(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/16 (2006.01)
C07D 307/60 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0066074
(43) 공개일자 2006년06월15일

(21) 출원번호 10-2006-7002040
(22) 출원일자 2006년01월27일
번역문 제출일자 2006년01월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007371
국제출원일자 2004년07월06일
(87) 국제공개번호 WO 2005/019148
국제공개일자 2005년03월03일

(30) 우선권주장 103 34 582.5 2003년07월28일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 두다, 마크
독일 67071 루드빅샤펜 파레르-바르트-베크 11
마흐함머, 오토
독일 68163 만하임 슈바르츠발드스트라쎄 25
벡크, 알렉산데르
독일 67251 프라인샤임 부트스퇴드테르 스트라쎄 9

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 말레산 무수물의 제조 방법

요약

기체 상의 n-부탄을 불균질 촉매 하에 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 산소-함유 기체로 350 내지 500℃ 범위의 온도로 반응기 단위 내에서 산화시키고, 형성된 말레산 무수물을 꺼내어 변환되지 않은 n-부탄과 물을 포함하는 기류를 형성하고, 상기 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시킴으로써 말레산 무수물을 제조하며, 상기 반응기 단위에 0.5 내지 1.5 부피%의 n-부탄 농도 및 5 내지 21 부피%의 산소 농도를 갖는 입구 기류를 공급하고, 입구에서 상기 반응기 단위에 0.4 내지 2 MPa abs의 압력을 유지하고, 상기 입구 기류로부터 반응기 1회 통과 당 40 내지 100%의 n-부탄을 변환시키는 것에 의한 말레산 무수물의 제조방법.

색인어

말레산 무수물, 불균질 촉매, 기류, 재순환

명세서

기술분야

본 발명은 기체 상의 n-부탄을 불균질 촉매 하에 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 위에서 산소-함유 기체로 350 내지 500℃ 범위의 온도로 반응기 단위 내에서 산화시키고, 형성된 말레산 무수물을 꺼내어 변환되지 않은 n-부탄과 물을 포함하는 기류를 형성하고, 상기 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시킴으로써 말레산 무수물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

말레산 무수물은 γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란 및 1,4-부탄디올의 합성에 중요한 중간체이고, 이들은 다시 용매로 사용되거나 예를 들면 폴리테트라히드로푸란 또는 폴리비닐피롤리돈과 같은 중합체로 더 가공된다.

적어도 4 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소의 불균질 촉매 하에 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 위에서 산소를 이용한 기체 상 산화에 의한 말레산 무수물의 제조는 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1999 Electronic Release, Chapter "MALEIC AND FUMARIC ACID - Maleic Anhydride"]에 기재되어 있다. 일반적으로, 벤젠, 또는 1,3-부타디엔, n-부텐 또는 n-부탄과 같은 C_4 탄화수소, 특히 n-부탄이 사용된다. 반응은 강한 발열성이며 반응열의 충분한 제거를 필요로 한다. 일반적으로, 반응은 염 순환을 갖는 관 다발 반응기(tube bundle reactor) 또는 유동 베드에서 수행된다. 상기 반응에서 형성된 말레산 무수물을 전형적으로 꺼내면, 특히 변환되지 않은 출발 탄화수소를 포함하는 기류가 남게 된다. "단일 통과 방법"으로 알려진 방법에서, 상기 기류는 폐기되지만, "재순환 통과 방법"으로 알려진 방법에서 상기 변환되지 않은 출발 탄화수소는 적어도 부분적으로 상기 반응기에 재순환된다. 전형적으로, 이는 출발 탄화수소를 예를 들면 흡착에 의해 제거하고, 이어서 상기 반응기로 재순환시키거나, 상기 반응기에 배출 기류(offgas stream) 기류의 일부를 직접 재순환함으로써 수행된다. 따라서 상기 재순환 통과 방법은 보다 높은 총 수율을 가능하게 하고 따라서 출발 탄화수소의 더 나은 이용을 가능하게 한다.

이하에 기재하는 특허 문헌으로부터의 방법은 재순환 통과 방법의 반응 영역에서 n-부탄을 바나듐, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 산소-함유 기체와 반응시키고, 형성된 말레산 무수물을 제거한 후 수득되는 배출 기체의 적어도 일부를 상기 반응 영역으로 재순환시키거나 상기 배출 기류로부터 n-부탄을 제거하여 상기 반응 영역으로 재순환시킴으로써 말레산 무수물을 제조하는 것에 관한 것이다.

미국 특허 제 5,532,284 호, 미국 특허 제 5,646,304 호, 미국 특허 제 5,726,327 호 및 미국 특허 제 6,002,019 호는, 적합한 탄화수소를 불균질 촉매 하에 산소로 산화시킴으로써 말레산 무수물을 포함하는 고리형 무수물을 제조하는 일반적 방법을 개시하며, 여기에서 상기 고리형 무수물은 반응기 출구 기류로부터 제거되고 잔류하는 배출 기체는 흡수제 베드로 공급되어 변환되지 않은 탄화수소를 흡착시키고, 상기 흡착된 탄화수소는 이어서 다시 탈흡착되어 상기 반응영역으로 재순환된다.

미국 특허 제 5,532,284 호, 미국 특허 제 5,646,304 호, 미국 특허 제 5,726,327 호 및 미국 특허 제 6,002,019 호에 개시된 방법의 단점은 변환되지 않은 탄화수소를 제거하여 재순환하기 위해 흡착/탈흡착 단계를 의무적으로 사용하는 것에 있다. 상기 흡착/탈흡착 단계는 추가의 공정 단계이고 상응하는 자본 비용 및 공정 수행 비용을 초래한다.

미국 특허 제 3,904,652 호는 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 1.7 부피%를 초과하고, 산소 농도가 3 내지 13 부피%이며, 사용되는 산소-함유 기체가 50% 이상의 산소 함량을 갖는 기체, 바람직하게는 99.5% 이상의 순도를 갖는 "순수" 산소이고, 형성된 말레산 무수물의 제거 후 수득된 배출 기류의 적어도 일부가 반응 영역으로 재순환되는 방법을 개시한다. 최대 13 부피%의 낮은 산소 농도의 결과로서, 공급되는 반응기 입구 기류는 n-부탄 농도와 무관하게 폭발 범위 밖에 있으므로, 분명하게 1.7 부피%를 초과하는 n-부탄 농도가 또한 사용될 수 있다. 상기 문헌은 1.7 부피% 미만의 n-부탄 농도는, 이것이 반응 속도를 낮추고 또한 다량의 촉매 및 보다 높은 반응 온도를 필요로 하기 때문에 이를 반대하여 충고하고 있다. 반응 압력은 결정적이지 않은 것으로 기재되고 있으므로, 상기 반응은 대기압에서, 또는 그 이상 또는 이하에서 수행될 수 있다.

EP-A 0 029 317은 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 25 내지 60 부피%, 산소 농도가 20 내지 45 부피%이고, 형성된 말레산 무수물의 제거 후 수득된 배출 기류로부터 n-부탄이 응축되어 반응 영역으로 재순환되는 방법을 개시한다. 높은 산

소 농도의 결과, 적어도 하나의 산소-풍부한 기체를 공급할 필요가 있으며, 이는 실질적으로 결국 "순수한" 산소의 사용을 의미한다. 명시된 반응 압력은 0.5 내지 10 바 abs(0.05 내지 1.0 MPa abs), 바람직하게는 1 내지 3 바 abs(0.1 내지 0.3 MPa abs)이다.

미국 특허 제 5,011,945 호는 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 4 내지 10 몰%(=부피%), 산소 농도가 10 내지 18 몰%(=부피%)이고, 반응기 1회 통과 당 20 내지 35 몰%의 n-부탄 변환율이 수득되며, 형성된 말레산 무수물의 제거 후 수득되는 배출 기류의 적어도 일부가 반응 영역으로 재순환되는 방법을 개시한다. 언급된 방법에 사용되는 산소-함유 기체가 정제된 산소, 특히 "순수한" 적어도 95%의 산소인 것이 높은 수율을 수득하기 위해 필수적이다. 반응 압력은 결정적이지 않은 것으로 언급되었으며, 실질적인 이유로 10 내지 70 psia (0.069 내지 0.48 MPa abs)의 범위여야 한다.

EP-A 0 099 431은 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 2 내지 10 몰%(= 부피%), 산소 농도가 8 내지 20 몰%(=부피%)이고, 사용되는 산소-함유 기체가 95% 이상의 산소 함량을 갖는 기체, 바람직하게는 "순수한" 산소이며, 반응기 1회 통과 당 낮은 n-부탄 변환율이 수득되고, 형성된 말레산 무수물의 제거 후 수득되는 배출 기류의 적어도 일부를 반응 영역으로 재순환시키는 방법을 개시하고 있다. 언급된 방법에 사용된 산소-함유 기체가 정제된 산소, 특히 "순수한" 산소인 것이 높은 수율을 얻기 위해 필수적이다. 반응 압력은 결정적이지 않은 것으로 언급되며, 실질적인 이유로 10 내지 70 psia(0.069 내지 0.48 MPa abs)의 범위여야 한다.

미국 특허 제 3,904,652 호, EP-A 0 029 317, 미국 특허 제 5,011,945 호 및 EP-A 0 099 431에 개시된 방법의 단점은 산소-풍부한 기체 또는 "순수한" 산소의 사용이다. 산소-풍부한 기체는 실질적으로 "순수한" 산소를 첨가함으로써 유사하게 제조되므로, 언급된 모든 경우에 값비싸고 입수하기 불편한 "순수한" 산소를 사용할 필요가 있고, 따라서 비용이 높다. 뿐만 아니라, EP-A 0 029 317에 개시된 방법에서, 25 내지 60 부피%의 n-부탄 및 20 내지 45 부피%의 산소의 비교적 높은 농도는, 실수할 경우 n-부탄 농도를 폭발성의 범위로 감소시키는 것이 장치 및 제어 수단에 의해 방지되어야 하므로, 안전성의 단점과 관련된다.

미국 특허 제 4,231,943 호는 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 1 내지 5 부피%, 더욱 바람직하게는 2 내지 3.5 부피%, 산소 농도가 6 내지 12 부피%이고, 반응기 1회 통과 당 단지 15 내지 28%의 n-부탄 변환율이 수득되고, 형성된 말레산 무수물의 제거 후 수득되는 배출 기류의 일부가 반응 영역으로 재순환되고, n-부탄이 배출 기류의 다른 부분으로부터 단리되어 유사하게 상기 반응 영역으로 재순환되는 방법을 개시한다. 사용되는 산소-함유 기체는 공기일 수 있다. 명시된 반응 압력은 10 내지 1000 psig(0.169 내지 7.0 MPa abs), 더욱 바람직하게는 25 내지 40 psig(0.27 내지 0.38 MPa abs)이다.

미국 특허 제 4,231,943 호에 개시된 방법의 단점은 반응기 1회 통과 당 15 내지 28%의 낮은 n-부탄 변환율이다. 이는 반응기 출구 기류 중 비교적 많은 양의 n-부탄을 초래한다. 외래 기체, 특히 질소의 높은 함량을 갖는 공기를 사용한 결과, 퍼지(purge) 기류로 알려진 것과 같이 상응하게 높은 비율을 배출시킴으로써 플랜트에서 상기 외래 기체의 축적을 방지해야 한다. 따라서, 이는 상기 외래 기체-함유 배출 기체의 특정 비율만이 반응기로 직접 재순환될 수 있음을 의미한다. 따라서 n-부탄의 배출을 가능한 한 낮게 유지하기 위해서, n-부탄은 기재된 공정에서 배출 기체의 남은 부분으로부터 단리되어 마찬가지로 반응기에 재순환된다. 예를 들면 흡착 및 이어지는 탈흡착에 의해 수행되는 n-부탄의 단리는 따라서 상응하는 자본 비용 및 공정 수행 비용을 갖는 추가의 공정 단계를 초래한다.

EP-A 0 690 040 호는 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도가 1.6 내지 3.0 부피%, 산소 농도가 10 내지 18 부피%이고, 형성된 분자상 무수물의 제거 및 수용성 유기 화합물을 제거하기 위해 물로 세척 후 수득되는 배출 기류의 적어도 일부가 반응 영역으로 재순환되는 방법을 개시한다. 사용되는 산소-함유 기체는 공기, 산소-풍부한 공기 또는 순수한 산소일 수 있다. 명시된 반응기 입구 압력은 2.03 내지 6.08 바(0.203 내지 0.608 MPa)이다.

EP-A 0 690 040에 개시된 방법의 단점은 폭발성 범위의 경계에서 또는 심지어는 폭발성의 범위 내에서 공정이 수행된다는 점이다. 이는 EP-A 0 099 431 (도 1)로부터의 폭발 도표를 참작할 때 분명하게 인지될 수 있다. 예를 들면, 1.6 내지 3.0 부피%의 n-부탄 농도 및 10 내지 18 부피%의 산소 농도라고 EP-A 0 690 040에 명시된 범위는 대부분 폭발성의 범위 내에 있다. 명시된 범위(즉 10 부피% 부근)의 아래 말단에 가까운 산소 농도를 사용함으로써 및/또는 언급된 범위의 아래 말단(즉, 1.6 부피% 부근)에서 n-부탄 농도를 사용함으로써만 안전한 범위가 가능하다. 그러나, EP-A 0 690 040의 3 페이지에 있는 표에서 분명하듯이, 이는 정확히, 바람직한 것으로 명시된 2.1 부피%의 n-부탄 농도 및 12.2 부피%의 산소 농도를 갖는 폭발성 범위 내에서의 방법이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 기체 상의 n-부탄을 불균질 촉매 하에서 산소로 산화시킴으로써 말레산 무수물을 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 이는 반응의 진행과 관련하여, 안전성의 관점에서 문제가 없이, 폭발 범위 밖의 적절한 안전성 여유를 가지고 수행되고, 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 재순환시킴으로써 사용되는 n-부탄의 높은 효용을 가능하게 하며, 간단한 방법으로 수행될 수 있고, 높은 n-부탄 변환율, 높은 선택성 및 말레산 무수물의 높은 수율 및 따라서 높은 공간-시간 수율을 가능하게 한다.

본 발명자들은 기체 상의 n-부탄을 불균질 촉매 하에 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 산소-함유 기체로 350 내지 500℃ 범위의 온도로 반응기 단위 내에서 산화시키고, 형성된 말레산 무수물을 꺼내어 변환되지 않은 n-부탄과 물을 포함하는 기류를 형성하고, 상기 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시킴으로써 말레산 무수물을 제조하며, 상기 반응기 단위에 0.5 내지 1.5 부피%의 n-부탄 농도 및 5 내지 21 부피%의 산소 농도를 갖는 입구 기류(inlet stream)를 공급하고, 입구에서 상기 반응기 단위에 0.4 내지 2 MPa abs의 압력을 유지하고, 상기 입구 기류로부터 반응기 1회 통과 당 40 내지 100%의 n-부탄을 변환시키는 것을 포함하는 방법에 의해 상기 목적이 달성됨을 발견하였다.

상기 반응기 단위에 공급되는 입구 기류의 n-부탄 농도는 0.5 내지 1.5 부피%, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 부피%, 더욱 바람직하게는 1 내지 1.5 부피%, 가장 바람직하게는 1 내지 1.3 부피%이다.

n-부탄-함유 공급원료는 원칙적으로 임의의 n-부탄계 기체 및 액체, 예를 들면 순수한 n-부탄, 또는 1,3-부타디엔, 1-부텐, 2-시스-부텐, 2-트랜스-부텐, C_4 혼합물, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1-펜텐, 2-시스-펜텐, 2-트랜스-펜텐, n-펜탄, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 시클로펜텐, 시클로펜탄, C_5 혼합물, 헥센, 헥산, 시클로헥산 및/또는 벤젠과 같은 각종 탄화수소의 n-부탄-함유 혼합물일 수 있다.

공급되는 탄화수소의 전체 양에서 n-부탄 분량은 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다. 사용되는 n-부탄은 원유, 천연 가스, 증기 크래커(cracker) 또는 FCC 크래커로부터의 동반 기체로부터의 계열이 바람직하다.

n-부탄 또는 n-부탄계 기체는 일반적으로 상대적인 양을 조절하면서 첨가되며, 즉 반응기 출구에서 공급되는 총 유량에 대하여 정의된 비율을 일정하게 유지하면서, 따라서 농도를 일정하게 유지하면서 첨가된다. n-부탄 또는 n-부탄계 기체는 액체 또는 기체 형태로 계량되어 투입될 수 있다. 기체 형태로 계량하는 것이 바람직한데, 그 이유는 이것이 액체 형태로 계량하고 이어서 n-부탄이 증발함으로써 정체의 결과 여러 차수의 크기를 감소시키는 것에 비하여 위험 상황에서의 위험 가능성을 현저하게 줄이기 때문이다.

반응기 단위에 공급되는 입구 기류의 산소 농도는 5 내지 21 부피%, 바람직하게는 8 내지 20 부피%, 더욱 바람직하게는 8 내지 15 부피%, 가장 바람직하게는 8 내지 13 부피%이다.

사용되는 산소-함유 공급원료는 일반적으로, 예를 들면 공기, 합성 공기, 산소-풍부한 기체 또는, 예를 들면 공기 분리로부터 유래되는 "순수한" 산소라고도 하는 것이다. 공기를 산소-함유 기체로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

100 부피%에 대하여 누락되는 부분은 예를 들면 질소, 비활성 기체, 일산화탄소, 이산화탄소, 알칸(예, 프로판, i-부탄, 펜탄), 알켄(예, 부텐), 수증기, 산소화된 탄화수소(예, 메탄올, 포름알데히드, 포름산, 에탄올, 아세트알데히드, 아세트산, 프로판올, 프로피온알데히드, 프로피온산, 아크롤레인, 크로톤알데히드) 및 이들의 혼합물과 같은 추가의 기체로 구성된다. 선택적으로 별도로 수증기를 공급함으로써 상기 반응기 입구 기류 중 0 내지 15 부피%, 바람직하게는 1 내지 8 부피%의 수분 함량을 추가로 조정하는 것이 바람직하다.

반응기 단위에 대한 상기 입구에서의 압력은 0.4 내지 2 MPa abs, 바람직하게는 0.4 내지 1.5 MPa abs, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.2 MPa abs, 가장 바람직하게는 0.6 내지 1 MPa abs이다. 반응기 단위의 입구는 입구 기류 공급물이 제일 먼저 상기 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매와 접촉하게 되는 반응기 단위의 지점을 의미한다. 명시된 압력은 일반적으로 반응기 출구에 있는 압력 조절기에 의해 유지된다.

본 발명에 따르는 방법은 350 내지 500℃의 온도에서 수행된다. 각 경우에 명시된 온도는, 반응기의 종류와 무관하게, 열 전달 매체의 평균 온도를 의미한다. 본 발명의 방법을 380 내지 460℃, 더욱 바람직하게는 380 내지 440℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

반응기 1회 통과 당 n-부탄 변환율은 상기 입구 기류로부터 n-부탄의 40 내지 100%, 바람직하게는 50 내지 95%, 더욱 바람직하게는 70 내지 95%이다.

본 발명에 따르는 방법에서, 반응기 단위 중 입구 기류의 유량은, 0℃ 및 0.1013 MPa abs로 표준화된 입구 기류 공급물의 부피를 기준으로, 및 모든 반응 영역의 촉매 총량의 베드 부피를 기준으로, 바람직하게는 2000 내지 10,000 h^{-1}, 더욱 바람직하게는 3000 내지 6000 h^{-1}의 GHSV(기체 시간 당 공간 속도)로 고정되도록 사용된다. 변수 GHSV는 "정의" 부분에서 정의된다.

불균질 촉매 하에 n-부탄을 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 휘발성 인(phosphorus) 화합물의 존재 하에 산소-함유 기체로 기체 상 산화시키는 것은 반응기 단위라 불리는 것의 안에서 수행된다. 반응기 단위라는 용어는 적어도 하나의 반응기로 구성된 하나의 단위를 의미한다. 복수의 개별 반응기(반응기 장치의 의미로)가 병렬로 연결되어 있는 경우, 이들은 반응기의 동등물로 간주되며 이하의 반응기라는 용어에 포함된다.

본 발명에 따르는 방법에서 유용한 반응기는 원칙적으로 불균질 촉매 하에서 기체 상 산화를 위해 적합한 모든 반응기이다. 적합한 반응기는 특히, 유동 베드, 린데 (Linde, 나선형), 판 다발 (plate bundle) 및 관 다발 반응기를 포함한다.

본 발명에 따르는 방법의 바람직한 변법에서, 사용되는 반응기 단위는 유동 베드 반응기 단위이다. 이는 일반적으로 병렬로 연결된 하나 이상의 유동 베드 반응기를 포함한다.

본 발명에 따르는 방법의 또하나의 특히 바람직한 변법에서, 사용되는 반응기 단위는 관 다발 반응기 단위이다. 관 다발 반응기는 다시, 가열 및/또는 냉각을 위한 열 전달 매체에 의해 둘러싸인 하나 이상의 반응기 관으로 구성된다. 일반적으로, 산업에서 사용되는 관 다발 반응기는 병렬로 연결된 수백 개 내지 수만 개의 반응기 관을 포함한다.

관 다발 반응기 단위는 들어오는 기체 혼합물을 가열하는 하나 이상의 예열 영역을 포함할 수 있다. 관 다발 반응기 내에 일체화된 예열 영역은 예를 들면 비활성 물질로 충진되고 마찬가지로 열 전달 매체에 의해 둘러싸인 반응기 관에 의해 실현될 수 있다. 적합한 비활성 물질은 원칙적으로 화학적으로 비활성, 즉, 불균질 촉매에 의해 어떠한 반응을 유도하거나 촉매하지 않고, 그 플랜트에 특이적인 특정 최대 내성 값 미만의 최대 압력 강하를 갖는 임의의 형태를 가진 물체이다. 예를 들면, 산화 알루미늄, 탄화 규소와 같은 산화성 물질 또는 스텐레스 스틸과 같은 금속성 물질이 적합하다. 유용한 형태를 가진 물체는 예를 들면, 구형, 정제, 중공의 원통, 고리, 세 갈래(trilobe) 형태, 삼중 별(tristars), 마차바퀴형(wagonwheels), 압출물 또는 랜덤하게 파쇄된 형태의 물체이다.

또한, 관 다발 반응기 단위를 사용할 경우, 상기 촉매 베드는 예를 들면 관 내부에 스프링과 같은 내부부속에 의해 고정될 수 있다.

관 다발 반응기 단위가 예를 들면 2, 3, 4 개 또는 그 이상의 복수의 관 다발 반응기로 구성될 경우, 이들은 예를 들면 병렬로 연결되거나 직렬로 연결될 수 있다. 관 다발 반응기의 직렬 연결의 경우, 하나의 관 다발 반응기의 출발 기류가 하류의 관 다발 반응기의 입구 안으로 직접 통과한다. 그러나, 상기 두 관 다발 반응기 사이에서 질량 및/또는 에너지를 제거 및/또는 공급하는 것도 가능하다. 예를 들면, 기류의 일부 또는 그의 하나의 성분을 꺼내거나, 추가의 기류를 공급하거나 존재하는 기류를 열 교환기로 통과시킬 수 있다.

전형적으로, 상기 언급된 관 다발 반응기에서 반응기 관은 철제의 스틸로부터 제조되고 전형적으로 1 내지 3 mm의 벽 두께를 갖는다. 그들의 내경은 일반적으로 20 내지 30 mm이다. 관 다발 반응기 당 반응기 관의 수는 전형적으로 5000 내지 35,000 사이의 범위이지만, 35,000을 초과하는 수가 특히 대형 플랜트에서 실현될 수도 있다. 반응기 본체 내에서, 반응기 관은 통상적으로 균일하게 분포한다.

적합한 열 전달 매체는 특히 유체 가열 매체이다. 질산 칼륨, 아질산 칼륨, 질산 나트륨 및/또는 아질산 나트륨과 같은 염 용융물, 또는 나트륨과 같은 저-용융 금속 및 각종 금속의 합금을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 그러나, 보일러 공급수를 공급하여 수증기를 발생시키는 것이 또한 가능하며, 이는 선택적으로 과열시키거나 심지어는 22 MPa 이상의 압력에서 초임계 수증기로서 제거될 수도 있다.

본 발명에 따르는 방법에서 관 다발 반응기 단위가 사용될 경우에, 이는 열 전달 매체에 의해 냉각되는 적어도 하나의, 바람직하게는 적어도 2 개의 반응 영역을 바람직하게 포함한다. 반응 영역이라는 용어는 촉매를 함유하고, 주위의 열 전달

매체로 인하여 화학 반응의 부재 하에 온도가 균일한 값으로 유지되는 관 다발 반응기 내의 영역을 의미한다. 일반적으로, 반응 영역은 열 전달 표면의 국소적 치수에 의해 한계가 정해진다. 예를 들면, 단지 하나의 열 전달 회로를 갖는 관 다발 반응기는 또한 통상적으로 첫 번째 반응 영역이라고 불리는 단 하나의 반응 영역을 포함한다. 관 다발 반응기 단위가 예를 들어 2 개의 별개인 연속적인 열 전달 회로로 구성되는 경우, 이는 2 개의 반응 영역을 포함하며, 상기 반응 영역의 번호 부여는 기체의 통과 방향에 따른다.

본 발명에 따르는 방법에 관 다발 반응기 단위가 사용될 경우에는, 상기 반응 영역의 적어도 하나에서 활성에 관련하여 구성된 촉매 베드를 사용하는 것이 일반적으로 유리하다. 이는 전형적으로 낮은 온도 및 낮은 탄화수소 농도, 및 온도와 존재하는 탄화수소 농도의 상호작용이 반응 속도 및 온도의 과도한 증가를 초래하는 영역에서 낮은 활성을 갖는다.

촉매 베드의 구성은 다양한 수단, 선택적으로 그들의 조합에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들면, 촉매를 비활성 물질로, 예를 들면 동석(steatite), 산화 알루미늄, 탄화 규소 또는 또 다른 비활성 물질로 만들어진 형태화된 물체로 희석하는 것이 가능하다. 상이한 활성을 갖는 촉매를 사용함으로써 그 활성을 구성하는 것이 또한 가능하다. 이는 다시 다양한 형태화 및/또는 다양한 활성 조성물의 사용에 의해 이루어질 수도 있다.

본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매는 촉매 활성 조성물로서 산소-함유 바나듐-인 화합물 또는 그러한 화합물의 혼합물을 포함한다. 적합한 활성 조성물은 예를 들면 미국 특허 제 5,275,996 호, 미국 특허 제 5,641,722 호, 미국 특허 제 5,137,860 호, 미국 특허 제 5,095,125 호, 미국 특허 제 4,933,312 호, 미국 특허 제 5,498,731 호, 미국 특허 제 4,525,471 호, 미국 특허 제 5,302,566 호 또는 DE 34 29 164에 기재되어 있다.

이들은 촉진제로서 알려진 것들을 추가로 함유할 수 있다. 적합한 촉진제는 주기율표의 1 내지 15 족 원소 및 이들의 화합물을 포함한다. 적합한 촉진제는 예를 들면 WO 97/12674 및 WO 95/26817, 및 또한 미국 특허 제 5,137,860 호, 미국 특허 제 5,296,436 호, 미국 특허 제 5,158,923 호 및 미국 특허 제 4,795,818 호에도 기재되어 있다. 사용되는 촉진제는 바람직하게는 코발트, 몰리브덴, 철, 아연, 하프늄, 지르코늄, 리튬, 티탄, 크롬, 망간, 니켈, 구리, 붕소, 규소, 안티몬, 주석, 니오븀 및 비스무트 원소, 더욱 바람직하게는 몰리브덴, 철, 아연, 안티몬, 비스무트, 리튬의 화합물이다. 촉진된 촉매는 1 종 이상의 촉진제를 함유할 수 있다. 최종 촉매 중 촉진제의 총 함량은 일반적으로 각 경우 산화물로서 계산할 때 약 5 중량%를 넘지 않는다.

촉매의 제조에 있어서, 정제화 보조제 또는 세공 형성제와 같은 보조제를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 촉매는 예를 들면, 순수한 희석되지 않은 형태의 "지지되지 않은 촉매"로서, 또는 바람직하게는 산화성 지지 물질로 희석된 "혼합된 촉매"로서의 활성 조성물을 함유할 수 있다. 혼합된 촉매를 위해 적합한 지지 물질은 예를 들면 산화 알루미늄, 이산화 규소, 알루미노실리케이트, 이산화 지르코늄, 이산화 티탄 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 지지되지 않고 혼합된 촉매, 더욱 바람직하게는 지지되지 않은 촉매를 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법에서 관 다발 반응기에 바람직하게 사용되는 촉매는 2 mm 이상, 바람직하게는 3 mm 이상의 평균 직경을 갖는 입자를 갖는다. 입자의 평균 직경은 두 평면-평행 판 사이에서 가장 작은 및 가장 큰 치수의 평균을 의미한다. 본 발명에 따르는 방법의 유동 베드 반응기에서 바람직하게 사용되는 촉매는 10 내지 500 μm, 바람직하게는 50 내지 200 μm, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 μm의 평균 직경을 갖는 입자를 갖는다.

입자는 랜덤한 형태를 가진 입자 및 형태화된 몸체로 알려진 기하학적 형태를 가진 입자를 둘 다 의미한다. 본 발명에 따르는 방법에 사용되는 촉매 전구체는 바람직하게는 형태화된 몸체를 갖는다. 적합한 형태화된 몸체는 예를 들면, 정제, 원통형, 중공 원통형, 구, 가닥, 마차바퀴 형태 또는 압출물을 포함한다. 예를 들면 외부 상에 적어도 하나의 새겨진 금(notch)을 갖는 "세 갈래" 및 "삼중 별" (EP-A-0 593 646) 등의 특정 형태도 마찬가지로 가능하다.

본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 촉매는 실질적으로 중공의 원통형 구조를 갖는 형태화된 몸체를 갖는 것이 특히 바람직하다. 실질적으로 중공의 원통형 구조란 양 말단 표면을 관통하는 오리피스를 갖는 원통을 실질적으로 포함하는 구조를 의미한다. 원통은 2 개의 실질적으로 평행한 말단 표면 및 재킷 표면, 및 원통의 단면, 즉 상기 말단 표면에 평행한 단면이 실질적으로 원형 구조임을 특징으로 한다. 상기 관통하는 오리피스의 단면, 즉 원통의 말단 표면에 평행한 단면도 마찬가지로 실질적으로 원형의 구조이다. 상기 관통하는 오리피스가 상기 말단 표면의 중간에 위치하는 것이 바람직하지만, 이것이 다른 공간적 배열을 배제하는 것은 아니다.

"실질적으로"라는 용어는 이상적인 기하학적 형태로부터의 편차를 나타내며, 예를 들면 원형 구조, 비-평면-평행 정렬을 갖는 말단 표면, 긁혀 나간(scratched-off) 코너 및 연부, 표면 조도 또는 재킨 표면의 새긴 자국, 촉매 전구체 중 관통하는 드릴구멍의 말단 표면 또는 내부 표면이 또한 포함된다. 정제화 기술의 정확성의 관점에서, 원형의 말단 표면, 관통하는 드릴구멍의 원형 단면, 평행한 정렬을 갖는 말단 표면 및 거시적으로 매끈한 표면이 바람직하다.

실질적으로 중공의 원통형 구조는 외경(d_1), 두 말단 표면의 거리인 높이 h 및 내부 구멍(관통하는 오리피스)의 직경(d_2)으로 표현될 수 있다. 촉매 전구체의 외경(d_1)은 바람직하게는 3 내지 10 mm, 더욱 바람직하게는 4 내지 8 mm, 가장 바람직하게는 5 내지 7 mm이다. 높이(h)는 바람직하게는 1 내지 10 mm, 더욱 바람직하게는 2 내지 6 mm, 가장 바람직하게는 2.5 내지 4.5 mm이다. 관통하는 오리피스의 직경(d_2)은 바람직하게는 1 내지 8 mm, 더욱 바람직하게는 2 내지 6 mm, 가장 바람직하게는 2.5 내지 4 mm이다.

촉매 제조는 일반적으로, 촉매 전구체를 먼저 제조하고 이어서 활성의 형태로 소성시켜 변환시키는 다단계 공정이다. 본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 촉매 전구체는 예를 들면 미국 특허 제 5,275,996 호, 미국 특허 제 5,641,722 호, WO 97/12674 호, WO 01/68626, WO 01/68245, WO 02/22257, WO 02/34387, DE 문헌 번호 102 11 449.8, DE 문헌 번호 102 11 445.5, DE 문헌 번호 102 11 447.1, DE 문헌 번호 102 11 446.3 및 DE 문헌 번호 102 35 355.7의 문헌에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에서 바람직하게 사용되는 촉매는 0.9 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.2, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.1의 인/바나듐 원자 비, + 3.9 내지 + 4.4, 더욱 바람직하게는 4.0 내지 4.3의 바나듐 평균 산화 상태, 10 내지 50 m^2/g, 더욱 바람직하게는 20 내지 40 m^2/g의 BET 표면적, 0.1 내지 0.5 ml/g, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.4 ml/g의 세공 부피 및 0.5 내지 1.5 kg/l, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.0 kg/l의 벌크 밀도를 갖는다.

촉매의 긴 기류-상 시간 및 변환율, 선택성, 수율, 촉매 시간 당 공간 속도 및 공간-시간 수율의 추가 증가를 보장하기위해, 불균질 촉매 하에서의 기체 상 산화는 휘발성 인 화합물의 존재 하에 바람직하게 수행된다. 반응기 입구에서 공급물 중 그의 농도는 바람직하게는 반응기 입구에서 기체의 총 부피를 기준으로 0.2 부피 ppm 이상, 즉 $0.2 \cdot 10^{-6}$ 부피부 이상의 휘발성 인 화합물이다. 0.2 내지 20 부피 ppm의 함량이 특히 바람직하며, 0.5 내지 10 부피 ppm이 매우 특별히 바람직하다. 휘발성 인 화합물은 사용 조건 하에서 원하는 농도로 기체 상으로 존재하는 모든 인-함유 화합물을 포함한다. 적합한 휘발성 인 화합물은 예를 들면 포스핀, 인산 에스테르 및 미국 특허 제 3,474,041 호에 기재된 화합물들이다. 특히 바람직한 것은 트리(C_1- 내지 C_4- 알킬) 포스페이트이고 매우 특별히 바람직한 것은 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트 및 트리프로필 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트이다.

휘발성 인 화합물은 연속적으로 또는 배치식으로 첨가될 수 있다. 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다.

상기 반응기 단위로부터 나오는 기류는 일반적으로 형성된 말레산 무수물을 제거하기 위해 하류의 공정 단위로 공급된다. 말레산 무수물은 예를 들면 적합한 흡수제에 흡수시킴으로써 제거될 수 있다. 적합한 흡수제는 예를 들면 물 또는 유기 용매이다. 물에 흡수되는 경우, 말레산 무수물은 말레산으로 수화된다. 유기 용매에 흡수시키는 것이 바람직하다. 적합한 유기 용매는 예를 들면, 트리크레실 포스페이트, 디부틸 말레에이트와 같은 WO 97/43242에 언급된 고-비점 용매, 고 분자량 왁스, 140℃를 초과하는 비점을 갖는 방향족 탄화수소 또는 디부틸 프탈레이트와 같은 디-C_4-C_8-알킬 프탈레이트이다. 언급된 용매 중에, 산소화된 탄화수소 부산물도 일반적으로 흡수된다. 흡수는 예를 들면 60 내지 160℃의 온도 및 0.1 내지 1.5 MPa abs 또는 그 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 적합한 과정은 예를 들면 기체상의, 선택적으로 냉각된 반응기 배출물을 흡수 액체가 충진된 용기로 통과시거나 상기 흡수 액체를 기류 중에 분무하는 것이다. 세척에 의해 기류를 추출하기 위한 적절한 방법이 당업자에게 공지되어 있다.

본 발명에 따르는 방법에서, 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부는 반응기 단위로 재순환된다. 상기 반응기 단위로 바람직하게는 40% 이상, 더욱 바람직하게는 40 내지 80%, 가장 바람직하게는 50 내지 75%가 재순환된다. 재순환은 형성된 말레산 무수물의 제거로부터 결과되고 변환되지 않은 n-부탄과 물을 포함하는 기류를 이용하여 간접 또는 직접적으로 수행된다.

간접 재순환에서, n-부탄은 실질적으로 임의의 방식으로 제거되고 따라서 풍부한 형태로 상기 반응기 단위로 재순환된다. n-부탄을 제거하기 위한 가능한 방법은 예를 들면 EP-A 0 029 317에 기재된 바와 같은 응축이다. n-부탄을 제거하기 위한 추가의 바람직한 방법은, 예를 들면 미국 특허 제 5,532,284 호, 미국 특허 제 5,646,304 호, 미국 특허 제 5,726,327 호 및 미국 특허 제 6,002,019 호에 기재된 바와 같이, 적합한 흡수제 상에 흡착시킨 후 이어서 탈흡착시키는 것이다.

직접 재순환에서는, 형성된 말레산 무수물의 제거로부터 결과되는 기류를 적절한 양으로 반응기 단위로 재순환시킨다. 원하는 반응 조건에 따라, 재순환되는 기류의 수분 함량을 감소시키거나, 변화하지 않도록 유지시키거나 증가시키는 것이 가능하다. 바람직하지 못한 공급원료, 부산물 및 비활성 기체의 축적을 방지하기 위해, 언급된 기류의 적절한 양을 폐기한다. 일반적으로, 상기 기류는 열적 이용에 공급된다.

본 발명에 따르는 방법에서, 반응기 단위로부터 꺼낸 기류로부터 말레산 무수물을 제거하고 상기 말레산 무수물이 제거된 기류의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 방법의 바람직한 구현예에서, 불균질 촉매 하에 n-부탄의 기체 상 산화는 관 다발 반응기에서 수행된다. n-부탄, 공기, 재순환된 n-부탄계 기체 및 트리-(C_1- 내지 C_4-알킬) 포스페이트가 적절한 양으로 상기 관 다발 반응기에 연속적으로 공급된다. 상기 반응기 입구 기류 중 n-부탄의 농도는 1 내지 1.5 부피%의 범위이고, 산소 농도는 10 내지 18 부피% 범위이다. 상기 관 다발 반응기에 대한 입구에서의 압력은 0.4 내지 1 MPa abs의 범위이다. 상기 관 다발 반응기 중, n-부탄은 380 내지 460℃의 범위의 온도에서 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 말레산 무수물로 변환된다. 상기 관 다발 반응기로부터 꺼내지는 기류는 흡수제 단위로 공급되고, 형성된 말레산 무수물은 그 안에서 적합한 흡수제로 세척함으로써 추출된다. 변환되지 않은 n-부탄 및 물을 포함하는 나머지 기류의 40 내지 80%가 상기 관 다발 반응기로 재순환된다. 기류의 나머지 부분은 소각로에서 소각하여 열 에너지를 수득한다.

본 발명에 따르는 말레산 무수물의 제조 방법은 반응의 진행과 관련하여, 폭발 범위에 적절한 안전성의 여유를 가지고 안전성 측면에서 문제가 없는 반응 제어를 가능하게 한다. 본 발명에 따르는 방법은 또한 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 재순환시킴으로써 사용되는 n-부탄의 높은 정도의 활용을 가능하게 한다. 이는 간단한 방법으로 수행되며 높은 n-부탄 변환율, 높은 선택성 및 말레산 무수물의 높은 수율, 및 따라서 높은 공간-시간 수율을 가능하게 한다. 바람직한 형태에서, 본 발명에 따르는 방법은 산소-함유 기체로서 쉽게 입수가능한 공기를 사용하는 것을 추가로 가능하게 한다. 더욱이, 더욱 바람직한 형태에서 본 발명에 따르는 방법은 변환되지 않은 n-부탄을 기술적으로 복잡한 n-부탄 흡수 단위를 사용하지 않고 재순환될 수 있게 한다.

정의

실시예에 사용된 변수들은 달리 언급되지 않는 한, 다음과 같이 정의된다:

공간-시간 수율 = $\frac{m_{\text{말레산 무수물}}}{V_{\text{촉매}} \cdot t}$

시간 당 공간 속도 = $\frac{V_{\text{탄화수소}}}{V_{\text{촉매}} \cdot t}$

GHSV (기체 시간 당 공간 속도) = $\frac{V_{\text{기체}}}{V_{\text{촉매}} \cdot t}$

변환율 $C_{\text{n-부탄, 통과 당}}$ = $\frac{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입(in)}} - \dot{n}_{\text{n-부탄, 출(out)}}}{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입(in)}}}$

선택성 $S_{\text{말레산 무수물, 통과 당}}$ = $\frac{\dot{n}_{\text{n- 말레산무수물, 출(out)}}}{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입(in)}} - \dot{n}_{\text{n-부탄, 출(out)}}}$

수율 $Y_{\text{말레산 무수물, 통과 당}}$ = $C_{\text{n-부탄, 통과당(per pass)}} \cdot S_{\text{말레산 무수물, 통과 당}}$

$$\text{선택성 } S_{\text{아크릴산, 통과 당}} = \frac{\dot{n}_{\text{아크릴 산, 출(out)}}}{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입}} - \dot{n}_{\text{n-부탄, 출}}}$$

$$\text{선택성 } S_{\text{아세트산, 통과 당}} = \frac{\dot{n}_{\text{아세트산, 출(out)}}}{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입}} - \dot{n}_{\text{n-부탄, 출}}}$$

$$n_{\text{n-부탄,입}} = \dot{n}_{\text{n-부탄, 새로 넣은}} + \dot{n}_{\text{n-부탄, 재순환}}$$

$$\text{수율 } A_{\text{말레산 무수물, 전체}} = A_{\text{말레산 무수물, 통과 당}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{n-부탄, 입}}}{\dot{n}_{\text{n-부탄, 새로 넣은}}}$$

$$\text{재순환율} = \frac{\dot{n}_{\text{n-부탄, 재순환}}}{\left(\dot{n}_{\text{n-부탄, 재순환}} + \dot{n}_{\text{n-부탄, 퍼지}}\right)}$$

$M_{\text{말레산 무수물}}$: 생성된 말레산 무수물의 질량 [g]

$V_{\text{촉매}}$: 촉매 입자 사이의 부피를 포함하여, 변환이 수행되는 동안 촉매가 차지하는 총 부피 [l]. 관 다발 반응기가 사용될 경우, $V_{\text{촉매}}$는 촉매의 베드 부피에 해당하며, 모든 반응 영역에 걸쳐 합산된다. 유동 베드 반응기가 사용될 경우, $V_{\text{촉매}}$는 유동화되지 않은 촉매의 부피에 해당한다.

t: 시간 단위 [h]

$V_{\text{탄화수소}}$: 반응기 입구에서 0℃ 및 0.1013 MPa로 표준화된 기체상 탄화수소의 부피 [l (STP)] (이론적 변수. 탄화수소가 상기 조건 하에 액체 상인 경우, 가설적 기체 부피를 계산하기 위해 이상 기체의 법칙을 사용함.)

$V_{\text{기체}}$: 반응기 입구에서 0℃ 및 0.1013 MPa로 표준화된 기체 총량의 부피 [l (STP)]

$C_{\text{n-부탄, 통과 당(per pass)}}$: 반응기 1회 통과 당 탄화수소의 변환율

$S_{\text{말레산 무수물, 통과 당(per pass)}}$: 반응기 1회 통과 당 말레산 무수물의 선택성

$Y_{\text{말레산 무수물, 통과 당(per pass)}}$: 반응기 1회 통과 당 말레산 무수물의 수율

$S_{\text{아크릴산, 통과 당(per pass)}}$: 반응기 1회 통과 당 아크릴산의 선택성

$S_{\text{아세트산, 통과 당(per pass)}}$: 반응기 1회 통과 당 아세트산의 선택성

$Y_{\text{말레산 무수물, 전체}}$: 계에서 말레산 무수물의 총 수율

$n_{\text{n-부탄,입(in)}}$: 반응기 입구에서 n-부탄의 질량 유량 [몰/h]

$n_{\text{n-부탄,출(out)}}$: 반응기 출구에서 n-부탄의 질량 유량 [몰/h]

$n_{\text{n-부탄, 새로 넣은(fresh)}}$: 외부로부터 새로 계에 공급된 n-부탄의 질량 유량 [몰/h]

$n_{n-부탄, 재순환}$: 순환 기체를 통해 재순환된 n-부탄의 질량 유량 [몰/h]

$n_{n-부탄, 퍼지(purge)}$: 배출 기체로서 순환 기체로부터 배출된 n-부탄의 질량 유량 [몰/h]

$n_{말레산 무수물, 출(out)}$: 반응기 출구에서 말레산 무수물의 질량 유량 [몰/h]

재순환율: n-부탄에 대한 재순환율

T_{SB}: 반응 영역에서의 평균 염욕 온도. 이는 반응기에 공급된 염 용융물 및 반응기로부터 나오는 염 용융물의 온도 평균에 해당한다.

실시예

바나듐의 평균 산화 상태의 결정

바나듐의 평균 산화 상태는 전위차계 적정에 의해 결정되었다. 상기 결정을 위해, 각 경우 200 내지 300 mg의 시료를, 15 mL의 50% 황산과 5 mL의 85% 인산의 혼합물에 아르곤 대기 하에 가하고, 가열하면서 용해시켰다. 이어서 상기 용액을 2개의 Pt 전극이 장착된 적정 용기로 옮겼다. 적정은 각각 80℃에서 수행되었다. 먼저, 0.1 몰 과망간산 칼륨 용액으로 적정을 수행하였다. 전위차 곡선에서 두 단계가 수득될 경우, 바나듐은 +3부터 +4 미만의 평균 산화 상태에 있다. 하나의 단계만이 수득될 경우, 바나듐은 +4부터 +5 미만의 산화 상태에 있다.

전자의 경우 (두 단계 / $+3 \leq V_{ox} < +4$), 용액은 V^{+5}를 함유하지 않으며, 즉 모든 바나듐이 적정에 의해 포획된 것이다. 0.1 몰 과망간산 칼륨 용액의 소비 및 두 단계의 위치가 V^{3+} 및 V^{4+}의 양을 계산하는 데 사용된다. 그렇게 한 가중 평균에 의해 평균 산화 상태를 수득한다.

후자의 경우 (한 단계 / $+4 \leq V_{ox} < +5$), 0.1 몰 과망간산 칼륨 용액의 소비가 V^{4+}의 양을 계산하는 데 사용될 수 있다. 이어서 상기 수득된 용액의 모든 V^{5+}를 0.1 몰 황산 암모늄 철(II) 용액으로 환원시키고 0.1 몰 과망간산 칼륨 용액으로 재산화시키는 것은 바나듐 총량의 계산을 가능하게 한다. 바나듐의 총량과 V^{4+}의 양 사이의 차이에 의해 원래 존재하는 V^{5+}의 양을 수득한다. 그렇게 한 가중 평균에 의해 평균 산화 상태를 수득한다.

중공 원통의 측부 파쇄 강도 측정

측부 파쇄 강도를 측정하기 위해, 각 경우 둥근 측부 표면이 적절한 측정 장치의 평면 금속 지지 판 위에 있도록 상기 중공 원통을 연속적인 측정으로 평가하였다. 상기 두 평면-평행인 말단 표면은 따라서 수직의 방향에 놓였다. 다음, Y평면의 금속 다이를 위에서부터 1.6 mm/분의 전진 속도로 상기 중공 원통에 적용하고, 상기 중공 원통에 적용된 힘의 시간에 따른 변화를 그것이 파쇄될 때까지 기록하였다. 개개의 중공 원통의 측부 파쇄 강도는 적용된 최대 힘에 해당한다.

측부 파쇄 강도를 측정하기 위해, 각 경우 30 개의 개별적 측정을 수행하여 평균 값을 형성하였다.

실험 플랜트 1 (단일 통과)

실험 플랜트(1)는 공급 단위 및 반응기 관을 구비하였다. 관 다발 반응기를 반응기 관으로 대체하는 것이, 반응기 관의 치수가 공업적 반응기 관의 범위에 있는 한, 실험실 또는 파일럿 플랜트 규모에서도 대단한 정도로 가능하다. 상기 플랜트는 단일 통과 방식으로 작동되었다.

탄화수소를 제어된 질량 유량으로 펌프를 통해 액체 형태로 도입하였다. 도입된 산소성 기체는 제어된 질량 유량을 갖는 공기였다. 트리에틸 포스페이트(TEP)를 물에 용해된 액체 형태로, 유사하게 제어된 질량 유량으로 도입하였다.

상기 관 다발 반응기 단위는 하나의 반응기 관을 갖는 관 다발 반응기로 구성되었다. 반응기 관의 길이는 6.5 m, 내경은 22.3 mm였다. 반응기 관 내에서, 20 개의 온도 측정 지점을 갖는 다중-열적 요소(multithermal element)가 외경 6 mm의 보호 관 내에 배치되었다. 반응기는 제어가능한 열 전달 회로에 의해 가열되었다. 사용된 열 전달 매체는 염 용융물이었다.

반응기 관은 바닥에서부터 상단까지 반응 기체 혼합물에 의해 유동하였다. 6.5 m-길이 반응기 관의 상부 0.2 m는 채워지지 않은 채 남아 있었다. 다음은 비활성 물질로서 형태를 가진 스테아타이트 몸체로 충진된 0.3 m-길이의 예열 영역이 뒤따랐다. 예열 영역에는 총 2180 ml의 촉매를 함유하는 촉매 베드가 뒤따랐다.

관 다발 반응기 단위의 바로 하류에서, 기체상 생성물을 꺼내어 기체 크로마토그래피 온-라인 분석으로 공급하였다. 기체상 반응기 배출물의 주류는 플랜트로부터 배출되었다.

실험 플랜트 2 (순환 기체)

실험 플랜트(2)는 흡수제 단위 및 순환 기체 재순환이 보강된 실험 플랜트(1)였다. 실험 플랜트(1)과의 차이점을 이하에 요약한다:

· "직접 통과" 대신 순환 기체 방식.

· 2176 ml(2180 ml 대신)의 촉매 충진량.

· 용해성 유기 산화 생성물, 예를 들면 말레산 무수물, 아크릴산 및 아세트산을 제거하기 위해 용매로서 물을 가지고 작동되는 세척 컬럼으로 기체상 반응기 배출물을 공급.

· 남은 기류 일부의 배출 기체로서의 배출 및 다른 일부의 순환 기류로서의 질량 유량-제어된 재순환. 순환 기류는 주로 산소, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소 및 변환되지 않은 n-부탄을 포함함.

촉매 1의 제조

질소로 비활성화된 배플을 가지며 가압된 물에 의해 외부적으로 가열될 수 있는 8 m^3의 스틸/에나멜 교반 탱크를 먼저 6.1 m^3의 이소부탄올로 충진하였다. 3-단계 임펠러 교반기를 켠 다음, 이소부탄올을 환류시키면서 90℃로 가열하였다. 상기 온도에서, 736 kg의 오산화 바나듐을 운반 나사에 의해 첨가하기 시작하였다. 약 20 분 후 원하는 양의 약 2/3의 오산화 바나듐이 첨가되면, 오산화 바나듐의 첨가를 계속하면서 900 kg의 105% 인산을 펌프로 주입하기 시작하였다. 펌프를 정화하기 위해, 0.2 m^3의 이소부탄올을 더 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물을 환류 하에 약 100 내지 108℃로 가열하고, 상기 조건 하에 14 시간 동안 두었다. 그 후, 뜨거운 현탁액을 미리 질소로 비활성화되고 가열된 압력 흡인 필터 내로 따르고, 약 100℃의 온도 및 0.35 MPa abs 이하의 흡인 필터 상의 압력에서 여과해내었다. 여과 케이크를 질소 중 100℃에서 약 1 시간 동안 일정하게 불도록 하여, 중앙에 배치된 높이-조절가능한 교반기로 교반하면서 블로우-드라이하였다. 상기 여과 케이크를 블로우-드라이한 다음, 이를 약 155℃로 가열하고 15 kPa abs(150 mbar abs)의 압력으로 저하시켰다. 건조는 건조된 촉매 전구체 중 2 중량% 미만의 잔류 이소부탄올 함량이 되도록 수행하였다.

이어서, 상기 건조된 분말을 6.5 m의 길이, 0.9 m의 내경 및 내부 나선형 코일을 갖는 회전 관 내에서 공기 중 2 시간 동안 처리하였다. 상기 회전 관의 회전 속도는 0.4 rpm이었다. 상기 분말을 60 kg/h의 양으로 회전 관 내로 운반하였다. 공기 공급 속도는 100 m^3/h였다. 회전 관의 외부 상에서 직접 측정한 5 개의 동일-길이 가열 영역의 온도는 250℃, 300℃, 340℃, 340℃ 및 340℃였다. 실온까지 식힌 다음, VPO 전구체를 1 중량%의 흑연과 균일하게 혼합하고 롤 압착기에서 압착하였다. 상기 압착된 물질 중 400 μm 미만의 입자 크기를 갖는 미세 물질을 체질해내고 상기 압착으로 다시 공급하였다. 400 μm 이상의 입자 크기를 갖는 거친 물질을 추가의 2 중량%의 흑연과 혼합하고 정제화 기계에서 11 N의 측부 파쇄 강도를 갖는 5 x 3 x 2.5 mm의 중공 원통(외경 x 높이 x 내부 구멍 직경)으로 정제화하였다. 원하는 양의 촉매 전구체를 수득하기 위해, 여러 배치를 수행하였다.

수득되는 5 x 3 x 2.5 mm 중공 원통 약 2.7 t을 9 내지 10 cm의 베드 높이에서, 직렬로 연결된 2 개의 동일한 벨트 소성 장치로 구성되고 총 8 개의 소성 영역을 갖는 벨트 소성 장치의 기체-투과성 운반 벨트에 연속적으로 도입하였다. 먼저 상기 벨트 소성 장치의 작동 변수를 초기에 확립하기 위해 1.4 t을 사용하였다. 이들은 균일한 물질을 구성하지 않으므로, 다음 단계에서 더 이상 고려되지 않았다.

상기 벨트 소성 장치는 대기압에서 작동하였다. 소성 영역 (4)와 (5) 사이에 둘러싸인 전이 영역이 배치되었다. 8 개의 소성 영역 각각은 기체 순환을 생성하기 위한 송풍기를 포함하였다. 8 개 소성 영역의 각각에 원하는 양의 원하는 신선한 기체를 공급하였다. 원하는 대기압을 수득하기 위해, 적절한 양의 기체를 빼내었다. 각 소성 영역에서 단위 시간 당 순환하는 기체의 부피는 단위 시간 당 공급되거나 빼내는 기체의 부피보다 컸다. 두 개의 연속적인 소성 영역 사이에 각 경우 기체 교환을 감소시키기 위한 분할 벽이 배치되었고, 이는 촉매 전구체의 유동 영역에서 개방되었다. 각 소성 영역의 길이는 1.45 m였다. 운반 벨트의 속도는 소성 영역 당 약 2 시간의 원하는 체류 시간에 해당하도록 조절되었다. 개개의 영역은 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 작동되었다:

[표 1]

벨트 소성 장치의 작동 변수

영역	온도	공급된 새로운 기체
소성 영역 1	250℃까지 가열	공기
소성 영역 2	250℃에서 유지	공기
소성 영역 3	250℃에서 유지	공기
소성 영역 4	310℃까지 가열	공기
전이 영역	200℃까지 식힘	공기
소성 영역 5	425℃까지 가열	N_2
소성 영역 6	425℃에서 유지	N_2/H_20 증기 (1:1)
소성 영역 7	425℃에서 유지	N_2/H_20 증기 (1:1)
소성 영역 8	실온까지 식힘	N_2

이러한 방식으로, 약 1.3 t의 최종 촉매(1)가 연속적으로 제조되었다. 상기 촉매의 대표적인 평균 시료는 다음 데이터를 가졌다:

* 바나듐의 평균 산화 상태 (V_{ox}): 4.15

* 측부 파쇄 강도 (SDF): 9.4 N

촉매 2의 제조

건조된 촉매 전구체 분말이 촉매 1에 대하여 기재된 바와 같이 제조되었다.

이어서, 상기 건조된 분말을 6.5 m의 길이, 0.9 m의 내경 및 내부 나선형 코일을 갖는 회전 관 내에서 공기 중 2 시간 동안 처리하였다. 상기 회전 관의 회전 속도는 0.4 rpm이었다. 상기 분말을 60 kg/h의 양으로 회전 관 내로 운반하였다. 공기 공급 속도는 100 m^3/h였다. 회전 관의 외부 상에서 직접 측정한 5 개의 동일-길이 가열 영역의 온도는 250℃, 300℃, 340℃, 340℃ 및 340℃였다. 실온까지 식힌 다음, VPO 전구체를 1 중량%의 흑연과 균일하게 혼합하고 롤 압착기에서 압착하였다. 상기 압착된 물질 중 400 μm 미만의 입자 크기를 갖는 미세 물질을 체질해내고 상기 압착으로 다시 공급하였다. 400 μm 이상의 입자 크기를 갖는 거친 물질을 추가의 2 중량%의 흑연과 혼합하고 정제화 기계에서 10 N의 측부 파쇄 강도를 갖는 5 x 3 x 3 mm의 중공 원통(외경 x 높이 x 내부 구멍 직경)으로 정제화하였다. 원하는 양의 촉매 전구체를 수득하기 위해, 여러 배치를 수행하였다.

수득되는 5.5 x 3 x 3 mm 중공 원통을 9 내지 10 cm의 베드 높이에서, 소성 영역으로 구성된 벨트 소성 장치의 기체-투과성 운반 벨트 상에 연속적으로 배치하였다. 소성은 촉매 1에 대하여 기재된 것과 같이 수행되었다.

대표적인 시료를 취하였다. 이는 다음 데이터를 가졌다:

* 바나듐의 평균 산화 상태 (V_{ox}): 4.14

* 측부 파쇄 강도 (SCS): 8 N

실시예 1 내지 11에 대한 머리말

실시예 1 내지 11은 전술한 촉매(1)를 사용하여 전술한 실험 플랜트(1)에서 수행되었다. 보고된 분석 결과는 약 300 시간의 촉매 진행 시간 후 수득되었다. 소정의 변수 하에, 평균 염욕 온도 T_{sa}는 각 경우 약 80%의 변환율 $C_{n-부탄,\ 통과\ 당(per\ pass)}$을 얻도록 조절되었으므로, 각각의 실시예는 서로에 대하여 비교할 만하다.

실험 플랜트(1)가 단일 통과 방식으로 작동되는 경우에도, 상기 반응기 입구 기류의 조성, 및 n-부탄 농도, 산소 농도 및 압력에 대한 반응기 내 공정 변수는 n-부탄 재순환(재순환 통과 방식)을 갖는 상응하는 방법과 유사하였다. 따라서 상기 실시예는 반응기의 작동 및 성능 데이터, 특히 변환율, 선택성, 수율 및 공간-시간 수율에 관하여, n-부탄 재순환(재순환 통과 방법)을 갖는 상응하는 방법의 경우에도 대표적이며 융통가능하다.

실시예 1 내지 5(비교예)

본 실시예에서, 산소 농도는, 0.33 MPa abs의 일정한 반응기 입구 압력 및 2.0 부피%의 반응기 입구 기류 중 일정한 n-부탄 농도에서, 초기에 19.9 부피%에서 12.4부피%까지 변하였다. 상기 변화는 공기를 질소로 부분적으로 치환함으로써 수행되었다.

표 2에서 재현된 결과들은 산소 농도가 19.9 부피%에서 12.4 부피%로 감소되었으며, 따라서 산소 분압이 그에 따라 감소될 경우, 말레산 무수물 선택성은 3.9%, 말레산 무수물 수율은 2.4%만큼 저하되었음을 보여준다. 공간-시간 수율은 4.2 g/lh만큼 감소되었다. 동시에, 약 80%의 원하는 n-부탄 변환율을 위해 요구되는 평균 염욕 온도는 404℃부터 419℃까지 15℃만큼 상승하며, 이는 현저하게 더욱 빠른 촉매의 비활성화, 및 따라서 상당히 짧은 진행 시간을 초래한다.

실시예 6 내지 8(비교예)

본 실시예에서, 산소 농도는, 0.066 MPa abs의 일정한 산소 분압 및 2.0 부피%의 반응기 입구 기류 중 일정한 n-부탄 농도에서, 초기에 19.9 부피%에서 15.0 부피%까지 변하였다. 이는 반응기 입구 압력이 0.33에서 0.44 MPa abs로 증가하는 것과 관련되었다. 상기 변화는 공기를 질소로 부분적으로 치환함으로써 수행되었다.

표 3에 재현된 결과는 일정한 산소 분압에서 산소 농도가 19.9 부피%에서 15.0 부피%로 감소되고 따라서 반응기 입구 압력이 그에 상응하여 증가될 경우, 반응기 입구 기류의 n-부탄 농도가 2.0 부피%일 때, 말레산 무수물의 선택성이 1.3% 저하되었고, 말레산 무수물의 수율은 0.9% 저하되었음을 나타낸다. 공간-시간 수율은 1.6 g/lh만큼 감소되었다.

실시예 9(비교예) 및 실시예 10 및 11

본 실시예에서, 산소 농도는 0.066 MPa의 일정한 산소 분압에서 초기에 19.9 부피%에서 12.6 부피%까지 변하였고, 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도는 초기에 2.0 부피%에서 1.2 부피%까지 변하였다. 이는 반응기 입구 압력이 0.33에서 0.52 MPa abs로 증가하는 것과 관련되었다. 상기 변화는 공기를 질소로 부분적으로 치환함으로써, 및 또한 공급되는 n-부탄의 양을 감소시킴으로써 수행되었다.

표 4에 재현된 결과는, 반응기 입구 기류의 n-부탄 농도가 2.0 부피%에서 1.2 부피%로 동시에 감소될 때, 실질적인 말레산 무수물 수율의 손실 없이, 그리고 부수적 성분인 아크릴산 및 아세트산의 형성의 증가 없이, 일정한 산소 분압에서 산소 농도가 19.9 부피%에서 12.6 부피%로 감소되고 따라서 반응기 입구 압력이 상응하여 증가함을 보여준다. 실험 데이터로부터 계산된 0.2%의 말레산 무수물 수율의 작은 감소는, 기술적으로 복잡하고 비용이 드는 방식으로 순수한 산소를 첨가

할 필요가 있는 19.9 부피%의 산소 농도와는 대조적으로, 15.2 부피% 이하의 산소 농도에서 산소-함유 기체로서 공기를 첨가하는 것이 가능하다는 대단한 장점에 의해 보상되고도 남는다. 따라서 어쩌면 약간 더 낮은 말레산 무수물 수율에도 불구하고, 본 발명에 따르는 방법은 그 전반에 있어서, 이제는 가능한 공기의 사용으로 인하여 종래 기술의 방법에 비하여 현저한 장점을 갖는다.

실시예 12 내지 25에 대한 머리말

실시예 12 내지 25는 전술한 촉매(2)를 사용하여 전술한 실험 플랜트(2)에서 수행되었다. 보고된 분석 결과는 약 300 시간의 촉매 진행 시간 후 수득되었다. 소정의 변수 하에, 평균 염욕 온도 T_{SB}는 각 경우 약 85%의 변환율 $C_{n-부탄,\ 통과\ 당(per\ pass)}$을 얻도록 조절되었으므로, 각각의 실시예는 서로에 대하여 비교할 만하다.

본 실시예에서는, 일정한 n-부탄 농도 및 일정한 GHSV에서 재순환되는 배출 기체의 양이 변화되었다. 비교를 위해, 실시예 12, 13, 19 및 20은 재순환 없이 수행되었다.

표 5에서 재현된 결과는, n-부탄의 재순환이 58%에서 63.1%로 말레산 무수물 수율 $Y_{말레산,\ 전체}$의 증가를 얻는 결과를 가져온 것을 보여준다. 뿐만 아니라, 염욕 온도는 416℃에서 394℃까지 감소될 수 있다. 트리에틸 포스페이트의 양은 본 발명에 따르는 방법에서 감소될 수 있고, 이는 본 방법의 경제적 실행가능성에서 추가의 개선의 결과를 가져온다. 공간-시간 수율은 일정한 n-부탄 부하에서 단지 약간만 감소한다.

표 6에서 재현된 결과는 본 발명에 따르는 방법에서 n-부탄의 재순환은, 반응기의 안전한 작동이 더 높은 n-부탄 부하에서도 여전히 가능하므로, 130.5 g/lh에 이르는 공간-시간 수율의 증가의 결과를 추가로 가져옴을 보여준다. 단일 통과 방법의 작업 변수를 순환 기체 방식의 변수로 바꿈으로써 필적할만한 공간-시간 수율을 수득하는 안정한 작업 지점 이하에서 시작하는 것이 가능하지만, 본 발명에 따르는 방법에서 말레산 무수물 수율 $Y_{말레산\ 무수물,\ 전체}$는 단일 통과 방법에서보다 5.4 abs% 및 9.5 rel% 더 높다.

[표 2]

0.33 MPa abs의 일정한 반응기 입구 압력 및 반응기 입구 기류 중 2.0 부피%의 일정한 n-부탄 농도에서 산소 농도의 변화

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
반응기 입구 압력 [MPa abs]	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
산소 농도 [부피%]	19.9	16.4	15.3	13.7	12.4
n-부탄 농도 [부피%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$C_{n-부탄,\ 통과\ 당}$ [%]	79.4	80.3	80.3	80.4	80.4
T_{SB} [℃]	404	412	412	416	419
$Y_{말레산\ 무수물,\ 통과\ 당}$ [%]	56.5	55.4	54.9	54.6	54.1
$S_{말레산\ 무수물,\ 통과\ 당}$ [%]	71.2	69.0	68.4	68.0	67.3
$S_{아크릴산,\ 통과\ 당} + S_{아세트산,\ 통과\ 당}$ [%]	3.3	2.9	2.9	2.8	2.6
공간-시간 수율 [g/lh]	98.9	97.0	96.1	95.6	94.7

전체 실험 시리즈 동안, 다음 변수는 일정하게 유지되었다:

·GHSV = 2000 l (STP)/$l_{촉매}$·h

·트리에틸 포스페이트(TEP)의 농도 = 2 부피 ppm

·기류의 농도 = 3 부피%

[표 3]

0.066 MPa abs의 산소 분압 및 반응기 입구 기류 중 2.0 부피%의 일정한 n-부탄 농도에서 산소 농도의 변화

	실시예 6	실시예 7	실시예 8
반응기 입구 압력 [MPa abs]	0.33	0.42	0.44
산소 농도 [부피%]	19.9	15.4	15.0
n-부탄 농도 [부피%]	2.0	2.0	2.0
$C_{n\text{-부탄, 통과 당}}$ [%]	79.8	80.2	80.0
T_{SB} [℃]	407	404	404
$Y_{말레산 무수물, 통과 당}$ [%]	55.6	55.0	54.7
$S_{말레산 무수물, 통과 당}$ [%]	69.7	68.5	68.4
$S_{아크릴산, 통과 당} + S_{아세트산, 통과 당}$ [%]	3.1	3.4	3.5
공간-시간 수율 [g/lh]	97.3	96.3	95.7

전체 실험 시리즈 동안, 다음 변수는 일정하게 유지되었다:

·GHSV = 2000 l (STP)/$l_{촉매}$·h

·트리에틸 포스페이트(TEP)의 농도 = 2 부피 ppm

·기류의 농도 = 3 부피%

[표 4]

0.066 MPa의 일정한 산소 분압 및 반응기 입구 기류 중 n-부탄 농도의 변동에서 산소 농도의 변화

	실시예 9	실시예 10	실시예 11
반응기 입구 압력 [MPa abs]	0.33	0.44	0.52
산소 농도 [부피%]	19.9	15.2	12.6
n-부탄 농도 [부피%]	2.0	1.5	1.2
GHSV [l (STP)/$l_{촉매}$ · h]	2000	2600	3300
$C_{n\text{-부탄, 통과 당}}$ [%]	80.2	80.0	80.3
T_{SB} [℃]	407	408	412
$Y_{말레산 무수물, 통과 당}$ [%]	55.7	55.6	55.5
$S_{말레산 무수물, 통과 당}$ [%]	69.4	69.5	69.1
$S_{아크릴산, 통과 당} + S_{아세트산, 통과 당}$ [%]	3.1	3.2	3.1
공간-시간 수율 [g/lh]	97.5	97.3	97.1

전체 실험 시리즈 동안, 다음 변수는 일정하게 유지되었다:

·트리에틸 포스페이트(TEP)의 농도 = 2 부피 ppm

·기류의 농도 = 3 부피%

[표 5]

44 l (STP)/lh의 일정한 n-부탄 부하에서 재순환율의 변화

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
재순환율 [%]	0	0	38.6	54.5	65.1	74.1	79.4
반응기 입구 압력 [MPa abs]	0.33	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
산소 농도 [부피%]	19.9	19.9	17.8	16.3	14.3	11.5	8.4
n-부탄 농도 [부피%]	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
GHSV [l (STP)/$l_{촉매}$ · h]	2200	4400	4400	4400	4400	4400	4400
$C_{n-부탄, 통과 당}$ [%]	84.5	84.6	84.8	84.5	84.8	84.8	85.1
T_{SB} [℃]	416	394	394	396	399	410	420
$Y_{말레산 무수물, 전체}$ [%]	58.0	57.9	61.5	62.6	62.3	63.1	61.6
공간-시간 수율 [g/lh]	111.7	111.5	111.5	110.3	108.3	107.8	104.6
TEP [부피ppm]	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

전체 실험 시리즈 동안, 다음 변수는 일정하게 유지되었다:

·기류의 농도 = 3 부피%

[표 6]

53 l (STPL)/lh의 일정한 n-부탄 부하에서 재순환율의 변화

	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25
재순환율 [%]	0	0	39	50	60	64.5	79.4
반응기 입구 압력 [MPa abs]	0.33	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
산소 농도 [부피%]	19.9	19.9	17.1	15.8	14.1	13.2	8.7
n-부탄 농도 [부피%]	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
GHSV [l (STP)/$l_{촉매}$ · h]	2200	4400	4400	4400	4400	4400	4400
$C_{n-부탄, 통과 당}$ [%]	유실	84.6	85	84.6	85.1	85.2	84.8
T_{SB} [℃]	n.d.	392	397	399	402	405	419
$Y_{말레산 무수물, 전체}$ [%]	n.d.	56.1	60.0	60.7	61.5	60.8	59.2
공간-시간 수율 [g/lh]	n.d.	129.6	130.5	129.6	129.4	127.1	121.3
TEP [부피ppm]	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
n.d.: 측정되지 않음							

전체 실험 시리즈 동안, 다음 변수는 일정하게 유지되었다:

·기류의 농도 = 3 부피%

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기체 상의 n-부탄을 불균질 촉매 하에 바나듐-, 인- 및 산소-함유 촉매 상에서 산소-함유 기체로 350 내지 500℃ 범위의 온도로 반응기 단위 내에서 산화시키고, 형성된 말레산 무수물을 꺼내어 변환되지 않은 n-부탄과 물을 포함하는 기류를 형성하고, 상기 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시킴으로써 말레산 무수물을 제조하며, 상기 반응기 단위에 0.5 내지 1.5 부피%의 n-부탄 농도 및 5 내지 21 부피%의 산소 농도를 갖는 입구 기류(inlet stream)를 공급하고, 상기 입구에서 상기 반응기 단위에 0.4 내지 2 MPa abs의 압력을 유지하고, 상기 입구 기류로부터 반응기 1회 통과당 40 내지 100%의 n-부탄을 변환시키는 것을 포함하는 말레산 무수물의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 1 내지 1.5 부피%의 n-부탄 농도를 갖는 입구 기류를 상기 반응기 단위에 공급하는 방법.

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 10 내지 18 부피%의 산소 농도를 갖는 입구 기류를 상기 반응기 단위에 공급하는 방법.

청구항 4.

제 1 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 0.4 내지 1 MPa abs의 압력을 갖는 입구 기류를 상기 반응기 단위에 공급하는 방법.

청구항 5.

제 1 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 0℃ 및 0.1013 MPa abs로 표준화된, 공급된 입구 기류의 부피를 기준으로, 그리고 모든 반응 영역에 걸쳐 합산된 촉매의 베드 부피를 기준으로, 2000 내지 10,000 h^{-1}의 GHSV가 상기 입구 기류의 유량에 의해 반응기 단위에서 유지되는 방법.

청구항 6.

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 산소-함유 기체가 공기인 방법.

청구항 7.

제 1 내지 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 불균질 촉매된 기체 상 산화반응이 휘발성 인(phosphorus) 화합물의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 8.

제 1 내지 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 반응기 단위가 유동 베드 반응기 단위인 방법.

청구항 9.

제 1 내지 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 반응기 단위가 열 전달 매체에 의해 냉각되는 적어도 하나의 반응 영역을 갖는 관 다발 반응기 단위인 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 열 전달 매체에 의해 냉각되는 적어도 두 개의 반응 영역을 갖는 관 다발 반응기 단위가 사용되는 방법.

청구항 11.

제 1 내지 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 변환되지 않은 n-부탄의 적어도 40%가 상기 반응기 단위로 재순환되는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 변환되지 않은 n-부탄의 40 내지 80%가 상기 반응기 단위로 재순환되는 방법.

청구항 13.

제 1 내지 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기 단위로부터 꺼낸 기류로부터 말레산 무수물을 제거하고, 말레산 무수물이 제거된 상기 기류의 적어도 일부를 반응기 단위로 재순환시키는 방법.