

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.²
B01J 21/20

(45) 공고일자 1980년01월30일
(11) 공고번호 특허1980-0000075

(21) 출원번호	특 1976-0002360	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1976년09월22일	(43) 공개일자
(71) 출원인	스탠다드 오일 캠페니 아더 지. 질커스 미국 일리노이주 시카고 이스트랜돌프 드라이브 200	
(72) 발명자	월터 파텐하이머 미국 일리노이주 나페빌 노스이글 스트리트 630	
(74) 대리인	이병호	

심사관 : 이영화 (책자공보 제462호)

(54) 할라이드 화합물을 이용한 인-바나듐 산소 촉매의 재생방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

할라이드 화합물을 이용한 인-바나듐 산소 촉매의 재생방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 비환상지방족 화합물을 산화시켜 알데히드나 케톤, 산 또는 무수물을 만들때에 사용하는 인-바나듐-산소로 이루어진 촉매를 재생시켜 산화물 생성시의 촉매의 선택율을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 광범위하게는 산화촉매의 재생에 관한 것이고, 좀 더 구체적으로는 알데히드, 케톤, 산 및 무수물과 같은 산화생성물의 제조시에 사용된 인-바나듐-산소 복합 촉매의 재생방법에 관한 것이다. 일례로서 상기 촉매는 부탄으로 부터 말레산 무수물을 제조하는데 사용될 수 있다. 참조문헌인 미합중국 특허 제2,773,921호(1956.12.11)에는 인산-5산화 바나듐 촉매 및 이를 사용하여 탄화수소를 전환시키는 방법에 대하여 기술되어 있다. 동 특허에는 무수인산과 5산화바나듐을 반응시켜 만든 촉매의 사용방법에 대하여 기술되어 있고 특히 중합반응에 대하여 직접적인 설명을 하고 있다. 동 특허의 청구 범위에 기술된 촉매는 무수 오르토인산, 피로인산 및 트리인산중 하나와 5산화바나듐을 반응시켜 만든 생성물이다.

또한 몇몇 문헌에는 개질반응이나 그와 유사한 반응에서 촉매활성을 유지시키기 위해서 염소나 염화물을 첨가시키는 방법도 기술되어 있다. 개질반응의 경우에 염소를 첨가하면 촉매내의 염소함량이 유지되어 파라핀의 수소화 분해에 충분한 산도를 유지시킬 수 있다.

본 발명은 알칸, 알켄 또는 방향족 물질로 부터 산화 생성물을 제조하는 공정을 개량한 공정에 관한 것으로서 이 일반적 공정은 탄화수소 공급물과 산소를 함유하는 기체상 유분을 인-바나듐-산소로 구성된 촉매와 접촉시킨다. 이때 이 촉매는 바나듐 1원자당 0.5 내지 5원자의 인을 포함하며 특히 바나듐 1원자당 0.05 내지 0.5원자의 금속 촉진제를 함유한다.

상기 반응에서는 정확한 원인은 알 수 없으나 반응이 진행됨에 따라 선택율이 저하해간다는 결점이 있었다. 본 발명에서는 촉매를, 할로겐분자나 적어도 하나의 할라이드기를 가지는 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉시켜서 그 다음 공정중의 촉매의 선택율을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 넓게 말하여 알칸, 알켄 또는 이들의 혼합물 또는 방향족 화합물로 부터 선택된 산화 생성물을 제조하는 방법으로써 상기 공급물과 분자상 산소를 함유하는 기체상 유분을, 바나듐 1원자당 0.5 내지 5원자의 인을 함유하는(바나듐 1원자당 0.05 내지 0.5원자의 금속촉진제를 함유하기도 함) 인-바나듐-산소 복합촉매와 접촉시키며 이 촉매복합물을 재활성화 조건하에서, 다음 중에서 선택한, 유효량의 재생제와 접촉시켜, 선택된 산화 생성물 제조시의 촉매의 선택율을 증가시키는 것을 개량된 점으로 하는 방법이다.

(A) 분자상태의 할로겐

(B) 구조식 $C(X)_n$ 으로 나타내지며 대기압, 약 250°C 이상의 온도에서 기체인 유기물할라이드(이때 X는 할라이드이며 n은 1내지 4의 정수이고, 나머지 기들은 수소이다.)

(C) 구조식 $R(X_1)_m$ 으로 나타내지며 대기압, 250°C 이상의 온도에서 기체인 유기물 할라이드(이때 R은 탄

소수 20이상의 직쇄 또는 측쇄알칸, 알켄 또는 알킨이며 X_1 은 각각 독립적으로 1급, 2급, 3급 할라이드를 나타내며 m 은 1내지 20의 정수로서 탄소수와 그 구조에 따라 변화한다.)

(D) 할로겐화 수소

또는 이들의 혼합물.

또한 본 발명은 적어도 50중량%의 n -부탄을 함유하는 탄화수소와 기체상의 분자상 산소를 함유하는 기체를 인-바나듐-산소 복합체 및 아연금속 촉진제를 구성되며 바나듐 1원자당 0.5 내지 5원자의 인을 함유하고 바나듐 1원자당 0.05 내지 0.5원자의 아연촉진제를 함유하는 촉매와 접촉시켜 말레산 무수물을 제조하는데 이때 촉매의 말레산 무수물 제조에 대한 선택율이 일찍 감소되므로 이 촉매복합체를 재생조건 하에서 염소, 염화수소, 저급알킬할라이드(사염화탄소 포함) 또는 이들의 혼합물중에서 선택한 재생제와 접촉시켜 선택율을 증가시키는 방법이다.

본 발명은 일반적으로 공정도중 또는 별도의 재생공정중에 촉매에 재생제를 첨가함으로써 산화촉매의 초기 선택율을 증가 또는 유지시키는 개량된 공정에 관한 것이다. 특히 본 발명은 대부분의 산화공정 및 특히 부탄 및/또는 부텐으로부터 말레산 무수물을 제조하는 산화공정에 사용된다. 본 발명의 개량된 공정에 사용하는 인-바나듐-산소 복합촉매는 경우에 따라 금속 촉진제를 함유하기도 한다. 예를들어 금속 촉진제는 아연, 비스무트, 구리, 리튬 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 것을 사용한다.

미합중국 특허 제3,862,146호(1975년 1월 21일)에는 산화공정, 특히 말레인산 무수물이나 그의 유사한 산화물을 제조할 때 사용하는 촉매의 제조방법에 대하여 기술되어 있다. 동 특허는 인-바나듐-산소로 복합시킨, 금속으로 촉진된 촉매를 사용한 산화공정에 관한 것으로서 그 내용을 요약하면 다음과 같다.

아연, 비스무트, 구리 또는 리튬금속등의 활성화제를 첨가하여 촉진시킨 "인-바나듐-산소의 복합촉매"를 사용하여 부탄을 산화시켜 말레산 무수물을 제조하는 공정, 산화수율은 말레산 무수물로의 선택율이 손실됨이 없이 50% 정도 증가한다. 동 특허의 특허청구의 범위는 다음과 같다.

50% 이상의 n -부탄과 기체상의 산소로 이루어진 공급원료를 주로 인-바나듐-산소로 구성되며 아연, 구리, 비스무트, 리튬 또는 이들의 혼합물 등의 활성화제를 함유하며 그 조성비는 바나듐 1원자당 0.5 내지 5원자의 인을 함유하며 금속활성분은 바나듐 1원자당 0.05 내지 0.5원자인 촉매와 접촉시켜 산화시키므로써 말레산 무수물을 제조하는 방법.

상기 특허에는 이러한 공정이나 사용된 촉매에 관하여 상세히 설명하였으나 본 발명에서는 상기 특허에 의해서 제약을 받을 필요가 없다.

기본적으로는 본 발명의 촉매는 위에 인용한 특허의 방법에 따라 인-바나듐-산소를 복합시켜서 만들 수 있으며 여기에는 다른 금속을 조촉매로서 추가시킬 수 있다.

사용되는 촉매중에는 산화 바나듐과 산화인을 반응시켜 수득한 것이 포함된다. 바람직하기로는 5산화바나듐을 염산과 반응시키고 뒤이어 인산을 가하여 인-바나듐 촉매를 형성시킨다. 촉매 제조공정중에 아연, 구리, 리튬, 비스무트 또는 I_A 족 또는 II_A 족의 금속을 첨가시킬 수도 있다. 이와같은 촉매중 대표적 인 것들은 미합중국 특허 제3,288,731호(1966) 및 제3,293,268호(1966)에 기술되어 있다.

일반적으로 사용 가능한 촉매는 다음과 같이 제조한다.

(1) 수용액중에서 바나듐 옥살레이트와 인산을 반응시킨 후 건조시키고 용액을 300 내지 500°C로 가열하여 인:바나듐의 원자비가 1:3이 되게 하거나

(2) 수용액중에서 인산을 암모늄 메타-바나데이트의- 반응시킨 후 건조시키고 300 내지 500°C로 가열하여 인:바나듐의 원자비가 1:3이 되게 하거나

(3) 할로겐화수소수용액중에서 P_2O_5 또는 인산을 바나듐 화합물과 반응시켜서 건조시키고 300 내지 500°C로 가열하여 인:바나듐의 비가 1:3이 되도록 한다.

또한 상기 방법들에서는 촉매의 성질을 개량하기 위해 전술한 바와같은 조촉매 성분들을 첨가시킬 수 있다.

본 발명에 사용되는 촉매의 다양한 촉매특성에 대한 이해를 돕기 위해 다음 항을 정의한다.

$$(1) \text{ 전환율} = \frac{\text{탄화수소 소모몰수}}{\text{탄화수소 공급몰수}}$$

$$(2) \text{ 선택율} = \frac{\text{원하는 산화생성물의 생성몰수}}{\text{탄화수소 소모몰수}}$$

$$(3) \text{ 몰수율} = \text{전환율} \times \text{선택율}$$

예를 들어서 주로 n -부탄을 함유하는 공급유분을 반응지역에 충전시켜 말레산 무수물을 제조할때의 전환

율과 선택율과 몰수율은 다음과 같이 정의된다

$$(4) \text{ 전환율} = \frac{n - C_4 \text{ 소모몰수}}{n - C_4 \text{ 공급몰수}}$$

$$(5) \text{ 선택율} = \frac{\text{무수말레인산 생성몰수}}{n - C_4 \text{ 소모몰수}}$$

$$(6) \text{ 몰수율} = \text{전환율} \times \text{선택율}$$

n-부탄으로 부터 말레인 무수물을 제조할때 중량수율이 필요한 경우에는 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$(7) \text{ 중량수율} = \text{전환율} \times \text{선택율} \times 1.69$$

상기 전환율, 선택율 및 몰수율을 퍼센트로 계산할 때는 각 식에 100을 곱한다. n-부탄으로 부터 말레인 무수물을 제조할때의 이론적 최대 생산량은 전환율과 선택율이 100%라고 가정할 때 n-부탄 1파운드당 무수말레인산 1.69파운드이다. 따라서 이때의 이론적 중량 퍼센트 수율은 169이다.

이상과 같은 촉매를 사용하여 n-부탄을 함유하는 탄화수소 공급물로 부터 무수말레인산을 만드는 경우에 일정기간이 지나면 촉매의 상기 반응에서의 선택율이 감소한다. 이것은 비무수말레인산성 산화물, 즉 일산화탄소 및 이산화탄소의 생성이 증가되고 무수말레인산의 생성량이 감소하는 것으로써 그 선택율이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 어떤 경우에는 선택율은 물론 전환율까지도 현저히 감소하여 말레인무수물의 생성이 크게 감소하기도 한다.

따라서 이러한 단점을 제거시키기 위해서 본 발명에서는 다음에 상술하는 재생제를 첨가하거나 별도로 촉매와 접촉시킴으로서 선택율은 새로운 촉매의 선택율과 비슷하거나 최소한 같아지도록 증가시킨다. 선택율이 증가되면 공정을 더욱 효과적으로 가동시킬 수 있다.

그러나 이상과 같은 재생제를 촉매와 접촉시킬때는, 과량이 공급되어서 촉매에 손상을 주는 일이 없도록 촉매의 농도에 주의한다. 이와같은 재생제를 첨가시킬때는 최종 생성물이 부식성이 있으므로 공정설비에 손상을 가져올 수 있다는 점을 고려해야 한다.

또한 이러한 경우에는 분리형 재생기내에서 사용하든 또는 반응기 가체내에서 반응하든 간에 유해생성물이 누출되어 환경을 오염시키지 않도록 세정장치나 기체 회수장치와 같은 적절한 장치가 있어야 한다.

촉매의 선택율을 증가시키기 위해 반응지역을 통과시키는 재생제의 농도는 최소한의 농도가 좋다는 것이 밝혀졌다. 그러나 정확한 양은 각 반응기의 모양에 영향을 받으므로 확정짓기 어렵다. 그러나 결과적으로 인-바나듐의 량에 따라 소량의 재생기를 반응지역에 통과시키는 것이 선택율을 증가시키는 데 유효함을 밝혀냈다.

분리형 재생공정의 경우에는 재생제가 촉매베드를 통과되도록 하기 위한 담체기체를 사용할 수도 있다. 담체기체는 공급원료의 대용물이 되어서 반응지역에 재생제를 보내주면 되므로 특별히 선택하여 사용할 필요는 없고 재생제와 함께 사용할 수 있으며 촉매의 효율을 저하시키지 않는 질소, 부탄, 산소 또는 기타기체상 혼합물이면 가능하다.

또한 분리형 재생단계에서는 촉매베드에 재생제가 통과하기 전 또는 후에 촉매로 부터의 이물이나 주입된 재생제를 제거하기 위한 세척기체를 사용한다. 이때의 세척기체로는 질소, 불활성 기체, 다른 불활성 기체 또는 부탄같은 저급탄화수소등을 사용한다.

n-부탄유분으로부터 무수말레인산을 제조할때 어떤 종류의 촉매를 사용한 경우 분리형 재생기에서 사염화탄소를 사용하여 촉매를 재생시킨 뒤에 증기 처리를 하면 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 재생제 처리후에 증기를 통해주면 촉매의 효율이 증가되는 원리의 정확한 메카니즘은 알려져 있지 않다. 알칼랄라이드를 재생제로 사용하여 처리한 경우에 어떤 온도에서는 탄소잔사가 소량이라도 잔류하므로써 촉매의 전환율이 저하된다. 따라서 재생제가 없는 조건에서 증기를 촉매위로 통해주면 수성가스화 반응이 일어나서 침적된 탄소가 촉매로부터 떨어져 나가서 중량 수율이 결과적으로 향상하게 된다.

재생온도는 여러가지 인자에 따라 변하게 되며 특히 재생제를 공급유분에 첨가시키는 공정인가 또는 재생제를 분리공정으로 반응지역에서 촉매와 접촉시키는 공정인가에 큰 영향을 받는다. 그중에도 특히 재생제를 공급유분에 첨가시키는 경우에는 그 온도는 산화 생성물이 효과적이며 경제적으로 형성되는 온도로 유지시킨다. 분리형 재생공정으로 재생제를 촉매반응지역에 통과시키는 경우는 온도를 대단히 넓게 변화시킬 수 있다.

특히 재생온도 범위는 300 내지 650℃이다. 가장 바람직하기로는 300 내지 550℃가 좋지만 경우에 따라서는 300 내지 500℃로 유지시켜야 될때도 있다. 물론 재생온도는 사용하는 촉매와 산화공정에 따라 변하게 된다. 한 예로 n-부탄을 사용하여 무수말레인산을 만든 경우에 사염화탄소를 사용하여 재생시킬 때의 재생온도는 300 내지 500℃가 바람직하다.

또한 부탄을 산화시켜 무수말레인을 만드는 경우에 사염화탄소를 재생제로 사용할때는 연속적인 증기처리가 없는 조건이라면 그 재생온도는 선택율을 증가시키기 위해 300℃ 이상이어야 하며 촉매전환율의 과도한 손실을 막기 위해 400℃이어야 한다.

본 발명의 재생방법에 사용하는 재생제로는 할로겐분자, 또는 이들의 혼합물등의 물질, 또는 할라이드기나 이들의 혼합물을 하나이상 함유하는 화합물을 사용한다. 그러나 넓은 의미의 할라이드중에는 자가 폭발성이 있거나 부식성이 매우 강한 것이 있으므로 이러한 것들은 촉매를 상하게 하거나 장치를 부식시킨다. 따라서 할라이드의 정의속에는 이러한 성질을 가진 것들을 제외한다.

할라이드 물질을 재생제로 사용하는 경우에는 할라이드물질이 재생조건에서 기상으로 유지되어야 한다.

그러므로 비점이 높은 할라이드 물질은 사용하기에 부적당하다. 그러므로 최소한 250℃, 상압에서 기상인 할라이드 물질이 적합하다. 이 재생제는 순수형태도 좋고 혼합물형태도 좋다.

본 재생공정에서 사용 가능한 할라이드는 기체상태의 불소, 염소, 브롬등이다. 때로는 기체상태의 요드를 사용할 수도 있지만, 비점이 높기 때문에 저온에서 사용할 때는 좋은 재생제가 되지 못한다.

다음은 본 발명의 재생제로서 적합한 화합물들이다. 그러나 본 발명재생제의 범위가 열거된 화합물에 국한되는 것은 아니다. 염화수소, 트리클로로메탄, 디클로로메탄, 모노클로로메탄, 헥사클로로메탄, 할라이드로 치환된 에탄, 프로판, 부탄(n-또는 i-), 펜탄(n-또는 측쇄), 헥산(측쇄 또는 직쇄) 및 클로라이드를 함유하는 그외의 지방족화합물, 그밖에 사용 가능한 할라이드로는 1,6-디클로로헥산, 1,2-디클로로헥산, 1,2-디브로모헥산, 2,2-디클로로헥산, 2,3-디클로로헥산, 2,5-디클로로헥산, 및 3,4-디클로로헥산, n-헥실브로마이드, 2급-헥실브로마이드 및 3-브로모헥산등이 있다.

이상의 경우에 일반적으로 탄소수 4 이하의 저급유기 할라이드가 재생반응중에 코우크스가 생성되는 것을 방지하기 위해 바람직하다.

기타 사용 가능한 할로겐화합물로는 비점이 낮은 인터할로겐 화합물 즉 ClF, ClF₃, BrF, BrCl, IBr, BrF₅, F₂O, Cl₂O, ClO₂(폭발성), Cl₂O₆, Cl₂O₇, Br₂O 및 염소, 브롬 및 요드등의 옥시산이 있다. 그외에 고온의 재생반응에 사용 가능한 화합물로는 CF₄, CHF₃, 프레온 12, 프레온 13, 프레온 22, 프레온 21, 트리클로로 아세트산등이 있다.

바람직한 재생제로는 비금속할라이드류도 있으며 이러한 화합물은 전술한 할로겐화합물에 대하여 사용할 수도 있다.

산화되어 무수말레인으로 전환될 공급물질로는 알칸, 알켄, 방향족류가 있으며 방향족 화합물로서는 벤젠이 흔히 사용된다. 알칸류로서는 고농도의 n-부탄을 사용하는 것이 바람직하며 가장 바람직한 경우는 공급물질인 탄화수소의 총량의 50% 이상이 n-부탄인 것이며 부탄은 부텐이나 부타디엔과 혼합하여 사용할 수 있다.

또 어떤 경우에는 오르토 크실렌을 공급원료로 사용하며 고려한 경우에는 무수프탈산이 생성된다.

상기의 산화공정은 산소중의 공급물질의 농도를 주어진 장치의 폭발한계 농도 이상, 또는 이하로 유지시킴으로써 가동시킬 수 있다. 전술한 부탄 이외에도 무수말레인산을 만들기 위해서는 부텐, 방향족화합물 등의 공급원료를 상기 촉매상에 통과시킬 수 있으며 그와같은 반응에서는 부생물로 아세트산등이 생성된다.

기타의 공급물질로는 프로판, 프로펜, 펜탄, 펜텐 또는 고급 지방족 화합물(포화, 불포화), 측쇄형 방향족 화합물, 사이클로파라핀등이 있다.

다음 실시예는 본 발명의 방법을 좀더 구체적으로 설명하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 국한하는 것은 아니다.

[실시예 1]

본 실시예에서는 부탄과 공기의 혼합물과 일정시간동안 접촉시켰던 촉매를 사염화탄소로 처리하여 재생시킨 뒤에 다시 유분(stream)에 보내서 소모된 촉매에 대한 할라이드 처리효과를 측정했다. 처리결과 수율과 선택율에 상당한 증가가 있었음을 알 수 있었다.

n-부탄과 주입된 공기 혼합물에 사염화탄소를 첨가함으로써 사염화탄소 처리를 한다. 주입유분은 인공적으로 조성된 공기 대기내에 약 1.1 용적%의 n-부탄을 포함한다. 공급유분은, 본 명세서에 기술된 촉매를 포함하며 인의 바나듐에 대한 원자비가 1.2이고 바나듐에 대한 원자비 0.2인 아연금속 촉진제가 있는 반응기를 통과한다. 정상 가동하에서는 부탄 및 공기를 함유한 공급유분의 공간속도(중량/시간)가 대기압에서 1.4가 되도록 조정한다.

사염화탄소 처리를 위한 30분간 1.1%(체적)의 부탄을 함유하는 공급기체를, 사염화탄소가 0℃의 액체로 유지되고 있는 스크러버로 보낸다음 온도가 400℃로 유지되는 반응부에 송입시킨다. 이때의 사염화탄소의 농도는 증기압 측정에 의해서 4.1용적% 농도임을 알 수 있었다. 촉매를 사염화탄소로 처리하면 다음 표 1에 나타난 바와같이 22시간동안의 말레산 무수물 제조시의 촉매의 선택율이 현저히 증가한다. 이때의 표에서의 신품촉매의 반응온도는 420℃, 폐촉매의 온도는 450℃로서 재생처리시의 온도가 아니고 반응시의 조작온도이다.

[표 1]

처리시간(시간)	반응기 온도 °C	전 화 율 (%)	선 택 율 (%)	중 량 수 율 (%)
신물질매	450	83	62	87
폐촉매	450	94	27	43
18	400	82	50	69
(사염화탄소처리)	450	—	—	—
30	400	22	76	29
40	450	79	60	80
66	450	86	59	86
90	450	94	52	83
186	420	97	60	89
216	420	88	59	88
379	410	88	59	88
499	400	77	61	80
1,948				

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 조성을 갖는 말레인산무수물 폐촉매 10g을 유리관이 있는 튜브형 오븐에 넣고 질소 기류로 블랭킷화한후 400℃로 가열한다. 질소를 실온에서 진한 염산 수용액에 통과준다. 산포화 유분을 튜브형 오븐에 통과시킨다. 4시간후 400℃에서 염화수소처리를 종결시키고 촉매를 순수한 질소가스하에서 냉각시킨다. 촉매를 실시예 1의 공정에서와 유사한 소형 반응기에 넣고 공기유분내의 1.1% n-부탄을 대기압, 400℃에서 공간속도 1.4중량/시간으로 송입시킨다. 그와같은 시험결과로 230시간이상 처리하면 폐촉매보다 우수한 전환율 선택율을 갖게됨을 알 수 있다.

[표 2]

처리시간(시간)	반응기 온도 °C	전 환 율 (%)	선 택 율 (%)	중 량 수 율 (%)
폐 촉 매	400	77	56	73
18	400	73	66	82
41	400	74	69	86
185	400	76	69	88
233	400	76	67	86

[실시예 3]

본 실시예에서는 유분상(on-stream)반응지역에 염화수소를 동일 반응계에서 가한다. 그결과 촉매에 유리한 효과를 나타내었다. 유분상 반응중에 대기압, 1.1용적%(공기내)의 n-부탄을 함유하는 공급유분을 400℃을 유지하는 촉매위로 공간속도(중량/속도) 1.4로 송입한다. 무수말레인산 제조중에 여러가지 가격을 두고 염화수소를 공급원료에 혼합하여 촉매 베드위로 송입시킨다. 이때는 농염산이 들어있는 개스스크러버에 공급원료를 통과시켜서 액상염화수소를 송입시킨다. 공기와 부탄으로 이루어진 공급원료는 실온에서 염화수소로 포화시켜 표 3에 나와있는 시간만큼 반응지역에 넣어준다.

계속적인 염화수소 처리후의 총 수율 및 촉매의 선택율은 현저히 증가하였다. 상기의 유분상 클로라이드 처리의 결과는 표 3에 나타내었다.

[표 3]

처리시간(시간)	반응기온도 °C	전 환 율 (%)	선 택 율 (%)	중 량 수 율 (%)
257	400	77	651	67
263	400	—	—	—
(30분 HCl)				
281	400	76	54	79
286	400	—	—	—
(20분 HCl)				
288	400	75	53	66
305	400	75	56	71
310	400	—	—	—
(20분 HCl)				
312	400	75	53	67
329	400	75	58	73
333	400	—	—	—
(35분 HCl)				
425	400	74	59	74

[실시예 4]

본 실시예에서는 실시예 1과 유사한 촉매를 염소 개스로 재생시킨다. 1.1%(체적)의 n-부탄을 함유하는 합성개스공급물을 1.4의 공간속도(중량/시간)로 대기압하에서 반응기에 송입시키며 반응후 각각 17, 45, 179, 212, 227시간에 순수염소개스를 1내지 30분에 걸쳐 1.4의 공간속도로 촉매베드상에 송입시킨다. 그후에 합성개스를 다시 넣어 주면서 3 내지 38시간 후에 개스 크로마토그래피 분석을 하여 염소가 촉매에 주는 영향을 측정한다. 그 결과 표 4에 나와있는 바와같이 수율은 현저한 증가가 있었으나 선택율은 사염화탄소에 비해 별다른 효과가 없었다.

[표 4]

처 리 시 간 (시간)	반응온도 °C	전 환 율 (%)	선 택 율 (%)	중 량 수 율 (%)
초기의 촉매	454	99	33	55
17(Cl ₂ 1분)	450	—	—	—
28	452	96	39	63
45(Cl ₂ 5.5분)	450	—	—	—
48	454	93	47	74
179(Cl ₂ 18분)	450	—	—	—
185	448	94	47	74
212(Cl ₂ 10분)	459	—	—	—
215	448	89	48	73
227(Cl ₂ 30분)	450	—	—	—
233	447	87	47	70
257	416	75	61	78

[실시예 5]

본 실시예에서는 4에서와 동일한 촉매를 대기압에서 100% 염소개스를 공간속도(중량/시간) 0.3으로 3시간 통과시켜 접촉시킨다. 반응 65시간 후에는 454°C에서 촉매의 전환율이 99%이고 선택율이 29%이고 중량수율은 46%이지만 염소로 3시간 처리한 46시간 후에 450°C에서의 촉매의 전환율은 100%이고 선택율은 16%이고 중량수율은 27%였다.

이상과 같은 사실에서 촉매를 과농도의 염소개스로 처리하면 오히려 촉매의 효율을 해친다는 사실을 알아냈다. 실시예 4에서 이미 저농도 염소개스와 또는 짧은 접촉시간이 오히려 유리함을 알 수 있다.

[실시예 6]

본 실시예에서는 실시예 4에 사용한 촉매와 동일한 촉매를 사염화탄소를 사용하여 반복 재생시키는 방법과 증기로서 촉출시켜 촉매의 성질을 수정하는 방법에 대해서 설명한다.

공급원료중의 n-부탄은 실시예 4와 같은 방법으로 공급한다. n-부탄-공기 혼합물을 공급한 후에 1/2시간 동안 질소로 세척하고 사염화탄소로 처리한다. 사염화탄소 처리후 다시 질소로 1/2시간 세척하고 n-부탄과 공기의 혼합물을 다시 넣어 주어서 전술한 온도와 반응시간에서의 전환율과 선택율을 측정한다.

사염화탄소에 의한 재생은 사염화탄소 0.07ml를 1.4의 공간속도(중량/시간)으로 공급되는 질소에 15초동안에 걸쳐 공급함으로써 수행한다. 촉매가 작용되는 기간중 가끔씩 부탄의 공급을 중단하고 순수한 공기를 한동안 촉매에 접촉시킨다. 공기의 촉매에 대한 직접 접촉은 촉매의 탈활성화를 가속시키므로 사염화탄소를 사용한 할로겐 재생법의 효과를 더욱 용이하게 측정할 수 있다. 공기 접촉은 사용되는 촉매의 선택율과 CO/CO₂비는 감소시키고 전환율은 증가시킨다. 사염화탄소에 의한 재생과정이 완결된 다음에는 증기처리를 하여 촉매에 대한 영향을 알아낸다. 증기처리는 지정된 온도에서 85체적 %의 물을 질소에 섞은 혼합물을 공간속도(중량/시간) 1.4로 하여 지정된 시간동안 촉매상을 통과시킨다. 증기처리후에 공기와 부탄의 공급 원료를 촉매상에 통과시켜서 전환율, 선택율 및 체적수율을 측정한다.

이상과 같은 결과는 표 5에 기록했으며 표에서 볼 수 있는 바와같이 사염화탄소로 처리한 후에 공기처리를 함으로써 촉매를 탈활성화시키기가 점점 어려워짐을 알 수 있다.

표 5에서는 촉매재생 시간을 밝히고 있으며 모든 전환율과 선택율과 수율은 n-부탄과 공기의 혼합물을 사용하여 측정했다. 모든 조작온도는 460°C 내외로 하므로서 촉매나 공급원료를 가열이나 냉각할 필요없이 공정의 변화 횟수를 최대로 늘릴 수 있게 하였다.

표 5에 나타난 일련의 재생조작에 의해서 뚜렷하게 개량됨을 알 수 있었고 특히 촉매의 선택율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 온도조작의 여하에 따라 선택율과 수율이 달라짐을 고려해야 한다.

촉매재생기간중 67, 119, 240, 288, 454, 617시간에서의 사염화 탄소처리는 촉매의 선택율을 증가시킨다. 만일 수율이 저하되면 처리시간을 길게 하거나 또는 뒤이어 증기로 처리하면 전환율이 증가하므로서 결과적으로 무수 말레인의 수율이 증가한다.

617시간에서의 사염화탄소처리와 644시간에서의 증기처리를 결합시키면 수율이 현저히(55내지 88%) 증가하며 단 이때는 선택율이 소량 감소한다. 751, 753, 777, 844시간에서 사염화탄소처리와 증기처리를 하면 비록 선택율이 약간 감소되지만 총수율은 증가한다. 940시간에서의 사염화탄소 처리와 증기처리를 하면 전환율과 선택율이 모두 증가된다. 991시간에서의 최종 사염화탄소 처리는 비록 전환율을 해치기는 하지만 선택율을 증가시키는 것을 알 수 있었고, 1,083시간에서의 증기처리는 전환율이 2배이상인 되며 수율을 92%까지 향상시키므로서 사염화탄소 처리후에 증기처리가 상당히 필요함을 입증했다.

[표 5]

조 작 구 분	처 리 시 간	처 리 온 도	전 환 율(%)	선 택 율(%)	중 량 수 율(%)
원료 공급	65	460	99	29	51
사염화탄소 처리	67	460	—	—	—
원료 공급	72	459	63	60	64
원료 공급	89	460	83	58	81
3시간 증기처리	92	460	—	—	—
원료 공급	113	462	96	36	58
사염화탄소 처리	119	460	—	—	—
원료 공급	137	461	85	56	80
3시간 증기처리	235	460	—	—	—
원료 공급	239	461	97	40	66
사염화탄소 처리	240	460	—	—	—
원료 공급	257	460	66	60	67
5시간 증기처리	258	460	—	—	—
원료 공급	282	462	96	48	78
사염화탄소 처리	288	460	—	—	—
원료 공급	289	461	54	61	56
원료 공급	425	462	85	56	78
4시간 증기처리	449	460	—	—	—
원료 공급	453	460	93	53	83
사염화탄소 처리	454	460	—	—	—
원료 공급	455	458	50	63	54
원료 공급	569	461	69	58	67
6.5시간 증기처리	570	460	—	—	—
원료 공급	597	460	81	54	74
사염화탄소 처리	617	460	—	—	—
원료 공급	619	461	47	63	51

2.8시간 증기처리	645	465	—	—	—
원료 공급	665	462	91	57	88
8시간 공기처리	668	460	—	—	—
원료 공급	750	461	96	49	79
사염화탄소 처리	751	461	—	—	—
원료 공급	753	460	45	66	50
1.3시간 증기처리	753	460	—	—	—
원료 공급	771	462	86	58	85
5시간 공기처리	771	460	—	—	—
원료 공급	801	460	48	67	54
원료 공급	843	459	51	67	57
3시간 증기처리	844	460	—	—	—
원료 공급	847	463	80	67	91
17시간 공기처리	909	460	—	—	—
원료 공급	916	462	91	54	82
사염화탄소 처리후	940	460	—	—	—
2.5시간 증기처리					
원료 공급	964	462	89	57	86
16시간 공기처리	970	460	—	—	—
원료 공급	990	462	92	54	84
사염화 탄소처리	991	460	—	—	—
원료 공급	993	459	44	66	48
2시간 증기처리	1,085	460	—	—	—
원료 공급	1,085	460	91	60	92

[실시예 7]

본 실시예는 사염화탄소 재생공정은 실시예 6과 유사한 조건하에서 수행하며 촉매는 실시예 1의 촉매를 사용한다. 4시간 이내에 각 사염화탄소 처리를 하고 전환율, 선택율 및 수율을 측정한다. 수회의 사염화탄소 처리가 촉매에 주는 영향을 알아보기 위해 몇가지 시험을 반복한다. 온도 330℃의 활성화 시험에서는 반응지역 온도를 450℃에서 409℃ 감소시켜 온도의 변화에 따른 촉매재생을 측정한다. 다음의 표 6에 그 결과를 기록했으며 그 표에서 사염화탄소 처리는 260 내지 300℃에서 효과적이었으며 활성화온도 400℃ 이상에서는 전환율이 저하되며 약 360℃에서는 선택율이 극대화됨을 알 수 있다.

[표 6]

시	험	구	분	반응기 온도 °C	전 환 율(%)	선 택 율(%)	증 량 수 율(%)
260℃ 활성화							
가	문			450	99	35	58
사	염	화	탄	260	—	—	—
후	처	리		450	99	35	58

300°C 활성화				
기 본	450	98	34	56
사염화탄소처리	300	—	—	—
후처리	450	97	54	88
사염화탄소처리	300	—	—	—
후처리	450	96	56	91
330°C 활성화				
기 본	450	99	32	53
사염화탄소처리	330	—	—	—
후처리	450	94	52	82
후처리	409	84	64	91
사염화탄소처리	330	—	—	—
후처리	450	95	56	90
사염화탄소처리	330	—	—	—
후처리	450	93	59	93
356°C 활성화				
기 본	450	97	34	56
사염화탄소처리	356	—	—	—
후처리	450	93	48	75
사염화탄소처리	356	—	—	—
후처리	450	91	53	82
400°C 활성화				
기 본	450	98	35	58
사염화탄소처리	400	—	—	—
후처리	450	90	63	97
450°C 활성화				
기 본	450	94	33	59
사염화탄소처리	450	—	—	—
후처리	450	50	66	56

[실시예 8]

본 발명에서는 공정을 실시한 후의 여러가지 촉매의 크로라이드 함량에 분석을 실시한다. 사용된 모든 촉매는 지지되지 않은 인-바나듐-산소 복합체이며 아연을 촉진제로 함유하여 인:바나듐:아연의 원자비율이 1.15:1:0.20이다.

탈활성화 시키기 위해 반응에 사용한 촉매에는 0.02중량%의 염소가 함유되어 있다. 이 촉매는 반응중에는 재생제와 접촉시키지 않았다. 이 공정에서는 공기와 함께 공급된 부탄의 1.4몰%만이 전환되어 무수말레인이 되었다.

부탄-공기 공급혼합물과 접촉된 촉매를 질소세척 가스내의 CCl_4 로 처리하여, 두번째 촉매를 활성화시킨다. 이때 0.1g의 CCl_4 를 15초간 촉매베드에 통해 주되 질소의 공간속도(중량/시간)는 1.43이었고 처리온도는 300°C이었다. 사염화탄소 처리후 3시간만에 질소의 공급을 중단하고 냉각시키면 0.02중량%의 염소가 촉매에 포함된다.

세번째 촉매에는 탈활성화시키고 상기에 기술된 바와같이 사염화탄소 처리를 한후에 2시간에 걸쳐 실시예 6의 방법으로 증기처리를 한다. 그후에 질소를 3시간에 걸쳐서 통과시킨다. 그 결과 촉매에는 0.01중량%의 염소가 포함되어 있었다.

[실시예 9]

사염화탄소 공급속도는 재생처리에 상당한 영향력을 갖는다. 4g의 촉매위에 사염화탄소를 2×10^{-4} ml CCl_4 /sec의 속도로 공급할때 좋은 재생효과를 나타낸다. 공급속도가 2×10^{-8} 내지 2×10^{-5} ml CCl_4 /sec가 되면 재생처리효과가 감소한다. 가장 바람직한 최소의 공급속도는 1×10^{-5} ml CCl_4 /sec이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

탄화수소를 산소로 산화시킬 수 있는, 인-바나듐-산소로 구성된 촉매를 재생하는 방법으로서 상기 촉매로부터 휘발성 바나듐 화합물을 형성하여 바나듐을 제거할 수 있으며 재생조건에서 기체상태인 재생제로서 분자상의 할로겐이나, 약 250°C, 대기압하에서 기체상태인, 구조식 $(\text{H})_m\text{C}(\text{X})_n$ 의 유기 할라이드나(X는 선택된 할라이드, n은 1 내지 4의 정수이며 m은 0 내지 3의 정수이며 n에 따라 변화함), 약 250°C,

대기압하에서 기체상태인 구조식 $R(X_1)_m$ 인 유기할라이드나(R은 직쇄 또는 측쇄형의 탄소수 최소한 2의 알칸, 알켄 또는 알킨이며 X_1 은 독립적으로 1급, 2급 또는 3급의 할라이드이고 m은 1 내지 20의 정수로서 탄소수에 따라 변화됨), 할로겐화수소 및 이들의 혼합물중에서 선택된 재생제의 유효량을 재생조건하에서 상기 촉매와 접촉시킴을 특징으로 하는 재생방법.