(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월22일
(11) 등록번호 10-2103039
(24) 등록일자 2020년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/60 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01J 23/64 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7026537
(22) 출원일자(국제) 2013년02월22일
심사청구일자 2018년01월03일
(85) 번역문제출일자 2014년09월23일
(65) 공개번호 10-2014-0134301
(43) 공개일자 2014년11월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/053511
(87) 국제공개번호 WO 2013/124391
국제공개일자 2013년08월29일
(30) 우선권주장
12156805.9 2012년02월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012001166 A1*
US4163750 A*
US04163750 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1
(72) 발명자
본라쓰 베르너
스위스 체하-4002 바젤 피오 박스 2676 디에스엠 뉴트리셔날 프로덕츠 리미티드
버스 악셀
스위스 체하-4002 바젤 피오 박스 2676 디에스엠 뉴트리셔날 프로덕츠 리미티드
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **CoCrMo-합금을 포함하는 금속 분말형 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 담체로서 코발트/크롬-합금을 포함하는 신규한 금속 분말 촉매 시스템(촉매), 이의 제조 및 수소화 공정에서 이의 용도에 관한 것이다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 55 내지 80 중량%의 Co,

(ii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 20 내지 40 중량%의 Cr, 및

(iii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 2 내지 10 중량%의 Mo

를 포함하는 금속 합금 담체를 포함하되, 상기 금속 합금은 금속 산화물 층으로 코팅되고 Pd-나노입자로 함침되는, 유기 출발 물질의 선택적 촉매 수소화를 위한 분말형 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속 합금이 추가적 금속을 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

금속 합금이 탄소를 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

금속 합금이 금속 합금의 총 중량을 기준으로 55 내지 70 중량%의 Co를 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

금속 합금이 금속 합금의 총 중량을 기준으로 20 내지 35 중량%의 Cr을 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

금속 합금이 금속 합금의 총 중량을 기준으로 4 내지 10 중량%의 Mo를 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

금속 산화물 층이 염기성 또는 양쪽성인, 분말형 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

금속 산화물 층이 Zn, Cr, Mn, Cu 및/또는 Al을 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

금속 산화물 층이 ZnO, 및 임의적으로 Cr, Mn, Mg, Cu 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적 금속 산화물을 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

금속 산화물 층이 ZnO 및 Al_2O_3를 포함하는, 분말형 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

촉매의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%의 금속 산화물 층을 포함하는 분말형 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서,

금속 산화물이 2:1 내지 1:2의 몰 비율을 갖는 ZnO 및 Al_2O_3의 혼합물인, 분말형 촉매.

청구항 13

제1항에 있어서,

Pd-나노입자가 0.5 내지 20 ㎚의 평균 입자 크기를 갖는, 분말형 촉매.

청구항 14

제1항에 있어서,

촉매의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 Pd-나노입자를 포함하는 분말형 촉매.

청구항 15

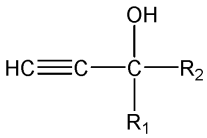
삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

유기 출발 물질이 하기 화학식 I의 화합물인, 분말형 촉매:

[화학식 I]



상기 식에서,

R_1은 선형 또는 분지형 C_{5-35} 알킬 또는 선형 또는 분지형 C_{5-35} 알켄일 잔기이되, C 쇄는 치환될 수 있고,

R_2는 선형 또는 분지형 C_{1-4} 알킬이되, C 쇄는 치환될 수 있다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 담체로서 코발트/크롬-합금을 포함하는 신규한 금속 분말 촉매 시스템(촉매), 이의 제조 및 수소화 공정에서 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 분말형 촉매는 주지되어 있고 화학적 반응에서 사용된다. 이러한 촉매의 중요한 유형은 린들라(Lindlar) 촉매

이다.

[0003] 린들라 촉매는 탄산 칼슘 담체 상에 증착된 팔라듐으로 이루어지고, 또한 납의 다양한 형태로 처리되는 불균일 촉매이다.

[0004] 이러한 촉매는 이의 개선이 항상 필요하다는 점에서 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 개선된 특성을 갖는 분말형 촉매를 발견하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 분말형 촉매는 탄산 칼슘 담체 대신에 금속(또는 금속 합금)을 담체 물질로서 갖는다.

[0007] 이러한 금속 합금은 팔라듐(Pd)이 증착된 금속 산화물 층으로 코팅된다.

[0008] 또한, 본 발명에 따른 신규한 촉매는 납(Pb)을 미함유한다.

[0009] 분말형 금속 합금의 주요 성분은 코발트(Co), 크롬(Cr) 및 몰리브덴(Mo)이다.

[0010] 따라서, 본 발명은

[0011] (i) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 55 내지 80 중량%의 Co,

[0012] (ii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 20 내지 40 중량%의 Cr, 및

[0013] (iii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 2 내지 10 중량%의 Mo

[0014] 를 포함하는 금속 합금 담체를 포함하되, 상기 금속 합금은 금속 산화물 층으로 코팅되고 Pd로 함침되는, 분말형 촉매 시스템 I에 관한 것이다.

[0015] 모든 백분율의 합은 100까지 합해지는 것이 자명하다.

[0016] 촉매 시스템은 분말의 형태이다.

발명의 효과

[0017] 신규한 촉매는 많은 장점을 갖는다:

[0018] - 촉매는 반응 후 용이하게 재순환(및 제거)된다. 이는 여과에 의해 수행될 수 있다.

[0019] - 촉매는 1회 이상 사용될 수 있다(재사용 가능).

[0020] - 촉매는 그 자체로 매우 안정한 시스템이다. 즉, 산뿐만 아니라 물에 대해서도 안정하다.

[0021] - 촉매는 용이하게 제조된다.

[0022] - 촉매는 용이하게 처리된다.

[0023] - 수소화는 임의의 용매를 사용하지 않고 수행될 수 있다.

[0024] - 촉매는 납을 미함유한다.

[0025] - 촉매는 수소화 반응에서 고선택도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 담체로서 사용되는 금속 합금은 코발트/크롬/몰리브덴 합금으로 공지되어 있다. 이러한 합금은 에오에스 게엠베하(EOS GmbH, 독일 소재, 에오에스 코발트크롬 MP1(등록상표)), 어텐보로 덴탈(Attenborough Dental, 영국 소재, 메갈륨(Megallium, 등록상표)), 및 인터내셔널 니켈(International Nickel)에서 시판중이다.

[0027] 이러한 합금은 일반적으로 치의학 분야에서 사용된다. 특히, 치과 보철물의 제조에 사용된다.

[0028] 따라서, 이러한 물질이 수소화에서 촉매로서 사용되는 경우 우수한 특성을 갖는다는 것이 놀랍다.

[0029] 바람직하게 본 발명은 금속 합금이

[0030] (i) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 55 내지 70 중량%의 Co,

[0031] (ii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 20 내지 35 중량%의 Cr, 및

[0032] (iii) 금속 합금의 총 중량을 기준으로 4 내지 10 중량%의 Mo

[0033] 를 포함하되, 상기 금속 합금은 금속 산화물 층으로 코팅되고 Pd로 함침되는, 분말형 촉매 시스템 II에 관한 것이다.

[0034] 금속 합금은 추가적 금속, 예컨대 Cu, Fe, Ni, Mn, Si, Ti, Al 및/또는 Nb를 포함할 수 있다.

[0035] 따라서, 본 발명은 합금이 추가적 금속, 예컨대 Cu, Fe, Ni, Mn, Si, Ti, Al 및/또는 Nb를 포함하는 분말형 촉매 시스템 I 및/또는 II인, 분말형 촉매 시스템 III에 관한 것이다.

[0036] 또한, 금속 합금은 탄소도 포함할 수 있다.

[0037] 따라서, 본 발명은 합금이 탄소를 포함하는 분말형 촉매 시스템 I, II 및/또는 III인, 분말형 촉매 시스템 IV에 관한 것이다.

[0038] 금속 합금을 코팅하는 금속 산화물 층은 비산성(바람직하게 염기성 또는 양쪽성)이다. 적합한 비산성 금속 산화물 층은 Zn, Cr, Mn, Cu 또는 Al을 포함한다. 바람직하게 산화물 층은 ZnO, 및 임의적으로 Cr, Mn, Mg, Cu 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의, 하나 이상의 추가적 금속 산화물을 포함한다.

[0039] 따라서, 본 발명은 금속 산화물 층이 비산성(바람직하게 염기성 또는 양쪽성)인 분말형 촉매 시스템 I, II III 및/또는 IV인, 분말형 촉매 시스템 V에 관한 것이다.

[0040] 비산성 금속 산화물 층이 Zn, Cr, Mn, Cu 및/또는 Al을 포함하는 분말형 촉매 시스템 V인, 분말형 촉매 시스템 V'이 바람직하다(더 바람직하게 산화물 층은 ZnO, 및 임의적으로 Cr, Mn, Mg, Cu 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의, 하나 이상의 추가적 금속 산화물을 포함한다).

[0041] 또한, 비산성 금속 산화물 층이 필수적으로 Pb를 미함유하는 분말형 촉매 시스템 V'인, 분말형 촉매 시스템 V''이 바람직하다.

[0042] 금속 합금은 바람직하게 ZnO의 박층(두께: 0.5 내지 3.5 μm), 및 임의적으로 하나 이상의 추가적 금속(Cr, Mn, Mg, Cu 및/또는 Al) 산화물로 코팅된다.

[0043] 따라서, 본 발명은 금속 합금이 ZnO의 박층, 및 임의적으로 하나 이상의 추가적 금속(Cr, Mn, Mg, Cu 및/또는 Al) 산화물로 코팅되는 분말형 촉매 시스템 I, II, III, IV, V, V' 및/또는 V''인, 분말형 촉매 시스템 VI에 관한 것이다.

[0044] 금속 합금의 코팅은 통상적으로 공지된 방법, 예컨대 딥-코팅(dip-coating)으로 수행될 수 있다.

[0045] 일반적으로 본 발명의 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게 0.1 내지 30 중량%, 더 바람직하게 1.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게 2 내지 8 중량%의 ZnO를 포함한다.

[0046] 따라서, 본 발명은 촉매가 촉매 시스템의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%(바람직하게 0.1 내지 30 중량%, 더 바람직하게 1.5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게 2 내지 8 중량%)의 ZnO를 포함하는 분말형 촉매 시스템 I, II, III, IV, V, V', V'' 및/또는 VI인, 분말형 촉매 시스템 VII에 관한 것이다.

[0047] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 비산성 금속 산화물 층은 ZnO, 및 Cr, Mn, Mg, Cu 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의, 하나 이상의 추가적 금속 산화물을 포함한다.

[0048] 본 발명의 더 바람직한 실시양태에서, 비산성 금속 산화물 층은 ZnO 및 Al_2O_3를 포함한다.

[0049] 따라서, 본 발명은 비산성 금속 산화물 층이 ZnO 및 Al_2O_3를 포함하는 분말형 촉매 시스템 I, II, III, IV, V, V', V'', VI 및/또는 VII인, 분말형 촉매 시스템 VIII에 관한 것이다.

[0050] ZnO 및 Al_2O_3의 혼합물이 사용되는 경우, ZnO:Al_2O_3의 비는 2:1 내지 1:2(바람직하게 1:1)인 것이 바람직하다.

[0051] 따라서, 본 발명은 ZnO:Al_2O_3의 비가 2:1 내지 1:2(바람직하게 1:1)인 분말형 촉매 시스템 VIII인, 분말형 촉매 시스템 VIII'에 관한 것이다.

[0052] 이어서, 코팅된 금속 합금은 Pd-나노입자로 함침된다. 나노입자는 통상적으로 공지된 방법, 즉 전구체로서 $PdCl_2$를 사용한 후에, 이를 수소로 환원시킴으로써 합성된다.

[0053] 일반적으로, 비산성 금속 산화물 층 상의 Pd-나노입자는 0.5 내지 20 nm, 바람직하게 2 내지 15 nm, 더 바람직하게 5 내지 12 nm, 가장 바람직하게 7 내지 10 nm의 평균 입자 크기를 갖는다(크기는 광산란법으로 측정된다).

[0054] 따라서, 본 발명은 Pd-나노입자가 0.5 내지 20 nm(바람직하게 2 내지 15 nm, 더 바람직하게 5 내지 12 nm, 가장 바람직하게 7 내지 10 nm)의 평균 입자 크기를 갖는 분말형 촉매 시스템 I, II, III, IV, V, V', V'', VI, VII, VIII 및/또는 VIII'인, 분말형 촉매 시스템 IX에 관한 것이다.

[0055] 본 발명에 따른 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게 0.01 내지 2 중량%, 더 바람직하게 0.05 내지 1 중량%의 Pd-나노입자를 포함한다.

[0056] 따라서, 본 발명은 촉매가 촉매의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%(바람직하게 0.01 내지 2 중량%, 더 바람직하게 0.05 내지 1 중량%)의 Pd-나노입자를 포함하는 분말형 촉매 시스템 I, II, III, IV, V, V', V'', VI, VII, VIII, VIII' 및/또는 IX인, 분말형 촉매 시스템 X에 관한 것이다.

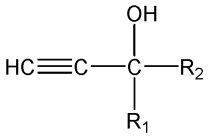
[0057] 촉매는 일반적으로 사용 전에 활성화된다. 활성화는 주지된 방법, 예컨대 H_2 중 열 활성화를 사용하여 수행될 수 있다.

[0058] 본 발명의 촉매는 유기 출발 물질, 특히 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 유기 출발 물질, 더욱 특히 알킨올 화합물의 선택적 촉매 수소화에 사용된다.

[0059] 따라서, 본 발명은 유기 출발 물질, 특히 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 유기 출발 물질, 더욱 특히 알킨올 화합물의 선택적 촉매 수소화에서 분말형 촉매 시스템(촉매) I, II, III, IV, V, V', V'', VI, VII, VIII, VIII', IX 및/또는 X의 용도에 관한 것이다.

[0060] 바람직하게 본 발명은 촉매 I, II, III, IV, V, V', V'', VI, VII, VIII, VIII', IX 및/또는 X의 존재하에 하기 화학식 I의 화합물과 수소의 반응 방법에 관한 것이다:

[0061] [화학식 I]

[0062] 

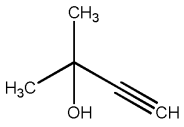
[0063] 상기 식에서,

[0064] R_1은 선형 또는 분지형 C_{5-35} 알킬 또는 선형 또는 분지형 C_{5-35} 알켄일 잔기이되, C 쇄는 치환될 수 있고,

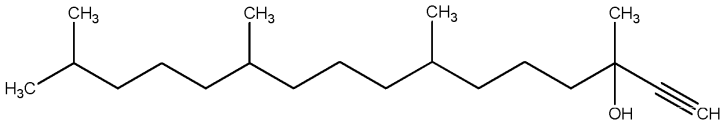
[0065] R_2는 선형 또는 분지형 C_{1-4} 알킬이되, C 쇄는 치환될 수 있다.

[0066] 수소는 일반적으로 H_2 기체의 형태로 사용된다.

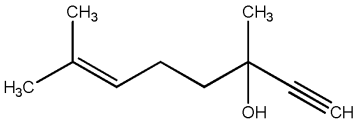
[0067] 바람직한 화학식 I의 화합물은 하기와 같다:



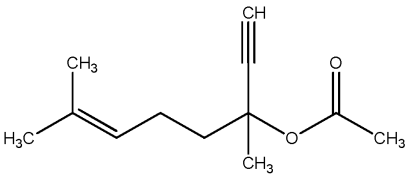
,



,



, 및



[0068]

[0069] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 %는 중량에 대한 것이고 온도는 ℃로 주어진다.

[0070] **실시예**

[0071] 실시예 1: 촉매(Al_2O_3/ZnO로 코팅되고 Pd로 증착된 코발트/크롬/몰리브덴 합금)의 합성

[0072] 단계 1: 열적 예비처리

[0073] 금속 합금 분말(에오에스 코발트크롬 MP1(등록상표), 독일 소재 에오에스 게엠베하에서 시판중)을 450 ℃에서 3시간 동안 열적 예비처리하였다.

[0074] 단계 2: ZnO + Al_2O_3의 증착(금속 합금 담체의 코팅)

[0075] 플라스크(100 mL)에 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(20.0 g, 53.3 mmol) 및 물(70 mL)을 첨가하였다. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$가 완전히 용해될 때까지 혼합물을 교반하였다. 용액을 95 ℃까지 가열하였다. 이어서, ZnO 분말(4.34 g, 53.3 mmol)을 반응 용액에 서서히 첨가하였다. ZnO가 완전히 용해될 때까지 가열 및 교반을 유지하였다. 이어서, 용액을 실온으로 냉각하고 멤브레인 필터를 통해 여과하였다.

[0076] ZnO/Al_2O_3의 증착은 단계 1의 산화된 금속 합금 분말(10.0 g)을 전구체 용액에 첨가하고 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반함으로써 수행하였다.

[0077] 이어서, 분말을 멤브레인 필터를 통해 여과하고 40 ℃ 및 125 mbar에서 2시간 동안 공기 중에서 건조한 후에 450 ℃에서 1시간 동안 하소 단계를 수행하였다. 교반-건조-하소 주기를 3회 반복하였다. 마지막으로 분말 지지체를 550 ℃에서 1시간 동안 공기 중에서 하소하였다.

[0078] 코팅된 금속 합금 분말(9.38 g)을 수득하였다.

[0079] 단계 3: Pd-나노입자의 제조 및 증착

[0080] 몰리브덴산 나트륨 이수화물(318 mg, 1.31 mmol) 및 무수 염화 팔라듐(II)(212 mg, 1.20 mmol)을 가열하면서(약 95 ℃) 탈이온수(60 mL)에 첨가하였다. 혼합물을 교반하였다. 물이 완전히 증발할 때까지 가열 및 교반을 계속하였다(고체 잔사를 형성하였다). 이후, 탈이온수(60 mL)를 교반하면서 잔사에 첨가하였다. $PdCl_2$를 완전히 용해시키기 위해 증발-용해 주기를 2회 반복하였다. 마지막으로 온수(100 mL)를 고체 잔사에 첨가하였다. 짙은 갈색 용액을 실온으로 냉각하고 종이 필터를 통해 여과하였다. 전구체 용액의 최종 부피가 120 mL가 될

때까지 필터를 물로 세척하였다.

[0081] 이후, Pd° 현탁액을 실온에서 유리 실린더 중에서 1시간 동안 전구체 용액을 통해 수소를 버블링함으로써 형성하였다.

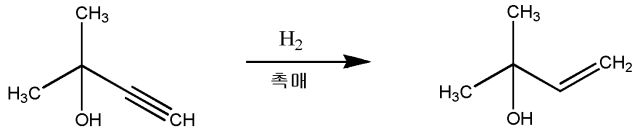
[0082] 이렇게 수득된 Pd° 현탁액 및 코팅된 금속 합금 분말(9.38 g, 단계 2에서 수득)을 플라스크(200 mL)에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반하였다. 분말을 종이 필터를 통하여 여과하고 40 ℃ 및 125 mbar에서 2시간 동안 공기 중에서 건조하였다. 이 공정을 2회 반복하였다.

[0083] 단계 4: H_2 중에서 촉매의 열 활성화

[0084] 단계 3에서 수득한 분말 촉매를 300 ℃에서 4시간 동안 H_2-Ar 흐름하에 열 처리하였다. 이어서, 이를 동일한 H_2-Ar 흐름하에 실온으로 냉각하였다.

[0085] 본 발명에 따른 분말형 촉매(8.85 g)를 수득하였다.

[0086] 실시예 2a: MBE로의 MBY의 선택적 수소화

[0087] 

[0088] MBY(285 g, 3.38 mol)에 실시예 1의 촉매(1.5 g)를 교반하면서 첨가하였다. 반응을 65 ℃ 및 4 bar 압력에서 약 7시간 동안 수행하였다.

[0089] 반응의 말에 반응의 선택도가 96.42 %이었고, 전환율이 99.43 %이었다.

[0090] 신규한 분말형 촉매가 선택적 수소화에 대한 촉매로서 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0091] 실시예 2b: MBE로의 MBY의 반복된 선택적 수소화

[0092] 실시예 2a와 동일한 반응 조건을 사용하였다. 반응의 말(약 7 내지 9시간 후)에, 반응 혼합물을 상호 대기하에 냉각하고, 반응 용액을 새로운 MBY(285 g)로 교환하고, 수소화를 다시 시작하였다.

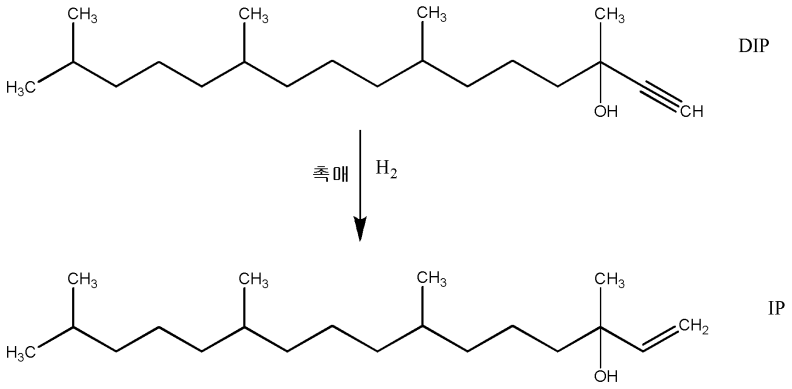
[0093] 11회의 주기를 수행하였다. 하기 표는 주기의 결과를 나타낸다.

[0094]

주기	선택도 [%]	전환율 [%]	수율 [%]
1	95.79	99.97	95.8
2	95.28	99.96	95.2
3	95.13	99.89	95.0
4	95.01	99.96	95.0
5	94.82	99.95	94.8
6	94.64	100.0	94.6
7	94.62	99.97	94.6
8	94.47	99.92	94.4
9	94.33	100.0	94.3
10	93.54	99.91	93.5
11	93.43	99.78	93.2

[0095] 신규한 분말형 촉매는 11회 주기(촉매의 처리없음) 이후에도 우수한 촉매 특성을 유지하는 것을 알 수 있었다.

[0096] 실시예 3a 내지 3d: 디하이드로이소피톨(DIP)의 선택적 수소화



[0097]

[0098] DIP(285 g, 0.97 mol)에 실시예 1의 촉매(1.5 g)를 교반하면서 첨가하였다. 반응을 85 ℃ 및 4 bar 압력에서 약 4.5시간 동안 수행하였다.

[0099] 반응의 말에 반응의 선택도는 81.76 %이었고, 전환율은 87.15 %이었다.

[0100] 이 실시예를 3회 반복하였고, 하기 전환율 및 선택도의 결과를 얻었다.

실시예	전환율 [%]	선택도 [%]
3b	85.41	86.68
3c	92.19	85.24
3d	99.45	83.84

[0101]

[0102] 신규한 분말형 촉매는 선택적 수소화에 대한 촉매로서 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0103] 실시예 3e 내지 3i: 디하이드로이소피톨(DIP)과 염기성 개질제의 선택적 수소화

[0104] DIP(285 g, 0.97 mol)에 실시예 1의 촉매(1.5 g) 및 염기성 개질제(테고크롬(Tegochrome) 22 = 2,2-에틸렌다이티오다이에탄올)를 교반하면서 첨가하였다. 반응을 85 ℃ 및 4 bar 압력에서 약 7시간 동안 수행하였다.

[0105] 반응의 말에 반응의 선택도는 82.02 %이었고, 전환율은 87.51 %이었다.

[0106] 이 실시예를 4회 반복하였고, 하기 전환율 및 선택도의 결과를 얻었다.

실시예	전환율 [%]	선택도 [%]
3f	86.56	87.03
3g	90.88	86.29
3h	94.59	85.48
3i	99.45	83.84

[0107]

[0108] 실시예 3k: 디하이드로이소피톨(DIP)와 염기성 개질제의 반복된 선택적 수소화

[0109] 실시예 3e 내지 3i와 동일한 반응 조건을 사용하였다.

[0110] 반응의 말(약 2.5 내지 3시간 후)에, 반응 혼합물을 상호 대기하에 냉각하고, 반응 용액을 새로운 DIP(285 g)로 교환하고, 수소화를 다시 개시하였다.

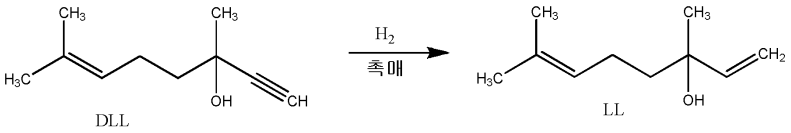
[0111] 5회의 주기를 수행하였다. 하기 표는 주기의 결과를 나타낸다.

주기	선택도 [%]	전환율 [%]	수율 [%]
1	82.46	99.82	82.30
2	81.65	99.65	81.40
3	81.57	99.15	80.90
4	81.20	99.39	80.70
5	82.36	98.38	81.00

[0112]

[0113] 5회 주기(촉매 처리없음) 후에도 신규한 분말형 촉매는 우수한 촉매 특성을 유지하는 것을 알 수 있었다.

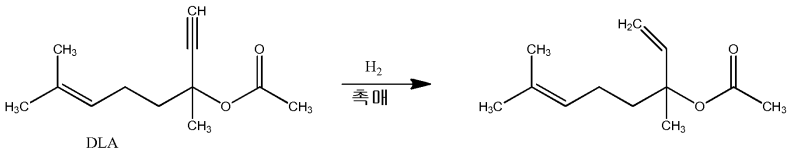
[0114] 실시예 4: 디하이드로리날로올(DLL)의 선택적 수소화

[0115] 

[0116] DLL(285 g, 1.87 mol)에 실시예 1의 촉매(1.5 g)를 교반하면서 첨가하였다. 반응을 55 ℃ 및 4 bar 압력에서 약 6시간 동안 수행하였다.

[0117] 반응의 말에, 반응의 선택도는 92.08 %이었고, 전환율은 99.38 %이었다.

[0118] 실시예 5: 디하이드로리날일 아세테이트(DLA)의 선택적 수소화

[0119] 

[0120] DLA(285 g, 1.45 mol)에 실시예 1의 촉매(1.5 g)를 교반하면서 첨가하였다. 반응을 40 ℃ 및 4 bar 압력에서 약 7시간 동안 수행하였다.

[0121] 반응의 말에 반응의 선택도는 88.22 %이었고, 전환율은 94.98 %이었다.