(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0011632
(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 23/31 (2006.01) *B01J 35/38* (2024.01)
B01J 37/00 (2006.01) *C07C 253/26* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8878 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7039021
(22) 출원일자(국제) 2023년05월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2023/055203
(87) 국제공개번호 WO 2023/223295
국제공개일자 2023년11월23일
(30) 우선권주장
63/344,482 2022년05월20일 미국(US)
63/476,635 2022년12월21일 미국(US)

(71) 출원인
이네오스 유럽 아게
스위스 체하-1180 롤 아브뉘 데 유맹 3
(72) 발명자
시리 마이클 제이
미국 60586 일리노이주 플레인필드 브릿지햄턴 드라이브 1401
린 션 에스
미국 60565 일리노이주 네이퍼빌 스프링사이드 드라이브 1918
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **아크릴로니트릴 제조용 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이며, 여기서 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현된다: $Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x$. 본 발명은 또한, 촉매 조성물의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀의 암모산화를 위한 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/31 (2013.01)
B01J 23/8871 (2013.01)
B01J 23/8876 (2013.01)
B01J 35/38 (2024.01)
B01J 37/0045 (2013.01)
C07C 253/26 (2013.01)
B01J 2235/15 (2024.01)
B01J 2523/00 (2013.01)
(72) 발명자
존슨 레이타 엠
미국 60510 일리노이주 바타비아 케인 레인 2314
구스타페로 로버트 에이
미국 60565 일리노이주 네이퍼빌 플록 애비뉴 547

명 세 서

청구범위

청구항 1

몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매 조성물로서,

군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지고;

군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고;

군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어지고; 그리고

상기 원소들의 상대적 비율은 식 (1) 로 표현되고:

$$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

여기서,

a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

b 는 약 0.3 내지 약 3 이고;

c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

c/d 는 약 2 내지 17 인, 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

c/d 는 약 7 내지 약 12, 약 7 내지 약 11.5, 약 7 내지 약 11, 약 7 내지 약 10.5, 약 7.5 내지 약 10.5, 약 8 내지 약 10.5, 또는 약 8 내지 약 10 인, 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

c/d 는 약 2 내지 16, 약 2 내지 약 14, 약 2 내지 약 12, 약 2 내지 약 10, 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6 인, 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 약 0.1 이하, 약 0.09 이하, 약 0.08 이하, 약 0.07 이하, 약 0.06 이하, 약 0.05 이하, 약 0.04 이하, 약 0.03 이하, 약 0.02 이하, 또는 약 0.01 이하의 회중석(scheelite)(m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 비를 나타내고, 여기서 m-상, t-상 및 β-$MMoO_4$ 상의 양들은 X-선 회절 및 수정된 리트벨트(Rietveld) 분석 모델을 사용하여 결정되는, 촉매 조성물.

청구항 5

몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매 조성물로서,

군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지고;

군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고;

군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어지고; 그리고

상기 원소들의 상대적 비율은 식 (1) 로 표현되고:

$$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

여기서,

a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

b 는 약 0.01 내지 약 3 이고;

c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

c/d 는 약 2 내지 36 이고, 상기 촉매 조성물은 약 0.3 이하의 회중석 (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 비를 나타내며, m-상, t-상 및 β-$MMoO_4$ 상의 양들은 X-선 회절 및 수정된 리트벨트 분석 모델을 사용하여 결정되는, 촉매 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 약 0.25 이하, 약 0.2 이하, 약 0.15 이하, 약 0.1 이하, 약 0.09 이하, 약 0.08 이하, 약 0.07 이하, 약 0.06 이하, 약 0.05 이하, 약 0.04 이하, 약 0.03 이하, 약 0.02 이하, 또는 약 0.01 이하의 회중석(scheelite) (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 비를 나타내고, 여기서 m-상, t-상 및 β-$MMoO_4$ 상의 양들은 X-선 회절 및 수정된 리트벨트 분석 모델을 사용하여 결정되는, 촉매 조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

c/d 는 약 2 내지 약 32, 약 2 내지 약 28, 약 2 내지 약 24, 약 2 내지 약 20, 약 4 내지 약 36, 약 4 내지 약 32, 약 4 내지 약 28, 약 4 내지 약 24, 약 4 내지 약 20, 약 7 내지 약 36, 약 7 내지 약 32, 약 7 내지 약 28, 약 7 내지 약 24, 약 7 내지 약 20, 약 7 내지 약 12, 약 7 내지 약 11.5, 약 7 내지 약 11, 약 7 내지 약 10.5, 약 7.5 내지 약 10.5, 약 8 내지 약 10.5, 또는 약 8 내지 약 10 인, 촉매 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

a 는 약 0.05 내지 약 3.5, 약 0.05 내지 약 3, 약 0.05 내지 약 2.5, 약 0.05 내지 약 2, 약 0.05 내지 약 1.5, 약 0.05 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 1, 약 0.2 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 1, 약 0.3 내지 약 1, 약 0.35 내지 약 1, 약 0.4 내지 약 1, 약 0.05 내지 약 1.25, 약 0.05 내지 약 0.75, 약 0.05 내지 약 0.5, 약 0.05 내지 약 0.4, 약 0.05 내지 약 0.3, 약 0.05 내지 약 0.2, 또는 약 0.05 내지 약 0.1 인, 촉매 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

b 는 약 0.3 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 3, 약 1 내지 약 3, 약 1.5 내지 약 3, 약 2 내지 약 3, 약 2.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 2.5, 또는 약 1 내지 약 2.5 인, 촉매 조성물.

청구항 10

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

b 는 약 0.01 내지 약 2.5, 약 0.01 내지 약 2, 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.02 내지 약 1.5, 약 0.04 내지 약 1.5, 약 0.06 내지 약 1.5, 약 0.08 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.4 내지 약 1.5, 약 0.5 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 3, 약 1 내지 약 3, 약 1.5 내지 약 3, 약 2 내지 약 3, 약 2.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 2.5, 또는 약 1 내지 약 2.5 인, 촉매 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

c 는 약 0.05 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.15 내지 약 4, 약 0.5 내지 약 4, 약 0.25 내지 약 4, 약 0.3 내지 약 4, 약 0.35 내지 약 4, 약 0.4 내지 약 4, 약 0.45 내지 약 4, 약 0.5 내지 약 4, 약 0.75 내지 약 4, 약 1 내지 약 4, 약 1 내지 약 3.5, 약 1 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 3.5, 약 0.01 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 2, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.01 내지 약 0.1, 또는 약 0.01 내지 약 0.05 인, 촉매 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

d 는 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.02 내지 약 1, 약 0.04 내지 약 1, 약 0.06 내지 약 1, 약 0.08 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 0.5, 약 0.02 내지 약 2, 약 0.05 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.5 내지 약 2, 약 1 내지 약 2, 또는 약 1.5 내지 약 2 인, 촉매 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

e 는 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.02 내지 약 0.3, 약 0.04 내지 약 0.3, 약 0.06 내지 약 0.3, 약 0.08 내지 약 0.3, 약 0.1 내지 약 0.5, 또는 약 0.2 내지 약 0.4 인, 촉매 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

f 는 약 0.02 내지 약 10, 약 0.04 내지 약 10, 약 0.06 내지 약 10, 약 0.08 내지 약 10, 약 0.1 내지 약 10, 약 0.2 내지 약 10, 약 0.4 내지 약 10, 약 0.6 내지 약 10, 약 0.8 내지 약 10, 약 1 내지 약 10, 약 1.5 내지 약 10, 약 2 내지 약 10, 약 2.5 내지 약 10, 약 3 내지 약 10, 약 3.5 내지 약 10, 약 4 내지 약 10, 약 4.5 내지 약 10, 약 5 내지 약 10, 약 0.01 내지 약 8, 약 0.01 내지 약 7, 약 0.01 내지 약 6, 약 0.01 내지 약 5, 약 0.01 내지 약 4, 약 0.01 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 2, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.25, 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.01 내지 약 0.1, 또는 약 0.01 내지 약 0.05 인, 촉매 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

g 는 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.02 내지 약 0.2, 약 0.04 내지 약 0.2, 약 0.06 내지 약 0.2, 약 0.08 내지

약 0.2, 또는 약 0.1 내지 약 0.2 인, 촉매 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

g 는 약 0 내지 약 0.15, 약 0 내지 약 0.1, 약 0 내지 약 0.05, 약 0 내지 약 0.04, 약 0 내지 약 0.03, 약 0 내지 약 0.02, 또는 약 0 내지 약 0.01 인, 촉매 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

A 는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

A 는 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

지지체를 더 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 지지체는 상기 촉매 조성물의 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 약 40 중량% 내지 약 55 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량% 를 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 21

올레핀의 암모산화를 위한 공정으로서,

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항의 촉매 조성물의 존재에서 상기 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시키는 단계를 포함하는, 올레핀의 암모산화를 위한 공정.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 올레핀은, 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물을 포함하는 반응 생성물을 생성하기 위해 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 올레핀의 암모산화를 위한 공정.

청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

암모니아 대 올레핀의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 2:1, 약 0.5:1 내지 약 1.5:1, 약 0.5:1 내지 약 1.4:1, 약 0.5:1 내지 약 1.3:1, 약 0.5:1 내지 약 1.2:1, 약 0.5:1 내지 약 1.1:1, 약 0.5:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.75:1 내지 약 1:1 인, 올레핀의 암모산화를 위한 공정

청구항 24

제 21 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 프로필렌을 포함하고, 암모니아 대 프로필렌의 몰비는 약 0.9:1 내지 약 1.3:1, 약 0.9:1 내지 약 1.2:1, 약 0.9:1 내지 약 1.1:1, 약 1:1 내지 약 1.1:1, 또는 약 1:1 내지 약 1.05:1 인, 올레핀의 암모산

화를 위한 공정.

청구항 25

제 21 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 프로필렌을 포함하고, 산소의 소스는 공기를 포함하고, 공기 대 프로필렌의 몰비는 약 5:1 내지 약 20:1, 약 5:1 내지 약 15:1, 약 6:1 내지 약 12:1, 약 7:1 내지 약 15:1, 약 8:1 내지 약 15:1, 약 8:1 내지 약 14:1, 약 8:1 내지 약 13:1, 또는 약 8:1 내지 약 12:1 인, 올레핀의 암모산화를 위한 공정.

청구항 26

제 21 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 프로필렌을 포함하고 올레핀 전환율은 약 85% 이상, 약 86% 이상, 약 87% 이상, 약 88% 이상, 약 89% 이상, 약 90% 이상, 약 91% 이상, 약 92% 이상, 약 93% 이상, 약 94% 이상, 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 약 99.1% 이상, 약 99.2% 이상, 약 99.3% 이상, 약 99.7% 이상, 약 99.8% 이상, 약 99.6% 이상, 약 99.7% 이상, 약 99.8% 이상, 또는 약 99.9% 이상인, 올레핀의 암모산화를 위한 공정.

청구항 27

제 21 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀은 프로필렌을 포함하고, 니트릴 수율은 약 70% 이상, 약 72% 이상, 약 74% 이상, 약 76% 이상, 약 78% 이상, 약 80% 이상, 약 82% 이상, 약 84% 이상, 약 86% 이상, 약 88% 이상 또는 약 90% 이상인, 올레핀의 암모산화를 위한 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 암모산화에 유용한 개선된 촉매 조성물에 관한 것이다. 소정 실시형태들에서, 본 발명은 프로필렌의 아크릴로니트릴로의 및/또는 이소부틸렌의 메타크릴로니트릴로의 암모산화를 위한 개선된 공정 및 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 몰리브덴, 비스무스, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 개선된 암모산화 촉매에 관한 것이며; 여기서 군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘으로 이루어지고; 군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고; 그리고 군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 및 수은으로 이루어진다.

[0002] 본 발명은 또한 높은 수율로 불포화 니트릴을 생산하는데 유용한 선택적 촉매를 활용하여 프로필렌의 아크릴로니트릴로의 및/또는 이소부틸렌의 메타크릴로니트릴로의 암모산화를 위한 개선된 공정 및 촉매에 관한 것이다. 예를 들어, 본 발명의 촉매는 유사한 촉매에 비해 아크릴로니트릴에 대한 높은 선택성 및 프로필렌의 더 높은 전체 전환율의 조합을 나타낸다.

배 경 기 술

[0003] 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 분자 산소 (예를 들어, 공기) 및 암모니아의 존재에서 상승된 온도로 프로필렌의 전환 (즉, 암모산화) 에 사용하기에 적합한 원소로 촉진된 철, 비스무트 및 몰리브덴의 산화물을 함유하는 촉매가 알려져 있다.

[0004] 올레핀의 상응하는 불포화 니트릴로의 전환에 유용한 촉매에서 지속적인 개선에 대한 필요성이 있다 (예를 들어, 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 프로필렌의 암모산화).

[0005] 본 발명의 목적은, 불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 촉매 암모산화에서 우수한 성능을 제공하는, 원소의 상대적 비율의 특유의 조합을 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매 조성물이다. 예를 들어, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물의, 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로

이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 촉매 산화물의 복합체를 촉매 조성물의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀의 암모산화를 위한 공정을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은 또한 본 명세서에 설명된 바와 같은 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시킴으로써, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 올레핀을, 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로 전환하기 위한 공정에 관한 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 암모산화를 위한 개선된 촉매 및 공정에 관한 것이다. 예를 들어, 프로필렌 및/또는 이소부틸렌의, 각각 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴이다.

[0009] 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하고, 여기서 군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지고; 군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고; 군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어지고; 그리고 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현되고:

[0010] $$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

[0011] 여기서,

[0012] a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

[0013] b 는 약 0.01 내지 약 3 이고;

[0014] c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

[0015] d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0016] e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0017] f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

[0018] g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

[0019] x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

[0020] c/d 는 약 7 내지 약 12 이다.

[0021] 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하고, 여기서 군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지고; 군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고; 군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금으로 이루어지고; 그리고 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현되고:

[0022] $$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

[0023] 여기서,

[0024] a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

[0025] b 는 약 0.3 내지 약 3 이고;

[0026] c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

[0027] d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0028] e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0029] f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

[0030] g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

[0031] x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

[0032] c/d 는 약 2 내지 약 17 이다.

[0033] 일부 실시형태들에서, 촉매 조성물은 약 0.3 이하의 회중석 (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 비를 나타내며, m-상, t-상 및 β-$MMoO_4$ 상의 양들은 X-선 회절 및 수정된 리트벨트(Rietveld) 분석 모델을 사용하여 결정된다.

[0034] 예를 들어, 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하고, 여기서 군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지고; 군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어지고; 군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금으로 이루어지고; 그리고 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현되고:

[0035] $$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

[0036] 여기서,

[0037] a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

[0038] b 는 약 0.01 내지 약 3 이고;

[0039] c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

[0040] d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0041] e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0042] f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

[0043] g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

[0044] x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

[0045] c/d 는 약 2 내지 36 이고, 촉매 조성물은 약 0.3 이하의 회중석 (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 비를 나타내며, m-상, t-상 및 β-$MMoO_4$ 상의 양들은 X-선 회절 및 수정된 리트벨트 분석 모델을 사용하여 결정된다.

[0046] 또 다른 실시형태는 올레핀의 암모산화를 위한 공정에 관한 것이다. 공정은 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시키는 단계를 포함한다.

[0047] 다른 목적들 및 특징들은 이하에서 부분적으로 명백하고 부분적으로 지적될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명은 불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 촉매 암모산화에서 우수한 성능을 제공하는, 원소의 상대적 비율의 특유의 조합을 포함하는 촉매 산화물의 복합체를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다. 예를 들어, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물의, 각각 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로이다.

[0049] 본 명세서에 설명된 촉매 조성물 (즉, 임의의 선택적 지지체 제외) 은 몰리브덴, 비스무스, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소의 촉매 산화물의 복합체이다. 군 A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진다. 군 B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어진다. 군 C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진다. 소정 실시형태들에서, 철은 크롬에 대해 과량이고,

과량은 본 명세서에 설명된 바와 같은 소정 범위 내에서 제어된다.

[0050] 일 실시형태에서, 촉매 조성물 중 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현되고:

[0051] $$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

[0052] 여기서,

[0053] a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

[0054] b 는 약 0.01 내지 약 3 이고;

[0055] c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

[0056] d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0057] e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0058] f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

[0059] g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

[0060] x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

[0061] c/d 는 약 2 내지 약 36 이다.

[0062] 소정 실시형태들에서, c/d 는 약 2 내지 약 32, 약 2 내지 약 28, 약 2 내지 약 24, 약 2 내지 약 20, 약 4 내지 약 36, 약 4 내지 약 32, 약 4 내지 약 28, 약 4 내지 약 24, 약 4 내지 약 20, 약 7 내지 약 36, 약 7 내지 약 32, 약 7 내지 약 28, 약 7 내지 약 24, 약 7 내지 약 20, 약 7 내지 약 12, 약 7 내지 약 11.5, 약 7 내지 약 11, 약 7 내지 약 10.5, 약 7.5 내지 약 10.5, 약 8 내지 약 10.5, 또는 약 8 내지 약 10 이다.

[0063] 또 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 더 높은 세륨 함량을 가지며, 촉매 조성물 중 이들 원소들의 상대적 비율은 하기 식 (1) 로 표현되고:

[0064] $$Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x \qquad (1)$$

[0065] 여기서,

[0066] a 는 약 0.05 내지 약 4 이고;

[0067] b 는 약 0.3 내지 약 3 이고;

[0068] c 는 약 0.01 내지 약 4 이고;

[0069] d 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0070] e 는 약 0.01 내지 약 2 이고;

[0071] f 는 약 0.01 내지 약 10 이고;

[0072] g 는 약 0 내지 약 0.2 이고;

[0073] x 는 존재하는 다른 원소들의 원자가 요건에 의해 결정되는 수이고; 그리고

[0074] c/d 는 약 2 내지 약 17 이다.

[0075] 소정 실시형태들에서, c/d 는 약 2 내지 약 16, 약 2 내지 약 14, 약 2 내지 약 12, 약 2 내지 약 10, 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6 이다.

[0076] 이들 및 다른 실시형태들에서, a (비스무트) 는 약 0.05 내지 약 3.5, 약 0.05 내지 약 3, 약 0.05 내지 약 2.5, 약 0.05 내지 약 2, 약 0.05 내지 약 1.5, 약 0.05 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 1, 약 0.2 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 1, 약 0.3 내지 약 1, 약 0.35 내지 약 1, 약 0.4 내지 약 1, 약 0.05 내지 약 1.25, 약 0.05 내지 약 0.75, 약 0.05 내지 약 0.5, 약 0.05 내지 약 0.4, 약 0.05 내지 약 0.3, 약 0.05 내지 약 0.2, 또는 약 0.05 내지 약 0.1 이다.

[0077] 이들 및 다른 실시형태들에서, b (세륨) 는 약 0.01 내지 약 2.5, 약 0.01 내지 약 2, 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.02 내지 약 1.5, 약 0.04 내지 약 1.5, 약 0.06 내지 약 1.5, 약 0.08 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.5 내지 약 1.5 이다. 소정의 더 높은 세륨 함량 실시형태들에서, b 는 약 0.1 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 3, 약 1 내지 약 3, 약 1.5 내지 약 3, 약 2 내지 약 3, 약 2.5 내지 약 3, 약 0.75 내지 약 2.5, 또는 약 1 내지 약 2.5 이다.

[0078] 이들 및 다른 실시형태들에서, c (철) 는 약 0.05 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.15 내지 약 4, 약 0.5 내지 약 4, 약 0.25 내지 약 4, 약 0.3 내지 약 4, 약 0.35 내지 약 4, 약 0.4 내지 약 4, 약 0.45 내지 약 4, 약 0.5 내지 약 4, 약 0.75 내지 약 4, 약 1 내지 약 4, 약 1 내지 약 3.5, 약 1 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 3.5, 약 0.01 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 21, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.01 내지 약 0.1, 또는 약 0.01 내지 약 0.05 이다.

[0079] 이들 및 다른 실시형태들에서, d (크롬) 는 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.02 내지 약 1, 약 0.04 내지 약 1, 약 0.06 내지 약 1, 약 0.08 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 1, 약 0.15 내지 약 0.5, 약 0.02 내지 약 2, 약 0.05 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.5 내지 약 2, 약 1 내지 약 2, 또는 약 1.5 내지 약 2 이다.

[0080] 이들 및 다른 실시형태들에서, e (군 A) 는 약 0.01 내지 약 1.5, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.02 내지 약 0.3, 약 0.04 내지 약 0.3, 약 0.06 내지 약 0.3, 약 0.08 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.02 내지 약 2, 약 0.05 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.5 내지 약 2, 약 1 내지 약 2, 또는 약 1.5 내지 약 2 이다.

[0081] 이들 및 다른 실시형태들에서, f (군 B) 는 약 0.02 내지 약 10, 약 0.04 내지 약 10, 약 0.06 내지 약 10, 약 0.08 내지 약 10, 약 0.1 내지 약 10, 약 0.2 내지 약 10, 약 0.4 내지 약 10, 약 0.6 내지 약 10, 약 0.8 내지 약 10, 약 1 내지 약 10, 약 1.5 내지 약 10, 약 2 내지 약 10, 약 2.5 내지 약 10, 약 3 내지 약 10, 약 3.5 내지 약 10, 약 4 내지 약 10, 약 4.5 내지 약 10, 약 5 내지 약 10, 약 0.01 내지 약 8, 약 0.01 내지 약 7, 약 0.01 내지 약 6, 약 0.01 내지 약 5, 약 0.01 내지 약 4, 약 0.01 내지 약 3, 약 0.01 내지 약 2, 약 0.01 내지 약 1, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.25, 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.01 내지 약 0.1, 또는 약 0.01 내지 약 0.05 이다.

[0082] 일부 실시형태들에서, 존재하는 경우, g (군 C) 는 약 0.01 내지 약 0.2, 약 0.02 내지 약 0.2, 약 0.04 내지 약 0.2, 약 0.06 내지 약 0.2, 약 0.08 내지 약 0.2, 또는 약 0.1 내지 약 0.2 이다. 대안적인 실시형태에서, g 는 약 0 내지 약 0.15, 약 0 내지 약 0.1, 약 0 내지 약 0.05, 약 0 내지 약 0.04, 약 0 내지 약 0.03, 약 0 내지 약 0.02, 또는 약 0 내지 약 0.01 이다.

[0083] 소정 실시형태들에서, A 는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 실시형태들에서, A 는 나트륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가 실시형태에서, A 는 나트륨, 칼륨 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, A 는 나트륨, 칼륨 및 루비듐으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 실시형태에서, A 는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하나의 구체적인 실시형태에서, A 는 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0084] 소정 실시형태들에서, B 는 니켈, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴, 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 망간, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 카드뮴 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, B 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0085] 소정 실시형태들에서, 존재하는 경우, C 는 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, C 는 은, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금

및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가 실시형태에서, C 는 은, 금, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다양한 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 백금 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 추가 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 및 수은으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시형태에서, C 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 및 백금으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0086] 일부 실시형태들에 따르면, 하나 이상의 특정 원소들은 촉매 조성물로부터 배제될 수 있다 (즉, 원소(들)를 포함하는 성분은 촉매 조성물의 촉매 산화물 구성요소의 제조 동안 첨가되지 않는다). 예를 들어, 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 칼륨을 포함하지 않는다. 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 루비듐을 포함하지 않는다. 추가 실시형태에서, 촉매 조성물은 나트륨을 포함하지 않는다. 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 마그네슘을 포함하지 않는다. 또 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 칼슘을 포함하지 않는다. 다른 원소 또는 촉진제가 촉매 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태들에서, 촉매 조성물은 인, 주석, 인듐, 안티몬, 텔루륨, 리튬, 탈륨, 붕소, 게르마늄, 및 희토류 원소 (본 명세서에서는 La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 또는 Yb 중 어느 하나로서 정의됨) 로 이루어진 군으로부터 선택된 원소들 중 하나 이상을 포함한다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 소량의 인을 함유하며, 이는 촉매의 내마모성에 유리한 효과를 갖는다.

[0087] 비스무트, 세륨, 철 및 크롬은 산화물 또는 염과 같은 원소를 함유하는 임의의 화합물의 형태로 촉매 조성물에 도입될 수 있으며, 이는 소성 시 산화물을 생성할 것이다. 소정 실시형태들에서, 촉매 내에 용이하게 분산되지만 열처리 시 안정한 산화물을 형성하는 수용성 염이 사용될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 이들 원소들을 도입하기 위한 소스들은 질산 비스무스, 질산 세륨, 질산 제2철 및 질산 크롬을 포함한다.

[0088] 촉매 조성물의 몰리브덴 구성요소는 임의의 몰리브덴 산화물로부터 도입될 수 있다. 그러나, 가수분해가능한 또는 분해가능한 몰리브덴 염이 몰리브덴의 소스로서 활용되는 것이 바람직하다 (예를 들어, 암모늄 헵타몰리브데이트).

[0089] 촉매 조성물의 다른 필요한 또는 선택적 구성요소들 (즉, 군 A, 군 B 및 군 C 의 원소) 및 선택적 원소 또는 촉진제 (예를 들어, P, Sn, Te, B, Ge, In 또는 이들의 혼합물) 는 임의의 적합한 소스로부터 유도될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 니켈 및 마그네슘은 질산 염을 사용하여 촉매에 도입될 수 있다. 또한, 마그네슘은 열 처리 시 산화물을 유발하는 불용성 카보네이트 또는 수산화물로서 촉매에 도입될 수 있다. 인은 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 암모늄 염, 또는 인산으로서 촉매에 도입될 수 있다.

[0090] 촉매 조성물의 필요한 및/또는 선택적 알칼리 구성요소들 (예를 들어, Rb, Li, Na, K, Cs, 또는 이들의 혼합물) 은 산화물로서 또는 염으로서 촉매에 도입될 수 있으며, 이는 소성 시 산화물을 생성할 것이다. 소정 실시형태들에서, 쉽게 이용가능하고 용이하게 용해되는 질산염과 같은 염이 이러한 원소를 촉매에 통합하는데 사용된다.

[0091] 프로필렌, 암모니아 및 산소의 아크릴로니트릴로의 전환에 대해, 소정 원소의 포함은 아크릴로니트릴 수율이 개선된 촉매를 획득하는데 유해한 것으로 확인되었다. 예를 들어, 바나듐의 포함은 프로필렌 공급원료를 반응시키는데 더 활성이고 원하는 생성물에 덜 선택적이어서 더 많은 탄소 산화물 (Co) 및 더 적은 아크릴로니트릴을 생성하는 촉매 조성물을 생성한다. 이와 같이, 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 실질적으로 바나듐이 없다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 바나듐에 대해 "실질적으로 없는" 은 몰리브덴에 대한 원자 비가 0.2:12 미만인 것을 의미한다.

[0092] 본 명세서에 설명된 촉매 조성물은 하기 실시예 3 에 기재된 것과 같은 X-선 회절 기법을 사용하여 분석될 수 있다. 소정 실시형태들에서, 본 명세서에 설명된 촉매 조성물은 약 23±0.3 도, 약 28±0.3 도 및/또는 약 26.5±0.3 도의 2Θ 각도에서의 피크를 포함하는, 소정 X-선 회절 (XRD) 패턴을 나타낸다.

[0093] 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 약 28±0.3 도 및 약 26.5±0.3 도의 2Θ 각도에서 X-선 회절 피크를 나타내고, 약 26.5±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도에 대한 약 28±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도의 비는 약 0.50 이하, 약 0.40 이하, 약 0.30 이하, 약 0.20 이

하, 약 0.18 이하, 약 0.16 이하, 약 0.14 이하, 약 0.12 이하, 또는 약 0.1 이하이다. 예를 들어, 약 0.05 내지 약 0.5, 약 0.05 내지 약 0.4, 약 0.1 내지 약 0.4, 약 0.1 내지 약 0.3, 또는 약 0.1 내지 약 0.2 이다.

[0094] 소정 실시형태들에서, 촉매 조성물은 약 23±0.3 도 및 약 26.5±0.3 도의 2Θ 각도에서 X-선 회절 피크를 나타내고, 약 26.5±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크에 대한 약 23±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도의 비는 약 0.1 이상, 약 0.11 이상, 약 0.12 이상, 약 0.13 이상, 약 0.14 이상, 약 0.15 이상, 약 0.16 이상, 약 0.17 이상, 약 0.18 이상, 약 0.19 이상, 약 0.20 이상, 약 0.25 이상, 약 0.3 이상, 약 0.35 이상, 약 0.4 이상, 약 0.45 이상, 또는 약 0.5 이상이다. 예를 들어, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.11 내지 약 0.5, 약 0.12 내지 약 0.5, 약 0.13 내지 약 0.5, 약 0.14 내지 약 0.5, 약 0.15 내지 약 0.5, 약 0.15 내지 약 0.4, 약 0.15 내지 약 0.3, 또는 약 0.15 내지 약 0.2 이다.

[0095] 소정 실시형태들에서, 촉매 조성물은 약 23±0.3 도 및 약 28±0.3 도의 2Θ 각도에서 X-선 회절 피크를 나타내고, 약 28±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크에 대한 약 23±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도의 비는 약 0.5 이상, 약 0.6 이상, 약 0.7 이상, 약 0.8 이상, 약 0.9 이상, 약 1 이상, 약 1.2 이상, 약 1.4 이상, 약 1.6 이상, 약 1.8 이상, 약 2 이상, 약 2.2 이상, 약 2.4 이상, 약 2.6 이상, 약 2.8 이상, 또는 약 3 이상이다. 예를 들어, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 3, 또는 약 0.3 내지 약 2 이다. 또 다른 실시형태에서, 촉매 조성물은 약 23±0.3 도 및 약 28±0.3 도의 2Θ 각도에서 X-선 회절 피크를 나타내고, 약 28±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크에 대한 약 23±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도의 비는 약 0.5 내지 약 2, 약 1 내지 약 2, 약 1.2 내지 약 2, 약 1.4 내지 약 2, 또는 약 1.4 내지 약 1.8 이다.

[0096] 소정의 다른 실시형태들에서, 촉매 조성물은 X-선 회절 (XRD) 및 수정된 리트벨트 분석을 사용하여 분석될 수 있다. 이러한 양태에서, 촉매 조성물의 결정학적 상은 당업계에 알려진 XRD 분석을 사용하여 분석된다. 그 후 촉매 조성물의 회절 패턴이 본 명세서에 설명된 수정된 리트벨트 분석으로 분석된다.

[0097] 수정된 리트벨트 분석에 따르면, 완전한 회절 패턴은 측정 샘플의 가정된 상 조성으로부터 개별 상들의 원자 구조들에 기초하여 순이론적 계산(*ab initio* calculation)을 통해 시뮬레이션된다. 그 후 시뮬레이션된 회절 패턴과 측정된 회절 패턴 사이의 대응이 공분산의 결정을 통해 실시될 수 있다.

[0098] 리트벨트 분석은 Larson 등의, "General Structural Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004) 및 Toby, "EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS", J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001) 에 기재된 바와 같은 GSAS 소프트웨어를 사용하여 수행될 수 있고, 이들 양자 모두는 본 명세서에 참조로 통합된다. GSAS 및 EXPGUI 는 https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki 에서 입수가능하다.

[0099] 수정된 리트벨트 모델은 다음과 같이 설명될 수 있는 4개의 상들을 포함한다.

상	모델 파라미터들	리파인먼트
β-$MMoO_4$	β-$MMoO_4$ 에 기초하여 문헌 구조에서 시작: Sleight 등의, Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)	단위 셀 및 Fe 점유들
$Fe_2(MoO_4)_3$	문헌 구조에서 시작: Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m-상	$Ce_2(MoO_4)_3$ 에 기초하여 문헌 구조에서 시작: Brixner 등의, J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)	단위 셀 및 Ce 점유들을 리파인
t-상	NaBi(MoO4)2 에 기초하여 문헌 구조에서 시작: Waskowska 등의, Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)	단위 셀을 리파인

[0100]

[0101] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "m-상" 은 본 명세서에 설명된 바와 같은 수정된 리트벨트 분석에 의해 결정된 것과 같은 단사정계 회중석(monoclinic scheelite)인 구성요소를 지칭한다.

[0102] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "t-상" 은 본 명세서에 설명된 수정된 리트벨트 분석에 의해 결정된 것과 같은 정방정계 회중석(tetragonal scheelite)인 구성요소를 지칭한다.

[0103] 시작 원자 좌표는 문헌 참조들에 보고된 바와 동일하다. 시작 격자 파라미터들은 여기에 주어지며 문헌 값들과 약간 상이하다. 열 변위 파라미터들 U_{iso} 는 $Å^2$ 의 단위로 주어진다.

[0104] β-$FeMoO_4$, Sleight 등의, Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968) 에 기재된 구조, 이는 본 명세서에 참조로 통합된다.

[0105] 공간 군 C2/m, a=10.194 Å, b=9.229 Å, c=7.012 Å, β=107.08° .

[0106] U_{iso} 는 Fe 에 대해 0.01, Mo 에 대해 0.005, O 에 대해 0.02.

[0107] 시작 Fe 점유들 양자 모두 1.000

[0108] $Fe_2(MoO_4)_3$, Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979) 에 기재된 구조, 이는 본 명세서에 참조로 통합된다.

[0109] 공간 군 $P2_1/a$, a=15.820 Å, b=9.347 Å, c=18.196 Å, β=125.60° .

[0110] U_{iso} 는 Fe 및 Mo 에 대해 0.01, O 에 대해 0.02.

[0111] $Ce_2(MoO_4)_3$, Brixner 등의, J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972) 에 기재된 구조, 이는 본 명세서에 참조로

통합된다.

[0112] 공간 군 C2/c, a=16.881 Å, b=11.825 Å, c=15.953 Å, β=108.73° .

[0113] U_{iso} 는 Ce 및 Mo 에 대해 0.01, O 에 대해 0.02.

[0114] 시작 Ce 점유들 모두 1.000.

[0115] $NaBi(MoO_4)_2$, Waskowska 등의, Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005) 에 기재된 구조, 이는 본 명세서에 참조로 통합된다.

[0116] 공간 군 $I4_1/a$, a=5.322 Å, c=11.851 Å.

[0117] U_{iso} 는 Mo 에 대해 0.01, Na, Bi, 및 O 에 대해 0.02.

[0118] 백그라운드는 3-항 코사인 푸리에 시리즈 또는 3-항 시프트된 체비셰프(Chebyshev) 다항식을 사용하여 모델링된다.

[0119] 촉매의 비정질 구성요소는 열 모션에 대한 보정으로 7개의 디바이(Debye) 산란 항 (GSAS 에서의 확산 산란 함수 1) 을 사용하여 모델링된다. 각각의 항은 0.05 $Å^2$ 의 열 변위 파라미터 (U) 를 갖는 Si-O 벡터로서 모델링된다. 7개의 항들의 Si-O 거리들은 1.55, 2.01, 2.53, 2.75, 3.49, 4.23, 및 4.97 Å 으로 고정되고, 이들의 진폭들은 리트벨트 피트에서 최적화된다.

[0120] 상들 및 파라미터들은 안정적인 리파인먼트를 보장하기 위해 점진적으로 모델에 도입된다. 각각의 단계에서, 다음 구성요소들이 도입되기 전에 모델이 정착할 수 있도록 하기 위해 5-10 사이클의 최소 제곱 리파인먼트가 수행된다. 상들의 스케일 팩터들을 제외한 모든 파라미터들에 대한 5 (즉, 50%) 의 감쇠 팩터는 오버슈트들 및 발진들을 감소시키기 위해 사용된다. 절차는 다음과 같다:

[0121] 1. 시작 모델은 단지 β-$FeMoO_4$ 상을 포함하며, 그의 격자 파라미터들은 고정되고 그의 프로파일 Y (로렌츠 (Lorentzian) 격자 스트레인) 는 75 로 설정된다. β-$FeMoO_4$ 상의 스케일 팩터 및 3-항 백그라운드 함수만이 달라진다.

[0122] 2. 시프트 파라미터 (샘플 변위) 가 부가된다.

[0123] 3. β-$FeMoO_4$ 의 격자 파라미터들은 달라지도록 허용된다.

[0124] 4. 다른 3개의 상들이 추가되고, 이들 모두는 고정된 격자 파라미터들 및 프로파일 X (로렌츠 셰러 확장 (Lorentzian Scherrer broadening)) 가 20 으로 설정되고, 이들의 스케일 팩터들은 달라지도록 허용된다.

[0125] 5. 7개의 확산 산란 항들이 부가되고 이들의 진폭들은 달라지도록 허용된다.

[0126] 6. 2개의 회중석-유사 상들의 격자 파라미터들은 달라지도록 허용된다.

[0127] 7. β-$FeMoO_4$ 의 프로파일 Y 및 다른 3개의 상들의 프로파일 X 는 달라지도록 허용된다.

[0128] 8. β-$FeMoO_4$ 상의 점유들 및 $Ce_2(MoO_4)_3$ 상의 Ce 점유들은 달라지도록 허용된다.

[0129] 9. 최소 제곱 리파인먼트는 수렴, 즉 모든 파라미터들에 걸친 $(시프트/esd)^2$ 의 합이 0.01 미만일 때까지 계속된다.

[0130] β-$MMoO_4$ 상 (M = Ni, Mg, Fe), $Fe_2(MoO_4)_3$ 상, m-상 및 t-상과 연관된 XRD 피크들은 본 명세서에 설명된 바와 같이 리파인되고, 회중석 (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 의 비율은 리파인된 값들에 기초하여 계산된다. 소정 실시형태들에서, 본 발명의 촉매 조성물은 현저히 감소된 회중석:β-$MMoO_4$ 비를 나타낸다. 예를 들어, 리트벨트 리파인먼트 후에 계산된 회중석:β-$MMoO_4$ 비는 약 0.3 이하, 약 0.25 이하, 약 0.2 이하, 약 0.15 이하, 약 0.1 이하, 약 0.09 이하, 약 0.08 이하, 약 0.07 이하, 약 0.06 이하, 약 0.05 이하, 약 0.04 이하, 약 0.03 이하, 약 0.02 이하, 또는 약 0.01 이하이다. 위에 개시된 바와 같은 c (철) 대 d (크롬) 원자비를 포함하는, 조성 요건들과 조합하여 리트벨트 리파인먼트 후에 현저히 감소된 회중석:β-MMo4 비를 나타내는 촉매는, 아크릴로니트릴을 생성하기 위한 프로필렌과 같은 올레핀의 암모산화에서 높은 전환율 및 바람직한 선택성을 제

공한다.

[0131] 본 명세서에 설명된 바와 같이 몰리브덴, 비스무트, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소의 산화물을 포함하는 촉매 조성물은 지지되거나 지지되지 않을 수 있다 (즉, 촉매 조성물은 지지체를 추가로 포함할 수 있다). 적합한 지지체는, 예를 들어, 실리카, 알루미나, 지르코늄, 티타니아, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 지지체는 통상적으로 촉매에 대한 결합제로서 작용하여, 더 단단하고 마모에 더 강한 촉매를 생성하며, 그러한 이유로 암모산화 반응이 유동층(fluidized bed) 반응기에서 수행될 때 지지된 촉매가 통상적으로 사용된다. 상업적 애플리케이션에 대해, 위에 설명된 촉매 산화물 및 지지체 양자 모두의 적절한 블렌드는 촉매에 대한 허용가능한 활성 및 경도 (내마모성) 를 획득하도록 선택된다. 촉매 산화물의 비율이 증가하면 촉매의 활성이 증가하지만 촉매의 경도는 감소한다. 통상적으로, 채용될 때, 지지체는 촉매 조성물의 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 약 40 중량% 내지 약 55 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량% 를 포함한다. 소정 실시형태들에서, 지지체 재료들은 하나 이상의 촉진제 원소 (예를 들어, 나트륨 (Na) 을 함유하는 실리카 졸) 를 함유할 수 있고, 이러한 촉진제 원소는 지지체 재료를 통해 촉매 조성물에 통합될 수 있다.

[0132] 일 실시형태에서, 촉매는 실리카 졸을 사용하여 지지된다. 실리카 졸의 평균 콜로이드 입자 직경이 너무 작으면, 제조된 촉매의 표면 면적이 증가하고 촉매는 감소된 선택성을 나타낼 것이다. 콜로이드 입자 직경이 너무 크면, 제조된 촉매는 마모방지(anti-abrasion) 강도가 열악할 것이다. 따라서, 소정 실시형태들에서, 실리카 졸의 평균 콜로이드 입자 직경은 약 8 nm 와 약 50 nm 사이이다.

[0133] 본 발명의 촉매는 당업자에게 알려진 임의의 수많은 촉매 제조 방법들에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 촉매는 다양한 성분을 공침시켜 제조될 수 있다. 그 후 공침된 매스(mass)는 건조되고 적절한 사이즈로 분쇄될 수 있다. 대안적으로, 공침된 재료는 종래 기법들에 따라 슬러리화되고 분무 건조될 수 있다. 촉매는 펠렛으로서 압출되거나 당업계에 잘 알려진 바와 같이 오일에서 스피어로 형성될 수 있다. 촉매를 제조하기 위한 특정한 절차들에 대해서는, 미국 특허 제 5,093,299; 4,863,891 및 4,766,232 호를 참조하며, 이들은 본 명세서에 참조로 통합된다. 일 실시형태에서, 촉매 구성요소들은 슬러리 형태의 지지체와 혼합된 후 건조될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 촉매 구성요소들은 실리카 또는 다른 지지체 상에 함침될 수 있다.

[0134] 촉매 조성물은 원하는 촉매 산화물 조성에 대해 적절한 몰량으로 필수 원소의 화합물을 혼합함으로써 제조된다. 통상적으로, 실리카 지지된 촉매에 대해, 암모늄 헵타몰리브데이트의 수용액은 다른 원소의 화합물 (예를 들어, 질산 염) 을 함유하는 슬러리가 첨가되는 실리카 졸과 혼합된다. 그 후 고체 재료는 건조, 탈질화, 및 소성된다. 촉매는 약 110℃ 내지 약 350℃, 약 110℃ 내지 약 250℃, 또는 약 110℃ 내지 약 180℃ 의 온도에서 분무-건조될 수 있다. 탈질소화 온도는 약 100℃ 내지 약 500℃, 또는 약 250℃ 내지 약 450℃ 의 범위일 수 있다. 소성은 약 300℃ 와 약 700℃, 또는 약 350℃ 와 약 650℃ 사이의 온도에서 일어날 수 있다. 결과의 촉매 산화물의 조성물은 유도성 커플링된 플라즈마 (ICP) 분석과 같은 당업계에 알려진 수단에 의해 결정될 수 있다.

[0135] 본 명세서에 설명된 촉매는 촉매의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시킴으로써 불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 전환을 위한 암모산화 공정에 유용하다. 예를 들어, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 올레핀의 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 이들의 혼합물로의 전환은, 각각 촉매의 존재에서 올레핀을 분자 산소 함유 가스 및 암모니아와 상승된 온도 및 압력으로 증기 상에서 반응시킴으로써 이루어진다.

[0136] 소정 실시형태들에서, 암모산화 반응은 유동층 반응기에서 수행된다. 예를 들어, 미국 특허 제 3,230,246 호에 제시되고 본 명세서에 참조로 통합된 반응기 설계가 바람직하다. 또 다른 실시형태에서, 다른 타입의 알려진 반응기, 예컨대 수송 라인 반응기가 암모산화 반응을 위해 사용될 수 있다.

[0137] 암모산화 반응을 위한 조건은 예를 들어, 미국 특허 제 5,093,299; 4,863,891; 4,767,878 및 4,503,001 호에 기재되어 있으며; 이는 본 명세서에 참조로 통합된다. 통상적으로, 암모산화 공정은 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 생성하기 위해 암모니아 및 산소의 존재에서 프로필렌 또는 이소부틸렌을 유동층 촉매와 상승된 온도에서 접촉시킴으로써 수행된다.

[0138] 임의의 적합한 산소의 소스가 채용될 수 있다. 그러나, 경제적인 이유로, 산소의 소스로서 공기를 활용하는 것이 바람직할 수 있다. 소정 실시형태들에서, 피드에서 산소 대 올레핀의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 4:1,

또는 약 1:1 내지 약 3:1 이다. 소정의 특정 실시형태들에서, 올레핀은 프로필렌을 포함하고, 산소의 소스는 공기를 포함하고, 공기 대 프로필렌의 몰비는 약 5:1 내지 약 20:1, 약 5:1 내지 약 15:1, 약 6:1 내지 약 12:1, 약 7:1 내지 약 15:1, 약 8:1 내지 약 15:1, 약 8:1 내지 약 14:1, 약 8:1 내지 약 13:1, 또는 약 8:1 내지 약 12:1 이다.

[0139] 일반적으로, 경제적인 이유로, 반응에서의 피드에서 암모니아 대 올레핀의 몰비는 약 2:1 이하의 비이다. 예를 들어, 소정 실시형태들에서, 반응에서의 피드에서 암모니아 대 올레핀의 몰비는 0.5:1 내지 2:1 사이에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 반응에서의 피드에서 암모니아 대 올레핀의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 2:1, 약 0.5:1 내지 약 1.5:1, 약 0.5:1 내지 약 1.4:1, 약 0.5:1 내지 약 1.3:1, 약 0.5:1 내지 약 1.2:1, 약 0.5:1 내지 약 1.1:1, 약 0.5:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.75:1 내지 약 1:1 이다.

[0140] 소정 실시형태들에서, 본 명세서에 설명된 촉매는 상대적으로 낮은 암모니아 대 프로필렌 공급 비율에서 높은 수율의 아크릴로니트릴을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 올레핀은 프로필렌을 포함하고, 암모니아 대 프로필렌의 몰비는 약 0.9:1 내지 약 1.3:1, 약 0.9:1 내지 약 1.2:1, 약 0.9:1 내지 약 1.1:1, 약 1:1 내지 약 1.1:1, 또는 약 1:1 내지 약 1.05:1 이다. 이러한 "낮은 암모니아 조건" 은 반응기 유출물에서 반응되지 않은 암모니아를 감소시키는데 도움이 되며, "암모니아 돌파"로 알려진 조건이고, 이는 후속하여 공정 폐기물을 감소시키는데 도움이 된다. 구체적으로, 반응되지 않은 암모니아는 아크릴로니트릴의 회수 전에 반응기 유출물로부터 제거되어야 한다. 반응되지 않은 암모니아는 통상적으로 반응기 유출물을 황산과 접촉시켜 암모늄 아크릴레이트로 제거되며, 이는 양자 모두의 경우들에서 처리 및/또는 폐기되도록 공정 폐기물 스트림을 유발한다. 또한, 암모니아는 상대적으로 비용이 높은 시약이므로, 암모니아의 점점 더 효율적인 활용이 생산 비용을 더욱 감소시킨다.

[0141] 프로필렌으로부터의 아크릴로니트릴의 생산을 위한 일 실시형태에서, 암모니아 대 프로필렌 비는 약 0.9:1 내지 약 1.3:1 이고, 공기 대 프로필렌 비는 약 8.0:1 내지 약 12.0:1 이다.

[0142] 반응은 약 260℃ 내지 약 600℃, 약 310℃ 내지 약 500℃, 또는 약 350℃ 내지 약 480℃ 의 온도에서 수행될 수 있다. 접촉 시간은, 중요하지는 않지만, 일반적으로 약 0.1 내지 약 50 초이다. 소정 실시형태에서, 접촉 시간은 약 1 내지 약 15 초이다.

[0143] 반응의 생성물은 임의의 알려진 방법에 의해 회수 및 정제될 수 있다. 하나의 이러한 방법은 냉수 또는 적절한 용매로 반응기로부터의 유출 가스를 스크러빙하여 반응의 생성물을 제거한 다음 증류에 의해 반응 생성물을 정제하는 것을 수반한다.

[0144] 본 발명의 촉매는 놀랍게도 개선된 올레핀 전환율에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 올레핀이 프로필렌을 포함하는 올레핀 암모산화 공정에서 본 발명의 촉매를 활용함으로써, 올레핀 전환율은 약 85% 이상, 약 86% 이상, 약 87% 이상, 약 88% 이상, 약 89% 이상, 약 90% 이상, 약 91% 이상, 약 92% 이상, 약 93% 이상, 약 94% 이상, 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 약 99.1% 이상, 약 99.2% 이상, 약 99.3% 이상, 약 99.7% 이상, 약 99.8% 이상, 약 99.6% 이상, 약 99.7% 이상, 약 99.8% 이상, 또는 약 99.9% 이상이며, 통상적으로 약 98% 내지 약 99% 이다.

[0145] 일부 실시형태들에서, 본 발명의 촉매는 놀랍게도 개선된 니트릴 수율에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 올레핀이 프로필렌을 포함하는 올레핀 암모산화 공정에서 본 발명의 촉매를 활용함으로써, 니트릴 수율은 약 70% 이상, 약 72% 이상, 약 74% 이상, 약 76% 이상, 약 78% 이상, 약 80% 이상, 약 82% 이상, 약 84% 이상, 약 86% 이상, 약 88% 이상, 또는 약 90% 이상이다.

[0146] 본 명세서에서는 촉매가 아크릴로니트릴로의 프로필렌의 암모산화에 대해 설명되지만, 촉매는 또한 아크릴산으로의 프로필렌의 산화에 사용될 수 있다. 이러한 공정은 통상적으로 2 스테이지 공정이며, 여기서 프로필렌은 제 1 스테이지에서 주로 아크롤레인으로 촉매의 존재에서 전환되고, 아크롤레인은 제 2 스테이지에서 주로 아크릴산으로 촉매의 존재에서 전환된다. 본 명세서에 설명된 촉매는 프로필렌의 아크롤레인으로의 산화를 위한 제 1 스테이지에서 사용하기에 적합하다.

[0147] 실시예들

[0148] 본 발명을 예시하기 위해, 본 발명의 촉매 뿐만 아니라 하나 이상의 필요한 원소를 생략하고 및/또는 상이한 비율로 원소를 포함하는 유사한 촉매가 제조된 다음 유사한 반응 조건 하에서 평가되었다. 이러한 실시예들은 예시적인 목적을 위해서만 제공된다.

[0149] 실시예 1 - 촉매 제조

[0150] 샘플 1: 식 50% $Ni_{3.85}Mg_{2.89}Fe_{0.843}Rb_{0.13}Cr_{0.082}Bi_{1.35}Ce_{0.67}Mo_{12}O_{47.57}$ + 50 wt% SiO_2 의 촉매가 다음과 같이 제조되었다.

[0151] 다음의 순서로, 금속 질산염 $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (32.15 g), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (105.83 g), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (69.98 g), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (61.77 g), $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (3.08 g), $RbNO_3$ (1.81 g), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액 69.81 g) 이 약 55℃ 에서 물 (30.51 g) 에 용해되어 혼합 금속 질산염 용액을 형성하였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(200.07 g) 는 약 65℃ 에서 증류수 220.08 g 에 용해되었다. 그 후 실리카 (33.5% SiO_2 졸의 746.27) 가 첨가된 다음, 혼합 금속 질산염 용액이 첨가되었다. 그 후 생성된 슬러리가 분무 건조되었다. 획득된 재료는 290℃ 에서 3시간 동안 그리고 425℃ 에서 3시간 동안 탈질소화된 후, 580℃ 에서 3시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0152] 샘플 2: 식 50% $Ni_{3.43}Mg_{2.57}Fe_{1.50}Rb_{0.13}Cr_{0.36}Bi_{0.60}Ce_{1.20}Mo_{12}O_{48.16}$ + 50 wt% SiO_2 의 촉매가 다음과 같이 제조되었다. 다음의 순서로, 금속 질산염 $Fe(NO_3)3.9H_2O$ (58.43 g), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (96.15 g), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (63.56 g), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (28.05 g), $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (13.99 g), $RbNO_3$ (1.85 g), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 126.91 g) 이 약 55℃ 에서 물 (29.11 g) 에 용해되어 혼합 금속 질산염 용액을 형성하였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(204.29 g) 는 약 65℃ 에서 증류수 224.72 g 에 용해되었다. 그 후 실리카 (33.5 % SiO2 졸의 746.27) 가 첨가된 다음, 혼합 금속 질산염 용액이 첨가되었다. 그 후 생성된 슬러리가 분무 건조되었다. 획득된 재료는 290℃ 에서 3시간 동안 그리고 425℃ 에서 3시간 동안 탈질소화된 후, 580℃ 에서 3시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0153] 샘플 3: 식 50% $Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{1.75}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.19}Ce_{1.22}Mo_{12}O_{48.32}$ + 50 wt% SiO_2 의 촉매가 다음과 같이 제조되었다. 다음의 순서로, 금속 질산염 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (69.29 g), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (110.82 g), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (73.29 g), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (9.24 g), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1.91 g), $RbNO_3$ (2.7 g), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 132.88 g) 이 약 55℃ 에서 물 (29.69 g) 에 용해되어 혼합 금속 질산염 용액을 형성하였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(207.69 g) 는 약 65℃ 에서 증류수 228.45 g 에 용해되었다. 그 후 실리카 (33.5% SiO2 졸의 746.27) 가 첨가된 다음, 혼합 금속 질산염 용액이 첨가되었다. 그 후 생성된 슬러리가 분무 건조되었다. 획득된 재료는 290℃ 에서 3시간 동안 그리고 425℃ 에서 3시간 동안 탈질소화된 후, 580℃ 에서 3시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0154] 샘플 4: 식 50% $Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{0.36}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.36}Ce_{2.43}Mo_{12}O_{48.92}$ + 50 wt% SiO_2 의 촉매가 다음과 같이 제조되었다. 다음의 순서로, 금속 질산염 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (13.69 g), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (105.13 g), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (69.52 g), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (16.44 g), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1.81 g), $RbNO_3$ (2.56 g), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 252.09 g) 이 약 55℃ 에서 물 (23.24 g) 에 용해되어 혼합 금속 질산염 용액을 형성하였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(197.01 g) 는 약 65℃ 에서 증류수 216.72 g 에 용해되었다. 그 후 실리카 (33.5% SiO2 졸의 746.27) 가 첨가된 다음, 혼합 금속 질산염 용액이 첨가되었다. 그 후 생성된 슬러리가 분무 건조되었다. 획득된 재료는 290℃ 에서 3시간 동안 그리고 425℃ 에서 3시간 동안 탈질소화된 후, 580℃ 에서 3시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0155] 비교 촉매

[0156] 비교예 A. 식 50 wt% $Ni_{1.81}Mg_{1.36}Fe_{2.64}Rb_{0.13}Cr_{0.13}Bi_{1.05}Ce_{2.11}Mo_{12}O_{49.18}$ + 50 wt % SiO_2 의 촉매가 다음과 같이 제조되었다. 다음의 순서로, 금속 질산염 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (96.57 g), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (47.67 g), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (31.53 g), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (46.36 g), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (4.63 g), $RbNO_3$ (1.74 g), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 209.69 g) 이 약 55℃ 에서 물 (25.39 g) 에 용해되어 혼합 금속 질산염 용액을 형성하였다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(192.03 g) 는 약 65℃ 에서 증류수 211.23 g 에 용해되었다. 그 후 실리카 (33.5% SiO2 졸의 746.27) 가 첨가된 다음, 혼합 금속 질산염 용액이 첨가되었다. 그 후 생성된 슬러리가 분무 건조되었다. 획득된 재료는 290℃ 에서 3시간 동안 그리고 425℃ 에서 3시간 동안 탈질소화된 후, 580℃ 에서 3시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0157] 몇몇 다른 비교 촉매는 미국 특허 제 7,071,140 호의 실시예 1 에 기재된 기법들 및 절차를 사용하여 제조되었

다. 비교예들 B-E 의 촉매에서, 크롬, 세륨 또는 루비듐 중 하나 이상이 제조로부터 생략되었다. 비교예들 D 및 E 는 세슘 ($CsNO_3$) 및 칼륨 (KNO_3) 이 루비듐에 대해 각각 대체되었다.

[0158] 비교예 B. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{48.25}$ + 50 wt % SiO_2.

[0159] 비교예 C. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.6}$ + 50 wt % SiO_2.

[0160] 비교예 D. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}K_{0.15}Mo_{12}O_{48.4}$ + 50 wt % SiO_2.

[0161] 비교예 E. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Cs_{0.15}Mo_{12}O_{48.4}$ + 50 wt % SiO_2.

[0162] 비교예 F. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mn_{1.0}Mo_{12}O_{49.4}$+ 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 망간, $Mn(NO_3)_2$ (51.1 % 용액의 32.699 g) 을, 촉매 제조에 첨가하였다.

[0163] 비교예 G. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Pd_{0.1}Mo_{12}O_{48.5}$+ 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 귀금속, 팔라듐, $Pd(NO_3)_2$(2.2 g) 을 촉매 제조에 첨가하였다.

[0164] 비교예 H. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}V_{0.5}Mo_{12}O_{49.65}$ + 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 바나듐, NH_4VO_3(5.514 g) 을 촉매 제조에 첨가하였다.

[0165] 비교예 I. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.15}Cr_{0.3}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{47.2}$+ 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 원자 기준으로, 세륨의 몰량 플러스 크롬의 몰량이 비스무트의 몰량과 동일한 것으로 제조되었다. 이 촉매의 레시피는 다음과 같다: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (72.939 g), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (145.83 g), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (51.434 g), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (21.894 g), $RbNO_3$(2.219 g), 및 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 16.496 g) 이 1000 ml 비이커에서, ~70℃ 로 물에 용해되었다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(212.504g) 가 310ml 의 증류수에 용해되었다. 이 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (3.009 g) 가 첨가되었다. 그 후 실리카 (28.75% SiO_2 졸의 871.08 g) 가 첨가된 다음 금속 질산염이 첨가되었다.

[0166] 비교예 J. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.1}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.8}$ + 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 원자 기준으로, 세륨의 양 플러스 크롬의 양이 비스무트의 양보다 적은 것으로 제조되었다. 이 촉매의 레시피는 다음과 같다: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (73.642 g), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (147.236 g), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (51.93 g), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (22.105 g), $RbNO_3$ (2.24 g), $(NH_4)_2Ce$ $(NO_3)_6$ (50% 용액의 11.1 04 g) 이 1000 ml 비이커에서, ~70℃ 로 물에 용해되었다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(214.553 g) 가 310ml 의 증류수에 용해되었다. 이 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (1.013 g) 가 첨가되었다. 그 후 실리카 (28.75% SiO_2 졸의 871.08 g) 가 첨가된 다음 금속 질산염이 첨가되었다.

[0167] 비교예 K. 50 wt% $Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{2.0}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.8}$ + 50 wt % SiO_2. 이 촉매는 원자 기준으로, 세륨의 양 플러스 크롬의 양이 비스무트의 양보다 적은 것으로 제조되었다. 이 촉매의 레시피는 다음과 같다: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (61.264 g), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (122.488 g), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (43.201 g), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (81.732 g), $RbNO_3$ (1.863 g), $(NH)_2Ce(NO_3)_6$ (50% 용액의 83.136 g) 이 1000 ml 비이커에서, ~70℃ 로 물에 용해되었다. 암모늄 헵타몰리브데이트 (AHM)(178.49 g) 가 310ml 의 증류수에 용해되었다. 이 용액에 20 ml 물에 용해된 CrO_3 (0.843 g) 가 첨가되었다. 그 후 실리카 (28.75% SiO_2 졸의 871.08 g) 가 첨가된 다음 금속 질산염이 첨가되었다.

[0168] 생성된 재료의 ICP 분석이 수행되고, 위에 제시된 식을 촉매가 포함한다는 것이 확인되었다.

[0169] 실시예 2 - 촉매 테스팅

[0170] 촉매 샘플들 1-4 및 비교 촉매가 40 cc 유동층 반응기에서 테스트되었다. 프로필렌이 0.06 WWH (즉, 프로필렌의 중량/촉매의 중량/시간) 의 레이트로 반응기에 피드되었다. 반응기 내부의 압력은 10 psig 로 유지되었다. 반응 온도는 430℃ 였다. ~20 시간의 안정화 기간 후, 반응 생성물의 샘플들이 수집되었다. 반응기 유출물을 차가운 HCl 용액을 함유하는 버블-타입 스크러버에 수집되었다. 오프-가스 레이트는 비누

필름 미터로 측정되었고, 오프-가스 조성은 스플릿 컬럼 가스 분석기가 장착된 가스 크로마토그래프의 도움으로 런(run)의 끝에서 결정되었다. 회수 런의 끝에서, 전체 스크러버 액체가 증류수로 대략 200 gms 로 희석되었다. 2-부타논의 가중된 양이 희석 용액의 ~50 그램 분취액에서 내부 표준으로서 사용되었다. 화염 이온화 검출기 및 카보왁스(Carbowax) 컬럼이 장착된 GC 에서 2 ㎕ 샘플이 분석되었다. 유리 HCl 과량을 NaOH 용액으로 적정함으로써 NH_3 의 양이 결정되었다. 결과는 하기에 제시된다.

[0171] 표 1

촉매	촉매 조성물	총 C3 Conv.	Conv. 투 AN	Sel. 투 AN
샘플 1	$Ni_{3.85}Mg_{2.89}Fe_{0.843}Rb_{0.13}Cr_{0.082}Bi_{1.35}Ce_{0.67}Mo_{12}O_{47.57}$	99.25	82.06	82.68
샘플 2	$Ni_{3.43}Mg_{2.57}Fe_{1.50}Rb_{0.13}Cr_{0.36}Bi_{0.60}Ce_{1.20}Mo_{12}O_{48.16}$	98.8	82.9	84
샘플 3	$Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{1.75}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.19}Ce_{1.22}Mo_{12}O_{48.32}$	99.2	82.3	82.9
샘플 4	$Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{0.36}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.36}Ce_{2.43}Mo_{12}O_{48.92}$	89.9	79.7	80.7
A	$Ni_{1.81}Mg_{1.36}Fe_{2.64}Rb_{0.13}Cr_{0.13}Bi_{1.05}Ce_{2.11}Mo_{12}O_{49.18}$	96.8	76.2	78.8
B	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{48.25}$	99.4	79.3	79.9
C	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.6}$	91.2	75.8	83.1
D	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}K_{0.15}Mo_{12}O_{48.4}$	99.7	77.6	77.8
E	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Cs_{0.15}Mo_{12}O_{48.4}$	96.8	69.6	72.0
F	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mn_{1.0}Mo_{12}O_{49.4}$	97.3	78.0	78.6
G	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Pd_{0.1}Mo_{12}O_{48.5}$	99.3	78.7	81.4
H	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}V_{0.5}Mo_{12}O_{49.65}$	96.4	76.8	79.7
I	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.15}Cr_{0.3}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{47.2}$	93.5	77.9	83.3
J	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{0.45}Ce_{0.1}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.8}$	94.9	74.4	78.5
K	$Ni_{5.0}Mg_{2.0}Fe_{1.8}Bi_{2.0}Ce_{0.9}Cr_{0.1}Rb_{0.15}Mo_{12}O_{46.8}$	97.7	78.8	80.7

[0172]

[0173] 주석:

[0174] 1. 테스트 촉매 조성물은 50 중량% 촉매 산화물 및 50 중량%의 SiO_2 를 함유하였다.

[0175] 2. "총 C3 Conv." 는 프로필렌이 모든 생성물들로 전환되는 패스 당 몰 퍼센트이다.

[0176] 3. "Conv. 투 AN" 은 프로필렌이 아크릴로니트릴로 전환되는 패스 당 몰 퍼센트이다.

[0177] 4. "Sel. 투 AN" 은 퍼센트로 표현된 전환된 프로필렌의 몰에 대한 생성된 아크릴로니트릴의 몰의 비율이다.

[0178] 실시예 3 - X-선 회절 분석

[0179] 신선한 촉매 샘플이 받은대로 분쇄없이 분석되었다. 샘플 분말이 제로-백그라운드 셀에 첨가되어 XRD 분석을 위해 평평하고 조밀하게 패킹된 샘플을 제조한다. Panalytical Empyrean Series 3 회절계에 대한 통상적인 조건은 다음과 같다:

[0180] 샘플 스피닝

[0181] Cu Kα 방사선 (파장 Kα1 1.5406Å)

[0182] X-선 생성기 45 KV, 40 mA

[0183] 입사 빔 옵틱스:

[0184] 발산 슬릿: 고정 슬릿 1/8°

[0185] 산란방지 슬릿: 고정 슬릿 1/2°

[0186] 회절된 빔 옵틱스:

[0187] 솔라 슬릿: 솔라 슬릿 0.02 rad

[0188] 산란방지 슬릿: AS 슬릿 7.5 mm

[0189] 스캔 범위 5° - 100°

[0190] 스텝 사이즈 0.013°

[0191] 총 스캔 시간 4:00 (240 분)

[0192] 촉매 샘플 2 및 비교예 A 는 또한 X-선 회절 피크에 대해 평가되고 추가로 본 명세서에 상세히 설명된 바와 같은 리트벨트 리파인먼트를 사용하여 리파인되었다. 결과는 하기 표 2 및 표 3 에서 보고된다.

[0193] "23° : 28° " 는 약 28±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크에 대한 약 28±0.3 도의 2Θ 각도 내에서 가장 강한 X-선 회절 피크의 강도의 비율에 대응한다.

[0194] 표 2

[0195]

촉매	촉매 조성물	$23^{o}:28^{o}$
샘플 2	$Ni_{3.43}Mg_{2.57}Fe_{1.50}Rb_{0.13}Cr_{0.36}Bi_{0.60}Ce_{1.20}Mo_{12}O_{48.16}$	1.473
A	$Ni_{1.81}Mg_{1.36}Fe_{2.64}Rb_{0.13}Cr_{0.13}Bi_{1.05}Ce_{2.11}Mo_{12}O_{49.18}$	0.548

[0196] 수정된 XRD 리트벨트 리파인먼트는 상술한 절차에 따라 수행되었다. β-$MMoO_4$ 상 (M = Ni, Mg, Fe) 상, $Fe_2(MoO_4)_3$ 상, m-상 및 t-상과 연관된 피크가 리파인되었고, 회중석 (m-상 + t-상):β-$MMoO_4$ 의 비율이 계산되었다. 결과는 하기 표 3 에서 보고된다.

[0197] 표 3

촉매	촉매 조성물	β-$MMoO_4$ (M = Ni, Mg, Fe)	$Fe_2(MoO_4)_3$	m-상	t-상	회중석 (m-상 + t-상)	회중석: β-$MMoO_4$
샘플 1	$Ni_{3.85}Mg_{2.89}Fe_{0.843}Rb_{0.13}Cr_{0.082}Bi_{1.35}Ce_{0.67}Mo_{12}O_{47.57}$	76.1%	6.7%	10.8%	6.4%	17.2%	0.23
샘플 2	$Ni_{3.43}Mg_{2.57}Fe_{1.50}Rb_{0.13}Cr_{0.36}Bi_{0.60}Ce_{1.20}Mo_{12}O_{48.16}$	68.7%	28.9%	2.4%	0%	2.4%	0.035
샘플 3	$Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{1.75}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.19}Ce_{1.22}Mo_{12}O_{48.32}$	76.7%	22.4%	1.0%	0%	1.0%	0.013
샘플 4	$Ni_{3.89}Mg_{2.92}Fe_{0.36}Rb_{0.19}Cr_{0.05}Bi_{0.36}Ce_{2.43}Mo_{12}O_{48.92}$	81.0%	0%	4.0%	15.1%	19.1%	0.24
A	$Ni_{1.81}Mg_{1.36}Fe_{2.64}Rb_{0.13}Cr_{0.13}Bi_{1.05}Ce_{2.11}Mo_{12}O_{49.18}$	29.2%	37.9%	19.9%	13.00%	32.9%	1.13

[0198]

[0199] 표 3 에서 촉매 샘플 2 및 비교예 A 에 대해 주어진 것과 같은, 활성 상의 원소 조성으로부터, 총 활성 상의 백분율로서 활성 상 중 Ce 의 양을 기준으로 m-상의 대표적인 백분율이 계산될 수 있다. 활성 상 중 Bi 의 화학량론적 양이 활성 상 중 Ce 의 화학량론적 양보다 큰 경우에 대해, m-상의 대표적인 백분율은 모든 Ce 가 m-상에 있고 m-상이 식 $CeBi(MoO_4)_3$ 으로 기재된다고 가정하여 계산될 수 있다. 활성 상 중 Ce 의 화학량론적 양이 활성 상 중 Bi 의 화학량론적 양보다 큰 경우에 대해, m-상의 대표적인 백분율은 식 $Ce_xBi_{(2-x)}(MoO_4)_3$를 사용하여 계산될 수 있고, 여기서 x 는 $(2\ n_{Ce}/(n_{Bi} + n_{Ce}))$ 이다. 알려진 활성 상 조성, 다양한 구성요소들의 알려진 원자 중량, 및 위에 기재된 바와 같은 적절한 m-상 식에 기초하여, m-상의 대표적인 중량% 가 결정될 수 있다.

[0200] 표 4 에 나타낸 바와 같이, 계산된 대표적인 m-상에 대한 리트벨트 분석에 의해 측정된 바와 같은 측정된 m-상의 비율은 비교예 A 에 비해 본 발명의 촉매 조성물 (샘플 2) 에서 훨씬 더 낮다.

[0201] 표 4

촉매	% 활성 상의 대표적인 m-상	% 리트벨트를 통해 측정된 m-상	비율 측정된:대표적인
샘플 2	34.58%	2.40%	0.06940428
A	34.48%	19.90%	0.577146172

[0202]

[0203] 통상적으로, 일부 실시형태들에서, 계산된 대표적인 m-상에 대한 리트벨트 분석에 의해 결정된 바와 같은 측정된 m-상 대의 비율은, 약 0.1 이하, 약 0.09 이하, 약 0.08 이하, 약 0.07 이하, 약 0.06 이하, 약 0.05 이하, 약 0.04 이하, 약 0.03 이하, 또는 약 0.02 이하이다.

[0204] 본 발명의 촉매 조성물은 몰리브덴, 비스무스, 세륨, 철, 크롬, 군 A 의 적어도 하나의 원소, 군 B 의 적어도 하나의 원소, 및 선택적으로 군 C 의 적어도 하나의 원소의 촉매 산화물의 복합체를 특정 비율로 포함한다는 점에서 특이하다. 이러한 본 명세서에 설명된 상대적 비율의 원소의 조합은 이전에 단일 암모산화 촉매 포뮬레이션에서 활용되지 않았다. 표 1 에 예시된 바와 같이, 아크릴로니트릴로의 프로필렌의 암모산화에 대해, 본 발명의 촉매는 유사한 원소 조합을 포함하는 촉매보다 우수한 성능을 나타내었다. 보다 구체적으로, 본 발명의 촉매는 유사한 촉매에 비해 아크릴로니트릴에 대한 높은 선택성 및 프로필렌의 더 높은 전체 전환율의 조합을 나타내었다.

[0205] 본 발명의 엘리먼트들 및 이의 바람직한 실시형태(들)을 도입할 대대, 관사들 "a", "an", "the" 및 "상기" 는 엘리먼트들 중 하나 이상이 있음을 의미하는 것으로 의도된다. 용어 "포함하는", "포함되는" 및 "갖는" 은, 포괄적이며, 열거된 요소 이외의 부가적인 요소가 존재할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

[0206] 상기에 비추어, 본 발명의 몇 가지 목적들은 달성되며 다른 유리한 결과들이 달성된다는 것이 명백해질 것이다.

[0207] 전술한 설명 및 상기 실시형태들이 본 발명의 실시에 대해 통상적이지만, 많은 대안들, 수정들, 및 변형들이 이 설명에 비추어 당업자에게 명백할 것임이 자명하다. 따라서, 상기 설명에 포함된 모든 사항은 예시적인 것으로 해석되어야 하고 제한적인 의미로 해석되지 않아야 하며 이러한 모든 대안들, 수정들 및 변형들은 첨부된 청구항들의 사상 및 넓은 범위 내에 포괄되고 포함된다.