

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07C 255/08

B01J 23/88

C01B 61/00

C07C 253/24

(45) 공고일자 2001년 11월 02일

(11) 등록번호 10-0305239

(24) 등록일자 2001년 07월 27일

(21) 출원번호	10-1998-0707043	(65) 공개번호	특 1999-0087600
(22) 출원일자	1998년 09월 07일	(43) 공개일자	1999년 12월 27일
번역문제출일자	1998년 09월 07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/00686	(87) 국제공개번호	W0 1997/33863
(86) 국제출원일자	1997년 03월 05일	(87) 국제공개일자	1997년 09월 18일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 중국 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 96-54473 1996년 03월 12일 일본(JP)

(73) 특허권자 아사히 가세이 가부시키가이샤 야마모토 카즈모토

일본 오오사까후 오오사까시 기따꾸 도오지마하마 1쵸메 2방 6고

(72) 발명자 미도리까와 히데오

일본 오까야마肯 구라시끼시 쇼와 1-2-31-410

소메야 겐

일본 오까야마肯 구라시끼시 니시나까신덴 287-9

(74) 대리인 특허법인 코리아나

심사관 : 박길재**(54) 불포화 니트릴의 제조 방법****영세서****기술분야**

<1>

본 발명은 몰리브덴, 비스무스 및 철을 함유한 다성분 산화물 촉매를 사용하여 유동층 암모산화 반응을 수행하여 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 몰리브덴 화합물이 활성화제로서 유동층 반응기에 첨가되는 것을 특징으로 한다.

배경기술

<2>

암모니아 및 분자 산소의 존재 하에 증기상에서 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올을 촉매와 접촉시켜 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴을 제조하는 방법이 올레핀의 암모산화 반응으로서 널리 공지되어 있으며 산업적으로 실시되고 있다. 상기 반응에 사용할 수 있으며 몰리브덴, 비스무스 및 철을 함유하는 다성분 산화물을 촉매는 일본 특허 JP-B-51-6649호, JP-B-51-33888호, JP-B-56-52013호, JP-B-59-50667호 및 JP-B-60-36812호 등에 개시되어 있다.

<3>

그러나 이러한 촉매는 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올의 유동층 암모산화 반응에 사용되었을 때 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율이 시간이 지남에 따라 감소한다는 문제가 있다. 이러한 감소의 원인으로서 여러 인자를 생각할 수 있으며 더 상세히 밝혀져야 하겠지만, 암모산화 반응 도중에 촉매로부터의 몰리브덴의 손실을 한 원인으로 생각하고 있다. 손실된 몰리브덴을 보충하여 촉매의 활성의 감소를 막는 하기와 같은 다양한 방법이 제안되어 왔다: (1) 활성이 감소된 촉매를 반응계 밖으로 뽑아낸 후, 몰리브덴을 함유한 용액으로 채운다; (2) 담체에 지지된 몰리브덴 화합물을 반응계에 첨가한다; (3) 담체에 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을 반응계에 첨가한다; (4) 몰리브덴 및 다른 필요한 금속 원소를 함유한 높은 몰리브덴 함량의 산화물을 촉매를 첨가한다.

<4>

방법 (1)에 관해서는, 구체적으로 일본 특허 JP-B-55-49541 (E.I. du Pont de Nemours & Co.) 및 JP-B-5-33100 (Enichem Sintesi Spa)는 암모산화 반응에 사용한 후 비활성화된 몰리브덴 함유 다성분 산화물을 몰리브덴을 함유한 용액으로, 혹은 몰리브덴 및 비스무스를 함유한 용액으로 함침시킨 후 하소시켜 재활성화된 촉매를 형성하고 이 촉매를 다시 암모산화 반응에 사용하는 고안에 대해 공개하고 있다.

<5>

방법 (2)에 관해서는, 일본 특허 JP-B-58-57422호 (US-A-3,882,159 : Standard Oil 사)는 몰리브덴 함유 다성분 산화물을 촉매를 사용하여, 유동층 암모산화 반응 도중에 실리카에 지지된 몰리브덴 산화물을 반응기에 첨가하는 방법에 대해 기술하고 있다. 일본 특허 JP-A-59-193136호 (Ube Industries, Ltd.)는 몰리브덴을 함유한 산화물을 촉매 및 비활성 담체에 지지된 몰리브덴 산화물의 존재하에 고정층에

서 암모산화 반응을 수행하는 방법에 대해 공개하고 있다.

<6> 방법 (3)에 관해서는, DE-A-3,311,521호 (SKW)는 몰리브덴 함유 산화물 촉매를 사용하여 유동층 암모산화 반응 도중에 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을, 바람직하게는 산화 몰리브덴 혹은 몰리브덴 산 암모늄을 재활성화시킬 촉매에 0.25 내지 2.5 중량 %의 비율로 첨가하는 것에 관하여 공개하고 있다. 또한, 일본 특허 JP-B-2-56938호 (Nitto Chemical Industries Co., Ltd.)는 철, 안티모니 및 텔루륨 외에 바나듐, 몰리브덴 및 텅스텐으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 함유한 산화물 촉매를 사용하는 유동층 암모산화 반응 도중에 지지되지 않은 고체 몰리브덴을 첨가하는 것에 관하여 기술하고 있다.

<7> 하지만 방법 (1)에 따르면, 활성이 감소된 촉매는 반응계 밖으로 배출되어 재활성화되어야 하기 때문에 공정이 복잡하고 경제적으로 상당한 손실을 유발한다. 따라서, 반응 도중에 촉매를 재활성화시키는 방법을 추구하여 왔으며, 이것이 지지되거나 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을 반응계에 첨가하는 방법 (2) 및 방법 (3)의 제안을 부추기었다. 하지만 이를 방법도 첨가될 몰리브덴 화합물이 반응계의 촉매와 물리적인 성질이 다르고, 첨가되는 몰리브덴 화합물의 양이 많을 때에 들려붙어 반응기의 냉각 코일 혹은 열 교환기에 축적되고 이러한 침적물이 제거되어야 하는 문제점을 가지고 있다. 또한, 일본 특허 JP-B-2-56938호에 기술된 바와 같이, 철/안티모니 기재 산화물 촉매의 활성의 감소는 몰리브덴의 감소에 기인한 것이 아니며, 몰리브덴의 첨가에 의한 촉매 활성의 복구는 촉매상의 새로운 활성 범위의 연속적인 생성에 기인한 것으로 생각된다. 그러므로, 촉매계에 있어 몰리브덴의 연속적인 첨가의 필요성은 시간이 지남에 따라 철/안티모니 기재 산화물 촉매의 조성이 변화를 초래하고, 따라서 촉매 활성의 장기간의 유지에는 한계가 있다고 생각된다. 또한, 지지된 몰리브덴 화합물이 반응계에 첨가되는 경우에는, 잔여의 담체가 반응계에 축적된다는 문제점이 발생한다.

<8> 최근, 이러한 사실들을 배경으로, 촉매의 몰리브덴의 함량을 증가시키고, 몰리브덴을 제외한 원소 조성이 반응계의 촉매의 조성과 유사한 화합물을 첨가하여 방법 (1) 내지 (3)의 문제점을 해결한 방법 (4)가 제안되었다. 예를 들어, 특허 US-A-5,177,048 (China Petro-Chemical Corp.) 및 US-A-5,378,668 (EC Erdölchemie GmbH)는 몰리브덴 및 다른 금속 원소를 함유한 높은 몰리브덴 함량의 산화물 촉매를 몰리브덴을 함유하는 다성분 산화물 촉매를 사용하는 유동층 암모산화 반응중에 첨가하는 것에 관하여 기술하고 있다. 그렇지만, 이 방법은 촉매가 몰리브덴이 아닌 다른 금속 원소를 함유하기 때문에 촉매의 조성물 및 과량의 첨가물을 반응계에 유지하기 힘들고, 따라서 장기간 안정되고 연속적인 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 제조를 수행하기가 불가능하다는 것이 밝혀졌다.

<9> 본 발명의 목적은 시간이 지남에 따라 수율이 감소하는 것을 막고, 장기간 동안 목적 화합물을 안정하게 제조할 수 있는, 몰리브덴을 함유한 다성분 산화물 촉매를 사용하고 유동층 암모산화 반응을 수행하여 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

<10> 상기 단점을 극복하기 위한 연구 과정에서, 본 발명자들은 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄을의 암모산화 반응이 산화 몰리브덴으로 전환될 수 있는 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을 활성화제로서 유동층에 첨가하고, 반응계에서 촉매의 조성을 특정 범위로 유지하여 수행되는 경우, 놀랍게도 동일한 몰리브덴 함량을 갖는 상기 활성화제를 사용하는 경우보다 상기 첨가된 활성화제를 함유하는 촉매를 사용하여 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 높은 수율을 계속 유지할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 상기의 발견에 기초하여 완성된 것이다.

<11> 본 발명은 유동층에 활성화제를 첨가하면서 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올의 유동층 암모산화 반응을 수행하는 것을 포함하는 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것으로, 산화 몰리브덴으로 전환 될 수 있으며 담체에 지지되지 않은 몰리브덴 화합물이 상기 활성화제로서 유동층 반응기에 첨가되고, 상기 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올의 유동층 암모산화 반응이 실리카 및 하기 화학식 I로 나타내어지는 산화물 촉매를 함유하는 촉매의 존재하에 수행된다:

화학식 /

<12> $Mo_yBi_pFe_qA_aB_bC_cD_dE_eO_f$

<13> [상기 식에서,

<14> Mo는 몰리브덴, Bi는 비스무스, Fe는 철, A는 니켈 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, B는 하나 이상의 알칼리 금속 원소, C는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연, 망간, 납 및 카드뮴으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, D는 하나 이상의 희토류 원소, E는 크롬, 인듐 및 갈륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, 0는 산소; y는 암모산화 반응중 몰리브덴 원자의 비이며, $y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ ($x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e$); p, q, a, b, c, d, e 및 f는 각각 비스무스, 철, A, B, C, D, E 및 산소원자의 비이지만, $p = 0.01$ 내지 5, $q = 0.1$ 내지 5, $a = 4$ 내지 10, $b = 0.01$ 내지 2, $c = 0$ 내지 5, $d = 0$ 내지 5, $e = 0$ 내지 50이고, f는 조성물에 존재하는 다른 원소의 원자가를 만족시키기 위한 산소 원자의 수이며,

<15> 실리카의 양은 상기 실리카 및 상기 산화물 촉매의 총량에 대하여 30 내지 70 중량 %이고,

<16> 상기 산화물 촉매는 상기 실리카에 지지되며,

<17> 상기 산화물 촉매에서 몰리브덴 원자의 비 y 는 $1.02x$ 내지 $1.12x$ 로 유지된다].

<18> 본 발명의 요지는 활성화제를 첨가하여 촉매중 몰리브덴 원자의 비를 특정 범위로 조절하는 것이다. 본 발명에 따르면, 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율을 높은 수준으로 유지할 수 있기 때문에, 반응기의 냉각 코일과 반응기의 출구의 열교환기 등에의 깍지(scale)의 침적을 억제할 수 있고, 따라서 장기간 동안 연속적으로 안정된 반응기의 작동이 가능하므로 목적 화합물 뿐만 아니라 부가 생성

물의 일정한 수율을 실현할 수 있으며, 이것이 반응기 작업 조건의 변화를 최소화하여 이어지는 단계의 작업 효율을 높이고, 회수 및 경제계에서 작업을 용이하게 한다. 본 발명의 경제적 효과는 비싸지 않은 몰리브덴 화합물을 본 발명의 방법에서 활성화제로 사용할 수 있으므로 뛰어나다.

<19> 발명을 수행하기 위한 최량의 형태

<20> 본 발명에서 사용되는 촉매는 실리카 및 산화물 촉매를 함유하며, 상기 산화물 촉매는 상기 실리카에 지지된다.

<21> 산화물 촉매는 하기 화학식 I로 나타내어진다:

<22> [화학식 I]



<24> [상기 식에서,

<25> Mo는 몰리브덴, Bi는 비스무스, Fe는 철, A는 니켈 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, B는 하나 이상의 알칼리 금속 원소, C는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연, 망간, 납 및 카드뮴으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, D는 하나 이상의 희토류 원소, E는 크롬, 인듐 및 갈륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, O는 산소; y는 암모산화 반응중 몰리브덴 원자의 비이며, $y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ ($x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e$); p, q, a, b, c, d, e 및 f는 각각 비스무스, 철, A, B, C, D, E 및 산소원자의 비이지만, $p = 0.01$ 내지 5, $q = 0.1$ 내지 5, $a = 4$ 내지 10, $b = 0.01$ 내지 2, $c = 0$ 내지 5, $d = 0$ 내지 5, $e = 0$ 내지 50이고, f는 조성물에 존재하는 다른 원소의 원자가를 만족시키기 위한 산소 원자의 수이다].

<26> 바람직하게는 상기 산화물 촉매는 하기 화학식 II로 나타내어진다:

화학식 II



<28> [상기 식에서,

<29> Mo는 몰리브덴, Bi는 비스무스, Fe는 철, A는 니켈 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, B는 하나 이상의 알칼리 금속 원소, C는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연, 망간, 납 및 카드뮴으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, D는 하나 이상의 희토류 원소, O는 산소; y는 암모산화 반응중 몰리브덴 원자의 비이며, $y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ ($x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e$); p, q, a, b, c, d 및 f는 각각 비스무스, 철, A, B, C, D 및 산소 원자의 비이지만, $d/(p + d) = 0.6$ 내지 0.8, $p + d = 0.5$ 내지 2, $q = 0.1$ 내지 3, $a = 4$ 내지 10, $b = 0.01$ 내지 2, $c = 0$ 내지 30이고, f는 조성물에 존재하는 다른 원소의 원자가를 만족시키기 위한 산소 원자의 수이다].

<30> 상기 화학식 I 및 화학식 II에서, A는 바람직하게는 니켈이며, B는 바람직하게는 칼륨, 루비듐 및 세슘이며 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며, C는 바람직하게는 마그네슘 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며, D는 바람직하게는 이트륨, 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 사마륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, 더욱 바람직하게는 세륨이다.

<31> 본 발명에 있어서, 사용하기 전의 산화물 촉매의 몰리브덴 원자의 비 Y(초기비)는 몰리브덴 원자의 비 y(반응중 비)가 암모산화 반응중 $y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ 의 조건을 만족하는 한 특정한 제한이 없다. 바람직하게는 Y는 $0.9x$ 내지 $1.2x$ 이며, 더욱 바람직하게는 $Y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ 이다.

<32> 우수한 촉매 활성은 산화물 촉매의 조성 성분과 상기 원소의 원자의 비가 상기 조건을 만족하도록 선택하여 수득할 수 있다.

<33> 본 발명에 사용되는 산화물 촉매는 인, 안티모니, 텅스텐, 바나듐, 텔루륨 및 팔라듐으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소의 제한된 양을 추가로 함유할 수 있다.

<34> 실리카는 산화물 촉매의 담체로서 사용된다. 실리카는 상기 촉매에 유동성 및 내마모성과 같은 유리한 물리적 성질을 부여한다. 실리카는 상기 산화물 촉매 및 실리카의 총량에 대해 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량 %가 첨가되어도록 권장된다. 담체의 양이 30 중량 % 이하이면 촉매는 요구되는 기계적 성능이 떨어지며, 70 중량 % 이상의 양의 담체를 사용하면 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율이 떨어진다.

<35> 본 발명에 따르면, 유동층 암모산화 반응에서, 담체에 지지되지 않으며 산화 몰리브덴으로 전환될 수 있는 몰리브덴 화합물이 활성화제로서 상기 촉매에 첨가되어 반응 도중 산화물 촉매의 몰리브덴 원자의 비 y가 상기 정의된 x로 $1.02x$ 내지 $1.12x$, 바람직하게는 $1.05x$ 내지 $1.09x$ 의 범위로 유지되게 한다. 따라서, 상기한 효과를 얻을 수 있다. y가 $1.02x$ 이하이면, 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율은 바람직하지 않을 정도로 낮아지고 y가 $1.12x$ 이상이면 암모니아의 연소가 활발해져서 만족스러운 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율을 수득하기 위해 공급 기체의 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 증가시킬 필요가 유리하지 않게 발생한다. 또한, y가 $1.12x$ 이상이면 첨가된 활성화제의 일부 및 촉매로부터 배출된 몰리브덴이 반응기 내부 구조에 침적할 수 있다. 특히 이 방법을 산업적으로 사용하는 경우, 많은 양의 몰리브덴이 산화물 형태로서 반응기 내부에 위치한 냉각 코일의 외부 표면에 침적하여 열 교환 계수를 낮추고, 반응 온도의 조절을 방해하며 어떤 경우에는 공정의 연속적인 작업을 불가능하게 한다.

<36> 본 발명에 활용화제로서 사용될 수 있는 몰리브덴 화합물의 예로는 $\text{Mo}_{x,y}(\text{Y}/\text{X} \text{값은 } 1 \text{ 내지 } 3)$ 로

나타내어지는 산화 몰리브덴, 예컨대 Mo_3 , Mo_2 , Mo_2O_3 , Mo_3O_5 , Mo_3O_8 , Mo_{11} , Mo_{23} 및 Mo_{26} ; 몰리브덴 산, 예컨대 H_2MoO_4 및 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 몰리브덴산의 암모늄 염, 예컨대 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 황산몰리브덴, 예컨대 MoS_3 및 MoS_2 ; 할로겐화 몰리브덴, 예컨대 MoOCl_4 , MoO_2Cl_3 , MoOCl_3 , MoCl_5 및 MoCl_4 ; 몰리브덴의 카르보닐 화합물, 예컨대 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ 및 $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$; 및 몰리브덴의 시안화 화합물, 예컨대 $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{OH})_2]$ 가 있다. 이들 몰리브덴 화합물 가운데 산화 몰리브덴 (MoO_3), 몰리브덴산 (H_2MoO_4 및 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 몰리브덴산 암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$), 파라몰리브덴산 암모늄 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)이 바람직하며, 파라몰리브덴산 암모늄 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)이 더욱 바람직하다. 이들 몰리브덴 화합물은 단독으로 혹은 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

<37> 몰리브덴 화합물은 담체에 지지되지 않은 채로 사용한다. 몰리브덴 화합물이 실리카에 지지된 경우, 일시적인 측매 활성의 효과가 발생하지만 오랜 시간에 걸쳐 계속 높은 수준의 반응 성능을 유지하기는 거의 불가능하며, 따라서 담체에 몰리브덴 화합물을 지지하는 것은 바람직하지 않다.

<38> 본 발명에서, 활성화제로서 사용되는 몰리브덴 화합물의 입경은 정해지지 않았으나 1 μm 내지 4 mm의 범위가 바람직하다. 반응기로의 몰리브덴의 도입은 몰리브덴 화합물을 관을 통해 반응기에 공기 혹은 질소와 같은 기체로써 강제로 통과시켜 수행할 수 있다. 몰리브덴 화합물은 바람직하게는 유동층 반응기의 농후상으로, 특히 농후상의 바닥 부위로 공급되어 몰리브덴 화합물이 측매와 충분히 접촉하게 한다.

<39> 반응기의 측매는 여러 인자, 예컨대 마모 및 집진기의 불충분한 입자 회수 성능 때문에 감소하므로 반응 작업 동안 보충되어야 한다. 어떤 경우에는 몰리브덴 화합물을 보충될 측매와 혼합하여 공급하는 것이 바람직하다.

<40> 본 발명에서 몰리브덴 원자의 비 y 를 상기 정의한 범위로 유지하기 위해 첨가되는 활성화제의 양은 1회 첨가당 0.006x 미만, 바람직하게는 0.004x 미만이다. 이러한 양의 활성화제를 1 내지 30일당 1회 이상, 바람직하게는 매 1/2 내지 15일당 1회 이상, 더욱 바람직하게는 매 1/3 내지 7일당 1회 이상의 빈도수로 첨가한다. 활성화제를 1회 첨가당 0.004x 미만에 상응하는 양으로 높은 빈도수로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 활성화제를 계속 첨가하는 것이 바람직하다.

<41> 첨가된 활성화제의 양이 1회 첨가당 0.006x에 상응하는 양을 초과하는 경우에, 특히, 0.01x에 상응하는 양 이상인 경우에, 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율의 상승은 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올의 전환의 감소 및 암모니아의 연소의 증가로 인해 감소된다. 또한, 첨가된 활성화제(몰리브덴)의 일부가 반응기의 내부 구조에 침적하여 반응을 장기간 안정하게 수행하는 것이 어려워진다.

<42> 측매의 조성은 형광 X선 분석, 원자 흡광 분광법, 유도 결합 플라즈마-광학 방사 분석 분광법 (ICP) 등과 같은 다양한 방법에 의해 분석할 수 있다.

<43> 반응기의 측매의 몰리브덴 원자의 비는 작업 조건 및 다른 인자에 따라 변하기 때문에, 첨가되는 활성화제의 양 및 첨가의 빈도수는 반응기의 측매의 몰리브덴 원자의 비를 관찰하여 상기 비가 본 발명의 특정 범위에서 유지되도록 조절한다.

<44> 본 발명에서 사용되는 측매는 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 측매 물질의 혼합 용액을 스프레이 건조하고 건조된 생성물을 하소시켜 제조할 수 있다. 측매 물질을 제조하는데 있어서, 실리카 물질로서 실리카줄, 몰리브덴 물질로서 암모늄염 등 및 다른 조성 물질로서 질산염 등과 같은 수용성 화합물이 바람직하다. 측매 물질의 혼합 용액을 스프레이 건조할 때에, 원심 스프레이 장치가 바람직하게 사용된다. 건조 온도는 100 내지 400 °C, 바람직하게는 150 내지 300 °C이다. 건조 생성물의 하소는 500 내지 750 °C, 바람직하게는 550 내지 700 °C의 온도에서 1 내지 20 시간 동안, 필요에 따라 일자 하소후 150 내지 500 °C의 온도에서 수행된다.

<45> 본 발명의 암모산화 반응에 사용되는 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올, 암모니아 등과 같은 출발 물질은 고순도 제품일 필요는 없지만 공업용 등급일 수 있다. 공기가 산소 공급원으로 바람직하게 사용될 수 있으나 또한 공기와 산소의 혼합으로 형성된 것과 같은 증가된 산소 농도의 기체가 사용될 수 있다.

<46> 암모산화 반응에서, 공급 기체 조성중 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올, 암모니아 및 공기의 물비는 1 : 0.9 내지 1.3 : 8 내지 100이다. 반응 온도는 400 내지 470 °C, 바람직하게는 420 내지 450 °C이며, 반응 압력은 대기압 내지 3 atm의 범위이다. 공급 기체와 측매의 접촉은 0.5 내지 20 sec · g/ml, 바람직하게는 1 내지 10 sec · g/ml로 수행된다.

<47> 본 발명을 하기의 실시예 및 비교예로서 일종 상세히 설명하지만 이들은 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

<48> 하기의 실시예 및 비교예에서, 반응을 $0.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 의 압력 P에서 3-인치 SUS 304 유동층 반응기를 사용하여 수행하였다.

<49> 접촉 시간은 하기와 같이 정의된다:

$$\text{접촉시간 (sec} \cdot \text{g/ml}) = (\text{W/F}) \times 273 / (273 + \text{T}) \times (1.03 + \text{P}) / 1.03$$

<51> [상기 식에서,

<52> W : 측매의 양 (g);

<53> F : 공급된 기체의 양 (ml/sec; NPT 기준으로 환산);

- <54> T: 반응 온도 (°C);
- <55> P : 반응 압력 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \text{G}$).
- <56> 반응 결과의 지표로서 나타내어진 전환 및 수율은 하기와 같이 정의된다:
- <57> 전환 (%) = (반응한 프로필렌의 몰수) / (공급된 프로필렌의 몰수) × 100
- <58> 수율 (%) = (공급된 아크릴로니트릴의 몰수) / (공급된 프로필렌의 몰수) × 100

실시예

- <59> 실시예 1 (본 발명)
- <60> 50 중량 %의 실리카에 지지된 $\text{Mo}_{12.0}\text{Bi}_{0.20}\text{Ce}_{0.40}\text{Fe}_{2.0}\text{Ni}_{5.6}\text{Mg}_{2.2}\text{K}_{0.07}\text{Cs}_{0.04}$ 조성물의 산화물을 함유하는 촉매를 하기와 같은 방식으로 제조하였다. 이 촉매에서 x는 10.7이고, 몰리브덴 원자의 비 y는 1.12x이다.
- <61> 30 중량 %의 SiO_2 를 함유하는 3,333.4 g의 실리카졸을, 38.6 g의 질산 비스무스 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 69.0 g의 질산 세륨 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 321.2 g의 질산 철 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 647.6 g의 질산 니켈 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 224.2 g의 질산 마그네슘 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 2.82 g의 질산 칼륨 [KNO_3] 및 3.10 g의 질산 세슘 [CsNO_3]을 755.4 g의 17.9 중량 % 질산에 녹인 용액에 첨가하고, 1,696.6 g의 물에 842.4 g의 파라몰리브덴산 암모늄 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]을 녹인 용액을 첨가한다. 생성 혼합 용액을 평행 흐름형 스프레이 건조기에 공급하고 약 200 °C에서 건조한다. 용액의 스프레이이는 건조기의 상부의 중심부에 장치된 원반형 회전자를 갖는 스프레이기에 의해 수행된다. 수득된 분말을 전기 가마에서 400 °C로 1 시간동안 하소한 후, 590 °C에서 2 시간 동안 하소하여 촉매를 제조한다.
- <62> 상기 촉매 1,400 g을 사용하여, 프로필렌/암모니아/공기 몰비가 1/1.10/9.0인 반응물의 혼합 기체를 공급하고 반응 온도를 430 °C, 접촉 시간을 6.0 sec · g/ml의 통상적인 반응 조건으로 조절하여 프로필렌의 암모산화 반응을 수행하였다. 반응이 약 100 시간 경과한 후 반응의 전환은 99.8 %이고 아크릴로니트릴의 수율은 80.8 %이다. 반응기로부터 약 5 g의 촉매를 표본으로 추출하고 그의 조성을 형광 X선 분석기로 분석한 결과, 몰리브덴 원자의 비는 1.20 ($y = 1.12x$)으로 나타났다.
- <63> 이후, 반응 조건을 가속하게 하기 위해, 반응 온도를 460 °C로 높이고, 반응기 배출구의 암모니아 농도 및 산소 농도는 각각 0.1 내지 1.0 부피 % 및 0.05 내지 0.5 부피 %이고 접촉 시간은 3.7 sec · g/ml이 되도록 공급되는 반응 기체의 프로필렌/암모니아/공기 몰비를 조절하였다. 공정을 상기와 같은 가속한 조건에서 한달 동안 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 반응 기체를 분석한 결과, 99.3 %의 전환 및 80.0 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.7 ($y = 1.09 x$)이다.
- <64> 상기의 가속한 반응 조건에서 재차 방법을 2주 동안 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 99.1 %의 전환 및 79.5 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.6 ($y = 10.8x$)이다.
- <65> 공정을 가속한 반응 조건에서 2주 동안 더 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 이 공정은 98.9 %의 전환 및 78.9 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.5 ($y = 1.07x$)이다.
- <66> 이후, 표준 반응 조건에서 $0.004x = 0.043$ 에 상응하는 2.0 g의 파라몰리브덴산 암모늄 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]을 반응기에 이를 간격으로 세번 첨가한다. 이 공정은 99.0 %의 전환 및 80.4 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.6 ($y = 1.08x$)이다.
- <67> 이후, 표준 반응 조건에서 $0.001x = 0.011$ 인 0.5 g의 파라몰리브덴산 암모늄 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]을 반응기에 일주일 간격으로 세번 첨가하여 반응을 계속한다. 이 공정은 99 %의 전환 및 80 내지 81 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 최종적으로 파라몰리브덴산 암모늄을 첨가한 후, 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴의 원자는 11.6 ($y = 1.08x$)이다.
- <68> 이들 일련의 반응을 통하여, 몰리브덴이 아닌 다른 성분의 원자의 비에 있어서 촉매의 조성은 실질적으로 변하지 않았다. 또한, 표준 추출된 촉매에서는 흰 입자가 발견되지 않았다.
- <69> 이 결과는 반응계에 활성화제를 첨가하여, 공급 기체의 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 증가시키지 않고 아크릴로니트릴의 수율을 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다. 또한, 동일한 비의 몰리브덴 원자를 갖는 활성화제를 첨가하지 않을 때보다 높은 아크릴로니트릴의 수율을 수득할 수 있으며, 이러한 높은 아크릴로니트릴의 수율을 계속 유지할 수 있다. 또한, 표본 추출된 촉매에서 흰 입자가 없다는 사실로부터, 첨가된 활성화제는 촉매에 효과적으로 작용하며, 반응기의 내부 구조에 거의 침적하지 않는다는 것 등을 알 수 있다.
- <70> 실시예 2 (본 발명)
- <71> 산화물의 조성이 $\text{Mo}_{11.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.90}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}$ 이며, 610 °C에서 2 시간동안 하소시킨 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법에 따라 촉매를 제조하였다. 이 촉매에서 x는 10.8이고, 몰리브덴 원자의 비 y는 1.09x이다.
- <72> 이 촉매를 사용하여, 접촉 시간을 6.7 sec · g/ml인 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 표준 반응 조건에서 프로필렌의 암모산화 반응을 수행하였다. 반응 시작 약 100 시간 후 전환은 99.6 %이고, 아크

릴로니트릴의 수율은 81.8 %이다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.8($y = 1.09x$)이다.

<73> 실시예 1에서와 동일한 가혹한 반응 조건에서 2주 동안 반응을 수행한 후, 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 반응 기체를 분석한 결과, 99.3 %의 전환 및 81.1 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.7 ($y = 1.08x$)이다.

<74> 이후, 다시 가혹한 반응 조건에서 2주일간 반응시킨 후 최초의 반응 조건으로 환원하였다. 이 공정을 통하여 99.0 %의 전환 및 80.6 %의 아크릴로니트릴의 수율을 수득하였다. 반응기로부터 표준 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.6($y = 1.07x$)이다.

<75> 이후, 표준 반응 조건에서, $0.006x = 0.065$ 에 상응하는 3.0 g의 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 과 실시예 2에 따라 제조한 촉매 7.5 g을 혼합하고, 이 혼합물을 3일 간격으로 2회 반응기에 공급한다. 99.1 %의 전환 및 81.8 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매중 몰리브덴 원자의 비는 11.7 ($y = 1.08x$)이다.

<76> 표준 반응 조건에서 $0.001x = 0.011$ 에 상응하는 0.5 g의 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 반응기에 일주일 간격으로 세번 첨가하여 반응을 계속한다. 이 공정은 99 %의 전환 및 약 82 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 최종적으로 파라몰리브덴산 암모늄을 첨가한 후, 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.7 ($y = 1.08x$)이다.

<77> 이들 일련의 반응에서, 몰리브덴이 아닌 다른 성분의 원자의 비에 있어서 촉매의 조성은 실질적으로 변하지 않았다.

<78> 이 결과로부터, 반응계에 활성화제를 첨가하여, 공급 기체의 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 증가시키지 않고 아크릴로니트릴의 수율을 증가시킬 수 있으며, 또한, 동일한 비의 몰리브덴 원자를 갖는 활성화제를 첨가하지 않을 때보다 높은 아크릴로니트릴 수율을 수득할 수 있고, 이러한 높은 수율을 꾸준히 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 표본 추출된 촉매에 흰 입자가 없다는 사실로부터, 첨가된 활성화제는 촉매에 효과적으로 작용하며, 반응기의 내부 구조에 침적하지 않는다는 것 등을 알 수 있다.

실시예 3 (본 발명)

<80> 산화물의 조성을 $\text{Mo}_{11.4}\text{Bi}_{0.60}\text{Ce}_{1.20}\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{4.8}\text{Mg}_{1.9}\text{K}_{0.11}\text{Rb}_{0.05}$ 로 변화시키고, 600 °C에서 2 시간동안 하소시킨 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법에 따라 촉매를 제조하였다. 이 촉매에서 x는 11.0이고, 몰리브덴 원자의 비 y는 1.04x이다.

<81> 이 촉매를 사용하여, 접촉 시간을 6.2 sec · g/ml인 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 표준 반응 조건에서 프로필렌의 암모산화 반응을 수행하였다. 반응 시작 약 100 시간 후 전환은 99.5 %이고, 아크릴로니트릴의 수율을 79.4 %이다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.4 ($y = 1.04x$)이다.

<82> 실시예 1에서와 동일한 가혹한 반응 조건에서 2주 동안 반응을 수행한 후, 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 반응 기체를 분석한 결과, 99.2 %의 전환 및 78.6 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.3 ($y = 1.03x$)이다.

<83> 가혹한 반응 조건에서 공정을 2주 동안 더 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 이 공정은 98.8 %의 전환 및 아크릴로니트릴 수율 77.4 %를 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.2 ($y = 1.02x$)이다.

<84> 이후, 표준 반응 조건에서 $0.006x = 0.066$ 에 상응하는 3.0 g의 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 하루 간격으로 두번 반응기에 첨가한다. 이 공정은 99.0 %의 전환 및 79.3 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.3 ($y = 1.03x$)이다.

<85> 이후, 표준 반응 조건에서 $0.001x = 0.011$ 에 상응하는 0.5 g의 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 반응기에 일주일 간격으로 세번 첨가하여 반응을 계속한다. 이 공정은 약 99 %의 전환 및 약 79 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 최종적으로 파라몰리브덴산 암모늄을 첨가한 후, 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.3 ($y = 1.03x$)이다.

<86> 이들 일련의 반응에서, 몰리브덴이 아닌 다른 성분의 원자의 비에 있어서 촉매의 조성은 실질적으로 변하지 않았다.

<87> 이 결과로부터, 반응계에 활성화제를 첨가하여, 공급 기체의 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 증가시키지 않고 아크릴로니트릴의 수율을 증가시킬 수 있으며, 동일한 비의 몰리브덴 원자를 갖는 활성화제를 첨가하지 않을 때보다 높은 아크릴로니트릴의 수율을 수득할 수 있고, 이러한 높은 아크릴로니트릴의 수율을 계속 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 표본 추출된 촉매에서 흰 입자가 없다는 사실로부터, 첨가된 활성화제는 촉매에 효과적으로 작용하며, 반응기의 내부 구조에 거의 침적하지 않는다는 것 등을 알 수 있다.

실시예 4 (비교예)

<88> 실시예 3에서 제조한 촉매를 사용하여 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 을 첨가하지 않은 것을 제외하면 실시예 3과 동일한 방법을 수행하였다. 반응 시작 약 100 시간 후 전환은 99.4 %이고, 아크릴로니트릴의 수율은 79.5 %이다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.4 ($y = 1.04x$)이다.

<90> 가혹한 반응 조건에서 2주 동안 반응을 수행한 후, 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 반응 기체를 분석한 결과, 99.2 %의 전환 및 78.6 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.3 ($y = 1.03x$)이다.

<91> 공정을 가혹한 반응 조건에서 2주 동안 더 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 이 공정은 98.9 %의 전환 및 77.4 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.2 ($y = 1.02x$)이다.

<92> 공정을 가혹한 반응 조건에서 2주 동안 더 수행하고 최초의 표준 반응 조건으로 환원하였다. 이 공정에서 전환은 98.6 %이었으며 아크릴로니트릴의 수율은 76.0 %로 감소하였다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 11.1이고, 이는 $y = 1.01x$ 에 상응한다.

<93> 상기의 결과는 활성화제를 첨가하지 않고 공정을 계속 하였을 때 촉매 중 몰리브덴 원자의 비 y 는 감소하고, 본 발명에서 정의한 범위보다 낮아질 때에는, 아크릴로니트릴의 수율이 급격히 감소한다는 것을 보여준다.

실시예 5 (비교예)

<95> 실시예 1에서 제조한 촉매를 사용하여, 가혹한 반응 조건을 적용하지 않은 것을 제외하면 실시예 1과 같은 작업을 수행하였다.

<96> 반응 시작 약 100 시간 후 전환은 99.7 %이고, 아크릴로니트릴의 수율은 80.9 %이다. 반응 기로부터 표본 추출된 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 12.0 ($y = 1.12x$)이다.

<97> 이후, 표준 반응 조건에서 $0.006x = 0.064$ 에 상응하는 3.0 g의 파라몰리브덴산 암모늄 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 를 하루 간격으로 여섯번 반응기에 첨가한다. 전환이 99.5 %로 감소되었고, 아크릴로니트릴의 수율은 78.9 %로 감소하였다. 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비가 1.10 으로부터 1.15로 증가하였을 때, 99.3 %의 전환 및 80.6 %의 아크릴로니트릴의 수율을 나타내었다. 반응기로부터 표본 추출한 촉매 중 몰리브덴 원자의 비는 12.2이고, 이는 $y = 1.14x$ 에 상응한다.

<98> 이들 일련의 반응에서, 몰리브덴이 아닌 다른 성분의 원자의 비에 있어서 촉매의 조성은 실질적으로 변하지 않았다.

<99> 반응의 종결을 확인한 후 반응기를 정밀 검사한 결과, 반응기의 내부 벽 등에서 산화 몰리브덴으로 이루어진 흰 침적물을 발견하였다. 또한, 표본 추출된 촉매에서 산화 몰리브덴으로 이루어진 것으로 보이는 흰 입자를 발견하였다.

<100> 이들 결과로부터, 촉매 중 몰리브덴 원자의 비 y 가 본 발명에서 정의한 범위의 상한선을 초과하도록 활성화제를 첨가하는 경우 아크릴로니트릴의 수율은 감소하므로, 아크릴로니트릴의 수율을 높이기 위해 공급 기체 중 프로필렌에 대한 암모니아의 몰비를 높여야하며, 이는 경제적으로 유리하지 않다. 또한, 표본 추출된 촉매에서 흰 입자가 발견되었으므로, 첨가된 활성화제는 촉매에 효과적으로 작용하지 않는 것으로 보이며, 반응기의 내부 구조에 침적하여 열 교환 계수를 낮추는 등의 문제를 유발한다.

산업상이용가능성

<101> 본 발명의 방법에 따르면, 반응계의 촉매의 조성을 특정 범위에 유지하도록 담체에 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을 반응계에 첨가하여 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 수율을 높은 수준으로 유지하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 방법은 장기간에 걸친 안정하고 연속적인 반응의 수행을 가능하게 할뿐만 아니라 회수 및 정제계의 작업을 용이하게 한다. 또한 상기 방법은 값이 싼 몰리브덴 화합물을 사용하기 때문에 경제적으로 유리하다.

<102> 본 출원은 본원에 전체가 참조로 인용된 1996년 3월 12일에 출원된 일본 특허 08-054,473호에 의거하여 우선권을 청구한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실리카 및 하기 화학식 I :

[화학식 I]



[상기 식에서, Mo는 몰리브덴, Bi는 비스무스, Fe는 철, A는 니켈 및 코발트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, B는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 원소, C는 마그네슘 및 아연으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, D는 세륨, O는 산소이고; y 는 암모산화 반응중 몰리브덴 원자의 비로서, $y = 1.02x$ 내지 $1.12x$ ($x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$)이며; p, q, a, b, c, d 및 f 는 각각 비스무스, 철, A, B, C, D 및 산소원자의 비이지만, $p+d = 0.5$ 내지 2, $d/(p+d) = 0.6$ 내지 0.8, $q = 0.1$ 내지 3, $a = 4$ 내지 10, $b = 0.01$ 내지 2, $c = 0$ 내지 30이고, f 는 조성물에 존재하는 다른 원소의 원자가를 만족시키기 위한 산소 원자의 수이며, 실리카의 양은 상기 실리카 및 상기 산화물 촉매의 총량에 대하여 30 내지 70 중량 %이고, 상기 산화물 촉매는 상기 실리카에 지지되며, 상기 산화물 촉매의 몰리브덴 원자의 비 y 는 $1.02x$ 내지 $1.12x$ 로 유지된다]로 나타내어지는 산화물 촉매를 포함하는 촉매의 존재하에서, 프로필렌, 이소부텐 혹은 3차 부탄올의 유동층 암모산화 반응을 수행하는 것을 포함하는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴의 제조 방법에 있어서,

상기 유동층에 활성화제를 첨가하며, 상기 활성화제로서 산화 몰리브덴으로 전환될 수 있으며 담

체에 지지되지 않은 몰리브덴 화합물을 유동층 반응기에 첨가하는 것을 특징으로 하는 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 활성화제가 하루 내지 30일당 1회 이상의 빈도수로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 몰리브덴 원자의 비 y 가 $1.05x$ 내지 $1.09x$ 의 범위로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 활성화제가 삼산화 몰리브덴, 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄 및 파라몰리브덴 산 암모늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 몰리브덴 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항중 어느 한 항에 있어서, 활성화제가 1회 첨가당 $0.006x$ 이하에 상용하는 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항중 어느 한 항에 있어서, 활성화제가 1회 첨가당 $0.004x$ 이하에 상용하는 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명은 담체에 지지되지 않으며 산화 몰리브덴으로 전환될 수 있는 몰리브덴 화합물이, $\text{Mo}_y\text{Bi}_p\text{Fe}_q\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_f$ 로 나타내어지는 산화물 촉매 중 몰리브덴 원자의 비 y 가 암모산화 반응 도중 $1.02x$ 내지 $1.12x$ ($x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e$)의 범위로 유지되도록 활성화제로서 유동층 반응기로 첨가되는 것을 특징으로 하는 아크릴로니트릴 혹은 메타크릴로니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.