

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B01J 23/74

B01J 21/08

C07C 85/12

(45) 공고일자 1989년04월10일

(11) 공고번호 특 1989-0000829

(21) 출원번호 특 1984-0007687

(22) 출원일자 1984년12월06일

(30) 우선권주장 8304184 1983년12월06일 네덜란드(NL)

(71) 출원인 유니레버 엔.브이 에이치 반 발렌

네델란드왕국 로테르담 디케이 엔엘-3000 부르게미스터 야콥플레이 1

(72) 발명자 코르넬리스 마티누스 로크

네델란드왕국 로칸제 브이엘 3235 프루누스 란 14

케샤브 랄 강굴리

네델란드왕국 블라이스비크 지알 2665 리베쇼프 20

(74) 대리인 서대석

심사관 : 신진규 (책자공보 제1538호)(54) 천이금속-규산염 촉매의 제조방법**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

천이금속-규산염 촉매의 제조방법.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 천이금속-규산염 촉매의 제조방법에 관한 것으로 특히 26-30의 원자번호를 가진 천이금속의 불용성, 염기성 화합물을 천이금속의 수용액으로부터 혼탁물로 침전시키고 그 침전물을 혼탁된 형태로 숙성시키고 계속하여 분리, 건조 및 환원시켜서 제조하는 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 이러한 촉매는 특히 불포화 화합물을 특히 지방산, 그리고 트리글리세라이드 및 니트릴과 같은 지방산 유도체의 수소반응에 사용된다. 니켈이온을 알카리성 침전제 및 규산염과 함께 공침전시키는 것은 이 분야에 공지되어 있다. 이와 같은 방법은 독일의 출원공고공보(DE-B) 2 150 975(Ess)에 발표되어 있다. 이에 의하면 니켈이온과 규산 염이온이 용액으로부터 다공질 2산화 규소 캐리어상에 예를 들어 탄산암모니움과 같은 알카리성 침전제에 의해서 공침전 되는 것이다. 그러나 이와 같이 하여 얻어진 촉매는 소정의 특성, 특히 여과 특성에 대해서는 단점을 나타나게 된다.

알카리성 침전제를 첨가하여 금속이온을 실제로 완전히 침전시킨 후에 그 혼탁액에 가용성 규산염을 첨가하여 이 혼탁액을 숙성시키게 되면, 보다 양질의 촉매가 얻어진다는 것을 알게 되었다. 특히 이와 같이 하면 활성도와 선택성이 특히 양호한 촉매를 얻을 수 있다. 여과 특성도 상술한 바와 같은 공지의(공침전) 촉매와 비교하여도 양호한 것이다. 새로운 방법에 있어서는 일반적으로 침전중에 캐리어 물질이 존재하지 않는다.

첨가된 가용성 규산염은 숙성반응기에서 아직 존재하는 과잉의 염기성이온과 반응하여 불용성 금속 규산염을 형성한다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 천이금속은 코발트(원자번호 27), 니켈(원자 번호 28) 및 구리(원자번호 29)이다. 본 발명의 시행에 있어서는 니켈 촉매가 선호된다.

가용성 규산염의 첨가는 금속의 침전후에 가능한한 신속하게, 바람직하게는 30분내에, 보다 바람직하게는 15분내에 해야 한다.

첨가되는 가용성 규산염의 양은 혼탁액중의 금속 1몰당 0.1 내지 0.6몰, 바람직하게는 0.2 내지 0.4몰이다.

종래 기술에 따라 용해된 규산염의 존재하에서 천이금속을 공침전시킨 촉매와 비교하면, 본 발명에 따른 촉매는 현저하게 개선된 활성, 선택성 및 여과성능을 가지며, 특히 여과성은 촉매를 제조할 때 및 촉매를 사용할 때(특히 수소화후 촉매의 분리를 위하여) 모두 기술적으로 큰 중요성이 있다.

또한, 본 발명에 따라 얻어진 촉매입자가 다소 크고 둥글며 콜리플라워 (caulif lower)의 형태를 가지므로 이에 의해 보다 양호하게 촉매의 여과가 이루어지며, 또한 환원된 형이 그러한 형태를 가진다. 수소화 활성도 및 선택성의 개량된 조합과 같은 이 촉매의 성질은 또한 금속이온이 실제상 침전된 후에만 가용성 규산염을 첨가하고 그 다음에 촉매를 숙성시키기 때문에 촉매의 구조 및 조성에

있어서의 양호한 변화가 생긴다는 것을 보여준다. 본 발명에 따른 촉매는 활성금속함량이 30 내지 70중량%이고, 니켈의 경우 비표면적이 100 내지 160 m^2/g , 구리 또는 코발트의 경우에 비표면적이 1 내지 25 m^2/g 이고, SiO_2 대 금속의 몰비가 0.2 내지 0.4이고, 동일 조성물의 공침전 촉매에 비해 세공용적(pore volume)이 크며, 여과속도가 적어도 5배가 되는 정도로 높은 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명에 따른 촉매는 불용성 캐리어를 함유할 수가 있으며 이는 촉매의 제조중에 이미 존재한 것 이거나 아니면 그 후에 첨가시킨 것이다. 적당한 캐리어재료는 예를 들면 구조토와 같은 실리카 함유물질, 3산화알루미늄 및 벤토나이트와 같은 규산염이다. 이중에서도 규조토가 바람직하며, 그러한 규조토 중에서도 50내지 90중량%의 비전질 실리카를 함유하는 규조토가 바람직하다. 그러나 본 발명에 따르면 바람직하게는 불용성 캐리어는 사용하지 않고 있다. 그럼에도 불구하고 특수의 적용에 대해서는 불용성 캐리어의 존재는 바람직하다. 만약 캐리어 물질을 사용하게 되면 이러한 캐리어 물질은(a) 그대로 직접(b) 혼탁액으로서, (c) 바람직하게는 금속염의 수용액중에 혼탁액으로서 또는(d) 알카리성 물질의 수용액중의 혼탁물로서 첨가될 수가 있다.

상기 실시 태양의(a) 내지 (d)에 따르면 이 캐리어는 침전중에 또는 그 전에 첨가될 수가 있다. 그러나 실시 태양(a), (b) 또는 (d)의 경우는 캐리어를 침전후 뿐만 아니라 숙성전 또는 숙성중에 모두 또는 일부(특히 실시 태양(d)의 경우) 첨가할 수도 있다.

침전 및 숙성 후 본 발명에 따라 고체를 액체로부터 분리하고, 필요하다면 세척, 건조한 후 공지의 방법에 따라 높은 온도에서 이들을 수소와 접촉시켜 활성화(환원)한다.

본 발명에 따른 촉매를 제조하기 위한 출발물질로서 사용될 수 있는 천이금속 화합물은 금속니켈, 구리, 코발트의 질산염, 황산염, 초산염, 염화물 및 개미산염과 같은 수용성 금속화합물이다. 침전 반응기에 공급되는 용액은 1리터당 10 내지 80g, 바람직하게는 25 내지 60g의 금속을 함유하는 용액이다.

본 발명의 제조방법에 대한 출발재료로 사용될 수 있는 알카리성 침전제는 알카리금속 수산화물, 알카리금속 탄산염, 알카리금속 중탄산염 및 이에 대응하는 암모니움 화합물 및 상기 화합물들의 혼합물이다. 침전반응기에 공급되는 알카리성 용액의 농도는 (용해도가 허용하는 한도에서) 1 l 당 염기 성 물질(무수 물질로 계산하여) 20 내지 300g인 것이 바람직하고 50 내지 250g인 것이 더욱 바람직하다.

천이금속을 함유하는 용액과 알카리성 침전제를 함유하는 용액을 대체로 동일한 당량농도를 사용하여 대체로 동일한 체적이 반응되게 하는 것이 적당하다는 것을 알게 되었다. 바람직하게는 이론량보다 과잉의 알카리를 사용한다. 보통 이방법은 수성매질중에서 수행된다.

천이금속 함유용액 및 알카리용액은 침전단계중에 알카리성 화합물이 약간 과잉으로 존재할 수 있는 량으로 단위시간마다 첨가된다.

일반적으로 침전반응기는 액체를 강렬하게 교반시키기 위한 장치를 구비하며 이 반응기는 펌프로 공급되는 액체의 량에 대해서 짧은 평균 체류시간을 얻을 수 있게한 디멘션이다. 침전반응기내의 평균 체류시간은 0.1초 내지 30분 바람직하게는 0.2초 내지 10분, 보다 바람직하게는 2분 이하를 통상적용 한다. 침전단계 및 숙성단계는 배치식(불연속적), 연속적 및 반연속적으로 (예를 들면 캐스 케이드 방법에 따라) 수행될 수 있다.

바람직한 실시태양에 있어서는 침전단계(제1단계)는 연속적으로 수행되며 침전반응기내로 공급시킬 용액의 양은 배출액의 알카리도(노르말농도)를 경우에 따라 연속적으로 측정하여 정하게 된다. 이것은 또한 pH 측정(pH 7.0-10)에 의해서 결정될 수도 있다. 침전이 생기는 온도(2내지 60°C)는 공급되는 용액의 온도를 제어함으로써 편리하게 조절될 수 있다. 침전 반응기내의 용액의 강렬한 교반은 바람직하게는 용액 1kg당 5 내지 2,000watt의 기계적 에너지의 투입에 의해 수행된다(제트혼합이 바람직하다). 침전반응기에서 얻어지는 반응 혼합물(혼탁액)은 그 후 즉시 이 침전반응기보다 더 큰 후반응기내로 공급되어 그곳에서 혼탁액은 계속 교반되면서 숙성하게 된다. 여기에 가용성 규산염 및 가능한 다른 화합물 즉 상술한 바와 같은 캐리어물질, 알카리용액 및 /또는 촉진제가 첨가된다. 규산염의 첨가량은 혼탁액중의 금속의 1몰당 0.1내지 0.6몰, 바람직하게는 0.2 내지 0.4몰이다. 첨가되는 규산염은 알카리 규산염, 특히 규산나트륨이 바람직하며, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 와같은 중성 규산염이 바람직하다. 바람직하게는 숙성 단계중의 후반응기내의 액체는 60 내지 105°C, 보다 바람직하게는 70 내지 90°C의 온도로 유지된다.

후반응기내의 액체 노르말 농도는 숙성단계(제2단계) 중에 약간 변화하나, 보통은 침전단계(제1단계)중에서와 동일한 범위이다. 숙성중에 CO_2 가 이탈하기 때문에, 알카리도가 약간 증가한다. 숙성단계는 하나 또는 그 이상의 후반응기에서 수행될 수가 있으며 그러한 단계중에(총) 평균체류 시간은 5 내지 180분, 바람직하게는 10 내지 90분으로 유지된다. 만약 2개 또는 그 이상의 후반응기가 사용된다면 제2 또는 그 이상의 후반응기의 온도를 서로 다르게 하여, 특히 제1후반응기의 온도보다 5 내지 15°C 낮게 하여 공정을 진행케하는 것이 바람직하다.

숙성단계의 완료후, 모액으로부터 고형성분을 분리시켜, 필요하다면 세척하고, 예를 들어 계면활성 물질 또는 아세톤과 같은 유기용매의 존재하에 건조시키거나 아니면 분무건조 또는 동결건조의 방법으로 건조시킨다. 분무건조 및 동결건조는 일반적으로 촉매성질을 양호하게 하므로 선호된다. 분리된 고형물질을 물로 세척하는 것이 바람직한데 때때로 이 세정수는 약알칼리성으로 만들어지거나 또는 계면활성물질이 배합된 것일 수 있다. 그후에 만약 원한다면 건조한 고형물질을 분쇄 및 또는 하소한 다음 대체로 약 350 내지 450°C 바람직하게는 300 내지 400°C의 높은 온도에서 수소기체로 활성화한다. 이러한 활성화는 대기압 또는 가압하에서 수행될 수 있다.

바람직하게는 환원이 발생하기 전에 또는 이것의 앞선 단계중에 용이한 방법으로 촉진제가 첨가될 수 있다. 촉진제의 적당한 양은 구리, 코발트, 몰리브덴, 은, 마그네슘, 그외의 가능한 금속과 같은

천이금속 또는 화합물 및 이들의 조합물의 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 10%이다.

이와 같이 하여 얻어진 촉매는 오일, 지방, 지방산, 지방산니트릴 및 다른 지방산 유도체와 같은 불포화 화합물의 수소화 반응에 특히 적합하다. 이러한 수소화는 상승된 온도(80 내지 250°C) 및 경우에 따라서는 상승된 압력(1 내지 50 10^5 N/m^2)하에서 수소와 함께 수행된다.

이와 같이 하여 얻어지는 수소화된 생성물(예를 들어 수소화된 오일)은 3-포화 (tri-saturated) 저함량성(때로는 가파른 팽창도 곡선과 결합되는)과 같은 성질이 바람직하게는 겸비된 특성을 갖는다.

[실시예 1]

NiSO_5 (35g Ni/I) 및 소다(10중량%)의 용액을 강렬하게 교반되는 침전반응기내에 펌프를 사용해서 동일한 유속(25ml/분)으로 연속 주입시키는 동안에 니켈 수산화물/탄산염이 20°C의 온도에서 침전되었다. 이 반응기 내의 혼탁액의 pH는 9.4였다. 침전이 발생되는 이 침전반응기(용량 25ml)내에서 가용성 혼탁액의 평균 체류시간은 0.5분이었다. 이 혼탁액은 다시 연속적으로 제2숙성 반응기(용량 1,500ml)로 이송되며 그곳에서의 평균 체류시간은 30분, 온도는 97°C이었다. 이와 동시에, 제2반응기내에 일정량의 규산염 이온을 물유리의 형태로 하여 0.26g SiO_2 /분의 속도로 연속적으로 공급하여 $\text{SiO}_2 : \text{Ni}$ 의 평균 몰비를 0.3으로 만들었다.

제2 반응기내의 혼탁액의 pH는 8.8이었으며, 제2반응기내의 액체 높이는 과잉분이 있으면 진공에 의해 흡입하는 것으로 일정하게 유지되고 그 결과 지적된 체류 시간이 조절되었다.

90분간의 실험기간(체류시간의 3배)이 경과한 후, 숙성을 정지시키고 반응기내의 내용물을 여과하였다. 이와 같이 하여 얻어진 녹색여과 케이크를 세척하였다. 다시 이 세척된 케이크를 건조 스토브에서 120°C의 온도로 건조시킨 후에 400°C의 온도로 30분간 수소기체로 활성화하였다. 수소 흡착방법으로 니켈 표면적을 측정한 결과, 촉매는 2.7nm의 평균 직경을 가진 니켈 결정을 함유하는 것으로 나타났다.

녹색 케이크의 여과 속도는 다음과 같이 측정하였다.

숙성반응기로부터 얻어진 4%의 고형상을 가진 11의 녹색 케이크의 슬러리를 125mm의 직경을 가진 쉬라이커 쉴 블랙 밴드 필터를 구비한 뷔흐너 깔대기에 의해 여과시켰다.

적용된 진공은 2 내지 3cm의 진공이었다. 이 진공은 마노메타로 측정되고 수류펌프에 의해 얻어지게 된다. 분으로 측정하는 여과시간은 촉매 배드위에 41의 물을 여과시키는데 필요한 시간으로 규정하였다. 이 여과 속도는 표 1에 기재하였다.

수소화를 시행한 후에 이루어지는 오일 여과는 다음과 같이 측정하였다.

수소화 후에 슬러리, 즉 오일과 촉매를 90°C로 냉각시킨 후 밀폐된 여과용기에 펌프로 공급하였다. 상기 여과용기는 90°C의 온도를 유지하는 항온조에 접속된 이중벽을 구비한 용기로서, 이 용기의 바닥에는 30cm의 직경을 가진 면 여과포가 설치되어 있다. 오일과 촉매를 펌프로 여과용기에 주입한 후 3 · 10^5 N/m^2 의 초과압력을 가하였다. 여과 과정중 캔달(kendall)압력 조절장치를 사용하여 압력을 유지하였다. 압력 적용후에 여과시간을 기록하였다. 여과된 오일을 여과용기 아래에 설치한 튜브에 수집하고, 튜브내에 수집된 오일의 양을 시간의 함수로 기록하였다.

그 다음 여과된 오일의 중량을 X축으로 하고 오일중량으로 나눈 시간을 Y축으로 하여 선도를 만들었다(이때 얻어진 선의 기울기가 케이크 저항의 규준이다).

150g의 오일에 대한 분/g의 값을 표 II에 기재하였다. 165 내지 85의 옥소가를 갖는 250g의 어유를 180°C 온도 및 $1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ 의 압력하에 0.1%의 Ni 촉매와 601/시간의 H_2 를 사용하여 수소화시켜 촉매의 선택성을 측정하였다. 그리고 수소화된 오일의 수소화 시간 및 융점을 측정하였다(표 II를 참조).

어유의 수소화에 대한 촉매의 활성도(A_f)를 다음과 같이 하여 측정하였다. 150 g의 어유를 180°C의 온도 및 $1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ 의 수소압력에서 0.15g Ni의 촉매양으로 수소화시키고, 그 수소화를 옥소가가 80이 될 때까지 계속하였다. 굴절률의 감소를 측정하여 이를 기준의 표준 촉매로 동일한 반응조건하에 수소화시킨 경우와 비교하여 %로 나타내었다(표 II 참조).

[실시예 2-3]

본 발명에 따르는 촉매들을 실시예1에 기재된 순서에 따라 제조하되 표 1에 명시된 바와 같이 양 및 조건들을 변화시켜 제조한다.

표 I 과 표 II에 반응조건 및 이 촉매들의 선택도와 활성도가 기록된다. 평균적으로 수소화 시간이 단축되며 어유에 대한 이 촉매의 활성도가 또한 오래 유지됨은 주목할 만한 것이다. 또 3-포화 트리글리세라이드가 보다 적게 형성되므로 매우 선택성이 높음을 알 수 있다. 마지막으로 녹색케이크 및 수소화 반응후의 촉매의 여과성능은 특히 물유리를 침전반응기에 첨가한 비교 실시예와 비교해 볼때 특히 양호하게 나타났다.

표 I

실 시 예	1	2	3
Ni : SiO ₂ 비	3.33	10	2.0
소다용액의 물농도(몰/1)	1.0	1.0	1.0
니켈용액의 물농도	0.6	0.6	0.6
침전온도(°C)	20	20	20
평균침전시간(분)	0.5	0.5	0.5
pH값	9.4	9.4	9.4
숙성온도(°C)	97	97	97
pH값	8.7	8.75	8.9
녹색케이크의 여과시간(분)	3	2	3

표 II

실 시 예	1	2	3
환원된 촉매중의 니켈(%)	9	70	65
선택성에 대한 정제어유의 오일수소화시험			
수소화시간			
아세톤, 오븐건조(분)	76	350	99
물, 오븐건조(분)	93	600	200
오일의 용점(°C)			
아세톤, 오븐건조	30	32	36
물, 오븐건조	33	36	40
녹색케이크			
물세척후의 A ₁ 시험(%)	100	75	60
아세톤 세척후의 A ₁ 시험(%)	160	122	120
수소화 반응후의 여과			
150g-오일(분/g)	0.05	0.05	0.05

[비교실시예 1-3]

여기에서 사용된 제조과정 및 단계들은 실시예 1에 따라 수행되었다. 이 경우에는 물유리가 침전 반응 기내에 투여되었다. 그 결과들은 표 III 및 IV에 기록되어 있다.

표 III(제조)

비교실시예	1	2	3
Ni : SiO ₂ 의 침전비	3.33	10	2.0
소다용액의 물농도	1.0	1.0	1.0
니켈용액의 물농도	0.6	0.6	0.6
침전온도(°C)	20	20	20
평균침전시간(분)	0.5	0.5	0.5
pH값	9.5	9.4	9.3
온도(°C)	97	97	97
녹색케이크의 여과시간(분)	30	10	55

표 IV

실시 예	1	2	3
Ni : SiO ₂	3.33	10	2
활성화된 촉매중의 니켈(%)	70	70	20
A _r 시험(물 세척)	-*	54	-*
A _r 시험(아세톤 세척)	-*	120	-*
용접			
물 세척	-*	33.5	-*
아세톤 세척	-*	31.0	-*
150g 오일의 오일여과(분/g)	0.9	0.85	0.8

주)-* 측정이 이루어지지 않음을 표시함

[실시예 4]

이 실시예는 수지 지방산 니트릴을 아민으로 수소화시키는 것으로 촉매는 실시예 2에 기재된 바와 같이 하여 제조되었다. 70ml의 수지 지방산 니트릴(산가 0.2) 및 소정량(0.18% Ni에 상당하는)의 촉매를 함유하는 200ml의 오토클레이브내에서 $30 \cdot 10^5$ Pa의 수소압력으로 반응을 수행하였다. 상기 반응의 개시온도는 110°C이었으며 반응열에 의해서 130°C까지 상승되었다. 이 온도를 2시간 동안 유지하였다.

N₂ : NH₃의 비는 1 : 10이었다. 니트릴의 전화율은 74%이었다. 제1아민의 수율은 64%이고 제1아민 선택율은 89%이었다. 수소화된 훈합물로부터의 촉매의 선택율 및 여과속도는 비교 실시예 2에 따른 촉매로 수소화시킨 후에 얻어진 것보다 더 높았다.

[실시예 5]

Co(NO₃)₂ (0.6몰/리터) 및 소오다(10종량%)의 용액을 격렬하게 교반되는 침전반응기내에 펌프를 사용해서 동일유속(25ml/분)으로 연속 주입하는 중에 코발트의 수산화물/탄산염이 20°C의 온도에서 침전되었다. 이 침전반응기내에 있는 혼탁액의 pH는 9.30이었다. 침전이 일어나는 이 침전반응기(용량 25ml)내에서의 혼탁액의 평균 체류시간은 0.5분이었다. 이 혼탁액을 평균 체류시간이 약 30분이고 온도가 90°C인 제2반응기(숙성반응기 : 용량1500ml)로 연속적으로 이송시킴과 동시에, 소정량의 SiO₂ 이온을 연속적으로 이 제2반응기에 물유리 형태로 하여 0.26g SiO₂/분 속도로 연속 투입하였다. SiO : Co의 평균 분자비는 0.20이었다.

제2반응기내의 혼탁액의 pH는 9.00이었다. 또한 진공에 의해 초과액을 뽑아내어 제2반응기내의 총액 체 수준을 일정하게 유지시켜 지시된 체류시간을 조절하였다.

90분간의 실험기간(체류시간의 3배)이 경과된 후 숙성을 정지하고 반응기내의 내용물을 여과하였다. 이와 같이 하여 얻은 자주빛 여과 케이크를 물로 세척하였다. 세척된 케이크를 분무 건조시킨 후 30분간 450°C에서 수소로 활성화시켰다. 수소 흡착방법으로 금속 표면적을 측정한 결과 촉매의 금속 표면적은 8.9m²/g이었으며, 촉매는 16.0nm의 평균직경을 가진 결정들로 구성되었음을 알 수 있었다.

자주빛 케이크의 여과속도를 다음과 같이 하여 측정하였다. 즉, 숙성반응기로부터 4% 고상을 함유하는 자주빛 케이크 슬러리 11를 125mm의 직경을 가진 쉬라이커 슬 블랙 밴드 필터를 구비한 뷔흐너깔대기상에서 여과하였다. 적용된 진공은 2-3cm진공이었다. 마노미터로 측정된 이 진공은 워터제트에어펌프에 의해 도달되었다. 여과시간(분)은 촉매베드에서 4리터의 물을 여과시키는데 소요되는 시간으로 구성되었다. 이 여과 시간은 14분이었다.

이와 같이 하여 얻은 코발트-규산염 촉매의 활성도를 C₁₈ 니트릴의 아민으로 수소화 반응에서 시험하였다.

이 목적을 위해서 0.18% 및 0.12%(니트릴의 중량기준)의 코발트 금속의 양에 상당하는 양의 활성화된 코발트-규산염 촉매를 니트릴에 가하였다.

분압이 각각 1.5MPa와 2.5MPa인 수소화 암모니아의 존재하에 오토클레이브내에서 상기 반응을 수행하였다. 수소의 흡수가 중지되었을 때에 반응은 완결된 것으로 간주되었다. 그후 니트릴의 아민으로의 전환율과 제1아민에 대한 선택율을 측정하였더니 아민으로의 전환율은 각각 100%이었으며, 선택율은 각각 97%와 93%이었다.

수소화 반응이 완료된 후에 여과속도를 실시예 1에 기재한 것과 같은 방법으로 측정하였더니 약 0.1 분/g의 값이 얻어졌다.

[실시예 6]

CuSO₄ (0.6몰/리터)와 소오다(10종량%)의 용액을 강렬하게 교반되는 침전 반응기내에 펌프를 사용해서 동일한 유속(25ml/분)으로 연속 주입하는 중에 구리의 수산화물/탄산염이 20°C의 온도에서 침전되었다. 이 반응기내의 혼탁액의 pH는 8.9이었다. 침전이 발생한 이 침전반응기(용량 25ml)내에서의 혼탁액의 평균 체류시간은 0.5분이었다. 이 혼탁액을 평균 체류시간이 약 30분이고 온도가 97°C

인 제2반응기(숙성 반응기, 용적 1,500ml)로 연속 이송함과 동시에, 소정량의 SiO_2 이온을 물유리 형태로 하여 이 제2반응기내에 0.26g SiO_2 /분의 속도로 연속 투입시켰다.

SiO_2 : Cu의 평균분자비는 0.30이었다.

제2반응기내의 혼탁액의 pH는 9.00이었다. 진공에 의해 과잉량을 흡입하여 제2반응기내의 총액체 수준을 일정하게 유지시켜 지시된 체류시간을 또한 조절하였다.

90분의 실험기간($3 \times$ 체류시간)이 경과된 후 숙성을 중지하고 반응기의 내용물을 여과하였다. 이와 같이 하여 얻은 청색 여과 케이크를 물로 세척하였다. 세척한 케이크를 분무 건조시킨 후 30분간 250°C의 온도에서 수소 기체로 활성화 하였다. 일산화탄소의 화학흡착방법으로 금속 표면적을 측정한 결과 촉매의 활성 금속표면적이 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 촉매는 평균직경이 16.3nm인 결정들로 이루어졌다는 것이 분명하게 되었다.

청색 케이크의 여과속도를 다음과 같이 하여 측정하였다. 즉, 숙성반응기로부터의 4%고상을 함유하는 청색 케이크 슬러리 11를 직경이 125mm인 쉬라이커 술 블랙밴드 필터를 구비한 뷔흐너 깔대기 상에서 여과하였다.

적용된 진공은 2~3cm까지의 진공이었다. 마노미터로 측정된 이 진공은 워터 제트 에어 펌프에 의해 도달되었다. 여과시간(분)은 촉매 베드에서 4리터의 물을 여과하는데 소요되는 시간으로 규정되었다. 이 여과시간은 2분이었다.

상기한 바와 같이 하여 제조된 구리-규산염 촉매의 활성도를 대두유의 수소화 반응에서 시험하였다.

이목적을 위해서, 0.3%(대두유의 중량기준으로 하여) 의 구리 금속의 량에 상당하는 구리 규산염 촉매를 대두유에 가하였다. 수소에 의한 구리-규산염 촉매의 활성화는 반응용기 자체내에서 반응혼합물을 반응온도까지 가열하는 동안에 이루어진다.

반응은 대기압하에 교반장치(3,000rpm)에 의해 대두유를 통해 수소(1리터/분)가 교반되는 수소화 반응 용기내에서 수행되었다. 반응은 185°C의 온도에서 1시간 동안 지속되었다. 그후, 출발률질(대두유)의 굴절율과 반응생성물의 굴절율의 차이를 65°C의 온도에서 측정하였다. 이 차이의 크기를 촉매 활성도의 척도로 취하였다

$$(N_0^{65} = 1,4580 \text{에서 } N_0^{65} = 1.4544 \text{로 감소}).$$

수소화가 완료된 후 여과속도를 실시예 1에 기재한 것과 같은 방법으로 측정하여 약 0.1분/g의 값을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

천이금속 Co,Ni 및 Cu의 불용성 염기성 화합물을 알카리성 침전제를 사용해서 상기 금속염의 수용액으로부터 혼탁물로서 침전시키고 이 침전물을 혼탁된 형태로 숙성시키고 계속하여 분리, 건조 및 환원시켜 천이금속 규산염 촉매를 제조하는 방법에 있어서, 천이금속 이온이 실제 완전하게 침전된 후에 알칼리 규산염을 가하는 것을 특징으로 하는 천이금속 규산염 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 천이금속이 원자번호 28인 니켈인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 알칼리 규산염이 금속의 침전이 완결된 후 15분 이내에 혼탁액에 첨가되는 것을 특징으로하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알칼리 규산염의 첨가량이 혼탁액내의 금속 1몰당 0.1~0.6몰인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 첨가되는 알카리 규산염이 규산나트륨인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 첨가되는 알카리 규산염이 중성 규산나트륨($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 숙성이 5~180분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 숙성이 60°C~약105°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 촉매의 침전이 0.1초-60분의 기간 이내에 발생하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 촉매가 분무조건에 의해서 건조되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 침전 중에 교반이 용액 11당 5-2,000watt의 기계적 에너지의 투입하에 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 촉매의 활성화가 150-500°C의 온도에서 수소에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 침전이 소형의 강력하게 회전하는 펌프내에 공존하는 수성 금속염 용액 및 알카리성 용액에 캐리어 혼탁액을 투입하고 그 후에 이 혼탁액을 1개 이상의 반응기내로 펌프 이송함으로써 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 2개 또는 그 이상의 후반응기가 사용되며 제2 및 그 다음 계속되는 후반응기내의 온도가 제1후반응기내의 온도보다 5-15°C 낮은 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

촉매의 총중량에 대하여 계산하여 30-70%의 활성금속을 함유하며 활성금속 표면적이 니켈의 경우에 100-160m²/g이고 코발트와 구리의 경우에는 1-25m²/g이며, BET 총 표면적 및 세공용적이 동일조성의 공침전 촉매에 비하여 20% 이상 크고 수소화 반응된 혼합물로부터 여과속도가 동일조성의 공침전 촉매의 여과 속도의 적어도 5배인 것을 특징으로 하는 천이금속 규산염 촉매.