



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월24일
(11) 등록번호 10-0996479
(24) 등록일자 2010년11월18일

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01) C07C 51/265 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7022008

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년05월15일

심사청구일자 2008년12월23일

(85) 번역문제출일자 2005년11월18일

(65) 공개번호 10-2006-0015268

(43) 공개일자 2006년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/005247

(87) 국제공개번호 WO 2004/103561

국제공개일자 2004년12월02일

(30) 우선권주장

103 23 818.2 2003년05월23일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP1063222 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 변종진

(54) 무수 프탈산 제조를 위한 3 층 또는 4 층 촉매계

(57) 요 약

본 발명은 o-크실렌 및/또는 나프탈렌의 기상 산화에 의한 무수 프탈산 제조를 위한 촉매계 및 이 촉매계를 사용한 무수 프탈산의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자
네토 자무엘
독일 01099 드레스덴 루이젠슈트라쎄 6

로조브스키 프랑크
독일 68165 만하임 부르크슈트라쎄 28

특허청구의 범위

청구항 1

반응관에 교호 배열된 3 개 이상의 촉매 층을 포함하고 활성 조성물은 아나타스 (anatase) 변형의 이산화티타늄을 70 ~ 99 중량%로 포함하는, 무수 프탈산을 제조하기 위한 촉매계로서,

(i) 최상층에서 촉매는 지지 물질 상에 6 ~ 11 중량%의 V_2O_5 , 0 ~ 3 중량%의 Sb_2O_3 , 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 나머지 함량의 5 ~ 30 m^2/g 의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO_2 를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 7 ~ 10 중량% 포함하고,

(ii) 중간층(들)에서 촉매는 지지 물질 상에 5 ~ 13 중량%의 V_2O_5 , 0 ~ 3 중량%의 Sb_2O_3 , 0 ~ 0.4 중량%의 P, 0 ~ 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 나머지 함량의 10 ~ 40 m^2/g 의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO_2 를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량% 포함하고,

(iii) 최하층에서 촉매는 지지 물질 상에 5 ~ 30 중량%의 V_2O_5 , 0 ~ 3 중량%의 Sb_2O_3 , 0.05 ~ 0.4 중량%의 P, 0 ~ 0.3 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 나머지 함량의 15 ~ 50 m^2/g 의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO_2 를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 8 ~ 12 중량% 포함하나,

단, 최상층 (i)에서의 이산화티타늄의 BET 표면적은 중간층(들) (ii)에서의 이산화티타늄의 BET 표면적보다 작으며, 최하층 (iii)에서의 이산화티타늄의 BET 표면적은 중간층(들)에서의 이산화티타늄의 BET 표면적보다 큰 것인 무수 프탈산 제조를 위한 촉매계.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매층에서 촉매 활성은 층에서 층까지 증가하는 것인 촉매계.

청구항 3

제1항에 있어서, 활성이 가장 작은 촉매는 최상층에 있으며, 활성이 다음으로 큰 촉매(들)는 중간층(들)에 있으며, 활성이 가장 큰 촉매는 최하층에 있는 것인 촉매계.

청구항 4

제1항에 있어서, 2 개의 중간층 (ii)이 존재하고 상부 중간층의 이산화티타늄은 10 ~ 35 m^2/g 의 BET 표면적을 가지고, 하부 중간층은 15 ~ 40 m^2/g 의 BET 표면적을 가지나, 단, 상부 중간층에서의 이산화티타늄의 BET 표면적은 하부 중간층에서의 BET 표면적보다 작거나 또는 동일한 것인 촉매계.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 개 이상의 촉매 층에서 이산화티타늄은 상이한 BET 표면적을 가진 이산화티타늄 혼합물로 이루어지는 것인 촉매계.

청구항 6

제5항에 있어서, 혼합물은 5 ~ 15 m^2/g 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄과 15 ~ 50 m^2/g 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄을

(i) 최상층에서 1:1.5 ~ 1:3

(ii) 상부 중간층에서 1:2 ~ 1:4

(iii) 하부 중간층에서 1:2.5 ~ 1:4 및

(iv) 최하층에서 1:3 ~ 1:5

의 중량 비율로 포함하는 것인 촉매계.

청구항 7

- 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
- (i) 최상층 촉매 층의 상 길이는 80 ~ 160 cm,
 - (ii) 상부 중간층 촉매 층의 상 길이는 20 ~ 60 cm,
 - (ii) 하부 중간층 촉매 층의 상 길이는 30 ~ 100 cm 및
 - (iii) 최하층 촉매 층의 상 길이는 40 ~ 90 cm

인 것인 촉매계.

청구항 8

- 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

- (i) 최상층에서 촉매는 지지 물질 상에 6 ~ 11 중량%의 V₂O₅, 0 ~ 3 중량%의 Sb₂O₃, 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산) 및 나머지 함량의 5 ~ 30 m²/g의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO₂를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 7 ~ 10 중량% 포함하고,
- (ii) 상부 중간층에서 촉매는 지지 물질 상에 4 ~ 15 중량%의 V₂O₅, 0 ~ 3 중량%의 Sb₂O₃, 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 0 ~ 0.4 중량%의 P 및 나머지 함량의 10 ~ 35 m²/g의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO₂를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량% 포함하고,
- (iii) 하부 중간층에서 촉매는 지지 물질 상에 5 ~ 15 중량%의 V₂O₅, 0 ~ 3 중량%의 Sb₂O₃, 0 ~ 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 0 ~ 0.4 중량%의 P 및 나머지 함량의 15 ~ 40 m²/g의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO₂를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량% 포함하고,
- (iv) 활성이 가장 큰 최하층에서 촉매는 지지 물질 상에 5 ~ 30 중량%의 V₂O₅, 0 ~ 3 중량%의 Sb₂O₃, 0.05 ~ 0.4 중량%의 P 및 나머지 함량의 15 ~ 50 m²/g의 BET 표면적을 가진 아나타스 형태의 TiO₂를 포함하는 활성 조성물을 총 촉매를 기준으로 8 ~ 12 중량% 포함하는,

4 개의 중첩 층을 가지는 촉매계.

청구항 9

출발 물질이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 촉매계를 통과하는, 다관 원통형 반응기에서 크실렌, 나프탈렌 또는 이의 혼합물의 기상 산화에 의한 무수 프탈산의 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 o-크실렌 및/또는 나프탈렌의 기상 산화에 의한 무수 프탈산의 제조를 위한 촉매계 및 촉매계를 사용한 무수 프탈산의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 무수 프탈산은 다관 원통형 반응기에서 o-크실렌 또는 나프탈렌의 접촉 기상 산화에 의해 공업적으로 제조된다. 출발 물질은 산소 분자, 예를 들면 공기 및, 산화시키기 위한 o-크실렌 및/또는 나프탈렌을 포함한 기체 혼합물이다. 혼합물은 1 이상의 촉매 상이 존재하는 반응기(다관 원통형 반응기)에 배열된 다수의 관을 통과한다. 최근, 촉매 상 구역에 상이한 활성을 갖는 촉매 배열이 일반적 방법이 되었으며, 활성화가 작은 촉매는 일반적으로 제1의 최상부 촉매 구역에서 가스 입구 말단을 향하여 위치하며 활성이 좀더 큰 촉매는 최후의 최하부 촉매 구역 가스 출구 말단을 향하여 위치한다. 이러한 조치로 반응기 내 촉매계의 활성을 반응 과정에 맞출 수 있다.

배경기술

- [0003] 활성을 증가시키는 다양한 방법은 종래 기술에 기술되어 있으며, 예를 들어 다음과 같다.
- [0004] DE-A-22 38 067은 상이한 활성을 가진 2 개의 촉매 구역의 사용을 기술하였다. 활성 조성물은 칼륨 이온의 함량이 다르다.
- [0005] DE-A-198 23 275는 2-구역 촉매계를 기술하였다. 활성은 지지체에 활성 조성물의 양과 활성 조성물에서 알칼리 금속 화합물의 형태로 첨가된 도판트의 양에 의해 구성된다 (참고. WO 03/70680).
- [0006] EP-A 1 063 222에서, 3 개 이상의 구역을 갖는 촉매계를 사용하였으며 각 구역의 활성은 활성 조성물에서 인의 함량, 지지체 고리에서 활성 조성물의 함량, 활성 조성물에서 알칼리 도판트의 함량 및 반응관에서 각 촉매 구역의 충전 높이에 의해 달라진다.
- [0007] WO 98/17608은 다양한 촉매 구역에서 상이한 다공도에 의한 활성의 구성을 기술하였다. 다공도는 반응관에서 상의 코팅된 성형체 사이의 자유 부피로 정의된다.
- [0008] 각 촉매 구역에서, 아나타스 변형의 이산화티타늄은 무수 프탈산 촉매의 활성 조성물의 주요 성분이며, 촉매 활성 및 선택적 오산화바나듐 성분과 기타 금속 산화물의 지지를 제공한다.
- [0009] DE-A 21 06 796은 무수 프탈산으로 o-크실렌의 산화를 위한 지지된 촉매의 제조를 기술하였으며, 여기서 이산화티타늄은 $15 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $25 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진다. $7 \sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스와 $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄 수화물의 혼합물이 특히 효과적이며, 이들 성분 단독은 적절하지 않다는 것을 기술하였다.
- [0010] EP-A 744 214는 혼합비가 1:3 ~ 3:1인 $5 \sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄과 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄 수화물의 혼합물을 기술하였다.
- [0011] 추가로, $7 \sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄과 $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄 수화물의 혼합물은 DE-A 196 33 757에 기술되어 있다. 2 가지 성분은 TiO_2 의 g에 기준하여 1:9 ~ 9:1의 중량비로 존재할 수 있다. 더하여, 3:1의 비의 이산화티타늄과 이산화티타늄 수화물의 혼합물이 DE-A 22 38 067에 기술되어 있다.
- [0012] 이산화티타늄과 이산화티타늄 수화물의 혼합물과 관련된 문제점은 촉매의 수명에 대하여 이 혼합물의 BET 표면적 감소이다.
- [0013] EP-A 522 871은 이산화티타늄의 BET 표면적과 촉매 활성간의 관계를 기술하였다. 이 문헌에 따르면, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄을 사용한 경우 촉매 활성은 낮다. $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 BET 표면적을 가진 이산화티타늄을 사용한 경우, 촉매의 수명은 감소하고 무수 프탈산 수율은 현저히 감소한다. $15 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적이 바람직하다.
- [0014] 다구역 촉매계에서, 제1 촉매 구역의 활성 감소는 촉매 수명에 역 효과를 갖는다. 촉매가 노화될수록, 제1 고선택 구역의 영역에서의 전환율은 감소한다. 촉매의 작동 수명 경과로, 주요 반응 구역은 촉매 상으로 깊게 이동하며, 즉, o-크실렌 또는 나프탈렌 공급물은 그 다음의 덜 선택적인 구역에서만 점차 반응한다. 결과적으로 무수 프탈산 수율이 감소하고 부산물 또는 미반응된 출발 물질의 농도는 증가한다. 그 다음 구역으로 주요 반응 구역의 이동을 피하기 위해, 염조 온도를 계속해서 증가시킬 수 있다. 그러나, 촉매의 작동 기간이 증가할수록, 이 조치는 또한 무수 프탈산 수율의 감소를 초래한다.
- [0015] 높은 로딩은 촉매 상으로 깊게 주요 반응 구역의 이동을 증가시키므로, 산화시키고자하는 탄화수소를 포함한 공기의 로딩이 높을수록, 무수 프탈산 수율이 낮아진다. 그러나 $80 \sim 120 \text{ g}/\text{표준 m}^3$ 의 높은 로딩은 경제적인 제조에 바람직하다. 높은 로딩은 촉매에 좀 더 빠른 손상을 초래하여 더 짧은 작동 수명을 초래한다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0016] 본 발명의 목적은 높은 로딩에도 불구하고 고수율 및 우수한 품질을 가진, 즉 낮은 프탈리드 함량의 무수 프탈산을 산출하는 무수 프탈산의 제조 방법을 제공하는 것이다. 더하여, 촉매의 작동 수명을 향상시키고자 한다.
- [0017] 본 발명자들은 이러한 목적이 반응관에 교호 배열된 3 개 이상의 촉매 구역을 포함하고 촉매 활성은 구역에서

구역까지 증가하며 활성 조성물은 아나타스 (anatase) 변형의 이산화티타늄을 70 ~ 99 중량%로 포함하는 촉매계에 의해 달성된다는 것을 발견하였으며, 여기서 이산화티타늄은

[0018] (i) 최상부 구역에서 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지며,

[0019] (ii) 중간부 구역(들)에서 $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지며,

[0020] (iii) 최하부 구역에서 $15 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 지니나,

[0021] 단, 최상부 구역에서 이산화티타늄의 BET 표면적은 중간부 구역(들)에서 이산화티타늄의 BET 표면적보다 작으며, 최하부 구역에서의 이산화티타늄의 BET 표면적은 중간부 구역(들)에서의 이산화티타늄의 BET 표면적보다 크다.

[0022] 추가로, 본 발명의 촉매계를 사용하여 무수 프탈산을 유리하게 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0023] 촉매계는 3 ~ 5 개, 특히 4 개의 구역으로 이루어지는 것이 바람직하다. 3 구역 촉매계의 경우, 사용된 아나타스 변형의 이산화티타늄의 BET 표면적은 하기 관계를 따른다:

[0024] $\text{BET}_{\text{구역(i)}} < \text{BET}_{\text{구역(ii)}} < \text{BET}_{\text{구역(iii)}}$,

[0025] 4-구역 촉매계의 경우:

[0026] $\text{BET}_{\text{구역(i)}} < \text{BET}_{\text{구역(iia)}} \leq \text{BET}_{\text{구역(iib)}} < \text{BET}_{\text{구역(iii)}}$

[0027] 및 5-구역 촉매계의 경우:

[0028] $\text{BET}_{\text{구역(i)}} < \text{BET}_{\text{구역(iia)}} \leq \text{BET}_{\text{구역(iib)}} \leq \text{BET}_{\text{구역(iic)}} < \text{BET}_{\text{구역(iii)}}$

[0029] 삭제

[0030] 이산화티타늄은

[0031] (i) 최상부 구역에서 $7 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지며,

[0032] (ii) 중간부 구역(들)에서 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지고 및

[0033] (iii) 최하부 구역에서 $15 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적

[0034] 을 가지는 것이 바람직하다.

[0035] 4-구역 촉매계에서, 상층 중간부 구역 (iia)의 이산화티타늄은, 예를 들면 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지며, 하층 중간부 구역 (iib)의 이산화티타늄은 $15 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $15 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진다.

[0036] 5-구역 촉매계에서, 상층 중간부 구역 (iia)의 이산화티타늄은, 예를 들면 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지며, 중간 중간부 구역 (iib)은 $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가지고, 하층 중간부 구역 (iic)은 $15 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $15 \sim 38 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진다.

[0037] 1 이상의 촉매 구역에서 사용된 이산화티타늄은 상이한 BET 표면적을 가진 이산화티타늄의 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 이산화티타늄 등급의 이 혼합물은, 예를 들면 유리하게는 $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 표면적이 작은 이산화티타늄과, 유리하게는 $10 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 $15 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 표면적이 큰 이산화티타늄을 포함한다. 특히, 사용된 이산화티타늄은 상기 언급된 2 개의 이산화티타늄 등급으로 이루어진다.

[0038] 당업계에 공지된 산화티타늄 수화물 및 표면적이 작은 TiO_2 를 가진 혼합물에 비하여, 본 발명에 사용된 혼합물은 본 발명의 촉매의 작동 수명동안 BET 표면적의 변화가 없다는 이점을 가진다. 따라서 촉매의 높은 활성 안정성,

즉 장기간의 작동 수명이 보장된다.

[0039] 사용된 이산화티타늄은 $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄과 $15 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 이산화티타늄의 비율이

(i) 최상부 구역에서 $1:1.5 \sim 1:3$

(ii) 상층 중간부 구역에서 $1:2 \sim 1:4$

(iii) 하층 중간부 구역에서 $1:2.5 \sim 1:4$ 및

(iv) 최하부 구역에서 $1:3 \sim 1:5$

인 이산화티타늄의 혼합물로 이루어지는 것이 유리하다.

[0045] 최상부 측매 구역(i)의 상 길이는 $80 \sim 160 \text{ cm}$ 이고, 상층 중간부 측매 구역 (ii)의 상 길이는 $20 \sim 60 \text{ cm}$ 이며, 하층 중간부 측매 구역(iii)의 상 길이는 $30 \sim 100 \text{ cm}$ 이고 최하층 측매 구역(iv)의 상 길이는 $40 \sim 90 \text{ cm}$ 이 유리하다.

[0046] 산화성 지지 측매가 측매로서 적절하다. o-크실렌 또는 나프탈렌 또는 이의 혼합물의 기상 산화에 의한 무수 프탈산의 제조를 위하여 규산염, 탄화규소, 자기류, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 이산화주석, 금홍석, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘 (동석), 규산 지르코늄 또는 규산 세륨 또는 이의 혼합물을 포함하는 구형, 환상형 또는 접시모양의 지지체를 사용하는 것이 일반적이다. 측매 활성 조성물이 지지체에 웰 형태로 적용된 코팅 측매가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 측매 활성 성분은 오산화바나듐이 바람직하다. 추가로, 측매의 활성 및 선택성에 영향을 주는, 예를 들면 활성을 감소 또는 증가시키는 조측매로서 작용하는 소량의 수많은 다른 산화 화합물은 측매 활성 조성물에 존재할 수 있다. 이런 조측매로는, 예를 들면 알칼리 금속 산화물, 산화탈륨 (I), 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화철, 산화니켈, 산화코발트, 산화망간, 산화주석, 산화은, 산화구리, 산화크롬, 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 산화이리듐, 산화탄탈륨, 산화니오븀, 산화비소, 산화안티몬, 산화세슘 및 오산화인이 있다. 알칼리 금속 산화물은, 예를 들면 활성을 감소시키고 선택성을 증가시키는 조측매로 작용한다. 추가로, 유기 결합체, 바람직하게는 공중합체는, 이롭게는 비닐 아세테이트-비닐 라우레이트, 비닐 아세테이트-아크릴레이트, 스티렌-아크릴레이트, 비닐 아세테이트-말레이트, 비닐 아세테이트-에틸렌 및 또한 히드록시에틸셀룰로스의 수성 분산물의 형태로, 측매 활성 조성물에 첨가할 수 있으며 이때 활성 조성물의 성분 용액의 고체 함량을 기준으로 $3 \sim 20$ 중량%의 결합체 함량이 사용되었다(EP-A 744 214). DE-A 198 24 532에 기술된 유기 결합체를 사용하는 것이 바람직하다. 측매 활성 조성물을 유기 결합체가 없는 지지체에 적용한다면, 150°C 이상의 코팅 온도가 유리하다. 상기 결합체를 첨가한 경우, 알맞은 코팅 온도는 사용된 결합체에 따라서 $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 이다 (DE-A 21 06 796). 적용된 결합체는 측매 장치 및 반응기의 개시 후 단시간 내에 소진된다. 결합체의 첨가는 활성 조성물이 지지체에 잘 부착되어, 측매의 수송과 설치가 쉬워진다는 추가적 이점을 갖는다.

[0047] 측매에 공급된 반응 가스 (출발 가스 혼합물)는 일반적으로 산소 분자를 포함하고 산소 이외에 적절한 반응 조절제, 예컨대 질소 및 또는 희석제, 예컨대 증기 및/또는 이산화탄소를 추가로 포함할 수 있는 가스와 산화시키고자 하는 방향족 탄화수소를 혼합하여 제조된다. 산소 분자를 포함하는 가스는 일반적으로 $1 \sim 100$ 몰%, 바람직하게는 $2 \sim 50$ 몰% 및 특히 바람직하게는 $10 \sim 30$ 몰%의 산소, $0 \sim 30$ 몰%, 바람직하게는 $0 \sim 10$ 몰%의 수증기 및 $0 \sim 50$ 몰%, 바람직하게는 $0 \sim 1$ 몰%의 이산화탄소, 나머지 함량의 질소를 포함한다. 반응 가스의 제조를 위해, 산소 분자를 포함하는 가스는 일반적으로 가스 표준 m^3 당 산화시키고자 하는 방향족 탄화수소 $30 \text{ g} \sim 150 \text{ g}$, 특히 표준 m^3 당 방향족 탄화수소 $60 \sim 120 \text{ g}$ 로 코팅되어 있다.

[0048] 다구역 측매계에서, 낮은 활성 측매는 일반적으로 고정 상에 배열되어 있어서 반응 가스가 우선적으로 이 측매와 접촉한 후 제 2 구역에서 좀더 활성인 측매와 접촉한다. 그 후, 반응 가스는 이보다 더 활성인 측매 구역과 접촉한다. 상이한 활성의 측매는 동일 온도 또는 상이한 온도로 온도 조절할 수 있다.

[0049] 반응 가스는 일반적으로 $300 \sim 450^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $320 \sim 420^\circ\text{C}$ 및 특히 바람직하게는 $340 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서 제조된 측매 상을 통과한다. $0.1 \sim 2.5 \text{ bar}$, 바람직하게는 $0.3 \sim 1.5 \text{ bar}$ 의 일반적인 게이지 압력을 사용하는 것이 유리하다. 공간 속도는 일반적으로 $750 \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 이다.

[0050] 최상부 구역의 열점 온도는 $400 \sim 470^\circ\text{C}$ 가 바람직하며; 특히, 최고 온도는 450°C 이하이다. 다구역 측매계의 중간부 구역(들)에서, 열점 온도는 420°C 미만이 유리하며, 특히 410°C 미만이 유리하다.

- [0051] 3-구역 촉매계의 바람직한 구체예로, 촉매는, 예를 들면 하기 조성을 가진다:
- 제1, 최상부 구역 (구역 (i)):
- [0053] 총 촉매를 기준으로 7 ~ 10 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0054] 6 ~ 11 중량%의 오산화바나듐,
- [0055] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0056] 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0057] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄,
- [0058] - 제2, 중간부 구역 (구역 (ii)):
- [0059] 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0060] 5 ~ 13 중량%의 오산화바나듐
- [0061] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0062] 0 ~ 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0063] 0 ~ 0.4 중량%의 오산화인 (P로 계산)
- [0064] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄,
- [0065] - 제3, 최하부 구역 (구역 (iii)):
- [0066] 총 촉매를 기준으로 8 ~ 12 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0067] 5 ~ 30 중량%의 오산화바나듐
- [0068] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0069] 0 ~ 0.3 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0070] 0.05 ~ 0.4 중량%의 오산화인 (P로 계산)
- [0071] 및 특히 나머지 100 중량%까지 맞춘 $15 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄.
- [0072] 4-구역 촉매계의 바람직한 구체예로, 촉매는, 예를 들면 하기 조성물을 가진다:
- [0073] - 제1 구역 (구역 (i)):
- [0074] 총 촉매를 기준으로 7 ~ 10 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0075] 6 ~ 11 중량%의 오산화바나듐,
- [0076] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0077] 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0078] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄,
- [0079] - 제2 구역 (구역 (iia)):
- [0080] 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0081] 4 ~ 15 중량%의 오산화바나듐,
- [0082] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0083] 0.1 ~ 1 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0084] 0 ~ 0.4 중량%의 오산화인 (P로 계산)

- [0085] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄,
- [0086] - 제3 구역 (구역 (iib)):
- [0087] 총 촉매를 기준으로 7 ~ 12 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0088] 5 ~ 15 중량%의 오산화바나듐,
- [0089] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0090] 0 ~ 0.4 중량%의 알칼리 (알칼리 금속으로 계산), 특히 산화세슘,
- [0091] 0 ~ 0.4 중량%의 오산화인 (P로 계산)
- [0092] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $15 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄,
- [0093] - 제4 구역 (구역 (iiii)):
- [0094] 총 촉매를 기준으로 8 ~ 12 중량%의 활성 조성물, 여기서 이 활성 조성물은 하기를 포함한다:
- [0095] 5 ~ 30 중량%의 오산화바나듐,
- [0096] 0 ~ 3 중량%의 삼산화 안티몬,
- [0097] 0.05 ~ 0.4 중량%의 오산화인 (P로 계산)
- [0098] 및 나머지 100 중량%까지 맞춘 $15 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진 아나타스 변형의 이산화티타늄.
- [0099] 필요한 경우, 예를 들면 DE-A 198 07 018 또는 DE-A 20 05 969에 기술된 하류 마무리 반응기가 무수 프탈산의 제조에 제공될 수 있다. 반응기에서 사용된 촉매는 최후 구역의 촉매보다 좀더 활성이 큰 촉매가 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 촉매계는 촉매 상 위쪽에 반응 열을 좀더 균일하게 분포시켜 작동 수명을 증가시키는 것이 가능하다. 이렇게, 낮은 부산물 농도를 유지하는 동안 최고 열점 온도는 감소하고 무수 프탈산 수율은 증가할 수 있다.
- [0101] 무수 프탈산은 본 발명에 의해 높은 o-크실렌 및/또는 나프탈렌 로딩, 예를 들면 $80 \sim 120 \text{ g}/\text{표준 m}^3$, 및 높은 공간 속도에서 높은 수율 및 낮은 농도의 부산물, 특히 낮은 농도의 프탈리드로 제조될 수 있다. 본 발명의 방법의 조건 하에서, 프탈리드 농도는 무수 프탈산을 기준으로 0.05 중량%보다 높지 않다.

실시예

- [0102] 촉매 1: 4 개의 구역
- [0103] 상부 구역 (i)
- [0104] 29.3 g의 아나타스 (BET 표면적 = $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 69.8 g의 아나타스 (BET 표면적 = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 7.8 g의 V_2O_5 , 1.9 g의 Sb_2O_3 , 0.49 g의 Cs_2CO_3 을 550 mL의 탈이온수에 혼탁하고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, 외경 (ED) x 길이 (L) x 내경 (ID))로 1200 g의 동식 성형체(규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.
- [0105] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C 에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V_2O_5 , 1.8 중량%의 Sb_2O_3 , 0.36 중량%의 Cs를 포함하였다.
- [0106] TiO_2 혼합물의 BET 표면적은 $16.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.
- [0107] 상층 중간부 구역 (iia)
- [0108] 24.6 g의 아나타스 (BET 표면적 = $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 74.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = $27 \text{ m}^2/\text{g}$), 7.8 g의 V_2O_5 , 2.6 g의 Sb_2O_3 , 0.35 g의 Cs_2CO_3 을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리

형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)로 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 웰 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0109] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V₂O₅, 2.4 중량%의 Sb₂O₃, 0.26 중량%의 Cs를 포함하였다.

[0110] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 22.5 m²/g이었다.

[0111] 하층 중간부 구역 (iib)

[0112] 24.8 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 74.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = 27 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 2.6 g의 Sb₂O₃, 0.13 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 웰 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0113] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V₂O₅, 2.4 중량%의 Sb₂O₃, 0.10 중량%의 Cs를 포함하였다.

[0114] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 22.5 m²/g이었다.

[0115] 하부 구역 (iii)

[0116] 17.2 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 69.1 g의 아나타스 (BET 표면적 = 27 m²/g), 21.9 g의 V₂O₅, 1.5 g의 NH₄H₂PO₄를 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 55 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 웰 중량은 최종 촉매 총 중량의 8.0 중량%였다.

[0117] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 20.0 중량%의 V₂O₅, 0.38 중량%의 P를 포함하였다.

[0118] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 23.4 m²/g이었다.

[0119] 촉매 2: 4 개의 구역

[0120] 상부 구역 (i)

[0121] 29.3 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 69.8 g의 아나타스 (BET 표면적 = 20 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 1.9 g의 Sb₂O₃, 0.49 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 웰 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0122] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V₂O₅, 1.8 중량%의 Sb₂O₃, 0.36 중량%의 Cs를 포함하였다.

[0123] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 16.7 m²/g이었다.

[0124] 상층 중간부 구역 (iia)

[0125] 24.6 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 74.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = 20 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 2.6 g의 Sb₂O₃, 0.35 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 웰 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 쉘 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0126] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V₂O₅, 2.4 중량%의 Sb₂O₃, 0.26 중량%의 Cs를 포함하였다.

[0127] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 17.3 m²/g이었다.

[0128] 하층 중간부 구역 (iib)

[0129] 24.8 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 74.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = 20 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 2.6 g의 Sb₂O₃, 0.13 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 쉘 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0130] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 7.1 중량%의 V₂O₅, 2.4 중량%의 Sb₂O₃, 0.10 중량%의 Cs를 포함하였다.

[0131] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 17.3 m²/g이었다.

[0132] 하부 구역 (iii)

[0133] 17.2 g의 아나타스 (BET 표면적 = 9 m²/g), 69.1 g의 아나타스 (BET 표면적 = 27 m²/g), 21.9 g의 V₂O₅, 1.5 g의 NH₄H₂PO₄를 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 55 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 쉘 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0134] 이 방법으로 적용된 촉매 활성 조성물은 400°C에서 4 시간 동안 하소 후 20.0 중량%의 V₂O₅, 0.38 중량%의 P를 포함하였다.

[0135] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 23.4 m²/g이었다.

[0136] 촉매 3: 4 개의 구역 (비교예)

[0137] 상부 구역 (i)

[0138] 99.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = 20 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 1.9 g의 Sb₂O₃, 0.49 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 쉘 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0139] TiO₂ 혼합물의 BET 표면적은 20.1 m²/g이었다.

[0140] 상층 중간부 구역 (iia)

[0141] 99.3 g의 아나타스 (BET 표면적 = 20 m²/g), 7.8 g의 V₂O₅, 2.6 g의 Sb₂O₃, 0.35 g의 Cs₂CO₃을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 (7 x 7 x 4 mm, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 쉘 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

중량%였다.

[0142] TiO_2 혼합물의 BET 표면적은 $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0143] 하층 중간부 구역 (iib)

[0144] 99.0 g의 아나타스 (BET 표면적 = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 7.8 g의 V_2O_5 , 2.6 g의 Sb_2O_3 , 0.13 g의 Cs_2CO_3 을 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 50 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, ED x L x ID)에서 120 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0145] TiO_2 혼합물의 BET 표면적은 $20.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0146] 하부 구역 (iii)

[0147] 86.5 g의 아나타스 (BET 표면적 = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 21.9 g의 V_2O_5 , 1.5 g의 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 550 mL의 탈이온수에 혼탁시키고 15 시간 동안 교반하였다. 그 후 55 g의 비닐 아세테이트와 비닐 라우레이트의 수성 분산액 (50 중량%)을 혼탁액에 첨가하였다. 그 후 혼탁액을 분사에 의해 고리 형태 ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, ED x L x ID)에서 1200 g의 동석 성형체 (규산 마그네슘)에 적용하였다. 적용된 활성 조성물의 셀 중량은 최종 촉매 총 중량의 8 중량%였다.

[0148] TiO_2 혼합물의 BET 표면적은 $20.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0149] 촉매 테스트:

[0150] 테스트는 길이 3.85 m 및 내경 25 mm를 가진 반응기에서 수행하였고 염조로 냉각시켰다. 온도 프로파일을 기록하기 위해, 반응기에 반응기의 전체 길이에 걸쳐 이동 가능한 열전대를 장착하였다. 열전대는 외부 직경 2 mm를 가진 외장으로 보호하였다. 1 시간당 표준 m^3 당 0 ~ 100 g의 o-크실렌 (98.5% 이상의 순도)을 가진 4 표준 m^3 의 공기가 관을 통과한다. 이것으로 하기 요약된 결과를 얻었다 ("PA 수율"은 100% 순도 o-크실렌을 기준으로 한 중량%로 얻은 PA을 의미함).

표 1

[0151] 촉매 테스트 결과

	촉매 1	촉매 2	촉매 3 (본 발명에 따르지 않음)
상 길이 (cm)	130, 50, 80, 60	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
o-크실렌 로딩 (g/표준 m^3)	100	100	80
작동 시간 (d)	43	40	20
SBT (°C)	354	360	347
HST UZ (°C)	440	440	452
PHD (중량%)	0.02	0.01	0.03
PA 수율 (중량%)	113.5	113.7	111.3

[0152] 하기 약어가 사용되었다:

[0153] HST UZ 상부 구역에서의 열점 온도

[0154] SBT 염조 온도

[0155] PHD 프탈리드

[0156] PA 무수 프탈산