



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0027839
 (43) 공개일자 2008년03월28일

(51) Int. Cl.
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7001125
 (22) 출원일자 2008년01월15일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년01월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2006/050157
 국제출원일자 2006년06월15일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/134403
 국제공개일자 2006년12월21일
 (30) 우선권주장
 60/690,960 2005년06월16일 미국(US)

(71) 출원인
존슨 맛체이 퍼블릭 리미티드 컴파니
 영국 런던 이 씨 1 엔 8이이 해튼 가든 40-42
 (72) 발명자
레이시, 브루스 맥도날드
 미국 37922 테네시주 녹스빌 벅스톤 드라이브 1114
맥마혼, 스티븐 린
 미국 37862 테네시주 세비르빌 아미 레아 848
왕, 덩 준
 미국 08080 뉴저지주 세웰 찰스 레인 14
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 촉매 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 촉매 조성물은 니켈, 코발트, 철 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 골격 다공성 스폰지 금속을 팔라듐, 백금, 루테튬, 로튬, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 증진제 금속 및 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 증진제 금속과 함께 포함하는 스폰지 금속 촉매이다. 촉매의 제조 방법은 스폰지 금속 촉매 상에 증진제 금속의 함침 또는 침전을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 니켈, 코발트, 철 및 구리로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 골격 다공성 스폰지 금속,
 (ii) 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 제1 증진제 금속, 및
 (iii) 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 증진제 금속
 을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 증진제 금속이 Pt, Pd 및 Rh로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 증진제 금속이 V, Fe, Ce 및 Zn으로 이루어진 균으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 골격 금속이 총 골격 금속의 0 내지 20 중량%의 양으로 티탄, 크롬, 지르코늄, 바나듐, 몰리브덴, 망간 및 아연으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속을 추가로 포함하는 것인 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 증진제 금속 0.01 내지 5 중량%를 포함하는 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 증진제 금속 0.01 내지 5 중량%를 포함하는 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1 내지 150 마이크로미터 범위의 평균 직경을 갖는 입자의 형태인 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 입자를 통한 증진제 금속의 분포가 100 내지 500 범위의 S/B 비를 제공하고,

여기서, S/B 비는 표면 도핑제 농도 대 벌크 도핑제 농도의 비를 의미하고,

표면 도핑제 농도는 촉매 입자의 표면 부피내 제1 증진제 금속 대 골격 금속의 원자비이고,

벌크 도핑제 농도는 전체 촉매 입자에서 제1 증진제 금속 대 골격 금속의 원자비를 나타내고,

표면 부피는 입자의 외부 표면으로부터 입자의 중심을 향해 안쪽으로 50Å 연장된 촉매 입자의 외부 부피를 나타내는 것인 촉매.

청구항 9

a) 활성 골격 금속이 니켈, 코발트, 철 및 구리의 1종 이상, 및 티탄, 크롬, 지르코늄, 바나듐, 몰리브덴, 망간 및 아연으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속 0 내지 20 중량%으로부터 선택된 스폰지 금속 촉매를 형성하는 단계;

b) 상기 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속의 1종 이상의 화합물을 침착하는 단계, 및

c) 상기 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄,

니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 균으로부터 선택된 금속의 1종 이상의 화합물을 침착하는 단계

를 포함하는 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 (b)가 단계 (c) 전에 수행되는 것인 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 (c)가 단계 (b) 전에 수행되는 것인 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 단계 (b) 및 단계 (c)가 동일한 공정 단계에서 수행되는 것인 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b) 및 (c)가 상기 금속 화합물의 용액으로 상기 스폰지 금속을 함침하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b) 및 (c)가 상기 금속 화합물의 용액으로부터 상기 금속 화합물을 침전시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 15

a) 70 내지 40 중량%의 삼출성 금속,

니켈, 코발트, 철 및 구리 중 1종 이상으로 이루어진 균으로부터 선택된 30 내지 60 중량%의 1종 이상의 활성 골격 금속, 및

(i) 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 제1 증진제 및

(ii) 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 증진제의 1종 이상

을 포함하는 합금을 형성하는 단계

b) 상기 합금을 1 내지 500 μm의 평균 크기를 갖는 입자로 분쇄하는 단계,

c) 충분한 시간 및 상기 삼출성 금속의 80% 이상을 합금으로부터 침출시키기에 충분한 적합한 조건 하에서 상기 입자를 알칼리 금속 수산화물 용액과 접촉시켜 스폰지 금속 촉매를 형성하는 단계 및 임의로

d) (i) 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 제1 증진제 금속, 및/또는

(ii) 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 균으로부터 선택된 제2 증진제

의 하나 이상의 화합물을 상기 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 침착하는 단계

를 포함하는 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 d(i) 및 d(ii) 중 하나 이상이 상기 금속의 화합물의 용액으로 상기 스폰지 금속 촉매를 함침하는 것을 포함하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 d(i) 및 d(ii) 중 하나 이상이 상기 금속의 화합물의 용액으로부터 상기 금속 화합물을

침전시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 촉매 또는 제9항 내지 제17항의 방법에 의해서 제조된 촉매의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 유기 니트로 화합물 또는 니트릴의 상응하는 아민으로의 수소화 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 아닐린으로의 니트로벤젠의 수소화, 상응하는 아미노톨루엔으로의 니트로톨루엔의 수소화, 톨루엔디아민으로의 디니트로톨루엔의 수소화, 지방족 1차 아민으로의 지방족 니트릴의 수소화 또는 지방족 디아민으로의 지방족 디니트릴의 수소화를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 개선된 스폰지 금속 촉매 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 스폰지 금속 촉매는 수소화, 예를 들어, 유기 아민으로의 방향족 니트로 화합물 또는 니트릴의 수소화에 사용하는 것으로 널리 공지되어 있다. 스폰지 금속 촉매는 전형적으로 촉매 금속, 예를 들어 니켈 또는 코발트의 합금을 삼출성 금속, 예를 들어 알루미늄과 함께 형성하고 이어서 통상적으로 수산화나트륨 용액 중 알루미늄의 반응 및 용해에 의하여 알루미늄을 제거하여 제조된다. 따라서 생성된 촉매 금속은 높은 표면적 및 다수의 상용 수소화 공정에 우수한 활성도 및 선택도를 갖는 스폰지 구조 형태이다.

<3> 증진제로서 제2 또는 후속 금속의 혼입에 의해서 스폰지 금속 촉매의 활성도 및 선택도를 개질하는 것은 공지되어 있다. 예를 들어, US-A-3997478은 증진제로서 크롬, 코발트, 몰리브덴 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 금속을 함유하는 스폰지 니켈 촉매를 기술하고 있다. FR-A-2722710은 IVB, VB 및 VIB족으로부터 선택된 1종 이상의 추가 금속 원소로 도핑된 라니 (Raney)-니켈 유형의 아민으로의 니트릴의 수소화를 위한 촉매를 기술하고 있다. 라니 니켈은 추가 원소의 용액에 현탁 상태로 도입된다. US-A-5840989는 알칼리성 공격 매질로 착체의 형태로 도핑 금속을 혼입하여 금속으로 도핑된 라니 (상표명) 니켈 촉매를 도핑하는 방법을 기술하고 있다. 도핑 금속은 바람직하게는 티탄, 크롬, 지르코늄, 바나듐, 몰리브덴, 망간 또는 아연으로부터 선택된다. 또한, 촉매를 사용하여 아민으로의 니트릴의 수소화를 위한 공정이 개시되어 있다. US-B-6,309,758에는 귀금속이 0.01 내지 1.5 중량%로 존재하고 다공성 금속 입자 전체에 걸쳐 분포되어 60 이하의 표면 대 벌크 비 분포를 제공하는, 귀금속 도핑된 다공성 금속 촉매가 개시되어 있다. EP-A-0880996은 추출성 합금 성분의 완전 또는 부분 삼출에 의해서 활성화되는, 총 공극 부피 0.1 내지 0.6 ml/g 및 표면 셀 두께 0.1 내지 2.0 mm의 촉매 합금 (및 증진제로서 15 중량% 이하의 크롬, 철, 코발트, 탄탈, 몰리브덴 및/또는 티탄)으로 전체적으로 이루어진 형성된 금속 고체층 촉매를 기술하고 있다.

<4> 본 발명자들은 본 발명에 이르러 개선된 스폰지 금속 촉매 및 그의 제조 방법을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

<5> 본 발명에 따르면, 니켈, 코발트, 철 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 골격 다공성 스폰지 금속, 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 증진제, 및 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 증진제를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다. 제1 및 제2 증진제 금속의 조합의 사용은 놀랍게도 유사한 증진제 단독 사용보다 효과적인 것을 발견하였다.

<6> a) 활성 골격 금속이 니켈, 코발트, 철 및 구리의 1종 이상으로부터 선택된 스폰지 금속 촉매를 형성하는 단계,

<7> b) 상기 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 오스뮴 및 이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 1종 이상의 화합물을 침착하는 단계, 및

<8> c) 상기 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 철, 니켈, 코발트, 아연, 바나듐, 세륨, 구리, 텅스텐, 몰리브덴, 티탄, 니오븀, 망간, 은, 카드뮴, 프라세오디뮴 및 네오디뮴으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 1종 이상의 화합

물을 침착하는 단계

- <9> 를 포함하는 촉매 조성물의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- <10> 활성 골격 촉매는 삼출성 금속과 함께 합금되고 삼출성 금속이 합금된 물질로부터 용해되어 제거된 후에 남겨지는 촉매적 활성 금속을 의미한다. 활성 골격 금속은 높은 표면적을 갖는 고도의 다공성 스폰지 구조의 형태이다. 활성 골격 금속은 니켈, 구리, 코발트 및 철로부터 선택되고 상기 금속의 하나 이상을 포함할 수 있다.
- <11> 바람직한 제1 증진제 금속은 Pt, Pd 및 Rh를 포함한다.
- <12> 바람직한 제2 증진제 금속은 V, Fe, Ce 및 Zn를 포함한다.
- <13> 본 발명의 촉매는 당업계에 공지된 유형의 것이고 공지된 방법을 사용하여 형성되는 스폰지-금속 촉매에 기재한다. 스폰지 금속 촉매를 형성하기 위하여, 우선, 약 30 내지 60 (바람직하게는 42 내지 56) 중량%의 활성 골격 금속, 즉 니켈, 코발트, 철 및/또는 구리 및 약 70 내지 40 (바람직하게는 약 58 내지 44) 중량%의 삼출성 금속으로부터 합금이 형성된다. 삼출성 금속은 바람직하게는 알루미늄 또는 규소로부터 선택되지만 가장 바람직하게는 알루미늄이다. 다른 금속, 예를 들어 티탄, 크롬, 지르코늄, 바나듐, 몰리브덴, 망간 또는 아연이 골격 금속 중량의 약 20% 이하, 보다 바람직하게는 5 내지 15%의 양으로 임의로 존재할 수 있다. 합금은 500 μm 미만의 직경, 바람직하게는 75 μm 미만의 직경, 보다 바람직하게는 50 μm 미만의 직경의 평균 입자 크기를 갖는 입자로 파쇄 및 분쇄된다. 생성된 촉매 전구체는 알칼리 용액, 예를 들어 수산화나트륨 (바람직함) 또는 수산화칼륨의 수용액으로 합금으로부터 알루미늄을 삼출시켜 활성화된다. 알칼리는 15 내지 35 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 35 중량%, 통상 약 30%의 농도로 사용된다. 알루미늄은 알칼리에서 용해되어 물에서 가용성인 알칼리 금속 알루미늄에이트를 형성한다. 삼출은 주변 온도에서 수행될 수 있지만, 바람직하게는 합금으로부터 알루미늄 금속의 높은 삼출률 및 제거율을 달성하기 위해서 승온에서, 예를 들어 약 40°C 내지 110°C, 특히 약 90°C에서 수행되어 고활성 형태로 골격 금속이 남는다. 삼출은 통상적으로 수 시간, 예를 들어 약 2 내지 약 8 시간의 기간에 걸쳐 수행된다. 그러나, 취해진 시간은 선택된 조건에 달려 있다. 이 공정은 이미 당업자에게 널리 공지되어 있다.
- <14> 고정층 반응기에서 본 발명의 촉매의 사용이 고려될 경우, 다공성 입상 베이스 금속 생성물은 약 0.1 내지 0.8 cm의 평균 입자 크기 직경 (또는 가장 큰 치수)을 가질 수 있다. 합금은 약 5 내지 35 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 20 중량%의 알칼리 농도를 갖는, 상기 기술된 알칼리 용액으로 삼출된다. 삼출은 통상 약 30°C 내지 약 90°C, 바람직하게는 약 30 내지 50°C의 상승된 온도에서 수행된다.
- <15> 따라서, 생성된 스폰지 금속 촉매 입자는 활성 골격 금속 80 내지 95%를 포함하고, 추가로 약간의 삼출성 금속, 예를 들어 알루미늄을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 스폰지 금속 촉매는 1 내지 30%, 보다 바람직하게는 1 내지 15%의 삼출성 금속을 함유한다. 골격 금속이 주성분 니켈을 포함할 경우, 최종 촉매 중 삼출성 금속 함량이 약 15 중량% 이하인 것이 통상적이다. 다른 골격 금속이 사용될 경우, 최종 촉매 중 삼출성 금속의 양은 통상적으로 더 적고, 예를 들어 골격 금속이 구리 또는 코발트일 경우 5% 미만일 수 있다. 상기 기술된 골격 금속의 약 20 중량% 이하의 양으로 추가 골격 금속이 존재할 수 있다.
- <16> 알칼리 금속 알루미늄에이트를 제거하기 위해서 스폰지 금속 촉매 입자는 물로 세척된다. 통상적으로 pH 약 9 내지 약 12.5가 달성될 때까지 세척을 계속한다. 불활성 (예를 들어, N₂ 또는 Ar) 분위기 또는 희박한 수소 농도 (2 내지 8%, 바람직하게는 3 내지 5%)를 갖는 분위기 하에서 세척을 하는 것이 바람직하다. 이어서 촉매는 공기와의 접촉을 피하기 위해서 통상적으로 물에 저장된다. 이는 스폰지 금속 촉매가 높은 금속 표면적을 가져서 공기 중에서 자기산화되기 때문이다. 스폰지 금속 촉매 생성물은 통상적으로 약 0.05 내지 약 0.3 cc/g의 공극 부피 (질소-BET); 약 10 내지 500 옹스트롬의 평균 공극 직경; 10 m²/g 이상, 바람직하게는 약 20 내지 약 150 m²/g의 표면적 (BET)을 갖는다.
- <17> 바람직하게는 촉매는 제1 증진제 금속 0.01 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2 중량% 및 특히 0.1 내지 1 중량%를 포함한다. 바람직하게는 촉매는 제2 증진제 금속 0.01 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%를 포함한다.
- <18> 스폰지 금속 촉매는 바람직하게는 1 내지 150 마이크론 크기의 입자 형태이다. 제1 및 제2 증진제 금속은 촉매 덩어리 전체에 균일하게 분포될 수 있지만, 바람직하게는 증진제 금속은 촉매 덩어리의 표면에 농축된다.
- <19> US-B-6,309,758은 귀금속이 0.01 내지 1.5 중량%로 존재하고 다공성 금속 입자 전체에 분포되어 60 이하의 표면 대 벌크 비를 제공하는, 귀금속 도핑된 다공성 금속 촉매를 기술하고 있다. 표면 대 벌크 비 (S/B)는 표면

도핑제 농도 대 벌크 도핑제 농도의 비를 나타내고, 여기서 표면 도핑제 농도는 촉매 입자의 표면 부피내 제1 증진제 금속 대 골격 금속의 원자비이고, 벌크 도핑제 농도는 전체 촉매 입자에서 제1 증진제 금속 대 골격 금속의 원자비를 나타낸다. 표면 부피는 대략 입자 반경의 외부 50Å (즉, 입자의 외부 표면으로부터 입자의 중심을 향해 안쪽으로 약 50Å 연장됨)인 본 발명의 촉매 입자의 외부 부피 또는 셀을 나타낸다.

<20> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, S/B 비는 60 초과, 더 바람직하게는 100 초과, 예를 들어 100 내지 500, 가장 바람직하게는 200 초과, 예를 들어 200 내지 500이다.

<21> 스폰지 금속 촉매의 표면 상에 제1 및 제2 금속 화합물의 침착은 바람직하게는 증진제 금속 화합물 용액으로 스폰지 금속의 함침 공정에 의해서 수행되지만, 별법으로 금속 화합물의 용액으로부터 증진제 금속 화합물의 침전 공정에 의해서 수행될 수 있다. 제1 및 제2 금속 화합물 각각의 침착은 유사 또는 상이한 방법에 의해서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 방법에서, 증진제 금속은 후-함침, 즉, 형성된 스폰지 금속 촉매를 함께 또는 별도로 각 증진제 금속의 염 또는 착체의 용액으로 함침하여 촉매에 첨가할 수 있다. 별법으로, 증진제 금속, 또는 증진제 금속 화합물은 함께 또는 별도로 각 증진제 금속의 염 또는 착체의 용액으로부터 골격 금속 상에 침전될 수 있다. 침전 방법은 당업계에 널리 공지되며 (통상적으로 알칼리성) 침전제와 혼합하여 가용성 화합물의 용액으로부터 불용성 화합물의 형성에 의해서 pH-제어된 침전시키는 것을 포함한다. 별법으로, 증진제 금속은 삼출성 금속을 갖는 합금 중 골격 금속으로 혼입될 수 있다. 추가 별법으로서, 증진제 금속은 스폰지 금속의 제조에 사용되는 가성 삼출 용액에 첨가될 수 있다. 상기 모든 방법은 당업계에 공지되어 있다. 본 발명의 촉매는 제1 및 제2 증진제 금속 모두를 함유한다. 제1 및 제2 증진제 금속은 촉매 제조 공정의 상이한 단계에서 상이한 방법으로 촉매에 첨가되거나 유사한 방법을 사용하여 동일한 제조 단계에서 또는 유사 단계에서 첨가될 수 있다. 금속염 및 착체의 용액은 바람직하게는 수성이지만 유기 용매가 사용될 수 있다.

<22> 본 발명의 바람직한 방법에서, 제1 및 제2 증진제 금속은 스폰지 금속 촉매 중에 함침된다. 제2 증진제 금속은 제1 증진제 금속 전, 후 또는 동시에 스폰지-금속 촉매 중에 함침될 수 있다. 증진제 금속은 증진제 금속 염의 용액으로부터 함침된다. 염 용액이 상용성이 아닐 경우, 각 증진제 금속의 함침은 별도의 단계로서 수행되어야 한다. 용액이 상용성이고 혼합될 수 있는 경우, 혼합된 용액을 사용하여 동일한 단계에서, 또는 별도 용액을 사용하여 별도의 단계에서 함침이 수행될 수 있다. 통상적으로 수용액이 사용된다. 적합한 염은 염화물, 질산염, 황산염 등과 같은 무기염 및 유기염, 특히 금속 아세테이트를 포함한다. 제1 증진제 금속의 용액을 형성하기 위해서 사용되는 적합한 염의 예는 $Pd(NO_3)_2$ 및 Na_2PdCl_4 를 포함한다. 제2 증진제 금속의 용액을 형성하기 위해서 사용되는 적합한 염의 예는 $NaVO_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(C_2H_3O_2)_3$, $AgNO_3$ 및 Na_2VO_4 를 포함한다. 스폰지 금속 촉매는 바람직하게는 5분 이상, 통상 15분 내지 60분 동안 계속 교반하면서 함침 용액과 접촉된다. 함침 동안 슬러리의 pH는 바람직하게는 8 초과, 보다 바람직하게는 9 초과로 유지된다. 필요하다면 가열 또는 냉각이 수행될 수 있지만, 함침은 통상적으로 실온에서 수행된다. 함침 후, 함침 용액으로부터 촉매를 경사분리하고 세척하여 유리 함침 염을 제거할 수 있다. 촉매는 비-산화 분위기, 예를 들어 N_2 와 같은 불활성 기체 중 또는 수중 저장된다.

<23> 본 발명의 촉매는 다양한 수소화 반응에서 유용하다. 특히, 촉매는 아닐린으로의 니트로벤젠의 수소화, 톨루엔 디아민으로의 디니트로톨루엔의 수소화 및 아민으로의 유기 니트릴의 수소화, 예를 들어 1차 아민으로의 지방족 지방 니트릴의 수소화 또는 디아민으로의 지방족 디니트릴의 수소화에 유용하다.

<24> 본 발명은 본 발명의 특정 실시양태를 예시하지만 본 발명의 범위 제한을 의도하지 않는 하기 실시예에서 추가로 기술될 것이다.

실시예

<25> 분석

<26> 스폰지 금속 촉매의 벌크 조성은 유도 커플링 플라즈마-원자 방출 분광법 (ICP-AES)으로 결정하였다. 샘플을 왕수 용액으로 용해시켰다. 원소의 총 함량이 100%임을 전제로 Ni 함량이 차이로 결정되었다.

<27> 촉매의 입자 크기는 레이저 산란법으로 측정하였다. 촉매의 표면 근처 조성은 X-선 광전자 분광법 (XPS)으로 결정하였다. 스폰지 금속 촉매는 고도로 활성화되고, 자기발화성이기 때문에, 건조시 공기에 노출되면 자기 발화하여 표면 조성이 변경될 수 있다. 샘플 전달 및 측정 동안 촉매의 산화를 방지하기 위하여, 모든 샘플은 전처리 챔버에서 유체 중 구리 샘플 홀더에 위치되었다. 이어서 물을 무수 N_2 스트림 하에서 2시간에 걸쳐 3×10^{-5}

⁷ Torr의 진공으로 증발시켰다. 이어서 샘플을 공기에 노출시키지 않고 분석 챔버로 전달하였다. 150W 전력으로 500 μm 스팟의 Al K 방사선이 스펙트럼 획득에 사용되었다. 결합 에너지는 탄소 1s의 284.8 eV를 기준으로 하였다. 제조업자에 의해 공급된 민감도 인자를 사용하여 조성을 결정하였다.

<28> S/B 비율은 표면 조성을 결정하는 XPS 측정치 및 벌크 조성을 결정하는 ICP-AES 측정치를 사용하여 US 6309758에 설명된 바와 동일한 방식으로 계산하였다. S/B 비 = 표면 Pd/Ni / 벌크 Pd/Ni. 결과를 표 1에 나타낸다.

<29> 실시예 1 스폰지 니켈 촉매의 제조

<30> 알루미늄 및 니켈 금속을 가열하고 용융하고 함께 부어 약 50% Ni 및 50% Al 함유 Al-Ni 합금의 형성을 완료하였다. 이어서 형성된 합금을 냉각하고, 과쇄하고 분쇄하고 분류하였다. 분말의 평균 입자 크기는 약 20 내지 25 μm이었다. 이어서 분말을 약 30% NaOH 용액 함유 반응기에 조금씩 첨가하였다. 슬러리는 약 90°C에서 4시간 동안 교반되었다. 이어서 슬러리를 경사분리하여 상등액을 제거하고 pH 11.5 미만일 때까지 물로 세척하였다. 활성화된 촉매는 물 매체에 저장되었다. 촉매의 분석 결과를 표 1에 나타내었다.

<31> 실시예 2 팔라듐 및 바나듐으로 도핑된 촉매

<32> 실시예 1에서 제조된 스폰지 Ni 촉매가 본 발명에 따른 증진된 촉매 제조에 사용되었다. Na₂PdCl₄염 0.2774 g (35.75 중량% Pd) 및 NaVO₃ 0.2375 g을 탈이온수 50 cm³에 용해시켰다. 베이스 스폰지 Ni 촉매 49.48 g을 2-리터 스테인레스강 비이커에 충전하였다. 촉매 주변의 물을 경사분리하고 탈이온수 500 cm³로 대체하고 혼합물을 5분 동안 실온에서 교반하여 pH 10.3의 슬러리를 형성하였다. 격렬하게 교반하면서, 금속 염 용액을 스폰지 Ni 촉매 슬러리에 첨가하였다. 스폰지 Ni 슬러리의 pH는 9.3 초과로 유지되었다. 생성된 촉매를 약 30분 동안 연속적으로 교반하였다. 상등액을 경사분리하고 유도 커플링 플라즈마 분광법 (ICP)으로 분석하여 Pd 함량을 결정하였다. 상등액에서 Pd는 ICP에 의해 검출되지 않았다. AgNO₃ 용액으로 시험하여 클로라이드가 검출되지 않을 때까지 탈이온수로 촉매를 세척하였다. 최종 촉매의 pH를 대략 9.5로 조정하였다. 이어서 촉매를 수중 저장하였다.

<33> 실시예 3-5

<34> 염화아연, 염화철 (III), 및 세륨 아세테이트가 각각 Pd와 공-함침된 것을 제외하고는 실시예 2에 기술된 동일한 방식으로 촉매 샘플을 제조하였다. 촉매는 약 0.2% Pd 및 0.2% 제2 금속 증진제를 함유하였다. 표 1은 촉매의 분석 데이터 (ICP로 측정)를 나타낸다.

<35> 실시예 6

<36> AgNO₃ 및 Pd(NO₃)₂의 혼합 용액을 사용하여 실시예 2의 일반 절차에 의해 촉매 샘플을 제조하였다. 최종 촉매는 공칭 0.2% Pd 및 0.2% Ag를 함유하였다.

<37> 실시예 7 내지 10 (비교예)

<38> 비교예로서, 실시예 1에서 제조된 동일한 스폰지 Ni 촉매가 단지 팔라듐 또는 제2 금속으로 도핑되었다. 공칭 Pd 또는 제2 금속 증진제는 약 0.2 중량%이었다. 단지 하나의 금속 염이 사용된 것을 제외하고는 실시예 2에서와 동일한 방법으로 촉매가 제조되었다. 실시예 8에서, Pd염은 pH 6에서 아세트산 첨가에 의해 스폰지 Ni 슬러리로 도입되었다. 조성은 표 1에 나타낸다.

<39> 실시예 11 내지 12

<40> 실시예 1에서 제조된 스폰지 니켈 촉매를 사용하여, Na₂PdCl₄ 염 (35.75 중량% Pd) 및 NaVO₃ 0.2375 g의 용액을 탈이온수 50 cm³ 중에 별도로 용해시키고 이어서 순서대로 스폰지 니켈 슬러리에 첨가하였다. 실시예 11에서, 바나듐 용액을 스폰지 Ni 촉매로 우선 첨가하고 이어 팔라듐염 용액을 첨가하였다. 이어서 생성된 슬러리를 실시예 2에서와 같은 방식으로 경사분리 및 세척하였다. 분석 결과는 표 1에 나타낸다.

<41> 실시예 13

<42> 아닐린으로의 니트로벤젠의 수소화는 실온 및 50 psi H₂에서 실시예 1 내지 10의 촉매를 사용하여 수행되었다. ml H₂/분/g 촉매로 표현된 각 촉매의 활성도는 표 1에 나타낸다. Pd 및 제2 금속염이 도핑될 경우, 즉 본 발명의 촉매를 사용하는 경우, 증진제가 없거나 단지 단일 증진제 금속을 함유하는 촉매에 비해 상기 반응에서 향상

된 활성도가 달성되는 것이 명백하다.

<43> 실시예 14 내지 23

<44> 표 2에 나타난 바와 같이 촉매의 pH가 변하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 방법에 의해 제조된 스폰지 금속 촉매는 실시예 2 내지 5에 사용된 방법에 의해서 팔라듐 및 제2 금속 증진제로 공-함침되었다. 촉매를 실시예 13에 기술된 방법을 사용하여 니트로벤젠의 수소화에서 활성도에 대해 테스트하였고 활성도를 표 2에 나타낸다. 모든 분석값, S/B 비 및 활성도는 상기와 같이 측정되고 계산되었다.

표 1

실시예	제1 금속 증진제	제2 금속 증진제 (2M)	ICP에 의한 벌크 조성 (%)					표면 Pd/Ni (XPS)	S/B비	활성도
			Pd	2M*	Ni	Al	Pd/Ni (원자)			
1	-	-			92.5	6.5	0	0	NA	127.2
2	Na ₂ PdCl ₄	NaVO ₃	0.20	0.20	92.1	6.5	0.00119	0.350	294	234.7
3	Na ₂ PdCl ₄	ZnCl ₂	0.21	0.20				0.467	392	251.9
4	Na ₂ PdCl ₄	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.22	0.20				0.346	285	208.3
5	Na ₂ PdCl ₄	Ce(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	0.20	0.30				NA	NA	208.0
7**	Na ₂ PdCl ₄		0.22					0.435	365	60.3
8**	Na ₂ PdCl ₄		0.17					0.038	31.9	60.7
9**		ZnCl ₂		0.20				NA	NA	60.3
10**		NaVO ₃		0.20				NA	NA	75.5
11	Na ₂ PdCl ₄	NaVO ₃	0.21	0.20				NA	NA	210.9
12	Na ₂ PdCl ₄	NaVO ₃	0.21	0.20				NA	NA	234.5

* 2M%는 공칭 농도임.

** 비교 실험

<45>

표 2

실시예	pH	Pd 담지 (중량%)	제2 증진제 금속	제2 금속 (중량%)	S/B 비	활성도
14	8.07	0.20	Ce	0.20	83	117
15	8.55	0.20	Ce	0.20	177	57
16	8.01	0.20	Cu	0.20	53	106
17	8.54	0.20	Cu	0.20	100	26
18	8.09	0.20	V	0.20	56	198
19	8.53	0.20	V	0.20	25	202
20	10.17	0.20	V	0.20	142	236
21	7.98	0.20	Zn	0.20	196	142
22	8.53	0.20	Zn	0.20	258	127
23	9.55	0.20	Zn	0.20	214	252

<46>

<47> 실시예 24

<48> 톨루엔디아민 (TDA)으로의 디니트로톨루엔 (DNT)의 수소화에서 실시예 1 및 2의 촉매를 시험하였다. 촉매 충전물 41 mg 및 53 mg DNT/ml 함유 메탄올 중 DNT 공급 용액을 사용하여 연속 교반 탱크 반응기에서 143°C, 220 psig 수소압에서 반응은 수행되었다. 표 3의 시험 결과는 실시예 1 촉매 g당 DNT 677 g의 생산성 수준으로 실시예 1의 기준 비-증진 촉매의 실활화를 나타낸다. 이에 반해, 실시예 2의 0.2/0.2 Pd/V 공-증진된 촉매는 촉매 그램 당 3060g DNT 초과 생산성을 나타낸다. 이는 수명이 4.5배 향상된 것을 나타낸다.

표 3

<49>

촉매	유속 (ml/분)	배치 반응 속도 (mmol H ₂ /분)	LHSV (g/g 촉매/시)	선택도 (%)	생산성 (g DNT/g 촉매)
실시예 1	0.7	0.68	52.5	97.4	677
실시예 2	0.7	0.78	52.5	99.4	3060+