(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월11일
(11) 등록번호 10-2740946
(24) 등록일자 2024년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 21/08* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01) *C07C 51/353* (2006.01)
C07C 67/313 (2006.01) *C07C 67/343* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/066 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7010608
(22) 출원일자(국제) 2018년09월13일
심사청구일자 2021년09월03일
(85) 번역문제출일자 2020년04월13일
(65) 공개번호 10-2020-0053567
(43) 공개일자 2020년05월18일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/052606
(87) 국제공개번호 WO 2019/053438
국제공개일자 2019년03월21일
(30) 우선권주장
1714756.2 2017년09월13일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
WO1999052628 A1*
Quadrelli, E. 등, On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexs in heterogeneous catalysis, Coordination chemistry reviews. 2010, 254, pp.707-728 (2009.10.2.)*
Salinier, V. 등, Silica-supported zirconium complexes and their polyoligosilsesquioxane analogues in the transesterification of acrylates, Anal. Synth. Catal. 2009, 351, pp.2168-2177 (2009.9.10.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 케미컬 유케이 리미티드
영국 빌링햄 티에스23 1엘이 뉴 로드 카셀 워크스
(72) 발명자
컬렌 아담
영국 레드카 티에스10 4알에프 윌턴 윌턴 센터
존슨 데이비드 윌리엄
영국 레드카 티에스10 4알에프 윌턴 윌턴 센터
요크 이언 앤드류
영국 레드카 티에스10 4알에프 윌턴 윌턴 센터
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 34 항 심사관 : 박애영

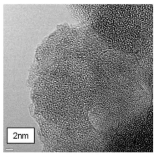
(54) 발명의 명칭 **에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조를 위한 촉매 및 방법**

(57) 요 약

촉매는 개질된 실리카 지지체를 가지며, 개질제 금속 지르코늄 및/또는 하프늄 및 개질된 지지체 상의 촉매 금속을 포함한다. 촉매는, 개질제 금속의 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%가 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 모이어티로 존재하는 개질제 금속을 갖는다. 상기 모이어티는 단량체 및/또는 이량체 양이온 공급원으

(뒷면에 계속)

대 표 도



실시예 5 (단량체 Zr)의 HRTEM 이미지

로부터 유도될 수 있다. 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:

선택적인 처리와 함께, 단리된 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하여, nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 제공하는 단계;

선택적으로 처리된 실리카 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물과 접촉시켜 상기 지지체 상에 흡착시키는 단계;

선택적으로, 촉매 함침을 위한 준비 시, 표면 상에 흡착된 단량체 지르코늄 또는 하프늄 화합물을 지르코늄 또는 하프늄의 산화물 또는 수산화물로 전환시키기에 충분한 시간 및 온도 동안, 개질된 지지체를 하소시키는 단계.

에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르, 전형적으로 α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조 방법은 촉매의 존재 하에 그리고 선택적으로 알콜의 존재 하에 포름알데히드 또는 이의 적합한 공급원을 카복실산 또는 에스테르와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 촉매가 사용된다.

(52) CPC특허분류
B01J 37/0203 (2013.01)
B01J 37/0207 (2013.01)
B01J 37/086 (2013.01)
C07C 51/09 (2013.01)
C07C 51/353 (2013.01)
C07C 67/313 (2013.01)
C07C 67/343 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

개질된 실리카 지지체를 포함하는 촉매로서, 상기 개질된 실리카 지지체는 개질제 금속, 및 상기 개질된 실리카 지지체 상의 촉매 금속을 포함하며, 상기 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고, 상기 개질제 금속의 적어도 일부분은 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티로 존재하거나, 또는 개질의 시작시 단량체(monomeric) 및/또는 이량체(dimeric) 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 모이어티로 존재하는 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 개질제 금속의 적어도 25%가 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티로 존재하거나, 또는 개질의 시작시 단량체(monomeric) 및/또는 이량체(dimeric) 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 모이어티로 존재하는 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 개질제 금속이, 상기 실리카 지지체 표면 상에 흡착된 흡착물(adsorbate)이고; 및/또는

상기 개질제 금속 모이어티가 개질제 금속 산화물 모이어티이고; 및/또는

상기 실리카 지지체가 실리카 겔의 형태이고; 및/또는

상기 개질제 금속이 코-겔(co-gel) 형태로 상기 지지체 중에 존재하고; 및/또는

상기 개질제 금속이, 상기 촉매의 소결을 감소시키고 선택성을 개선하기에 효과적인 양으로 상기 개질된 실리카 지지체 중에 존재하고; 및/또는

상기 개질된 실리카 지지체 중 상기 개질제 금속의 적어도 30%가 총 1개 및/또는 2개의 금속 원자를 갖는 모이어티로 존재하거나, 또는 상기 개질된 실리카 형성의 시작 시 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물로부터 유도되고, 이때 상기 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물은 단량체 및/또는 이량체 화합물로서 위와 같은 개질제 금속의 수준을 가지며; 및/또는

상기 개질된 실리카 지지체가 하소된 개질된 실리카 지지체이고; 및/또는

상기 촉매 금속이 1종 이상의 알칼리 금속이며; 및/또는

상기 지지체가 nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 포함하고; 및/또는

상기 촉매 금속이 0.5 내지 7.0 mol/mol-개질제 금속 범위로 존재하는, 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 최대 7.6×10^{-2} mol/mol-실리카인, 촉매.

청구항 5

제3항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 0.067×10^{-2} 내지 7.3×10^{-2} mol/mol-실리카인, 촉매.

청구항 6

제3항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 적어도 0.1×10^{-2} mol/mol-실리카인, 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 개질의 시작 시 상기 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온이, 상기 개질제 금속 양이온

에 부착된 하나 이상의 불안정하지 않은 리간드(non-labile ligands)를 갖는 화합물로 존재하며, 상기 불안정하지 않은 리간드는, 디온, 디이민, 디아민, 디올, 디카복실산 또는 이의 유도체를 포함하여, 지르코늄 또는 하프늄 원자와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있는, 고립 전자쌍을 함유하는 산소 또는 질소 원자를 갖는 분자, 또는 2개의 상이한 이러한 관능기를 가지며, 각각의 경우에 각각의 N 또는 O 및 2개 또는 3개의 원자에 의해 분리된 N 또는 O 원자와 함께, 이에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 분자로부터 선택되고; 및/또는

상기 불안정하지 않은 리간드가 상기 개질제 원소와 착체를 형성하는, 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 개질제 금속 화합물이 지르코늄 (펜탄-2,4-디온)$_4$, 지르코늄(에틸 3-옥소부타노에이트)$_4$, 지르코늄(헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(프로폭시드)(펜탄-2-3-디온)$_3$, 지르코늄(프로폭시드)$_3$(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온) (지르코늄(부틸)$_3$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)) 및 지르코늄(Ot-부틸)$_2$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)$_2$으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 금속 착체, 또는 지르코늄 퍼클로레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 및 지르코늄 옥시클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 염의 형태이고, 및/또는

상기 촉매 금속은 1종 이상의 알칼리 금속이고, 및/또는

상기 촉매 금속은 포타슘, 루비듐 및 세슘으로부터 선택되는, 촉매.

청구항 9

실리카 지지체 및 개질제 금속을 포함하는, 촉매를 위한 개질된 실리카 지지체로서, 상기 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고, 상기 개질제 금속의 적어도 일부분은 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 산화물 모이어티로 존재하거나, 또는 개질의 시작시 단량체(monomeric) 및/또는 이량체(dimeric) 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 산화물 모이어티로 존재하는 것을 특징으로 하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 개질제 금속의 적어도 25%가 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 산화물 모이어티로 존재하거나, 또는 개질의 시작시 단량체(monomeric) 및/또는 이량체(dimeric) 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 산화물 모이어티로 존재하는 것을 특징으로 하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 개질제 금속이, 상기 실리카 지지체 표면 상에 흡착된 흡착물(adsorbate)이고; 및/또는

상기 실리카 지지체가 실리카 겔의 형태이고; 및/또는

상기 개질제 금속이 코-겔(co-gel) 형태로 상기 지지체 중에 존재하고; 및/또는

상기 개질제 금속이, 상기 촉매의 소결을 감소시키고 선택성을 개선하기에 효과적인 양으로 상기 개질된 실리카 지지체 중에 존재하고; 및/또는

상기 개질된 실리카 지지체 중 상기 개질제 금속의 적어도 30%가 총 1개 및/또는 2개의 금속 원자를 갖는 모이어티로 존재하거나, 또는 상기 개질된 실리카 형성의 시작 시 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물로부터 유도되고, 이때 상기 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물은 단량체 및/또는 이량체 화합물로서 위와 같은 개질제 금속의 수준을 가지며; 및/또는

상기 개질된 실리카 지지체가 하소된 개질된 실리카 지지체이고; 및/또는

상기 지지체가 nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 포함하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 12

제11항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 최대 7.6×10^{-2} mol/mol-실리카인, 개질된 실리카 지지체.

청구항 13

제11항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 0.067×10^{-2} 내지 7.3×10^{-2} mol/mol-실리카인, 개질된 실리카 지지체.

청구항 14

제11항에 있어서, 존재하는 개질제 금속의 수준이 적어도 0.1×10^{-2} mol/mol-실리카인, 개질된 실리카 지지체.

청구항 15

제9항에 있어서, 개질의 시작 시 상기 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온이, 상기 개질제 금속 양이온에 부착된 하나 이상의 불안정하지 않은 리간드(non-labile ligands)를 갖는 화합물로 존재하며, 상기 불안정하지 않은 리간드는, 디온, 디이민, 디아민, 디올, 디카복실산 또는 이의 유도체를 포함하여, 지르코늄 또는 하프늄 원자와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있는, 고립 전자쌍을 함유하는 산소 또는 질소 원자를 갖는 분자, 또는 2개의 상이한 이러한 관능기를 가지며, 각각의 경우에 각각의 N 또는 O 및 2개 또는 3개의 원자에 의해 분리된 N 또는 O 원자와 함께, 이에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 분자로부터 선택되고; 및/또는

상기 불안정하지 않은 리간드가 상기 개질제 원소와 착체를 형성하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 개질제 금속 화합물이 지르코늄 (펜탄-2,4-디온)$_4$, 지르코늄(에틸 3-옥소부타노에이트)$_4$, 지르코늄(헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(프로폭시드)(펜탄-2-3-디온)$_3$, 지르코늄(프로폭시드)$_3$(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온) (지르코늄(부틸)$_3$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)) 및 지르코늄(Ot-부틸)$_2$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)$_2$로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 금속 착체, 또는 지르코늄 퍼클로레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 및 지르코늄 옥시클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 금속염의 형태인, 개질된 실리카 지지체.

청구항 17

제9항에 따른 개질된 실리카 지지체의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계; 및

상기 실리카 지지체를 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물로 처리하여, 개질제 금속이 실라놀 기와의 반응을 통해 실리카 지지체의 표면 상에 흡착되도록 하는 단계로서, 상기 흡착된 개질제 금속 원자는 이웃하는 개질제 금속 원자와의 이의 올리고머화를 실질적으로 방지하도록 서로 충분히 이격된, 단계를 포함하거나; 또는

상기 개질제 금속 원자의 이격이,

a) 상기 실리카 지지체 상의 실라놀 기의 농도를 감소시킴으로써 실행되거나, 또는

b) 상기 실리카 지지체를 처리하기에 앞서, 충분한 크기의 불안정하지 않은 리간드를 상기 개질제 금속에 부착시킴으로써 실행되는, 제조 방법.

청구항 18

촉매의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

i. 단리된 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계;

ii. 상기 실리카 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물과 접촉시켜, 실리카 지지체의 표면 상에 상기 개질제 금속을 흡착시키는 단계;

iii. 상기 표면 상에 흡착된 상기 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물을 지르코늄 또는 하프늄의 산화물 또는 수산화물로 전환시키기에 충분한 시간 및 온도 동안, 상기 개질된 실리카를 하소시키는 단계;

iv. 상기 하소된 개질된 실리카를 촉매 알칼리 금속으로 처리하여, 상기 개질된 실리카를 상기 촉매 알칼리 금

속으로 함침시켜 상기 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 19

촉매용 개질된 실리카 지지체의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

i. 단리된 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계;

ii. 상기 실리카 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물과 접촉시켜 상기 실리카 지지체 상에 상기 단리된 실라놀 기의 적어도 25%에 상기 개질제 금속을 흡착시키는 단계;를 포함하는 제조 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질제 금속 화합물로의 처리에 앞서 하소 처리, 화학적 탈수 또는 다른 적합한 방법에 의해 상기 실라놀 기 농도가 감소되거나; 또는

상기 개질제 금속 양이온 공급원이 상기 개질제 금속 화합물의 용액이어서, 상기 실리카 지지체 상에 흡착시키기 위해 상기 실리카 지지체와 접촉하는 경우 상기 개질제 금속 화합물이 용액 중에 있는 제조 방법.

청구항 21

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 불안정하지 않은 리간드가 상기 개질제 금속 양이온에 부착되어 상기 개질제 금속 화합물을 적어도 부분적으로 형성하고, 디온, 디이민, 디아민, 디올, 디카복실산 또는 이의 유도체를 포함하여, 지르코늄 또는 하프늄 원자와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있는, 고립 전자쌍을 함유하는 산소 또는 질소 원자를 갖는 분자, 또는 2개의 상이한 이러한 관능기를 가지며, 각각의 경우에 각각의 N 또는 O 및 2개 또는 3개의 원자에 의해 분리된 N 또는 O 원자와 함께, 이에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 분자로부터 선택되거나; 또는

상기 개질제 금속 화합물과 접촉하는 경우 상기 실리카 지지체 상의 상기 실라놀 농도가 nm^2 당 0.1 내지 2.5개 실라놀 기이거나; 또는

상기 개질제 금속 화합물 중 상기 개질제 금속의 적어도 30%가, 상기 개질제 금속 화합물을 상기 실리카 지지체 상에 흡착시키기 위해 이의 공급원이 상기 실리카 지지체와 접촉하는 경우 단량체 개질제 금속 화합물로 존재하는 제조 방법.

청구항 22

제1항에 따른 촉매의 제조 방법으로서, 개질된 실리카를 형성하는 단계 및 상기 개질된 실리카 지지체를 촉매 금속을 함유하는 용액과 접촉시켜 상기 개질된 실리카를 상기 촉매 금속으로 함침시키는 단계를 포함하고, 상기 개질된 실리카 지지체는 실리카 지지체 및 개질제 금속을 포함하고, 상기 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고, 상기 개질제 금속의 적어도 일부분은 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티로 존재하거나 또는 개질의 시작시 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 모이어티로 존재하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 23

제17항 내지 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리카 지지체가 상기 개질제 금속 화합물로의 처리에 앞서 건조 또는 하소되거나, 또는

상기 실리카가 상기 개질제 금속 화합물로의 처리에 앞서 겔의 형태이거나, 또는

상기 개질제 금속이 흡착에 의해 상기 실리카 지지체의 내부 및 외부 표면 상에 분산되는 제조 방법.

청구항 24

제17항 내지 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질제 금속 화합물이, 지르코늄 (펜탄-2,4-디온)$_4$, 지르코늄(에틸 3-옥소부타노에이트)$_4$, 지르코늄(헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(프로폭시드)(펜탄-2-3-디온)$_3$, 지르코늄(프로폭시드)$_3$(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온)(지르코늄(부틸)$_3$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)) 및 지르코늄(Ot-부틸)$_2$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)$_2$로 이루어진

군으로부터 선택되는 유기 금속 착체, 또는 지르코늄 퍼클로레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 및 지르코늄 옥시클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 염으로부터 선택된 형태인 제조 방법.

청구항 25

제18항 또는 제22항에 있어서, 상기 개질제 금속 화합물과의 접촉에 의해 형성된 상기 개질된 실리카가 상기 촉매 금속의 첨가에 앞서 건조 또는 하소되거나; 또는

상기 촉매 금속이 1종 이상의 알칼리 금속이거나; 또는

상기 촉매 금속이 포타슘, 루비듐 및 세슘으로부터 선택되거나; 또는

형성된 상기 촉매가 이어서 하소되는 제조 방법.

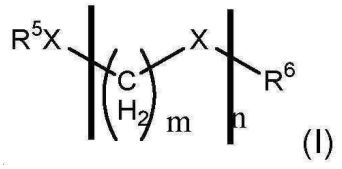
청구항 26

에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조 방법으로서, 촉매의 존재 하에 포름알데히드 또는 이의 적합한 공급원을 카복실산 또는 에스테르와 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 것이며; 및/또는

상기 카복실산 또는 에스테르, 또는 각각 화학식 R^1-CH_2-$COOR^3$의 에스테르 또는 산이 메틸 프로피오네이트 또는 프로피온산인, 제조 방법.

청구항 27

에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 제조 방법으로서, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재 하에 화학식 R^1-CH_2-$COOR^3$의 알칸산 또는 에스테르를, 포름알데히드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 포름알데히드의 적합한 공급원 또는 이들의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 제조 방법:



(I)

상기 식에서, R^5는 메틸이고, R^6은 H이고;

X는 O이고;

m은 1이고;

n은 1 내지 20의 임의의 값이고,

여기서, R^1은 수소, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고, R^3은 또한 독립적으로 수소이거나, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기일 수 있고, 및/또는

상기 카복실산 또는 에스테르, 또는 각각 화학식 R^1-CH_2-$COOR^3$의 에스테르 또는 산이 메틸 프로피오네이트 또는 프로피온산이다.

청구항 28

개질된 실리카 지지체의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계;

상기 실리카 지지체를 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물로 처리하여, 개질제 금속이 실라놀 기와의 반응을 통해 실리카 지지체의 표면 상에 흡착되도록 하는 단계로서, 상기 흡착된 개질제 금속 원자는 이웃하는 개질제 금속 원자와의 이의 올리고머화를 실질적으로 방지하도록 서로 충분히 이격된, 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 29

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가, nm^2 당 <2.5개 모이어티의 수준으로 존재하는 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 모이어티를 포함하는, 촉매.

청구항 30

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가 nm^2 당 >0.025개 및 <2.5개 기의 수준의 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 모이어티를 포함하는, 촉매.

청구항 31

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가 nm^2 당 >0.1개 및 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기(-SiOH)를 포함하는, 촉매.

청구항 32

제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가, nm^2 당 <2.5개 모이어티의 수준으로 존재하는 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 산화물 모이어티를 포함하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 33

제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가 nm^2 당 >0.025개 및 <2.5개 기의 수준의 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 산화물 모이어티를 포함하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 34

제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 실리카 지지체가 nm^2 당 >0.1개 및 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기(-SiOH)를 포함하는, 개질된 실리카 지지체.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 개질된 실리카 촉매 지지체, 상기 개질된 실리카 지지체를 포함하는 촉매, 및 이러한 촉매의 존재 하에 카복실산 또는 에스테르와 포름알데히드 또는 이의 공급원, 예컨대 디메톡시메탄의 축합에 의한, 특히 이러한 개질된 실리카 지지된 촉매 금속 촉매의 존재 하에 프로피온산 또는 이의 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 프로피오네이트와 포름알데히드 또는 이의 공급원의 축합에 의한 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르, 특히 α, β 불포화 카복실산 또는 에스테르, 보다 특히 아크릴산 또는 에스테르, 예컨대 (알크)아크릴산 또는 알킬 (알크)아크릴레이트, 특히 (메트)아크릴산 또는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메타크릴산 (MA) 및 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 제조 방법에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 특히 메타크릴산 (MAA) 및 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 상기 언급된 바와 같이, 이러한 불포화 산 또는 에스테르는 카복실산 또는 에스테르의 반응에 의해 제조될 수 있으며, 적합한 카복실산 또는 에스테르는 화학식 R^3-CH_2-$COOR^4$ (여기서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 아크릴 화합물의 당업계에 공지되어 있는 적합한 치환기, 예컨대 수소 또는 알킬 기, 특히 예를 들어 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 저급 알킬 기임)의 알칸산 (또는 에스테르)이다. 따라서, 예를 들어, 메타크릴산 또는 이의 알킬 에스테르, 특히 메틸 메타크릴레이트는 하기 반응 순서 1에 따라 프로피온산 또는 이의 상응하는 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 프로피오네이트와 메틸렌 공급원으로서의 포름알데히드의 촉매 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0003] <순서 1>

[0004] $R^3-CH_2-COOR^4$ + HCHO ------- > $R^3-CH(CH_2OH)-COOR^4$

[0005] 및

[0006] $R^3-CH(CH_2OH)-COOR^4$ ------ > $R^3-C(:CH_2)-COOR^4$ + H_2O

[0007] 반응 순서 1의 예는 하기 반응 순서 2이다:

[0008] <순서 2>

[0009] $CH_3-CH_2-COOR^4$ + HCHO ------- > $CH_3-CH(CH_2OH)-COOR^4$

[0010] $CH_3-CH(CH_2OH)-COOR^4$ ------ > $CH_3-C(:CH_2)-COOR^4$ + H_2O

[0011] 상기 반응 순서는 전형적으로 산/염기 촉매를 사용하여 통상적으로 250 내지 400℃ 범위의 상승된 온도에서 실행된다. 목적하는 생성물이 에스테르인 경우, 상기 반응은 전형적으로, 에스테르의 가수분해를 통한 상응하는 산의 형성을 최소화하기 위해 관련 알콜의 존재 하에 실행된다. 또한 편의상, 포름알데히드를 포름알데히드와 메탄올의 착체의 형태로 도입하는 것이 종종 바람직하다. 따라서, 메틸 메타크릴레이트의 제조를 위해, 촉매로 공급되는 반응 혼합물은 일반적으로 메틸 프로피오네이트, 메탄올, 포름알데히드 및 물로 이루어질 것이다.

[0012] MMA를 위한 공지되어 있는 제조 방법은 포름알데히드를 사용한 MMA로의 메틸 프로피오네이트 (MEP)의 촉매 전환이다. 이에 대해 공지되어 있는 촉매는 지지체, 예를 들어 실리카를 포함하는 세슘 촉매이다.

[0013] WO1999/52628은 프로피온산 또는 상응하는 알킬 에스테르의 축합에 의한 α, β 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조에 사용하기 위한 촉매를 개시하며, 여기서 촉매는 적어도 하나의 개질제 원소로 함침된, 알칼리 금속 도핑된 실리카를 포함하고, 상기 개질제 원소는 보론, 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄 및 하프늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 지르코늄 및/또는 알루미늄 및/또는 보론이고, 상기 알칼리 금속은 포타슘, 루비듐 또는 세슘으로부터 선택되며, 바람직하게는 세슘이다.

[0014] WO2003/026795는 프로피온산 또는 프로피온산 에스테르의 축합, 올레핀 중합, 탈수, 히드록실화 및 이성질체화에 의한 α, β 불포화 카복실산의 제조를 포함하는 알돌 축합에 사용하기 위한 촉매를 개시하며, 여기서 촉매는 촉매 금속으로 함침된 실리카-금속 히드로겔을 포함하고, 상기 히드로겔의 금속은 지르코늄, 티타늄, 알루미늄 및 철로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 지르코늄이고, 상기 촉매 금속은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 세슘이다.

발명의 내용

[0015] 이제 본 발명자들은, 특정 금속 개질된 실리카 지지체를 포함하며 촉매 금속을 함유하는 촉매가, 개질제 금속의 적어도 일부분이 총 최대 2개의 지르코늄 및/또는 하프늄 원자를 갖는 금속 종의 형태로 지지체 중에 혼입되거나 또는 존재하는 경우, 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드와 카복실산 또는 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 프로피오네이트의 축합에서 높은 수준의 선택성을 제공한다는 것을 발견하였다.

[0016] 문헌 [Yung-Jin Hu et al, J. Am. Chem. Soc. Volume 135, 2013, p14240]으로부터, 지르코늄은 용액 중에서 큰 클러스터(cluster)를 형성할 수 있다는 것이 공지되어 있다. Zr-18 클러스터가 전형적이다.

[0017] 그러나, 놀랍게도 본 발명자들은, 개질된 실리카 지지체가 개질의 시작 시 이러한 더 큰 클러스터보다는, 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원, 예컨대 이의 화합물로부터 유도된 지르코늄 및/또는 하프늄 산화물 모이어티를 포함하는 경우, 개질된 지지체에 결합하는 촉매 금속에서 개선이 있으며, 그 후, 상응하는 산 또는 에스테르와 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의한 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조에 대한 더 높은 선택성이 있는 것으로 확인되는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 이러한 높은 선택성을 제공하는 개질된 실리카 지지체가 실리카의 표면 상에의 침착/흡착 후 단량체 또는 이량체 개질제 금속 원자를 함유한다는 것을 발견하였다.

[0018] 또한, 본 발명자들은, 이러한 개질된 실리카 지지체가 사용되는 경우, 촉매 표면 소결의 속도는 지연되는 것으로 확인되었고, 축합 반응 동안 촉매 반응이 일어나는 표면적의 손실은 감소된다는 것을 발견하였다.

[0019] 따라서, 이러한 개질된 실리카 지지체를 포함하며 촉매 금속을 함유하는 촉매는, 높은 수준의 선택성 및/또는 촉매 표면의 감소된 소결과 같은 여러 이점을 제공하는, 상응하는 산 또는 에스테르와 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의한 α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조에 매우 효과적인 촉매이다.

[0020] 따라서, 본 발명의 제1 측면에 따르면,

[0021] 개질제 금속을 포함하는 개질된 실리카 지지체; 및

[0022] 개질된 실리카 지지체 상의 촉매 금속

[0023] 을 포함하는 촉매가 제공되며,

[0024] 여기서 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고,

[0025] 상기 개질제 금속의 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%는 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 추가의 측면에 따르면,

[0027] 개질제 금속을 포함하는 개질된 실리카 지지체; 및

[0028] 개질된 실리카 지지체 상의 촉매 금속

[0029] 을 포함하는 촉매가 제공되며,

[0030] 여기서 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고,

[0031] 상기 개질제 금속 중 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%는 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속은 용액 중 단량체 및/또는 이량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 양이온 공급원, 예컨대 이의 화합물로서 실리카 지지체와 접촉하여 지지체 상에 상기 개질제 금속을 흡착시킴으로써 개질제 금속 모이어티를 형성한다. 적합한 공급원은 개질제 금속의 착체, 보다 전형적으로 용액 중 리간드 착체일 수 있다.

[0033] 본 발명의 제2 측면에 따르면,

[0034] 실리카 지지체, 및

[0035] 개질제 금속

[0036] 을 포함하는, 촉매를 위한 개질된 실리카 지지체가 제공되며,

[0037] 여기서 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고,

[0038] 상기 개질제 금속 중 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%는 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 본 발명의 제3 측면에 따르면,

[0040] 실리카 지지체, 및

[0041] 개질제 금속

[0042] 을 포함하는, 촉매를 위한 개질된 실리카 지지체가 제공되며,

[0043] 여기서 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고,

[0044] 상기 개질제 금속 중 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%는 개질의 시작 시 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0045] 본원의 개질된 실리카 지지체는 개질제 금속에 의해 개질된다. 전형적으로, 개질제 금속은 실리카 지지체 표면 상에 흡착된 흡착물이다. 흡착물은 실리카 지지체 표면 상에 화학흡착되거나 또는 물리흡착될 수 있으며, 전형적으로 이는 그에 화학흡착된다. 개질제 금속 모이어티는 일반적으로 개질제 금속 산화물 모이어티이다.

[0046] 실리카 지지체는 일반적으로 실리카 겔, 보다 전형적으로 제로겔(xerogel) 또는 히드로겔의 형태이다.

[0047] 전형적으로, 개질제 금속은 실리카 겔 지지체 표면 상에 흡착된다. 따라서, 전형적으로, 상기 개질제 금속은 개질된 실리카 겔 지지체 표면 상에 금속 산화물 모이어티의 형태로 존재한다.

[0048] 대안적으로, 개질제 금속은 코-겔(co-gel)의 형태로 지지체 중에 존재할 수 있다. 이러한 경우, 개질된 실리카 지지체는, 전형적으로 지르코늄 및/또는 하프늄 산화물 모이어티를 포함하는 실리카-금속 산화물 겔이다.

[0049] 전형적으로, 개질제 금속은, 소결을 감소시키고 촉매의 선택성을 개선하기에 효과적인 양으로, 개질된 실리카 지지체 중에 존재한다. 전형적으로, 개질된 실리카 지지체 중 개질제 금속의 적어도 30%, 예컨대 적어도 35%, 보다 바람직하게는 적어도 40%, 예컨대 적어도 45%, 가장 적합하게는 적어도 50%, 예컨대 적어도 55%, 예를 들어 적어도 60% 또는 65%, 가장 바람직하게는 적어도 70%, 예컨대 적어도 75% 또는 80%, 보다 전형적으로 적어도 85%, 가장 전형적으로 적어도 90%, 특히 적어도 95%는 총 1개 및/또는 2개의 금속 원자를 갖는 모이어티, 특히 총 1개의 금속 원자를 갖는 모이어티로 존재하거나, 또는 개질된 실리카 형성의 시작 시 이러한 수준에서 단량체 및/또는 이량체 금속 화합물로부터 유도된다.

[0050] 다시 말해서, 총 1개의 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티는 단량체로 여겨지며, 총 2개의 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티는 이량체로 여겨진다. 특히 바람직한 구현예에서, 예컨대 개질제 금속의 적어도 35%, 보다 바람직하게는 적어도 40%, 예컨대 적어도 45%, 가장 적합하게는 적어도 50%, 예컨대 적어도 55%, 예를 들어 적어도 60% 또는 65%, 가장 바람직하게는 적어도 70%, 예컨대 적어도 75% 또는 80%, 보다 전형적으로 적어도 85%, 가장 전형적으로 적어도 90%, 특히 적어도 95%는 단량체 금속 모이어티로 존재하거나, 또는 임의의 경우, 전형적으로 개질의 시작 시 단량체 화합물과 같은 이러한 수준의 개질제 금속을 갖는 지르코늄 및/또는 하프늄 화합물로부터 유도된다. 일반적으로, 실리카 상의 개질제 금속 모이어티는 개질제 금속 산화물 모이어티이다.

[0051] 놀랍게도, 히드로겔 지지체와 같은 지지체 전체에 걸쳐 분산된 2개의 금속 원자보다 더 큰 지르코늄 및/또는 하프늄의 클러스터는 상응하는 산 또는 에스테르와 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의한 α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조에 대한 반응 선택성을 감소시키는 것으로 확인되었다. 이러한 더 큰 클러스터는 또한 놀랍게도, 2개 또는 1개의 금속 원자(들)를 갖는 개질제 금속의 클러스터 대비, 개질된 실리카 입자의 소결을 증가시켜 표면적을 감소시키며, 이는 활성이 허용불가능하게 낮아지기 전에 강도를 낮추며 촉매의 수명을 감소시키는 것으로 확인되었다. 또한, 선택성은 개질제 금속의 클러스터의 성질에 따라 종종 더 낮다.

[0052] 전형적으로, 개질제 금속은 지지체 전체에 걸쳐 실질적으로 균질한 방식으로 분산된다.

[0053] 전형적으로, 개질된 실리카 지지체는 제로겔이다. 겔은 또한 히드로겔 또는 에어로겔일 수 있다.

[0054] 겔은 또한 실리카-지르코니아 및/또는 실리카-하프니아 코-겔일 수 있다. 실리카 겔은 본원에 언급된 바와 같은 겔 형성의 당업계의 통상의 기술자에게 공지되어 있는 다양한 기술 중 임의의 것에 의해 형성될 수 있다. 전형적으로, 개질된 실리카 겔은 적합한 흡착 반응에 의해 제조된다. 실리카 제로겔과 같은 실리카 겔에 지르코늄 및/또는 하프늄 화합물과 같은 관련 금속 화합물이 흡착하여 관련 개질제 금속 모이어티를 갖는 개질된 실리카 겔을 형성하는 것이 적합한 기술이다.

[0055] 실리카 겔의 제조 방법은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 일부 이러한 방법은 문헌 [The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, by Ralph K Iler, 1979, John Wiley and Sons Inc., ISBN 0-471-02404-X] 및 그 안의 참조문헌에 기술되어 있다.

[0056] 실리카-지르코니아 코-겔의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 일부 이러한 방법은 US 5,069,816의 문헌 [Bosman et al in J Catalysis Vol. 148 (1994) page 660] 및 [Monros et al in J Materials Science Vol. 28,(1993), page 5832]에 기술되어 있다.

[0057] 바람직한 구현예에서, 개질된 실리카 지지체는 코-겔화에 의해 형성되지 않으며, 즉 소듐 실리케이트 용액과 황산 용액 중 개질제 금속 착체를 혼합하는 것에 의한 것과 같은 코-겔화에 의해 형성된 실리카-지르코니아, 실리카-하프니아 또는 실리카-지르코니아/하프니아가 아니다. 이러한 구현예에서, 지르코늄 및/또는 하프늄은 전형적으로 실리카 지지체 표면 상의 흡착물로서 혼입된다.

[0058] 바람직하게는, 본 발명의 임의의 측면에 따른 개질된 실리카 지지된 촉매 및 개질된 실리카 지지체는 불화물을 실질적으로 함유하지 않을 수 있거나 또는 본질적으로 함유하지 않을 수 있거나 또는 완전히 함유하지 않을 수 있다. 불화물은 환경으로부터의 불가피한 오염으로 인하여 미량으로 존재할 수 있다. "실질적으로 함유하지

않는"은 1000 백만분율 (ppm; parts per million) 미만의 불화물을 함유하는 촉매 및 지지체를 지칭하도록 한다. "본질적으로 함유하지 않는"은 약 100 ppm 미만의 불화물을 함유하는 촉매 및 지지체를 지칭하도록 하며, "완전히 함유하지 않는"은 200 십억분율 (ppb; parts per billion) 미만의 불화물을 함유하는 촉매를 지칭하도록 한다.

[0059] 유리하게는, 본 발명의 상기 측면의 개질된 실리카 내로 혼입된 개질제 금속의 적어도 일부분이 개질된 실리카 형성의 시작 시 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도된 경우, α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조 동안 개선된 반응 선택성 및/또는 촉매 표면의 소결의 감소된 속도를 가지는 것으로 확인되었다.

[0060] 본 발명에 따른 개질된 실리카 지지체 중 금속 및 금속 산화물 모이어티는 실리카가 아니라 지르코늄 및/또는 하프늄, 및 지르코니아 및/또는 하프니아에 관한 것이다.

[0061] 바람직하게는, 개질된 실리카 또는 촉매 중에 존재하는 개질제 금속의 수준은 최대 7.6×10^{-2} mol/mol-실리카, 보다 바람직하게는 최대 5.9×10^{-2} mol/mol-실리카, 가장 바람직하게는 최대 3.5×10^{-2} mol/mol-실리카일 수 있다. 전형적으로, 이러한 금속의 수준은 0.067×10^{-2} 내지 7.3×10^{-2} mol/mol-실리카, 보다 바람직하게는 0.13×10^{-2} 내지 5.7×10^{-2} mol/mol-실리카, 가장 바람직하게는 0.2×10^{-2} 내지 3.5×10^{-2} mol/mol-실리카이다. 전형적으로, 존재하는 개질제 금속의 수준은 적어도 0.1×10^{-2} mol/mol-실리카, 보다 바람직하게는 적어도 0.15×10^{-2} mol/mol-실리카, 가장 바람직하게는 적어도 0.25×10^{-2} mol/mol-실리카이다.

[0062] 바람직하게는, 지르코늄이 개질제 금속인 경우, 지르코늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 최대 10% w/w, 보다 바람직하게는 최대 8% w/w, 가장 바람직하게는 최대 5.5% w/w일 수 있다. 전형적으로, 지르코늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 0.1 내지 10% w/w, 보다 바람직하게는 0.2 내지 8% w/w, 가장 바람직하게는 0.3 내지 5% w/w이다. 전형적으로, 지르코늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 적어도 0.5%w/w, 예컨대 0.8%w/w, 보다 전형적으로 적어도 1.0% w/w, 가장 전형적으로 적어도 1.5%w/w이다.

[0063] 바람직하게는, 하프늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 최대 20% w/w, 보다 바람직하게는 최대 16% w/w, 가장 바람직하게는 최대 10% w/w일 수 있다. 전형적으로, 하프늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 0.2 내지 20% w/w, 보다 바람직하게는 0.4 내지 16%, 가장 바람직하게는 0.6 내지 10% w/w이다. 전형적으로, 하프늄 금속의 수준은 개질된 실리카 지지체의 적어도 1.0%w/w, 보다 전형적으로 2.0% w/w, 가장 전형적으로 적어도 3.0% w/w이다.

[0064] 실리카-지르코늄 산화물 지지체의 실리카 성분은 전형적으로, 개질된 지지체의 86.5 내지 99.9 중량%, 보다 전형적으로 89.2 내지 99.7 중량%, 가장 전형적으로 93.2 내지 99.6 중량%를 형성할 수 있다.

[0065] 실리카-하프늄 산화물 지지체의 실리카 성분은 전형적으로, 개질된 지지체의 76.4 내지 99.8 중량%, 보다 전형적으로 이의 81.1 내지 99.5 중량%, 가장 전형적으로 88.2 내지 99.3 중량%를 형성한다.

[0066] 본원에 사용된 용어 "최대 2개의 금속 원자" 등은 1개 및/또는 2개의 금속 원자를 의미한다. 바람직하게는, 본 발명의 임의의 측면에 따른 개질된 실리카 지지체 및 촉매는 금속 모이어티, 전형적으로, 최대 2개의 금속 원자, 가장 바람직하게는 1개의 금속 원자를 갖는 금속 산화물 모이어티를 포함한다. 따라서, 이러한 모이어티는 단량체 또는 이량체 금속 모이어티라는 것을 알 것이다.

[0067] 바람직하게는, 촉매 금속은 1종 이상의 알칼리 금속일 수 있다. 촉매 금속은 지르코늄 또는 하프늄 이외의 금속이다. 적합한 알칼리 금속은 포타슘, 루비듐 및 세슘, 적합하게는 루비듐 및 세슘으로부터 선택될 수 있다. 세슘이 가장 바람직한 촉매 금속이다.

[0068] 적합하게는, 세슘과 같은 촉매 금속은 촉매 중에 적어도 1 mol/100 (규소 + 금속 (지르코늄 및/또는 하프늄)) mol, 보다 바람직하게는 적어도 1.5 mol/100 (규소 + 금속) mol, 가장 바람직하게는 적어도 2 mol/100 (규소 + 금속) mol의 수준에서 존재할 수 있다. 촉매 금속의 수준은 촉매 중 최대 10 mol/100 (규소 + 금속) mol, 보다 바람직하게는 촉매 중 최대 7.5 mol/100 (규소 + 금속) mol, 가장 바람직하게는 최대 5 mol/100 (규소 + 금속) mol일 수 있다.

[0069] 바람직하게는, 촉매 중 촉매 금속의 수준은 촉매 중 1 내지 10 mol/100 (규소 + 금속) mol, 보다 바람직하게는

2 내지 8 mol/100 (규소 + 금속) mol, 가장 바람직하게는 2.5 내지 6 mol/100 (규소 + 금속) mol의 범위이다.

[0070] 반대로 나타내지 않는 한, 촉매 중 알칼리 금속 또는 알칼리 금속의 양은 알칼리 금속 이온에 관한 것이며, 염이 아니다.

[0071] 대안적으로, 촉매는 촉매 중 1 내지 22 중량%, 보다 바람직하게는 4 내지 18 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 13 중량% 범위의 중량%의 촉매 금속을 가질 수 있다. 이러한 양은 모든 알칼리 금속, 그러나 특히 세슘에 적용될 것이다.

[0072] 촉매는 임의의 적합한 중량비의 촉매 알칼리 금속:지르코늄 및/또는 하프늄 금속을 포함할 수 있다. 그러나, 전형적으로, 세슘:지르코늄에 대한 중량비는 촉매 중 2:1 내지 10:1, 보다 바람직하게는 2.5:1 내지 9:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 8:1의 범위이고, 세슘:하프늄에 대한 중량비는 촉매 중 1:1 내지 0 5:1, 보다 바람직하게는 1.25:1 내지 4.5:1, 가장 바람직하게는 1.5:1 내지 4:1의 범위이고, 루비듐:지르코늄에 대한 중량비는 촉매 중 1.2:1 내지 8:1, 보다 바람직하게는 1.5:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 5:1의 범위이고, 루비듐:하프늄에 대한 중량비는 촉매 중 0.6:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 0.75:1 내지 3:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 2.5:1의 범위이다. 따라서, 촉매 중 촉매 금속:개질제 금속 몰비는 전형적으로 적어도 1.4 또는 1.5:1이며, 바람직하게는 이는 1.4 내지 2.7:1, 예컨대 1.5 내지 2.1:1, 특히 1.5 내지 2.0:1 범위이며, 전형적으로 이와 관련하여 개질제 금속은 지르코늄이고, 촉매 금속은 세슘이다. 일반적으로, 본원에서, 촉매 금속은 개질제 금속을 중화시키는 데 요구되는 것의 과량이다.

[0073] 바람직하게는, 촉매 금속은 0.5 내지 7.0 mol/mol-개질제 금속, 보다 바람직하게는 1.0 내지 6.0 mol/mol-개질제 금속, 가장 바람직하게는 1.5 내지 5.0 mol/mol-개질제 금속의 범위로 존재한다.

[0074] 적합하게는, 촉매 금속은 촉매 금속으로의 함침, 코-겔화 또는 증착과 같은 당업계에 공지되어 있는 임의의 방법에 의해, 개질된 실리카 지지체 내로 혼입될 수 있다.

[0075] 본원에 사용된 용어 "함침된"은, 용액을 제조하기 위한, 용매 중에 용해된 촉매 금속의 첨가를 포함하며, 상기 용액은 제로겔 또는 에어로겔에 첨가되어, 상기 용액이 상기 제로겔 또는 에어로겔 내의 공극 내를 차지하도록 한다.

[0076] 전형적으로, 본 발명의 촉매는 임의의 적합한 형태일 수 있다. 전형적인 구현예는 별개의 입자의 형태이다. 전형적으로, 사용 시, 촉매는 촉매의 고정층의 형태이다. 대안적으로, 촉매는 촉매의 유동층의 형태일 수 있다. 추가의 대안은 모노리스 반응기(monolith reactor)이다.

[0077] 촉매가 고정층의 형태로 사용되는 경우, 지지된 촉매가, 전형적으로 1 내지 10㎜ 범위의 최대 및 최소 치수를 가지며, 보다 바람직하게는 2㎜ 초과, 예컨대 2.5 또는 3 ㎜ 초과의 평균 치수를 갖는, 펠릿화 또는 압출에 의해 제조된 과립, 응집물 또는 형상화된 유닛, 예를 들어 구, 원통, 고리, 새들(saddle), 별(star), 폴리로브(poly-lobe)로 형성되는 것이 바람직하다. 촉매는 또한 다른 형태, 예를 들어 나타낸 바와 동일한 치수의 분말 또는 작은 비드로 효과적이다. 촉매가 유동층의 형태로 사용되는 경우, 촉매 입자가 10 내지 500 μm, 바람직하게는 20 내지 200 μm, 가장 바람직하게는 20 내지 100 μm 범위의 최대 및 최소 치수를 갖는 것이 바람직하다.

[0078] 100개 원자 (규소 + 지르코늄 및/또는 하프늄) 당 원자수이든 중량%이든 촉매 중 촉매 금속의 수준은 적합한 샘플링에 의해 그리고 이러한 샘플의 평균을 취함으로써 결정될 수 있다. 전형적으로, 특정한 촉매 배치(batch) 중 5 내지 10개의 샘플을 취하고, 알칼리 금속 수준은, 예를 들어 XRF, 원자 흡수 분광학, 중성자 방사화 분석(neutron activation analysis), 이온 커플링된 플라즈마 질량 분광 (ICPMS; ion coupled plasma mass spectrometry) 분석 또는 이온 커플링된 플라즈마 원자 방출 분광법 (ICPAES; ion coupled plasma atomic emission spectroscope)에 의해 결정되고, 평균화된다.

[0079] 촉매/지지체 중 특정한 유형의 금속 산화물의 수준은 XRF, 원자 흡수 분광학, 중성자 방사화 분석 또는 이온 커플링된 플라즈마 질량 분광 (ICPMS) 분석에 의해 결정된다.

[0080] 본 발명의 임의의 측면에 따른 개질된 실리카 지지된 촉매의 전형적인 평균 표면적은, Micromeritics Tristar 3000 표면적 및 공극률 분석기를 사용하여 B.E.T. 다중점 방법(multipoint method)에 의해 측정 시 20 내지 600 m^2/g, 보다 바람직하게는 30 내지 450 m^2/g, 가장 바람직하게는 35 내지 350 m^2/g 범위이다. 기기 성능을 점검하기 위해 사용된 참조 재료는 Micromeritics에 의해 공급되는, 30.6 m^2/g (+/- 0.75 m^2/g)의 표면적을 갖

는 카본 블랙 분말 (부품 번호 004-16833-00)일 수 있다.

[0081] 촉매 재료가 다공성인 경우, 이는 전형적으로, 2 내지 1000 nm, 보다 바람직하게는 3 내지 500 nm, 가장 바람직하게는 5 내지 250 nm의 평균 기공 크기를 갖는 메조다공성(mesoporous) 및 거대다공성(macroporous)의 조합이다. 거대기공 크기 (50nm 초과)는 NIST 표준물을 사용하는 수은 압입 공극측정(mercury intrusion porosimetry)에 의해 결정될 수 있으며, 메조기공의 기공 크기 (2 내지 50nm)를 결정하기 위해 77K에서 액체 질소를 사용하는 바레트-조이너-할렌다 (BJH; Barrett-Joyner-Halenda) 분석 방법이 사용된다. 평균 기공 크기는 기공 부피의 기공 부피 가중 평균 대(vs) 기공 크기 분포이다.

[0082] 촉매 입자의 평균 기공 부피는 0.1 cm^3/g 미만일 수 있지만, 일반적으로, 물과 같은 유체의 흡수에 의해 측정 시 0.1 내지 5cm^3/g의 범위이다. 그러나, 매우 낮은 공극률을 갖는 미세다공성 촉매는 촉매를 통한 반응물의 이동을 억제할 수 있기 때문에 가장 바람직하지 않으며, 더 바람직한 평균 기공 부피는 0.2 내지 2.0 cm^3/g이다. 기공 부피는 대안적으로 77K에서의 질소 흡착 및 수은 기공측정의 조합에 의해 측정될 수 있다. 표면적 측정의 경우에서와 같이 Micromeritics TriStar 표면적 및 공극률 분석기를 사용하여 기공 부피를 결정하고, 동일한 표준물이 이용된다.

[0083] 본 발명에서, 개질제 금속 모이어티의 크기를 제어하는 것이 놀랍게도 유리하다는 것이 발견되었다. 그러나, 가장 큰 이익을 얻기 위해, 이웃하는 개질제 금속 모이어티의 근접성을 제어하는 것이 필요한데, 그렇지 않으면 개질제 금속 모이어티는 서로 조합할 수 있으며, 이에 따라 개질제 금속 모이어티의 크기를 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0084] 따라서, 본 발명의 제4 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는, 개질된 실리카 지지체의 제조 방법이 제공된다:

[0085] 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계;

[0086] 실리카 지지체를 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물과 접촉시켜, 개질제 금속이 상기 실라놀 기와의 반응을 통해 실리카 지지체의 표면 상에 흡착되도록 하는 단계.

[0087] 전형적으로, 개질제 금속은 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택된다.

[0088] 바람직하게는, 흡착된 개질제 금속 양이온은, 이웃하는 개질제 금속 양이온과의 이의 올리고머화, 보다 바람직하게는 이의 삼량체화를 실질적으로 방지하도록 서로 충분히 이격된다.

[0089] 전형적으로, 접촉 단계에서 실리카 지지체와 접촉하는 상기 개질제 금속의 적어도 25%, 보다 전형적으로 적어도 30%, 예컨대 적어도 35%, 보다 바람직하게는 적어도 40%, 예컨대 적어도 45%, 가장 적합하게는 적어도 50%, 예컨대 적어도 55%, 예를 들어 적어도 60% 또는 65%, 가장 바람직하게는 적어도 70%, 예컨대 적어도 75% 또는 80%, 보다 전형적으로 적어도 85%, 가장 전형적으로 적어도 90%, 특히 적어도 95%는 단량체 또는 이량체 개질제 금속이다. 따라서, 실리카 지지체 상에 흡착된 개질제 금속의 적어도 25%, 보다 전형적으로 적어도 30%, 예컨대 적어도 35%, 보다 바람직하게는 적어도 40%, 예컨대 적어도 45%, 가장 적합하게는 적어도 50%, 예컨대 적어도 55%, 예를 들어 적어도 60% 또는 65%, 가장 바람직하게는 적어도 70%, 예컨대 적어도 75% 또는 80%, 보다 전형적으로 적어도 85%, 가장 전형적으로 적어도 90%, 특히 적어도 95%는 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖는 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재한다.

[0090] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는, 본원의 측면 중 임의의 것에 따른 개질된 실리카 지지체의 제조 방법이 제공된다:

[0091] 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하는 단계;

[0092] 실리카 지지체를 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 화합물로 처리하여, 개질제 금속이 실라놀 기와의 반응을 통해 실리카 지지체의 표면 상에 흡착되도록 하는 단계로서, 여기서 흡착된 개질제 금속 원자는 이웃하는 개질제 금속 원자와의 이의 올리고머화를 충분히 방지하도록 서로 충분히 이격되며, 보다 바람직하게는 이의 이웃하는 개질제 금속 원자와의 삼량체화를 충분히 방지하도록 서로 충분히 이격되는, 단계.

[0093] 바람직하게는, 개질제 금속 원자의 이격은

[0094] a) 실리카 지지체 상의 실라놀 기의 농도를 감소시킴으로써, 및/또는

[0095] b) 실리카 지지체를 처리하기에 앞서, 충분한 크기의 불안정하지 않은 리간드를 개질제 금속에 부착함으로

써

[0096] 실행된다.

[0097] 또 다른 추가의 측면의 따르면, 하기 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법이 제공된다:

[0098] i. 단리된 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하고, 선택적으로(optionally), 상기 지지체를 처리하여, nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 제공하는 단계;

[0099] ii. 상기 선택적으로 처리된 실리카 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물과 접촉시켜, 지지체 상에, 전형적으로 상기 단리된 실라놀 기의 적어도 25%에 상기 개질제 금속을 흡착시키는 단계;

[0100] iii. 선택적으로, 개질제 금속 화합물을 위한 임의의 용매 또는 액체 캐리어(liquid carrier)를 제거하는 단계;

[0101] iv. 표면 상에 흡착된 단량체 지르코늄 또는 하프늄 화합물을 지르코늄 또는 하프늄의 산화물 또는 수산화물로 전환시키기에 충분한 시간 및 온도 동안, 개질된 실리카를 하소시키는 단계;

[0102] v. 상기 하소된 개질된 실리카를 촉매 알칼리 금속으로 처리하여, 개질된 실리카를 촉매 금속으로 함침시켜 촉매를 형성하고, 선택적으로, 촉매를 하소시키는 단계.

[0103] 본 발명의 또 다른 추가의 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는, 촉매를 위한 개질된 실리카 지지체의 제조 방법이 제공된다:

[0104] i. 단리된 실라놀 기를 갖는 실리카 지지체를 제공하고, 선택적으로, 상기 지지체를 처리하여, nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 제공하는 단계;

[0105] ii. 상기 선택적으로 처리된 실리카 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 화합물과 접촉시켜, 지지체 상에, 전형적으로 상기 단리된 실라놀 기의 적어도 25%에 상기 개질제 금속을 흡착시키는 단계;

[0106] iii. 선택적으로, 개질제 금속 화합물을 위한 임의의 용매 또는 액체 캐리어를 제거하는 단계;

[0107] iv. 선택적으로, 촉매 함침을 위한 준비 시, 표면 상에 흡착된 단량체 지르코늄 또는 하프늄 화합물을 지르코늄 또는 하프늄의 산화물 또는 수산화물로 전환시키기에 충분한 시간 및 온도 동안, 개질된 지지체를 하소시키는 단계.

[0108] 바람직하게는, 실라놀 기 농도는 하소 처리, 화학적 탈수 또는 다른 적합한 방법에 의해 개질제 금속 화합물로의 처리에 앞서 감소된다.

[0109] 바람직하게는, 본원의 개질제 금속 양이온 공급원은 상기 개질제 금속의 화합물의 용액이어서, 지지체와 접촉할 때 지지체 상에 흡착되도록 화합물이 용액 중에 있도록 한다.

[0110] 전형적으로, 상기 용액을 위한 용매는 물 이외의 것이다.

[0111] 전형적으로, 용매는 지방족 알콜이며, 이는 전형적으로 C1-C6 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올, 보다 전형적으로 메탄올, 에탄올 또는 프로판올로부터 선택된다.

[0112] 유리하게는, 이웃하는 개질제 금속 양이온에 대한 흡착된 개질제 금속의 근접성은 접촉 단계에서 상기 개질제 금속의 농도 및 하기에 의해 제어될 수 있다:

[0113] a) 실리카 지지체 상의 실라놀 기의 농도, 및/또는

[0114] b) 개질제 금속 양이온에 부착된 임의의 불안정하지 않은 리간드의 크기.

[0115] 흡착 이전의 실리카 지지체 상의 실라놀 기 농도는 바람직하게는 하소 또는 당업계의 통상의 기술자에게 공지되어 있는 바와 같은 다른 적합한 방법에 의해 제어된다. 확인 방법은, 예를 들어 문헌 [L T Zhuravlev, "Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 173, pp. 1-38, 2000"]을 포함하며, 이는 실리카 표면 상에 공동 존재할 수 있는 실라놀의 4가지 상이한 형태: 단리된 실라놀, 이중 실라놀(geminal silanol), 이웃 실라놀(vicinal silanol) 및 내부 실라놀을 기술한다. 단리된 실라놀 기가 가장

바람직하다. 이들은 3730 내지 3750cm^{-1}에서 좁은 흡수 피크로서 적외선 분광법에 의해 확인될 수 있는 반면, 다른 실라놀은 3460 내지 3715cm^{-1}의 넓은 피크를 나타낸다 (문헌 ["The Surface Properties of Silicas", Edited by Andre P Legrand, john Wiley and Sons, 1998 (ISBN 0-471-95332-6) pp. 147－234] 참조).

[0116] 불안정하지 않은 리간드는, 개질제 금속에 배위되며, 실리카 표면 상에의 상기 금속의 흡착에 의해 제거되지 않는 리간드를 의미한다. 따라서, 불안정하지 않은 리간드는 전형적으로, 개질제 금속으로의 실리카 표면의 처리에 앞서 용액 중 개질제 금속에 배위된다. 다시 말해서, 불안정하지 않은 리간드는 전형적으로, 개질제 금속의 흡착 후 실리카 표면의 처리에 의해 제거된다.

[0117] 불안정하지 않은 리간드의 크기는, 개질제 금속을 이격시켜 이들의 조합을 방지하기에 효과적이다.

[0118] 본 발명의 추가의 측면에 따르면, 본 발명의 청구범위에 따른 촉매의 제조 방법, 또는 상기 촉매 또는 촉매들을 위한 개질된 실리카 지지체의 제조 방법이 제공된다.

[0119] 본 발명은 본원의 측면 중 임의의 것에 따른 개질된 실리카 지지체로 확장되며, 여기서 지지체는 nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 포함한다. 전형적으로, 지지체는 nm^2 당 >0.1개 및 <2.5개 기의 수준, 보다 바람직하게는 nm^2 당 0.2 내지 2.2개 기의 수준, 가장 바람직하게는 nm^2 당 0.4 내지 2.0개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 포함한다.

[0120] 또한, 본 발명은 본원의 임의의 측면에 따른 촉매 또는 개질된 실리카 지지체로 확장되며, 여기서 지지체는, 총 최대 2개의 개질제 금속 원자를 갖고, 및/또는 지지체 상에 존재하는 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 양이온 공급원으로부터 유도되며, nm^2 당 <2.5개의 모이어티의 수준으로 존재하는 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 모이어티를 포함한다.

[0121] 전형적으로, 지지체는 nm^2 당 >0.025개 및 <2.5개 기의 수준, 보다 바람직하게는 nm^2 당 0.05 내지 1.5개 모이어티의 수준, 가장 바람직하게는 nm^2 당 0.1 내지 1.0개 모이어티의 수준의 상기 지르코늄 또는 하프늄 개질제 금속 모이어티를 포함한다.

[0122] 본원의 적합한 리간드는 불안정하지 않은 리간드일 수 있으며, 이는 선택적으로, 지르코늄 또는 하프늄 원자를 갖는 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있는, 고립 전자쌍을 함유하는 산소 또는 질소 원자를 갖는 분자로부터 선택된다. 예는 디온, 디이민, 디아민, 디올, 디카복실산 또는 이의 유도체, 예컨대 에스테르, 또는 2개의 상이한 이러한 관능기를 가지며, 각각의 경우에 각각의 N 또는 O 및 2개 또는 3개의 원자에 의해 분리된 N 또는 O 원자와 함께, 이에 의해 5원 또는 6원 고리를 형성하는 분자를 포함한다. 예는 펜탄-2,4-디온, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알콜과의 3-옥소부탄산의 에스테르, 예컨대 에틸 3-옥소부타노에이트, 프로필 3-옥소부타노에이트, 이소프로필 3-옥소부타노에이트, n-부틸 3-옥소부타노에이트, t-부틸 3-옥소부타노에이트, 헵탄-3,5-디온, 2,2,6,6,-테트라메틸-3,5-헵탄디온, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,2-디아미노에탄, 에탄올아민, 1,2-디아미노-1,1,2,2-테트라카복실레이트, 2,3-디히드록시-1,4-부탄디오에이트, 2,4-디히드록시-1,5-펜탄디오에이트, 1,2-디히드록실벤젠-3-5-디술포네이트, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 니트릴로아세트산, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산, N-히드록시에틸이미노디아세트산, N,N-디히드록시에틸글리신의 염, 옥살산 및 이의 염을 포함한다. 펜탄-2,4-디온, 헵탄-3,5-디온, 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온, 에틸 3-옥소부타노에이트 및 t-부틸 3-옥소부타노에이트가 가장 바람직하다. 예를 들어 총 10개 미만의 탄소 및/또는 헤테로원자를 갖는 더 작은 두자리 리간드는 작은 착체가 형성될 수 있도록 하며, 이는 더 큰 리간드와 비교하여 더 높은 농도가 실리카의 표면 상에 침착되도록 할 수 있다. 따라서, 본원의 개질제 금속 양이온 공급원은 이러한 더 작은 리간드, 바람직하게는 적어도 1개의 이러한 리간드와의 지르코늄 및/또는 하프늄의 착체의 형태일 수 있다. 이러한 화합물은, 예를 들어 알콜 용매 중 불안정한 리간드, 예컨대 용제 리간드, 알콕시드 리간드, 예컨대 에톡시드 또는 프로폭시드 등을 포함할 수 있다.

[0123] 바람직하게 단리된 실라놀 기의 농도는 개질제 금속 흡착을 위한 부위의 최대 수를 결정한다. 이 농도를 제어함으로써, 실라놀 부위의 분포는 일반적으로 균질할 것이기 때문에, 흡착된 개질제 금속의 근접성은 효과적으로 결정될 수 있다. 본 발명에 따른 개질된 실리카 지지체의 제조를 위한 실라놀 농도는 nm^2 당 2.5개 기 미만, 보다 전형적으로 nm^2 당 1.5개 기 미만, 가장 전형적으로 nm^2 당 0.8개 기 미만일 수 있다. 개질된 실리카 지지

체의 제조를 위한 실라놀 농도에 대한 적합한 범위는 nm^2 당 0.1 내지 2.5개 실라놀 기, 보다 바람직하게는 nm^2 당 0.15 내지 1.0개 실라놀 기, 가장 바람직하게는 nm^2 당 0.2 내지 0.7개 실라놀 기일 수 있다.

[0124] 일반적으로 양이온 형태의 개질제 금속의 농도는 지지체의 표면 상에서의 이중층 등의 상당한 형성 (이는 개질제 금속 대 금속 상호작용으로 이어질 것임)을 방지하는 수준에서 설정되어야 한다. 또한, 강하게 흡착된 이웃하는 개질제 금속과의 상호작용을 방지하도록, 실라놀 부위로부터 떨어져 개질제 금속의 약한 흡착을 낳을 수 있는 초기 단층에서의 틈(gap)의 채움을 또한 피해야 한다. 본 발명의 개질제 금속에 대한 전형적인 농도 범위는 본원에 제시된 바와 같을 수 있다.

[0125] 전형적으로, 개질제 금속 화합물 중 개질제 금속의 적어도 30%, 예컨대 적어도 35%, 보다 바람직하게는 적어도 40%, 예컨대 적어도 45%, 가장 적합하게는 적어도 50%, 예컨대 적어도 55%, 예를 들어 적어도 60% 또는 65%, 가장 바람직하게는 적어도 70%, 예컨대 적어도 75% 또는 80%, 보다 전형적으로 적어도 85%, 가장 전형적으로 적어도 90%, 특히 적어도 95%는 이의 공급원이 지지체와 접촉할 때 상기 화합물을 지지체 상에 흡착시키는 이량체 및/또는 단량체 개질제 금속 화합물, 보다 전형적으로 단량체 개질제 금속 화합물이다.

[0126] 본 발명의 추가의 측면에 따르면,

[0127] 개질제 금속을 포함하는 개질된 실리카 지지체; 및

[0128] 개질된 실리카 지지체 상의 촉매 금속

[0129] 을 포함하는 촉매의 제조 방법이 제공되며,

[0130] 여기서 개질제 금속은 지르코늄 및/또는 하프늄 중 하나 이상으로부터 선택되고,

[0131] 상기 개질제 금속의 적어도 일부분, 전형적으로 적어도 25%는 단량체 개질제 금속 모이어티의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하고,

[0132] 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0133] 실리카 지지체를 처리하여, nm^2 당 <2.5개 기의 수준의 단리된 실라놀 기 (-SiOH)를 제공하는 단계;

[0134] 처리된 지지체를 단량체 지르코늄 또는 하프늄 단량체 개질제 금속 화합물과 반응시켜, 상기 단리된 실라놀 기의 적어도 25%에 이의 결합을 실행하는 단계;

[0135] 선택적으로, 임의의 용매 또는 액체 캐리어를 제거하는 단계;

[0136] 표면 상에 흡착된 단량체 지르코늄 또는 하프늄 화합물을 지르코늄 또는 하프늄의 산화물 또는 수산화물로 전환시키기에 충분한 시간 및 온도 동안, 개질된 실리카를 하소시키는 단계;

[0137] 상기 하소된 개질된 실리카를 촉매 알칼리 금속으로 처리하여, 개질된 실리카를 촉매 금속으로 함침시키는 단계.

[0138] 유리하게는, 더 적은 수의 단리된 실라놀 부위를 제공하고, 단량체 지르코늄 또는 하프늄 종을 이들 부위에 결합시킴으로써, 촉매의 개선된 선택성, 더 낮은 소결 속도 및 촉매의 더 양호한 노화를 낳는 촉매 지지체가 제공된다.

[0139] 실리카를 처리하여 명시된 수준의 단리된 실라놀 기를 제공하는 적합한 방법은 하소에 의한 것이다. 그러나, 열수 처리 또는 화학적 탈수와 같은 다른 기술이 또한 가능하다. US5583085는 아민 염기의 존재 하의 디메틸 카보네이트 또는 에틸렌 디카보네이트로의 실리카의 화학적 탈수를 교시한다. US4357451 및 US4308172는, $SOCl_2$로의 염소화에 이어서, H_2 또는 ROH에 이어서 건조 분위기에서의 산소로의 탈염소화에 의한 화학적 탈수를 교시한다. 화학적 탈수는 열 처리에 의해 최소 0.7/nm^2에 대해 최대 100%의 실라놀 제거를 제공할 수 있다. 따라서, 일부 경우에, 화학적 탈수는 실라놀 기 제어를 위한 더 큰 범위를 제공할 수 있다.

[0140] 용어 "단리된 실라놀" (또한 단일 실라놀로서 공지되어 있음)은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 상기 기를 이웃 또는 이중 또는 내부 실라놀과 구별시킨다. 단리된 실라놀의 발생을 결정하기 위한 적합한 방법은 표면 민감성 적외선 분광법, 및 ^{1}H NMR 또는 ^{31}Si NMR을 포함한다.

[0141] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는, 본 발명의 임의의 이전 측면에 따른 촉매의 제조 방법이

제공된다: 임의의 이전 측면에 따른 개질된 실리카를 형성하는 단계, 개질된 실리카 지지체를 촉매 금속을 함유하는 용액과 접촉시켜, 개질된 실리카를 촉매 금속으로 함침시키는 단계.

[0142] 바람직하게는, 실리카 지지체는 개질제 금속 양이온 공급원으로의 처리에 앞서 건조 또는 하소된다. 형성된 개질된 실리카는, 이전에 건조되거나 또는 하소되었는지 여부에 관계 없이, 촉매 금속의 첨가에 앞서 건조 또는 하소될 수 있다.

[0143] 실리카는 개질제 금속으로의 처리에 앞서 겔의 형태일 수 있다. 겔은 개질의 시작 시 히드로겔, 제로겔 또는 에어로겔의 형태일 수 있다.

[0144] 실리카 지지체는 제로겔, 히드로겔 또는 에어로겔일 수 있다. 바람직하게는, 실리카 지지체는 제로겔이다.

[0145] 실리카 지지체는 지지체 형성의 당업계의 통상의 기술자에게 공지되어 있는 다양한 기술 중 임의의 것에 의해, 금속 양이온 공급원에 의해 처리될 수 있다. 실리카 지지체는 실리카 지지체 전체에 걸쳐 개질제 금속을 분산시키는 이러한 방식으로 금속 양이온 공급원과 접촉될 수 있다. 전형적으로, 지르코늄 및/또는 하프늄이 실리카 지지체 전체에 걸쳐 균일하게 분산될 수 있다. 바람직하게는, 개질제 금속은 흡착에 의해 실리카 지지체에 걸쳐 분산된다.

[0146] 본원에 사용된, 개질제 금속과 관련된 용어 "흡착" 등은, 금속 양이온 공급원과 실리카 지지체의 상호작용에 의한, 전형적으로 화학흡착에 의한 실리카 지지체 표면 상에의 개질제 금속의 혼입을 의미한다. 전형적으로, 실리카 지지체에의 개질제의 첨가는 하기 단계를 포함한다: 금속 양이온 공급원을 실리카 지지체 상에 흡착시켜 유기 금속 착체를 형성하는 단계, 및 착체를 하소시켜 유기 금속 착체를 금속 산화물 모이어티로 전환시키는 단계. 따라서, 전형적으로, 실리카 지지체 전체에 걸쳐 개질제 금속의 균질한 분포가 존재한다. 전형적으로, 지르코늄 및/또는 하프늄이 실리카 지지체 전체에 걸쳐 분산된다.

[0147] 본원의 적합한 금속 양이온 공급원의 예는 유기 착체, 예컨대 지르코늄 (펜탄-2,4-디온)$_4$, 지르코늄(에틸 3-옥소부타노에이트)$_4$, 지르코늄(헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(프로폭시드)(펜탄-2-3-디온)$_3$, 지르코늄(프로폭시드)$_3$(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온) (지르코늄(Ot-부틸)$_3$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)), 지르코늄(Ot-부틸)$_2$(t-부틸 3-옥소부타노에이트)$_2$, 및 금속 염, 예컨대 지르코늄 퍼클로레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 및 지르코늄 옥시클로라이드를 포함한다. 전형적으로, 금속 양이온 공급원은 유기 착체로서 제공된다.

[0148] 전형적으로, 개질제 금속은 용액 중 실리카 지지체와 접촉한다.

[0149] 바람직하게는, 금속 양이온 공급원은 금속 양이온 공급원이 가용성인 임의의 용매 중에 제공된다. 적합한 용매의 예는 물 또는 알콜을 포함한다. 바람직한 용매는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이다.

[0150] 바람직하게는, 금속 양이온 공급원은 이러한 알콜 용액 중 금속 염으로서 실리카에 첨가된다.

[0151] 일 구현예에서, 금속 양이온 공급원은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 이소부탄올 또는 2-부탄올 중 하나 중 지르코늄(IV)아세틸아세토네이트 (지르코늄,테트라키스(2,4-펜탄디오네이토-O,O')), 지르코늄(헵탄-3,5-디온)$_4$, 지르코늄(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온)$_4$, 지르코늄(IV) 에틸 3-옥소부타노에이트, 지르코늄(IV) t-부틸 3-옥소부타노에이트 또는 지르코늄(IV) i-프로필 3-옥소부타노에이트 중 하나 이상의 용액으로서 제공된다.

[0152] 바람직하게는, 실리카 지지체 상에의 개질제 금속의 흡착 후, 증발에 의해 용매가 제거된다.

[0153] 선택적으로, 개질된 실리카 지지체는 하소되어, 개질된 지지체로부터 임의의 리간드 또는 다른 유기물을 제거한다.

[0154] 통상의 기술자는 임의의 적합한 수단에 의해 촉매 금속이 개질된 실리카에 첨가될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 전형적으로, 개질된 실리카 촉매를 제조하기 위해, 개질된 실리카는 촉매 금속과 접촉된다.

[0155] 전형적으로, 촉매를 제조하기 위해, 개질된 실리카 지지체는, 촉매 금속 및 염기의 염의 형태로 세슘과 같은 촉매 금속을 함유하는 산성, 중성 또는 알칼리성 수용액과 접촉된다. 대안적으로, 지지체는 유기 용매 중 촉매 금속 염의 수혼화성 용액과 접촉될 수 있다. 바람직한 용매는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올, 바람직하게는 메탄올이다. 가장 바람직한 용매는 메탄올이다. 가장 바람직하게는, 촉매 금속은 메

탄올 중 염 용액으로서 첨가된다. 낮은 수준, 전형적으로 최대 20 vol%의 물이 용액 중에 함유될 수 있다.

[0156] 전형적으로, 촉매 제조 방법의 이 단계 동안 온도, 접촉 시간 및 pH의 조건은 촉매 금속으로의 개질된 실리카 지지체의 함침이 개질된 실리카 지지된 촉매를 형성하도록 하는 것이다.

[0157] 이 단계를 위한 온도의 전형적인 조건은 5 내지 95℃, 보다 전형적으로 10 내지 80℃, 가장 전형적으로 20 내지 70℃이다. 이 단계를 위한 온도는 적어도 5℃, 보다 전형적으로 적어도 10℃, 가장 전형적으로 적어도 20℃일 수 있다.

[0158] 개질된 지지체 및 이 단계를 위한 촉매 금속 함유 용액 사이의 전형적인 접촉 시간은 0.05 내지 48시간, 보다 전형적으로 0.1 내지 24시간, 가장 전형적으로 0.5 내지 18시간일 수 있다. 접촉 시간은 적어도 0.05시간, 보다 전형적으로 적어도 0.1시간, 가장 전형적으로 적어도 0.5시간일 수 있다.

[0159] 이 단계를 위한 촉매 금속 염 용액의 농도는 촉매 금속 화합물의 용해도 한계, 개질된 실리카 지지체의 공극률, 지지체 상에의 촉매 금속의 목적하는 로딩량 및 첨가 방법, 예컨대 지지체를 함침시키기 위해 사용되는 액체의 양, pH 및 촉매 금속 화합물의 선택을 포함하는 많은 수의 인자에 따라 달라진다. 용액 중 농도는 실험에 의해 가장 잘 결정된다.

[0160] 촉매 금속의 혼입을 위한 촉매 금속의 적합한 염은 일반적으로 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 수소 카보네이트, 클로라이드, 니트레이트, 히드록시드 및 카보네이트, 보다 전형적으로 히드록시드, 아세테이트 또는 카보네이트, 가장 전형적으로 히드록시드 및/또는 카보네이트로 이루어지는 군 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. pH는, 금속 화합물과 함께 암모니아의 첨가에 의해 또는 적합한 촉매 금속 화합물, 예컨대 포르메이트, 카보네이트, 아세테이트 또는 히드록시드, 보다 바람직하게는 히드록시드 또는 카보네이트를 사용함으로써 (모든 경우에 단독으로, 조합으로 또는 적합한 카복실산과 함께) 함침 동안 제어될 수 있다. 바람직한 범위에서 pH의 제어는 만족스러운 흡착을 실행하기 위해 함침의 말미에 가장 중요하다. 가장 전형적으로, 이들 염은 염의 알칼리성 용액을 사용하여 혼입될 수 있다. 염이 그 자체로 알칼리성이 아닌 경우, 적합한 염기, 예컨대 암모늄 히드록시드가 첨가될 수 있다. 히드록시드 염은 본질적으로 염기성이기 때문에, 상기 염 중 하나 이상과 세슘과 같은 특정한 촉매 금속의 히드록시드 염의 혼합물이 용이하게 제조될 수 있다.

[0161] 통상의 기술자는 임의의 적합한 수단에 의해 본 발명의 촉매 금속이 개질된 실리카 지지체에 첨가될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 촉매는, 선택적으로 적합한 수성 염을 사용하여 화합물을 침착시키고, 후속으로 표면 코팅된 지지체를 건조시킨 후, 전형적으로 하소에 의해 지지체 상에 고정될 수 있다.

[0162] 일반적으로, 개질된 실리카 지지체의 건조는 건조 유닛 또는 오븐에서와 같이 통상의 기술자에게 공지되어 있는 적합한 방법에 의해 달성된다.

[0163] 전형적으로, 촉매는 0.01 내지 25% w/w의 물, 보다 전형적으로 0.1 내지 15% w/w의 물, 가장 전형적으로 0.5% 내지 5.0 w/w의 물을 함유한다.

[0164] 선택적으로, 촉매 금속을 함유하는 개질된 실리카 지지된 촉매는 건조되거나 또는 하소될 수 있으며, 하소 공정은 당업계의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다.

[0165] 일부 경우, 촉매 금속의 첨가에 앞서, 개질 단계로부터 형성된 지지체를 200 내지 1000℃, 보다 전형적으로 300 내지 800℃, 가장 전형적으로 350 내지 600℃에서 하소시키는 것이 필요할 수 있다. 개질 단계로부터 형성된 지지체의 바람직한 하소에서, 온도는 적어도 375℃, 예컨대 400℃ 또는 450℃이다. 하소 분위기는 전형적으로, 이산화탄소 및 물과 같은 유기 잔류물의 제거를 실행하기 위해 약간의 산소, 적합하게는 1 내지 30%의 산소, 가장 적합하게는 2 내지 20%의 산소를 함유해야 한다. 하소 시간은 전형적으로 0.01 내지 100시간, 적합하게는 0.5 내지 40시간, 가장 적합하게는 1 내지 24시간일 수 있다. 하소된 지지체, 예컨대 제로겔 재료는 함침을 위해 적합한 온도로 냉각되어야 한다. 촉매 활성 금속의 첨가는 비하소된 재료에 대해 기술된 방법에 의해 수행될 수 있거나, 또는 촉매 지지체, 예컨대 제로겔 지지체를 함침시키기 위해 사용되는 다른 통상의 방법에 의해, 예컨대 물 이외의 용매, 예컨대 알콜, 적합하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이소프로판올을 사용하거나 또는 오직 충분한 용액이 제로겔 지지체에 첨가되어 제로겔 지지체의 기공을 채우는 초기 습윤법(incipient wetness method)을 사용함으로써 수행될 수 있다. 이 경우, 촉매 활성 금속의 농도는, 이전에 기술된 방법에 의해 더 낮은 농도의 과량의 용액을 제공하는 것보다는 표적량의 촉매 활성 금속을 제로겔 지지체 재료에 도입하도록 계산될 수 있다. 촉매 활성 금속의 첨가는 당업계에 공지되어 있는 임의의 바람직한 방법론을 이용할 수 있다. 유기 착체가 지르코늄 및/또는 하프늄의 공급원으로서 사용되는 경우, 이는 세슘으로의 함침에 앞서 유기 착체화 염의 적어도 일부분을 제거하도록 후속적인 촉매 제조 절차를 개질하는 것이 필요할 수 있기 때문

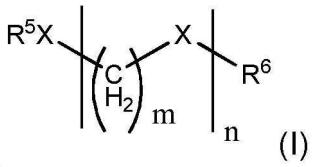
에, 하소 기술은 특히 유리하다. 유리하게는, 개질된 지지체의 하소에 의해, 촉매 금속:개질제 금속 비 및 따라서 요구되는 촉매 금속이 낮아지게 된다는 것이 발견되었다. 이는 예상치 못한 것이었고, 본 발명에 대한 추가의 개선을 제공한다.

[0166] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르, 전형적으로 α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 촉매의 존재 하에 그리고 선택적으로 알콜의 존재 하에 포름알데히드 또는 이의 적합한 공급원을 카복실산 또는 에스테르를 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 촉매는 본원에 정의된 본 발명의 제1 측면 또는 다른 측면 중 임의의 것에 따른 것이다.

[0167] 유리하게는, 본원에 정의된 바와 같은 개질된 실리카를 포함하며 촉매 금속을 함유하는 촉매가, 촉매 표면의 감소된 소결, 개선된 선택성을 가지며 높은 촉매 표면적을 제공하는, 상응하는 산 또는 에스테르와 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의한 α, β 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조에 매우 효과적인 촉매라는 것이 또한 밝혀졌다. 특히, 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 모이어티를 사용하는 경우 및/또는 개질된 실리카 지지체가 촉매 금속으로의 처리에 앞서 하소되는 경우, 향상된 특성이 발견된다. 또한, 흡착에 의해 개질제 금속을 지지체 상에 혼입시키기 위해 특정 금속 착체를 사용하는 것은 단량체 및/또는 이량체 개질제 금속 모이어티의 용이한 공급원을 제공한다. 이러한 공급원은 또한 개질제 금속의 성질의 제어를 가능하게 하며, 개질제 금속 모이어티의 더 균일한 분포를 제공한다.

[0168] 본 발명의 제4 측면의 포름알데히드에 관한 용어 "이의 적합한 공급원"은, 자유 포름알데히드가 반응 조건 하에 상기 공급원으로부터 계내 형성될 수 있거나 또는 상기 공급원이 반응 조건 하에 자유 포름알데히드의 등가물로서 작용할 수 있다 (예를 들어, 이는 동등한 반응이 일어나도록 포름알데히드와 동일한 반응성 중간체를 형성할 수 있음)는 것을 의미한다.

[0169] 포름알데히드의 적합한 공급원은 하기 화학식 (I)의 화합물일 수 있다:

[0170] 

(I)

[0171] 상기 식에서, R^5 및 R^6은 독립적으로 C_1-C_{12} 탄화수소 또는 H로부터 선택되고, X는 O이고, n은 1 내지 100의 정수이고, m은 1이다.

[0172] 전형적으로, R^5 및 R^6은 독립적으로 본원에 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H, 보다 적합하게는 C_1-C_{10} 알킬 또는 H, 가장 적합하게는 C_1-C_6 알킬 또는 H, 특히 메틸 또는 H로부터 선택된다. 전형적으로, n은 1 내지 10, 보다 적합하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 3의 정수이다.

[0173] 그러나, 트리옥산을 포함하는 포름알데히드의 다른 공급원이 사용될 수 있다.

[0174] 따라서, 포름알데히드의 적합한 공급원은 또한 포름알데히드의 공급원을 제공할 수 있는 임의의 평형 조성물 (equilibrium composition)을 포함한다. 이의 예는 디메톡시메탄, 트리옥산, 폴리옥시메틸렌 R^1-O-$(CH_2$-O$)_i$-R^2 (여기서, R^1 및/또는 R^2는 알킬 기 또는 수소이고, i=1 내지 100임), 파라포름알데히드, 포르말린 (포름알데히드, 메탄올, 물) 및 다른 평형 조성물, 예컨대 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0175] 폴리옥시메틸렌은, 포름알데히드 및 메탄올의 고급 포르말 또는 헤미포르말 CH_3-O-$(CH_2$-O$)_i$-CH_3 ("포르말-i") 또는 CH_3-O-$(CH_2$-O$)_i$-H ("헤미포르말-i") (여기서, i=1 내지 100, 적합하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 3임), 또는 적어도 1개의 비-메틸 말단기를 갖는 다른 폴리옥시메틸렌이다. 따라서, 포름알데히드의 공급원은 또한 화학식 R^{31}-O-(CH2-O-)$_i$$R^{32}$ (여기서, R^{31} 및 R^{32}는 동일하거나 또는 상이한 기일 수 있으며, 적어도 하나는 C_1-C_{10} 알킬 기로부터 선택되고, 예를 들어 R^{31} = 이소부틸이고, R^{32} = 메틸임)의 폴리옥시메틸렌일 수 있다.

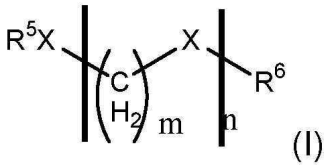
[0176] 일반적으로, 포름알데히드의 적합한 공급원은 디메톡시메탄, 포름알데히드 및 메탄올의 저급 헤미포르말 CH_3-O-

$(CH_2-O)_i-H$ (여기서, i=1 내지 3임), 포르말린, 또는 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물로부터 선택된다.

[0177] 전형적으로, 용어 포르말린은 25 내지 65%:0.01 내지 25%:25 내지 70%의 중량비의 포름알데히드:메탄올:물의 혼합물을 의미한다. 보다 전형적으로, 용어 포르말린은 30 내지 60%:0.03 내지 20%:35 내지 60%의 중량비의 포름알데히드:메탄올:물의 혼합물을 의미한다. 가장 전형적으로, 용어 포르말린은 35 내지 55%:0.05 내지 18%:42 내지 53%의 중량비의 포름알데히드:메탄올:물의 혼합물을 의미한다.

[0178] 전형적으로, 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물은 5 중량% 미만의 물을 함유한다. 보다 적합하게는, 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물은 1 중량% 미만의 물을 함유한다. 가장 적합하게는, 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물은 0.1 내지 0.5 중량%의 물을 함유한다.

[0179] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 본 발명의 임의의 측면에 따른 촉매의 존재 하에 그리고 선택적으로 알칸올의 존재 하에 화학식 $R^1-CH_2-COOR^3$ (여기서, R1은 수소, 또는 1 내지 12개, 보다 적합하게는 1 내지 8개, 가장 적합하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고, R3은 또한 독립적으로 수소, 또는 1 내지 12개, 보다 적합하게는 1 내지 8개, 가장 적합하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기일 수 있음)의 알칸산 또는 에스테르를 포름알데히드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 포름알데히드의 적합한 공급원 또는 이들의 임의의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 제조 방법이 제공된다:

[0180] 

(I)

[0181] 상기 식에서, R5는 메틸이고, R6은 H이고;

[0182] X는 O이고;

[0183] m은 1이고;

[0184] n은 1 내지 20의 임의의 수이다.

[0185] 따라서, 본 발명자들은, 지르코늄 및/또는 하프늄을 본 발명에 따른 금속 산화물 모이어티의 형태로 갖는 것이, 에틸렌성 불포화 카복실산을 형성하는 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드와 카복실산 또는 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 프로피오네이트의 축합에 대한 선택성에서 놀라운 개선을 가능하게 한다는 것을 발견하였다. 또한, 축합 반응 동안 촉매 표면의 소결 속도는 상당히 그리고 놀랍게 감소된다.

[0186] 따라서, 본 발명의 촉매에 대해 특히 유리한 것으로 발견된 하나의 특정한 방법은 메탄올의 존재 하에 포름알데히드를 메틸 프로피오네이트와 축합시켜 MMA를 제조하는 것이다.

[0187] MMA의 제조의 경우, 촉매는 전형적으로, 포름알데히드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물과 접촉된다.

[0188] 본 발명의 제6 또는 제7 측면의 방법은, 아크릴산 및 알크아크릴산(alkacrylic acid) 및 이들의 알킬 에스테르, 및 또한 메틸렌 치환된 락톤의 제조에 특히 적합하다. 적합한 메틸렌 치환된 락톤은, 각각 발레로락톤 및 부티로락톤으로부터의 2-메틸렌 발레로락톤 및 2-메틸렌 부티로락톤을 포함한다. 적합하게는, (알크)아크릴산 및 이들의 에스테르는, 전형적으로, 촉매의 존재 하의 상응하는 알칸산 또는 이의 에스테르와 메틸렌 공급원, 예컨대 포름알데히드의 반응, 적합하게는 메타크릴산, 아크릴 산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트, 보다 적합하게는 각각 프로피온산 또는 메틸 프로피오네이트로부터의 메타크릴산 또는 특히 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 제조로부터의 (C_{0-8}알크)아크릴 산 또는 알킬 (C_{0-8}알크)아크릴레이트이다. 따라서, 메틸 메타크릴레이트 또는 메타크릴산의 제조에서, 화학식 $R^1-CH_2-COOR^3$의 바람직한 에스테르 또는 산은 각각 메틸 프로피오네이트 또는 프로피온산이며, 따라서 바람직한 알칸올은 메탄올이다. 그러나, 다른 에틸렌성 불포화 산 또는 에스테르의 제조에서, 바람직한 알칸올 또는 산은 상이할 것임을 알 것이다.

[0189] 본 발명의 반응은 배치 또는 연속 반응일 수 있다.

[0190] 본 발명의 제6 또는 제7 측면의 방법에서 온도 및 게이지 압력(gauge pressure)의 전형적인 조건은 100℃ 내지 400℃, 보다 바람직하게는 200℃ 내지 375℃, 가장 바람직하게는 275℃ 내지 360℃; 및/또는 0.001 MPa 내지 1 MPa, 보다 바람직하게는 0.03 MPa 내지 0.5 MPa, 가장 바람직하게는 0.03 MPa 내지 0.3 MPa이다. 촉매의 존재하에 반응물에 대한 전형적인 체류 시간은 0.1 내지 300초, 보다 바람직하게는 1 내지 100초, 가장 바람직하게는 2 내지 50초, 특히 3 내지 30초이다.

[0191] 본 발명에서 생성물의 제조 방법에 사용된 촉매의 양은 반드시 중요한 것은 아니며, 이것이 이용되는 방법의 실질적인 측면에 의해 결정될 것이다. 그러나, 촉매의 양은 일반적으로 최적의 선택성 및 생성물의 수율 및 허용 가능한 작동 온도를 실행하도록 선택될 것이다. 그럼에도 불구하고, 통상의 기술자는, 최소량의 촉매가 반응물의 효과적인 촉매 표면 접촉을 유발하기에 충분해야 한다는 것을 알 것이다. 또한, 통상의 기술자는, 반응물에 대한 촉매의 양에 대한 상한이 실제로는 없을 것이지만, 실시의 경우 이는 요구되는 접촉 시간 및/또는 경제적인 고려사항에 의해 다시 제어될 수 있다는 것을 알 것이다.

[0192] 본 발명의 제6 또는 제7 측면의 방법에서 시약의 상대적인 양은 넓은 제한치 내에서 달라질 수 있지만, 일반적으로 포름알데히드 또는 이의 적합한 공급원:카복실산 또는 에스테르의 몰비는 20:1 내지 1:20, 보다 적합하게는 5:1 내지 1:15의 범위 내이다. 가장 바람직한 비는 포름알데히드의 형태 및 포름알데히드 종으로부터 포름알데히드를 자유롭게 하는 촉매의 능력에 따라 달라질 것이다. 따라서, $R^{31}O-(CH_2-O)_iR^{32}$에서 R^{31} 및 R^{32} 중 하나 또는 둘 모두가 H인 고도의 반응성의 포름알데히드 물질은 상대적으로 낮은 비를 요구하며, 전형적으로 이 경우 포름알데히드 또는 이의 적합한 공급원:카복실산 또는 에스테르의 몰비는 1:1 내지 1:9의 범위 내이다. 예를 들어 $CH_3O-CH_2-OCH_3$ 또는 트리옥산에서와 같이 R^{31} 및 R^{32} 중 어떠한 것도 H가 아닌 경우, 더 높은 비가 가장 바람직하며, 전형적으로 6:1 내지 1:3이다.

[0193] 상기 언급된 바와 같이, 포름알데히드의 공급원으로 인하여, 물이 또한 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 포름알데히드의 공급원에 따라, 촉매작용에 앞서 그로부터 물의 일부 또는 전부를 제거하는 것이 필요할 수 있다. 포름알데히드의 공급원에서의 것보다 더 낮은 수준의 물을 유지하는 것은 촉매 효율 및/또는 생성물의 후속적인 정제에 유리할 수 있다. 반응기에서 10 mol% 미만의 물이 바람직하며, 보다 적합하게는 5 mol% 미만, 가장 적합하게는 2 mol% 미만이다.

[0194] 알콜:산 또는 에스테르의 몰비는 전형적으로 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 가장 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 예를 들어 1:1.5의 범위 내이다. 그러나, 가장 바람직한 비는 반응물 중 촉매로 공급되는 물의 양에 더하여 반응에 의해 생성된 양에 따라 달라질 것이므로, 알콜:반응에서의 총 물의 바람직한 몰비는 적어도 1:1, 보다 바람직하게는 적어도 2:1일 것이다.

[0195] 제6 또는 제7 측면의 시약은 독립적으로 또는 이전의 혼합 후 반응기로 공급될 수 있으며, 반응 방법은 연속 또는 배치일 수 있다. 그러나, 전형적으로, 연속 방법이 사용된다.

[0196] 전형적으로, 본 발명의 제6 또는 제7 측면의 방법은 반응물이 기체 상인 경우 수행된다.

[0197] 추가의 측면에서, 본 발명은, 본원의 관련 측면 중 임의의 것에 따른 촉매를 먼저 제조하는 단계를 포함하는, 본원의 관련 측면 중 임의의 것에 따른 에틸렌성 불포화 카복실산 또는 에스테르의 제조 방법으로 확장된다.

[0198] 정의

[0199] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 달리 명시되지 않는 한, C_1 내지 C_{12} 알킬을 의미하며, 메틸, 에틸, 에테닐, 프로필, 프로페닐, 부틸, 부테닐, 펜틸, 펜테닐, 헥실, 헥세닐 및 헵틸 기를 포함하고, 전형적으로 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실로부터 선택되며, 보다 전형적으로 메틸이다. 달리 명시되지 않는 한, 알킬 기는, 충분한 수의 탄소 원자가 존재하는 경우, 선형 또는 분지형일 수 있고, 시클릭, 비-시클릭 또는 부분 시클릭/비-시클릭일 수 있고, 비치환되거나, 또는 할로, 시아노, 니트로, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-NR^{23}R^{24}$, $-C(O)NR^{25}R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)NR^{27}R^{28}$, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 Het에 의해 치환 또는 종결될 수 있고 (여기 및 본원에서 일반적으로 R^{19} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 수소, 할로, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 알킬을 나타내거나, 또는 R^{21}의 경우, 할로, 니트로, 시아노

및 아미노를 나타냄), 및/또는 1개 이상 (전형적으로 4개 미만)의 산소, 황, 규소 원자, 또는 실라노 또는 디알킬규소 기, 또는 이들의 혼합물이 개재될 수 있다. 전형적으로, 알킬 기는 비치환되며, 전형적으로 선형이고, 전형적으로 포화된다.

[0200] 용어 "알케닐"은 그 안의 적어도 1개의 탄소-탄소 결합이 불포화인 것을 제외하고 상기 "알킬"로서 이해되어야 하며, 따라서 상기 용어는 C_2 내지 C_{12} 알케닐 기에 관한 것이다.

[0201] 용어 "알크" 등은 반대에 대한 정보의 부재 시, "C_0 알크"가 알킬로 비-치환된 것을 의미하는 것을 제외하고 "알킬"의 상기 정의에 따르는 것으로 취해져야 한다.

[0202] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 5원 내지 10원, 전형적으로 5원 내지 8원 카보시클릭 방향족 또는 유사 방향족 기, 예컨대 페닐, 시클로펜타디에닐 및 인데닐 음이온 및 나프틸을 포함하며, 상기 기는 비치환되거나, 또는 비치환 또는 치환된 아릴, 알킬 (상기 기는 그 자체로 비치환되거나 또는 본원에 정의된 바와 같이 치환 또는 종결될 수 있음), Het (상기 기는 그 자체로 비치환되거나 또는 본원에 정의된 바와 같이 치환 또는 종결될 수 있음), 할로, 시아노, 니트로, OR^{19}, $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29}, $C(O)SR^{30}$ 또는 $C(S)NR^{27}R^{28}$ (여기서, R^{19} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 또는 알킬 (상기 알킬 기는 그 자체로 비치환되거나 또는 본원에 정의된 바와 같이 치환 또는 종결될 수 있음)을 나타내거나, 또는 R^{21}의 경우, 할로, 니트로, 시아노 또는 아미노를 나타냄)로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0203] 본원에 사용된 용어 "할로"는 클로로, 브로모, 아이오도 또는 플루오로 기, 전형적으로 클로로 또는 플루오로를 의미한다.

[0204] 본원에 사용된 용어 "Het"는 4원 내지 12원, 전형적으로 4원 내지 10원 고리계를 포함하며, 상기 고리는 질소, 산소, 황 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 함유하고, 상기 고리는 이중 결합을 함유하지 않거나, 1개 이상의 이중 결합을 함유하거나, 또는 특성상 비-방향족, 부분 방향족 또는 전방향족(wholly aromatic)일 수 있다. 상기 고리계는 모노시클릭, 비시클릭일 수 있거나 또는 융합될 수 있다. 본원에서 확인된 각각의 "Het" 기는 비치환되거나, 또는 할로, 시아노, 니트로, 옥소, 알킬 (상기 알킬 기는 그 자체로 비치환되거나 또는 본원에 정의된 바와 같이 치환 또는 종결될 수 있음), $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ 또는 $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ (여기서, R^{19} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 또는 알킬 (상기 알킬 기는 그 자체로 비치환되거나 또는 본원에 정의된 바와 같이 치환 또는 종결될 수 있음)을 나타내거나, 또는 R^{21}의 경우, 할로, 니트로, 아미노 또는 시아노를 나타냄)로부터 선택된 1개 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다. 따라서, 용어 "Het"는, 선택적으로 치환된 아제티디닐, 피롤리디닐, 이미다졸릴, 인돌릴, 푸라닐, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 트리아졸릴, 옥사트리아졸릴, 티아트리아졸릴, 피리다지닐, 모르폴리닐, 피리미디닐, 피라지닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 피페리디닐, 피라졸릴 및 피페라지닐과 같은 기를 포함한다. Het에서의 치환은 Het 고리의 탄소 원자에서 이루어질 수 있거나, 또는 적합한 경우, 헤테로원자 중 하나 이상에서 이루어질 수 있다.

[0205] "Het" 기는 또한 N 옥시드의 형태일 수 있다.

[0206] 본 발명의 제4 및 제5 측면의 촉매 반응에 사용하기 위한 적합한 선택적인(optional) 알콜은 C_1-C_{30} 알칸올, 예컨대 아릴 알콜로부터 선택될 수 있으며, 이는 본원에 정의된 바와 같은 알킬, 아릴, Het, 할로, 시아노, 니트로, OR^{19}, $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, SR^{29} 또는 $C(O)SR^{30}$으로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 선택적으로 치환될 수 있다. 매우 바람직한 알칸올은 C_1-C_8 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 이소-부탄올, t-부틸 알콜, 페놀, n-부탄올 및 클로로카프릴 알콜, 특히 메탄올이다. 모노알칸올이 가장 바람직하지만, 전형적으로 디올 내지 옥탄올, 예컨대 디올, 트리올, 테트라올 및 당으로부터 선택된 폴리알칸올이 또한 이용될 수 있다. 전형적으로, 이러한 폴리알칸올은 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 글리세롤, 1,2,4 부탄트리올, 2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 1,2,6 트리히드록시헥산, 펜타에리트리톨, 1,1,1 트리(히드록시메틸)에탄, 만노오스(mannose), 소르베이스(sorbase), 갈락토스 및 다른 당으로부터 선택된다. 바람직한 당은 수크로스, 프룩토오스 및 글루코스를 포함한다. 특히 바람직한 알칸올은 메탄올 및 에탄올이다. 가장 바람직한 알칸올은 메탄올이다. 알콜의 양은 중요하지 않다. 일반적으로, 양은 에스테르화되는 기질의 양의 과량으로 사용된다. 따라서, 알콜은 또한 반응 용매로서 작용할 수 있지만, 목적하는 경우, 개별

또는 추가의 용매가 또한 사용될 수 있다.

[0207] 용어 노화는, 예를 들어 특허 출원 WO 2009/003722에 기술되어 있다. 노화의 일반적인 원리는 문헌 [The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica: by Ralph K Iler, 1979, John Wiley and Sons Inc., ISBN 0-471-02404-X, pages 358-364]에 기술되어 있다. 이 단계가 착수되는 경우, 히드로겔을 다시 세척하여, 노화 공정에 사용된 임의의 재료를 제거하고, 용액이 촉매 활성 금속의 첨가를 위한 정확한 pH (이는 촉매 활성 금속에 대한 염의 선택에 따라 달라짐)가 되도록 한다.

[0208] 본 발명의 임의의 측면 또는 이의 임의의 바람직하거나 또는 선택적인 특징의 금속, 금속 산화물 및 금속 산화물 모이어티는 각각 지르코늄 또는 하프늄, 및 지르코니아 또는 하프니아일 수 있지만, 이들은 전형적으로 지르코늄 및 지르코니아 및 지르코니아의 모이어티이다.

[0209] 본원에 사용된 용어 "겔"은 또한 통상의 기술자에게 공지되어 있지만, 의심스러운 경우, 유체가 분산된 고형 네트워크인 것으로 취해질 수 있다. 일반적으로, 겔은 유체가 분산된 중합체 네트워크이다. 코-겔은, 1종 초과의 본래 화학 화합물/모이어티가 중합체 네트워크, 통상적으로 실리카 및 금속 산화물 또는 염, 예컨대 지르코니아 내에 혼입된 것을 나타내기 위해 사용되는 용어이다. 따라서, 본원의 코-겔화는 코-겔의 형성을 의미한다.

[0210] 따라서, 겔은 고정된 졸(sol)이다. 따라서, 히드로겔은, 유체가 물인, 본원에 정의된 바와 같은 겔이다. 제로겔은 유체를 제거하기 위해 건조된 겔이다. 에어로겔은, 유체가 기체에 의해 대체되며, 따라서 제로겔과 동일한 수축을 겪지 않는 겔이다.

[0211] 본원에서 용어 "시작"은 개질된 실리카의 형성의 시작을 의미한다.

[0212] 본원에 사용된 금속에 관한 용어 "모이어티"는 개질된 지지체 상의 개질제 금속의 형태를 지칭하기 위해 사용된다. 개질제 금속은 일반적으로 네트워크의 부분을 형성하지만, 개질제 금속은 실리카 기재 상에 개별 잔기의 형태로 존재할 것이다. "총 최대 2개의 금속 원자" 등에 대한 지칭은 단량체 및/또는 이량체 형태의 그의 잔기를 지칭하도록 취해져야 한다. 적합하게는, 본원의 본 발명의 측면에서, 단량체 잔기의 형태의 모이어티를 갖는 것이 유리한 것으로 확인되었다. 따라서, 본원에서 용어 "최대 2개의 개질제 금속 원자" 등은 총 1개 및/또는 2개의 개질제 금속 원자를 의미한다. 본원에서, 2개의 개질제 금속 원자보다 1개의 개질제 금속 원자가 바람직하며, 상기 모이어티 내 총 1개 및/또는 2개의 지르코늄 원자가 특히 바람직하고, 가장 특히 모이어티 내 1개의 지르코늄 원자가 바람직하다.

[0213] 용어 단량체(monomeric) 또는 이량체(dimeric)는, 단량체 유사 또는 이량체 유사 형태를 갖거나, 또는 실리카 상의 잔기의 경우, 즉 단량체 또는 이량체 잔기의 형태를 갖는 것을 의미한다.

[0214] 개질제 금속의 %는, 이것이 이러한 원자의 총 수당 금속 원자의 수를 지칭하기 때문에, 본원에서 단위를 갖지 않는다. 모이어티는 비-단량체 또는 비-이량체 클러스터의 형태를 취할 수 있지만, 이들 클러스터는 여전히 개질제 금속 원자로 구성된다는 것을 알 것이다.

[0215] 이제 본 발명의 구현예는 첨부되는 실시예 및 도면을 참조하여 정의될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0216] 도 1은 Zr 개질된 실리카 실시예 5에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 2는 Zr 개질된 실리카 실시예 7에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 3은 Zr 개질된 실리카 실시예 14에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 4는 Zr 개질된 실리카 실시예 15에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 5는 Zr 개질된 실리카 실시예 17에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 6은 Zr 개질된 실리카 실시예 18에 대한 HRTEM 이미지를 나타내고;

도 7은 실시예 20 내지 실시예 74에서 제조된 촉매에 대한 MMA+MAA 선택성 (%) 대 촉매 활성을 나타내고;

도 8은 실시예 75 내지 실시예 79에서 제조된 혼합된 단량체/삼량체 촉매에 대한 촉매 선택성을 나타내고;

도 9는 실시예 81에 기술된 고도의 노화 시험(advanced ageing test)에 의해 결정된 바와 같은 촉매 소결 상수를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0217] 실험

[0218] **실리카 지지체 설명**

[0219] 실시예 1

[0220] Fuji Silysia CARiACT Q10 실리카 (Q10)를 160℃에서 16시간 동안 실험실 오븐에서 건조시켰고, 이 후, 이를 오븐으로부터 제거하고, 데시케이터(desiccator) 내에 보관된 밀봉된 플라스크에서 실온으로 냉각시켰다. 이 실리카는 질소 흡착/탈착 등온선 분석 (Micromeretics Tristar II)에 의해 결정 시 333 m^2/g의 표면적, 1.0 ml/g의 기공 부피 및 10 nm의 평균 기공 직경을 가졌다. TGA 분석을 통해 0.8 OH/nm^2의 실라놀 수가 확인되었다. 이 실리카는 주로 2 내지 4 mm의 직경 범위 내의 구형 실리카 비드로 구성된다.

[0221] 실시예 2

[0222] Fuji Silysia CARiACT Q30 실리카 (Q30)를 질소 가스의 유동 하에 5℃/min의 가열 경사율(heating ramp rate)을 가지며 5시간 동안 관형로(tubular furnace) 내 900℃에서 하소시켰다. 이어서, 이를 실온으로 냉각시키고, 데시케이터 내 밀봉된 플라스크에 보관하였다. 이 실리카는 112 m^2/g의 표면적, 1.0 ml/g의 기공 부피, 30 nm의 평균 기공 직경을 가졌고, 주로 2 내지 4 mm의 직경 범위 내의 구형 실리카 비드로 구성된다.

[0223] **실리카 지지체의 Zr 개질**

[0224] 실시예 3 (0.92 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0225] 0.542 g의 $Zr(acac)_4$ (97%, Sigma Aldrich)를 11 ml의 MeOH (99% Sigma Aldrich) 중에 용해시켰다. 개별 플라스크에, 실시예 1로부터의 실리카 10 g을 칭량하였다. 이어서, 칭량한 실리카를 교반하면서 $Zr(acac)_4$ 용액에 첨가하였다. $Zr(acac)_4$ 용액 모두가 실리카의 기공 부피 내를 차지할 때까지 교반을 지속하였다. 기공 채움이 완료되고 나면, Zr-개질된 실리카를 주기적으로 교반하면서 밀봉된 플라스크 내에 16시간 동안 방치하였다. 이 시간 후, 기공 외(extra-porous) 용액을 여과에 의해 제거하였다. 이에 이어서, 실온에서 질소 가스의 유동을 습윤 Zr-개질된 실리카 상에서 통과하게 함으로써 기공 내(intra-porous) 유기 용매가 제거되는 건조 단계가 이어졌다. 대안적으로, 기공 내 용매를 감압 하에 회전 증발기 상에서 제거하였다. 용매 모두가 제거되고 나면, Zr-개질된 실리카 지지체를 5℃/min의 가열 경사율 및 5시간의 최종 유지(final hold)를 가지며 대기 유동 (1 l/min) 하에 관형로 내 500℃에서 하소시켰다. 냉각 시, 이는 100%의 Zr 사용 효율을 갖는 Zr 그라프팅된 실리카 지지체를 낳았다. Zr-개질된 지지체 상에의 Zr 로딩량 (중량%)은 분말 에너지 분산형 X선 형광 분석(powder Energy Dispersive X-Ray Fluorescence analysis) (Oxford Instruments X-Supreme8000)을 통해 결정하였다.

[0226] 실시예 4 (1.5 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0227] 0.874 g의 $Zr(acac)_4$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다.

[0228] 실시예 5 (2.3 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0229] 1.38 g의 $Zr(acac)_4$를 사용하고, MeOH 대신에 20 ml의 1-PrOH (99% Sigma Aldrich)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 또한, 용매 제거에 앞서 16시간의 노화 단계 전체에 걸쳐 교반을 지속하였다. 이는 90%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0230] 실시예 6 (2.7 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0231] 1.67 g의 $Zr(acac)_4$를 사용하고, 1-PrOH 대신에 20 ml의 MeOH (99% Sigma Aldrich)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 89%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0232] 실시예 7 (4.2 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0233] 2.56 g의 $Zr(acac)_4$를 사용하고, 1-PrOH 대신에 20 ml의 톨루엔 (99% Sigma Aldrich)을 사용한 것을 제외하고,

실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 93%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0234] 실시예 8 (0.7 중량%의 Zr, Q30 상의 단량체 Zr)

[0235] 0.43 g의 $Zr(acac)_4$를 사용하고, 실시예 2로부터의 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 6에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 93%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0236] 실시예 9 (1.1 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0237] 2.15 g의 $Zr(thd)_4$를 사용하고, 1-PrOH 대신에 20 ml의 MeOH를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 47%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0238] 실시예 10 (2.2 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0239] MeOH 대신에 20 ml의 톨루엔을 사용한 것을 제외하고, 실시예 9에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 93%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0240] 실시예 11 (3.9 중량%의 Zr, Q10 상의 단량체 Zr)

[0241] 3.19 g의 $Zr(EtOAc)_4$를 사용하고, 1-PrOH 대신에 20 ml의 헵탄 (99% Sigma Aldrich)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 86%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0242] 실시예 12 (6.7 중량%의 Zr, Q10 상의 이량체 Zr)

[0243] 3.12 g의 $[Zr(OPr)_3(acac)]2$를 사용하고, 1-PrOH 대신에 20 ml의 헵탄을 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 95%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0244] 실시예 13 (2.2 중량%의 Zr, Q30 상의 삼량체 Zr) (비교예)

[0245] 1.16 g의 $Zr(nOPr)_4$ (1-프로판올 중 70 중량%, Sigma Aldrich)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 또한, 실시예 1로부터의 실리카 대신에 실시예 2로부터의 실리카 10 g을 사용하였다. 이는 100%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0246] 실시예 14 (6.0 중량%의 Zr, Q10 상의 삼량체 Zr) (비교예)

[0247] 3.35 g의 $Zr(nOPr)_4$ (1-프로판올 중 70 중량%, Sigma Aldrich)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 100%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0248] 실시예 15 (8.0 중량%의 Zr, Q10 상의 오량체 Zr) (비교예)

[0249] 2.67 g의 지르코늄(IV) 에톡시드 (97% Sigma Aldrich)를 1-PrOH 대신에 1.77 g의 아세트산 (빙초산, Sigma Aldrich)과 함께 20 ml의 에탄올 (무수, Sigma Aldrich) 중에 용해시킨 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 100%의 Zr 사용 효율을 낳았다.

[0250] **실리카 지지체의 Hf 개질**

[0251] 실시예 16 (5.4 중량%의 Hf, Q10 상의 단량체 Hf)

[0252] 1.37 g의 $Hf(iOPr)_4$ (99% Sigma Aldrich)를 1.32 g의 아세틸 아세톤 (99% Sigma Aldrich)과 함께 20 ml의 1-PrOH 중에 용해시키고, 실시예 1로부터의 실리카 10 g의 도입에 앞서 30분 동안 혼합되도록 한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 98%의 Hf 사용 효율을 낳았다.

[0253] 실시예 17 (7.8 중량%의 Hf, Q10 상의 단량체 Hf)

[0254] 2.00 g의 $Hf(iOPr)_4$를 1.93 g의 아세틸 아세톤과 함께 20 ml의 톨루엔 중에 용해시키고, 실시예 1로부터의 실리카 10g의 도입에 앞서 30분 동안 혼합되도록 한 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 100%의 Hf 사용 효율을 낳았다.

[0255] 실시예 18 (11.8 중량%의 Hf, Q10 상의 삼량체 Hf) (비교예)

[0256] 3.19 g의 $Hf(iOPr)_4$를 1-PrOH 대신에 20 ml의 톨루엔 중에 용해시킨 것을 제외하고, 실시예 5에 기술된 바와 같

은 지지체 개질을 수행하였다. 이는 100%의 Hf 사용 효율을 낳았다.

[0257] **개질된 지지체의 HRTEM 분석**

[0258] 실시예 19 (단량체 Zr의 HRTEM 분석)

[0259] 선택된 개질된 실리카 실시예 상에서 고분해능 투과 전자 현미경 (HRTEM; High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 분석을 수행하였다. 이를 위해, 개질된 실리카를 마이크로톰(microtome)을 사용하여 100 내지 200 nm 두께의 입자로 플레이크화하였다. 이어서, 플레이크화된 이들 입자를 구리 메쉬(mesh) 상에 올리고, 대전방지 오스뮴 증기 코팅(antistatic osmium vapour coating)을 도포하였다. 이어서, 올려진 샘플을 투과 모드에서 Tecnai G2 F20 (FEI에 의해 제조됨)을 사용하여 분석하였다. 전자 빔을 1 nm의 간격 분해능을 가지면서 100 내지 300 kV의 가속 전압에서 설정하였다. 전자 빔을 30 μm 다이어프램(diaphragm)에 의해 집속시켰다. 2500만 배의 배율로 이미지에 50 내지 200개의 금속 나노입자를 포함하도록 HRTEM 이미지를 기록하였다. 이 분석을 개질된 실리카 실시예 5, 실시예 7, 실시예 14, 실시예 15, 실시예 17 및 실시예 18 상에서 수행하였다. HRTEM 이미지는 도 1 내지 6에 도시되어 있다.

[0260] **개질된 지지체의 Cs 개질**

[0261] 실시예 20 (3.2 중량%의 Cs, 0.9 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0262] 0.458 g의 $CsOH.H_2O$ (99.5% Sigma Aldrich)를 글러브박스(glovebox)에서 칭량하고, 20 ml의 9:1 v/v MeOH:H_2O 용매 혼합물 중에 용해시켰다. 실시예 3으로부터의 개질된 실리카 10 g을 교반하면서 CsOH 용액에 첨가하였다. 교반을 추가 15분 동안 지속하고, 이 후, 샘플을 주기적으로 교반하면서 밀봉된 플라스크에 16시간 동안 방치하였다. 이 시간 후, 기공 외 용액을 여과에 의해 제거하였다. 이에 이어서, 실온에서 질소 가스의 유동을 습윤 Cs/Zr-개질된 실리카 상에서 통과시킴으로써 기공 내 용매가 제거되는 건조 단계가 이어졌다. 대안적으로, 기공 내 용매를 감압 하에 회전 증발기 상에서 제거하였다. 이 단계 후, 촉매 비드를 110 내지 120℃에서 건조 오븐 내에 위치시키고, 16시간 동안 건조되도록 방치하였다. 냉각 시, 이는 90%의 Cs 사용 효율을 갖는 $Cs/Zr/SiO_2$ 촉매를 낳았다. 촉매 상에의 Cs 로딩량 (중량%)은 분말 에너지 분산형 X선 형광 분석 (Oxford Instruments X-Supreme8000)을 통해 결정하였다.

[0263] 실시예 21 (3.7 중량%의 Cs, 0.9 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0264] 0.534 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0265] 실시예 22 (4.0 중량%의 Cs, 0.9 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0266] 0.588 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0267] 실시예 23 (4.8 중량%의 Cs, 0.9 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0268] 0.716 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0269] 실시예 24 (5.1 중량%의 Cs, 1.5 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0270] 0.754 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 4로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0271] 실시예 25 (5.7 중량%의 Cs, 1.5 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0272] 0.852 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0273] 실시예 26 (6.7 중량%의 Cs, 1.4 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0274] 1.00 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0275] 실시예 27 (7.7 중량%의 Cs, 1.4 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0276] 1.17 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0277] 실시예 28 (9.7 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0278] 1.37 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 5로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, Cs 흡착 시간을 16시간으로부터 2시간으로 단축시켰으며, 여과 단계는 제외하였다. 과량의 유기 용매를 개질된 실리카 지지체의 기공 부피 내로 건조시키고, 100%의 Cs 사용 효율을 낳았다.

[0279] 실시예 29 (10.2 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0280] 1.45 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0281] 실시예 30 (10.8 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0282] 1.54 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0283] 실시예 31 (11.3 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0284] 1.62 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0285] 실시예 32 (9.2 중량%의 Cs, 2.4 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0286] 1.44 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 6으로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0287] 실시예 33 (10.9 중량%의 Cs, 2.4 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0288] 1.74 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 32에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0289] 실시예 34 (13.0 중량%의 Cs, 2.3 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0290] 2.12 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 32에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0291] 실시예 35 (14.0 중량%의 Cs, 2.3 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0292] 2.30 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 32에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0293] 실시예 36 (12.3 중량%의 Cs, 3.7 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0294] 2.00 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 7로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0295] 실시예 37 (12.6 중량%의 Cs, 3.7 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0296] 2.05 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 36에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0297] 실시예 38 (13.9 중량%의 Cs, 3.6 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0298] 2.30 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 36에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0299] 실시예 39 (15.4 중량%의 Cs, 3.6 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0300] 2.60 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 36에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0301] 실시예 40 (2.8 중량%의 Cs, 0.7 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0302] 0.37 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 8로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0303] 실시예 41 (3.4 중량%의 Cs, 0.7 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0304] 0.45 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 40에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0305] 실시예 42 (3.9 중량%의 Cs, 0.7 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0306] 0.51 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 40에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0307] 실시예 43 (4.1 중량%의 Cs, 1.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0308] 0.60 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 9로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0309] 실시예 44 (4.6 중량%의 Cs, 1.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0310] 0.68 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 43에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0311] 실시예 45 (5.5 중량%의 Cs, 1.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0312] 0.82 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 43에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0313] 실시예 46 (9.1 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0314] 1.42 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 10으로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0315] 실시예 47 (9.9 중량%의 Cs, 1.9 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0316] 1.55 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 46에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0317] 실시예 48 (13.8 중량%의 Cs, 3.3 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0318] 2.28 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 11로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0319] 실시예 49 (15.0 중량%의 Cs, 3.3 중량%의 Zr, 단량체 Zr)

[0320] 2.51 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 48에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0321] 실시예 50 (14.0 중량%의 Cs, 5.7 중량%의 Zr, 이량체 Zr) (비교예)

[0322] 2.34 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 12로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0323] 실시예 51 (15.0 중량%의 Cs, 5.7 중량%의 Zr, 이량체 Zr) (비교예)

[0324] 2.54 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 50에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0325] 실시예 52 (16.1 중량%의 Cs, 5.6 중량%의 Zr, 이량체 Zr) (비교예)

[0326] 2.76 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 50에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0327] 실시예 53 (17.3 중량%의 Cs, 5.5 중량%의 Zr, 이량체 Zr) (비교예)

[0328] 3.01 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 50에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0329] 실시예 54 (6.0 중량%의 Cs, 2.1 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0330] 0.81 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 13으로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0331] 실시예 55 (7.7 중량%의 Cs, 2.0 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0332] 1.06 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 54에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0333] 실시예 56 (13.6 중량%의 Cs, 5.2 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0334] 2.03 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 14로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된

바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0335] 실시예 57 (14.9 중량%의 Cs, 5.1 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0336] 2.26 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 56에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0337] 실시예 58 (16.1 중량%의 Cs, 5.0 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0338] 2.48 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 56에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0339] 실시예 59 (17.3 중량%의 Cs, 5.0 중량%의 Zr, 삼량체 Zr) (비교예)

[0340] 2.70 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 56에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0341] 실시예 60 (12.3 중량%의 Cs, 7.0 중량%의 Zr, 오량체 Zr) (비교예)

[0342] 1.82 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 15로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0343] 실시예 61 (14.0 중량%의 Cs, 6.9 중량%의 Zr, 오량체 Zr) (비교예)

[0344] 2.12 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 60에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0345] 실시예 62 (15.7 중량%의 Cs, 6.7 중량%의 Zr, 오량체 Zr) (비교예)

[0346] 2.42 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 60에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0347] 실시예 63 (18.9 중량%의 Cs, 6.5 중량%의 Zr, 오량체 Zr) (비교예)

[0348] 2.99 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 60에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0349] 실시예 64 (8.8 중량%의 Cs, 4.9 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0350] 1.23 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 16으로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0351] 실시예 65 (10.1 중량%의 Cs, 4.9 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0352] 1.43 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 64에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0353] 실시예 66 (11.4 중량%의 Cs, 4.8 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0354] 1.64 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 64에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0355] 실시예 67 (12.6 중량%의 Cs, 4.7 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0356] 1.84 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 64에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0357] 실시예 68 (11.1 중량%의 Cs, 6.9 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0358] 1.60 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 17로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 28에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0359] 실시예 69 (12.7 중량%의 Cs, 6.8 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0360] 1.86 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 68에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0361] 실시예 70 (14.3 중량%의 Cs, 6.7 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0362] 2.14 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 68에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0363] 실시예 71 (15.8 중량%의 Cs, 6.6 중량%의 Hf, 단량체 Hf)

[0364] 2.41 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 68에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0365] 실시예 72 (13.7 중량%의 Cs, 10.2 중량%의 Hf, 삼량체 Hf) (비교예)

[0366] 2.28 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 18로부터의 개질된 실리카를 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0367] 실시예 73 (14.9 중량%의 Cs, 10.0 중량%의 Hf, 삼량체 Hf) (비교예)

[0368] 2.51 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 72에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0369] 실시예 74 (16.2 중량%의 Cs, 9.9 중량%의 Hf, 삼량체 Hf) (비교예)

[0370] 2.77 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 72에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다.

[0371] 실시예 75 (16.0 중량%의 Cs, 3.4 중량%의 Zr, 100% 단량체 Zr)

[0372] 2.71 g의 $CsOH.H_2O$를 사용하고, 실시예 7로부터의 개질된 실리카 10 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 20에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, 촉매가 건조된 후, 이를 막자사발(mortar) 및 막자(pestle)를 사용하여 분쇄하고, 0.1 내지 1.0 mm 크기의 분획으로 체질하였다(sieved). 이는 Zr의 중량%를 기준으로 100%의 단량체 함량을 갖는 촉매를 낳았다.

[0373] 실시예 76 (15.8 중량%의 Cs, 3.6 중량%의 Zr, 79% 단량체 Zr) (비교예)

[0374] 2.67 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 75에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, 실시예 7로부터의 개질된 실리카 8.5 g 및 실시예 14로부터의 개질된 실리카 1.5 g을 촉매 지지체로서 사용하였다. 이는 Zr의 중량%를 기준으로 79%의 단량체 함량을 갖는 촉매를 낳았다.

[0375] 실시예 77 (15.4 중량%의 Cs, 3.9 중량%의 Zr, 61% 단량체 Zr) (비교예)

[0376] 2.60 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 75에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, 실시예 7로부터의 개질된 실리카 7 g 및 실시예 14로부터의 개질된 실리카 3 g을 촉매 지지체로서 사용하였다. 이는 Zr의 중량%를 기준으로 61%의 단량체 함량을 갖는 촉매를 낳았다.

[0377] 실시예 78 (15.7 중량%의 Cs, 4.4 중량%의 Zr, 31% 단량체 Zr) (비교예)

[0378] 2.66 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 75에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, 실시예 7로부터의 개질된 실리카 4 g 및 실시예 14로부터의 개질된 실리카 6 g을 촉매 지지체로서 사용하였다. 이는 Zr의 중량%를 기준으로 31%의 단량체 함량을 갖는 촉매를 낳았다.

[0379] 실시예 79 (16.9 중량%의 Cs, 5.0 중량%의 Zr, 0% 단량체 Zr) (비교예)

[0380] 2.92 g의 $CsOH.H_2O$를 사용한 것을 제외하고, 실시예 75에 기술된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 또한, 실시예 14로부터의 개질된 실리카 10 g을 촉매 지지체로서 사용하였다. 이는 Zr의 중량%를 기준으로 0%의 단량체 함량을 갖는 촉매를 낳았다.

[0381] 실시예 80 (촉매 성능 시험)

[0382] 실시예 20 내지 실시예 79로부터의 촉매를 실험실규모 마이크로반응기(labscale microreactor)에서 메틸 프로피오네이트 및 포름알데히드의 반응에 대해 시험하였다. 이를 위해, 3 g의 촉매를 10 mm의 내부 관 직경을 갖는 고정층 반응기 내에 로딩하였다. 상기 반응기를 330℃로 가열하고, 증발기로부터 70 중량%의 메틸 프로피오네이트, 20 중량%의 메탄올, 6 중량%의 물 및 4 중량%의 포름알데히드를 포함하는 증발된 스트림을 공급함 (0.032 ml/min에서 Gilson 펌프에 의해 공급됨)으로써 사전상태조절을 수행하였다. 이러한 사전상태조절을 밤새 지속하였다. 사전상태조절 후, 75.6 중량%의 메틸 프로피오네이트, 18.1 중량%의 메탄올, 5.7 중량%의 포름알데히드 및 0.6 중량%의 물을 포함하는 공급물 스트림을, 촉매를 함유하는 330℃에서 설정된 가열된 반응기로 공급하기 전에, 330℃에서 설정된 증발기로 Gilson 펌프에 의해 펌핑하였다. 반응기를 빠져나온 증기(reactor exit vapour)를 냉각하고, 응축시켰으며, 샘플을 5종의 상이한 액체 공급 속도 (0.64 내지 0.032 ml/min)에서 수집하여, 변화하는 증기/촉매 접촉 시간에서의 전환율을 얻었다. 액체 공급물 및 응축된 반응기를 빠져나온(ex-reactor) 액체 생성물을 DB1701 칼럼을 갖는 Shimadzu 2010 가스 크로마토그래프에 의해 분석하였다. 샘플의 조성이 각각의 크로마토그램으로부터 결정되었고, 변화하는 접촉 시간에서의 수율 및 선택성이 결정되었다. 활

성은 공급된 메틸 프로피오네이트 상에서 10%의 MMA+MAA 수율을 얻기 위해 요구되는 접촉 시간 (sec)의 역으로서 정의되었고, 접촉 시간 대 MMA+MAA 수율 그래프 상에서의 보간법(interpolation)을 통해 결정되었다. 이어서, 이러한 보간된 접촉 시간을 사용하여 10%의 MMA+MAA 수율에서의 MMA+MAA 선택성을 얻었다.

[0383] <표 1> 변화하는 Zr 핵성(nuclearity)에 따른, Zr 개질된 지지체 실시예 상에서 제조된 촉매에 대한 활성 및 MMA+MAA 선택성 결과.

실시예	지르코늄 핵성	Zr 로딩량 (중량%)	Cs 로딩량 (중량%)	Cs:Zr (몰비)	10% MMA+MAA 수율에서의 활성 (1/s)	MMA+MAA 선택성 (%)
실시예 20	1	0.9	3.2	2.4	0.12	95.8
실시예 21	1	0.9	3.7	2.8	0.15	97.3
실시예 22	1	0.9	4.0	3.1	0.18	97.6
실시예 23	1	0.9	4.8	3.8	0.24	98.0
실시예 24	1	1.5	5.1	2.4	0.32	97.4
실시예 25	1	1.5	5.7	2.7	0.39	97.1
실시예 26	1	1.4	6.7	3.2	0.41	97.0
실시예 27	1	1.4	7.7	3.7	0.47	97.3
실시예 28	1	2.0	9.7	3.3	0.45	96.1
실시예 29	1	2.0	10.2	3.5	0.39	95.8
실시예 30	1	2.0	10.8	3.7	0.49	95.8
실시예 31	1	2.0	11.3	3.9	0.46	95.5
실시예 32	1	2.4	9.2	2.6	0.48	96.8
실시예 33	1	2.4	10.9	3.2	0.64	96.2
실시예 34	1	2.3	13.0	3.9	0.67	95.5
실시예 35	1	2.3	14.0	4.2	0.75	95.5
실시예 36	1	3.7	12.3	2.3	0.76	95.3
실시예 37	1	3.7	12.6	2.4	0.80	95.0
실시예 38	1	3.6	13.9	2.7	0.86	94.1
실시예 39	1	3.6	15.4	3.0	0.93	94.5
실시예 40	1	0.7	2.8	2.7	0.13	97.5
실시예 41	1	0.7	3.4	3.3	0.17	97.9
실시예 42	1	0.7	3.9	3.8	0.25	97.8
실시예 43	1	1.0	4.1	2.7	0.25	96.3
실시예 44	1	1.0	4.6	3.1	0.28	97.8
실시예 45	1	1.0	5.5	3.7	0.35	96.7
실시예 46	1	2.0	9.1	3.2	0.47	96.5
실시예 47	1	1.9	9.9	3.5	0.71	96.5
실시예 48	1	3.3	13.8	2.9	0.75	94.5

[0384]

실시예 49	1	3.3	15.0	3.2	0.76	94.8
실시예 50	2	5.7	14.0	1.7	0.69	93.0
실시예 51	2	5.7	15.0	1.8	0.82	93.0
실시예 52	2	5.6	16.1	2.0	0.85	93.2
실시예 53	2	5.5	17.3	2.2	0.68	92.0
실시예 54	3	2.1	6.0	2.0	0.26	89.2
실시예 55	3	2.0	7.7	2.5	0.34	88.8
실시예 56	3	5.2	13.6	1.8	0.38	85.7
실시예 57	3	5.1	14.9	2.0	0.47	88.7
실시예 58	3	5.0	16.1	2.2	0.51	90.7
실시예 59	3	5.0	17.3	2.4	0.41	90.2
실시예 60	5	7.0	12.3	1.2	0.24	76.0
실시예 61	5	6.9	14.0	1.4	0.45	85.0
실시예 62	5	6.7	15.7	1.6	0.56	87.0
실시예 63	5	6.5	18.9	2.0	0.85	87.6

[0385]

[0386] <표 2> 변화하는 Hf 핵성에 따른, Hf 개질된 지지체 실시예 상에서 제조된 촉매에 대한 활성 및 MMA+MAA 선택성 결과.

실시예	하프늄 핵성	Hf 로딩량 (중량%)	Cs 로딩량 (중량%)	Cs:Hf (몰비)	10% MMA+MAA 수율에서의 활성 (1/s)	MMA+MAA 선택성 (%)
실시예 64	1	4.9	8.8	2.4	0.51	97.2
실시예 65	1	4.9	10.1	2.8	0.58	97.1
실시예 66	1	4.8	11.4	3.2	0.64	96.5
실시예 67	1	4.7	12.6	3.6	0.73	96.5
실시예 68	1	6.9	11.1	2.2	0.68	96.4
실시예 69	1	6.8	12.7	2.5	0.82	96.5
실시예 70	1	6.7	14.3	2.9	0.88	96.0
실시예 71	1	6.6	15.8	3.2	0.88	95.1
실시예 72	3	10.2	13.7	1.8	0.58	89.8
실시예 73	3	10.0	14.9	2.0	0.71	91.6
실시예 74	3	9.9	16.2	2.2	0.69	91.2

[0387]

[0388] <표 3> 가변량의 Zr 단량체 및 삼량체에 따른, 제조된 촉매에 대한 활성 및 MMA+MAA 선택성 결과.

실시예	단량체 Zr 함량 (Zr 함량의 %)	Zr 로딩량 (중량%)	Cs 로딩량 (중량%)	Cs:Zr (몰비)	10% MMA+MAA 수율에서의 활성 (1/s)	MMA+MAA 선택성 (%)
실시예 75	100	3.4	16.0	3.3	1.43	95.8
실시예 76	79	3.6	15.8	3.0	1.44	94.9
실시예 77	61	3.9	15.4	2.7	1.40	93.7
실시예 78	31	4.4	15.7	2.5	1.31	92.0
실시예 79	0	5.0	16.9	2.4	1.29	88.6

[0389]

[0390] 실시예 81 (가속 노화 시험)

[0391] 촉매 소결 저항성을 가속 노화 시험에서 평가하였다. 이를 위해, 1 g의 촉매를 U자관 스테인리스강 반응기 내로 로딩하고, 오븐 내로 로딩하였다. 오븐을 385℃로 가열하고, 92℃로 가열된 물을 함유하는 포화 증발기를 통해 질소의 스트림 (10 ml/min)을 통과시켰다. 이는 0.75 bar의 물 부분 압력을 갖는 공급물 스트림이 385℃로 가열된 촉매 상에서 통과된 것을 보장하였다. 주기적으로, 질소 흡착/탈착 등온선 분석 (Micromeretics Tristar II)을 사용하여 촉매 샘플의 표면적을 계외(ex-situ) 결정하였다. 측정된 표면적 값을 사용하여, 각각의 촉매에 대한 소결 속도 상수를 결정하였고, 이는 $g^{3}.m^{-6}.d^{-1}$로서 기술된다. 소결 상수가 더 높을수록, 촉매의 소결 저항성은 더 낮다. 이 시험을 실시예 32, 실시예 38, 실시예 57 및 실시예 63 상에서 수행하였다.

[0392] <표 4> 필적할 만한 활성을 갖는, 변화하는 Zr 핵성의 촉매에 대한 가속 노화 데이터.

실시예	시간 (일)에서의 표면적					촉매 활성 (1/s)	소결 속도 상수 ($g^{3}.m^{-6}.d^{-1}$)
	1	7	14	21	28		
실시예 32 (본 발명)	189	187	177	176	178	0.48	1.28E-09
실시예 38 (본 발명)	163	147	144	135	135	0.86	6.35E-09
실시예 57 (비교예)	218	209	192	192	185	0.47	2.26E-09
실시예 63 (비교예)	148	132	124	127	119	0.85	8.94E-09

[0393]

[0394] 비교 실시예 82 및 83

[0395] 실시예를 EP 1233330에 개시된 실험 실시예에 따라 제조하였다. 이들 실시예에서, 이용된 실리카는 2 내지 4 mm 범위 직경의 구 형태의 겔 실리카였으며, 이는 99% 초과의 순도, 약 300 내지 350 m^{2}/g의 총 표면적 및 1.04 cm^{3}/g의 기공 부피 (기공 부피의 76%는 범위 7 내지 23nm 범위의 직경을 갖는 기공에 의해 제공됨)를 갖는다.

[0396] 지지체의 기공을 채우기에 충분한 지르코늄 니트레이트의 수용액으로 실리카를 함침시키고, 회전 증발기 및 이

어서 공기 오븐에서 2시간 동안 120℃에서 건조시킴으로써 2종의 촉매를 제조하였다. 하나의 경우 (실시예 82), 용액의 첨가에 앞서 지지체의 기공의 진공 배기에 의해, 지르코늄 용액의 함침을 보조하였다. 나머지 경우 (실시예 83), 지르코늄 용액의 함침을 공기의 대기압에서 수행하였다. 이어서, 세슘 카보네이트의 수용액을 사용하여 유사한 절차에 의해 세슘을 혼입시켜, 4 중량% (금속으로서 표현됨)의 세슘 함량을 제공하였다. 이어서, 촉매를 450℃에서 3시간 동안 대기 중에서 하소시켰다.

[0397] 실시예 80에 기술된 것과 동일한 조건 하에 촉매를 시험하였다. 하나의 촉매 (실시예 82)는 10% 수율을 달성하는 데 실패했으며, 선택성은 얻어진 가장 높은 수율 (9.6%)에 대해 제시되었다.

[0398] <표 5> 비교 실시예 82 및 83에 대한 활성 및 MMA+MAA 선택성 결과

실시예	Zr 로딩량 (중량%)	Cs 로딩량 (중량%)	Cs:Zr (몰비)	10% MMA+MAA 수율에서의 활성 (1/s)	MMA+MAA 선택성 (%)
실시예 82	1.7	4.0	1.6	0.05	65.2
실시예 83	1.7	4.0	1.6	0.12	73.2

[0399]

[0400] **Zr 및 Hf 개질된 실리카 지지체에 대한 HRTEM 결과**

[0401] Zr 및 Hf 개질된 실리카 실시예 (실시예 5, 실시예 7, 실시예 14, 실시예 15, 실시예 17 및 실시예 18)에 대한 HRTEM 이미지 (실시예 19)는 도 1 내지 도 6에 도시되어 있다. 단량체 Zr 및 Hf의 HRTEM 이미지의 경우, 선명한 Zr 또는 Hf 입자를 구별하기 어렵고, 이는 개질된 실리카 표면 상에 매우 작은 Zr/Hf 나노입자가 존재함을 나타낸다. 이는 Zr 또는 Hf가 단원자 원자로서 존재하기 때문이다. 삼량체 Zr 또는 Hf 및 오량체 Zr 실시예의 경우, 개질된 지지체 HRTEM 이미지 상에서 선명한 Zr 또는 Hf 클러스터가 구별될 수 있다. 이러한 데이터는 Zr 또는 Hf 종의 용액상 핵성이 용액으로부터 최종 촉매 제제로 이동되었음을 나타낸다.

[0402] **그래프화된 데이터**

[0403] 표 1 및 표 2로부터 구성된 활성 및 선택성 데이터

[0404] 실시예 20 내지 실시예 74에서 제조된 촉매에 대한 MMA+MAA 선택성 (%) 대 촉매 활성은 도 7에 도시되어 있다. 이 그래프로부터, 삼량체 Zr 및 Hf뿐만 아니라 오량체 Zr은 조사된 전체 활성 범위에 걸쳐 더 낮은 MMA+MAA 선택성을 낳음이 명백하다. 이량체 Zr 촉매는 필적할 만한 Zr 및 Cs 로딩량에서 삼량체 Zr 촉매와 비교하여 개선된 선택성을 나타낸다.

[0405] 표 3으로부터 구성된 활성 및 선택성 데이터

[0406] 실시예 75 내지 실시예 79에서 제조된 혼합된 단량체/삼량체 촉매에 대한 촉매 선택성은 도 8에 도시되어 있다. Zr 단량체 함량은 단량체로서 존재하는 Zr 함량의 %로서 계산된다. 이들 실시예에서, 샘플 균질성을 증가시키기 위해 촉매는 분쇄되고, 0.1 내지 1.0 mm의 입자로 체질되었다. 이 그래프로부터, 제제 중 Zr 단량체의 양을 감소시키는 것은 MMA+MAA 선택성의 감소를 낳을 것임이 명백하다.

[0407] 표 4로부터 구성된 소결 저항성 데이터

[0408] 실시예 81에 기술된 고도의 노화 시험에 의해 결정된 바와 같은 촉매 소결 상수는 도 9에 제시되어 있다. 도 9로부터, 단량체 Zr 촉매가 필적할 만한 촉매 활성에서 더 낮은 소결 속도를 나타낸다는 것이 명백하다.

[0409] 본원과 관련하여 본 명세서와 동시에 또는 이전에 제출되며, 본 명세서와 함께 대중 검사(public inspection)에 공개된 모든 문헌 및 문서에 주목하며, 이러한 모든 문헌 및 문서의 내용물은 참조로 본원에 통합된다.

[0410] 본 명세서 (모든 첨부되는 청구범위, 요약서 및 도면 포함), 및/또는 이와 같이 개시된 임의의 방법 또는 공정의 단계 모두에 개시된 특징 모두는, 이러한 특징 및/또는 단계 중 적어도 일부가 상호 배타적인 조합을 제외하고, 임의의 조합으로 조합될 수 있다.

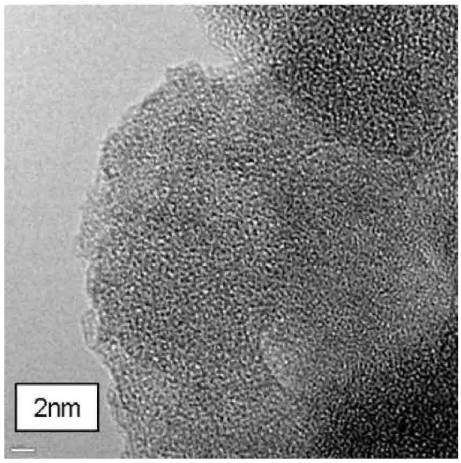
[0411] 본 명세서 (모든 첨부되는 청구범위, 요약서 및 도면 포함)에 개시된 각각의 특징은 명확히 달리 나타내지 않는

한, 동일하거나, 균등하거나 또는 유사한 목적을 수행하는 대안적인 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 명확히 달리 나타내지 않는 한, 개시된 각각의 특징은 균등하거나 또는 유사한 특징의 포괄적인 시리즈 중 오직 하나의 예이다.

[0412] 본 발명은 상기 구현예(들)의 상세사항에 제한되지 않는다. 본 발명은, 본 명세서 (모든 첨부되는 청구범위, 요약서 또는 도면)에 개시된 바람직하거나, 전형적이거나 또는 선택적인 발명 특징의 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합, 또는 이와 같이 개시된 임의의 방법 또는 공정의 바람직하거나, 전형적이거나 또는 선택적인 발명 단계의 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합으로 확장된다.

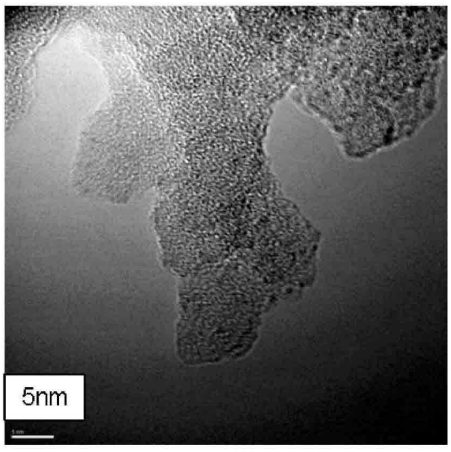
도면

도면1



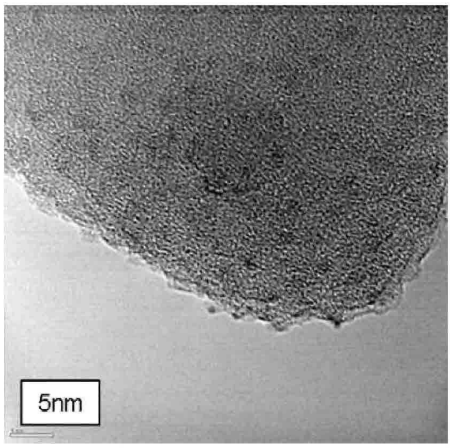
실시예 5 (단량체 Zr)의 HRTEM 이미지

도면2



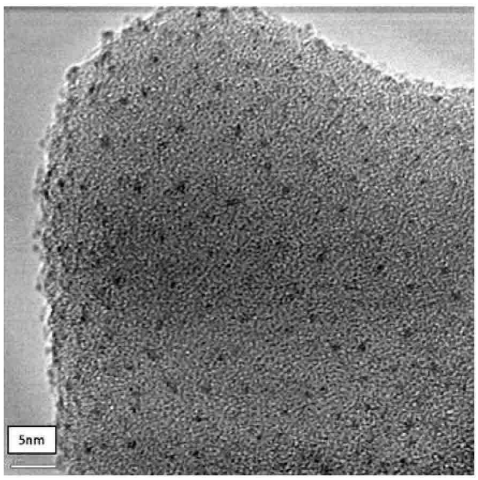
실시예 7 (단량체 Zr)의 HRTEM 이미지

도면3



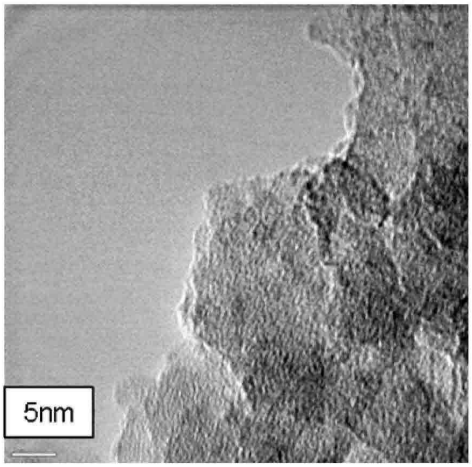
실시예 14 (삼량체 Zr)의 HRTEM 이미지

도면4



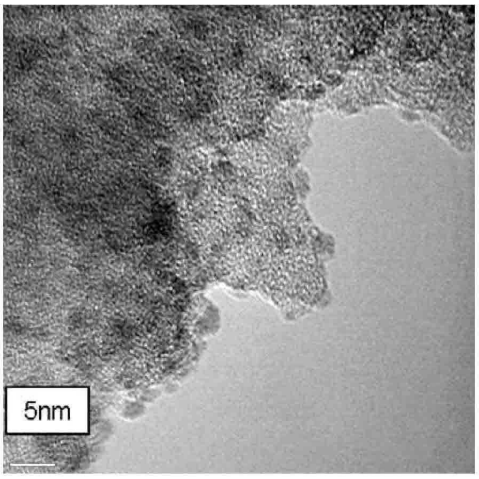
실시예 15 (오량체 Zr)의 HRTEM 이미지

도면5



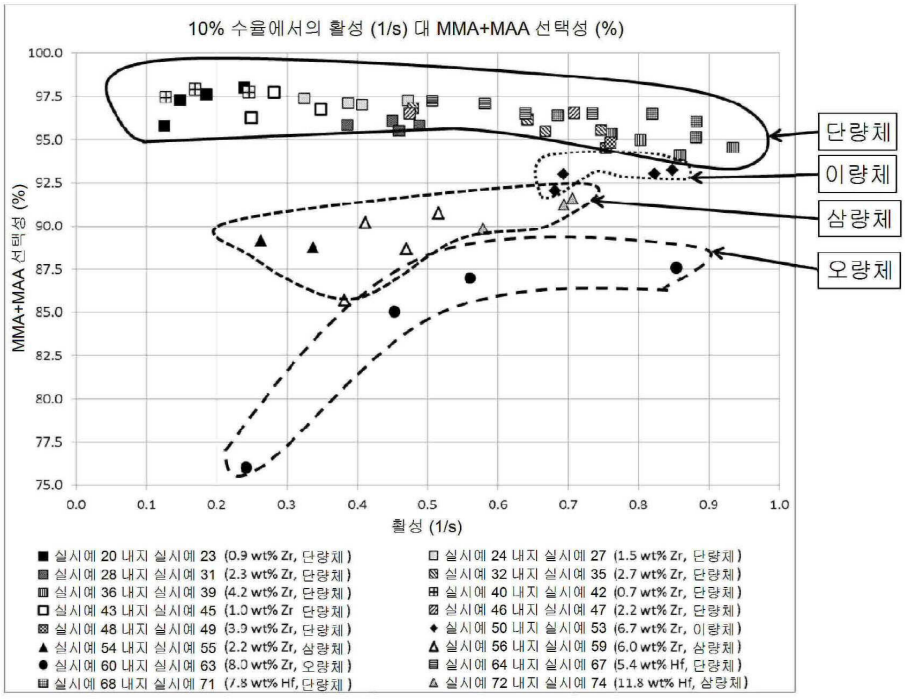
실시예 17 (단량체 Hf)의 HRTEM 이미지

도면6



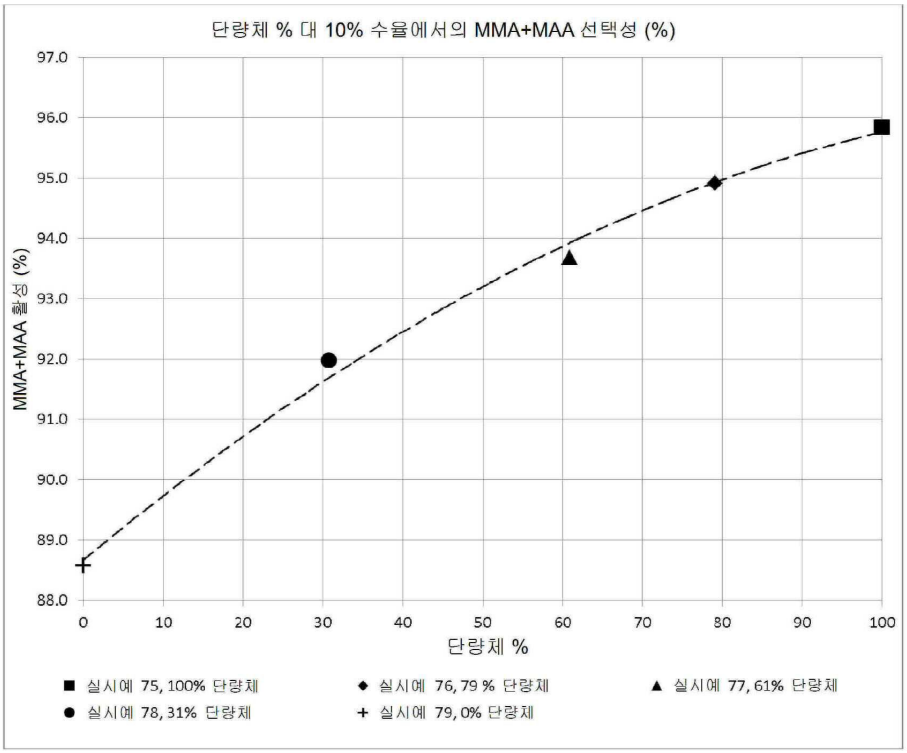
실시예 18 (삼량체 Hf)의 HRTEM 이미지

도면7



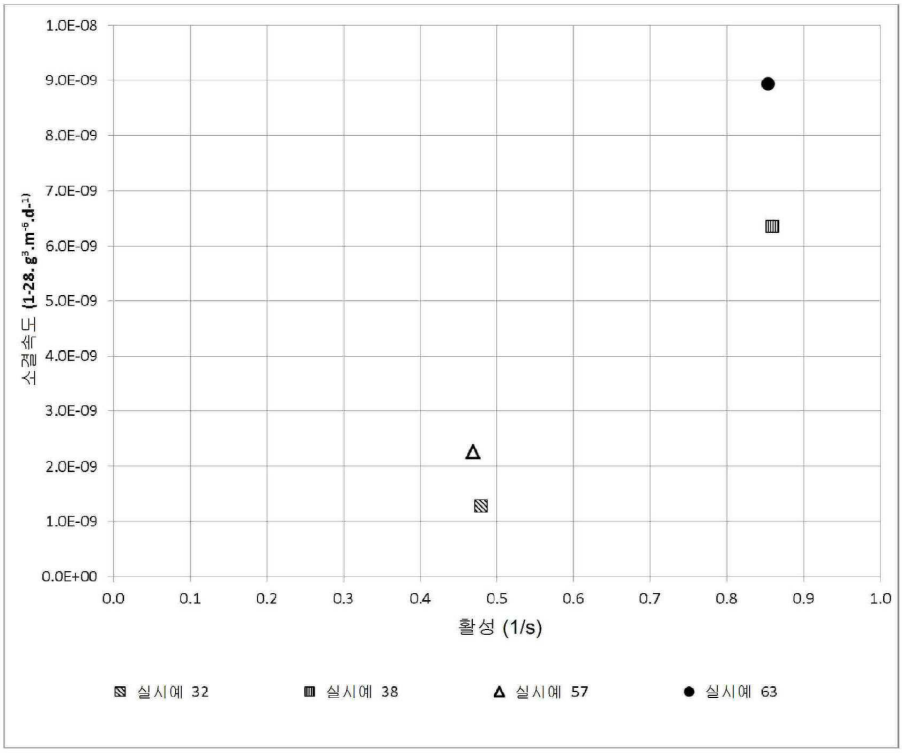
실시예 20 내지 실시예 74에 기술된 촉매에 대한,
10% 수율에서의 MMA+MAA 선택성 (%) 대 활성 (1/s)

도면8



실시예 75 내지 실시예 79에 대한 MMA+MAA 선택성 (%) 대 Zr 함량 기준의 단량체 함량 (%)

도면9



단량체, 삼량체 및 오량체 촉매에 대한 소결 속도 ($g^3.m^{-6}.d^{-1}$) 대 촉매 활성 (1/s)