.80	0	Rb0.15	40	0.053	0.32	1.14	2.29
실시예 11, 12	12	0.35	1.6	3.5	4.0	0.85	0	K0.5Cs0.1	40	0.053	0.32	1.14	2.43
실시예 13, 14	12	0.50	1.3	5.0	2.8	0.60	0	Rb0.14	40	0.077	0.25	0.56	1.20
실시예 15, 16	12	0.32	1.8	3.7	3.7	0.90	0	Rb0.16	40	0.048	0.36	1.00	2.81
실시예 17, 18	12	0.35	1.6	3.2	4.5	0.85	0	Rb0.12	37	0.052	0.31	1.41	2.43
비교예 1	12	0.15	1.6	5.6	2.8	0.60	0	Rb0.13	40	0.021	0.29	0.50	4.00
비교예 2	12	0.90	1.6	3.8	3.8	0.60	0	Rb0.15	40	0.135	0.32	1.00	0.67
비교예 3, 4	12	0.40	0.6	5.8	3.4	0.20	0	Rb0.10	40	0.059	0.10	0.59	0.50
비교예 5	12	0.40	2.5	5.3	2.0	0.30	0	Rb0.10	40	0.054	0.51	0.38	0.75
비교예 6	12	0.55	2.0	7.0	1.0	0.30	0	Rb0.11	40	0.075	0.38	0.14	0.55
비교예 7	12	0.40	2.0	1.6	4.0	0.90	0	Rb0.10	40	0.070	0.54	2.50	2.25
비교예 8, 9	12	0.25	1.4	5.0	3.0	0.70	0.2	Rb0.10	40	0.036	0.30	0.60	2.80
비교예 10, 11	12	0.35	1.6	3.5	4	0.60	0	Rb0.11	50	0.053	0.32	1.14	2.29

[0312]

[0313] [표 2]

	반응 경과 시간(Hr)	반응 조건 및 결과					물성 측정 결과		
		○ (sec·g/cc)	원료 조성(물비) C ₃ H ₆ /NH ₃ /공기	프로필렌 전환율(%)	AN선택율 (%)	AN수율 (%)	평균 입경 μm	어트리션 강도(%)	겉보기 비중g/cc
실시예1	24	3.5	1/1.21/8.85	99.2	85.2	84.5	54	1.1	0.98
실시예2	300	3.6	1/1.14/8.41	99.2	85.0	84.3	-	-	-
실시예3	24	4.0	1/1.19/8.87	99.3	85.4	84.8	53	1.2	0.97
실시예4	300	4.0	1/1.13/8.84	99.1	85.5	84.7	-	-	-
실시예5	24	3.6	1/1.21/8.88	99.1	85.2	84.4	54	0.9	0.96
실시예6	300	3.8	1/1.15/8.84	99.2	85.2	84.5	-	-	-
실시예7	24	3.7	1/1.19/8.83	99.3	85.5	84.9	53	0.4	1.01
실시예8	300	3.6	1/1.11/8.78	99.2	85.7	85.0	-	-	-
실시예9	24	3.7	1/1.20/8.85	99.2	85.4	84.7	55	0.3	1.03
실시예10	300	3.6	1/1.14/8.81	99.1	85.3	84.5	-	-	-
실시예11	24	3.9	1/1.18/8.85	99.3	85.2	84.6	52	0.3	1.04
실시예12	300	3.8	1/1.13/8.80	99.1	85.1	84.3	-	-	-
실시예13	24	3.9	1/1.21/8.89	99.2	85.4	84.7	52	0.5	1.01
실시예14	300	4.0	1/1.15/8.85	99.0	85.3	84.4	-	-	-
실시예15	24	3.7	1/1.17/8.87	98.9	84.8	83.9	54	0.3	1.02
실시예16	300	3.6	1/1.12/8.80	99.1	85.0	84.2	-	-	-
실시예17	24	4.0	1/1.18/8.88	99.2	84.9	84.2	52	0.4	1.04
실시예18	300	4.0	1/1.13/8.82	99.2	84.8	84.1	-	-	-
비교예1	24	4.2	1/1.16/8.82	99.1	84.0	83.2	54	1.3	0.96
비교예2	24	4.1	1/1.20/8.95	99.2	83.8	83.1	54	1.1	0.97
비교예3	24	4.3	1/1.30/9.51	99.0	83.8	83.0	53	0.3	1.02
비교예4	300	4.8	1/1.19/9.02	99.2	83.2	82.5	-	-	-
비교예5	24	4.2	1/1.21/9.08	99.1	83.1	82.4	55	0.4	1.01
비교예6	24	4.1	1/1.24/9.31	99.2	83.1	82.4	54	0.4	1.02
비교예7	24	4.3	1/1.28/9.37	99.2	82.8	82.1	55	0.5	0.99
비교예8	24	3.9	1/1.18/8.91	99.1	83.0	82.3	54	0.3	1.01
비교예9	300	4.7	1/1.14/8.85	99.0	82.7	81.9	-	-	-
비교예10	24	3.8	1/1.20/8.95	99.2	83.5	82.8	53	0.2	1.00
비교예11	300	4.5	1/1.15/8.75	99.3	83.1	82.5	-	-	-

[0314]

[0315]

표 1에 있어서의 각 원소의 원자비 조성은, 촉매 설계상의 투입 비율로서 나타내고 있다. 또한, 표 1에 있어서의 SiO₂ 담체량(질량%)은, 촉매 원료로서 이용하는 각 질산염, 암모늄염 외에, 유기산, 물 등이 공기 중 500℃ 이상의 소성 온도에서 분해, 증발하여, 촉매화된 후의 전체 촉매 질량 중의 실리카의 질량 비율을 나타내고, 이것도 투입 비율로서 얻어진 값을 나타낸다.

[0316]

표 1, 표 2의 결과로부터 명백히 알 수 있는 바와 같이, 본 실시형태의 유동상 암모산화 반응 촉매(실시예 1~18)를 이용함으로써, 프로필렌의 암모산화 반응에 의한 아크릴로니트릴의 제조에 있어서, 프로필렌에 대하여 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에서도 아크릴로니트릴을 고수율로 또한 장기간 안정적으로 생산하는 것이 가능하다. 또한, 일차 입자의 평균 입자 직경이 5~50 nm의 범위 내에 있으며 또한 일차 입자의 입경 분포에 있어서의 평균 직경에 대한 표준편차가 30% 미만인 실리카 졸을 실리카의 원료로서 사용함으로써, 아크릴로니트릴의 수율을 저하시키는 일없이 어트리션 강도를 향상시키게 되기 때문에, 더욱 장기간의 사용에 알맞다는 것을 알 수 있었다. 또, 실시예 5에서는, 표준편차가 큰 실리카 졸을 사용하고 있지만, 실리카 함유량을 많

게 함으로써, 충분한 강도를 확보할 수 있었음을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0317]

본 발명의 유동상 암모산화 반응 촉매는, 프로필렌에 대하여 과잉량의 암모니아를 사용하지 않는 조건 하에서도 목적 생성물의 수율이 높고, 또한, 공업적으로 사용하는 경우에 있어서의 내마모성, 겔보기 비중, 입경 등, 유동상 촉매로서의 취급성도 우수하다. 본 발명의 유동상 암모산화 반응 촉매를 이용하여 유동상 반응기에서 프로필렌의 암모산화 반응을 행함으로써, 고수율로 아크릴로니트릴을 제조할 수 있고, 공업적으로 유리하다.