

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> B01J 27/198	(11) 공개번호 특2001-0023221	(43) 공개일자 2001년03월26일
(21) 출원번호 10-2000-7001850	(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/04301	(87) 국제공개번호 W0 1999/67021
(22) 출원일자 2000년02월23일 번역문제출일자 2000년02월23일	(86) 국제출원출원일자 1999년06월21일	(87) 국제공개일자 1999년12월29일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 케냐 가나 감비아 짐바브웨 시에라리온 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 칼 스웨덴 핀란드 사이프러스 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소 국내특허 : 아르메니아 오스트리아 알바니아 오스트레일리아 아제르바 이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀 란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기 즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레 소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니 아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간 다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스 웨덴 싱가포르 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 시에라리온 유고 슬라비아 짐바브웨 아랍에미리트 인도 남아프리카 그레나다		
(30) 우선권주장 9800475 1998년06월23일 벨기에(BE)	(71) 출원인 판토킴 에스.에이. 알도 베르톨라 벨기에 7181 펠루이 파르크 인더스티리엘 존 에이	
(72) 발명자 순다, 베론, 케이.	(74) 대리인 벨기에 335-나무르 카우제 데 디난트 남상선	

심사청구 : 없음

(54) 바나듐-인 촉매를 제조하는 방법, 및 말레산 무수물의 제조를 위해 이들 촉매를 사용하는 방법

요약

본 발명은 a) 전구물질의 제조, 회수 및 건조를 허용하는 조건하에 유기 용매 중에서 인 화합물을 바나듐 화합물과 접촉시키는 단계; b) 전구물질을 하소 전에, 약 200°C 이하의 온도에서 탄소수가 4 내지 8 개인 지방족 무수물, 바람직하게는 아세트산 무수물의 건조 비활성 기체 함유 증기의 스팀과 접촉시켜 처리하는 단계; 및 c) 전구물질을 공기, 스팀, 비활성 기체 및 이들의 혼합물을 함유하는 분위기하에, 활성 촉매를 수득하는 데에 필요한 시간 동안 조절된 온도 증가율로 350 내지 550°C의 온도에서 하소시키는 단계; 및 d) 지방족 탄화수소의 산화에 의해 말레산 무수물을 제조하기 위해 상기 촉매를 사용하는 단계를 포함하여, 바나듐-인 혼합 산화물을 함유하는 산화 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매는, 바람직하게는 부분적 또는 전체적 기체 재순환 방법에 의해 말레산 무수물의 제조에 사용하기에 특히 적합하다.

명세서

기술분야

본 발명은 말레산 무수물을 제조하는 데에 사용되는 바나듐-인 혼합 산화물 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 증기상의 지방족 탄화수소, 특히 n-부탄을 반응 유출물로부터 재순환되는 배출 기체의 스트림 중에서 공기와 같은 분자 산소 함유 기체 또는 산소로 산화시킴으로써 말레산 무수물을 상업적으로 제조하는 데에 적합한 성숙 활성 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

말레산 무수물은 50년 이상 동안 전세계적으로 제조되어 온 실질적 시판 제품이다. 이것은 주로 수지, 약제 및 식품 첨가제를 포함하는 다른 제품에 대한 전구물질로서 단독으로 사용되거나, 다른 물질과 함께 사용된다.

중중 바나듐과 인의 혼합된 산화물로서 언급되는 촉매를 사용하여 포화된 지방족 탄화수소를 산화시켜서 말레산 무수물을 생성시키는 방법을 교시하고 있는 버그맨(Bergman) 등의 미국 특허 제3,293,268호 이래로, 바나듐 인 산화물 촉매와 관련하여 수백가지의 논문 및 특허가 발표되었다. 성숙 활성 촉매의 벌크 분석으로, 촉매가 일반적으로 결정성 피로인산 바나딜임이 밝혀졌다. 그러나, 상업적으로 허용되는 생산성, 수율 및 수명을 제공하는 성숙 활성 촉매의 제조에 대해 중요한 많은 요인이 여전히 명백히 이해되고 있지 않다.

촉진제의 존재 또는 부재하에 바나듐-인 산화물 촉매를 제조하는 많은 방법이 당분야에 공지되고 제시되어 있다. 일반적으로, 이러한 촉매는 적합한 바나듐 화합물을 원자가가 +4인 바나듐을 생성시키는 조건에 접촉시키고, 인과 반응시켜 수화된 인산수소 바나딜을 필수 성분으로 함유하는 촉매 전구물질을 생성시킴으로써 제조된다. 이어서, 촉매 전구물질은 건조, 여과 및 원심분리와 같은 당분야에 공지된 기술에 의해 회수되고, "하소된" 성숙 촉매를 생성시키기 위한 수가지 통상적인 실시예에 의해 물리적 및 열적으로 처리된다.

촉매 전구물질의 하소에 사용되는 방법은 하기와 같이 2가지 넓은 카테고리로 나눌 수 있다 :

- 1) 반응기 이외의 장치에서 수행되는 하소 방법 (외부 하소법), 및
- 2) 탄화수소 및 공기 하에, 일반적으로 온화한 조건 하에, 반응기 관에서의 하소 방법 (현장 하소법).

양호한 경쟁 촉매를 생성시키는 외부 하소법은 현장 공정보다 장점이 많다. 첫번째로, 낮은 정상 공급물 농도 및 산출량에서 작업하는 현장 하소 과정에서, 일반적으로 수주 동안 생산 용량이 손실된다. 두번째로, 하소 공정은 부적절하게 수행되는 경우에 저급 촉매를 생성시키는 매우 민감한 작업이기 때문에, 전체 반응기 충전물이 현장 하소 공정에서 손실되며, 그 이유는 전체 촉매 충전물이 동시에 하소되기 때문이다. 외부 하소법은 더 작은 증가분으로 촉매를 하소시켜서, 시판용 반응기에 충전되는 저급 촉매의 위험을 저하시키고, 촉매의 질을 측정하고 조절하기 위한 공지된 방법을 수행할 수 있다는 장점이 있다. 수율, 생산성 및 수명에 있어서 더 양호한 효율이 결과된다.

현장 및 외부 하소법 둘 모두에 대한 공정은 당분야에 공지되어 있다. 두 방법 모두에서, 숙성 촉매의 최종 형태는 대부분, 말레산 무수물의 제조를 위한 다양한 정도의 활성 및 선택성을 갖는 결정성 피로인산 바나딜이다. 일반적으로, 현장 하소법에서, 촉매는 전구물질 형태로 반응기에 충전되고, 탄화수소 및 공기의 공급물을 사용한 반응 조건으로 처리된다. 수일 또는 수주 동안 저속으로 말레산 무수물을 생성시킨 후에, 전구물질은 원자가가 +4에 매우 근접한 큰 부피의 바나듐을 갖는 활성 피로인산 바나딜로 전환된다.

일반적으로, 외부 하소 공정에서, 종래 기술은 촉매가 하소 과정에서 부분적으로 산화됨을 제시하고 있다. 전체적으로 이해되지 않는 이유로, 바나듐의 부분 산화가 촉매를 고효율로 제조하는 데에 필요하다. 종래에 공지된 외부 하소 공정은 배치식 및 연속식 열적 시스템을 사용하여 변경된다. 많은 경우에, 기체 분위기가 조절된다. 탄화수소와 산소의 조합물 또는 혼합물을 함유하는 기체 분위기는, 발열 산화를 조절하는 데에 있어서의 어려움 때문에 사용되지 않는 것이 일반적이다.

미국 특허 제5,137,860호에는, 바나듐-인 촉매 전구물질을 하기의 3가지 단계로 고온으로 처리함으로써 활성 촉매로 전환시키는 방법이 제시되어 있다 :

- a) 공기, 스팀 및 질소의 분위기에서의 초기 가열 단계,
- b) 공기/스팀 분위기 중에서 프로그래밍된 가열율로의 신속한 가열 단계, 및
- c) 산소 함유 분위기 및 비산화성 분위기를 연속적으로 사용하는 유지-마무리 가공 단계.

미국 특허 제4,562,268호는 인-바나듐 혼합 산화물 촉매를 사용하여 증기상의 지방족 탄화수소를 산화시킴으로써 말레산 무수물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 사용되는 촉매는 5가 바나듐 화합물을 바나듐을 환원시킬 수 있는 알코올 중에 도입시키고, 혼합물을 알코올 개질제와 접촉시킴으로써 제조되는 것이 통상적이다. 상기 특허에는, 2가지 기본 하소 방식, 즉 (1) 공기 하소 방식 및 (2) 질소/스팀 하소 방식이 기술되어 있다. 공기 하소 방식에서, 촉매 전구물질은 한 구체예에서와 같이, 공기 중에서 2시간에 걸쳐 400°C로 가열된 후, 이 온도에서 6시간 동안 유지된다. 질소/스팀 하소에서, 촉매 전구물질은 먼저 공기 중에서 6시간 동안 325 내지 350°C에서 하소된 후, 질소 및 스팀 중에서 2 내지 10시간 동안 250 내지 600°C에서 하소된다. 질소/스팀 하소 방식이 바람직하다.

미국 특허 제4,392,986호에는, 전구물질을 이소부탄올 중에서 반응시킨 후에 수세함으로써 바나듐-인 촉매를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 전구물질은 120 내지 140°C에서 건조된 후에, 공기 중에서 부탄올을 말레산 무수물로 산화시키는 반응기에서 활성화되며, 이는 현장 하소 타입의 전형이다.

미국 특허 제4,336,198호는 전구물질이 알러덤 형태와 같은 비활성 다공성 매체 상에 지지되어 있는, 우라늄으로 개질된 바나듐-인 촉매에 관한 것이다. 피복된 입자의 하소는 "5°C/분의 가열율로 200°C로부터 400°C로 가열하면서 1시간 동안 400°C로 가열하는 것"으로서 기술되어 있다.

미국 특허 제4,137,777호에는, 연소한계 위에 있는 조성을 갖는 탄소수 4개 이상의 선형 탄화수소와 산소 함유 기체를 포함하는 혼합물을 산화시킴으로써 바나듐-인 촉매를 사용하여 말레산 무수물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 18개의 실시예에 기술된 촉매 모두가 다음 설명이 예시하는 바와 같이 하소

된다 : "촉매는 9°C/분의 가열율로 385°C까지 가열시킴으로써 현장에서 하소되며, 반면에 1.5% v/v n-부탄/공기 혼합물이 1000/h의 GHSV로 층을 통해 흐른다".

미국 특허 제4,135,864호에는, 하기의 단계를 포함하여, 디카르복실산 무수물의 제조에 유용한 촉매를 제조하는 방법이 기술되어 있다 :

- a) 5가 바나듐 함유 화합물을 올레핀성의 산소화된 유기 액체 매질 중에 도입시키는 단계;
- b) 바나듐의 일부 이상을 +4의 원자가 상태로 환원시키는 단계;
- c) 상기 매질에 인 함유 화합물을 첨가하여 촉매 전구물질 침전물을 형성시키는 단계;
- d) 촉매 전구물질 침전물을 회수하는 단계;
- e) 촉매 전구물질 침전물을 건조시키는 단계; 및
- f) 촉매 전구물질 침전물을 하소시키는 단계.

하소 공정은 다음 설명에 의해 예시된다 : "촉매 전구물질은 뷔러(Buechler) 프레스에서 1 1/8 인치 두께 까지, 첨가되는 1% 그라파이트로 정제화된다. 정제는 공기 중에서 5°C/분의 가열율로 150°C로부터 400°C까지 하소되며, 400°C에서 1시간 동안 유지된다."

상기 및 많은 다른 관련문헌에, 바나듐-인 전구물질을 하소시켜서, 더 크거나 작은 효율로 말레산 무수물을 생성시키는 촉매를 제조하는 다양한 방법이 기술되어 있다. 종래 기술에는, 본 발명에서 설명되는 바와 같이 하소에 의한 최종 활성화 전에 촉매를 화학적으로 사전처리하는 잇점이 제시되어 있지 않다. 또한, 종래 기술에는, 사용되는 유기 매질로부터 유발되는 잔류 유기 물질을 실질적으로 산화시키지 않는 온도보다 높은 온도에서 가열율을 지연시키는 잇점도 제시되어 있지 않고, 약 150°C 내지 약 550°C까지의 본 발명의 바람직한 범위의 느린 가열율이 활성화, 생산성 및 수율이 개선된 촉매를 생성시킨다는 점도 제시되어 있지 않다. 대조적으로, 가열율이 언급되고/되거나 프로그래밍된 공정은 2°C/분 이상으로 온도를 증가시키는 것을 제시한다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 요약

본 발명의 목적은 탄소수 4개의 탄화수소를 말레산 무수물로 산화시키는 데에 있어서 활성화 및 수율이 개선된 바나듐과 인의 혼합된 산화물을 함유하는 산화 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

상기 목적은 본 발명에 의해, 인산수소 바나듐 전구물질로의 환원, 반응 및 침전, 및 피로인산 바나듐 활성화 촉매로의 전환에서, 본원에서 또한 유기 용매 또는 유기 매질로서 언급되는 비수성 용매계를 사용하여 제조된 전구물질을 전환시키는 포함하는 방법으로서,

- a) 인 대 바나듐의 원자비가 약 0.9 내지 1.2이고, 4가 상태의 바나듐을 90 원자%보다 많은 양으로 함유하는 촉매 전구물질을 제공할 조건하에, 인 화합물 및 바나듐 화합물을 유기 용매 중에서 접촉시키는 단계;
- b) 전구물질을 회수하는 단계;
- c) 전구물질을 건조시켜서, 산소 함유 분위기 중에서의 최대 온도를 잔류 유기 물질의 실질적 산화를 제공하지 않을 값으로 제한하는 단계;
- d) 전구물질을 하소 전에, 약 200°C 이하의 온도에서 탄소수 4 내지 8개의 지방산 무수물, 바람직하게는 아세트산 무수물의 건조 비활성 기체 함유 증기와 접촉시킴으로써 화학적으로 사전처리하는 단계; 및
- e) 공기, 스팀, 비활성 기체 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 분위기를 제공하고, 이 분위기에서, 전구물질 상태에서 측정하여 온도를 350°C보다 높고 550°C를 넘지 않는 온도 까지 1°C/분 미만의 가열율로 단계 d)에서 달성된 온도보다 높게 상승시키고, 이 온도를 +4.5 이하의 바나듐 산화 상태를 제공하고 전환을 완결시켜서 활성화 촉매를 발생시키는 데에 효과적인 시간 동안 유지시킴으로써 전구물질을 하소시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 개질 성분의 존재 또는 부재하에 바나듐-인 산화물 전구물질을 제조하기 위한 비수성 용매 공정을 사용하는 피로인산 바나듐 촉매의 제조에 증가된 정도의 효율 및 재생성을 제공한다. 본 발명의 방법에 따라 제조되는 경우에, 촉매는 이미 공지된 기술(참조 : 미국 특허 제5,137,860호)에 따라 제조된 촉매보다 높은 수율 및 활성을 제공하며, 그 이유는 전구물질이 하소 전에, 지방족 무수물, 바람직하게는 아세트산 무수물의 건조 비활성 기체 함유 증기와와의 접촉에 의해 사전처리되고, 활성화 동안 사용되는 가열율이 2°C/분 미만이기 때문이다.

반응 매질로서 유기 용매를 사용하는 전구물질의 제조는 당분야에 널리 공지되어 있다. 적합한 촉매 전구물질의 특징에는 수가지 특허 및 공보에 기술되어 있다 [참조에 : 미국 특허 제4,632,915호, 제4,562,268호, 제4,333,853호, 제4,315,864호, 제4,132,670호 및 제4,064,070호; 제이. 더블유. 존슨(J. W. Johnson) 등의 문헌 : J. Am. Chem. Soc., 106, 8123 (1984); 에프. 카바니(F. Cavani) 등의 문헌 : Appl. Catal., 9, 191 (1984); 에이치. 에스. 호로위츠(H. S. Horowitz) 등의 문헌 : Appl. Catal., 38, 193 (1988); 알. 에스. 케이. 베이(R. S. K. Bej) 등의 문헌 : Appl. Catal., 83, 149 (1992); 알. 샌트(R. Sant) 등의 문헌 : J. Catal., 143, 215 (1993)].

이들 문헌은 제한을 위해 제공된 것이 아니며, 본 발명의 실상에서 예시 및 가이드를 위해 제공된 것임

이 이해된다.

넓게 설명하면, 본 발명의 전구물질/촉매는 인 대 바나듐의 원자비가 약 0.9 내지 1.2이고, 4가 상태의 바나듐을 90 원자%보다 많은 양으로 함유하는 촉매 전구물질을 제공할 조건하에, 인 화합물 및 바나듐 화합물을 유기 용매 중에서 접촉시킴으로써 제조된다. 촉매 전구물질은 회수되고, 건조되고, 지방족 무수물의 작용에 의해 화학적으로 사전처리되어, 다중관 반응기용 구조물을 형성하거나, 유동 및 운반 반응기에 사용되도록 크기가 조절되거나; 대안적으로, 회수되고, 건조되고, 사전처리되고, 구조물의 형성 또는 크기 조절 전에 하소된다. 그 후에, 이들 촉매 전구물질은 건조에 의해 열처리되고, 화학적으로 사전처리되고, 본 발명에 따라 하소에 의해 열처리되어, 활성 피로인산 바나딜이 수득된다.

촉매 전구물질에서 바나듐의 공급원으로서 유용한 바나듐 화합물은 당분야에 널리 공지되어 있다. 적합한 바나듐 화합물로는, 오산화바나듐, 사산화 바나듐 등과 같은 바나듐 산화물; 염화 바나딜, 이염화 바나딜, 브롬화 바나딜, 이브롬화 바나딜 등과 같은 바나듐 옥시할로겐화물; 메타바나듐산 암모늄, 황산 바나딜, 인산 바나딜, 포름산 바나딜, 옥살산 바나딜 등과 같은 바나듐염이 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 물론, 오산화바나듐이 바람직하다.

인 화합물이 또한 당분야에 널리 공지되어 있다. 적합한 인 화합물로는, 오르토 인산, 메탄 인산 등과 같은 인산; 오산화인 등과 같은 인 산화물; 옥시염화인, 옥시브롬화인 등과 같은 인 할로겐화물; 인산, 사염화인, 유기 아인산염 등과 같은 4가 상태의 인이 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 오르토인산, 오산화인 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

유기 액체 반응 매질이 바나듐용 환원제로서 사용될 수 있거나, 바나듐의 첨가시에 또는 가열에 의해 바나듐의 90% 이상을 원자가가 +4인 상태로 환원시키기 위해 첨가 제제가 사용될 수 있다.

그 외에, 액체 매질은 인 화합물용 용매이어야 하고, 인 화합물에 대해 비교적 비반응성이어야 하지만, 바나듐 화합물용 또는 바나듐-인 산화물 전구물질용으로는 우수한 용매가 아닌 것이 바람직하다. 본 발명에 사용하기 위한 적합한 액체 매질은 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르 및 이들의 혼합물과 같은 유기 화합물이다. 사용되는 유기 액체 매질은 실질적으로 무수물인 것이 일반적이다. 바람직한 유기 액체는 무수 이소부탄올과 벤질 알코올의 혼합물로 구성된다.

촉매 전구물질은 반응 매질로부터 분리되고 건조되면, 말레산 무수물 반응기에 사용하기에 적합한 형태의 구조물로 성형될 수 있음이 당업자들에게 자명하다. 고정층 열교환기형 반응기, 유동층 반응기 및 운반층 반응기에 촉매로서 사용하기 위한 전구물질 분말을 구성하기 위한 기술은 당업자들에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 촉매 전구물질은 고정층 반응기 또는 운반층 반응기에 사용되도록 정제되고 압출된다.

전구물질은 상기 반응기 중 어느 하나에 사용하기 위한 적합한 담체 상에 지지될 수 있다. 대표적인 담체로는, 실리카, 알루미늄, 탄화규소, 실리카-알루미늄 및 이산화티탄이 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

산화물 또는 인산염 형태의 소량의 금속이 종종 인산 바나딜 촉매 중에 촉진제로서 포함된다. 일부 경우에는, 촉매 성능을 변화시키기 위해 다른 개질제가 첨가될 수 있다.

본 발명에서, 촉매 전구물질은 건조 비활성 기체 중에서, 지방족 무수물, 바람직하게는 아세트산 무수물의 증기와와의 접촉에 의한 산소 함유 분위기 사전처리에서 건조 단계의 최대 온도를 약 200°C 이하의 온도로 제한시키고, 하소 단계에서 온도 증가율을 제한시킴으로써 활성 촉매로 전환된다. 사전처리-활성화-전환 단계가 본 발명에 관련된 우수한 촉매의 제조에 중요하다. 본 발명은 건조 및 사전처리 단계 동안의 온도 및 가열율, 및 하소 단계 동안 촉매와 접촉하고 있는 분위기를 제한시킴으로써 임계적 사전처리-활성화-전환 단계를 수반한다.

건조 및 사전처리 단계에서, 최대 온도는 사용되는 유기 매질로부터 유발되는 잔류 유기 물질의 산화를 허용하지 않을 값으로 제한된다. 바람직한 최대 온도 범위는 약 150 내지 200°C이다.

건조 단계에서, 사용되는 유기 매질로부터 유발되는 휘발성 유기 물질은 전구물질에서 50°C 미만의 과온도(고온 스팟)로 제거되어, 잔류 유기 물질의 신속한 산화를 방지한다.

활성화-전환 (하소) 단계에서, 전환은 적합한 분위기 중에서의 온도를 1°C/분의 가열율로 상승시켜서, 촉매 중의 과온도(고온 스팟)를 최소화시킴으로써 수행된다. 종래의 기술은 활성화-전환 (하소) 단계가 실질적으로 150 내지 200°C보다 높은 온도에서 개시됨을 제시하고 있다. 그러나, 현재까지는, 종래의 제시와는 상반되게, 150 내지 200°C보다 높은 온도에서의 빠른 가열율은 생성되는 활성 촉매의 성능에 상당히 불리하게 작용함이 밝혀졌다.

전구물질의 하소 동안 스팀, 산소 및 비활성 기체, 일반적으로 공기에 의해 제공되는 산소 및 비활성 기체를 사용하는 것에 대한 수가지 근거가 있다. 활성 촉매의 최고 성능을 얻기 위해 스팀이 필요하다는 것은 널리 공지되어 있다. 또한, 촉매 중에서의 바나듐의 부분 재산화를 조절하기 위해, 온도, 산소 농도 및 시간 변수가 사용될 수 있음이 당분야에 널리 공지되어 있다. 본 발명에서, 스팀, 비활성 기체 및 산소의 분위기 농도는 바나듐 산화 상태가 4.0 내지 약 4.5(4.0을 포함하지 않음), 바람직하게는 4.05 내지 4.2가 되도록 조절된다. 본 발명의 바람직한 구체예에서는, 스팀, 비활성 기체 및 산소의 단일 혼합물이 사용되어, 상업적으로 적합한 공정에 대해 전구물질의 활성화-전환을 상당히 단순화시킬 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 촉매의 성능 효율을 비교 기술과 비교하기 위해, 활성 촉매 형태는 당분야에 널리 공지되어 있는 다양한 반응기 타입을 사용하여 시험될 수 있다. 본 발명에 따르면, 비교는 단일 관 반응기에서 촉매의 샘플 상에서 탄화수소, 일반적으로 n-부탄을 공기와의 혼합물로서 실제로 반응시킴으로써 이루어진다. 측정된 성능 변수는 반응기의 이온교환 매체의 온도, 공급 탄화수소의 전환율(일반적

으로 1회 통과 전환율), 및 공급 탄화수소를 기재로 하는 말레산 무수물의 수율을 포함한다.

활성은 반응기를 둘러싸는 매체에서 주어진 온도에서 달성되는 전환 수준에 의해 표현될 수 있다. 본 발명에서는, 400°C에서 부탄 공급물의 전환이 사용된다. 400°C "배치" 온도에서의 전환율은 대표적으로 탄화수소 공급물의 약 60 내지 85%일 수 있지만, 종종 더 낮거나 더 높을 수 있으며, 전환 수준은 촉매의 활성을 반영하는 것이다.

말레산 무수물의 수율은 반응기에 공급되는 부탄 100 몰로부터 생성되는 말레산 무수물의 몰수로서 표현된다. 촉매의 상업적 가치는 2가지 변수, 즉 수율 및 전환율에 의해 판단될 수 있다. 수율은 원료 사용량의 직접 측정값이며, 주어진 온도에서의 전환율은 활성의 직접 측정값이다. 수학적으로, 수율과 전환율의 비는 선택도이며, 이는 반응한 탄화수소 100 몰에 대해 생성된 말레산 무수물의 몰수로서 표현되는 것이 일반적이며, 화학적 효율의 측정값이다. 고전환율과 결합하여, 고선택도는 고수율 및 결과적으로 낮은 원료 사용량을 달성하는 능력을 예고하는 것이다.

본 발명의 비교 시험에서, 50ml 부피의 촉매가 21mm 직경의 스테인레스강 반응기에 약 180mm의 깊이까지 채워지고, 반응기는 액체 혼합 영역에 침지된다. 사용되는 영역은 질산칼륨, 질산나트륨 및 아질산나트륨의 혼합물이며, 공용 혼합물은 가장 통상적으로 상업적으로 사용되는 열전달 매체이다.

비교 시험은 산화 매질로서 공기를 사용하는 반응의 1회 통과 작업 조건에서, 그리고 산화 매질로서 산소를 사용하는 배출 기체 재순환의 작업 조건에서, 하기에 기술되는 바와 같이 수행하였다.

## 실시에

### 실시에 1

본 실시예에는 표준 촉매 전구물질 형태의 제조를 위한 적합한 공정을 예시하는 것이다.

15cm 테플론 패들, 온도계, 가열 맨틀 및 환류 응축기와 함께 기계적 교반기가 장착된 10ℓ 들이 4-구 둥근바닥 플라스크에, 이소부틸 알코올 6480ml(5196g) 및 벤질 알코올 720ml(750g)을 충전시켰다. 교반을 개시하고(약 350 r.p.m.), 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 670g(3.7몰)을 첨가하였다. 혼합물을 약 107°C에서 가열하여 환류시키고, 3시간 동안 계속 환류시켰다. 초기 환류 기간 후에, 교반된 혼합물을 환류 온도보다 약 20°C 더 낮은 온도로 냉각시키고, 새로 준비한 인산(106% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 816g(8.3몰)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 다시 가열하여 환류시키고, 16시간 동안 계속 환류시켰다. 이 혼합물을 약 50°C 까지 냉각시키고, 흡인 여과시켜서 담갈색 케이크를 수득하였다. 청색 고체를 4개의 개방된 2ℓ 들이 접시 트레이로 옮기고, 150°C에서 10시간 동안 강제 통풍 오븐에서 건조시켜서, 회색-청색 촉매 전구물질 분말 약 1300g을 수득하였다.

이와 같이 제조한 생성된 분말을 실시예 2에 기술된 바와 같이 화학적으로 사전처리하였다.

대안적으로, 생성된 분말을 65 메쉬 체를 통해 약간 압축시키면서 통과시키고, 약 4 중량%의 그라파이트와 배합시키고, 1개의 다이가 장착된 스토크스(Stokes)-512 정제화 기계에서 4mm X4mm 원통형 정제를 생성시켰다. 이와 같이 해서 제조한 촉매 전구물질 정제를 실시예 3에 기술된 바와 같은 변동 조건하에 하소시켰다.

### 실시에 2

본 실시예에는 본 발명의 구체예 중 하나인 화학적 사전 처리 공정에 따라 촉매 전구물질 형태를 제조하기 위해 적합한 공정을 예시하는 것이다.

실시에 1의 회색-청색 촉매 전구물질 분말의 100ml 부분을 50mm 직경 붕규산염 관에 채우고, 수직 린드버그(Lindberg) 오븐에 넣었다.

화학적 사전처리 프로그램을 개시하기 전에, 건조 비활성 기체(160 ℓ/h)를 촉매와 접촉하고 있는 분위기에서 촉매층을 통해 통과시켜서 잔류 산소를 제거하였다.

그 후에, 전구물질의 온도를 약 150°C로 조절하면서, 아세트산 무수물 증기를 1 내지 20 부피%, 바람직하게는 2 내지 5 부피량%의 변동 몰농도로 비활성 기류 중에 점차적으로 주입하였다. 사전처리를 약 8시간 동안 계속하였다. 사전처리의 종료시에, 분위기에서의 잔류 아세트산 무수물을 질소 흐름에 의해 제거하였다.

생성된 분말을 65 메쉬 체를 통해 약간 압축시키면서 통과시키고, 약 4 중량%의 그라파이트와 배합시키고, 1개의 다이가 장착된 스토크스-512 정제화 기계에서 4mm X4mm 원통형 정제를 생성시켰다. 이와 같이 해서 제조한 촉매 전구물질 정제를 실시예 3에 기술된 바와 같은 변동 조건하에 하소시켰다.

### 실시에 3

본 실시예에는 표준 하소 방법을 본 발명에서 구체화된 하소 방법과 비교하기 위해 사용되는 공정을 설명하는 것이다.

실시에 1 및 실시예 2의 촉매 전구물질 정제 각각의 100ml 부분을 50mm 직경의 붕규산염 관에 충전시키고, 수직 린드버그 오븐에 넣었다.

가열 프로그램을 개시하기 전에, 건조 비활성 기체(160 ℓ/h)를 촉매층을 통해 통과시켰다. 정제의 온도가 150°C에 도달하면, 온도를 하기의 표 1, 2 및 3에 제시된 바와 같이 프로그래밍된 가열율로 증가시키고, 420°C에서 8시간 동안 일정하게 유지시켰다.

가열 프로그램의 종료시에, 분위기를 질소 흐름으로 대체시키고, 하소된 정제를 냉각시켰다.

성능 시험

제조된 촉매를 상기에 기술된 바와 같이 성능에 대해 시험하였다.

촉매를 하기와 같이 확인하였다 :

타입 A = 하소시에 2℃ 이상의 온도 상승율을 갖는 실시예 1에 따라 제조한 표준 촉매.

타입 B = 하소시에 2℃ 이상의 온도 상승율을 갖는, 실시예 2에 기술된 바와 같이 본 발명의 구체에 중 하나에 따라 화학적으로 사전처리한 촉매.

타입 C = 하소시에 2℃ 미만의 온도 상승율을 갖는, 실시예 2에 기술된 바와 같이 본 발명의 구체에 중 하나에 따라 화학적으로 사전처리한 촉매.

표 1은 산화 매질로서 공기를 사용하는 표준 1회 통과 부탄 산화의 성능 결과를 기재한 것이다.

표 1에 요약된 시험은 모두 동일한 반응 작업 조건으로 수행하였으며, 각각의 조건을 다음과 같다 :

산화 매질 : 공기

공급물 중의 부탄 농도 : 1.5 부피%

GHSV : 1400/h

영역 온도 : 400℃.

표 1

타입 A 촉매

	가열율 (℃/분)	수율 (%)	전환율 (%)	선택도 (%)
A-1	2	68	66	45
A-2	4	54	68	37
A-3	15	50	68	34

타입 B 촉매

	가열율 (℃/분)	수율 (%)	전환율 (%)	선택도 (%)
B-1	2	78	67	52
B-2	4	72	68	49
B-3	15	62	68	42

타입 C 촉매

	가열율 (℃/분)	수율 (%)	전환율 (%)	선택도 (%)
C-1	0.5	85	67	57
C-2	1.0	82	68	56
C-3	1.5	78	69	54

표 2는 재순환 배출 기체 중의 희석된 산소를 산화 매질로서 사용하는 부탄 산화의 성능 결과를 기재한 것이다.

표 2에 요약된 시험은 모두 동일한 반응 작업 조건으로 수행하였으며, 각각의 조건을 다음과 같다 :

산화 매질 : 재순환 배출 기체 중의 산소

공급물 중의 산소 농도 : 12.3 부피%

공급물 중의 부탄 농도 : 5.6 부피%

GHSV : 2500/h

영역 온도 : 400℃.

표 2

타입 A 촉매

	가열율 (℃/분)	1회 통과시 전환율 (%)	전체적 전환율 (%)	선택도 (%)	수율 (%)
A-1	2	39	95	64	61
A-2	4	39	94	62	58
A-3	15	38	94	55	52

타입 B 촉매

	가열율 (°C/분)	1회 통과시 전환율 (%)	전체적 전환율 (%)	선택도 (%)	수율 (%)
B-1	2	39	96	73	70
B-2	4	38	95	70	67
B-3	15	38	94	67	63

타입 C 촉매

	가열율 (°C/분)	1회 통과시 전환율 (%)	전체적 전환율 (%)	선택도 (%)	수율 (%)
C-1	0.5	38	97	75	73
C-2	1.0	37	96	75	72
C-3	1.5	37	96	74	71

표 1과 표 2에서 수율을 비교하면, 전구물질의 처리 단계와 하소시의 낮은 온도 증가율 둘 모두가 본 발명에 제시된 바와 같이, 타입 A의 비교 촉매보다 상당히 더 높은 수율을 제공함을 알 수 있다.

비교는 또한, 본 발명의 공정에 따라 제조한 촉매가 기체 재순환 과정에 의해 말레산 무수물의 제조에 특히 적합함을 보여준다.

적합한 기체 재순환 방법은, 본 발명의 구체예에 따라 제조한 인-바나듐 혼합 산화물 촉매의 존재하에, 약 300 내지 550°C의 온도에서, n-부탄을 증기상으로 분자 산소 또는 분자 산소 함유 기체에 의해 산화시켜서 말레산 무수물을 제조하는 방법이며, 여기에서 반응 공급물 혼합물은 반응 혼합물 중의 산소 농도가 5 내지 16 부피%가 되고, 반응 혼합물 중의 부탄 농도가 2 내지 20 부피%가 되도록 조절되는 순수 산소, 부탄 및 재순환 기체 스트림으로 구성되며, 상기 반응 혼합물은 산화 반응기에 공급되어, 본 발명에 따라 제조한 인-바나듐 혼합 산화물 촉매가 부탄을 1회 통과시에 중간정도의 전환율로 반응시켜서, 말레산 무수물이 고수율로 생성되게 한다.

본 발명은 상기 구체예로 제한되지 않으며, 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않으면서 많은 변형이 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 인 대 바나듐의 원자비가 약 0.9 내지 1.2이고, 4가 상태의 바나듐을 90 원자%보다 많은 양으로 함유하는 촉매 전구물질을 제공할 조건하에, 인 화합물 및 바나듐 화합물을 유기 용매 중에서 접촉시키는 단계;
- b) 전구물질을 회수하는 단계;
- c) 전구물질을 건조시켜서, 산소 함유 분위기 중에서의 최대 온도를 사용되는 유기 용매로부터 유발되는 잔류 유기 물질을 실질적으로 산화시키지 않을 값으로 제한하는 단계;
- d) 전구물질을 하소 전에, 약 200°C 이하의 온도에서 탄소수가 4 내지 8개인 지방족 무수물의 건조 비활성 기체 함유 증기와 접촉시킴으로써 화학적으로 사전처리하는 단계; 및
- e) 공기, 스팀, 비활성 기체 및 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 분위기를 제공하고, 이 분위기에서, 전구물질 상태에서 측정하여 온도를 350°C보다 높고 550°C를 넘지 않는 온도 까지 1°C/분 미만의 가열율로 단계 d)에서 달성된 온도보다 높게 상승시키고, 이 온도를 +4.5 이하의 바나듐 산화 상태를 제공하고 전환을 완결시켜서 활성 촉매를 발생시키는 데에 효과적인 시간 동안 유지시킴으로써 전구물질을 하소시키는 단계를 포함하여, 바나듐과 인의 혼합된 산화물을 함유하는 산화 촉매를 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 단계(c)에서 최대 건조 온도가 산소 함유 분위기에서 250°C 미만인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 단계(c)에서 최대 건조 온도가 산소 함유 분위기에서 약 150 내지 200°C인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 단계(e)에서 온도 증가율이 약 0.5°C/분으로서, 1°C/분 미만인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 단계(d)에서 사전처리제가 탄소수가 4 내지 8개인 지방족 무수물, 바람직하게는 아세트산 무수물인 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제5항에 있어서, 사전처리 단계(d)에서 비활성 기체 중의 지방족 무수물의 비율이 1 내지 20 부피%, 바람직하게는 2 내지 5 부피%인 방법.

**청구항 7**

제1항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 사전처리 단계(d)에서 전구물질의 온도가 200℃ 이하, 바람직하게는 130 내지 160℃인 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제4항에 있어서, 전구물질의 온도가 단계(e)에서 약 350 내지 약 450℃, 바람직하게는 약 375 내지 약 430℃인 방법.

**청구항 9**

제1항, 제2항 및 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서 기체 분위기가 0 부피%보다는 높지만 약 15 부피%를 넘지 않는 비율, 바람직하게는 약 4 부피% 내지 약 8 부피%의 산소를 함유하는 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제4항에 있어서, 단계(e)에서 기체 분위기가 0 부피%보다는 높지만 약 15 부피%를 넘지 않는 비율, 바람직하게는 약 4 부피% 내지 약 8 부피%의 산소를 함유하는 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제10항에 있어서, 단계(e)에서 기체 분위기가 0 부피%보다는 높지만 약 75 부피%를 넘지 않는 비율, 바람직하게는 약 30 부피% 내지 약 60 부피%의 스팀을 함유하는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 단계(d)에서 회수된 전구물질이 다중관 반응기용 구조물로 성형되는 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 단계(d)에서 회수된 전구물질이 유동 및 운반 반응기에 사용되도록 크기가 조절되는 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 단계(d)에서 회수된 전구물질이 다중관 반응기용 구조물로 성형되기 전에 하소되는 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 단계(d)에서 회수된 전구물질이 유동 또는 운반 반응기에 사용되도록 크기가 조절되기 전에 하소되는 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 인-바나듐 혼합 산화물 탄화수소 산화 촉매.

**청구항 17**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 인-바나듐 혼합 산화물 촉매의 존재하에, 약 300 내지 약 550℃의 온도에서 지방족 무수물을 증기상으로 분자 산소 또는 분자 산소 함유 기체에 의해 산화시킴으로써 말레산 무수물을 제조하는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 인-바나듐 혼합 산화물 촉매의 존재하에, 약 300 내지 550℃의 온도에서, n-부탄을 증기상으로 분자 산소 또는 분자 산소 함유 기체에 의해 산화시켜서 말레산 무수물을 제조하는 방법으로서, 반응 공급물 혼합물이 반응 혼합물 중의 산소 농도가 5 내지 16 부피%가 되고, 반응 혼합물 중의 부탄 농도가 2 내지 20 부피%가 되도록 조절되는 순수 산소, 부탄 및 재순환 기체 스트림으로 구성되며, 상기 반응 혼합물은 산화 반응기에 공급되어, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 인-바나듐 혼합 산화물 촉매가 부탄을 1회 통과시에 중간정도의 전환율로 반응시켜서, 말레산 무수물이 고수율로 생성되는 방법.

**청구항 19**

제17항 또는 제18항에 있어서, 산화 반응기가 고정층 반응기 또는 유동층 반응기로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.