



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0039478  
(43) 공개일자 2011년04월18일

(51) Int. Cl.

B01J 23/28 (2006.01) B01J 37/12 (2006.01)  
C07C 253/24 (2006.01) C07C 255/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004762

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월28일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/004355

(87) 국제공개번호 WO 2010/014206

국제공개일자 2010년02월04일

(30) 우선권주장

61/137,716 2008년08월01일 미국(US)

(71) 출원인

이네오스 유에스에이 엘엘씨

미국 60532 일리노이주 리슬 스위트 650 워런빌  
로드 3030

(72) 발명자

베세커 찰스 제이

미국 60510 일리노이주 바타비아 스펜서 레인  
1392

수트라다르 바그야 찬드라

미국 60504 일리노이주 오로라 메도우릿지 드라이브  
1010

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

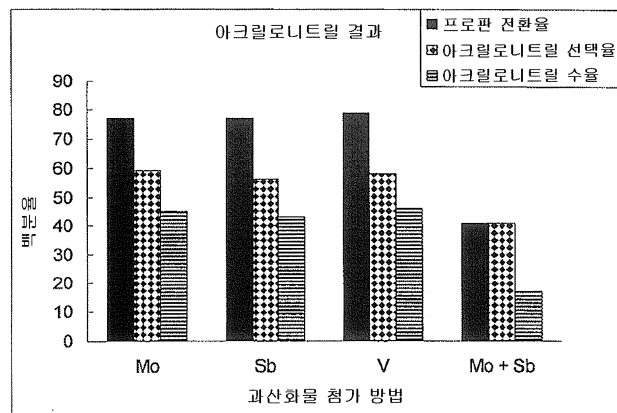
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 저급 알칸 탄화수소의 암모산화 및/또는 산화를 위한 혼합 금속 산화물 촉매의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 촉매에서 잔류 원소에 대한 공급 화합물과 조합하기 전에 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물 중 하나를 과산화수소와 접촉시키는 방법을 통해 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는데 사용되는 혼합 산화물 촉매의 제조 방법을 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**토포트 마크 에이**

미국 60552 일리노이주 소모노크 노스 46번 로드  
2545

**브라즈딜 제임스 에프**

미국 60532 일리노이주 글렌 엘런 마스톤 애비뉴  
22 웨스트 061

**하다드 무인 에스**

미국 60563 일리노이주 네이퍼빌 컨트리 레이크스  
드라이브 30더블유271

**파파리조스 크리스토스**

미국 44094 오하이오주 월로비 하트셔 드라이브  
5750

**실리 마이클 제이**

미국 60565 일리노이주 네이퍼빌 이스트 베일리 로  
드 258 유니트 에프

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 단계를 포함하는, 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 생성하는데 사용하기 위한, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb), 산소 (O)를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 고체 전구체의 제조 방법:

상기 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 혼합하기 전에, 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물 및 바나듐 화합물 중 임의의 하나를 과산화수소와 접촉시켜 제조되는, 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 안티몬 화합물 및 과산화수소를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계 (상기 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.01 내지 20 의 범위가 되는 정도의 양임); 및 추가로, 상기 생성된 혼합물을 건조시켜 고체 전구체를 형성하는 단계.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 몰리브덴 화합물이 과산화수소와 접촉하여 Mo-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 바나듐 화합물이 안티몬 화합물과 혼합하여 V-Sb 반응 혼합물을 형성하고, V-Sb 반응 혼합물이 상기 Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉하여 조합된 Mo-V-Sb 반응 혼합물을 형성하는 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, V-Sb 반응 혼합물이, Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉되기 전에 약 80℃ 내지 약 환류 온도 사이의 온도에서 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열되는 방법.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서, V-Sb 반응 혼합물이, Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉되기 전에 약 90℃ 의 온도에서 약 30 분 동안 가열되는 방법.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 조합된 Mo-V-Sb 반응 혼합물이, 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 접촉되기 전에 약 80℃ 이하의 온도에서 약 1 시간 이상 동안 가열되는 방법.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서, 조합된 Mo-V-Sb 반응 혼합물이, 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 접촉되기 전에 약 70℃ 의 온도에서 약 2 시간 동안 가열되는 방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 바나듐 화합물이 과산화수소와 접촉하여 V-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 몰리브덴 화합물이 안티몬 화합물과 혼합하여 Mo-Sb 반응 혼합물을 형성하며, Mo-Sb 반응 혼합물이 V-과산화물 반응 혼합물과 접촉하는 방법.

### 청구항 8

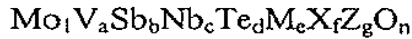
제 1 항에 있어서, 안티몬 화합물이 과산화수소와 접촉하여 Sb-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 몰리브덴 화합물이 바나듐 화합물과 혼합하여 Mo-V 반응 혼합물을 형성하며, Mo-V 반응 혼합물이 Sb-과산화물 반응 혼합물과 접촉하는 방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 대 Sb 의 몰비가 1 내지 2 범위인 방법.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 촉매가 하기 실험식의 혼합 산화물을 포함하는 방법:



[식중, M 은 Li, Cs 및 Rb 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있고; X 는 Y, Ti, Sn, Ge, Zr 및 Hf 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며; Z 는 Pr, La, Nd, Ce 및 Eu 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 희토류 금속일 수 있고;

$0.1 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.05 \leq b \leq 1.0$ ,  $0.001 \leq c \leq 1.0$ ,  $0 \leq d \leq 1.0$ ,  $0 \leq e \leq 0.1$ ,  $0 \leq f \leq 0.6$ ,  $0 \leq g \leq 0.1$  이며; n 은 전구체에 존재하는 다른 원소 모두의 원자가 요건을 충족하는데 필요한 산소 원자의 수이고, 단 전구체에서 다른 원소들 중 하나 이상은 최고 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 존재할 수 있으며, a, b, c, d, e, f 및 g 는 Mo 1 mole 에 대한 해당하는 원소의 몰비를 나타냄]; 상기 촉매는 제 1 항에 따른 방법에 의해 제조된 전구체로부터 제조된 것임.

#### 청구항 11

X 가 Li 인 제 10 항에 따른 촉매.

#### 청구항 12

Z 가 Nd, Ce, 및 Nd 와 Ce 의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 제 10 항에 따른 촉매.

#### 청구항 13

$b + d \geq a$  인 제 10 항에 따른 촉매.

#### 청구항 14

$0 \leq d \leq 0.06$  인 제 10 항에 따른 촉매.

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서, 추가로, 전구체 혼합물이 400℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시킴으로써, 전구체를 가열하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서, 추가로, 전구체 고체 혼합물이 300℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 20℃/분 초과 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시키고, 전구체 고체 혼합물이 300℃ 내지 650℃ 의 온도에 이를 때까지 약 1℃/분 초과 제 2 가열 속도로 접촉시킴으로써, 전구체를 가열하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 17

하기 단계를 포함하는, 불포화 니트릴 또는 불포화 유기산을 제조하기 위한 포화 또는 불포화 탄화수소, 또는 포화 및 불포화 탄화수소의 혼합물의 암모산화 또는 산화 방법:

건조 금속 산화물 촉매 및 성능 조절제를 물리적으로 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계 (상기 성능 조절제는 알루미늄 화합물, 안티몬 화합물, 비소 화합물, 붕소 화합물, 세륨 화합물, 게르마늄 화합물, 리튬 화합물, 네오디뮴 화합물, 니오븀 화합물, 인 화합물, 셀레늄 화합물, 탄탈륨 화합물, 티탄 화합물, 텅스텐 화합물, 바나듐 화합물, 지르코늄 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 건조 금속 산화물 촉매는 제 1 항의 방법에 의해 제조된 전구체로부터 제조된 것임); 및

포화 또는 불포화 탄화수소, 또는 포화 및 불포화 탄화수소의 혼합물을 촉매 혼합물의 존재 하에서 산소-함유 기체와 접촉시키거나, 산소-함유 기체 및 암모니아와 접촉시키는 단계.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서, 성능 조절제가 산화안티몬(III), 삼산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 안티몬 (III) 옥살레이트, 안티몬 (III) 타르트레이트, 산화안티몬(V), 사산화안티몬,  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ , 산화게르마늄(IV), 텔루르산 ( $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ), 이산화티탄

(TiO<sub>2</sub>), 산화지르코늄 (ZrO<sub>2</sub>), 수산화리튬 (LiOH), 산화세륨(IV) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 19

하기 단계를 포함하는, 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 생성하는데 사용하기 위한, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 전구체의 개선된 제조 방법:

잔존 성분과 혼합하기 전에 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물 및 바나듐 화합물 중 임의의 하나를 과산화수소와 접촉시켜 제조되는, 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 안티몬 화합물 및 과산화수소를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계 (상기 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.01 내지 20의 범위가 되는 정도의 양임).

#### 청구항 20

제 1 항에 있어서, 사용되는 과산화수소의 양이 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.1 내지 5 범위가 되는 정도의 양인 방법.

#### 청구항 21

제 1 항에 있어서, 사용되는 과산화수소의 양이 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.5 내지 3 범위가 되는 정도의 양인 방법.

#### 청구항 22

제 1 항에 있어서, Nb 이 니오브산, 니오븀 하이드로진옥살레이트, 암모늄 니오븀 옥살레이트 또는 이들의 혼합물로 이루어진 니오븀 화합물로서 공급되는 방법.

#### 청구항 23

제 14 항에 있어서, 성능 조절제가 혼합 금속 산화물 촉매 조성물에서 Mo 1 mol 당 약 0.01 mole 이상을 포함하는 방법.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 불포화 모노니트릴 또는 유기산을 고수율로 제조하기 위한 저급 알칸 탄화수소의 암모산화 또는 산화를 위해 촉매 활성을 나타내는 혼합 금속 산화물을 함유하는 고체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 혼합 금속 산화물 촉매 조성물은 구성요소 원소로서 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 를 포함한다.

#### 배경 기술

[0002] 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 니트릴은 합성 섬유, 합성 수지, 합성 고무 등의 제조를 위한 중요한 중간체로서 공업적으로 제조되어 왔다. 아크릴로니트릴의 주된 용도는 섬유 형태를 취한다. 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원중합체 (ABS) 는 중요한 열가소성 구조 플라스틱이다. 1930 년에 German Buna-N 유형으로서 처음 시판된 니트릴-유형 고무는 아크릴로니트릴 및 디엔, 보통 부타디엔의 공중합체이다.

[0003] 현재 실시되는 상업적인, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 니트릴의 제조 방법은 고온에서 촉매의 존재 하에 암모니아 및 산소를 갖는 기상에서 알켄, 즉, 프로필렌 또는 이소부텐을 반응시킨다. 일반적으로, 사용되는 촉매 제형은 촉매 공급가에게 소유권이 있지만, 기술은 잘 규명되어 있다. 또한 추가 반응물, 예컨대 분자 산소 및/또는 증기, 기체 및 비활성 물질, 예컨대 질소 및 이산화탄소를 포함하는 추가의 출발 물질을 탄화수소 출발 물질과 함께 포함하는 것이 공지되어 있다.

[0004] 저급 알켄에 비해 비교적 풍부한 저급 알칸이 프로판과 프로필렌 또는 이소부탄과 이소부텐 간의 가격 차이를 나타내는 측면에 있어서, 저가의 저급 알칸으로부터 니트릴의 제조하기 위한 개선된 촉매를 개발하는 것을 주목해왔다. 프로판 또는 이소부탄은 출발 물질로서, 촉매의 존재 하에 기상에서 암모니아 및 산소를 사용하는

암모산화 반응에서 사용된다.

[0005] (암모산화 반응을 통한) 아크릴로니트릴로의 프로판의 전환 및 메타크릴로니트릴로의 이소부탄의 전환에 효과적으로 보이는 몰리브덴, 바나듐, 안티몬 및 니오븀을 함유하는 촉매 및 상기 촉매의 제조 방법은 다수의 간행물, 특허 및 특허 출원에 기재되어 있다. 예를 들어, Ushikubo 등에 의한 미국 특허 제 5,750,760 호, Komada 등에 의한 미국 특허 제 6,036,880 호, Hinago 등에 의한 미국 특허 제 6,143,916 호 및 Inoue 등에 의한 미국 특허 제 6,514,902 호를 참조한다.

[0006] 몰리브덴, 텔루륨, 바나듐 및 니오븀을 함유하는 산화물 촉매, 및 상기 촉매의 제조 방법은 미국 특허 제 5,049,692 호, 미국 특허 제 5,231,214 호, 미국 특허 제 5,281,745 호, 미국 특허 제 5,380,933 호 및 미국 특허 제 5,422,328 호에 기재되어 있다. 또한, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 안티몬을 함유하는 산화물 촉매는 예를 들어, 미국 특허 제 4,760,159 호, 미국 특허 제 4,797,381 호 및 미국 특허 제 7,087,551 호에 기재되어 있다.

[0007] 상기 촉매의 제조 방법은 일반적으로 두 개의 범주, 즉 열수법 및 비열수법으로 나뉘어질 수 있다. 소위 열수법 경로에서, 일반적으로 성분들의 수성 혼합물은 고온(예, 150-250℃) 및 고압(예, 200-300 psig)에서 처리되어 혼합 산화물 촉매상을 형성하는 것 같다. 비열수법 경로에서, 일반적으로 성분들의 수성 혼합물은 일반적으로 100℃ 미만의 온도 및 주위 압력에서 처리된 후 건조되어 촉매 전구체를 형성한다. 촉매 전구체는 열처리되거나 하소되어 촉매상을 형성한다. 예를 들어, US 5,750,760, US 6,514,902, US 6,610,629, US 7,087,551, US 7,109,144, US 및 EP 1,632,287, EP 1,806,178 및 WO 2007/119376 에는 몰리브덴, 바나듐, 안티몬 및 니오븀을 구성요소 금속으로서 포함하는 촉매 조성물의 비열수 제조 방법이 개시되어 있다. US 5,750,760 에는 (1) Mo 를 함유하는 화합물 및 X 로 표시되는 원소를 함유하는 화합물을 V 구성요소 및 Sb 구성요소를 함유하는 수용액에 첨가하고 혼합하여 수용액을 수득하는 방법, 또는 (2) V 를 함유하는 화합물 및 X 로 표시되는 원소를 함유하는 화합물을 Mo 구성요소 및 Sb 구성요소를 함유하는 수용액에 첨가하고 혼합하여 수용액을 수득하는 방법으로서 실험식  $Mo_aV_bSb_cX_nO_n$  (식중, X 는 Nb, Ta, W, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, B, In, Ce, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소임)의 산화물 촉매의 전구체 수용액의 제조 방법이 개시되어 있다. US 6,514,902 에는 Mo, V 및 Sb 를 필수 구성요소 원소로서 함유하는 산화 화합물을 포함하는 산화물 촉매의 제조 방법이 개시되어 있고, 상기 방법은 Mo 화합물, V 화합물 및 Sb 화합물을 필수 미가공 물질로서 포함하는 미가공 물질 혼합물의 물 및/또는 알코올 중의 용액 또는 슬러리를, 산화 기체 및/또는 산화 액체를 사용하여 특정 산화 처리시킨 후 상기 용액 또는 슬러리를 건조 및 후속 하소를 적용시키기는 단계를 포함한다. 상기 기재된 방법에 의해 제조된 촉매는 상업적 용도에 필요한 적합한 선택성 및 수율을 제공하지 못한다.

[0008] 본 발명의 목적은 알칸의 선택적 산화 및 암모산화용 촉매, 및 상기 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

[0009] 넓은 측면에 있어서, 본 발명은 상응하는 불포화 니트릴 또는 불포화 카르복실산으로의 포화 탄화수소의 암모산화 또는 산화를 고수율로 가능하게 하는 능력을 나타내는 혼합 금속 산화물 촉매 조성물의 제조 방법, 및 저급 알칸 탄화수소의 경제적 전환을 위해 상기 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 본 발명의 혼합 금속 산화물 촉매 조성물은 구성요소 원소로서, 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb) 을 포함한다. 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 몰리브덴, 바나듐, 안티몬, 텔루륨 및 니오븀의 산화물, 및 리튬, 세슘, 루비듐, 티탄, 주석, 게르마늄, 지르코늄, 하프늄, 란타늄, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함한다.

[0010] 따라서, 본 발명은, 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는데 사용되는 혼합 산화물 촉매의 전구체의 개선된 제조 방법을 개시한다: 상기 촉매는 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 를 포함하고, 상기 방법은 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 안티몬 화합물, 과산화수소의 반응 혼합물의 제조 단계를 포함하며, 상기 개선점은 잔류 성분과 혼합하기 전에 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물 및 바나듐 화합물 중 임의의 하나를 과산화수소와 접촉시키는 단계 (상기 사용되는 과산화수소의 양은 촉매에서 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.1 내지 5 범위가 되는 정도

임), 및 추가로, 생성된 혼합물을 건조시켜 고체 전구체를 형성하는 단계를 포함하는 것이다.

[0011] 본 발명은 또한 상기 기술된 개선된 방법에 의해 제조되는 전구체로부터 제조되는, 하기 실험식의 혼합 산화물을 포함하는 촉매를 개시한다:

[0012]  $\text{Mo}_i\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{Te}_d\text{M}_e\text{X}_f\text{Z}_g\text{O}_n$

[0013] [식중, M 은 Li, Cs 및 Rb 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있고; X 는 하나 이상의 Y, Ti, Sn, Ge, Zr 및 Hf 일 수 있으며; Z 는 Pr, La, Nd, Ce 및 Eu 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 희토류 금속일 수 있고;

[0014]  $0.1 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.05 \leq b \leq 1.0$ ,  $0.001 \leq c \leq 1.0$ ,  $0 \leq d \leq 1.0$ ,  $0 \leq e \leq 0.1$ ,  $0 \leq f \leq 0.6$ ,  $0 \leq g \leq 0.1$  이며; n 은 전구체 고체에 존재하는 다른 원소 모두의 원자가 요건을 충족하는데 필요한 산소 원자의 수이고, 단 고체 전구체에서 다른 원소들 중 하나 이상은 최고 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 존재할 수 있으며, a, b, c, d, e, f 및 g 는 Mo 1 mole 에 대한 해당하는 원소의 몰비를 나타냄].

[0015] 본 발명을 더욱 완전히 이해하기 위해, 하기에 더욱 상세히 기재된 구현예 및 본 발명의 실시예를 참조해야 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 은 본 발명이 개선된 아크릴로니트릴 수율을 제공하는 것을 도식적으로 설명한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 생성하는데 사용하기 위한, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 고체 전구체의 제조 방법을 제공한다:

[0018] 상기 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 혼합하기 전에 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물 및 바나듐 화합물 중 임의의 하나를 과산화수소와 접촉시켜 제조되는, 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 안티몬 화합물 및 과산화수소를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계 (상기 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.01 내지 20 의 범위가 되는 정도의 양임); 및 추가로, 상기 생성된 혼합물을 건조시켜 고체 전구체를 형성하는 단계.

[0019] 본원에 사용된 바와 같은, "원료 화합물" 은 혼합 산화물 촉매 조성물에 함유된 원소들 중 하나 이상을 함유하고/하거나 제공하는 임의의 화합물이다.

[0020] 본 발명의 구현예로서, 몰리브덴 화합물을 과산화수소와 접촉시켜 Mo-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 바나듐 화합물을 안티몬 화합물과 혼합하여 V-Sb 반응 혼합물을 형성하고, V-Sb 반응 혼합물을 상기 Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉시켜 조합된 Mo-V-Sb 혼합물을 형성한다. 일 구현예에서, V-Sb 반응 혼합물을, Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80°C 내지 약 혼합물의 환류 온도 사이의 온도로 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 일 구현예에서, V-Sb 반응 혼합물을, Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80°C 내지 약 100°C 의 온도로 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 다른 구현예에서, V-Sb 반응 혼합물을, Mo-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 90°C 의 온도로 약 30 분 동안 가열한다. 본원에 사용되는 바와 같은, "환류 온도" 는 반응 혼합물이 대기압에서 비등하는 온도이다. 수성 반응 혼합물 (즉, 금속 구성요소의 수성 원료 화합물이 조합되어 반응 혼합물을 형성함) 은 약 100°C 의 환류 온도를 가질 것이다.

[0021] 본 발명의 구현예로서, 바나듐 화합물을 과산화수소와 접촉시켜 V-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 몰리브덴 화합물을 안티몬 화합물과 혼합하여 Mo-Sb 반응 혼합물을 형성하며, Mo-Sb 반응 혼합물을 상기 V-과산화물 반응 혼합물과 접촉시켜 조합된 Mo-V-Sb 혼합물을 형성한다. 일 구현예에서, Mo-Sb 반응 혼합물을, V-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80°C 내지 약 혼합물의 환류 온도 사이의 온도에서 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 일 구현예에서, Mo-Sb 반응 혼합물을, V-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80°C 내지 약 100°C 의 온도에서 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 다른 구현예에서, Mo-Sb 반응 혼합물을, V-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 90°C 의 온도에서 약 30 분 동안 가열한다.

[0022] 본 발명의 구현예로서, 안티몬 화합물을 과산화수소와 접촉시켜 Sb-과산화물 반응 혼합물을 형성하고, 몰리브덴 화합물을 바나듐 화합물과 혼합하여 Mo-V 반응 혼합물을 형성하며, Mo-V 반응 혼합물과 상기 Sb-과산화물 반응

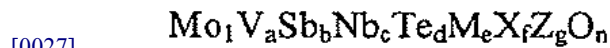
혼합물과 접촉시켜 조합된 Mo-V-Sb 혼합물을 형성한다. 일 구현예에서, Mo-V 반응 혼합물을, Sb-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80℃ 내지 약 80℃ 의 온도에서 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 일 구현예에서, Mo-V 반응 혼합물을, Sb-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 80℃ 내지 약 100℃ 의 온도에서 약 15 분 내지 약 45 분 동안 가열한다. 다른 구현예에서, Mo-V 반응 혼합물을, Sb-과산화물 반응 혼합물과 접촉시키기 전에 약 90℃ 의 온도에서 약 30 분 동안 가열한다.

[0023] 다른 구현예에서, 조합된 Mo-V-Sb 반응 혼합물을, 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 접촉시키기 전에 약 80℃ 이하의 온도에서 약 1 시간 이상 동안 가열한다. 본원에 사용되는 바와 같은, "약 1 시간 이상" 은 약 1 시간 또는 그 이상을 의미한다. 또 다른 구현예에서, 조합된 Mo-V-Sb 반응 혼합물을, 혼합 산화물 촉매 중에 함유된 잔존 원소를 위한 원료 화합물과 접촉시키기 전에 약 70℃ 이상의 온도에서 약 2 시간 동안 가열한다.

[0024] 본 발명의 구현예로서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 대 Sb 의 물비는 1 내지 2 의 범위이다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 대 Sb 의 물비는 0.5, 1.0 및 1.5 를 포함한다.

[0026] 본 발명의 구현예로서, 촉매는 하기 실험식의 혼합 산화물을 포함한다:



[0028] [식중, M 은 Li, Cs 및 Rb 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있고; X 는 Y, Ti, Sn, Ge, Zr 및 Hf 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며; Z 는 Pr, La, Nd, Ce 및 Eu 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 희토류 금속일 수 있고;

[0029]  $0.1 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.05 \leq b \leq 1.0$ ,  $0.001 \leq c \leq 1.0$ ,  $0 \leq d \leq 1.0$ ,  $0 \leq e \leq 0.1$ ,  $0 \leq f \leq 0.6$ ,  $0 \leq g \leq 0.1$  이며; n 은 전구체에 존재하는 다른 원소 모두의 원자가 요건을 충족하는데 필요한 산소 원자의 수이고, 단 전구체 고체에서 다른 원소들 중 하나 이상은 최고 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 존재할 수 있으며, a, b, c, d, e, f 및 g 는 Mo 1 mole 에 대한 해당하는 원소의 물비를 나타냄], 상기 촉매는 청구항 1 에 따른 방법에 의해 제조되는 전구체로부터 제조됨.

[0030] 본 발명의 구현예로서, 촉매의 구성요소 X 는 Li 을 포함한다.

[0031] 본 발명의 구현예로서, 촉매의 구성요소 Z 는 Nd, Ce, 및 Nd 와 Ce 의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0032] 본 발명의 구현예로서,  $b + d \geq a$  이다. 또한 구현예로서,  $0 \leq d \leq 0.06$  이다.

[0033] 본 발명은 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 의 화합물을 포함하는 상기 고체 전구체를, 전구체 고체 혼합물이 400℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과의 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시켜 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0034] 구현예로서, 본 발명은 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 의 화합물을 포함하는 상기 고체 전구체를, 전구체 고체 혼합물이 300℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 20℃/분 초과의 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시키고, 전구체 고체 혼합물이 300℃ 내지 650℃ 의 온도에 이를 때까지 약 1℃/분 초과의 제 2 가열 속도로 접촉시켜 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 하나의 구현예는 하기 단계를 포함하는, 불포화 니트릴 또는 불포화 유기산을 제조하기 위한 포화 또는 불포화 탄화수소, 또는 포화 및 불포화 탄화수소의 혼합물의 암모산화 또는 산화 방법을 제공한다:

[0036] 건조 금속 산화물 촉매 및 성능 조절제를 물리적으로 혼합하여 촉매 혼합물을 형성하는 단계, 상기 성능 조절제는 알루미늄 화합물, 안티몬 화합물, 비소 화합물, 붕소 화합물, 세륨 화합물, 게르마늄 화합물, 리튬 화합물, 네오디뮴 화합물, 니오븀 화합물, 인 화합물, 셀레늄 화합물, 탄탈륨 화합물, 티탄 화합물, 텅스텐 화합물, 바나듐 화합물, 지르코늄 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨; 및 포화 또는 불포화 탄화수소, 또는 포화 및 불포화 탄화수소의 혼합물을 촉매 혼합물의 존재 하에 산소-함유 기체와 접촉시키거나, 산소-함유 기체 및 암모니아와 접촉시키는 단계, 상기 건조 금속 산화물 촉매는 본 발명의 전구체로부터 제조됨.

[0037] 본 발명의 성능 조절제는 산화안티몬(III), 삼산화안티몬 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 안티몬 (III) 옥살레이트, 안티몬 (III) 타

트레이트, 산화안티몬(V), 사산화안티몬,  $Sb_6O_{13}$ , 산화게르마늄(IV), 텔루르산 ( $H_6TeO_6$ ), 이산화티탄 ( $TiO_2$ ), 산화지르코늄 ( $ZrO_2$ ), 수산화리튬 (LiOH), 산화세륨(IV) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0038] 하나의 구현예에서, 성능 조절제는 혼합 금속 산화물 촉매 조성물에서 Mo 1 mole 당 약 0.01 mole 이상을 포함한다.
- [0039] 본 발명은 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 생성하는데 사용하기 위한 혼합 산화물 촉매의 전구체의 개선된 제조 방법을 제공한다: 상기 촉매는 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb), 산소 (O) 를 포함하고, 상기 방법은 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 안티몬 화합물 및 과산화수소를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 개선점은 잔존 성분과 혼합하기 전에 안티몬 화합물, 몰리브덴 화합물 및 바나듐 화합물 중 임의의 하나를 과산화수소와 접촉시키는 단계를 포함한다 (상기 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.01 내지 20 의 범위가 되는 정도의 양임).
- [0040] 본 발명의 구현예로서, 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.1 내지 5 범위가 되는 정도의 양이다.
- [0041] 구현예로서, 사용되는 과산화수소의 양은 촉매 중에서의 과산화수소 대 안티몬의 몰비가 0.5 내지 3 범위가 되는 정도의 양이다.
- [0042] 일 구현예에서, Nb 은 니오브산, 니오븀 수소 옥살레이트, 암모늄 니오븀 옥살레이트 또는 이들의 혼합물로 이루어진 니오븀 화합물로서 공급된다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에서, 칠몰리브덴산 암모늄 (AHM) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 를 예비혼합한다. 암모늄 메타바나데이트 (AMV) 및 삼산화 디안티몬 ( $Sb_2O_3$ ) 의 반응 생성물을 칠몰리브덴산 암모늄 (AHM) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 의 예비 혼합물에 첨가하여 수성 혼합물 (A) 을 수득한다.
- [0044] 대안적으로, 암모늄 메타바나데이트 (AMV) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 를 예비혼합한다. 칠몰리브덴산 암모늄 (AHM) 및 삼산화 디안티몬 ( $Sb_2O_3$ ) 의 반응 생성물을 암모늄 메타바나데이트 (AMV) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 의 예비혼합물에 첨가하여 수성 혼합물 (A) 을 수득한다.
- [0045] 대안적으로, 삼산화 디안티몬 ( $Sb_2O_3$ ) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 를 예비혼합한다. 칠몰리브덴산 암모늄 (AHM) 및 암모늄 메타바나데이트 (AMV) 의 반응 생성물을 삼산화 디안티몬 ( $Sb_2O_3$ ) 및 과산화수소 ( $H_2O_2$ ) 의 예비혼합물에 첨가하여 수성 혼합물 (A) 을 수득한다.
- [0046] 일 구현예에서, 가열은 수성 혼합물 (A) 을 교반하면서 수행된다. 유리하게는 수성 혼합물을 30℃ 에서부터 상기 혼합물의 기준 비점까지 범위의 온도로 가열한다. 가열은 환류 응축기를 갖는 장비를 사용함으로써 환류 하에 수행될 수 있다. 환류 하에서의 가열인 경우, 비점은 일반적으로 약 101℃ 내지 102℃ 의 범위이다. 고온을 0.5 시간 이상 동안 유지시킨다. 가열 온도가 낮으면 (예, 50℃ 미만), 가열 시간은 길어질 필요가 있다. 가열 온도가 80℃ 내지 100℃ 범위이면, 가열 시간은 전형적으로 1 시간 내지 5 시간 범위이다.
- [0047] 가열 후, 실리카 졸 및 과산화수소를 수성 혼합물 (A) 에 첨가한다. 과산화수소를 수성 혼합물 (A) 에 첨가하는 경우, 과산화수소의 양은 과산화수소 대 안티몬에 관한 안티몬 화합물의 몰비 ( $H_2O_2$ /Sb 몰비) 가 0.01 내지 20 의 범위, 0.1 내지 5 의 범위, 0.5 내지 3 의 범위, 1 내지 2.5 의 범위가 되는 정도의 양이다. 과산화수소를 첨가한 후, 수성 혼합물 (A) 을 30℃ 내지 70℃ 범위의 온도에서 30 분 내지 2 시간 동안 교반한다.
- [0048] 수성 액체 (B) 는 니오븀 화합물 (예, 니오브산) 을 물에 첨가한 후, 생성된 혼합물을 50℃ 에서부터 거의 100℃ 까지 범위의 온도로 가열함으로써 수득된다. 유리하게는 수성 액체 (B) 는 니오븀 화합물 이외에 디카르복실산 (예, 옥살산) 을 함유한다. 일반적으로, 디카르복실산 대 니오븀에 관한 니오븀 화합물의 몰비는 1 내지 4 의 범위, 유리하게는 2 내지 4 의 범위이다. 즉, 이러한 경우, 니오브산 및 옥살산을 물에 첨가한 다음, 생성된 혼합물을 가열 교반한 후 수성 액체 (B) 를 수득한다.
- [0049] 상기 언급된 수성 액체 (B) 의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다: (1) 물, 디카르복실산 (예, 옥살산) 및 니오븀 화합물 (예, 니오브산) 을 혼합하여, 니오븀 화합물의 일부가 현탁된 예비 니오븀-함유 수용액 또는 니오븀-

함유 수성 혼합물을 수득하는 단계; (2) 예비 니오븀-함유 수용액 또는 니오븀-함유 수성 혼합물을 냉각시켜 디카르복실산의 일부를 침전시키는 단계; 및 (3) 침전된 디카르복실산을 예비 니오븀-함유 수용액으로부터 제거하거나, 침전된 디카르복실산 및 현탁된 니오븀 화합물을 니오븀-함유 수성 혼합물로부터 제거하여, 니오븀-함유 수성 액체 (B) 를 수득하는 단계. 상기 방법에서 수득된 수성 액체 (B) 는 보통 약 2 내지 4 범위 내의 디카르복실산/니오븀 몰비를 갖는다.

[0050] 구현예로서, 디카르복실산은 옥살산을 포함하고, 상기 방법의 단계 (1) 에서 니오븀 화합물은 니오브산, 니오븀 하이드로진옥살레이트 및 암모늄 니오븀 옥살레이트를 포함한다. 이러한 니오븀 화합물은 고체, 혼합물, 또는 적절한 매질 중의 현탁액 형태로 사용될 수 있다. 니오븀 하이드로진옥살레이트 또는 암모늄 니오븀 옥살레이트가 니오븀 화합물로서 사용되는 경우, 디카르복실산이 사용될 수 없다. 니오브산이 니오븀 화합물로서 사용되는 경우, 니오브산이 이의 생성 동안 오염된 산성 불순물을 제거하기 위해서, 니오브산은 사용 전에 암모니아 수용액 및/또는 물로 세척될 수 있다. 일 구현예에서, 신규 제조된 니오븀 화합물은 니오븀 화합물로서 사용될 수 있다. 그러나, 상기 언급된 방법에서, 니오븀 화합물이 사용되어 장기 보관 등의 결과로서 (예를 들어 탈수에 의해) 약간 변성될 수 있다. 상기 방법의 단계 (1) 에서, 니오븀 화합물의 용해는 소량의 수성 암모니아 첨가 또는 가열에 의해 촉진될 수 있다.

[0051] 예비 니오븀-함유 수용액 중의 (니오븀과 관련된) 니오븀 화합물 또는 수성 혼합물의 농도는 용액 또는 혼합물의 0.2 내지 0.8 mol/kg 범위 내에서 유지될 수 있다. 일 구현예에서, 디카르복실산은 디카르복실산 대 니오븀과 관련된 니오븀 화합물의 몰비가 대략 3 내지 6 이 되는 정도의 양으로 사용될 수 있다. 과량의 디카르복실산이 사용되는 경우, 다량의 니오븀 화합물이 디카르복실산 수용액 중에 용해될 수 있다; 그러나, 단점은 수득된 예비 니오븀-함유 수용액 또는 혼합물을 냉각시킴으로써 침전된 디카르복실산의 양이 너무 많아지게 되어 디카르복실산의 활용도를 감소시킬 가능성이 있는 것이다. 한편, 불충분한 양의 디카르복실산이 사용되는 경우, 단점은 다량의 니오븀 화합물이 용해되지 않은 채 남아있고, 디카르복실산 수용액 중에 현탁되어 혼합물을 형성하며, 상기 현탁된 니오븀 화합물이 수성 혼합물로부터 제거되어, 니오븀 화합물의 활용도를 감소시킬 가능성이 있는 것이다.

[0052] 임의의 적합한 냉각 방법이 단계 (2) 에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 냉각은 얼음 욕조에 의해 간단히 수행될 수 있다.

[0053] 단계 (3) 에서 침전된 디카르복실산 (또는 침전된 디카르복실산 및 분산된 니오븀 화합물) 의 제거는, 예를 들어 기우려 따르기 (decantation) 또는 여과에 의한 통상적인 방법에 의해 용이하게 수행될 수 있다.

[0054] 수득된 니오븀-함유 수용액의 디카르복실산/니오븀 몰비가 약 2 내지 4 범위를 벗어나는 경우, 니오븀 화합물 또는 디카르복실산이 수성 액체 (B) 에 첨가될 수 있어서 용액의 디카르복실산/니오븀 몰비는 상기 언급된 범위에 포함된다. 그러나, 일반적으로 상기 작업은 불필요한데, 그 이유는 2 내지 4 범위 내의 디카르복실산/니오븀 몰비를 갖는 수성 액체 (B) 는 니오븀 화합물의 농도, 디카르복실산 대 니오븀 화합물의 비 및 상기 언급된 예비 니오븀-함유 수용액 또는 수성 혼합물의 냉각 온도를 적절히 제어함으로써 제조될 수 있기 때문이다.

[0055] 수성 액체 (B) 는 또한 추가 구성요소(들) 를 포함하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 니오븀 화합물, 또는 니오븀 화합물과 디카르복실산의 혼합물을 함유하는 수성 액체 (B) 의 일부 이상이 과산화수소와 함께 사용된다. 이러한 경우, 과산화수소 대 니오븀에 관한 니오븀 화합물의 몰비 ( $H_2O_2/Nb$  몰비) 에서의 과산화수소의 양은 0.5 내지 20, 1 내지 20 범위인 것이 유리하다.

[0056] 다른 예에서, 니오븀 화합물, 또는 니오븀 화합물 및 디카르복실산의 혼합물, 또는 이들과 과산화수소와의 혼합물을 함유하는 수성 액체 (B) 의 일부 이상은 추가로 안티몬 화합물 (예, 삼산화 디안티몬), 티탄 화합물 (예, 금홍석 및 예추석 형태의 혼합물일 수 있는 이산화티탄) 및/또는 세륨 화합물 (예, 세륨 아세테이트) 을 포함한다. 이러한 경우, 과산화수소의 양은 과산화수소 대 니오븀에 관한 니오븀 화합물의 몰비 ( $H_2O_2/Nb$  몰비) 가 0.5 내지 20, 1 내지 20 의 범위가 되는 정도의 양이다. 다른 예에서, 수성 액체 (B) 및 과산화수소의 일부 이상과 혼합된 안티몬 화합물은 안티몬에 관한 안티몬 화합물 대 니오븀에 관한 니오븀 화합물의 몰비 ( $Sb/Nb$  몰비) 가 5 이하, 0.01 내지 2 범위가 되는 정도이다.

[0057] 수성 혼합물 (A) 및 수성 액체 (B) 는 원하는 촉매 조성물에 따라 적절한 비로 함께 혼합되어, 성분들의 수성 혼합물을 통상 슬러리 형태로 제공한다. 수성 혼합물에서 성분의 함량은 일반적으로 약 50 중량% 이상, 70 내지 95 중량%, 75 내지 90 중량% 범위이다.

- [0058] 본 발명의 실리카 담체-지지된 촉매를 제조하는 경우에서, 실리카 원료 (즉, 실리카 졸 또는 발연 실리카) 를 함유하도록 수성 미가공 물질 혼합물을 제조한다. 실리카 원료의 양은 수득되는 촉매에서 실리카 담체의 양에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [0059] 성분들의 수성 혼합물이 건조됨으로써 건조 촉매 전구체가 제공된다. 건조는 통상적인 방법, 예컨대 분무 건조 또는 증발 건조에 의해 수행될 수 있다. 분무 건조가 특히 유용한데, 그 이유는 미세한 구체의 건조 촉매 전구체가 수득되기 때문이다. 분무 건조는 원심분리법, 2-상 흐름 노즐 방법 또는 고압 노즐 방법에 의해 수행될 수 있다. 건조를 위한 열원으로서, 증기, 전열기 등에 의해 가열되는 공기를 사용하는 것이 전형이다. 분무 건조기의 건조기 부분의 주입구 온도가 150℃ 내지 300℃ 인 것이 전형이다.
- [0060] 본 발명은 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 화합물을 포함하는 고체 전구체를, 전구체 고체 혼합물이 400℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과, 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시켜 가열하는 것을 포함한다. 일 구현예에서, 본 발명은 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는데 사용되는, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 제조 방법을 포함하는데, 추가로 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 의 화합물을 포함하는 전구체 고체 혼합물을, 전구체 고체 혼합물이 400℃ 이하의 전하소 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과, 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시켜 가열하는 것을 포함한다.
- [0061] 혼합 산화물 촉매의 구현예로서 전구체 고체 혼합물은 전구체 고체 혼합물이 약 590-680℃ 의 온도에 이를 때까지 약 0.5℃/분 초과, 제 2 가열 속도로 가열되는 것을 포함한다. 본 발명은 약 1℃/분 초과, 2℃/분 초과, 또는 5℃/분 초과, 제 2 가열 속도를 포함할 수 있다. 또한, 제 2 가열 속도는 실질적으로 산소 없는 분위기에서 수행된다. 또한, 전구체 고체 혼합물은 약 590-680℃ 의 온도에서 약 2 시간 동안 유지되는 것을 포함한다.
- [0062] 본 발명의 하소 공정에서 비활성 기체를 사용하는 것이 고려된다. 비활성 기체는 비활성 기체를 포함할 수 있다. 비활성 기체는 질소를 포함할 수 있다. 기체는 공기, 증기, 과열 증기, 일산화탄소 및 이산화탄소로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다. 전구체 고체 혼합물의 제조 방법 중 일부로서 바나듐 화합물 및 과산화수소의 예비혼합 단계에 있어서, 바람직한 하소 방법은 공기 중 예비-하소를 포함한다.
- [0063] 유동 기체는 약 1.33-1.67 cm<sup>3</sup>/g/분의 속도를 포함할 수 있다. 기체 흐름 속도는 반응기 크기에 따라 가변적이다. 일 구현예에서, 제 1 가열 속도는 약 20℃/분 초과이다.
- [0064] 하소 단계에서, 건조 촉매 전구체는 혼합 금속 산화물 촉매로 전환된다. 하소는 로터리 킬른, 유동층 킬른, 유동층 반응기, 고정층 반응기 등을 사용하여 수행될 수 있다. 하소 조건은, 형성된 촉매가 약 5 m<sup>2</sup>/g 내지 약 35 m<sup>2</sup>/g, 약 15 m<sup>2</sup>/g 내지 약 20 m<sup>2</sup>/g 의 비표면적을 갖는 정도로 미리 정해진다.
- [0065] 하소는 약 550-680℃ 범위의 최종 온도까지 건조 촉매 전구체를 가열하는 것을 수반한다.
- [0066] 본 발명에서, 하소 방법은 15℃/분 초과, 속도로 200℃ 미만인 온도에서부터 약 400℃ 이하, 약 350℃ 이하, 약 300℃ 이하의 전하소 온도까지 증가시키기 위해서 연속적 또는 간헐적으로 건조 촉매 전구체를 가열하는 것을 포함한다. 일 구현예에서, 전하소 온도는 300℃ 이다. 일 구현예에서 가열 속도는 약 20℃/분이다. 다른 구현예에서, 가열 속도는 25℃/분이다. 다른 구현예에서, 가열 속도는 30℃/분이다. 또 다른 구현예에서, 전구체의 온도를 약 300℃ 로 신속히 증가시키도록 하기 위해서, 건조 촉매 전구체를 약 300℃ 또는 그보다 약간 높게 유지된 고온 하소로 도입시킨다.
- [0067] 전하소 온도에서부터 최종 온도까지의 가열 속도는 약 0.5℃/분, 1℃/분, 2℃/분 또는 5℃/분, 또는 0.5-5℃/분 범위에서 임의의 속도일 수 있다. 일 구현예에서, 약 300℃ 에서부터 중간 온도까지의 온도 범위를 위한 가열 속도는 약 1℃/분이고, 중간 온도에서부터 최종 온도까지의 가열 속도는 15℃/분 초과, 또는 20℃/분 이상, 또는 25℃/분 이상, 또는 30℃/분 이상이다. 다른 구현예에서, 고체를 중간 온도에 도달시킨 후 냉각시키고 나서 약 15℃/분 초과, 20℃/분 이상, 또는 25℃/분 이상, 또는 30℃/분 이상의 가열 속도로 최종 온도까지 가열시킬 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 구현예에서, 하소는 하기 하소 2-단계로 수행된다; (1) 중간 온도 또는 전하소 온도까지 및 (2) 중간 또는 전하소 온도에서부터 최종 온도까지. 일 구현예에서, 전구체의 온도를 최종 온도로 신속히 증가시키기 위해서, 임의로 냉각된 하소 단계 (1)로부터의 고체를 약 최종 온도와 동일한 온도에서 유지된 고온 하

소로 도입시킨다.

- [0069] 일 구현예에서, 약 300℃ 내지 약 340-350℃ 의 온도 범위, 345℃ 를 위한 가열 속도는 약 0.5℃/분, 1℃/분, 약 2℃/분, 약 5℃/분, 또는 0.5 내지 5℃/분 범위의 임의의 속도이다. 일 구현예에서, 고체를 300-400℃ 의 범위, 340-350℃ 의 범위, 345℃ 의 온도에서 약 1 시간 내지 4 시간 동안 유지시킨다. 일 구현예에서, 고체를 345-680℃ 의 온도 범위에서 2.45℃/분의 속도로 가열한다.
- [0070] 최종 온도에 이르면, 고체를 약 1 시간 내지 약 3 시간의 기간, 약 2 시간 동안 상기 온도에서 유지시킬 수 있다.
- [0071] 최종 온도는 550℃, 560℃, 570℃, 580℃, 590℃, 600℃, 610℃, 620℃, 630℃, 640℃, 650℃, 660℃, 670℃ 및 680℃, 또는 550-680℃ 범위에서의 임의의 온도일 수 있다. 일 구현예에서, 고체를 0.5℃/분의 속도로 약 600℃ 에서부터 약 680℃ 까지 가열시킬 수 있다. 일 구현예에서, 고체를 1℃/분의 속도로 약 600℃ 에서부터 약 680℃ 까지 가열시킬 수 있다.
- [0072] 하소는 공기, 또는 공기 흐름 하에 수행될 수 있다. 그러나, 하소의 일부 이상은, 실질적으로 산소가 없는 기체 분위기, 예컨대 질소 기체에서 (예, 기체의 흐름 하에) 수행된다. 본 발명에서 비활성 기체를 사용하는 것이 고려된다. 비활성 기체는 비활성 기체를 포함할 수 있다. 비활성 기체는 질소를 포함할 수 있다. 기체는 공기, 증기, 과열 증기, 일산화탄소 및 이산화탄소로부터 선택되는 것을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 하소는 (1) 약 400-450℃ 까지 및 (2) 약 400-450℃ 초과 온도 범위를 위해 실질적으로 산소가 없는 질소 기체의 흐름 하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 다른 구현예에서, 하소는 (1) 약 400-450℃ 까지의 온도 범위를 위해 공기 흐름 하에서, 및 (2) 약 400-450℃ 초과 온도 범위를 위해 실질적으로 산소가 없는 질소 기체의 흐름 하에서 수행될 수 있다. 기체의 흐름 속도는 (1) 약 400-450℃ 까지의 온도 범위를 위해 특히 중요할 수 있다. 기체의 흐름 속도는 약 0.67 내지 약 2.5 sccm / 촉매 전구체 g / 분의 범위일 수 있다.
- [0073] 구현예로서 혼합 산화물 촉매는 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 안티몬 (Sb) 및 산소 (O) 를 포함한다. 또한, 구현예로서 혼합 산화물 촉매는 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te) 및 산소 (O) 를 포함한다.
- [0074] 또한, 구현예로서 본 발명의 전구체 고체 혼합물은 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 안티몬 (Sb) 및 산소 (O) 를 포함한다. 구현예로서 전구체 고체 혼합물은 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te) 및 산소 (O) 를 포함한다.
- [0075] 본 발명의 일 구현예에서 혼합 산화물 촉매는, 암모니아 공정에 사용하기 위해 알루미늄 화합물, 안티몬 화합물, 비소 화합물, 붕소 화합물, 세륨 화합물, 게르마늄 화합물, 리튬 화합물, 네오디뮴 화합물, 니오븀 화합물, 인 화합물, 셀레늄 화합물, 탄탈륨 화합물, 텔루륨 화합물, 티탄 화합물, 텅스텐 화합물, 바나듐 화합물, 지르코늄 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 상태로 성능 조절제와 혼합될 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예에서 혼합 산화물 촉매는 삼산화안티몬 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 텔루르산 (H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>), 이산화티탄 (TiO<sub>2</sub>) 및 산화지르코늄 (ZrO<sub>2</sub>) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 화합물과 혼합된다.
- [0077] 일 구현예에서 전구체 고체는 하기 실험식을 포함한다:
- [0078] 
$$\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_n$$
- [0079] [식중,  $0.1 \leq a \leq 1.0$ ,  $0 \leq b \leq 1.0$ ,  $0 \leq c \leq 1.0$ ,  $0.001 \leq d \leq 0.25$  이고; n 은 전구체 고체에 존재하는 다른 원소 모두의 원자가 요건을 충족하는데 필요한 산소 원자의 수이고, 단 전구체 고체에서 다른 원소들 중 하나 이상은 최고 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 존재할 수 있으며, a, b, c 및 d 는 Mo 1 mole 에 해당하는 원소의 몰비를 나타냄].
- [0080] 일 구현예에서 전구체 고체는 하기 실험식을 포함한다:
- [0081] 
$$\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_n$$
- [0082] [식중,  $0.1 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.05 \leq b \leq 1.0$ ,  $0.001 \leq c \leq 1.0$ ,  $0 \leq d \leq 1.0$ ,  $b + c \geq a$  이고; n 은 전구

체 고체에 존재하는 다른 원소 모두의 원자가 요건을 충족하는데 필요한 산소 원자의 수이고, 단 전구체 고체에서 다른 원소들 중 하나 이상은 최고 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 존재할 수 있으며, a, b, c 및 d 는 Mo 1 mole 에 대한 해당하는 원소의 몰비를 나타냄].

[0083] 본 발명은 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는데 사용되는, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 제조 방법을 제공하는데, 추가로, 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 의 화합물을 포함하는 전구체 고체 혼합물을, 전구체 고체 혼합물이 400℃ 이하의 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과, 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시키고, 추가로 약 100℃ 초과, 고온 구역 온도를 갖는 전구체 고체 혼합물을 접촉시켜 가열하는 단계를 포함한다. 본 발명은 전구체 고체 혼합물이, 제 2 가열 속도 단계 이전에 약 100℃ 초과, 약 200℃ 초과, 약 300℃ 초과, 또는 약 400℃ 초과, 고온 구역 온도에서 유동 기체와 접촉시키는 것을 포함하는 구현예를 제공한다. 일 구현예에서, 본 발명은 기상에서 암모산화에 의해 프로판 또는 이소부탄으로부터 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 제조하는데 사용되는, 원소 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 를 포함하는 혼합 산화물 촉매의 제조 방법을 제공하는데, 추가로, 몰리브덴 (Mo), 바나듐 (V), 안티몬 (Sb), 텔루륨 (Te), 니오븀 (Nb) 및 산소 (O) 의 화합물을 포함하는 전구체 고체 혼합물을, 전구체 고체 혼합물이 400℃ 이하의 온도에 이를 때까지 약 15℃/분 초과, 제 1 가열 속도로 유동 기체와 접촉시키고, 추가로 약 100℃ 초과, 고온 구역 온도를 갖는 전구체 고체 혼합물을 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0084] 일 구현예에서 전구체 고체 혼합물을 100-250℃ 의 온도 범위에서 7.5 분 이하, 10 분 이하, 15 분 이하, 또는 30 분 이하 동안 가열한다.

[0085] 본 발명의 전하소 온도는 400℃ 이하, 350℃ 이하, 또는 300℃ 이하를 포함한다.

[0086] 본 발명의 촉매는 지지되거나 지지되지 않은 채 사용될 수 있다 (즉, 촉매는 지지체를 포함할 수 있음). 적절한 지지체는 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물이다. 그러나, 지르코니아 또는 티타니아가 지지체 물질로서 사용되는 경우, 몰리브덴 대 지르코늄 또는 티탄의 비는 상기 실험식에 제시된 값 초과로 증가하여, Mo 대 Zr 또는 Ti 비가 약 1 내지 10 이다. 지지체는 통상적으로, 더욱 내소모성인 경질의 촉매를 야기하는 촉매용 결합체로서 제공된다. 그러나, 상업적 응용에 있어서, 활성상 (즉, 상기 기재된 촉매 산화물의 착물) 및 지지체의 적절한 배합물은 촉매를 위한 허용가능한 활성 및 경도 (내마모성) 를 얻어내는데 유용하다. 지지체는 약 10 내지 90 중량% 의 지지 촉매를 포함한다. 전형적으로, 지지체는 약 40 내지 60 중량% 의 지지 촉매를 포함한다. 본 발명의 일 구현예에서, 지지체는 약 10 중량% 만큼 적은 지지 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 지지체는 약 30 중량% 만큼 적은 지지 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명의 다른 구현예에서, 지지체는 약 70 중량% 만큼 많은 지지 촉매를 포함할 수 있다. 지지체 물질은 하나 이상의 촉진자 원소를 함유할 수 있고, 이러한 촉진자 원소는 지지체 물질을 통해 촉매로 혼입될 수 있다.

[0087] 본 발명에서 저급 알칸 탄화수소 화합물의 촉매 암모산화에 의해 수득되는 고온 기체 혼합물로부터 유기 값의 회수 및 정제를 위한 연속 공정이 고려된다. 더욱 특히, 본 발명은 상응하는 불포화 모노니트릴을 함유하는 기체 반응기 유출물을 생성하기 위한, 암모니아 및 산소의 존재 하에 프로판 및 이소부탄으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 공급 화합물의 촉매 산화에 의해 형성되는 값비싼 질소-함유 유기 화합물의 회수 및 정제에 관한 것이다.

[0088] 기상 유동식 반응기에서 상기 언급된 촉매들 중 하나 이상을 제공하고, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 형성하는데 효과적인 반응 조건 하에 산소 (즉 산소-함유 기체, 예컨대 공기를 포함하는 공급 스트림으로 반응 구역에 제공됨) 및 암모니아의 존재 하에 촉매와 프로판 또는 이소부탄을 접촉시킴으로써, 프로판은 아크릴로니트릴로 전환되고, 이소부탄은 메타크릴로니트릴로 전환된다. 이러한 반응에 있어서, 공급 스트림은 프로판 또는 이소부탄, 산소-함유 기체, 예컨대 공기, 및 암모니아를 하기 몰비로 포함한다: 프로판 또는 이소부탄 대 산소의 비는 약 0.1 내지 약 10, 약 0.125 내지 약 5, 약 0.25 내지 약 2.5 범위이고, 프로판 또는 이소부탄 대 암모니아의 비는 약 0.2 내지 약 20, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.5 내지 약 2.0 범위임. 공급 스트림은 또한 (예를 들어, 재순환 스트림, 또는 다단계 반응기의 초기-단계로부터의) 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 생성물을 포함하는 하나 이상의 추가 공급 구성요소, 및 증기를 포함할 수 있다. 공급 스트림은 또한 (예를 들어, 재순환 스트림, 또는 다단계 반응기의 초기-단계로부터의) 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 생성물을 포함하는 하나 이상의 추가 공급 구성요소, 또는 증기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 공급

스트림은 공급 스트림의 전체량에 대해 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 공급 스트림에서 프로판 또는 이소부탄의 양에 대해 약 5 몰% 내지 약 30 몰% 를 포함할 수 있다. 일 구현예에서 본원에 기재된 촉매 조성물은 1회 (once-through) 공정에서 아크릴로니트릴로의 프로판의 암모산화에 이용된다, 즉, 회수되지만 미반응 공급 물질의 재순환 없이 작동한다.

[0089] 기상 유동식 반응기의 특정 설계가 엄격하게 중요하지 않다. 이런 이유로, 기상 유동식 반응기는 고정층 반응기, 유동층 반응기, 또는 다른 유형의 반응기일 수 있다. 상기 반응기는 단일 반응기일 수 있거나, 단단계 반응기 시스템의 하나의 반응기일 수 있다. 상기 반응기는 반응기의 반응 구역으로 반응물 공급스트림을 공급하기 위한 하나 이상의 공급 입구, 혼합 금속 산화물 촉매를 포함하는 반응 구역, 및 반응 생성물 및 미반응 반응물을 배출시키기 위한 배출구를 포함한다.

[0090] 반응 조건은 프로판이 아크릴로니트릴로, 또는 이소부탄이 메타크릴로니트릴로 각각 전환되는데 효과가 있도록 제어된다. 일반적으로, 반응 조건은 약 300℃ 내지 약 550℃, 약 325℃ 내지 약 500℃ 의 온도 범위를 포함하고, 일부 구현예에서는 약 350℃ 내지 약 450℃ 의 온도 범위를 포함하며, 다른 구현예에서는 약 430℃ 내지 약 520℃ 의 온도 범위를 포함한다. 일반적으로, 기상 유동식 반응기의 반응 구역을 통한 공급 스트림을 함유하는 프로판 또는 이소부탄의 흐름 속도를 제어하여 약 0.02 내지 약 5, 약 0.05 내지 약 1 의 범위, 및 일부 구현예에서는 약 0.1 내지 약 0.5 의 범위의 중량 시공간 속도 (WHSV, weight hourly space velocity) 를 제공할 수 있다 (각 경우, 예를 들어, 프로판 또는 이소부탄 1 g 대 촉매 1 g). 반응 구역의 압력은 약 0 psig 내지 약 200 psig, 약 0 psig 내지 약 100 psig, 약 0 psig 내지 약 50 psig, 약 0 psig 내지 약 20 psig 의 범위로 제어될 수 있다.

[0091] 생성되는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 생성물은 원하면, 당업계에 공지된 방법에 따라 다른 부산물 및 미반응 반응물로부터 분리될 수 있다. 생성되는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 생성물은 원하면 당업계에 공지된 방법에 따라 다른 부산물 또는 미반응 반응물로부터 분리될 수 있다.

[0092] 본원에 기재된 촉매 조성물이, 프로판의 단일 경로 (예, 재순환이 없음) 암모산화에 사용되는 경우, CO<sub>x</sub> (이산화탄소 + 일산화탄소), 시안화수소 (HCN) 및 아세토니트릴 또는 시안화메틸 (CH<sub>3</sub>CN) 과 함께 아크릴로니트릴을 생성할 수 있다. 반응기의 유출물은 또한 미반응 탄화수소 (프로판 또는 이소부탄), 산소 (O<sub>2</sub>), 암모니아 (NH<sub>3</sub>) 및 비발동반된 촉매 미분을 포함할 수 있다.

[0093] 반응 생성물의 회수 및 정제 공정은 수성 켄치 액체로 기체 반응기 유출물을 켄치하고; 상응하는 불포화 모노니트릴, 시안화수소 및 다른 유기 부산물을 포함하는 수용액을 형성하며; 통합된 일련의 증류 및 상분리를 사용하여 유용한 수성 액체의 재순환을 위해 회수하고, 가치있는 질소-함유 유기 화합물 및 시안화수소 생성물을 수득하는 것을 포함한다.

[0094] 프로판, 암모니아 및 산소를 함께 반응기에서 혼합하고, 암모니아의 존재 하에서의 프로필렌의 산화는 유동 촉매의 표면에서 일어난다. 일련의 복합 발열 반응이 일어나서 아크릴로니트릴, 시안화수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 아세토니트릴, 아크롤레인, 아크릴산, 물, 다른 고급 니트라이드, 알데히드, 케톤, 아세트산 및 다수의 다양한 미공개 유기 화합물인 생성물을 형성한다. 세 가지 공급물의 전환율은 일반적으로 100 % 미만이므로, 미반응 프로판, 암모니아, 산소 및 질소가 반응기 유출물 기체에 함유될 수 있다. 세 가지 공급물의 전환율은 일반적으로 100 % 미만이므로, 미반응 프로판, 암모니아, 산소 또는 질소가 반응기 유출물 기체에 함유될 수 있다. 프로판의 원료는 전형적으로 소량의 프로필렌 및 몇몇 중질 탄화수소 화합물을 함유하고, 이들의 대부분은 미반응 공정으로부터 퍼지된다. 발열 반응의 일부 열은 공정의 생성물 회수 및 정제 부문에서 증류를 위한 열주입과 같은 공정 용도를 위해 대략 600 psig 에서 폐기 증기를 발생시키고 과열시키는 증기 코일 세트에 의해 제거된다. 반응기 유출물 기체는 기체로부터 촉매 미분을 제거하는 사이클론을 통과한다. 추가로, 기체를 냉각원으로서 보일러 급수를 사용하는 쉘 및 관 교환기로 구성된 반응기 유출물 냉각기에서 냉각시킨다.

[0095] 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 산화 촉매의 성능은 상기 및 기타 산화 공정의 경제적인 측면에서, 중요한 요인, 아마도 가장 중요한 요인이다. 촉매 성능은 활성, 즉 반응물의 전환, 선택율, 즉 원하는 생성물로의 반응물의 전환율, 원하는 생성물의 생성량 / 반응기 용량 단위 / 시간 단위의 비, 및 촉매 수명, 즉 유효 시간 가동 후 활성 또는 선택율의 유의한 손실에 의해 측정된다.

[0096] 촉매 성능에 기여하는 요인은 조성물, 제조 방법, 지지체, 및 하소 조건이다. 화학적 성능 요건 이외에, 다

른 중요한 특성은 표면적, 공극률, 밀도, 공극도분포, 경도, 강도, 및 기계적 마모에 대한 내성, 특히 유동층 촉매를 위한 것을 포함한다.

[0097] 전형적으로, 암모산화 공정은 유동층 반응기에서 수행된다. 고급 알칸 전환물이 수득되는 경우, 단일 경로 시스템은 몇초의 체류 시간을 포함한다. 상업적으로 회수가능한 양의 아세트니트릴 및 시안화수소산은 임의의 부산물이다. 대략 화학량적인 양의 프로판, 암모니아 및 이산화탄소는 촉매 입자의 유동층으로 도입된다. 적합한 작업 조건은 약 3 내지 약 35 psig (20.7 내지 241.4 kPa gage), 약 5 내지 약 25 psig (34.5 내지 172.4 kPa gage) 범위의 압력을 포함한다. 일반적으로, 온도는 약 700°F 내지 1000°F (371°C 내지 538°C) 의 범위, 약 750°F 내지 950°F (399°C 내지 510°C) 의 범위이다. 약 300°C 내지 약 500°C 의 온도 및 고압에서의 증기 발생으로 반응열을 제거하여 온도를 제어한다.

[0098] 본 발명을 설명하기 위해서, 촉매 샘플을 제조한 다음 유사한 반응 조건 하에서 평가하였다. 하기 나열된 조성물은 촉매 제조에 첨가되는 전체 금속 기재의 표준 조성물이다. 일부 금속이 촉매 제조 동안 완전히 반응하지 않을 수 있거나 손실될 수 있기 때문에, 실제 조성물인 최종 촉매는 하기 나타낸 표준 조성물과 약간 다를 수 있다.

[0099] 촉매 시험

[0100] 직경이 1 인치인 실험실 40 cc 유동층 반응기에서 촉매를 평가하였다. 반응기에 약 20 g 내지 약 45 g 의 미립자 촉매 또는 촉매 혼합물 장입하였다. 프로판을 약 0.04 내지 약 0.15 WWH (즉, 프로판 중량/촉매 중량/시간) 의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기 내부의 압력을 약 2 내지 약 15 psig 로 유지시켰다. 반응 온도를 약 420°C 내지 약 460°C 범위로 하였다. 일반적으로, 암모니아 대 프로판 비가 약 1 내지 약 1.5 가 되는 정도의 흐름 속도로 반응기에 암모니아를 공급하였다. 산소 대 프로판 비가 약 3.4 이 되는 정도의 흐름 속도로 반응기에 산소를 공급하였다. 질소 대 프로판 비가 약 12.6 이 되는 정도의 흐름 속도로 반응기에 질소를 공급하였다.

[0101] 본원에 사용되는 바와 같이, 임의의 양을 조정하는 용어 "약" 은 촉매 제조 또는 촉매 전구체 제조의 실제 조건 하에, 즉, 실험실, 파일럿 플랜트 (pilot plant) 또는 생산 공장에서 접하는 양에서의 변화를 의미한다. 예를 들어, 혼합물에 사용되는 성분의 양이, "약" 에 의해 조정되는 경우, 촉매 또는 촉매 전구체 제조 공장 또는 실험실에 측정하는데 통상 사용되는 변화 및 관리 정도를 포함한다. 예를 들어, 생성물의 구성요소의 양이 "약" 에 의해 조정되는 경우, 촉매 또는 촉매 전구체 제조 공장 또는 실험실에서의 배치 간의 변화 및 분석적 방법에 내재하는 변화를 포함한다. "약" 에 의해 조정되든 안 되든, 양은 상기 양과 동등하다. 본원에 제시되고 "약" 에 의해 조정되는 양은 또한 "약" 에 의해 조정되지 않는 양으로서 본 발명에 사용될 수 있다.

[0102] 발명의 실시예

[0103] 실시예 1 : 과산화물 + Mo 방법



[0104]

[0105] 5 갤런 반응 용기에서, (i) 철몰리브덴산 암모늄 (2343 g) 을 7537 ml 의 탈이온수에 첨가하고 나서, (ii) 과산화수소 (30 중량%, 360 g) 을 15 분에 걸쳐 교반하면서 적하하여 반응 용액 A1 을 제조하였다.

[0106] 반응 혼합물 A1 과 동일한 방식으로 반응 용액 A2 를 제조하였다.

[0107] 반응 혼합물 B 를 20 갤런 반응기에서 제조하였다. 우선, 20159 g 의 탈이온수를 첨가하고 90°C 로 가열하였다. 90°C 온도를 유지하면서 암모늄 메타바나데이트 (776 g) 를 교반하면서 첨가하였다. 이어서 619 g 의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 90°C 에서 1 시간 동안 교반하면서 반응시켜 반응 혼합물 B 를 수득하였다.

[0108] 2170 g 의 탈이온수 중에 835 g 의 암모늄 니오븀 옥살레이트를 50°C 에서 용해한 후 상기 용액을 15 분 동안 50°C 에서 교반하면서 반응 용액 C 를 제조하였다.

[0109] 이어서, 반응 용액 A1 및 A2 를 반응 혼합물 B 에 교반하면서 첨가하였다. 교반된 조합 반응 혼합물을 90°C 에서 추가 1 시간 동안 연속 반응시켰다.

[0110] 조합된 반응 혼합물을 70°C 로 냉각시켰다. 실리카 졸 (Nalco, 32.5 중량% SiO<sub>2</sub>, 9206 g) 을 상기 조합된

반응 혼합물에 첨가하였다. 상기 조합된 반응 혼합물을 70℃ 에서 추가 30 분 동안 지속적으로 교반하였다.

[0111] 조합된 반응 혼합물을 50℃ 로 냉각시켰다. 그리고 나서 반응 용액 C 를 상기 조합된 반응 혼합물에 교반하면서 첨가하였다.

[0112] 생성된 혼합물에, 13464 g 탈이온수 중의 1496 g 발연 실리카의 분산액을 첨가한 후  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (27.4 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (18.0 g),  $\text{Te}(\text{OH})_6$  (243.8 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (14.5 g) 을 첨가하였다.

[0113] 그 후 생성된 반응 혼합물을 Bowen 건조기에서 분무 건조시켰다. 상기 분무 건조기의 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 이었고, 노즐 압력은 25 psig 이었다.

[0114] 분무 건조된 물질의 일부 (550 g) 를 로터리 하소로 (3" 직경의 유리관) 에서 유동 질소의 분위기 (500 cc/분) 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 20℃/분으로 300℃ 까지, 이어서 1℃/분으로 630℃ 까지였다. 온도를 630℃ 에서 2 시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0115] 암모산화 결과:

전환율	선택율	수율
79.6	59.1	47.1
84.5	59.2	50.1

[0116] 공급: O<sub>2</sub> 3.39 / C<sub>3</sub> 1.0 / NH<sub>3</sub> 1.20/ N<sub>2</sub> 12.61, (16 공기) 10 psig

[0118] 실시예 2 : 과산화물 + 몰리브덴 방법

[0119] **Mo<sub>1.0</sub> V<sub>0.25</sub> Sb<sub>0.167</sub> Nb<sub>0.08</sub> Nd<sub>0.002</sub> Ce<sub>0.003</sub> Li<sub>0.013</sub> O<sub>x</sub>**

[0120] 칠몰리브덴산 암모늄 (189.1 g) 을 500 ml 의 탈이온수에 첨가하여 반응 혼합물 A 를 제조한 후, 과산화수소 (30 중량%, 30.4 g) 를 15 분에 걸쳐 적하하였다.

[0121] (i) 암모늄 메타바나테이트 (31.3 g) 를 400 cc 물에 첨가하고, (ii) 상기 용액을 교반하면서 90℃ 로 가열하고 나서, (iii) 산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 26.1 g) 을 첨가한 후, (iv) 혼합물을 90℃ 에서 1 시간 동안 교반하면서 반응시켜 반응 혼합물 B 를 제조하였다

[0122] 반응 혼합물 A 를 반응 혼합물 B 에 교반하면서 첨가하고, 조합된 혼합물을 90℃ 로 교반하면서 가열하였다. 그 후 조합된 반응 혼합물을 90℃ 에서 추가 1 시간 동안 교반하면서 가열하였다.

[0123] 조합된 반응 혼합물을 70℃ 로 냉각시켰다. 실리카 졸 (Nalco, 369 g, 32.5 % 실리카) 을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 70℃ 에서 추가 30 분 동안 교반하였다.

[0124] 조합된 반응 혼합물을 50℃ 로 냉각시켰다. 니오븀 옥살레이트 용액 (112.0 g, Nb 0.765 moles/용액 kg) 을 상기 조합된 반응 혼합물에 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 900 ml 탈이온수 중의 60.0 g 발연 실리카의 혼합물을 첨가하였다. 이어서  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1.11 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.727 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.584 g) 을 첨가하였다. 이후, 생성된 반응 슬러리를 교반하면서 실온으로 냉각시켰다.

[0125] 반응 혼합물을 이어서 Niro 건조기에서 분무 건조하였다. 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 였고, 노즐 압력은 25 psig 였다.

[0126] 분무 건조된 물질의 일부 (60 g) 를 1" 직경의 유동층 하소로에서 100 cc/분의 질소 흐름 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 300℃ 까지 20℃/분, 이어서 630℃ 까지 1℃/분이었다. 630℃ 에서 2 시간 동안 온도를 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0127] 암모산화 결과:

전환율	선택율	수율
76.8	58.3	44.7
77	58.7	45.1

[0128]

[0129] 전환율 77 %, 선택율 59 %, 수율 45 %

[0130] 실시예 3 : 과산화물 + 안티몬 방법

[0131]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{O}_x$

[0132] 칠몰리브덴산 암모늄 (189.0 g) 및 암모늄 메타바나데이트 (31.3 g) 를 500 ml 의 탈이온수에 첨가하여 반응 혼합물 A 를 제조하였다.

[0133] 산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 26.1 g) 을 400 cc 물에 첨가하여 반응 혼합물 B 를 제조하였다.

[0134] 반응 혼합물 A 를 교반하면서 90℃ 로 가열한 후 1 시간 동안 상기 온도에서 유지시켰다. 1 시간이 끝날 무렵, 과산화수소 (30 중량%, 30.4 g) 를 반응 혼합물 B 에 교반하면서 첨가하였다. 과산화수소를 첨가한 지 2 분 후 반응 혼합물 A 를 반응 혼합물 B 에 첨가하였다. 조합된 혼합물을 90℃ 로 올리고 나서, 이 온도에서 교반하면서 3 시간 동안 유지시켰다.

[0135] 조합된 반응 혼합물을 이어서 70℃ 로 냉각시켰다. 실리카 졸 (Nalco, 369 g, 32.5 % 실리카) 을 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃ 에서 30 분 동안 교반하였다.

[0136] 조합된 반응 혼합물을 50℃ 로 냉각시켰다. 100 g 의 탈이온수 중에 용해된 암모늄 니오븀 옥살레이트 (26.5 g, 21.0 중량% 의 Nb) 를 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 900 ml 탈이온수 중의 60.0 g 발연 실리카의 혼합물을 첨가하였다. 이어서  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1.11 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.727 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.899 g) 을 첨가하였다. 이후, 반응 슬러리를 교반하면서 실온으로 냉각시켰다.

[0137] 반응 슬러리를 이어서 Niro 건조기에서 분무 건조하였다. 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 였고, 노즐 압력은 25 psig 였다.

[0138] 분무 건조된 물질의 일부 (60 g) 를 1" 직경의 유동층 하소로에서 100 cc/분의 질소 흐름 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 300℃ 까지 20℃/분, 이어서 630℃ 까지 1℃/분이었다. 온도를 630℃ 에서 2 시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0139] 암모산화 결과: 전환율 77 %, 선택율 56 %, 수율 43 %

[0140] 실시예 4 - 비교예 : 과산화물 + 몰리브덴/안티몬 방법

[0141]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.08} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{O}_x$

[0142] (i) 칠몰리브덴산 암모늄 (189.1 g) 을 500 ml 의 탈이온수에 첨가하고, (ii) 혼합물을 교반하면서 90℃ 로 가열하고, (iii) 산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 26.1 g) 을 첨가한 다음, (iv) 상기 혼합물을 10 분 동안 교반한 후, (v) 90℃ 에서 유지시키면서, 과산화수소 (30 중량%, 30.4 g) 를 교반하면서 30 분에 걸쳐 적하하여 반응 혼합물 A 를 제조하였다.

[0143] 암모늄 메타바나데이트 (31.3 g) 를 400 cc 의 물에 첨가하고, 상기 용액을 교반하면서 90℃ 로 가열하여 반응 혼합물 B 를 제조하였다.

[0144] 반응 혼합물 A 에 반응 혼합물 B 를 교반하면서 첨가하고, 조합된 혼합물을 교반하면서 1 시간 동안 90℃ 에서 유지시켰다.

[0145] 조합된 반응 혼합물을 70℃ 로 냉각시켰다. 이후, 실리카 졸 (Nalco, 369 g, 32.5 % 실리카) 을 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃ 에서 30 분 동안 교반하였다.

[0146] 조합된 반응 혼합물을 50℃ 로 냉각시켰다. 니오븀 옥살레이트 용액 (1 12.0 g, Nb 0.765 moles/용액 kg) 을 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 900 ml 탈이온수 중의 60.0 g 발연 실리카의 혼합물을 첨가하였다. 이어서  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1.11 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.727 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.584 g) 을 첨가하였다. 이후, 반응 슬러리를 교반하면서 실온으로 냉각시켰다.

[0147] 반응 슬러리를 이어서 Niro 건조기에서 분무 건조하였다. 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 였고, 노즐 압력은 25 psig 였다.

[0148] 분무 건조된 물질의 일부 (60 g) 를 1" 직경의 유동층 하소로에서 100 cc/분의 질소 흐름 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 300℃ 까지 20℃/분, 이어서 630℃ 까지 1℃/분이었다. 온도를 630℃ 에서 2 시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0149] 암모산화 결과: 전환율 41 %, 선택율 41 %, 수율 17 %

[0150] 실시예 5 : Ca 축진을 이용하는 과산화물 + 몰리브덴 방법

[0151]  **$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Nb}_{0.056}\text{Nd}_{0.002}\text{Ce}_{0.003}\text{Li}_{0.013}\text{Te}_{0.04}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_x$**

[0152] (i) 칠몰리브덴산 암모늄 (182.2 g) 을 500 ml 의 탈이온수에 첨가하고, (ii) 과산화수소 (30 중량%, 29.3 g) 를 15 분에 걸쳐 교반하면서 점상으로 첨가하여 반응 혼합물 A 를 제조하였다.

[0153] (i) 암모늄 메타바나테이트 (30.2 g) 를 400 cc 의 물에 첨가하고, (ii) 생성된 용액을 교반하면서 90℃ 로 가열한 후, (iii) 산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 25.1 g) 을 첨가하고 나서 혼합물을 교반하면서 1 시간 동안 90℃ 에서 가열하여 반응 혼합물 B 를 제조하였다.

[0154] 반응 혼합물 A 를 반응 혼합물 B 에 교반하면서 첨가하고, 조합된 혼합물을 교반하면서 90℃ 로 가열하였다. 그리고 나서 조합된 반응 혼합물을 교반하면서 추가 1 시간 동안 90℃ 로 가열하였다.

[0155] 조합된 반응 혼합물을 70℃ 로 냉각시켰다. 실리카 졸 (Nalco, 369 g, 32.5 % 실리카) 을 첨가하였다. 상기 혼합물을 70℃ 에서 30 분 동안 교반하였다.

[0156] 상기 생성된 혼합물을 50℃ 로 냉각시켰다. 100 g 의 탈이온수 중에 용해된 암모늄 니오븀 옥살레이트 (25.5 g, 21.0 중량% 의 Nb) 를 교반하면서 첨가하였다. 이어서 900 ml 탈이온수 중의 60.0 g 발연 실리카의 혼합물을 첨가하였다. 이어서  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1.07 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.700 g),  $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (3.64 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.563 g) 을 첨가하였다. 이후, 생성된 반응 슬러리를 교반하면서 실온으로 냉각시켰다.

[0157] 그리고 나서 생성된 반응 슬러리를 Niro 건조기에서 분무 건조하였다. 분무 건조기의 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 였고, 노즐 압력은 25 psig 였다.

[0158] 분무 건조된 물질의 일부 (60 g) 를 1" 직경의 유동층 하소로에서 100 cc/분의 질소 흐름 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 300℃ 까지 20℃/분, 이어서 630℃ 까지 1℃/분이었다. 온도를 630℃ 에서 2 시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0159] 암모산화 결과: 전환율 83 %, 선택율 56 %, 수율 46 %

[0160] 실시예 6 : 과산화물 + 바나듐

[0161]  **$\text{MoV}_{0.25}\text{Sb}_{0.167}\text{Nb}_{0.08}\text{Li}_{0.013}\text{O}_x$**

[0162] 비이커에서, 25.1 g 의 오산화바나듐 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 을 600 ml 의 증류수에 교반하면서 첨가하고, 이어서 3 분취량의 30 % 과산화수소 (70 g, 70 g, 35 g) 을 약 10 분 간격으로 첨가하여 진홍색의 과산화바나듐 용액을 생성하였다. 별개의 비이커에서, 194.6 g 의 칠몰리브덴산 암모늄을 삼산화안티몬 분말의 존재 하에서 600 ml 의 증류수 중에 용해하였다.

[0163] 상기 혼합물에 과산화바나듐 용액을 첨가하고, 생성된 혼합물을 환류 온도로 2.5 시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 70℃ 로 냉각시킨 후, 369 g 의 실리카 졸, 30 중량% 실리카를 첨가하고 30 분 동안 교반하였다.

[0164] 생성된 혼합물을 50℃ 로 더 냉각시키고, 900 ml 의 물 중의 60 g 발연 실리카 및 34.7 g 암모늄 니오븀 옥살레이트의 혼합물을 교반하면서 첨가하였다. 추가로, 0.6 g 의 수산화리튬을 첨가하였다.

[0165] 최종 혼합물을 추가 30 분 동안 교반한 후, 분무 건조시켜 미립구 분말을 수득하였다. 상기 분말을 밀폐된 비이커에서 3 시간 동안 머플로 (muffle furnace) 에서 공기 중에 350℃ 에서 열처리한 후, 유동 질소 하에 630℃ 에서 2 시간 동안 하소시켰다. 대략 35 g 의 물질을 40 cc 유동층 반응기에 장입하고, 프로판의 암모산화에 대해 시험하였다. 440℃, 0.06 wwh, 10 psig 의 압력 및 1 프로판 / 1 암모니아 / 3.39 산소 / 12.61 질소의 공급비, 45.8 % 의 아크릴로니트릴 수율을 57.8 % 의 선택율로 수득하였다. 추가적으로, 5.3 % HCN, 3.0 % 아세토니트릴 및 2.2 % 아크릴산을 또한 수득하였다.

표 1

실험 예	제조 방법	촉매	공급물: 물비			반응 조건			스트림에 대한 시간			AN		
			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NH <sub>3</sub>	공기	WWH	압력 psig	온도 °C				전환율 %	선택율 %	수율 %
1	AHM + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.003</sub> Te <sub>0.04</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.2	16	0.060	10	441	16	79.6	59.1	47.1		
2	AHM + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.003</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 mol Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.2	16	0.060	10	440	90	76.8	58.3	44.7		
3	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.003</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 mol Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.2	16	0.060	10	440	16	75.9	56.1	42.6		
4	AHM + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.003</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 mol Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	16	0.060	10	441	20	77.2	55.7	43.0		
5	AHM + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.002</sub> Ce <sub>0.003</sub> Te <sub>0.04</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 mol Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.2	16	0.060	10	441	88	41.0	41.2	16.9		
			1	1.2	16	0.060	10	441	17	78.4	52.9	41.5		
			1	1.2	16	0.055	10	441	22	81.6	53.7	43.8		
			1	1.2	16	0.055	10	441	40	81.9	55.2	45.3		
			1	1.3	16	0.055	10	441	43	82.5	56.0	46.2		
6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MoV <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.167</sub> Nb <sub>0.08</sub> Li <sub>0.013</sub> O <sub>x</sub> ; 45% SiO <sub>2</sub> + 0.08 mol Sb/mol Mo as Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	16	0.06	10	440		79.2	57.8	45.8		

[0166]

표 2

실시예	전환율 (%)	선택율 (%)	수율 (%)
1	82.1	59.2	48.6
2	76.9	58.5	44.9
3	76.6	55.9	42.8
4	41.0	41.2	16.9
5	81.1	54.5	44.2
6	79.2	57.8	45.8

[0167]

[0168] 실시예 7 : 과산화물 + 폴리브덴 방법

[0169]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0170] (i) 칠몰리브덴산 암모늄 (183.4 g) 을 500 ml 의 탈이온수에 첨가한 후, (ii) 과산화수소 (30 중량%, 29.5 g) 를 교반하면서 15 분에 걸쳐 점상으로 첨가하여 반응 혼합물 A 를 제조하였다.

[0171] (i) 암모늄 메타바나데이트 (30.38 g) 를 400 cc 의 물에 첨가하고, (ii) 용액을 교반하면서 90℃ 로 가열하고, (iii) 산화안티몬 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 25.3 g) 을 첨가한 후 (iv) 혼합물을 90℃ 에서 30 분 동안 교반하면서 반응시켜 반응 혼합물 B 를 제조하였다.

[0172] 반응 혼합물 A 를 반응 혼합물 B 에 첨가한 후, 조합된 반응 혼합물을 교반하면서 70℃ 에서 추가 1 시간 동안 가열하였다.

[0173] 조합된 반응 혼합물을 70℃ 로 냉각시켰다. 실리카 졸 (Nalco, 369 g, 32.5 % 실리카) 을 첨가한 후 생성된 혼합물을 50℃ 에서 30 분 동안 교반하였다. 200 g 의 탈이온수 중에 용해된 암모늄 니오븀 옥살레이트 (36.8 g, 21.0 중량% 의 Nb) 를 상기 혼합물에 교반하면서 첨가하였다. 이어서 800 ml 탈이온수 중의 60.0 g 발연 실리카의 혼합물을 첨가하였다. 이어서  $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1.073 g),  $\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.705 g) 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.567 g) 을 첨가하였다. 생성된 반응 슬러리를 교반하면서 실온으로 냉각시켰다.

[0174] 상기 생성된 반응 슬러리를 Niro 건조기에서 분무 건조하였다. 분무 건조기의 주입구 및 배출구 온도는 각각 325℃ 및 125℃ 였고, 노즐 압력은 25 psig 였다.

[0175] 분무 건조된 물질의 일부 (60 g) 를 1" 직경의 유동층 하소로에서 100 cc/분의 질소 흐름 하에 하소시켰다. 하소 프로토콜은 300℃ 까지 20℃/분, 이어서 630℃ 까지 1℃/분이었다. 온도를 630℃ 에서 2 시간 동안 유지시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

[0176] 암모산화 결과: 전환율 81.98 %, 선택율 61.16 %, 수율 50.1 %

[0177] 실시예 8

[0178]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0179] 반응 혼합물 A 및 반응 혼합물 B 의 조합 혼합물을 2 시간 동안 70℃ 에서 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 7 과 동일하게 하였다.

[0180] 암모산화 결과: 전환율 85.9 %, 선택율 61.0 %, 수율 52.4 %

[0181] 실시예 9

[0182]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0183] 반응 혼합물 A 및 반응 혼합물 B 의 조합 혼합물을 1 시간 동안 90℃ 에서 반응시키는 것을 제외하고는 실시예

7 과 동일하게 하였다.

[0184] 암모산화 결과: 전환율 74.1 %, 선택율 60.7 %, 수율 45.0 %

[0185] 실시예 10

[0186]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0187] 반응 혼합물 B 를 70℃ 에서 1 시간 동안 반응시키고, 반응 혼합물 A 및 반응 혼합물 B 의 조합 혼합물을 70℃ 에서 1 시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 7 과 동일하게 하였다.

[0188] 암모산화 결과: 전환율 59.9 %, 선택율 60.4 %, 수율 36.2 %

[0189] 실시예 11

[0190]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0191] 반응 혼합물 A 및 반응 혼합물 B 의 조합 혼합물을 20 분 동안 70℃ 에서 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 7 과 동일하게 하였다.

[0192] 암모산화 결과: 전환율 78.2 %, 선택율 55.8 %, 수율 43.6 %

[0193] 실시예 12

[0194]  $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.167} \text{Nb}_{0.056} \text{Nd}_{0.002} \text{Ce}_{0.003} \text{Li}_{0.013} \text{Te}_{0.04}$

[0195] 반응 혼합물 B 를 70℃ 에서 30 분 동안 반응시키고, 반응 혼합물 A 및 반응 혼합물 B 의 조합 혼합물을 70℃ 에서 1 시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 7 과 동일하게 하였다.

[0196] 암모산화 결과: 전환율 60.8 %, 선택율 59.7 %, 수율 36.3 %

## 도면

### 도면1

