(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
B01J 27/18
B01J 23/22
C07C 51/25
C07D 307/60

(45) 공고일자 1988년07월11일
(11) 공고번호 특1988-0001212

(21) 출원번호	특1981-0005270	(65) 공개번호	특1983-0007132
(22) 출원일자	1981년12월28일	(43) 공개일자	1983년10월14일

(30) 우선권주장 220624 1980년12월29일 미국(US)

(71) 출원인 더 스탠다드 오일 캄파니 라리 윌리암 에반스
미합중국 44115 오하이오 클리블랜드 미드랜드 빌딩

(72) 발명자 패트리카 래 블륨
미합중국 44056 오하이오 마케도니아 브룩포인트 드라이브 970
마크 리 니콜라스
미합중국 44120 오하이오 클리블랜드 마운틴 오버룩 12414

(74) 대리인 이병호

심사관 : 신진균 (책자공보 제1418호)

(54) 바나듐과 인의 혼합산화물을 함유하는 유동상 산화 촉매의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

바나듐과 인의 혼합산화물을 함유하는 유동상 산화 촉매의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄화수소의 산화에 의한 디카복실산 무수물의 제조에 유용한 유동상 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히 본 발명은 n-부탄, n-부텐, 1,3-부타디엔 또는 이들의 혼합물과 같은 4-탄소원자 탄화수소로 부터 말레산 무수물을 제조하는데 적합한 유동상 촉매의 제조에 관한 것이다.

바나듐과 인 산화물을 함유하는 촉매는 분자상 산소 또는 산소 함유 가스로 4-탄소원자 탄화수소, 예를 들면 n-부탄, n-부텐, 1,3-부타디엔 또는 그의 혼합물 등을 산화시켜 말레산 무수물을 제조하는데 사용되어 왔다. 이들 촉매의 통상적인 제조방법은 바나듐을 +5 이하의 원자가 상태로 만드는 조건하에 환원 매질중에서 바나듐 화합물, 인 화합물 및 경우에 따라 촉진제 원소 화합물을 반응시켜 산화물로 전환될 수 있는 촉매 전구체를 형성시키는 것이다. 그다음, 촉매 산화물 전구체를 회수하고 하소시켜 활성 촉매물질을 수득한다.

여러가지 5원자가 및 3원자가 인 화합물들은 혼합 바나듐 인 산화물 촉매의 제조에 사용하기에 만족할만한 인 성분들인 것으로 본 분야에 공지되어 있다. 오르토인산은 바람직한 성분으로서 본 분야에서 몇몇 사람에 의해 제안되었다.

케르(kerr)에 의한 미합중국 특허 제3238254호에는 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 촉매제조에 있어서 메타인산, 트리인산, 피로인산, 오르토인산, 오산화인, 옥시요오드화인, 에틸 포스페이트, 메틸 포스페이트, 아민 포스페이트, 염화인, 삼염화인, 옥시브롬화인 등과 같은 여러가지 인 화합물의 사용이 기술되어 있다.

케르의 미합중국 특허 제3474041호에는 상기의 기술을 포함하고 있으며, 바나듐 인 촉매에 유기인 화합물을 가함으로써 촉매가 재활성화되고 안정화될 수 있음도 추가로 기술하고 있다.

라펠슨(Raffelson) 등의 미합중국 특허 제3907707호, 마운트(Maunt) 등의 제4149992호 및 바론(Barone) 등의 제4179404호에는 오르토아인산, 피로아인산, 메타아인산 및 하이포아인산과 같은 3원자가 인 화합물을 사용하여 바나듐 인 산화합물 촉매를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 기타 인 공급원로서는 삼산화인 및 유기 아인산염이 포함될 수 있다. 또한 5원자가 인 화합물이 이용될 수도 있다.

돌란(Dolan) 등의 미합중국 특허 제4013586호에는 인 공급원으로서 유기 포스폰산염을 사용하는 바나듐 인산화물 촉매의 제조가 기술되어 있다. 5원자가 인 화합물도 이용될 수 있다.

미합중국 특허 제3888886호, 제3905914호, 제3931046호, 재3932305호 및 제3975300호에는 직경 1인치의 유동상 반응기 중에서 부탄으로부터 말레산 무수물을 제조하는데 사용하는 촉지니된 바나듐 인 산화물 촉매의 시험이 기술되어 있다. 대부분의 경우에, 촉매는 수성매질 중에서 촉매 전구체를 형성시키고 (제 3975300호에서 전구체는 바나듐 화합물, 인 화합물 및 유기 환원제의 페이스트 상태로 형성되었다) 건조시킨후 분쇄하고 전구체를 채를 통과시켜서 약 74 내지 250 미크론 크기의 분말로 함으로써 제조되었다. 그러나, 이 제조방법으로는 성공적인 유동상 조작에 바람직한 균질한 미세구형 촉매입자를 수득하지 못한다.

미합중국 특허 제 4043943호에는 액체 유기매체(바람직하게는 무수) 중 촉매 전구체의 제조방법이 기술되어 있는데, 이 방법에서는 바나듐 화합물을 환원시키고 가스상 HC1로 용매화시킨후 인 화합물과 반응시킨다.

바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 산화촉매의 제조가 미합중국 특허원 제 106786호에 기술되어 있는데, 이 방법에서는 적어도 일부의 바나듐을 +4원자가의 상태로 환원시킬 수 있는 유기액체 미질 중에 바나듐 화합물이 적어도 부분적으로 용해되며 직경 약 0.1㎜이상의 입자 크기를 갖는 불용성 바나듐은 인-함유 화합물의 첨가전에 매질로부터 제거된다.

이러한 촉매의 제조는 미합중국 특허원 제 146971호에 기술되어 있으며, 이 방법에서 5원자가 바나듐 화합물의 부분적 환원은 바나듐을 환원시킬 수 있는 유기 액체 매질중에서 인 화합물 존재하에 수행된다.

혼합 인 공급원을 사용하는 바나듐 인 산화물 촉매의 제조에 관한 미합중국 특허원(P.R.Blum, E.C.Milberger. N.J.Bremer, D.E.Pria)에는 바나듐 인 혼합 산화물 함유 촉매들은, 이러한 촉매들이 오르토인산 및 피로인산을 함유하는 혼합 인 공급원으로부터 제조되었을 경우, n-부탄 같은 4-탄소원자 탄화수소로 부터 말레산 무수물을 제조하는데 있어 증가된 활성 및 선택성을 나나탠다는 것이 기술되어 있다. 이들 촉매들은 유기매질중에서서 제조될 때 특히 효과적이다.

상기 밀버거(Milgerger) 등에 의해 논의되었던 바와 같이, 촉매 전구체의 제조동안 바나듐 인 혼합 산화물 촉매를 물과 접촉시키면 말레산 무수물 제조용 촉매의 표면적 및 활성이 감소되는 결과를 초래한다는 것이 이미 발견되었다. 또한, 하소된 촉매를 물과 접촉(100℃ 이하)시키면 촉매의 활성이 감소된다.

상기 불룸(Blum) 등에 의해 기술된 우수한 고정상 촉매는 촉매 전구체를 물과 접촉시키지 않고 제조될 수 있으나, 상기 멀버거 등에 의해 기술된 미세구 유동상 촉매 입자 제조방법에서는 촉매 전구체를 물과 접촉시키는 것을 기술하고 있다. 본 발명자는 유기 액체매질 중에서 혼합 오르토인산/피로인산 공급원을 사용하여 제조된 바나듐 인 혼합산화물 촉매 전구체가 분무 건조된 슬러리화를 위해 물과 접촉시킬때 부분적으로 용해하여 분무건조에 부적합한 농후한 점성 슬러리를 형성하는 경향이 있음을 처음으로 밝혀냈다.

따라서 본 발명의 목적은 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 유도화성 미세구형 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이며 여기서 이들 촉매는 오르토인산과 피로인산의 혼합된 인 공급원으로부터 제조되어 왔다.

본 발명의 또다른 목적은 오르토인산 및 피로인산의 혼합된 인 공급원을 사용하여 제조한 유동상 바나듐 인 혼합 산화물 촉매를 이용하여 4-탄소원자 탄화수소로 부터 말레산 무수물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자는 본 발명에 이르러 우수한 유동화성 미세구형 바나듐 인 혼합 산화물을 함유하는 촉매가 유기액상 매질중에서 오르토인산 및 피로인산의 혼합된 인 공급원을 사용하여 제조될 수 있음을 밝혀 내었다. 유동화성 촉매가 수득될 수 있는 촉매 전구체는 물과 접촉하여 해로운 결과를 나타내지 않고 분무건조에 적합한 수성 슬러리를 형성시킬 수 있다. 수득된 유동화성 미세구형 촉매는 4-탄소원자 탄화수소로부터 말레산 무수물을 제조하는데 탁월한 활성을 나타낸다.

본 발명의 방법은, 혼합 인 공급원이 사용될때 촉매 구조에 혼입된 피로포스페이트 결합의 가수분해로부터 생길 가능성이 있는 촉매 전구체의 물에서의 가용성을 최소화하는 방법을 제공한다. 가수분해에 의해 공격받기 쉬운 이러한 결합의 양은 혼합 인 공급원을 사용하여 수행되는 말레산 무수물 제조를 위한 촉매적 활성의 증진에 해로운영향을 미치지 않도록 오르토인산 및 피로인산의 비율을 조절함으로써 감소시킨다.

일반적으로, 본 발명의 방법은 하기 단계를 포함한다 :

(a) 적어도 하나의 5원자가 바나듐 화합물을 적어도 일부의 바나듐을 +4원자가 상태로 환원시킬 수 있는 유기 액체에 가하고 ;

(b) 적어도 일부의 바나듐을 +4 원자가 상태로 환원시킨 다음 ;

(c) 상기 환원을 수행하기 전 또는 후에 바나듐을 약 75 내지 90중량%의 오르토인산 및 약 10 내지 25중량%의 피로인산으로 구성된 혼합 인 공급원과 접촉시키고 ;

(d) 단계 (a) 내지 (c) 로부터 수득된 촉매 전구체를 분쇄한 후,

(e) 상기 분쇄 전 또는 후에 촉매 전구체를 물중에 혼입시켜 수성 슬러리를 형성시키고,

(f) 상기 슬러리를 분무 건조시켜 미세구형 촉매입자를 형성시킨다.

상기 공정에 의해 제조된 촉매는 n-부탄, n-부텐, 1,3-부타디엔 또는 이들의 혼합물과 같은 4-탄소원자 탄화수소를 증기상 중에서 분자상 산소 또는 산소-함유 가스를 사용한 유동상 산화에 있어서 높은 선택성을 갖는 말레산 무수물을 고수율을 생성시키는데 특히 효과적이다.

이 산화공정에서 생성된 모든 생성물은 말레산 무수물이며 저급산이 소량 검출될 뿐이다.

바난듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 산화촉매의 제조방법에서 바나듐 화합물, 특히 5원자가 바나듐 화합물을 바나듐의 원자가 상태를 감소시킬 수 있는 액체 매질에 혼입된다. 5원자가 바나듐을 함유하는 적당한 바나듐 화합물에는 오산화 바나듐 또는 암모늄 메타 바나 데이트 및 바나듐 옥시트리할라이드와 같은 바나듐 염이 포함된다. 오산화 바나듐이 바람직하다.

본 발명의 한 태양에서 5원자가 바나듐 함유 화합물은 액체맺링에 적어도 부분적어도 한 부분으로 용해된다. 바나듐 용해를 돕기 위하여 액체매질에 혼입되는 바나듐-함유 화합물은 작은 입자크기를 가지는 것이 바람직하며, 액체매질중 바나듐의 초기 현탁액을 볼 밀링(ball milling) 시킴으로써 액체매질중 바나듐 화합물의 입자크기를 더 감소시키는 방법이 사용될 수 있다.

본 발명의 공정에 사용되는 액체매질에는 HC1 또는 HBr, 미세 분쇄 또는 교질상 금속 (이에 한정되는 것은 아님) 등을 포함하는 환원제, 또는 알콜류, 산류, 알데하이드류, 에테르류, 케톤류 등의 유기 환원제를 함유하는 수성매질을 포함할 수 있다. 액체매질에는 바람직하게는 적어도 일부의 바나듐을 +4의 원자가 상태롤 화원시킬 수 있는 유기액체가 포함될 수 있다. 유기액체 매질에는
알콜류, 카복실산류, 알데하이드류, 케톤류, 에테르류, 에폭시드류, 산소화된 올레핀 유기액체, 할로겐화된 올레핀 유기액체 및 이들의 혼합물 등이 포함될 수 있다. 액체매질은 무수 유기액체를 함유하며 그러한 상태로 유지되어야 바람직하다. 액체매질은 혼합 인 성분을 위한 용매이며 혼합 인 성분에 대해 비교적 불활성인 것이 바람직하다.

5원자가 바나듐 화합물을 액체매질에 혼입한 후, 바나듐의 환원은 혼합 인 성분을 액체매질에 가하기 전 또는 후에 수행한다. 환원은 생성된 반응매질을 경우에 따라 교반하면서 가열함으로써 바람직하게 수행된다. 4-타니소원자 탄화수소를 말레산 무수물로 산화시키는데 사용되는 바람직한 바나듐과 인 산화물 촉매는 약 +3.5 내지 약 +4.6의 평균원자가 상태의 바나듐을 함유한다. 이 평균 원작 상태는 반응 혼합물에 가해진 5원자가 바나듐의 적어도 일부가 +4상태로 환원될 때 이루어진다. 바나듐의 평균 원자가 상태는 약 +4.1로 감소시키는 것이 바람직하다.

바나듐의 부분적 환원후, 본 발명의 한 태양에서는 불용성 바나듐-함유 화합물은 반응 혼합물로부터 제거된다. 불용성 바나듐-함유 화합물은 일반적으로 바나듐의 일부분을 +5 이하의 원자가 상태로 함유하는 반면, 바나듐의 보다 많은 부분이 +5 원자가 상태로 남아 있다.

본 태양에서는 바나듐을 환원시킨 후 액체매질로부터 모든 불용성 바나듐-함유 화합물을 제거하는 것이 바람직하기는 하나, 직경 약 0.1㎜ 이상의입자크기를 갖는 불용성 바나듐-함유 화합물을 전부 제거하면 말레산 무수물을 높은 선택성의 고수율로 제조한는데 우수한 활성을 나타내는 촉매를 제조하게 된다. 본 발명의 이와 같은 태양의 바람직한 방법에서는 직경 약 0.04 내지 약 0.06㎜ 이상의 입자크기를 갖는 모든 불용성 바나듐-함유 화합물이 제거된다. 제거는 여과, 원심분리, 경사 등의 통상적 방법에 의해 수행된다. 액체매질로 부터 불용성 바나듐-함유 화합물을 제거한후 본 발며의 태양에서는, 반응매질에 인 성분을 가한다.

본 발명에 따르는 혼합된 5원자가 인 성분에는 오르토인산 및 피로인산의 혼합물이 포함된다. 임의로, 소량의 고분자 폴리인산이 포함될 수도 있다. 본 발명의 방법에 따르는 유동상 촉매를 제조하기 위해서는, 혼합물에은 약 75 내지 약 90%의 오르토인산, 약 10 내지 약 25%의 피로인산 및 0 내지 5%의 트리인산 및 고분자 폴리인산이 함유되어야 하며, 비율(%)는 총 인산의 중량을 기준으로 한다. 가수분해는 수용액으로 존재할때 피로인산에 대한 오르토인산의 비율을 결정하는 요인이기 때문에 상기 중량비는 가수분해 시간을 연장하였음에도 피로인산 및 고분자 폴리인산을 오르토인산 형태로 전환시키지 못했을 경우에 중요하다.

혼합된 인 성분은 액체 반응매질의 성분으로서 또는 액체 반응매질에 인 성분을 생성시킬 수 있는 액체로서 인 성분의 용액 형태로 반응매질에 가하는 것이 바람직하다. 액체 반응매질에 인 성분을 가한후, 액체 반응매질을 경우에 따라 교반하면서 가열하는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 태양에서, 인 성분은 상술된 바와 같이 불용성 바나듐 화합물을 예비-화원 여과하지 않고 5원자가 바나듐의 환원이 실질적으로 일어나기 전 또는 후에 액체매질에 가해진다. 바나듐의 환원인 인 성분 존재하에 수행될때 액체 매질에 분산된 생성 고체는 바나듐-인 혼합 산화물 전구체를 함유하며, 이는 회수되어 건조되고 하소된다.

형성후, 촉매 전구체는 증발, 여과, 원심분리, 경사등의 통상적 방법엥 의해 액체반응 매질로부터 회술될 수 있다. 바람직하게는, 전구체는 가열에 의해 건조된다. 또한, 여전히 유기액체로 인해 부분적으로 젖어 있는 회수 전구체는 석유 에테르 같은 저비전 용매로 처리될 수 있다. 또다른 태양에서, 과량의 제조반응 매질은 진공여과에 의해 거의 제거될 수 있다. 또다른 태양에서는, 유기액체 반응매질을 함유하는 전구체에 과량의 물을 혼입하고 유기층을 수성층으로 부터 분리시킬 수 있다.

회수후, 촉매 전구체를 물에 혼입하여 수성 슬러리를 형성시킨다. 촉매 전구체는 일반적으로 분쇄전 평균 직경 1 미크론 이상인 입자크기를 가진다. 그러나, 상당량의 촉매 전구체는 바람직하게는 입자 크기를 직경 1 미크론 미만, 더 바람직하게는 0.5미크론 미만으로 감소시킨다. 이 분쇄단계는 전구체가 그의 반응매질로부터 회수되기 전이나 후에 수행될 수 있다. 회수후의 분쇄는 물에 혼입시키기 전 또는 후에 실시될 수 있다. 예를 들면 건조된 촉매 전구체 입자가 볼 밀링에 의해 건조분쇄될 수 있거나촉매 전구체 수성 슬러리가 볼 밀링될 수 있다.

촉매 전구체는 물에 혼입시킬 때 바람직하게는 하소되지 않은 상태라야 한다. 하소된 바나듐 인 혼합 산화물 촉매를 물과 접촉시키면(100℃ 미만에서), 특히 공기 중에서 하소되는 경우, 촉매의 활성을 감소시킨다.

촉매 전구체를 함유하는 수성 슬러리의 고체함량은 약 25 내지 약 60중량%로 조절되어야 한다. 그 다음, 촉매 전구체-함유 수성 슬러리를 분무 건조시켜서 약 20 내지 약 300미크론, 일반적으로 20

내지 약 240 미크론 범위네에 입자크기를 갖는 균질한 미세구형 입자를 형성시킨다. 적어도 약 80%의 약 30 내지 약 80미크론 범위내의 입자를 가지는 생성된 촉매들은 유동화용으로 시판이 허용된다. 분무건조는 본 분야에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.

촉매 전구체는 U. Co, Mo, Fe, Zn, Hf, Zr 또는 그의 혼합물(이에 한정되는 것은 아님)등의 촉진 원소를 함유할 수 있다. 이들은 바나듐 환원 전 또는 후에 액체 반응매질을 통해 함유시키는 것과 같은 본 분야에 공지된 방법에 의해 촉매 전구체 중에 혼입될 수 있다.

불활성 희석제 또는 지지체들은 분무건조전 수성 슬러리에 희석제 또는 지지체를 가하는 것과 같이 유동상 촉매에 가해질 수 있다.

4-탄소원자 탄화수로부터 말레산을 제조하는데 적합한 촉매는 일반적으로 약 3 : 1 내지 약 0.5 : 1의 인 : 바나듐 비를 갖는다. 바람직한, P/N 비는 약 1.2 : 1이다. 이들 촉매들은 바람직하게는 +3.5 내지 +4.6 이내의 바나듐 평균 원자가를 나타낸다.

촉매는 250℃ 내지 600℃의 공기 또는 산소-함유 가스중에서 5시간 이하 또는 그 이상의 시간동안 하소될 수 있다. 촉매 하소의 한 방법은 촉매를 증기와 공기의 혼합물 또는 공기중에서 약 300℃ 내지 500℃의 온도로 약 1 내지 5시간 동안 가열함으로써 이루어진다. 촉매는 또한 탄화수소, 불활성 가스 또는 둘다의 존재하에 하소될 수 있다.. 본 발명의 공정에 의해 제조된 유동상 촉매는 본 분야에 공지된 산화형 유동상 반응기중에서 이용될 수 있다.

말레산 무수물을 형성하기 위해 반응시키는 탄화수소는 n-부탄, n-부텐, 1,3-부타디엔 또는 이의 혼합물일 수 있다. n-부탄 또는 정제 유출물로 생성된 탄화수소의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 분자상 산소는 공기로서 상당히 편리하게 가해지지만, 분자상 산소를 함유하는 합성 스트림도 적합하다. 탄화수소 및 분자상 산소이외에, 기타 가스가 반응 공급물에 가해질 수 있다. 예를 들면, 증기 또는 질소가 반응물에 가해질 수 있다.

반응물의 비율을 다양할 수 있으며, 중요하지는 않다. 탄화수소에 대한 분자상 산소의 비율은 탄화수소 몰당 산소 약 3내지 약 30몰 범위일 수 있다. 바람직한 산소/탄화수소 비율은 탄화수소 몰당 약 4 내지 약 20몰의 산소이다.

반응온도는 광범위하게 다양할 수 있으며 사용되는 특정 탄화수소 및 촉매에 따라 달라진다. 보통, 약 250℃ 내지 약 600℃의 온도가 사용되나 325℃ 내지 500℃의 온도가 바람직하다. 접촉시칸은 수분의 1초 정도로 짧거나 50초 정도로 길 수 있다. 반응은 대기압, 초대기압 또능 아대기압에서 수행될 수 있으나 초대기압 (1기압 이상 내지 약 3기압)에서 수행하는 것이 바람직하디.

본 발명의 특정태양

촉매 전구체

촉매 전구체가 물에 지나체게 용해하지 않는 것이, 촉매 전구체의 수성 슬러리로 부터 분무 건조된 유동상 바나듐 인 혼합 산화물 촉매의 제조에 중요하다. 용해도는 하기의 시험 공정으로 측정되는 경우 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만이어야 한다. 기타 특성중에서, 물에 있어서의 촉매 전구체의 용해도는 분무건조되는 수성 슬러리의 점도에 영향을 미친다. 분무건조되는 슬러리는공정진행을 용이하게 하기 위하여 낮은 점도을 가지는 것이 바람직하다.

[실시예 1-7]

바나듐 인 혼합 산화물 촉매 전구체는 여러 비율의 인산 혼합물을 사용하여 하기 방법에 따라 제조한다. 1몰의 V_2O_5(90.5g)을 1ℓ의 이소부탄올에 현탁시키고 여기에 1.2몰의 인이 함유된 0.5ℓ의 이소부탄올 용액을 가한다. 오르토/피로/트리-인산 중량비율이 하기 표 I 과 II에 나타나 있다. 슬러리를 약 20시간 동안 환류시켜 냉각시키고 여과한 후 자류로이 유동할때까지 약 130℃에서 건조시킨다.

물중에서의 촉매 전구체의 용해도는 50g의 촉매 전구체를 300㎖의 물중에 슬러리화 시키고 약 100℃까지 가열함으로써 시험한다.

용해도 시험의 결과과 표 I 에 수록되어 있다. 용해도 시험은 정상 공정조건보다 더 격렬한 가속화될 시험임을 주목해야 한다. 따라서 이 실험에 의해 보고된 용해도는 정상 조건하에서 기대되는 것보다 더 크다.

약 50%의 고체 함량을 갖는 실실예 1-7의 촉매 전구체의 전구체-함유 수성 슬러리의 상대점도 표 I 에 나열되어 있다. 표 I 에서 알수 있는 바와 같이, 약 75 내지 90%의 오르토인산과 약 10 내지 25%의 피로인산과의 혼합물을 인 공급원으로서 사용하여 제조된 촉매 전구체가 가장 만족할만한 공정 특성을 나타낸다.

[표 I]

실시예 번호	오르토/파로/트리-인산비율	H_2O 용해도 (중량%)	상대 점도
1	100/-/- -	1	높다
2	87/11.5/1.5	3	낮다
3	87/11.5/1.5	3	낮다
4	73/24/3	12	중간
5	73/24/3	12	중간
6	60/35/5	35	
7	54/41/5	—	높다

실시예 1-7에서 제조된 촉매 전구체를 400℃에서 1시간 동안 공기중에서 하소시키고 3/16인치 (0.48cm) 직경의 펠렛으로 만든후 외부직경 약 1.3cm인 한발의 스테인레스 스틸 튜브를 갖는 20cc 고정상 반응기 중에서 활성을 시험한다. 반응기를 스플릿 스테인레스 스틸 블럭 용광로로 가열한다. 생성물인 말레산 무수물을 수용하는 플라스크 빙수중에 넣고 테일(tail) 가스를 분석하기 위해 칼레 분석 가스 크로마토그라프 III으로 보낸다. 반응 조건 및 시험 진행결과가 표 II 에 기술되어 있다. 표 II 와 표 III에서 보고된 시험결과는 다음과 같은 견지에서 기술되었다.

$$1\text{회통과수율} = \frac{\text{생성된 말레산 무수물의 몰수}}{\text{공급된부탄의몰수}} \times 100$$

$$\text{총전환율} \frac{\text{반응된 부탄의 몰수}}{\text{공급된 부탄의 몰수}} \times 100$$

$$\text{선택율} \frac{1\text{회 통과수율}}{\text{총 전환율}} \times 100$$

[표 II]

일반식 $V_1P_{1.2}0_x$의 촉매를 사용한 n-부탄으로 부터 말레산 무수물의 제조

실 시 예 번 호	온 도(℃)	말레산 무수물의 수율(%)	총전환율(%)
1	421	51.8	88.8
2	406	53.2	88.8
3	412	55.4	91.8
4	419	42.3	87.3
5	411	49.6	83
6	403	51.4	88.4
7	404	56.1	85.7

유동상 촉매

하기 실시예 8-24에서 기술된 유동상 촉매는 외부직경이 약 3.8cm이고 길이가 61cm인 스테인레스 스틸 튜브, 튜브 바닥에 가스(공기) 살포기로서 작용하는 스테인레스 스틸 스파저(Sparger), 외부직영이 0.64cm인 서모웰(thermowell) 및 분리된 탄수화물 유입구로 구성된 440cc 유동상 반응기 중에서 n-부탄으로 부터 말레산 무수물을 제조하는데 사용된다. 반응기에 내부 가스 재분재 방지장치를 부착시킨다. 가스 예비가열 및 반응기 온도조절은 반응기 세트를 온도 조절 장치된 유동모래욕 중에 위치시킴으로써 이루어진다.

생성물인 말레산 무수물을 수용하는 플라스크를 공기 냉각시키고 테일 가스를 분석을 위해 칼레 분석 가스 크로마토그라프 III으로 보낸다. 반응조건 및 시험 진행의 결과가 표 III에 기술되어 있다. 말레산 무수물 제조에서 탄화수소 공급물의 생산고 또는 촉매에 부과된 작업속도는 표에서 WWH, 즉 공급물의 중량/촉매의 중량/시간으로서 표시된다.

[실시예 8-14]

일반식 $V_{1.0}P_{1.2}0_x$(여기서 x는 다른 원소의 원자가 요구치를 만족시키는데 필요한 산소의 수이다)를 갖는 유동상 촉매는 하기 방법에 따라 제조한다. 촉매 전구체는 7.276g의 V_2O_5와 약 10.5kg의 혼합인산(약 1.2kg의 H_2O 함유)을 교반하면서 120ℓ의 이소부탄올에 넣고 생성된 슬러리를 약 6시간 동안 환류시킴으로써 제조한다. 혼합 인산 공급원은 총인산 중량을 기준하여 약 87%의 오르토인산, 11.5%의 피로인산 및 약 1.5%의 트리인산을 함유한다. 슬러리를 냉각시키고 촉매 전구체를 여과에 의해 회수한후 150℃에서 약 3시간 건조시킨다

건조된 촉매 전구체를 약 5.5시간 동안 볼 밀링 시키고 그후 3000g의 분쇄된 촉매 전구체를 교반하면서 3667g의 물속에 넣는다. 생서된 슬러리를 분무건조시켜서 균질한 미세구형 촉매입자를 수득한다.

[실시예 15-24]

일반식 $V_{1.0}P_{1.2}0_x$ 80중량%/SiO_2 20중량%을 갖는 유동상 촉매를 하기 방법에 따라 제조한다. 실시예 8-14에서와 같이 제조한 약 2.5kg이 건조 분쇄된 촉매 전구체를 약 1.8kg의 Nalco 1034A 실리카졸(Nalco Chemical Co. 의 상표)을 함유하는 약 2.6kg의 물에 교반하면서 넣는다. 생성된 슬러리를 분부 건조시켜 균질한 미세구형 촉매입자를 수득한다. 실싱 8-24의 촉매를 사용하여 n-부탄으로부터 말레산 무수물을 유동상 (440cc) 제조한 결과가 표 III에 기록되어 있다.

표 I 내지 III에 기록된 결과로 부터 알 수 있는 바와 같이, 혼합 오르토/피로-인산 공급원으로부터 제조된 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 유동상 촉매는 본 발명의 공정에 따라 제조될 수 있다. 이러한 촉매들은 촉매 전구체의 수성 슬러리로부터 분무 건조되어서 유동화성 미세구형 촉매입자를 형성할 수 있으며, 촉매 전구체의 물에서의 용해도 및 슬러리 점도를 최소화한다.

본 발명의 공정에 따라 제조된 촉매들은 4 탄소원자 탄화수소로부터 말레산 무수물을 제조하는데 유용하다.

따라서 본 발명이 상술한 목적을 달성하는 것은 본 분야의 숙련가들에게는 자명하다. 본 발명은 상술된 실시예에 의해 한정되지 않음을 이해해야 한다. 이들은 단지 실시가능성을 입증하기 위해 제공되었을 뿐이며, 바나듐과 인 혼합 산화물 함유 촉매 전구체의 제조방법, 촉진원소, 불활성 희석제 또는 지지체 분쇄방법, 탄화수로 공급원 및 반응조건의 선택은 본 명세서에 기술된 본 발명의 정신에 어긋나지 않도록 제공된 전 명세서의 기술로부터 결정될 수 있으며, 첨부된 특허청구범위의 범주내에 있는 수정 및 변형도 본 발명의 범주에 포함된다.

$V_{1.0}P_{1.2}0_x$ 촉매를 사용한 n-부탄으로부터의 말레산 무수물의 유동상(440cc)제조

실시예 번호	온도 ℃		공기/탄화수소의 비율	접촉시간 (초)	WWH	전환 %	말레산 무수		조업시간
	욕조	상					% 수율	%선택성	(시간)
$V_{1.0}P_{1.2}O_x$ 촉매									
8	386	394	29.0	6.7	0.020	97.9	60.0	61.2	78
9	394	405	29.5	6.8	0.020	83.3	55.8	67.0	145
10	403	411	36.4	9.1	0.020	82.2	57.6	70.0	196
11	426	440	26.4	8.6	0.028	89.8	56.4	62.8	246
12	425	439	29.8	8.8	0.024	91.0	55.9	61.4	334
13	425	440	28.9	8.9	0.024	93.3	57.1	61.2	429
14	425	442	22.4	10.8	0.026	92.4	53.6	58.0	479
80% $V_{1.0}P_{1.2}O_x$/20% SiO_2									
15	376	380	61.7	6.0	0.014	88.0	41.5	47.1	43
16	405	414	27.6	5.7	0.031	78.3	46.8	59.8	257
17	431	439	27.4	5.6	0.030	76.2	46.8	61.4	527
18	438	446	28.4	8.5	0.019	94.4	50.7	53.7	720
19	438	446	28.8	8.2	0.019	93.1	51.0	54.7	882
20	438	446	28.1	8.5	0.019	91.5	51.9	56.7	957
21*	438	449	28.5	10.9	0.024	94.6	50.9	53.8	1,074
22*	438	449	31.2	11.1	0.023	95.6	46.0	48.2	1,285
23*	438	451	27.0	8.9	0.031	86.4	48.1	55.7	1,375
24*	439	451	24.0	10.0	0.031	86.3	46.2	53.6	1,400

* 반응기 출구 압력 10 PSIG

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 바난듐을 +4의 원자가 상태로 환원시킬 수 있는 유기 액체에 5가 바나듐 화합물을 가하여 ; b) 바나듐을 +4원자가 상태로 환원시키고 ; c) 상기 환원을 수행하기 전 또는 후에 바난듐을 오르토인산 약 75 내지 90중량% 및 피로인산 약 10 내지 25중량%로 이루어진 혼합 인 성분과 접촉시키고 ; d) 단계 a) 내지 c) 로 부터 수득된 촉매 전구체를 분쇄하고 ; e) 상기 분쇄 전 또는 후에 촉매 전구체를 물중에 혼입시켜 수성 슬러리를 형성시키고 ; f) 상기 슬러리를 분무 건조시켜 미세구형 촉매입자를 형성시킴을 특징으로 하여, 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 유동상 산화촉매를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 미세구형 촉매입자를 하소시키는 추가의 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 혼합 인 성분이 오르토인산 약 80 내지 90중량%, 피로인산 약 10 내지 20중량% 및 트리인산 0 내지 3중량%로 이루이지는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 유기액체가 무수상태인 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 바나듐의 환원을 바나듐-함유 액체 매질을 가열하여 수행하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 혼합 인 공급원이 트리인산 5중량% 이하를 추가를 함유하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 촉매가 U, Co, Mo, Fe, Zn, Hf, Zr 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선태고딘 촉진원소를 추가로 함유하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 촉매 전구체를 물중에 혼입시키기 전에 충분히 건조시키는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 촉매 전구체를 평균 직경 약 1미크론 미만의 입자 크기로 분쇄하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 수성 슬러리가 약 25 내지 약 60중량%의 고체 함량을 갖는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 미세구형입자가 300미크론 미만의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 미세구형입자가 약 20 미크론 내지 약 240 미크론의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 바나듐의 환원을 혼합 인 성분의 존재하에서 수행하는 방법.

청구항 14

바나듐을 +4원자가 상태로 환원시킬 수 있는 유기 액체에 5가 바나듐 화합물을 가하며, 바나듐을 +4의 원자가 상태로 환원시키고, 상기 환원을 수행하기 전 또는 후에 바나듐을 오르토인산 약 75 내지 90중량% 및 피로인산 약 10 내지 25중량%로 이루어진 혼합 인 성분과 접촉 시키고, 상기 단계 a) 내지 c)로 부터 수득된 촉매 전구체를 분쇄하고, 상기 분쇄 전 또는 후에 촉매 전구체를 물중에 혼입시켜 수성 슬러리를 형성시키고 : 상기 슬러리를 분무 건조시켜 미세구형 촉매입자를 형성시켜 제조한 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 미세구형 유동화성 촉매의 존재하에 약 250℃ 내지 600℃의 반응온도에서, 유동상 반응기 내에서 4-탄소 탄화수소를 분자상 산소 또는 산소 함유 가스로 산화시킴을 특징으로 하여 말레산 무수물을 제조하는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 미세구형 촉매입자를 하소시키는 추가의 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서, 혼합 인 성분이 오르토인산 약 80 내지 90중량%, 피로인산 약 10 내지 20중량% 및 트리인산 0 내지 3중량%로 이루어지는 방법.

청구항 17

제 14항에 있어서, 유기액체가 무수상태인 방법.

청구항 18

제 14항에 있어서, 바나듐의 환원을, 바나듐-함유 액체 매질을 가열하여 수행하는 방법.

청구항 19

제 14항에 있어서, 혼합 인 공급원이 트리인산 5중량% 이하를 추가로 함유하는 방법.

청구항 20

제 14항에 있어서,촉매가 U, Co, Mo, Fe, Zn, Hf, Zr 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 촉진원소를 추가로 함유하는 방법.

청구항 21

제 14항에 있어서, 촉매 전구체를 물중에 혼입시키기 전에 충분히 건조시키는 방법.

청구항 22

제 14항에 있어서, 촉매 전구체를 평균 직경 약 1미크론 미만의 입자 크기로 분쇄하는 방법.

청구항 23

제 14항에 있어서, 수성 슬러리가 약 25 내지 약 60중량%의 고체 함량을 갖는 방법.

청구항 24

제 14항에 있어서, 미세구형입자가 300미크론 미만의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 25

제 14항에 있어서, 미세구형입자가 약 20 미크론 내지 약 240 미크론의 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 26

제 14항에 있어서, 바나듐의 환원을 혼합 인 성분의 존재하에서 수행하는 방법.

청구항 27

제 14항에 있어서, n-부탄을 반응시키는 방법.

청구항 28

제 14항에 있어서, 산화반응을 1기압 이상의 반응기 압력하에서 수행하는 방법.

청구항 29

제 14항에 있어서, 반응온도가 약 325℃ 내지 500℃인 방법.

청구항 30

a) 바나듐을 +4원자가 상태로 환원시키를 수 있는 유기 액체에 5가 바나듐 화합물을 가하여 ; b) 바나듐을 +4의 원자가 상태로 환원시키고 ; c) 상기 환원을 수행하기 전 또는 후에 바나듐을 오르토인산 약 75내지 90중량% 및 피로인상 약 10 내지 25중량%로 이루어진 혼합 인 성분과 접촉시키고; d) 단계 a) 내지 c)로부터 스득된 촉매 전구체를 분쇄하고 ; e) 상기 분쇄 전 또는 후에 촉매 전구체를 물중에 혼입시켜 수성 슬러리를 형성시키고 ; f) 상기 슬러리를 분무 건조시켜 미세구형 촉매입자를 형성시킴으로써 제조되며, 바나듐의 평균 원자가 약 +3.5 내지 약 4.6이고 인 : 바나듐 비가 약 0.5 : 1 내지 3: 1임을 특징으로 하는 바나듐과 인의 혼합 산화물을 함유하는 미세구형의 유동화성 산화 촉매.

청구항 31

제 30항에 있어서, U, Co, Mo, Fe, Zn, Hf, Zr 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 촉진원소을 추가로 함유하는 유동화성 산화촉매.

청구항 32

제 30항에 있어서, 촉매 전구체가 유기 액체 슬러리중에서 제조되는 유동화성 산화 촉매.

청구항 33

제 30항에 있어서, 미세구형입자가 300 미크론 미만의 평균 직경을 갖는 유동화성 산화 촉매.

청구항 34

제 1항에 있어서, 촉매 전구체를 하소시키기 전에 촉매 전구체를 물에 혼입시키는 방법.

청구항 35

제 14항에 있어서, 촉매 전구체를 하소시키기 전에 촉매 전구체를 물에 혼입시키는 방법.