(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일
(11) 등록번호 10-1354236
(24) 등록일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 21/08* (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
*C07B 35/00* (2006.01) *B01J 23/656* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7001732
(22) 출원일자(국제) 2006년06월20일
심사청구일자 2011년06월17일
(85) 번역문제출일자 2008년01월22일
(65) 공개번호 10-2008-0027871
(43) 공개일자 2008년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/063323
(87) 국제공개번호 WO 2006/136541
국제공개일자 2006년12월28일
(30) 우선권주장
102005029200.3 2005년06월22일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004000972 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**바스프 에스이**
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(72) 발명자
**반 라아르 프레데릭**
아랍에미리트 두바이 피.오. 박스 61309
**벡커 미카엘**
독일 77654 오펜부르그 젤러 슈트라쎄 34
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**김성기, 김진희**

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화용 촉매및 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 지지체 재료로서 이산화규소를 포함하는 지지체에 담지된 활성 금속으로서 루테늄 단독 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속을 함께 포함하는 피복된 촉매, 상기 피복된 촉매의 제조 방법, 본 발명의 피복된 촉매를 이용하여 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족기로 수소화, 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하는 방법, 및 또한 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하는 방법에서의 본 발명의 피복된 촉매의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**슈바브 엑커하르트**

독일 67434 노이슈타트 베르바르트슈타인슈트라쎄 4

**헨켈만 요켐**

독일 만하임 68165 바세르만슈트라쎄 25

**폴라네크 페터**

독일 67346 스페이어 마리엔슈트라쎄 7

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

지지체 재료로서 이산화규소를 포함하는 지지체에 담지되어 있고, 활성 금속으로서 루테늄을 단독으로 포함하거나 또는 원소 주기율 표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속과 함께 포함하는 피복된 촉매로서,

활성 금속의 양은 촉매의 총 중량을 기준으로 < 1 중량%이고, 활성 금속의 60 중량% 이상은 SEM-EPMA(EDXS)으로 측정시 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 피복부에 존재하고,

루테늄(III) 아세테이트 용액을 단독으로 또는 원소 주기율 표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액과 함께 사용하여 지지체 재료를 1회 이상 함침시키는 단계, 건조 단계 및 환원 단계를 통해서 제조되며, 원소 주기율 표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액은 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 함께 사용가능하거나 또는 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 개별적으로 사용가능한 것인 피복된 촉매.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 활성 금속의 양은 0.1~0.5 중량%인 피복된 촉매.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성 금속의 80 중량% 이상은 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 피복부에 존재하는 것인 피복된 촉매.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, SEM-EPMA(EDXS)로 측정시, Si에 대한 활성 금속의 중량비를 기준으로 피복된 촉매의 표면에 존재하는 활성 금속의 양은 2~25%인 피복된 촉매.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 루테늄은 부분적으로 또는 완전하게 결정형으로 존재하는 피복된 촉매.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가적으로 알칼리토 금속 이온($M^{2+}$)을 포함하는 피복된 촉매.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지지체 재료는 BET 표면적(DIN 66131)이 30~700 $m^2/g$ 범위인 피복된 촉매.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매의 총 중량을 기준으로 할라이드를 0.05 중량% 미만(이온 크로마토그래피로 측정함)으로 포함하는 피복된 촉매.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 따른 피복된 촉매의 제조 방법으로서,

a) 루테늄(III) 아세테이트 용액을 단독으로 또는 원소 주기율 표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액과 함께 사용하여 이산화규소를 포함하는 지지체 재료를 1회 이상 함침시키는 단계;

b) 후속 건조 단계; 및

c) 후속 환원 단계를 포함하며,

원소 주기율 표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액은 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 함께 사용가능하거나 또는 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 개별적으로 사용가능한 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 따른 피복된 촉매를 이용하는 것을 포함하는, 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 수소화가능한 기는 탄소환 방향족 기이고, 상기 탄소환 방향족 기는 하기의 화학식으로 표시되는 방향족 탄화수소의 일부인 방법:

$(A)-(B)_n$

상기 식에서,

A는 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴, 및 퀴놀린이고;

n은 0~5이며, 임의 치환기 B를 함유하지 않는 A의 나머지 탄소 원자 또는 헤테로원자는 수소 원자를 보유하거나, 또는 적절하다면 치환기를 보유하지 않으며;

B는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 헤테로알킬, 치환된 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 치환된 헤테로알케닐, 헤테로알키닐, 치환된 헤테로알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 치환된 시클로알킬, 치환된 시클로알케닐, COOR(여기서, R은 H, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴 또는 치환된 아릴임), 할로겐, 히드록실, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 아미노, 아미도, 티오 및 포스피노로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 13**

제12항에 있어서, A는 페닐이고, n은 0~3이며, B는 $C_{1-6}$-알킬, COOR(여기서, R은 H 또는 선형 또는 분지형 $C_{1-12}$-알킬임), 아미노, 히드록실 또는 알콕시인 방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소는 벤젠 및 알킬-치환된 벤젠, 예컨대, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(o-, m-, p- 또는 이성질체 혼합물) 및 메시틸렌(1,2,4 또는 1,3,5 또는 이성질체 혼합물) 또는 상기 언급한 방향족 탄화수소의 임의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하는 방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소는 페놀, 알킬-치환된 페놀, 예컨대, 4-tert-부틸페놀 및 4-노닐페놀, 비스(p-히드록시페닐)-메탄 및 비스(p-히드록시페닐)디메틸메탄으로 이루어진 군으로부터 선택하는 방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소는 아닐린, 알킬-치환된 아닐린, N,N-디알킬아닐린, 디아미노벤젠, 비스(p-아미노페닐)메탄 및 비스(p-아미노톨릴)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택하는 방법.

**청구항 17**

제12항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소는 방향족 카르복실산, 예컨대, 프탈산 및 방향족 카르복실산 에스테르, 예컨대, 프탈산의 $C_{1-12}$-알킬 에스테르(여기서 $C_{1-12}$-알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있음), 예컨대, 디메틸 프탈레이트, 디-2-프로필헵틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택하는 방법.

**청구항 18**

제11항에 있어서, 상기 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물은 알데히드이고, 상기 알데히드는 상응하는 당 알콜로 수소화되는 단당류 또는 이당류인 방법.

**청구항 19**

제11항에 있어서, 수소화는 고정상 반응기에서 실시하는 것인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 벤젠은 75~170℃의 온도, 및 10~45 bar의 압력에서 수소화하며, 여기서 벤젠의 황 함량은 < 0.2 중량ppm인 방법.

**청구항 21**

제11항에 있어서, 상기 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물은 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화되는 탄소환 방향족 기 및 상응하는 알콜로 수소화되는 알데히드로부터 선택되는 방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 지지체 재료로서 이산화규소를 포함하는 지지체에 담지되어 있는, 활성 금속으로서 루테늄을 단독으로 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속과 함께 포함하는 피복된 촉매, 상기 피복된 촉매의 제조 방법, 본 발명의 피복된 촉매를 사용하여 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물을 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하는 방법, 및 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하기 위한 본 발명의 피복된 촉매의 용도에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

[0002] 다양한 수소화 방법이 문헌에 개시되어 있다. 특히 치환 및 비치환된 방향족 및 또한 벤젠폴리카르복실산, 페놀 유도체 및 아닐린 유도체 등의 수소화가 산업적으로 주목받고 있다. 그러나, 중합체 및 C-C, C-O, N-O 및 C-N 다중 결합을 갖는 화합물의 수소화 생성물 또한 산업적 관심 대상물이다.

[0003] 시클로지방족 알콜류, 특히 알킬시클로헥산올은 다양한 방향제, 약물 및 다른 유기 정밀 화학물의 제조를 위해 중요한 중간체이다. 벤젠폴리카르복실산 또는 이의 유도체를 상응하는 시클로헥산폴리카르복실산 또는 이의 유도체로 수소화한 생성물은 예컨대, 중합체용 가소제로서 사용된다. 벤젠을 시클로헥산으로 수소화하는 것도 역시 산업적 관심 대상이다. 시클로지방족 아민, 특히 임의 치환된 시클로헥실아민 및 디시클로헥실아민은 고무 및 플라스틱의 노화 방지 조성물의 제조용, 항부식 조성물 및 또한 농작물 보호 조성물 및 직물 보조제 용 전구체로서의 용도가 알려져 있다. 시클로지방족 디아민은 폴리아미드 및 폴리우레탄 수지의 제조에서 부가적으로 사용되며, 또한 에폭시 수지를 위한 경화제로서의 용도가 알려져 있다.

[0004] 방향족 화합물의 고리 수소화는 오랜 동안 공지되어 있었는데, 다양한 금속, 예컨대 활성 금속으로 니켈, 코발트 또는 귀금속을 포함하는 지지 촉매에 의해 촉진시킬 수 있다.

[0005] 활성 금속으로 귀금속을 포함하는 지지 촉매 중에서, 공지예로는 지지체 재료로서 산화알루미늄 또는 이산화규소를 포함하는 루테늄 촉매가 있다.

[0006] 예컨대, DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42는 저분자량 루테늄 화합물의 할로겐 무함유 수용액으로 무정형 이산화규소를 주성분으로 하는 지지체 재료를 단독 처리 또는 반복 처리하고, 이후 상기 처리된 지지체 재료를 200℃ 이하의 온도에서 건조시키며, 이어서 최종 고체를 100~350℃의 온도 범위에서 수소로 환원시켜서 얻을 수 있는 루테늄 촉매에 관한 것으로서, 이때 상기 환원 단계는 지지체를 저분자량 루테늄 화합물의 수용액으로 처리한 후 곧바로 실시한다. DE-A 101 282 42에 따르면, 이 촉매는 방향족 화합물을 상응하는 시클로지방족 화합물로 수소화하는데 사용할 수 있다. DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42에 개시된 촉매는 루테늄 함량이 적어도 0.1 중량%~10 중량%이다. 실시예에 따르면, 상기 루테늄 촉매는 이산화규소를 포함하는 지지체 재료를 루테늄(III) 니트로실니트레이트로 함침시켜서 제조되며 각각 루테늄 함량이 5 중량% 및 1 중량%이다. DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42에 개시된 촉매의 단점은 벤젠을 시클로헥산으로 수소화하는 반응에서 부반응이 발생한다는 것이다. 비록 이러한 부반응이 극소 영역에서만 발생할지라도, 이러한 부반응에 의해서 촉매의 활성 저하가 야기되고 다양한 응용 목적을 위해 비용 소모적이고 불편한 방식으로 제거시켜야할 부산물의 증가가 초래된다. 공지의 부반응은 메틸시클로펜탄, 시클로헥실벤젠 및 n-헥산으로의 산-촉매화된 전환 반응이다. 또한, 촉매상에 탄소를 축적시켜서 촉매의 불활성화를 초래할 수 있는 이량체화 또는 올리고머화가 발생한다. 이에 국한되는 것은 아니나, 시클로헥산으로의 벤젠을 수소화시 부산물로서 시클로헥센의 형성이 이량화 또는 올리고머화에서 상당한 역할을 하는 것으로 추정된다. 시클로헥센은 일차적으로 벤젠의 수소화시 수소 부족으로 인해 형성될 수 있지만, 이차적으로는 또한 활성 금속인 루테늄으로 인해 시클로헥산이 시클로헥센으로 탈수소화되어 형성될 수도 있다. 촉매의 코어에서는 다소간 고갈되지만 촉매에 걸쳐 균일하게 루테늄이 분포하는 촉매의 경우, 촉매 코어에 루테늄이 존재하고 또한 촉매 코어에 수소는 한정되어 있기 때문에, 시클로헥센의 형성이 촉진되어 결과적으로 벤젠의 시클로헥산으로의 수소화 동안 활성이 저하된다. 이러한 활성 저하는 루테늄(III) 니트로실니트레이트 용액으로 이산화규소 지지체 재료를 함침시켜서 제조되는 DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42에 개시된 촉매에서 관찰되었다.

[0007] 따라서, 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 특히 방향족 기를 상응하는 시클로지방족 기로 수소화하는데서 장기간에 걸쳐서 DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42에 개시된 촉매보다 높은 활성을 보유하는 촉매를 제공하는 것이 바람직하다.

[0008] 이러한 목적을 이루기 위하여 적절한 촉매는 피복된 촉매, 즉, 활성 금속의 농도가 촉매 코어에서 보다 촉매 표면에서 뚜렷하게 더 높은 촉매이다.

[0009] 피복된 촉매는 당분야에서 공지이며 다양한 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 무기 지지체 재료를 촉매적 활성 금속의 금속 염 용액으로 함침시키고, 이후 건조 및 환원 단계를 수행할 수 있다. 그러나, 특히 이산화규소 상에 루테늄을 포함하는 피복된 촉매의 경우, 예컨대 DE-A 101 282 05 및 DE-A 101 282 42 등에 따른 촉매에서 확인할 수 있는 바와 같이, 종래 함침법으로는 급격한 피복 프로파일을 얻는 것이 어렵다. 또한, 피복된 촉매는 화학 기상 증착법(CVD)으로도 제조할 수 있다. 예를 들어, DE-A 19827844는 다공성 세라믹 지지체 상에 정해진 피복 두께를 갖는 피복된 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 경우, 상기 지지체 재료는 CVD 방법을 통해서 전구체를 분해없이 증발시켜서 이후 금속을 고정시키고, 열적 환원 또는 화학적 환원 단계를 동시 수행 또는 후속 수행하여 제조된다. 사용된 전구체는 구체적으로 알릴시클로펜타디에닐백금 및 트리메틸포스핀메틸금이다. 그러나, 상기 CVD 방법은 운반 가스의 보조로 촉매 지지체 상에서 금속 전구체 증발을 수행해야 하므로 복잡하다. 뿐만 아니라, 모든 금속 전구체가 적절한 증발 양태를 나타내는 것이 아니기 때문에 특정 금속 전구체가 요구된다.

[0010] 피복된 촉매를 제조하는데 적절한 함침법은 다음의 문헌들에 개시되어 있다.

[0011] US 2004/0192792 A1은 촉매적 활성 금속의 60 중량% 이상이 촉매의 외부 영역에 존재하는 피복된 촉매에 관한 것으로서, 상기 외부 영역은 두께가 200 ㎛보다 두껍지 않다. 이 촉매는 탄화수소(예컨대, 천연 가스)로부터 합성 가스를 제조하는데 적합하다. US 2004/0192792 A1에는 활성 금속으로 루테늄을 이용하는 것에 대해서는 언급되어 있지 않다. 또한, 실시예에 따르면 산화알루미늄 지지체만을 사용하고 있다. 방향족 화합물의 수소화도 역시 US 2004/0192792 A1에는 언급되어 있지 않다.

[0012] EP-A 0 094 684는 촉매 표면 상에 실질적으로 백금 또는 다른 귀금속을 포함하는 피복된 촉매에 관한 것이다. 이 피복된 촉매는 헥사암모늄백금 테트라설피드로 지지체를 함침시켜서 제조된다. EP-A 0 094 684에

따르면, 사용되는 지지체는 바람직하게, $SnO/ZnAl_2O_4$ 지지체이다. 지지체 재료로서 이산화규소는 언급하고 있지 않다. 이 촉매는 수소화 공정을 비롯한 다양한 공정에서 EP-A 0 904 684에 따라서 사용할 수 있다. 상기 촉매는 알칸류의 탈수소화시 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] EP-A 1 420 012는 방향족 이소시아네이트로부터 지방족 이소시아네이트를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 사용되는 촉매는 활성 금속으로서 루테늄을 보유하고, BET 표면적이 > 30 $m^2/g$~< 70 $m^2/g$ 범위인 중간다공성/거대다공성 지지체 재료를 갖는 특수 촉매이다. 실시예에 따르면, 루테늄(III) 니트레이트 용액으로 함침시킨 산화알루미늄 지지체 재료를 주성분으로 하는 촉매를 사용하였다.

[0014] 본 출원의 우선일에 공개되지 않은 2004년 12월 18일 특허 출원서, 즉 PCT/EP/04/014454(WO2005/061105) 및 PCT/EP/04/014455(WO2005/061106)에는 지지체 재료로 이산화규소를 포함하는 루테늄 불균질 촉매 및 이의 수소화 방법에서의 용도가 개시되어 있다.

[0015] 상기에서 이미 언급한 바와 같이, 종래 함침법으로는 급격한 피복 프로파일을 얻는 것이 어렵다. 이는 피복된 촉매가 종종 수득되더라도, 코어에 상당량의 활성 금속 입자가 존재하는 특성을 나타낸다는 의미이다. 그러나, 코어내 실질적인 양의 활성 금속 입자의 존재는 수소화 공정에서의 촉매 활성, 특히 장기 사용에서의 활성에 대해 불리한 효과를 나타내며, 또한 수소화 공정 중에 부산물이 형성되는 단점이 있다. 코어내 상당량의 활성 금속의 존재는 코어에서 활성 금속 입자가 이용가능한 충분한 수소가 존재하지 않을 때, 구체적으로 수소 보충이 제한되는 빠른 반응인 경우일 때 특히 불리하다.

## *발명의 상세한 설명*

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 수소화 방법을 수행하는데 있어서 장기 사용하여도 매우 높은 활성을 가지며, 사용되는 활성 금속이 값비싼 귀금속이므로 활성 금속의 양을 최소로 하는 촉매를 제공하는 것이다. 고활성 및 소량의 활성 금속임에도, 부산물 형성은 낮아야 한다.

[0017] 이러한 목적의 달성은 지지체 재료로서 이산화규소를 포함하는 지지체에 담지되어 있고, 활성 금속으로서 루테늄을 단독으로 포함하거나 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족의 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속과 함께 포함하는 피복된 촉매를 통해서 이룰 수 있다.

[0018] 본 발명의 피복된 촉매에서, 활성 금속의 양은 촉매의 총 중량을 기준으로 < 1 중량%, 바람직하게는 0.1~0.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.25~0.35 중량%이고, 활성 금속의 총량을 기준으로 활성 금속의 60 중량% 이상, 보다 바람직하게는 80 중량% 이상은 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 피복부에 존재한다. 상기 언급한 데이타는 SEM(scanning electron microscopy), EPMA(electron probe microanalysis)-EDXS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 및 구성 평균값을 통해 측정하였다. 상기 언급한 분석법 및 기술에 대한 추가 정보는, 예컨대 문헌 ["Spectroscopy in Catalysis" by J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995]를 참조한다.

[0019] 본 발명의 피복된 촉매의 특징은 활성 금속의 주요량이 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 피복부에 존재하는데, 즉 피복된 촉매의 표면에 근접하여 존재한다는 것이다. 반대로, 촉매의 내부(코어)에는 활성 금속이 존재하더라도, 매우 소량으로 존재한다. 놀랍게도, 활성 금속이 소량임에도 본 발명의 촉매는 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화 반응, 특히 탄소환 방향족 기의 수소화에서 매우 우수한 선택성으로 매우 높은 활성을 보유한다는 것을 확인하였다. 구체적으로, 본 발명의 촉매 활성은 장기간에 걸친 수소화에서도 저하되지 않는다.

[0020] 더욱 특히 바람직하게, 본 발명의 피복된 촉매는 촉매 내부에서 활성 금속이 검출되지 않는데, 즉, 활성 금속이 최외 코팅부, 예컨대 침투 깊이 100~200 ㎛ 이하의 구역에만 존재한다.

[0021] 더욱 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명의 피복된 촉매의 특징은 EDXS를 구비한 (FEG)-TEM(Field Emission Gun-Transmission Electron Microscopy)을 이용하여, 가장 바깥쪽 200 ㎛, 바람직하게는 100 ㎛, 가장 바람직하게는 50 ㎛ (침투 깊이)에서만 활성 금속 입자를 검출할 수 있다. 1 nm 보다 작은 입자는 검출할 수 없었다.

[0022] 사용되는 활성 금속은 루테늄을 단독으로 사용하거나 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속과 함께 사용할 수 있다. 루테늄 이외에 적절한 추가 활성 금속은 예컨대, 백금, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 코발트 또는 니켈 또는 이의 둘 이상의 혼합물이다. 역시 사용할 수 있는 원소 주기율표의 IB족 및/또는 VIIB족 전이 금속 중에서, 적절한 금속은 예컨대, 구리 및/또는 레늄이다. 바람직하게는, 본 발명의 피복된 촉매에서 활성 금속으로 루테늄을 단독으로 사용하거나 또는 백금 또는 이리듐과 함께 사용하는 것이고, 더욱 특히 바람직하게는 활성 금속으로 루테늄을 단독으로 사용하는 것이다.

[0023] 본 발명의 피복된 촉매는 상기 언급한 바와 같이 촉매의 총 중량을 기준으로 < 1 중량%의 낮은 활성 금속 담지량으로 매우 높은 활성을 나타낸다. 본 발명의 피복된 촉매에서 활성 금속의 양은 바람직하게 0.1~0.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.25~0.35 중량%이다. 지지체 재료내로 침투되는 활성 금속의 침투 깊이는 촉매에 담지되는 활성 금속의 담지량에 따라 좌우된다. 촉매로의 담지량이 1 중량% 이상인 경우, 예컨대 담지량이 1.5 중량%인 경우에는, 상당한 양의 활성 금속이 촉매의 내부에 존재하게 되는데, 즉 침투 깊이 300~1000 ㎛에 활성 금속이 존재하게 되어, 특히 촉매의 내부(코어)에서 수소 결핍이 발생할 수 있는 빠른 반응의 경우, 수소화 촉매의 활성, 특히 장기간에 걸친 수소화 활성을 손상시킬 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 본 발명의 피복된 촉매에는, 활성 금속의 총량을 기준으로 활성 금속의 60 중량% 이상은 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 피복부에 존재한다. 본 발명의 피복된 촉매는, 바람직하게 활성 금속 총량을 기준으로 활성 금속의 80 중량% 이상이 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 피복부에 존재한다. 매우 특히 바람직하게, 본 발명의 촉매는 촉매의 내부에서 활성 금속을 검출할 수 없으며, 즉 활성 금속은 단지 최외 코팅부, 예컨대 침투 깊이 100~200 ㎛ 이하의 구역에 존재한다. 더욱 바람직한 구체예에서, 활성 금속의 총량을 기준으로 60 중량%, 바람직하게 80 중량%는 150 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매의 코팅부에 존재한다. 상기 언급한 데이타는 SEM(scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis)-EDXS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 및 구성 평균값으로 측정한 것이다. 활성 금속 입자의 침투 깊이를 측정하기 위해서, 복수의 촉매 입자(예컨대, 3, 4 또는 5)를 압출물의 축(촉매가 압출 성형물 형태인 경우)에 대해 횡으로 연마한다. 이후 라인 스캔을 통해서, 활성 금속/Si 농도비 프로파일을 기록한다. 각 라인 측정시, 예컨대 15 내지 20의 다수 측정점은 동일 간격으로 측정하였고, 측정 지점 크기는 대략 10 ㎛ * 10 ㎛으로 하였다. 깊이에 걸쳐서 활성 금속량을 삽입시킨 후, 구역 내 활성 금속의 빈도수를 측정할 수 있다.

[0025] 가장 바람직하게, SEM EPMA-EDXS로 측정시, Si에 대한 활성 금속의 농도비를 기준으로, 피복된 촉매 표면상의 활성 금속량은 2~25%, 바람직하게는 4~10%, 보다 바람직하게는 4~6%이다. 상기 표면은 대략 2 ㎛의 정보 깊이로 800 ㎛×2000 ㎛ 영역의 분석을 통해 분석하였다. 기본 조성은 중량%(100%로 정규화함)로 측정하였다. 평균 농도비(활성 금속/Si)는 10 개의 측정 영역에 대한 평균으로 산출하였다.

[0026] 본 출원서에서, 피복된 촉매의 표면은 대략 2 ㎛ 이하의 침투 깊이에 이르는 촉매 외부 코팅부를 의미하는 것으로 이해한다. 이 침투 깊이는 상기 표면 분석시의 정보 깊이에 상응한다.

[0027] 더욱 특히 바람직하게, 피복된 촉매는 SEM EPMA(EDXS)로 측정시, Si에 대한 활성 금속의 중량비(%, w/w)를 기준으로 피복된 촉매 표면상의 활성 금속량이 침투 깊이 50 ㎛에서 4~6 중량%, 1.5~3 중량%이고, 침투 깊이 50~150 ㎛ 영역에서 0.5~2 중량%인 것이다. 상기 나타낸 값은 성분 평균값이다.

[0028] 또한, 바람직하게, (FEG)-TEM 분석을 통해 측정시 활성 금속 입자의 크기는 침투 깊이의 증가에 따라 감소한다.

[0029] 본 발명의 피복된 촉매에 존재하는 활성 금속은 바람직하게, 부분적으로 또는 완전하게 결정형이다. 바람직한 경우에 있어서, SAD(Selected Area Diffraction) 또는 XRD(X-Ray Diffraction)를 통해서 본 발명의 피복된 촉매의 코팅부에서 초미세 결정성 활성 금속을 검출할 수 있다.

[0030] 본 발명의 피복된 촉매는 부가적으로 알칼리토 금속 이온($M^{2+}$), 즉, M = Be, Mg, Ca, Sr 및/또는 Ba, 특히 Mg 및/또는 Ca, 가장 바람직하게는 Mg을 포함할 수 있다. 촉매 중 알칼리토 금속 이온(들)($M^{2+}$)의 함량은 각 경우 이산화규소 지지체 재료의 중량을 기준으로, 바람직하게 0.01~1 중량%, 구체적으로 0.05~0.5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1~0.25 중량%이다.

[0031] 본 발명의 촉매의 필수 성분은 이산화규소, 대체로 무정형 이산화규소를 주성분으로 하는 지지체 재료이다. 본 명세서에서, 용어 "무정형"은 결정형 이산화규소상의 분율이 지지체 재료의 10 중량% 미만이라는 의미로 이해한다. 그러나, 촉매를 제조하기 위해 사용된 지지체 재료는 지지체 재료 내 공극의 규칙적인 배열로 형성되는 초격자 구조를 가질 수 있다.

[0032] 유용한 지지체 재료는 이론적으로 지지체 재료의 90 중량% 이상은 이산화규소로 구성되고, 나머지 10 중량%, 바람직하게는 5 중량% 이하는 다른 산화물 재료, 예컨대 MgO, CaO, $TiO_2$, $ZrO_2$, $Fe_2O_3$ 및/또는 알칼리 금속 산화물일 수 있는 무정형 이산화규소 유형이다.

[0033] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 지지체 재료는 할로겐을 함유하지 않으며, 특히 염소를 함유하지 않는데, 즉, 지지체 재료에서 할로겐의 함량은 500 중량ppm 이하, 예컨대 0~400 중량ppm 범위이다. 따라서, 촉매의 총 중량

을 기준으로 할라이드를 0.05 중량% 미만(이온 크로마토그래피로 측정함)으로 포함하는 피복된 촉매가 바람직하다.

[0034] 지지체 재료는 비표면적(DIN 66131에 따른 BET 표면적임)이 30~700 ㎡/g, 바람직하게는 30~450 ㎡/g인 것이 바람직하다.

[0035] 이산화규소를 주성분으로 하는 적절한 무정형 지지체 재료는 당분야의 당업자에게는 공지이며 상업적으로 구매 가능하다(예컨대, [O.W. Foeke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition on CD-ROM]를 참조한다). 상기 재료는 천연적으로 발생한 것이거나 합성 생산한 것일 수 있다. 이산화규소를 주성분으로 하는 적절한 무정형 지지체 재료의 예로는 실리카 겔, 규조토, 발열성 실리카 및 침전형 실리카 등이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 촉매의 지지체 재료는 실리카 겔이다.

[0036] 본 발명의 구체예에 따라, 지지체 물질은 다양한 형태일 수 있다. 본 발명의 피복된 촉매를 사용하는 방법이 현탁법으로 설정된 경우, 본 발명의 촉매는 통상 미세 분말 형태의 지지체 재료를 사용하여 제조된다. 분말은 바람직하게 입자 크기가 1~200 ㎛, 구체적으로 1~100 ㎛ 범위이다. 본 발명의 피복된 촉매를 고정 촉매상으로 사용하는 경우에는, 예컨대 압출 또는 타정으로 얻을 수 있는, 예를 들어, 구형, 판형, 원통형, 압출물, 고리 또는 공동 원통형, 별 형태 등일 수 있는 지지체 재료의 성형물을 통상 사용한다.

[0037] 이러한 성형물의 치수는 대체로 0.5 ㎜~25 ㎜ 범위 내에서 다양하다. 대체로, 압출 직경이 1.0~5 ㎜이고 압출 길이가 2~25 ㎜인 촉매 압출물을 사용한다. 일반적으로, 보다 작은 압출물을 이용하여 보다 높은 활성을 획득하는 것이 가능하지만, 이는 종종 수소화 방법 수행시 충분한 기계적 안정성을 확보하지 못한다. 따라서, 압출 직경이 1.5~3 ㎜ 범위인 압출물을 사용하는 것이 특히 더욱 바람직하다.

[0038] 본 발명의 피복된 촉매는 바람직하게, 우선 루테늄(III) 아세테이트 용액을 단독으로 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족의 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액과 함께 사용하여 1회 이상 지지체 재료를 함침시키고, 최종 고체를 건조시킨 후 환원시켜서 제조하는데, 여기서 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족의 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액은 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 함께 또는 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 개별적으로 사용가능하다. 상기 방법의 개별 단계는 이하에 구체적으로 기술하였다.

[0039] 따라서, 본 발명은 본 발명의 피복된 촉매의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은

[0040] a) 루테늄(III) 아세테이트 용액을 단독으로 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속의 염 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액과 함께 사용하여 이산화규소를 포함하는 지지체 재료를 1회 이상 함침시키는 단계;

[0041] b) 후속 건조 단계;

[0042] c) 후속 환원 단계를 포함하며,

[0043] 상기 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액은 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 함께 사용가능하거나 또는 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 개별적으로 사용가능하다.

[0044] **단계 a)**

[0045] 단계 a)에서, 이산화규소를 포함하는 지지체 재료를 루테늄(III) 아세테이트 용액 단독으로 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염이 용해된 용액과 함께 사용하여 1회 또는 1회 이상 함침시킨다. 본 발명의 피복된 촉매의 활성 금속량은 매우 소량이므로, 바람직한 구체예에서는 간단한 함침을 실시한다. 루테늄(III) 아세테이트 및 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속의 염이 활성 금속 전구체를 구성한다. 놀랍게도, 전구체로서 루테늄(III) 아세테이트를 사용하는 것은 주목할 만한 피복된 촉매를 제공할 수 있음을 확인하였는데, 다른 특징들 중에서도, 활성 금속, 바람직하게는 루테늄 단독으로 사용시, 이의 상당량이 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 피복된 촉매에 존재한다는 점에서 주목할만하다. 피복된 촉매의 내부에는, 활성 금속이 존재하더라도 매우 미량으로만 존재한다. 반대로, DE-A 101 28 205 및 DE-A 101 28 242의 실시예에 개시된 바와 같이, 루테늄(III) 니트로실니트레이트를 전구체로 사용하는 경우에는, 촉매의 내부에서는 매우 약간 고갈되면서 촉매에 걸쳐서 균일하게 분포된 루테늄을 포함하는 루테늄 촉매가 수득되었다.

[0046] 루테늄(III) 아세테이트 용액 또는 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액을 제공하기 위해 적합한 용매는 물 또는 하나 이상의 수혼화성 또는 용매 혼화성 유기 용매 50 부피% 이하와 용매 또는 물의 기타 혼합물, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올 등과 같은 $C_1$-$C_4$-알칸올과의 혼합물 등이다. 수성 아세트산 또는 빙아세트산도 사용할 수 있다. 모든 혼합물은 용액 또는 상이 존재하도록 선택해야 한다. 바람직한 용매는 아세트산, 물 또는 이의 혼합물이다. 용매로서 아세트산 및 물의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직한데, 루테늄(III) 아세테이트가 통상 아세트산 또는 빙아세트산에 용해되어 존재하기 때문이다. 하지만, 루테늄(III) 아세테이트를 또한 고체로서 용해 후 사용할 수도 있다. 본 발명의 촉매는 또한 물을 사용하지 않고 제조할 수도 있다.

[0047] 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염 용액은 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 함께 사용하거나, 또는 1회 이상의 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액과 개별적으로 사용할 수 있다. 이는 루테늄(III) 아세테이트 및 또한 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염을 포함하는 하나의 용액으로 함침을 실시할 수 있다는 의미이다. 이러한 용액을 이용한 함침은 1회 이상 실시할 수 있다. 그러나, 먼저 루테늄(III) 아세테이트 용액으로 함침을 실시하고, 이후 개별 함침 단계에서, 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속의 염을 포함하는 용액을 사용하여 실시하는 것도 역시 가능하다. 함침 단계의 순서를 반대로 하는 것도 가능하다. 두 함침 단계 중 하나 또는 두 함침 단계 모두를 임의 순서로 1회 이상 반복하는 것도 가능하다. 통상 각 함침 단계 이후에는 건조 단계가 후속된다.

[0048] 함침 단계에서 사용할 수 있는 원소 주기율표의 IB족, VIIB족 또는 VIII족 전이 금속의 추가 금속의 염으로 적절한 것은 예컨대, 니트레이트, 아세토네이트 및 아세테이트이며, 바람직하게는 아세테이트이다.

[0049] 1회 함침 단계에서 루테늄(III) 아세테이트 용액을 단독으로 사용하여 함침을 실시하는 것이 특히 바람직하다.

[0050] 지지체 재료의 함침은 다양한 방식으로 지지체 재료의 형태에 따라서 공지의 방법으로 실시할 수 있다. 예컨대, 지지체 재료를 전구체 용액으로 분무하거나 플러싱시킬 수 있고 또는 지지체 재료를 전구체 용액에 현탁시킬 수 있다. 예를 들어, 지지체 재료를 활성 금속 전구체의 수용액에 현탁시키고, 일정 시간 후, 수성 상층액으로부터 여과한다. 흡수되는 액체의 양과 용액내 활성 금속 농도는 간단한 방식으로 촉매의 활성 금속 함량을 제어하는데 이용할 수 있다. 지지체 재료는 또한, 예컨대 지지체 재료가 흡수할 수 있는 최대 액체량에 상응하는 활성 금속 전구체 용액의 정해진 양으로 지지체를 처리하여 함침시킬 수 있다. 이러한 목적을 위해서, 필요한 액체량으로 예컨대 지지체 재료를 분무시킬 수 있다. 이러한 목적에 적절한 장치는 액체와 고체를 혼합하기 위해 통상 사용되는 장치(예컨대, [Vauck/Mueler, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik [Basic operations in chemical process technology], $10^{th}$ edition, Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1994, p. 405 ff.] 참조), 예를 들어 텀블 건조기, 함침용 드럼, 드럼 혼합기, 패들 혼합기 등이다. 모노리식 지지체는 통상 활성 금속 전구체의 수용액으로 플러싱한다.

[0051] 함침용으로 사용되는 용액은 바람직하게 저할로겐, 특히 저염소 용액으로서, 즉 할로겐을 포함하지 않거나 용액의 총 중량을 기준으로 할로겐을 500 중량ppm 미만, 특히 100 중량ppm 미만, 예컨대 0~< 80 중량ppm으로 포함하는 것이다.

[0052] 용액 내 활성 금속 전구체의 농도는 이의 성질에 따라서, 담지되는 활성 금속 전구체의 양 및 용액에 대한 지지체 재료의 흡수능에 따라 좌우되며, 사용되는 용액의 총 질량을 기준으로 < 20 중량%, 바람직하게 0.01~6 중량%, 보다 바람직하게 0.1~1.1 중량%이다.

[0053] **단계 b)**

[0054] 건조 단계는 하기에서 특정하는 최대 온도 한계점을 유지하면서 고체를 건조시키는 통상의 방법으로 실시할 수 있다. 건조 온도를 최대 한계 온도로 유지시키는 것은 촉매의 품질, 예컨대 촉매의 활성을 위하여 중요하다. 건조 온도가 하기에서 특정한 온도를 초과하면 현저한 활성 손실이 초래된다. 고온, 예컨대 종래 제안된 바와 같은 300℃ 이상이나 심지어 400℃의 온도에서 지지체를 소성시키는 것은 불필요할뿐만 아니라, 촉매의 활성에도 불리한 영향을 미치게 된다. 충분한 건조율을 이루기 위해서, 건조는 고온, 바람직하게 ≤180℃, 특히 ≤160℃, 그리고 40℃ 이상, 구체적으로 70℃ 이상, 특히 100℃ 이상, 더욱 구체적으로 110℃~150℃ 범위에서 실시한다.

[0055] 활성 금속 전구체로 함침된 고체는 통상 표준 압력하에서 건조시키며, 또한 감압을 가하여 건조를 촉진시킬 수도 있다. 대체로, 건조 단계는 건조할 재료 위에 또는 재료 전체에 가스 스트림, 예컨대 공기 또는 질소를 통과

시켜서 촉진시킨다.

[0056] 건조 시간은, 이의 성질에 따라, 목적하는 건조 정도 및 건조 온도에 따라 좌우되며 바람직하게, 1 시간 내지 30 시간 범위, 바람직하게는 2 시간 내지 10 시간 범위이다.

[0057] 처리된 지지체 재료의 건조는 바람직하게, 후속 환원전에 물 또는 휘발성 용매 성분의 함량이 고체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 특히 2 중량%를 넘지 않는 정도로 수행한다. 상기 특정한 중량 분율은 160℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 10분간 측정된, 고체의 중량 손실과 관련된다. 이러한 방식으로, 본 발명에 따라 사용되는 촉매의 활성을 더욱 증가시킬 수 있다.

[0058] **단계 c)**

[0059] 건조 이후 얻은 고체를 대체로 150℃~450℃, 바람직하게 250℃~350℃ 범위의 온도에서, 공지의 방식으로 환원시켜서 상기 고체를 촉매 활성형으로 전환시킨다.

[0060] 이를 위해서, 지지체 재료를 상기 특정한 온도에서 수소 또는 수소와 불활성 가스의 혼합물과 접촉시킨다. 절대 수소 압력은 환원 결과를 위해서 그다지 중요한 것은 아닌데, 예를 들어, 0.2 bar~1.5 bar의 범위 내에서 다양할 수 있다. 대체로, 촉매 재료는 수소 스트림 내 표준 수소 압력에서 수소화된다. 환원은 상기 고체를 이동시키면서, 예컨대 회전관 오븐 또는 회전구 오븐에서 고체를 환원시켜서 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 본 발명의 촉매 활성을 더욱 증가시킬 수 있다. 사용되는 수소는 바람직하게 촉매 독성 예컨대 CO 및 S를 포함하는 화합물, 예를 들어 $H_2S$, COS 등이 없는 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 환원은 유기 환원제 예컨대 히드라진, 포름알데히드, 포르메이트 또는 아세테이트 등을 통해서도 실시할 수 있다.

[0062] 환원 후, 촉매를 공지의 방식으로, 예를 들어, 촉매를 산소 함유 가스, 예컨대 공기, 바람직하게 산소를 1 내지 10 부피% 포함하는 불활성 가스 혼합물로 신속 처리하여 부동태화시켜서 취급성을 향상시킬 수 있다. 여기서 또한 $CO_2$ 또는 $CO_2/O_2$ 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0063] 활성 촉매를 또한 불활성 유기 용매, 예컨대 에틸렌글리콜 하에서 저장할 수도 있다.

[0064] 추가 구체예에서, 본 발명의 피복된 촉매를 제조하기 위해서, 예컨대 상기와 같이 제조하거나 WO-A2-02/100538(BASF AG)에 기술된 바와 같이 제조된, 활성 금속 촉매 전구체를 하나 이상의 알칼리토 금속(II) 염의 용액으로 함침시킨다.

[0065] 바람직한 알칼리토 금속(II) 염은 상응하는 니트레이트, 구체적으로 마그네슘 니트레이트 및 칼슘 니트레이트이다.

[0066] 이 함침 단계에서 알칼리토 금속(II) 염을 위한 용매로는 물이 바람직하다. 용매 중의 알칼리토 금속(II) 염의 농도는 예를 들어, 0.01~1 mol/리터이다.

[0067] 예를 들어, 관에 장착된 활성 금속/$SiO_2$ 촉매를 알칼리토 금속염의 수용액 스트림과 접촉시킨다. 함침시킬 촉매를 또한 알칼리토 금속염의 상층 용액으로 처리할 수도 있다.

[0068] 이는 결과적으로 바람직하게 활성 금속/$SiO_2$ 촉매, 특히 이의 표면을 발생한 알칼리토 금속 이온(들)로 포화시키게 된다.

[0069] 과량의 알칼리토 금속염 및 비고정 알칼리토 금속 이온을 촉매로부터 플러싱한다($H_2O$ 플러싱, 촉매 세척).

[0070] 예컨대, 반응기 관에 장착 등과 같은 단순한 조작으로, 본 발명의 촉매를 함침 후 건조시킬 수 있다. 이를 위해서, 건조는 < 200℃, 예를 들어 50~190℃, 보다 바람직하게 < 140℃, 예를 들어 60~130℃의 오븐에서 수행할 수 있다.

[0071] 이 함침 공정은 발생 위치 외에서(*ex situ*) 또는 발생 위치에서(*in situ*) 수행할 수 있는데, 발생 위치 외에서는 반응기 내에 촉매를 장착하기 전을 의미하고, 발생 위치에서는 반응기 내(촉매 장착 이후)를 의미한다.

[0072] 일 변형법에서, 수소화시킬 방향족 기질(반응물) 용액에 예컨대, 용해된 알칼리토 금속염의 형태로 알칼리토 금속 이온을 첨가하여 촉매를 발생 위치에서 알칼리 금속 이온으로 함침시킬 수도 있다. 이를 위해서, 예컨대 적절한 양의 염을 우선 물에 용해시킨 후 유기 용액에 용해된 기질에 첨가한다.

[0073] 다른 변형법에서는, 본 발명의 촉매를 수소화할 기질의 알칼리토 금속 이온 함유 용액과 조합하여 본 발명에 따른 수소화 방법에서 사용할 경우 특히 이로운 것으로 확인되었다. 수소화할 기질 용액 중 알칼리토 금속 이온의 함량은 일반적으로 1~100 중량ppm, 구체적으로 2~10 중량ppm이다.

[0074] 제조 결과로, 활성 금속은 본 발명의 촉매에 금속성 활성 금속 형태로 존재하게 된다.

[0075] 본 발명의 피복된 촉매의 제조에서 할로겐 무함유, 특히 염소 무함유의 활성 금속 전구체 및 용매를 사용한 결과, 본 발명의 피복된 촉매의 할라이드 함량, 특히 염소 함량은 부가적으로 촉매의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만((0~< 500 중량ppm, 예컨대 0~400 중량ppm 범위)이다. 염소 함량은 예컨대 이하 기술한 방법으로 이온 크로마토그래피를 통해 측정하였다.

[0076] 본 명세서에서, 모든 ppm 데이타는 달리 언급하지 않으면 중량 분율(중량 ppm)로 이해해야 한다.

[0077] 선별적인 변형법에서, $^{29}Si$ 고체상 NMR로 측정시 $Q_2$ 및 $Q_3$ 구조의 백분율($Q_2/Q_3$)은 25 미만, 바람직하게 20 미만, 보다 바람직하게는 15 미만, 예컨대 0~14 범위 또는 0.1~13 범위인 것이 바람직하다. 이는 또한 사용된 지지체 내 실리카의 축합 정도가 특히 높다는 것을 의미한다.

[0078] $Q_n$ 구조(n = 2, 3, 4)를 확인하였고, 백분율은 $^{29}Si$ 고체상 NMR을 통해 측정하였다.

[0079] $Q_n = Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$ (여기서, n = 1, 2, 3 또는 4이다)

[0080] n = 4일 때, $Q_n$는 -110.8 ppm에서 확인되었으며, n = 3일 때는 -100.5 ppm에서, n = 2일 때는 -90.7 ppm에서 확인되었다(기준물: 테트라메틸실란) ($Q_0$ 및 $Q_1$는 확인되지 않았다). 상기 분석법은 교차 편광(CP 5 ms)으로 실온(20℃)에서 회전하는 요술각 조건하에서(MAS 5500 Hz), $^{1}H$의 이중 극성 디커플링을 이용하여 수행하였다. 신호의 부분 중첩으로 인해, 강도는 선형 분석으로 평가하였다. 선형 분석은 표준 소프트웨어 패키지(Galactic Industries)를 이용하고, 반복적으로 최소 제곱 적합도를 산출하여 수행하였다.

[0081] 바람직하게, 지지체 재료는 $Al_2O_3$로서 산출한 산화알루미늄을 1 중량%를 초과하여 포함하지 않으며, 구체적으로는 0.5 중량%를 넘지 않고, 특히 < 500 중량ppm이다.

[0082] 실리카의 축합은 또한 알루미늄 및 철에 의해 영향받을 수 있으므로, Al(III) 및 Fe(II 및/또는 III)의 총 농도는 바람직하게 300 ppm 미만, 보다 바람직하게 200 ppm 미만이며, 예컨대 0~180 ppm 범위이다.

[0083] 알칼리 금속 산화물의 분율은 바람직하게 지지체 재료의 제조로 인해 발생하는 것으로서, 2 중량% 이하일 수 있다. 대체로, 1 중량% 미만이다. 또한 알칼리 금속 산화물 무함유 지지체(0~< 0.1 중량%)가 적합하다. MgO, CaO, $TiO_2$ 또는 $ZrO_2$의 분율은 지지체 재료의 10 중량% 이하이고 바람직하게는 5 중량%를 넘지 않는다. 그러나, 또한 이러한 금속 산화물을 어떠한 검출가능한 양으로도 포함하지 않는 지지체 재료도 적합하다(0~< 0.1 중량%).

[0084] Al(III) 및 Fe(II 및/또는 III)는 실리카에 도입되어 산성 부위를 발생시킬 수 있기 때문에, 바람직하게 알칼리토 금속 양이온($M^{2+}$, M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)과 함께, 운반체에 전하 보상이 존재하는 것이 바람직하다. 이는 (Al(III) + Fe(II 및/또는 III))에 대한 M(II)의 중량비가 0.5보다 크고, 바람직하게는 > 1, 보다 바람직하게는 3 보다 큰 것을 의미한다.

[0085] 원소 심볼뒤 괄호안의 로마 숫자는 원소의 산화 상태를 나타낸다.

[0086] 본 출원은 또한 본 발명에 따른 방법으로 제조된 피복된 촉매를 제공한다. 놀랍게도, 지지체 재료로서 이산화규소를 포함하는 지지체에 담지되어 있는, 활성 촉매로서 루테늄을 단독으로 또는 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB족, VIIB족 또는 VIII족의 전이 금속 중 하나 이상의 추가 금속과 함께 포함하는 피복된 촉매의 제조에서, 함침 단계에서 사용하는 전구체가 루테늄(III) 아세테이트일 때, 활성 금속의 실질적인 부분이 200 ㎛ 이하의 침투 깊이로 촉매에 존재하고 촉매의 내부에는 활성 금속이 존재하더라도 거의 없는, 활성 금속 분포를 이룰 수 있었다. 본 발명의 피복된 촉매는 활성 금속으로 루테늄을 단독으로 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 방법으로 제조가능한 촉매의 바람직한 구체예는 상기에서 언급하였다.

[0087] 본 발명의 피복된 촉매는 바람직하게, 수소화 촉매로서 사용된다. 특히, 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합

물의 수소화에 적합하다. 수소화가능한 기는 다음의 구조 단위: C-C 이중 결합, C-C 삼중 결합, 방향족 기, C-N 이중 결합, C-N 삼중 결합, C-O 이중 결합, N-O 이중 결합, C-S 이중 결합, $NO_2$ 기를 갖는 기일 수 있는데, 여기서 이들 기는 또한 중합체 또는 환형 구조, 예컨대 불포화 복소환에 존재할 수 있다. 수소화가능한 기는 각각 유기 화합물 중에 하나 이상 존재할 수 있다. 상기 유기 화합물이 또한 상기 언급한 수소화가능한 기 중에서 둘 이상의 상이한 기를 갖는 것도 가능하다. 수소화 조건에 따라서, 후자의 경우에서는 단지 하나 또는 그 이상의 수소화가능한 기가 수소화되는 것이 가능하다.

[0088] 바람직하게는, 탄소화 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위하여, 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하기 위하여 본 발명의 피복된 촉매를 사용하는 것이며, 가장 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위하여 본 발명의 피복 촉매를 사용하는 것이다. 특히 바람직하게는, 방향족 기를 완전하게 수소화하는 것인데, 완전한 수소화는 수소화되는 화합물의 전환율이 대체로 > 98%, 바람직하게 > 99%, 보다 바람직하게 > 99.5%, 더욱 보다 바람직하게는 > 99.9%, 구체적으로 > 99.99%이고, 특히 > 99.995%인 것을 의미하는 것으로 이해한다.

[0089] 본 발명의 피복된 촉매를 벤젠을 시클로헥산으로 수소화하는데 사용하는 경우, 잔류 벤젠 함량을 < 100 ppm(이는 벤젠 전환율이 > 99.99%인 것에 상응함)으로 요구하는 통상의 시클로헥산 요구 사항을 충족시킨다. 본 발명의 피복된 촉매를 사용한 벤젠 수소화에서 벤젠 전환율은 바람직하게 > 99.995%이다.

[0090] 방향족 디카르복실산 에스테르, 특히 프탈산 에스테르를 상응하는 디알킬 시클로헥산디카르복실레이트로 수소화하는데 본 발명의 피복된 촉매를 사용하는 경우, 방향족 디카르복실산 에스테르의 잔류 함량, 특히 프탈산 에스테르의 잔류 함량을 < 100 ppm (이는 전환율 > 99.99%에 상응함)으로 요구하는 통상의 요구 사항도 역시 충족된다. 본 발명의 피복된 촉매를 이용하여 방향족 디카르복실산 에스테르, 특히 프탈산 에스테르를 수소화시 전환율은 바람직하게 > 99.995%이다.

[0091] 따라서, 본 발명은 본 발명의 피복된 촉매를 사용하여, 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화, 가장 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위한 방법을 제공한다.

[0092] 상기 탄소환 기는 바람직하게 하기의 화학식으로 표시되는 방향족 탄화수소의 일부이다:

[0093] $(A)-(B)_n$

[0094] 여기서, 각 심볼은 각각 다음과 같이 정의된다.

[0095] A는 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴이고; A는 바람직하게 페닐, 디페닐, 벤질, 디벤질, 나프틸, 안트라센, 피리딜 및 퀴놀린으로부터 선택되며; A는 보다 바람직하게 페닐이고;

[0096] n은 특히 A가 6원 아릴 또는 헤테로아릴 고리인 경우, 0~5, 바람직하게는 0~4, 보다 바람직하게는 0~3이고; A가 5-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리인 경우, n은 바람직하게 0~4이며; 고리의 크기와 상관없이, n은 보다 바람직하게 0~3, 더욱 보다 바람직하게는 0~2이고, 특히 0~1이며; 임의 치환기 B를 보유하지 않는 A의 나머지 탄소 원자 또는 헤테로원자는 수소 원자를 보유하거나, 적절하다면, 치환기를 갖지 않으며;

[0097] B는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 헤테로알킬, 치환된 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 치환된 헤테로알케닐, 헤테로알키닐, 치환된 헤테로알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 치환된 시클로알킬, 치환된 시클로알케닐, COOR(여기서, R은 H, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴 또는 치환된 아릴임), 할로겐, 히드록실, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐, 아미노, 아미도, 티오 및 포스피노로 이루어진 군으로부터 선택되며; 바람직하게, B는 독립적으로 $C_{1-6}$-알킬, $C_{1-6}$-알케닐, $C_{1-6}$-알키닐, $C_{3-8}$-시클로알킬, $C_{3-8}$-시클로알케닐, COOR(여기서, R은 H 또는 $C_{1-12}$-알킬임), 히드록실, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 및 아미도로부터 선택되며; 보다 바람직하게, B는 독립적으로 $C_{1-6}$-알킬, COOR(여기서, R은 H 또는 $C_{1-12}$-알킬임), 아미노, 히드록실 또는 알콕시이다.

[0098] 표현 "독립적으로"는 n이 2 이상일 때, 치환기 B가 상기 언급한 기와 동일하거나 다른 라디칼일 수 있다는 것을 의미한다.

[0099] 본 출원에 따르면, 달리 언급하지 않을 경우에, 알킬은 분지형 또는 선형, 포화된 비환형 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 알킬 라디칼의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부

틸 등이다. 탄소 원자 수가 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 6, 구체적으로는 1 내지 3인 알킬 라디칼이 바람직하다.

[0100] 상기 언급한 COOR 기에서, R은 H 또는 분지형 또는 선형 알킬이며, 바람직하게는 H 또는 $C_{1-12}$-알킬이다. 바람직한 알킬 기는 $C_{4-10}$-알킬 기이고, 보다 바람직한 것은 $C_{8-10}$-알킬 기이다. 이들은 분지형 또는 비분지형일 수 있는데, 바람직하게는 분지형이다. 탄소 원자 수가 3개 보다 많은 알킬기는 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 상이한 알킬 기의 이성질체 혼합물일 수 있다. 이의 예로는 이소노닐 기일 수 있는 $C_9$-알킬 기로서, 즉, 상이한 $C_9$-알킬 기의 이성질체 혼합물일 수 있다. 이는 또한, 예컨대 $C_8$-알킬 기 등에도 동일하게 적용된다. 이러한 이성질체 혼합물은 알킬 기에 상응하는 알콜로부터 출발하여 얻는데, 이 알콜은 당분야의 당업자에게 공지인 제조 방법에 따라서 이성질체 혼합물로서 얻는다.

[0101] 본 출원에 따르면, 알케닐은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 비환형 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 알케닐 라디칼로는, 예를 들어, 2-프로페닐, 비닐 등이다. 상기 알케닐 라디칼은 탄소 원자 수가 바람직하게 2~50, 보다 바람직하게 2~20, 가장 바람직하게는 2~6이며, 구체적으로는 2~3이다. 용어 알케닐은 또한 시스 배향성 또는 트랜스 배향성(다르게는 E 또는 Z 배향성)인 라디칼들을 의미하는 것으로 이해한다.

[0102] 본 출원에 따르면, 알키닐은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 비환형 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 알키닐 라디칼은 탄소 원자 수가 바람직하게 2~50, 보다 바람직하게 2~20, 보다 더욱 바람직하게는 1~6이고, 구체적으로는 2~3이다.

[0103] 치환된 알킬, 치환된 알케닐 및 치환된 알키닐은 알킬, 알케닐 및 알키닐 라디칼의 탄소 원자와 결합된 하나 이상의 수소 원자가 다른 기로 치환된 이들 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 다른 기의 예로는 헤테로원자, 할로겐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 시클로알케닐, 치환된 시클로알킬, 치환된 시클로알케닐 및 이들의 조합 등이 있다. 치환된 알킬 라디칼의 적절한 예로는 벤질, 트리플루오로메틸 등이 있다.

[0104] 용어 헤테로알킬, 헤테로알케닐 및 헤테로알키닐은 탄소 사슬의 하나 이상의 탄소 원자가 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자로 치환된 알킬, 알케닐 및 알키닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 헤테로원자와 추가 탄소 원자간의 결합은 포화되거나 임의 불포화될 수 있다.

[0105] 본 출원에 따르면, 시클로알킬은 단일 고리 또는 다수의 융합 고리로 구성된 환형 비방향족 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 시클로알킬 라디칼은, 예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥타닐, 비시클로옥틸 등이다. 시클로알킬 라디칼은 탄소 원자 수가 바람직하게 3~50, 보다 바람직하게는 3~20, 더욱 보다 바람직하게는 3~8이며, 구체적으로는 3~6이다.

[0106] 본 출원에 따르면, 시클로알케닐은 단일 고리 또는 다수의 융합 고리를 갖는 부분 불포화된, 환형 비방향족 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 시클로알케닐 라디칼은 예를 들어, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로옥테닐 등이다. 시클로알케닐 라디칼은 탄소 원자 수가 바람직하게 3~50, 보다 바람직하게는 3~20, 더욱 보다 바람직하게는 3~8이고, 구체적으로는 3~6이다.

[0107] 치환된 시클로알킬 및 치환된 시클로알케닐 라디칼은 탄소 고리의 임의 탄소 원자의 하나 이상의 수소 원자를 다른 기로 치환시킬 수 있는 시클로알킬 및 시클로알케닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 다른 기는, 예를 들어, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 시클로알케닐, 치환된 시클로알킬, 치환된 시클로알케닐, 지방족 헤테로시클릭 라디칼, 치환된 지방족 헤테로시클릭 라디칼, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 보릴, 포스피노, 아미노, 실릴, 티오, 셀레노 및 이들의 조합 등이다. 치환된 시클로알킬 및 시클로알케닐 라디칼의 예로는 4-디메틸아미노시클로헥실, 4,5-디브로모시클로헵틸-4-에닐 등이다.

[0108] 본 출원서에서, 아릴은 적절한 단위, 예컨대 메틸렌 또는 에틸렌 단위를 통해 연결되거나 공유 결합을 통해 연결되거나, 융합된 다수의 방향족 고리 또는 단일 방향족 고리를 갖는 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 적절한 단위는 또한 벤조페놀에서와 같은 카르보닐 단위, 디페닐에테르에서와 같은 산소 단위, 또는 디페닐아민에서와 같은 질소 단위 등일 수 있다. 방향족 고리 또는 방향족 고리들은, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 디페닐, 디페닐 에테르, 디페닐아민 및 벤조페논 등이다. 아릴 라디칼은 탄소 원자 수가 바람직하게 6~50, 보다 바람직하게 6~20, 가장 바람직하게 6~8이다.

[0109] 치환된 아릴 라디칼은 아릴 라디칼의 탄소 원자와 결합된 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 다른 기로 치환

된 아릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 다른 기로는 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 치환된 시클로알킬, 치환된 시클로알케닐, 헤테로시클로, 치환된 헤테로시클로, 할로겐 및 할로겐-치환된 알킬(예를 들어, $CF_3$), 히드록실, 아미노, 포스피노, 알콕시, 티오 및 적절한 기를 통해 서로 연결되거나, 결합으로 연결되거나 방향족 고리 또는 방향족 고리들과 융합될 수 있는 포화 및 불포화 환형 탄화수소일 수 있다. 적절한 기는 상기에서 이미 언급된 것들이다.

[0110] 헤테로아릴 라디칼은 아릴 라디칼의 방향족 고리의 하나 이상의 탄소 원자를 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자로 치환시킨 아릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다.

[0111] 치환된 헤테로아릴 라디칼은 치환된 아릴 라디칼의 방향족 고리의 하나 이상의 탄소 원자를 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자로 치환시킨 치환된 아릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다.

[0112] 본 출원에 따르면, 헤테로시클로는 이 라디칼의 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자, 예를 들어 N, O 또는 S로 치환된 포화, 부분 불포화 또는 불포화된 환형 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다(용어 "헤테로시클로"는 또한 상기 언급한 헤테로아릴 라디칼을 포함한다). 헤테로시클로 라디칼의 예로는 피페라지닐, 모르폴리닐, 테트라히드로피라닐, 테트라히드로푸라닐, 피페리디닐, 피롤리디닐, 옥사졸리닐, 피리딜, 피라질, 피리다질, 피리미딜 등이 있다.

[0113] 치환된 헤테로시클로 라디칼은 고리 원자 중 하나와 결합된 하나 이상의 수소 원자가 다른 기로 치환된 헤테로시클로 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 다른 기는 할로겐, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 보릴, 포스피노, 아미노, 실릴, 티오, 셀레노 및 이들의 조합 등이다.

[0114] 알콕시 라디칼은 화학식 $-OZ^1$로 표시되는 라디칼을 의미하는 것으로 이해하며, 여기서 $Z^1$은 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 실릴 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 적절한 알콕시 라디칼은 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 벤질옥시, t-부톡시 등이다. 용어 아릴옥시는 화학식 $-OZ^1$로 표시되는 라디칼을 의미하는 것으로 이해하는데, 여기서 $Z^1$은 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 적절한 아릴옥시 라디칼은 페녹시, 치환된 페녹시, 2-피리디녹시, 8-퀴놀리녹시 등이다.

[0115] 바람직한 구체예에서, A는 페닐이고, n은 0~3이며, B는 $C_{1-6}$-알킬, COOR(여기서, R은 H 또는 $C_{1-12}$-알킬임), 아미노, 히드록실 또는 알콕시이다. 본 발명의 수소화 방법은 페닐 기가 상응하는 시클로헥실 기로 완전하게 수소화되도록 실시하는 것이 바람직하다.

[0116] 본 발명에 따라서 그들의 상응하는 시클로헥실 유도체로 수소화되는 바람직한 화합물을 하기에 구체적으로 나타내었다.

[0117] 본 발명에 따른 수소화 방법의 바람직한 구체예에서, 방향족 탄화수소는 벤젠 및 알킬-치환된 벤젠, 예컨대 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(o-, m-, p- 또는 이성질체 혼합물) 및 메시틸렌(1,2,4 또는 1,3,5 또는 이성질체 혼합물)으로 이루어진 군으로부터 선택한다. 본 발명에 따른 방법에서는, 따라서 벤젠을 시클로헥산으로, 알킬-치환된 벤젠, 예컨대 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 및 메시틸렌을 알킬-치환된 시클로헥산, 예컨대 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산 및 트리메틸시클로헥산으로 수소화하는 것이 바람직하다. 상기 언급한 방향족 탄화수소의 임의 혼합물을 상응하는 시클로헥산의 혼합물로 수소화하는 것도 가능하다. 예를 들어, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌으로부터 선택한 2종 또는 3종의 화합물을 포함하는 임의 혼합물을 이용하여 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 디메틸시클로헥산으로부터 선택된 2종 또는 3종의 화합물을 포함하는 혼합물로 수소화하는 것이 가능하다.

[0118] 본 발명에 따른 수소화 방법의 더욱 바람직한 구체예에서, 상기 방향족 탄화수소는 페놀, 알킬-치환된 페놀 예컨대, 4-tert-부틸페놀 및 4-노닐페놀, 비스(p-히드록시페닐)메탄 및 비스(p-히드록시페닐)디메틸메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따른 방법에서는, 따라서 페놀을 시클로헥산올로 수소화, 알킬-치환된 페놀 예컨대, 4-tert-부틸페놀 및 4-노닐페놀을 알킬-치환된 시클로헥산올 예컨대, 4-tert-부틸시클로헥산올 및 4-노닐시클로헥산올로 수소화, 비스(p-히드록시페닐)메탄을 비스(p-히드록시시클로헥실)메탄으로 수소화 및 비스(p-히드록시페닐)디메틸메탄을 비스(p-히드록시시클로헥실)디메틸메탄으로 수소화하는 것이 바람직하다.

[0119] 본 발명에 따른 수소화 방법의 더욱 바람직한 구체예에서, 상기 방향족 탄화수소는 아닐린, 알킬-치환된

아닐린, N,N-디알킬아닐린, 디아미노벤젠, 비스(p-아미노페닐)메탄 및 비스(p-아미노톨릴)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법에서는, 아닐린을 시클로헥실-아민으로 수소화, 알킬-치환된 아닐린을 알킬-치환된 시클로헥실아민으로 수소화, N,N-디알킬-아닐린을 N,N-디알킬시클로헥실아민으로 수소화, 디아미노벤젠을 디아미노시클로헥산으로 수소화, 비스(p-아미노페닐)메탄을 비스(p-아미노시클로헥실)메탄으로 수소화 및 비스(p-아미노-톨릴)메탄을 비스(p-아미노메틸시클로헥실)메탄으로 수소화하는 것이 바람직하다.

[0120] 본 발명에 따른 수소화 방법의 더욱 바람직한 구체예에서, 방향족 탄화수소는 방향족 카르복실산, 예컨대 프탈산 및 방향족 카르복실산 에스테르, 예컨대 프탈산의 $C_{1-12}$-알킬 에스테르(여기서 $C_{1-12}$-알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있음), 예컨대 디메틸 프탈레이트, 디-2-프로필헵틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법에서는 방향족 카르복실산, 예컨대 프탈산을 시클로지방족 카르복실산, 예컨대 테트라히드로프탈산으로 수소화 및 방향족 카르복실산 에스테르, 예컨대 프탈산의 $C_{1-12}$-알킬 에스테르를 지방족 카르복실산 에스테르, 예컨대 테트라히드로프탈산의 $C_{1-12}$-알킬 에스테르로 수소화, 예를 들어 디메틸 프탈레이트를 디메틸 시클로헥산-디카르복실레이트로, 디-2-프로필헵틸 프탈레이트를 디-2-프로필헵틸 시클로헥산-디카르복실레이트로, 디-2-에틸헥실 프탈레이트를 디-2-에틸헥실 시클로헥산디카르복실레이트로, 디옥틸 프탈레이트를 디옥틸 시클로헥산디카르복실레이트로, 디이소노닐 프탈레이트를 디이소노닐 시클로헥산디카르복실레이트로 수소화하는 것이 바람직하다.

[0121] 다른 구체예에서, 본 출원은 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화하는 방법에 관한 것이다. 바람직한 알데히드는 단당류 및 이당류 예컨대 글루코스, 락토스 및 자일로스 등이다. 단당류 및 이당류를 상응하는 당알콜로 수소화하는데, 예를 들어 글루코스를 솔비톨로, 락토스를 락티놀로, 자일로스를 자일리톨로 수소화한다.

[0122] 적절한 단당류 및 이당류와 적절한 수소화 조건은 예컨대 DE-A 101 28 205에 개시되어 있으며, DE-A 101 28 205에서 개시한 촉매 대신 본 발명에 따른 피복된 촉매를 사용한다.

[0123] 본 발명에 따른 수소화 방법은 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위한 선택적인 방법으로서, 사용한 촉매를 기준으로 높은 수율 및 공간-시간 수율, [생성물의 양/(촉매 부피·시간)] (kg/($\ell_{촉매}$·h)), [생성물의 양/(반응기 용적·시간)] (kg/($\ell_{반응기}$·h))을 얻을 수 있고, 사용된 촉매를 워크업 없이 반복적으로 수소화 반응에 사용할 수 있는 선택적인 방법이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 수소화 방법에서 촉매는 그 수명이 길다.

[0124] 본 발명에 따른 수소화 방법은 액체상 또는 기체상으로 수행할 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 수소화 방법은 액체상으로 수행하는 것이다.

[0125] 본 발명에 따른 수소화 방법은 용매 또는 희석제 부재하에서 또는 용매 또는 희석제 존재하에서 수행할 수 있는데, 즉 용액 중에서 수소화 반응을 수행하는 것이 필수적이지 않다.

[0126] 사용되는 용매 또는 희석제는 적절한 임의 용매 또는 희석제일 수 있다. 유용한 용매 또는 희석제는 이론적으로, 수소화할 유기 화합물이 최대로 용해될 수 있거나 이 화합물과 완전하게 혼합가능하며, 수소화 조건하에서 불활성인 것, 즉 수소화되지 않는 것이다.

[0127] 적절한 용매의 예로는 환형 또는 비환형 에테르, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디옥산, 메틸 tert-부틸 에테르, 디메톡시에탄, 디메톡시프로판, 디메틸디에틸렌 글리콜, 지방족 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올 또는 tert-부탄올, 카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 또는 부틸 아세테이트 및 또한 지방족 에테르 알콜, 예컨대 메톡시프로판올, 및 지환족 화합물, 예컨대 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 디메틸시클로헥산 등이다.

[0128] 사용되는 용매 또는 희석제의 양은 바람직하게는 수소화시키고자 하는 유기 화합물 용액의 3~70 중량%가 되는 양이지만, 이의 양은 임의 특정 방식으로 제한하지 않으며 필요에 따라 자유롭게 선택가능하다. 희석제의 사용은 수소화 방법에서의 강한 발열성을 방지하기 위해 이롭다. 과도한 발열성으로 인해 촉매의 불활성화가 초래될 수 있으므로 높은 발열성은 바람직하지 않다. 따라서, 본 발명에 따른 수소화 방법에서 온도 제어에 주의를 기울이는 것이 좋다. 적절한 수소화 온도는 하기에서 특정하였다.

[0129] 용매를 본 발명에 따른 방법에서 사용할 경우, 수소화에서 형성된 생성물, 즉 바람직하게, 특정 지환족(들)을, 적절하다면 다른 용매 또는 희석제와 함께 사용하는 것이 특히 바람직하다. 임의 경우에, 상기 방법에서 형성된 생성물의 일부를 곧 수소화되는 방향족 화합물에 첨가할 수 있다. 따라서, 특히 바람직한 구체예에서, 벤젠의

수소화시, 시클로헥산을 용매로서 사용한다. 프탈레이트의 수소화에서는 상응하는 시클로헥산디카르복실산 디알킬 에스테르를 용매로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0130] 수소화하고자 하는 유기 화합물의 중량을 기준으로, 용매 또는 희석제로서 1 내지 30배, 보다 바람직하게는 5 내지 20배, 구체적으로는 5 내지 10배의 양으로 생성물을 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 본 발명은 이러한 유형의 수소화 방법에 관한 것으로서, 여기서는 본 발명의 촉매 존재 하에서 벤젠을 시클로헥산으로 수소화하는 것이다.

[0131] 실제 수소화는 통상 수소화가능한 기를 갖는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게는 탄소환 방향족 기를 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위한, 앞서서 인용한 종래 분야에서 기술한 바와 같은 공지의 수소화 방법과 유사하게 실시한다. 이러한 목적을 위해서, 액체상 또는 기체상, 바람직하게는 액체상으로서 유기 화합물을 수소 존재하에서 촉매와 접촉시킨다. 상기 액체상을 유동 촉매 상(유동상 모드) 또는 고정 촉매상(고정상 모드) 위로 통과시킨다.

[0132] 상기 수소화는 연속적으로 또는 뱃치식으로 설정할 수 있는데, 바람직하게는 연속 방법으로 수행한다. 본 발명에 따른 방법은 고정상 모드에 의한 침액식 모드 또는 살수식 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다. 수소는 수소화할 반응물 용액과 같은 방향으로 또는 반대로 통과시킬 수 있다.

[0133] 유동 촉매상 및 고정 촉매상에서 수소화를 통해 수소화 반응을 수행하기 위해 적절한 장치 당분야에서 공지인데, 예컨대, [Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, 4$^{th}$ edition, volume 13, p. 135 ff., 및 P.N. Rylander 등, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmannn's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5$^{th}$ ed. on CD-ROM]를 참조한다.

[0134] 본 발명의 수소화는 표준 수소 압력 또는 상응 수소 압력, 예컨대 1.1 bar 이상, 바람직하게는 1.2 bar 이상의 절대 수소 압력에서 실시할 수 있다. 일반적으로, 절대 수소 압력은 325 bar, 바람직하게는 300 bar를 넘지 않는다. 보다 바람직하게, 절대 수소 압력은 1.1~300 bar 범위, 가장 바람직하게는 5~40 bar 범위이다. 벤젠의 수소화는 예컨대 대체로 ≤ 50 bar, 바람직하게는 10 bar~45 bar, 보다 바람직하게는 15~40 bar의 수소 압력에서 실시한다.

[0135] 본 발명에 따른 방법에서 반응 온도는 일반적으로 30℃ 이상이며 대체로 250℃를 넘지 않는다. 50~200℃ 범위, 보다 바람직하게는 70~180℃ 범위, 가장 바람직하게는 80~160℃ 범위의 온도에서 수소화 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 벤젠의 수소화는, 예컨대 대체로 75℃~170℃, 바람직하게 80℃~160℃ 범위의 온도에서 수행한다.

[0136] 수소 이외에도 유용한 반응 가스는 또한 임의 촉매 독성 예컨대 일산화탄소 또는 황 함유 가스 예컨대 $H_2S$ 또는 COS를 포함하지 않는 수소 함유 가스인데, 예를 들어 통상 휘발성 탄화수소를 포함하는 개질기 폐가스 또는 질소 등과 같은 불활성 가스와 수소의 혼합물 등이다. 순수한 수소(순도 ≥ 99.9 부피%, 특히 ≥ 99.95 부피%, 특히 ≥ 99.99 부피%)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 높은 촉매 활성 덕분에, 사용되는 반응물을 기준으로 상당히 소량의 촉매가 요구된다. 예를 들어, 뱃치식 현탁 모드에서는, 반응물 1 몰을 기준으로 바람직하게 5 몰% 미만, 예컨대 0.2 몰%~2 몰%의 활성 금속을 사용하게 된다. 수소화 방법을 연속으로 설정한 경우, 수소화되는 반응물은 0.05~3 kg/(ℓ(촉매)·h), 구체적으로 0.15~2 kg/(ℓ(촉매)·h)의 양으로 통상 촉매 상에 전달된다.

[0138] 본 방법에서 사용하는 촉매는 활성이 저하되는 경우, 루테늄 촉매 등의 귀금속 촉매에 통상적이며 당분야의 당업자에게 공지인 방법으로 재생시킬 수 있다는 장점이 있다. 예컨대, BE 882 279에 개시된 바와 같이 산소로 촉매를 처리하거나, US 4,072,628에 개시된 바와 같이 희석한 할로겐 무함유 미네랄 산으로 처리하거나, 과산화수소, 예컨대 이를 0.1 내지 35 중량% 함량으로 포함하는 수용액 형태로 처리하거나, 다른 산화 물질을, 바람직하게는 할로겐 무함유 용액 형태로 처리하는 것 등이 있다. 통상, 상기 촉매는 재활성화 후 및 다시 사용하기 전에 용매, 예컨대 물 등으로 세정할 수 있다.

[0139] 수소화가능한 기를 포함하고 본 발명에 따른 수소화 방법에서 사용하는 유기 화합물(바람직한 화합물은 상기에서 언급함)은 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에서, 황 함량이 일반적으로 ≤ 2 mg/kg, 바람직하게는 ≤ 1 mg/kg, 보다 바람직하게는 ≤ 0.5 mg/kg, 보다 더욱 바람직하게 ≤ 0.2 mg/kg이고, 특히 ≤ 0.1 mg/kg이다. 황 함량을 측정하는 방법은 하기에서 언급한다. 황 함량이 ≤ 0.1 mg/kg라는 것은 하기에서 특정한 분석 방법으

로 분석시, 공급 원료물, 예컨대 벤젠 등에서 황이 검출되지 않는다는 의미이다.

[0140] 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하는 바람직한 경우에 있어서, 본 발명에 따른 수소화 방법은 바람직하게, 탄소환 방향족 기로 사용된 유기 화합물의 방향족 고리를 완전하게 수소화하는 것을 특징으로 하는데, 수소화 정도가 대체로 > 98%, 바람직하게 > 99%, 보다 바람직하게 > 99.5%, 더욱 보다 바람직하게 > 99.9%이고, 구체적으로 > 99.99%이며, 특히 > 99.995%이다.

[0141] 수소화 정도는 가스 크로마토그래피로 측정한다. 디카르복실산 및 디카르복실산 에스테르, 특히 프탈레이트의 수소화의 경우, 수소화 정도는 UV/VIS 분광 분석법으로 측정한다.

[0142] 본 발명에 따른 수소화 방법의 특히 바람직한 구체예는 벤젠을 시클로헥산으로 수소화하는 것에 관한 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 수소화 방법은 벤젠 수소화를 이용한 이하의 실시예에서 구체적으로 설명할 것이다.

[0143] 벤젠의 수소화는 일반적으로 액체상으로 수행한다. 연속적으로 또는 뱃치식으로 수행할 수 있는데, 바람직하게는 연속 수행이다.

[0144] 본 발명에 따른 벤젠 수소화는 대체로 75℃~170℃, 바람직하게는 80℃~160℃의 온도에서 실시한다. 압력은 대체로 ≤ 50 bar, 바람직하게 10 bar~45 bar, 보다 바람직하게 15 bar~40 bar, 가장 바람직하게 18~38 bar이다.

[0145] 본 발명에 따른 수소화 방법에서 사용하는 벤젠은 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에서, 황 함량이 대체로 ≤ 2 mg/kg, 바람직하게 ≤ 1 mg/kg, 보다 바람직하게 ≤ 0.5 mg/kg, 보다 더욱 바람직하게 ≤ 0.2 mg/kg이고, 특히 ≤ 0.1 mg/kg이다. 황 함량 측정법은 이하에서 기술한다. 황 함량이 ≤ 0.1 mg/kg라는 것은 하기에서 특정하는 분석법으로 벤젠에서 황을 검출할 수 없다는 것을 의미한다.

[0146] 상기 수소화는 일반적으로 유동상 또는 고정상 모드로 수행할 수 있는데, 바람직하게는 고정상 모드로 수행하는 것이다. 액체 순환으로 본 발명에 따른 수소화 방법을 수행하는 것이 특히 바람직한데, 이 경우 수소화 반응의 열을 열 교환기를 통해 제거하고 활용할 수 있다. 액체 순환으로 본 발명에 따른 수소화 방법을 수행하는 경우 공급물/순환물 비율은 대체로 1:5~1:40, 바람직하게 1:10~1:30이다.

[0147] 완전한 전환을 이루기 위해서, 수소화 유출물의 후반응을 실시할 수 있다. 이를 위해서, 직선 통로로 가스상 또는 액체상으로 본 발명에 따른 수소화 방법을 수행한 후 하류 반응기를 통해서 수소화 유출물을 통과시킨다. 액체상 수소화의 경우, 반응기는 살수식 모드로 운전하거나 침액식 모드로 운전될 수 있다. 상기 반응기에 본 발명의 촉매를 충전시키거나 당분야의 당업자에게 공지인 다른 촉매를 충전시킨다.

[0148] 따라서, 본 발명에 따른 방법의 도움으로, 수소화되는 출발 물질이 수소화된 생성물 내에 존재하더라도, 매우 소량의 잔류 함량으로 포함되는 수소화 생성물을 수득하는 것이 가능하다.

[0149] 본 출원은 또한 수소화가능한 기를 포함하는 유기 화합물의 수소화, 바람직하게 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화 또는 알데히드를 상응하는 알콜로 수소화, 보다 바람직하게 탄소환 방향족 기를 상응하는 탄소환 지방족 기로 수소화하기 위한 방법에서 본 발명에 따른 피복된 촉매의 용도를 제공한다. 적합한 촉매, 방법의 조건 및 수소화되는 화합물은 상기에서 특정한 바와 같다.

[0150] 이하 본 발명을 부연 설명하기 위한 실시예를 제공한다.

## *실 시 예*

[0151] **촉매**

[0152] *촉매 A - $Ru/Al_2O_3$ (비교예)*

[0153] 촉매 H 220 H/D 0.5% (상품명)(Degussa); $Al_2O_3$ 지지체 재료상에 0.47 중량%의 루테늄(뱃치 번호: 20014273).

[0154] *촉매 B - $Ru/SiO_2$ (비교예)*

[0155] 촉매 B는 DE-A 101 28 242의 일반 제조예(실시예 29)에 따라 다음과 같이 제조하였다.

[0156] $SiO_2$ 상에 루테늄(III) 니트로실니트레이트(촉매 A에 대해서 반응기 부피 당 유사한 루테늄이 존재하도록 루테늄 양을 선택하였다. 즉 0.7 중량% Ru)를 함침시켰다.

[0157] 원료 공급물:

[0158] Umicore(이전 OMG) No. 68 2575 1620의 루테늄(III) 니트로실니트레이트 (10.85 중량%의 Ru; No. 2419/01-02);

[0159] $SiO_2$: BASF - D11-10(3 mm 압출물, 뱃치 No. 98/23431, 흡수도 8.76 ml/10 g, BET 118 $m^2$/g).

[0160] 촉매 B는 약간의 루테늄 농도 구배를 갖는데, 내부의 루테늄 농도는 피복부 루테늄 농도의 대략 50%이다(촉매 압출물의 단면에 걸쳐 SEM, EDXS로 측정함).

[0161] *촉매 C - $Ru/Al_2O_3$ (비교예)*

[0162] 75 g의 $Al_2O_3$(Norpro (02/R00690), 6 시간 동안 1085℃에서 열처리함; BET 55.5 $m^2$/g; 흡수도 0.66 ml/g)를 49.5 ml 탈염수 중의 염화루테늄 용액(0.88 g의 염화루테늄(III) 수화물(Aldrich, No. 20,622-9 Lot 10313Al-070))에 용해시키고 실온에서 분무 함침하였다. 합침된 지지체를 이동하에서 120℃에서 건조시켰다. 수소 분위기(50 l(STP)/h의 $H_2$ - 10 l(STP)/h의 $N_2$)에서 4 시간 동안 300℃에서 환원시켰다. 환원 후, 실온에서 부동태화를 실시하였다(공기 출발량은 $N_2$ 중 공기 3 부피%로 하여, 부동태화 과정 동안 공기량을 점진적으로 증가시켰다). 상기 촉매는 0.43 중량%의 루테늄을 포함한다.

[0163] *촉매 D - $Ru/SiO_2$; 촉매 E - $Ru/SiO_2$ (본 발명)*

[0164] 원료 공급물:

[0165] $SiO_2$ 지지체 D11-10 (BASF); 3 mm 압출물(No. 98/23431, 흡수도 8.76 ml/10 g, BET 118 $m^2$/g)

[0166] Ru 화합물; 아세트산에 용해된 루테늄(III) 아세테이트(Umicore, 5.22 중량%의 Ru, 제품 번호: 68 1875 2605, 주문 번호: 240299)

[0167] 탈염수로 83 ml의 6.8 g 루테늄(III) 아세테이트 용액을 구성하고, 이 용액을 100 g의 D11-10 지지체에 분포시키고, 120~130℃(이동하에서)에서 건조시켰으며, 300℃에서 2시간 동안 환원시키고(50 l(STP)/h의 $H_2$ - 10 l(STP)/h의 $N_2$ ), 실온에서 부동태화하였다($N_2$ 중 6 부피%의 공기). 촉매 D는 0.35 중량%의 Ru를 포함하고, 촉매 E는 0.34 중량%의 Ru를 갖는다.

[0168] *촉매 F - $Ru/SiO_2$ (본 발명)*

[0169] 촉매 F는 촉매 D 및 촉매 E와 유사하게 제조하였지만, 1.5 mm 압출물상에서 제조하였다(지지체 번호: 84084, 이 뱃치의 흡수도는 9.5 ml/10 g이고, BET 167 $m^2$/g임). 95~98 중량%의 흡수도로 다시 함침을 실시하였다. 최종 촉매 F는 0.36 중량%의 Ru를 포함한다.

[0170] *촉매 G - $Ru/SiO_2$ (본 발명)*

[0171] 50 kg의 $SiO_2$ 지지체(D11-10 (BASF); 3 mm의 압출물(No. 04/19668), 흡수도 0.95 ml/g, BET 135 $m^2$/g)를 함침 드럼에 초기 충진하고 96~98 중량%의 흡수도로 함침시켰다. 함침 수용액은 Ru 아세테이트(Umicore, 4.34 중량%의 Ru, 뱃치 0255)로 0.176 kg의 Ru를 포함한다. 함침시킨 촉매를 이동없이 잔류 수분 함량이 대략 1%가 되도록 145℃의 오븐 온도에서 건조시켰다. 90 분의 체류 시간(1 내지 2 시간)으로 300℃의 이동상에서 이동하면서 수소하에서 환원시켰다($N_2$ 중 대략 75% $H_2$, $N_2$는 퍼지 스트림으로 사용하였음; 1.5 $m^3$ (STP)/h의 $H_2$ - 0.5 $m^3$ (STP)/h의 $N_2$). 희박 공기($N_2$ 중 공기)에서 부동태화를 실시하였다). 공기의 부가는 촉매 온도가 30~35℃ 이하로 유지되도록 제어하였다. 최종 촉매 G는 0.31~0.32 중량%의 Ru를 포함한다.

[0172] *촉매 H - $Ru/SiO_2$ (본 발명)*

[0173] 원료 공급물:

[0174] $SiO_2$ 지지체; 50 g의 Davicat Grade 57(Davison-Grace, 스폴, Lot 2169, 흡수도(WA) 1.01 ml/g, BET 340 $m^2$/g);

[0175] Ru 용액; 3.36 g의 루테늄(III) 아세테이트(Umicore, 5.22 중량%의 Ru; 제품 번호: 68 1875 2605, 주문 번호:

240299)

[0176] Ru 용액은 탈염수로 50 ㎖을 만들었다. 이 용액을 지지체상에 분포시키고, 건조 캐비넷 내 120℃에서 건조시켰으며, 2 시간 동안 300℃에서 환원시키고(50 ℓ(STP)/h의 $H_2$ - 10 ℓ(STP)/h의 $N_2$), 실온에서, $N_2$ 중 6 부피% 공기로 부동태화시켰다. 상기 촉매는 0.33 중량%의 Ru를 포함한다.

[0177] **본 발명의 촉매 G를 이하 구체적으로 설명한다:**

[0178] *지지체:*

[0179] 사용한 지지체는 BASF의 $SiO_2$ 지지체 D11-10(3 mm 압출물)이다.

[0180] D11-10는 BASF에서 판매하는 제품이며 구매가능하다.

[0181] 성형체의 다공도 : 0.95 ㎖/g (흡수도 측정, BASF - CAK/Q 방법 1021은 지지체를 물-상층액으로 포화시키고- 1 ㎖의 물 = 1 g의 물을 적하한 후 흡수된 물의 양을 측정하는 것으로 이루어짐).

[0182] 성형체의 가밀도 : 467 g/ℓ(성형체의 최대 직경 6 mm)(BASF-CAK/Q 방법1001).

[0183] *촉매 G:*

[0184] 제조 방법은 상기에 기술하였다.

[0185] 루테늄 함량 : 0.31~0.32 중량%

[0186] 방법 설명 : 0.03~0.05 g의 시료를 알신트 도가니에서 5 g의 과산화나트륨과 혼합하고 핫플레이트에서 서서히 가열하였다. 이후, 대량의 유동 혼합물을 우선 개방형 화염상에서 용융시키고 이후 적색으로 백열될 때까지 블로토치 화염으로 가열하였다. 투명한 용융물을 얻고 바로 융합을 종료하였다.

[0187] 냉각시킨 용융 케이크를 80 ㎖의 물에 용해시키고, 이 용액을 비점으로 가열하였으며($H_2O_2$ 파괴), 이어서 냉각한 후 21 중량%의 염산 50 ㎖과 혼합하였다. 이후, 물을 이용해 상기 용액을 250 ㎖ 부피가 되도록 하였다.

[0188] 분석 : 상기 시료 용액을 동위 원소 Ru 99에 대해서 ICP-MS으로 분석하였다.

[0189] Ru 분산도 : 90~95%(CO 흡착에 의함, 추정 화학양론 인자: 1; 시료 제조: 수소로 200℃에서 30 분간 시료를 환원후 200℃에서 30 분간 헬륨 플러싱함 - 35℃에서 화학흡착 포화까지 불활성 가스 스트림(CO)에서 흡착시킬 가스를 규칙적으로 주입하면서 금속 표면을 분석하였다. CO가 더 흡착되지 않아 포화가 이루어졌는데, 즉 3 내지 4의 연속 피크 면적(검출기 신호)이 일정하고 비흡착 펄스의 피크와 유사하였다. 펄스 부피는 정확하게 1% 까지 측정하였고, 가스의 압력 및 온도를 확인하였다)(방법: DIN 66136 참조함).

[0190] 표면 분석 - 공극 분포도(DIN 66131/DIN 66134에 따른 $N_2$ 흡착도 또는 DIN 66133에 따른 Hg 다공도 측정법)

[0191] $N_2$ 흡착도: BET 130~131 ㎡/g (DIN 66131)

[0192] 평균 공극 직경 : 26~27 nm (DIN 66134)

[0193] 공극 용적 : 0.84~0.89 ㎖/g

[0194] Hg 다공도 측정법 (DIN 66133) : BET 119-122 ㎡/g

[0195] 평균 공극 직경(4V/A) : 28~29 nm

[0196] 공극 용적 : 0.86~0.87 ㎖/g

[0197] TEM:

[0198] 환원 촉매 G는 최외 구역(압출물 표면)에 적어도 부분적으로 결정형인 루테늄을 포함한다. 지지체에서, 루테늄은 1~10 nm(때때로 > 5 nm) 개별 입자로 존재하며, 일반적으로 1~5 nm로 존재한다. 입자의 크기는 외부에서 안쪽으로 갈수록 작아진다.

[0199] 루테늄 입자는 압출물 표면 아래로 30~50 마이크로미터 깊이 이내에서 확인되었다. 이 코팅부에서, 루테늄은 적어도 부분적으로 결정형으로 존재한다(SAD: selected area diffraction). 따라서, 루테늄의 대부분은 이 코팅부에 존재한다(처음 50 ㎛ 이내에 > 90%).

[0200] **수소화 반응**

[0201] 압력 베슬에서의 실험에 대한 일반적인 실험 설명(GED):

[0202] 4-빔 분사 교반기, 배플 및 시료 채취용 또는 압력 베슬의 충전 및 배출용 상승관이 구비된 가열형 1.2 ℓ 압력 베슬(내부 직경 90 mm, 베슬 높이: 200 mm, 재질 1.4580 또는 2.4610)에 "촉매 바스켓"(재질 2.4610)에서 사용한 촉매의 일정량(부피 또는 질량)을 충전하였다.

[0203] 압력 베슬을 압력 시험을 위해 밀봉하고 질소 50 bar를 충전시켰다. 이후, 상기 압력 베슬을 진공 펌프로 감압 진공화시키고 진공 펌프와 분리시켰으며, 상승관을 통해서 이 베슬에 원료 공급물 또는 원료 공급 용액을 흡인시켰다.

[0204] 산소 잔류량을 제거하기 위해, 배슬을 실온에서 각 회당 질소 10~15 bar로 2 회 및 각 회당 수소 10~15 bar로 2 회 연속적으로 충전시키고 감압하였다.

[0205] 교반기의 전원을 켜고, 교반 속도를 1000 rpm로 설정하였으며 반응액을 반응 온도로 가열하였다. 늦어도 15분 이후에 목표 온도에 도달하였다. 5분간 특정 목표 압력까지 수소를 주입하였다. 수소 소비량은 Buechi 유닛으로 측정하였고 압력은 특정 목표 압력으로 일정하게 유지시켰다.

[0206] 반응의 진행을 모니터링하기 위해 반응 혼합물의 시료 및 예비 시료(상승관을 플러싱하기 위함)를 규칙적인 간격으로 채취하기 위해서 상승관을 사용하였다.

[0207] 적절한 반응 시간 후, 가열기를 끄고, 압력 베슬을 25℃로 냉각시켰으며, 가압을 서서히 해제하고 약간의 가압으로 상승관을 통해서 반응 혼합물을 방출시켰다.

[0208] 사용된 수소는 순도가 99.9~99.99 부피% 이상인 것이다(건조 가스 기준). 2차 성분들은 일산화탄소(최대 10 부피ppm), 질소(최대 100 부피ppm), 아르곤(최대 100 부피ppm) 및 물(최대 400 부피ppm)이었다.

[0209] 압력 베슬 내 연속 실험에 대한 일반적인 실험 설명(GES)

[0210] 사용한 촉매를 실험 종결후 바스켓에 잔류시킨 것을 제외하고는, 실험 방법은 일반적인 실험 설명(GED)에 따랐다, 진공 펌프로 압력 베슬을 진공화한 후, 이 베슬과 진공 펌프를 분리하고 새로운 원료 공급물 또는 원료 공급 용액을 상승관을 통해서 베슬로 흡입시켰다.

[0211] 벤젠을 시클로헥산으로 수소화

[0212] 순도 > 99.90 중량%이고 총 황 함량이 < 0.2 mg/kg인 벤젠을 사용하였다(황 측정 방법은 하기에서 설명하였다). 사용한 시클로헥산(BASF)은 순도가 > 99.95 중량%이고, 총 황 함량은 < 0.2 mg/kg이었다(황 함량의 측정 방법은 하기에서 설명하였다).

[0213] ***촉매 비교를 위한 수소화 실시예***

[0214] 이 실험은 각 경우 동일량의 루테늄을 사용하도록 수행하였다. 각 경우 사용한 원료 공급물은 시클로헥산 중의 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖이었다.

[0215] 실험 방법 : "GES"에 따른 방법

[0216] 압력 : 32 bar

[0217] 온도 : 100℃

[0218] 사용 촉매 :

[0219] 20.6 g의 촉매 E (본 발명) (0.34% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm)

[0220] 19.4 g의 촉매 F (본 발명) (0.36% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 1.5 mm)

[0221] 16.3 g의 촉매 C (비교예) (0.43% $Ru/Al_2O_3$ Norpro 지지체)

[0222] 21.2 g의 촉매 H (본 발명) (Davicat G57 상의 0.33% Ru, Grace 지지체)

[0223] 14.9 g의 촉매 A (비교예) (0.5%) (0.47% $Ru/Al_2O_3$, Degussa 촉매, 뱃치 번호: 20014273)

[0224] 분석 : GC 분석(GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0225] 특정 촉매를 4회 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 20 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분, 180 분 및 240 분의 반응 시간 이후에 채취하였다.

[0226] 평가 :

[0227] 하기 표들에 따르면 시간 경과에 따라 벤젠 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 특정 시료에 대한 각 경우에서 4 회 실험 결과의 평균값과 평균에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값으로 평가하였다.

[0228] **수소화 실시예 1:**

*표 1*

[0229]

| 촉매 E (본 발명) (0.34% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.288% | 0 | 0 |
| 20 | 0.302% | -0.106 | +0.143 |
| 40 | 0.004% | 0 | +0.001 |
| 60 | 0% | 0 | 0 |
| 90 | 0% | 0 | 0 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0230] **수소화 실시예 2:**

*표 2*

[0231]

| 촉매 F (본 발명) (0.36% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.308% | -0.021 | +0.010 |
| 20 | 0.013% | -0.009 | +0.016 |
| 40 | 0% | 0 | 0 |
| 60 | 0% | 0 | 0 |
| 90 | 0% | 0 | 0 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0232] **수소화 실시예 3:**

*표 3*

[0233]

| 촉매 C (비교예) (0.43% $Ru/Al_2O_3$ Norpro 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.245% | 0 | 0 |
| 20 | 2.640% | -0.559 | +0.632 |
| 40 | 0.448% | -0.030 | +0.040 |
| 60 | 0.058% | -0.012 | +0.015 |
| 90 | 0.002% | -0.002 | +0.001 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0234] **수소화 실시예 4:**

*표 4*

[0235]

| 촉매 H (본 발명) (0.33% Ru on Davicat G57, Grace 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.245% | 0 | 0 |
| 20 | 0.194% | -0.113 | +0.143 |
| 40 | 0.003% | -0.003 | +0.004 |
| 60 | 0% | 0 | 0 |
| 90 | 0% | 0 | 0 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0236] **수소화 실시예 5:**

*표 5*

[0237]

| 촉매 A (본 발명) (0.47% $Ru/Al_2O_3$) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.166% | 0 | 0 |
| 20 | 3.219% | -0.426 | +0.301 |
| 40 | 2.226% | -0.686 | +0.758 |
| 60 | 1.002% | -0.428 | +0.544 |
| 90 | 0.346% | -0.303 | +0.613 |
| 120 | 0.011% | -0.011 | +0.024 |
| 180 | 0.001% | -0.001 | +0.003 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0238] **결과 :** 상기 결과에 따르면, 동량의 루테늄을 사용할 경우, 비교 실험에서 촉매 H (Davicat G57 상의 0.33% Ru, Grace 지지체), 촉매 E (0.34% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm 압출물) 및 촉매 F (0.36% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 1.5 mm 압출물)가 활성이 가장 높은 것으로 확인되었다.

[0239] 촉매 E 및 F의 높은 활성 덕분으로, 비교 실험은 루테늄의 총량을 보다 소량으로 사용하여 수행하였다. 사용한 원료 공급물은 시클로헥산 중의 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖이었다.

[0240] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0241] 압력 : 32 bar

[0242] 온도 : 100℃

[0243] 사용 촉매 :

[0244] 6.9 g의 촉매 E (0.34% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm)

[0245] 6.5 g의 촉매 F (0.36% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 1.5 mm)

[0246] 분석 : GC 분석 (GC 면적%)(실험 방법은 하기에서 설명함)

[0247] 특정 촉매를 4회 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 20 분, 40 분, 60 분, 90 분 및 120 분의 반응 시간 후에 채취하였다.

[0248] 평가 : 하기 표들에 따르면 시간 경과에 따라 벤젠 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 특정 샘플에 대한 각 경

우에서 4회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

[0249] **수소화 실험 6:**

*표 6*

[0250]

| 촉매 E (본 발명) (0.34% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.288% | 0 | 0 |
| 20 | 3.239% | -0.511 | +0.193 |
| 40 | 1.467% | -0.558 | +0.492 |
| 60 | 0.656% | -0.242 | +0.283 |
| 90 | 0.190% | -0.190 | +0.455 |
| 120 | 0.008% | -0.008 | +0.017 |

[0251] **수소화 실시예 7:**

*표 7*

[0252]

| 촉매 F (본 발명) (0.36% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체) | | | |
|---|---|---|---|
| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (4회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
| (0, 출발 용액) | 5.314% | -0.004 | +0.018 |
| 20 | 1.681% | -0.371 | +0.614 |
| 40 | 0.131% | 0-097 | +0.208 |
| 60 | 0.004% | -0.002 | +0.007 |
| 90 | 0% | 0 | 0 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |

[0253] 보다 작은 입자 직경, 및 연관된 촉매 활성 부위에 대한 보다 높은 접근성(보다 큰 외표면적)에 기인하여, 촉매 F는 대략 동량의 루테늄 함량을 갖는 촉매 E와 직접 비교에서 두 촉매 중 보다 활성이 높았다.

[0254] 또한, $SiO_2$ (D11-10 지지체)를 주성분으로 하면서, 피복 구조가 있고(촉매 G, 본 발명), 피복 구조가 없는(촉매 B, 비교예) 다양한 루테늄 촉매에 대한 비교 시험을 하였다(수소화 실시예 8~11):

[0255] 20 및 32 bar, 100℃에서 촉매 B (0.70% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체);

[0256] 20 및 32 bar, 100℃에서 촉매 G (0.32% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체).

[0257] 각 경우 동일한 부피의 촉매를 사용하였다. 사용한 원료 공급물은 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖이었다.

[0258] **수소화 실시예 8:**

[0259] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖의 수소화

[0260] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0261] 압력 : 20 bar

[0262] 온도 : 100℃

[0263] 촉매 : 촉매 G (본 발명) (D11-10 지지체상의 0.32% $Ru/SiO_2$, 3 ㎜)

[0264] 사용한 촉매량 : 9.0 g (대략 22 ㎖)

[0265] 분석 : GC 분석(GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0266] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분,

120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0267] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 8*

[0268]

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.394 | -0.015 | +0.005 |
| 10 | 3.728 | -0.520 | +0.343 |
| 20 | 2.647 | -0.669 | +0.367 |
| 30 | 1.655 | -0.718 | +0.509 |
| 40 | 0.943 | -0.851 | +0.562 |
| 60 | 0.100 | -0.097 | +0.159 |
| 90 | 0.002 | -0.002 | +0.003 |
| 120 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

[0269] **수소화 실시예 9:**

[0270] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖의 수소화

[0271] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0272] 압력 : 32 bar

[0273] 온도 : 100℃

[0274] 촉매 : 촉매 G (본 발명) (D11-10 지지체상의 0.32% $Ru/SiO_2$, 3 ㎜)

[0275] 사용한 촉매량 : 9.0 g (대략 22 ㎖)

[0276] 분석 : GC 분석 (GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0277] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0278] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 9*

[0279]

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.394% | 0 | 0 |
| 10 | 3.005% | -0.529 | +1.074 |
| 20 | 1.263% | -0.713 | +1.176 |
| 30 | 0.399% | -0.321 | +0.503 |
| 40 | 0.080% | -0.072 | +0.164 |
| 60 | 0.002% | -0.001 | +0.001 |
| 90 | 0.001% | -0.000 | +0.001 |
| 120 | 0.001% | -0.001 | +0.001 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |

[0280] **수소화 실시예 10:**

[0281] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖의 수소화

[0282] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0283] 압력 : 20 bar

[0284] 온도 : 100℃

[0285] 촉매 : 촉매 B (비교예) (D11-10 지지체상의 0.70% $Ru/SiO_2$, 3 mm)

[0286] 사용한 촉매량 : 10.0 g (대략 22 ml)

[0287] 분석 : GC 분석 (GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0288] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0289] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 10*

[0290]

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.365% | -0.071 | +0.034 |
| 10 | 4.189% | -0.252 | +0.211 |
| 20 | 3.183% | -0.251 | +0.234 |
| 30 | 2.252% | -0.263 | +0.293 |
| 40 | 1.434% | -0.318 | +0.330 |
| 60 | 0.327% | -0.228 | +0.268 |
| 90 | 0.008% | -0.008 | +0.014 |
| 120 | 0% | 0 | 0 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |

[0291] **수소화 실시예 11:**

[0292] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ml의 수소화

[0293] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0294] 압력 : 32 bar

[0295] 온도 : 100℃

[0296] 촉매: 촉매 B (비교예) (D11-10 지지체상의 0.70% $Ru/SiO_2$, 3 mm)

[0297] 사용한 촉매량 : 10.0 g (대략 22 ml)

[0298] 분석 : GC 분석 (GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0299] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0300] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 11*

[0301]

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.379% | -0.013 | +0.019 |
| 10 | 3.309% | -0.800 | +0.532 |
| 20 | 2.330% | -0.954 | +0.724 |
| 30 | 1.401% | -0.485 | +0.455 |
| 40 | 0.706% | -0.620 | +0.539 |
| 60 | 0.161% | -0.158 | +0.194 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 90 | 0.009% | -0.009 | +0.012 |
| 120 | 0% | 0 | +0.001 |
| 180 | 0% | 0 | 0 |

[0302] **결과 :** 상기 4종의 수소화 실시예에 따르면, 동일 촉매 부피를 사용할 경우, 루테늄의 총함량이 보다 작음에도 불구하고, 피복 구조를 갖는 촉매 G (본 발명) (0.32% Ru D11-10, 3 mm)가 촉매 B (비교예) (0.70% Ru D11-10, 3 mm)와 비교시 활성이 보다 높은 촉매임이 확인되었다. 이는 수소 압력 20 bar (수소화 실시예 8 및 10 비교) 및 수소 압력 32 bar (수소화 실시예 9 및 11 비교)인 두 경우 모두에서 유효하였다.

[0303] 대략 동일 함량의 루테늄으로 비교 실험을 또한 실시하였다.

[0304] 수소화 실시예 8 및 9의 실험

[0305] 20 bar 및 100℃에서 촉매 G (본 발명) (0.32% Ru D11-10, 3 mm) (수소화 실시예 8, 대략 29 mg의 루테늄),

[0306] 32 bar 및 100℃에서 촉매 G (본 발명) (0.32% Ru D11-10, 3 mm) (수소화 실시예 9, 대략 29 mg의 루테늄)를 2 실험에서 촉매 B (비교예) (0.70% Ru D11-10, 3 mm)와 비교하였다:

[0307] 32 bar 및 100℃에서 촉매 B (0.70% Ru D11-10, 3 mm) (수소화 실시예 12, 대략 31 mg의 루테늄)

[0308] 32 bar 및 100℃에서 촉매 B (0.70% Ru D11-10, 3 mm) (수소화 실시예 13, 대략 31 mg의 루테늄).

[0309] 원료 공급물은 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖을 사용하였다.

[0310] **수소화 실시예 12:**

[0311] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖의 수소화

[0312] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0313] 압력 : 20 bar

[0314] 온도 : 100℃

[0315] 촉매: 촉매 B (비교예) (D11-10 지지체상의 0.70% $Ru/SiO_2$, 3 mm)

[0316] 사용한 촉매량 : 4.4 g

[0317] 분석 : GC 분석 (GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 설명함)

[0318] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0319] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 12*

[0320]

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.344% | -0.050 | +0.033 |
| 10 | 4.710% | -0.044 | +0.056 |
| 20 | 4.255% | -0.053 | +0.049 |
| 30 | 3.823% | -0.126 | +0.131 |
| 40 | 3.386% | -0.287 | +0.194 |
| 60 | 2.737% | -0.213 | +0.132 |
| 90 | 1.607% | -0.214 | +0.379 |
| 120 | 0.710% | -0.217 | +0.433 |
| 180 | 0.043% | -0.042 | +0.112 |
| 240 | 0.001% | -0.001 | +0.004 |

[0321] **수소화 실시예 13:**

[0322] 시클로헥산 중 5 중량% 벤젠 용액 750 ㎖의 수소화

[0323] 실험 방법 : "GES"에 따름

[0324] 압력 : 32 bar

[0325] 온도 : 100℃

[0326] 촉매: 촉매 B (비교예) (D11-10 지지체상의 0.70% $Ru/SiO_2$, 3 mm)

[0327] 사용한 촉매량 : 4.4 g

[0328] 분석 : GC 분석 (GC 면적%) (실험 방법은 하기에서 상술함)

[0329] 상기 촉매는 5회의 연속 실험에서 반복적으로 사용하였다. 시료는 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분 및 180 분의 반응 시간 후 채취하였다.

[0330] 평가 : 하기 표들에 나타낸 바와 같이 시간 경과에 따라 벤젠 함량은 감소하였다. 특정 샘플에 대한 각 경우 5회 실험 결과의 평균값과 평균값에 대한 최대 양의 편차값 및 음의 편차값을 나타내었다.

*표 13*

[0331)

| 반응 시간 [분] | 벤젠 함량 (5회 실험의 평균값, GC 면적%) | 평균값으로부터의 최대 음의 편차값 | 평균값으로부터의 최대 양의 편차값 |
|---|---|---|---|
| (0, 출발 용액) | 5.394% | 0 | 0 |
| 10 | 4.222% | 0.278 | 0.202 |
| 20 | 3.384% | 0.319 | 0.257 |
| 30 | 2.748% | 0.214 | 0.079 |
| 40 | 2.200% | 0.078 | 0.165 |
| 60 | 1.040% | 0.189 | 0.090 |
| 90 | 0.273% | 0.112 | 0.124 |
| 120 | 0.036% | 0.030 | 0.058 |
| 180 | 0% | 0 | 0.001 |
| 240 | 0% | 0 | 0 |

[0332] **결과 :** 상기 4종의 수소화 실시예 (8, 9, 12 및 13)를 통해서, 대략 동일 함량의 루테늄을 사용할 경우, 피복 구조를 갖는 촉매 G (본 발명)(0.32% Ru D11-10, 3 mm)가 촉매 B (비교예) (0.70% Ru D11-10, 3 mm)와 비교시 활성이 보다 높은 촉매인 것으로 확인되었다. 이는 수소 압력 20 bar (수소화 실시예 8 및 12 비교) 및 수소 압력 32 bar (수소화 실시예 9 및 13 비교)의 두 경우 모두 일치하는 결과로 확인되었다.

[0333] 벤젠을 시클로헥산으로 연속 수소화:

[0334] 실험은 연속 살수식 모드로 정량 제어하에서(HPLC 펌프) 액체 순환과 함께 운전되며, 반응기 길이에 걸쳐서 3종 오일 가열 회로가 균일하게 분포된 연속 자켓 반응기(ϕ 12 mm, 길이: 1050 mm)에서 수행하였다. 상기 실험 플랜트에는 또한 농도가 제어되는 액체상과 분리 가스용 분리기, 폐가스 조절기, 외부 열 교환기 및 시료 채취기가 장착되어 있다. 수소는 수소 제어하에서 측량되고(bar), 과량으로 첨가되는 수소는 정량적 제어하에서 측정되며(ℓ(STP)/h), 벤젠 원료 공급물은 HPLC 펌프를 통해 측량된다. 생성물은 농도 제어하에서 밸브를 통해 방출된다. 온도는 촉매상 또는 반응기의 시작부(입구) 및 종결부(출구)에서 열전소자로 측정하였다.

[0335] 비교를 위해서, 다음의 2종의 피복 루테늄 촉매 1) 및 2)를 루테늄 촉매 3)과 비교하였다.

[0336] 1) 촉매 A (비교예) (0.5% Ru) (0.47% $Ru/Al_2O_3$, 뱃치 번호: 20014273), 104 ㎖, 63.9 g (수소화 실시예 14)

[0337] 2) 촉매 G (0.32% Ru/SiO2 D11-10 지지체, 3 mm), 104 ㎖, 45.0 g (수소화 실시예 15)

[0338] 3) 촉매 B (0.70% Ru/SiO2 D11-10 지지체, 3 mm), 104 ㎖, 49.9 g (수소화 실시예 16)

[0339] 연속 수소화에 대한 실험은 수소 압력 32 bar, 폐가스(offgas)의 양 1~3 ℓ(STP)/h, 반응기 입구 온도 88~90 ℃ 및 공급/순환 비율 1:30으로 수행하였다.

[0340] 수소화 실시예 14: 촉매 A (0.5%) (0.47% $Ru/Al_2O_3$, 뱃치 번호: 20014273)를 이용한 벤젠의 연속 수소화

표 14

| 압력 [bar] | 작업 시간 [h] | 원료 공급물 벤젠 공급량 [g/h] | 원료 공급물 순환률 [g/h] | 반응기 입구 온도 [°C] | 반응기 출구 온도 [°C] | [GC 면적 ppm] C5 알칸 | n-헥산 | 메틸 시클로 펜탄 | 벤젠 [GC 면적%] | 시클로 헥산 [GC 면적 ppm] | [GC 면적%] 메틸 시클로 헥산 | 에틸 시클로 펜탄 | 톨루엔 | 기타 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 22 | 62 | 1860 | 92 | 130 | 20 | 134 | 34 | 303 | 99.9340 | 77 | 25 | 0 | 67 |
| 32 | 49 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 23 | 163 | 33 | 296 | 99.9311 | 77 | 26 | 0 | 71 |
| 32 | 94 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 20 | 172 | 35 | 187 | 99.9430 | 75 | 25 | 0 | 56 |
| 32 | 142 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 20 | 171 | 35 | 239 | 99.9380 | 75 | 25 | 0 | 55 |
| 32 | 239 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 21 | 173 | 34 | 292 | 99.9325 | 74 | 24 | 0 | 57 |
| 32 | 286 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 20 | 174 | 34 | 322 | 99.9291 | 77 | 25 | 0 | 57 |
| 32 | 404 | 62 | 1860 | 89 | 128 | 19 | 173 | 34 | 355 | 99.9259 | 78 | 25 | 0 | 57 |
| 32 | 468 | 62 | 1860 | 90 | 128 | 22 | 201 | 36 | 258 | 99.9326 | 77 | 25 | 0 | 55 |
| 20 | 540 | 62 | 1860 | 90 | 126 | 23 | 202 | 36 | 300 | 99.9282 | 76 | 25 | 0 | 56 |
| 20 | 588 | 62 | 1860 | 90 | 129 | 28 | 213 | 36 | 331 | 99.9235 | 77 | 25 | 0 | 55 |
| 20 | 698 | 62 | 1860 | 90 | 130 | 22 | 200 | 35 | 348 | 99.9217 | 78 | 24 | 0 | 76 |

[0341]

[0342] 수소화 실시예 15: 촉매 G (본 발명) (0.32% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 ㎜)를 이용한 벤젠의 연속 수소화

표 15

| 압력 [bar] | 작업 시간 [h] | 벤젠 공급량 [g/h] | 순환률 [g/h] | 반응기 입구 온도 [℃] | 반응기 출구 온도 [℃] | [GC 면적 ppm] C5 알칸 | n-헥산 | 메틸 시클로 펜탄 | 벤젠 [GC 면적 %] | 시클로 헥산 [GC 면적 ppm] | [GC 면적 ppm] 메틸 시클로 헥산 | 에틸 시클로 펜탄 | 톨루엔 | 기타 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 82 | 63 | 1860 | 90 | 128 | 35 | 213 | 19 | 99.97 28 | 99.9475 | 195 | 30 | 0 | 33 |
| | 177 | 63 | 1860 | 90 | 128 | 30 | 196 | 17 | 0 | 99.9499 | 194 | 30 | 0 | 34 |
| | 296 | 63 | 1860 | 89 | 128 | 29 | 185 | 18 | 0 | 99.9512 | 195 | 30 | 0 | 31 |
| | 416 | 63 | 1860 | 90 | 128 | 24 | 169 | 17 | 0 | 99.9526 | 196 | 31 | 0 | 37 |
| | 512 | 63 | 1860 | 100 | 139 | 45 | 370 | 23 | 0 | 99.9299 | 197 | 31 | 0 | 35 |
| | 680 | 63 | 1860 | 100 | 139 | 42 | 331 | 22 | 0 | 99.9344 | 194 | 30 | 0 | 37 |
| | 802 | 63 | 1860 | 100 | 139 | 37 | 308 | 21 | 0 | 99.9375 | 195 | 31 | 0 | 33 |
| | 921 | 63 | 1860 | 100 | 139 | 37 | 304 | 23 | 0 | 99.9371 | 197 | 31 | 0 | 37 |
| | 993 | 63 | 1860 | 100 | 139 | 37 | 305 | 22 | 0 | 99.9438 | 144 | 24 | 0 | 30 |

[0343]

[0344] 수소화 실시예 16: 촉매 B(비교예)(0.70% Ru/$SiO_2$ D11-10 지지체, 3 ㎜)를 이용한 벤젠의 연속 수소화

*표 16*

| 압력 [bar] | 원료 공급물 | | | 순환률 [g/h] | 반응기 입구 온도 [°C] | 반응기 출구 온도 [°C] | [GC 면적 ppm] | | | | | [GC 면적%] | [GC 면적 ppm] | | [GC 면적 ppm] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 작업 시간 [h] | 벤젠 공급량 [g/h] | | | | | C5 알칸 | n-헥산 | 메틸 시클로 펜탄 | 벤젠 | | 시클로 헥산 | 메틸 시클로 헥산 | 에틸 시클로 펜탄 | 톨루엔 | | 기타 | | |
| | | | | | | | | | | 46 [GC 면적 %] | 9 | 86 | 55 | 30 | 134 | 31 | | | |
| 32 | 80 | 62.4 | 1860 | | 88 | 127 | 11 | 23 | 15 | 0 | 0 | 99.9617 | 187 | 37 | 0 | 42 | | | |
| 32 | 151 | 62.4 | 1860 | | 90 | 128 | 11 | 91 | 16 | 0 | 0 | 99.9614 | 193 | 32 | 0 | 43 | | | |
| 32 | 295 | 62.4 | 1860 | | 89 | 127 | 11 | 86 | 15 | 0 | 0 | 99.9623 | 195 | 31 | 0 | 39 | | | |
| 32 | 415 | 62.4 | 1860 | | 89 | 127 | 10 | 79 | 14 | 0 | 0 | 99.9631 | 196 | 31 | 0 | 39 | | | |
| 32 | 487 | 62.4 | 1860 | | 90 | 128 | 17 | 77 | 15 | 0 | 0 | 99.9636 | 196 | 31 | 0 | 28 | | | |
| 32 | 607 | 62.4 | 1860 | | 89 | 128 | 18 | 76 | 14 | 0 | 0 | 99.9638 | 196 | 31 | 0 | 27 | | | |
| 32 | 707 | 62.4 | 1860 | | 89 | 127 | 19 | 82 | 15 | 0 | 0 | 99.9633 | 194 | 31 | 0 | 26 | | | |
| 32 | 894 | 62.4 | 1860 | | 90 | 127 | 19 | 77 | 15 | 3 | 0 | 99.9633 | 196 | 30 | 0 | 27 | | | |
| 20 | 942 | 62.4 | 1860 | | 89 | 128 | 33 | 136 | 22 | 18 | 0 | 99.9532 | 196 | 31 | 0 | 32 | | | |
| 20 | 1035 | 62.4 | 1860 | | 90 | 128 | 32 | 148 | 19 | 15 | 0 | 99.9528 | 197 | 30 | 0 | 31 | | | |
| 20 | 1064 | 62.4 | 1860 | | 89 | 128 | 32 | 146 | 19 | 18 | 0 | 99.9531 | 196 | 30 | 0 | 28 | | | |

[0345]

[0346] **페놀의 수소화**

[0347] "GED"에 따라 수행하였는데, 단 매개 변수를 다음과 같이 변경하였다: 사용한 원료 공급물은 37.6 g의 페놀(Riedel de Haen, 제품 번호: 3350017) 및 712.4 g의 시클로헥산올(Riedel de Haen, 제품 번호: 24217)의 용액이다.

[0348] 압력 : 32 bar

[0349] 온도 : 160℃

[0350] 사용 촉매 :

[0351] 9.0 g의 촉매 G (본 발명) (0.32% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm)

[0352] 9.9 g의 촉매 B (비교예) (0.70% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm)

[0353] 14.0 g의 촉매 A (비교예)(0.5%) (0.47% $Ru/Al_2O_3$, 뱃치 번호: 20014273)

[0354] 분석 : 페놀의 잔류 함량과 시클로헥산올 함량 증가는 가스 크로마토그래피로 측정하였다 (데이타는 GC 면적%으로 나타냄):

[0355] 장치 : 시료 채취기가 구비된 HP 5890-2

[0356] 컬럼 : 30 m ZB1 (Zebron, Phenomenex)

[0357] 막 두께 : 1 ㎛, 내부 컬럼 직경 : 0.25 mm

[0358] 시료 부피 : 1 ㎕

[0359] 운반 가스 : 헬륨

[0360] 유속 : 100 ㎖/분

[0361] 주입 온도 : 200℃

[0362] 검출기 : FID

[0363] 검출기 온도 : 250℃

[0364] 온도 프로그램 : 50℃에서 5 분, 10℃/분으로 300℃까지

[0365] 시료는 20 분, 40 분, 60 분, 90 분, 120 분, 150 분, 180 분, 240 분 및 360 분의 반응 시간 이후에 채취하였다.

[0366] 평가 : 하기 표에 따르면, 시간 경과에 따라 페놀 함량이 감소하고 시클로헥산올 함량이 증가함을 알 수 있다. 100 GC면적%의 편차는 평가 내용으로 기재하지 않은 2차 성분에 의한 결과이다.

*표 17*

[0367]

| | 촉매 G (본 발명) | | 촉매 B (비교예) | | 촉매 A (비교예) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 반응 시간 [h] | 페놀 [GC 면적%] | 시클로헥산올 [GC 면적%] | 페놀 [GC 면적%] | 시클로헥산올 [GC 면적%] | 페놀 [GC 면적%] | 시클로헥산올 [GC 면적%] |
| 0 | 5.86 | 93.26 | 5.95 | 93.11 | 5.80 | 93.20 |
| 20 | 3.23 | 94.93 | 4.10 | 94.31 | 5.18 | 93.79 |
| 40 | 1.91 | 95.30 | 3.12 | 94.48 | 4.54 | 93.98 |
| 60 | 0.65 | 97.16 | 2.15 | 96.13 | 3.12 | 95.70 |
| 90 | 0.00 | 98.23 | 0.90 | 97.55 | 1.22 | 97.59 |
| 120 | 0.00 | 98.31 | 0.25 | 97.76 | 0.63 | 97.92 |
| 150 | 0.00 | 98.16 | 0.00 | 97.83 | 0.22 | 98.58 |
| 180 | 0.00 | 98.32 | 0.00 | 98.90 | 0.00 | 98.88 |
| 240 | 0.00 | 97.98 | 0.00 | 97.80 | 0.00 | 98.83 |
| 360 | 0.00 | 98.25 | 0.00 | 98.39 | 0.00 | 98.82 |

[0368] **결과 :** 피복된 촉매 G (본 발명)는 상기 선택된 반응 조건 하에서 시험한 3종의 루테늄 촉매 중 가장 활성이 높았다.

[0369] **피복된 촉매 G (본 발명)를 이용한 디이소노닐 프탈레이트를 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트의 수소화**

[0370] 에스테르 함량이 > 99.5 GC 면적%인 디이소노닐 프탈레이트(BASF) ("Palatinol® N", CAS No. 28553-12-0, DIN EN ISO 1043-3에 따른 약어: DINP)를 사용하였다.

[0371] 실험 방법은 "GED" 방법(벤젠 수소화 참조)에 따라 수행하였으나, 매개 변수는 다음과 같이 변경하였다. 실험은 회전 속도 500 rpm에서 수행하였다. 실온(25℃), 수소 50 bar에서 Buechi 유닛을 통해 주입하고, 반응 온도는 130℃로 조정하였으며, 이후 수소 압력을 시간당 50 bar씩 200 bar까지 증가시켰다. 소모된 수소는 Buechi 유닛을 통해 교체하였고 목적 압력은 200 bar로 유지시켰다.

[0372] 원료 공급물은 750 g의 디이소노닐 프탈레이트(BASF, "Palatinol® N" lot No. 71245768E0)를 사용하였다.

[0373] 사용한 촉매의 양 : 13.7 g의 촉매 G (0.32% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm)

[0374] 분석 : DINP의 잔류 함량은 정량적 UV/VIS 측정법(하기에 방법 설명함); 부산물의 함량은 가스 크로마토그래피(방법 설명은 하기 참조)를 통해 측정하였다. 시료는 3 시간, 6 시간, 9 시간, 12 시간, 15 시간, 18 시간 및 24 시간이 반응 시간 후 채취하였다.

[0375] 평가 : 하기 표에 의하면 시간 경과에 따라 DINP 함량이 감소하는 것으로 나타났다.

*표 18*

[0376]

| 촉매 G<br>(0.32% $Ru/SiO_2$ D11-10 지지체, 3 mm) | |
|---|---|
| 반응 시간<br>[h] | 잔류 DINP 함량<br>(정량적 UV/VIS) |
| 3 | 31.1 중량% |
| 6 | 11.9 중량% |
| 9 | 4.2 중량% |
| 12 | 0.47 중량% |
| 15 | 585 중량ppm |
| 18 | 45 중량ppm |
| 24 | > 30 중량ppm |

[0377] 18시간의 반응 시간 이후, DINP의 잔류 함량은 < 100 중량ppm이 되었다.

[0378] 18 시간 반응 시간 이후 시료의 불순물 함량은 가스 크로마토그래피(실험 방법은 별첨 5 참조)를 통해 측정하였다. 시료는 총 0.89 중량%의 불순물을 포함하였다.

[0379] **방법 설명 : 유기 액체 내 (벤젠/시클로헥산) 내 미량의 황을 측정하기 위한 이온 크로마토그래피**

[0380] **시료 준비**

[0381] 약 4~6 g의 시료를 1:1 비율로 아세톤과 혼합하고, 이어서 Wickbold Combustion 장치에서 수소-산소 가스 불꽃으로 연소시켰다.

[0382] 연소 농축물을 알칼리 리시버(40 mmol의 KOH)에 수집하였다.

[0383] **분석**

[0384] 알칼리 리시버에서, 이온 크로마토그래피를 통해 설페이트로서 황을 측정하였다.

[0385] 분석 조건 :

[0386] 이온 크로마토그래피 시스템 : 예를 들어, Metrohm의 모듈 시스템

[0387] 예비 컬럼 : DIONEX AG 12, 4 mm

[0388] 분리 컬럼 : DIONEX AS 12, 4 mm

[0389] 용리액 : 2.7 mM $Na_2CO_3$ 및 0.28 mM $NaHCO_3$

[0390] 유속 : 1 mℓ/분

[0391] 검출 : 화학 억제 이후 도전율

[0392] 억제제 : 예컨대 Metrohm의 MSM

[0393] 사용 시약 :

[0394] KOH : Merck Suprapure, 제품 번호: 1.050.020.500

[0395] $NaHCO_3$ : Riedel de Haen p.A., 제품 번호: 31437

[0396] $Na_2CO_3$ : Merck Suprapure, 제품 번호: 1.063.950.500

[0397] 아세톤 : Merck Suprasolv, 제품 번호: 1.0012.1000

[0398] 시료에서 산출된 황의 한계치 : 0.1 mg/kg.

[0399] **GC 방법 (벤젠/시클로헥산)**

[0400] 벤젠 원료 공급물 및 벤젠-함유 시클로헥산 용액 및 또한 반응 용출액을 가스 크로마토그래피로 분석하였다(GC 면적%).

[0401] 장치 : 시료 채취기가 구비된 HP 5890-2

[0402] 범위 : 4

[0403] 컬럼 : 30 m DB1, 막 두께 : 1 ㎛, 내부 컬럼 직경 : 0.25 mm

[0404] 시료 부피 : 5 ㎕

[0405] 운반 가스 : 헬륨

[0406] 유속 : 100 ㎖/분

[0407] 주입 온도 : 200℃

[0408] 검출기 : FID

[0409] 검출기 온도 : 250℃

[0410] 온도 프로그램 : 40℃에서 6 분, 10℃/분으로 8 분간 200℃까지, 총 작업 시간 30 분

[0411] **디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분지형 또는 선형)에서 잔류 방향족 함량의 UV/VSI 분광 측정**

[0412] UV/VIS 분광법을 통해서, 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트 (분지형 또는 선형) (M = 424.67 g/mol, $C_{26}H_{48}O_4$) 내 잔류 방향족 함량을 측정하였다. 이 방법은 분석물 내 UV 발색단(방향족 고리)이 존재하는 것을 기초로 한다.

[0413] 본 방법은 0 ppm (m/m)~대략 2065 ppm (m/m)의 농도 범위로 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분쇄형 또는 선형) 내 디이소노닐 프탈레이트 ("DINP", Palatinol N, M = 418.62 g/mol, $C_{26}H_{42}O_4$)의 농도를 측정하기 위해 제공된다.

[0414] **시료 준비**

[0415] 농도 < 2000 ppm에 이르는 시료에 대해, UV 측정을 위한 작업에 추가 시약이 필요로 하지 않는다. 준비없이 시료 용액을 직접 분석할 수 있다.

[0416] 농도가 > 2000 ppm인 시료를 평가 파장에서의 흡광도가 < 1.2 정도가 되도록 UV 분석을 위해 메탄올로 희석하였다. 이후 출발 농도에 대해서 DINP를 산출하였다.

[0417] 특이성

[0418] 평가 파장 275 nm에서 흡광하는 성분들은 시스템적인 오류를 야기하였다. UV/VIS 스펙트럼의 정성 프로파일은 이러한 파괴 성분의 존재 유무에 대한 지표가 된다.

[0419] **장치 및 작업 재료**

[0420] - 장치 : Analytik Jena SPECORD 50 laboratory spectrometer(추가 정보는 http://www.analytik-jena.de/d/bu/as/molec/vis/specord50.html에서 입수가능함)

[0421] - 2 mm 석영 큐벳

[0422] - 적절한 평가 프로그램, WinAspect 또는 AspectPlus가 설치된 컴퓨터

[0423] - 분석 큐벳 충전용 파이펫 또는 다른 통상의 실험용 장비

[0424] - 희석용 메탄올. DNIP 농도 > 2000 ppm에서, 시료들에 대해 Merck KGaA( Darmstadt, 제품 번호: 1.06002.0500)에서 구입한 메탄올(Uvasol® UV 분광 분석용 메탄올)을 사용하였다.

[0425] **교정(calibration) 혼합물의 제조**

[0426] 교정 함수를 결정하기 위하여, 상이한 함량의 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분지형 또는 선형)로 8종의 교정 혼합물을 제조하였다. 사용한 저장 용액은 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분지형 또는 선형)(GC 함량으로 측정한 99.7% 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분지형 또는 선형), 0.21% DINP (Palatinol N) 비수소화)이다. 보충용으로, DINP(BASF, B4219 뱃치 85A/02, GC 함량으로 측정한 GC 99.91% DINP)를 사용하였다. 각 경우 얻어진 용액에서, UV 분석을 위한 소량(대략 100~300 mg)을 채취하였다. 나머지 용액은 추가 DINP로 보충하였다. 상이한 DINP 함량을 갖는 다양한 DINP 교정 용액에 대하여, 교정 함수를 측정하였다.

[0427] **분석 매개변수**

[0428] UV/VIS 분광법:

[0429] 큐벳 재료 : 석영

[0430] 경로 길이 : 2 mm

[0431] 대조 : 공기

[0432] 분석 조건 : RT

[0433] 분석 범위 : 240~330 nm

[0434] 광원 : 중수소 및 할로겐 램프

[0435] 평가 파장 : 275 nm

[0436] **UV/VIS 스펙트럼**

[0437] 평가는 275 nm 파장에서 실시하였다.

[0438] 스펙트럼 사전처리를 위해서, 350 nm 파장에서 오프셋 보정을 수행하였다.

[0439] **분석 결과의 산출**

[0440] 교정 시리즈로부터 측정한 교정 함수에 대해서, 측정한 UV/VIS 스펙트럼으로 275 nm에서 확인된 흡광도를 하기 수학식 1에 따라 시료의 팔라티놀 함량으로 전환시켰다.

*수학식 1*

[0441] $c = 1803.1 * A_{275} - 50.5$

[0442] c = DINP 질량 농도(ppm);

[0443] $A_{275}$ = 275 nm 파장에서의 UV/VIS 흡광도.

[0444] 상기 분석의 재현성을 교정 용액으로 3회 연속 분석으로 확인하였다. 여기서 측정한 팔라티놀의 최대 절대 오류값은 26 ppm(무게에 대해 산출한 경우) 또는 20 ppm(평균에 대해 산출한 경우)로서, 각각 상대 오류값 1.26% 및 0.97%에 상응하는 것이다.

[0445] **단량체 가소제 내 불순물 측정을 위한 시험 방법**

[0446] **적용 분야:**

[0447] 이 가스 크로마토그래프 방법은 약 0.05%~5% 농도 범위로 단량체 가소제 내 불순물을 측정하는데 적합하다.

[0448] **장치 :**

[0449] 가스 크로마토그래피 : Hewlett Packard HP 5890 시리즈 II

[0450] 제어 및 평가 소프트웨어 : Chromeleon 6.4 SP2

[0451] 컬럼 : DB 1 모세관 컬럼

[0452] 길이 30 m,

[0453] ID = 0.32 mm,

[0454] df = 0.25 ㎛

[0455] 분석 평형 : 사토리우스(Sartorius) (정밀도 : 0.1 mg)

[0456] Duran 앰플 : (20 mℓ)

[0457] 시린지 : 10 ㎕ 해밀톤 시린지

[0458] **시약 :** 디메틸 프탈레이트(BASF, Palatinol M)를 내부 기준으로 사용하였다.

[0459] **실험 방법 :**

[0460] 온도 : 오븐 : 90℃, 6℃/분 → 290℃

[0461] 주입기 : 300℃

[0462] 검출기 : 300℃

[0463] 운반 가스 : 헬륨

[0464] 압력 : 150 kPa

[0465] - 측정할 시료 10 g(± 0.1 mg)을 측량하여 0.005 g(± 0.1 mg)의 적절한 팔라티놀과 함께 앰플에 넣었다.

[0466] - 상기 최종 용액 0.4 mℓ를 10 ㎕ 해밀톤 시린지를 이용하여 직접 주입으로 주입하였다.

[0467] **N.B.:** 시린지의 청결도는 필수 선결 조건이다.

[0468] - 크로마토그래피 및 샘플 무게 및 기준 무게로부터 얻은 피크 면적을 통해서, g/100 g으로 불순물 함량을 기록하였다.

[0469] 주성분은 적분법에서 제외하였다. 불순물은 내부 기준물에 대한 보정 계수 1로 산출하였다.

[0470] **산출식** :

[0471] $$m(imp.)=\frac{A(imp.)*m(IS)}{A(IS)}$$

[0472] $$\sum c(imp.)=\frac{m(imp.)*100}{m(\text{시료})}=[\%]$$

[0473] M(imp.) = 측정할 불순물 질량

[0474] A(imp.) = 측정할 불순물의 피크 면적

[0475] A(IS) = 내부 기준물의 피크 면적

[0476] m(IS) = 내부 기준물의 무게

[0477] m(시료) = 시료의 무게

[0478] ∑c(imp.) = g/100 g (%)로 표시한 불순물의 합

[0479] **결과 기록** 공급 형태의 시료를 기준으로 정밀도 0.01%로 함량을 기록하였다.

[0480] 단량체 가소제 디이소노닐 프탈레이트("DINP", Palatinol N) 및 디노닐 시클로헥산-1,2-디카르복실레이트(분지형 또는 선형) 내 불순물 측정을 위해 사용한 내부 기준물은 디메틸 프탈레이트(Palatinol M)였다.