

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B01J 27/186

(45) 공고일자 1999년02월 18일

(11) 등록번호 특0174273

(24) 등록일자 1998년11월04일

(21) 출원번호	특1991-008203	(65) 공개번호	특1991-019676
(22) 출원일자	1991년05월 17일	(43) 공개일자	1991년12월 19일
(30) 우선권주장	7/526,457 1990년05월21일 미국(US)		
(73) 특허권자	사이언티픽 디자인 캠페니 인코포레이티드 토마스 다블류 토웰 미합중국 뉴저지주 07643 리틀 웨리시 인더스트리얼 아바뉴 49		
(72) 발명자	브루노 제이 배런		
(74) 대리인	미합중국 텍사스주 77096 휴스턴시 엠마진 5415 차윤근, 차순영		

심사관 : 이태영

(54) 개선된, 무수법 인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 산화 촉매

요약

진한 인산에 의한 환원된 바나듐 화합물의 침지 동안 몰리브덴 화합물 개질제를 약 0.005-0.025/1 Mo/V의 양으로 촉매에 첨가시키는 것으로 구성되는, 바나듐 및 인, 양연 및 리튬 혼합 산화물을 함유하고 n-부탄의 부분 산화를 위해 사용된 산화 촉매에서의 개선, Mo의 첨가는 비개질촉매보다 오랫동안 존재하고 보다 활성인 시스템인 매우 안정한 촉매를 생성시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

개선된, 무수법 인/바나듐/아연/리튬 혼합산화물 산화 촉매

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디카르복실산 및 무수물을 제조하기 위한 탄화수소의 부분 산화에 사용하기 위한 개선된 PV0-아연 활성화, 리튬 개질 촉매에 관한 것이다. 보다 특별하게, 본 발명은 무수 시스템에서 제조된 개선된 인-바나듐 혼합 산화물 촉매에 관한 것이다.

기본적으로, 산화 촉매들을 제조하기 위해 사용된 모든 방법들은 +5 이하의 원자가 상태로 바나듐을 얻으려 했다. 이를 얻기 위한 한가지 방법은 +5 이하의 원자가 상태로의 바나듐으로 시작하는 것이다. 가장 광범위하게 당분야에 사용된 다른 방법은 +5 상태로의 바나듐으로 시작하여 원자가를 +5 이하로 감소시키는 것이다. 본 발명은 후자 방법에 관한 것이다. 이들 촉매를 얻기 위해 상기 방법에 대한 많은 변경이 사용되었다.

한가지 방법에서, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 HCl로 용액 내에서 감소되어 염화 바나딜이 얻어진다. 통상적인 촉매 제조는 바나듐, 인 및 다른 성분들을 통상적인 용매에 용해시키는 것과 관련된 것이다.

원자가 +5인 바나듐 화합물 예컨대, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 초기에 사용하고 나서, 촉매 제조동안 예컨대, 염산으로 낮은 원자가로 감소시켜 바나듐 옥시염, 염화 바나딜을 원위치에 형성시켜 원자가 5이하인 감소된 바나듐을 얻는다. 바나듐 화합물은 염산 같은 환원 용매에 용해되고, 이때, 용매는 반응을 위한 용매를 형성할 뿐 아니라 바나듐 화합물의 원자가를 5이하로 감소시킨다. 바람직하게, 바나듐 화합물은 먼저 용매에 용해되고 나서, 존재한다면 인 및 다른 성분들이 첨가된다. 복합체를 형성시키기 위한 반응은 열의 적용으로 가속화될 것이다. 그리고 나서, 형성된 복합체는 침전 단계 없이 용액으로서 캐리어 상에 침전되고, 건조된다. 대개, 바나듐의 평균 원자가는 캐리어상 침전시 약 +2.5 내지 4.6일 것이다.

다른 방법에서, 캐리어와 또는 없이, 불활성 액체 내 성분들의 콜로이드 분산액으로부터의 금속 화합물들의 침전으로 촉매가 제조된다. 몇 가지 경우에, 촉매는 용융 금속 화합물들로서 캐리어 상에 침전될 것이다. 가열시키고, 인산의 무수 형태를 바나듐 화합물들 및 다른 성분들과 혼합하여 촉매를 또한 제조했다. 임의의 제조방법에서, 열이 적용되어 복합체의 형성을 가속화시킬 수 있다.

알칼성 HCl 용액 내 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 환원으로 염화 바나딜을 얻기 위한 방법은 Koppel 일행의 Zeit. anorg. Chem, 45, p. 346-351, 1905에 기술된다. 상기 방법은 예컨대, Kerr의 미합중국 특허 제3,255,211호에 의해 용매가 또한 환원제로서 제공되는, 인-바나듐 산화 촉매의 제조를 위해 추천된다. 잇따라, 예컨대, 미합중국 특허 제4,043,943호, 제4,251,390호, 제4,283,307호; 및 제4,418,003호는 바나듐을 환원시켜 염기성 인-바나듐촉매를 제조하는 무수법이라 대개 일컬어지는 상기 방법을 사용했다. 상기 후자 방법에 의해 생성된 촉매는 다른 방법에 의한 유사 촉매보다 대개 우수함이 밝혀졌다. 특히하게, 무수법으로 되돌아가기 전에 상기 류의 산화촉매들에 야기되는 것은, 참된 풍부한 원소들을 얻기 바나듐-인 조성물에 첨가하는 것이고, 이때, v, p 및 o 이외에, 촉매는 9개의 다른 원소들을 포함해야만 한다. (참고; 미합중국 특허 제4,104,586호) 촉매는 만족스럽지만, 다수의 성분들 및 촉매 성능에 대한 그들의 변화효과 때문에

제조에는 어려움이 없다.

무수시스템은 단지 v, p 및 o로의, 미합중국 특허 제4,043,943호 내 시나이더 방법으로서의 원리로 되돌아갔다. 그러나, 상기 촉매는 예컨대, 미합중국 특허 제4,017,521호에 기술된 바와 같은 매우 특이한 활성화 과정을 요구했다. 바론(Barone)(미합중국 특허 제4,251,390호)은, Zn의 첨가가 특이 활성화 방법에 대한 요구를 경감시키고, 보다 용이하게 활성화되고, 영기 촉매와 동일하거나 그보다 우수한 성능(전환률/선택도/수율)을 나타낼 뿐 아니라 반응 시스템의 열 소동(heat upset)에 매우 안정한 촉매를 생성시킴을 보여주었다. 소량의 규소 및 리튬 혼합물들이 P/V/Zn 촉매의 촉매 효과를 향상시킴이 또한 밝혀졌다.

미합중국 특허 제4,147,661호는 바나듐에 대한 원자비 0.0025 내지 1:1로, 부가적으로 W, Sb, Ni 및/또는 Mo를 함유하는 높은 표면적의 PV0 혼합 산화물 촉매를 기술한다.

모든 PV0 함유 촉매들이 면한 특이한 문제는, 인의 손실이고, 이러한 문제 및 다양한 해결책에 대한 논의는 미합중국 특허 제4,515,899호에서 찾을 수 있다.

많은 참고문헌은 n-부탄의 부분 산화로의 말레산 무수물의 생성에 적합한 산화 촉매를 기술하고, 상기 촉매들은 인, 바나듐 혼합 산화물 촉매의 한 성분으로서 몰리브덴을 포함한다. 예컨대, 미합중국 특허 제3,980,585호는 Te, Zr, Ni, Ce, W, Pd, Ag, Mn, Cr, Zn, Mo, Re, Sn, Ia, Hf, Ta, Th, Ca, U 또는 Sn 중 하나와 P, V, Cu를 함유하는 촉매를 기술하고; 미합중국 특허 제4,056,487호는 Nb, Cu, Mo, Ni, Co, +Ce, Nd, Ba, Hf, U, Ru, Re, Li 또는 Mg 중 하나 이상을 함유하는 PV0 촉매를 기술한다. 미합중국 특허 제4,515,904호는 금속; V의 원자비 0.001 내지 0.2:1로, Mo, Zn, W, U, Sn, Bi, Ti, Zr, Ni, Cr 또는 Co 중 하나의 금속을 포함하는 PV0 촉매의 제조방법을 기술한다.

미합중국 특허 제4,418,003호는 Na 또는 Li에 의해 불활성화되고, Zr, Ni, Ce, Cr, Mn, Ni 및 Al을 또한 포함하는, Zn 또는 Mo를 함유하는 PV0 촉매들을 기술한다.

미합중국 특허, 제4,251,390호는 Zn으로 활성화되고, Li 또는 Si로 개질된 무수법 PV0 산화촉매를 기술한다.

인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 촉매로의 특이 개질제의 첨가가 오랜 시간 동안 고수율의 무수물을 제공하는 높은 안정성의 촉매들을 생성시킴은 본 발명의 한가지 양상이다.

본 발명의 다른 양상은, 비개질촉매보다 낮은 P/V 비율이 조작시 촉매로부터의 인의 손실로의 부수적인 환원에 적합하다는 것이다.

본 발명은 바나듐 원자 당 몰리브덴 0.005-0.025원자를 함유하는 무수법 인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 산화 촉매를 개선시키는 것과 관련된다. 상기 촉매들은 실질적인 무수 유기 매질내 +5원자가 상태의 바나듐을 +5 이하의 원자수로 환원시키고, 상기 환원된 바나듐을 진한 인산 내에서 침지시키는 것으로 구성되는 방법에 의해 생성되고, 이때, 상기 방법에서의 개선점은 바나듐에 대한 몰비 0.005 내지 0.025:1, 바람직하게 0.01 내지 0.020:1로의 몰리브덴 화합물을 포함하여, 사용시 과도한 열 및 불순물에 의한 불활성화에 대한 우수한 내성 및 보다 높고 지속적인 생산성을 갖는 용이하게 활성화되는 촉매를 얻는다는 것이다. 적절한 건조 촉매들은 60-90%, 바람직하게 적어도 70%의 결정도를 갖는다.

보다 특이하게, 개선된 촉매는 오산화바나듐의 알콜성 HCl 용액 환원으로부터 생성된 것이고, 이때, 유기 용매는 알콜이고, 바나듐의 환원은 이것을 HCl과 접촉시켜 얻는다.

이는, 기체 HCl을, 현탁된 오산화바나듐을 갖는 알콜을 통해 통과시켜 편리하게 수행한다. 오산화바나듐은 HCl로 환원되고, 영화바나듐로서 용액으로 넣어진다.

환원의 원료는 진한 적갈색 용액이 나타날 때이다.

브롬화수소는 상기 시스템에서 환원제와 거의 동일할 것이다.

환원온도가 60°C를 넘지 않게, 바람직하게 55°C 이하로 유지되어야만 함이 바람직하다. 환원이 약 35°C-55°C, 바람직하게 40°C-55°C 범위의 온도에서 수행될 때 최적 활성 촉매가 결과된다.

대개, 촉매제조에서, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 파운드당 알콜 2500-4400ml, 바람직하게 3100-4200ml 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 파운드당 HCl 1.5-3.0파운드가 사용된다.

바나듐 및 인의 혼합 산화물을 얻기 위해, 예컨대, 85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 희석된 상업용 105 및 115% 인산으로부터 제조된 대략 99% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(98-101%)의 인산을 첨가하고, 바나듐 화합물을 침지(이때, 이는 진한 청록색으로의 용액 색깔 변화로 식별된다)시킨다. 그리고 나서, 건조된 촉매를 얻기 위해 알콜을 제거한다.

인산내 바나듐 화합물의 침지는, 색변화가 완료된 침지를 지시할 때까지 환류에서 대개 수행된다. 그러나, 이들 조건하에 약 1시간으로 최상의 촉매가 생성되는 것 같다. 대안적으로, 동등하게 우수한 촉매가, 연속적으로 알콜을 제거시키면서 약 1-2시간 동안의 느린 끓임으로 환류 침지 없이 얻어지고, 이때, 온도는 증가되고, 스트리핑은 표준 알콜 회복 조작에서와 같이 격렬해진다.

알콜의 스트리핑은 스트리퍼내 딱딱한 외피의 형성을 피하기 위해 그리고, 흐름성 슬러리를 생성시키기 위해 수행되어야만 한다. 딱딱한 외피가 형성되는 과정으로부터 제조된 촉매들이 보다 덜 활성적임이 밝혀졌다.

알콜의 최종 제거는 대개 110-170°C 범위의 온도에서 오븐 내 감압하에 수행되어서 스트리핑에서보다 낮은 온도 및 보다 덜 엄격한 조건이 작용된다.

1/4

260°C에서 3시간 동안 연도가스 오븐 내 회복된 건조 촉매의 굵기가 시간 동안 머물 노내 325°C에서의 통상적인 소성보다 활성인 촉매를 생성시킴이 밝혀졌다. 필적하는 조건을 제공할 임의의 활성화가 사용될 수 있지만, 숙련된 개업자는 결과되는 촉매성능을 최적화시키기 위해 다양한 조합물을 평가할 것이다. 대개, 소성 또는 굵기는 조성물의 촉매성질을 개선시키기에 충분한 시간 동안 200-350°C 범위의 온도에서일 것이다.

적용된 온도는 비교적 낮아서, 용어 소성은 적절하지 않게 될 것이다. 임의의 경우에, 이들 온도 조건하에 조성물의 가열은 유리함이 밝혀졌다. 특성 분말 X-선 회절 비 1.75-2.5를 갖는 재료를 생성시키기 위해 소성이 바람직하게 수행된다.

유기 용매는 바람직하게 일차 또는 이차 알콜 예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 3-메틸-2-부탄올, 2,2-디메틸-1프로판올, 1-헥사놀, 4-메틸-1-펜탄올, 1-헵타놀, 4-메틸-1-헥사놀, 4-메틸-1-헵타놀, 1,2-에탄디올, 글리세롤, 트리메티롤프로판, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜이다. 알콜 또한, 바나듐 +5화합물을 위한 온화한 환원제이다.

대개, Zn 대 바나듐의 원자비는 0.001 내지 0.15:1의 범위이지만, 낮은 비율의 아연/바나듐이 가장 활성인 촉매를 생성시키고, 0.01-0.07 범위의 Zn/V 몰비를 갖는 조성물이 바람직함이 밝혀졌다.

선행기술의 것뿐 아니라 상기 촉매 내에 P/V 0.09-1.3/1의 몰비로 인이 대개 존재한다. P/V 최적비가 1.22/1 이하 및 1.0/1 이상임이 밝혀졌다. Mo의 안정화 효과는, 다른 필적하는 선행 기술 촉매보다 적은 인의 사용을 허용하고, 인 손실 및 반응기 조작시 촉매의 결과되는 불활성화를 감소시키는, 즉, 보다 긴 시간 경향(반응성 대 스트림상 시간)인 부수적인 이익을 허용한다.

리튬 성분은 0.001 내지 0.15:1, Li:V의 원자비로 존재한다.

아연 성분, 리튬 성분 및 몰리브덴 성분의 첨가 시점은, 그것이 고체 촉매 침전물의 형성 이전에 존재하는 한 결정적이지 않다.

이는 인산 첨가와 함께 편리하게 행해져서, 촉매 성분들의 친밀한 혼합을 확실시한다.

개질제 성분들은 아세트산염, 탄산염, 염화물, 브롬화물, 산화물, 수산화물, 인산염 등과 같은 그의 화합물들 예컨대, 염화아연, 산화아연, 옥살산아연, 아세트산리튬, 염화리튬, 브롬화리튬, 탄산리튬, 산화리튬, 오르토인산리튬, 산화몰리브덴, 디옥시이염화 몰리브덴, 디옥시이브롬화 몰리브덴 등으로서 첨가된다.

결과 촉매 복합체는 혼합 산화물로서 특징 지워지지만, 복합체의 구조는 결정되지 않는다. 그러나, 하기 일반식으로서 편리하게 나타내어질 수 있다:



(상기 식에서, a는 0.90-1.3이고, b는 0.001-0.15이고, c는 0.005-0.025이고, d는 0.001-0.15이다)

상기는 실험식은 아니고, 촉매 성분들의 원자비를 나타내는 것 이외에 의의를 가지지는 않는다. 사실 x는 결정적인 값을 가지지는 않고, 복합체 내 조합물에 의존하여 광범위하게 변할 수 있다. 산소가 존재한다는 것은 공지되어 있고, 0x는 이를 나타낸다.

촉매는, 펠릿, 디스크, 플레이크, 웨이퍼 또는, 상기 형태의 기상 반응을 위해 적용된 관형 반응기 내 사용을 용이하게 하는 임의의 다른 편리한 형태로 적용될 수 있다. 예컨대, 촉매는, 미합중국 특허 제4,283,307호에 기술된 것과 같이, 관통하는 홀 또는 구멍을 가진 정제로서 제조될 수 있다.

물질이 캐리어 상에 침지될 수 있지만, 반응으로의 공급물이 말레산 무수물의 생성을 위한 n-부탄같은 알칸일 때, 이는 바람직한 배열은 아니다. 공급물이 n-부텐 같은 알켄이라면, 지지된 촉매는 합리적이고 경제적인 접근이 될 것이다. 알칸은 알켄보다 높은 수준의 활성을 요하기 때문에, 전자의 공급물의 경우에, 산소와의 반응의 활성화를 위한 많은 부위를 제공하기 위해 비지지된 형태로 존재하는 촉매를 갖는 것이 바람직하다. 대개, 비지지 촉매는 지지 촉매보다 높은 표면적을 가질 것이다.

2/2

상기 배열을 위한 최종 촉매 입자 크기는 대개 약 -약 10메쉬이지만, 가능하게 몰리브덴으로부터의 촉매의 향상된 활성 때문에 높은 표면적은 바람직하지 않다. 임의의 경우에, 활성화 후, 표면적은 바람직하게 20m<sup>2</sup>/g 이하이고 적어도 1m<sup>2</sup>/g, 바람직하게 적어도 5m<sup>2</sup>/g이다.

비록 고정층 관형 반응기들이 상기 형태의 반응을 위한 표준일지라도, 유동층이 종종 산화 반응을 위해 사용되고, 상기 경우에, 촉매 입자 크기는 약 10-150미크론 정도일 것이다.

C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 탄화수소의 상응하는 무수물로의 부분 산화를 위한 상기류의 촉매의 사용은 대개 인지된다. 그들은, 광범위하게 통상적으로 사용되는 말레산 무수물의 생성을 위한 노르말 C<sub>4</sub> 탄화수소, 알칸, n-부탄 및 알켄, n-부텐의 전환을 위해 광범위하게 고려되어졌다.

n-C<sub>4</sub> 탄화수소의 말레산 무수물로의 산화는 저농도로 산소 내에서 예컨대, n-부탄을 기술된 촉매와 접촉시켜 수행할 수 있다. 공기는 산소원으로서는 완전하게 만족스럽지만, 산소 및 희석 기체 예컨대, 질소의 합성 혼합물들이 또한 적용될 수 있다.

표준 관형 산화 반응기로의 기체 공급 스트림은 대개, 공기 및, n-부탄같은 탄화수소 약 0.5-약 2.5몰%

를 포함할 것이다. 약 1.0-약 2.0몰%의 n-C<sub>4</sub> 탄화수소가 본 발명의 방법을 위한 생성물의 최적 수율을 위해 만족스럽다. 비록 높은 농도가 적용될 수 있음에도 불구하고, 양 4 또는 5몰% 이하의 농도가 폭발성 위험 없이 사용될 수 있는 유동층 반응기에서는 제외하고, 폭발성 위험이 야기될 수 있다. 물론, 저농도의 C<sub>4</sub>, 약 1% 이하가 동등한 흐름 속도에서 얻어진 총 생산율을 감소시키므로, 이는 대개 경제적으로 적용되지는 못한다.

반응기를 통한 기체스트림의 흐름속도는 다소 광범위한 제한 내로 변할 것이지만, 조작의 바람직한 범위는 시간당 촉매 1당 약 50-300g, 보다 바람직하게 시간당 촉매1당 C<sub>4</sub> 약 100-약 250g의 비율이다. 기체스트림의 체류 시간은 대개 약 4초 이하, 보다 바람직하게 약 1초 이하이고, 보다 덜 효율적인 조작이 얻어지는 비율로 내려간다. 흐름 속도 및 체류 시간은 수는 760mm 및 25°C의 표준 조건에서 계산된다. 말레산 무수물로의 전환을 위한 본 발명의 촉매를 위한 바람직한 공급물은 미세한 양의 n-부탄 및, 보다 바람직하게 적어도 90몰% n-부탄으로 구성되는 n-C<sub>4</sub> 탄화수소이다.

다양한 반응기가 유용함이 밝혀질 것이고, 다중 관열 교환기형 반응기가 꽤 만족스럽다. 상기 반응기들

의 관은 지름이 약 0.635cm( $\frac{1}{4}$ " )-약 7.62cm(3")로 변하고, 길이가 약 91.44cm(3ft) 약 304.8cm(10ft) 이상으로 변할 것이다. 산화 반응은 발열 반응이어서, 반응 온도의 비교적 정밀한 조절이 유지되어야만 한다. 비교적 일정한 온도에서 반응기의 표면을 가지는 것이 바람직하고, 온도 조절을 돕기 위해 반응기로부터 열을 전도시키는 몇 가지 매질이 필요하다. 상기 매질은 Woods 금속, 용융황, 수은, 용융납 등일 수 있지만, 공용영역이 완벽하게 만족스러움이 밝혀졌다. 한가지 상기 영역은 질산나트륨-아질산나트륨-아질산칼륨 공용 일정 온도 혼합물이다. 온도 조절의 부가적인 방법은 금속 블록 반응기를 사용하는 것이고, 이로써, 관을 둘러싸는 금속은 온도 조절체로서 작용한다. 당분야의 기술자에 의해 인지되듯이, 열교환 매질은 열교환기 등에 의해 적절한 온도에서 유지될 수 있다. 반응기 또는 반응관은 철, 스테인레스 강, 탄소-강, 니켈, 유리관 예컨대, Vycor 등일 수 있다. 탄소 강 및 니켈관은 본 명세서에 기술된

반응을 위한 조건하에 탁월한 긴 수명을 갖는다. 대개, 반응기들은 존재하는 활성촉매 부피의 약  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10}$

로 존재하는 0.635cm( $\frac{1}{4}$ " ) 알런덤(Alundum) 펠릿, 불활성 세라믹 보울, 니켈 보울 또는 칩 등과 같은 불활성 물질의 예비 가열층을 포함한다.

반응 온도는 몇 가지 제한 내로 변할 수 있지만, 대개, 반응은 다소 임계적인 범위 내 온도에서 수행되어야만 한다. 산화 반응은 발열 반응이고, 반응이 진행 중일 때, 염속 또는 다른 매질의 주요목적은 반응기의 벽으로부터 열을 전도시켜 반응을 조절하는 것이다. 적용된 반응온도가 약 100°C를 넘지 않고 염속 온도 이상일 때보다 나은 조작이 대개 얻어진다. 반응기내 온도는 물론, 또한, 반응기의 크기 및 C<sub>4</sub> 농도에 어느 정도 의존할 것이다. 통상적인 조작 조건하에, 바람직한 과정에서, 열전쌍에 의해 측정된 반응기 중심의 온도는 약 365°C-약 550°C이다. 상기된 바와 같이 측정된, 반응기에 바람직하게 적용된 온도범위는 약 380°C-약 515°C이어야만 하고, 약 390°C-약 415°C 온도에서 대개 최상의 결과가 얻어진다. 지름 약 2.54cm(1.0)인 탄소 강 반응기관을 가진 염속 반응기로의 기술된 다른 방법에서, 염속 온도는 대개 약 350°C-약 550°C로 조절될 것이다. 표준 조건하에, 반응기 내 온도는 대개, 감소된 수율 및 촉매의 가능한 불활성화 때문에 확장된 시간 동안 약 470°C를 넘지 않도록 해야만 한다.

대개, 본 발명의 개선된 촉매는 보다 활성적이고, 선행 무수방법 PVO 촉매보다 저온 및 고수득량에서 조작된다.

반응은 대기압, 초대기압 또는 대기압 이하에서 수행될 수 있다. 유출온도는 반응으로부터의 양성흐름을 확실히 하기 위해 주변 압력보다 적어도 약간 높을 것이다. 불활성 가스의 압력은 반응기를 통한 압력 강하를 극복하기 위해 충분히 높아야만 한다.

말레산 무수물은 당분야에 잘 알려진 많은 방법으로 회복될 수 있다. 예컨대, 회복은 직접 축합 또는, 말레산 무수물의 후속 분리 및 정제와, 적절한 매질 내 흡착에 의할 것이다.

[반응기]

반응기들은 하기된 바와 같이 외부 지름 2.54cm(1)인 152.4cm(5ft) 365.76cm(12ft)관이다. 예컨대, 152.4cm(5ft) 탄소강관, 2.54cm(1) 외부지름의 반응기는, 촉매물질의 상부에 촉매 높이의 33% 높이로 불

활성 0.635cm( $\frac{1}{4}$ " ) 알런덤 펠릿으로 채워진 106.68cm(3.5ft) 베드 내 촉매 320ml를 사용했다. 각각의

반응기에 대해, 상기 촉매 물질 및 부활성물은 하기와 같다:

길이	지름	촉매 크기	촉매 피	불활성상부 팩킹
152.4cm × 2.54cm 외부 지름 ( 5' × 1" OD )		0.476×0.476cm (3/16"×3/16")	320	0.635cm (1/4") 알루미나 펠릿, 0.847cm (1/3") 촉매층,
365.76cm × 2.54cm ( 12' × 1" )		0.476×0.476cm (3/16"×3/16")	950	0.635cm (1/4") 알루미나 펠릿, 30.48cm (12") 바닥 15.24cm (6") 상부

반응기를 7% 아질산나트륨-40% 아질산나트륨-53% 아질산칼륨 공용 혼합물 일정 온도 영역 내에 넣었다. 약 280℃에서 시작되는 촉매상 공기 및 n-부탄 0.5-0.7몰%를 함유하는 기체 스트림을 통과시키면서 반응기를 400℃로 천천히 데웠다(촉매상 250-270℃ 공기통과). 반응기 유출구를 1psig에서 유지시켰다. 반응기가 400℃에 도달한 후, n-부탄/공기 혼합물을 24시간 동안 통과시켜 촉매를 숙성시켰다. n-부탄/공기 및 온도를 증가시켜 바람직한 처리량을 얻었다. 공급물 내 n-부탄을 1.0-1.5몰%로 증가시켜 80-90%의 전환율을 얻었다. 영역을 최대 425<sup>6</sup>에서 조작한다.

최대 영역온도 및 약 450℃의 최대 열 지점과 관련해 처리량이 얻어진다. 열지점은 촉매층의 중심을 통해 탐침으로 결정된다. 영역의 온도가 조절되어 n-C<sub>4</sub>/공기 혼합물의 흐름 속도 및 전환률 사이의 바람직한 관계(예컨대, 기체 매시 공간 속도-GHSV)를 얻을 수 있다. 흐름 속도는 앞서 제시된 온도 관계 및 약 85% 전환률로 조절된다. 대개, 리터 시간당 탄화수소 공급 약 35-75g의 흐름속도가 사용된다. 유출 가스

는 약  $\frac{1}{2}$  psig에서 약 55-60℃로 냉각되었다. 이들 조건하에, 말레산 무수물 약 30-50%가 기체 스트림으로부터 축합된다. 회복된 함한 말레산 무수물을 정제시키고, 분별기내 오버헤드 약 140-150℃ 및 바닥 145℃의 온도에서 회복시킨다. 정제된 생성물은 99.9% 말레산 무수물의 순도를 갖는다.

[촉매스케일 옆 과정]

스케일 옆 연구는, 알콜의 보다 빠른 스트리핑 및 높은 교반비가 보다 나은 촉매를 생성시킴을 지시한다. 예컨대, 2000갈론 상업적인 파우들러(pfudler) 반응기에서, 적어도 118RPM의 교반속도가 요구되고, 증기압은 기구 콘덴서의 과적하를 피하면서 알콜의 바람직한 빠른 스트리핑이 얻어지도록 조절된다. 그렇지 않으면, 스케일 과정은 기술된 것과 실질적으로 동일하고, 단, 우수한 혼합 및 알콜의 스트리핑 및 물의 제거를 확실시키기 위해 고농도의 알콜이 요구될 것이다.

촉매가 제조되는 방법이 중요하다. 다양한 개선점 및 매개변수들이 상기되고, 일반적인 과정에 적용될 때, 이는 우수하고, 안정하고, 오랫동안 존재하는 촉매를 생성시킬 것이다. 하기 통상적인 촉매 제조 과정은 상기된 정보를 사용하는 통상적인 촉매 제조를 예증한다.

[실시예를 위한 촉매 제조]

51유리 반응기로 무수 이소부틸 알콜 1.800l 및 오산화바나듐 1.75몰을 채웠다. 반응기는 오버헤드 교반기, 가스 유입구, 터어모웰(thermowell) 및, 수온센서를 갖춘 디스타크트랩을 갖추었다. 무수 염화아연 4.77g, 염화리튬1.48g 및 산화물 리브덴 6.29g를 첨가하고, 반응 온도가 약 50℃로 유지될 속도로 HCl 기체 2.01bs.를 교반시킴 현탁액을 통과시켰다. 결과되는 진한 적갈색 용액에, 용액이 완성될 때까지 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 104.0g를 85.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 296.1g에 첨가하고 나서 산을 무수 알콜 400ml로 희석시켜 앞서 제조한 99.3% 인산의 알콜성 용액을 첨가했다. 유출 기체를 부식성 용액으로 세척했다. 침지 기간 말단에, 약 1.8l이 진한 청색 용액으로부터 회복될 때까지 알콜을 제거했다. 결과 슬러리를 150℃에서 건조시키고, 3시간

동안 260℃에서 소성시켰다. 소성 분말을, 내부지름 0.159cm( $\frac{1}{16}$ " )인 통과되는 구멍을 갖는 0.476x0.476cm(3/16x3/16)정제료 형성시켰다. 원자비는 하기와 같다:

P:V=1.16:1; Mo:V=0.013:1; Zn:V=0.01:1; Li:V=0.01:1

정제되고 공동(0.476x0.476cm ( $\frac{3}{16}$ " ×  $\frac{3}{16}$ " ))이 만들어진 촉매는 4.6m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가졌다. 소성된 촉매의 X-선 회절 분석은 반사비(2.94d/5.68d)2.6을 가진 결정질 패턴을 기술했다. 신선한 촉매의 결정도는 80%이었다.

이소부틸 알콜을, 본 명세서에서 기술된 촉매 각각의 제조에서 유기 용매로서 사용했다.

말레산 무수물로의 n-부탄 부분 산화의 하기 실시예에서, 반응으로의 공급물 내 공기는 %공기로서 보고된다. 100%공기=2500<sup>-1</sup>GHSV

고정층 반응기의 관형 반응기 내에 촉매(정제들)를 놓고, 컨디셔닝을 수행하여, 사용하기 위해 촉매를 컨디셔닝시킨다. 반응기를 영역으로 가열한다.

촉매를 반응기에 적하시키고, 반응기를 가열하고 바람직한 전환 수준 예컨대, 약 75%를 유지하면서 900<sup>-1</sup>시간-2500<sup>-1</sup>시간 이하의 GHSV의 초기 공기흐름에서 공기 내 기체흐름 0.5-1.0% 부탄을 조절하여 얻어진, 시간당 5-10℃의 비율로, 조작 온도로의 촉매의 느린 성장으로 컨디셔닝시킨다(과정은 대개 수일을 요한다). 염욕의 초기 온도는 약 250℃이다(염욕이 용융되는 때).

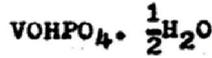
보고되는 반응 결과에 사용된 C, S 및 Y는 하기 의미 및 관계를 가진다.

$$C(\text{전환률}) \times S(\text{선택도}) = Y(\text{수율})$$

용어 수득량은 하기와 같이 계산된, n-부텐 주어진 양으로부터 생성된 말레산 무수물의 양을 의미한다:

$$\text{수득량} = \frac{98(\text{말레산 무수물의 몰 중량})}{58(\text{부탄의 몰 중량})} \times \text{몰수 수율}$$

반사비 2.94d/5.68d를 계산하기 위해 최고-높이 상기 백그라운드를 이중 회절 패턴으로부터 측정한다.



건조된 촉매물질의 2.94d 반사강도를  $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 의 이차 표준의 것과 비교해 결정도%를 계산한다.

[실시예 1]

상기 설명된 바로 제조된 촉매는 152.4cm 염욕 단위로 적하시켰다. 그것은 매우 잘 활성화되어 스트림상 418시간 후에 완전히 유동성이 된다. 본 촉매는 4600시간 동안 스트림 상태이다. 조업 중지 시에 평균 수율은 372℃, 82.8%의 전환율에서 93.5%이었다. 3000시간, 81.9%전환율에서 평균 수율 96.0과 함께 378℃의 저온온도에서 가동되었다. 명백한 수율 감쇠는 없었다. 4300시간에서 평균 수율은 83.2%전환율에서 93.6%이었다. 본 실시는 표 1에 요약되었다.

[표 1]

실시 데이터

스트림상 시간	온도 C		부탄 공급 몰%	GHSV 1/시간	부탄 전환율 몰%	MAN PROD.			압력 PSIG. HD
	입	출				선택도 몰%	수율 몰%	수율 중량%	
46	400	404	0.63%	1500	68.1	60.9	41.5	70.2	5
418	415	455	1.11	2500	80.4	64.0	51.5	87.0	20
1400-1500	383	432	1.27	2500	79.9	71.4	57.1	96.4	20
2900-3000	378	438	1.33	2500	81.9	69.4	56.8	96.0	20
4200-4300	374	443	1.28	2500	83.18	66.61	55.40	93.6	20
4500-4600	372	440	1.31	2500	82.8	66.8	55.3	93.5	20

총괄

대조표준 (3)

1500	390	--	--	--	78.7	65.5	--	87.0	--
------	-----	----	----	----	------	------	----	------	----

(1) VP 1.6, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O<sub>x</sub> -

(2) 2.45 cm x 152.4 cm 반응기 - 중앙에 0.129cm 구멍을 가진 시어플 - 0.476 cm x 0.476 cm 경계를 가진 106.68 cm 베드.

(3) VP 1.16, Zn 0.01, Li 0.01, O<sub>x</sub> -

미합중국 특허 4,251,390

[실시예 2]

본 촉매는 3개의 배치 내에서 블렌드 되는 실시예 1에서의 것과 동일한 방법으로 제조했다. 소성화된 촉매의 평균 X-선 반사비(2.94d/5.68d)는, 바나딜 2수소 포스페이트가 거의 없이 3.6이다. 정제화된 촉매의 표면적은 10.6m<sup>2</sup>/g이다. 결정도는 83%이다. 본 촉매는 2.54cm x 365.76cm 반응기 내에 적하되어 상기와 같이 측정되었다. 본 촉매는 8386시간 동안 스트림 상태이다. 스트림상 약 2600시간 후에 수율은 다소 감쇠 경향을 나타내고, 및 3350 내지 3525에서 소량의 트리메틸 포스파이트(TMP)는 약 0.05ml/일의 속도로 첨가되었다. 반응은 즉각적이며 그리고 수율은 상기의 고수준으로 빠르게 증가한다. 스트림상 4500시간에 트리메틸 포스파이트의 작은 연속적 유동물(약 0.1ppm)은 실시가 끝날 때까지 가했다. 이것은 온도(보통보다 약 5℃ 이상)에서 다소 증가를 야기시키지만, 고수율이 유지된다. 본 측정의 결과 및 조건은 표 2에 요약된다.

본 시행 동안, 공간 속도 연구가 17 및 20psig 유입 압력에서 수행했다. 근본적으로 동일한 수율을 나타낸 데이터는 두 압력하 및 주목할 만한 온도 요구조건에서 약간의 차이 하에서 얻어졌으며 본 연구는 표 3에 보고되었다.

[표 2]

실시 데이터

스트림상 시간	온도 C		부탄 공급 물류	GHSV 1/시간	부탄 전환율 물류	MAN PROD.			압력 PSIG. HD
	연	고온 스트림				선택도 물류	수율 물류	수율 증량물	
45	390	400	0.72	1500	82.2	60.8	50.0	84.5	7.0 4.0
381	415	432	1.37	2500	79.4	63.3	50.2	84.9	20.0 15.5
2200-2300	383	434	1.66	2500	81.68	68.85	56.24	95.0	20.0 15.5
3200-3300	379	434	1.64	2500	82.1	66.8	54.8	92.6	20.0 15.5
3700-3800	392	424	1.65	2500	80.8	69.9	56.5	95.5	20.0 15.5
4400-4500	382	429	1.66	2500	82.88	67.69	56.10	94.8	20.0 15.5
주기 3									
5100-5200	387	427	1.61	2500	81.32	67.84	55.17	93.2	20.0 15.5
6800-6900	381	405	1.63	1750	88.59	68.08	60.31	101.9	20.0 16.0
8386	392	425	1.64	2500	86.10	85.25	56.18	95.0	20.0 14.0
중결합									

- (1) VP 1.16, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O<sub>x</sub>
- (2) 2.54 cm x 365.76 cm 반응기 증압에 0.159cm 구멍을 가진 시어월 - 0.476cm - 0.476 cm 정체를 가진 320.04 cm 베드.
- (3) 0.1 ppm 속도에서 TMP 측가 계산함.

[표 3]

공간 속도 연구 (1)

공간 속도 1/시	유입압력 PSIG	부탄 농도 물류	연온도 C	부탄 전환율 물류	MAN
					수율 증량물
1750	20	1.69	383	89.5	102.5
	17	1.65	387	90.3	102.4
2000	20	1.70	388	88.7	102.0
	17	1.62	391	88.1	101.0
2250	20	1.65	397	89.2	98.9
	17	1.66	396	88.4	98.4
2500	20	1.60	392	87.1	95.5
	17	1.57	390	86.1	95.0

- (1) TMP (0.1 ppm)의 연속 첨가와 함께 스트림상 6000 - 8400 시간 사이에서 실시예 2의 측정으로부터 얻은 데이터.

[실시예 3]

Mo 성분이 바나듐 및 HCl의 반응 후에 가해진 것을 제외하고는, 실시예 1의 촉매 제조의 절차가 수행되었다. 소성된 촉매는 X-선 회절에 의해 62% 결정도를 가졌다. 반사비(2.94d/5.68d)는 2.3이다. 샘플은 152.4cm 반응기 내에서 측정되었다. 실시예의 조건 및 요약된 결과는 표 4에 상설했다.

[표 4]

스트림상 시간	온도 C		부탄 공급 물류	GHSV 1/시간	부탄 전환율 물류	MAN PROD.			압력 PSIG. HD
	연	고온 스트림				선택도 물류	수율 물류	수율 증량물	
42	410	412	0.57	1500	45.12	52.52	23.70	40.1	4.5
48	420	437	0.83	2000	89.26	57.93	51.93	87.4	20
162	408	431	0.77	2000	81.67	63.97	52.24	88.3	20
355	400	427	1.14	2000	80.90	69.49	56.21	95.0	20
379	406	429	1.08	2250	81.15	65.19	52.90	89.4	20
481	407	433	1.23	2500	88.82	64.33	57.14	96.6	20
547	400	420	1.20	2500	82.18	68.18	56.03	94.7	20
중결합									

- (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 와 HCl 의 반응이 완결된 후 V 1.16, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.0, O<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> 가 가해짐.
- (2) 증압에 0.159cm 구멍을 가진 0.476 cm x 0.476 cm 정체를 사용한 시어월을 가진 106.68 cm 베드를 함유하는 2.54 cm x 152.4 cm 반응기 내에서 측정함.

[실시예 4]

5% 첨가적 알코올이 HCl 반응에 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 촉매 제조절차가 수행되었다. 소성된 촉매의 X-선 회절비(2.94d/5.68d)는 1.8이고 결정도는 84%이다. 신선한 정제화된 촉매는 3.9m/g의 표면적을 갖는다. 그것은 2.54cm x 365.76cm 반응기 내에서 측정되었다. 조건 및 요약된 결과는 표 6에서 나타낸다.

[실시예 5]

5% 보다 적은 알코올이 HCl 반응에서 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 촉매 제조를 위한 절차가 수행되었다. 소성된 촉매의 X-선 회절비(2.94d/5.68d)는 1.63이고 결정도는 87%이다. 신선한 정제화된 촉매는 6.9m/g의 표면적을 갖는다. 그것은 2.54cm x 356.76cm 반응기 내에서 측정된다. 조건 및 요약된 결과는 표 6에서 나타내었다.

[표 5]

스트림 상 시간	온도 C		부반 공급 몰%	GHSV 1/시간	부반 전환율 몰%	MAN PROD.			압력 PSIG. HD	
	입	고온 스포츠				선택도 몰%	수율 몰%	수율 WT%		
70	420	427	1.42	1750	51.06	54.11	27.63	46.7	16.0	13.0
200-300	416	436	1.49	2500	80.75	61.66	49.79	84.1	20.0	15.5
600-700	413	433	1.59	2500	77.94	66.01	51.45	86.9	20.0	15.5
900-1000	417	434	1.55	2500	81.52	64.72	52.76	89.2	20.0	15.5
총결합										

- (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 와 HCl 의 반응후 MoO<sub>3</sub> 가 가해짐. 5% 첨가적 알코올이 초기 반응에 가해짐.
- (2) 2.54 cm x 365.76 cm 반응기-총암에 0.159cm 구멍을 사용한 서서얼 0.476 cm x 0.476 cm 경계를 가진 320.04cm 베드 내에서 측정됨.

[표 6]

흐름상 시간	온도 C		부반 공급 몰%	GHSV 1/시간	부반 전환율 몰%	MAN PROD.			압력 PSIG. HD	사출량
	입	고온 스포츠				선택도 몰%	수율 몰%	수율 WT%		
46	410	411	0.67	1500	43.36	---	---	---	7.0	4.0
359	415	435	1.46	2250	80.71	63.99	51.65	87.3	20.0	16.3
400-500	417	443	1.47	2500	77.65	64.77	50.30	85.0	20.0	15.5
900-1000	419	440	1.57	2500	78.18	65.51	51.21	86.5	20.0	15.5
총결합										

- (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 와 HCl 의 반응후 MoO<sub>3</sub> 가 가해짐. 5% 보다 적은 알코올이 초기 반응에 첨가됨.
- (2) 2.54 cm x 365.76 cm 반응기-총암에 0.159cm 구멍을 사용한 서서얼 0.476cm x 0.476 cm 경계를 가진 320.04 cm 베드 내에서 측정됨.

[실시예 6]

촉매절차는, 알코올 용매가 환류되도록 가열된 후에 Mo 성분이 가해진 것을 제외하고는, 실시예 1의 촉매를 사용했다. 숙성단계는 제거되며 알코올 회수를 즉각 개시하였다. 결과 소성된 촉매는 X-선 회절반사비(2.94d/5.68d) 1.86 및 결정도 93%를 가졌다. 촉매는 2.54cm x 152.4cm 반응기 내에서 측정했다. 조건 및 요약된 결과는 표 7에 상설한다.

[실시예 7]

몰리브덴의 2배의 농도가 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1의 촉매 제조에 사용된 절차가 따른다. 소성된 촉매의 X-선 회절은 바나딜 2수소 포스페이트 없이 반사비(2.94d/5.68d) 1.46을 나타낸다. 결정도는 75%이다. 촉매는 2.54cm x 152.4cm 반응기 내에서 측정했다. 조건 및 요약된 결과는 표 8에 상설한다.

[표 7]

스트림상시간	온도 C			GHSV 1/시간	부반전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG HD
	연	고온 스포츠	부반공급 물량			선택도 물량	수율 물량	수율 중량%	
48	420	423	0.59	2000	85.42	57.25	48.90	82.7	20.0
381	411	435	1.36	2375	79.17	61.21	48.46	81.9	20.0
861	403	428	1.33	2500	79.26	69.91	55.41	93.6	20.0
1077	405	432	1.31	2500	79.51	68.27	54.28	91.7	20.0

총 결됨

- (1) 첨가제인 알류미늄의 스트리밍에 이어 환류시에 VP 1.16, Mo 0.013, Zn 0.01, Ia 0.01, Ox\*MoO<sub>3</sub> 가 가해짐
- (2) 증압에 0.159cm 구멍을 가진 서서머플 - 0.476cm x 0.476cm 정체를 가진 2.54cm x 152.4cm 반응기 - 106.68cm 베드 내에서 측정됨.

[실시예 8]

$\frac{1}{2}$  농도가 사용된 것을 제외하고는 실시예 1의 촉매 생산에 사용된 절차가 따른다. 소성된 촉매의 X-선 회절은 바나딜 2수소 포스페이트 없이 반사비(2.94d/5.68d) 1.8을 나타낸다. 결정도는 92%이다. 촉매는 2.54cm x 152.4cm 반응기 내에서 측정한다. 조건 및 요약된 결과는 표 9에 상설한다.

[표 8]

스트림 시간	온도 C			GHSV 1/시간	부반 전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG HD
	연	고온 스포츠	부반 공급 물량			선택도 물량	수율 물량	수율 중량%	
49	420	425	0.59	1500	45.36	43.68	19.81	33.5	4.5
120	410	447	1.22	2000	80.98	60.07	48.64	82.2	20
313	410	438	1.31	2250	81.08	59.79	48.48	81.9	20
670	398	441	1.14	2500	79.88	62.79	50.15	84.8	20
1054	398	450	1.25	2500	79.81	63.52	50.70	85.7	20

총 결됨

- (1) 조성물 : VP 1.16, Mo 0.026, Zn 0.01, Ia 0.01, Ox.
- (2) 증압에 0.159cm 구멍을 가진 서서머플 0.476cm x 0.476cm 정체를 가진 2.54cm x 152.4cm 연속반응기 - 106.68cm 에서 측정됨.

[표 9]

스트림상시간	온도 C			GHSV 1/시간	부반전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG HD
	연	고온 스포츠	부반공급 물량			선택도 물량	수율 물량	수율 중량%	
70	420	425	0.75	1500	61.29	57.02	34.95	59.1	4.5
214	428	450	1.23	2000	85.02	55.51	47.20	79.8	20
406	415	438	1.12	2500	78.39	59.37	46.54	78.7	20
1054	404	446	1.33	2500	80.97	64.31	52.08	88.0	20

총 결됨

- (1) VP 1.16, Mo 0.0065, Zn 0.01, Ia 0.01, Ox.
- (2) 2.54 cm x 152.4 cm 연속 반응기내에서 측정함. 증압에 0.159 cm 구멍을 가진 서서머플 0.476 cm x 0.476 cm 정체를 가진 106.68 cm 베드.

[실시예 9]

1.79의 HCl의 1bs/V0의 1b가 사용된 것을 제외하고는, 사용된 촉매 절차는 12L 플라스크 내에서의 실시예 1의 절차를 사용했다. 소성된 촉매(2.94d/5.68d)의 X-선 회절은 77%의 결정도와 함께 2.1이다. 정제

하된 촉매의 표면적은 11.4m/g이다. 조건 및 요약된 결과는 표 10에 상설한다.

[실시에 10]

2.5의 HCl의 1bs/V0의 1b가 쓰인 것을 제외하고는 사용된 촉매 절차는 12L 플라스크 내에서의 실시예 1의 절차이다. 소성된 촉매(2.94d/5.68d)의 X-선 회절은 80%의 결정도와 함께 1.69이다. 정제화된 촉매의 표면적은 6.4m/g이다. 조건 및 요약된 결과는 표 11에 상설한다.

[실시에 11]

HCl-V0 반응이 주간에 이루어져 밤새 정치해둔 것을 제외하고는, 촉매는 실시예 10의 절차에 의해 제조되었다. 그 다음날 Mo, Zn, Li 및 포스포릭산이 가해지고 그리고 촉매는 완결된다. 소성된 촉매의 X-선 회절 데이터는 반사비(2.94d/5.68d) 3.9 및 결정도 63%를 나타낸다. 정제화된 촉매의 표면적은 9.1m/g이다. 조건 및 요약된 결과는 표 12에 상설된다.

[실시에 12]

낮은 P:V 비가 사용된 것을 제외하고는, 촉매는 실시예 1의 절차에 의해 제조되었다. 본 촉매는 실시예 1의 것처럼 우수한 것으로 나타났다. 본 촉매의 측정의 조건 및 요약된 결과는 표 13에 상설한다.

유사한 촉매는 실시예 1의 촉매보다 높은 P/V 비로 제조되고 그리고 우수한 선택성을 가지는 것으로 밝혀졌으나 표 14에 나타난 다른 2개 중 어느 것처럼 활성이지는 않다.

[표 10]

스트림상 시각	온도 C		부탄		GHSV 1/ 시각	부탄 전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG.	
	액	기온	공급 스트림	몰률			설편도 몰률	수율 몰률	수율 몰률	수율 몰률	HD
51	420	425	1.10	1500	46.67	---	---	---	---	7	4
186	413	426	1.52	2250	77.01	61.10	47.60	80.5	20	16.3	15.5
555	421	450	1.56	2500	80.45	64.08	51.55	87.1	20	15.5	15.5
987	421	450	1.67	2500	79.31	65.59	52.02	87.0	20	15.5	15.5

중결합

(1) 1.79의 HCl 의 1be / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 1b 를 사용하여 12 L 플라스크내에서 촉매가 제조됨.

(2) 2.54 cm × 365.76 cm 액류 반응기내에서 측정된 촉매에 0.159 cm 구멍을 가진 셔머얼 0.476 cm × 0.476 cm 경계를 가진 320.04 cm 백트.

[표 11]

스트림상 시각	온도 C		부탄		GHSV 1/ 시각	부탄 전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG.	
	액	기온	공급 스트림	몰률			설편도 몰률	수율 몰률	수율 몰률	수율 몰률	HD
47	410	412	0.57	1500	53.75	53.75	28.89	48.8	7	4	15.5
240	411	426	1.49	2250	79.96	65.28	52.20	88.2	20	16.3	15.5
522	412	447	1.58	2500	81.10	65.46	53.09	89.7	20	15.5	15.5
928	405	442	1.58	2500	81.11	68.14	55.27	93.4	20	15.5	15.5

중결합

(1) 2.54 cm × 365.76 cm 액류 반응기내에서 측정된 촉매에 0.159 cm 구멍을 가진 셔머얼 0.476 cm × 0.476 cm 경계를 가진 320.04 cm 백트.

(2) 이것은 2.5의 HCl 의 1be / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 1b 를 사용해서 제조된 12 L 백트이다.

[표 12]

스트림상 시각	온도 C		부탄		GHSV 1/ 시각	부탄 전환율 %	MAN PROD.			압력 PSIG.	
	액	기온	공급 스트림	몰률			설편도 몰률	수율 몰률	수율 몰률	수율 몰률	HD
45	400	402	0.59	1500	84.52	53.70	45.39	76.7	7	4	15.5
172	408	426	1.35	2000	79.31	63.69	50.51	85.4	20	17	15.5
456	418	446	1.47	2500	83.98	61.16	51.36	86.8	20	15.5	15.5
886	394	422	1.47	2500	84.06	66.72	56.09	94.8	20	15.5	15.5

중결합

(1) 2.54 cm × 365.76 cm 액류 반응기내에서 측정된 촉매. 촉매에 0.159 cm 구멍을 가진 셔머얼 0.476 cm × 0.476 cm 경계를 가진 320.04 cm 백트.

(2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 는 12 L 플라스크내에서 HCl (2.5# / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 과 반응되고 그리고 K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 다른 성분은 가해지기 전에 밤새 실온에서 정치했다.

[표 13]

스트립상 시각	온도 C		부탄 과급 물비	GHSV 1/시간	부탄전환율 물비	MAN PROD.			압력 PSIG HD
	인	고온 스트립				선택도 물비	수율 물비	수율 중량비	
43	410	410	0.66	1500	82.6	52.1	43.0	72.7	4.5
200-300	410	453	1.16	2500	80.5	61.9	49.8	84.2	20.0
600-700	396	432	1.37	2500	82.1	64.9	53.3	90.0	20.0
900-1000	389	419	1.26	2500	82.1	68.4	56.2	94.9	20.0
1500-1600	381	416	1.28	2500	81.32	70.31	57.18	96.6	20.0
2660	380	420	1.18	2500	82.98	67.21	55.77	94.3	20.0

(1) VP 1.124, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O<sub>x</sub>.

(2) 2.54cm × 152.4cm 반응기 - 중앙에 0.159cm 구멍을 가진 서서막 0.476cm × 0.476cm

정제를 가진 106.68cm 베드

[표 14]

스트립상 시각	온도 C		부탄 과급 물비	GHSV 1/시간	부탄전환율 물비	MAN PROD.			압력 PSIG HD
	인	고온 스트립				선택도 물비	수율 물비	수율 중량비	
48	430	430	0.68	1500	49.6	41.3	20.5	34.6	4.5
250-350	408	434	1.19	2500	77.6	63.0	48.9	82.6	20.0
650-750	407	439	1.29	2500	79.3	63.5	50.3	85.1	20.0
1050-1150	407	437	1.32	2500	81.0	66.0	53.5	90.4	20.0

(1) VP 1.18, Mo 0.013, Zn 0.01, Li 0.01, O<sub>x</sub>.

(2) 중앙에 0.159cm 구멍을 가진 0.476 cm × 0.476 cm 정제를 사용한 서서막을 가진 320.04cm

베드인 2.54 cm × 365.76cm 반응기내에서 측정됨.

(57) 청구의 범위

청구항 1

바람직하게는 결정도 60-90%를 갖고 바나듐 몰당 몰리브덴 0.005-0.025몰을 함유하는 무수법 인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 산화 촉매로서, 이때 P:V의 몰비가 바람직하게 0.90 내지 1.3:1이고; Zn:V가 0.001 내지 0.15:1이며 Li:V가 0.001 내지 0.15:1이고, 바람직하게는 정제된 촉매의 표면적이 20m<sup>2</sup>/g 이하인 인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 산화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 인을 적게 함유하고 표면적이 1m<sup>2</sup>/g 이상인 인/바나듐/아연/리튬 혼합 산화물 산화 촉매.

청구항 3

하기 단계들로 구성되는, 개선된 인-바나듐 혼합 산화물 산화 촉매를 생성시키기 위한 실질적인 무수법; H<sub>2</sub> 원자가 바나듐 화합물을 바람직하게 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 3-메틸-2-부탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 1-헥산올, 4-메틸-1-펜탄올, 1-헵탄올, 4-메탄올-1-헥산올, 4-메틸-1-헵탄올, 1,2-에탄디올, 글리세롤, 트리메틸프로판, 디에틸렌 글리콜 또는 트리레틸렌 글리콜로부터 선택된 알콜과 혼합시키고, 바나듐 원자가가 5이하로 감소될 때까지 35-60°C의 온도에서 상기 혼합물을 기체 HCl과 접촉시키고, 상기 환원된 바나듐, 아연 화합물 및 리튬 화합물을 약 98-101% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 진한 인산에 침지시키는 단계, 상기 침지 단계 동안 Mo/V 몰비 0.005 내지 0.025:1로 몰리브덴 화합물을 첨가시키는 단계, 상기 침지된 혼합물로부터 상기 알콜의 일부를 제거하여 혼합 산화물 및 알콜의 슬러리를 형성시키는 단계, 및 P:V의 몰비가 바람직하게 0.90 내지 1.3:1이고; Zn:V가 0.001 내지 0.15:1이며 Li:V가 0.001 내지 0.15:1이고, 바람직하게 상기 Zn, Li 및 Mo 화합물이 바람직하게는 아세테이트, 카르보네이트, 클로라이드, 브로마이드, 옥사이드, 히드록사이드 또는 포스페이트로부터 각각 독립적으로 선택되는 건조된 혼합 산화물 조성물을 회수시키고, 조성물의 촉매 성질을 개선시키기 위해 충분한 시간 동안 200-350°C의 온도에서 상기 건조된 혼합 산화물 조성물을 가열시키는 단계.