



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월04일

(11) 등록번호 10-2105373

(24) 등록일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 33/00 (2006.01) *B01J 23/70* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) *B01J 8/00* (2018.01)
C10G 2/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019776
(22) 출원일자(국제) 2012년12월14일
심사청구일자 2017년12월12일
(85) 번역문제출일자 2014년07월16일
(65) 공개번호 10-2014-0117412
(43) 공개일자 2014년10월07일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/057347
(87) 국제공개번호 WO 2013/088411
국제공개일자 2013년06월20일
(30) 우선권주장
11194051.6 2011년12월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
12188826.7 2012년10월17일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050072109 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
테로르데, 로버트 조한 안드레스 마리아
네덜란드 피케이 데 미른 엔엘-3454 스트리크비
어르텔 67 내
산디, 알버터스 자코버스
네덜란드 피케이 데 미른 엔엘-3454 스트리크비
어르텔 67
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **보호, 환원된 금속 촉매**

(57) 요약

본 발명은 보호된 환원 담지 금속 촉매 분말, 특히 석유화학 및 함유화학 (oleochemical) 공정들에서 탄화수소 화합물의 수소화; 불포화 지방 및 오일, 및 불포화 탄화수소 수지의 수소화; 및 피셔 트롭스크 (Fischer Tropsch) 공정과 같은 다양한 화학 반응들에 사용되는 촉매들을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 촉매 및 액체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 담체 상에 보호, 환원된 금속 촉매를 제조하는 방법으로서, 상기 담지된 촉매는 분말 형태이며, 상기 방법은 상기 담지된 촉매를 불활성 분위기 중에서 액체와 접촉 및 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 액체의 함량은 초기 적심 (incipient wetness)에 필요한 양의 5배 이하인 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

명세서

청구범위

청구항 1

담체 상에 보호, 환원된 담지된 금속 촉매 분말을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 촉매 분말을 불활성 분위기 중에서 액체와 접촉 및 혼합함으로써 95% 이상의 입자들의 전체 표면 중 95% 이상이 상기 액체에 의해서 덮히도록 하는 단계를 포함하며, 상기 액체의 함량은 초기 적심 (incipient wetness)에 필요한 양의 5배 이하이고, 상기 액체는 C10-C13 지방족 탄화수소 액체, 수소탈황화된 (hydrodesulfurized) 중질 나프타, 백유 (white spirits), 테트라린 (tetralin) 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액체의 함량은 초기 적심에 필요한 액체의 양의 1 내지 5배인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 분말을 불활성 분위기 중에서 액체와 접촉 및 혼합함으로써 슬러리를 제조하는 단계, 이어서 상기 슬러리 중의 액체 함량을 감소시킴으로써 상기 액체의 함량이 초기 적심에 필요한 액체의 양의 1 내지 5배가 되도록 하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체의 함량이 초기 적심에 필요한 액체의 양의 1.3 내지 4.5배, 또는 1.5 내지 3.5배인 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 분말의 금속이 니켈, 코발트, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 구리, 몰리브덴 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속이 니켈 및 코발트로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 분말에 대한 담체가 고체이며, 실리카, 알루미늄, 실리카/알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트, 점토 물질 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득가능한 환원된 담지된 금속 촉매 분말 및 액체를 포함하는 페이스트.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득가능한 환원된 담지된 금속 촉매 분말 및 액체를 포함하는 과립.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 보호, 환원된 담지된 금속 촉매 분말을 수소화 반응에서 사용하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 수소화 반응은 불포화 지방, 오일, 및/또는 탄화수소 수지의 수소화를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득가능한 보호, 환원된 담지된 금속 촉매 분말을, 피셔 트롭스크 (Fischer Tropsch) 반응을 위한 촉매로서 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보호된 환원 담지 금속 촉매 분말, 특히 석유화학 및 함유화학 (oleochemical) 공정들에서 탄화수소 화합물의 수소화; 불포화 지방 및 오일, 및 불포화 탄화수소 수지의 수소화; 및 피셔 트롭스크 (Fischer Tropsch) 공정과 같은 다양한 화학 반응들에 사용되는 촉매들을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 촉매 및 액체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄화수소 수지는 탄화수소 분획들의 올리고머화 또는 폴리머화에 의해서 제조되며, 통상적으로 석유 증류액 및 나프타 크래커로부터의 분획을 포함하는 원유의 (촉매적) 크래킹으로부터 유래된다. 수지에 요구되는 특성들 (화학적 및 물리적)을 부여하기 위해서, 수지들은 대개 수소화 촉매들을 사용해서 수소화된다. 대부분의 통상적인 니켈 촉매들이 이러한 과정에 적용된다.

[0003] 수소화는 탄화수소 수지의 다양한 특성들을 변형하기 위해서 사용될 수 있다. 이러한 변형들의 예에는, 방향족 관능기들 중 일부 또는 전부의 제거, 일명 컬러 보디 (colour bodies)의 제거 (수지를 갈색 또는 황색으로부터 백색으로 탈색), 분자량 분포의 변형, 및 황, 질소 및/또는 할로젠 화합물들과 같은 불순물들의 제거가 포함된다.

[0004] 이러한 특정 요구사항들을 만족시키는 맞춤형 금속 촉매들에는 니켈 및 팔라듐 촉매들이 포함되며, 이는 일반적으로 무기 담지체 상에 담지된 환원 금속 입자로서 전달된다. 일례로는 실리카/알루미나 상에 담지된 니켈 촉매를 들 수 있다.

[0005] 담지된 금속 촉매들은 통상적으로 다공성 입자들, 다공성 분말이거나, 또는 모노리쓰 (monolith), 구조화된 패키징, 태블릿, 압출물, 또는 구체로 성형된 형태를 가질 수 있다. 종종 분말 형태의 촉매들이 수지의 수소화에 사용된다.

[0006] 그러나, 이러한 분말화된 촉매들은 자연발화성 (pyrophoric) 또는 화성 (pyrogenic)을 나타내며, 자가-점화 온도가 통상적으로 실온보다도 훨씬 낮다. 따라서, 이러한 촉매들은 보호된 및/또는 안정화된 방법에 의해서 포장되고 운반되어야 할 필요성이 있다.

[0007] 이러한 촉매들을 안정화하는데 사용되는 통상적인 방법은, DE-A-199 09 175에 서술된 바와 같이, 촉매의 환원 이후에 조절된 산화 단계를 수행하는 것이다. 이러한 단계에서, 촉매는 조절된 방식으로 산소에 노출되며, 예를 들어, 환원된 니켈 입자의 외곽층이 니켈 산화물의 작은 층으로 보호된다. 그러나, 이러한 안정화 단계는 시간이 소요되며, 결과물인 산물이 바람직하지 않게 되는데, 이는 산물이 일반적으로 작고, 먼지성인 독성 입자들로 구성되기 때문이다. 더 나아가, 이러한 방법은 자가 점화 온도를 약간 상승시키는 결과밖에 도출하지 못한다.

[0008] 성형된 촉매들은 통상적으로 보호 액체 중에 침지시킴으로써 안정화된다. 보호된 성형 촉매들을 취급할 때, 과량의 액체는 제거되고, 이어서 성형된 촉매는 반응기 내로 로딩된다. 분말 촉매 또한 이러한 방법에 의해서 안정화될 수 있으며, 이 경우 슬러리가 생성된다. 그러나, 이러한 분말 촉매를 적용하는 방법의 단점은, 분말 촉매가 가라앉는 경향이 있으며, 이 경우, 특히 분말 촉매를 반응기 내로 로딩하는 때에 안정화된 분말 촉매의 취급에 어려움을 야기하게 된다.

[0009] EP-A-0 572 081은 촉매 분말을 보호성 그리즈 (protective grease)로 코팅하는 기술을 개시하고 있다. 이러한 방법의 단점은 그리즈를 포함하지 않는 공정에 사용되는 경우, 오염을 방지하기 위해서 그리즈 코팅을 제거하여야 한다는 점이다. 많은 경우에, 그러한 오염은 허용불가능한 수준이다.

[0010] WO-A-2004/035204는 경화 식물유 또는 지방 중에 환원된 촉매 분말을 침지시켜서 촉매 박편 (flakes) 또는 액적 (droplets)을 제조함으로써 환원된 촉매 분말을 보호하는 방법을 개시하고 있다. 이 방법 역시, 오일 또는 지

방이 산물을 오염시키지 않는 경우에만 적용가능하다.

- [0011] US-B-6 294 498은 고체 촉매의 외부 표면을 폴리머로 코팅함으로써 고체 촉매를 보호하는 방법을 개시하고 있다. US-B-6 294 498은 폴리머 코팅의 함량은 촉매 중량의 25% 미만이어야 함을 개시하고 있다. 더 나아가, 폴리머는 폴리머의 결정화 온도 미만에서 적용되어야 한다.
- [0012] JP-A-8 024 665는 금속 촉매가 불활성화 및 점화되는 것을 방지하기 위해서 비휘발성 오일을 사용하는 사항을 개시하고 있다. 역시, 이러한 방법의 단점은 추가적인 화학물질을 사용하여 보호성 코팅을 제거하여야 한다는 점이다. 또한, 상기 문헌은 이러한 방법이 페이스트를 제조하는데 사용될 수 있다고 서술하고 있는데, 이는 운반 및 취급에 있어서 불편한 형태라는 단점이 있다.
- [0013] US-A-3 453 217은 실린더 형태를 갖는 보호된 촉매 입자들을 개시하고 있다. 그러나, 촉매 분말들은 개시 또는 암시하고 있지 않다.
- [0014] EP-A-0 249 849는 성형 촉매를 불활성 분위기 하에서 하나 또는 그 이상의 액체 알코올로 침지시킴으로써 상기 성형 촉매를 보호하는 방법을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 개선된 방법으로 보호되는 촉매 분말을 제공하는 것으로서, 상기 촉매는, 자발적 점화의 위험성 없이, 안전하고 손쉽게 포장, 운반 및 가공될 수 있을 뿐만 아니라, 독성 먼지 입자들의 생성이 방지된다. 본 발명에 따른 방법의 다른 장점은, 보호성 액체 코팅이 촉매 공정으로부터 증류에 의해서 제거될 수 있다는 점이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명에서는, 상기 목적이 환원, 담지된 금속 촉매 분말을 소정량의 액체와 접촉 및 혼합하는 공정에 의해서 달성될 수 있다는 점을 밝혀내었다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예 1-3에 대한 활성화도 곡선들과, 통상적으로 공기-안정화된 니켈 촉매 유사체의 활성화도 곡선을 비교한 도면이다.
- 도 2 내지 4는 샘플들에 대한 Grewer 테스트 결과를 도시한 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0019] 따라서, 본 발명은 담체 상에 담지된 보호, 환원된 금속 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 담지된 촉매는 분말 형태이며, 상기 방법은 상기 담지된 촉매를 불활성 분위기 중에서 액체와 접촉 및 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 액체의 함량은 초기 적심 (incipient wetness)에 필요한 양의 5배 이하에 해당된다.
- [0020] 특히, 본 발명의 방법은 수소화에 적합한 분말 촉매들을 보호하는데 사용될 수 있다.
- [0021] 상기 혼합은 액체로 분말 입자들을 충분히 덮을 수 있을 정도로 수행된다. 상기 분말이 공기 중에 노출되었을 때 자가-점화되지 않는 경우, 충분히 덮인 것으로 간주한다. 일반적으로, 실질적으로 모든 입자들 (예를 들어, 95% 이상)의 실질적으로 전체 표면 (예를 들어, 95% 이상)이 액체에 의해서 덮인 경우, 상기 분말이 점화하지 않는 것으로 추정된다. 혼합은 통상적인 혼합 장비를 사용하여 수행될 수 있는 바, 예를 들어 교반기 또는 로터, 리본 혼합기 (ribbon blender), 음파처리기 등을 사용하여 진탕시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0022] 사용되는 액체의 함량은 초기 적심에 필요한 액체 함량의 여러 배 함량이다. 바람직하게는, 액체의 함량은 초기 적심에 요구되는 액체 함량의 약 1 내지 5배, 더욱 바람직하게는 약 1.3 내지 4.5배, 가장 바람직하게는 약 1.5 내지 3.5이다.
- [0023] 초기 적심 함침법 (incipient wetness impregnation)은 이종 촉매 (heterogeneous catalysts)의 합성에 널리 알려진 기술로서, 고체 담체를 액체를 함유한 소정량의 금속과 혼합하는 기술이다. 초기 적심 시점에서는, 함

침에 사용되는 액체의 부피는 촉매를 완전히 "적심 (wet)"시키기에만 충분한 양이며; 액체는 고체의 기공들을 완전히 채워서 어떠한 과량의 액체도 존재하지 않는다. 모세관 현상이 용액을 기공들 내로 끌어들이게 된다. 초기 적심을 위한 액체/촉매 비율은, 촉매의 기공 부피에 의존하되, 통상적으로 촉매 2 당량에 대해서 액체 약 1 당량이다.

- [0024] 놀랍게도, 본 발명에서는 담지된 환원 금속 촉매 분말에 있어서, 금속 표면을 소정량의 고비등성 액체로 덮음으로써 급속한 산화에 대한 실질적 보호 효과를 거둘 수 있다는 점을 밝혔다. 상기 함량은 초기 적심의 수준과 관련된다. 또한, 본 발명에서는, 특히 니켈 촉매에 있어서, 금속의 환원 정도는 통상적으로 안정화된 촉매의 환원 정도와 유사하거나 또는 약간 더 낮다는 점을 밝혔다.
- [0025] 촉매 중 금속은 니켈, 코발트, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 구리, 몰리브데늄 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속은 니켈 또는 코발트이다.
- [0026] 고체 촉매 담체는 실리카, 알루미늄, 실리카/알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트, 점토 물질 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 고체 촉매 담체는 실리카/알루미늄이다.
- [0027] 통상적으로, 니켈 촉매는 소성된 촉매의 중량을 기준으로 70 중량% 이하의 니켈 금속을 포함할 수 있다. 상기 코발트 촉매는 통상적으로 소성된 촉매의 중량을 기준으로 40 중량% 이하의 코발트 금속을 포함할 수 있다. 귀 금속 촉매들은 통상적으로 소성된 촉매의 5 중량% 이하를 구성할 수 있다.
- [0028] 적당한 액체들은 유기 액체들이다. 바람직하게는, 상기 액체는, 통상적으로 $> 40^{\circ}\text{C}$ 의 인화점 (flash point) 및 $< 300^{\circ}\text{C}$ 의 비등점, 더욱 바람직하게는 $> 45^{\circ}\text{C}$ 의 인화점 및 $< 250^{\circ}\text{C}$ 의 비등점을 갖는 유기 액체들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 적당한 액체는 물, 그리고 물과 유기 액체들의 조합이다. 그러나, 물 또는 물과 유기 액체들의 조합은 덜 바람직한데, 이는 물이 많은 반응들, 특히 유기 매체 중에서 수행되는 반응들에 있어서 오염물이 되기 때문이다. 이는 특히, 본 발명에서 제안된 함량으로 가해지는 경우에 그러하다. 통상적으로, 사용되는 액체의 열용량은 $> 1.5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 이다.
- [0029] 바람직하게는, 상기 액체는 C10-C13 지방족 탄화수소 액체, 수소탈황화된 (hydrodesulfurized) 중질 나프타, 백유 (white spirits), 테트라린 (tetralin), 방향족, 에스테르, 에테르 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0030] 상기 액체들을 사용하는데 있어서 장점은 이러한 액체들이 증발, 특히 증류에 의해서 제거될 수 있고, 더불어 촉매가 사용되는 반응의 산물에 유해하지 않다는 점이다. 결과적으로, 촉매 반응 중 촉매가 사용될 때 어떠한 부가적인 화학적 불순물들도 도입되지 않는다.
- [0031] 불활성 분위기라는 용어는 ≤ 5 질량%의 산소를 포함하는 분위기를 의미하는 것이다. 바람직하게는, 상기 불활성 분위기는 질소 기체 또는 아르곤을 포함한다.
- [0032] 본 발명의 방법에 의해서 제조된 상기 보호된 촉매는 자발적 점화에 대해서 놀라운 정도로 안정적이며, 또한 먼지의 발생을 적절하게 방지한다. 이는 공정 중 보호된 촉매의 주입 및 적용에 있어서 장점이 된다. 또 다른 장점은 본 발명의 방법으로 보호된 촉매는 그것이 사용되는 공정 중에서 오염을 거의 야기하지 않는다는 점이다. 또한, 촉매의 활성 또는 선택성 모두 보호화 과정에 의해서 손상되지 않는다는 점 또한 장점이다. 또한, 본 발명의 방법은 시간 소모가 작고, 현존하는 방법들에 비해서 경제적으로 더욱 저렴하다는 점에서도 장점을 갖는다. 더 나아가, 이와 같이 보호된 촉매는 통상적인 방법들에 의해서 보호된 촉매에 비해서 더욱 용이하게 취급되고 운반될 수도 있다.
- [0033] 놀랍게도, 통상적인 방법을 통해서 안정화되는 경우 담지된 니켈 촉매 분말의 자가-점화 온도는 65°C 까지 상승 가능하지만, 유기 액체를 사용하여 본 발명의 방법에 따라서 보호화되는 경우, 약 177°C 까지 상승된다는 점을 알 수 있었다.
- [0034] 이와 같이, 본 발명의 방법이 통상적으로 사용되는 공기 안정화 방법에 의해서 제조된 것들에 비해서 더욱 안정한 담지된 금속 촉매 분말 산물들을 제공할 수 있다는 점은 매우 놀라운 사실이다. 또한, 그 자체로 가연성인 유기 액체를 사용함으로써 이러한 사항이 달성될 수 있다는 점은 더욱 놀라운 사실이며, 초기 적심에 요구되는 양의 5배 이하에 해당되는 액체 함량을 사용하는 것만으로도 촉매를 보호하기에 충분하다는 사실은 더욱 놀라운 사실이다.
- [0035] 이론에 구애되는 것은 아니지만, 상기 액체가 보호된, 환원 금속 촉매 분말이 공기 중 주변 온도에서 자발적으로 점화하지 않도록 보장하는 것으로 판단된다. 이는 2가지 이유에 기인하는 것으로 판단되는데; 1) 유기 액체

가 이러한 액체를 통해서 촉매로 산소가 확산되는 것을 조절함으로써 환원된 금속 분말이 급속하게 산화되는 것을 방지하고, 또한 2) 보호 액체의 열용량으로 인해서 열의 생성이 보상되기 때문인 것으로 판단된다.

[0036] 따라서, 본 발명의 보호된 촉매는 환원된 금속의 코어를 포함하는 금속 입자들이 존재하는 담체를 포함하고, 상기 금속 입자들의 표면 상에는 금속 산화물층이 존재할 수도 있다. 또한, 본 발명의 보호된 촉매는 실질적으로 모든 금속 입자들 (예를 들어, 95% 이상)의 실질적으로 전체 표면 (예를 들어, 95% 이상)이 상기 액체에 의해서 덮여진다.

[0037] 본 발명에 따른 보호된 촉매를 사용하는 장점은, 상기 촉매가 실제로 사용되는 경우, 즉 상기 보호된 촉매를 용매 중에서 시약들과 추후 접촉시키는 경우, 촉매를 보호하는 상기 액체를 용이하게 증발제거할 수 있다는 점이다.

[0038] 다른 구현예에서, 본 발명의 방법은 또한 상기 환원된 보호 금속 촉매 분말을 불활성 분위기 중에서 액체와 접촉 및 혼합함으로써 슬러리를 제조하는 단계, 이어서 상기 슬러리 중의 액체 함량을 감소시킴으로써 상기 액체의 함량이 초기 적십에 요구되는 액체 함량의 1 내지 5배가 되도록 하는 단계를 포함한다.

[0039] 바람직하게는, 상기 액체 함량은 여과, 원심분리 및/또는 증발에 의해서 감소될 수 있다.

[0040] 전술한 바에 따라서 보호된 촉매는, 석유화학 및 함유화학 공정들에서 탄화수소 화합물들에 대한 수소화 반응; 불포화 지방 및 오일, 및 불포화 탄화수소 수지의 수소화; 및 피셔 트롭스크 (Fischer Tropsch) 공정에 적절하게 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해서 제조가능하며, 환원된 담지 금속 촉매 분말 및 액체를 포함하는 페이스트 또는 과립에 관한 것이다.

[0042] 본 발명에서, 과립 (granule)은 물질의 소립자들을 포함하는 조밀한, 응집 입자로서 정의된다.

[0043] 통상적으로 슬러리의 형태를 갖는 통상적으로 보호된 촉매 분말들에 비해서 과립 또는 페이스트 형태로 된 보호 촉매 분말의 장점은, 과립 및 페이스트, 특히 과립은 더욱 용이하게 사용될 수 있고, 사용 이전에 처리과정이 적어지며 (가라앉음이 발생하지 않음), 슬러리에 비해서 취급 및 수송이 더욱 용이하다는 점이다.

[0044] 이하, 하기 비제한적인 예로서 실시예들을 통해서 본 발명을 설명하기로 한다.

[0045] 실시예

[0046] 환원된 분말 니켈 촉매를 WO-A-01/36093에 보고된 바에 따라서 제조하였다. 니켈 및 마그네슘 염을 함유한 용액, 실리카이트 및 탄산나트륨을 잘 교반되는 침전 용기 중에서, 80 °C의 온도로 혼합하였다. 제조된 슬러리의 pH는 약 7.5였으며, 1시간 후에 침전을 완료하였다. 침전물을 세척한 다음, 촉매 전구체를 여과하고, 오븐에서 110 °C로 건조시켰다. 촉매를 수소로 활성화시켰다. 결과물로서 환원된 분말 니켈 촉매는 니켈 함량이 62 중량%, SiO₂ 함량이 11 중량%, 및 마그네슘 함량이 2.8 중량%였다.

[0047] 실시예 1

[0048] C10-13 액체를 사용한, 초기 적십의 4.1배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 전술한 바에 따라서 제조된 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 C10-C13 액체와 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 결과물인 샘플은 점화되지 않았으며, 취급이 용이하지 않은 습식 페이스트의 형태로 얻어졌다. 이러한 샘플의 환원 정도 (환원된 금속의 백분율)는 60.4%였다.

[0049] 실시예 2

[0050] C10-13 액체를 사용한, 초기 적십의 2.7배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 C10-C13 액체와 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 이는 작은 정도의 조절된 온도 상승을 야기하였다. 냉각 이후에, 결과물인 샘플을 안정하고, 취급이 용이한, 큰 덩어리들을 함유하는 과립 혼합물의 형태로 얻었다. 이러한 샘플의 환원 정도는 54.6%였다.

[0051] 실시예 3

[0052] C10-13 액체를 사용한, 초기 적십의 2.1배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함

량의 C10-C13 액체와 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 이는 작은 정도의 조절된 온도 상승을 야기하였다. 냉각 이후에, 결과물인 샘플을 안정하고, 먼지가 발생되지 않으며, 취급이 용이한 과립 혼합물의 형태로 얻었다. 이러한 샘플의 환원 정도는 52.3%였다.

[0053] 실시예 4

C10-13 액체를 사용한, 초기 적심의 2.3배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 C10-C13 액체와 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 이는 작은 정도의 조절된 온도 상승을 야기하였다. 냉각 이후에, 결과물인 샘플을 안정하고, 먼지가 발생되지 않으며, 작은 덩어리들을 함유하면서, 취급이 용이한 과립 혼합물의 형태로 얻었다.

[0055] 실시예 5

Exxsol D40 (통상적으로 방향족 함량이 1% 미만은 탈방향족화된 탄화수소 유체로서, 비등점이 234-267 °C이고, 인화점이 103 °C이며, Exxon Mobile로부터 구입가능)을 사용한, 초기 적심의 4.8배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 Exxsol D40 (통상적으로 방향족 함량이 1% 미만은 탈방향족화된 탄화수소 유체로서, 비등점이 234-267 °C이고, 인화점이 103 °C이며, Exxon Mobile로부터 구입가능)과 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 결과물인 샘플을 안정한 습식 페이스트의 형태로 얻었으며, 이는 취급이 용이하지 않았다. 이러한 샘플의 환원 정도는 72.6%였다.

[0057] 실시예 6

Exxsol D40을 사용한, 초기 적심의 3.2배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 Exxsol D40과 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 이는 작은 정도의 조절된 온도 상승을 야기하였다. 냉각 이후에, 결과물인 샘플을 안정하고, 취급이 용이한, 덩어리들을 함유하는 과립 혼합물의 형태로 얻었다. 이러한 샘플의 환원 정도는 65.8%였다.

[0059] 실시예 7

Exxsol D40을 사용한, 초기 적심의 2.4배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 20 g의 환원된 니켈 촉매를 정해진 함량의 Exxsol D40과 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 혼합하였다. 혼합은 250 ml의 원형 바닥 플라스크 중에서 30분 동안 서서히 회전시키며 수행하였다. 이후, 혼합물을 샘플 바이알 중에서 포획하고, 샘플을 공기 중에 노출시켰다. 이는 작은 정도의 조절된 온도 상승을 야기하였다. 냉각 이후에, 결과물인 샘플을 안정하고, 취급이 용이한, 덩어리들을 함유하는 과립 혼합물의 형태로 얻었다. 이러한 샘플의 환원 정도는 54.3%였다.

[0061] 실시예 8

20 g의 환원된 니켈 촉매를 130ml의 Exxsol D40 액체와 함께 질소 함유 글러브 박스 중에서 스푼을 사용하여 수분 동안 혼합하였다. 결과물인 습식 슬러리를 글러브박스로부터 제거하고 여과에 의해서 과량의 액체를 제거하였다. 결과물인 여과 케이크를 샘플 바이알 중에서 페이스트로서 수득하였다. 더욱 건조시키기 위해서, 샘플을 감압하였다. 이러한 방식에 의해서, 안정하고 취급이 용이한 촉매를 수득하였다.

[0063] 실시예 9

Exxsol D40을 사용하고, 10 L 리본 혼합기 중에서 혼합한, 초기 적심의 1.6배로 적신 촉매 혼합물의 제조. 900 g의 환원된 니켈 촉매를 불활성 분위기 하에서, 리본 혼합기 중에 충전시켰다. 다음으로, 정해진 함량의 Exxsol D40 액체를, 촉매 분말을 서서히 혼합하면서 혼합기 내부로 분무하였다. 이후, 반응기 내부로 공기를 유입시키고, 산화 과정이 종료될 때까지 반응기 내용물을 혼합하였다. 결과물인 혼합물을 안정한, 과립의, 먼지 없는 혼합물로서, 덩어리가 거의 없는 형태로 수득하였다. 중요하게는, 결과물은 고화 (caking) 특성을 나타내지 않았다.

[0065] 실시예 10 (비교예)

20 g의 신선하게 환원된 니켈 촉매를 튜브로 반응기 내 (tube furnace reactor)에 위치시키고, 60 °C의 온도에

다다를 때까지 N_2 를 $60 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 로 흘려주었다. 이어서, N_2 흐름을 $175 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 플러스 $4.5 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 의 공기 (안정화 기체 중에서 0.5 부피%의 산소 함량이 됨)로 조절하였다. 베드 온도가 서서히 하강하는 시점에서, N_2 흐름을 서서히 $100 \text{ dm}^3/\text{hr}$ (안정화 기체 중에서 최종 산소 함량이 1.2 부피%가 됨)로 감소시켰다. 이러한 상태를 안정하게 18시간 동안 유지하였다. 100% 공기로 추가적인 2시간 동안 짧게 플러싱한 다음, 샘플을 먼지성의 미세 분말로 수득하였다. 이러한 비교에 샘플의 환원 정도는 55.3%였다.

[0067] 실시예 11

실시예 1-3에 대한 활성도 곡선들에 대비할 때, 통상적으로 공기-안정화된 니켈 촉매 유사체의 활성도 곡선들도 도 1에 도시하였다. 활성도 곡선들은 하기 조건들 하에서 수소 기체 흡수 곡선으로서 기록하였다: 0.75 g의 촉매 (건조 중량 대비)를 75 g의 C9-수지 및 75 g의 Exxsol D40 액체 혼합물에 첨가하였다. 결과물인 현탁액을 혼합하였으며, 4 bar의 H_2 분위기 하, 270°C 의 온도가 되게 하였다. 온도가 270°C 에 다다르면, 수소 압력을 80 bar까지 증가시키고, 수소 기체 흡수의 기록을 개시하였다.

도 1을 참조하면, 액체 보호된 촉매의 활성이 공기 안정화된 유사체의 활성에 비견할 만하다는 사실을 알 수 있다.

[0070] 실시예 12: 자가 점화점 분석

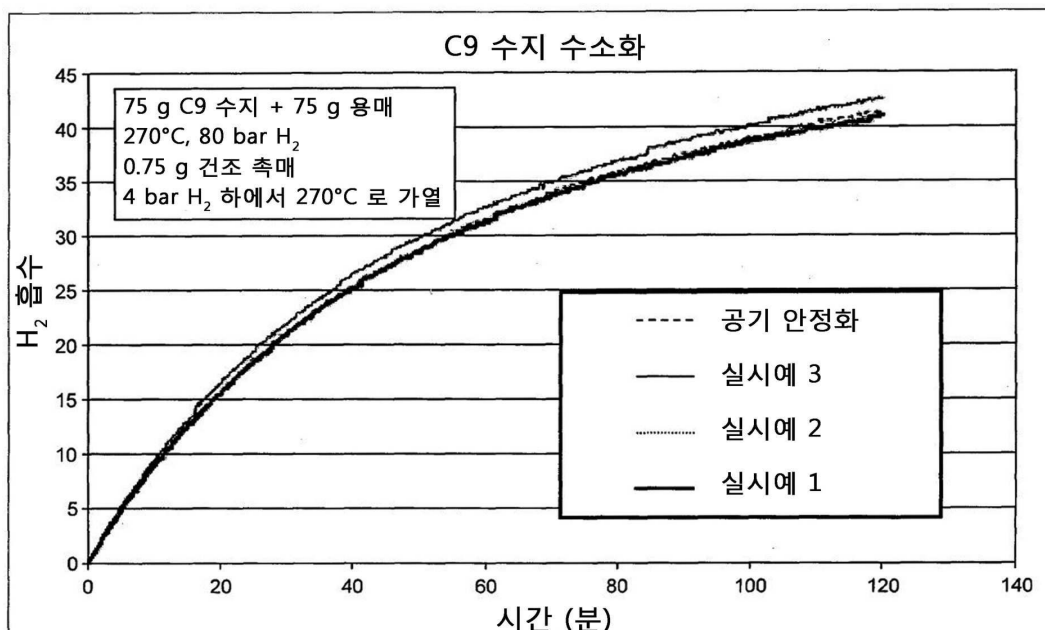
자가 점화 (샘플의 열적안정성 측정) 온도를 조사하기 위해서, 몇몇 샘플들에 대해서 Greuer 테스트를 수행하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 실시예 4에 따라서 제조된 샘플의 경우, 자가 점화 테스트의 개시 온도는 대략 177°C 였다.

도 3에 도시된 바와 같이, 실시예 7에서 제조된 샘플의 경우, 자가 점화 개시 온도는 약 133°C 였다.

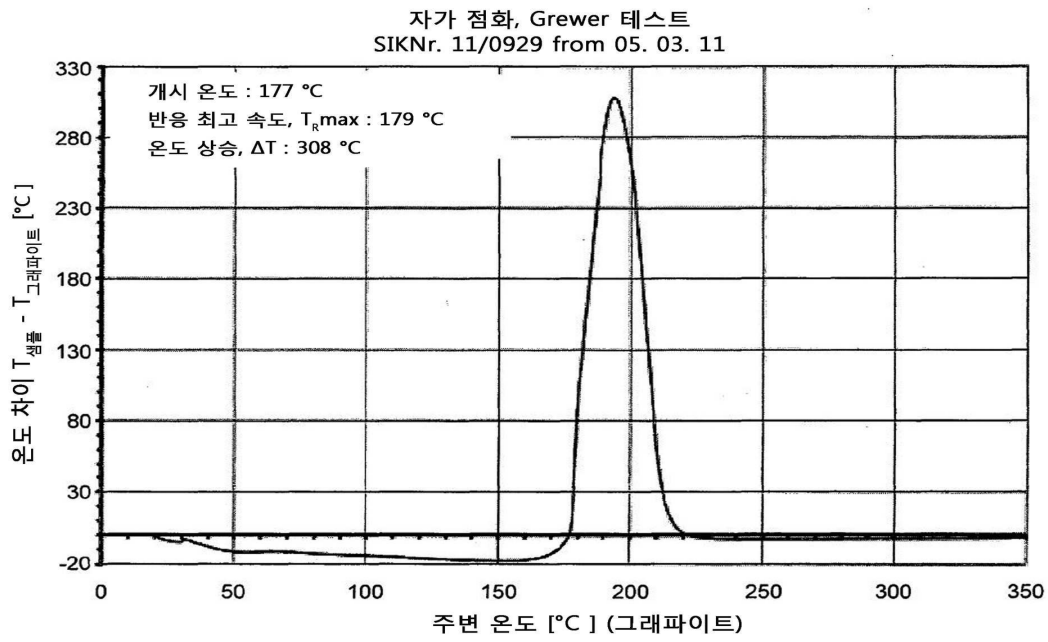
비교를 위해서, 자가 점화 테스트를 통상적으로 공기 안정화된 유사체에 대해서도 적용하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 참조 물질의 자가 점화 개시 온도는 65°C 였다. 이러한 사실은, 본 발명에 따른 방법에서 샘플 코팅에 사용된 액체들의 강력한 안정화 효과를 입증하는 것이다.

도면

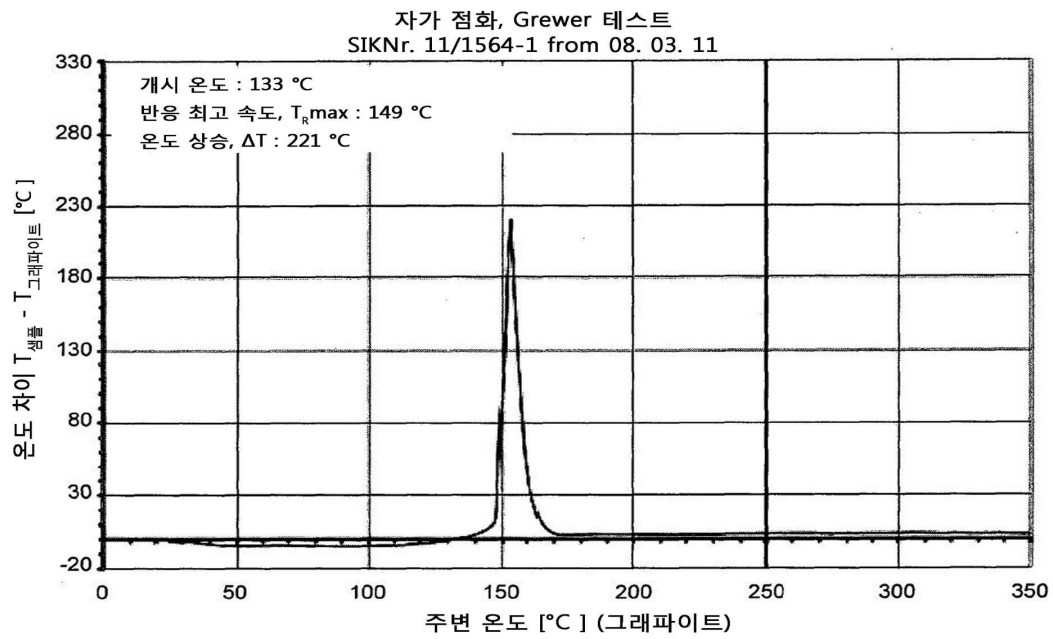
도면1



도면2



도면3



도면4

