



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월27일
(11) 등록번호 10-2148306
(24) 등록일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/08 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)
C11C 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7012366
(22) 출원일자(국제) 2012년10월12일
심사청구일자 2017년10월11일
(85) 번역문제출일자 2014년05월08일
(65) 공개번호 10-2014-0096279
(43) 공개일자 2014년08월05일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/055550
(87) 국제공개번호 WO 2013/054303
국제공개일자 2013년04월18일
(30) 우선권주장
11184937.8 2011년10월12일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2011119034 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
마스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
보우맨, 헤르매너스 조한스
네덜란드 피케이 데 미른 엔엘-3454 스트리르크비 어르텔 67 내
테로르데, 로버트 조한 안드레스 마리아
네덜란드 피케이 데 미른 엔엘-3454 스트리르크비 어르텔 67 내
레커, 티자링
네덜란드 피케이 데 미른 엔엘-3454 스트리르크비 어르텔 67 내
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 김란

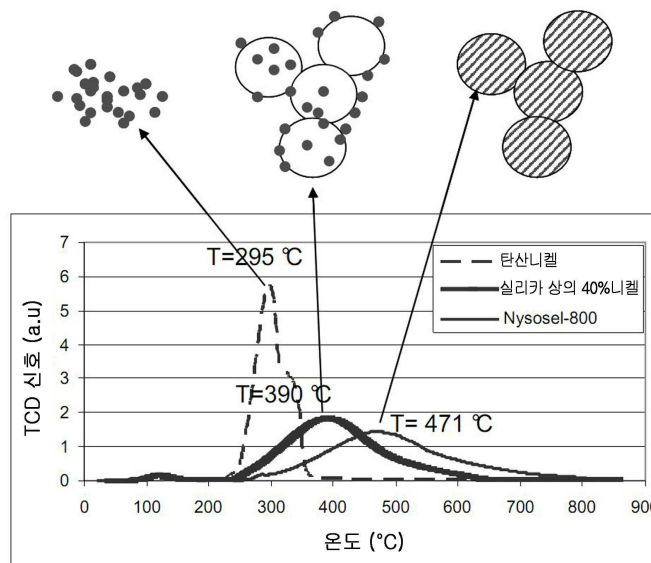
(54) 발명의 명칭 니켈 수소화 촉매

(57) 요약

본 발명은 니켈 및 고체 실리카 담체를 포함하는 촉매, 상기 촉매를 제조하는 방법 및 불포화 지방 물질의 수소화 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 고체 실리카 담체 상에 니켈을 포함하는 촉매로서, 상기 촉매는 적어도 0.4 ml/g의 비기공 부피와, 360-420 °C 범위의 TPR 피크 최대값을 갖는 촉매가 제공된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

고체 실리카 담체 상에 니켈을 포함하는 촉매로서, 상기 촉매는 적어도 0.4 ml/g의 비기공 부피 (specific pore volume)와, 360-420 °C 범위의 TPR 피크 최대값을 가지며, 소성된 촉매의 중량을 기준으로 한 금속성 니켈로서 환산하였을 때, 20-48 중량%의 니켈을 포함하는 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 90 중량% 초과인 니켈이 금속 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 촉매는 160 내지 300 m²/g의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 35분 이내에 IV-70에 도달하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

지방성 물질 중에 코팅되고, 환원된 제1항 또는 제3항에 따른 촉매를 포함하는 액적 (droplet)으로서, 금속성 니켈로서 계산하였을 때 9-13 중량%의 니켈, 9-26 중량%의 SiO₂ 및 나머지 양의 상기 지방성 물질을 포함하는 액적.

청구항 7

- 니켈 공급원 및 고체 실리카 담체를 액체 용액 중에서 혼합하여, 상기 니켈이 침전에 의해서 상기 고체 실리카 담체 상으로 디포지션 (deposition)시킴으로써, 침전 온도 70 °C 미만에서 촉매 전구체를 형성하는 단계;
- 상기 촉매 전구체를, 선택적으로 냉각에 의해서, 50 °C 이하의 온도로 하강시키는 단계;
- 상기 촉매 전구체를 상기 용액으로부터 분리하는 단계; 및
- 상기 촉매 전구체를 활성화시켜 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 촉매의 제조방법.

청구항 8

- 니켈 공급원 및 고체 실리카 담체를 액체 용액 중에서 혼합하여, 상기 니켈이 침전에 의해서 상기 고체 실리카 담체 상으로 디포지션 (deposition)시킴으로써, 온도 60 °C 이하에서 촉매 전구체를 형성하는 단계;
- 상기 촉매 전구체를, 선택적으로 냉각에 의해서, 50 °C 이하의 온도로 하강시키는 단계;
- 상기 촉매 전구체를 상기 용액으로부터 분리하는 단계; 및
- 상기 촉매 전구체를 활성화시켜 촉매를 형성하는 단계를 포함하며,

실리카 담체로부터 촉매 전구체로의 기공 부피 (ml/g) 감소도가 80% 미만이 되도록, 상기 고체 실리카 담체의 기공 구조가 유지되는, 제1항에 따른 촉매의 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 촉매 전구체를 50 °C 이하의 온도로 하강시키기 이전에, 식 $\tau \ll 10030 \times e^{(-0.135 \tau)}$

$\times \xi$)에 따라서 숙성시키되, 상기 식에서 τ 는 시간 단위로 표시한 숙성 시간이고, ξ 는 $^{\circ}\text{C}$ 로 표시한 숙성 온도인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 침전은 7.0-8.0의 pH에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 촉매 전구체는 350-450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수소로 환원시킴으로써 활성화되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매.

청구항 13

불포화 지방 물질의 수소화 방법으로서, 상기 불포화 지방 물질을 제1항 또는 제3항에 따른 촉매의 존재 하에서 수소와 접촉시키는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 수소화는 상기 촉매를 포함하는 고정층 또는 슬러리 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

석유화학 유입물 및 알데히드류 및 니트로기를 포함하는 관능기들의 탈방향화, 탈황화 및 수소화로 이루어진 군으로부터 선택된 고정층 반응에서 사용되는, 제1항 또는 제3항에 따른 촉매.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 촉매는 성형된 촉매의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 17

제1항, 제3항 및 제16항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 사용하는 것을 포함하는 고정층 반응으로서, 상기 고정층 반응은 석유화학 유입물 및 알데히드류 및 니트로기를 포함하는 관능기들의 탈방향화, 탈황화 및 수소화로 이루어진 군으로부터 선택된 고정층 반응인 것을 특징으로 하는 고정층 반응.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 촉매에 포함된 니켈이 30-45 중량%인 촉매.

청구항 19

제4항에 있어서, 상기 촉매의 BET 표면적이 180 내지 280 m^2/g 인 촉매.

청구항 20

제4항에 있어서, 상기 촉매의 BET 표면적이 200 내지 280 m^2/g 인 촉매.

청구항 21

제7항에 있어서, 상기 침전 온도가 65 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 제조방법.

청구항 22

제7항에 있어서, 상기 침전 온도가 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 제조방법.

청구항 23

제8항에 있어서, 상기 기공 부피 (ml/g) 감소도가 75% 미만인 제조방법.

청구항 24

제11항에 있어서, 상기 촉매 전구체를 환원시키기 이전에 선택적으로 소성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제13항에 있어서, 상기 불포화 지방 물질은 오일 또는 지방산인 방법.

청구항 26

제16항에 있어서, 상기 성형된 촉매의 형태는 사출물 또는 태블릿의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈 및 고체 실리카 담체를 포함하는 촉매, 상기 촉매를 제조하는 방법 및 불포화 지방 물질의 수소화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소 존재 하에서 촉매 수소화에 의해서 오일 또는 지방산, 특히 대두유 (soybean oil), 유채유 (rapeseed oil), 팜유 (palm oil), 카놀라유 (canola oil) 또는 어유 (fish oil)와 같은 식용 오일을 포함하는 부분적으로 수소화된 불포화 지방 물질들을 제조하는 것이 공지되어 있다. 수소화는 니켈 또는 귀금속 촉매와 같은 통상적인 수소화 촉매들을 사용하여 수행될 수 있다.

[0003] 식용 오일의 수소화에 사용되는 적당한 촉매들은, 바람직하게는 작은 입자 사이즈, 큰 기공들, 높은 촉매 금속 분산성 및 탁월한 여과 특성들을 갖는다.

[0004] 산화를 방지하기 위해서 지방 (액적)으로 코팅된 니켈 분말 촉매들이 종종 오일 및 지방산 수소화 반응을 위해서 사용된다. 이러한 촉매들은 통상적으로 코팅된 촉매를 포함하는 액적들의 중량 기준으로 계산하였을 때, 16 내지 25 중량%의 니켈을 함유한다. 니켈 분말 촉매는 통상적으로 니켈과 가용성 담체의 공침법 (coprecipitation)에 의해서 제조되는데, 여기에서 담체 상에 로딩된 Ni의 함량은, 소성된 촉매 (calcined catalyst)의 중량을 기준으로, 통상적으로 약 60 중량%이다. 상업적으로 구입가능한 예로는 Nysosel™ 800 촉매가 있다.

[0005] EP-A-0 114 704는 수산화니켈/탄산염의 침전 이후에 60 내지 100℃의 온도에서, 20 내지 180 분 동안 유지되는 숙성 단계에 의해서 니켈계 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. EP-A-0 114 704는 또한 상기와 같이 제조된 촉매가 니켈/니켈 화합물의 응집체를 포함하며, 이러한 응집체들의 외면 중 적어도 60%는 응집체에 부착되는 캐리어 입자들이 존재하지 않는다는 점을 개시하고 있다.

[0006] 공침법의 단점은 입자 크기 및 비기공 부피 (specific pore volume)와 같은 중요한 촉매 특성들이 오직 제한적인 정도로만 조절가능하다는 점이다. 또한 고용량의 니켈 로딩도 촉매 중의 금속 분산성을 불리하게 제한한다. EP-A-0 114 704에 개시된 공침법 및 침전 방법은 또한, 규산니켈 (nickel silicate)의 생성을 야기한다. 이는 바람직하지 못하는데, 규산니켈은 환원시키기가 어렵고, 높은 환원 온도를 필요로 하며, 금속 분산성의 손실을 야기하기 때문이다.

[0007] WO-A-02/07880은 규산니켈을 필수 성분으로서 함유하는 니켈/실리카 수소화 촉매를 개시하고 있다. 이러한 촉매의 단점은 규산니켈의 존재가 용이하게 환원될 수 있는 촉매 중의 니켈 총량을 제한한다는 점이다.

[0008] US-A-5 258 346은 약 90℃에서 탄산나트륨을 가해줌으로써 질산니켈 용액을 비정질 실리카 상에 침전시키고, 이러한 온도에서 3시간 지속되는 숙성 단계에 의해서 제조된 니켈 수소화 촉매를 개시하고 있다. 이러한 방법의 단점은, 상기 방법 역시 규산니켈의 생성을 야기하고, 이는 용이하게 환원될 수 있는 촉매 중의 니켈 총량을 제

한한다는 점이다.

[0009] DD-A-1 561 87은 탄산나트륨을 사용하여 질산니켈의 농축된 용액을 실리카 상에 침전시킴으로써 니켈 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이와 같이 농축된 질산니켈 용액을 사용하는 단점은, 이는 다량의 니켈 로딩을 야기함으로써 촉매 중에서의 금속 분산성을 제한한다는 점이다.

[0010] Nitta 등 (Journal of Catalysis 96(1985)429-438)은 Ni-실리카 촉매의 제조방법을 개시하고 있으며, 이는 높은 니켈 로딩량 및 높은 침전 온도를 사용하여, 실리카 겔 중에 분산된 질산니켈 용액을, 탄산나트륨으로 침전시키는 방법에 관한 것이다. 이 역시, 사용된 높은 니켈 로딩량으로 인해서 촉매 중 금속 분산성이 제한된다는 단점이 있다. 또한, 높은 침전 온도로 인해서 규산니켈이 생성되고, 이는 용이하게 환원될 수 있는 촉매 중의 니켈 함량을 제한하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 불포화 지방 물질의 수소화를 위한 새로운 니켈 촉매로서, 코팅된 촉매 중량을 기초로 계산하였을 때 니켈 함량을 현저하게 줄일 수 있으면서도, 코팅된 촉매의 (동일한) 촉매 중량 기준으로 동일한 활성을 유지할 수 있는 새로운 니켈 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 목적은 니켈을 고체 실리카 담체 상에 직접적으로 디포지션 침전 (deposition precipitation) 시킴으로써 제조된 니켈 촉매에 의해서 구현될 수 있으며, 결과물인 촉매는 불포화 지방 물질 유입물 중에서의 수소화 반응에 대해서 더욱 높은 활성을 나타낸다. 특히, 상기 촉매는, 균등량의 니켈 당, 기존의 니켈 촉매들에 비해서 더욱 높은 활성을 갖는 것으로 나타났다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 (i) 상용 촉매 Nysosel-800 (얇은 실선), (ii) 탄산 니켈 (점선) 및 (iii) 소성된 촉매의 중량을 기준으로, 실리카 상에 40 중량%의 니켈을 포함하는 본 발명의 촉매 (두꺼운 실선)에 대한 TPR 프로파일들을 도시한 것이다.

도 2는 소성된 촉매의 중량을 기준으로, 실리카 상에 45 중량%의 니켈을 포함하는 본 발명에 따른 촉매의 투과전자 현미경 (TEM) 사진을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 데포지션 침전 방법을 도시한 것이다.

도 4는 촉매 전구체의 숙성 온도와 숙성 시간 사이의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.

[0015] 본 발명은 고체 실리카 담체 상에 니켈을 포함하는 촉매에 관한 것으로서, 상기 촉매는 비기공 부피 (N₂, 20-600 Å)가 적어도 0.4 ml/g이고, 360-420 °C의 온도에서 TPR 피크 최대값을 갖는다. 이론에 구애되는 것은 아니지만, 상기 니켈 입자들은 필연적으로 상기 실리카 표면 상에 직접적으로 디포지션되는 바, 즉 규산화 니켈 또는 수화규산화 니켈 (nickel hydrosilicates)과 같은 니켈 염들이 실질적으로 생성되지 않는 것으로 판단된다.

[0016] 바람직하게는, 본 발명의 촉매는 20-48 중량%, 바람직하게는 30-45 중량%의 니켈을 포함한다. 달리 표시되지 않는 한, 니켈 함량은 소성된 촉매의 중량에 기초한 금속성 니켈로서 표시된다.

[0017] 본 발명의 촉매의 장점은 촉매 중 니켈의 분산성을 높이는 것을 가능하게 하는 더 낮은 니켈 함량이다. 이와는 대조적으로, 더 높은 니켈 함량을 갖는 종래의 니켈 촉매들은 촉매 중에서 그러한 높은 분산성을 달성할 수 없다. 본 발명의 다른 장점은, 니켈 중 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 96-99 중량%, 더욱더욱 바람직하게는 97-98 중량%는 환원 이후에 금속성 형태로 존재한다. 이는 상용 니켈 촉매들에 비해서 훨씬 높은 값인데, 상용 니켈 촉매들은 오직 약 70%의 니켈만이 환원된 금속성 형태이다.

- [0018] 우수한 활성을 위해서, 미환원된 촉매 전구체의 비기공 부피는 적어도 0.4 ml/g, 바람직하게는 적어도 0.5 ml/g, 더욱 바람직하게는 적어도 0.55 ml/g이다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 비기공 부피는 375℃에서 1.5 시간 동안 소결된 샘플들 상에서 20-600 Å의 기공 범위에서의 N₂ 탈착에 의해서, Quantachrome™ Autosorb™ 6 에서 측정하였다.
- [0019] 상한값은 특히 중요하다. 비기공 부피 0.75 ml/g까지의 범위에서 매우 좋은 결과들이 얻어졌다.
- [0020] 본 발명의 촉매의 온도 프로그램화된 환원 (temperature programmed reduction, TPR) 피크 최대값은 360-420 °C이다. TPR은 불균일 촉매 (heterogeneous catalysts)에 대해서 가장 효과적인 환원 조건들을 찾아내기 위한 잘 알려진 특성화 기법이며, 산화된 촉매 전구체 상에 환원 기체 혼합물을 흘려주면서 프로그램화된 온도 상승을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0021] 단순한 수용기 (통상적으로 U-튜브)가 고체 또는 촉매로 채워진다. 상기 샘플 용기를 온도 조절 장치를 구비한 노 (furnace) 내부에 위치시킨다. 온도 측정을 위해서 열전쌍 (thermocouple)을 상기 고체 중에 위치시킨다. 존재하는 공기를 제거하기 위해서, 상기 수용기를 불활성 기체로 채운다. 아르곤 혼합물 중에 수소를 첨가하기 위해서 흐름 조절기들 (flow controllers)이 사용된다. 기체상 혼합물의 조성은 적당한 검출기들을 사용하여 샘플 수용기의 출구에서 측정된다. 노 내부의 샘플을 미리 정해진 수치까지 가열한다. 만약 특정 온도에서 환원이 발생되면, 수소가 소모되고, 이는, 예를 들어 열전도 검출기 (thermal conductivity detector, TCD)에 의해서 기록된다. 이어서, 상기 TCD 신호는 레벨 조절을 통해서 활성 기체의 농도로 변환된다. 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에서, 본 발명의 소성된 (375 °C에서 1.5 시간) 물질의 TPR 피크들을 측정하기 위해서 상기 프로토콜이 사용되며, 구체적인 세팅은 하기와 같다: Ar 중 H₂의 농도: 15%, 램프 속도: 5 °C/min, 기체 흐름: 20 ml/min, 및 샘플 크기: 0.1 그램.
- [0022] 도 1은 (i) 상용 촉매 Nysosel-800 (얇은 실선), (ii) 탄산 니켈 (점선) 및 (iii) 소성된 촉매의 중량을 기준으로, 실리카 상에 40 중량%의 니켈을 포함하는 본 발명의 촉매 (두꺼운 실선)에 대한 TPR 프로파일들을 도시한 것이다. 본 도면은 TPR 스펙트럼들을 도시한 것이다. 피크 최대값은 환원의 최대 속도에 대응되는 온도를 나타낸다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 촉매 (iii)에 대한 TPR 피크 최대값은 390 °C이며, 이는 통상적인 공-침전 촉매, 예를 들어 비교 샘플 (i)의 TPR 피크 최대값과 (471 °C), 지지되지 않은 탄산 니켈 (ii)의 TPR 피크 최대값 (295 °C)의 중간값에 해당한다.
- [0023] 본 발명의 촉매는 실질적으로 규산화 니켈을 포함하지 않는다. 이는 본 발명의 장점이라 할 수 있는데, 이는 촉매 중의 더욱 많은 니켈이 활성 형태로 존재하기 때문이다.
- [0024] 도 2는 소성된 촉매의 중량을 기준으로, 실리카 상에 45 중량%의 니켈을 포함하는 본 발명에 따른 촉매의 투과 전자 현미경 (TEM) 사진을 도시한 것이다. 상기 TEM 사진은 암시야 (darkfield)에서 얻어졌다 (175000 ×).
- [0025] 선택적으로 상기 촉매는 촉매 촉진제 (catalyst promoter)를 더 포함한다. 적당한 촉진제는 알카리 토금속류, 망간 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 알카리 토금속류는 주기율표의 2족 금속으로서, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 라듐을 포함한다. 상기 촉진제는, 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 1-5 중량%의 함량으로 존재한다. 달리 지시되지 않는 한, 상기 촉진제 함량은 소성된 촉매의 중량을 기준으로 금속 산화물의 함량으로 표시된다. 바람직하게는, 상기 촉매 촉진제는 마그네슘이다.
- [0026] 본 발명의 촉매는 보호층으로 코팅될 수도 있으며, 예를 들어 경화 대두 지방, 경화 팜유 지방, 경화 해바라기 유 지방 또는 그 조합과 같은 지방성 물질로 코팅될 수도 있는데, 이러한 물질들은 촉매 (일부)의 산화를 방지하는 기능을 수행할 수도 있다. 적당한 지방성 물질을 가하는 방법은 일반적으로 당업계에 공지되어 있으며, 본 명세서에 참조로 통합된 WO-A-2004/035204에 기반할 수도 있다. 이는, 예를 들어, (환원된) 촉매 분말을 (용융 지방과 같은) 용융 코팅 물질 내로 혼합하고, 이어서 결과물인 현탁액을 고화시켜서 코팅된 촉매 입자들의 박편 (flakes) 또는 액적 (droplets)을 형성함으로써 수행될 수도 있다.
- [0027] 촉매를 코팅하는 보호성 물질의 용융 온도는, 바람직하게는 수소화가 수행되는 온도 미만인데, 이는 수소화 과정의 초기에 보호성 물질의 용해를 용이하게 하기 위함이다. 구체적으로, 촉매가 슬러리 과정에서 사용되는 경우, 보호성 코팅은 바람직하게는 유입물 중에 용해될 것이다. 그렇지 않다면, 코팅은, 상기 촉매를 수소화 과정에서 사용하기 바로 직전에 제거될 수도 있다. 상기 코팅은, 바람직하게는 코팅 지방의 용융점보다 높은 온도에서, 상기 촉매를 유입물과 같은 용매와 접촉시킴으로써 적절하게 제거될 수도 있다.
- [0028] 본 발명의 촉매는 액적들 중에 현탁된 촉매의 형태일 수도 있으며, 여기에서 상기 액적들은 상기 촉매의 산화를

방지하는데 효과적인 보호성 코팅층을 형성하며, 상기 보호성 코팅층은, 바람직하게는 지방성 물질을 포함한다. 본 발명에 따른 액적은 통상적으로 지방성 물질 중에 코팅된 환원된 촉매를 포함하며, 상기 액적은 금속성 니켈로 계산하였을 때 약 9-13 중량%의 nickel, 금속성 산화물로 계산하였을 때 약 9-26 중량%의 SiO₂, 선택적으로 약 0.5-1 중량%의 촉진제를 포함하며, 나머지 양의 지방성 물질을 포함한다. 본 발명의 촉매의 입자 크기 분포, 구체적으로 부피 평균 직경 (volume mean diameter) D(v0.5)은, 바람직하게는 2-10 μm, 더욱 바람직하게는 3-8 μm, 가장 바람직하게는 4-6 μm이고, 여기에서 D(v0.5)는 분포 중 50%가 초과이고, 50%가 미만인 직경을 의미한다. 본 발명에서 사용된 D(v0.5)는, Malvern MS 2000 시스템 및 샘플링 유닛 Hydro 2000G를 사용하여 레이저 회절에 의해서 측정된 수치를 의미하며, 이는 입자 크기를 계산하기 위한 모델로서 "일반적 용도 (General purpose)"를 사용하는 0.02-2000 μm의 측정 범위에 해당된다. 본 발명에서 사용된 D(v0.5)는, 미환원된 촉매 자체, 즉 보호 코팅을 구비하지 않는 촉매 자체의 부피 평균 직경이다. 다른 한편으로, 이러한 입자들은, 특히 고정층 적용에 적합하도록 더 큰 입자들로 성형 (사출, 태블릿화 등)될 수도 있다. 이러한 적용으로는, 오일 또는 지방산, 특히 식용 오일과 같은 불포화 지방 물질의 수소화 이외에도, 석유화학 유입물 및 알데히드류 및 니트로기와 같은 관능기들의 탈방향화, 탈황화 및 수소화가 포함될 수 있다. 높은 수준의 황 오염물을 함유하는 유입물의 경우, 본 발명의 촉매는 WO-A-2005/028403 및 US-A-5 482 616에 개시된 바와 같이 안정한 금속 황화물들을 형성하도록 금속 산화물류와 혼합 또는 촉진될 수 있으며, 상기 문헌의 내용들은 참조에 의해서 본 명세서에 통합된다. US-A-5 482 616에 서술된 적당한 금속 산화물들에는, 특히 은, 란타늄, 안티몬, 니켈, 비스무트, 카드뮴, 납, 주석, 바나듐, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 코발트, 구리, 텅스텐, 아연, 몰리브덴, 망간 및 철의 산화물들이 포함된다. 바람직하게는, 상기 금속 산화물은 아연이다.

[0029] 촉매 (활성 형태)의 니켈 표면적은 바람직하게는 50-90 ml H₂/g Ni 범위의 수소 흡착 용량 (hydrogen adsorption capacity, HAC)을 갖는다. 본 명세서에서 니켈 표면적이라 함은, 하기와 같은 방식으로 결정될 수 있다. 2시간 동안 400 °C에서 수소 (50 ml/min)로 인 시투 환원시킨 이후에, Micromeritics AutoChem 2920 화학흡착 분석기 중에서 0.1 g의 샘플 상에서 수소 탈착을 수행한다. 인 시투 환원 이후에, 샘플을 액체 질소를 사용하여 -75 °C로 냉각시킨다. 이어서, -75 °C부터 700 °C까지 아르곤 (20 ml/min) 흐름 중에서 가열하는 동안 탈착되는 수소의 양을 측정함으로써 샘플의 수소 흡착 용량 (HAC)을 측정하였다.

[0030] BET 표면적은 통상적으로 160 내지 300 m²/g, 바람직하게는 180 내지 280 m²/g, 더욱 바람직하게는 200-280 m²/g이다. 본 발명에서 BET 표면적은 77 K 및 대략 0.3의 P/P₀로, 질소 단면적이 16.2 Å²라는 가정 하에서, 촉매 샘플을 180 °C에서 탈기체화시킨 이후에 흡착되는 질소의 양을 결정함으로써 측정될 수 있다.

[0031] 바람직한 구현예에서, 촉매는 데포지션-침전에 의해서 제조되는 촉매 전구체로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 방법에 따른 데포지션-침전 방법에서, 니켈은 반응 용기 중에 현탁된 고체 실리카 담체 상으로 침전된다. 이러한 과정에서, 니켈 공급원은 액체 (예를 들어, 물 또는 수성 용액) 중에 혼합될 수 있으며, 상기 액체 중에는 슬러리화된 담체가 현탁되어 침전체 (촉매 전구체)가 형성되는 바, 소정 단계에서 알칼리성 화합물과 같은 침전제를 첨가함으로써 상기 모든 성분들을 포함하는 침전체가 형성된다. 도 3은 본 발명의 데포지션 침전 방법을 도시한 것이다.

[0032] 선택적으로, 하나 또는 그 이상의 촉매 촉진제들이 니켈과 함께 (즉, 오직 하나 또는 일부의 성분만을 포함하는 중간 침전체를 형성하지 않고) 반응 용기 중에 현탁된 고체 실리카 담체 상으로 침전된다.

[0033] 적당한 니켈 공급원들은 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함하며, 가장 바람직하게는 염화물이다. 바람직하게는, 금속 공급원은 이러한 임의의 염들의 용액이다.

[0034] 적당한 고체 실리카 공급원은 침전된 실리카 및 규조토 (diatomaceous earth (kieselguhr))를 포함한다. 바람직하게는, 실리카 공급원은 이러한 임의의 성분들의 현탁액이다. 사용되기에 적당한 실리카 공급원들은 매우 다공성이며, 약 0.4-2 ml/g의 비기공부피, 바람직하게는 1.6-1.8 ml/g의 비기공부피를 갖는다.

[0035] 적당한 촉매 촉진제 공급원은 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물, 또는 그 조합과 같은 금속 염들이다.

[0036] 침전을 개시하기 위한 적당한 침전제들은, 예를 들어 알칼리 금속 탄산염 (예를 들어 Na₂CO₃) 또는 알칼리 금속 수산화물 (예를 들어 NaOH)과 같은 알칼리 화합물들을 포함한다.

[0037] 상기 데포지션 침전 방법은, 단일 데포지션 침전 단계에 의해서 수행될 수 있다는 점에서 장점을 갖는다.

[0038] 상기 데포지션-침전이 7.0-8.0 사이의 pH (침전 온도에서 측정된 경우)에서 수행되는 공정에서 매우 우수한 결

과들이 얻어졌다. 이러한 조건들 하에서, 매우 효과적이면서도, 일반적으로 니켈, 또한 선택적으로 하나 또는 그 이상의 촉매 촉진제의 실질적으로 완전한 침전이 구현될 수 있으며, 특히 < 70 °C, 바람직하게는 < 65 °C, 더욱 바람직하게는 ≤ 60 °C의 침전 온도에서 구현될 수 있다는 사실을 발견하였다. 더 낮은 온도가 바람직하는데, 이는 니켈과 담체 사이의 반응이 더 낮은 온도에서는 억제되기 때문이다.

[0039] 침전 반응에 이어서, 촉매 전구체는 ≤ 50 °C의 온도까지 하강되는데, 이는 선택적으로 냉각에 의해서 수행된다. 바람직하게는, 상기 촉매 전구체의 온도는 실온까지 하강된다. 선택적으로, 상기 촉매 전구체는 온도를 ≤ 50 °C까지 하강시키기 이전에 숙성된다 (aging). 최대 숙성 시간은 숙성 온도에 의존하는데, 바람직하게는 식 $\tau \ll 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ 를 따르며, 상기 식에서 τ 는 시간 단위로 표시한 숙성 시간이고, ξ 는 °C로 표시한 숙성 온도이다. 이러한 관계는 도 4에도 도시되어 있다. 도 4로부터 볼 수 있는 바와 같이, 더 높은 숙성 온도는 더 짧은 숙성 시간을 야기한다.

[0040] 이후, 상기 촉매 전구체는, 예를 들어 여과에 의해서, 액체 용액으로부터 분리되어 건조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 촉매 전구체는 환원되기 이전에 소성될 수도 있다. 상기 촉매는, 예를 들어 350-450°C의 온도에서, 예를 들어 1-5 시간 동안 수소로 환원됨으로써 매우 적당하게 활성화될 수 있다.

[0041] 본 발명에 따라서 고체 실리카 담체 상에 니켈을 디포지션 침전시키는 경우의 장점은, 적당한 실리카 담체를 선택할 수 있고, 기공 구조 및 입자 크기 분포를 최적화하는 것이 가능하다는 점이다. 또 다른 장점은, 더 낮은 니켈 로딩량을 사용하는 것이 가능하다는 점인데, 소성된 촉매의 중량을 기준으로 금속성 니켈로서 계산하였을 때, 통상적으로 약 20-48 중량%의 니켈, 바람직하게는 약 30-45 중량%의 니켈 로딩량을 사용하는 것이 가능하다. 이는 촉매 상에서 더 높은 Ni 분산성을 달성할 수 있게 한다. 더 나아가, 더 적은 규산화 니켈이 형성되는데, 이는 더 낮은 환원 온도를 사용할 수 있게 하고, 결과적으로 촉매 상에서 더 높은 Ni 분산성이 야기된다. 니켈 입자들을 안정화하는데 요구되는 금속 지지체 상호작용을 최소화하고, 환원 도중의 분산성 상실을 방지함으로써, 환원불가능한 니켈 담체 상으로의 손실을 방지하여 모든 활성 니켈을 최대한으로 사용할 수 있게 된다.

[0042] 촉매 전구체 중에 존재하는 니켈은 탄산 니켈의 형태인 것으로 판단된다. 그러나, 본 발명의 디포지션 침전 방법에서 제조된 촉매 전구체는 매우 민감하며, 따라서 니켈을 담체와 더욱 반응시킴으로써 그 장점인 특성들 중 일부가 상실되기 쉽다. 그러나, 침전이 종료된 직후 침전 슬러리를 실온으로 냉각시키게 되면, 이러한 특성들이 유지될 수 있는 것으로 나타났다.

[0043] 또한, 건조 이전에, 촉매 전구체로부터 나트륨을, 예를 들어 0.1 중량% 미만의 수준으로까지 실질적으로 제거하게 되면, 니켈과 담체와의 더 이상의 반응이 감소되며, 이는 매우 바람직한 현상이다.

[0044] 촉매 전구체의 침전 동안, 실리카 담체의 기공 부피에 대한 영향은 제한적인데, 즉 본 발명에 따른 침전 이후에 침전된 산물과 비교하였을 때, 원래 실리카의 비기공부피 (ml/g)에 있어서 변화는, 하기 실시예들에서 서술된 바와 같이, 숙성 단계를 포함하는 방법들과 같은 통상적인 침전 방법들에 비해서 더 작다.

[0045] 본 발명에 따라서, 니켈은 반응기 용기 중에 현탁된 고체 실리카 담체 상에 침전될 수 있으며, 여기에서 니켈 공급원은 담체가 현탁된 액체 (예를 들어, 물 또는 수성 용액) 중에 혼합되어, 일정 단계에서 알카리 화합물과 같은 침전제를 첨가함으로써, 상기 모든 성분들을 포함하는 침전체 (촉매 전구체)를 형성하게 된다.

[0046] 침전 반응에 이어서, 촉매 전구체는 또한, 선택적으로 냉각에 의해서, ≤50 °C의 온도로 조절된다. 바람직하게는, 상기 촉매 전구체의 온도는 실온으로 하강된다.

[0047] 선택적으로, 상기 촉매 전구체는, 전술한 바와 같이, ≤50 °C의 온도로 조절되기 이전에 숙성된다.

[0048] 본 발명에 따른 방법의 장점은, 담체의 큰 실리카 기공들을 유지하고, 촉매 전구체 중의 작은 규산화니켈 기공들의 형성을 실질적으로 방지하는 것을 가능하게 한다는 점이다. 바람직하게는, 고체 실리카 담체의 기공 구조는 실질적으로 유지되며, 기공 부피의 감소가 제한적이다. 통상적으로, 비기공 부피의 감소는 80% 미만, 바람직하게는 75% 미만이다.

[0049] 본 발명에 따른 촉매는 불포화 지방 물질의 수소화에 사용될 수 있다.

[0050] 따라서, 바람직한 구현예에서, 본 발명의 촉매는 불포화 지방 물질의 수소화 방법에 사용될 수 있으며, 상기 불포화 지방 물질은 상기 촉매의 존재 하에서 수소와 접촉된다.

[0051] 상기 촉매는, 바람직하게는 불포화 지방 물질 내로 슬러리화되며, 수소화가 완료된 이후에는 여과에 의해서 제

거된다. 또한, 상기 촉매를 고정된 형태로 포함하는 고정층 또는 루프 반응기 (loop reactor)를 사용하는 것도 가능하다.

- [0052] 본 발명에 따른 수소화 방법의 중요한 장점은, 불포화 지방 물질을 수소화시키는데 필요한 촉매 중의 니켈 함량이 감소된다는 점이다. 이는 현저한 경제적 비용 절감을 제공한다.
- [0053] 이하, 하기 실시예들을 통해서 본 발명을 설명하기로 한다.
- [0054] 실시예 1은 비교예 니켈 촉매이다. 실시예 2-3은 본 발명에 따른 니켈 촉매들이다. 실시예 4는 매우 높은 온도에서 숙성되어, 결과적으로 매우 높은 온도에서 TPR 피크 최대값을 갖는 비교예 촉매이다.
- [0055] 실시예 1 (비교예): 니켈 촉매: 실리카 상의 59.1 중량% Ni
- [0056] 물 중의 염화니켈 (95 g/l 니켈) 및 염화마그네슘 (7.4 g/l 마그네슘) 용액 1000 ml와, 메타규산나트륨 (47.6 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 탄산나트륨 (290 g/l)의 용액 1000 ml를 잘 교반된 4-리터의 침전 용기에 동일한 속도로, 90 °C에서 동시에 펌핑 주입하였다. 침전 용기 중 물의 개시 부피는 1725 ml였으며, 75 ml의 알루미늄산나트륨 용액 (50.9 g/l Al_2O_3)을 포함하였다. 슬러리의 pH는 7.5였으며, 약 1 시간 이후에 침전이 완료되었다.
- [0057] 침전물을 대략 30 리터의 물로 세척한 이후에, 형성된 촉매 전구체를 여과하고, 110 °C에서 오븐 내에서 건조하였다. 촉매는 수소로 400 °C에서 활성화되었다. TPR 피크 최대값 및 비기공 부피는 각각 (소성된 전구체에서) 471 °C 및 0.48 ml/g로 측정되었다.
- [0058] 환원된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 70.7 중량%였으며; 환원된 니켈의 함량은 49.3 중량%였고; 금속 형태로 존재하는 니켈의 함량은 69.7 중량%였다.
- [0059] 실시예 2: 실리카 상의 40 중량% 니켈
- [0060] 물 중의 염화니켈 (81.6 g/l 니켈) 용액 1000 ml와, 탄산나트륨 (220 g/l) 용액 848 ml를 잘 교반된 4-리터의 침전 용기에, 60 °C에서 동시에 펌핑 주입하였다. 침전 용기 중의 물의 개시 부피는 2000 ml였으며, 1.72 ml/g의 비기공 부피, 271 m²/g의 표면적 및 254 Å의 기공 피크를 갖는 고도의 다공성 실리카 분말 100 그램을 포함하였다. 슬러리의 pH는 7.5였다. 약 1 시간 이후에 침전이 완료되었다.
- [0061] 침전물을 대략 30 리터의 차가운 물로 세척한 이후에, 형성된 촉매 전구체를 여과하고, 110 °C에서 오븐 내에서 건조하였다. 촉매는 수소로 400 °C에서 활성화되었다. TPR 피크 최대값 및 비기공 부피는 각각 (소성된 전구체에서) 385 °C 및 0.52 ml/g로 측정되었다.
- [0062] 실시예 3: (실리카 상의 37.5 중량% 니켈)
- [0063] 물 중의 염화니켈 (71.7 g/l 니켈) 용액 1000 ml와, 탄산나트륨 (220 g/l) 용액 750 ml를 동시에 잘 교반된 4-리터의 침전 용기에, 60 °C에서 동시에 펌핑 주입하였다. 침전 용기 중의 물의 개시 부피는 2000 ml였으며, 1.72 ml/g의 비기공 부피를 갖는 고도의 다공성 실리카 분말 100 그램을 포함하였다. 슬러리의 pH는 7.5였으며, 약 1 시간 이후에 침전이 완료되었다.
- [0064] 침전물을 대략 30 리터의 차가운 물로 세척한 이후에, 형성된 촉매 전구체를 여과하고, 110 °C에서 오븐 내에서 건조하였다. 촉매는 수소로 400 °C에서 활성화되었다. TPR 피크 최대값 및 비기공 부피는 각각 (소성된 전구체에서) 395 °C 및 0.57 ml/g로 측정되었다.
- [0065] 환원된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 43.2 중량%였으며; 환원된 니켈의 함량은 42.3 중량%였고; 금속 형태로 존재하는 니켈의 함량은 97.9 중량%였다.
- [0066] 실시예 4 (비교예): 실리카 상의 37.5 중량% 니켈로서, 60 °C에서 숙성 단계를 거침
- [0067] 물 중의 염화니켈 (71.7 g/l 니켈) 용액 1000 ml와, 탄산나트륨 (220 g/l) 용액 750 ml를 동시에 잘 교반된 4-리터의 침전 용기에, 60 °C에서 동시에 펌핑 주입하였다. 침전 용기 중의 물의 개시 부피는 2000 ml였으며, 1.72 ml/g의 비기공 부피를 갖는 고도의 다공성 실리카 분말 100 그램을 포함하였다. 슬러리의 pH는 7.5였으며, 약 1 시간 이후에 침전이 완료되었다. 침전 이후에, 슬러리를 60 °C의 고정 온도에서 4 시간 동안 보관하였고 (숙성), 이어서 대략 30 리터의 차가운 물로 세척하였다. 형성된 촉매 전구체를 여과하고, 110 °C에서 오븐 내에서 건조하였다. 촉매는 수소로 400 °C에서 활성화되었다.
- [0068] 환원된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 40.5 중량%였으며; 환원된 니켈의 함량은 29.7 중량%였고;

금속 형태로 존재하는 니켈의 함량은 73.3 중량%였다.

[0069] 하기 표 1에는 숙성 단계 없이 제조된 니켈 촉매와 (실시예 3, 고정 온도 없음), 숙성 단계를 거쳐서 제조된 니켈 촉매 (실시예 4, 60 °C의 고정 온도)를 비교하였다. IV-70 수치를 측정하였다. IV-70은 하기에서 설명된 활성 테스트 (Activity Test)를 사용하여 요오드 수치 70에 도달하는데 요구되는 시간을 의미한다.

표 1

[0070] 실시예 상의 37.5 중량% Ni, 침전 온도 60 °C

실시예	고정 온도 (°C)	고정 시간 (h)	TPR 피크 (°C)	N ₂ -특이적 PV (ml/g)	평균 기공 직경 (Å)	BET-SA (m ² /g)	IV-70까지의 시간 (분)
3	n.a.	-	395	0.57	92	248	27.5
4	60	4	460	0.3	35	345	*

[0071] * IV-70은 허용가능한 시간 내에서는 도달하지 않았음. 60 분의 수소화 시간 이후에, IV는 단지 100까지만 하강하였음.

[0072] 촉매의 활성 테스트 (Activity Test):

[0073] 본 발명에서 사용된 촉매의 필수적인 특징들 중 하나인, 대두유 수소화에 대한 활성을 하기와 같이 측정하였다:

[0074] 중공 샤프트 교반기를 구비하고 2000 rpm의 교반 속도를 갖는 1 리터 오토클레이브 (Dispersie MaxTM) 내에서, 128의 요오드 수치를 갖는 500 g 대두유를 수소화시킴으로써 활성을 측정하였으며, 이는 204 °C 온도, 0.7 바의 수소 압력으로, 0.0035 중량% 니켈에 해당되는 촉매 함량으로 측정하였다. 오일은 요오드 수치 70까지 수소화되었다.

[0075] 실시예 2 ~ 4의 촉매들을 사용한 IV-70까지의 시간을 동일한 조건 하에서 비교예 촉매 (실시예 1)의 수치와 비교하였으며, 이를 하기 표 2에 나타내었다. 활성은 IV 수치 70까지 도달하는데 필요한 시간 (분)으로 표시하였다.

[0076] 하기 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 촉매들 (실시예 2 및 3)은 대두유의 수소화에 있어서 더욱 효과적이다. 실시예 4에 해당되는 촉매는 본 발명에 의해서 요구되는 바와 같은 TPR 피크를 갖지 않았다. 부가적으로, 60 °C에서 4 시간 동안 숙성하는 것은 촉매의 성능에 부정적인 영향을 나타내었으며, 촉매가 훨씬 더 높은 표면적 및 낮은 비기공 부피를 가졌다. 이론에 구애되는 것은 아니지만, 이는 너무 과도한 니켈-실리카 상호작용 때문인 것으로 판단된다.

[0077] 바람직하게는, 본 발명의 촉매의 활성은 IV-70까지의 시간이 35 분 미만, 더욱 바람직하게는 32 분 미만이어야 한다.

표 2

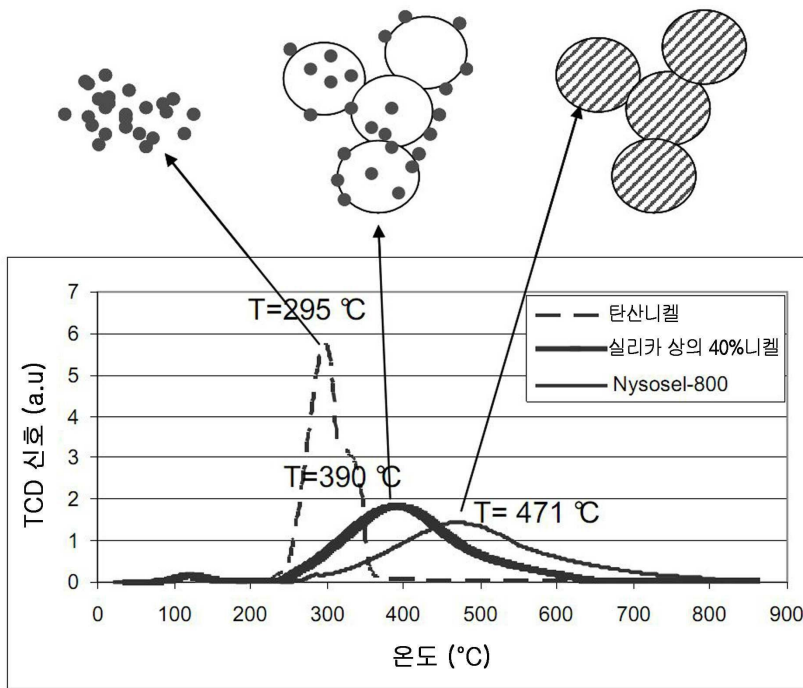
촉매	IV-70까지의 시간 (분)	실시예 1 (비교예) 대비 활성 (%)
실시예 1 (비교예)	48.1	100
실시예 2	31.9	151
실시예 3	27.1	179
실시예 4 (비교예)	*	*

[0079] * IV-70은 허용가능한 시간 내에는 도달하지 않았음. 60 분의 수소화 시간 이후에, IV는 단지 100까지만 하강하였음.

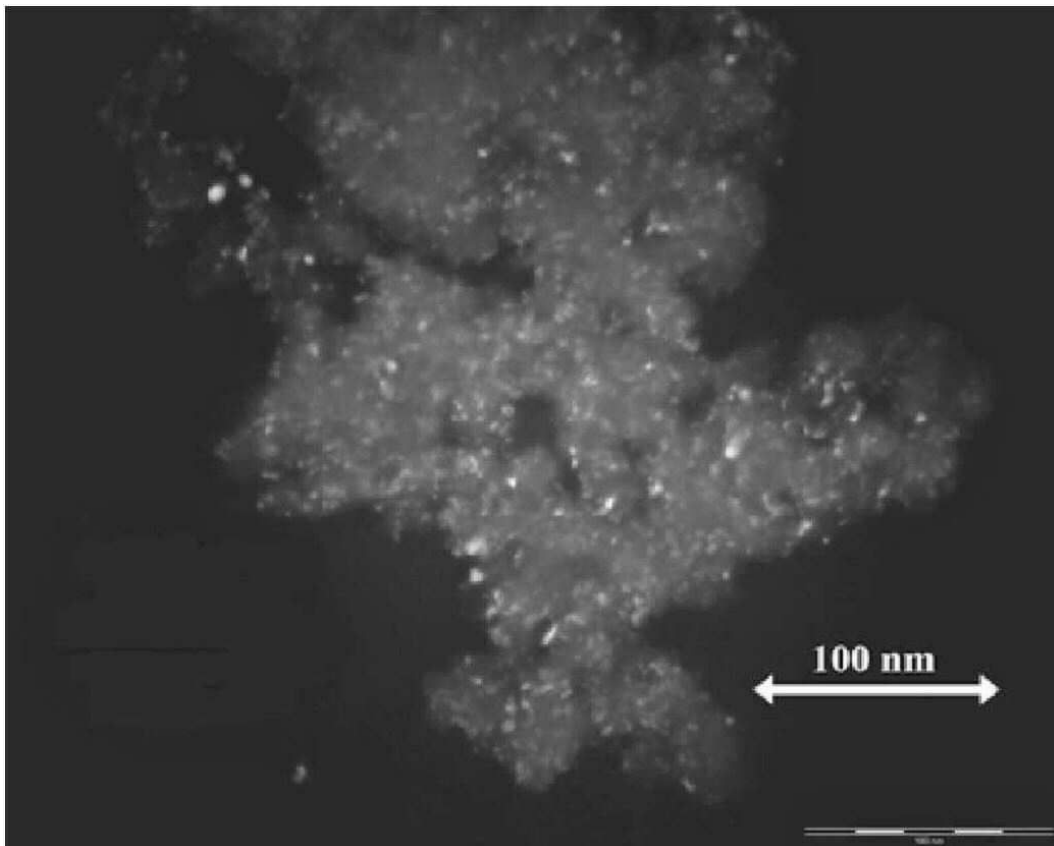
[0080] 다른 유입물들에 대해서도, 유사하거나 또는 더 높은 활성이 측정되었다.

도면

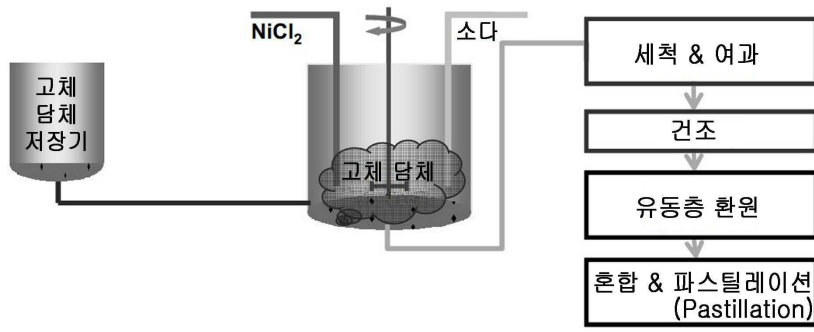
도면1



도면2



도면3



도면4

