



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월20일  
(11) 등록번호 10-1117446  
(24) 등록일자 2012년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 209/36 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-0081209  
(22) 출원일자 2004년10월12일  
심사청구일자 2009년10월09일  
(65) 공개번호 10-2005-0035502  
(43) 공개일자 2005년04월18일  
(30) 우선권주장  
10347439.0 2003년10월13일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002355554 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
바이엘 머티리얼사이언스 아게  
독일 51368 레버쿠젠  
(72) 발명자  
레호너, 피터  
독일 40878 라틴겐 퀴테스트라쎄 13  
투렉, 토마스  
독일 40239 뒤셀도르프 브렘스트라쎄 45  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 불균일 촉매된 수소화에 의한 방향족 아민의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 촉매적 수소화 단계를 특징으로 하는, 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의한 방향족 아민을 제조하기 위한 방법을 기재하며, 촉매는 적어도 모놀리식(monolithic) 지지체와 촉매적 활성 코팅으로 이루어진다.

(72) 발명자

**브란트, 매티아스**

독일 42399 부페르탈 렌트마이스테르스펠트 10

**부츠홀츠, 수잔느**

독일 50825 켈른 에첸도르프스트라쎄 43

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

모놀리식 지지체 및 촉매적 활성 코팅을 포함하는 촉매의 존재하에 1 종 이상의 방향족 니트로 화합물을 촉매에 의해 수소화하는 것을 포함하며,

반응기로 들어가기 전에 추출물 기체 혼합물의 온도가 200 내지 400 °C이고, 수소화가 단열적으로 운전되는 반응기에서 200 내지 500 °C의 온도에서 이루어지는, 방향족 아민의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 모놀리식 지지체의 셀 밀도가 100 내지 900 cpsi인 방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서, 모놀리식 지지체의 셀 밀도가 200 내지 600 cpsi인 방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 촉매적 활성 코팅이 250  $\mu\text{m}$  이하의 필름 두께를 갖는 방법.

**청구항 5**

제 4항에 있어서, 촉매적 활성 코팅이 100  $\mu\text{m}$  이하의 필름 두께를 갖는 방법.

**청구항 6**

제 4항에 있어서, 촉매적 활성 코팅이 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 갖는 방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서, 촉매적 활성 코팅이 백금 및(또는) 팔라듐을 포함하는 방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서, 촉매적 활성 코팅이 담지된 백금 및(또는) 팔라듐을 함유하는 방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 촉매적 수소화가 1 내지 30 bar의 압력 하에서 이루어지는 방법.

**청구항 11**

제 10항에 있어서, 촉매적 수소화가 1 내지 20 bar의 압력 하에서 이루어지는 방법.

**청구항 12**

제 10항에 있어서, 촉매적 수소화가 1 내지 15 bar의 압력 하에서 이루어지는 방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제 1항에 있어서, 촉매적 수소화가 2 단계로 수행되고, 제 2 촉매적 수소화 단계가 적어도 모놀리식 지지체 및 촉매적 활성 코팅을 포함하는 촉매를 갖는 단열적으로 운전되는 반응기에서 이루어지는 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0001] 본 발명은 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의한 방향족 아민의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 방향족 아민은 낮은 비용과 대량으로 제조되어야 하는 중요한 중간체이다. 따라서 방향족 아민의 제조 공장은 일반적으로 대용량으로 구축된다. 방향족 니트로 화합물의 수소화는 강한 발열 반응이다. 따라서 반응열의 분산 및 에너지 활용은 방향족 아민의 제조에 있어 중요한 인자이다.
- [0003] 다양한 반응기가 방향족 니트로 화합물의 기상 수소화에 적합하다. 예를 들면, 미국 특허 제 3,136,818호에는 유동층에서 반응을 수행하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서 불균일한 체류 시간 분포(방향족 니트로 화합물의 누출) 및 촉매 마모로 나타나는 문제에 의해 효과적인 열분산이 방해된다.
- [0004] 기타 방법은 고정층에서 고정 촉매를 사용한다. 이 장치에서 반응은 매우 좁은 체류 시간 분포로 수행될 수 있고 촉매 마모 문제를 피할 수 있다. 고정층 반응기를 단열적으로 운전함으로써 열 분산 문제는 피할 수 있다. 장치의 개개 단위의 간단한 구축 및 용이한 축소 가능성을 특징으로 하는 이 유형의 방법은 예를 들면 EP-A 0 696 574에 기재되어 있다. 그러나 한계 이내로 단열 온도 증가를 유지하기 위해 단열 운전 방법에서 대량의 기류가 순환부로 공급되어야 한다.
- [0005] DE-A 28 49 002에는 냉각된 쉘-및-튜브 반응기에서 팔라듐-함유 다성분 담지 고정 촉매의 존재하에 방향족 니트로 화합물의 환원을 위한 방법이 기재되어 있다. 촉매는 실질적으로 알파-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 리터당 팔라듐 1 내지 20 g, 바나듐 1 내지 20 g 및 납 1 내지 20 g으로 이루어져 있다. 활성 성분이 매우 명확하게 한정된 지대에서 촉매의 표면에 가능한 가까이 침전되고 지지체 물질 내부에 어떠한 활성 성분도 함유되지 않는 것이 유리한 것으로 입증되었다. DE-A 28 49 002에 기재된 기상 수소화의 한 단점은 촉매의 저(low) 비(specific) 적재량(loading)이다. 적재량은 약 0.4 내지 0.5 kg/(l?h)이다. 여기서 적재량은 한 시간 이내에 통과된 촉매층의 리터당 방향족 니트로 화합물의 kg양으로서 정의한다. 방향족 아민의 제조를 위한 공업적-스케일의 방법에서 불만족스런 시공간 수율은 낮은 촉매 적재량과 관련된다. 더욱이 실시 기간의 초기에 선택도는 말기보다 뚜렷이 낮으므로 수율의 손실 및 조 생성물 정제시 문제를 가져온다.
- [0006] 만약 반응 동안에 방출된 열이 효과적으로 분산될 수 있다면 등온으로 운전되는 반응기에서 촉매의 적재량이 증가될 수 있다. WO 98/25881에는 방향족 아민의 제조에 있어 촉매층을 회석하기 위한 불활성 물질의 사용이 기재되어 있다. 회석의 결과로서 반응 지대가 확장되므로 열 교환에 이용 가능한 영역이 넓어진다. 이 방법으로 과열점(hot-spot) 온도가 감소되거나 일정 과열점 온도로 방향족 니트로 화합물의 가능한 적재량이 증가될 수 있다. 그러나 회석의 결과로서 층의 서비스 수명은 단축된다. WO 98/25881에 인용된 예에서 더 높은 적재량에도 불구하고 짧은 서비스 수명 때문에 회석된 층의 생산성은 비-회석된 층의 생산성보다 현저히 낮다.
- [0007] 기타 방법의 변형에서 방향족 니트로 화합물의 수소화는 온도 조절되는 쉘-및-튜브 반응기에서 수행된다. 특히 담지된 구리 또는 팔라듐 촉매가 촉매로서 사용된다. GB-A 1 452 466에는 담지된 구리 촉매가 사용되고 온도 조절되는 쉘-및-튜브 반응기에서 아닐린의 제조 방법이 기재되어 있다. 전환을 종료하기 위해 여기서 단열 2차 반응기로서 촉매층이 사용된다.
- [0008] DE-A 199 31 902에는 모놀리식 산화 촉매의 제조 방법 및 탄화수소의 기상 산화에서 이의 용도가 기재되어 있다. 여기서 모놀리식 허니콤(honeycomb) 촉매가 등온으로 운전되는 주 반응기의 하류에 단열 반응기로서 연결된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- [0009] 본 발명의 목적은 공업적 스케일로 수행될 수 있는 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의한 방향족 아민을 제조하기 위한 방법을 제공하기 위한 것으로서, 쉘-및-튜브 반응기에서 수행되는 공지 기술의 방법에 비해서

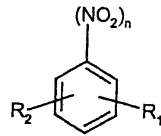
더 높은 시공간 수율 및 더 긴 서비스 수명을 가능케한다.

**발명의 구성 및 작용**

- [0010] 본 발명은 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의한 방향족 아민의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 적어도 모놀리식(monolithic) 지지체 및 촉매적 활성 코팅을 포함하는 촉매의 존재하에 1종 이상의 방향족 니트로 화합물을 촉매에 의해 수소화하는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법에서는 하나 이상의 촉매적 수소화 단계가 있다.
- [0011] 본 발명에서 사용된 용어 모놀리스는 예를 들면 문헌 ["Monoliths in multiphase catalytic processes - aspects and prospects" by F.Kapteijn, J.J.Heiszwolf, T.A.Nijhuis and J.A.Moulijn, Catech 3, 1999, p.24]에서 정의된다. 이 인용문헌에 따르면 모놀리스(monolith)는 방사상으로 상호 연결되지 않은 평행 채널을 갖는 "고전적인" 기재 뿐만 아니라 교차-흐름 채널을 갖는 기재 및 기재 내에 모놀리스에 대한 3-차원 연결부를 갖는 폼, 스폰지 등을 의미한다.
- [0012] 낮은-압력-강하의 모놀리식 지지체는 허니콤 구조를 가질 수 있지만 개방된 또는 폐쇄된 교차-채널 구조도 가질 수 있다. 모놀리식 지지체는 바람직하게는 100 내지 900 cpsi(제곱 인치당 셀), 및 더 바람직하게는 200 내지 600 cpsi의 셀 밀도를 가진다.
- [0013] 모놀리식 지지체 물질로서 금속 및 금속 합금 뿐만 아니라 세라믹 물질, 예를 들면 코디에라이트, 실리케이트, 이산화규소, 탄화규소, 산화알루미늄, 알루미늄네이트, 몰라이트 또는 이들 물질의 혼합물이 적합하다.
- [0014] 공지 기술의 일반적인 방법을 사용하여 모놀리식 지지체에 촉매적 활성 코팅이 제공될 수 있다. 딥(dip) 코팅으로 공지된 방법이 바람직하게는 코팅을 위해 사용된다. 딥 코팅 방법은 예를 들면 문헌 ["Preparation of monolithic catalysts" by T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F.Kapteijn and J.A.Moulijn in Catalysis Reviews, volume 43, 2001, pages 345-380]에 기재되어 있다. 여기서, 모놀리식 지지체는 극히 미세하게 분쇄된, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-담지된, 촉매적 활성 성분에 기초한 현탁액으로 코팅된다.
- [0015] 기상에서 방향족 니트로 화합물의 수소화를 위한 촉매적 활성 코팅은 바람직하게 촉매적 활성 성분으로서 주기율표(Mendeleev) VIIIa, Ib, IIb, IVa, Va, VIa,IVb 및 Vb족의 1종 이상의 금속을 함유한다. 바람직한 금속은 예를 들면 팔라듐, 백금, 구리 및(또는) 니켈을 포함한다. 촉매적 활성 성분은 담지될 수 있다. 지지체 물질로서 사용될 수 있는 적합한 물질은 세라믹 물질, 예컨대 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 제올라이트와 흑연 또는 탄소이다. 담지 물질은 바람직하게 미세하게 분쇄된다. 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 4,265,834호에 대응하는 DE-A 28 49 002에 기재된 촉매는 촉매적 활성 코팅으로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0016] 균일한 코팅을 달성하기 위해 바람직하게는 분쇄된 지지체 물질의 부피-기초 입자 크기 d<sub>90.3</sub>가 바람직하게는 50 μm 미만, 특히 바람직하게는 10 μm 미만이어야 한다.
- [0017] 딥-코팅 방법의 특별한 장점은 촉매 활성 성분의 얇은 층이 모놀리식 지지체 위에 비교적 쉽게 적용될 수 있다는 것이다. 딥-코팅 방법으로 250 μm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하, 및 특히 바람직하게는 10 내지 100 μm의 필름 두께를 가진 촉매적 활성 코팅이 모놀리식 지지체에 적용될 수 있다. 딥 코팅은 1회 이상 수행될 수 있다. 반복되는 코팅에 의해 지지체 물질 및 촉매적 활성 성분(모놀리식 지지체의 150 g/l 이하, 바람직하게는 30 내지 150 g/l, 및 더 바람직하게는 50 내지 120 g/l)으로 이루어진, 촉매적 활성 물질을 갖는 모놀리식 지지체가 제조될 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 방법은 공업적 스케일로 수행하는데 적합하다. 본 방법은 공지 기술의 방법, 특히 셀-및-튜브 반응기에서 수행되는 방법에 비해서 더 높은 시공간 수율 및 더 긴 서비스 수명을 나타낸다.
- [0019] 모놀리식 지지체 및 촉매적 활성 코팅으로 이루어진, 방향족 아민의 제조 공정을 위한 본 발명의 촉매는 공지 기술에서 공지되고 기재된 통상적인 촉매층에 비해서 상당한 장점을 보여준다. 한편 모놀리식 지지체의 압력 강하는 유사한 유속의 경우 촉매층의 압력 강하보다도 실질적으로 낮다. 역으로 동일한 압력 강하의 경우 훨씬 높은 유속이 모놀리식 지지체를 통해 가능하다. 낮은 압력 강하의 결과로 심지어 매우 높은 유속에서도, 예를 들면 하류 반응기 또는 높은 유량 및 유속을 특징으로 하는 공정에서 모놀리식 지지체의 사용이 유리하다. 동시에 실질적으로 더 콤팩트한 반응기가 이 촉매로 구축될 수 있다. 다른 장점은 매우 얇은 촉매적 활성 코팅에 기초한다. 만약 촉매적 활성 성분이 매우 얇은 층으로 침착된다면 확산의 영향이 전체 촉매의 경우보다 훨씬 적다. 추가로 만약 주 반응이 이차 반응을 수반한다면 매우 얇은 촉매적 활성 코팅으로 더 높은 선택도가 달성

될 수 있다. 얇은 층의 적용은 또한 가치있는 생성물에 대한 선택도 면에서 장점을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 방법은 1 내지 30 bar, 더 바람직하게는 1 내지 20 bar, 및 가장 바람직하게는 1 내지 15 bar 압력 하에서 바람직하게 수행된다. 반응기로 들어가기 전에 추출물 기체 혼합물의 온도는 바람직하게는 200 내지 400 °C이고 촉매층에서 온도는 바람직하게는 200 내지 500 °C이다. 수소 및 방향족 니트로 화합물은 바람직하게 3:1 내지 100:1의 수소 대 니트로기 몰비로 반응기에 공급된다. 수소화될 방향족 니트로 화합물로서 사용되는 적합한 화합물은 특히 하기 화학식의 화합물을 포함한다.



[0021] 여기서:

[0023] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>은 동일하거나 상이할 수 있고 각각 수소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬기, 및 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이고,

[0024] n은 1 또는 2 이다.

[0025] 니트로벤젠 또는 니트로톨루엔의 이성질체가 바람직하게 본 발명의 방법에 의해 수소화될 방향족 니트로 화합물로서 사용된다.

[0026] 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위해 예를 들면 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 5,877,350호에 대응하는 EP-B 0 696 574에 기재된 방향족 아민 제조용 단일 반응기에서 촉매를 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 모놀리식 지지체의 사용은 이론적으로는 온도 조절되는 반응기에서도 가능하다. 그러나 온도 조절되는 반응기에서 모놀리식 지지체의 사용은 열악한 방사상 열 분산으로 인하여 특히 공업적 스케일의 경우 일반적으로 그다지 유리하지 않다.

[0027] 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 5,877,350호에 대응하는 EP-B 0 696 574에 따르면 방향족 니트로 화합물의 수소화에서 단일적으로 반응을 수행하기 위해 60:1 내지 800:1의 수소:니트로기 비율이 바람직하다. 수소화에서 니트로기마다 단지 3 당량의 수소가 소모되기 때문에 반응은 대량 수소 과잉으로 수행된다. 대량 수소 과잉은 매우 커지고 있는 상업적인 제조 공장에서 기체 부피 흐름을 가져온다. 따라서 반응기에서 작은 압력 강하는 촉매의 선택에 있어서 중요한 기준이다. 예를 들면 허니콤을 비롯한 모놀리식 지지체는 여기서 유사한 촉매층보다 실질적인 장점을 가진다.

[0028] 방향족 아민의 제조는 본 발명의 방법에 의해 또한 2-단계 또는 다-단계 공정으로 수행될 수 있다. 본 방법의 2-단계 실시양태에서 반응은 일차로 예를 들면 고정 촉매층을 가진, 등온으로 운전되고 온도 조절되는 주 반응기에서 수행되고 전환 정도가 80 % 내지 100 %일 수 있다. 예컨대 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 4,265,834호에 대응하는 DE-A 28 49 002, 및 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 6,080,890호에 대응하는 WO 98/46557에서 언급한 대로 방향족 니트로 화합물의 수소화는 촉매의 코크스화(coking) 단계를 수반한다. 고정 촉매층을 갖는 반응기에서 이것은 층의 누출을 가져온다. 이 순간부터 촉매층의 비활성화 때문에 방향족 니트로 화합물은 더 이상 100 % 전환될 수 없다. 하류의 단일적으로 운전되는 이차 반응기는 주 반응기에서 전환률이 100 % 미만일 때 100 % 전환을 완료하기 위해 활용된다. 단일 이차 반응기를 사용함으로써 등온 주 반응기의 서비스 수명은 증가될 수 있다. 따라서 본 발명은 시공간 수율 증가를 목표로 기존의 온도 조절되는 쉘-및-튜브 반응기 개장과 관련하여 특히 유리하다.

[0029] 기타 바람직한 실시양태에서 본 방법은 제 1 단계에서 사용되는 고정 촉매층을 갖고 등온으로 운전되고 온도 조절되는 주 반응기 및 제 2 단계에서 모놀리식 지지체를 포함한 촉매를 갖고 단일적으로 운전되는 이차 반응기를 사용한, 2-단계 공정이다. 여기서 주 반응기 내의 촉매층은 불활성 물질로 회석된다. 예를 들면 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 6,080,890호에 대응하는 WO 98/46557에 기재된 대로 불활성 물질로 촉매층을 회석하면 촉매 적재량을 증가시킬 수 있다. 회석 물질(불활성 물질)로서 예를 들면 촉매층의 불활성 촉매 지지체 또는 유리, 세라믹 또는 금속의 기타 불활성 충전재가 사용될 수 있다. 바람직하게는 높은 열 전도도를 가진 물질이 사용된다. 촉매는 일반적으로 10 내지 50 부피% 불활성 물질, 및 바람직하게는 20 내지 40 부피% 불활성 물질로 회석된다. 그러나 층 회석의 결과로서 반응 부피 중에 활성 촉매가 적으므로 반응기의 서비스 수명은 감소한다. 서비스 수명의 손실은 단일적으로 운전되는 이차 반응기의 사용에 의해 보상될 수 있다. 주 반

응기에서 회석된 촉매층과 단열 이차 반응기의 조합을 통해 전체 공정의 생산성이 증가될 수 있다. 이 방법은 기존의 반응기에 특히 적합하다. 매우 낮은 압력 강하를 갖는 모놀리식 지지체를 사용함으로써 이차 반응기는 문제없이 기존의 반응 순환부로 집적될 수 있다. 허니콤과 같은 모놀리식 지지체를 사용하여 예를 들면 2차 반응기에서 10 m/s 초과 유속을 달성하는 것도 가능하다. 이는 이차 반응기 내의 체류 시간을 1 초 미만으로 감소시킬 수 있다. 그러므로 주 반응기의 선택도는 이차 반응기 내의 이차 반응에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 따라서 방향족 니트로 화합물의 수소화를 위한 기존의 반응기의 용량이 모놀리식 촉매를 갖는 단열 이차 반응기를 개장함으로써 매우 낮은 비용으로 증가될 수 있다.

[0030] 하기 실시예는 본 발명의 방법을 상세하게 설명한다. 상기 명세서에 기술된 본 발명은 이들 실시예에 의해 사상 또는 범위가 제한되는 안된다. 당업계에 숙련된 자들은 하기 절차 조건의 공지된 변형이 사용될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 특별한 언급이 없다면, 모든 온도는 °C 단위이고 모든 부 및 %는 각각 중량부 및 중량 %이다.

[0031] <실시예>

[0032] **실시예 1: 촉매적 코팅된 모놀리식 허니콤의 제조**

[0033] 모놀리식 지지체로서 길이 152 mm, 직경 30.5 mm 및 셀 밀도 400 cpsi의 코디에라이트의 원통형 허니콤을 사용한다. 코팅 전에 모놀리식 지지체를 세정하고, 건조하고 무게를 단다. 촉매적 활성 코팅으로서 사용되는, 담지된 촉매적 활성 성분의 조성은 아래와 같다: 구형 알파-산화알루미늄 리터당 팔라듐 9 g, 바나듐 9 g 및 납 3 g. (담지된 촉매의 상세 기재는 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 4,265,834호에 대응하는 DE-A 28 49 002에서 발견할 수 있다.) 이 담지된 촉매적 활성 성분으로부터 코팅 이전에 분쇄 및 극히 미세한 그라인딩에 의해 입자 크기  $d_{50.3} = 1.7 \mu\text{m}$  및  $d_{90.3} = 4.9 \mu\text{m}$ 인 분말을 제조한다. 코팅 현탁액을 위해, 25 중량% 암모늄 폴리메타크릴레이트 수용액(R.T. Vanderbilt로부터 "Darvan C") 3.2 g 및 탈이온수 116.8 g의 용액을 제조하고 이후에 극히 미세하게 분쇄된 촉매 80.0 g을 혼입한다. 현탁액의 고체 함량은 약 40 중량%이다. 이후 허니콤을 상기 현탁액에 수 분간 담근다. 현탁액으로부터 제거 후에 허니콤을 배수시키고 이후에 압축된 공기층으로 채널을 깨끗하게 한다. 이후에 건조(순환하는 공기 건조기에서 120 °C로 2 시간) 및 하소(머플로에서 500 °C로 2 시간)가 수행된다. 코팅된 허니콤을 다시 무게를 단다.

[0034] 지지체 물질 및 촉매적 활성 성분으로 이루어진, 촉매적 활성 물질을 갖는 모놀리식 지지체의 적재량은 68 g/l 이고 촉매적 활성 코팅의 필름 두께는 100  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0035] 상기에 기재된 방식으로 총 7개의 허니콤을 촉매로 코팅한다.  $W_k$ 로 나타내고 다음 수학적식에 따라 계산하면 촉매 적재량은 10 내지 14 중량%이다.

[0036] 
$$W_k = (\text{질량}_{\text{코팅 이후 허니콤}} - \text{질량}_{\text{코팅 이전 허니콤}}) / \text{질량}_{\text{코팅 이후 허니콤}}$$

[0037] **실시예 2: 표준층(비교예)**

[0038] 내경 26 mm 및 길이 3000 mm인, 오일로 온도 조절되는 관형 반응기에 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 4,265,834호에 대응하는 DE-A 28 49 002에 기재된 촉매를 충전한다. 촉매층 내의 온도를 탐지하기 위해 이동성 열전쌍을 가진 보호 튜브가 관형 반응기 중앙에 배치된다. 촉매를 일차로 질소로 플러싱하고 이후 수소로 플러싱하고, 이후에 240 °C 에서 49 시간에 걸쳐 1,000 l/h 수소로 활성화한다.

[0039] 질소 및 수소의 혼합물에 니트로벤젠이 증발된다. 층에서 최대 온도가 460 °C 이상 상승하지 않도록 134 g/h부터 최대값 690 g/h까지 니트로벤젠 적재량이 서서히 증가된다. 이 단계에서 수소 대 니트로벤젠을 4 대 1 몰비로 유지하면서 혼합물의 820 l/h 부피 흐름이 반응 튜브를 통과한다. 니트로벤젠의 최대량에 이를 때 질소가 수소로 완전 대체되고 후에 수소 820 l/h가 반응 튜브를 통과한다. 오일 온도는 반응 기간 내내 일정한 240 °C로 유지된다.

[0040] 최대 니트로벤젠 적재의 지역에서 과열점은 약 1 mm/h 속도로 층을 통해 이동한다. 최대 니트로벤젠 적재에서 최대 온도는 435 °C이다. 선택도는 47 시간 이후 98.7 %, 119 시간 이후 99.5 % 및 408 시간 이후 99.5 %이다.

[0041] **실시예 3: 모놀리식 허니콤의 용도(실시양태의 예)**

[0042] 실시예 1에 따라 제조된 모놀리식 허니콤을 내경 32.8 mm이고 오일로 온도 조절되는 관형 반응기에서 촉매로서 사용한다. 각각 길이 150 mm 및 직경 30.5 mm인 5 개의 허니콤을 반응 튜브로 도입한다. 5 개의 허니콤 상에

침착된 활성 촉매 물질, 즉 지지체 물질 및 촉매적 활성 성분은 총 37.5 g이다. 튜브 벽과 허니콤 사이의 갭은 내열성 플리스(Carborundum, 유형 FT 1)로 밀봉한다. 모놀리식 허니콤 내의 온도를 탐지하기 위해 이동성 열전쌍을 가진 보호 튜브가 관형 반응기 중앙에 배치된다. 촉매를 일차로 질소로 플러싱하고 이후 수소로 플러싱하고, 최종적으로 300 °C 하에서 3 시간 이상 500 l/h 수소로 활성화한다.

[0043] 이후 질소 및 수소의 혼합물에 니트로벤젠이 증발된다. 니트로벤젠 적재량이 72 시간 내에 30 g/h에서 110 g/h로 단계적으로 증가된다. 니트로벤젠 110 g/h의 양에 이르면 질소는 수소로 완전 대체된다. 수소 140 l/h가 이후 반응 튜브를 통과한다. 오일 온도는 반응 기간 내내 일정한 240 °C로 유지된다. 이 경우에 선택도는 단지 28 시간 후에 99.9 % 이상이다. 따라서 층(실시예2 참조)에 비해서 모놀리식 허니콤을 사용하여 뚜렷하게 더 높은 선택도가 달성된다. 더욱이 이 높은 선택도가 더 빠르게 달성된다.

[0044] **실시예 4: 전환을 완료하기 위한 모놀리식 촉매의 용도(아닐린, 물 및 니트로벤젠의 혼합물)**

[0045] 실시예 1에 따라 제조된 모놀리식 허니콤을 내경이 32.8 mm이고 오일로 온도 조절되는 관형 반응기에서 촉매로서 사용한다. 각각 길이 150 mm 및 직경 30.5 mm인 5 개의 허니콤을 반응 튜브로 도입한다. 5 개의 허니콤 상에 침착된 활성 촉매 물질, 즉 지지체 물질 및 촉매적 활성 성분은 총 37.5 g이다. 튜브 벽과 허니콤 사이의 갭은 내열성 플리스(Carborundum, 유형 FT 1)로 밀봉한다. 모놀리식 허니콤 내의 온도를 탐지하기 위해 이동성 열전쌍을 가진 보호 튜브가 관형 반응기 중앙에 배치된다. 촉매를 일차로 질소로 플러싱하고 이후 수소로 플러싱하고, 최종적으로 300 °C 하에서 24 시간 이상 700 l/h 수소로 활성화한다.

[0046] 1 대 2의 몰비로 아닐린 및 물이 수소 흐름에 증발된다. 니트로벤젠을 물에 첨가하고 니트로벤젠의 비율은 사용된 아닐린에 따라 가변적이다. 아닐린, 물, 니트로벤젠 및 수소의 양은 넓은 운전 창(표1을 참조)내에서 가변적이다. 오일 온도는 반응 기간 내내 일정한 300 °C로 유지된다. 모든 경우에, 사용된 모놀리식 허니콤을 써서 사용된 니트로벤젠이 거의 완전히 전환될 수 있다.

**표 1**

[0047] 층에서 수행된 시험의 파라미터

	경우 1	경우 2	경우 3	경우 4
아닐린	612 g/h	612 g/h	612 g/h	1448
니트로벤젠	0.1 g/h	0.6 g/h	66.6 g/h	257 g/h
수소	450 l/h	450 l/h	1685 l/h	1685 l/h
추출물에서 니트로벤젠	19 ppm	998 ppm	9.8 중량%	15 중량%
생성물에서 니트로벤젠	5 ppm	3 ppm	1 ppm	3 ppm

[0048] **실시예 5: 회석된 층(실시예의 예)**

[0049] 촉매층을 회석하기 위해 여기서 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제 4,265,834호에 대응하는 DE-A 28 49 002에 기재된 50 부피%의 촉매, 및 50 부피% SiC(Norton SIKA로부터 SIKA I F8)의 혼합물을 실시예 2에 기재되어 있는 관형 반응기에 도입한다. 실시예 2에 기재된 대로 층은 수소로 활성화된다.

[0050] a) 니트로벤젠 적재량은 실시예 2에 기재된 대로 이후 최대량 723 g/h으로 단계적으로 증가된다. 니트로벤젠이 최대량에 이르는 시점으로부터 수소 852 l/h가 층을 통해 통과한다. 선택도는 52 시간 이후 98.0 %, 121 시간 이후 98.5 %, 409 시간 이후 99.5 %이다.

[0051] b) a)와 동일한 방법으로 동일 층을 써서 니트로벤젠 최대량 1,236 g/h 및 수소 1,460 l/h를 사용한다. 선택도는 48 시간 이후 92.2 %, 123 시간 이후 98.3 %, 408 시간 이후 99.7 %이다.

[0052] c) a)와 동일한 방법으로 동일 층을 써서 니트로벤젠 최대량 2,028 g/h 및 수소 2,211 l/h를 사용한다. 선택도는 50 시간 이후 98.4 %, 124 시간 이후 99.4 %, 220 시간 이후 99.7 %이다.

[0053] 비회석된 층(실시예 2 참조)에 비해서 모든 경우에 과열점 지역에서 더 낮은 온도가 측정된다. 그러나 더 높은 비 촉매 적재량 때문에 실시예 2의 경우에서 보다 모든 실시예에서 과열점이 더 빠르게 층을 통해 이동한다(표 2 참조).

**표 2**

[0054] 층에서 수행된 시험의 파라미터

	실시예 2	실시예 5a	실시예 5b	실시예 5c
니트로벤젠	690 g/h	732 g/h	1236 g/h	2028 g/h
수소	820 l/h	852 l/h	1460 l/h	2211 l/h
이동 속도	1 mm/h	1.7 mm/h	2.3 mm/h	4.4 mm/h
T <sub>과열점, 최대</sub>	435 °C	332 °C	370 °C	401 °C

[0055] 본 발명은 예시를 목적으로 위에서 상술되었지만, 이러한 세부 사항은 단지 이 목적을 위한 것이고 청구항에 의해 제한되는 것을 제외하고는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 당해 분야 숙련자에 의해 변형이 가능함을 이해해야 한다.

**발명의 효과**

[0056] 본 발명에 따른 방법은 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에 의해 방향족 아민을 제조하는 것으로, 공업적 스케일로 수행하는데 적합하다. 본 방법은 특히 셀-및-튜브 반응기에서 수행되는 공지 방법에 비해서 더 높은 시공간 수율 및 더 긴 서비스 수명을 나타낸다.