(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월16일
(11) 등록번호 10-1395989
(24) 등록일자 2014년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/89 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7030793
(22) 출원일자(국제) 2007년05월18일
심사청구일자 2012년05월15일
(85) 번역문제출일자 2008년12월18일
(65) 공개번호 10-2009-0014298
(43) 공개일자 2009년02월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/054841
(87) 국제공개번호 WO 2007/135104
국제공개일자 2007년11월29일
(30) 우선권주장
06010415.5 2006년05월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
DE19807018 A1
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
막케비츠, 토마스
독일 68219 만하임 할름후베르스트라쎄 3
로조브스키, 프랑크
독일 68239 만하임 하우프트스트라쎄 137 제켄하이머
텐텐, 안드레아스
독일 67434 노이스타트/바인스트라쎄 그룬트비센베크 30아
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

심사관 : 최원철

(54) 발명의 명칭 **o-크실렌 기상 산화에 의한 프탈산 무수물의 제조**

(57) 요 약

본 발명은 o-크실렌의 촉매적 기상 산화에 의한 프탈산 무수물 제조 방법에 관한 것이다. 언급된 방법에 따르면, 주 반응기에서 o-크실렌과 산소 함유 가스의 기체 혼합물을 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 2개 이상의 반응 구역을 통과시키고, 비전환 o-크실렌, 저 산화 상태 프탈산 무수물 반응 생성물 및 프탈산 무수물을 포함하는 기체 중간 반응 생성물로 전환시키고, 중간 반응 생성물을 제2 반응기로 도입한다. 제1 반응기내 반응 구역 온도는 중간 반응 생성물내 비전환 o-크실렌의 농도가 0.5 중량% 이상이 되는 방식으로 조절된다. 본 발명에 따른 방법은 생성물 품질의 유의한 저하없이 프탈산 무수물의 총 수율 증가를 허용한다.

특허청구의 범위

청구항 1

주 반응기에서 분자 산소를 포함하며 반응 조절제 및 희석제를 또한 포함할 수 있는 산소 함유 가스와 o-크실렌의 기체 혼합물을 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 2 또는 3개의 반응 구역에 통과시키고, 비전환 o-크실렌, 프탈산 무수물 저 산화 생성물 및 프탈산 무수물을 포함하는 기체 중간 반응 생성물로 전환시키고, 중간 반응 생성물을 후반응기로 도입하며, 중간 반응 생성물내 비전환 o-크실렌의 농도가 중간 반응 생성물내 유기 성분의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%가 되는 방식으로 주 반응기내 반응 구역의 온도를 조절하는, o-크실렌의 촉매적 기상 산화에 의한 프탈산 무수물 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, o-톨릴알데히드 및 프탈리드의 농도의 합이 0.5 내지 1.5 중량%인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 중간 반응 생성물내 o-톨릴알데히드의 농도가 0.25 내지 0.6 중량%인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 중간 반응 생성물내 프탈리드의 농도가 0.25 내지 0.6 중량%인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반응 구역이 상이한 활성도의 촉매를 포함하며, 상기 촉매가 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매로부터 선택되고, 활성 조성물이 은, 바나듐 및 적절한 경우 1종 이상의 촉진 금속을 포함하는 혼성 다금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역이 인접한 상류 반응 구역보다 더 높은 활성도를 갖는 촉매를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역이 1종 이상의 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매를 포함하고, 활성 조성물의 알칼리 금속 함량이 0.20 중량% 이하인 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상류 방향으로 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역에 인접한 반응 구역이

a) 활성 조성물이 은, 바나듐 및 적절한 경우 1종 이상의 촉진 금속을 포함하는 혼성 다금속 산화물을 포함하는 1종 이상의 촉매,

b) 활성 조성물의 알칼리 금속 함량이 0.12 중량% 이상이고 활성 조성물의 인 함량이 0.20 중량% 이하인 1종 이상의 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매, 및

c) 상기 정의 a)에 따른 1종 이상의 촉매 및 상기 정의 b)에 따른 1종 이상의 촉매의 조합물로부터 선택된 촉매를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 가장 하류의 반응 구역이 인접한 상류 반응 구역보다 저온에서 작동되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, o-크실렌의 농도 측정이 중간 반응 생성물에서 이루어지고 주 반응기내 반응 구역의 온도에 대한 조절이 상기 측정에서부터 이루어지는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 주 반응기로 유입하는 기체 혼합물의 o-크실렌 로딩량이 60 내지 150 g/m^3 (STP)인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 후반응기에서 발생하는 반응열의 일부 또는 전체가 열 전달 매질에 의한 간접 냉각으로 제거되는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 후반응기가 본질적으로 단열적으로 작동되는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 주 반응기에서 나온 중간 반응 생성물이 후반응기로 유입되기 전에 냉각되는 것인 방법.

청구항 15

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 주 반응기 및 하류 후반응기에서 o-크실렌의 기상 산화에 의해 프탈산 무수물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] o-크실렌 및/또는 나프탈렌의 프탈산 무수물 (PA)로의 기상 산화는 잘 알려져 있고 문헌에 다수 기재되어 있다. 예를 들어, 문헌 [H. Suter, Phthalsaeureanhydrid und seine Verwendung (프탈산 무수물 및 이의 용도), Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1972,] 또는 문헌 [F.K. Towae, W. Enke, R. Jaeckh, N. Bhargava in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A20, 1992, p. 181- 190]이 있다.

[0003] 일반적으로, o-크실렌의 산화 반응은 염 용융물로 온도 조절된 튜브 다발 반응기에서 공기 중에서 행해진다. 이 경우, 반응기에 사용된 탄화수소의 사실상 완전한 전환 및 동시에 형성된 프탈산 무수물의 높은 생성물 품질이 바람직하다. 높은 열점 온도로 인한 촉매 손상을 방지하면서 상기 목적을 달성하기 위해, 상이한 활성도의 촉매가 튜브 내에 일반적으로 층층이 배열되고, 반응 혼합물이 먼저 덜 활성인 촉매와 접촉하고 최고 활성 촉매는 촉매층으로부터 가스 출구쪽으로 배치되도록 일반적으로 덜 활성인 촉매가 고정층에 배열된다. 촉매의 상기 활성도 구조는 예를 들어 DE 198 23 262, DE 198 23 275, DE 100 40 827 및 DE 102 06 989에 기재된다.

[0004] 그러나, 특히 비교적 높은 탄화수소 로딩의 경우, 촉매 층의 가스 출구에서 최고 활성 및 최소 선택적 촉매 층이 전체적 전환에 비교적 높은 기여를 해야 하므로 CO 및 CO_2로의 총 산화로 인한 반응기내 수율 손실 없이 충분히 우수한 생성물 품질을 수득하는 것이 점차 어려워졌다. 또한 이 효과는 촉매층의 가스 입구에서 일반적으로 고 응력 선택적 층의 느린 실활화로 인하여 경시적으로 나타난다.

[0005] 상기 언급된 어려움을 극복하는 하나의 방법은 단일 반응기 대신 2개의 분리 반응기를 사용하는 것으로 이루어진다. 예를 들어, DE 20 05 969는 2개의 분리 반응기에서 프탈산 무수물의 제조 방법을 기술한다. 제1 반응기는 염조-냉각 및 주로 등온으로 작동되는 튜브 다발 반응기인 반면, 제2 반응기는 단열적으로 작동되는 샤프트로이다. 제1 반응기내 반응은 사용된 탄화수소의 1 내지 20 중량%가 불변으로 유지되는 방식으로 수행된다. 이 방법은 추가로 제1 반응기내 열 교환 매질의 온도 T_1가 380 내지 430 ℃이고 단열적으로 작동되는 제2 반응 단계의 입구 온도 T_2가 관계식 $T_2 = T_1$-5 내지 150 ℃를 따르는 것을 특징으로 한다.

[0006] DE 198 07 018 및 US 5,969,160에 기술된 방법은 2개 이상의 분리 반응기를 포함하고, 제1 반응기는 염조-냉각 주 반응기이며 제2 반응기는 냉각 장치가 없고 동일 촉매 또는 상이한 촉매를 갖는 후반응기이다. 후반응기에서 생성물 가스 스트림은 위에서 아래로 향한다. 상기 방법은 주 반응기내 온도를 저 산화 조건의 방향으로 낮

출 수 있는데, 이는 주 반응기 출구 및 후반응기 입구에서 프탈리드 값이 0.5 내지 0.9 중량%인 원인이다. 상기 조건은 주 반응기 출구 및 후반응기 입구에서 o-크실렌 함량의 관찰에 의해 조절되고, 명백하게 100 ppm (0.01 중량%)미만이어야 한다.

[0007] 추가 후반응기 디자인은 문헌[H.-J. Eberle, J. Breimair, H. Domes, T. Gutermuth, PTQ Summer 2000, 129-133]에 기재된다. 여기서, 벌집 형태 촉매를 갖는 후반응기는 다층 촉매를 포함하는 염조-냉각 튜브 다발 반응기의 하류에 연결되고, 생성물 스트림은 후반응기 구역으로 유입되기 전에 생성물 가스 냉각기에 의해 목적하는 유입 온도로 냉각된다. 특히 높은 o-크실렌 로딩의 경우 및 노화된 주 반응기 촉매의 경우, 후반응기는 주로 수득된 프탈산 무수물의 예정된 품질과 부합시키는 작용을 한다. 수명의 말엽에 도달한 주 반응기 촉매를 사용한 경우 후반응기 입구에서 o-크실렌 농도는 생성물 가스 스트림내 유기 성분 합의 대략 0.65 내지 0.70 중량%이고 프탈리드 또는 o-톨릴알데히드와 같은 저 산화 2차 성분의 농도는 생성물 가스 스트림내 유기 성분 합의 0.20 내지 0.50 중량%이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은 생성물 품질의 유의한 저하없이 프탈산 무수물의 총 수율을 증가시키는 것이다.

[0009] 이 목적은 주 반응기에서 o-크실렌과 산소 함유 가스의 기체 혼합물을 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 2개 이상의 반응 구역을 통과시키고, 비전환 o-크실렌, 프탈산 무수물 저 산화 생성물 및 프탈산 무수물을 포함하는 기체 중간 반응 생성물로 전환시키고, 중간 반응 생성물을 후반응기로 도입하며, 중간 반응 생성물내 비전환 o-크실렌의 농도가 중간 반응 생성물내 유기 성분의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상이 되는 방식으로 주 반응기내 반응 구역의 온도를 조절하는, o-크실렌의 촉매적 기상 산화에 의한 프탈산 무수물 제조 방법에 의해 달성된다.

[0010] 통상적으로, 중간 반응 생성물내 비전환 o-크실렌의 농도는 0.6 중량% 이상, 바람직하게는 0.65 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.7 내지 2.0 중량%이다.

[0011] 중간 반응 생성물내 프탈산 무수물 저 산화 생성물의 농도의 합은 중간 반응 생성물내 유기 성분의 중량을 기준으로 바람직하게는 0.5 중량% 이상이다. 프탈산 무수물 저 산화 생성물은 프탈산 무수물보다 낮은 산화 상태를 갖고 프탈산 무수물로 추가 산화가능한 C_8 종을 의미하는 것으로 이해된다. 이는 특히 o-톨릴알데히드, o-톨루엔산 및 프탈리드를 포함한다.

[0012] 중간 반응 생성물내 o-톨릴알데히드 및 프탈리드의 농도의 합은 통상적으로 0.6 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1.3 중량%이다.

[0013] 중간 반응 생성물내 o-톨릴알데히드의 농도는 바람직하게는 0.25 중량% 이상, 특히 0.35 내지 0.6 중량%이다.

[0014] 중간 반응 생성물내 프탈리드의 농도는 바람직하게는 0.25 중량% 이상, 특히 0.35 내지 0.6 중량%이다.

[0015] 중간 반응 생성물내 o-크실렌의 함량은 바람직하게는 20 g/m^3 (STP)이하, 더욱 바람직하게는 15 g/m^3 (STP)이하이다.

[0016] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 중간 반응 생성물내 o-크실렌의 농도 측정은 연속적으로 또는 시간 간격으로, 예를 들어 일주일에 한번 이상 또는 하루에 한번 이상 이루어지고 주 반응기내 반응 구역의 온도에 대한 조절은 측정 형태로부터 이루어진다. 예를 들어, 중간 반응 생성물내 o-크실렌의 농도가 예정된 목표 값 또는 본 발명의 한계 값 아래로 떨어지는 경우 반응 구역의 하나 이상 또는 모든 구역의 온도를 낮추고, 중간 반응 생성물내 o-크실렌의 농도가 너무 높은 경우 온도를 높일 수 있다.

[0017] 중간 반응 생성물내 유기 성분의 중량을 기준으로 o-크실렌 또는 프탈산 무수물 저 산화 생성물, 예를 들어 o-톨릴알데히드 또는 프탈리드의 농도는 주변 온도 (23 ℃)에서 응축 가능한 중간 반응 생성물의 모든 성분을 응축하고 아세톤과 같은 적합한 용매에서 기체 크로마토그래피에 의해 응축물을 분석함으로써 상기 온도에서 결정될 수 있다. 중간 반응 생성물에 존재할 수 있는 일산화탄소 및/또는 이산화탄소는 중간 반응 생성물의 유기 성분으로서 간주되지 않는다.

[0018] 주 반응기로 공급된 반응 가스는 일반적으로 분자 산소를 포함하며 산소 이외에 적합한 반응 조절제 및/또는 희석제, 예를 들어 스팀, 이산화탄소 및/또는 질소를 또한 포함할 수 있는 가스를 o-크실렌과 혼합함으로써 수득되고, 산소 함유 가스는 일반적으로 산소 1 내지 100 mol%, 바람직하게는 2 내지 50 mol% 및 더욱 바람직하게는

10 내지 30 mol%, 스팀 0 내지 30 mol%, 바람직하게는 0 내지 10 mol%, 및 이산화탄소 0 내지 50 mol%, 바람직하게는 0 내지 1 mol%, 나머지 질소를 포함할 수 있다. 산소 함유 가스는 일반적으로 공기이다.

[0019] 주 반응기로 유입되는 기체 혼합물의 o-크실렌 로딩량은 일반적으로 기체 30 g 내지 150 g/m^3 (STP), 바람직하게는 60 g/m^3 (STP)이상, 예를 들어 75 내지 120 g/m^3 (STP)이다.

[0020] 사용된 주 반응기는 바람직하게는 2개 이상의 분리 염조를 포함하는 염조-냉각 관형 반응기이다. 튜브 다발의 2개 (또는 2개 이상) 지대의 주변으로 염조의 형태의 공간적으로 분리된 열 전달 매질이 흐른다. 각각의 촉매-충전 튜브는 상부 튜브 플레이트 및 하부 튜브 플레이트로 종결된다. 튜브는 반응기 내부를 두개 이상의 열 전달 매질 구역으로 나누는 하나 이상의 스크린 플레이트를 통과한다. 반응 가스는 일반적으로 위에서 아래로, 즉 중력의 방향으로 튜브를 통과하지만 역 유동 방향 또한 가능하다. 반응기로부터 열 전달 매질을 인출하고 순환 펌프를 통과한 후 반응기로 복귀시킬 수 있는 환형 채널이 각 구역에 할당되고 반응기 재킷상에서 이격된다. 순환된 열 전달 매질의 서브스트림은 냉각기를 통과하고, 여기서 예를 들어 포화 스팀이 생성된다. 튜브 다발 지대에서 열 전달 매질에 방사상 유동 성분을 부여하기 위해서 통상적으로 반응기의 내부에 가이드 플레이트가 존재할 수 있다.

[0021] 바람직한 실시양태에서, 주 반응기는 2 또는 3개의 반응 구역, 가장 바람직하게는 2개의 반응 구역을 포함한다.

[0022] 특정 구역에서 반응기 입구와 출구간에 열 전달 매질의 온도 차이는 0.5 내지 12 ℃, 보통 1 내지 8 ℃일 수 있다. 열 전달 매질은 특정 구역에서 반응 가스에 대해, 병류 또는 향류로 관형 반응기를 통과할 수 있다.

[0023] 주 반응기는 통상적으로 330 내지 390 ℃의 열 전달 매질 온도로 작동된다. 주 반응기내 가스 온도는 340 내지 460 ℃, 더욱 바람직하게는 370 내지 435 ℃이다.

[0024] 위로 특정 염조가 연장된 튜브 지대가 하나의 반응 구역을 나타낸다. 각 반응 구역은 o-크실렌의 프탈산 무수물로의 기상 산화 촉매화에 적합한 하나의 촉매 또는 상이한 촉매의 연속 층으로 채워진다. 이는 바람직하게는 코팅된 또는 구형 촉매이고, 불활성 지지 물질의 코어 상에 한 층 이상의 촉매 활성 금속 산화물 층이 적용된다.

[0025] 일반적으로, 반응 구역은 상이한 활성도의 촉매를 포함하고, 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역은 인접한 상류 반응 구역보다 더 높은 활성도를 갖는 1종 이상의 촉매를 포함한다. 촉매층은 우세하게, 즉 종방향 치수의 60 %이상, 바람직하게는 80 %이상의 정도로 반응 구역에 존재하여야 한다.

[0026] 일반적으로, 가장 하류의 반응 구역은 인접한 상류의 반응 구역보다 저온, 예를 들어 2 ℃이상, 바람직하게는 4 ℃이상 낮은 특정 반응 구역에 할당된 열 전달 매질의 온도에서 작동된다. 반응 구역의 작동 온도는 주변 열 전달 매질의 최저 온도로서 간주된다.

[0027] 반응 구역은 또한 동일한 촉매, 바람직하게는 하기 정의된 선택적 촉매를 포함할 수 있다.

[0028] 가스 입구측에 배치된 촉매가 더 높은 선택도를 위해 감소된 활성도를 갖는 활성도-구조화 촉매층은 예를 들어 서두에 언급된 특허 문헌에 공지된다. 여기서 선택도는 프탈산 무수물과 프탈산 무수물로 추가 산화가능한 모든 C_8 종의 합에 대한 선택도를 의미하는 것으로 이해된다. 가스 입구측에 배치된 상기 촉매는 흔히 "선택적 촉매"로서 언급되는 반면 가스 출구측에 배치된 촉매는 "활성 촉매"로 언급된다.

[0029] 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 상류에 위치한 반응 구역 및/또는 상류 방향으로 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역에 인접한 반응 구역은 바람직하게는 선택적 촉매를 포함한다.

[0030] 기체 혼합물의 유동 방향에서 가장 하류의 반응 구역은 바람직하게는 1종 이상의 활성 촉매를 포함한다.

[0031] 통상적인 선택적 촉매는

[0032] a) 활성 조성물이 은, 바나듐 및 적절한 경우 1종 이상의 촉진 금속을 포함하는 혼성 다금속 산화물, 특히 은 바나듐 산화물 브론즈를 포함하는 1종 이상의 촉매,

[0033] b) 활성 조성물의 알칼리 금속 함량이 0.12 중량% 이상이고 활성 조성물의 인 함량(p로 계산됨)이 0.20 중량% 이하인 1종 이상의 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매, 및

[0034] c) 상기 정의 a)에 따른 1종 이상의 촉매 및 상기 정의 b)에 따른 1종 이상의 촉매의 조합물이다.

[0035] 통상적 활성 촉매는 활성 조성물의 알칼리 금속 함량이 0.20 중량% 이하인 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉

매이다. 임의로, 활성 조성물은 또한 인을 포함할 수 있고, 활성 조성물의 인 함량은 예를 들어 0.12 중량% 이상이다.

[0036] 은, 바나듐 및 적절한 경우 1종 이상의 촉진 금속을 포함하는 혼성 다금속 산화물, 및 또한 은 바나듐 산화물 브론즈 및 이의 제조는 그 자체로 예를 들어 WO 00/27753, WO 01/85337 및 WO 2005/012216에 공지된다. 은 바나듐 산화물 브론즈는 Ag:V 원자비가 1 미만인 은 바나듐 산화물 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 일반적으로 이는 바람직하게는 층 또는 터널 구조로 결정화되는 반도체성 또는 금속 전도성 산화물 고체이고, [V_2O_5] 호스트 격자내 바나듐은 부분적으로 V(IV)로 환원된 형태로 존재한다. 은 바나듐 산화물 브론즈는 200 ℃이상, 특히 300 ℃ 이상의 온도에서 혼성 다금속 산화물의 분해에 의해 형성된다.

[0037] 적합한 혼성 다금속 산화물은 예를 들어, 하기 일반 화학식 I의 것이다

화학식 I

[0038] $Ag_{a-c}M^1_cV_2O_d * eH_2O$

[0039] 여기서,

[0040] a는 0.3 내지 1.9이고,

[0041] M^1은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, Bi, Tl, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Mo, Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru 및/또는 Rh로부터 선택된 1종 이상의 금속이며,

[0042] c는 0 내지 0.5이되, $(a-c)\geq 0.1$이며,

[0043] d는 화학식 I에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이며,

[0044] e는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 5이다.

[0045] 화학식 I의 다금속 산화물에서, 변수 A는 바람직하게는 0.5 내지 1.0 및 더욱 바람직하게는 0.6 내지 0.9이고, 변수 b는 바람직하게는 0 내지 0.1이며, 변수 c는 바람직하게는 0.005 내지 0.2, 특히 0.01 내지 0.1이다.

[0046] d는 화학식 I의 다금속 산화물에서 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도로부터 결정된다. 물 함량의 척도인 e는 바람직하게는 0 내지 5이다.

[0047] M^1은 바람직하게는 Na, K, Rb, Tl, Ni, W, Co, Fe, Mo, Nb, Zn, Ce 및 Mn이다.

[0048] 특히 바람직한 것은 일반 화학식 Ia의 다금속 산화물이다.

화학식 Ia

[0049] $Ag_aV_2O_d * eH_2O$

[0050] 여기서,

[0051] a는 0.6 내지 0.9이며,

[0052] d는 상기 정의된 바와 같고,

[0053] e는 0 내지 5이다.

[0054] 다금속 산화물을 제조하기 위해, 오산화바나듐 (V_2O_5)의 현탁액은 일반적으로 은 화합물 용액 및 적절한 경우 금속 성분 M^1의 화합물 및 Q의 화합물의 용액과 함께 가열된다. 반응에 사용된 용매는 바람직하게는 물이다. 사용된 은염은 바람직하게는 질산은이고; 다른 가용성 은염, 예를 들어 아세트산은, 과염소산은 또는 불화은의 사용이 가능하다.

[0055] 선택된 금속 성분 M^1의 염은 일반적으로 사용된 용매에 가용성인 것이다. 본 발명의 다금속 산화물의 제조에 용매로서 물이 사용되는 경우 예를 들어 금속 성분 M^1의 과염소산염 또는 카르복시산염, 특히 아세트산염을 사용하는 것이 가능하다. 금속 성분 M^1의 질산염을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 화학식 I의 다금속 산화물의 목적하는 화학 조성에 따라, 이는 화학식 I의 a 및 c로부터 계산된 양의 V_2O_5, 은 화합물 및 금속 성분 M^1의 화합물을 서로 반응시켜 제조된다. 형성된 다금속 산화물은 반응 혼합물로부터 단리될 수 있고 추가 사용시까지 저장될 수 있다. 특히 유리하게는, 생성된 다금속 산화물 현탁액의 단리는 분무-건조에 의해 수행된다. 이어서 분무-건조된 분말은 불활성 지지체에 적용된다.

[0057] 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매는 이산화티타늄 (아나타제 변형물 형태)에 추가로 오산화바나듐을 포함한다. 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 통상적 촉매 및 이의 제조는 DE 198 23 262에 기재된다.

[0058] 하소된 상태에서 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매는 바람직하게는 V_2O_5로 계산된 산화바나듐 1 내지 20 중량%, TiO_2로 계산된 이산화티타늄 80 내지 99 중량%를 포함한다. 추가로, 촉매의 활성도 및 선택도에 촉진제로서 영향을 미치는 다수의 다른 산화물이 소량 존재할 수 있다. 사용된 활성도-감소 및 선택도-증가 촉진제는 일반적으로 알칼리 금속, 예를 들어 세슘, 리튬, 칼륨 및 루비듐, 및 특히 세슘이다.

[0059] 사용된 활성도-증가 첨가제는 일반적으로 인 화합물이다. 선택적 촉매에서, 인 화합물은 존재할 경우 기껏해야 소량 첨가된다.

[0060] 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매는 또한 안티몬 화합물을 포함할 수 있다.

[0061] 성분은 이의 산화물 형태로 또는 가열 과정에서 또는 산소 존재 하 가열 과정에서 산화물로 전환되는 화합물의 형태로 사용된다. 사용된 바나듐 성분은 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 산화바나듐 또는 가열 과정에서 산화바나듐으로 전환되는 바나듐 화합물일 수 있다. V_2O_5 또는 NH_4VO_3를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바나듐(V) 화합물을 적어도 부분적으로 바나듐(IV)으로 환원시키기 위해, 추가적으로 포름산 또는 옥살산과 같은 환원제를 사용할 수 있다. 적합한 촉진제 (전구체) 화합물은 상응하는 산화물 또는 가열 후 산화물로 전환되는 화합물, 예를 들어 황산염, 질산염, 탄산염이다. 적합한 예는 Na_2CO_3, K_2O, Cs_2O, Cs_2CO_3, Cs_2SO_4, P_2O_5, $(NH_4)_2HPO_4$, Sb_2O_3이다.

[0062] 활성 조성물은 일반적으로 바나듐 성분의 화합물, 이산화티타늄 및 촉진제 (전구체) 화합물의 수성 슬러리를 적합한 양으로 제조하고, 충분한 균질화가 달성될 때까지 슬러리를 교반함으로써 형성된다. 이어서 슬러리는 분무-건조될 수 있거나 코팅을 위해 그 자체로 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 방법에 사용된 촉매는 일반적으로 코팅된 촉매이고, 촉매 활성 조성물은 불활성 지지체 상에 코팅 형태로 적용된다. 촉매 활성 조성물의 층 두께는 일반적으로 0.02 내지 0.2 mm, 바람직하게는 0.05 내지 0.1 mm이다. 일반적으로, 촉매는 코팅 형태로 적용된 본질적으로 균일 화학 조성을 갖는 활성 조성물 층을 갖는다.

[0064] 사용된 불활성 지지 물질은 사실상 모두 알려진 지지 물질, 예를 들어 석영 (SiO_2), 포셀린, 산화마그네슘, 이산화주석, 탄화규소, 루틸, 알루미나 (Al_2O_3), 알루미늄 실리케이트, 스테아타이트 (마그네슘 실리케이트), 지르코늄 실리케이트, 세륨 실리케이트 또는 이들 지지 물질의 혼합물이다. 지지 물질은 일반적으로 비다공성이다. 강조되어야 하는 유리한 지지 물질은 특히 스테아타이트 및 탄화규소이다. 일반적으로 지지 물질의 형태는 중요하지 않다. 예를 들어, 촉매 지지체는 구, 고리, 정제, 나선, 튜브, 압출물 또는 파편의 형태로 사용될 수 있다. 이들 촉매 지지체의 치수는 방향족 탄화수소의 기상 부분 산화를 위한 코팅 촉매 제조에 전형적으로 사용된 촉매 지지체의 치수와 상응한다. 직경 3 내지 6 mm를 갖는 구 또는 외경 5 내지 9 mm 및 길이 4 내지 7 mm를 갖는 고리 형태의 스테이타이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 활성 조성물 층은 그 자체로 알려진 임의의 방법, 예를 들어 코팅 드럼에서 용액 또는 현탁액을 분무 또는 유동층에서 용액 또는 현탁액으로 코팅함으로써 지지체에 적용될 수 있다. 유리하게는 수성 분산액 형태는 유기 결합제, 바람직하게는 비닐 아세테이트/비닐 라우레이트, 비닐 아세테이트/아크릴레이트, 스티렌/아크릴레이트, 비닐 아세테이트/말레에이트, 비닐 아세테이트/에틸렌 및 히드록시에틸셀룰로스의 공중합체가 촉매 활성 조성물에 첨가될 수 있고, 사용된 결합제의 양은 활성 조성물 성분 용액의 고체 함량을 기준으로 유리하게는 3 내지 20 중량%이다. 적용된 결합제는 촉매 도입 및 반응기 개시 후 단시간 내에 연소 제거된다. 결합제 첨가는 추가적으로 활성 조성물을 효과적으로 지지체 상에 부착시켜 촉매의 수송 및 충전을 촉진하는 잇점을 갖는다.

[0066] 주 반응기에서 나온 기체 중간 반응 생성물은 후반응기로 공급된다. 이는 후반응기로의 배타적 공급물을 형성하며, 즉 새로운 또는 폐공기 또는 o-크실렌과 같은 가스가 중간 반응 생성물에 첨가되지 않는다.

[0067] 유용한 후반응기는 불균질 촉매화 기상 반응을 수행하기에 적합한 모든 반응기, 특히 고정 촉매층이 있는 고정층 반응기, 튜브 다발 반응기, 촉매-코팅 단일 벌집 형태를 갖는 반응기 등이다. 이들은 수직 또는 수평 디자인일 수 있고; 수직 반응기로 유동은 저부로부터 또는 상부로부터의 유동일 수 있다.

[0068] 보통 주 반응기에서 나온 중간 반응 생성물을 후반응기에 유입 전에 적합한 냉각 단계로 냉각시키는 것이 바람직하다. 주 반응기로부터의 출구 온도와 후반응기로의 유입 온도간의 차이는 바람직하게는 5 ℃이상, 특히 10 ℃이상이다. 프탈산 무수물 수율 및 순도가 최대화 되도록 냉각 단계의 수행은 중간 반응 생성물내 o-크실렌 농도 및 후반응기 촉매의 활성도의 함수로서 적절하게 조절된다.

[0069] 주 반응기, 냉각 단계 및 후반응기는 별도의 장치에 배열될 수 있다. 적합한 냉각 단계는 액체-냉각 간접 열교환기 또는 기체-기체 열 교환기이고, 이에 의해 주 반응기로 공급된 반응 가스가 예열될 수 있다.

[0070] 별법으로, 주 반응기 및 냉각 단계 또는 냉각 단계 및 후반응기를 단일 장치로 조합할 수도 있다. 예를 들어, 냉각 단계는 주 반응기 반응 튜브의 중간 연장부로서 디자인될 수 있고, 이는 냉각 단계의 지대에서 촉매로 충전되지 않고 분리된 열 전달 매질 회로에 의해 냉각되거나 냉각기로부터의 열 전달 매질의 서브스트림으로 냉각된다.

[0071] 또한 DE 101 44 857에 기재된 바와 같이 주 반응기, 냉각 단계 및 후반응기의 기능이 단일 케이싱에 배열될 수 있다.

[0072] 후반응기의 디자인은 이의 작동 방식에 의존한다. 한 가능한 실시양태에서, 후반응기는 본질적으로 단열적으로 작동된다.

[0073] 다른 가능한 실시양태에서, 후반응기에서 발생하는 반응열의 일부 이상은 열 전달 매질에 의한 간접 냉각으로 제거된다. 후반응기에 적합한 열 전달 매질은 열 전달 오일, 염 용융물, 공기 또는 물이다. 전형적 냉각 방법은 본 출원보다 빠른 우선일을 갖는 특허 출원 DE 10 2004 061770에서 발견될 수 있다. 반응 가스가 먼저 단열 촉매층을 흐른 후, 열판 사이에 배치된 촉매층을 흐르는 디자인이 특히 바람직하다.

[0074] 사용된 후반응기 촉매는 바람직하게는 코팅된 또는 구형 촉매이고, 불활성 지지 물질의 코어는 한 층 이상의 촉매 활성 금속 산화물층에 적용된다. 사용된 전형적 지지 물질 및 전형적 금속 산화물 및 촉진제는 DE 198 23 262에서 발견될 수 있다. 주 반응기에서 사용된 촉매와 상이한 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 후반응기에서, 산화바나듐 및 이산화티타늄 기재 촉매를 사용하는 것이 바람직하고, 여기서 활성 조성물의 알칼리 금속 함량은 0.20 중량% 이하이다. 임의로, 활성 조성물은 인을 포함하고; 활성 조성물의 인 함량은 예를 들어 0.12 중량% 이상이다.

[0075] 후반응기는 전형적으로 240 내지 360 ℃, 더욱 바람직하게는 270 내지 350 ℃의 기체 온도로 작동된다. 후반응기에서 발생하는 최고 가스 온도는 주 반응기에서 발생하는 최고 가스 온도보다 30 ℃이상, 바람직하게는 40 ℃ 이상 낮다.

[0076] 일반적으로, 후반응기에서 나온 반응 가스는 생성물 가스 응축기에서 냉각되고, 프탈산 무수물은 교대로 작동되는 프탈산 무수물 분리기에 의해 통상적 방법으로 고온 반응 가스로부터 수득된다. 임의로, 소위 액체 분리기가 분리기의 상류에 연결될 수 있고, 이는 특히 높은 로딩량에서 유리하다.

[0077] 본 발명에 따른 방법은 또한 촉매적 기상 산화에 의한 다른 생성물의 제조, 예를 들어 나프탈렌 또는 o-크실렌/나프탈렌 혼합물로부터 프탈산 무수물, 프로펜으로부터 아크릴산, 벤젠, 부탄, 부텐 또는 부타디엔으로부터 말레산 무수물, 톨루엔으로부터 벤조산 등에 적용될 수 있다.

[0078] 본 발명은 하기 실시예 및 비교예에 의해 상세하게 설명된다.

실 시 예

[0079] 촉매의 제조

[0080] 주 반응기 촉매 I(선택적 촉매)의 제조

[0081] 18 시간동안 교반 후, 160 ℃ 코팅 드럼에서 유기 결합제 13.0 g과 함께 옥살산 104.9 g, 오산화바나듐 39.4 g, 산화안티몬 17.0 g, 황산세슘 2.87 g, 암모늄 디히드로겐포스페이트 3.15 g, 포름아미드 149.0 g, BET 표면적 20 m^2/g을 갖는 아나타제 변형물인 이산화티타늄 465.9 g, 및 물 721.0 g으로 이루어지는 현탁액 236.6 g을 치수 8x6x5 ㎜ (외경×높이×내경)의 스테아타이트 고리 1400 g에 적용한다. 제2 단계에서, 코팅된 고리를 유

기 결합제 12.8 g과 함께 옥살산 56.7 g, 오산화바나듐 21.0 g, 황산세슘 2.87 g, 포름아미드 198.0 g, 이산화티타늄 501.9 g 및 물 720.3 g으로 이루어지는, 18 시간동안 미리 교반된 제2 현탁액 236.2 g으로 코팅한다.

[0082] 450 ℃에서 1 시간동안 촉매의 하소 후, 스테아타이트 고리에 적용된 활성 조성물은 9.3 %이다. 활성 조성물은 V_2O_5 5.75%, Sb_2O_3 1.6%, Cs 0.40%, P 0.08%, 나머지 TiO_2의 조성을 갖는다.

[0083] 주 반응기 촉매 II (활성 촉매)의 제조

[0084] 18 시간동안 교반 후, 코팅 드럼에서 옥살산 106.4 g, 오산화바나듐 39.4 g, 산화안티몬 17.0 g, 황산세슘 0.63 g, 암모늄 디히드로겐포스페이트 3.35 g, 포름아미드 149.6 g, BET 표면적 20 m^2/g을 갖는 아나타제 변형물인 이산화티타늄 467.5 g, 및 물 719.1 g으로 이루어지는 현탁액 538.0 g을 160 ℃에서 치수 8x6x5 mm (외경×높이×내경)의 스테아타이트 고리 1400 g에 적용한다.

[0085] 450 ℃에서 1 시간동안 촉매의 하소 후, 스테아타이트 고리에 적용된 활성 조성물은 10.5%이다. 활성 조성물은 V_2O_5 7.5%, Sb_2O_3 3.2%, Cs 0.09%, P 0.17%, 나머지 TiO_2의 조성을 갖는다.

[0086] 후반응기 촉매의 제조

[0087] 18 시간동안 교반 후, 코팅 드럼에서 옥살산 105.5 g, 오산화바나듐 39.4 g, 산화안티몬 17.0 g, 황산세슘 0.29 g, 암모늄 디히드로겐포스페이트 8.9 g, 포름아미드 149.0 g, BET 표면적 20 $m^2 \cdot g^{-1}$을 갖는 아나타제 변형물인 이산화티타늄 467.0 g, 및 물 720.5 g으로 이루어지는 현탁액 540.2 g을 160 ℃에서 치수 8x6x5 mm (외경×높이×내경)의 스테아타이트 고리 1400 g에 적용한다.

[0088] 450 ℃에서 1 시간동안 촉매의 하소 후, 스테아타이트 고리에 적용된 활성 조성물은 10.6%이다. 활성 조성물은 V_2O_5 7.5%, Sb_2O_3 3.2%, Cs 0.04%, P 0.41%, 나머지 TiO_2의 조성을 갖는다.

[0089] 실시예 1 내지 7

[0090] 사용된 주 반응기는 99개의 보통 튜브 및 2개의 열 튜브를 갖는 튜브 다발 반응기였다. 보통 튜브는 25 mm의 내부 폭을 가지며, 열 튜브는 10 cm의 거리에서 온도 측정 포인트를 갖는 30-포인트 멀티-소자가 설치되거나 DE 101 10 847에 따른 샘플링 요소가 설치된 슬리브 (직경 10 mm)와 29 mm의 내부 폭을 갖는다. 저부에서 상부로, 주 반응기 촉매 II 101 cm 및 주 반응기 촉매 I 229 cm를 각각 360 cm길이의 철 튜브에 도입하였다. 압력 균등화에 의해, 동일 입구 압력이 각 튜브 입구에 존재하도록 하였다. 적절한 경우, 주 반응기 촉매 I을 99개의 보통 튜브에 약간 첨가하거나 흡인시키고; 2개의 열 튜브에서, 스테아타이트 구 및 석영 칩의 형태로 불활성 물질을 첨가함으로써 압력 균등화를 달성하였다. 온도 제어를 위해, 철 튜브를 두개의 분리 염조내 배치된 염 용융물로 둘러쌌다. 하부 튜브 플레이트로부터 높이 140 cm까지 튜브를 하부 염조 (염조 B)로 둘러싸고; 높이 140 cm로부터 상부 튜브 플레이트까지 튜브를 상부 염조 (염조 A)로 둘러쌌다.

[0091] 후반응기 (내경 45 cm, 높이 대략 100 cm)의 대략 90 cm의 높이에 하부에 냉각 매질로서 주변 온도 공기를 채운 냉각 코일 (직경 12 mm, 냉각 코일 분리 대략 30 mm)을 설치했다. 후반응기는 충전 높이 65 cm까지 후반응기 촉매로 채웠다.

[0092] 플랜트를 작동시키기 위해, 공기/o-크실렌 혼합물을 주 반응기 입구 온도 대략 200 내지 205 ℃에서 위로부터 아래로 반응기를 통과시킨 후, 열 교환기내 특정 후반응기 입구 온도로 냉각하고, 이어서 위에서 아래로 후반응기를 통과시켰다. 사용된 o-크실렌은 순도 98.5 내지 99.0 중량%를 가졌다. 후반응기의 하부에서 공기 냉각은 높이 47 cm (실시예 1, 4, 6 및 7) 또는 53 cm (실시예 2, 3 및 5)에서 수행되어 후반응기 출구의 10 cm 위에서 측정된 촉매층내 특정 온도가 정해졌다.

[0093] 일반적으로 주 반응기 촉매의 통상적 가동 후, 표 1에 나타낸 결과가 수득되었다.

[0094] 실시예 8

[0095] 실험은 후반응기가 단열적으로 작동되었다는 것 이외에, 실시예 1 내지 7에 특정된 것에 상응하는 방식으로 수행되었다; 즉 공기는 냉각 코일을 통과하지 않았다. 결과는 표 1에 제시된다.

[0096] 비교 실시예 1 내지 9

[0097] 실험은 후반응기가 단열적으로 작동되었고 주 반응기의 2개의 염조가 본질적으로 동일 온도에서 작동되었다는

것 이외에, 실시예 1 내지 7에 특정된 것에 상응하는 방식으로 수행되었다. 결과는 표 2에 제시된다.

[0098] 표에서:

[0099] 실시 일수 = 주 반응기 촉매의 제1 개시로부터 작동 일수;

[0100] 염조 A = 반응기 입구에 배치된 염조의 염조 온도;

[0101] 염조 B = 반응기 출구에 배치된 염조의 염조 온도;

[0102] o-크실렌 MR 출구, o-톨릴알데히드 MR 출구 및 프탈리드 MR 출구 = 주 반응기 출구에서 조 생성물 기체의 유기 성분의 중량%로 나타낸 o-크실렌, o-톨릴알데히드 및 프탈리드 각 함량;

[0103] o-크실렌 PR 출구, o-톨릴알데히드 PR 출구 및 프탈리드 PR 출구 = 후반응기 출구에서 조 생성물 기체의 유기 성분의 중량%로 나타낸 o-크실렌, o-톨릴알데히드 및 프탈리드 각 함량;

[0104] PA 수율 PR 출구 = 후반응기 출구 내 조 생성물 기체의 분석으로부터 100 % o-크실렌 기준 중량%로 나타낸 PA 수율.

표 1

[0105]

비교예	실시 일수	o-크실렌 [g/m³ (STP)]	공기[튜브당 m³(STP)/h]	염조 A 염조 B의 온도 [°C]	PR입구 촉매층의 온도 [°C]	o-크실렌 MR 출구 PR 출구 [중량%]	o-톨릴알데히드 MR 출구 PR 출구 [중량%]	프탈리드 MR 출구 PR 출구 [중량%]	PA 수율 PR 출구 [m/m%]
1	231	80.0	3.8	345.5 340.1	320 290	0.77 0.02	0.38 0.05	0.41 0.09	115.7
2	323	80.0	3.8	345.6 340.1	320 291	0.73 0.03	0.37 0.05	0.40 0.09	115.8
3	233	80.0	3.8	345.6 338.9	324 291	0.67 0.02	0.34 0.04	0.38 0.08	115.5
4	235	80.0	3.8	345.6 339.1	320 292	0.85 0.02	0.39 0.05	0.41 0.09	115.4
5	239	80.0	3.8	345.6 339.0	324 289	0.76 0.03	0.37 0.05	0.40 0.10	115.5
6	253	80.0	3.8	345.6 339.0	320 296	1.08 0.04	0.47 0.06	0.50 0.13	116.3
7	255	80.0	3.8	345.6 338.5	320 295	0.67 0.01	0.34 0.03	0.37 0.05	115.7
8	240	80.0	3.8	345.5 339.0	320 340	1.09 0.01	0.46 0.02	0.49 0.04	115.3

표 2

[0106]

실시예	실시 일수	o-크실렌 [g/m³ (STP)]	공기[튜브당 m³(STP)/h]	염조 A 염조 B의 온도 [°C]	PR입구 촉매층의 온도 [°C]	o-크실렌 MR 출구 PR 출구 [중량%]	o-톨릴알데히드 MR 출구 PR 출구 [중량%]	프탈리드 MR 출구 PR 출구 [중량%]	PA 수율 PR 출구 [m/m%]
1	148	60.5	3.8	354.0 353.9	284 287	0.02 0.01	0.02 0.01	0.01 0.00	113.4
2	151	63.5	3.8	351.0 351.0	284 287	0.00 0.01	0.03 0.01	0.03 0.00	114.2
3	154	71.0	3.8	348.0 348.0	284 287	0.02 0.01	0.05 0.02	0.06 0.01	114.5
4	156	76.8	3.8	346.0 346.0	284 287	0.05 0.00	0.09 0.03	0.11 0.02	114.3
5	157	80.0	3.8	345.0 345.1	284 288	0.10 0.00	0.14 0.04	0.17 0.06	114.1
6	226	80.0	3.8	345.7 345.8	293 291	0.01 0.00	0.02 0.02	0.02 0.01	114.2
7	247	80.0	3.8	346.5 346.5	274 280	0.10 0.00	0.11 0.02	0.14 0.03	114.9
8	248	80.0	3.8	346.5 346.5	274 280	0.10 0.00	0.11 0.02	0.14 0.02	114.6
9	270	79.9	3.8	346.7 346.7	274 280	0.07 0.00	0.09 0.02	0.13 0.02	114.5