



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0057710
(43) 공개일자 2020년05월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 23/883 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/18 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01) C07C 29/17 (2006.01)
C07C 31/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7007758
(22) 출원일자(국제) 2018년09월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년03월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/074298
(87) 국제공개번호 WO 2019/057533
국제공개일자 2019년03월28일
- (30) 우선권주장
17192179.4 2017년09월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보쉬-스트라세 38
- (72) 발명자
슈뢰터, 마리에 카트린
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
데 비스펠레레, 이레네
벨기에 2040 안트베르펜 웰델란 600
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 촉매 성형체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 특정 금속간 상을 형성하기 위해, 사용된 혼합물에 대하여 80 내지 99.8 중량% 범위의 $Al^{\pm 0}$ 알루미늄의 양을 함유하는 혼합물이 사용된 촉매 성형체의 신규한 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 따라 수득될 수 있는 촉매 성형체, 본 발명에 따른 촉매 성형체를 함유하는 활성 고정 촉매 층의 제조 방법, 활성 고정 촉매 층 및 유기 수소화가능 화합물의 수소화 또는 포름산염 환원을 위한 상기 활성 고정 촉매 층의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 23/883 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0225 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/18 (2013.01)

C07C 29/141 (2013.01)

C07C 29/172 (2013.01)

C07C 31/12 (2013.01)

(72) 발명자

슈바르츠, 미카엘

독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

핀코스, 룰프

독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

슈바바우어, 인나

독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

a) Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 제1 금속을 포함하는 성형 금속 발포체를 제공하는 단계, 및

b) 성형 금속 발포체의 표면을

b1) 결합제 및

후속적으로 또는 동시에, 혼합물을 기준으로 80 내지 99.8 중량%의 $Al^{\pm 0}$ 을 포함하는, 제2 성분으로서의 혼합물로 함침시키는 단계, 및

c) 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체의 금속 및 단계 b)에 따른 제2 성분의 혼합물로부터의 알루미늄의 합금의 형태로 금속간 상이 표면의 적어도 일부분에 형성되도록 단계 b)에서 수득된 함침된 성형 금속 발포체를 환원 조건하에 열 처리하는 단계

를 포함하는, 촉매 성형체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)에 따른 혼합물에서의 $Al^{\pm 0}$ 의 알루미늄 함량이 혼합물을 기준으로 90 내지 99.5 중량%의 범위인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $Al^{\pm 0}$ 이 Al^{3+} 에 대하여 단계 b)에 따른 혼합물에 포함된 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, Al^{3+} 가 알루미늄 산화물, 수산화물 및 탄산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 산화성 화합물의 형태로 존재하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 유기 화합물 또는 추가 금속 또는 금속 산화물 또는 금속 탄산염이 $Al^{\pm 0}$ 에 대하여 단계 b)에 따른 혼합물에 포함되고, 여기서 추가 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au, Pd 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체의 제1 금속이 Ni, Co 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따라 수득가능한 촉매 성형체.

청구항 8

I) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 하나 이상의 촉매 성형체를 반응기 내로 도입하여 정지된 촉매 고정 층을 형성하는 단계,

II) 3.5 중량% 이하의 농도를 갖는 수성 염기로 단계 I) 후에 수득된 정지된 촉매 고정 층을 활성화하는 단계를 포함하는, 활성 촉매 고정 층의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 II)에 따라 수득가능한 활성 촉매 고정 층을 임의적인 단계 III)에서 C₁-C₄-알칸올, 물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 세척제로 처리하고, 후속적으로 단계 IV)에서 Ti, Ta, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ce 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택된 도펀트와 접촉시키는 것인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 따른 방법에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 I)에 따른 촉매 성형체가 모놀리식 형태로 존재하는 것인 방법.

청구항 12

적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-질소 이중 결합, 탄소-산소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합, 탄소-질소 삼중 결합 또는 질소-산소 이중 결합을 갖는 수소화가능 유기 화합물을 수소화하기 위한 제8항 또는 제9항에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 수소화에 사용되는 유기 화합물이 1,4-부탄디올 또는 n-부티르알데히드이고, 수소화의 결과로서, 1,4-부탄디올이 1,4-부탄디올로부터 수득가능하고 n-부탄올이 n-부티르알데히드로부터 수득가능한 것인 용도.

청구항 14

활성화된 촉매 고정 층이 촉매 성형체의 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체에 제1 금속으로서 니켈을 포함하고, 수소의 존재하에 60 내지 300℃의 온도 및 0.1 내지 300 bar의 압력에서 포름산염 분해를 수행하는, 포름산염-포함 혼합물에서의 포름산염의 분해를 위한 제8항 또는 제9항에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 용도.

청구항 15

제14항에 있어서, 포름산염-포함 혼합물이 알칸알과 포름알데히드의 알돌 반응에 의해 형성된 카르보닐 화합물 및/또는 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 것인 용도.

청구항 16

제14항에 있어서, 포름산염-포함 혼합물이 CO 및 H₂에 의한 알칸의 히드로포르밀화에 의해 형성된 카르보닐 화합물 및/또는 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 것인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 금속간 상을 형성하기 위해 사용된 혼합물을 기준으로 80 내지 99.8 중량% 범위의 Al^{±0}의 알루미늄 함량을 갖는 혼합물이 사용된 촉매 성형체의 신규한 제조 방법, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 촉매 성형체, 본 발명의 촉매 성형체를 포함하는 활성 촉매 고정 층의 제조 방법, 활성 촉매 고정 층 및 또한 유기 수소화가능 화합물의 수소화 또는 포름산염 분해를 위한 이러한 활성 촉매 고정 층의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 라니(Raney) 금속 촉매 또는 활성화 다공성 금속 촉매는 폭넓은 상업적 용도를 갖는 고 활성 촉매이다. 라니 촉매를 위한 전구체는 일반적으로 적어도 하나의 촉매 활성 금속 및 적어도 하나의 알칼리-가용성 (침출가능한) 합금화 성분을 포함하는 합금/금속간 상이다. 전형적인 촉매 활성 금속은, 예를 들어, Ni, Co, Cu이며, Fe, Cr, Pt, Ag, Au, Mo 및 Pd가 첨가되고 전형적인 침출가능한 합금화 성분은, 예를 들어, Al, Zn 및 Si이다. 이

러한 라니 금속 촉매 및 그의 제조 방법은, 예를 들어, US 1,628,190, US 1,915,473 및 US 1,563,587에 기재되어 있다.

- [0003] 합금으로부터의 라니 금속의 제조는 일반적으로 침출가능한 성분이 농축된 수산화나트륨 용액의 사용에 의해 제거된 것인 활성화 방법에 의해 수행된다. 제거는 완벽하지 않다. 예를 들어, Al의 남아 있는 종은 고 다공성 라니 금속 분말의 구조의 안정화에 기여할 수 있다. 그러나, 촉매작용에서의 사용에 따라, 남아있는 Al 종은 촉매로부터 더 멀어지고, 반응 매질의 변화 (예를 들어 비마이트의 형성)를 초래하고 따라서 촉매의 기계적 안정성 및 성능에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0004] 분말상 라니 금속 촉매의 중요한 단점은 값비싼 침강 및/또는 여과 공정에 의해 촉매화 반응의 반응 매질로부터 이들을 분리할 필요가 있다는 것이다. 추가 단점은 교반기, 펌프 등의 사용에 의한 촉매의 기계적 응력화이다.
- [0005] 라니 금속 촉매는 또한 더 큰 입자의 형태로 사용된다. 따라서, US 3,448,060은 구조화된 라니 금속 촉매의 제조를 기술하며, 여기서, 제1 실시양태에서, 불활성 지지체 물질은 분말상 니켈-알루미늄 합금의 수성 현탁액 및 침전 직후의 수산화알루미늄으로 코팅된다. 이러한 방식으로 수득된 구조를 건조, 가열 및 물과 접촉시켜, 수소를 방출시킨다. 구조가 후속적으로 경화된다. 알칼리 금속 수산화물 용액에 의한 침출이 임의적으로 제공된다. 제2 실시양태에서, 분말상 니켈-알루미늄 합금의 수성 현탁액 및 침전 직후의 수산화알루미늄에 지지체 물질의 사용없이 성형을 적용한다. 생성된 구조는 제1 실시양태와 유사한 방식으로 활성화된다.
- [0006] 고정-층 촉매에서 사용하기 적합한 추가 라니 금속 촉매는 중공체 또는 중공구를 포함할 수 있거나 또는 또 다른 방식으로 지지될 수 있다. 이러한 촉매는, 예를 들어, EP 0 842 699, EP 1 068 900, US 6,747,180, US 2,895,819 및 US 2009/0018366에 기술되어 있다.
- [0007] EP 1 125 634는 라니 구리로 구성된 성형체를 사용한 알코올의 탈수소화 방법을 기술한다. 여기서 촉매는 50%의 Al 및 50%의 Cu를 포함하는 합금 분말로부터 제조된다. 보조제를 첨가하고 분말을 가압하여, 예를 들어, 3x3 mm 펠릿을 제공하거나 또는 중공체를 생성한다.
- [0008] EP 2 764 916은 수소화에 적합한 발포체-유사 촉매 성형체의 제조 방법을 기술하며, 여기서
- [0009] a) 예를 들어, Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd 중에서 선택된 적어도 하나의 제1 금속을 포함하는 성형 금속 발포체를 제공하고,
- [0010] b) 적어도 하나의 제2 침출가능한 성분 또는, 예를 들어 Al, Zn 및 Si 중에서 선택된, 합금화에 의해 침출가능한 성분으로 전환될 수 있는 성분을 성형 금속 발포체의 표면에 적용하고,
- [0011] c) 단계 b)에서 수득된 성형 금속 발포체의 합금화에 의해 적어도 표면의 일부분에 합금을 형성하고,
- [0012] d) 단계 c)에서 수득된 발포체-유사 합금에 합금의 침출가능한 성분을 침출할 수 있는 제제로의 처리를 적용한다.
- [0013] 제2 침출가능한 성분은 이 경우에 금속 또는 금속간 화합물이다. 사용된 금속간 화합물의 알루미늄 함량은 설명에 개시되어 있지 않다. 단계 c)에서 수득된 합금을 활성화하기 위해, 성형 금속 발포체를, 적어도 3.9 중량 %의 농도를 갖는 NaOH 수용액에 상응하는, 적어도 1 내지 10 M NaOH로 처리한다.
- [0014] EP 2 764 916의 상기 언급된 예에서, 금속 Al 분말이 사용된다. 분말로서 100% Al^{±0}의 취급은 고 위험을 초래한다. 이는 공기 중에서 매우 가연성이고 산, 알칼리 및 물과 격렬하게 반응하여 고 인화성 수소를 방출한다. 산화제와의 격렬한 반응이 또한 일어나고 할로젠 또는 모노할로젠화 탄화수소와의 접촉은, 예를 들어, 염산 증기의 형성과 격렬한 반응으로 이어질 수 있다. 따라서 분말로서 100% Al^{±0}의 사용은 이러한 발포체의 산업적 제조에 부적합하다.
- [0015] EP 16190425.5, EP16190427.1 및 EP161.90428.9는 마찬가지로 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 발포체-유사 촉매 성형체를 마찬가지로 포함하고, 이어서 제2 성분으로 추가로 함침된 촉매 고정 층의 제공 방법을 기술하며, 여기서 제2 성분은 Al, Zn 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택되고, 촉매체는 후속적으로 수성 염기에 의해 활성화되고 유기 수소화가능 화합물의 수소화에 사용된다. 그러나, 제2 성분의 알루미늄 함량은 여기에 개시되어 있지 않고 실시예에 개시된 수소화 또한 촉매 상에서 낮은 공간 속도로 작업될 수 있다. 동일한 전환율, 수율 및 선택성을 유지하면서 촉매 상에서 더 높은 공간 속도를 달성하기 위해 Al^{±0}의 특정 함량을 제2 성분에 포함시켜야 한다는 지시는 기술되어 있지

않다.

발명의 내용

- [0016] 발명의 요약
- [0017] 이제 놀랍게도 제2 성분으로서, 혼합물을 기준으로 80 내지 99.8 중량%의 $Al^{\pm 0}$ 을 포함하는 혼합물을 사용한 촉매 성형체의 제조, 및 촉매 고정 층에서 생성된 촉매 성형체의 후속 열 처리 및 활성화는 선행 기술에 기술된 바와 같은 수소화에 대해 동일하게 양호한 전환율, 수율 및 선택성이 달성될 수 있게 한다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 선행 기술에 따른 촉매 성형체 및 현탁된 촉매의 경우에 가능했던 것보다 촉매 상에서 수배 더 높은 공간 속도가 이러한 촉매 고정 층을 사용하여 동시에 달성될 수 있다.
- [0018] 따라서 본 발명의 목적은 촉매 고정 층에서의 활성화 후, 선행 기술에 공지된 바와 같은 유기 수소화가능 화합물의 수소화에서 유사하게 양호한 전환율, 수율 및 선택성을 달성하고 동시에 촉매 상에서 수배 더 높은 공간 속도를 실현하는 촉매 성형체를 제공할 수 있게 하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 이 목적은
- [0020] a) Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 제1 금속을 포함하는 성형 금속 발포체를 제공하는 단계, 및
- [0021] b) 성형 금속 발포체의 표면을
- [0022] b1) 결합제 및
- [0023] 후속적으로 또는 동시에, 혼합물을 기준으로 80 내지 99.8 중량%의 $Al^{\pm 0}$ 을 포함하는, 제2 성분으로서의 혼합물로 함침시키는 단계, 및
- [0024] c) 단계 a)로부터의 모놀리식 성형 금속 발포체의 금속 및 단계 b)에 따른 제2 성분의 혼합물로부터의 알루미늄의 합금의 형태로 금속간 상이 표면의 적어도 일부분에 형성되도록 단계 b)에서 수득된 함침된 성형 금속 발포체를 환원 조건하에 열 처리하는 단계
- [0025] 를 포함하는, 촉매 성형체의 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0026] 본 발명의 방법은 단계 b)에 따른 혼합물에서의 $Al^{\pm 0}$ 의 알루미늄 함량이 혼합물을 기준으로 90 내지 99.5 중량%의 범위인 경우 유리하다.
- [0027] 본 발명의 방법은 $Al^{\pm 0}$ 에 더하여 Al^{3+} 가 단계 b)에 따른 혼합물에 포함된 경우 유리하다.
- [0028] 본 발명의 방법은 Al^{3+} 가 알루미늄 산화물, 수산화물 및 탄산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 산화성 화합물의 형태로 존재하는 경우 유리하다.
- [0029] 본 발명의 방법은 $Al^{\pm 0}$ 에 더하여 적어도 하나의 유기 화합물 또는 추가 금속 또는 금속 산화물 또는 금속 탄산염이 단계 b)에 따른 혼합물에 포함된 경우 유리하며, 여기서 추가 금속은 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au, Pd 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0030] 본 발명의 방법은 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체의 제1 금속이 Ni, Co 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 경우 유리하다.
- [0031] 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 촉매 성형체를 추가로 제공한다.
- [0032] 본 발명은
- [0033] I) 본 발명의 촉매 성형체의 제조 방법에 의해 수득가능한 하나 이상의 촉매 성형체를 반응기 내로 도입하여 정지된 촉매 고정 층을 형성하는 단계,
- [0034] II) 3.5 중량% 이하의 농도를 갖는 수성 염기로 단계 I) 후에 수득된 정지된 촉매 고정 층을 활성화하는 단계
- [0035] 를 포함하는, 활성 촉매 고정 층의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0036] 본 발명의 활성화된 촉매 고정 층의 제조 방법은 단계 II)에 따라 수득가능한 활성 촉매 고정 층을 임의적인 단

계 III)에서 C_1 - C_4 -알칸올, 물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 세척제로 처리하고 후속적으로 단계 IV)에서 Ti, Ta, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ce 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택된 도펀트와 접촉시키는 경우 유리하다.

- [0037] 본 발명은 본 발명의 활성화된 촉매 고정 층의 제조 방법에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층을 추가로 제공한다.
- [0038] 본 발명의 활성화된 촉매 고정 층의 제조 방법은 단계 I)에서 촉매 성형체가 모놀리식 형태로 존재하는 경우 유리하다.
- [0039] 본 발명은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-질소 이중 결합, 탄소-산소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합, 탄소-질소 삼중 결합 또는 질소-산소 이중 결합을 갖는 수소화가능 유기 화합물의 수소화를 위한 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 용도를 추가로 제공한다.
- [0040] 본 발명에 따른 용도는 수소화에 사용되는 유기 화합물이 1,4-부탄디올 또는 n-부티르알데히드이고, 수소화의 결과로서, 1,4-부탄디올이 1,4-부탄디올로부터 수득가능하고 n-부탄올이 n-부티르알데히드로부터 수득가능한 경우 유리하다.
- [0041] 본 발명은 포름산염-포함 혼합물에서 포름산염의 분해를 위한 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 용도를 추가로 제공하며, 여기서 활성화된 촉매 고정 층은 촉매 성형체의 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체에 제1 금속으로서 니켈을 포함하고 포름산염 분해는 수소의 존재하에 60 내지 300℃의 온도 및 0.1 내지 300 bar의 압력에서 수행한다.
- [0042] 포름산염의 분해를 위한 본 발명의 활성화된 촉매 고정 층의 본 발명에 따른 용도는 포름산염-포함 혼합물이 알칸알과 포름알데히드의 알돌 반응에 의해 형성된 카르보닐 화합물 및/또는 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 경우 유리하다.
- [0043] 포름산염의 분해를 위한 본 발명의 활성화된 촉매 고정 층의 본 발명에 따른 용도는 포름산염-포함 혼합물이 CO 및 H_2 에 의한 알칸의 히드로포르밀화에 의해 형성된 카르보닐 화합물 및/또는 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 경우 유리하다.
- [0044] 발명의 설명
- [0045] 본 발명의 촉매 성형체의 제조 방법은 이하에서 간단히 "방법 1"로서 또한 지칭될 것이다. 후속 활성화로 촉매 성형체로부터 수득가능한 활성 촉매 고정 층을 제조하는 본 발명의 방법은 이하에서 간단히 "방법 2"로서 또한 지칭될 것이다. 하기에서 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 적합하고 바람직한 실시양태와 관련하여 제공된 정보는 방법 1 및 방법 2에 동일하게 적용된다.
- [0046] 성형 금속 발포체의 제공 (단계 a))
- [0047] 촉매 성형체 또는 성형 금속 발포체는 본 발명에 따른 방법 1 및 2에 사용된다. 일반적인 용어 성형체는 여기서 두 용어에 대해 사용될 것이다. 본 발명의 목적상, 용어 성형체는 모놀리식 성형체 및 또한 미립자 성형체를 모두 포함한다. 그러나, 모놀리식 성형체가 바람직하다. 본 발명의 목적상, 모놀리식 성형체는 정적, 구조화된 촉매 고정 층을 제조하기에 적합한 구조화된 성형체이다. 미립자 촉매와 달리, 본질적으로 점착성이고 조인트가 없는 촉매 고정 층은 모놀리식 성형체로부터 제조될 수 있다. 이것은 "하나의 피스로 이루어진 것"이라는 의미에서 모놀리식의 정의에 상응한다. 본 발명의 촉매 성형체는, 바람직한 실시양태에서, 예를 들어 펠릿으로 구성된 무질서한 촉매 층과 달리 모놀리식 촉매 성형체로서 존재하는 경우, 반경방향 유동 (횡방향 유동)에 대한 축방향 유동 (종방향 유동)의 더 높은 비를 종종 나타낸다. 모놀리식 성형체는 상응하게 수소화 반응의 반응 매질의 유동 방향으로 채널을 갖는다. 본 발명의 미립자 성형체는 일반적으로 고정 층에서 외부 표면에 촉매 활성 자리를 갖는다. 모놀리식 성형체로 구성된 본 발명에 따른 바람직한 촉매 고정 층은 촉매 활성 자리가 채널 벽의 표면에 배열된 것인, 복수의 채널을 갖는다. 수소화 반응의 반응 혼합물은 반응기를 통해 유동 방향으로 이들 채널을 통해 유동할 수 있다. 이것은 일반적으로 본 발명에 따른 미립자 성형체로 구성된 무질서한 촉매 층의 경우에서보다 반응 혼합물을 촉매 활성 자리와 훨씬 더 잘 접촉시킨다. 그러나, 특정 성형체로 구성된 무질서한 촉매 층은 또한 본 발명에 따른 방법 2에 사용될 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따라 사용된 성형체는 1 cm 미만의 임의의 방향으로의 최대 종방향 치수를 갖는 개별 촉매체로 구성된 성형체이다. 이러한 비모놀리식 성형체는 통상적인 무질서한 촉매 층의 형태의 촉매 고정 층을 초래한다.

한 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 성형체는 모놀리식 성형체로서 존재하고 규칙적인 2-차원 또는 3-차원 구조를 갖고 이에 따라 느슨한 랜덤 층으로서 사용될 수 있는, 입자 형태의 본 발명에 따른 성형체와 상이하다.

- [0049] 모놀리식 성형체로서 사용되는, 본 발명에 따른 바람직한 성형체는, 전체 성형체를 기준으로, 바람직하게는 적어도 1 cm, 특히 바람직하게는 적어도 2 cm, 특히 적어도 5 cm의 한 방향으로의 최소 치수를 갖는다. 한 방향으로의 최대 치수의 최대 값은 원칙적으로 중요하지 않고 일반적으로는 성형체의 제조 방법에 의해 결정된다. 따라서, 성형체는, 예를 들어, 밀리미터 내지 센티미터 범위의 두께, 몇몇 센티미터 내지 수백 센티미터 범위의 폭 및 수 미터 이하의 길이 (한 방향으로의 최대 치수로서)를 가질 수 있는 판형 발포체의 형태일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용되는 바람직한 모놀리식 성형체는, 본 발명에 따른 느슨한 물질과 달리, 바람직하게는 포지티브 로킹에 의해 결합되어 본 발명에 따른 벌크 물질보다 큰 단위를 형성하거나 또는 큰 단위로 이루어질 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따라 사용된 바람직한 모놀리식 성형체는 일반적으로 또한 실질적으로 더 적은 부분으로 존재함으로써 본 발명에 따른 미립자 성형체 또는 그의 지지체와 상이하다. 따라서, 촉매 고정 층은, 본 발명의 바람직한 모놀리식 성형체가 제공된 경우, 단일 성형체의 형태로 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 그러나, 복수의 성형체, 바람직하게는 모놀리식 성형체가, 촉매 고정 층을 제조하는데 일반적으로 사용된다. 본 발명에 따라 사용된 바람직한 모놀리식 성형체는 일반적으로 세장형 3-차원 구조를 갖는다. 본 발명에 따라 사용된 바람직한 모놀리식 성형체는 일반적으로 그들을 관통하는 연속 채널을 갖는다. 성형체를 관통하는 채널은 임의의 기하구조를 가질 수 있고, 예를 들어, 이들은 벌집 구조로 존재할 수 있다. 적합한 바람직한 모놀리식 성형체는 또한 시트형 지지체 구조의 변형에 의해, 예를 들어 시트형 구조의 롤링 업 또는 벤딩에 의해 3-차원 형태를 형성함으로써 제조될 수 있다. 시트형 기관으로부터 진행하여, 성형체의 외부 형상을 주어진 반응기 기하구조에 쉽게 매칭할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따라 사용된 바람직한 모놀리식 촉매 성형체는 촉매 고정 층을 통한 제어된 유동이 가능한 촉매 고정 층을 생성할 수 있게 한다. 촉매화 반응의 조건하의 바람직한 모놀리식 성형체의 이동, 예를 들어 바람직한 모놀리식 성형체의 서로에 대한 마찰은 방지된다. 바람직한 모놀리식 성형체 및 생성된 촉매 고정 층의 정연한 구조로 인해, 촉매 고정 층의 유체 역학적으로 최적화된 작업을 위한 개선된 기회가 얻어진다.
- [0053] 본 발명의 방법에서 사용된 바람직한 모놀리식 성형체는 바람직하게는 발포체, 거즈, 제직물, 드로운-루프(drawn-loop) 편직물, 폼드-루프(formed-loop) 편직물 또는 상이한 모놀리식의 형태로 존재한다. 본 발명의 목적상, 용어 모놀리식 촉매는 또한 "벌집 촉매"로서 공지된 촉매 구조를 포함한다.
- [0054] 본 발명에 따른 바람직한 모놀리식 성형체를 포함하는, 본 발명에 따라 사용된 촉매 고정 층은 촉매 고정 층을 통한 유동 방향 (즉 수평)에 수직인 평면 내의 임의의 구획에서, 구획의 총 면적을 기준으로 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하, 특히 0.1% 이하의, 모놀리식 성형체의 구성요소가 아닌 자유 면적을 갖는다. 모놀리식 성형체의 표면에서 개방된 채널 및 세공의 면적은 이 자유 면적에 포함되지 않는다. 자유 면적에 대해 표시된 수치는 독점적으로 모놀리식 성형체의 영역 내의 촉매 고정 층을 통한 구획에 관한 것이고 유동 분배기와 같은 임의의 내장물에 관한 것이 아니다.
- [0055] 모놀리식 성형체의 바람직한 실시양태의 경우, 세공은, 본 발명의 목적상, 바람직한 모놀리식 성형체의 표면에서 하나의 개구만 갖는 모놀리식 성형체 내의 중공 공간이다. 본 발명의 목적상, 채널은 모놀리식 성형체의 표면에서 적어도 2개의 개구를 갖는 본 발명에 따른 모놀리식 성형체 내의 중공 공간이다.
- [0056] 본 발명에 따라 사용된 촉매 고정 층이 세공 및/또는 채널을 갖는 모놀리식 성형체를 포함하는 경우, 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 90%, 특히 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 98%는 촉매 고정 층을 통한 유동 방향에 수직인 평면 내의 임의의 구획에서 3 mm 이하의 면적을 갖는다.
- [0057] 본 발명에 따라 사용된 촉매 고정 층이 세공 및/또는 채널을 갖는 모놀리식 성형체를 포함하는 경우, 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 90%, 특히 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 98%는 촉매 고정 층을 통한 유동 방향에 수직인 평면 내의 임의의 구획에서 1 mm 이하의 면적을 갖는다.
- [0058] 본 발명에 따라 사용된 촉매 고정 층이 세공 및/또는 채널을 갖는 모놀리식 성형체를 포함하는 경우, 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 90%, 특히 바람직하게는 세공 및 채널의 적어도 98%는 촉매 고정 층을 통한 유동 방향에 수직인 평면 내의 임의의 구획에서 0.7 mm 이하의 면적을 갖는다.
- [0059] 모놀리식 성형체를 포함하는 본 발명에 따른 촉매 고정 층에서, 반응기 단면의 적어도 95%, 특히 바람직하게는

반응기 단면의 적어도 98%, 특히 반응기 단면의 적어도 99%가 반응기의 종방향 축을 따라 길이의 적어도 90%에 걸쳐 모놀리식 촉매 성형체로 충전된 것이 바람직하다.

[0060] 구체적 실시양태에서, 바람직한 성형체는 발포체의 형태로 존재한다. 여기서, 모놀리식 성형체는 임의의 적합한 외부 형상, 예를 들어 입방형, 장방형, 실린더형 등을 가질 수 있다. 적합한 제직물은 상이한 유형의 직조, 예컨대 평직, 능직, 브레이드 직조, 5-하니스 새탄직 또는 다른 전문 직조로 제조될 수 있다. 제직가능 금속 와이어, 예를 들어 철, 스프링 강, 황동, 인 청동, 순수 니켈, 모넬(Monel), 알루미늄, 은, 니켈 은 (구리-니켈-아연 합금), 니켈, 크로뮴-니켈, 크로뮴 강, 스테인리스, 내산성 및 고 내열성 크로뮴-니켈 강 및 또한 티타늄으로 제조된 와이어 제직물이 또한 적합하다. 드로운-루프 편직물 및 폼드-루프 편직물에도 동일하게 적용된다. 무기 물질, 예를 들어 Al_2O_3 및/또는 SiO_2 로 제조된 제직물, 드로운-루프 편직물 또는 폼드-루프 편직물을 사용하는 것이 마찬가지로 가능하다. 중합체, 예컨대 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 (예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 제조된 제직물, 드로운-루프 편직물 또는 폼드-루프 편직물이 또한 적합하다. 상기 언급된 제직물, 드로운-루프 편직물 또는 폼드-루프 편직물 및 또한 다른 시트형 구조화된 촉매 지지체를, 모놀리식으로서 공지된, 더 큰 3-차원 구조를 제공하도록 성형할 수 있다. 시트형 지지체로부터 모놀리스를 형성하지 않고 대신 중간 단계없이 직접 모놀리스를 제조하는 것이 마찬가지로 가능하며, 예를 들어 통상의 기술자에게 공지된 유동 채널을 갖는 세라믹 모놀리스가 있다.

[0061] 예를 들어, EP-A 0 068 862, EP-A-0 198 435, EP-A 201 614, EP-A 448 884, EP 0 754 664 A2, DE 433 32 93, EP 2 764 916 A1 및 US 2008/0171218 A1에 기재된 바와 같은 모놀리식 성형체가 적합하다.

[0062] 성형체는 바람직하게는 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd 중에서 선택된 적어도 하나의 원소를 포함한다. 구체적 실시양태에서, 성형체의 제1 금속은 Ni, Co 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된다. 매우 특정한 실시양태에서, 성형체는 Ni를 포함한다. 특정 실시양태에서, 성형체는 임의의 팔라듐을 포함하지 않는다. 본 발명의 목적상, 이것은 팔라듐이 지지체 물질의 역할을 하는 성형체를 제공하기 위해 촉매 활성 금속으로서 또는 촉진제 원소로서 성형체의 제조에 능동적으로 참가되지 않는다는 것을 의미한다.

[0063] 단계 a)에서 사용된 성형 금속 발포체는 제1 성분의 금속에 더하여 촉진제를 포함할 수 있다. 촉진제는 이 경우에 Ti, Ta, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ce 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0064] 성형체는 바람직하게는 발포체의 형태로 존재한다. 적합한 발포체는 원칙적으로 세공 크기 및 세공 형상, 층 두께, 단위 면적당 질량, 기하학적 표면적, 다공성 등에 관하여 상이한 모폴로지 특성을 갖는 금속 발포체이다. 제1 성분으로서 Ni, Cu 및/또는 Co를 갖는 금속 발포체는 바람직하게는 400 내지 1500 g/m³ 범위의 밀도, 400 내지 3000 μ m, 바람직하게는 400 내지 800 μ m의 세공 크기, 및 0.5 내지 10 mm, 바람직하게는 1.0 내지 5.0 mm 범위의 두께를 갖는다. 이는 자체 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 유기 중합체로 구성된 발포체는 적어도 하나의 제1 금속으로 코팅될 수 있고 이어서 중합체는, 예를 들어 열분해 또는 적합한 용매에서의 용해에 의해 제거되어, 금속 발포체를 얻을 수 있다. 적어도 하나의 제1 금속 또는 그의 전구체로 코팅하기 위해, 유기 중합체로 구성된 발포체를 제1 금속을 포함하는 용액 또는 현탁액과 접촉시킬 수 있다. 이는, 예를 들어, 분무 또는 침지에 의해 수행될 수 있다. 화학 증착 (CVD)에 의한 침착이 또한 가능하다. 따라서, 예를 들어, 폴리우레탄 발포체를 제1 금속으로 코팅할 수 있고 이어서 폴리우레탄 발포체를 열분해할 수 있다. 발포체의 형태로 성형체를 제조하는데 적합한 중합체 발포체는 바람직하게는 100 내지 5000 μ m, 특히 바람직하게는 450 내지 4000 μ m, 특히 450 내지 3000 μ m 범위의 세공 크기를 갖는다. 적합한 중합체 발포체는 바람직하게는 5 내지 60 mm, 특히 바람직하게는 10 내지 30 mm의 층 두께를 갖는다. 적합한 중합체 발포체는 바람직하게는 300 내지 1200 kg/m³의 발포체 밀도를 갖는다. 비표면적은 바람직하게는 100 내지 20,000 m²/m³, 특히 바람직하게는 1000 내지 6000 m²/m³의 범위이다. 다공성은 바람직하게는 0.50 내지 0.95의 범위이다.

[0065] 본 발명에 따른 방법 1의 단계 b)에서, 혼합물을 제2 성분으로서 성형 금속 발포체의 표면에 적용한다. 혼합물은 혼합물을 기준으로 80 내지 99.8 중량% 범위의 $Al^{\pm 0}$ 형태의 알루미늄 함량을 갖는다. 혼합물은 바람직하게는 혼합물을 기준으로 90 내지 99.5 중량% 범위의 $Al^{\pm 0}$ 형태의 알루미늄 함량을 갖는다. 여기서 알루미늄 입자가 5 μ m 이상 및 200 μ m 이하의 입자 크기를 갖는 것인 혼합물이 바람직하다. 알루미늄 입자가 5 μ m 이상 및 75 μ m 이하의 입자 크기를 갖는 것인 혼합물이 특히 바람직하다. $Al^{\pm 0}$ 형태의 알루미늄 이외에, 혼합물이 Al^{3+} 형태의 알루미늄을 추가로 포함하는 것이 유리하다. 이 Al^{3+} 성분은 유리하게는 알루미늄 산화물, 수산화물 및

탄산염으로 이루어진 균으로부터 선택된 산화성 화합물의 형태로 존재한다. Al^{3+} 의 비율은 혼합물을 기준으로, 특히 바람직하게는 0.05 내지 10 중량%의 범위, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 8 중량%의 범위이다. $Al^{\pm 0}$ 및 Al^{3+} 형태의 알루미늄 이외에, 혼합물은 유기 화합물 또는 추가 금속 또는 금속 산화물 또는 금속 탄산염을 또한 포함할 수 있으며, 여기서 추가 금속은 Ti, Ta, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ce 및 Bi와 같은 촉진제의 균으로부터 선택되고, 유기 화합물은 탄화수소, 중합체, 수지, 아민 및 알콜로 이루어진 균으로부터 선택된다. 본 발명에 따른 방법 1의 단계 a)로부터의 성형 금속 발포체의 표면을 단계 b)에 따른 혼합물로 함침시키고 알루미늄의 산화성 화합물을 혼합물에 포함시킨 경우, 혼합물은 공기 중에서 문제없이 취급될 수 있고 물과의 반응은 크게 느려진다. 방법 1의 단계 b)에서 혼합물이 너무 많은 양의 산화성 성분 또는 침출가능하지 않은 금속간 상을 포함하는 경우, 방법 2에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층은 수소화에서 더 낮은 활성을 갖는다. 너무 많은 양의 산화성 성분을 포함하거나 또는 혼합물을 기준으로 80 중량% 미만의 $Al^{\pm 0}$ 형태의 알루미늄 함량을 갖는 혼합물로 처리된 성형체를 포함하는 촉매 고정 층은 따라서 덜 활성이다. 따라서, EP 2 764 91에 기재된 방법에 의해 제조된 고체 촉매체는 활성화 전에 Ni 및 Al의 금속간 화합물을 포함한다. 이러한 금속간 화합물은 주로 $NiAl_3$ (60 중량%의 Al) 및 Ni_2Al_3 (40 중량%의 Al)으로 이루어진다. 그의 $Al^{\pm 0}$ 함량은 80 중량%보다 상당히 낮다. 이러한 성형체는, 고정 층에서의 활성화 후, 수소화에 사용될 수 있지만, 매우 활성인 것은 아니다. 이러한 촉매 고정 층을 사용하여 높은 공간 속도를 달성할 수 없다. 방법 2에 의해 수득가능한 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층은 동일한 높은 전환율, 수율 및 선택성에서 몇 배 더 활성이다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매 고정 층은, 예를 들어 n-부티르알데히드의 수소화에서, EP 276491의 방법에 의해 제조된 성형체를 포함하는 촉매 층보다 30배 더 높은 공간 속도로 작업될 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 방법 1의 단계 b)에 따라 제2 성분으로서 혼합물의 적용은, 예를 들어 단계 a)로부터 수득된 성형체를 롤링 또는 침지에 의해 제2 성분으로서 혼합물과 접촉시키거나 또는 제2 성분을 분무, 살포 또는 주입(pouring)에 의해 적용함으로써 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 이 목적을 위해, 제2 성분은 액체 형태로 또는 바람직하게는 분말의 형태로 존재할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 방법 1의 단계 b)에 따라 혼합물의 알루미늄을 성형체에 적용하는 것은 바람직하게는 단계 a)에서 제공된 성형체를 결합체(단계 b1))로 함침시키는 것에 의해 수행된다. 결합체는 단계 a)로부터의 성형체에 의 혼합물의 접촉을 돕는 유기 화합물이다. 결합체는 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 왁스, 에틸렌 글리콜 및 이러한 화합물의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된다. 단계 b)에 따른 혼합물을 이러한 방식으로 제조된 성형체에 적용한다. 대안으로서, 결합체 및 혼합물을 한 단계로 적용할 수 있다. 이 목적을 위해, 혼합물 및 결합체를 물, 에틸렌 글리콜 및 PVP 및 임의적으로 추가 첨가제로 이루어진 균으로부터 선택된 액체에 현탁시킨다. 결합체 자체는 바람직하게는 실온에서 액체이어서, 추가적인 액체는 생략될 수 있고 혼합물은 결합체 자체에 현탁될 수 있다. 결합체로서 PVP가 특히 바람직하다. 폴리비닐피롤리돈의 양은 현탁액의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이다. 폴리비닐피롤리돈의 분자량은 바람직하게는 10,000 내지 1,300,000 g/mol의 범위이다.

[0068] 함침은, 예를 들어 현탁액 상에 분무하거나 또는 성형체를 현탁액에 침지시킴으로써 수행될 수 있지만, 이러한 가능성으로 제한되지는 않는다.

[0069] 본 발명에 따른 방법 1의 단계 c)에서 합금 형성은 환원 조건하에 수행한다. 본 발명의 목적상, 환원 조건은 바람직하게는 수소 및 반응 조건하에 불활성인 적어도 하나의 기체를 포함하는 기체 혼합물의 존재하에 단계적 가열이다. 불활성 기체로서, 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 50 부피%의 N_2 및 50 부피%의 H_2 를 포함하는 기체 혼합물이 적합하다. 합금 형성은, 예를 들어, 회전 관가마에서 수행될 수 있다. 적합한 가열 속도는 1 내지 10 K/min, 바람직하게는 3 내지 6 K/min의 범위이다. 가열 동안 온도를 일정하게 유지하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 가열 동안 온도를 약 300℃, 약 600℃ 및/또는 약 700℃에서 일정하게 유지할 수 있다. 온도를 일정하게 유지하는 시간은 바람직하게는 약 1 내지 120 분, 특히 바람직하게는 5 내지 60 분이다. 가열 동안 온도를 바람직하게는 500 내지 1200℃의 범위에서 일정하게 유지한다. 온도를 복수회 일정하게 유지하는 경우, 최종 단계는 바람직하게는 500 내지 1200℃의 범위이다. 또한, 합금 형성은 바람직하게는 단계적 냉각 동안 일어난다. 150 내지 250℃ 범위의 온도로의 냉각은 바람직하게는 수소 및 반응 조건하에 불활성인 적어도 하나의 기체를 포함하는 기체 혼합물의 존재하에 수행된다. 불활성 기체로서, 질소를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 50 부피%의 N_2 및 50 부피%의 H_2 를 포함하는 기체 혼합물이 적합하다. 추가

냉각은 바람직하게는 적어도 하나의 불활성 기체의 존재하에, 바람직하게는 질소의 존재하에 수행된다.

[0070] 단계 c) 후에 수득된 발포체 형태의 성형체의 중량은 그의 제조에 사용되는 단계 a)로부터의 성형체의 중량보다 바람직하게는 25 내지 80% 더 높고, 특히 바람직하게는 40 내지 70% 더 높다.

[0071] 온도 설정은 수득되는 금속간 상의 금속 및 상평형도에 의존한다.

[0072] 단계 c)에 적합한 합금화 조건은 침전 금속의 상평형도, 예를 들어 Ni 및 Al의 상평형도로부터 유도될 수 있다. 예를 들어, NiAl_3 및 Ni_2Al_3 과 같은 Al-풍부 및 침출가능한 성분의 비율은 이러한 방식으로 제어될 수 있다.

[0073] 본 발명의 방법에 의해 수득된 촉매 성형체에서, Al-O 화합물은 없고 Al-포함 금속간 상, 특히 바람직하게는 Al_3Ni_2 및 Al_3Ni 만 X-선 회절 패턴 (XRD)에서 발견되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은, 예로서, 86 중량%의 총 Al 함량을 갖는 혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 성형체에 대한 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 그의 70 중량%가 $\text{Al}^{\pm 0}$ 의 형태로 존재하고 16%가 Al^{3+} 의 형태로 존재한다. Al 및 Ni 및 Al_3Ni_2 , $\text{Al}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$, AlNi_3 과 같은 다양한 금속간 상 외에도, 회절 패턴에서 Al_2O_3 을 식별하는 것이 또한 가능하다.

도 2는, 예로서, 88 중량%의 Al (74.6%의 $\text{Al}^{\pm 0}$, 13.4%의 Al^{3+})의 총 Al 함량을 갖는 혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 성형체를 조사한 것인 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 이는 다음의 성분: Ni, Al, Al_3Ni_2 , $\text{Al}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$, AlNi_3 을 보여준다.

도 3은, 예로서, 99 중량% (97.9%의 $\text{Al}^{\pm 0}$ 및 1.1%의 Al^{3+})의 총 Al 함량을 갖는 혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 성형체를 조사한 것인 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 이는 다음의 성분: Ni, Al, Al_3Ni_2 , Al_3Ni 을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 활성화 (= 방법 2)에서의 단계 II)

[0076] 성형체가 모놀리식 성형체의 형태로 또는 랜덤 촉매 층으로서 사용된 경우, 활성화에 사용되는 성형체는, 총 중량을 기준으로, 20 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 7 중량%의, Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd 중에서 선택된 제1 금속을 포함한다.

[0077] 활성화에 사용되는 성형체는 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 70 중량%의, $\text{Al}^{\pm 0}$ 의 형태로 그리고 제1 금속과의 금속간 상으로 Al을 포함하는 제2 성분을 포함한다.

[0078] 활성화 동안, 방법 2의 단계 I로부터의 촉매 고정 층에 처리 매질로서 수성 염기로의 처리를 적용하고, 여기서 촉매 성형체의 제2 (침출가능한) 성분은 적어도 부분적으로 용해되고 촉매 성형체로부터 제거된다. 수성 염기로의 처리는 발열적으로 진행하여, 촉매 고정 층이 활성화의 결과로서 가열된다. 촉매 고정 층의 가열은 사용된 수성 염기의 농도에 따라 달라진다. 열이 능동 냉각에 의해 반응기로부터 제거되지 않고, 대신 열이 처리 매질로 전달되어, 작업의 단열 방식이 특정 정도로 실현되는 경우, 활성화 동안 온도 구배가 촉매 고정 층에 형성되어, 수성 염기의 유동 방향으로 온도가 증가한다. 심지어 열이 능동 냉각에 의해 반응기로부터 제거되는 경우에도, 활성화 동안 온도 구배가 촉매 고정 층에 형성된다.

[0079] 상기 성분의 원래 중량을 기준으로, 30 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 제2 성분이 활성화에 의해 촉매 성형체로부터 제거되는 것이 바람직하다.

[0080] 활성화에 사용되는 촉매 성형체가 Ni 및 Al을 포함하고, 성형체의 원래 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 Al이 활성화에 의해 제거되는 것이 바람직하다.

[0081] 촉매 성형체로부터 침출된 알루미늄의 양의 결정은, 예를 들어, 원소 분석에 의해 배출된 로딩된 수성 염기 및 세척 매질의 총량 중 알루미늄의 함량을 결합함으로써 수행될 수 있다. 대안으로서, 촉매 성형체로부터 침출된 알루미늄의 양의 결정은 활성화의 과정 동안 형성된 수소의 양을 통해 결정될 수 있다. 알루미늄이 사용되는 경우, 2 mol의 알루미늄의 침출에 의해 3 mol의 수소가 생성된다.

- [0082] 본 발명에 따른 방법 2에 따른 또는 단계 II)에서의 촉매 고정 층의 활성화는 상향류 또는 하향류 방식으로 수행될 수 있다. 신선한 수성 염기가 촉매 고정 층의 저부에서 공급되고, 촉매 고정 층의 통과 후, 상부에서 배출되는 것인 상향류 방식이 바람직하다.
- [0083] 촉매 고정 층의 통과 후, 로딩된 수성 염기가 얻어진다. 로딩된 수성 염기는, 촉매 고정 층의 통과 전의 수성 염기에 비해 낮은 농도의 염기를 갖고, 활성화에서 형성되고 염기에 적어도 부분적으로 가용성인 반응 생성물이 풍부하다. 이러한 반응 생성물은, 예를 들어, 알칼리 금속 알루미늄산염, 수산화알루미늄 수화물, 수소 등을 포함한다 (예를 들어, US 2,950,260 참조).
- [0084] 촉매 고정 층이 활성화 동안 온도 구배를 갖는다는 언급은, 본 발명의 목적상, 촉매 고정 층이 총 활성화 시간의 대부분에 걸쳐 이 온도 구배를 갖는다는 것을 의미한다. 촉매 고정 층은 바람직하게는 제거하려는 알루미늄의 양의 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 특히 적어도 90 중량%가 촉매 성형체로부터 제거될 때까지 온도 구배를 갖는다. 사용된 수성 염기의 농도가 활성화 과정 동안 증가되지 않고/않거나 촉매 고정 층의 온도가 활성화의 개시시보다 덜한 냉각에 의해 또는 외부 가열에 의해 증가되지 않는 경우, 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 활성화 과정 동안 훨씬 더 작아질 것이고 활성화의 종료를 향하여 0 값에 접근할 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따르면, 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 50 K 이하에서 유지될 것이다. 촉매 고정 층 상에서의 온도 차를 결정하기 위해, 온도를 측정하기 위한 통상적인 측정 장치를 촉매 고정 층에 제공할 수 있다. 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳 사이의 온도 차를 결정하기 위해, 능동적으로 냉각되지 않은 반응기의 경우에 촉매 고정 층 내의 상류 가장 먼 지점과 촉매 고정 층 내의 하류 가장 먼 지점 사이의 온도차를 결정하는 것이면 일반적으로 충분하다. 능동적으로 냉각되는 반응기의 경우에는, 촉매 고정 층 내의 상류 가장 먼 지점과 고정 촉매 층 내의 하류 가장 먼 지점 사이에, 유동 방향으로 적어도 하나의 추가 온도 센서 (예를 들어, 1, 2 또는 3개의 추가 온도 센서)를 제공하는 것이 유용할 수 있다.
- [0086] 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 특히 바람직하게는 40 K 이하, 특히 25 K 이하에서 유지된다.
- [0087] 활성화의 개시시 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 바람직하게는 0.1 내지 50 K의 범위, 바람직하게는 0.5 내지 40 K의 범위, 특히 1 내지 25 K의 범위에서 유지된다. 활성화 개시시 초기에는 염기없이 수성 매질을 충전시키고, 이어서 원하는 농도가 달성될 때까지 신선한 염기를 도입할 수 있다. 이 경우에, 활성화의 개시시 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 반응기 유입구에서 염기의 원하는 농도가 처음으로 도달될 때의 시점인 것으로 간주된다.
- [0088] 능동적으로 냉각되지 않은 반응기에서, 촉매 고정 층 내의 온도 구배의 크기는 활성화에 사용된 매질의 열 용량의 함수로서 도입되는 수성 염기의 양 및 농도를 선택함으로써 제어될 수 있다. 능동적으로 냉각되는 반응기의 경우에 촉매 고정 층 내의 온도 구배의 크기를 제어하기 위해서는, 열이 열 교환에 의해 활성화에 사용된 매질로부터 추가적으로 제거된다. 이러한 열 제거는 사용되는 반응기에서 활성화에 사용된 매질 및/또는, 존재하는 경우, 액체 순환 스트림의 냉각에 의해 수행될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따라, 활성화를 수행하기 위해 촉매 성형체에 3.5 중량%의 최대 농도를 갖는 수성 염기로의 처리를 적용한다. 3.0 중량%의 최대 농도를 갖는 수성 염기의 사용이 바람직하다. 활성화를 수행하기 위해, 촉매 성형체에 바람직하게는 0.1 내지 3.5 중량%의 농도를 갖는 수성 염기, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3.5 중량%의 농도를 갖는 수성 염기로의 처리를 적용한다. 언급된 농도는 촉매 성형체와의 접촉 전의 수성 염기를 기준으로 한다. 활성화를 수행하기 위해 수성 염기를 한 번만 촉매 성형체와 접촉시키는 경우, 언급된 농도는 신선한 수성 염기를 기준으로 한다. 활성화를 수행하기 위해 수성 염기가 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반되는 경우, 신선한 염기는 활성화 후에 수득된 로딩된 염기에 첨가될 수 있고, 그 후 촉매 성형체의 활성화를 위해 재사용될 수 있다. 여기서, 상기 표시된 농도 값은 유사하게 적용된다.
- [0090] 높은 활성 및 매우 양호한 안정성을 갖는 라니 금속 촉매의 촉매 성형체는 수성 염기에 대해 상기 언급된 농도를 고수함으로써 얻어진다. 이는 특히 산업적 규모의 수소화 반응을 위한 촉매 고정 층의 활성화에 적용된다. 놀랍게도, 염기에 대해 표시된 농도 범위를 사용한 경우 촉매의 활성화 동안 과도한 온도 증가 및 제어되지 않는 수소의 형성이 효과적으로 방지된다. 이러한 이점은 산업적 규모의 반응기의 경우에 특히 명백하다.

- [0091] 한 바람직한 실시양태에서, 활성화에 사용되는 수성 염기는 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반된다. 제1 실시양태에서, 활성화될 촉매를 포함하는 반응기는 상향류 방식으로 작동된다. 수직 반응기의 경우에, 이어서 수성 염기는 저부에서 반응기 내로 공급되고, 저부로부터 촉매 고정 층을 통해 상향 운반되고, 출력 스트림은 촉매 고정 층 위에서 취출되고 저부에서 반응기 내로 재순환된다. 여기서, 배출된 스트림에 바람직하게는, 예를 들어 수소의 제거 및/또는 로딩된 수성 염기의 일부 배출에 의해 후처리를 적용한다. 제2 실시양태에서, 활성화될 촉매를 포함하는 반응기는 하향류 방식으로 작동된다. 수직 반응기의 경우에, 이어서 수성 염기는 상부에서 반응기 내로 공급되고, 상부로부터 촉매 고정 층을 통해 하향 운반되고, 출력 스트림은 촉매 고정 층 아래에서 취출되고 상부에서 반응기 내로 재순환된다. 여기서, 배출된 스트림에 바람직하게는, 예를 들어 수소의 제거 및/또는 로딩된 수성 염기의 일부 배출에 의해 한 번 더 후처리를 적용한다. 활성화는 바람직하게는 상향류 방식으로 (즉 촉매 고정 층을 통해 상향-지향되는 유동으로) 수직 반응기에서 수행된다. 이러한 작동 방식은 활성화 동안 심지어 작은 기체 로딩이 수소 형성에 의해 생성될 때에도 유리한데, 이 기체가 상부에서 보다 쉽게 배출될 수 있기 때문이다.
- [0092] 한 바람직한 실시양태에서, 액체 순환 스트림으로 운반된 염기에 더하여 신선한 수성 염기가 촉매 고정 층 내로 공급된다. 신선한 염기의 도입은 액체 순환 스트림 내로 또는 그와 별도로 반응기 내로 수행될 수 있다. 재순환된 수성 염기와의 혼합 후 염기 농도가 3.5 중량% 이하인 한 신선한 수성 염기는 3.5 중량%보다 더 농축될 수 있다.
- [0093] 순환 스트림으로 운반된 수성 염기 대 새로 도입된 수성 염기의 비는 바람직하게는 1:1 내지 1000:1, 특히 바람직하게는 2:1 내지 500:1, 특히 5:1 내지 200:1의 범위이다.
- [0094] 수성 염기의 도입 속도는 (활성화에 사용되는 수성 염기가 액체 순환 스트림으로 운반되지 않은 경우) 촉매 고정 층의 총 부피를 기준으로, 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 최대 5 l/min, 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 1.5 l/min 이하, 특히 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 1 l/min 이하이다.
- [0095] 활성화에 사용되는 수성 염기는 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반되고 새로 도입되는 수성 염기의 도입 속도는 촉매 고정 층의 총 부피를 기준으로, 촉매 고정 층의 리터당 5 l/min 이하, 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 1.5 l/min 이하, 특히 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 1 l/min 이하인 것이 바람직하다.
- [0096] 수성 염기의 도입 속도는 (활성화에 사용되는 수성 염기가 액체 순환 스트림으로 운반되지 않은 경우) 촉매 고정 층의 총 부피를 기준으로, 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 0.05 내지 5 l/min의 범위, 특히 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 0.1 내지 1.5 l/min의 범위, 특히 촉매 고정 층의 리터당 0.1 내지 1 l/min의 범위이다.
- [0097] 활성화에 사용되는 3.5 중량%의 최대 농도를 갖는 수성 염기는 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반되고 새로 도입되는 수성 염기의 도입 속도는 촉매 고정 층의 총 부피를 기준으로, 촉매 고정 층의 리터당 0.05 내지 5 l/min의 범위, 특히 바람직하게는 촉매 고정 층의 리터당 0.1 내지 1.5 l/min의 범위, 특히 촉매 고정 층의 리터당 0.1 내지 1 l/min의 범위인 것이 바람직하다.
- [0098] 신선한 수성 염기의 도입 속도의 이러한 제어는 원하는 값의 범위 내로 촉매 고정 층을 생성하는 온도 구배를 유지하는 효과적인 방식이다.
- [0099] 촉매 고정 층을 포함하는 반응기를 통한 수성 염기의 유동 속도는 바람직하게는 적어도 0.5 m/h, 특히 바람직하게는 적어도 3 m/h, 특히 적어도 5 m/h, 특별히 적어도 10 m/h이다.
- [0100] 새로 형성된 다공성 촉매 금속의 기계적 응력화 및 마모를 피하기 위해, 너무 높지 않은 유동 속도를 선택하는 것이 유용할 수 있다. 촉매 고정 층을 포함하는 반응기를 통한 수성 염기의 유동 속도는 바람직하게는 100 m/h 이하, 특히 바람직하게는 50 m/h 이하, 특히 40 m/h 이하이다.
- [0101] 상기 표시된 유동 속도는 수성 염기의 적어도 일부가 액체 순환 스트림으로 운반되는 경우에 특히 쉽게 달성될 수 있다.
- [0102] 촉매 고정 층을 활성화하는데 사용되는 염기는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 그의 혼합물 중에서 선택된다. 염기는 바람직하게는 NaOH, KOH, 및 그의 혼합물 중에서 선택된다. 염기는 바람직하게는 NaOH 및 KOH 중에서 선택된다. 특히, NaOH가 염기로서 사용된다. 염기는 수용액의 형태로 활성화에 사용된다.
- [0103] 촉매 고정 층을 활성화하는 본 발명에 따른 방법 2는 활성화 동안 촉매 활성 금속, 예를 들어 니켈의 용해를 효과적으로 최소화할 수 있게 한다. 액체 순환 스트림이 사용된 경우, 순환 스트림에서의 금속 함량은 활성화의

유효성 및 수득된 라니 금속 촉매의 안정성에 대한 적합한 척도이다. 로딩된 수성 염기에서의 또는, 액체 순환 스트림이 활성화에 사용된 경우, 활성화 동안 순환 스트림에서의 니켈의 함량은 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 특히 바람직하게는 100 중량ppm 이하, 특히 10 중량ppm 이하이다. 니켈 함량은 원소 분석에 의해 결정될 수 있다. 동일한 유리한 값은 일반적으로 또한 후속 공정 단계, 예를 들어 세척 매질로의 활성화된 촉매 고정 층의 처리, 도펀트로의 촉매 고정 층의 처리 및 수소화 반응에서의 사용으로 달성된다.

- [0104] 본 발명의 방법은 사용된 성형체 상에서의 그리고 수득된 모든 활성화된 촉매 고정 층 상에서의 촉매 활성 라니 금속의 균일한 분포를 가능하게 한다. 촉매 고정 층을 통한 활성화 매질의 유동 방향으로의 촉매 활성 라니 금속의 분포와 관련하여 구배가 없거나 또는 작은 구배만 형성된다. 다시 말해서, 촉매 고정 층의 상류 말단에서의 촉매 활성 자리의 농도는 본질적으로 촉매 고정 층의 하류 말단에서의 촉매 활성 자리의 농도와 동일하다. 이러한 유리한 효과는 특히 활성화에 사용되는 수성 염기가 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반되는 경우에 달성된다. 본 발명의 방법은 또한 사용된 성형체 상에서의 그리고 수득된 모든 활성화된 촉매 고정 층 상에서의 침출된 알루미늄의 균일한 분포를 가능하게 한다. 촉매 고정 층을 통한 활성화 매질의 유동 방향으로의 침출된 알루미늄의 분포와 관련하여 구배가 없거나 또는 작은 구배만 형성된다.
- [0105] 활성화에 사용되는 수성 염기가 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반되는 경우 추가의 이점은 필요한 수성 염기의 양이 상당히 감소될 수 있다는 것이다. 따라서, (재순환없이) 수성 염기의 단일 통과 및 로딩된 염기의 후속 배출은 신선한 염기의 높은 소비로 이어진다. 적합한 양의 신선한 염기의 재순환 스트림 내로의 도입은 활성화 반응에 충분한 염기가 항상 존재하는 것을 보장한다. 종합적으로, 이 목적을 위해 훨씬 더 작은 양이 필요하다.
- [0106] 상기에 나타난 바와 같이, 촉매 고정 층의 통과 후, 촉매 고정 층의 통과 전의 수성 염기에 비해 낮은 염기 농도를 갖고, 활성화시 형성되고 염기에 적어도 부분적으로 가용성인 반응 생성물이 풍부한 로딩된 수성 염기가 얻어진다. 로딩된 수성 염기의 적어도 일부가 바람직하게 배출된다. 따라서, 심지어 수성 염기의 일부가 순환 스트림으로 운반되는 경우에도, 과도한 회석 및 활성화에 사용된 수성 염기에 바람직하지 않은 불순물의 축적을 피할 수 있다. 단위 시간당 새로 도입되는 수성 염기의 양은 바람직하게는 배출되는 로딩된 수성 염기의 양에 상응한다.
- [0107] 로딩된 수성 염기의 출력물은 바람직하게는 활성화로부터 취출되고 기체/액체 분리를 적용하여, 수소-포함 기체 상 및 액체 상을 제공한다. 기체/액체 분리는 이 목적을 위해 통상적이고 통상의 기술자에게 공지된 장치, 예를 들어 통상적인 분리 용기를 사용하여 수행될 수 있다. 상 분리에서 수득된 수소-포함 기체 상은 공정으로부터 배출될 수 있고, 예를 들어, 열 이용으로 전달될 수 있다. 배출된 로딩된 수성 염기를 포함하는, 상 분리에서 수득된 액체 상은 바람직하게는 액체 순환 스트림으로서 활성화로 적어도 부분적으로 재순환된다. 상 분리에서 수득되고 배출된 로딩된 수성 염기를 함유하는 액체 상의 일부를 배출하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기에 기재된 바와 같이, 과도한 회석 및 활성화에 사용된 수성 염기에 바람직하지 않은 불순물의 축적을 피할 수 있다.
- [0108] 활성화의 진행을 모니터링하고 촉매 성형체로부터 침출된 알루미늄의 양을 결정하기 위해, 활성화의 과정 동안 형성된 수소의 양을 결정할 수 있다. 여기서, 각 경우에 3 mol의 수소가 2 mol의 알루미늄의 침출에 의해 생성된다.
- [0109] 본 발명에 따른 방법 2의 단계 II)에서 촉매 고정 층의 본 발명에 따른 활성화는 바람직하게는 120°C 이하의 온도, 바람직하게는 100°C 이하의 온도에서 수행된다.
- [0110] 본 발명에 따른 활성화는 바람직하게는 0.1 내지 10 bar, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 bar의 범위의 압력에서, 특별히 주위 압력에서 수행된다.
- [0111] 세척 매질로의 처리 (= 단계 III))
- [0112] 본 발명에 따른 방법 2의 단계 III)에서, 단계 II)에서 수득된 활성화된 촉매 고정 층에 물, C₁-C₄-알칸올 및 그 혼합물 중에서 선택된 세척 매질로의 처리를 적용한다.
- [0113] 적합한 C₁-C₄-알칸올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올이다.
- [0114] 단계 III)에서 사용되는 세척 매질은 바람직하게는 물을 포함하거나 또는 물로 이루어진다.
- [0115] 단계 III)에서 세척 매질로의 처리는 바람직하게는 유출 세척 매질이 200 mS/cm 이하, 특히 바람직하게는 100

mS/cm 이하, 특히 10 mS/cm 이하의 20℃에서의 전도도를 가질 때까지 수행된다.

- [0116] 단계 III)에서 세척 매질로서 물을 사용하고 유출 세척 매질이 9 이하, 특히 바람직하게는 8 이하, 특히 7 이하의 20℃에서의 pH를 가질 때까지 세척 매질로의 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0117] 단계 III)에서 세척 매질로의 처리는 바람직하게는 유출 세척 매질이 5 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5000 중량ppm 이하, 특히 500 중량ppm 이하의 알루미늄 함량을 가질 때까지 수행된다.
- [0118] 단계 III)에서 세척 매질로의 처리는 바람직하게는 20 내지 100℃, 특히 바람직하게는 20 내지 80℃, 특히 25 내지 70℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0119] 도핑 (= 단계 IV)
- [0120] 도핑이란 용어는 촉매의 층 내로의 또는 베이스 물질 내로의 외부 원자의 도입을 지칭한다. 이 절차에서 도입되는 양은 일반적으로 남아 있는 촉매 물질에 비해 작다. 도핑은 출발 물질의 특성의 목표 변경을 가져온다.
- [0121] 본 발명에 따른 방법 2의 구체적 실시양태에서, 단계 III)에서의 처리 동안 및/또는 후에 촉매 고정 층을 단계 I)에서 사용되는 촉매 성형체의 제1 금속 및 제2 성분의 A1과 상이한 적어도 하나의 원소를 포함하는 도펀트와 접촉시킨다. 이러한 원소는 이하에서 "촉진제 원소"로서 지칭될 것이다.
- [0122] 예를 들어, 수소화의 수율, 선택성 및/또는 활성을 개선하고 따라서 수득된 생성물의 품질을 개선하기 위해, 라니 금속 촉매와 같은 수소화 촉매에서 촉진제 원소의 사용은 이미 문헌에 기재되어 있다. 참조: US 2,953,604, US 2,953,605, US 2,967,893, US 2,950,326, US 4,885,410, US 4,153,578, GB 2104794, US 8,889,911, US 2,948,687 및 EP 2 764 916.
- [0123] 촉진제 원소의 사용은, 예를 들어, 이차 반응, 예를 들어 이성질화 반응을 회피하는 역할을 하거나, 또는 중간체의 부분 또는 완전 수소화에 유리하다. 일반적으로, 도핑된 촉매의 다른 수소화 특성에 악영향을 미치지 않는다. 촉진제 원소는 원래 합금 (촉매 전구체)에 존재할 수 있거나 또는 후속적으로 촉매 성형체 내로 도입된다.
- [0124] 하기 4가지 방법이 원칙적으로 본 발명의 방법에 의해 수득된 촉매 성형체를 개질시키는데 적합하다:
- [0125] - 촉진제 원소는 촉매 성형체를 제조하기 위한 합금에 존재한다 (방법 1),
- [0126] - 촉매 성형체는 활성화 동안 도펀트와 접촉시킨다 (방법 2),
- [0127] - 촉매 성형체는 활성화 후에 도펀트와 접촉시킨다 (방법 3),
- [0128] - 촉매 성형체는 수소화 동안 도펀트와 접촉시키고/시키거나 도펀트는 수소화 동안 반응기 내로 도입한다 (방법 4).
- [0129] 방법 3에 따른 도핑은 새로 활성화된 촉매의 세척 전, 동안 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0130] 적어도 하나의 촉진제 원소가 촉매 성형체를 제조하기 위한 합금에 존재하는 것인, 상기 언급된 방법 1은, 예를 들어, 상기 언급된 US 2,948,687에 기재되어 있다. 따라서, 몰리브데넘-포함 라니 니켈 촉매를 제조하기 위해 미세하기 분쇄된 니켈-알루미늄-몰리브데넘 합금을 촉매 제조에 사용한다. 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 촉매 성형체의 사용은 본 발명에 따른 방법 1에 의해 명백하게 허용된다. 이러한 경우에, 방법 2의 단계 III)에서의 처리 동안 및/또는 후에 촉매 고정 층을 도펀트와 추가적으로 접촉시키는 것은 일반적으로 생략될 수 있다.
- [0131] 상기 언급된 방법 2는, 예를 들어, US 2010/0174116 A1 (= US 8,889,911)에 기재되어 있다. 이 문헌에 따르면, 활성화 동안 및/또는 후에 적어도 하나의 촉진제 금속으로 개질된 도핑된 촉매는 Ni/Al 합금으로부터 제조된다. 여기서, 심지어 활성화 전에 촉매에 제1 도핑을 임의적으로 적용할 수 있다. 활성화 동안 및/또는 후에 촉매의 표면 상의 흡수에 의해 도핑에 사용되는 촉진제 원소는 Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Ce, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ir, Ni, Cu, Ag, Au, Bi, Rh 및 Ru 중에서 선택된다. 촉매 전구체에 활성화 전에 도핑을 적용한 경우, 촉진제 원소는 Ti, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Pd, Pt 및 Bi 중에서 선택된다.
- [0132] 상기 언급된 방법 3은, 예를 들어, GB 2104794에 기재되어 있다. 이 문헌은 유기 화합물의 환원, 구체적으로 카르보닐 화합물의 환원 및 1,4-부티디올로부터의 1,4-부탄디올의 제조를 위한 라니 니켈 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매를 제조하기 위해, 라니 니켈 촉매에, 고체 형태로, 분산액으로서 또는 용액으로서 존재할 수 있는

몰리브데넘 화합물로의 도핑을 적용한다. Cu, Cr, Co, W, Zr, Pt 또는 Pd와 같은 다른 촉진제 원소를 추가적으로 사용할 수 있다. 방법 3은 특히 바람직한 방법이다.

- [0133] 상기 언급된 방법 4는, 예를 들어, US 2,967,893 또는 US 2,950,326에 기재되어 있다. 이 문헌에 따르면, 구리 염의 형태의 구리를 수성 매질로 1,4-부텐디올의 수소화를 위한 니켈 촉매에 첨가한다.
- [0134] EP 2 486 976 A1에 따르면, 지지된 활성화된 라니 금속 촉매는 후속적으로 금속 염 수용액으로 도핑된다.
- [0135] 상기 언급된 EP 2 764 916 A1은 촉진제 원소가 발포체-유사 촉매 성형체의 제조에 사용될 수 있다는 것을 교시한다. 도핑은 방법 1의 단계 b)로부터의 성형 금속 발포체의 표면에 알루미늄을 적용하는 것과 함께 수행될 수 있다. 도핑은 또한 방법 2의 단계 IV)에 따라 활성화에 후속인 별도의 단계에서 수행될 수 있다.
- [0136] 금속 촉매의 활성화는 또한 수소화가 중간 단계에서 중단되게 하는 방식으로 도핑에 의해 영향을 받을 수 있다. 1,4-부텐디올의 1,4-부텐디올로의 부분 수소화를 위한 구리-개질된 팔라듐 촉매의 사용은 공지되어 있다 (GB832141). 따라서, 촉매의 활성화 및/또는 선택성은 원칙적으로 적어도 하나의 촉진제 금속으로의 도핑에 의해 증가되거나 또는 감소될 수 있다. 이러한 도핑은 바람직하게는 도핑된 촉매의 다른 수소화 특성에 악영향을 미치지 않아야 한다. 이러한 화학적 개질은 또한 본 발명에 따른 방법 1 및 2에 대해 명백히 허용된다.
- [0137] 하나의 구체적 실시양태는 활성화 촉매 고정 층의 제조 방법 (= 방법 2)이며, 여기서
- [0138] - 촉매 고정 층이 구성되거나 또는 촉매 고정 층이 이루어지는, 활성화에 사용되는 촉매 성형체는 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하고/하거나,
- [0139] - 촉매 고정 층은 단계 II)에서 활성화 동안 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 도펀트와 접촉시키고/시킴거나,
- [0140] - 촉매 고정 층은 단계 III)에서 세척 매질로의 처리 동안 및/또는 후에 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 도펀트와 접촉시키고/시킴거나,
- [0141] - 촉매 고정 층은 수소화 동안 단계 IV)에 따라 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 도펀트와 접촉시킨다.
- [0142] 본 발명에 따라 사용되는 도펀트는 바람직하게는 Ti, Ta, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ce 및 Bi 중에서 선택되는 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함한다.
- [0143] 도펀트는 본 발명에 따라 방법 1의 단계 a)로부터의 제1 금속의 정의를 동시에 만족시키는 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 것이 가능하다. 이러한 촉진제 원소는 Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pt, Ag, Au 및 Pd 중에서 선택된다. 이 경우에, 성형체는, 환원된 금속 형태를 기준으로, 주된 양 (즉 50 중량% 초과)의 제1 금속 및 하위 양 (즉 50 중량% 미만)의 도펀트로서의 그와 상이한 금속을 포함한다. 그러나, 촉매 성형체가 포함하는 제1 금속에 대해 표시된 총량은 (수소화 활성 성분으로서 작용하는지 또는 촉진제로서 작용하는지에 상관없이) 본 발명에 따라 제1 금속의 정의를 만족시키는 모든 금속을 그의 전체 중량 비율로 포함한다.
- [0144] 구체적 실시양태에서, 도펀트는 본 발명에 따라 제1 금속의 정의를 만족시키는 임의의 촉진제 원소를 포함하지 않는다. 이 경우에 도펀트는 바람직하게는 Ti, Ta, Zr, Ce, V, Mo, W, Mn, Re, Ru, Rh, Ir 및 Bi 중에서 선택된 촉진제 원소를 독점적으로 포함하거나 또는 1개 초과 촉진제 원소를 포함한다.
- [0145] 도펀트는 바람직하게는 촉진제 원소로서 Mo를 포함한다. 구체적 실시양태에서, 도펀트는 단독 촉진제 원소로서 Mo를 포함한다.
- [0146] 도핑을 위한 촉진제 원소는 특히 바람직하게는 그의 염의 형태로 사용된다. 적합한 염은, 예를 들어, 질산염, 황산염, 아세트산염, 포름산염, 플루오린화물, 염화물, 브로민화물, 아이오딘화물, 산화물 또는 탄산염이다. 촉진제 원소는, Ni에 비해 그의 더 비활성인 특성으로 인해, 그의 금속 형태로 자발적으로 침전되거나 또는 수소, 히드라진, 히드록실아민 등과 같은 환원제와 접촉시킴으로써 그의 금속 형태로 환원될 수 있다. 촉진제 원소가 활성화 작업 동안 첨가되는 경우, 이는 또한 그의 금속 형태로 존재할 수 있다. 이 경우에, 금속-금속 화합물을 형성하기 위해 촉매 고정 층에 먼저 산화 처리를 적용하고 후속적으로 촉진제 금속의 도입 후 환원 처리를 적용하는 것이 유용할 수 있다.
- [0147] 구체적 실시양태에서, 단계 III)에서 세척 매질로의 처리 동안 및/또는 후에 단계 IV)에서 촉매 고정 층을 촉진제 원소로서 Mo를 포함하는 도펀트와 접촉시킨다. 더욱 특히, 도펀트는 단독 촉진제 원소로서 Mo를 포함한다. 적합한 몰리브데넘 화합물은 몰리브데넘 삼산화물, 몰리브데넘 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물, 아이오딘화

물 및 브로민화물 및 폴리브덴산염 중에서 선택된다. 암모늄 폴리브덴산염의 사용이 바람직하다. 한 바람직한 실시양태에서, 양호한 수 용해도를 갖는 폴리브덴염 화합물이 사용된다. 여기서, 양호한 수 용해도는 20℃에서 적어도 20 g/l의 용해도를 의미한다. 비교적 낮은 수 용해도를 갖는 폴리브덴염 화합물이 사용된 경우, 화합물을 도펀트로서 사용하기 전에 용액을 여과하는 것이 유용할 수 있다. 물, 도핑 조건하에 촉매에 대하여 불활성인 물 이외의 극성 용매 및 그의 혼합물이 도핑을 위한 용매로서 적합하다. 도핑에 사용되는 용매는 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올 및 그의 혼합물 중에서 선택된다.

[0148] 도핑 동안 온도는 바람직하게는 10 내지 100℃, 특히 바람직하게는 20 내지 60℃, 특히 20 내지 40℃의 범위이다.

[0149] 도펀트에서의 촉진제 원소의 농도는 바람직하게는 약 20 g/l 내지 도핑 조건하에 가용성인 도펀트의 최대 양의 범위이다. 일반적으로, 최대 양은 주위 온도에서 포화된 용액인 것으로 간주될 것이다.

[0150] 도핑의 지속기간은 바람직하게는 0.5 내지 24 시간이다.

[0151] 도핑이 단계 II)의 활성화 동안 또는 단계 III)의 세척 매질로의 처리 동안 및/또는 후에 단계 IV)에 따라 수행된 경우, 도핑은 불활성 기체의 존재하에 수행되는 것이 유리할 수 있다. 적합한 불활성 기체는, 예를 들어, 질소 또는 아르곤이다.

[0152] 발포체-유사 촉매 성형체의 도핑에 관한 구체적 실시양태에서, 폴리브덴염 공급원을 물에 용해시키고 이 용액을 미리 활성화된 발포체에 통과시킨다. 암모늄 폴리브덴산염의 수화물, 예를 들어 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하는 경우, 이들을 물에 용해시키고 이 용액을 사용한다. 사용될 수 있는 양은 암모늄 폴리브덴산염의 용해도에 크게 의존하며 원칙적으로는 중요하지 않다. 실제로, 실온 (20℃)에서 물의 리터당 430 g 미만의 암모늄 폴리브덴산염을 용해시킨다. 도핑이 실온보다 높은 온도에서 수행되는 경우, 더 많은 양을 또한 사용할 수 있다. 후속적으로 암모늄 폴리브덴산염 용액을 20 내지 100℃의 온도, 바람직하게는 20 내지 40℃의 온도에서 활성화되고 세척된 발포체 위에 통과시킨다. 처리 시간은 바람직하게는 0.5 내지 24 h, 특히 바람직하게는 1 내지 5 h이다. 구체적 실시양태에서, 접촉은 질소와 같은 불활성 기체의 존재하에 수행된다. 압력은 바람직하게는 1 내지 50 bar의 범위, 특히 약 1 bar 절대압이다. 이어서 도핑된 라니 니켈 발포체는 추가 처리없이 또는 한 번 더 세척된 후에 수소화에 사용될 수 있다.

[0153] 도핑된 촉매 성형체는 촉진제 원소의 환원된 금속 형태 및 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 촉진제 원소를 포함한다.

[0154] 촉매 고정 층은 그의 농도 면에서 본질적으로 균일한 또는 불균일한 분포를 갖는 촉진제 원소를 포함할 수 있다. 구체적 실시양태에서, 촉매 고정 층은 유동 방향으로의 촉진제 원소의 농도 구배를 갖는다. 특히, 촉매 고정 층은 본 발명의 방법에 따라 활성화되고/되거나 Mo로 도핑되고 유동 방향으로의 Mo 농도의 구배를 갖는 Ni/Al 촉매 성형체를 포함하거나 또는 그로 이루어진다.

[0155] 반응기 내 고정 위치에 설치되고 농도 면에서 본질적으로 균일하게 분포된, 즉 구배의 형태로 존재하지 않는 적어도 하나의 촉진제 원소를 포함하는 고정-층 촉매를 획득하는 것이 가능하다. 이러한 고정-층 촉매를 제공하기 위해, 임의적으로 순환시키면서, 고정-층 반응기 자체에 설치된 형태가 아닌 촉매 성형체를 도핑하는 것이 가능하며, 이의 결과로서 농도 구배가 형성될 수 있다. 이어서 도핑은 바람직하게는 무한히 역혼합되는 순환이 없는 외부 용기에서, 예를 들어 연속 투입 및 출력이 없는 배치 반응기에서 수행된다. 도핑이 완료된 후 그리고 임의적으로 세척 후, 이러한 촉매체는 순환이 있거나 또는 없는 고정-층 반응기에 설치될 수 있고 따라서 구배없이 존재한다.

[0156] 촉진제 원소의 농도에 대하여 유동 방향으로의 구배를 갖는 촉매 고정 층을 제공하기 위해, 도펀트의 액체 스트림은 촉매 고정 층을 통과할 수 있다. 반응기가 순환 스트림을 갖는 경우, 도펀트는, 대안으로서 또는 추가로, 액체 형태로 순환 스트림 내로 공급될 수 있다. 이러한 절차의 경우에, 유동 방향으로의 촉진제 원소의 농도 구배가 촉매 고정 층의 전체 길이에 걸쳐 형성된다. 촉진제 원소의 농도가 촉매화될 반응의 반응 매질의 유동 방향으로 감소하는 것이 바람직한 경우, 도펀트의 액체 스트림은 촉매화될 반응의 반응 매질과 동일한 방향으로 촉매 고정 층을 통과한다. 촉진제 원소의 농도가 촉매화될 반응의 반응 매질의 유동 방향으로 증가하는 것이 바람직한 경우, 도펀트의 액체 스트림은 촉매화될 반응의 반응 매질의 유동에 반대 방향으로 촉매 고정 층을 통과한다.

[0157] 제1 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법 2에 의해 획득된 활성화된 촉매 고정 층 또는 이러한 활성화

된 촉매 고정 층을 포함하는 본 발명에 따른 방법 2 후에 제공된 반응기는 1,4-부탄디올을 수소화하여 1,4-부탄디올을 제공하기 위해 사용된다. 놀랍게도 본 발명에 따른 방법 1 후에 $Al^{\pm 0}$ 의 적절한 알루미늄 함량을 포함하고 본 발명에 따른 방법 2에 따라 활성화되고/되거나 Mo로 도핑되고 폴리브데늄의 농도가 수소화 반응의 반응 매질의 유동 방향으로 증가하는 Ni/Al 촉매 성형체로 구성된 촉매 고정 층이 사용되는 경우 수소화에서 특히 높은 선택성이 달성된다는 것이 발견되었다. 촉매 고정 층 내로의 반응 매질의 입구에서 촉매 성형체의 폴리브데늄 함량은 금속 폴리브데늄 및 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 2.5 중량%, 특히 0.01 내지 2 중량%이다. 촉매 고정 층으로부터의 반응 매질의 출구에서 촉매 성형체의 폴리브데늄 함량은 금속 폴리브데늄 및 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 7 중량%, 특히 0.2 내지 6 중량%이다.

[0158] 제2 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법 2 후에 수득된 활성화된 촉매 고정 층 또는 이러한 활성화된 촉매 고정 층을 함유하는 본 발명에 따른 방법 2 후에 제공된 반응기는 n-부티르알데히드를 수소화하여 n-부탄올을 제공하기 위해 사용된다. 놀랍게도 본 발명에 따른 방법 1 후에 $Al^{\pm 0}$ 의 적절한 알루미늄 함량을 포함하고 본 발명에 따른 방법 2에 따라 활성화되고/되거나 Mo로 도핑되고 폴리브데늄의 농도가 수소화 반응의 반응 매질의 유동 방향으로 감소하는 Ni/Al 촉매 성형체로 구성된 촉매 고정 층이 사용되는 경우 수소화에서 특히 높은 선택성이 얻어진다는 것이 발견되었다. 촉매 고정 층 내로의 반응 매질의 입구에서 촉매 성형체의 폴리브데늄 함량은 금속 폴리브데늄 및 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 9 중량%, 특히 1 내지 7 중량%이다. 촉매 고정 층으로부터의 반응 매질의 출구에서 촉매 성형체의 폴리브데늄 함량은 금속 폴리브데늄 및 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0 내지 7 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 특히 0.1 내지 4.5 중량%이다.

[0159] 활성화된 촉매 고정 층에 활성화 (단계 II) 후 그리고 도핑 (단계 IV) 전에 세척 매질로의 처리 (단계 III)를 적용한 경우, 라니 금속 촉매 및 구체적으로 촉진제 원소, 특히 Mo를 갖는 라니 니켈 촉매의 도핑의 효율성 면에서 유리하다는 것이 밝혀졌다. 이는 특히 발포체-유사 라니 니켈 촉매가 도핑에 사용되는 경우에 적용된다. 특히, 침출가능한 알루미늄의 함량이 활성화 후에 여전히 너무 높은 경우 촉매 성형체 상의 폴리브데늄의 흡착이 불완전하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 이유로, 단계 III)의 세척 매질로의 처리는 바람직하게는 유출 세척 매질이 단계 IV)의 도핑 전에 20℃의 온도에서 200 mS/cm 이하의 전도도를 가질 때까지 수행된다. 단계 III)의 세척 매질로의 처리는 바람직하게는 유출 세척 매질이 500 중량ppm 이하의 알루미늄 함량을 가질 때까지 수행된다.

[0160] 임의적으로 도핑된 촉매 성형체를 포함하는, 본 발명에 따른 방법 2 후에 수득된 활성화된 촉매 고정 층은, 일반적으로 높은 기계적 안정성 및 긴 작동 수명을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 고정-층 촉매는 액체 상의 수소화된 성분이 이를 통해 유동하는 경우 기계적으로 응력을 받는다. 활성 촉매 종의 외부 층의 마모 또는 마멸이 장기적으로 발생할 수 있다. 라니 니켈 발포체 촉매가 침출 및 도핑에 의해 생성된 경우, 후속적으로 도펀트로서 도입된 금속 원소는 그 때 외부 활성 촉매 층 상에 우선적으로 존재하고, 이는 기계적 액체 또는 기체 응력화에 의해 마찬가지로 제거될 수 있다. 촉진제 원소가 제거된 경우, 이는 촉매 고정 층의 감소된 활성 및 선택성을 초래할 수 있다. 놀랍게도 도핑 작업을 한 번 더 수행함으로써 원래 활성이 회복될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 대안으로서, 도펀트가 또한 수소화에 첨가될 수 있고, 이어서 추가 도핑이 계내에서 일어날 수 있다 (방법 4).

[0161] 수소화

[0162] 본 발명의 목적상, 수소화는 매우 일반적으로는 유기 화합물 상에 H_2 의 첨가가 있는 이 유기 화합물의 반응이다. 관능기는 상응하는 수소화된 기를 형성하도록 바람직하게 수소화된다. 이는, 예를 들어, 아민 기를 형성하는 니트로 기, 니트로소 기, 니트릴 기 또는 이미 기의 수소화를 포함한다. 추가로, 예를 들어, 포화 시클릭 화합물을 형성하는 방향족 화합물의 수소화를 포함한다. 추가로, 예를 들어, 이중 결합 및/또는 단일 결합을 형성하는 탄소-탄소 삼중 결합의 수소화를 포함한다. 추가로, 예를 들어, 단일 결합을 형성하는 탄소-탄소 이중 결합의 수소화를 포함한다. 마지막으로, 예를 들어, 알코올을 형성하는 케톤, 알데히드, 에스테르, 산 또는 무수물의 수소화를 포함한다.

[0163] 탄소-탄소 삼중 결합, 탄소-탄소 이중 결합, 방향족 화합물, 카르보닐 기를 포함하는 화합물, 니트릴 및 니트로 화합물의 수소화가 바람직하다. 카르보닐 기를 포함하고 수소화에 적합한 화합물은 케톤, 알데히드, 산, 에스테르 및 무수물이다.

- [0164] 탄소-탄소 삼중 결합, 탄소-탄소 이중 결합, 니트릴, 케톤 및 알데히드의 수소화가 특히 바람직하다.
- [0165] 수소화가능 유기 화합물은 특히 바람직하게는 1,4-부텐디올, 1,4-부텐디올, 4-히드록시부티르알데히드, 히드록시피발산, 히드록시피발알데히드, n-부티르알데히드 및 이소부티르알데히드, n-발레르알데히드 및 이소발레르알데히드, 2-에틸헥스-2-엔알, 2-에틸헥산알, 노난알, 1,5,9-시클로도데카트리엔, 벤젠, 푸란, 푸르푸랄, 프탈산 에스테르, 아세토페논 및 알킬-치환된 아세토페논 중에서 선택된다. 수소화가능 유기 화합물은 매우 특히 바람직하게는 1,4-부텐디올, 1,4-부텐디올, n-부티르알데히드 및 이소부티르알데히드, 히드록시피발알데히드, 2-에틸헥스-2-엔알, 노난알 및 4-이소부틸아세토페논 중에서 선택된다.
- [0166] 방법 2로부터의 활성화된 촉매 고정 층의 본 발명에 따른 사용은, 그에 따라 더 이상 수소화될 기를 포함하지 않는 수소화된 화합물을 초래한다. 화합물이 적어도 2개의 상이한 수소화가능 기를 포함하는 경우, 예를 들어 화합물이 방향족 고리 및 추가로 케토 기 또는 알데히드 기를 갖는 경우, 불포화 기 중 단 하나의 수소화만 바람직할 수 있다. 이러한 수소화는, 예를 들어, 1-(4'-이소부틸페닐)에탄올을 형성하는 4-이소부틸아세토페논의 수소화 또는 상응하는 포화 에스테르를 형성하는 C-C-불포화 에스테르의 수소화를 포함한다. 원칙적으로, 본 발명의 의미에서 수소화와 동시에 또는 그 대신에, 물 및 탄화수소를 형성하는 다른 수소화가능 기, 예를 들어 탄소-탄소 단일 결합 또는 C-OH 결합의 바람직하지 않은 수소화가 일어날 수 있다. 이러한 수소화는, 예를 들어, 프로판올 또는 부탄올을 형성하는 1,4-부탄디올의 수소화분해를 포함한다. 이러한 후자의 수소화는 일반적으로 바람직하지 않은 부산물을 초래하고 따라서 원하지 않는다. 적절하게 활성화된 촉매 고정 층의 존재하의 본 발명의 수소화는 바람직하게는 원하는 수소화 반응에 대하여 높은 선택성을 나타낸다. 이들은, 특히, 1,4-부탄디올을 형성하는 1,4-부텐디올 또는 1,4-부텐디올의 수소화를 추가로 포함한다. 이들은, 특히, n-부탄올 및 이소부탄올을 형성하는 n-부티르알데히드 및 이소부티르알데히드의 수소화를 추가로 포함한다. 이들은, 특히, 네오펜틸 글리콜을 형성하는 히드록시피발알데히드 또는 히드록시피발산의 수소화를 추가로 포함한다. 이들은, 특히, 2-에틸헥산올을 형성하는 2-에틸헥스-2-엔알의 수소화를 추가로 포함한다. 이들은, 특히, 노난올을 형성하는 노난알의 수소화를 추가로 포함한다. 이들은, 특히, 1-(4'-이소부틸페닐)에탄올을 형성하는 4-이소부틸아세토페논의 수소화를 추가로 포함한다.
- [0167] 수소화는 바람직하게는 연속적으로 수행된다.
- [0168] 가장 간단한 경우에, 수소화는 간단한 수소화 반응기에서 수행된다. 본 발명의 방법의 구체적 실시양태에서, 수소화는 n이 적어도 2의 정수인, 차례로 (직렬로) 연결된 n개의 수소화 반응기에서 수행된다. n에 적합한 값은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10이다. n은 바람직하게는 2 내지 6 및 특히 2 또는 3이다. 이 실시양태에서, 수소화는 바람직하게는 연속적으로 수행된다.
- [0169] 수소화에 사용되는 반응기는 동일한 또는 상이한 촉매 성형체에 의해 형성된 활성화된 촉매 고정 층을 포함할 수 있지만, 적어도 하나의 활성화된 촉매 고정 층은 본 발명에 따른 방법 2 후에 수득된 것이다. 방법 2에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층은 하나 이상의 반응 구역을 가질 수 있다. 상이한 반응 구역은 촉매 활성 층의 상이한 화학 조성의 촉매 성형체를 가질 수 있고, 여기서 적어도 하나의 촉매 성형체는 방법 2 후에 활성화된 촉매 고정 층에 포함된 것에 상응한다. 상이한 반응 구역은 또한 촉매 활성 층의 동일한 화학 조성을 갖지만 상이한 농도의 촉매 성형체를 가질 수 있다. 적어도 2개의 반응기가 수소화에 사용되는 경우, 반응기는 동일한 또는 상이한 반응기일 수 있지만, 적어도 하나의 반응기는 방법 2에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층을 포함한다. 이들은, 예를 들어, 동일한 또는 상이한 혼합 특징을 갖고/갖거나 내장물에 의해 1회 이상 분할될 수 있다.
- [0170] 수소화에 적합한 압력-등급의 반응기는 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 이는 일반적으로 기체-액체 반응에 통상적인 반응기, 예를 들어 튜브 반응기, 셀-앤-튜브 반응기, 기체 재순환 반응기 등을 포함한다. 튜브 반응기의 한 구체적 실시양태는 샤프트 반응기이다.
- [0171] 본 발명의 방법은 고정-층 방식의 작업으로 수행된다. 고정-층 방식의 작업은, 예를 들어, 상향류 방식으로 또는 하향류 방식으로 수행될 수 있다.
- [0172] 수소화에 사용되는 반응기는 본 발명에 따른 방법 2에 따라 활성화된 촉매 고정 층을 포함하며 이를 통해 반응 매질이 유동한다. 활성화된 촉매 고정 층은 단일 유형의 촉매 성형체 또는 다양한 촉매 성형체에 의해 형성될 수 있지만, 적어도 하나의 촉매 성형체는 본 발명에 따른 방법 2 후 촉매 고정 층에 포함되는 촉매 성형체에 상응한다. 촉매 고정 층은 하나 이상의 구역을 가질 수 있고, 여기서 구역 중 적어도 하나는 수소화 촉매로서 활성인 물질을 포함한다. 각 구역은 하나 이상의 상이한 촉매 활성 물질을 포함하고/하거나 하나 이상의 상이한

불활성 물질을 포함할 수 있다. 상이한 구역은 각각 동일한 또는 상이한 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 불활성 층 또는 스페이서에 의해 서로 분리된, 복수의 촉매 활성 구역을 제공하는 것이 또한 가능하다. 개별 구역은 또한 상이한 촉매 활성을 가질 수 있다. 이 목적을 위해, 상이한 촉매 활성 물질을 사용할 수 있고/있거나 구역 중 적어도 하나로 불활성 물질을 혼합시킬 수 있다. 본 발명에 따른 방법 2에 따라 수득가능한 촉매 고정 층을 통해 유동하는 반응 매질은 적어도 하나의 액체 상을 포함한다. 반응 매질은 기체 상을 추가로 포함할 수 있다.

[0173] 본 발명은 포름산염-포함 혼합물의 분해를 위한 방법 2 후에 수득가능한 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 용도를 추가로 제공한다. 본 발명의 목적상, 포름산염-포함 혼합물은, 특히, 예를 들어, 알칸온 또는 알칸알과 포름알데히드의 알돌 반응에 의해 형성된 카르보닐 화합물, 예를 들어 메틸올알칸알, 및 또한 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 혼합물이다. 이러한 생성물은 상기 언급된 카르보닐 화합물에 더하여 포름산염을 포함한다. 본 발명의 목적상, 포름산염이란 용어는 포름산 및 그의 염 또는 포름산의 알콜과의 에스테르를 포함한다. 이러한 포름산염은 사용된 포름알데히드에 포함되고/되거나 포름알데히드와의 반응 동안 칸니차로(Cannizzaro) 반응에 의해 형성된 포름산을 포함한다. 포름산염-포함 혼합물의 추가 변형은 알켄의 히드로포르밀화에 의해 형성된 카르보닐 화합물, 및 또한 그의 상응하는 수소화 생성물을 포함하는 혼합물이다. 이러한 혼합물은 또한 포름산염 또는 포름산을 포함하며, 이의 존재는 카르보닐 화합물의 히드로포르밀화 또는 물에 의한 알칸알의 후속 반응에 의해 형성된 에스테르의 가수분해에 기초한다. 수소화 생성물은, 특히, 카르보닐 화합물의 알데히드 또는 케토 기가 알콜로 환원된 것이다.

[0174] 이러한 포름산염은 후속 단계에서, 예를 들어 수소화 동안 CO의 형성에 의해 또는 생성물의 에스테르화에 의해 방해할 수 있고, 이는 최종 생성물에서 수율의 감소 또는 순도 문제로 이어질 수 있다. 게다가, 포름산염은, 예를 들어 증류에 의한 후처리시, 포름산을 방출할 수 있고, 이는 이어서 바람직하지 않은 부식을 초래하고 고가 물질의 사용을 필요로 할 수 있다.

[0175] 따라서 본 발명의 목적은 또한 혼합물에 포함된 포름산염이 그의 전부가 또는 적어도 10%, 바람직하게는 30%, 특히 바람직하게는 50%의 정도가 분해될 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0176] 이 목적은 포름산염-포함 혼합물 중의 포름산염의 분해를 위한 방법 2에 따라 수득가능한 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층의 사용에 의해 달성되며, 여기서 활성화된 촉매 고정 층은 촉매 성형체의 단계 a)로부터의 성형체에 제1 금속으로서 니켈을 포함하고 포름산염 분해는 수소의 존재하에 60 내지 300°C의 온도 및 0.1 내지 300 bar의 압력에서 수행된다.

[0177] 포름산염 분해는 수소의 존재하에 60 내지 300°C의 범위, 바람직하게는 80 내지 220°C의 범위, 특히 바람직하게는 100 내지 180°C의 범위의 온도, 및 0.1 내지 300 bar의 범위, 바람직하게는 1 내지 250 bar의 범위, 특히 바람직하게는 10 내지 200 bar의 범위의 압력에서 수행된다.

[0178] 본 발명의 방법에서, 포름산염의 분해시 CO가 아니라 CO₂ 및 수소가 형성된다. 이 수소는 카르보닐 기의 수소화에 사용될 수 있다. 따라서 본 발명의 방법의 이점은 CO에 의한 촉매 불활성화 또는 피독이 발생하지 않는다는 것이다.

[0179] 수소화에서의 전환율은 수소화에 사용되는 출발 물질 중 수소화가능 성분의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 적어도 90 mol%, 특히 바람직하게는 적어도 95 mol%, 특히 적어도 99 mol%, 특별히 적어도 99.5 mol%이다. 전환율은 목표 화합물에 도달하기 위해 출발 화합물에 의해 취해진 수소의 몰 당량의 수에 상관없이, 수득된 원하는 목표 화합물의 양을 기준으로 한다. 수소화에 사용되는 출발 화합물이 복수의 수소화가능 기를 포함하거나 또는 복수의 당량의 수소를 취할 수 있는 수소화가능 기 (예를 들어 알킨 기)를 포함하는 경우, 원하는 목표 화합물은 부분 수소화 (예를 들어 알킨에서 알켄으로) 또는 완전 수소화 (예를 들어 알킨에서 알칸으로)의 생성물일 수 있다.

[0180] 촉매 성형체에서 양호한 물질 전달을 수행하기 위해, 반응 혼합물이 본 발명에 따른 방법 2에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층을 통해 유동하는 속도는 너무 낮지 않아야 한다. 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층을 포함하는 반응기를 통한 반응 혼합물의 유동 속도는 바람직하게는 적어도 30 m/h, 바람직하게는 적어도 50 m/h, 특히 적어도 80 m/h이다. 본 발명에 따른 활성화된 촉매 고정 층을 포함하는 반응기를 통한 반응 혼합물의 유동 속도는 바람직하게는 1000 m/h 이하, 특히 바람직하게는 500 m/h 이하, 특히 400 m/h 이하이다.

[0181] 반응 혼합물의 유동 방향은, 특히 수직형 반응기의 경우에, 원칙적으로 결정적으로 중요하지 않다. 따라서 수소화는 상향류 방식 또는 하향류 방식으로 수행될 수 있다. 수소화된 반응 혼합물이 촉매 고정 층의 저부에서

도입되고, 활성화된 촉매 고정 층의 통과 후, 상부에서 배출되는 상향류 방식이 유리할 수 있다. 이는 특히 기체의 처리량이 낮아야만 하는 경우 (예를 들어 < 50 m/h)에 적용된다. 이러한 유동 속도는 일반적으로 반응기를 떠나는 액체 스트림의 일부를 재순환시킴으로써 달성되며, 여기서 재순환된 스트림은 반응기의 상류에서 또는 그밖에 반응기 내에서 공급 스트림과 조합된다. 공급 스트림은 반응기의 길이 및/또는 폭에 걸쳐 다수의 장소에서 도입될 수 있다.

- [0182] 한 바람직한 실시양태에서, 수소화의 반응 혼합물은 적어도 부분적으로 액체 순환 스트림으로 운반된다.
- [0183] 순환 스트림으로 운반된 반응 혼합물 대 새로 도입된 공급 스트림의 비는 바람직하게는 1:1 내지 1000:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 500:1, 특히 5:1 내지 200:1의 범위이다.
- [0184] 출력물이 반응기로부터 회수되고 기체/액체 분리를 적용하여, 수소-포함 기체 상 및 생성물-함유 액체 상을 제공하는 것이 바람직하다. 기체/액체 분리를 위해, 이 목적에 통상적이고 통상의 기술자에게 공지된 장치, 예를 들어 통상적인 분리 용기 (분리기)를 사용하는 것이 가능하다. 기체/액체 분리시 온도는 바람직하게는 반응기 내의 온도와 같거나 또는 그보다 낮다. 기체/액체 분리시 압력은 바람직하게는 반응기 내의 압력과 같거나 또는 그보다 낮다. 기체/액체 분리는 바람직하게는 반응기 내에서의와 본질적으로 동일한 압력에서 수행된다. 반응기와 기체/액체 분리 사이의 압력 차는 바람직하게는 10 bar 이하, 특히 5 bar 이하이다. 또한 기체/액체 분리는 2-단계 구성을 갖는 것이 가능하다. 제2 기체/액체 분리시 절대 압력은 그 때 바람직하게는 0.1 내지 2 bar의 범위이다.
- [0185] 기체/액체 분리에서 수득된 생성물-포함 액체 상은 일반적으로 적어도 부분적으로 배출된다. 수소화의 생성물은, 임의적으로 추가 후처리 후, 이 출력물로부터 단리될 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 생성물-포함 액체 상은 액체 순환 스트림으로서 수소화로 적어도 부분적으로 재순환된다.
- [0186] 상 분리에서 수득된 수소-포함 기체 상은 오프가스로서 적어도 부분적으로 배출될 수 있다. 또한, 상 분리에서 수득된 수소-포함 기체 상은 수소화로 적어도 부분적으로 재순환될 수 있다. 기체 상을 통해 배출된 수소의 양은 바람직하게는 수소화에서 소비된 수소의 물량의 0 내지 500 mol%이다. 예를 들어, 1 몰의 수소의 소비에서, 5 mol의 수소가 오프가스로서 배출될 수 있다. 기체 상에 의해 배출된 수소의 양은 특히 바람직하게는 수소화에서 소비된 수소의 물량의 100 mol% 이하, 특히 50 mol% 이하이다. 반응기에서 기체 상의 CO 함량은 이 배출 스트림에 의해 제어될 수 있다. 구체적 실시양태에서, 상 분리에서 수득된 수소-포함 기체 상은 재순환되지 않는다. 그러나, 이것이 그럼에도 불구하고 바람직하다면, 재순환된 양은 바람직하게는 반응에 화학적으로 요구되는 기체의 양의 1000%까지, 특히 바람직하게는 200%까지이다.
- [0187] 반응기 배출구에서 기체의 공압 속도로서 표현되는, 기체 처리량은 반응 조건하에, 일반적으로 200 m/h 미만, 바람직하게는 100 m/h 미만, 특히 바람직하게는 70 m/h 미만, 매우 특히 바람직하게는 50 m/h 미만이다. 여기서 기체는, 바람직하게는 적어도 60 부피%의 정도로, 수소로 본질적으로 이루어진다. 반응기의 개시시 기체 속도는, 수소가 또한 중간 공급 지점에서 도입될 수 있기 때문에 매우 가변적이다. 그러나, 모든 수소가 처음에 첨가되어야 하는 경우, 기체 속도는 일반적으로 반응기의 종료시보다 높다.
- [0188] 수소화에서 절대 압력은 바람직하게는 1 내지 330 bar의 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 100 bar의 범위, 특히 10 내지 60 bar의 범위이다.
- [0189] 수소화에서 온도는 바람직하게는 60 내지 300℃, 특히 바람직하게는 70 내지 220℃, 특히 80 내지 200℃의 범위이다.
- [0190] 구체적 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법 2에 의해 수득가능한 활성화된 촉매 고정 층은 수소화 동안 온도 구배를 갖는다. 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 바람직하게는 50 K 이하로 유지된다. 촉매 고정 층 내의 가장 차가운 곳과 촉매 고정 층 내의 가장 뜨거운 곳 사이의 온도 차는 바람직하게는 0.5 내지 40 K의 범위, 바람직하게는 1 내지 30 K의 범위로 유지된다.
- [0191] 하기 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하지 않고 이를 설명하는 역할을 한다.
- [0192] 실시예
- [0193] 제조 실시예
- [0194] 실시예 1:
- [0195] 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (몰 질량: 40,000 Da)을 29.5 g의 탈이온수에 용해시키고 < 25 μm의 입자 크기를 갖

는 98.9 중량%의 Al ($97.9\% \text{ Al}^{\pm 0}$, $1\% \text{ Al}^{3+}$)을 포함하는 20 g의 혼합물을 첨가하였다. 현탁액을 교반하여 균질화를 수행하였다. 이어서 580 μm 의 평균 세공 크기, 1.9 mm의 두께 및 1000 g/ m^2 의 단위 면적당 중량을 갖는 니켈 발포체를 현탁액에 넣었다. 함침 후, 과잉 현탁액을 종이 타월에 의해 조심스럽게 흡수시켰다. 이 방식으로 코팅된 발포체를 회전 관가마에서 5°C/min의 가열 속도로 3 단계로 700°C까지 가열하였다. 각 경우에 온도를 300°C 및 600°C에서 30 분 동안 유지하였다. 가열은 20 표준 1/h의 질소 및 20 표준 1/h의 수소로 이루어진 기체의 스트림하에 수행하였다. 냉각 단계는 마찬가지로 이 기체 스트림 (20 표준 1/h의 N_2 및 20 표준 1/h의 H_2)하에 200°C의 온도까지 수행하였다. 이어서 100 표준 1/h의 질소의 스트림을 사용하여 발포체를 실온까지 추가 냉각시켰다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 42%의 중량 증가를 나타냈다.

[0196] 실시예 2: 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (몰 질량: 40,000 Da)을 29.5 g의 탈이온수에 용해시키고 20 g의 알루미늄 분말 (입자 크기 < 75 μm , 총 Al 함량 99 중량% ($97.9\% \text{ Al}^{\pm 0}$, $1.1\% \text{ Al}^{3+}$))을 첨가하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 추가 처리를 수행하였다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 52%의 중량 증가를 나타냈다.

[0197] 실시예 3:

[0198] 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (PVP, 몰 질량: 40,000 Da)을 29.5 g의 에틸렌 글리콜에 용해시키고 < 75 μm 의 입자 크기를 갖는 98 중량%의 Al ($95.8\% \text{ Al}^{\pm 0}$, $2.2\% \text{ Al}^{3+}$)을 포함하는 20 g의 혼합물을 첨가하였다. 후속적으로 현탁액을 진탕시켜 균질한 현탁액을 형성하였다. 이어서 580 μm 의 평균 세공 크기, 약 1.9 mm의 두께 및 약 1000 g/ m^2 의 단위 면적당 중량을 갖는 니켈 발포체를 현탁액에 넣고 현탁액을 한 번 더 격렬하게 진탕시켰다. 이러한 방식으로 코팅된 발포체를 종이 타월 위에 놓고 과잉 현탁액을 조심스럽게 닦아 냈다. 이러한 방식으로 코팅된 발포체를 회전 관가마에서 5°C/min의 가열 속도로 300°C까지 가열한 후, 300°C에서 30 분 동안 유지하고, 5°C/min으로 500°C까지 추가 가열하고, 30 분 동안 유지하고 5°C/min으로 900°C까지 추가 가열하고 30 분 동안 유지하였다. 가열은 20 표준 1/h의 질소 및 20 표준 1/h의 수소하에 수행하였다. 냉각 단계는 마찬가지로 이 기체 스트림 (20 표준 1/h의 N_2 및 20 표준 1/h의 H_2)하에 200°C의 온도까지 수행하였다. 이어서 100 표준 1/h의 질소의 스트림을 사용하여 발포체를 실온까지 추가 냉각시켰다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 40%의 중량 증가를 나타냈다.

[0199] 실시예 4:

[0200] 580 μm 의 평균 세공 크기, 약 1.9 mm의 두께 및 약 1000 g/ m^2 의 단위 면적당 중량을 갖는 니켈 발포체를 0.1% 농도 PVP 수용액 (몰 질량: 1,300,000)에 넣었다. 용액으로부터 발포체를 꺼내고 공기 중 실온에서 건조시켰다. 이 방식으로 함침된 발포체를 < 75 μm 의 입자 크기를 갖는 96 중량%의 Al ($91.5\% \text{ Al}^{\pm 0}$, $4.5\% \text{ Al}^{3+}$)을 포함하는 혼합물로 처리하였다. 접착력을 향상시키기 위해, 혼합물을 표면에 기계적으로 문질렀다. 발포체를 20 표준 1/h의 질소 및 20 표준 1/h의 수소를 포함하는 기체의 스트림 속에서 10 K/min의 가열 속도로 700°C까지 가열하고 거기서 20 분 동안 유지하였다. 냉각은 마찬가지로 20 표준 1/h의 N_2 및 29 표준 1/h의 H_2 하에 실온까지 수행하였다. 이 방식으로 제조된 발포체는 41%의 중량 증가를 나타냈다.

[0201] 비교 실시예 5: 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (몰 질량: 40,000 Da)을 29.5 g의 탈이온수에 용해시키고 < 5 μm 의 입자 크기를 갖는 86 중량%의 Al ($70\% \text{ Al}^{\pm 0}$, $16\% \text{ Al}^{3+}$)을 포함하는 20 g의 혼합물을 첨가하였다. 후속적으로 현탁액을 진탕시켜 균질한 현탁액을 형성하였다. 이어서 580 μm 의 평균 세공 크기, 1.9 mm의 두께 및 1000 g/ m^2 의 단위 면적당 중량을 갖는 니켈 발포체를 현탁액에 넣고 현탁액을 한 번 더 격렬하게 진탕시켰다. 이 방식으로 코팅된 발포체를 종이 타월 위에 놓고 과잉 현탁액을 조심스럽게 닦아 냈다. 이러한 방식으로 코팅된 발포체를 회전 관가마에서 5°C/min의 가열 속도로 300°C까지 가열한 후, 300°C에서 30 분 동안 유지하고, 5°C/min으로 500°C까지 추가 가열하고, 30 분 동안 유지하고 5°C/min으로 700°C까지 추가 가열하고 30 분 동안 유지하였다. 가열은 20 표준 1/h의 질소 및 20 표준 1/h의 수소로 이루어진 기체의 스트림하에 수행하였다. 냉각 단계는 마찬가지로 기체의 스트림 (20 표준 1/h N_2 및 20 표준 1/h H_2)하에 200°C의 온도까지 수행하였다. 이어서 100 표준 1/h의 질소의 스트림을 사용하여 발포체를 실온까지 추가 냉각시켰다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 32%의 중량 증가를 나타냈다.

[0202] 비교 실시예 6:

[0203] 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (몰 질량: 1,100,000 Da, 루비텍(Luvitec) K85 바스프(BASF))을 29.5 g의 탈이온수에 용해시키고 < 5 μm 의 입자 크기를 갖는 86 중량%의 Al (70%의 $\text{Al}^{\pm 0}$, 16%의 Al^{3+})을 포함하는 20 g의 혼합물을 첨가하였다. 비교 실시예 6에 기재된 바와 같이 추가 처리를 수행하였다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 40%의 중량 증가를 나타냈다.

[0204] 비교 실시예 7: 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈 (몰 질량: 40,000 Da)을 29.5 g의 탈이온수에 용해시키고 30-50 μm 의 입자 크기를 갖는 88 중량%의 Al (74.6%의 $\text{Al}^{\pm 0}$, 13.4%의 Al^{3+})을 포함하는 20 g의 혼합물을 첨가하였다. 비교 실시예 6에 기재된 바와 같이 추가 제조는 수행하였다. 이 방식으로 제조된 발포체는 원래 사용된 니켈 발포체에 비해 39%의 중량 증가를 나타냈다.

[0205] 활성 시험:

[0206] (비교) 실시예 1 내지 5에서 제조된 발포체를 30% 농도 NaOH 용액에 의해 60°C에서 30 분 동안 활성화시켰다. 기체 발생 (H_2)이 약해지면, 혼합물을 냉각시키고 세척 용액이 7-8의 pH를 가질 때까지 발포체를 따뜻한 물 (55°C)로 세척하였다. 발포체를 질소의 스트림 속에서 건조시켰다. 활성을 시험하기 위해, 발포체를 산소에 잠시 노출시켰다. 양성 시험의 경우에, 발포체는 잠시 발개지고 (적색 열) 뜨거워지며; 음성 시험의 경우에, 발개짐은 없거나 또는 매우 약한 발개짐만 검출되고 발포체의 발열은 없거나 또는 매우 적은 발열만 검출될 수 있다.

(비교) 실시예	폴리비닐피롤리돈	총 알루미늄 크기 (μm)	함량 (중량%)	기체 발생	공기 발개짐 중
1	Mw = 40 000 Da	< 25	98.9	있음	있음
2	Mw = 40 000 Da	< 75	99	있음	있음
3	Mw = 40 000 Da, 에틸렌 글리콜 중	< 75	98	있음	있음
4	Mw = 1 300 000 Da	< 75	96	있음	있음
5	Mw = 40 000 Da	< 5	86	있음	없음
6	Mw = 1 100 000 Da, 루비텍 K85 바스프	< 5	86	있음	없음
7	Mw = 40 000 Da	30-50	88	있음	약함

[0207]

[0208] 표 1: 제조된 성형체의 개요 및 신속한 활성 시험에서 이들에 대한 결과

[0209] 사용 실시예:

[0210] 사용된 출발 물질 및 수득된 생성물은 통상적인 기체 크로마토그래피 및 FID 검출기에 의해 회색되지 않은 상태로 분석하였다. 다음에 표시된 양은 면적%의 GC 수치이다 (물은 고려되지 않았다).

[0211] 각 경우에 포름산염 함량은 이온 교환 크로마토그래피 (IC)에 의해 결정되었다.

[0212] 하기 실시예는 튜브 반응기, 기체-액체 분리기, 열 교환기 및 기어 펌프가 있는 순환 스트림으로 이루어진 연속 수소화 장치에서 수행하였다. 실시예에서 보고된 촉매 상의 공간 속도는 반응기에 설치된 니켈-알루미늄 발포체가 차지하는 총 부피를 기준으로 한다.

[0213] 사용 실시예 1: 1,4-부틴디올 (BID)의 1,4-부탄디올 (BDO)로의 수소화

[0214] 활성화:

[0215] 25 mm의 내부 직경을 갖는 튜브 반응기를 포함하는 장치를 사용하였다. 제조 실시예 1로부터의 35 ml의 니켈-알루미늄 발포체를 레이저 커터를 사용하여 25 mm의 직경을 갖는 원형 디스크로 절단하였다. 디스크를 서로의 위에 적층시키고 튜브 반응기에 설치하였다. 디스크가 그들과 반응기 벽 사이에 임의의 빈 공간을 갖지 않도록, 5개의 디스크마다 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 밀봉 링을 설치하였다.

[0216] 반응기 및 순환 스트림을 탈이온수로 충전하고, 이어서 0.5 중량% 농도 NaOH 용액을 상향류 방식으로 공급하고 촉매 고정 층을 100°C에서 7 시간의 기간에 걸쳐 활성화시켰다. NaOH 용액의 공급 속도는 발포체의 ml당 0.54 ml/min였다. 순환 속도는 18 kg/h로 설정하여, 1:16의 공급-대-재순환 비를 수득하였다. 반응기를 통한 수성 염기의 유동 속도는 37 m/h였다.

[0217] 활성화 동안, 미세 자유 입자 형태의 활성 라니 니켈은 순환 스트림에서 또는 반응기 출력물에서 검출되지 않았다. 활성화 용액의 원소 분석은 1 ppm 미만의 니켈 함량을 제공하였다. 활성화의 개시시 활성화 용액에서의

알루미늄 함량은 약 3.8%였고, 활성화의 지속기간에 걸쳐 0.05%로 감소하였다. 활성화 동안 촉매 고정 층의 최대 온도 구배는 10 K였다.

[0218] 약 7 시간 동안 활성화 후, 수소의 발생은 현저히 감소하였고 수산화나트륨 용액의 도입을 중단하고 후속적으로 순환된 액체의 샘플이 20℃에서 7.5의 pH를 가질 때까지 60℃에서 탈이온수로 반응기를 플러싱하였다. 탈이온수의 유동 속도는 18 kg/h의 순환 속도에서 380 ml/h였고, 즉 1:47의 공급-대-재순환 비를 수득하였다. 반응기를 통한 세척 용액의 유동 속도는 37 m/h였다.

[0219] 도핑:

[0220] 20 ml의 물 중 0.40 g의 $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ 의 수용액을 후속적으로 25℃에서 1 시간의 기간에 걸쳐 하향류 방식으로 공급하였다. 모든 용액을 도입한 후, 액체를 15 kg/h의 순환 속도로 3 시간 동안 순환 스트림에 펌핑함으로써 순환시켰다.

[0221] 수소화:

[0222] 물 중 50 중량% 초과인 BID를 포함하는 BID 용액은 이하에서 사용되지 않았다. EP 2 121 549 A1의 실시예 1에 기재된 바와 같이 수성 BID 출발 물질을 제조하였다. 수산화나트륨 용액을 사용하여 출발 물질을 7.5의 pH에 있게 하고, BID 및 물 이외에, 약 1 중량%의 프로피놀, 1.2 중량%의 포름알데히드 및 1 중량%보다 훨씬 미만의 비율로 일련의 다른 부산물을 포함하였다.

[0223] 수소화는 50 중량% 농도 BID 수용액을 사용하여 155℃, 수소 45 bar의 수소 압력 및 $0.5 \text{ kg}_{\text{BID}}/(\text{l}_{\text{촉매 발포체}} \times \text{h})$ 의 촉매 상의 공간 속도에서 23 kg/h의 순환 유동으로 상향류 방식으로 수행하였다. 수소화는 12 일의 기간에 걸쳐 출력물 중에 94.6%의 BDO, 1.6%의 n-부탄올, 1.4%의 메탄올, 1.8%의 프로판올 및 1900 ppm의 2-메틸부탄-1,4-디올을 제공하였다. 후속적으로 촉매 상의 공간 속도는 동일한 순환 유동에서 $1.0 \text{ kg}_{\text{BID}}/(\text{l}_{\text{촉매 발포체}} \times \text{h})$ 까지 증가하였다. 생성물 스트림 (물-무함유 기준으로 계산됨)은 94.0%의 BDO, 2.2%의 n-부탄올, 1.4%의 메탄올, 1.0%의 프로판올, 2000 ppm의 2-메틸부탄-1,4-디올 및 약 1%의 추가 이차 성분으로 이루어졌다.

[0224] 사용 실시예 2: n-부티르알데히드 (n-BA)의 수소화

[0225] 활성화 및 도핑:

[0226] 25 mm의 내부 직경을 갖는 튜브 반응기를 포함하는 장치를 한 번 더 사용하였다. 제조 실시예 2로부터의 35 ml의 니켈-알루미늄 발포체를 레이저 커터를 사용하여 25 mm의 직경을 갖는 원형 디스크로 절단하였다. 사용 실시예 1에 기재된 바와 같이 추가 활성화 및 몰리브데넘 도핑을 수행하였다. 도핑 후, 반응 시스템을 비우고 물을 n-부탄올에 의해 대체하였다.

[0227] 수소화:

[0228] 사용 실시예 1과 유사한 방법을 사용하여, 약 1500 ppm의 이소부티르알데히드를 함유하는 n-부티르알데히드를 니켈-알루미늄 발포체 상에서 수소화하였다. 수소화는 140℃, 수소 40 bar의 수소 압력 및 촉매 상의 다양한 공간 속도에서 16 kg/h의 순환 유동으로 상향류 방식으로 수행하였다. 수소 대 부티르알데히드의 몰비는 1.1:1이었다. 니켈-알루미늄 발포체를 사용한 수소화는 표 2에 보고된 바와 같이 전환율 및 출력물 중 BuOH 함량을 제공하였다. 주요 이차 성분은 주로 이소부탄올 (1000-1500 ppm), 부틸 부티레이트 (100-300 ppm), 디부틸 에테르 (50-300 ppm), 에틸헥산디올 (500-1500 ppm) 및 n-부티르알데히드 디부틸 아세탈 (아세탈, 100-1000 ppm)로 이루어졌다:

(비교) 실시예로부터의 발포체	촉매 상의 공간 속도 (kg/(l*h))	전환율 (%)	n-부탄올 (GC 면적%)
2	0.7	>99.9	99.71
2	1.4	>99.9	99.70
2	2.8	>99.9	99.68
2	30.0	93.8	93.57
5	0.7	50	45
7	0.7	99.8	99.5
7	2.8	55	51

[0229]

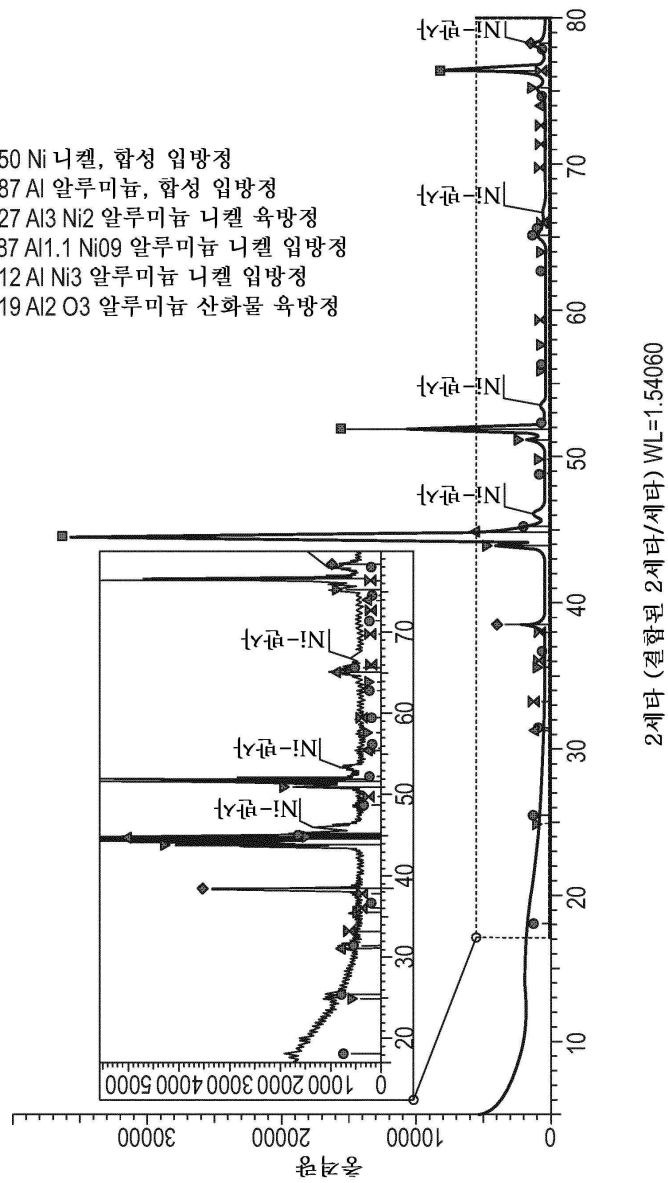
- [0230] 표 2: n-부티르알데히드의 수소화에서 제조된 성형체를 사용한 수소화 결과
- [0231] 사용 실시예 3: 노난알의 수소화 및 포름산염 분해
- [0232] 활성화 및 도핑:
- [0233] 25 mm의 내부 직경을 갖는 튜브 반응기를 포함하는 장치를 한 번 더 사용하였다. 제조 실시예 3으로부터의 35 ml의 니켈-알루미늄 발포체를 레이저 커터를 사용하여 25 mm의 직경을 갖는 원형 디스크로 절단하였다. 사용 실시예 1에 기재된 바와 같이 추가 활성화 및 폴리브데늄 도핑을 수행하였다.
- [0234] 수소화:
- [0235] 사용 실시예 1과 유사한 방법을 사용하여, 약 1500 ppm의 포름산염을 포함하는 노난알을 제조 실시예 3으로부터의 니켈-알루미늄 발포체 상에서 수소화하였다. 폴리브데늄 도핑 후, 반응 시스템을 비우고 물을 n-노난알에 의해 대체하였다. 수소화는 140℃, 수소 40 bar의 수소 압력 및 0.7 kg_{노난알}/(1_{촉매 발포체} x h)의 촉매 상의 공간 속도에서 16 kg/h의 순환 유동으로 상향류 방식으로 수행하였다. 수소 대 노난알의 물비는 1.1:1이었다. 수소화는 9 일의 기간에 걸쳐 출력물 중에 88.0%의 노난알 (n 및 이소)을 제공하였다 (면적%의 GC 분석에 따름). 또한, 5.8%의 옥탄 및 6.1%의 고비등물이 주요 이차 성분으로서 존재하였다. 포름산염 함량은 공급물 중 1500 ppm에서 출력물 중 8 ppm으로 감소하였다.
- [0236] 사용 실시예 4: 히드록시피발알데히드 (HPA)의 수소화 및 포름산염 분해
- [0237] 활성화 및 도핑:
- [0238] 25 mm의 내부 직경을 갖는 튜브 반응기를 포함하는 장치를 한 번 더 사용하였다. 제조 실시예 2로부터의 35 ml의 니켈-알루미늄 발포체를 레이저 커터를 사용하여 25 mm의 직경을 갖는 원형 디스크로 절단하였다. 사용 실시예 1에 기재된 바와 같이 추가 활성화 및 폴리브데늄 도핑을 수행하였다.
- [0239] 수소화:
- [0240] 사용 실시예 1과 유사한 방법을 사용하여, 수성 네오펜틸 글리콜 (NPG, 24 중량%) 중 15 중량%의 히드록시피발알데히드를 제조 실시예 2로부터의 니켈-알루미늄 발포체 상에서 수소화하였다. 공급물 중 포름산염 농도는 약 1700 ppm이었고 포름알데히드 농도는 1.4%였다. 폴리브데늄 도핑 후, 반응 시스템을 비우고 물을 수성 네오펜틸 글리콜 (NPG)에 의해 대체하였다. 수소화는 140℃, 수소 40 bar의 수소 압력 및 0.5 kg_{HPA}/(1_{촉매 발포체} x h)의 촉매 상의 공간 속도에서 5 kg/h의 순환 유동으로 상향류 방식으로 수행하였다. 수소화는 5 일의 기간에 걸쳐 출력물 중에 94.8%의 NPG를 제공하였다 (면적%의 GC 분석에 따름). 또한, 1.6%의 이소부탄올, 1.6%의 메탄올 및 0.88%의 히드록시피발알데히드 네오펜틸 글리콜 에스테르가 주요 이차 성분으로서 존재하였다. 출력물 중 포름산염 함량은 < 100 ppm까지 감소하였다.

도면

도면1

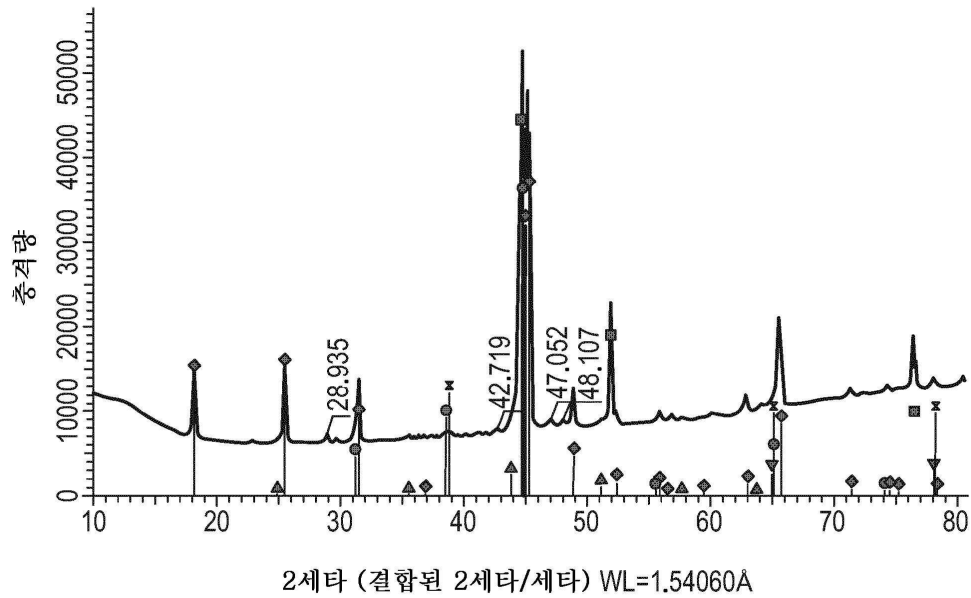
- PDF 00-004-0850 Ni 니켈, 합성 입방정
- ◆ PDF 00-004-0787 Al 알루미늄, 합성 입방정
- PDF 01-074-5327 Al₃Ni₂ 알루미늄 니켈 육방정
- ▲ PDF 00-044-1187 Al_{1.1}Ni_{0.9} 알루미늄 니켈 입방정
- ▼ PDF 03-065-0712 AlNi₃ 알루미늄 니켈 입방정
- ✕ PDF 01-078-5519 Al₂O₃ 알루미늄 산화물 육방정

86 중량%의 Al (70%의 Al^{±0}, 16%의 Al³⁺)을 포함하는 혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 Ni-Al 성형체



도면2

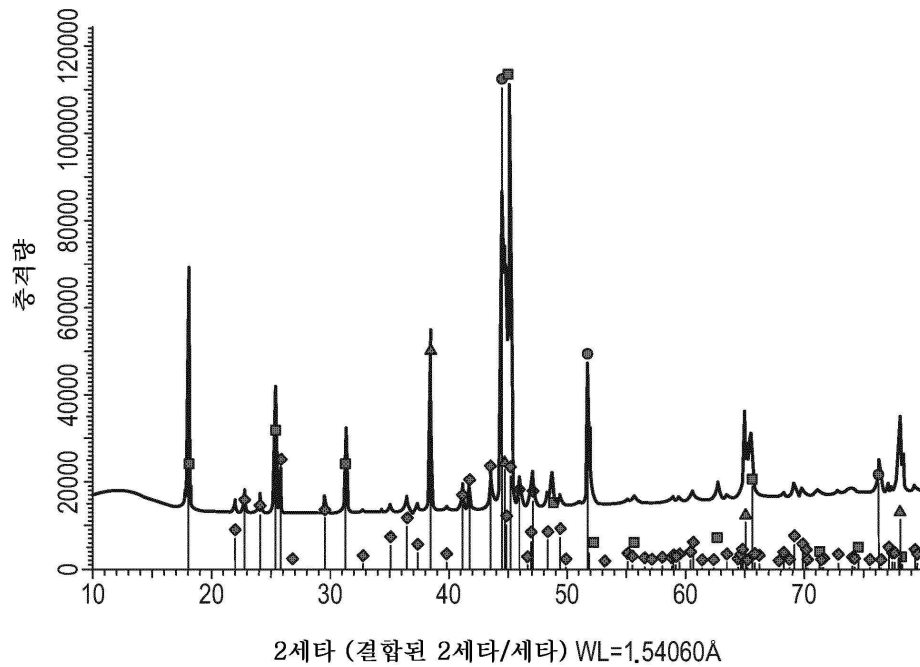
88 중량%의 Al (74.6%의 $Al^{\pm 0}$, 13.4%의 Al^{3+})을 포함하는
혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 Ni-Al 성형체



- Dix24680.미가공
- PDF 00-004-0850 (조정 셀) Ni 니켈, 합성
- ◆ PDF 01-074-5327 (조정 셀) Al₃Ni₂ 알루미늄 니켈
- PDF 00-044-1187 (조정 셀) Al_{1.1}Ni_{0.9} 알루미늄 니켈
- ▲ PDF 03-065-0712 Al Ni₃ 알루미늄 니켈
- ▼ PDF 03-065-2869 Al 알루미늄, 합성
- ✕ PDF 00-003-0932 Al 알루미늄

도면3

99 중량%의 Al (97.9%의 Al^{+0} , 1.1%의 Al^{+3})을 포함하는 혼합물을 사용하여 제조된, 단계 b) 후의 Ni-Al 성형체



- Ni-발포체 MS-IS-180 환원형 [Flx12640.미가공]
- ▣ PDF 00-003-1052 Ni₂Al₃ 알루미늄 니켈
- ◆ PDF 03-065-2418 Al₃Ni 알루미늄 니켈
- PDF 03-065-2865 Ni 니켈
- ▲ PDF 00-004-0787 Al 알루미늄, 합성