

몬산토 촉매의 용해방법에 관한 연구

최광순*, 이창현, 표형열, 박양순, 조기수, 김원호
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2001. 6. 14 접수)

Study on Dissolution Condition of Monsanto Catalyst

Kwang Soon Choi*, Chang Heon Lee, Hyung Yeol Pyo,
Yang Soon Park, Kih Soo Joe and Won Ho Kim

Nuclear Chemistry Research Team, Korea Atomic Energy Research Institute,
P.O. Box 105, Yusong, Taejon, Korea
(Received June 14, 2001)

요 약 : 아크릴로니트릴을 제조하기 위한 가암모니아 산화(ammoxidation) 공정에 쓰이는 몬산토 촉매의 용해방법을 연구하였다. 실리카가 지지체인 이 촉매는 마이크로파 용해장치를 이용하여 염산, 플루오르화 수소산 및 과산화수소의 혼합산으로 녹이는 것이 가장 효과적이었다. 이 장치로 녹일 때 용기 내의 압력이 높아 안전장치가 작동될 경우, 규소는 휘발할지라도 안티몬, 몰리브덴, 철, 비스무트 및 우라늄은 휘발하지 않았다. 유도결합 플라즈마 원자방출분광법으로 측정된 결과 SiO_2 $50.5 \pm 0.4\%$, Sb_2O_3 $29.6 \pm 0.6\%$, UO_2 $10.2 \pm 0.1\%$, Fe_2O_3 $6.1 \pm 0.1\%$, MoO_3 $0.73 \pm 0.01\%$ 및 Bi_2O_3 $0.49 \pm 0.01\%$ 이었으며, 기준 값과의 상대 오차는 비스무트를 제외하고 모두 $\pm 10\%$ 이내였다.

Abstract : Dissolution procedures of Monsanto catalyst which has been used to produce acrylonitrile by ammoxidation of propylene have been studied. Optimum dissolution condition of the catalyst supported on silica was obtained by microwave digestion system with mixed acid of HCl, HF and H_2O_2 . When a safety device was activated by increased pressure in microwave vessel, Bi, Fe, Mo, Sb and U were not volatilized even though silica was volatilized as SiF_4 . Quantification results by this method were SiO_2 $50.5 \pm 0.4\%$, Sb_2O_3 $29.6 \pm 0.6\%$, UO_2 $10.2 \pm 0.1\%$, Fe_2O_3 $6.1 \pm 0.1\%$, MoO_3 $0.73 \pm 0.01\%$ and Bi_2O_3 $0.49 \pm 0.01\%$ by ICP-AES and the relative error was within $\pm 10\%$ except bismuth.

Key words : Monsanto catalyst, microwave digestion, HCl + HF + H_2O_2 , ICP-AES

1. 서 론

아크릴로니트릴은 투명한 무색 또는 담황색의 폭발성과 가연성이 있는 휘발성 액체로 피리딘과 비슷한 자극적인 냄새가 나고 유독성이 있으며 사람에 대한 발암

작용이 의심되는 물질로 ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)에서 규정하고 있다. 아크릴로니트릴은 아크릴섬유, ABS(acrylonitrile butadiene styrene) 수지, SAN(styrene acrylonitrile) 수지 및 아디포니트릴의 원료로 사용되며 이외에도 합성고무, 라텍스 및 아크릴아마이드의 원료로도 이용되는 중요한 기초화학 제품이다.

아크릴로니트릴은 아세틸렌과 시안화수소(청산)를

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-2444, Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : nkschoi@kaeri.re.kr

반응시켜 만들었으나 석유 화학의 발달에 따라 프로필렌, 암모니아 및 공기로부터 직접 만들게 되었다. 프로필렌으로부터 가암모니아 산화반응(ammoxidation)의 후자의 제조방법은 두 종류의 금속산화물이 혼합된 촉매를 사용함으로 hydrocarbon을 선택적으로 부분 산화시켜 얻는다. 이 산화반응에 처음으로 적용된 bismuth molybdate 촉매는 Bi_2O_3 와 MoO_3 의 혼합물로, 기계적으로 약하여 유동상 반응기의 마모에 견딜 수 없으므로 기계적으로 안정한 실리카를 지지체로 사용한다. 산업에 이용되는 촉매는 앞의 두 종류의 금속산화물이 혼합된 촉매보다 더 복잡하며 성능도 나아졌고 대부분 특허로 등록되어 있다. 이 종류의 촉매는 초창기의 촉매인 $\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$ 에서 9개의 비스무트 중의 8개가 2가 이온인 코발트와 니켈로, 다른 한편으로 3개의 철 3가 이온으로 치환되었으며($\text{Co}_6^{2+}\text{Ni}_2^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Bi}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$), 약간의 인과 칼륨이 포함되어 조성성분과 구조면에서 초기의 촉매보다 더 복잡하다. 코발트, 니켈 및 철의 역할은 촉매의 반응성을 좋게 하여 낮은 온도에서도 조업할 수 있으므로 촉매의 수명을 연장하는 것으로 알려졌다¹. 미국 몬산토 회사는 실리카를 지지체로 한 촉매를 아크릴로니트릴의 제조 공정에 적용하여 실용화하였고 태광산업(주)은 몬산토 공정을 적용하여 연간 25 만톤의 아크릴로니트릴을 생산하고 있다.

몬산토 촉매는 실리카를 지지체로 하여 uranium antimonate에 철, 비스무트 및 몰리브덴이 혼합되어 있으며 실리카의 함량이 약 50%(w/w)다. 이 촉매에 함유되어 있는 성분원소 중에서 특히 몰리브덴, 우라늄 및 안티몬의 함량은 제품의 생산성에 중요한 영향을 미치므로 이들 원소의 양이 일정하도록 유지해야 한다. 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)은 낮은 검출한계, 넓은 범위의 검정선의 직선성 및 낮은 매트릭스 간섭과 같은 장점때문에 암석, 합금 및 지하수 중의 금속 및 비금속 원소 정량에 많이 이용되고 있다. ICP-AES로 정량하기 위해서는 laser ablation을 사용하여 고체상태의 시료를 바로 측정할 수도 있지만 대부분의 경우 먼저 고체 시료를 녹여 불용성 잔류물이 없는 투명한 용액으로 만들어야 한다. 입자의 크기가 매우 미세한 이 촉매를 녹이기 위하여 두 가지 방법을 적용하였다. 첫 번째로 먼저 왕수와 함께 가열판 위에서 녹이고 불용성 잔류물은 황산과 플루오르화 수소산으로 처리하여 무게분석법으로 실리카를 측정한다. 다음, 남은 양을 리튬염으로 용융하였다. 두 번째 방

법은 밀폐된 용기를 사용하여 높은 압력과 온도를 유지할 수 있는 마이크로파 장치를 사용하였다. 이 방법은 최근에 토양^{2,3} 및 석탄재⁴와 같은 시료를 녹이기 위하여 많이 쓰이고 있으며, 시료를 녹이는 것 외에 용매추출^{5,9}, 시료 건조¹⁰, 수분 측정¹¹, chromogenic 반응¹², 화학종 규명(speciation)¹³⁻¹⁷ 및 원자 분광기의 분무기¹⁸로도 쓰이고 있다. 본 연구에서는 마이크로파 용해장치를 사용하여 몬산토 촉매를 녹이기 위한 최적의 용해 조건을 확립한 다음, ICP-AES로 성분원소들을 정량하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)는 순차형의 Jobin Yvon사(JY 38 PLUS, France) 제품을 사용하였다. ICP-AES의 제원과 측정조건은 다른 논문에 나타내었으며¹⁹ 이 조건 중에서 sheath gas의 유속을 0.4에서 0.2 L/min으로 감소하였다. 시료에 플루오르화 수소산이 있으므로 cross-flow 형의 분무기를 사용하여 LabCraft사의 연동펌프로 주입하였고 플루오르화 수소산에 견딜 수 있는 분무함과 sheath device를 사용하였다. X선 회절기와 마이크로파 용해장치는 각각 Siemens사(D 5000, Germany) 제품과 Milestone(MLS-1200 MEGA, Italy)사 제품을 사용하였다. 전기로는 Fisher Scientific사의 제품을 그리고 백금 도가니는 회성(Korea)사의 제품을 사용하였다.

2.2. 시 약

염산, 질산, 과산화수소, 황산 및 플루오르화 수소산은 Merck사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Lithium tetraborate($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)와 lithium metaborate(LiBO_2)가 50 : 50(w/w)으로 혼합되어 있는 용제는 Chemplex사의 제품을 그리고 몬산토 촉매 시료는 몬산토 제품으로 아크릴로니트릴 제조 공정에 사용되는 것을 사용하였다. 표준 검정용액을 만들기 위하여 Bi, Fe 및 Mo은 Spex사의 1,000 mg/L을 Sb, Si 및 U은 Spex사(10,000 mg/L)의 제품을 사용하였다. 혼합표준 용액의 농도는 Bi, Fe 및 Mo은 각각 10 mg/L을, U은 50 mg/L 그리고 Sb와 Si는 각각 100 mg/L로 만들어 두 점으로 검정곡선을 작성하였다. 또한 실험에 사용한 증류수(distilled and demineralized water, DDW)는

Millipore Milli-Q를 통과한 2차 증류수로서 비저항이 18.2 MΩ·cm 이상이였다.

2.3. 몬산토 촉매의 용해

몬산토 촉매를 녹이기 위하여 두 가지 방법을 적용하였다. 첫 번째로 약 0.5 g의 시료를 비커에 넣고 왕수 40 mL를 가하여 가열판 위에서 서서히 가열하여 증발, 건조시키고 왕수 40 mL로 다시 녹이고 불용성 잔류물은 거름종이(Whatman No. 42)로 걸렀다. 거름종이와 불용성 잔류물은 무게를 알고 있는 백금 도가니에 넣고 800 ℃를 유지하는 전기로에서 태운 다음 도가니를 포함한 무게를 측정하였다(W₁). 진한 황산과 플루오르화 수소산을 가하고 가열판 위에서 가열하여 실리카를 제거하였다. 백금 도가니를 전기로에서 강열시키고 백금도가니를 실온까지 데시케이터에서 식힌 다음, 무게를 측정하였다(W₂). 회화 잔류물은 1 g의 Li₂B₄O₇:LiBO₂(50 : 50, w/w)과 잘 섞은 다음, 1,000 ℃를 유지하는 전기로에 넣어 1 시간 동안 용융시킨 후 묽은 염산(1 : 1, v/v) 40 mL로 녹이고 증류수로 50 mL가 되게 하였다.

두 번째로 0.05g의 시료를 마이크로파 용해용 TFM (tetrafluorometoxil) 용기에 넣고 염산과 진한 플루오르화 수소산의 혼합산 또는 앞의 혼합산에 과산화수소를 가하여 잘 섞은 다음, 이 용기를 마이크로파 용해장치에 넣고 Table 1과 같은 마이크로파 용해 조건에서 촉매 시료를 녹였다. 용기가 식은 다음 내용물의 녹은 정도를 관찰하고 완전히 녹지 않았으면 1~2회 더 장치를 작동시키고 완전히 녹은 것이 확인되면 증류수로 100 mL가 되게 한 다음 ICP-AES로 측정하였다.

Table 1. Operating conditions for microwave digestion systems

Step	1	2	3	4
Power(W)	250	400	650	250
Time(min)	5	5	5	5

2.4. 성분 원소의 파장 선택

분석 파장이 분광학적 간섭을 받는지 확인하기 위하여 주성분인 Sb와 Si의 농도는 100 mg/L이고 Bi, Fe, Mo 및 U의 농도는 각각 10 mg/L로 혼합된 표준 용액과 각각의 방법으로 녹인 시료를 사용하였다. 원

소에 따라 각각 다르지만 분석 파장의 좌우 0.0804~0.0945 nm 범위에서 조사하였으며, 적분시간은 0.05 초/스텝, 스텝의 크기는 0.003 nm이였다. 이러한 파장 조사 결과는 알맞은 파장선택과 바탕값 위치를 정하는데 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몬산토 촉매의 결정구조

올레핀을 선택적으로 산화시키는데 사용되는 촉매는 두 개의 금속산화물의 혼합물이거나 두 금속산화물의 이성분 화합물로 되어 있다. 철과 안티몬 산화물의 혼합물인 경우(Fe₂O₃ + Sb₂O₃), 두 개의 이성분 화합물(FeSbO₄, Fe₂Sb₂O₇)이 알려졌으며 우라늄과 안티몬 산화물의 경우(UO₃ + Sb₂O₃), 역시 USbO₃와 USb₃O₁₀의 두 개의 이성분 화합물이 알려졌다¹. 그러나 몬산토 촉매의 경우, 두 종류의 금속산화물이 두 개가 혼합되어 있는 것을 X선 회절기로부터 알 수 있었다(Fig. 1).

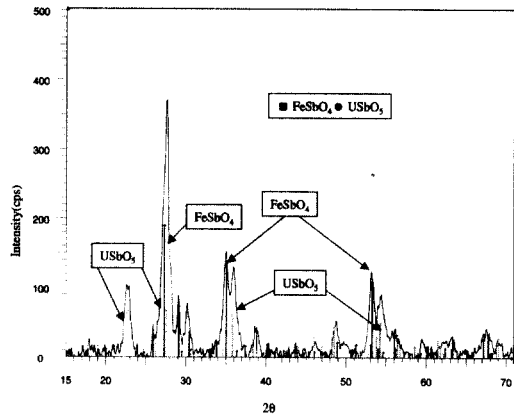


Fig. 1. XRD patterns of the Monsanto catalyst.

즉, Fe₂O₃ + Sb₂O₃의 혼합물과 UO₃ + Sb₂O₃의 혼합물 중에서 각각의 이성분 화합물은 FeSbO₄와 USbO₃인 것을 확인하였다.

3.2. 파장 선택

몬산토 촉매의 성분을 측정하는데 사용한 파장을 Table 2에 나타내었다. 주성분 원소(Fe, U, Sb 및 Si)의 파장은 공존원소에 의한 분광학적 간섭이 관찰되지 않았다. 용해된 시료중의 부성분 원소인 Bi와 Mo의

농도는 Sb 및 Si보다 약 50 배 작았으나 주성분 원소들로부터 분광학적 간섭을 받지 않았다.

Table 2. Wavelength selected for the determination of major and minor elements

Element	Wavelength (nm)	Element	Wavelength (nm)
Bi	223.061	Sb	206.833
Fe	238.204	Si	251.611
Mo	202.030	U	385.958

3.3. 몬산토 촉매의 용해

시료를 왕수와 함께 가열하였을 때 녹지 않은 잔류물의 양은 약 90%로 대부분의 시료가 왕수와 반응하지 않았다. 녹지 않은 잔류물에서 실리카를 제거한 다음, 용융으로 얻은 용액과 위의 용액을 각각 ICP-AES로 측정된 결과, 몰리브덴의 경우만 약 90%가 산에 녹고 대부분의 원소들은 녹지 않았다(Table 3). 이 Table에서 알 수 있듯이 비스무트와 안티몬은 각각 67%와 79%가 용융으로 녹았으며, 철과 우라늄은 각각 95% 이상이 용융으로 녹았다. 이와 같이 시료를 산으로 용해시킨 후 불용성 잔류물 중의 실리카를 황산과 플루오르화 수소산으로 제거한 다음, 용융시키면 투명한 용액을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 용제의 양을 줄일 수 있기 때문에 과량의 용제를 사용할 때 발생하는 불순물에 의한 오염과 EIE(easily ionizable elements) 간섭을 피할 수 있는 장점이 있지만 본 용해방법은 마이크로파 용해장치를 사용할 때보다 시간이 많이 소요되었으며 상대오차도 매우 크기 때문에 시료 용해방법으로 적용할 수 없었다.

Table 3. Analytical results for the catalyst dissolved with acid and fusion

Element	Certified value	Measured value ^b			Relative error (%)
		Acid digestion	Fusion dissolution	Total	
Bi(%)	0.5	0.09±0.00	0.18±0.02	0.27±0.02	-46.0
Fe(%)	4.5	0.023±0.006	3.26±0.13	3.3±0.1	-26.7
Mo(%)	0.45	0.29±0.00	0.03±0.01	0.32±0.01	-28.9
Sb(%)	27.0	4.34±0.04	15.1±1.6	19.4±1.6	-28.1
SiO ₂ (%) ^a	49.4	-	-	50.0±0.3	1.2
U(%)	9.4	0.31±0.05	7.43±0.12	7.74±0.17	-17.6

^aGravimetric analysis

^bn = 3

마이크로파 용해장치를 사용할 경우, 시료의 양이 0.05 g보다 많으면 잘 녹지 않았으므로 시료의 무게를 0.05 g으로 정하였다. 최적의 용매를 찾기 위하여 4종류의 혼합산으로 실험한 결과, 염산과 플루오르화 수소산의 혼합산이 왕수와 플루오르화 수소산, 질산과 플루오르화 수소산 및 역왕수(질산:염산=3:1, v/v)와 플루오르화 수소산보다 양호하였다. 플루오르화 수소산의 양이 7 mL로 일정한 경우, 염산 3 mL의 농도를 1, 3, 5 및 10 M로 변화시키면서 장치를 작동한 결과 용해정도는 비슷하였으며, ICP-AES로 측정된 우라늄의 결과도 염산농도의 영향을 받지 않았다. 이번에는 염산 농도가 1 M 3 mL일 때 플루오르화 수소산의 양을 1, 3, 5 및 7 mL로 변화시키면서 녹인 결과, 1 mL의 경우에는 시료가 녹지 않았으며 3 mL 이상에서는 우라늄의 농도가 일정하였다. 따라서 플루오르화 수소산의 양은 3 mL로 정하였다. 그러나 한번의 용해장치 작동으로 시료가 녹지 않아 2~3회 반복하였다.

1~2회의 용해장치 작동으로 시료를 완전히 녹이기 위하여 염산과 플루오르화 수소산의 혼합산에 과산화수소를 가하였다. Table 1의 용해장치 조건으로 작동하였을 경우, 염산과 플루오르화 수소산에 과산화수소가 있으면 없을 때와 견주어 2~4 스텝의 압력 변화는 큰 차이가 없었으나 처음 250 W의 경우에는 압력이 많이 증가하였으며(Fig. 2), 이 때 온도 변화는 Fig. 3에 나타내었듯이 조금 증가하였다. 따라서 용해장치를 1~2회 작동하여 시료를 완전히 녹일 수 있었다.

그러나 용기 내의 압력이 높아 650 W에서 가끔씩 안전장치가 작동하였으나 이 장치가 작동할 경우, 규소는 휘발할지라도 안티몬, 몰리브덴, 철, 비스무트 및 우라늄은 휘발하지 않았다(Table 4~5). 또한, 진한 염산 1 mL, 진한 플루오르화 수소산 3 mL 및 과산화수소 4 mL를 혼합한 다음 용해장치의 power와 시간을 바꾸어서 작동하였다. 즉, 250 W와 400 W의 시간을 각각 10분으로 증가하고 650 W의 시간은 5분으로 같게 하여 3 스텝으로 용해정도를 실험한 결과, 묽은 염산, 플루오르화 수소산 및 과산화수소의 혼합산을 사용하여 Table 1의 용해장치 조건으로 녹였을 때와 견주어 큰 차이가 없었다.

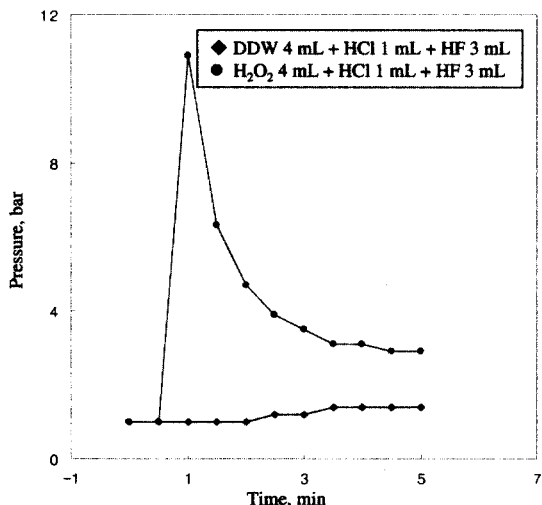


Fig. 2. Pressure profile at 250 W of power.

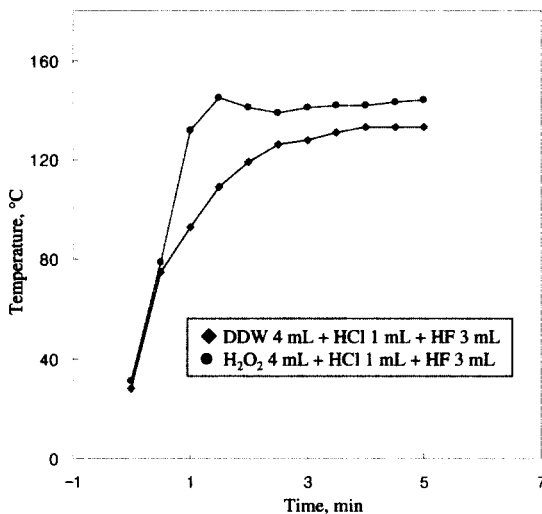


Fig. 3. Temperature profile at 250 W of power.

왕수와 가열판으로 녹이고 용융하는 방법은 시료가 잘 녹지 않을 뿐만 아니라 상대오차도 크므로 용해방법으로 적당하지 않았다. 한편, 마이크로파 용해장치를 사용하는 방법은 시료가 잘 녹았으며 상대오차도 전자의 방법보다 작았으나 최적의 혼합 용매를 찾는 것이 쉽지 않았다. (1). 1 M HCl 2 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 3 mL, (2). 1 M HCl 3 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 2 mL, (3). HCl 1 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 4 mL의 3 종류의 혼합 용매로 각각 처리할 경우, Table 4~6에서

알 수 있듯이 비슷하였으므로 최적의 용해 조건은 묽은 염산, 플루오르화 수소산 및 과산화수소의 혼합 용매를 사용하여 1~3회의 용해장치를 작동하여 녹이는 것이라고 생각한다.

3.4. 몬산토 촉매 중의 성분원소 정량

왕수와 용융법으로 처리할 경우, Table 3에 나타내었듯이 실리카를 제외하고는(1.2%) 상대오차가 -46~-18%이므로 시료 용해방법으로 적용할 수 없었다. 무게분석법[(W₁-W₂)/시료무게]으로 측정된 실리카의 결과와 마이크로파 용해장치로 녹인 다음 ICP-AES로 측정된 결과의 상대편차는 1.2%를 나타내었으며, 후자의 상대오차도 1.8~3.0%로 좋았다. 따라서 마이크로파 용해장치와 ICP-AES에 의한 실리카 측정 방법은 시간이 많이 걸리며 여러 단계의 조작을 거치는 무게분석법을 대신할 수 있을 것으로 판단한다. 이 때 ICP-AES의 시료도입 장치인 분무기와 분무함은 플루오르화 수소산에 견딜 수 있는 부품을 반드시 사용해야 한다. Jobin Yvon사의 기기인 경우, 시료가 주입기(injector)에 오염되는 것과 알칼리 금속을 측정할 때 감도를 증가시키기 위하여 사용하는 sheath device도 플루오르화 수소산에 내성이 있는 것을 사용하여야 좋은 결과를 얻을 수 있다.

1 M HCl 2 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 3 mL의 혼합 용매와 1 M HCl 3 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 2 mL의 혼합 용매를 사용하여 각각 마이크로파 용해장치를 2~3회 작동하여 녹인 다음 측정된 결과를 Table 4와 5에 나타내었다. 이 Table에서 알 수 있듯이 비스무트, 몰리브덴 및 안티몬의 상대오차는 -12.5~8.8%로 나뉘었다. 특히 비스무트의 상대오차가 가장 좋지 않았으나 철, 실리카 및 우라늄의 상대오차는 -4.7~3.0%로 비교적 좋았다. 정밀도를 나타내는 상대표준편차는 비스무트의 4%를 제외하고는 3% 이내로 양호하였으며 무게 백분율도 약 97% 이상이므로 신뢰할 수 있는 분석 결과라고 생각한다. 한편, 마이크로파 용해장치를 1회 작동하여 완전히 녹이고자 과산화수소의 양을 4 mL로 증가하였으며 전체 부피를 낮추기 위하여 진한 염산 1 mL를 사용하였다. 또한 마이크로파 용해장치의 작동시간도 2 배로 증가시킨 다음 측정된 결과를 Table 6에 나타내었다. 세 번째 혼합 용매(HCl 1 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 4 mL)와 마이크로파 용해장치의 시간을 10 분으로 증가하여 1회 작동할 경우, 용기 내의 압력

이 높아 용기 밖으로 작은 물방울이 생겼으나 상대오차와 상대표준편차는 용해장치를 2~3회 작동했을 때와 견주어 비슷하였다. 한편, 본 방법의 정확도를 견주기 위하여 한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로를 사용하여 중성자 방사화 분석법으로 측정된 우라늄의 양(UO₂)은 11.0±0.14%(n=3)로 상대오차는 3.8%이었다. Table 4~6으로부터 알 수 있듯이 염산, 플루오르화 수소산 및 과산화수소의 혼합 용매를 사용하면 1~3회의 용해장치를 작동하여 시료를 완전히 녹일 수 있었다. 그러나 앞에서도 언급하였듯이 마이크로파 용해장치를 사용할 경우 최적의 혼합 용매를 찾는 것이 쉽지 않았다.

Table 4. Analytical results for the catalyst dissolved with microwave digestion system^a

Element	Certified value	Measured value ^b	Relative error (%)
Bi ₂ O ₃ (%)	0.56	0.49 ± 0.01	-12.5
Fe ₂ O ₃ (%)	6.4	6.1 ± 0.1	-4.7
MoO ₃ (%)	0.68	0.74 ± 0.02	8.8
Sb ₂ O ₃ (%)	32.4	29.3 ± 0.4	-9.6
SiO ₂ (%)	49.4	50.9 ± 0.2	3.0
UO ₂ (%)	10.6	10.3 ± 0.2	-2.8
Total	100.04	97.83 ± 0.98	-2.2

^a1 M HCl 2 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 3 mL, 2 operations

1st step : 250 W = 5 min
2nd step : 400 W = 5 min
3rd step : 650 W = 5 min
4th step : 250 W = 5 min
^bn = 4

Table 5. Analytical results for the catalyst dissolved with microwave digestion system^a

Element	Certified value	Measured value ^b	Relative error (%)
Bi ₂ O ₃ (%)	0.56	0.50 ± 0.02	-10.7
Fe ₂ O ₃ (%)	6.4	6.1 ± 0.1	-4.7
MoO ₃ (%)	0.68	0.74 ± 0.00	8.8
Sb ₂ O ₃ (%)	32.4	30.2 ± 0.5	-6.8
SiO ₂ (%)	49.4	50.3 ± 0.8 ^c	1.8
UO ₂ (%)	10.6	10.2 ± 0.2	-3.8
Total	100.04	98.04 ± 1.51	-2.0

^a1 M HCl 3 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 2 mL, 3 operations

1st step : 250 W = 5 min
2nd step : 400 W = 5 min
3rd step : 650 W = 5 min
4th step : 250 W = 5 min
^bn = 4
^cn = 2

Table 6. Analytical results for the catalyst dissolved with microwave digestion system^a

Element	Certified value	Measured value ^b	Relative error (%)
Bi ₂ O ₃ (%)	0.56	0.48 ± 0.01	-14.3
Fe ₂ O ₃ (%)	6.4	6.0 ± 0.1	-6.3
MoO ₃ (%)	0.68	0.72 ± 0.01	5.9
Sb ₂ O ₃ (%)	32.4	29.2 ± 0.5	-9.9
SiO ₂ (%)	49.4	50.3 ± 1.2 ^c	1.8
UO ₂ (%)	10.6	10.2 ± 0.2	-3.8
Total	100.04	96.90 ± 1.89	-3.1

^aHCl 1 mL + HF 3 mL + H₂O₂ 4 mL, 1 operation

1st step : 250 W = 10 min
2nd step : 400 W = 10 min
3rd step : 650 W = 5 min
^bn = 3
^cn = 2

4. 결 론

아크릴로니트릴의 제조 공정에 쓰이는 실리카가 주성분인 몬산토 촉매의 용해방법은 마이크로파 용해장치를 사용하는 것이 적당하였다. 용매는 염산과 플루오르화 수소산의 혼합산이 왕수와 플루오르화 수소산, 질산과 플루오르화 수소산 및 염산 + 질산(1 : 3, v/v)과 플루오르화 수소산보다 좋았다. 그러나 이 혼합산에 과산화수소를 가함으로서 용해장치의 작동횟수를 줄일 수 있으므로 1 M HCl 2~3 mL + HF 3 mL + HClO₄ 2~3 mL의 혼합 용매가 최적이었다. 마이크로파 용해장치와 ICP-AES에 의한 실리카 측정 방법은 무게분석법을 대신할 수 있을 것으로 사료된다. 이 때 ICP-AES의 시료도입 장치인 분무기와 분무함은 플루오르화 수소산에 견딜 수 있는 부품을 반드시 사용해야 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 시료를 제공해주신 태광산업(주)과 김정태님에게도 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. G. C. A. Schuit and B. C. Gates, *Chemtech.*, **13**, 693(1983).
2. P. Schramel, I. Wendler and G. Knapp, *Freseius J. Anal. Chem.*, **356**, 512(1996).
3. M. Bettinelli, G. M. Beone, S. Spezia and C. Baffi, *Anal. Chim. Acta*, **424**, 289(2000).
4. Z. Mester, M. Angelone, C. Brunori, C. Creminisi, H. Muntau and R. Morabito, *Anal. Chim. Acta*, **395**, 157(1999).
5. E. S. Beary, P. J. Paulsen, L. B. Jassie and J. D. Fassett, *Anal. Chem.*, **69**, 758(1997).
6. A. Cerda, M. T. Oms, R. Forteza and V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, **351**, 273(1997).
7. K. K. Chee, M. K. Wong and H. K. Lee, *J. Chromatogr.*, **723**, 259(1996).
8. S. P. Frost, J. R. Dean, K. P. Evans, K. Harradine, C. Cary and M. H. I. Comber, *Analyst*, **122**,

- 895(1997).
9. G. M. Greenway and N. Kometa, *Analyst*, **119**, 929(1994).
10. P. A. Tanner and L. S. Leong, *Anal. Chim. Acta*, **342**, 247(1997).
11. F. E. Smith and E. A. Arsenault, *Talanta*, **43**, 1207(1996).
12. P. C. do Nascimento, D. Bohrer, S. Garcia and A. F. Ritzel, *Analyst*, **122**, 733(1997).
13. J. L. Burguera, M. Burguera, C. Rivas and P. Carrero, *Talanta*, **45**, 531(1998).
14. J. L. Burguera, P. Carrero, M. Burguera, C. Rondon, M. R. Brunetto and M. Gallignani, *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1837(1996).
15. R. M. Olivas and O. F. X. Donard, *Talanta*, **45**, 1023(1998).
16. J. M. Gonzalez LaFuente, M. Dlaska, M. L. Fernandez Sanchez and A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 423(1998).
17. O. F. X. Donard, B. Lalere, F. Martin and R. Lobinski, *Anal. Chem.*, **67**, 4250(1995).
18. J. A. Koropchak and M. Verber, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23**, 113(1992).
19. 최광순, 이창현, 박순달, 박양순, 조기수, *분석과학*, **13**(3), 291(2000).