



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0074848
(43) 공개일자 2017년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/303 (2006.01) **B01J 21/08** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **B01J 8/02** (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 67/303 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7005710
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월09일
 심사청구일자 **없음**
- (85) 번역문제출일자 2017년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/073488
- (87) 국제공개번호 WO 2016/066410
 국제공개일자 2016년05월06일
- (30) 우선권주장
 62/072,005 2014년10월29일 미국(US)
 15151010.4 2015년01월13일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
 미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드
 라이브 5200
- (72) 발명자
솔레드 스튜어트
 미국 뉴저지주 08867 피츠타운 쿡스 크로스 로드
 21
미세오 사바토
 미국 뉴저지주 08867 피츠타운 770 카운티 로드
 579
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

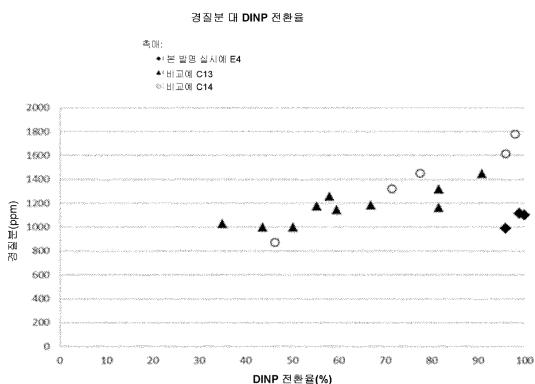
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **벤젤폴리카복실산 및 이의 유도체의 수소화를 위한 개선된 방법**

(57) 요 약

벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 고리 수소화 방법은, 상기 산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림을 수소화 조건 하에서 촉매 존재 하에서 수소-함유 기체와 접촉시켜 수소화 생성물을 생성시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 촉매는 로듐 및 루테늄을 함유한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)

B01J 23/464 (2013.01)

B01J 8/02 (2013.01)

C07C 69/75 (2013.01)

B01J 2219/00033 (2013.01)

Y02P 20/582 (2015.11)

(72) 발명자

바움가르트너 요셉

미국 뉴저지주 07830 칼리온 라리탄 리버 로드 179

클리워 크리스틴

미국 뉴저지주 08809 클린톤 오스틴 힐 로드 5

고리스 한스

벨기에 베-2431 라크딜 마켈스트라트 12

명세서

청구범위

청구항 1

벤젠플리카복실산 또는 이의 유도체의 고리 수소화 방법으로서,

상기 산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림을 수소화 조건하에 촉매의 존재하에 수소-함유 기체와 접촉시켜 수소화 생성물을 생성시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 촉매는 97 내지 100 중량%의 실리카를 포함하는 지지체에 적용된 루테늄 및 로듐을 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카복실산 또는 이의 유도체가 C₇-C₁₃ 프탈레이트, C₇-C₁₃ 테레프탈레이트, C₇ 및 C₉ 프탈레이트의 혼합물, C₇ 및 C₉ 테레프탈레이트의 혼합물, C₇ 및 C₁₀ 프탈레이트의 혼합물 및 C₇ 및 C₁₀ 테레프탈레이트의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는, 고리 수소화 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 촉매가 촉매의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 2.5 중량%의 양으로 루테늄을 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 촉매의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 2.5 중량%의 양으로 로듐을 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 루테늄 및 로듐을 0.1 : 1 내지 10 : 1의 비율로 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가, 99 내지 100 중량%의 양으로 실리카를 포함하는 지지체 물질에 적용되는 0.2 내지 2 중량%의 총량으로 루테늄 및 로듐을 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법은 20 내지 220 bar의 압력, 50 내지 150 °C의 온도, 1 내지 5 h⁻¹의 LVVH 및 50 내지 200%의 수소 과잉으로 수행되는, 고리 수소화 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이 연속 공정으로, 바람직하게는 고정층(fixed bed) 반응기에서 수행되는, 고리 수소화 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공급물 스트림이 희석제를 추가로 포함하고, 상기 희석제가 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체 100 부당 50 내지 200 부의 양으로 존재하는, 고리 수소화 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공급물 스트림이 공급물 스트림의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%의 물을 추가로 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공급물 스트림이 하나 이상의 이소파라핀계 유체를 추가로 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

a. 상기 산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림을 수소화 조건하에 제 1 수소화 반응기에서 제 1 촉매의 존재하에 제 1 수소-함유 기체와 접촉시켜 적어도 부분적으로 수소화된 중간체 생성물을 생성시키는 제 1 수소화 단계로서, 이때 상기 제 1 촉매는 지지체 물질을 포함하고, 상기 제 1 촉매는 루테늄 및 로듐을 포함하는, 단계;

b. 상기 적어도 부분적으로 수소화된 중간체 생성물을 제 1 중간체 생성물 분획 및 제 2 중간체 생성물 분획으로 분리하는 중간체 생성물 분리 단계; 및

c. 제 2 중간체 생성물 분획을 수소화 조건 하에서 제 2 수소화 반응기에서 제 2 촉매의 존재하에 제 2 수소-함유 기체와 접촉시켜 수소화 생성물을 생성시키는 제 2 수소화 단계로서, 이때 상기 제 2 촉매는 지지체 물질을 포함하고, 상기 제 2 촉매는 루테늄 및 로듐을 포함하는, 단계

를 포함하며; 이때 상기 제 1 중간체 생성물 분획은 상기 제 1 수소화 반응기로 재순환되는, 고리 수소화 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 중간체 생성물 분획이, 상기 산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림이 제 1 수소화 반응기에 공급되는 속도의 50 내지 200%의 속도로 상기 제 1 수소화 반응기로 재순환되는, 고리 수소화 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 방법이 추가적으로

d. 상기 수소화 생성물이 제 1 수소화 생성물 분획 및 제 2 수소화 생성물 분획으로 분리되는 생성물 분리 단계로서, 이때 상기 제 1 수소화 생성물 분획은 상기 제 2 수소화 반응기로 재순환되고, 선택적으로 상기 제 1 수소화 생성물 분획은, 상기 제 1 중간체 생성물 분획이 상기 제 2 수소화 반응기로 공급되는 속도의 0 내지 100%의 속도로 상기 제 2 수소화 반응기로 재순환되는, 생성물 분리 단계

를 포함하는, 고리 수소화 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이 추가적으로, 하기 단계 중 하나 이상을 포함하는, 고리 수소화 방법:

- i) 수소화 생성물을 하나 이상의 반응기로 전달하는 단계;
- ii) 수소화 생성물로부터 과잉의 수소를 분리하는 단계;

- iii) 수소화 생성물을 스텀 스트립핑으로 처리하는 단계;
- iv) 진공하에 질소 스트립핑에 의해 상기 수소화 생성물을 건조시키는 단계; 및
- v) 상기 수소화 생성물을 여과 단계로 처리하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 수소화 방법, 및 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 수소화를 위한 지지된 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 출원은 지지된 전이 금속 촉매를 사용하는 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 고리-수소화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소화는 화학 및 석유 정제 산업에서 확립된 방법이다. 수소화는 통상적으로 다공성 지지체 물질 상에 침착된, 보통 금속 수소화 성분을 포함하는 촉매의 존재 하에서 수행된다. 금속 수소화 성분은 종종 하나 이상의 금속, 예를 들어 니켈, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄 또는 이들의 혼합물이다.

[0003] 많은 유기 화합물은 적절한 금속 함유 촉매의 사용으로 적절한 조건 하에서 수소화되기 쉬운 하나 이상의 기 또는 작용기를 갖는다. 수소화에 민감한 화합물의 특정 그룹은 하나 이상의 불포화 기 또는 작용기, 예컨대 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함하는 것이다.

[0004] 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체 예컨대 에스터 및/또는 무수물의 수소화된 유도체는 많은 용도가 있다. 특히 중요한 것은 중합체 재료용 가소제로서의 용도이다. 이와 관련하여, 다이알킬헥사하이드로프탈레이트는 특히 관심의 대상이 되는 이들 화합물의 한 부류의 예이다. 이들 물질은, 수소-함유 기체 및 지지체 상에 침착된 활성 금속 수소화 촉매의 존재하에, 상응하는 프탈산 에스터의 수소화에 의해 제조될 수 있다.

[0005] 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체의 수소화에서 특히 중요한 것은 출발 물질의 전환의 정도 및 원하는 수소화된 사이클로헥실 유도체로의 전환의 선택성이다. 전환의 정도는 가능한 한 높아야 하며, 전형적으로 95% 초과의 전환율이 이러한 유형의 수소화에 대해 추구되고 달성된다. 그러나, 이러한 유형의 수소화에서 높은 전환율은 얻어질 수 있지만, 원하는 생성물에 대해 요구되는 고도의 선택성을 동시에 달성하는 것은 어렵다. 이와 관련하여, 수소화 반응 중에 낮은 분자량 및/또는 비점 부산물이 생성되는 문제점이 있다. 이러한 부산물은 흔히 "경질분"이라고 불리며, 이는, 예를 들면 가소제로서 사용하기 전에 수소화 생성물로부터 제거되어야 한다.

[0006] 지지체 물질의 성질은 종종 촉매 성능에 중요하다. 알루미나는 석유 화학 공정과 관련된 분야에서 지지체로서 자주 사용된다. 그러나, 실리카와 같은 비-산성 지지체를 사용하는 것이 때때로 바람직하다. 미국 특허 제 7,595,420 호는 큰 기공 부피, 넓은 표면적 및 2 nm 이상의 제어된 기공 개구를 갖는 배향된 중간기공성 지지체 물질 상에 침착된 백금, 팔라듐, 루테늄 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 벤젤플리카복실산을 수소화하기 위한 촉매를 개시한다.

[0007] 지지체 상에 금속을 정렬하는 것도 중요하다. 금속 입자는 크기가 작아야 하며(즉, 금속은 고도로 분산되어야 함), 지지체의 표면에 걸쳐 균일하게 분포되어야 한다. 이용 가능한 표면 금속 부위의 수를 최대화하기 위해서는, 금속 입자의 응집이 피해져야 한다.

[0008] 지지된 금속 촉매를 제조하는 방법은 지지된 금속 산화물을 환원시키는 것이다. 지지된 금속 산화물을 제조하는 전형적인 방법은, 지지체를 금속염을 포함하는 용액으로 초기 습윤 함침시킨 후 건조 및 하소(calcination)시키는 것이다. 그러나, 실리카 상의 루테늄 산화물의 높은 이동성은 실리카-지지된 루테늄 촉매의 제조를 다른 실리카-지지된 금속 촉매의 제조보다 어렵게 만든다. 특히, 실리카-지지된 루테늄 금속염의 하소는 종종 루테늄 산화물 입자의 응집을 야기하고, 불량하게 분산된 촉매를 초래한다.

[0009] 문현[Soled et al., St. Sur. Sci. & Cat., 162, 103-110 (2006)] 및 미국 특허 출원 공개 2006/166809는, 루테늄 산화물 중간체의 형성을 피하는 실리카-지지된 루테늄 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 아미노 알콜 또는 아미노산 리간드, 바람직하게는 트라이에탄올아민을 이작용성 분산 보조제로서 사용한다. 상기 리간드는 지지체와 루테늄 모두와 동시에 배위하기 때문에, 루테늄 (아미노 알콜/아미노산) 칙체가, 실리카 지지체 물질과 강하게 상호 작용하는 전구체를 형성한다고 믿어진다. 일단 루테늄 칙체가 지지체에 걸쳐 분산되면, 루테늄의 높은 가수소 분해 활성은 금속상의 활성 부위를 차단하는 리간드를 환원시키고 가수소분해시

키는 데 이용된다. 그러나, 상기 방법의 한계는 가수소 분해 단계에 요구되는 고온(전형적으로 약 400°C)이다. 모든 수소화 반응기 예를 들어 전통적인(heritage) 수소화 반응기가 이러한 온도에 도달할 수 있는 것은 아니기 때문에 복잡한 외부 처리 단계가 종종 필요하다.

[0010] 실리카-지지된 로듐 촉매는 전형적으로, 로듐 산화물이 실리카 상에서 루테늄 산화물보다 덜 이동성이기 때문에, 제조하기가 더 용이하다. 전형적으로, 로듐 산화물의 낮은 이동성은, 금속 입자 응집의 위험 없이 유기 리간드를 제거하기 위한 촉매 전구체의 하소를 허용하고, 따라서 고온 가수소 분해 단계가 필요하지 않다. 그러나, 로듐 촉매의 단점은 로듐 금속의 고비용이다.

[0011] 따라서, 보다 낮은 수준의 "경질분" 부산물을 생성하고, 따라서 원하는 산물에 대한 개선된 선택성을 제공하는, 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체를 상응하는 고리-수소화 유도체로 전환시키는 새로운 수소화 방법이 필요하다. 또한, 양호한 금속 분산성을 가지며 간단한 방식으로 제조될 수 있는 새롭고 효율적이고 비용-효과적인 지지된 금속 수소화 촉매가 필요하다. 따라서, 본 발명의 목적은, 상응하는 수소화 생성물을 높은 수준의 전환 및 선택성으로 수득할 수 있는 특정 촉매를 사용하여 벤젤플리카복실산 에스터 또는 무수물을 수소화하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 방법에서, 로듐 및 루테늄을 포함하는 촉매가, 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체의 고리 수소화에 유용한 새로운 촉매를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 놀랍게도, 지지체 물질, 예를 들어 실리카에 적용된 이원금속 성 로듐-루테늄 용액은, 하소시 응집되지 않는, 지지체 상의 잘 분산된 미세 결정을 형성한다. 예기치 못하게, 로듐 및 루테늄을 포함하는 지지된 촉매를 사용하는 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 고리 수소화 방법은, 로듐을 포함하지 않고 루테늄을 포함하는 지지된 촉매보다 경질분 부산물을 덜 생성한다.

[0013] 따라서, 본 발명은 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체의 고리 수소화 방법을 제공하는 것으로서, 이 방법은 수소화 조건 하에 촉매의 존재 하에서 수소를 포함하는 기체와 상기 산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급 스트림을 접촉시켜 수소화 생성물을 생성하는 것을 포함하며, 이때 상기 촉매는 지지체 물질에 적용된 로듐 및 루테늄을 포함한다. 바람직하게 상기 지지체는 97 내지 100 중량%의 실리카를 포함하는 실리카 지지체이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 촉매 샘플 E2에 대한 TG/DTA 그래프를 도시한다.

도 2는 비교예 촉매 샘플 C1 및 C4 및 실시예 촉매 샘플 E2에 대한 TG/DTA 그래프를 도시한다.

도 3은 실시예 촉매 샘플 E2, E3 및 E4에 대한 TG 그래프를 도시한다.

도 4는 비교예 촉매 샘플 C4, C10, C11 및 C12에 대한 H2 화학 흡착 그래프를 도시한다.

도 5는 실시예 촉매 샘플 E1, E3, E4 및 E7에 대한 H2 화학 흡착 그래프를 도시한다.

도 6은 450 °C에서 환원시킨 후의 실시예 촉매 샘플 E1의 TEM 이미지를 도시한다.

도 7은 400 °C에서 환원시킨 후의 실시예 촉매 샘플 E3의 TEM 이미지를 도시한다.

도 8은 400 °C에서 환원시킨 후의 실시예 촉매 샘플 E4의 TEM 이미지를 도시한다.

도 9는 실시예 8의 촉매 시험에 있어서의 경질분 함량(ppm)에 대한 DINP 전환율(%)의 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 방법에서, 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체는 수소화 조건 하에 수소-함유 기체의 존재 하에 상응하는 사이클로헥실 유도체로 수소화되며, 이때 상기 촉매는 로듐 및 루테늄을 포함한다. 로듐 및 루테늄을 포함하는 촉매는 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 수소화를 위한 고도로 활성이고 효율적인 촉매를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 특히, 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매는 촉매 지지체 물질, 예를 들어 비-산성 지지체 물질, 바람직하게는 실리카 상에서 미세 결정의 형성 시에 놀라운 예기치 못한 거동을 보인다는 것이 밝혀졌다.

[0016] 놀랍게도, 본 발명의 방법의 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매는, 벤젤플리카복실산 및 이의 유도체의 고리 수소화, 예를 들어 다이알킬 프탈레이트 및 다이알킬 테레프탈레이트의 고리 수소화에서, 상응하는 단일금속 루테늄 촉매보다 더 높은 활성 및 더 적은 경질분의 생성을 보인다. 또한, 본 발명의 방법의 이점은, 상기 고활성 이원

금속성 루테늄-로듐 촉매가, 루테늄 금속의 보다 저렴한 비용으로 인해, 상응하는 단일금속 로듐 촉매보다 생산 비용이 더 저렴하다는 것이다. 특히, 촉매의 총 중량을 기준으로 상응하는 단일금속 로듐 촉매보다 로듐의 중량이 더 적은 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매는 단일금속 로듐 촉매와 동등하거나 또는 그 이상의 활성을 유지한다. 상기에서, "상응하는 단일금속 촉매"라는 용어는 이원금속성의 촉매와 동일한 지지체 물질을 가지며, 이원금속성의 촉매에 결합한 루테늄 중량% 및 로듐 중량%의 총량과 동등한 중량%의 금속 함량을 갖는 단일금속 촉매를 의미한다. 예를 들어, 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%의 루테늄 및 0.5 중량%의 로듐을 포함하는 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매에 상응하는 단일금속 루테늄 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 1 중량%의 루테늄 함량을 가질 것이다.

[0017] 뜻밖에도, 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매 전구체의 하소는 로듐 금속 또는 루테늄 금속의 응집을 야기하지 않는 것으로 밝혀졌다. 실리카 상에 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매의 하소는, 특히 하소가 350 내지 500 °C, 바람직하게는 400 내지 450 °C 범위 내의 온도에서 수행될 때, 루테늄 및 로듐 금속의 고분산을 제공한다. 이러한 발견은, 하소 처리될 때 불량한 분산성을 갖는 촉매를 제공하는 상응하는 단일금속 루테늄 촉매 전구체의 거동과는 대조적이다. 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매 전구체를 하소 단계에 이어서 저온 환원 단계로 처리하는 것은 고도로 분산된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 본 발명의 방법의 촉매의 제조는, 상응하는 단일금속 루테늄 촉매의 제조에 요구되는 고온 환원 단계에 대한 필요성을 회피한다. 예를 들어, 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매가 루테늄 아미노 알콜 착체의 용액 또는 루테늄 아미노 알콜 착체의 용액으로 촉매 지지체를 처리하는 것을 수반하는 방법에 의해 제조되는 경우, 유기 분절은, 지지체 상의 루테늄의 분산도를 현저하게 감소시키지 않으면서, 고온 환원 단계에 의해서가 아니라 하소에 의해서 제거될 수 있다. 바람직하게는, 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매 전구체는 저온에서 동일반응계에서 환원되어(즉, 지지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매 전구체는 수소화 공정의 수소화 반응기에서 환원되어), 상응하는 지지된 단일금속 루테늄 촉매 전구체의 가수소 분해에 종종 요구되는 복잡하고 값비싼 외부적 환원 단계를 생략할 수 있게 한다.

[0018] 본 발명의 목적을 위해 사용되는 "벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체"라는 용어는 모든 벤젤폴리카복실산, 예를 들면 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트라이멜리트산, 트라이메스산, 헤미멜리트 산 및 피로멜리트산, 및 이들의 유도체, 특히 모노에스터, 다이에스터 및 가능하게는 트라이에스터 및 테트라에스터, 특히 알킬 에스터, 및 프탈산 무수물 또는 트라이멜리트산 무수물과 같은 무수물 또는 그들의 에스터를 포함한다. 사용된 에스터는 알킬, 사이클로알킬 및 알콕시알킬 에스터이고, 여기서 알킬, 사이클로알킬 및 알콕시알킬기는 일반적으로 탄소 수가 1 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20, 특히 바람직하게는 3 내지 18이고, 분지형 또는 선형일 수 있다. 바람직하게는, 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체는 C7-C13 다이알킬 프탈레이트, 또는 C7-C13 다이알킬 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물이다.

[0019] 적합한 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 한 부류는 알킬 테레프탈레이트, 예를 들면 모노메틸 테레프탈레이트, 다이메틸 테레프탈레이트, 다이에틸 테레프탈레이트, 다이-n-프로필 테레프탈레이트, 다이-n-부틸 테레프탈레이트, 다이-tert-부틸 테레프탈레이트, 다이이소부틸 테레프탈레이트, 테레프탈산의 모노글리콜 에스터, 테레프탈산의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 테레프탈레이트, 다이이소옥틸 테레프탈레이트, 모노-2-에틸헥실 테레프탈레이트, 다이-2-에틸헥실 테레프탈레이트, 다이-n-노닐 테레프탈레이트, 다이이소노닐 테레프탈레이트, 다이-n-데실 테레프탈레이트, 다이-n-운데실 테레프탈레이트, 다이이소데실 테레프탈레이트, 다이이소운데실 테레프탈레이트, 다이이소도데실 테레프탈레이트, 다이-n-옥타데실 테레프탈레이트, 다이이소옥타데실 테레프탈레이트, 다이-n-에이코실 테레프탈레이트, 디트라이데실 테레프탈레이트, 다이이소트라이데실 테레프탈레이트, 모노사이클로헥실 테레프탈레이트 및/또는 다이사이클로헥실 테레프탈레이트이다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 테레프탈레이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0020] 또 다른 적합한 부류는 알킬 프탈레이트, 예를 들면 모노메틸 프탈레이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이-n-프로필 프탈레이트, 다이-n-부틸 프탈레이트, 다이-tert-부틸 프탈레이트, 다이이소부틸 프탈레이트, 프탈산의 모노글리콜 에스터, 프탈산의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 프탈레이트, 다이이소옥틸 프탈레이트, 다이-2-에틸헥실 프탈레이트, 다이-n-노닐 프탈레이트, 다이이소노닐 프탈레이트, 다이-n-데실 프탈레이트, 다이이소데실 프탈레이트, 다이-n-운데실 프탈레이트, 다이-n-이소운데실 프탈레이트, 다이이소도데실 프탈레이트, 다이-n-옥타데실 프탈레이트, 다이이소옥타데실 프탈레이트, 다이-n-에이코실 프탈레이트, 모노사이클로헥실 프탈레이트, 다이사이클로헥실 프탈레이트, 알킬 이소프탈레이트, 예컨대 모노메틸이소프탈레이트, 다이메틸이소프탈레이트, 다이에틸 이소프탈레이트, 다이-n-프로필 이소프탈레이트, 다이-n-부틸 이소프탈레이트, 다이-tert-부틸 이소프탈레이트, 다이이소부틸 이소프탈레이트, 이소프탈산의 모노글리콜 에스터, 이소프탈산의

다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 이소프탈레이트, 다이이소옥틸 이소프탈레이트, 다이-2-에틸헥실 이소프탈레이트, 다이-n-노닐 이소프탈레이트, 다이이소노닐 이소프탈레이트, 다이-n-데실 이소프탈레이트, 다이이소데실 이소프탈레이트, 다이-n-운데실 이소프탈레이트, 다이이소운데실 이소프탈레이트, 다이이소도데실 이소프탈레이트, 다이-n-옥타데실 이소프탈레이트, 다이이소옥타데실 이소프탈레이트, 다이-n-에이코실 이소프탈레이트, 모노사이클로헥실 이소프탈레이트 및/또는 다이사이클로헥실 이소프탈레이트이다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 프탈레이트 또는 이소프탈레이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0021] 또 다른 적합한 부류는 알킬 트라이멜리테이트, 예를 들면 모노메틸 트라이멜리테이트, 다이메틸 트라이멜리테이트, 다이에틸 트라이멜리테이트, 다이-n-프로필 트라이멜리테이트, 다이-n-부틸 트라이멜리테이트, 다이-tert-부틸 트라이멜리테이트, 다이이소부틸 트라이멜리테이트, 트라이멜리테이트의 모노글리콜 에스터, 트라이멜리테이트의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 트라이멜리테이트, 다이이소옥틸 트라이멜리테이트, 다이-2-에틸헥실 트라이멜리테이트, 다이-n-노닐 트라이멜리테이트, 다이이소노닐 트라이멜리테이트, 다이-n-데실 트라이멜리테이트, 다이이소데실 트라이멜리테이트, 다이-n-운데실 트라이멜리테이트, 다이-n-이소운데실 트라이멜리테이트, 다이이소도데실 트라이멜리테이트, 다이-n-옥타데실 트라이멜리테이트, 다이이소옥타데실 트라이멜리테이트, 다이-n-에이코실 트라이멜리테이트, 모노사이클로헥실 트라이멜리테이트, 다이사이클로헥실 트라이멜리테이트 및 트라이메틸트라이멜리테이트, 트라이에틸 트라이멜리테이트, 트라이-n-프로필 트라이멜리테이트, 트라이-n-부틸 트라이멜리테이트, 트라이-tert-부틸 트라이멜리테이트, 트라이이소부틸 트라이멜리테이트, 트라이멜리트 산의 트라이글리콜 에스터, 트라이-n-옥틸 트라이멜리테이트, 트라이이소옥틸 트라이멜리테이트, 트라이-2-에틸헥실 트라이멜리테이트, 트라이-n-노닐 트라이멜리테이트, 트라이-이소노닐 트라이멜리테이트, 트라이-n-데실 트라이멜리테이트, 트라이이소도데실 트라이멜리테이트, 트라이-n-운데실 트라이멜리테이트, 트라이-이소운데실 트라이멜리테이트, 트라이이소도데실 트라이멜리테이트, 트라이-n-옥타데실 트라이멜리테이트, 트라이이소옥타데실 트라이멜리테이트, 트라이-n-에이코실 트라이멜리테이트 및 트라이사이클로헥실 트라이멜리테이트이다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 트라이멜리테이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0022] 또한 알킬 트라이메세이트, 예를 들면 모노메틸 트라이메세이트, 다이메틸 트라이메세이트, 다이에틸 트라이메세이트, 다이-n-프로필 트라이메세이트, 다이-n-부틸 트라이메세이트, 다이-tert-부틸 트라이메세이트, 다이이소부틸 트라이메세이트, 트라이메스 산의 모노글리콜 에스터, 트라이메스 산의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 트라이메세이트, 다이이소옥틸 트라이메세이트, 다이-2-에틸헥실 트라이메세이트, 다이-2-노닐 트라이메세이트, 다이이소노닐 트라이메세이트, 다이-n-데실 트라이메세이트, 다이-이소운데실 트라이메세이트, 다이이소데실 트라이메세이트, 다이-n-운데실 트라이메세이트, 다이-이소운데실 트라이메세이트, 다이이소도데실 트라이메세이트, 트라이-n-옥타데실 트라이메세이트, 트라이이소옥타데실 트라이메세이트, 트라이-n-에이코실 트라이메세이트, 모노사이클로헥실 트라이메세이트, 다이사이클로헥실 트라이메세이트 및 트라이메틸트라이메세이트, 트라이에틸 트라이메세이트, 트라이-n-프로필 트라이메세이트, 트라이-n-부틸 트라이메세이트, 트라이-tert-부틸 트라이메세이트, 트라이이소부틸 트라이메세이트, 트라이메스 산의 트라이글리콜 에스터, 트라이-n-옥틸 트라이메세이트, 트라이이소옥틸 트라이메세이트, 트라이-2-에틸헥실 트라이메세이트, 트라이-n-노닐 트라이메세이트, 트라이-이소노닐 트라이메세이트, 트라이-n-데실 트라이메세이트, 트라이이소도데실 트라이메세이트, 트라이-n-운데실 트라이메세이트, 트라이-이소운데실 트라이메세이트, 트라이이소도데실 트라이메세이트, 트라이-n-옥타데실 트라이메세이트, 트라이이소옥타데실 트라이메세이트, 트라이-n-에이코실 트라이메세이트 및 트라이사이클로헥실 트라이메세이트가 적합하다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 트라이메세이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0023] 또 다른 적합한 부류는 알킬 헤미멜리테이트, 예를 들면 모노메틸 헤미멜리테이트, 다이메틸 헤미멜리테이트, 다이에틸 헤미멜리테이트, 다이-n-프로필 헤미멜리테이트, 다이-n-부틸 헤미멜리테이트, 다이-tert-부틸 헤미멜리테이트, 다이이소부틸 헤미멜리테이트, 헤미멜리트 산의 모노글리콜 에스터, 헤미멜리트 산의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 헤미멜리테이트, 다이이소옥틸 헤미멜리테이트, 다이-2-에틸헥실 헤미멜리테이트, 다이-2-노닐 헤미멜리테이트, 다이이소노닐 헤미멜리테이트, 다이-n-데실 헤미멜리테이트, 다이이소데실 헤미멜리테이트, 다이-n-운데실 헤미멜리테이트, 다이-이소운데실 헤미멜리테이트, 다이이소도데실 헤미멜리테이트, 다이-n-옥타데실 헤미멜리테이트, 다이이소옥타데실 헤미멜리테이트, 다이-n-에이코실 헤미멜리테이트, 모노사이클로헥실 헤미멜리테이트, 다이사이클로헥실 헤미멜리테이트 및 트라이메틸헤미멜리테이트, 트라이에틸 헤미멜리테이트, 트라이-n-프로필 헤미멜리테이트, 트라이-n-부틸 헤미멜리테이트, 트라이-tert-부틸 헤미멜리테이트, 트라이이소부틸 헤미멜리테이트, 헤미멜리트 산의 트라이글리콜 에스터, 트라이-n-옥틸 헤미멜리테이트, 트라이이소옥틸 헤미멜리테이트, 트라이-2-에틸헥실 헤미멜리테이트, 트라이-n-노닐 헤미멜리테이트, 트라이-이소노닐 헤미멜리테이트, 트라이-n-데실 헤미멜리테이트, 트라이-이소운데실 헤미멜리테이트, 트라이이소도데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-운데실 헤미멜리테이트, 트라이-이소운데실 헤미멜리테이트, 트라이이소도데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-옥타데실 헤미멜리테이트, 트라이이소옥타데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-에이코실 헤미멜리테이트 및 트라이사이클로헥실 헤미멜리테이트가 적합하다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 헤미멜리테이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

헤미멜리테이트, 트라이-2-에틸헥실 헤미멜리테이트, 트라이-n-노닐 헤미멜리테이트, 트라이이소노닐 헤미멜리테이트, 트라이-n-데실 헤미멜리테이트, 트라이이소데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-운데실 헤미멜리테이트, 트라이-이소운데실 헤미멜리테이트, 트라이이소도데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-옥타데실 헤미멜리테이트, 트라이이소옥타데실 헤미멜리테이트, 트라이-n-에이코실 헤미멜리테이트 및 트라이사이클로헥실 헤미멜리테이트이다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 헤미멜리테이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0024]

다른 적합한 부류는 알킬 피로멜리테이트, 예를 들면 모노메틸 피로멜리테이트, 다이메틸 피로멜리테이트, 다이-에틸 피로멜리테이트, 다이-n-프로필 피로멜리테이트, 다이-n-부틸 피로멜리테이트, 다이-tert-부틸 피로멜리테이트, 다이이소부틸 피로멜리테이트, 피로멜리트 산의 모노글리콜 에스터, 피로멜리트 산의 다이글리콜 에스터, 다이-n-옥틸 피로멜리테이트, 다이이소옥틸 피로멜리테이트, 다이-2-에틸헥실 피로멜리테이트, 다이-2-노닐 피로멜리테이트, 다이이소노닐 피로멜리테이트, 다이-n-데실 피로멜리테이트, 다이이소데실 피로멜리테이트, 다이-n-옥타데실 피로멜리테이트, 다이이소옥타데실 피로멜리테이트, 다이-n-에이코실 피로멜리테이트, 모노사이클로헥실 피로멜리테이트, 트라이메틸피로멜리테이트, 트라이에틸 피로멜리테이트, 트라이-n-프로필 피로멜리테이트, 트라이-n-부틸 피로멜리테이트, 트라이-tert-부틸 피로멜리테이트, 트라이이소부틸 피로멜리테이트, 피로멜리트 산의 트라이글리콜 에스터, 트라이-n-옥틸 피로멜리테이트, 트라이이소옥틸 피로멜리테이트, 트라이-2-에틸헥실 피로멜리테이트, 트라이-n-노닐 피로멜리테이트, 트라이이소노닐 피로멜리테이트, 트라이이소데실 피로멜리테이트, 트라이-이소운데실 피로멜리테이트, 트라이-n-옥타데실 피로멜리테이트, 트라이-에이코실 피로멜리테이트 및 테트라메틸피로멜리테이트, 테트라에틸 피로멜리테이트, 테트라-n-프로필 피로멜리테이트, 테트라-n-부틸 피로멜리테이트, 테트라-tert-부틸 피로멜리테이트, 테트라이소부틸 피로멜리테이트, 피로멜리트 산의 테트라글리콜 에스터, 테트라-n-옥틸 피로멜리테이트, 테트라이소옥틸 피로멜리테이트, 테트라-2-에틸헥실 피로멜리테이트, 테트라-n-노닐 피로멜리테이트, 테트라이소도데실 피로멜리테이트, 테트라-n-운데실 피로멜리테이트, 테트라이소옥타데실 피로멜리테이트, 트라이-n-에이코실 피로멜리테이트, 트라이사이클로헥실 피로멜리테이트 및 테트라메틸피로멜리테이트, 테트라에틸 피로멜리테이트 등이다. 또한, 에스터기의 알킬기가 상이한 알킬기인 유도체가 적합하다. 하나 이상의 알킬 피로멜리테이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0025]

또한, 프탈산, 트라이멜리트산, 헤미멜리트 산 및 피로멜리트 산의 무수물이 적합하다.

[0026]

또한, 알킬 테레프탈레이트, 알킬 프탈레이트, 알킬 이소프탈레이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 트라이멜리테이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 트라이메세이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 헤미멜리테이트 및 다이알킬, 트라이알킬 또는 테트라알킬 피로멜리테이트가 적합하며, 여기서 하나 이상의 상기 알킬기는 5, 6 또는 7 개의 탄소원자를 포함하며(예 : C5, C6 또는 C7 알킬기), 다음과 같은 알킬기가 포함된다: n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 2,2-다이메틸프로필, 1,1-다이메틸프로필, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-다이메틸부틸, 2,2-다이메틸부틸, 3,3-다이메틸부틸, 1,2-다이메틸부틸, 1,3-다이메틸부틸, 2,3-다이메틸부틸, 1-메틸-2-에틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 1,1-다이메틸펜틸, 2,2-다이메틸펜틸, 3,3-다이메틸펜틸, 4,4-다이메틸펜틸, 1-에틸펜틸, 2-에틸펜틸, 3-에틸펜틸, 1,1,2-트라이메틸부틸, 1,1,3-트라이메틸부틸, 1,2,2-트라이메틸부틸, 2,2,3-트라이메틸부틸, 1,3,3-트라이메틸부틸, 2,3,3-트라이메틸부틸, 1,2,3-트라이메틸부틸, 1-에틸-2-메틸부틸, 1-에틸-3-메틸부틸, 2-에틸-3-메틸부틸 및 1-메틸-2-에틸부틸. 또한 알킬기가 동일하지 않은 화합물(예를 들어 부틸프로필 테레프탈레이트) 또는 알킬기 중 하나가 벤질기로 대체된 화합물(예를 들어 부틸벤질테레프탈레이트)이 적합한 것으로 고려된다. 또한, 하나 이상의 알킬 테레프탈레이트, 알킬 프탈레이트, 알킬이소프탈레이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 트라이멜리테이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 트라이메세이트, 다이알킬 또는 트라이알킬 헤미멜리테이트 및 다이알킬, 트라이알킬 또는 테트라알킬 피로멜리테이트(이때 알킬기 중 하나 이상은 5, 6 또는 7개의 탄소 원자를 포함함)의 혼합물이 적합하다.

[0027]

본 발명의 방법에, 본원에 기재된 하나 이상의 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 유도체가 에스터인 경우, 상기 혼합물은, 벤젤폴리카복실산 유도체 또는 둘 이상의 벤젤폴리카복실산 또는 유도체의 혼합물의 동일한 샘플을 에스터화하기 위해 둘 이상의 알콜을 혼합물로 또는 순서대로 사용하는 것을 통하여 유도될 수 있다. 대안적으로 상기 알콜은, 별도의 합성으로 2 개의 상이한 에스터화된 유도체를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 이들 에스터화된 유도체를 함께 혼합하여 2종 이상의 에스터화된 유도체의 혼합물

을 형성할 수 있다. 어느 방법에서든, 상기 혼합물은, 분지형 또는 선형 알콜로부터 유도된 에스터의 혼합물을 포함할 수 있으며, 예를 들어 상기 혼합물은 C7, C9, C8, C10 및 C11 선형 또는 분지형 알콜, 바람직하게는 선형 알콜로부터 제조된 에스터 유도체를 포함할 수 있으며, 상기 알콜은, 유도체 혼합물의 동일한 합성에, 또는 각각의 합성에서 생성된 유도체 생성물이 조합되어 혼합 유도체를 형성하는 유도체의 별도의 합성에 사용된다. 바람직하게는, 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체는 C7 다이알킬 프탈레이트와 C9 다이알킬 프탈레이트의 혼합물, C7 다이알킬 테레프탈레이트와 C9 다이알킬 테레프탈레이트의 혼합물, C7 다이알킬 프탈레이트와 C10 다이알킬 프탈레이트의 혼합물, 또는 C7 다이알킬 테레프탈레이트와 C10 다이알킬 테레프탈레이트의 혼합물을 포함한다.

[0028]

본 발명의 방법에서, 바람직한 생성물은 프탈레이트로부터 유도된 것이며, 특히 다음과 같다: 화합물 초록 (Chemical Abstracts) 등록 번호 (이하, CAS No.로 기재) 84777-06-0을 갖는 다이(이소펜틸)프탈레이트의 수소화에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소펜틸) 에스터; CAS No. 71888-89-6을 갖는 다이(이소헵틸)프탈레이트를 수소화함으로써 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소헵틸) 에스터; CAS No. 68515-48-0을 갖는 다이(이소노닐)프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소노닐) 에스터; n-부텐을 기본으로 하는 CAS No. 28553-12-0을 갖는 다이(이소노닐)프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소노닐) 에스터; 이소부텐을 기본으로 하는 CAS No. 28553-12-0을 갖는 다이(이소노닐)프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소노닐) 에스터; CAS No. 68515-46-8을 갖는 다이(노닐)프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산다이카복실산의 1,2-다이-C9-에스터; CAS No. 68515-49-1을 갖는 다이(이소데실)프탈레이트를 수소화에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산-1,2-다이카복실산 다이(이소데실) 에스터; CAS No. 68515-42-4를 갖는 상용하는 프탈산 에스터를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산다이카복실산의 1,2-C7-11-에스터; CAS No. 111381-89-6, 111381-90-9, 111381-91-0, 68515-44-6, 68515-45-7 및 3648-20-7을 갖는 다이-C7-11-프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산다이카복실산의 1,2-다이-C7-11-에스터; CAS No. 98515-43-5를 갖는 다이-C9-11-프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 사이클로헥산다이카복실산의 1,2-다이-C9-11-에스터; 본질적으로 다이-(2-프로필헵틸)프탈레이트로 이루어진 다이(이소데실)프탈레이트를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 1,2-다이(이소데실)사이클로헥산다이카복실산 에스터; 분지형 및 선형 C7-9-알킬에스터기를 포함하는 상용하는 프탈산 에스터를 수소화하는 것에 의해 수득할 수 있는 1,2-다이-C7-9-사이클로헥산다이카복실산 에스터; 예를 들면 출발 물질로서 하기가 사용될 수 있는 각각의 프탈산 에스터: CAS No. 111 381-89-6을 갖는 다이-C7-9-알킬프탈레이트; CAS No. 68515-44-6을 갖는 다이-C7-알킬 프탈레이트; 및 CAS No. 68515-45-7을 갖는 다이-C9-알킬 프탈레이트.

[0029]

더욱 바람직하게는, 1,2-사이클로헥산다이카복실산의 상기 언급된 C5-7, C9, C10, C7-11, C9-11 및 C7-9 에스터는 바람직하게는, 하기 상품명을 가진 상업적으로 이용가능한 벤젤플리카복실산 에스터의 수소화 생성물이다: 상품명 제이플렉스(Jayflex) DINP (CAS No. 68515-48-0), 제이플렉스 DIDP (CAS No. 68515-49-1), 제이플렉스 DIUP (CAS No. 85507-79-5), 제이플렉스 DTDP (CAS 68515-47-9), 상품명 팔라티놀(Palatinol) 911P, 상품명 베스티놀(Vestinol) 9 (CAS No. 28553-12-0), TOTM-I(CAS No. 3319-31-1), 상품명 린플라스트(Linplast) 68-TM 및 팔라티놀 N (CAS No. 28553-12-0)(이들은 플라스틱의 가소제로 사용된다).

[0030]

본 발명에서 사용하기에 적합한 상업적으로 이용가능한 벤젤플리카복실산 에스터의 주가적인 예로는 팔라티놀 AH (다이-(2-에틸헥실) 프탈레이트; 팔라티놀 AH L (다이-(2-에틸헥실)프탈레이트); 팔라티놀 C (다이부틸 프탈레이트); 팔라티놀 IC (다이이소부틸 프탈레이트); 팔라티놀 N (다이이소노닐 프탈레이트), 팔라티놀 Z (다이이소데실 프탈레이트) 팔라티놀 10-P (다이-(2-프로필헵틸 프탈레이트); 팔라티놀 711P (헵틸운데실 프탈레이트); 팔라티놀 911 (노닐운데실 프탈레이트); 팔라티놀 11P-E (다이운데실 프탈레이트); 팔라티놀 M (다이메틸프탈레이트); 팔라티놀 A (다이에틸프탈레이트); 팔라티놀 A (다이에틸프탈레이트); 및 팔라티놀 K (다이부틸글리콜 프탈레이트)와 같은 프탈레이트를 포함한다. 상업적으로 이용가능한 상품명 플라스토몰(Plastomol) DOA (다이-(2-에틸헥실) 아디페이트) 및 플라스토몰 DNA (다이이소노닐 아디페이트)와 같은 아디페이트가 주가적인 예시이다. 상업적으로 이용하기에 적합한 물질의 또 다른 예시에는 베스티놀(Vestinol) C (DBP), 베스티놀 IB (DIBP), 베스티놀 AH (DEHP), 상품명 위타몰(Witamol) 110 (610P) 및 위타몰 118 (810P)이 있다.

[0031]

본 발명의 방법에서, 수소화는 일반적으로 약 50 내지 150 °C, 바람직하게는 약 50 내지 110 °C, 예를 들어 약 60 내지 100 °C의 온도에서, 특히 약 70 내지 90 °C에서 수행된다. 본 발명의 방법에서 사용되는 수소화 압력은 일반적으로 10 bar 초과, 바람직하게는 약 20 내지 약 200 bar, 예를 들어 50 내지 120 bar, 특히 70 내지 90

bar이다. 일반적으로, 수소화는 30 내지 250%, 바람직하게는 50 내지 200%, 예를 들어 100 내지 150%의 수소 파량으로 수행된다.

[0032] 본 발명의 방법은 연속적으로 또는 회분식으로 수행될 수 있으며, 연속적으로 상기 방법을 수행하는 것이 더 바람직하다. 바람직하게는, 상기 방법이 연속적으로 수행될 때, 상기 방법은 고정층 반응기, 예를 들어 판형 반응기에서 수행된다. 선택적으로, 상기 방법은 슬러리 반응기에서 수행된다.

[0033] 바람직하게는, 상기 방법이 연속적으로 수행될 때, 시간당 촉매 부피당 액체 부피 (LHSV)는 1 내지 5 시간⁻¹, 바람직하게는 2 내지 5 시간⁻¹이다. LHSV는 예를 들어, 시간당 리터 또는 m³ 단위의 액체 유속을 측정하고 상기 액체 유속을 리터 또는 m³ 단위의 촉매 부피로 나눔으로써 계산된다.

[0034] 수소화 기체로서, 자유 수소를 포함하고 CO, CO₂, COS, H₂S 및 아민과 같은 촉매 독을 유해한 양으로 함유하지 않는 임의의 기체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 개질기(reformer)로부터의 폐 기체가 사용될 수 있다. 수소화 기체로서 순수한 수소를 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 수소화는 용매 또는 희석제의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있다(즉 용액 중에서 수소화를 수행할 필요가 없다). 그러나, 용매 또는 희석제를 사용하는 것이 바람직하다. 임의의 적합한 용매 또는 희석제가 사용될 수 있다. 사용된 용매 또는 희석제가, 수소화되는 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체와 균일한 용액을 형성할 수 있는 한, 그의 선택은 중요하지 않다. 예를 들어, 용매 또는 희석제는 물을 포함할 수 있으며, 특히 용매 또는 희석제는 공급물 스트림의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%의 양으로 물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 용매 또는 희석제는 물을 함유하지 않는다.

[0036] 적합한 용매 또는 희석제의 예는 하기를 포함한다: 직쇄 또는 고리형 에테르, 예컨대 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥산, 및 또한 알킬 라디칼이 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 특히 3 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜. 바람직하게 사용되는 알콜의 예는 i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올 및 n-헥산올이다. 바람직하게는, 희석제는 수소화 생성물을 포함한다. 선택적으로, 희석제는 수소화 생성물로부터 분리된 경질분 부산물을 포함한다. 바람직하게는, 희석제는 수소화 생성물로부터 용이하게 분리될 수 있는 이소파라핀계 유체, 예를 들면 이소파(Isopar)(상표명)으로 엑손 케미칼(ExxonMobil Chemical)로부터 입수할 수 있는 이소파라핀계 유체를 포함한다. 적합한 이소파라핀계 유체의 예는 이소파 C, 이소파 E, 이소파 G 및 이소파 H, 바람직하게는 이소파 C 및 이소파 E를 포함한다. 이들 또는 다른 용매 또는 희석제의 혼합물이 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0037] 사용되는 용매 또는 희석제의 양은 어떤 특정한 방식으로 제한되지 않으며, 필요에 따라 자유롭게 선택될 수 있다. 전형적으로, 사용된 희석제의 양은, 높은 촉매 온도에 의해 촉진되는 부산물 형성을 감소시키기 위해, 촉매 충을 가로지르는 온도 상승을 최소화하도록 선택된다. 바람직하게는, 사용되는 희석제의 양은 수소화되는 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 용액의 총 중량을 기준으로 10 내지 70%의 강도를 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 사용된 용매 또는 희석제의 양은 사용되는 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 양에 대해 50 내지 200%이다.

[0038] 바람직하게는, 상기 방법은, 중간 분리 단계를 갖는 2-단 수소화 단계를 포함한다. 상기 2-단 수소화 단계는 i) 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림을 수소화 조건하에 제1 수소화 반응기에서 제1 촉매의 존재하에 수소-함유 기체와 접촉시켜 적어도 부분적으로 수소화된 중간체 생성물을 생성시키는 단계; ii) 상기 적어도 부분적으로 수소화된 중간체 생성물을 제1 중간체 분획 및 제2 중간체 분획으로 분리하는 단계; iii) 상기 제1 중간체 분획을 상기 제1 수소화 반응기로 재순환시키는 단계, 및 iv) 상기 제2 중간체 분획을 수소화 조건하에 제2 수소화 반응기에서 제2 촉매의 존재하에 수소-함유 기체와 접촉시켜 수소화 생성물을 생성시키는 단계를 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 2-단 수소화 단계는 추가로 v) 수소화 생성물을 제1 생성물 분획 및 제2 생성물 분획으로 분리하고, vi) 상기 제1 생성물 분획을 상기 제2 수소화 반응기로 재순환시키는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 상기 제1 중간체 분획은 액상 분획이고, 상기 제2 중간체 분획은 기상 분획이다.

[0039] 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 수소화 반응기에 사용되는 촉매는 루테늄 및 로듐을 둘다 포함한다. 바람직하게는, 이들 촉매는 모두, 전술한 바와 같은 이원금속성의 루테늄 및 로듐 촉매이다. 제1 및 제2 수소화 반응기에 사용되는 촉매는, 본원에 기술된 실리카 상에 지지된 바람직한 이원금속성의 루테늄 및 로듐 촉매로부터 선택될 수 있다. 이들 촉매는 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다. 바람직하게는, 제1 수소화 반응기에 첨가된 촉매는 제2 반응기에 첨가된 촉매와 동일하다.

- [0040] 바람직하게는, 상기 방법이 2-단 수소화 단계를 포함할 때, 제1 중간체 분획은, 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체를 포함하는 공급물 스트림이 제1 수소화 반응기에 공급되는 속도의 50 내지 200%, 예를 들어 60 내지 150%, 예컨대 70 내지 100%의 속도로 제1 수소화 반응기에 공급된다. 바람직하게는, 상기 방법이 2-단 수소화 단계를 포함하고, 상기 2-단 수소화 단계가 수소화 생성물을 제1 생성물 분획 및 제2 생성물 분획으로 분리하는 단계와 제1 생성물 분획을 제2 수소화 반응기로 재순환시키는 단계를 포함할 때, 상기 제1 생성물 분획은, 상기 제2 중간체 분획이 제2 수소화 반응기에 공급되는 속도의 0 내지 100%, 예를 들어 0 내지 50%, 예컨대 0 내지 20%의 속도로 제2 수소화 반응기에 공급된다.
- [0041] 선택적으로, 상기 방법이 2-단 수소화 단계를 포함할 때, 수소화 생성물 중 어느 것도 제2 수소화 반응기로 재순환되지 않는다.
- [0042] 상기 방법이 중간 분리 단계를 갖는 2-단 수소화 단계를 포함하는 경우, 적어도 부분적으로 수소화된 중간체 생성물의 분획이 제1 수소화 단계에 유용한 희석제를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 상기 방법이 2-단 수소화 단계를 포함하는 경우, 제1 단보다 제2 단에서 촉매층을 가로지르는 온도 상승을 제어하기 위한 희석제가 덜 필요하다는 것이 또한 밝혀졌다.
- [0043] 본 발명의 방법에서, 벤젤폴리카복실산의 하나 이상의 유도체를 정제되지 않은 상태로, 즉 제조를 위한 하나 이상의 출발 물질, 예를 들어 에스터 유도체의 경우에는 알콜의 존재하에, 사용할 수도 있다. 미량의 모노에스터 유도체, 프탈산과 같은 미반응 산, 나트륨 모노에스터 유도체 및 상기 산의 나트륨 염이 또한 존재할 수 있다. 바람직하게는, 벤젤폴리카복실산 유도체는 정제 전에 수소화되고, 수소화 후에 생성물은 스트립핑, 건조 및 폴리싱 여과를 위한 마무리 공정으로 보내진다. 예를 들어, 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체는, 에스터 유도체의 경우 높은 수준의 알콜을 포함하는 중간체 공급물일 수 있다. 산의 완전한 에스터화를 달성하기 위해 필요한 것보다 5 내지 30% 과잉인 양의 과량의 알콜이 존재할 수 있다. 예를 들어, 다이-이소노닐 프탈레이트를 포함하는 공급물은 공급물의 중량을 기준으로 8 내지 14 중량%의 이소노닐 알콜을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 방법에서, 원하는 생성물은, 상응하는 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 수소화로부터 유도된 하나 이상의 사이클로헥실 물질이다. 이상적으로 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체는, 높은 선택도로, 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 가능한 최대 전환율로 원하는 생성물로 전환된다. 이러한 유형의 수소화는 종종, 상대적으로 작은 분자량 및 낮은 끓는점의 바람직하지 못한 부산물을 초래하며, 이러한 부산물을 "경질분"이라고 한다. 본원에서, "경질분"은, 수소화된 반응 생성물을 기체 액체 크로마토그래피로 분석할 때 목적으로 하는 사이클로헥실 물질 이전에 용출되는, 수소화된 반응 생성물 내의 물질로 정의된다.
- [0045] 본 발명의 방법에 의해 수득된 생성물의 "경질분" 함량을 결정하기 위한 하나의 적합한 방법에 대한 세부 사항은 EP 2 338 870 A1의 9 페이지에 개시되어 있다. 본 발명의 방법을 사용할 때, 출발 물질 (하나 이상의 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체)의 95% 초과의 전환율을 얻으면서, 동시에 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 1.5 중량% 미만의 "경질분"을 생성하는 것이 가능하다. 본 발명의 방법에서, 수소화 반응으로부터 직접 수득된 생성물은 이상적으로, 출발 물질의 97 몰% 이상, 바람직하게는 98.5 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 99 몰% 이상, 가장 바람직하게는 99.9 몰% 이상의 전환율에 해당하는 양으로, 목적하는 사이클로헥실 유도체(들)를 함유한다. 본 발명의 방법에서, 수소화 반응으로부터 직접 수득된 생성물은 반응 생성물의 총 중량을 기준으로 이상적으로 1.3% 이하, 바람직하게는 1.0% 이하, 보다 바람직하게는 0.75% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하, 가장 바람직한 실시양태에서 0.3 중량% 미만의 "경질분"을 함유한다. 이 수준의 순도의 수소화 생성물을 얻을 때, 수소화 생성물을 추가로 정제할 필요 없이 플라스틱 제품용 가소제와 같은 특정 용도에서 바로 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 사용되는 촉매는 로듐 및 루테늄을 포함한다. 이와 관련하여, 상기 촉매는 로듐 및 루테늄 외에, IB, VIIIB 또는 VIIIB 족 금속, 예를 들어 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 구리, 은 및/또는 금과 같은 다른 금속을 추가로 포함할 수 있음을 알아야 한다.
- [0047] 선택적으로, 상기 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 1 중량%, 특히 0.2 내지 0.5 중량%의 양으로 로듐을 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 1 중량%, 특히 0.2 내지 0.5 중량%의 양으로 루테늄을 포함한다. 촉매의 금속 함량을 결정하기에 적합한 방법은, 예를 들어 촉매 제조 동안의 물질 수지(mass balance), 정량적 X 선 형광 분석 및/또는 원자 흡착을 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 로듐 및 루테늄을 0.1 내지 10, 특히 0.2 내지 5, 예를 들어 0.5 내지 2의 비율로 포함한다. 선택적으로, 촉매는 1 : 1 비율로 로듐 및 루테늄을 포함한다. 약 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%의 총량으로 루테늄 및 로듐을 포함하는 촉매

는 양호한 성능을 달성한다.

- [0048] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매는 지지체, 예를 들어 다공성 무기 물질을 포함하는 지지체를 포함한다. 적합한 지지체 물질은 실리카, 이산화 티타늄, 이산화 지르코늄 및 알루미나, 예를 들어 알파-알루미나를 포함한다. 바람직하게는, 지지체 물질은 실리카를 포함한다. 가장 바람직하게는, 지지체 물질은 지지체의 총 중량을 기준으로 97 내지 100 중량%, 바람직하게는 98 내지 100 중량%, 예를 들어 99 내지 100 중량%, 예컨대 99.8 내지 100 중량%의 양으로 실리카를 포함한다. 지지체 물질은 실리카로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0049] 본 발명에 사용되는 촉매는 당업계에 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 루테늄 금속염 및 로듐 금속염의 용액으로 지지체 물질을 함침시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 금속염 용액은 동시에 또는 연속하여 적용될 수 있다. 선택적으로, 상기 촉매는, 지지체에 제1 금속염의 용액을 함침시킨 다음 상기 지지체에 제2 금속염의 용액을 함침시킴으로써 제조되며, 여기서 제1 금속은 루테늄이고 제2 금속은 로듐이거나 또는 제1 금속은 로듐이고 제2 금속은 루테늄이다. 바람직하게는, 상기 촉매는, 루테늄 염 및 로듐 염의 용액으로 지지체를 함침시킴으로써 제조된다. 일반적으로, 루테늄 및/또는 로듐이 지지체의 함침에 의해 적용되는 경우, 용액의 농도 및 함침 공정의 지속 시간은 원하는 촉매 루테늄 및/또는 로듐 함량을 달성하도록 선택된다. 루테늄 및/또는 로듐은, 수성 루테늄 및/또는 로듐 염 용액에 지지체를 침지하거나, 적절한 루테늄 및/또는 로듐 염 용액을 지지체 상에 분무하거나, 또는 다른 적절한 방법에 의해 지지체에 적용할 수 있다. 루테늄 및/또는 로듐 염 용액을 제조하기에 적절한 루테늄 및/또는 로듐 금속염은 루테늄 및/또는 로듐의 나이트레이트, 니트로실 나이트레이트, 할라이드, 카보네이트, 카복실레이트, 아세틸아세토네이트, 클로로 착물, 나이트로 착물 또는 아민 착물이며, 나이트레이트 및 니트로실 나이트레이트 착물이 바람직하다. 바람직하게는, 루테늄 염 용액을 제조하기 위한 루테늄 금속염은 루테늄 나이트레이트이다. 바람직하게는 로듐 염 용액을 제조하기 위한 로듐 금속염은 로듐 나이트레이트이다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 촉매는, 루테늄 금속염 및 로듐 금속염의 용액으로 지지체 물질을 함침시킴으로써 제조되며, 이때 상기 용액은 추가로 분산 보조제를 포함한다. 분산 보조제는 유기 리간드, 예를 들어 아미노 알콜 또는 아미노산 리간드, 바람직하게는 트라이에탄올아민(TEA)일 수 있다. 유리하게는, 상기 촉매는 루테늄 금속염 및 로듐 금속염의 용액으로 상기 지지체 물질을 함침시켜서 제조되며, 이때 상기 용액은 추가로 TEA를 포함하고, 상기 TEA는 적어도 20 TEA 대 1 금속의 몰비로 존재하며, 이때 "금속"은 루테늄 및 로듐 총량이다.
- [0051] 함침된 촉매는 이어서 바람직하게는 건조되고 선택적으로 부분 산화, 예를 들어 하소된다. 건조는 25 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 150 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 하소는 바람직하게는 250 내지 500 °C 범위의 온도에서 수행된다. 놀랍게도, 350 내지 450 °C의 온도에서 실리카 상에 지지된 이원금속성의 루테늄/로듐 촉매의 하소는 보다 높은 활성 및/또는 선택성을 갖는 촉매를 제공한다.
- [0052] 바람직한 촉매는, 99 내지 100 중량%의 실리카를 포함하는 지지체에 적용된 0.05 내지 1 중량%의 루테늄 및 0.05 내지 1 중량%의 로듐을 포함하는 이원금속성 루테늄-로듐 촉매이다. 더욱 바람직하게는, 이를 촉매는 350 내지 450 °C, 전형적으로는 375 내지 425 °C의 온도에서 하소된다.
- [0053] 루테늄 및 로듐이 상부에 침착되거나 침착되지 않은 지지체 물질은 다양한 입자 크기로 성형될 수 있다. 선택적으로, 상기 입자는 분말, 과립 또는 성형품 예컨대 압출물의 형태일 수 있다. 상기 지지체 물질은 0.5 내지 5 mm의 평균 직경을 갖는 입자로 성형될 수 있다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질은 2 내지 15 mm의 길이 및 1 내지 2 mm의 직경을 갖는 입자를 형성하도록 압출된다. 입자의 평균 직경을 결정하기에 적합한 방법은 고체 입자 체 분석 (solid particle sieve analysis)이다. 선택적으로, 성형된 입자 또는 압출물은, 4 메시 (타일러 (Tyler)) 스크린을 통과하고 32 메쉬 (타일러) 스크린 상에 보유되기에 충분한 크기를 갖는다. 촉매가 예를 들어 압출에 의해 성형되는 경우, 상기 촉매는 건조 전에 압출되거나, 부분적으로 건조된 다음 압출될 수 있다. 바람직하게는, 지지체는 루테늄 및 로듐의 적용 전 또는 후에 압출물, 구체(sphere) 또는 정제(tablet)로 성형된다.
- [0054] 바람직하게는, 벤젤폴리카복실산 또는 이의 유도체의 공급물 스트림을 수소화 조건하에 촉매의 존재하에 수소-함유 기체와 접촉시켜 수소화 생성물을 생성시키는 단계에 추가하여, 상기 방법은 추가로 다음 단계 중 하나 이상을 포함한다: i) 수소화 생성물을 하나 이상의 반응기로 전달하는 단계; ii) 수소화 생성물로부터 과잉의 수소를 분리하는 단계; iii) 바람직하게는 수소화 생성물로부터 경질분을 제거하기 위해, 수소화 생성물을 스팀 스트립핑(steam stripping)하는 단계; iv) 수소화 생성물을 진공하에 질소 스트립핑에 의해 건조시키는 단계; 및 v) 수소화 생성물을 여과 단계에 적용시키는 단계. 예를 들어, 상기 방법은 단계 i) 내지 v) 중 적어도 2 개 이상, 3 개 이상, 4 개 이상 또는 5 개 모두를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 공급물 스트림이 희석제 또는 용

매를 포함할 때 및 희석제 또는 용매가 물을 포함할 때, 상기 방법은 진공하에 질소 스트립핑에 의해 수소화 생성물을 건조시키는 단계를 포함한다.

[0055] 일반적으로, 공급물 스트립이 희석제 또는 용매를 포함할 때, 희석제 또는 용매의 적어도 일부는, 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체의 공급 스트립을 수소화 생성물을 생성하기 위한 수소화 조건 하에서 촉매 존재 하에 수소-함유 기체와 접촉시키는 단계로 재순환된다. 선택적으로, 상기 방법이 경질분을 제거하기 위해 수소화 생성물을 스팀 스트립핑하는 단계를 포함할 때, 경질분은 희석제로서 사용되며, 수소화 생성물을 제조하기 위한 수소화 조건 하에서 촉매의 존재 하에 벤젤플리카복실산 또는 이의 유도체의 공급물 스트립을 수소-함유 기체와 접촉시키는 단계로 재순환된다.

[0056] 선택적으로, 예를 들어 20 내지 50 °C의 온도로 냉각시킨 후에, 생성물 스트립에 혼입된 임의의 과잉의 수소를 회수하기 위해, 상기 수소화 생성물을 기체/액체 분리 공정으로 처리한다. 분리된 과잉의 수소는 수소화 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 바람직하게는, 수소화 생성물을 여과하여 임의의 수소화 촉매 미분(fines)을 제거한 다음, 예를 들어 경질 부산물을 제거하기 위한 연속 스팀 스트립핑 컬럼을 사용하여, 수소화 방법 중에 형성된 부산물로부터 분리한다. 대안적으로, 배취식 스팀 스트립퍼(batch steam stripper)가 사용될 수도 있다. 선택적으로, 수소화 생성물을 150 내지 240 °C의 온도에서 감압, 예를 들어 50 내지 900 mbara의 압력에서 스팀 스트립핑으로 처리한다. 바람직하게는, 생성물에 대한 스팀 비율은 1 내지 10%의 범위이다. 스팀 스트립퍼로의 공급물은 공급물/생성물 열교환기를 사용하여 예열된 다음 선택적으로 스팀 예열된다. 선택적으로, 스팀 스트립핑된 생성물은 잔류하는 물을 제거하기 위해 질소 스트립핑 처리된다. 바람직하게는, 스트립핑되고 선택적으로 건조된 생성물을 70 내지 120 °C의 온도에서 여과한다. 대안적으로, 스트립핑되고 선택적으로 건조된 생성물을 EP 1 663 940에 기술된 흡착제로 처리한 다음, 선택적으로 여과 보조제를 사용하여 여과한다. 제거할 고체의 양에 따라 카트리지(catridge), 캔들(candle) 또는 플레이트 필터와 같은 임의의 유형의 필터를 사용할 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 수소화 생성물을 여과 단계로 처리하되, 이때 수소화 생성물을, 예비 코팅된 필터 또는 카트리지 필터와 접촉시켜 여과시킨다.

[0058] 본 발명의 방법은 하기 비-제한적인 실시예에 의해 추가로 예시된다.

실시예

비교예 1, 2 및 3

[0061] 비교 촉매 샘플 C1, C2 및 C3는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 1.462g의 트라이에탄올아민(TEA)을, 용액의 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트 수용액 3.33g에 첨가하였다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피가 12.0 ml가 되게 하였다. 9.90g의 데이비실(Davisil)(상품명) 646 실리카에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매를 C1이라 명명하였다. C1의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

[0062] 상기 C1 1g을 0.5 °C/분으로 250 °C까지 하소시킨 다음, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매를 C2로 명명하였다. C2의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

[0063] 또 다른 1 g의 C1을 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음, 그 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매를 C3으로 명명하였다. C3의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 4

[0065] 비교 촉매 샘플 C4는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 최종 하소 온도가 275 °C이고 이 온도에서 샘플을 4 시간 동안 유지한 것을 제외하고 C4의 제조는 C2의 제조와 동일하였다. C4의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 5, 6 및 7

[0067] 비교 촉매 샘플 C5, C6 및 C7은 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 1.462g의 TEA를, 용액의 중량을 기준으로 10.10 중량%의 로듐 농도를 갖는 로듐 나이트레이트 수용액 0.495g에 첨가하였다. 질산 몇 방울을 더 첨가하여 성분의 용해를 도왔다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피가 12.0 ml가 되게 하였다. 9.90g의 데이비실 646 실리카에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매를 C5로 명명하였다. C5의 로듐 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

[0068] 1 g의 C5를 0.5 °C/분으로 250 °C까지 하소시킨 다음, 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 생성된 하소된 촉

매를 C6으로 명명하였다. C6의 로듐 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

[0069] 또 다른 1g의 C5를 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음, 그 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매를 C7이라 명명하였다. C7의 로듐 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 8

[0071] 비교 촉매 샘플 C8은 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 사용된 지지체 물질이 데이비실 62이고 함침 용액의 부피가 적절한 초기 습윤 부피에 도달하기에 충분하도록 조정된 것을 제외하고는 C8의 제조는 C7의 경우와 동일하였다. C8을 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음, 이 온도에서 4 시간 동안 유지하였다. C8의 로듐 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 9

[0073] 비교 촉매 샘플 C9는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. C9의 제조는, C9의 로듐 함량이 촉매의 총 중량을 기준으로 1 중량%가 되도록 로듐 전구체 및 TEA의 양을 조절하는 것을 제외하고는, C8의 경우와 동일하였다. C9를 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음, 이 온도에서 4 시간 동안 유지하였다.

비교예 10 및 11

[0075] 비교 촉매 샘플 C10 및 C11은 TEA를 사용하지 않고 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 루테늄 농도가 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%인 루테늄 니트로실 나이트레이트의 5.00g 수용액을 적절한 초기 습윤 부피에 도달하기에 충분한 물로 희석시킨 후, 15g의 데이비실 663 실리카를 함침시키는데 사용하였다. 함침 후, 샘플을 100 °C에서 4 시간 동안 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매를 C10으로 명명하였다. C10의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

[0076] C10의 일부를 300 °C까지 1 °C/분으로 하소시킨 다음, 그 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 생성된 하소된 촉매는 C11로 명명되었다. C11의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 12

[0078] 비교 촉매 샘플 C12는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 3.71g의 TEA를, 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 수용액 8.37g에 첨가하고, 초기 습윤 부피에 도달하도록 충분한 물을 첨가하였다. 데이비실 663 실리카 25g을 상기 용액으로 처리하였다. 그 후, 함침물을 100 °C에서 4 시간 동안 건조시켰다. 건조된 함침물의 일부를 400 °C까지 1 °C/분으로 하소시킨 다음, 그 온도에서 3 시간 동안 유지시켰다. 생성된 하소된 촉매를 C12로 명명하였다. C12의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 13

[0080] 비교 촉매 샘플 C13은 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 3.73g의 TEA를, 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 수용액 8.37g에 첨가하고, 초기 습윤 부피에 도달하기에 충분한 물을 첨가하였다. 상기 용액을 투명해질 때까지 교반하였다. TEA에 대한 Ru의 몰비는 21이었다. 사이퍼낫(SIPERNAT)(상품명) 50 실리카를 상기 용액으로 처리하였다. 함침물을 100 °C에서 12 시간 동안 공기 중에서 건조시킨 다음, 5 °C/분의 상승 속도로 275 °C에서 1 시간 동안 하소시켰다. 하소 장치 내부의 공기 유속은 5 부피/부피 촉매/분으로 조정하였다. 생성된 하소된 촉매를 C13으로 명명하였다. C13의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%였다.

비교예 14

[0082] 비교 촉매 샘플 C14는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 3.73g의 TEA를, 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 수용액 8.37g에 첨가하고, 초기 습윤 부피에 도달하기에 충분한 물을 첨가하였다. 상기 용액을 투명해질 때까지 교반하였다. TEA에 대한 Ru의 몰비는 21이었다. 에어롤리스트(Aerolyst)(상품명) 3041 실리카를 상기 용액으로 처리하였다. 함침물을 100 °C에서 12 시간 동안 공기 중에서 건조시킨 다음, 5 °C/분의 상승 속도로 275 °C에서 1 시간 동안 하소시켰다. 하소 장치 내부의 공기 유속은 5 부피/부피 촉매/분으로 조정하였다. 생성된 하소된 촉매를 C14로 명명하였다. C14의 루테늄 함량은 촉매의 총 중량을 기준으로 2.5 중량%였다.

실시예 1

[0084] 실시예 촉매 샘플 E1은 TEA를 사용하지 않고 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 루테늄 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 3.33g 수용액을, 로듐 용액의 총 중량을 기준으로 로듐 농도가 10.10 중량%인 로듐 나이트레이트 수용액 0.495g과 합하였다. 합친 용액을 탈 이온수에 용해시켜 총 용액 부피가 12.0 ml가 되게 하였다. 9.90g의 데이비실 646 실리카에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매를 E1이라 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E1의 루테늄 함유량은 0.5 중량%이고, E1의 로듐 함유량은 0.5 중량%였다.

[0085] 실시예 2, 3 및 4

[0086] 실시예 촉매 샘플 E2, E3 및 E4는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 루테늄 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 3.33g 수용액을, 로듐 용액의 총 중량을 기준으로 로듐 농도가 10.10 중량%인 로듐 나이트레이트 수용액 0.495g 및 TEA 2.923g과 합하였다. 질산 몇 방울을 더 첨가하여 상기 성분들의 용해를 도왔다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피가 12.0 ml가 되게 하였다. 9.90g의 데이비실 646 실리카에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매를 E2로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E2의 루테늄 함량은 0.5 중량%이고 E4의 로듐 함량은 0.5 중량%였다.

[0087] 1g의 E2를 0.5 °C/분으로 250 °C까지 하소시킨 다음, 그 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매를 E3으로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E3의 루테늄 함량은 0.5 중량%였고 E3의 로듐 함량은 0.5 중량%였다.

[0088] 또 다른 1g의 E2를 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음, 그 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매를 E4로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E4의 루테늄 함량은 0.5 중량%였고 E4의 로듐 함량은 0.5 중량%였다.

[0089] 실시예 5

[0090] 실시예 촉매 샘플 E5는 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 루테늄 용액의 총 중량을 기준으로 루테늄 농도가 1.5 중량%인 루테늄 니트로실 나이트레이트 수용액 2.67g을, 로듐 용액의 총 중량을 기준으로 로듐 농도가 10.10 중량%인 로듐 나이트레이트 수용액 0.396g 및 TEA 2.34g와 합하였다. 질산 몇 방울을 더 첨가하여 상기 성분들의 용해를 도왔다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피를 17.8 ml로 만들었다. 존슨 매티 (Johnson Matthey)로부터 입수 가능한 1 mm 실리카 구체(500 °C에서 미리 경화됨) 19.8 g을 초기 습윤에 의해 상기 용액으로 함침시킨 다음, 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매 샘플을 0.5 °C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음 그 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매 샘플을 E5로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E5의 루테늄 함유량은 0.2 중량%이고, E5의 로듐 함유량은 0.2 중량%였다.

[0091] 실시예 6

[0092] 실시예 촉매 샘플 E6은 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 루테늄 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트 수용액 1.33g을, 로듐 용액의 총 중량을 기준으로 로듐 농도가 10.10 중량%인 로듐 나이트레이트 수용액 0.198g 및 TEA 1.17g과 합하였다. 질산 몇 방울을 더 첨가하여 성분들의 용해를 도왔다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피를 17.8 ml로 만들었다. 19.8g의 1mm 실리카 구체(500 °C에서 예비 처리)에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 생성된 건조된 촉매 샘플을 0.5°C/분으로 400 °C까지 하소시킨 다음 그 온도에서 10 시간 동안 유지하였다. 생성된 하소된 촉매 샘플을 E6으로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E6의 루테늄 함량은 0.1 중량%였고, E6의 로듐 함량은 0.1 중량%였다.

[0093] 실시예 7

[0094] 실시예 촉매 샘플 E7은 초기 습윤 절차에 의해 제조되었다. 로듐 용액의 총 중량을 기준으로 10.10 중량%의 로듐 농도를 갖는 로듐 나이트레이트 수용액 0.495g을 TEA 1.45g과 합하였다. 탈 이온수를 첨가하여 총 용액 부피를 11 ml로 만들었다. 데이비실 646 실리카 9.95g에 초기 습윤에 의해 상기 용액을 함침시킨 다음, 100 °C에서 건조시키고 400 °C에서 하소시켰다. 루테늄 용액의 총 중량을 기준으로 1.5 중량%의 루테늄 농도를 갖는 루테늄 니트로실 나이트레이트의 수용액 3.33g을, 1.46g의 TEA 및 8.8g의 탈 이온수와 합하였다. 하소된 로듐/실리카 샘플을 이 루테늄 용액으로 함침시켰다. 생성된 촉매 샘플을 100 °C에서 밤새 건조시킨 다음, 250 °C에서 1 시간 동안 하소시켰다. 생성된 하소된 촉매 샘플을 E7로 명명하였다. 촉매의 총 중량을 기준으로 E1의 로듐 함량

은 0.5 중량%이고, E7의 루테늄 함량은 0.5 중량%였다.

[0095] 비교 촉매 샘플 및 실시예 촉매 샘플을 표 1에 요약하였다.

표 1

촉매 샘플	비교예/실시예	분산 보조제	지지체 물질	Ru 함량 (wt%)	Rh 함량 (wt%)	최종 화소 온도 (°C)
C1	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0	하소되지 않음
C2	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0	250
C3	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0	400
C4	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0	275
C5	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0	0.5	하소되지 않음
C6	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0	0.5	250
C7	비교예	TEA	데이비실646 실리카	0	0.5	400
C8	비교예	TEA	데이비실 62 실리카	0	0.5	400
C9	비교예	TEA	데이비실 62 실리카	0	1	400
C10	비교예	없음	데이비실663 실리카	0.5	0	하소되지 않음
C11	비교예	없음	데이비실663 실리카	0.5	0	300
C12	비교예	TEA	데이비실663 실리카	0.5	0	400
C13	비교예	TEA	사이퍼낫50 실리카	0.5	0	275
C14	비교예	TEA	에어톨리스트 3041 실리카	2.5	0	275
E1	실시예	없음	데이비실646 실리카	0.5	0.5	하소되지 않음
E2	실시예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0.5	하소되지 않음
E3	실시예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0.5	250
E4	실시예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0.5	400
E5	실시예	TEA	1mm 실리카 구체	0.2	0.2	400
E6	실시예	TEA	1mm 실리카 구체	0.1	0.1	400
E7	실시예	TEA	데이비실646 실리카	0.5	0.5	400 (Rh 만) 250 (Rh + Ru)

촉매 특성 분석

[0099] 화학적 흡착 측정치는 빈타크롬 오토솔브(Quantachrome Autosorb) 1A 장비에서 정적 고진공 조건하에 수득되었다. 약 0.4g의 촉매가 유동 수소 중에서 환원되고 2 °C/분으로 최종 환원 온도로 가열되고 이 온도에서 2 시간 동안 유지되었다. 400 °C의 환원 온도의 경우, 실험을 수행하되, 이때 400 °C에서 추가로 2 시간 동안 그리고 추가로 4 시간 동안 유지하였다. 즉, 샘플을 400 °C에서 각각 총 4 시간 및 6 시간 동안 유지시켰다. 환원시킨 후, 화학 흡착된 수소를 제거하기 위해 30 분 동안 터보 분자 펌프로 샘플을 (여전히 환원 온도에서) 배기시켰다. 샘플을 진공 상태로 유지하면서 온도를 40 °C로 낮추고 후속 처리 중에 등온을 유지했다. 흡착 분자로 H₂를 사용하여 40 °C에서 8 점 등온값(isotherm) (80 내지 650 torr, 10.7 내지 86.7 kPa의 압력에서)을 측정했다. 이 곡선의 선형 부분을 제로 압력으로 외삽하면 총 또는 합쳐진 흡수율(absorption uptake)이 주어진다. 그 후, 샘플을 (40 °C에서) 배기시켜 약하게 화학 흡착된 수소를 제거하고 약한 (또는 재흡착) 등온값을 측정하였다. 두 등온값을 빼면 강한 (또는 차이) 등온값이 생성된다.

[0100] 본 발명자들은, 루테늄 및 루테늄-로듐 합금에 대한 합쳐진 등온값 및 로듐에 대한 강한 등온값으로부터 외삽된 결정(crystallite) 크기가, 모두 금속당 1 H의 화학량론으로, TEM 측정된 크기와 상호 관련이 있다는 것을 발견했다. 각각의 이원금속성 루테늄-로듐 촉매에 대한 화학적 흡착율은 상응하는 단일금속 로듐 촉매에 대한 로듐의 당량 wt%로 표시된다. 즉, 합쳐진 로듐 및 루테늄 함량(몰 단위)은 로듐 당량 wt%로 표준화된다.

[0101] 열중량 분석/시차 열분석/질량 분석계 (TGA/DTA/MS) 측정: 대략 110 mg의 촉매를 메틀러(Mettler) TGA 851 열저울에 부하하였다. 촉매를, 유동 공기 (50 cc/분, 50 ml/분)하에 1 기압의 총 압력으로 처리하였다. 상기 샘플은, 흡열과 발열의 상대적 강도를 처리하기 위해, 통합된 서모파일(intergrated thermopile)에 의해 측정되었다.

[0102] 도 1에서, 촉매 샘플 E2에 대한 열 중량/시차 주사 열량계 (TG/DSC) 패턴은, 이원금속성의 TEA 함침물이 단일금속 촉매의 것과 유사한 다단 패턴으로 분해됨을 보여준다. 전구체 금속 차체는 150 °C 초과의 온도에서 분해되기 시작하며 약 385 °C에서 크게 발열한다. 대략 385 °C에서의 발열은, 단일의 샤프한 분해이며, 촉매 샘플이 2 개의 개별적인 전구체 금속 차체 함침물의 물리적 혼합물을 포함하는 경우라고 예측되는 2개의 개별적인 사건이 아님을 보여준다.

[0103] 비교 촉매 샘플 C1 및 C5에 대한 TG/DSC 패턴을 촉매 샘플 E2에 대한 TG/DSC 패턴과 함께 도 2에 나타내었다. 도 2는, 촉매 샘플 E2가 이원금속성의 합금이 아니라 루테늄과 로듐의 물리적 혼합물을 포함하는 경우 촉매 샘

풀 E2에 대해 기대되는, 루테늄 (C1) 및 로듐 (C5) 단일금속 촉매 시스템의 2개의 별도의 발열을 나타낸다.

[0104] 또한, 도 2로부터, 지지체의 함침 후에 금속 촉체 전구체의 유기 분질을 완전히 제거하는 데 필요한 하소 온도, 및 촉매의 잔류물 형태(즉, 침착된 금속 촉체가 산화되지만 유기 분질의 잔류물이 잔존하는 형태)를 제조하는데 필요한 하소 온도를 평가하는 것이 가능하다. 비교 촉매 샘플 C1 및 C5 및 촉매 샘플 E2에 대한 TG 트레이스는, 금속 촉체 전구체의 유기 성분이 400 °C 초과에서 완전히 손실되고 상기 잔류물 형태가 약 250 °C에서 생성된다는 것을 보여준다. 도 3은, 잔류물 형태의 로듐/루테늄 촉체는 250 °C에서 하소된 후에는 남아 있지만 상기 촉체는 400 °C에서 하소된 후에는 완전히 분해됨을 확인해준다.

[0105] 150 내지 400 °C 범위의 온도에서 환원시킨 후 단일금속 루테늄 촉매 샘플 C4, C10, C11 및 C12의 화학 흡착 데이터를 표 2에 나타내었고, 도 4에 도시하였다.

표 2

촉매 샘플	환원 온도 (°C)	H/Ru (합)	H/Ru (약함)	H/Ru (강함)
C4 Ru 함량: 0.5 wt% 275°C에서 하소	250	0	0	0.0
	325	0	0	0.0
	400	79.9	36.56	43.3
	400 (+2 시간)	82.3	37.45	44.8
	400 (+4 시간)	83.6	38.81	44.8
	150	77.8	40.9	36.9
C10 Ru 함량: 0.5 wt% TEA 없이 제조 100 °C에서 건조	200	72.7	38.2	34.4
	250	66.5	36.5	30
	325	54	32.6	21.4
	400	46	27.7	18.3
	400 (+2 시간)	43.7	27.2	16.5
	400 (+4 시간)	42.6	25.8	16.8
	250	1.22	0	1.2
	325	0.38	0	0.4
C11 Ru 함량: 0.5 wt% TEA 없이 제조 300 °C에서 건조	400	0.23	0	0.2
	250	16.2	7.0	9.2
C12 Ru 함량: 0.5 wt% 400°C에서 하소	325	9.5	4.0	5.5
	400	8.7	1.7	7.0
	400 (+2 시간)	6.7	0	6.7

표 107

[0108] 150 내지 400 °C의 온도에서 환원시킨 후 단일금속 로듐 촉매 샘플 C8 및 C9의 화학 흡착 데이터를 표 3에 열거한다.

표 3

촉매 샘플	환원 온도 (°C)	H/Rh (합)	H/Rh (약함)	H/Rh (강함)
C8 Rh 함량: 0.5 wt% 400°C에서 하소	150	101.6	48.1	53.5
	250	122.8	46.3	76.5
	325	121.8	51.1	70.7
	400	118.9	54.4	64.5
	400 (+2 hrs)	116.4	54.0	62.4
	400 (+4 시간)	116.6	51.2	65.4
C9 Rh 함량: 1 wt% 400°C에서 하소	250	78.4	38.8	39.6
	325	71.1	35.8	35.3
	400	67.2	33.8	33.4
	400 (+2 시간)	69.1	35.0	34.0

표 10110

[0111] 단량체 루테늄 촉매 샘플에 대한 바람직한 전처리는 저온 하소 (C4의 경우 275 °C)이고, 바람직한 화학 흡착 프로토콜은 "H/Ru (합)" 흡수이다. 단량체 로듐 촉매 샘플의 바람직한 전처리는 고온 하소 (C8의 경우 400 °C)이고, 바람직한 화학 흡착 프로파일은 "H/Rh (강함)" 흡수"이다. 단량체 비교 촉매 샘플 C4 및 C8 모두, 금속에 대해 바람직한 전처리 및 화학 흡착 프로토콜을 사용할 때 70 내지 80% 분산율을 나타낸다.

표 10112

[0112] 150 내지 450 °C 범위의 온도에서 환원시킨 후 촉매 샘플 E1, E3, E4 및 E7의 화학 흡착 데이터를 표 4에 나타내었고, 도 5에 도시하였다.

[0113]

표 4

촉매 샘플	환원 온도 (°C)	H/Ru (조합됨)	H/Ru (약함)	H/Ru (강함)
E1 Ru 함량: 0.5 wt% Rh 함량: 0.5 wt% 0.99 wt% Ru로서 측정 TEA 없이 제조 100 °C에서 건조	150	65.4	28.7	36.7
	250	71.8	31.4	40.4
	325	68	29.8	38.2
	400	61.7	28.4	33.3
	400 (+2 시간)	60.3	28.7	31.6
	400 (+4 시간)	59.5	26.5	33
	450	59.1	28	31.1
	150	0	0	0
E3 Ru 함량: 0.5 wt% Rh 함량: 0.5 wt% 0.99 wt% Ru로서 측정 100 °C에서 건조 250 °C에서 하소	250	0	0	0
	325	36.5	14.2	22.3
	400	48.1	24.2	23.9
	400 (+2 시간)	50.7	30.7	20
	400 (+4 시간)	50.2	25.1	25.1
	150	65.9	28.4	37.5
E4 Ru 함량: 0.5 wt% Rh 함량: 0.5 wt% 0.99 wt% Ru로서 측정 100 °C에서 건조 400 °C에서 하소	250	80.1	32.1	48
	325	77.1	32.6	44.5
	400	72.8	33.3	39.5
	400 (+2 시간)	71	32.3	38.7
	400 (+4 시간)	72.1	34.5	37.6
	450	69.8	28.2	41.6
E5 Ru 함량: 0.2 wt% Rh 함량: 0.2 wt% 100 °C에서 건조 400 °C에서 하소	250	미측정	미측정	47.7
	250	미측정	미측정	42.0
	150	12.9	9.3	3.6
	250	55.3	24.3	31
E7 Ru 함량: 0.5 wt% Rh 함량: 0.5 wt% 0.99 wt% Ru로서 측정 100 °C에서 건조 400 °C 및 250 °C에서 하소	325	56.5	26.9	29.6
	400	57.8	28	29.8
	400 (+2 hrs)	61.4	28.4	33
	400 (+4 hrs)	61.3	25.4	35.9
	450	60.5	28.3	32.2

[0114]

놀랍게도, 표 4에 열거된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매 샘플에 대한 화학 흡착 데이터는, 400 °C의 하소 온도로 70 내지 80% 분산율 (H/Ru 흡수)이 달성되었음을 보여준다. 그 결과는, 약 10%의 분산율을 갖는 루테늄 단일 금속 비교 촉매 샘플 C12 (400 °C에서 하소됨)의 화학 흡착과 대조된다 (표 2 및 도 4 참조). 400 °C에서 하소된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매의 금속 중심이 잘 분산되어 있다는 예기치 않은 발견은 TEM 데이터에 의해 확인되었다.

[0115]

TEM 데이터는 실시예 촉매 샘플 E1, E3 및 E4 (TEA 부재 및 TEA 존재 하에 제조된 실리카 상의 0.5 중량% 루테늄 및 0.5 중량% 로듐을 포함하는 샘플, 후자의 샘플은 각각 250 °C 및 400 °C에서 하소됨). 그 결과를 도 6, 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 6의 TEM은 불균일하게 분포된 큰 금속 입자를 보여준다. 도 7의 TEM은 주로 균질한 입자 분포를 나타내지만, 보다 밀접하게 충전된 금속 입자의 영역을 적어도 하나 갖는다. 도 8의 TEM은 균일한 금속 입자 분포를 보여준다. 가장 작은 입자와 가장 균일한 분포를 갖는 샘플은 400 °C에서 하소된 TEA 함침물이다 (도 8). 이는 크기가 약 1 nm 인 입자를 포함하며, 이 크기는, 합쳐진 측정치에서 볼 수 있는 높은 화학 흡착 값과 관련이 있다.

[0116]

전형적으로, 지지된 단일금속 루테늄 촉매는, 건조 함침된 지지체를 부분 산화(예를 들어, 250 내지 300 °C의 온도에서 하소)한 후, 고온 환원(예를 들어, 약 400 °C의 온도에서 환원)하여 제조된다. 더 높은 하소 온도(예를 들어 400 °C)에서 산화 루테늄은 종종 이동하여 큰 입자로 성장한다. 비교 촉매 샘플 C12 (표 2 및 도 4 참조)의 낮은 화학 흡착은, 지지된 단일금속 루테늄 촉매가 400 °C에서 하소될 때 루테늄의 이동 및 응집으로 인한 것으로 여겨진다. 따라서, 보다 높은 온도 (예를 들어, 400 °C 또는 450 °C)에서 하소시킨 후 본 발명의 지

지된 이원금속성의 루테늄-로듐 촉매의 높은 화학 흡착은 예기치못한 것이었다.

[0118] 본 발명의 촉매에서 루테늄 및 로듐에 의해 형성된 합금은 약 400 내지 450 °C의 온도에서 하소되는 동안 이동 및 응집되지 않는 것으로 여겨진다.

[0119] 실시예 8

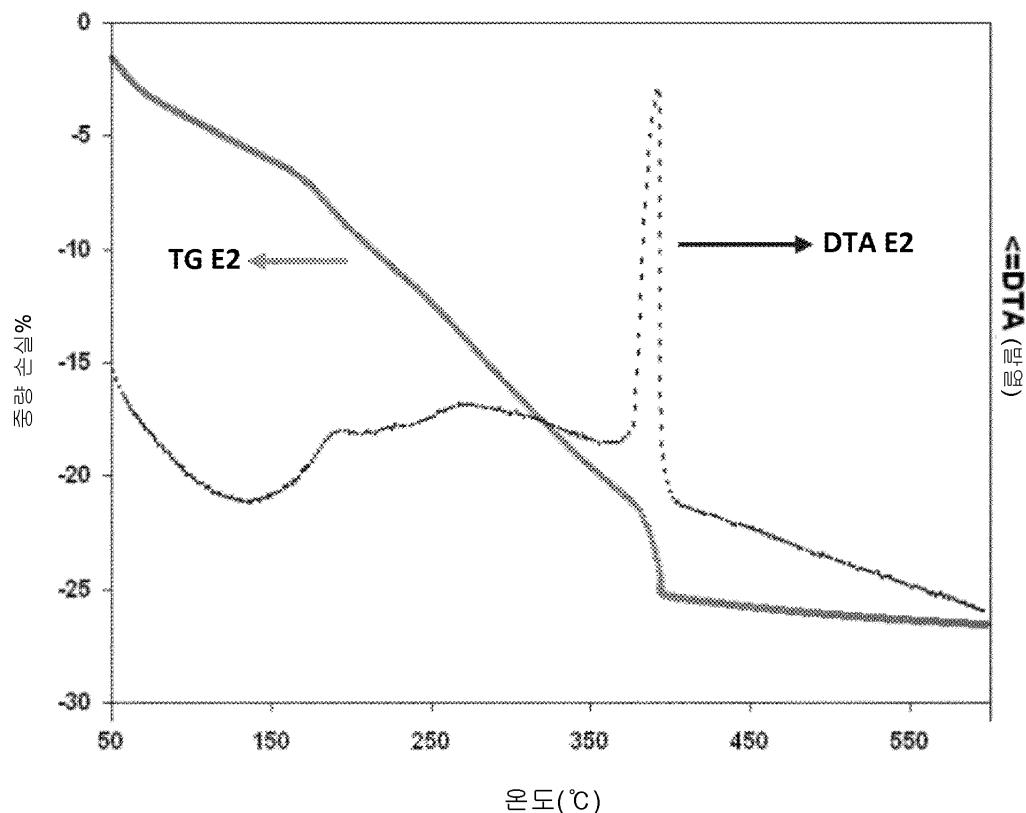
[0120] 촉매 작용

[0121] 비교예 13의 실리카-지지된 루테늄 단일금속 촉매 (275 °C에서 하소된, 실리카에 담지된, 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5%의 루테늄 함유량을 갖는 촉매 샘플 C13) 및 비교예 14의 실리카-지지된 루테늄 단일금속 촉매 (275 °C에서 하소된, 실리카에 담지된, 촉매의 총 중량을 기준으로 2.5%의 루테늄 함량을 갖는 촉매 샘플 C14) 및 실시예 4의 실리카-지지된 루테늄-로듐 이원금속성의 촉매 (400 °C에서 하소된, 실리카에 담지된, 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 중량%의 루테늄 함량 및 0.5 중량%의 로듐 함량을 갖는 촉매 샘플 E4)를 연속 유동 다이-이소노닐 프탈레이트(DINP) 고리 수소화 실험에서 시험하였다.

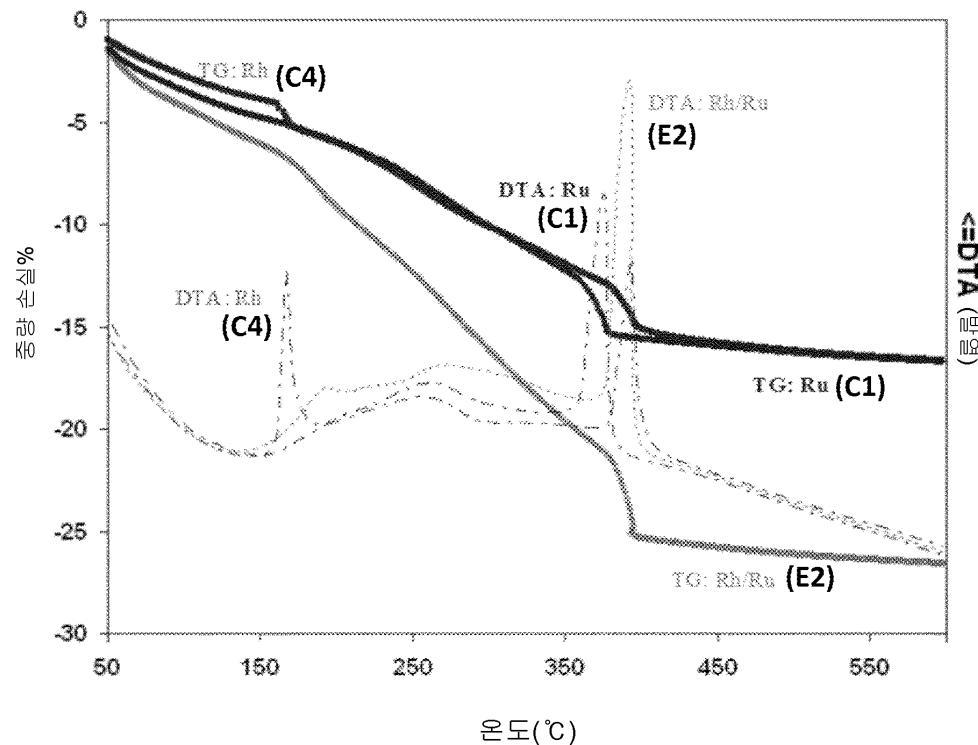
[0122] 연속 유동 DINP 수소화는 80 bar (8.1 MPa)의 압력 및 80 °C의 온도에서 수행되었다. 촉매 입자 크기는 0.85 내지 1.0mm이고, 촉매의 중량은 2.20g이었다. 액체 공급 유속은 10g/hr이고, 공급물 조성은 50% DINP 및 희석제로서의 50% 이소파 C이었다. 수소 유량은 20 ml/min이었다. 촉매 활성은 일차 속도 상수 및 일차 몰 비율 상수로 계산되었다. 촉매의 활성 및 선택성은 도 9에 요약되어 있다. 도 9는, 지지된 단일금속 루테늄 촉매에 의해 제공되는 것보다 상당히 낮은 경질분 생성 (GC 분석에 의해 결정)뿐만 아니라 본 발명의 촉매의 높은 활성을 보여준다.

도면

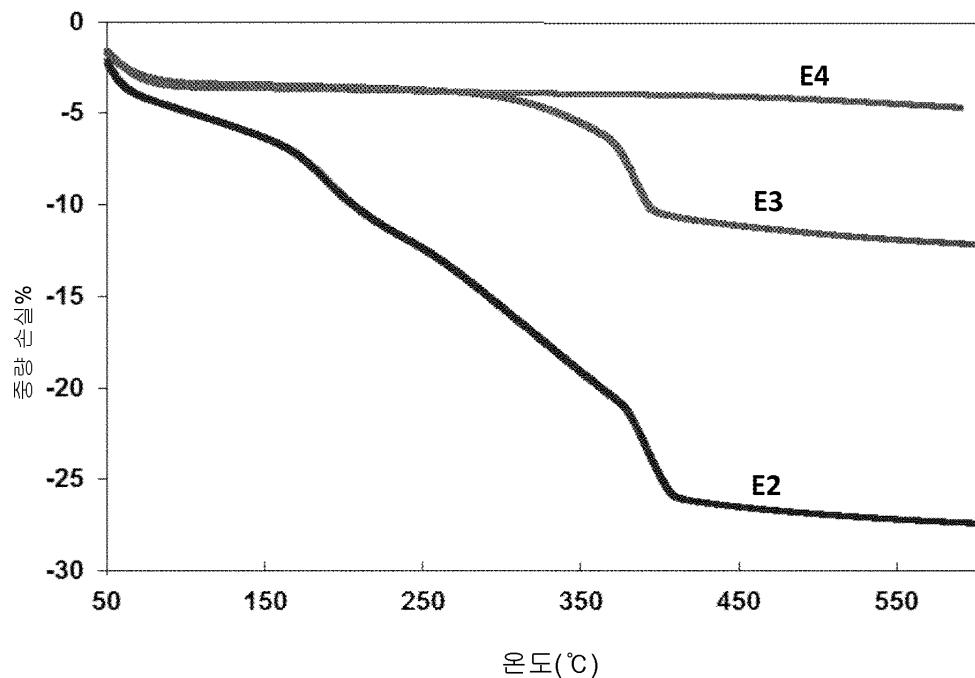
도면1



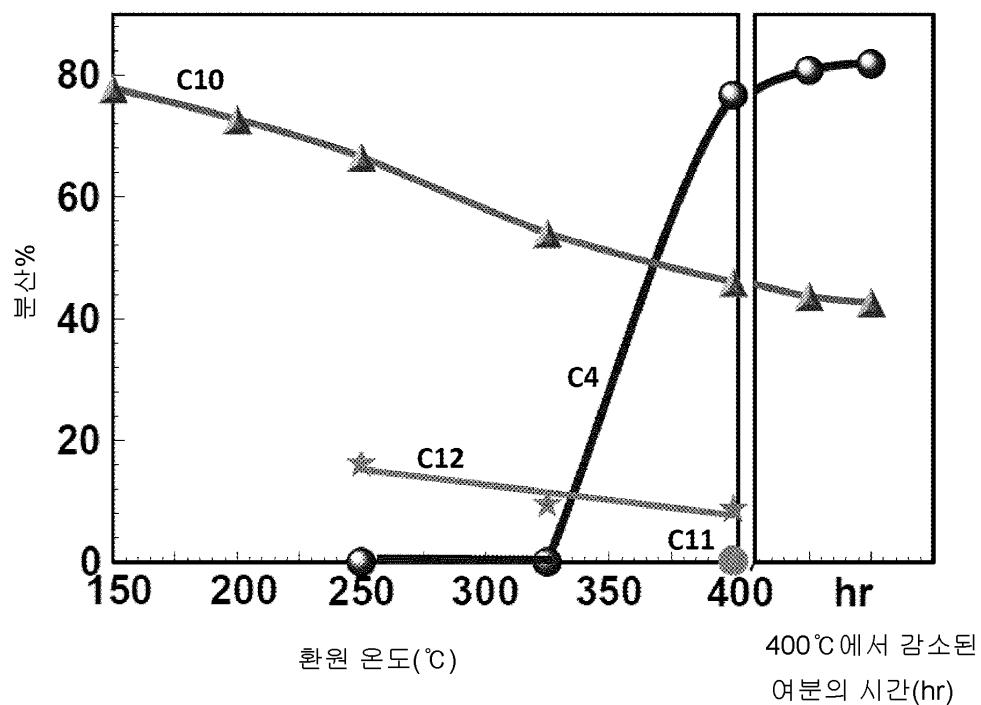
도면2



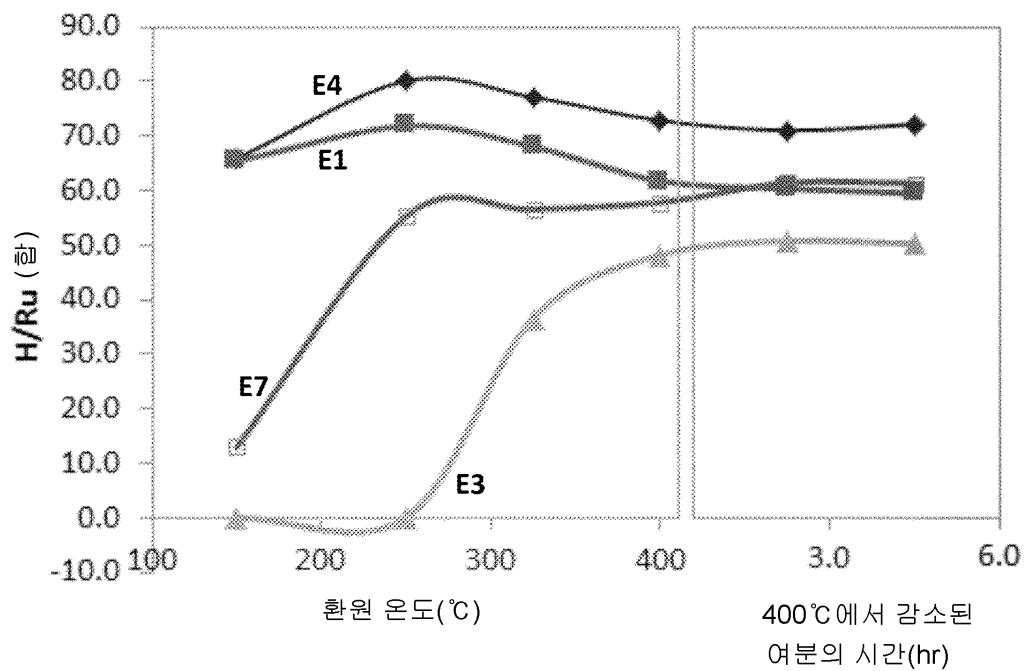
도면3



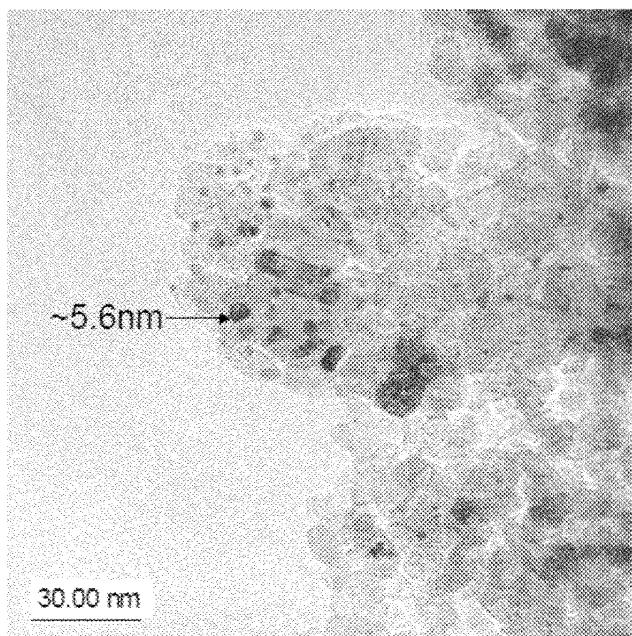
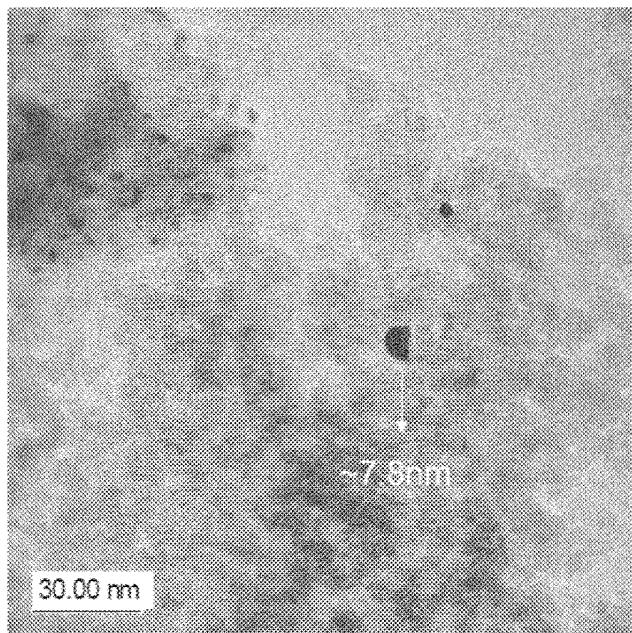
도면4



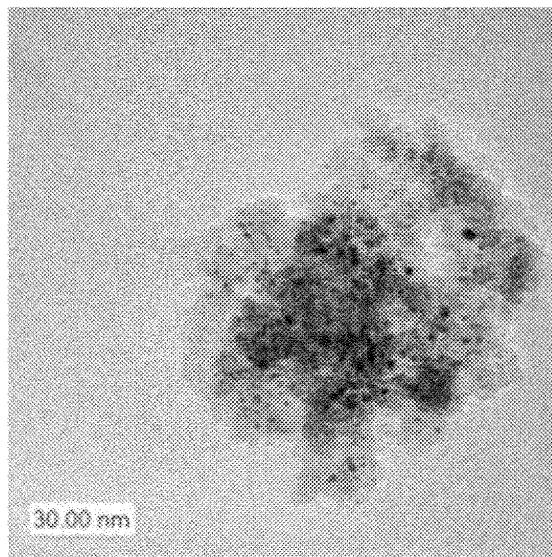
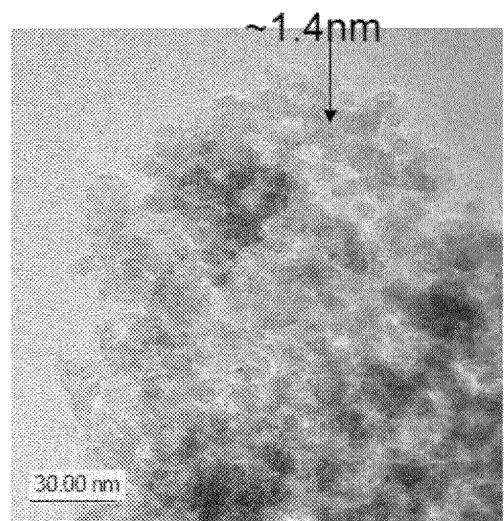
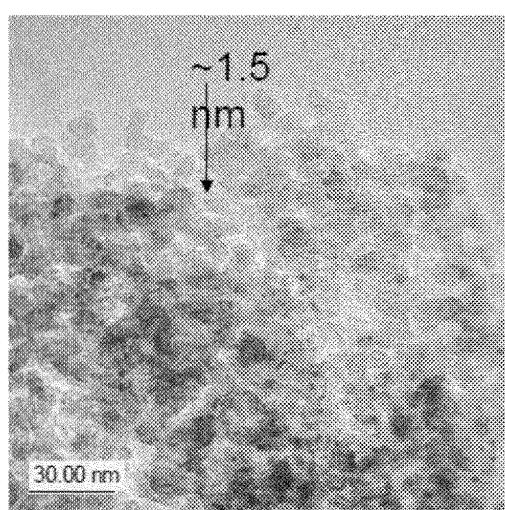
도면5



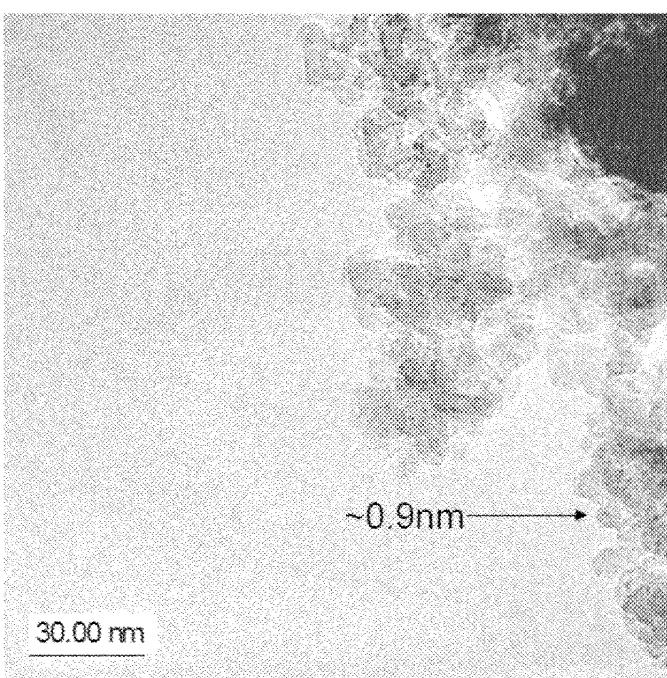
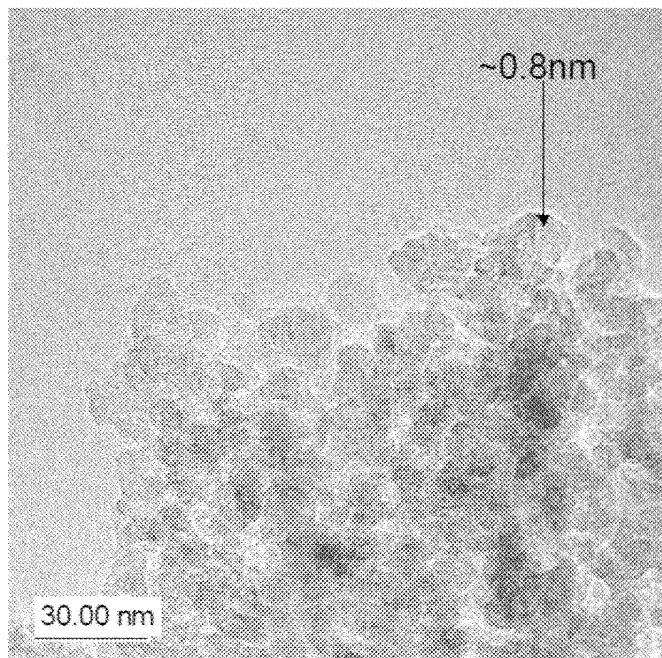
도면6



도면7



도면8



도면9

