

본 발명은 니트로 방향족 화합물 중의 니트로기를 수분의 존재 하에 상응하는 아민으로 수소화시키는 데 사용할 수 있는 수소화 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 상기 촉매는 담체 상에 니켈을 함유하고, 안정화된 것이며, 바이모달 니켈 결정 크기 분포를 가진 니켈 결정을 가지며, 니켈 함량이 60 중량% 내지 80 중량%(촉매의 총 중량 기준)이고, 환원도(100℃의 온도에서 1 시간 동안 환원시킨 후)가 70% 이상이다.

명세서

기술분야

본 발명은 특히 니트로 방향족 중의 니트로기를 수분의 존재 하에 상응하는 아민으로 수소화시키는 데 사용할 수 있는 촉매, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

니트로 방향족의 촉매적 수소화는 공지되어 있다. 수소화는 통상 고정상 반응기뿐 아니라 배치 반응기에서 수행한다. 기술적인 견지에서는, 현탁된 촉매를 함유한 유동상에서의 수소화를 빈번히 실시하며, 이때 상기 방법은 반응 온도, 압력, 촉매, 용매 및 반응 기술에 의해 좌우된다. 촉매로는 니켈 함유 촉매 등의 다양한 촉매계가 사용된다. 예를 들어, JP 551 33 33호에는 촉매인 Pd/C, 라니-니켈, 라니-코발트 및 백금족의 존재 하에 2,4-디니트로톨루엔 및 2,6-디니트로톨루엔의 수소화 반응이 기재되어 있다.

EP A 98 681호에는 디니트로벤조페논을 상응하는 디아민으로 수소화시키기 위한 니켈-규조토 담지형 촉매가 개시되어 있다.

DE A 3 537 247호에는 변성된 라니-니켈 촉매의 존재 하에 디니트로 화합물을 디아민으로 수소화시키는 방법이 기재되어 있다.

DD 152 065호에는 니트로 화합물의 수소화를 위한 특정 입자 크기 분포를 가진 니켈-SiO₂ 촉매의 용도가 기재되어 있다. EP-A 0 335 222호에는 니트릴, 방향족, 니트로 화합물 및 올레핀의 수소화를 위한 니켈-Al₂O₃/ZrO₂ 담지형 촉매의 용도가 개시되어 있다. 이 공보에는 특히 50~120℃ 및 pH 7.3~9.0에서 담체 상에 니켈, 지르코늄 및 알루미늄을 동시에 침전시키는 방법이 개시되어 있으며, 여기서 담체로는 활성탄, Al₂O₃, SiO₂, 규조토 등을 사용하였다.

삭제

SU 특허 28 31 85호에는 ZrO₂ 상에 니켈 및 Al₂O₃를 침전시켜 제조한 니켈-Al₂O₃/ZrO₂ 촉매가 개시되어 있다.

US-A 2,564,331호의 교시 내용에 따르면, 니켈-ZrO₂ 촉매는 니켈 및 지르코닐 탄산염 혼합물을 침전시킨 후, 세정, 건조 및 250~350℃ 하에 환원시켜 제조하였으며, 촉매 중의 ZrO₂ 함량은 10 중량% 이하였다.

또한, DE-B 1 257 753호에는 불용성 탄산염의 침전이 개시되어 있는데, 여기서 침전 과정은 암모늄 지르코닐 탄산염 및 니켈 아민 탄산염의 혼합염 용액으로부터 CO₂ 및 NH₃를 증발시킴으로써 개시하였다.

EP-A 0 672 452호에는 실질적으로 65 중량% 내지 80 중량%의 니켈(NiO로 계산), 10 중량% 내지 25 중량%의 SiO₂, 2 중량% 내지 10 중량%의 지르코늄(ZrO₂로 계산) 및 0 내지 10 중량%의 알루미늄(Al₂O₃로 계산)을 함유하고, SiO₂ 함량과 Al₂O₃ 함량의 합계는 15 중량% 이상인, 유기 화합물의 수소화를 위한 촉매가 개시되어 있다. 이들 촉매의 제조는, Ni, Zr 및 필요에 따라 알루미늄 화합물의 산성 수용액을 규소 화합물 및 필요에 따라 알루미늄 화합물의 염기성 수용액 또는 현탁액에 첨가함으로써 실시한다. 침전 중, pH 값은 먼저 4.0 내지 6.5로 저하시킨 후, 7 내지 8로 조절하였다. 침전 생성물은 건조시키고, 하소시킨 후 성형하였다.

이제까지 공지된 니켈 수소화 촉매는 모두 니트로 방향족 수소화의 열수 반응 조건 하에 촉매가 급속히 변성된다는 단점이 있다.

본 발명은, 특히 니트로 방향족 수소화의 열수 반응 조건 하에 종래의 촉매보다 긴 수명을 가진 니켈 함유의 담지형 촉매가 필요하다는 기술적인 문제를 기초로 한 것이다.

이들 문제점은, 니트로 방향족 중의 니트로기를 수분의 존재 하에 상응하는 아민으로 수소화시키기 위한, 담체 상에 니켈을 함유하는 본 발명의 촉매를 제공함으로써 해소되었는데, 상기 촉매는 환원되고 안정화된 것이고, 바이모달(bimodal)의 니켈 결정 크기 분포를 가진 니켈 결정을 함유하며, 니켈 함량은 60 중량%, 특히 61 중량% 내지 80 중량%(촉매의 총 중량 기준)이고, 환원도는 70 중량% 이상이다. 환원도는 안정화된 촉매를 100°C에서 1 시간 동안 환원시킨 후에 측정된 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 특히 바람직한 실시 형태로서, 바이모달의 니켈 결정 크기 분포를 가진 촉매를 제공하는데, 여기서 니켈 결정 크기 분포의 2개의 최대치는 30~80Å 및 81~150Å에 위치한다. 본 발명의 또다른 바람직한 실시 형태에서는, 니켈 결정 크기 분포의 최대치가 30~80Å인 니켈 비율이 ≥40%(촉매의 총 중량 기준)이다. 결정 크기가 30~80Å인 금속 니켈의 비율 역시 ≥40%(촉매의 총 중량 기준)이다.

또다른 바람직한 실시 형태에서는, 상기 촉매가 지르코늄 함유 담체, 바람직하게는 ZrO_2 , ZrO_2HfO_2 , $SiO_2 \cdot ZrO_2$, $SiO_2 \cdot ZrO_2HfO_2$, 또는 이들 물질의 2개 이상의 혼합물을 함유하거나 또는 이들로 구성되어 있는 담체 상에 지지되어 있다.

또다른 특히 바람직한 실시 형태에서는, SiO_2 의 함량이 0 내지 20 중량%(촉매의 총 중량 기준)이다. 또다른 바람직한 실시 형태에서는, ZrO_2 함량이 20 중량% 내지 40 중량%(촉매의 총 중량 기준)이다. 또다른 바람직한 실시 형태에서는, HfO_2 함량이 0 내지 4 중량%(촉매의 총 중량 기준)이다.

본 발명의 특히 바람직한 실시 형태에서는, 환원되고 안정화된 촉매를 입자 크기가 1~100 μm, 바람직하게는 2~25 μm인 분말 형태로 사용할 수 있다. 물론 성형품(compact)을 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 촉매는 유리하고 놀랍게도 종래의 촉매에 비해 동일하거나 또는 개선된 촉매 활성을 달성하면서 종래 촉매보다 연장된 수명을 나타내 보인다. 바이모달 니켈 결정 크기 분포를 가진 본 발명에 따른 촉매는 특히 열수 반응 조건에 있어 종래의 촉매에 비해 현저히 연장된 수명을 나타내 보인다.

본 발명에서 바이모달의 니켈 결정 크기 분포는, 결정 크기 분포에 2개의 명백히 구별되는 각각의 최대치가 존재하는 니켈 결정 크기 분포를 의미한다.

본 발명에서 환원도는, 안정화된 촉매를 100°C에서 1 시간 동안 환원시킨 후 촉매의 총 니켈 함량에 대한 금속 니켈의 비율(%)을 의미한다.

본 발명은, 또다른 실시 형태로서, 상기 촉매의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 니켈 함유 담지형 촉매의 제조 방법, 특히 니트로 방향족 중의 니트로기를 수분의 존재 하에 상응하는 아민으로 수소화시키기 위한 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 이 방법은, pH가 8 내지 9가 될 때까지 염기성 용액, 특히 NaOH, $NaHCO_3$ 또는 Na_2CO_3 또는 이들 물질의 2개 이상의 혼합물의 용액을 사용하여 Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액으로부터 침전시키고, 침전 생성물을 250~650°C의 온도에서 하소시킨 다음, 필요에 따라 불활성화시킨 후, 250~550°C, 특히 300~550°C의 온도에서 수소를 사용하여 환원시키고, 필요에 따라 불활성화시킨 다음 안정화시킨다.

특히 바람직한 실시 형태에서는, Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액이 Hf^{4+} 를 더 함유한다. 또다른 바람직한 실시 형태에서는, Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액 또는 Ni^{2+} 및 Zr^{4+}/Hf^{4+} 함유 용액이 또한 바람직하게는 현탁된 형태의 산화규소(SiO_2)를 함유한다. 바람직한 실시 형태에서는, Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액이 질산염을 특히 지르코닐 질산염의 형태로 함유한다.

침전 생성물의 제조는 Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액에 전술한 염기성 용액을 첨가함으로써 실시하는데, 이들 첨가는 2개 용액의 혼합물의 최종 pH가 8 내지 9에 도달할 때까지 실시한다.

본 발명은 바람직한 실시 형태로서, 침전화를 50~95℃의 온도에서 실시한다. 바람직한 실시 형태로서, 침전화를 수행한 후, 즉 최종 pH에 도달한 후 얻어진 현탁액을, 추가의 처리를 실시하기에 앞서, 예컨대 1~2 시간 동안 다시 교반할 수 있다.

본 발명은 또다른 실시 형태로서, 침전 생성물을 침전 후 여과하고, 바람직하게는 물로 세정한 후, 110~150℃의 온도에서 비환원 대기 하에 건조시킨 다음, 전구 촉매를 얻는다.

본 발명에 있어, 상기 전구 촉매는, 출발 성분, 즉 첨가된 염기성 용액과 함께 Ni^{2+} 및 Zr^{4+} , 필요에 따라 Hf^{4+} , 및 필요에 따라 SiO_2 를 함유하는 용액을 침전시킨 후, 여과하고, 수세한 다음, 비환원 대기 하에 소정의 온도에서 건조시켜 얻는 생성물을 의미한다.

본 발명에 따르면, 전구 촉매의 제조는 격자 팽창된, 니켈히드록시질산염($Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$)의 상 또는 니켈히드록시질산염($Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$)을 함유하는 상, 특히 니켈히드록시질산염($Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$), 니켈히드록시탄산염($Ni_2(OH)_2CO_3 \cdot 4H_2O$) 및 니켈히드록시규산염($Ni_3Si_2O_5(OH)_4$)의 혼합물 또는 니켈히드록시질산염($Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$)과 탄산수소니켈($Ni(HCO_3)_2$)의 혼합물 또는 니켈히드록시질산염($Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$)과 수산화니켈($Ni(OH)_2$)의 혼합물을 초래한다.

본 발명에 있어, 격자 팽창은 작은 각도로의 간섭 위치가 변위하는 것을 의미한다. 하소 이전 또는 이후에는, 전구 촉매를 정제, 압출물, 완충물, 구체 등의 형태로 성형한다.

삭제

하소된 생성물의 환원은 본 발명에 따라 분말뿐 아니라 성형품 형태로 수행할 수 있다. 본 발명에 따르면, 환원 중에 500~3000 v/v 시간 범위로 가스를 부하하는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 실시 형태에서는, 촉매를 바람직하게는 $O_2-N_2-CO_2$ 혼합물에 의한 환원 후 안정화시킨다.

또한, 본 발명은 바람직하게는 환원 및/또는 바람직하게는 불활성화된 본 발명에 따른 촉매의 부동화 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 CO_2 함량이 0.5 부피% 내지 10 부피%인 CO_2-N_2 가스 혼합물 중에서 91~350℃의 온도 하에 촉매를 30 분 이상 동안 처리하는 단계(a), 상기 단계(a)의 가스 혼합물에서 최대 90℃의 온도로 촉매를 냉각시키는 단계(b), 최대 90℃의 온도에 도달한 후, 산소 함량이 0.2 부피% 내지 1.5 부피%가 될 때까지 산소, 바람직하게는 공기를 가스 혼합물에 첨가하고, 촉매를 상기 혼합물 중에서 진탕하면서 30 분 이상 동안 처리하는 제1 부동화 단계(c), 및 단계(c)에 따른 가스 혼합물 중의 CO_2 함량을 < 0.1 부피%로 감소시키고 O_2 함량은 1.5 내지 21 부피%로 증가시키는 제2 부동화 단계(d)를 포함한다.

촉매의 안정화를 위한 본 발명에 따른 방법은 안정화 시간이 짧고, 동시에 매우 우수한 열안정성을 가진 양호한 반응성 촉매가 얻어진다는 이점이 있다. 유리하게는, 촉매를 특히 균일하게 부동화시킨다. 주어진 조건 하에 CO_2 함량이 적은 불활성 가스로 처리함으로써, 균일하고 용이하게 재활성화될 수 있는 촉매를 얻는다는 것은 놀라운 사실이다.

본 발명은 바람직한 실시 형태로서, 상기 방법에 있어 특히 직경에 대한 높이의 비가 0.05 내지 1인 촉매상을 이용하여, 적어도 촉매상에서의 부동화를 연속적으로 또는 회분식으로 실시한다.

또다른 바람직한 실시 형태에서는, 상기 방법에 있어 상기 단계(a)에 따른 CO_2-N_2 혼합물에 의한 처리 중 CO_2 의 농도가 1 내지 2.5 부피%이다.

또다른 바람직한 실시 형태에서는, 상기 방법에 있어, 단계(a)에 따른 CO_2-N_2 혼합물에 의한 처리 중의 가스 부하가 500~10000 v/v 시간이다. 또다른 실시 형태에서는, 상기 방법에 있어 단계(a)에 따른 CO_2-N_2 혼합물에 의한 처리 중 및/또는 단계(c) 및 단계(d)에 따른 $CO_2-N_2-O_2$ 가스 혼합물에 의한 처리 중의 가스 부하가 100 내지 3000 v/v 시간이다.

본 발명은 또다른 바람직한 실시 형태로서, 상기 방법에 있어, 단계(c) 및 단계(d)에 따른 CO₂-N₂-O₂ 가스 혼합물에 의한 처리 시간이 30 분 내지 8 시간이다.

또한, 본 발명의 상기 방법에 있어, 제1 부동화 단계인 단계(c)에 따른 처리 기간 대 제2 부동화 단계인 단계(d)에 따른 처리 기간의 비율이 9:1이다.

또한, 본 발명의 상기 방법에서, 단계(c) 및/또는 단계(d)에 따른 CO₂-N₂-O₂ 가스 혼합물에 의한 촉매의 처리 온도는 50~70℃이다.

또한, 본 발명의 상기 방법에서, 단계(c)에 따른 처리 중 CO₂-N₂-O₂ 가스 혼합물 중의 CO₂ 농도는 0.5 부피% 내지 1.5 부피%이다. 본 발명은 바람직한 방식으로, 단계(c)의 수행을 위한 단계(a)에서 유래한 혼합물 중의 CO₂ 함량을, 예를 들어 전술한 범위로 감소시킬 수 있다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시 형태에 따르면, 단계(c)에 따른 처리 중 CO₂-N₂-O₂ 가스 혼합물 중의 O₂ 농도가 0.25 부피% 내지 0.8 부피%이다.

본 발명의 또다른 실시 형태에 따르면, 단계(d)에 따른 처리 중 O₂ 농도가 5 부피% 내지 10 부피%이다.

또한, 본 발명의 방법은, 10 분 내지 20 분의 상기 단계(c) 및/또는 단계(d)에 따른 촉매층의 진탕 과정을 10 내지 20 분 간격으로 각각 0.5 분 내지 2 분 동안 실시한다. 진탕 주기를 10 Hz 내지 50 Hz로 설정하는 것이 유리하다.

물론, 특히 분말형 촉매 및 높은 강도를 가진 촉매의 경우, 액화층의 형성 또는 회전식 관형 로 내의 배열을 통해 촉매층을 운동시킬 수 있다. 본 발명의 명백한 특징은, 산소-이산화탄소-질소 혼합물 중의 단계(c) 및 단계(d)에 따른 부동화 단계 중에 촉매가 적어도 부분적으로 예를 들어 이동하는 층 내에서 이동한다는 것이다.

안정화는, 산소 함량이 0.1 부피% 내지 1 부피%이고, CO₂ 함량이 0.6 부피%인 질소 스트림에서 80℃ 미만의 온도에서 안정화시켜 수행할 수 있다.

물론, 본 발명에 따라 얻어진 환원된 촉매의 안정화는 또다른 방식, 예를 들어 US-A 4,090,980호의 교시 내용에 따른 방식으로 실시할 수도 있다. 촉매의 안정화에 이용되는 공정 파라미터는 상기 공보에 명시한 비율을 고려한다.

이하에서는 실시예를 통해 본 발명을 설명하기로 한다.

실시예

실시예 1(본 발명)

교반기가 설치된 가열 가능한 침전화 용기 내에 4.5 리터의 물을 넣은 후, 지르코닐질산염 용액 형태로 400 g의 니켈과 지르코늄을 포함하는 금속 질산염 용액을 첨가하였다. 금속 질산염 용액 중의 ZrO₂에 대한 니켈의 몰비율은 약 6이다. 금속 질산염 용액의 첨가 후, 교반하면서 60℃로 가열한 다음, 8 리터의 물에 600 g의 수산화나트륨을 용해시켜 제조한 NaOH 수용액을 사용하여 pH가 8 내지 8.5가 될때까지 60℃의 온도에서 침전시켰다. 침전 시간은 2 시간이었다. 침전에 이어, 현탁액을 상기 온도에서 약 2 시간 동안 다시 교반한 후, 여과하고, 필터 케익 중의 Na₂O 함량이 800℃에서 가열 처리 필터 케익의 강열 잔류물을 기준으로 하여 < 0.3%가 될 정도의 기간 동안 비알칼리수로 세정하였다. 이어서, 필터 케익을 120~150℃에서 약 15 시간 동안 건조시킨 후 350℃에서 하소하였다.

건조된 중간 생성물을 X선 분석 결과, 실질적으로 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂) 및 Ni(OH)₂의 혼합물이 얻어졌다.

하소 후, 건조된 중간 생성물을 분쇄하고, 타정한 후, 질소 스트림(1000 v/v 시간)에서 불활성화한 후, 수소 스트림(1000 v/v 시간) 중에서 5℃/분의 가열 속도로 450℃까지 가열한 다음, 450℃에서 6 시간 동안 환원하였다. 이어서, 질소 스트림

중에서 450℃ 하에 30 분 동안 1500 v/v 시간으로 불활성화한 후, 질소 스트림(1500 v/v 시간) 중에서 280℃로 냉각하고, 이 온도에서 CO₂ 농도가 2 부피%가 될 정도의 양으로 질소에 이산화탄소를 첨가하였다. 이어서, 상기 촉매를 280℃에서 30 분 동안 이 혼합물로 처리한 후, 동일한 가스 혼합물 중에서 55℃로 냉각하고, 산소 함량이 0.1 부피% 내지 1 부피%이고, CO₂ 함량이 0.6 부피%인 질소 스트림(1500 v/v 시간)에서 80℃ 미만의 온도 하에 안정화하였다. 산소 농도는, 촉매 온도가 80℃를 초과하지 않도록 선택한다. < 80℃에서의 안정화 시간은 4 시간이었다. 100℃에서 1 시간 동안 추가 환원 후 촉매의 환원도는 84%이었다.

환원되고 안정화된 촉매는 전체 촉매 중량을 기준으로 하여 약 60%의 니켈 및 30%의 ZrO₂를 함유하였다.

이 촉매는 바이모달 니켈 결정 크기 분포를 나타내 보였다. 결정 크기의 최대치는 52Å 및 107Å에 위치하였다. 미세 분산된 니켈, 즉 결정 크기가 30~80Å인 니켈의 비율은 약 61%이었다. 촉매의 측정 결과는 이하의 표 1에 요약하였다.

실시예 2(본 발명)

가열 가능한 침전화 용기 내에 8 리터의 물과 규산나트륨(60 g/l)을 넣은 후, 교반하면서 혼합된 니켈/지르코닐 질산염 용액(몰비율: 니켈/ZrO₂/SiO₂ = 1:0.13:0.065)을 첨가하였다. 이어서, 교반하면서 75~80℃의 온도로 가열한 후, 소다 수용액(150 g 소다/l 용액)을 첨가하여 침전시켰다. 침전은 pH가 8 내지 8.5에 도달하였을 때 완료하였다. 1 시간 동안 침전 후, 얻어진 침전 현탁액을 2 시간 동안 다시 교반한 다음, 실시예 1에 기재된 바와 같이 추가로 처리하였다. 건조된 물질의 하소는 450℃에서 실시하였다.

건조된 중간 생성물을 X선 분석 결과, 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂), 니켈히드록시탄산염(Ni₂(OH)₂CO₃·4H₂O) 및 니켈히드록시규산염(Ni₃Si₂O₅(OH)₄)의 혼합물이 얻어졌다.

침전 생성물의 추가 처리는 실시예 1에서와 같이 실시하였다. 얻어진 촉매는 전체 촉매를 기준으로 하여 약 65%의 니켈, 18%의 ZrO₂ 및 3%의 SiO₂를 함유하였다. 이 촉매는 바이모달의 니켈 결정 크기 분포를 나타내 보였다. 결정 크기의 최대치는 49Å 및 112Å이었다. 미세 분산된 니켈, 즉 결정 크기가 30~80Å인 니켈의 비율은 약 54%이었다. 상기 촉매는, 수소 스트림(부하: 1000 v/v 시간) 중에서 100℃ 하에 1 시간 환원 시간 후의 환원도가 75%이었다.

촉매에 대한 시험 결과는 이하의 표 1에 요약하였다.

실시예 3(본 발명)

침전화 용기 내에 6 리터의 물을 넣고, 질산염 형태의 니켈 및 지르코늄 뿐 아니라 SiO₂ 담체로서 구조도를 함유한 금속 질산염 용액을 첨가하였다. 금속 질산염/담체 현탁액 중의 니켈/ZrO₂/SiO₂의 몰 비율은 1:0.14:0.1이었다. 온도가 90℃에 도달한 후, 10 리터의 물에 1.35 kg의 NaHCO₃를 용해시켜 제조한 중탄산나트륨 용액을 첨가하여 침전시켰다. 침전 온도가 90℃에 도달한 후 침전이 시작되었다. 침전 시간은 1 시간으로 하였다. 최종 pH 값이 8.5에 도달한 후, 얻어진 현탁액을 90℃에서 다시 2 시간 동안 교반한 다음, 실시예 1 및 2에서와 같이 추가로 처리하였다. 건조된 물질의 하소는 430~450℃에서 실시하였다. 환원은 실시예 1에서와 동일한 조건 하에 실시하였다.

건조된 중간 생성물을 X선 분석 결과, 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂), 니켈히드록시탄산염(Ni₂(OH)₂CO₃·4H₂O) 및 니켈히드록시규산염(Ni₃Si₂O₅(OH)₄)의 혼합물이 얻어졌다.

얻어진 촉매는 전체 촉매를 기준으로 하여 약 60%의 니켈, 16%의 ZrO₂ 및 5%의 SiO₂를 함유하였다. 결정 크기의 최대치는 44Å 및 101Å에 있었다. 미세 분산된 니켈, 즉 결정 크기가 30~80Å인 니켈의 비율은 약 62%이었다.

상기 촉매는, 수소 스트림 중에서 100℃ 하에 1 시간 환원시킨 후의 환원도가 81%이었다.

촉매에 대한 시험 결과는 이하의 표 1에 요약하였다.

실시예 4(비교예)

305.76 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 및 29.52 g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 를 1760 ml의 증류수에, 2.32 g의 지르코닐탄산염을 9 ml의 HNO_3 (56 중량%)에 용해하였다. 이들 2개의 용액을 합하여, 101°C로 가열하였다. 이들 혼합염 용액을 147.04 g의 Na_2CO_3 및 1416 ml의 증류수로 제조된 100°C의 강력히 교반된 소다 용액에 3 분에 걸쳐 균일하게 첨가하였다. 바로 전에 침전된 현탁액에 27.76 g의 규조토를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 다시 3 분동안 교반하였다.

이어서, 침전 생성물을 여과하고, 세정수의 알칼리 함량이 약 20 mg $\text{Na}_2\text{O}/\ell$ 가 될때까지 70°C의 뜨거운 물로 세정하였다.

이러한 방식에 의해 얻어진 필터 케익은 70°C의 뜨거운 물에 현탁하고(필터 케익 대 물의 중량비 = 1:1), 60 분 동안 교반한 후, 다시 여과하였다. 이어서, 얻어진 필터 케익을 다시 여과하였다. 필터 케익을 원주형 성형품(직경 5 mm, 길이 8 mm 내지 10 mm)로 압출한 후, 건조된 질량을 기준으로 하여 잔류 수분 함량이 < 10 질량%가 될 때까지 승온(50~60°C) 하에 공기로 건조하였다. 건조된 물질을 470°C 하에 400 v/v의 부하로 수소 스트림을 부하하면서 4 시간 동안 환원시켰다.

혼입된 탄산염과 함께 타코비트(탄산염 변형물)와 니켈히드록시규산염 상이 검출되었다.

안정화는 본 발명에 따른 실시예에서와 같이 실시하였다. 촉매의 특성은 이하의 표 1에 본 발명에 따른 촉매와 비교하여 제시하였다.

실시예 5

촉매의 촉매 특성은 이하의 조건 하에 분석하였다.

일정한 압력에서 수소 소비 측정 장치가 장착된 0.5 리터 교반 오토클레이브 내에서의 니트로벤젠의 아닐린으로의 수소화:

촉매량 : 0.25 g

반응 혼합물 : 80 g의 니트로벤젠과 40 ml의 H_2O

반응 압력 : 30 바

반응 온도 : 130°C

교반 속도 : 2000 rpm

수소화 활성화에 대한 척도로서 니트로벤젠 100%가 전환하는 데 필요한 시간을 이용하였다. 촉매의 안정화도는, 니트로벤젠의 아닐린으로의 전환 완료 후 촉매 시험의 조건 하에 촉매를 100 시간 처리한 후, 평균 Ni 결정 크기의 증가를 통해 분석하였다.

정성적 상 배열에 대한 XRD 광각 스캔은 Rich. Seifert & Co. 프라이버거 프래지션메카닉 게엠베하의 측정판 상에서 이하의 실험 조건 하에 실시하였다.

발전기 데이터 : 34 kV/30 mA

각도 측정계 : HZG4

방사선 : Cu- K_α

필터 : 굴곡형 흑연 단색화 장치

각도 범위 : $2\theta = 10 \sim 70^\circ$

간격 : $\Delta\theta = 0.05^\circ$

계수 시간 : 4 초

자료의 처리는 평가 화일 APX63(SEIFERT FPM)에서 실시하였다. 결정 구조의 할당을 위해, JCPDS 평가 화일 1997을 사용하였다.

이하 조건 하에 간섭 밴드 폭에서 기록된 (111) 격자 판에 수직인 산발 커브 섹션의 Rich. Seifert & Co. 프라이버거 프래 지션메카닉 게엠베하의 측정판을 사용하여 니켈의 평균 1차 입자 크기를 또한 결정하였다.

발전기 데이터 : 40 kV/30 mA

각도 측정계 : XRD7

방사선 : Cu- K_α

필터 : Ni

각도 범위 : $2\theta = 41 \sim 49^\circ$

스텝 폭 : $\Delta\theta = 0.05^\circ$

계수 시간 : 20 초

안델 코퍼레이션(Jandel Corporation)사의 피크 디센트앵글링 프로그램(peak disentangling program) PF4를 사용하여 Ni-(111)-직선 프로파일의 형태(modality)(단일가우스 직선 형태 또는 바이모달의 가우스 직선 형태)를 산출하였다.

이하의 표 1에 제시한 본 발명에 따른 촉매의 측정 데이터는, 본발명의 촉매가 높은 촉매 활성과 매우 양호한 안정성 뿐 아니라 니켈 결정 크기의 낮은 증가를 나타낸다는 것을 보여준다.

[표 1]

촉매	100% 전환을 위한 반응 시간	아닐린의 수율(%)	평균 Ni 결정 크기 (Å)(반응 이전)	평균 Ni 결정 크기 (Å)(안정화 시험 이후)
실시예 1(본발명)	86	99.9	73	83
실시예 2(본발명)	88	99.85	78	91
실시예 3(본발명)	84	99.9	66	79
실시예 4(비교예)	121	99.8	107	138

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지르코늄 함유 담체 상에 니켈을 함유하는 촉매로서, 상기 촉매는 안정화되고, 바이모달의 니켈 결정 크기 분포를 가진 니켈 결정을 가지며, 니켈 함량은 60 내지 80 중량%(촉매의 총 중량 기준)이고, ZrO₂ 함량이 20 내지 40 중량%(촉매의 총 중량 기준)이며, 환원도(100°C에서 1 시간 환원 후)가 70% 이상인 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 니켈 결정 크기 분포의 2개의 최대치가 30 내지 80Å 및 81 내지 150Å에 위치하는 것인 촉매.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 결정 크기가 30 내지 80Å인 니켈의 비율이 40 중량% 이상(촉매의 총 중량 기준)인 것인 촉매.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 담체가 ZrO_2 , ZrO_2HfO_2 , $SiO_2 \cdot ZrO_2$, $SiO_2 \cdot ZrO_2HfO_2$, 또는 이들 물질의 2개 이상의 혼합물을 함유하거나 또는 이들로 구성되는 것인 촉매.

청구항 5.

제4항에 있어서, SiO_2 함량이 20 중량%(촉매의 총 중량 기준) 이하인 것인 촉매.

청구항 6.

제4항에 있어서, HfO_2 함량이 4 중량%(촉매의 총 중량 기준) 이하인 것인 촉매.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 분말 형태로 존재하는 것인 촉매.

청구항 8.

촉매가 안정화되고, 바이모달의 니켈 결정 크기 분포를 가진 니켈 결정을 가지며, 니켈 함량은 60 내지 80 중량%(촉매의 총 중량 기준)이고, ZrO_2 함량이 20 내지 40 중량%(촉매의 총 중량 기준)이며, 환원도(1 시간 환원 후)가 70% 이상인, 지르코늄 함유 담체 상에 니켈을 함유하는 니켈 함유의 담지형 촉매의 제조 방법으로서, 최종 pH가 8 내지 9가 될 때까지 염기성 용액을 사용하여 Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액으로부터 침전시키고, 얻어진 침전 생성물을 250 내지 650°C의 온도에서 하소시키고, 250 내지 550°C의 온도에서 수소에 의해 환원시킨 다음 안정화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 침전 생성물은 하소 이후 및 환원 이전에 불활성화시키는 것인 방법.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 염기성 용액이 NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 또는 이들 물질 중 2개 이상의 혼합물의 용액인 것인 방법.

청구항 11.

제8항 또는 제9항에 있어서, Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액이 NO_3^- (질산염), Hf_4^+ 또는 둘다를 또한 함유하는 것인 방법.

청구항 12.

제8항 또는 제9항에 있어서, Ni^{2+} 및 Zr^{4+} 함유 용액이 SiO_2 를 또한 함유하는 것인 방법.

청구항 13.

제8항 또는 제9항에 있어서, 침전화는 50 내지 95°C의 온도에서 실시하는 것인 방법.

청구항 14.

제8항 또는 제9항에 있어서, 침전 생성물은 침전화 후 여과하고, 세정한 후, 비환원 대기 하에 건조시켜 전구 촉매를 얻는 것인 방법.

청구항 15.

제8항 또는 제9항에 있어서, 전구 촉매의 제조 동안, 니켈히드록시질산염($\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$)의 상 또는 니켈히드록시질산염($\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$)을 함유하는 상이 형성되는 것인 방법.

청구항 16.

제8항 또는 제9항에 있어서, 전구 촉매를 하소 이전에 정제, 압출물, 완충물 또는 구체로 성형하는 것인 방법.

청구항 17.

제8항 또는 제9항에 있어서, 전구 촉매를 하소 이후에 정제, 압출물, 완충물 또는 구체로 성형하는 것인 방법.

청구항 18.

제8항 또는 제9항에 있어서, 환원시 가스 부하는 500 내지 3000 v/v 시간인 것인 방법.

청구항 19.

제8항 또는 제9항에 있어서, 촉매는 O_2 - N_2 - CO_2 혼합물에 의해 안정화되는 것인 방법.

청구항 20.

제8항 또는 제9항에 있어서, 안정화는 80℃ 미만의 온도에서 실시하는 것인 방법.

청구항 21.

제7항에 있어서, 분말은 입자 크기가 1 내지 100 μm인 것인 촉매.

청구항 22.

제21항에 있어서, 분말은 입자 크기가 2 내지 25 μm인 것인 촉매.

청구항 23.

제12항에 있어서, SiO₂는 현탁된 형태로 존재하는 것인 방법.

청구항 24.

제14항에 있어서, 침전 생성물은 물로 세정하는 것인 방법.

청구항 25.

제14항에 있어서, 침전 생성물은 110 내지 150℃의 온도에서 건조시키는 것인 방법.

청구항 26.

제15항에 있어서, 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂)을 함유하는 상은 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂), 니켈히드록시탄산염(Ni₂(OH)₂CO₃·4H₂O) 및 니켈히드록시규산염(Ni₃Si₂O₅(OH)₄)의 혼합물, 또는 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂)과 탄산수소니켈(Ni(HCO₃)₂)의 혼합물, 또는 니켈히드록시질산염(Ni₃(OH)₄(NO₃)₂)과 수산화니켈(Ni(OH)₂)의 혼합물인 것인 방법.

청구항 27.

제15항에 있어서, 형성된 상은 격자 팽창된 것인 방법.

청구항 28.

제19항에 있어서, O₂-N₂-CO₂ 혼합물은 산소 함량이 0.1 내지 1 부피%이고, CO₂ 함량이 0.6 부피%인 것인 방법.