(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0097831
(43) 공개일자 2024년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/06 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01) *B01J 31/04* (2006.01)
B01J 35/61 (2024.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01) *C01B 15/04* (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/069 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7012807
(22) 출원일자(국제) 2022년11월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/080805
(87) 국제공개번호 WO 2023/079070
국제공개일자 2023년05월11일
(30) 우선권주장
63/276,194 2021년11월05일 미국(US)

(71) 출원인
케트엔 네덜란드 비.브이.
네덜란드 1022 암스테르담 니우엔담메르카더 1-3
(72) 발명자
블라르 퇴스틸
네덜란드 1022 암스테르담 니우엔담메르카더 1-3
보헬라르 바스티안 마르턴
네덜란드 2135 호프도르프 카넌뷔르흐 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

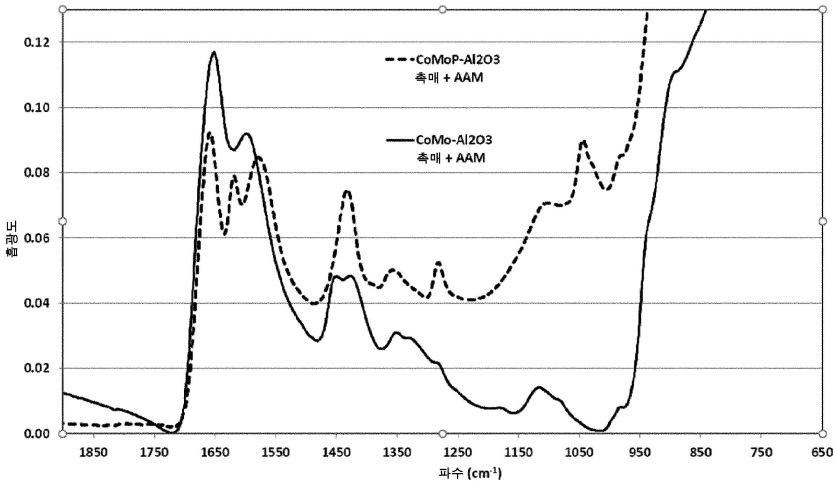
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 활성을 갖는 지지된 수소화처리 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 담체, 적어도 하나의 VI족 금속, 적어도 VIII족 금속, 및 중합체를 포함하는 지지된 촉매를 제공한다. 지지된 촉매에서, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이고, 중합체는 탄소 골격을 갖고, 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 작용기를 포함한다. 이러한 지지된 촉매의 제조 공정뿐만 아니라 지지된 촉매를 사용하는 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황 방법이 또한 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 23/882 (2013.01)
B01J 31/04 (2013.01)
B01J 31/06 (2013.01)
B01J 35/615 (2024.01)
B01J 37/0203 (2013.01)
B01J 37/20 (2013.01)
C01B 15/04 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)
(72) 발명자
렌케마-크리시나 빅토리아 안드레브나
네덜란드 1022 암스테르담 니우엔담메르카더 1-3
페르만 빌헬뮈스 클레먼스 요제프
네덜란드 1131 폴렌담 프린세스 마레이커스트라트 2
아이스바우츠-스피코바 소나
네덜란드 5253 니우카위크 하우덴레헌스트라트 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

담체, 적어도 하나의 VI족 금속, 적어도 하나의 VIII족 금속, 및 중합체를 포함하는 지지된 촉매로서, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이고, 중합체는 탄소 골격을 갖고, 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 작용기를 포함하는, 지지된 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 담체는 탄소, 하나 이상의 무기 산화물과 조합된 탄소, 보리아, 티타니아, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 분산된 실리카-알루미나를 갖는 알루미나, 알루미나 코팅된 실리카, 실리카 코팅된 알루미나, 붕소 함유 알루미나, 규소 함유 알루미나, 티타늄 함유 알루미나, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 조합인, 지지된 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체의 작용기는 카르복실산기 또는 아미도기인, 지지된 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체는 폴리말레산, 폴리푸마르산, 폴리아크릴산, 폴리(2-카르복시에틸)아크릴레이트, 폴리(N-하이드록시에틸)아크릴아미드, 폴리아크릴아미드, 또는 전술한 것 중 임의의 둘 이상의 공중합체인, 지지된 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합체는 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴아미드인, 지지된 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 VI족 금속은 몰리브덴 및/또는 텅스텐이고/이거나 상기 VIII족 금속은 니켈 및/또는 코발트인, 지지된 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 담체와 VI족 금속과 VIII족 금속의 총 중량 대비 약 1.5 wt% 이상의 중합체 로딩량을 갖고, VI족 금속 및 VIII족 금속은 이들의 산화물로 표시되는, 지지된 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 약 0.5 ㎜ 내지 약 5 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는, 지지된 촉매.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 담체는 담체와 VI족 금속과 VIII족 금속의 총 중량 대비 약 40 wt% 내지 약 80 wt%이고, VI족 금속 및 VIII족 금속은 이들의 산화물로 표시되는, 지지된 촉매.

청구항 10

제2항에 있어서, 담체는 탄소, 또는 붕소 함유 알루미나, 규소 함유 알루미나, 및/또는 티타늄 함유 알루미나인, 지지된 촉매.

청구항 11

수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황 방법으로서, 방법은 탄화수소 공급물 및 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 지지된 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

지지된 촉매의 형성 공정으로서, 공정은

I) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 용매, 및 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물을 다음의 임의의 조합으로 함께 합쳐서

a) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 및 용매,

b) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 및 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 또는

c) 담체 및 함침 용액, 합침된 담체를 형성한 다음, 함침된 담체를 하나 이상의 단량체 종과 혼합,

단량체 함유 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 하나 이상의 단량체 종은 용매 중에 가용성이고, 탄소-탄소 불포화 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 적어도 하나의 작용기를 갖는, 단계; 및

II) 단량체 함유 혼합물 중의 상기 하나 이상의 단량체 종의 적어도 일부의 중합을 개시하여 중합된 생성물을 형성하는 단계;

III) I)에서 단량체 함유 혼합물이 a)에서와 같이 형성될 때,

A) II)의 중합 동안 함침 용액 및 단량체 함유 혼합물을 접촉시키거나,

B) 중합된 생성물 및 함침 용액을 접촉시켜서 지지된 촉매를 형성하는 단계로서, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이고, 상기 함침 용액은 용매, 적어도 하나의 VI족 금속, 및 적어도 하나의 VIII족 금속을 포함하는, 단계

를 포함하는, 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 단일 함침 단계는

a) I)에서 담체, 하나 이상의 단량체 종, 및 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물을 함께 합칠 때;

b) I)에서 담체 및 함침 용액을 함께 합칠 때; 또는

c) III)에서 수행되는, 공정.

청구항 14

제12항에 있어서, 지지된 촉매로부터 과량의 용매를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 공정.

청구항 15

제14항에 있어서, 중합은 과량 용매의 제거 동안 수행되는, 공정.

청구항 16

제12항에 있어서, 지지된 촉매를 황화시키는 단계를 추가로 포함하는, 공정.

청구항 17

제12항에 있어서, I)에서 단량체 함유 혼합물은 b)에서와 같이 형성되는, 공정.

청구항 18

제12항에 있어서, 단량체 종의 작용기의 헤테로원자는 질소, 산소, 인, 및/또는 황을 포함하는, 공정.

청구항 19

제12항에 있어서, 단량체 종의 작용기는 카르복실산기, 에스테르기, 카르복실기, 또는 아미도기인, 공정.

청구항 20

제12항에 있어서, 단량체 종은 말레산, 푸마르산, 아크릴산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 N-하이드록시에틸 아크릴아미드인, 공정.

청구항 21

제12항에 있어서, 단량체 종은 아크릴산 또는 아크릴아미드인, 공정.

청구항 22

제12항에 있어서, 단량체 종은 담체와 VI족 금속 화합물과 VIII족 금속 화합물의 총 중량 대비 약 1.5 wt% 이상의 양이고, VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물은 산화물로 표시되는, 공정.

청구항 23

제12항에 있어서, 상기 담체는 탄소, 보리아, 티타니아, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 분산된 실리카-알루미나를 갖는 알루미나, 알루미나 코팅된 실리카, 실리카 코팅된 알루미나, 보리아 함유 알루미나, 및/또는 티타니아 함유 알루미나인, 공정.

청구항 24

제12항에 있어서, 화학적 물질이 개시제로서 이용되고, 화학적 물질은 퍼설레이트 염을 포함하는, 공정.

청구항 25

제17항에 있어서, 상기 용매는 물인, 공정.

청구항 26

제17항에 있어서, 상기 VI족 금속 화합물은 산화물 또는 옥소-산인, 공정.

청구항 27

제17항에 있어서, 상기 VIII족 금속 화합물은 카르보네이트, 수산화물, 또는 하이드록시-카르보네이트인, 공정.

청구항 28

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 VI족 금속 화합물은 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물이고/이거나 상기 VIII족 화합물은 니켈 및/또는 코발트 화합물인, 공정.

청구항 29

제12항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물이 사용되고, 담체는 알루미나, 실리카 함유 알루미나, 보리아 함유 알루미나, 티타니아 함유 알루미나, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물인, 공정.

청구항 30

제12항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 담체는 공정의 단계 I) 전에 하소 및/또는 압출되었던, 공정.

청구항 31

제12항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 담체는 약 0.5 ㎜ 내지 약 5 ㎜의 평균 입자 크기를 갖고, 지지된 촉매는 약 0.5 ㎜ 내지 약 5 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는, 공정.

청구항 32

제28항에 있어서, 담체는 붕소 함유 알루미나, 규소 함유 알루미나, 티타늄 함유 알루미나, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 조합인, 공정.

청구항 33

제12항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, I)에서 단량체 함유 혼합물이 b) 또는 c)에서와 같이 형성되고, 담체가 알루미나, 실리카 함유 알루미나, 보리아 함유 알루미나, 티타니아 함유 알루미나, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물일 때, 단량체 함유 혼합물을 약 50℃ 이상의 하나 이상의 온도로 가열함으로써 중합이 개시되는, 공정.

청구항 34

제12항 내지 제30항 중 임의의 한 항에서와 같이 형성되는 지지된 촉매.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 VI족 금속은 몰리브덴 및/또는 텅스텐이고/이거나 상기 VIII족 화합물은 니켈 및/또는 코발트인, 지지된 촉매.

청구항 36

제34항 또는 제35항에 있어서, 약 0.5 ㎜ 내지 약 5 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는, 지지된 촉매.

청구항 37

제34항 또는 제35항에 있어서, 담체는 담체와 VI족 금속과 VIII족 금속의 총 중량 대비 약 40 wt% 내지 약 80 wt%이고, VI족 금속 및 VIII족 금속은 이들의 산화물로 표시되는, 지지된 촉매.

청구항 38

수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황 방법으로서, 방법은 탄화수소 공급물 및 제33항의 지지된 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 39

약 0.5:2 내지 약 1.5:2의 코발트:몰리브덴의 비로 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물.

청구항 40

제39항에 있어서, 코발트:몰리브덴의 비는 약 0.75:2 내지 약 1.25:2인, 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물.

청구항 41

퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 형성 공정으로서, 공정은

i) 극성 용매 중에 적어도 하나의 몰리브덴 화합물 및 적어도 하나의 산화제를 함께 합쳐서 몰리브덴 함유 혼합물을 형성하는 단계;

ii) 몰리브덴 함유 혼합물 및 적어도 하나의 코발트 화합물을 조합하여 약 0.5:2 내지 약 1.5:2의 코발트:몰리브덴 비의 몰리브덴-코발트 혼합물을 형성하는 단계; 및

ii) 몰리브덴-코발트 혼합물을 분무 건조하여 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 수득하는 단계

를 포함하는, 공정.

청구항 42

제41항에 있어서, 산화제는 과산화수소인, 공정.

청구항 43

제42항에 있어서, 몰리브덴 대 과산화수소의 몰비는 약 1:4 내지 약 1:7의 범위인, 공정.

청구항 44

제41항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 산화물이고/이거나 코발트 화합물은 코발트 카르보네이트인, 공정.

청구항 45

제41항에 있어서, 코발트:몰리브덴의 비는 약 0.75:2 내지 약 1.25:2인, 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 VI족 금속 및 VIII족 금속을 포함하는 농축된 용액으로부터 형성되는 지지된 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소화처리, 수소화탈황, 및/또는 수소화탈질소를 위한 다양한 촉매는 알려져 있고/있거나 상업적으로 입수 가능하다. 이들 촉매 중 다수는 담체 상에 지지되며, 이의 일부는 몰리브덴, 니켈 또는 코발트, 및 인을 함유하고, 일반적으로 기공 부피 함침에 의해 제조된다. 당업계는 특히 수소화처리, 수소화탈황, 및/또는 수소화탈질소에 대한 더 높은 활성을 갖는 상이하고 더 양호한 촉매를 제조하고자 지속적으로 노력하고 있다.

[0003] 수소화처리 촉매는 전형적으로 다공성 담체 물질을 활성 금속 함유 용매로 함침시킨 다음, 건조하거나 하소하여 제조된다. 하소된 촉매는 강한 금속-지지체 상호작용을 나타내는 경향을 있으며, 금속이 잘 분산된다. 그러나, 하소된 촉매의 강한 금속-지지체 상호작용으로 인해 촉매의 고유 활성이 낮아진다는 이론이 제시된다. 비-하소된 촉매는 전형적으로 낮은 금속-지지체 상호작용 및 본질적으로 높은 활성을 나타낸다. 비-하소된 촉매의 낮은 금속-지지체 상호작용으로 인해, 금속은 응집되는 경향이 있다(불량한 금속 분산).

발명의 내용

[0004] **요약**

[0005] 본 발명은 VI족 금속 및 VIII족 금속을 포함하는 농축된 용액으로부터 지지된 촉매를 제조하기 위한 공정 및 이러한 공정에 의해 제조된 촉매를 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 수소화탈황 및 수소화탈질소에서 높은 활성을 나타낸다. 중합체 개질된 본 발명의 촉매에서 수소화 금속은 중합체가 개질되지 않은 유사한 촉매에서보다 더 잘 분산되는 것으로 시사되었다. 본 발명의 특성은 촉매가 함침된 첨가제로서 인을 함유하지 않는 것이다. 본 발명의 또 다른 특성은 본 발명의 무-인(phosphorus-free) 촉매를 형성할 때 사용될 수 있는 퍼옥소몰리브도코발테이트이다. 중합체를 함유하지 않은 유사한 무-인 촉매와 비교하여 촉매가 중합체를 함유하는, 본 발명에 따른 촉매에서는 증가된 촉매적 활성이 관찰된다.

[0006] 킬레이트화 중합체는 금속(예를 들어, Co, Ni, Mo)의 존재 하에 담체 물질(예를 들어, 무기 산화물)의 기공 구조에서 합성될 수 있다. 이들 킬레이트화 중합체의 존재는 중합체를 함유하지 않은 촉매와 비교하여 수소화처리 촉매의 활성을 향상시킨다. 수소화탈황 및 수소화탈질소 활성은 둘 모두 중합체를 함유하지 않은 촉매에 비해 증가되며, 이는 본 발명의 촉매를 비제한적으로 탄화수소 크래킹 전처리(HC-PT), 유체 촉매적 크래킹 전처리(FCC-PT), 및 초저 황 디젤(ULSD)을 포함하는 다양한 수소화처리 적용에 유용하게 만든다.

[0007] 본 발명의 일 실시형태는 지지된 촉매이다. 지지된 촉매는 담체, 적어도 하나의 VI족 금속, 적어도 하나의 VIII족 금속, 및 중합체를 포함한다. 촉매에서, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이다. 촉매에서 중합체는 탄소 골격을 갖고, 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 작용기를 포함한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 실시형태는 약 0.5:2 내지 약 1.5:2의 코발트:몰리브덴 비로 코발트 및 몰리브덴을 함유하는 퍼옥소몰리브도코발네이트이다.

[0009] 본 발명의 다른 실시형태는 앞서 설명한 지지된 촉매 및 앞서 설명한 퍼옥소몰리브도코발네이트 화합물의 형성 공정뿐만 아니라 앞서 설명한 지지된 촉매를 사용하는 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황 방법을 포함한다.

[0010] 본 발명의 이들 및 다른 실시형태와 특성은 다음의 상세한 설명, 도면, 및 첨부되는 청구범위로부터 훨씬 더 명

백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] **도 1**은 실시예 4에서 제조된 샘플에서 중합의 증거를 제공하는 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2-1 내지 도 2-3은 실시예 6에서와 같이 제조된 샘플의 SEM-EDX 라인스캔을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 문서 전반에 걸쳐, 문구 "수소화 금속" 및 "수소화 금속들"은 VI족 금속 또는 금속들 및 VIII족 금속 또는 금속들을 집합적으로 지칭한다. 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "VI족 금속"은 VIB족의 금속을 지칭한다. 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 문구 "VI족 금속 삼산화물로서", "VI족 금속 삼산화물로 기록된", "VI족 금속 삼산화물로 계산된", "이들의 산화물로 표시된", 및 VIII족 금속의 단일산화물로서의 VIII족 금속에 대한 유사한 문구는 VI족 금속 또는 VIII족 금속의 양 또는 농도를 지칭하며, 수치 값은 달리 언급되지 않는 한, 각각의 산화물에 대한 것이다. 예를 들어, 니켈 카르보네이트가 사용될 수 있지만, 니켈의 양은 니켈 산화물에 대한 값으로 명시된다. 일반적인 관행과 대조적으로, 본 발명의 촉매는 함침된 첨가제로서 인을 함유하지 않는다. 따라서, 본 발명의 촉매는 때때로 본 문서에서 무-인 촉매로 지칭된다. 일부 경우, 인은 촉매의 중합체 상의 기에 존재할 수 있다.

[0013] 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "함침"은 담체의 함침을 지칭할 때 물질, 용액, 또는 혼합물이 담체의 기공 내로 침투함을 의미한다.

[0014] 본 발명의 실행에서 사용되는 함침 용액은 용매, 적어도 하나의 VI족 금속, 및 적어도 하나의 VIII족 금속을 포함하며, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이다.

[0015] VI족 금속은 몰리브덴, 텅스텐, 및/또는 크로뮴이고; 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐이고, 보다 바람직하게는 몰리브덴이다. VIII족 금속은 철, 니켈, 및/또는 코발트이고, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트이다. 금속의 바람직한 조합은 니켈 및/또는 코발트 및 몰리브덴 및/또는 텅스텐의 조합을 포함한다. 촉매의 수소화탈황 활성이 강조될 때, 코발트와 몰리브덴의 조합이 이롭고 바람직하다. 촉매의 수소화탈질소 활성이 강조될 때, 니켈 및 몰리브덴 및/또는 텅스텐의 조합이 이롭고 바람직하다. 수소화 금속의 또 다른 바람직한 조합은 니켈, 코발트, 및 몰리브덴이다.

[0016] 함침 용액을 제조하는 데 사용되는 VI족 금속 화합물은 산화물, 옥소-산, 또는 옥소 또는 폴리옥소 음이온의 암모늄 염일 수 있고; 금속이 몰리브덴 또는 텅스텐일 때, 이들 VI족 금속 화합물은 형식적으로 +6 산화 상태이다. 산화물 및 옥소-산이 바람직한 VI족 금속 화합물이다. 본 발명의 실행에서 적합한 VI족 금속 화합물은 크로뮴(III) 산화물, 암모늄 크로메이트, 암모늄 디크로메이트, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브드산, 암모늄 몰리브데이트, 암모늄 파라-몰리브데이트, 텅스텐 삼산화물, 텅스트산, 암모늄 메타텅스테이트 수화물, 암모늄 파라-텅스테이트 등을 포함한다. 바람직한 VI족 금속 화합물은 크로뮴(III) 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브드산, 암모늄 파라-텅스테이트, 텅스텐 삼산화물, 및 텅스트산을 포함한다. 임의의 둘 이상의 VI족 금속 화합물의 조합이 사용될 수 있다.

[0017] 함침 용액을 제조하는 데 사용되는 VIII족 금속 화합물은 일반적으로 산화물, 카르보네이트, 수산화물, 하이드록시-카르보네이트, 또는 염이다. 적합한 VIII족 금속 화합물은 산화철, 수산화철, 철 니트레이트, 철 카르보네이트, 철 하이드록시-카르보네이트, 철 아세테이트, 철 시트레이트, 산화코발트, 수산화코발트, 코발트 니트레이트, 코발트 카르보네이트, 코발트 하이드로시-카르보네이트, 코발트 아세테이트, 코발트 시트레이트, 산화니켈, 수산화니켈, 니켈 니트레이트, 니켈 카르보네이트, 니켈 하이드록시-카르보네이트, 니켈 아세테이트, 및 니켈 시트레이트를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 바람직한 VIII족 금속 화합물은 수산화철, 철 카르보네이트, 철 하이드록시-카르보네이트, 수산화코발트, 코발트 카르보네이트, 코발트 하이드록시-카르보네이트, 수산화니켈, 니켈 카르보네이트, 및 니켈 하이드록시-카르보네이트를 포함한다. 둘 이상의 VIII족 금속 화합물의 조합이 사용될 수 있다.

[0018] 하나 이상의 유기 첨가제가 선택적으로 포함되고, 비-산성 유기 첨가제 및/또는 산성 유기 첨가제일 수 있다.

[0019] 비-산성 유기 첨가제의 경우, 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "비-산성"은 산성 카르복실산이 첨가제에 존재하지 않음을 의미한다. 비-산성 유기 첨가제는 보통 적어도 2개의 하이드록실기 및 2개 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 화합물 및 이들 화합물의 (폴리)에테르를 포함한다. 일부 바람직한 비-산성 유기 첨가제는 2개의 하

이드록실기를 갖는다. 비-산성 유기 첨가제의 적합한 화합물 유형은 지방족 알코올, 지방족 알코올의 에테르, 폴리에테르를 포함하는 에테르, 단당류 및 이당류 및 다당류를 포함하는 당류를 포함한다. 이러한 화합물의 예는 글리세린, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올 프로판, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 테트라펜틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 글루코스, 프룩토스, 락토스, 말토스, 및 사카로스를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 바람직한 비-산성 유기 첨가제는 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 및 테트라에틸렌 글리콜을 포함한다. 원하는 경우, 둘 이상의 유기 첨가제의 조합이 사용될 수 있다.

[0020] 선택적인 산성 유기 첨가제는 적어도 하나의 산기 및 하이드록실기와 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 따라서, 최소한으로, 산성 유기 첨가제는 하나의 산기 및 하나의 하이드록시기, 또는 2개의 산기를 갖는다. 본원에 사용된 용어 "산기"는 -COOH 모이어티를 의미한다. 산성 유기 첨가제는 바람직하게는 적어도 2개의 카르복실산 모이어티를 갖고, 바람직하게는 약 3개의 탄소 원자를 갖는다. 산성 유기 첨가제는 적어도 하나의 하이드록실기를 갖는 것이 때때로 바람직하다. 적합한 산성 유기 첨가제는 시트르산, 글루콘산, 락트산, 말산, 말레산, 말론산, 옥살산, 타르타르산 등을 포함한다. 시트르산이 바람직한 산성 유기 첨가제이다. 산성 유기 첨가제의 조합이 사용될 수 있다.

[0021] 본 발명의 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물은 VI족 금속이 몰리브덴이고 VIII족 금속이 코발트일 때 VI족 금속 및 VIII족 금속을 제공하여 본 발명에 따른 촉매를 형성하는 데 사용될 수 있다. 하나 이상의 VI족 금속 화합물 및/또는 VIII족 금속 화합물이 본 발명의 촉매를 형성할 때 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물에 추가로 사용될 수 있지만, 추가 VI족 금속 화합물 또는 VIII족 금속 화합물 없이 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 용해시키기 위해, 극성 용매가 일반적으로 필요하다. 본 발명에서, 극성 용매는 양성자성(protic) 또는 비양성자성(aprotic)일 수 있고, 일반적으로 극성 유기 용매 및/또는 물이다. 비양성자성 용매 및 양성자성 용매를 포함하는 혼합물을 포함하는 극성 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 적합한 극성 용매는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로필 알코올, 아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 메틸렌 클로라이드 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 극성 용매는 양성자성 용매이고; 보다 바람직하게는, 극성 용매는 물 또는 알코올, 예컨대 에탄올 또는 이소프로필 알코올이다. 둘 이상의 극성 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 물이 바람직한 극성 용매이다.

[0023] 단량체 및 담체가 함께 합쳐지고, 단량체가 함침 용액(VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 함유하는 용액)과 접촉되기 전에 중합될 때, 단량체가 용해되는 비극성 용매를 포함하는 임의의 용매 중에서 단량체가 중합될 수 있다. 중합 후, 용매는 제거될 수 있다. 단량체 및 담체가 함께 합쳐지고, 단량체가 함침 용액과 접촉되기 전에 중합될 때, 특히 중합을 위한 용매가 VI족 금속 화합물 및/또는 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 용해도에 부정적인 영향을 미칠 때는 용매 중 적어도 일부가 제거되는 것이 바람직하다. VI족 금속 화합물 및/또는 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 부재 시에 중합을 위한 적합한 용매는 이용되는 단량체(들)의 용해도에 좌우된다. 중합 단계에 사용되는 용매(들)는 중합 단계로부터의 용매(들)가 VI족 금속 화합물 및/또는 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 침전을 유발하지 않는 정도로, VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물과 함께 용액 중에 존재할 수 있다.

[0024] 단량체와 접촉하기 전에 함침 용액 및 담체가 함께 합쳐져서 함침된 담체를 형성할 때, 단량체는 함침 용액의 용매와 동일하거나 상이할 수 있는 용매 중에 용해될 수 있다. 단량체에 대한 용매(들)는 이용되는 단량체(들)의 용해도에 좌우된다. 단량체를 용해시키고 함침 용액을 형성하기 위해, 원하는 경우, 상이한 용매가 사용될 수는 있지만, 동일한 용매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0025] 함침 용액을 형성하는 용매는 본 발명의 실행에 사용되는 함침 용액을 형성하는 데 사용되는 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물을 용해시킬 수 있어야 하며; 이러한 용매는 전형적으로 극성 용매이다.

[0026] 단량체 종, 적어도 하나의 VI족 금속 화합물, 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물이 중합 전에 함께 합쳐질 때, 단량체 종은 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물을 함유하는 용액에 가용성이어야 한다. 함침 용액이 중합 동안 담체 및 단량체 종과 접촉하게 될 때, 동일한 용해도 고려 사항이 적

용되며; 즉, 존재하는 단량체 종은 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물의 존재 하에 용액에 가용성이어야 한다. 대개, 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물을 함유하는 용액에 가용성인 단량체에 대해, 단량체는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 용해되는 극성 용매에 적어도 다소 가용성이다.

[0027] 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "단량체"는 문구 "단량체 종"과 동의어이다. 단량체 종은 전형적으로 3개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 3개 내지 약 12개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3개 내지 약 10개의 탄소 원자, 보다 더 바람직하게는 3개 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는다. 단량체 종은 중합성 모이어티로서 탄소-탄소 불포화, 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 헤테로원자(들)는 금속 원자와 결합 또는 상호작용을 형성할 수 있으나, 결합 또는 상호작용의 형성이 필요하지는 않다는 이론이 제시된다. 바람직한 단량체는 하나 이상의 고립 전자쌍을 갖는 작용기를 포함한다. 바람직하게는, 단량체 종의 작용기는 질소, 산소, 인, 및/또는 황을 포함한다. 적합한 작용기의 예는 하이드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 아미노기, 아미도기, 니트릴기, 아미노산기, 인산염기, 티올기, 술폰산기 등을 포함한다. 바람직한 작용기는 하이드록실기, 에스테르기, 아미도기, 및 카르복실 함유 기, 특히 카르복실산기를 포함하며; 카르복실산기 및 아미도기, 특히 아미도기가 보다 바람직하다.

[0028] 따라서, 적합한 단량체 종은 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 펜텐산, 메타크릴산, 2,3-디메타크릴산, 3,3-디메타크릴산, 알릴알코올, 2-술포에틸 메타크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 하이드록시메틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 3-에톡시-3-옥소프로필 아크릴레이트, 메틸카르바밀에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-하이드록시메틸 아크릴아미드, N-하이드록시에틸 아크릴아미드, N-메톡시메틸 아크릴아미드, N-에톡시메틸 아크릴아미드, 비닐 설페이트, 비닐 술폰산, 2-프로펜 -1-술폰산, 비닐 포스페이트, 비닐 포스폰산, 디메틸 알릴 포스페이트, 디에틸 알릴 포스페이트 등을 포함한다. 바람직한 단량체 종은 아크릴산, 말레산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 아크릴아미드, 및 N-하이드록시에틸 아크릴아미드를 포함한다. 아크릴아미드 및 아크릴산, 특히 아크릴아미드가 보다 바람직하다. 둘 이상의 단량체 종이 이용될 수 있으며; 둘 이상의 단량체 종이 이용될 때, 공중합체가 형성될 것이다.

[0029] 본 발명의 촉매를 형성하는 데 사용되는 단량체의 양은 용매를 제외한 촉매를 형성하는 데 사용되는 다른 구성성분(component)의 총 중량 대비 wt%로 표시된다. 본 문서에 전반에 걸쳐 사용된 문구 "촉매를 형성하는 데 사용되는 다른 구성성분" 및 "다른 촉매 구성성분"은 담체 및 촉매에 수소화 금속을 제공하는 화학적 물질을 지칭한다. 예를 들어, 촉매의 다른 구성성분의 총 중량(용매 이외)이 100 그램인 경우, 단량체의 10 wt%는 10 그램이다. 본 발명의 실행에서, 단량체의 양은 담체, VI족 금속 화합물, 및 VIII족 금속 화합물을 포함하는 촉매의 다른 구성성분의 총 중량 대비 일반적으로 약 1.5 wt% 이상, 바람직하게는 약 1.5 wt% 내지 약 35 wt% 범위이나, 이들 범위 밖의 양이 본 발명의 범주 내에 있으며, VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물은 이들의 VI족 금속 및 VIII족 금속 산화물로 표시되고; 임의의 용매의 중량은 제외된다. 보다 바람직하게는, 단량체의 양은 용매를 제외한 촉매의 다른 구성성분의 총 중량 대비 약 3 wt% 내지 약 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 5 wt% 내지 약 25 wt%의 범위, 더욱더 바람직하게는 약 10 wt% 내지 약 25 wt%의 범위이다.

[0030] 억제제(예를 들어, 라디칼 스캐빈저)가 단량체와 함께 포함되어 단량체 종의 조기 중합을 방지할 수 있다. 적합한 억제제는 특정 단량체(들)에 따라 달라질 것이다. 적절한 억제제는 중합이 개시되기 전에 혼합물 중에 존재할 때 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물에 대한 역효과를 갖지 않을 것이다. 바람직하게는, 억제제는 중합 반응을 시작하는 것을 원할 때 중화 또는 제거(예를 들어, 증발 또는 개시제의 도입에 의해)된다.

[0031] 함침 용액을 형성하는 데 사용되는 구성성분이 임의의 순서로 조합될 수 있기는 하지만, 다른 구성성분의 도입 전에 하나의 구성성분이 용매 중에 현탁 또는 용해되는 것이 권장되고 바람직하다. 바람직하게는, VIII족 금속 화합물이 먼저 도입되고; 보다 바람직하게는, VI족 금속 화합물이 VIII족 금속 화합물 후에 도입된다. 용액을 형성할 때 교반이 이용될 수 있지만, 용액이 균질해지면 중단될 수 있다. 유사한 고려 사항이 단량체, 적어도 하나의 VI족 금속 화합물, 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물이 함께 합쳐질 때 적용되며; 수소화 금속 화합물과 용매, 일반적으로 극성 용매를 조합하고, 이어서 단량체를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다.

[0032] 함침 용액의 구성성분의 조합은 주위 조건, 즉 실온 및 주위 압력에서 수행될 수 있다. 상승된 온도가 때때로

구성성분, 특히 VI족 화합물 및 VIII족 화합물의 용해를 돕기 위해 필요하다. 이러한 상승된 온도는 전형적으로 약 50℃ 내지 약 95℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 95℃의 범위이다. 약 95℃ 초과의 온도 및/또는 상승된 압력이 적용될 수 있지만(예를 들어, 열수 제조), 필요로 하지 않는다. 중합이 열적으로 개시되는 동안 단량체가 용액 중에 포함될 경우, 용액이 가열되는 온도는 중합이 개시되는 온도 미만으로 유지되거나, 바람직하게는 용액의 임의의 가열이 완료된 후 단량체 종이 첨가된다.

[0033] 용액의 추가의 의도된 사용에 실용적인 농도를 갖는 용액을 제조하는 것이 편리하다. 본 발명에서 실시된 바와 같이 이들 용액이 이용되어 지지된 촉매를 형성할 수 있다. VI족 금속을 기반으로 하는 적합한 농도(또는 하나 초과의 VI족 금속이 조성물에 존재하는 경우, 이들의 총량)는 전형적으로 1.39 mol/L 내지 약 6 mol/L의 범위, 바람직하게는 약 2.1 mol/L 내지 약 4.2 mol/L의 범위이다.

[0034] 보다 농축된 함침 용액의 제조 방법은 알려져 있으며, 예를 들어 국제 공개 제WO 2011/023668호에 기술되어 있다.

[0035] 상기 기재된 바와 같이 형성된 본 발명의 함침 용액은 극성 용매 중에 퍼옥소몰리브도코발테이트 또는 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물을 포함하는 용액이다. VI족 금속 및 VIII족 금속의 농도 및 이들의 선호도는 상기 기재된 바와 같다. 이들 용액에서, VI족 금속 및 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이다.

[0036] 시약의 조합이 상기 언급된 바와 같이 용액을 형성하는 데 사용될 때, 상이한 금속을 갖는 종의 혼합물이 용액 중에 존재할 것이다. 예를 들어, 몰리브덴 화합물 및 텅스텐 화합물이 사용되는 경우, 생성물 용액은 몰리브덴 및 텅스텐을 포함할 것이다. 또 다른 예에서, 코발트 화합물 및 니켈 화합물이 사용되는 경우, 용액은 코발트 및 니켈을 포함할 것이다. 원하는 경우, 화합물의 VI족 금속들이 상이한 VI족 금속 화합물 및 화합물의 VIII족 금속들이 상이한 VIII족 금속 화합물과 같은 시약의 혼합물이 용액 조성물을 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0037] 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 공정은 I) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 용매, 및 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 다음의 임의의 조합으로 함께 합쳐서

[0038] a) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 및 용매,

[0039] b) 담체, 하나 이상의 단량체 종, 및 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 또는

[0040] c) 담체 및 함침 용액, 합침된 담체를 형성한 다음, 함침된 담체를 하나 이상의 단량체 종과 혼합,

[0041] 단량체 함유 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 하나 이상의 단량체 종은 용매 중에 가용성이고, 탄소-탄소 불포화 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 중합 개시제가 화학적 물질일 때, 개시제는 단계 I)의 상기 임의의 조합 a), b), 및 c)에 포함될 수 있다. 단계 II)는 단량체 함유 혼합물 중의 단량체 종의 중합을 개시하여 중합된 생성물을 형성하는 단계를 포함한다. 단계 III)은 I)에서 단량체 함유 혼합물이 a)에서와 같이 형성될 때, 수행되고,

[0042] A) II)의 중합 동안 함침 용액 및 단량체 함유 혼합물을 접촉시키거나,

[0043] B) 중합된 생성물 및 함침 용액을 접촉시키는 단계를 포함한다. 지지된 촉매가 형성된다. 공정에서, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이다. 공정에 이용되는 함침 용액은 극성 용매, 적어도 하나의 VI족 금속, 및 적어도 하나의 VIII족 금속을 포함한다. 예를 들어 건조에 의해 지지된 촉매로부터 과량의 용매를 제거하는 것이 권장되는 추가 단계이다.

[0044] 개시제가 상기 공정에 포함될 수 있다. 상기 공정에 사용될 때, 개시제는 a), b), 또는 c)에서 도입될 수 있다. c)에서와 같은 성분(ingredient)을 조합할 때는 함침된 담체가 형성된 후에 개시제가 도입된다.

[0045] 본 발명은 특성은 특히 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물이 사용될 때 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 공정에서 담체 입자의 응집이 거의 없거나, 없다는 것이다. 생성되는 비-응집된 촉매 입자는 일반적으로 자유 유동성이고, 서로 부착되지 않는다. 개시제가 사용될 때, 소량의 함침 용액이 담체를 빠져나갈 수 있고, 일부 중합체는 담체 외부에 형성될 수 있어서 일부 응집을 초래하며, 이는 임의의 응집된 입자에 최소한의 힘을 적용하여(예를 들어, 손으로 두드려서) 용이하게 제거된다. 본 발명의 또 다른 특성은 담체 입자가 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 공정에 의해 크기 및 형상이 변경되지 않는다는 것이다. 예를 들어, 약 2 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는 담체 입자는 약 2 ㎜의 평균 입자 크기를 갖는 촉매 입자가 된다.

[0046] 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 공정에서, 함침 용액 중의 모든 구성성분은 함침 단계를 개시하기 전에 용해되어야 한다. 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물이 단량체 함유 혼합물의 일부를 형성할 때, 단량체 종은 바람직하게는 혼합물의 임의의 가열이 종결된 후에 혼합물과 조합된다. 열적 개시된 중합의 단량체의 경우, 단량체 함유 혼합물의 형성 동안 온도는 중합의 개시 온도 미만으로 유지된다.

[0047] 중합 반응은 일반적으로 발열성이기 때문에, 반응 용기는 적어도 중합 반응에 의해 도달되는 온도에 열 저항성이어야 한다.

[0048] 바람직한 실시형태에서, 공정은 극성 용매 중에 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물의 용액을 형성하는 단계, 선택적으로 열 활성화된 화학적 물질의 개시제 및 이어서 담체를 함침 용액에 첨가한 다음, 함침 용액과 담체를 일정 기간, 예를 들어 0.5 내지 10시간 동안 낮은 열(예를 들어, 30℃ 내지 60℃)에서 에이징(aging)하여 담체의 기공 내로 함침 용액을 촉진하는 단계를 포함한다. 함침 용액이 화학적 물질의 개시제를 함유할 때, 에이징 후에 혼합물은 바람직하게는 중합 반응이 시작하는 하나 이상의 온도에서 가열된다. 일반적으로, 선택되는 온도(들)는 중합을 개시하는 데 필요한 온도이거나 해당 온도보다 약간 높다. 최종 촉매에서 VI족 금속 및 VIII족 금속의 양을 감소시키므로 함침 용액 중 일부가 담체 기공 외부로 빠져나가는 것을 방지하기 위해 중합 동안 열 방출의 제어가 권장된다. 중합 반응은 생성되는 발열을 통해 모니터링될 수 있다. 중합 반응이 종료될 때, 생성물은 바람직하게는 건조되어 용매(들)를 제거한다. 대기압에서, 건조(용매 제거)는 바람직하게는 약 25℃ 내지 약 200℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 150℃, 보다 더 바람직하게는 약 75℃ 내지 약 125℃의 온도에서 수행된다. 감압 및/또는 진공 조건이 건조에 사용될 수 있다. 건조 온도(들)는 중합체의 분해 온도보다 낮아야 하며; 중합체의 분해 온도는 하나 이상의 촉매 특성(담체, VI족 금속, VIII족 금속, 및 이들의 양)에 따라 달라질 수 있다.

[0049] 단량체 함유 혼합물은 적어도 하나의 담체 및 적어도 하나의 단량체 종을 포함한다. 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 또는 함침 용액은 선택적으로 단량체 함유 혼합물을 형성하는 데 담체 및 하나 이상의 단량체 종과 함께 포함된다. 단량체 함유 혼합물 중에 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 또는 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물의 용액을 포함시키는 것이 권장되고 바람직하다. 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물이 단량체 함유 혼합물 중에 포함되지 않을 때, 함침 용액은 단량체 함유 용액의 중합된 생성물과 혼합될 수 있으며; 대안적으로, 함침 용액은 중합 동안 단량체 함유 혼합물과 접촉하게 될 수 있다.

[0050] 본 발명의 공정에서, 중합체를 형성하기 위한 단량체 종의 중합은 대개 적어도 하나의 개시제를 이용한다. 개시제는 열, 방사(예를 들어, UV), 화학적 물질, 및 이들의 조합을 포함한다. 개시제가 화학적 물질일 때, 이는 일반적으로 지지된 촉매에 잔여하며 촉매 성능에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 하나 초과의 개시제가 선택될 수 있을 때, 개시제(들)와 선택된 단량체(들)의 조합이 최적의 촉매 성능을 허용하는지 여부를 결정하는 시험을 실행하는 것이 유용할 수 있다. 또 다른 고려 사항은 선택된 개시제(들) 및 단량체(들)가 함침 용액 중의 VI족 금속 및/또는 VIII족 금속 화합물의 용해도에 악영향을 미치지 않아야 한다는 것이다(예를 들어, 침전을 유발함에 의해). 예를 들어, 아크릴산과 개시제로서 퍼설페이트 염의 일부 중합에서, 칼륨 퍼설레이트가 니켈 및 몰리브덴을 함유하는 촉매에 대해 암모늄 퍼설레이트보다 더 양호한 개시제였음이 발견되었다(국제 공개 제WO 2014/056846호 참조). 아크릴아미드의 중합에서, 화학적 물질의 개시제가 사용될 때는 칼륨 퍼설페이트 및 암모늄 퍼설페이트가 바람직하다. 특정 개시제의 효과는 촉매 내에 존재하는 수소화 금속의 농도, 단량체, 및 촉매 작용이 수행되는 조건에 따라 달라질 수 있다.

[0051] 개시제가 화학적 물질(또는 열 또는 방사와 조합한 화학적 물질)일 때, 단량체의 중합을 개시하고, 용액 중에 존재하는 단량체, VI족 금속 화합물 및/또는 VIII족 금속 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 용해도에 악영향을 미치지 않는 임의의 적합한 화학적 물질의 개시제가 사용될 수 있다. 바람직한 화학적 물질의 개시제는 퍼설페이트 염, 예컨대 나트륨 퍼설레이트, 칼륨 퍼설페이트, 및 암모늄 퍼설페이트를 포함하며; 칼륨 퍼설페이트 및 암모늄 퍼설페이트가 보다 바람직하다. 과산화수소는 적합한 개시제이지만, 적어도 단량체가 아크릴아미드일 때, 일반적으로 퍼설페이트 염과 비교하여 단량체 대비 더 많은 양으로 사용될 필요가 있다. 추가로, 개시제가 과산화수소일 때, 담체가 중합에 대한 영향을 갖는 것이 발견되었으며, 중합은 알루미나 또는 티타니아가 담체일 때 관찰된다. 실리카 또는 알루미나와 실리카의 조합이 담체일 때, 중합은 개시제로서 과산화수소에 의해서는 관찰되지 않는다. 바람직하게는, 개시제가 과산화수소일 때, 담체는 알루미나, 티타니아, 또는 티타니아 함유 알루미나, 보다 바람직하게는 알루미나이다.

[0052] 적합한 개시제는 또한 선택된 단량체(들)의 (중합) 반응성에 좌우된다. 예를 들어, 실온에서 80℃까지의 온도의 증가와 조합하여 암모늄 퍼설페이트 또는 칼륨 퍼설페이트는 아크릴산 또는 아크릴아미드의 중합을 위한 적합한 개시제 조합이다. 그러나, 덜 용이하게 중합하는 단량체의 경우, 상이한 유형의 개시제 또는 상이한 조합의 개시제가 필요할 수 있다.

[0053] 고수율의 중합체를 제공하는 화학적 물질의 개시제의 양은 개시제, 단량체, 금속, 및 담체에 따라 달라질 수 있다. 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 퍼설페이트 염은 바람직하게는 단량체의 몰당 약 1.25 mmol 이상, 또는 약 1.25 mmol 내지 약 3 mmol, 보다 바람직하게는 단량체의 몰당 약 1.5 mmol 이상, 또는 약 1.5 mmol 내지 약 2.75 mmol이다. 중량의 측면에서, 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 퍼설페이트 염은 바람직하게는 단량체의 중량 대비 약 0.4 wt% 이상, 또는 약 0.4 wt% 내지 약 1.15 wt%, 보다 바람직하게는 단량체의 중량 대비 약 0.48 wt% 이상, 또는 약 0.48 wt% 내지 약 1.05 wt%이다.

[0054] 일부 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 암모늄 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량의 몰당 약 1.5 mmol 이상, 바람직하게는 약 1.75 mmol 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2 mmol 이상, 더욱더 바람직하게는 약 2.25 mmol 이상이다. 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 암모늄 퍼설페이트일 때 및 특히 개시제가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 몰당 약 1.5 mmol 내지 약 2.5 mmol, 바람직하게는 약 1.75 내지 약 2.5 mmol, 보다 바람직하게는 약 2 mmol 내지 약 2.5 mmol, 보다 더 바람직하게는 약 2.25 mmol 내지 약 2.5 mmol이다.

[0055] 중량의 측면에서, 일부 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 암모늄 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 중량 대비 약 0.48 wt% 이상, 바람직하게는 약 0.55 wt% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 0.63 wt% 이상, 더욱 더 바람직하게는 약 0.72 wt% 이상이다. 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 암모늄 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 중량 대비 0.48 wt% 내지 약 0.8 wt%, 바람직하게는 약 0.55 wt% 내지 약 0.8 wt%, 보다 바람직하게는 약 0.63 wt% 내지 약 0.8 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 0.72 wt% 내지 약 0.8 wt%이다.

[0056] 일부 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 칼륨 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 몰당 약 1.9 mmol 이상, 바람직하게는 약 2 mmol 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2.25 mmol 이상, 더욱더 바람직하게는 약 2.5 mmol 이상이다. 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 칼륨 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 몰당 약 1.9 mmol 내지 약 3 mmol, 바람직하게는 약 2 내지 약 3 mmol, 보다 더 바람직하게는 약 2.25 mmol 내지 약 2.75 mmol, 더욱더 바람직하게는 약 2.5 mmol 내지 약 2.75 mmol이다.

[0057] 중량의 측면에서, 일부 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 칼륨 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 중량 대비 약 0.75 wt% 이상, 바람직하게는 약 0.8 wt% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 0.85 wt%, 더욱더 바람직하게는 약 0.95 wt%이상이다. 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 개시제가 칼륨 퍼설레이트일 때 및 특히 단량체가 아크릴아미드일 때, 고수율의 중합체를 제공하는 퍼설페이트 염의 양은 단량체의 중량 대비 약 0.75 wt% 내지 약 1.15 wt%, 바람직하게는 약 0.8 wt% 내지 약 1.15 wt%, 보다 바람직하게는 약 0.85 wt% 내지 약 1.05 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 0.95 wt% 내지 약 1.05 wt%이다.

[0058] 본 발명의 특성 중 하나는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 공급원일 때, 일부 경우, 단량체 함유 용액의 구성성분이 중합 반응에 대한 개시제로서 작용할 수 있다는 것이다. 이들 경우, 중합 반응은 오직 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 및 담체가 단량체와 함께 존재할 때 개시한다. 담체 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물이 부재할 때, 중합은 개시제 없이 시작하지 않는다. 이롭게는, 이는 중합 반응의 개시를 원하기 전까지 용액으로부터 담체 또는 바람직하게는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 제외함으로써 중합 개시의 제어를 허용한다. 이들 무-개시제 중합의 경우, 담체는 일반적으로 알루미나, 실리카 함유 알루미나, 보리아 함유 알루미나, 티타니아 함유 알루미나, 또는 이들 담체의 임의의 둘 이상의 혼합물이며; 바람직하게는 담체는 알루미나이다. 담체 내로 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물 및 단량체의 함침 후, 전형적으로 주위 온도에서 화학적 개시제 없는 중합은 함침된 담체(단량체 함유 용액)를 약 50℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 내지 약 100℃의 하나 이상의 온도로 가열하는 것을 수반한다.

[0059] 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물과 담체의 조합이 중합을 개시하는 것으로 보이는 중합의 경우, 25℃에서 약 4개 이상의 등전점을 갖는 담체가 효과적이다. 담체가 알루미나(약 7개 또는 8개의 등전점) 및 티타니아(약 4개 내지 약 8개의 등전점)일 때 중합의 개시가 발생했지만, 담체가 실리카(약 1개 내지 약 3개의 등전점)일 때는 개시가 관찰되지 않았다.

[0060] 본 발명의 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물은 일반적으로 다른 수소화처리 촉매 시스템보다 몰리브덴 대비 더 높은 양의 코발트를 갖는다. 퍼옥소몰리브도코발테이트에서, Co:Mo 비는 일반적으로 약 0.5:2 내지 약 1.5:2, 보다 바람직하게는 약 0.75:2 내지 약 1.25:2, 보다 더 바람직하게는 약 1:2이다. 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물은 앤더슨 착물(Anderson complex)(예를 들어, $Co_3[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]$) 및/또는 유사한 모이어티를 포함하는 것으로 여겨진다.

[0061] 본 발명의 실행에서, 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물은 먼저 몰리브덴 화합물 및 산화제, 바람직하게는 과산화수소를 접촉시켜서 몰리브덴 함유 혼합물을 형성함으로써 제조된다. 몰리브덴 화합물은 극성 용매 중에 용해되고; 극성 용매 및 이의 선호도는 상기 기재된 바와 같다. 바람직한 실시형태에서, 몰리브덴 함유 혼합물은 약 30℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 80℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 75℃ 범위의 하나 이상의 온도에서 가열된다.

[0062] 몰리브덴 함유 혼합물은 코발트 화합물과 조합되어 몰리브덴-코발트 혼합물을 형성하고, 몰리브덴-코발트 혼합물은 분무 건조되어 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 수득한다. 바람직하게는, 몰리브덴 함유 혼합물은 코발트 화합물과 조합 동안 약 30℃ 내지 약 75℃, 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 65℃ 범위의 하나 이상의 온도에 있다. 분무 건조는 전형적으로 약 150℃ 이상, 바람직하게는 약 180℃의 주입구 온도 및 약 100℃의 배출구 온도에서 실시된다.

[0063] 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 형성하기에 적합한 몰리브덴 화합물 및 코발트 화합물 및 이들의 선호도는 본 발명의 촉매에 별도로 첨가될 때 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물에 대해 상기 기재된 바와 같다.

[0064] 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물을 형성하기에 적합한 산화제는 과산화수소를 포함한다. 과산화수소는 임의의 소기의 농도에서 사용될 수 있지만, 보다 높은 농도, 예를 들어 약 30% 이상을 갖는 용액이 바람직하다.

[0065] 산화제가 과산화수소일 때, 몰리브덴 대 과산화수소의 몰비는 약 1:4 내지 약 1:7, 바람직하게는 약 1:5 내지 약 1:6의 범위이다. 몰리브덴 화합물 및 코발트 화합물은 Co:Mo 비가 약 0.5:2 내지 약 1.5:2, 보다 바람직하게는 약 0.75:2 내지 약 1.25:2, 보다 더 바람직하게는 약 1:2이도록 하는 양이다.

[0066] 본 문서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "담체"는 촉매 지지체를 의미하도록 사용되며, 용어 "담체"는 용어 "지지체"와 상호교환적으로 사용될 수 있다. 본 문서 전반에 걸쳐, 용어 "담체"는 고체 형태 또는 사전 형상화된 담체를 지칭한다. 이러한 담체는 용매와 접촉될 때 주로 고체 형태를 유지한다. 용어 "담체"는 하나 이상의 용매, 특히 극성 용매 중에 거의 완전히 용해되는 전구체 염, 예컨대 나트륨 알루미네이트를 지칭하지 않는다.

[0067] 담체는 일반적으로 탄소 및/또는 무기 산화물이며, 미립자 다공성 고체이다. 탄소는 하나 이상의 무기 산화물, 예컨대 알루미나, 실리카, 티타니아, 또는 보리아와 조합하여 사용될 수 있으며; 실리카 및 특히 알루미나가 이들 조합에 바람직하다. 무기 산화물 담체는 종래의 산화물, 예를 들어 알루미나, 실리카, 실리카 함유 알루미나(예를 들어, 실리카-알루미나, 내부에 분산된 실리카-알루미나를 갖는 알루미나, 알루미나 코팅된 실리카, 실리카 코팅된 알루미나), 보리아 함유 알루미나, 티타니아 함유 알루미나, 마그네시아, 지르코니아, 보리아, 및 티타니아뿐만 아니라 이들 산화물의 조합으로 구성될 수 있다. 적합한 담체는 또한 전이 알루미나, 예를 들어, 에타, 세타, 또는 감마 알루미나를 포함한다. 바람직한 담체는 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 분산된 실리카-알루미나를 갖는 알루미나, 알루미나 코팅된 실리카, 또는 실리카 코팅된 알루미나, 특히 알루미나 또는 최대 약 20 wt%의 실리카, 바람직하게는 최대 약 12 wt%의 실리카, 보다 바람직하게는 약 0.25 wt% 내지 약 10 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 10 wt%의 실리카 함유 알루미나를 포함한다. 전이 알루미나, 예를 들어 에타, 세타, 또는 감마 알루미나 함유 담체가 특히 바람직하고, 감마-알루미나 담체가 가장 바람직하다.

[0068] 또 다른 바람직한 담체는 붕소(또는 보리아) 또는 티타늄(또는 티타니아)를 함유하는 알루미나, 특히 보리아-알루미나 또는 티타니아-알루미나이다. 알루미나가 붕소를 함유할 때, 붕소는 바람직하게는 B_2O_3로서 약 0.5 wt% 내지 약 20 wt%, 보다 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 15 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 2 wt% 내지 약 10 wt%의 양이다. 알루미나가 티타늄을 함유할 때, 티타늄은 바람직하게는 TiO_2로서 약 1 wt% 내지 약 50 wt%, 보다

바람직하게는 약 5 wt% 내지 약 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 15 wt% 내지 약 25 wt%의 양이다.

[0069] 담체는 보통 구 또는 바람직하게는 압출물의 형태의 종래의 방식으로 이용된다. 적합한 유형의 압출물의 예는 문헌에 개시되었으며; 예를 들어 U.S. 특허 제4,028,227호를 참조한다. 원통형 입자(중공일 수 있거나, 아닐 수 있음)뿐만 아니라 대칭 및 비대칭 다엽(polylobed) 입자(2, 3, 또는 4개의 엽)가 사용하기에 매우 적합하다. 담체 입자는 전형적으로 본 발명의 촉매를 형성하는 데 사용하기 전에 약 400℃ 내지 약 850℃ 범위의 온도에서 하소된다.

[0070] 다른 원소, 예컨대 붕소, 규소, 및/또는 티타늄을 담체 내로 도입하기 위해, 담체는 소기의 원자를 함유하는 화합물과 공압출되거나, 소기의 원자를 함유하는 화합물과 공침전되거나, 소기의 원자를 함유하는 화합물과 함침될 수 있다. 공압출을 위해, 화합물은 대개 산화물 또는 산소 함유 산(예를 들어, 붕소의 경우, HBO_2, H_3BO_3, 또는 B_2O_3)이다.

[0071] 다른 원소, 예컨대 붕소, 규소, 및/또는 티타늄을 무기 산화물 담체 내로 도입할 때, 전형적으로는, B_2O_3로서 약 0.5 wt% 내지 약 20 wt%, 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 10 wt%가 되는 충분한 붕소 함유 화합물이 사용되고; TiO_2로서 약 1 wt% 내지 약 50 wt%, 보다 바람직하게는 약 5 wt% 내지 약 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 약 15 wt% 내지 약 25 wt%가 되는 충분한 티타늄 함유 화합물이 사용되고; SiO_2로서 0.5 wt% 내지 약 15 wt%, 바람직하게는 약 0.75 내지 약 10 wt%, 보다 바람직하게는 약 0.8 내지 약 8 wt%가 되는 충분한 규소 함유 화합물이 사용된다. 이러한 유형의 바람직한 담체는 붕소 함유 알루미나, 규소 함유 알루미나, 티타늄 함유 알루미나, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0072] 특정 기공 치수가 본 발명의 실행에 필요하지는 않지만, 담체의 기공 부피(N_2 흡착을 통해 측정됨)는 일반적으로 약 0.25 내지 약 1 mL/g의 범위일 것이다. 비표면적은 일반적으로 약 50 내지 약 400 m^2/g, 바람직하게는 약 100 내지 약 300 m^2/g, 보다 바람직하게는 약 150 내지 약 275 m^2/g의 범위일 것이다(브라운-에메트-텔러(BET) N_2 흡착 방법을 사용하여 측정됨). 일반적으로, 촉매는 N_2 흡착에 의해 결정된 약 5 nm 내지 약 20 nm의 범위, 바람직하게는 약 6 nm 내지 약 15 nm 범위의 중위 기공 직경을 가질 것이다. 바람직하게는, 총 기공 부피의 약 60% 이상은 중위 기공 직경으로부터 대략 2 nm의 범위일 것이다. 상기 제공된 기공 크기 분포 및 표면적에 대한 값은 약 500℃에서 한 시간 동안의 담체의 하소 후에 결정된다.

[0073] 담체 입자는 전형적으로 약 0.5 mm 내지 약 5 mm, 보다 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 3 mm, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 2 mm의 평균 입자 크기를 갖는다. 담체의 크기 및 형상은 촉매를 형성하기 위한 공정에 의해 변경되지 않기 때문에, 촉매는 일반적으로 약 0.5 mm 내지 약 5 mm, 보다 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 3 mm, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 2 mm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0074] 본 발명의 촉매를 형성하는 데 사용되는 담체의 양은 담체와 수소화 금속의 총 중량 대비 약 40 wt% 내지 약 80 wt%, 바람직하게는 약 50 wt% 내지 약 70 wt%, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 60 wt% 내지 약 70 wt%이고, 수소화 금속은 이들의 산화물로 표시되며, 즉, 용매 및 단량체 종은 제외한다.

[0075] 담체의 함침 방법은 당업자에게 알려져 있다. 바람직한 방법은 적어도 하나의 VI족 금속 화합물과 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물의 공함침을 포함한다. 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 공정에서, 오직 하나의 함침 단계가 필요하다. 단일 함침 단계에서, 담체 및 함침 용액이 함께 합쳐지면, 실질적으로 모든 함침 용액이 촉매 내로 취해질 때까지 혼합물은 일반적으로 균질화된다. 당업계에서 기공 부피 함침 또는 초기 습윤 함침으로 알려진 이 기술에서, 함침 용액은 촉매의 기공에 의해 실질적으로 완전히 취해질 것이며, 이는 화학물질이 효율적으로 사용되도록 하고, 생성물에서 분진을 방지한다.

[0076] 함침 방법에 대한 광범위하게 다수의 변형이 존재할 수 있다. 따라서, 복수의 함침 단계를 적용할 수 있으며, 사용되는 함침 용액은 침착될 하나 이상의 구성성분 전구체 또는 이의 일부(순차적 함침)을 함유한다. 함침 기술 대신에, 침지 방법, 분무 방법 등이 사용될 수 있다. 다수의 함침, 침지 등의 단계를 수행할 때, 건조가 함침 단계들 사이에 수행될 수 있다. 그러나, 단일 함침 단계가 더 높은 생산률을 허용하고 비용이 더 적게 드는 더 빠르고, 더 간단한 공정이기 때문에 바람직하다. 단일 함침은 또한 더 양호한 품질의 촉매를 제공하는 경향이 있다.

[0077] 바람직한 1 단계 함침 절차에서, 필요한 농도의 VI족 금속 및 VIII족 금속을 갖는 용액이 제조되고, 이어서 단

량체 및 개시제(사용되는 경우)가 바람직하게는 실온에서 첨가된다. 보다 바람직하게는, 단량체가 첨가되고, 이어서 개시제(사용되는 경우)가 첨가된다. 필요한 경우, 금속, 단량체, 및 개시제(사용되는 경우)를 함유하는 함침 용액의 부피는 일반적으로 담체 기공 부피와 일치하도록 희석에 의해 조절된다. 원하는 경우, 하나 이상의 유기 첨가제가 이 지점에서 첨가될 수 있다. 용액의 온도는 바람직하게는 함침 용액 제조 동안 약 50℃ 미만으로 유지된다. 이어서, 함침 용액은 담체의 기공의 약 90% 내지 약 105%의 포화, 보다 바람직하게는 담체의 기공의 약 98% 내지 약 100%의 포화 상태로 담체와 조합된다. 촉매는 전형적으로는 약 50℃ 이하의 하나 이상의 온도에서 수분 이상 동안 에이징되도록 허용된다. 에이징 후, 중합이 유도된다. 일부 실시형태에서, 중합은 촉매를 약 70℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 75℃ 내지 약 85℃에서 약 30분 이상 동안 가열함으로써 유도된다. 대개, 중합은 중합 동안 방출된 발열을 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 중합이 완료되면, 촉매는 보통 약 50℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 80℃의 하나 이상의 온도에서 건조된다.

[0078] 바람직한 2 단계의 함침 절차에서, 필요한 농도의 VI족 금속 및 VIII족 금속을 갖는 용액이 제조되고, 이어서 필요한 경우, 금속을 함유하는 함침 용액의 부피가 일반적으로 담체 기공 부피와 일치하도록 희석에 의해 조절된다. 이 용액은 담체와 조합되고, 수득되는 고체는 약 50℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 80℃의 하나 이상의 온도에서 건조된다. 제2 함침 단계에서, 단량체 및 개시제(사용되는 경우)를 함유하는 용액이 탈이온수 중에 제조된다. 단량체 함유 용액은 담체의 기공의 약 90% 내지 약 105%의 포화, 보다 바람직하게는 담체의 기공의 약 98% 내지 약 100%의 포화 상태로 금속 함침된 담체와 조합된다. 금속 함침된 담체는 전형적으로 약 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 약 40℃ 이하의 하나 이상의 농도에서 약 60분 동안 에이징되도록 허용된다. 에이징 후, 중합이 유도된다. 일부 실시형태에서, 중합은 촉매를 약 70℃ 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 75℃ 내지 약 85℃에서 약 30분 이상 동안 가열하여 유도된다. 대개, 중합은 중합 동안 방출된 발열을 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 중합이 완료되면, 촉매는 보통 약 50℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 80℃의 하나 이상의 온도에서 건조된다.

[0079] 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물이 단량체 함유 혼합물의 일부를 형성할 때, 단량체 종의 중합은 바람직하게는 함침 단계 후에 수행되나, 중합은 담체의 함침 동안 시작될 수도 있다. 중합이 함침 후에 수행되는 경우, 중합은 과량의 용매 제거가 수행되는 경우 과량의 용매의 제거 전 또는 동안 수행될 수 있으며; 바람직하게는 중합은 과량의 용매의 제거 전에 수행된다. 마찬가지로, 함침 용액 및 담체가 함께 합쳐져서 함침된 담체를 형성하고, 이어서 단량체와 혼합될 때, 중합은 바람직하게는 과량의 용매 제거가 수행되는 경우 과량의 용매의 제거 전에 수행된다. 중합 단계 동안 용매 증발을 최소화하는 것이 권장되고 바람직하다.

[0080] 본 발명의 공정에서, 중합은 단량체 종을 단량체 중 적어도 일부를 중합시키기에 적합한 양으로 개시제에 노출하는 것에 의한 일반적인 방식으로 수행될 수 있다. 금속 및 담체가 둘 모두 존재하고 금속 중 적어도 일부가 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물의 형태일 때, 중합은 단량체 함유 용액을 약 50℃ 이상으로 가열하여 개시제 없이 수행될 수 있다. 개시제가 사용되는지 여부와 상관없이, 임의의 중합 억제제는 중합 반응을 시작할 때 비활성될 필요가 있다.

[0081] 적어도 하나의 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물이 단량체 함유 혼합물 중 일부를 형성하지 않을 때, 중합은 함침 전에 담체의 존재 하에 개시되고, 함침 용액은 중합 동안 또는 중합이 종료된 후에 단량체 함유 혼합물과 조합된다.

[0082] 촉매 내의 중합체는 탄소 골격을 갖고, 하나 이상의 고립 전자쌍을 갖는 작용기를 포함한다. 바람직하게는, 단량체 종의 작용기는 질소, 산소, 인, 및/또는 황을 포함한다. 적합한 작용기의 예는 하이드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 아미노기, 아미도기, 니트릴기, 아미노산기, 포스페이트기, 티올기, 술폰산기 등을 포함한다. 바람직한 작용기는 하이드록실기, 에스테르기, 아미도기, 및 카르복실 함유 기, 특히 카르복실산기를 포함하며; 카르복실산기 및 아미도기, 특히 아미도기가 보다 바람직하다.

[0083] 본 발명의 촉매의 일부로 형성된 중합체의 예는 폴리아크릴산, 폴리말레산, 폴리푸마르산, 폴리크로톤산, 폴리(펜텐)산, 폴리메타크릴산, 폴리디메타크릴산, 폴리(알릴알코올), 폴리(2-술포에틸)메타크릴레이트, 폴리(n-프로필)아크릴레이트, 폴리(하이드록시메틸)아크릴레이트, 폴리(2-하이드록시에틸)아크릴레이트, 폴리(2-카르복시에틸)아크릴레이트, 폴리(3-에톡시-3-옥소프로필)아크릴레이트, 폴리(메틸카르바밀에틸)아크릴레이트, 폴리(2-하이드록시에틸)메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, 폴리(N-이소프로필)아크릴아미드, 폴리비닐아세트아미드, 폴리비닐-N-메틸아세트아미드, 폴리(N-하이드록시메틸)아크릴아미드, 폴리(N-허아드록시에틸)아크릴아미드, 폴리(N-메톡시메틸)아크릴아미드,

폴리(N-에톡시메틸)아크릴아미드, 폴리비닐 설페이트, 폴리비닐 설폰산, 폴리(2-프로필)-1-설폰산, 폴리비닐 포스페이트, 폴리비닐 포스폰산, 폴리(디메틸 알릴 포스페이트), 폴리(디에틸 알릴 포스페이트), 폴리비닐 포스폰산 등을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 바람직한 중합체는 폴리아크릴산, 폴리말레산, 폴리푸마르산, 폴리(2-카르복시에틸)아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 및 폴리(N-하이드록시에틸)아크릴아미드를 포함하며; 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴산, 특히 폴리아크릴아미드가 보다 바람직하다. 상기 언급된 바와 같이, 둘 이상의 단량체 종이 이용될 수 있으며; 이러한 경우, 형성되는 중합체는 공중합체이고, 상기 열거된 임의의 둘 이상의 중합체의 공중합체일 수 있다.

[0084] 지지된 촉매를 형성하는 데 사용되는 단량체는 대개 용매 중에 가용성일 것이기는 하지만, 단량체(들)로부터 형성되는 중합체는 촉매를 형성하는 데 사용되는 용매(들) 중에 가용성일 필요는 없다.

[0085] 본 발명의 공정은 지지된 촉매를 수득하며, VIII족 금속은 단일산화물로 계산된 약 1 내지 약 10 wt%, 바람직하게는 약 3 내지 약 8.5 wt%의 양으로 존재한다. 촉매 내의 VI족 금속이 몰리브덴일 때, 이는 일반적으로 몰리브덴 삼산화물로 계산된 약 35 wt% 이하의 양, 바람직하게는 약 15 내지 35 wt%의 양으로 존재할 것이다.

[0086] 적어도 VI족 금속 화합물 및 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물 또는 함침 용액이 중합 전 또는 동안 포함될 때, 지지된 촉매는 중합 단계의 종료 시 수득된다. 대신에 중합된 생성물이 형성되고, 이어서 중합 후에 함침 용액과 접촉되는 경우, 지지된 촉매는 함침 단계 또는 단계들의 종료 시 수득된다.

[0087] 선택적으로, 과량의 용매가 지지된 촉매로부터 제거된다. 제거되는 과량의 용매는 공기 중, 진공 하, 또는 불활성 가스의 존재 하에 수행될 수 있다. 용매 제거는 바람직하게는 지지된 촉매를 건조하여 달성된다. 지지된 촉매의 건조는 중합체 중 적어도 일부가 촉매 내에 유지되며, 즉, 중합체가 분해에 의해 완전히 제거되지 않는 이러한 조건 하에 실시된다. 따라서, 적용되는 건조 조건은 특정 중합체가 분해되는 온도에 좌우되며; 분해는 건조가 산소의 존재 하에 실시될 때 연소를 포함할 수 있다. 본 발명의 이들 공정에서, 건조는 약 50% 이상, 바람직하게는 약 70% 이상, 보다 바람직하게는 약 90% 이상의 중합체가 건조 후에 여전히 촉매 내에 존재하는 이러한 조건 하에서 수행되어야 한다. 건조 동안 지지된 촉매 내에 가능한 많은 중합체를 유지하는 것이 바람직하지만; 건조 단계 동안 적어도 보다 쉽게 분해되는 중합체에 대한 일부 중합체의 손실은 언제나 피할 수 없다. 약 270℃ 미만의 건조 온도가 중합체에 따라 필요할 수 있다. 일부 실시형태에서, 건조 온도는 바람직하게는 약 25℃ 내지 약 200℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 150℃, 보다 더 바람직하게는 약 75℃ 내지 약 125℃이고; 건조 온도(들)는 중합체의 분해 온도보다 더 낮아야 한다. 감압 및/또는 진공 조건이 건조 동안 사용될 수 있다.

[0088] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 지지된 촉매는 담체, 적어도 하나의 VI족 금속, 적어도 하나의 VIII족 금속, 및 중합체를 포함하며, VI족 금속 대 VIII족 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1이고, 중합체는 탄소 골격을 갖고, 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 작용기를 포함한다. 담체 및 이의 선호도는 상기 기재된 바와 같다. 본 발명의 지지된 촉매 내의 담체는 담체와 수소화 금속의 총 중량 대비 약 40 wt% 내지 약 80 wt%, 바람직하게는 약 50 wt% 내지 약 70 wt%, 그리고 보다 바람직하게는 약 60 wt% 내지 약 70 wt%의 양이고; 수소화 금속은 이들의 산화물로 표시되며, 즉, 중합체는 제외한다. 수소화 금속 및 이의 선호도는 상기 기재된 바와 같다. 중합체에서, 탄소 골격은 때때로 탄소-탄소 골격으로 지칭되며, 골격은 중합체의 주요 사슬이다. 지지된 촉매 내의 중합체 및 이의 선호도는 상기 기재된 바와 같다.

[0089] 선택적으로, 본 발명의 촉매는 황화 단계(처리)에 적용되어 금속 구성성분을 이들의 황화물로 전환시킬 수 있다. 본 명세서의 맥락에서, 문구 "황화 단계(sulfiding step)" 및 "황화 단계(sulfidation step)"는 황 함유 화합물이 촉매 조성물에 첨가되는 임의의 공정 단계를 포함하는 것을 의미하며, 촉매 내에 존재하는 수소화 금속 구성성분 중 적어도 일부가 직접 또는 수소에 의한 활성화 처리 후에 황화 형태로 전환된다. 적합한 황화 공정은 당업계에 알려져 있다. 황화 단계는 촉매가 인시츄(*in situ*)로 탄화수소 공급물을 수소화처리하는 데 사용될 반응기에 대해 엑스시츄(*ex situ*)로 발생할 수 있거나, 반응기에 대해 엑스시츄와 인시츄의 조합으로 발생할 수 있다.

[0090] 엑스시츄 황화 공정은 촉매가 탄화수소 공급물을 수소화처리하는 데 사용될 반응기 외부에서 발생한다. 이러한 공정에서, 촉매는 반응기 밖에서 황 화합물, 예를 들어 유기 또는 무기 폴리설파이드 또는 원소 황과 접촉되고, 필요한 경우, 바람직하게는 불활성 분위기 하에서 건조된다. 제2 단계에서, 물질은 선택적으로 공급물의 존재 하에 반응기 내의 상승된 온도에서 수소 가스로 처리되어 촉매를 활성화시키며, 즉, 촉매가 황화 상태가 되도록 한다.

[0091] 인시츄 황화 공정은 촉매가 탄화수소 공급물을 수소화처리하는 데 사용될 반응기 내에서 발생한다. 여기서, 촉매는 우세한 조건 하에서 황화수소(예를 들어, 디메틸 디설파이드)로 분해될 수 있는 황화제, 예컨대 황화수소 또는 화합물과 혼합된 수소 가스 스트림과 상승된 온도의 반응기 내에서 접촉된다. 우세한 조건 하에 황화수소로 분해될 수 있는 황 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물과 조합된 수소 가스 스트림을 사용하는 것이 또한 가능하다. 후자의 경우, 촉매를 추가된 황화제, 예컨대 디메틸 디설파이드를 포함하는 탄화수소 공급물(스파이크화 탄화수소 공급물(spiked hydrocarbon feed))과 접촉시킴으로써 촉매를 황화시키는 것이 가능하고, 공급물 내에 존재하는 황 성분은 촉매의 존재 하에 황화수소로 전환될 것이기 때문에 임의의 추가된 황화제 없이 황 함유 탄화수소 공급물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 다양한 황화 기술의 조합이 또한 적용될 수 있다. 스파이크화 탄화수소 공급물의 사용이 바람직할 수 있다.

[0092] 촉매가 인시츄 황화 단계에 적용될 때, 촉매는 황화가 완료되기 전에 공정 동안 형성된 오일 및 물의 존재 하에 고온에 노출된다. 오일 및 물의 존재 하에 고온에 대한 이러한 노출은 촉매 활성에 역효과를 미치는 것으로 보이지 않는다. 이론에 기대고자 하는 바 없이, 중합체는 저분자량의 유기 첨가제를 갖는 당업계에 기재된 촉매와 비교하여 침출 또는 증발에 더 내성이 있는 것으로 여겨진다.

[0093] 본 발명의 촉매 조성물은 공정이 선택적인 황화 단계를 포함하는지 여부와 상관없이 상기 기재된 공정에 의해 제조된 것들이다.

[0094] 이론에 기대고자 하는 바 없이, 수소화 금속의 관찰된 더 큰 분산 및 약한(낮은) 금속-지지체 상호작용 둘 모두는 상기 기재된 작용기를 갖는 단량체를 이용하여 지지된 촉매 내에 중합체를 형성함으로써 달성된다. 이러한 중합체는 기공 네트워크 전반에 걸쳐 수소화 금속을 분산시키도록 돕는 것으로 가정된다. 또한, 이론에 기대고자 하는 바 없이, 수소화 금속은 중합체와 상호작용하는 것으로 여겨지며, 이는 수소화 금속을 지지체의 기공 공간에 분산시킨다. 황화 분위기에서 촉매의 활성화는 중합체의 작용기의 헤테로원자의 적어도 일부를 황으로 대체하는 것으로 또한 가정되며, 이는 수소화 금속이 서로 클러스터링되거나 지지체와 상호작용하는 것을 최소화 또는 방지하도록 돕는 것으로 여겨지고, 최소화된 클러스터링 및/또는 지지체와의 상호작용은 결국 관찰된 향상된 촉매 활성에 기여하는 것으로 여겨진다. 또한, 중합체(황화 후)는 수소화 금속의 소결을 저해하여 지지된 촉매의 개선된 안정성에 기여할 수 있다는 이론이 제시된다.

[0095] 본 발명의 촉매 조성물은 광범위한 범위의 탄화수소 공급물의 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황에 사용될 수 있다. 적합한 공급물의 예는 중간 유분, 케토, 나프타, 진공 가스 오일, 중질 가스 오일 등을 포함한다.

[0096] 본 발명의 방법은 탄화수소 공급물의 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황 방법이며, 방법은 탄화수소 공급물 및 본 발명의 촉매를 접촉시키는 단계를 포함한다. 탄화수소 공급물의 수소화처리는 공급물을 수소화처리 조건에서 본 발명의 촉매 조성물의 존재 하에 수소로 처리하는 것을 수반한다.

[0097] 종래의 수소화처리 공정 조건, 예컨대 250℃ 내지 약 450℃ 범위의 온도, 약 5 내지 250 bar(약 $5x10^5$ Pa 내지 약 $2.5x10^7$ Pa) 범위의 반응기 주입구 수소 분압, 약 0.1 내지 약 10 vol./vol.hr 범위의 공간 속도, 및 약 50 내지 약 2000 NL/L 범위의 H_2/공급물 비가 적용될 수 있다.

[0098] 실시예에 나타낸 바와 같이, 다른 촉매 구성성분 대비 최대 적어도 20 wt%의 중합체 로딩량이 달성되었다. 지지된 촉매 내에 존재하는 중합체의 양(중합체 로딩량)은 다른 촉매 구성성분 대비 단량체의 양이 상기 정의된 방식과 유사하게 정의된다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 촉매 내의 중합체의 양은 임의의 용매를 제외한 촉매를 형성하는 데 사용되는 다른 구성성분의 총 중량 대비 wt%로 표시된다. 예를 들어, 촉매의 다른 구성성분의 총 중량이 100 그램인 경우, 중합체의 10 wt%는 10 그램이다. 본 발명에서, 중합체 로딩량은 일반적으로 담체, VI족 금속, 및 VIII족 금속을 포함하는 촉매 내의 다른 구성성분의 총 중량 대비 약 1.5 wt% 이상, 바람직하게는 약 1.5 wt% 내지 약 35 wt% 범위이나, 이들 범위 밖의 양이 본 발명의 범주 내에 있으며, VI족 금속 및 VIII족 금속은 이들의 산화물로 표기되고; 임의의 용매의 중량은 제외된다. 중합체 로딩량은 특히 중합체가 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴아미드일 때 촉매의 다른 구성성분의 총 중량 대비 약 3 wt% 내지 약 30 wt%의 범위, 보다 더 바람직하게는 약 5 wt% 내지 약 25 wt%의 범위, 더욱더 바람직하게는 약 10 wt% 내지 약 25 wt%의 범위이다.

[0099] 다음 실시예는 예시의 목적을 위해 제시되며, 본 발명의 범주에 대한 제한을 부여하도록 의도되지 않는다.

[0100] 하기 몇몇의 실시예에서, 탄소 수율(C-수율)이 기록된다. 탄소 수율은 단량체를 통해 샘플 내로 도입되고 물질의 건조 후에 여전히 존재하였던 탄소의 %로 정의된다.

[0101] 일부 경우, 촉매 활성은 상대적인 중량 활성(RWA)로 기록된다. 수소화탈황(HDS) 및 수소화탈질소(HDN) 둘 모두의 상대적인 중량 활성은 비교 실행에 대해 기록되며, 비교 실행의 촉매적 활성은 임의의 값(예를 들어, 100)으로 설정되고, 시험되는 촉매의 RWA는 비교 촉매 실행에 대한 값의 배수로 기록된다.

[0102] **실시예 1**

[0103] 먼저 MoO_3(168.2 g)과 H_2O_2(수성, 30%, 648 g)와 물(581.5 g)을 Mo : H_2O_2의 1 : 5 내지 6 비로 함께 혼합하고, 70℃로 가열함으로써 퍼옥소몰리브도코발테이트(즉, 코발트 및 몰리브덴을 함유하되, 인은 함유하지 않음)의 저장 공급물을 제조하였다. 아마도 퍼옥소몰리브데이트의 형성에 의해 유발된 발열 반응이 이 온도 주위에서 발생하였다. 발열이 가라앉은 후, 혼합물이 50 내지 60℃로 냉각되도록 하였다. 이어서, 코발트 카르보네이트($CoCO_3$, 74.4 g, 43.5 g CoO에 대한 당량)를 첨가하고, 혼합물을 적어도 1시간 동안 교반하였다. 보다 농축된 용액을 형성하기 위해 물을 증발시키는 것에 의해 비-가용성 침착물이 형성되었으며, 이는 용액이 단순한 증발에 의해 농축될 수 없음을 나타내며, 따라서 용액을 분무 건조에 의해 농축시켜서 고체를 수득하였다. 단량체 또는 개시제는 퍼옥소몰리브도코발테이트의 저장 공급물 중에 존재하지 않았다. 분무 건조된 고체를 물 중에 용해시켜서 함침을 위한 소기의 농도의 코발트와 몰리브덴을 제조하였다.

[0104] **실시예 2**

[0105] 몇몇의 샘플을 상이한 중합 개시제 및/또는 상이한 양의 중합 개시제를 이용하여 알루미나와 아크릴아미드로부터 제조하였다. 아크릴아미드는 조합된 단량체와 담체의 중량 대비 20 wt%였다. 중합 후, 샘플을 80℃에서 건조하였다. 샘플을 헬륨 하에 600℃에서 방출된 가스 분석(EGA)에 의해 분석하였다. 가열에 의해 생성된 일부 화합물은 아크릴로니트릴과 아크릴아미드였으며, 이들은 독성인 것으로 알려져 있다. EGA 처리 후 남은 탄소의 양을 소기의 생성물 내의 탄소의 양으로 나눠서 탄소 수율과 유사한 중합체 수율을 계산하였고, 중합체 수율은 하기 표 1에 기록되어 있다.

[0106] **표 1**

실행	개시제	개시제 양	중합체 수율
1	칼륨 퍼설페이트	0.5 wt%	40%
2	암모늄 퍼설페이트	0.5 wt%	66%
3	암모늄 퍼설페이트	0.75 wt%	86%
4	칼륨 퍼설페이트	0.75 wt%	81%
5	칼륨 퍼설페이트	1 wt%	98%
6	암모늄 퍼설페이트	1 wt%	87%
7	H_2O_2	1 wt%	38%
8	H_2O_2	5 wt%	69%
9	H_2O_2	10 wt%	80%
10	퍼옥소몰리브도코발테이트	--	82%

[0107]

[0108] 과산화수소가 개시제일 때 중합에 대한 담체의 영향을 유의하며, 이는 pH 효과인 것이라는 이론이 제기되나, 확실하지는 않다.

[0109] **실시예 3**

[0110] 용액 중의 CoO로서의 5.4 wt%와 MoO_3으로서의 26 wt%를 제공하는 양으로 실시예 4에서 제조된 퍼옥소몰리브도코발테이트 저장 공급물과 물로부터 몇몇의 샘플을 제조하였다. 아크릴아미드(AAM), 알루미나, 및 일 실행에서는 칼륨 퍼설페이트(PPS)를 금속 함유 용액과 혼합하였다. 함침 및 에이징 후, 각각의 혼합물을 80℃에서 가열하고, 발열의 존재를 모니터링하였다. 발열은 중합 반응의 발생을 나타낸다. 결과는 표 2에 요약되어 있다. 실행 11C 및 12C는 비교이다.

[0111] **표 2**

실행	AAM	퍼옥소 MoCo	PPS	알루미나	발열
11C	1.49 g	0	0	5 g	아니오
12C	1.49 g	2.90 g	0	0	아니오
13	1.49 g	2.90 g	0	5 g	예
14	1.49 g	2.90 g	15 mg	5 g	예

[0112]

[0113] 표 2의 결과는 퍼옥소몰리브도코발테이트 단독으로는 중합을 유발하지 않을 것이며; 퍼옥소몰리브도코발테이트 및 알루미나 또는 개시제 둘 모두가 중합을 발생하는 데 존재하는 것이 필요함을 나타낸다.

[0114] 1 단계의 함침 절차의 경우, 필요한 농도의 몰리브덴과 코발트를 갖는 용액을 몰리브덴 화합물 및 코발트 화합물 또는 퍼옥소몰리브도코발테이트 화합물로부터 제조하였다. 이어서, 단량체를 실온에서 첨가한 다음, 개시제(사용될 때)를 첨가하였다. 이후, 금속 및 단량체 및 사용될 때 인 및/또는 개시제를 함유하는 함침 용액의 부피를 탈이온수로 희석하여 100%의 지지체 기공 부피로 조절하였다. 원하는 경우, 유기 첨가제를 이 지점에서 첨가할 수 있다. 용액을 온도를 1 단계의 함침 절차의 용액의 제조 동안 50℃ 미만으로 유지하여 함침이 완료되기 전에 용액에서의 중합을 방지하였다. 최종 용액은 투명한 액체이어야 한다. 이어서, 최종 용액을 알루미나 압출물 상에 이의 기공의 90 내지 105% 포화 상태로 도입하였다. 촉매를 50℃ 미만에서 적어도 60분 동안 에이징하여 중합을 유도하지 않고 알루미나 압출물 전반에 걸쳐 용액이 균질하게 분포되도록 하였다. 에이징 후, 촉매를 70 내지 90℃로 적어도 30분 동안 가열하여 중합을 유도하였다. 중합 동안 방출된 발열을 측정하여 중합을 모니터링하였다. 중합이 완료되면, 촉매를 50 내지 150℃의 온도에서 건조하여 과량의 물을 제거하였다.

[0115] 2 단계의 함침 절차의 경우, 단량체 및 개시제(사용될 때)가 용액 중에 존재하지 않는 것을 제외하고 1 단계 절차에 대해 기재된 바와 같이 필요한 농도의 몰리브덴 및 코발트를 갖는 용액을 제조하였다. 이 용액을 알루미나 압출물과 조합하고, 상기 기재된 바와 같이 건조하였다. 제2 함침 단계에서, 단량체 및 사용될 때, 개시제를 함유하는 용액을 탈이온수 중에 제조하였다. 단량체 함유 용액을 금속 함침된 알루미나 압출물 상에 이의 기공의 90 내지 105% 포화 상태로 도입하였다. 촉매는 40℃에서 적어도 60분 동안 에이징되도록 하고, 이어서 촉매를 70 내지 90℃로 적어도 30분 동안 가열하여 중합시켰다. 중합 동안 방출된 발열을 측정하여 중합을 모니터링하였다. 중합이 완료되면, 촉매를 50 내지 150℃의 온도에서 건조하여 과량의 물을 제거하였다.

[0116] 다음의 일부 실시형태에서, DEG는 최신 첨가제인 것으로 간주되기 때문에 디에틸렌 글리콜(DEG)를 비교 용액에 사용하였다. 이와 관련하여 U.S. 특허 제6,753,291호 및 제6,923,904호를 참조한다.

[0117] **실시예 4**

[0118] *Co 및 Mo 함유 중합체 개질된 촉매의 제조*

[0119] 본 실시예의 모든 실행의 촉매를 상기 기재된 1 단계 함침 단계 및 실시예 1에서 제조된 퍼옥소몰리브도코발테이트의 저장 공급물 중 일부를 사용하여 제조하였다. 일부 샘플은 아크릴아미드(AAM) 및 저장 용액 중 일부로 제조하였다(실행 15, 16, 및 17). 샘플을 제조하기 위해, 다량의 저장 용액을 둥근 바닥 플라스크 내로 칭량하였다. 일부 샘플은 아크릴아미드를 함유하지 않았다. 함침 단계의 적절한 지점에서, 아크릴아미드(및 때때로 칼륨 퍼설레이트, PPS)를 첨가하였다. 271 m^2/g의 표면적을 갖는 감마-알루미나의 압출물을 담체로 사용하였다. 시약의 양 및 일부 촉매 특성은 하기 표 3에 열거되어 있다. 표 3에서, Co, Mo, 및 알루미나의 양은 담체와 수소화 금속의 총 중량 대비 기록하고; 단량체, 개시제, 및 유기 첨가제의 양은 촉매의 총(건조) 중량 대비이며, 촉매의 총 중량은 MoO_3, CoO, 단량체, 개시제를 포함하지만, 유기 첨가제는 포함하지 않는다. 유기 첨가제는 디에틸 글리콜(DEG)이었다. 실행 15C 및 16C는 비교이다.

[0120] 비교 실행(19C)에서, 아크릴아미드와 알루미나의 용액을 제조하고, 80℃로 가열하였고; 발열이 관찰되지 않았으며, 이는 중합이 발생하지 않았음을 나타내는 것으로 해석되었다. 또 다른 비교 실행(18C)에서, 몰리브덴과 코발트와 아크릴아미드의 용액을 제조하고, 80℃로 가열하였고; 발열이 관찰되지 않았으며, 이는 중합이 발생하지 않았음을 나타내는 것으로 해석되었다. 대조적으로, 발열이 실행 16(15° 증가) 및 실행 17(10° 증가)에 대해서는 관찰되었다.

[0121] **표 3**

실행	촉매 함량			시약의 양			중합체 형성?
	MoO_3 (wt%)	CoO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	AAM (wt%)	PPS (wt%)	DEG (wt%)	
15	24.0	6.2	69.8	20	0.2	---	예
16	27.5	7.2	65.3	20	0.2	---	예
17	27.5	7.2	65.3	20	---	---	예
18C	예	예	---	예	---	---	아니오
19C	---	---	예	예	---	---	아니오
15C	24.0	6.2	69.8	---	---	20	---
16C	27.5	7.2	65.3	---	---	20	---

[0122]

[0123] **도 1**은 실행 17의 것과 유사한 발명 촉매(실선; 개시제 없음) 및 실행 17과 유사하되, 인을 함유하는 비교 실행(점선)에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 이 비교 샘플은 제조 동안 발열과 같은 중합의 징후를 나타내지 않았다. 또한, 문헌(*Journal of the Korean Physical Society*, 1998, **32**, 505-512)에 대한 비교를 기반으로 1430 cm^{-1}에서의 아크릴아미드 C-N 스트레치(stretch) 및 1053 cm^{-1}에서의 $-CH_2-$ 로킹(rocking)(점선)과 같은 아크릴아미드의 일부 특성이 비교 샘플의 FT-IR 스펙트럼에서는 인식될 수 있다. 실행 17의 것과 유사한 발명의 촉매의 경우, FT-IR 스펙트럼(점선)은 특유의 아크릴아미드 신호, 예컨대 1612 cm^{-1}에서의 C-C 스트레치의 비출현 및 폴리아크리아미드 신호, 예컨대 1465 cm^{-1}에서의 $-CH_2-$ 변형 및 1420 cm^{-1}에서의 C-N 스트레치의 출현을 나타내며 성공적인 중합을 시사한다. 이들 촉매의 불균질성은 전반적인 특성화를 방해한다.

[0124] **실시예 5**

[0125] *Co 및 Mo 함유 촉매의 활성화 시험*

[0126] 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조된 촉매를 분쇄하고; 125 내지 310 μm의 분말 분획을 체질에 의해 단리하였다. 125 내지 310 μm의 분획을 수소화탈황 및 수소화탈질소에서의 이들의 성능에 대해 평가하였다. 시험을 실행하기 직전에 촉매를 디메틸 디설파이드(2.5 wt% S) 스파이크화 직류 가스 오일(SRGO)과 접촉시켜서 촉매를 황화시켰고; 사전 황화 조건은 표 4A에 제시되어 있다. 촉매 시험을 고처리량 시험 유닛(HTU)을 사용하여 수행하였다. 15℃에서 0.849 g/mL의 밀도, 13713 ppm의 황 함량, 및 121 ppm의 질소 함량을 갖는 SRGO 공급물을 시험에 사용하였다. 시험에 사용된 3개의 상이한 조건은 표 4B에 제시되어 있다.

[0127] **표 4A**

사전 황화 조건	공급물	P, bar	LHSV,* 1/hr	H_2/오일, NL/L	Rxn T, 시작	Rxn T, 종료	Rxn T, 경사	시간
A	2099	45	3	300	50℃	65℃	10℃/hr	24 hr
B	2099	45	3	300	65℃	250℃	34.3℃/hr	7.6 hr
C	2099	45	3	300	250℃	320℃	20℃/hr	8.5 hr

[0128]

[0129] *LHSV는 액체 시간당 공간 속도이다.

[0130] **표 4B**

시험 조건	P, bar	WHSV,[1] 1/hr	H_2/오일, NL/L	T	TOS,[2] 일	nHDS[3]	nHDN[3]
1	45	5.25	200	315℃	3.0	1.3	1.0
2	45	4.76	200	350℃	6.7	1.2	1.0
3	30	1.73	200	350℃	9.7	1.1	1.0

[0131]

[0132] [1] WHSV는 중량 시간당 공간 속도이다.

[0133] [2] TOS는 스트림에 대한 시간이다.

[0134] [3] 수소화탈황(HDS) 및 수소화탈질소(HDN)에 대한 반응 차수.

[0135] 몇몇의 주기적 배수(drain)(샘플)를 각각의 시험 조건 동안 취하였다. 표 5는 몇몇의 샘플의 평균인 각각의 시험 조건에서의 평균 S 및 N 수뿐만 아니라 상이한 촉매의 상대적인 중량 활성(RWA)을 제시하고 있다. 수소화탈황(HDS) 및 수소화탈질소(HDN) 둘 모두에 대한 상대적인 중량 활성을 비교 실행에 대해 기록하며, 비교 실행의 촉매적 활성을 임의의 값(예를 들어, 100)으로 설정하고, 시험되는 촉매의 RWA는 비교 촉매 실행에 대한 값의 배수로 기록한다. 이들 실행에서, 중합체 함유 촉매를 사용하는 실행으로부터의 RWA는 100%로 정규화되었던 DEG 함유 촉매를 사용하는 실행으로부터의 RWA에 대해 제공된다. 디에틸렌 글리콜을 함유하고 촉매 조성이 달리 동일한 촉매와 비교할 때 유의한 촉매적 활성 증가가 폴리아크릴아미드를 함유하는 촉매에 대해 달성되었다(표 5 참조). 중량 기준에 대한 HDS 활성 증가는 시험 조건 및 촉매 조성에 따라 약 10 wt% 내지 약 20 wt%이다. 실행 15C 및 16C는 비교이며; 실행 15C는 실행 15에 대한 비교이고, 실행 16C는 실행 16 및17에 대한 비교이다.

[0136] **표 5**

	촉매	15	15C	16	16C	17
	촉매 특성	20 wt% AAM	20 wt% DEG	20 wt% AAM	20 wt% DEG	20 wt% AAM (개시제 없음)
	로딩된 촉매	0.67 g	0.69 g	0.73 g	0.72 g	0.73 g
조건 1	ppm S	2274	2538	2218	2664	2195
	RWA HDS	111%	100%	113%	100%	115%
	ppm N	83	86	78	88	77
	RWA HDN	115%	100%	135%	100%	137%
조건 2	ppm S	269	355	184	338	177
	RWA HDS	112%	100%	124%	100%	127%
	ppm N	34	45	18	39	17
	RWA HDN	130%	100%	171%	100%	174%
조건 3	ppm S	58	100	33	86	32
	RWA HDS	118%	100%	125%	100%	125%
	ppm N	26	36	15	30	15
	RWA HDN	131%	100%	149%	100%	149%

[0137]

[0138] **실시예 6**

[0139] *Co 및 Mo 함유 중합체 개질된 촉매의 제조*

[0140] 실시예 4에서 제조된 퍼옥소몰리브도코발테이트의 저장 공급물 중 일부 및 압출된 알루미나 담체를 사용하여 아크릴아미드(AAM)과 함께 Co 및 Mo를 함유하는 촉매 샘플을 제조하기 위해 실시예 4의 절차를 따랐다. 일부 알루미나 담체는 붕소, 규소, 또는 티타늄을 함유하였고; 붕소는 알루미나와의 공압출에 의해 도입되었고; 티타늄은 함침에 의해 도입되었고, 규소는 공침전에 의해 도입되었다. 공압출에 대한 절차는 예를 들어 국제 공개 WO 제2010/121807호에 기술되어 있다. 본 실시예의 모든 실행의 촉매는 상기 기재된 1 단계 함침 방법을 사용하여 제조하였다. 시약의 양 및 일부 촉매 특성은 표 6에 열거되어 있다. 표 6에서, Co, Mo, 및 알루미나의 양은 담체와 수소화 금속과 인의 총 중량 대비 기록하고; 단량체, 개시제, 및 유기 첨가제의 양은 알루미나와 MoO_3과 CoO의 총(건조) 중량 대비이다.

[0141] **표 6**

실행	촉매 함량		Al_2O_3 표면적, m^2/g	시약의 양		
	MoO_3 (wt%)	Co:Mo (몰)		Al_2O_3 (wt%) 내 도판트	AAM* (wt%)	PPS* (wt%)
A	24.1	0.5	348	--	17.9	0.18
B	24.4	0.5	271	--	18.1	0.18
C	24.0	0.5	186	--	17.8	0.18
D	25.1	0.5	260	SiO_2 (8.0)	18.6	0.19
E	26.0	0.5	252	B_2O_3 (2.7)	19.3	0.19
F	22.7	0.5	268	TiO_2 (10)	16.8	0.17

[0142]

[0143] *AAM은 아크릴아미드이고; PPS는 칼륨 퍼설페이트이다.

[0144] 표 6에 열거된 실행으로부터의 샘플을 주사 전자 현미경 에너지 분산형 x-선(SEM-EDX) 라인스캔 분석에 적용하였다. 각각의 샘플을 진공(약 0.05 mbar) 하에 150℃에서 24시간 동안 건조하고, 이어서 대기압에서 에폭시 수지(EpoFix, Struers Inc.) 내에 임베딩(embed)하였다. 가능한 많이 압출물 내로의 수지 침투를 피하기 위해(< 5 μm), 수지를 임베딩 절차 전에 대략 70분 동안 사전 경화시켰다. 임베딩된 샘플을 분쇄하고, 질소 하에서 연마하여 대기에 대한 샘플의 노출을 최소화하고, 이어서 약 2 nm의 두께로 금층으로 코팅하였다. 라인스캔 측정을 주사 전자 현미경(Noran system 7; 공급원: LaB_6; 빔 전류: 4.2 nA를 갖는 Zeiss EVO MA 15) 상에서 수행하였다.

[0145] 결과는 100 그램의 담체(여기서, 알루미나)당 원소의 그램으로 **도 2-1** 내지 **도 2-3**에서 보여준다. 압출물(담체)의 단면적에 걸쳐, 단위 부피당 순수한 담체의 중량은 함침된 원소의 중량과 상관없이 변하지 않아서 원소의 그램은 원소가 담체 전반에 거쳐 존재하거나 단지 이의 표면 상에 존재하는지를 나타낸다. 라인스캔 그래프의 좌측 상의 원소의 규모는 라인스캔 그래프의 좌측 상의 원소의 규모보다 훨씬 더 적은 것을 유의한다. 그래프에서 탄소 및 질소의 분포는 상대적으로 편평하고, 이는 중합체가 실행 A 내지 F에서 전체 담체 전반에 걸쳐 형성됨을 나타낸다.

[0146] 본 명세서 또는 이의 청구범위 어디에서든 화학명 또는 화학식으로 언급되는 구성성분은 단수 또는 복수로 언급되든지 화학명 또는 화학적 유형으로 언급되는 또 다른 물질(예를 들어, 또 다른 구성성분, 용매 등)과 접촉하게 되기 전에 존재하는 것으로 식별된다. 존재하는 경우, 어떠한 화학적 변화, 변형, 및/또는 반응이 수득되는 혼합물 또는 용액에 발생하는지가 중요하지 않은데, 그 이유는 이러한 변화, 변형, 및/또는 반응이 명시된 구성성분을 본 개시내용에 따라 요구되는 조건 하에 함께 합친 자연스런운 결과이기 때문이다. 따라서, 구성성분은 소기의 작업을 수행하는 것과 연관되거나 소기의 조성물을 형성하는 데 함께 합쳐질 성분으로 식별된다. 또한, 이하에서 청구범위가 현재형 시제("포함하다(comprises)", "이다(is)" 등)로 물질, 구성성분, 및/또는 성분을 지칭할 수 있지만, 이는 본 개시내용에 따라 하나 이상의 다른 물질, 구성성분, 및/또는 성분과 먼저 접촉, 배합, 또는 혼합되기 직전의 시간에 존재하였던 물질, 구성성분, 또는 성분을 지칭한다. 따라서, 물질, 구성성분, 또는 성분이 본 개시내용 및 당업자에 따라 실시되는 경우 접촉, 배합, 또는 혼합 작업의 과정 동안 화학적 반응 또는 변환을 통해 이의 원래 정체성을 손실할 수 있다는 사실은 실질적인 문제가 아니다.

[0147] 본 발명은 본원에 열거된 물질 및/또는 절차를 포함하거나, 이로 구성되거나, 이로 본질적으로 구성될 수 있다.

[0148] 본원에 사용된 바와 같이, 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 방법에 이용된 성분의 양을 수식하는 용어 "약"은 예를 들어 실제 세상에서 농축물을 제조하거나 용액을 사용하는 데 사용된 전형적인 측정 및 액체 취급 절차를 통해; 이들 절차에서의 부주의한 오차를 통해; 조성물을 제조하거나 방법을 수행하는 데 이용된 성분의 제조업체, 공급원, 또는 순도에서 차이 등을 통해 발생할 수 있는 수치 양의 변화를 지칭한다. 용어 약은 또한 특정한 초기 혼합물로부터 비롯되는 조성물에 대한 상이한 평형 조건으로 인해 달라지는 양을 포함한다. 용어 "약"에 의해 수식되는지 여부와 상관없이, 청구범위는 양에 대한 등가물을 포함한다.

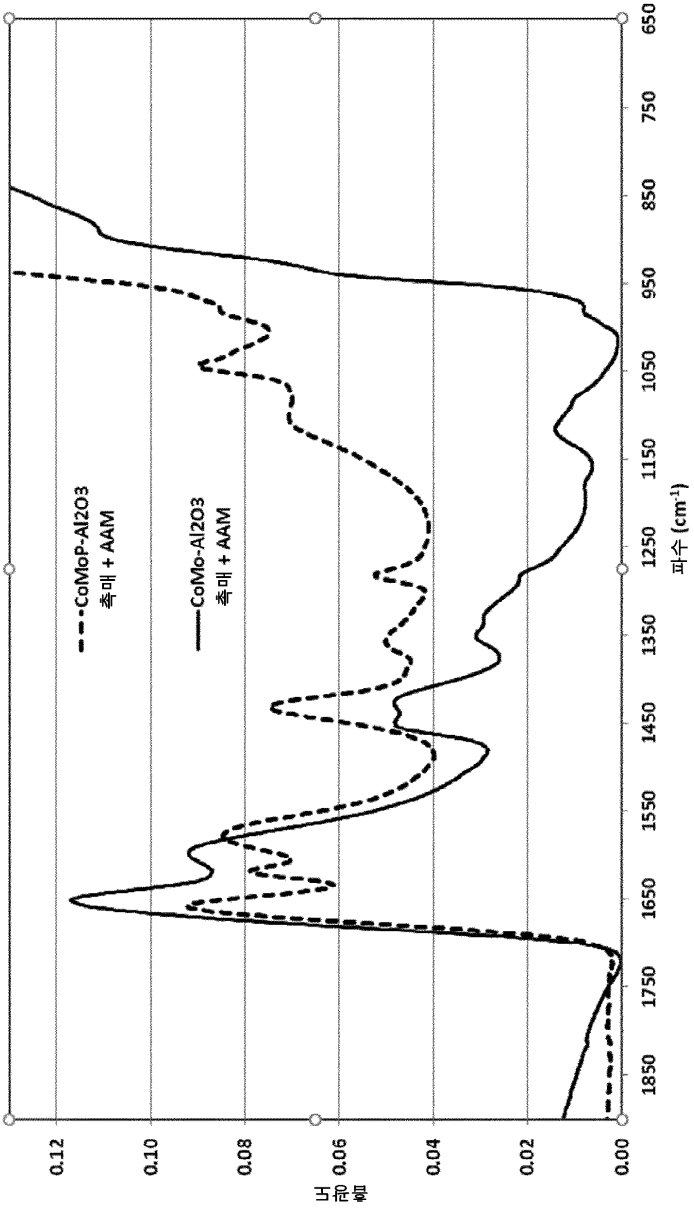
[0149] 명확하게 달리 명시될 수 있는 것을 제외하고, 본원에 사용된 관사 "a" 또는 "an"은 관사가 지칭하는 단일 요소에 대한 설명 또는 청구범위를 제한하려는 의도가 아니며, 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 오히려, 본원에 사용된 관사 "a" 또는 "an"은 문맥상 명확하게 달리 명시하지 않는 한, 하나 이상의 이러한 요소를 포함하

도록 의도된다.

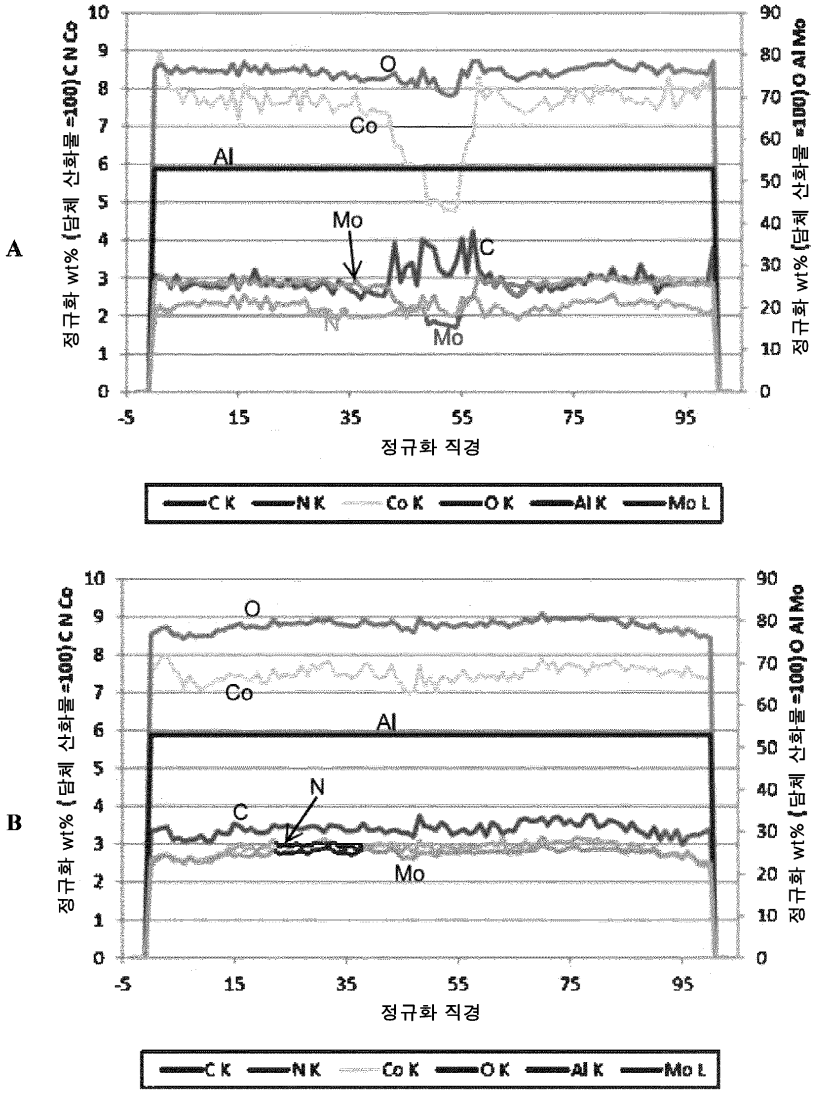
[0150] 본 발명은 이의 실행에서 상당한 변화를 허용한다. 따라서, 전술한 설명은 본 발명을 상기 제시된 특정 예시로 제한하려는 의도가 아니며, 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

도면

도면1

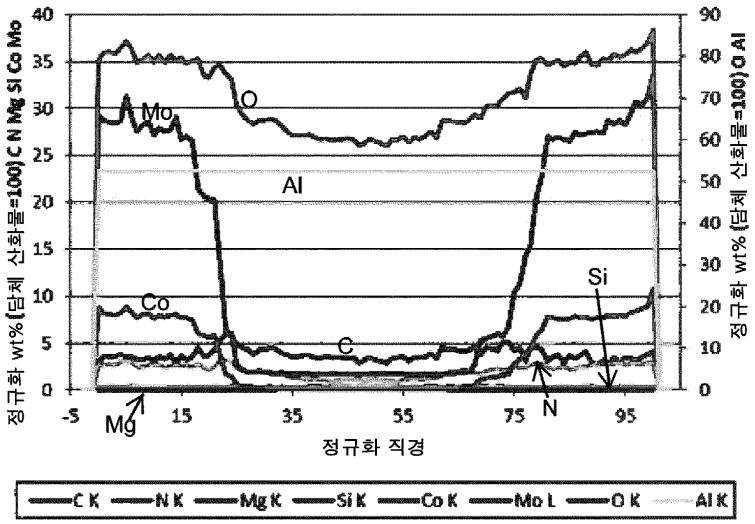


도면2a

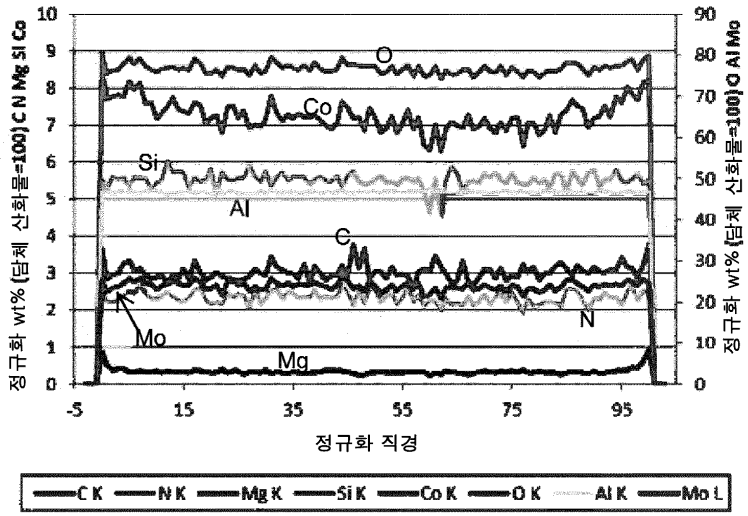

A
정규화 wt% (담체 산화물 =100) C N Co
정규화 wt% (담체 산화물 =100) O Al Mo
O
Co
Al
Mo
C
N
Mo
정규화 직경
C K
N K
Co K
O K
Al K
Mo L
B
정규화 wt% (담체 산화물 =100) C N Co
정규화 wt% (담체 산화물 =100) O Al Mo
O
Co
Al
N
C
Mo
정규화 직경
C K
N K
Co K
O K
Al K
Mo L

도면2b

C

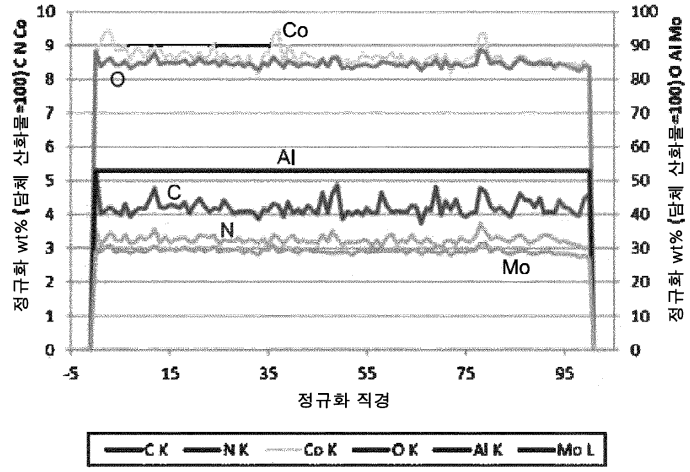

정규화 wt% (탄체 산화물=100) C N Mg Si Co Mo
정규화 wt% (탄체 산화물=100) O Al
O
Mo
Al
Co
Si
C
N
Mg
정규화 직경
C K
N K
Mg K
Si K
Co K
Mo L
O K
Al K

D

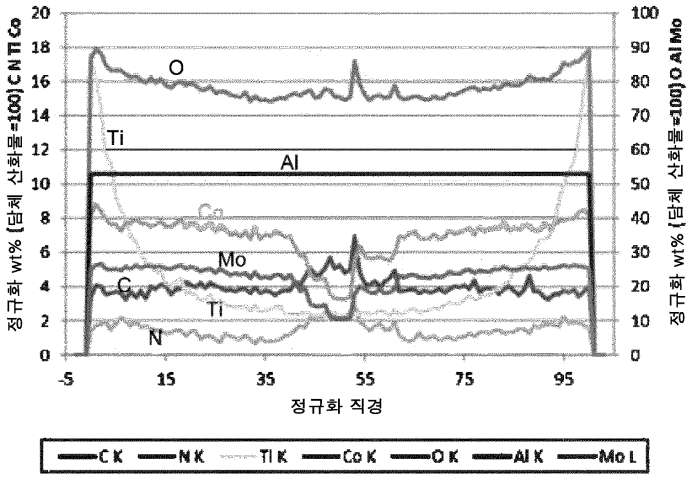

정규화 wt% (탄체 산화물=100) C N Mg Si Co
정규화 wt% (탄체 산화물=100) O Al Mo
O
Co
Si
Al
C
N
Mo
Mg
정규화 직경
C K
N K
Mg K
Si K
Co K
O K
Al K
Mo L

도면2c

E


정규화 wt% (담체 산화물=100) C N Co
정규화 wt% (담체 산화물=100) O Al Mo
Co
O
Al
C
N
Mo
정규화 직경
C K
N K
Co K
O K
Al K
Mo L

F


정규화 wt% (담체 산화물=100) C N Ti Co
정규화 wt% (담체 산화물=100) O Al Mo
O
Ti
Al
Co
Mo
C
Ti
N
정규화 직경
C K
N K
Ti K
Co K
O K
Al K
Mo L