



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월16일
 (11) 등록번호 10-1631387
 (24) 등록일자 2016년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 27/18 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
 C07C 11/167 (2006.01) C07C 45/29 (2006.01)
 C07C 49/10 (2006.01) C07C 5/333 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0167303
 (22) 출원일자 2014년11월27일
 심사청구일자 2014년11월27일
 (65) 공개번호 10-2016-0063703
 (43) 공개일자 2016년06월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120096125 A*
 KR1020140112261 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 에스케이종합화학 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 (72) 발명자
 김희수
 대전광역시 유성구 엑스포로 325, 2404호 (원촌동, 기숙사)
 박동률
 대전광역시 유성구 엑스포로 325 (원촌동, 기숙사)
 이호원
 대전광역시 유성구 엑스포로 325, 2214호 (원촌동, 제2기숙사)
 (74) 대리인
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

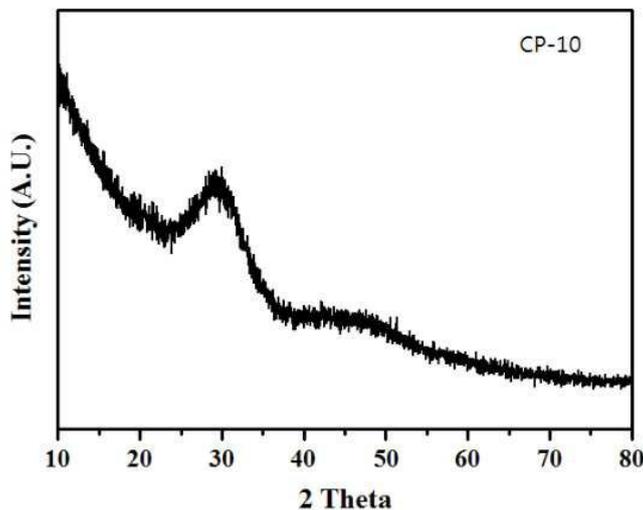
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형 칼슘 포스페이트 촉매 및 촉매 제조 방법

(57) 요약

일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매, 그 촉매 제조 방법 및 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법이 개시된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸 케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 Ca/P(물 기준)는 1.20 내지는 1.67인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 Ca/P(물 기준)는 1.20 내지는 1.30인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 기재된 무정형 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸 케톤을 제조하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 제조 방법은 반응 온도 300℃ - 400℃, 반응압력 50 bar 이하, 중량공간속도 (WHSV) 0.01-10.0 h⁻¹에서 수행되는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸 케톤을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형 칼슘 포스페이트 촉매 및 촉매 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 인산과 칼슘을 포함하고 있는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매, 그 촉매 제조 방법 및 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1,3-부타디엔은 자동차 타이어에 사용되는 합성고무의 원료로 널리 활용된다. 스타이렌(Styrene)과 아크릴로나이트릴(Acrylonitrile)과 함께 중합할 경우 ABS, NBR 및 SBR 등의 합성고무 제품으로 제조된다.

[0003] 1,3-부타디엔을 제조하는 기술은 에틸렌과 올레핀을 얻기 위해 원유를 스팀 크래킹하는 과정에서 부산물로 생성된다. 또한, 노르말 부탄 (n-butane) 또는 부텐 (butenes)의 산화적 탈수소화 (Oxidative dehydrogenation)를 통해 생성될 수 있다. 과거 미국과 구소련에서는 곡물로부터 생성된 알코올을 금속산화물 촉매상에서 탈수소화함과 동시에 축합하여 1,3-부타디엔으로 전환시켰다.

[0004] 특히, 1,3-부타디엔 제조 기술은 2차 대전 당시 독일의 IG Farben사에서 활발히 연구되었으며, IG Farben사의 1,3-부타디엔 제조 기술은 석탄으로부터 유도된 아세틸렌을 아세트알데하이드 또는 아세틸로 전환하여 1,3-부탄디올을 제조하고, 이를 산 또는 염기 촉매상에서 반응하여 1,3-부타디엔으로 전환하는 기술이다.

[0005] 미국 특허 US 1984055 에서는 소디움하이드로젠 포스페이트, 칼슘-암모늄 포스페이트 및 소디움 노르말 부틸아민포스페이트를 촉매로 1,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔으로 전환하고자 하였다. 이들 촉매는 1,3-부타디엔 선택도가 최소 85 % 이상의 성능을 보임과 동시에 내구성 또한 우수한 것으로 보고되었다.

[0006] 또한, 미국 특허 US 2386324에서는 다이암모늄포스페이트 촉매상에서 1,3-부탄디올 수용액을 1,3-부타디엔으로의 전환을 시도하였으며, 56일 동안 평가하여 50 % 수율을 확인하였다.

[0007] 한편 메틸에틸케톤(MEK: Methyl ethyl ketone)는 2-부탄올로부터 Cu, Zn 등의 촉매상에서 탈수소 반응을 통해 생성되며, 피서-트롭쉬 공정이거나, 중질 납사(Heavy Naptha)를 통해 생성된 탄소화합물을 액상에서 산화 반응시켜 얻을 수도 있다.

[0008] 최근 석유화학 공정으로부터 생성된 중간 생성물외에 발효로부터 생성되는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔으로 전환되는 기술이 알려져 있다. WO 2009151342에서는 미생물 발효를 통해 합성가스로부터 2,3-부탄디올을 생산하는 기술이 알려져 있으며, 생성된 2,3-부탄디올로부터 촉매상에서 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤으로 전환될 수 있다.

[0009] 대한민국 공개특허 10-2012-0099818 세습산화물-실리카 촉매를 활용하여 반응온도 400℃에서 500℃ 사이의 영역에서 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도 합이 95% 임을 확인하였다.

[0010] 한편, 대한민국 등록 특허 제 1287167호에서는 하이드록시아파타이트 (HAP; Hydroxyapatite) 및 칼슘 피로포스페이트(Calcium pyrophosphate) 구조 및 이들 혼합물로 이루어진 칼슘 포스페이트(Calcium phosphate) 촉매를 제조 하였다. 이들 촉매는 각각 칼슘 포스페이트 화합물로서 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 와 $Ca_2(P_2O_7)$ 의 구조식을 각각 가지며 특정한 결정 구조를 나타내는 것이 특징이다. 이들 촉매는 300℃에서 700℃ 범위에서 열처리하여 반응온도 380℃ 2기압 조건에서 적용한 결과, 메틸에틸케톤이 최대 64.5 % 일 때 1,3-부타디엔이 25.2 % 생성되는 것을 보고 하였으며, 1,3-부타디엔이 최대 37.4 % 생성될 때, 메틸에틸케톤이 최대 50.4 %가 생성됨을 확인하였다.

[0011] 대한민국 등록특허 10-1298672는 1,3-부타디엔의 선택도를 높이기 위해 HAP에 알루미늄을 첨가하였으며 360℃ 반응결과 1,3-부타디엔 선택도를 61 %로 보고하였다. 이들 특허는 모두 칼슘 포스페이트 촉매 중 하이드록시아파타이트(HAP) 구조 또는 칼슘피로포스페이트 구조를 갖는 칼슘 포스페이트 촉매이다.

[0012] 칼슘 포스페이트 (Calcium phosphate)촉매는 촉매 제조 시 사용되는 전구체 종류, 합성 시 조절되는 pH 값 및 조절 방법, 구성되는 칼슘과 인의 비율 등에 따라 다양한 구조의 상(Phase)이 형성되는 것으로 알려졌다.

[0013] Acta Biomaterialia 6 (2010) 4457에서는 칼슘 포스페이트 상에 대해 언급하였다. 칼슘 포스페이트는 구성되는 Ca와 P의 비율에 따라 모노칼슘 포스페이트(Monocalcium phosphate, $Ca(H_2PO_4)_2$, Ca/P=0.5), 다이칼슘 포스페이트

트(Dicalcium phosphate, CaHPO_4 , $\text{Ca/P}=1.0$), 트리칼슘 포스페이트(Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca/P}=1.50$), 옥타칼슘 포스페이트(Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca/P}=1.33$), 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, $\text{Ca/P}=1.67$), 무정형칼슘 포스페이트(Amorphous calcium phosphate, $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3-4.5$, 15-20% H_2O) 등이 있으며, 제조 후 열처리 과정에서 상호 상변형 (Phase transformation)이 일어날 수 있다고 알려졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 일 구체예에서는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤(MEK)을 제조하는 데 있어서, 2,3-부탄디올의 전환율이 높고 1,3-부타디엔 선택도가 높은 촉매를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0015] 또한, 본 발명의 일 구체예에서는 상기 방법으로 제조된 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 구체예에서는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤(MEK)을 제조하는 데 사용되는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 구체예에서는 상기 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 제조하는 방법으로서,
- [0019] (a) 인산 함유 용액에 알칼리를 반응시켜 인산 알칼리 수용액을 제조하는 단계
- [0020] (b) 상기 인산 알칼리 수용액에 칼슘 전구체 수용액을 첨가하여 칼슘 포스페이트 슬러리를 제조하는 단계; 및
- [0021] (c) 상기 슬러리를 열 처리 후 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 얻는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0022] 예시적 구체예에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 인산 함유 용액은 오르토인산(H_3PO_4), 피로인산($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), 트리폴리인산($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), 테트라폴리인산($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0023] 예시적 구체예에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 칼슘 포스페이트 슬러리를 제조하는 단계에서 pH는 5.0 초과 내지 11.0 미만일 수 있다.
- [0024] 예시적 구체예에 있어서, 상기 (b) 단계에서, Ca/P는 1.20 내지 1.67일 수 있다.
- [0025] 예시적 구체예에 있어서, 상기 (b) 단계에서, Ca/P는 1.20 내지 1.30일 수 있다.
- [0026] 예시적 구체예에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 칼슘 전구체는 칼슘아세테이트 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 칼슘나이트레이트 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 칼슘클로라이드 (CaCl_2) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0027] 예시적 구체예에 있어서, 상기 열 처리는 온도 400°C에서 600°C 범위에서 1시간에서 10시간 열 처리할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매가 제공될 수 있다.
- [0029] 예시적 구체예에 있어서, 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 Ca/P는 1.20 내지는 1.67일 수 있다.
- [0030] 예시적 구체예에 있어서, 상기 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 Ca/P는 1.20 내지는 1.30일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제조 방법에 따라 제조된 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법이 제공될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타

디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올의 전환율이 높고 1,3- 부타디엔 선택도가 높은 촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 구체예에 따르면, 산-염기 특성을 동시에 지니는 칼슘 포스페이트 촉매를 활용하여 산세기를 조절하여 촉매 수명을 개선할 수 있는 장점이 있고 장기 안정성에서도 높은 활성이 유지되는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 제조에 1의 칼슘 포스페이트 촉매(CP-10)의 XRD 분석결과를 보여준다.
 도 2는 제조에 2(CP-6), 제조에 3(CP-8) 및 비교제조에 3(CP-5)의 칼슘 포스페이트 촉매의 XRD 분석 결과를 보여준다.
 도 3은 비교제조에 1의 칼슘 포스페이트 촉매(CDP-10)의 XRD 분석결과를 보여준다.
 도 4는 비교제조에 2의 칼슘 포스페이트 촉매(CDP-5)의 XRD 분석결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 제공한다.

[0037] 본 명세서에 있어서, “무정형의 칼슘 포스페이트 촉매”에서 “무정형”은 하이드록시아파타이트 또는 칼슘 포스페이트 구조와 같이 일정한 구조를 갖는 촉매와 달리 특정한 결정 구조를 갖지 않는 것을 의미한다.

[0038] 칼슘 포스페이트 촉매에서 칼슘 포스페이트는 칼슘과 포스페이트를 포함하는 촉매를 의미하며, 예로써, 모노칼슘 포스페이트, 다이칼슘 포스페이트, 트리칼슘 포스페이트, 옥타칼슘 포스페이트, 하이드록시아파타이트, 칼슘 피로포스페이트 등을 포함할 수 있다.

[0039] 선행기술로서, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 칼슘 포스페이트 촉매에 대해서는 대한민국 등록특허 제 1287167호가 있으나, 이는 칼슘 포스페이트 촉매로서 하이드록시아파타이트 및 칼슘 피로포스페이트의 결정형에 대해서만 개시하고 있다.

[0040] 그러나 본원 발명자는 하이드록시아파타이트 및 칼슘 피로포스페이트 구조의 결정형 칼슘 포스페이트 촉매보다 무정형 칼슘 포스페이트 촉매에 있어 1,3-부타디엔 선택도가 높음을 확인하였다.

[0041] 칼슘 포스페이트 촉매에서, Ca/P의 비율은 칼슘 포스페이트의 구조를 결정하는데 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 촉매 내에 존재하는 산, 염기 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다.

[0042] 결정형 칼슘 포스페이트로서, 하이드록시아파타이트의 Ca/P는 1.67이며, 칼슘 피로포스페이트의 Ca/P는 1.0이다. 하이드록시아파타이트의 경우 분자식으로 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 이므로, Ca/P는 5Ca/3P이 되어, Ca/P는 1.67이 되고, 칼슘 피로포스페이트의 경우, 분자식으로 $Ca_2P_2O_7$ 이므로, Ca/P는 1.0이 된다.

[0043] 칼슘 포스페이트 촉매는 산과 염기 특성을 동시에 지닌 것이 특징이며, Ca/P의 비율이 1.67 즉 하이드록시아파타이트 구조에 가까울수록 촉매 내에 Ca양이 많아지고, 이는 염기 특성이 상대적으로 강하게 나타나는 것을 의미한다.

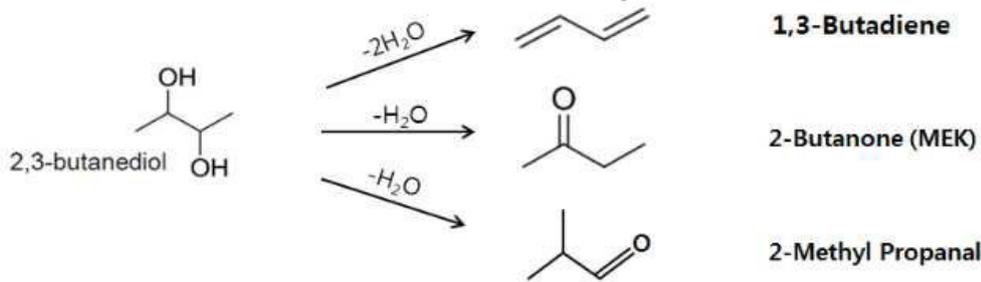
[0044] 반면 Ca/P의 비율이 1.0에 가까운 칼슘피로포스페이트 구조의 촉매에서는 촉매의 산세기가 상대적으로 강하다는 것을 의미한다. 반면 Ca/P의 비율이 1.20-1.30의 범위의 무정형 칼슘 포스페이트 촉매는 산과 염기의 양이 조절되어 존재한다는 것을 의미한다.

[0045] 본원의 일 구체예에 따른 실시예에서, 본원의 무정형 칼슘 포스페이트 Ca/P 비율이 1.20-1.67이며, 보다 바람직

하계는 1.20-1.30 이다.

[0046] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매 제조 방법을 제공한다.

[0047] 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤(MEK)을 제조하는 반응의 개요는 다음과 같다.



[0048]

[0049] 2,3-부탄디올을 산 또는 염기 촉매하에서 반응하면 주요 생성물로 1,3-부타디엔 외에 메틸에틸케톤 및 2-메틸프로판알데하이드가 부산물로 생성된다. 각각의 생성물은 상호 복잡한 메커니즘으로 전환되게 되는데, 특히 1,3-부타디엔은 촉매 내에 존재하는 산 특성 외에 염기 특성이 동시에 존재해야 선택도가 극대화 될 수 있다.

[0050] 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤(MEK)을 제조하는 반응은 탈수 반응으로서, 상기 탈수 반응에 사용되는 촉매의 경우 산과 염기 특성이 동시에 존재하는 것이 중요하다.

[0051] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 데 사용되는 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 제조하는 방법으로서,

- [0052] (a) 인산 함유 용액에 알칼리를 반응시켜 인산 알칼리 수용액을 제조하는 단계,
- [0053] (b) 상기 인산 알칼리 수용액에 칼슘 전구체 수용액을 첨가하여 칼슘 포스페이트 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 슬러리를 열 처리 후 무정형의 칼슘 포스페이트 촉매를 얻는 단계를 포함한다.

[0054] (a) 단계에서는 인산 함유 용액에 알칼리염을 반응시켜 인산 알칼리 수용액을 제조한다. 인산 함유 용액은 일 구체예에 따른 일시예에 의하면, 오르토인산(H_3PO_4), 피로인산($H_4P_2O_7$), 트리폴리인산($H_5P_3O_{10}$) 및 테트라폴리인산($H_6P_4O_{13}$) 중 1종 이상 선택이 가능하며, 바람직하게는 인산 또는 피로인산이며, 더욱 바람직하게는 피로인산이다.

[0055] (a) 단계에서 알칼리는 NaOH와 같은 강염기, 또는 암모니아와 같은 약 염기가 가능하며, 바람직하게는 약 염기이며, 보다 바람직하게는 암모니아이다.

[0056] 상기 (b) 단계에서는 상기 인산 알칼리 수용액에 칼슘 전구체 수용액을 첨가하여 칼슘 포스페이트 슬러리를 제조한다.

[0057] 칼슘 전구체로서는 염화칼슘, 질산칼슘, 아세트산칼슘이 가능하고 특별히 한정되는 것은 아니나, 보다 바람직하게는 아세트산칼슘이다.

[0058] 상기 (b) 단계에서 Ca/P 비율은 1.20 내지는 1.67이며, 상기 범위를 벗어나는 경우 1,3-부타디엔 선택도가 현저히 줄어드는 문제가 있으며, 바람직하게는 1.20 내지는 1.30이다.

[0059] 상기 (b) 단계에서, 칼슘 포스페이트를 제조하는 단계에서 pH는 바람직하게는 pH 5 초과 11 미만, 보다 바람직하게는 pH 6-10이다. pH 5.0 이하 또는 pH 11.0 이상인 경우 과량의 질산 또는 인산 및 암모니아 또는 NaOH가 필요하며, 무정형의 촉매상이 생성되지 않는 문제가 있다.

[0060] 상기 (c) 단계에서는 (b) 단계에서 얻어진 칼슘 포스페이트 슬러리를 열처리한다. 열처리는 500 °C에서 6시간 처리하며, 특별히 한정되지는 않지만, 보다 바람직하게는 400 °C-600 °C 에서 1시간-10시간 이다. 열처리 온도가 600 °C 초과에서는 칼슘피로포스페이트 등의 결정상 구조가 나타난다.

[0061] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 본 발명의 무정형 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 탈수반응에 의해 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공한다.

- [0062] 또한, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 무정형 칼슘 포스페이트 촉매를 사용해서 2,3-부탄디올로부터 탈수반응에 의해 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0063] 상기 탈수반응은 반응온도 300°C-400°C, 반응 압력 0 bar-50 bar, 중량공간속도 (WHSV) 0.01 -10.0 h⁻¹에서 수행가능하다.
- [0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] [제조예 1] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조 (CP-10)
- [0066] H₄P₂O₇ 8.62 g을 탈이온수에 녹여 200 ml 피로인산 수용액 희석액을 제조하였으며, NH₄OH 28 wt% 수용액 37.60 g을 희석된 인산 수용액에 첨가하여 30 분간 교반하였다(용액 A). 칼슘 전구체 수용액을 제조하기 위해 Ca(OAc)₂ 23.74 g을 탈이온수에 용해하여 150 ml 수용액을 제조하고 (용액 B), 제조된 용액 A에 용액 B를 실온에서 3.5 ml/min의 속력으로 30분간 천천히 가하면서 칼슘 포스페이트 슬러리 용액을 제조하였다(용액 C). 이때 혼합 슬러리 용액 C의 pH는 약 10.0을 유지하였으며, 24시간동안 충분히 교반하였다. 이후 탈이온수 2 리터로 여과 순화하여 케익 형태의 고체 생성물을 제조하였다. 이후 칼슘 포스페이트 케익은 80 ° C에서 6시간 건조되었으며, 분쇄 선별 후 500 ° C에서 6시간 열처리되어 칼슘 포스페이트 촉매로 제조 되었다.
- [0067] 제조된 촉매 내의 Ca과 P의 함량은 XRF 분석을 통해 확인하였으며, XRD 분석을 통해 촉매의 성상을 확인하였다. 제조예 1의 CP-10 촉매의 Ca/P 몰비는 1.23 으로 확인 되었으며 XRD를 통해 무정형 (Amorphous) 구조의 칼슘 포스페이트가 생성됨을 확인할 수 있었다. 도 1은 CP-10 촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 그림이다.
- [0068] [제조예 2] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조 (CP-6)
- [0069] 혼합 슬러리 용액 C의 pH를 약 6으로 유지한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 용액 A, 용액 B 및 용액 C를 제조하였다.
- [0070] 혼합용액 C의 pH를 6으로 조절하기 위해 칼슘 전구체 수용액의 첨가 후 H₄P₂O₇을 가하였으며 pH 6.0이 유지된 채, 제조예 1과 동일하게 여과, 순화, 소성 과정을 거쳐 촉매를 제조하였으며, 이를 CP-6이라 명명하였다.
- [0071] [제조예 3] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조 (CP-8)
- [0072] 혼합 슬러리 용액 C의 pH를 약 8로 유지한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 용액 A, 용액 B 및 용액 C를 제조하였다.
- [0073] 혼합용액 C의 pH를 8로 조절하기 위해 칼슘 전구체 수용액의 첨가 후 H₄P₂O₇을 가하였으며 pH 8.0이 유지된 채, 제조예 1과 동일하게 여과, 순화, 소성 과정을 거쳐 촉매를 제조하였으며, 이를 CP-8이라 명명하였다.
- [0074] 도 2는 제조예 2, 제조예 3 및 비교제조예 3에서 제조된 CP 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 그림이다. CP-5 촉매를 제외한 촉매 CP-6 및 CP-8에서 무정형의 특성 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.
- [0075] [제조예 4] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조 (CP-10-600)

- [0076] 제조예 1에서, 칼슘 포스페이트 케익을 80 ° C에서 6시간 건조한 후, 분쇄 선별 후 500 ° C에서 6시간 열처리하는 대신 600 ° C 에서 6시간 열처리하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였으며, 이를 CP-10-600 촉매로 명명하였다. CP-10-600의 경우 무정형 칼슘 포스페이트 촉매로 확인되었다.
- [0077] [제조예 5] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조(CPN-10)
- [0078] 제조예 1에서, 용액 B를 제조하는 데, Ca(OAc)₂ 23.74 g을 탈이온수에 용해하여 150 ml 수용액을 제조하는 대신, 제조예 5에서는 Ca(NO₃)₂ 35.44 g을 탈이온수에 용해하여 150 ml 수용액을 제조 (용액 B)하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 칼슘 포스페이트 촉매로 제조되었다.
- [0079] [제조예 6] 무정형 칼슘 포스페이트 촉매의 제조 (CPC-10)
- [0080] 제조예 1에서, 용액 B를 제조하는 데, Ca(OAc)₂ 23.74 g을 탈이온수에 용해하여 150 ml 수용액을 제조하는 대신, 제조예 6에서는 Ca(Cl)₂ 22.06 g을 탈이온수에 용해하여 150 ml 수용액을 제조(용액 B)하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 칼슘 포스페이트 촉매로 제조되었다.
- [0081] [비교 제조예 1] 하이드록시아파타이트 구조의 칼슘 포스페이트 촉매 제조 (CDP-10)
- [0082] Ca(NO₃)₂·4H₂O 35.44g을 탈이온수 200ml에 용해하여 NH₄OH를 천천히 가하여 수용액의 pH를 10.0으로 유지하였다 (용액 A). 한편 디암모늄하이드로젠포스페이트 11.89 g을 탈이온수 200 ml에 용해한 후 포스페이트 수용액을 제조하였으며 NH₄OH로 pH를 10.0으로 유지하였다 (용액 B). 이후 용액 A에 용액 B를 가하면서 혼합용액의 pH를 10.0으로 유지하였으며, pH 조절을 위해 HNO₃ 또는 NH₄OH를 가하였다. 슬러리 혼합 용액은 24시간동안 충분히 교반하였으며, 탈이온수 2 리터로 여과 순화하여 케익 형태의 고체 생성물을 제조하였다. 이후 칼슘 포스페이트 케익은 80 ° C에서 24시간 건조되었으며, 분쇄 선별 후 500 ° C에서 6시간 열처리되어 칼슘 포스페이트 촉매로 제조 되었다.
- [0083] [비교 제조예 2] 칼슘피로포스페이트 구조를 갖는 촉매 제조 (CDP-5)
- [0084] Ca(NO₃)₂·4H₂O 35.44g을 탈이온수 200ml에 용해하여 HNO₃를 천천히 가하여 수용액의 pH를 5.0으로 유지하였다 (용액 A). 한편 디암모늄하이드로젠포스페이트 11.89 g을 탈이온수 200 ml에 용해한 후 포스페이트 수용액을 제조하였으며 HNO₃로 pH를 5.0으로 유지하였다 (용액 B). 이후 용액 A에 용액 B를 가하면서 혼합 용액의 pH를 5.0으로 유지하였으며, pH 유지를 위해 HNO₃ 또는 NH₄OH를 가하였다. 슬러리 혼합 용액은 24시간 동안 충분히 교반하였으며, 탈이온수 2 리터로 여과 순화하여 케익 형태의 고체 생성물을 제조하였다. 이후 칼슘 포스페이트 케익은 80 ° C에서 24시간 건조되었으며, 분쇄 선별 후 500 ° C에서 6시간 열처리되어 칼슘 포스페이트 촉매로 제조 되었다.
- [0085] [비교 제조예 3] 칼슘 피로포스페이트 구조를 갖는 촉매 제조 (CP-5)
- [0086] 혼합 슬러리 용액 C의 pH를 약 5로 유지한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 용액 A, 용액 B 및 용액 C를 제조하였다.
- [0087] 혼합용액 C의 pH를 5로 조절하기 위해 칼슘 전구체 수용액의 첨가 후 H₄P₂O₇을 가하였으며 pH 5.0이 유지된 채,

제조예 1과 동일하게 여과, 순화, 소성 과정을 거쳐 촉매를 제조하였으며, 이를 CP-5이라 명명하였다.

- [0088] 비교 제조예 3에서 제조된 CP-5 촉매는 Ca/P의 비율이 1.0으로 확인되었으며 CP-10 촉매와 달리 칼슘 피로포스페이트 (Calcium pyrophosphate, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0089] 전술한 바와 같이, 도 2는 비교 제조예 3에서 제조된 CP-5 촉매의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 도 2 결과 CP-5 촉매가 결정형임을 확인할 수 있다.
- [0090] [실시예 1-6 및 비교예 1-6]
- [0091] 상기 제조예 1-6 및 비교 제조예 1-3에서 제조된 촉매를 사용하여, 본 발명의 구체예에 따른 2,3-부탄디올(2,3-Butanediol)로부터 1,3-부타디엔 (1,3-Butadiene) 전환 반응을 수행하였다.
- [0092] 한편, 비교예 4는 비교 제조예 1-3에서 제조된 촉매 대신, 시약으로 판매되는 칼슘피로포스페이트를 구입하여 500°C에서 열처리 한 후 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교제조예 1-3과 동일한 반응 조건에서 평가하였다.
- [0093] 비교예 5는 비교 제조예 1-3에서 제조된 촉매 대신, 대표적 산촉매인 H-ZSM-5를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교제조예 1-3과 동일한 반응 조건에서 평가하였다.
- [0094] 비교예 6은 비교 제조예 1-3에서 제조된 촉매 대신, 시약으로 판매되는 대표적 염기 촉매인 CaO 를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교제조예 1-3과 동일한 반응 조건에서 평가하였다.
- [0095] 2,3-부탄디올 탈수 반응은 자체 제작된 촉매층이 고정된 연속흐름식 반응기를 사용하여 평가되었으며 반응 전 피드는 300 ° C의 예열 구간을 거치게 되고 반응 시 반응 압력은 상압, N_2 는 10 cc/min, 반응온도 360° C, WHSV=0.5 h⁻¹ 조건에서 유지 되었다.
- [0096] 제조된 촉매 평가결과는 하기 표 1에 나타내었다. 촉매 반응 후 얻어진 생성물은 모두 기화되어 On-line GC를 통해 분석된다. 주 생성물은 1,3-부타디엔, 메틸에틸케톤 (Methyl Ethyl Ketone, MEK)과 H_2O 이며, 미량의 부산물로 부텐, 2-메틸프로판알데하이드, 3-부텐-2-올, 2-메틸프로판올 등을 확인하였다. 2,3-부탄디올 전환율과 1,3-부타디엔 선택도 및 메틸에틸케톤 선택도는 물 발란스(balance)를 기준으로 계산되었으며, 질량 %를 기준으로 계산 시 2,3-부탄디올이 100% 1,3-BD로 전환된다고 가정하면 이론상 약 40 wt% 정도의 물이 생성되며, 평가된 촉매에서는 대략 H_2O 양은 20-30 wt%로 측정된다.

[0097] [표 1]

실시예	제조예	촉매명	Ca/P	촉매 성상	2,3-부타디엔 전환율 (%)	1,3-BD 선택도 (%)	MKE 선택도 (%)
실시예 1	제조예 1	CP-10	1.23	무정형	100	62.1	29.8
실시예 2	제조예 2	CP-6	1.21	무정형	100	54.5	36.6
실시예 3	제조예 3	CP-8	1.22	무정형	100	58.4	31.7
실시예 4	제조예 4	CP-10- 600	1.24	무정형	100	56.7	33.2
실시예 5	제조예 5	CPN-10	1.23	무정형	100	54.1	37.3
실시예 6	제조예 6	CPC-10	1.21	무정형	100	51.1	33.1
비교예 1	비교 제조예 1	CDP-10	1.67	하이드록 시아파타 이트	99.4	18.1	57.1
비교예 2	비교 제조예 2	CDP-5	1.0	칼슘피로 포스페이 트	98.7	48.7	33.6
비교예 3	비교 제조예 3	CP-5	1.0	칼슘피로 포스페이 트	100	46.3	35.5
비교예 4	Reagent	Ca ₂ P ₂ O ₇	1.0	칼슘피로 포스페이 트	91.3	9.8	29.7
비교예 5	상용촉매	H-ZSM- 5			79.0	8.4	48.0
비교예 6	Reagent	CaO			84.0	6.4	31.0

[0098]

[0099]

실시예 1의 결과, CP-10 촉매의 경우 상대적으로 높은 1,3-부타디엔 선택도를 나타내었으며 촉매를 구성하는 성상이 1,3-부타디엔 선택도에 영향을 미칠 것으로 판단되었다. 이어서 본원의 발명자는 비교 제조예 1을 통해 또 다른 상(phase)을 갖는 칼슘 포스페이트 촉매를 제조하였다. 비교예 1에서, 비교 제조예 1에서 제조된 촉매를 XRD를 통해 확인해 본 결과 하이드록시아파타이트 구조가 생성됨을 확인할 수 있었다.

[0100]

칼슘 포스페이트 구조에 따른 1,3-부타디엔 선택도를 비교하기 위해 비교 제조예 2에서는 또 다른 구조의 칼슘 포스페이트 촉매를 제조하였다. 비교 제조예 1과 동일한 칼슘 전구체를 동일한 양으로 사용하고 용액 A, 용액 B 및 용액 C 제조시 pH를 pH 10 대신 pH 5의 다른 값으로 조절하였다. 제조된 촉매의 상을 XRD를 통해 분석해 본 결과 칼슘피로포스페이트(Calcium pyrophosphate)의 결정 구조를 갖는 칼슘 포스페이트 촉매가 제조되었다.

[0101]

상기 비교예 2에서, 비교제조예 2에서 제조된 촉매는 결정형으로서 본원의 무정형 촉매에 비해 1,3-부타디엔 선택도가 낮았다.

[0102]

비교제조예 3에서는 제조예 1과 pH를 다르게 pH 5로 조정한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 촉매가 제조되었으며, 비교예 3에서, 비교 제조예 3에서 제조된 촉매의 XRD 분석 결과 칼슘 피로포스페이트가 제조되었으며, Ca/P 는 1.0으로 확인되었다.

[0103]

상기 비교예 2에서, 비교제조예 3에서 제조된 촉매는 칼슘 피로포스페이트 촉매로서, 1,3-부타디엔 선택도는 무정형 칼슘 포스페이트 촉매에 비해 다소 낮지만, 하이드록시아파타이트 칼슘 포스페이트 촉매에 비해 높은 선택도를 나타내었다.

[0104]

비교예 4의 경우, 상용성 시약으로서 칼슘피로포스페이트(Ca₂P₂O₇)를 사용한 바, 비교 제조예 2에서 제조한 칼슘피로포스페이트 촉매에 비해 1,3-부타디엔 선택도가 낮음을 확인할 수 있었다. 동일한 칼슘피로포스페이트 구조를 가짐에도 불구하고 1,3-부타디엔 선택도가 낮은 이유는 구조적인 영향 외에 촉매 내에 존재하는 산, 염기 특성 또한 선택도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0105] 한편, 비교예 5에서는 대표적 산촉매인 H-ZSM-5를 평가한 것인데, 상대적으로 낮은 2,3-부탄디올 전환율과 낮은 1,3-부타디엔 선택도를 나타내었다. 비교예 6에서는 상용성 시약으로서 CaO를 사용한 바, 대표적인 염기 촉매인 CaO를 사용하여 평가하였는데 2,3-부탄디올의 전환율과 1,3-부타디엔 선택도가 현저히 낮음을 확인하였다.

[0106] 상기 결과로부터 본원 발명자는 1,3-부타디엔으로의 전환에 있어 촉매의 산과 염기 기능 모두 중요하게 작용하는 걸로 판단되며, 칼슘 포스페이트의 구조 외에 산 염기 특성 조절이 중요함을 확인하였다.

[0107] [비교예 7-16]

[0108] 비교예 7-16 에서는 알코올로부터 올레핀 제조에 활용되는 산 촉매와 염기 촉매 등을 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔 제조 반응에 활용하였다.

[0109] 상기 비교예 7-16의 촉매는 2,3-BDO 전환반응에 응용한 산 촉매 또는 염기 촉매는 상용화 공정에 응용되는 촉매로 통상의 산 또는 염기 특성을 갖는 것으로 알려졌다.

[0110] 상용 촉매의 1,3-부타디엔 전환 반응은 촉매 층이 고정된 연속 흐름식 반응기에 촉매를 로딩한 후 반응온도 350 ° C부터 400 ° C 영역, WHSV=0.5 h⁻¹, 상압의 압력 조건에서 평가되었다. 반응 전 반응물에 해당되는 2,3-BDO는 300 ° C의 예열구간을 거쳐 촉매층으로 주입되고, 반응 시 Carrier gas로 N₂는 10 cc/min으로 주입된다.

[0111] 촉매 반응 결과는 아래의 표 2와 같다. 대부분의 산 또는 염기특성을 갖는 상용 촉매는 메틸에틸케톤 선택도가 높은 것이 특징이며, 1,3-BD 선택도가 낮았다.

[0112] [표 2]

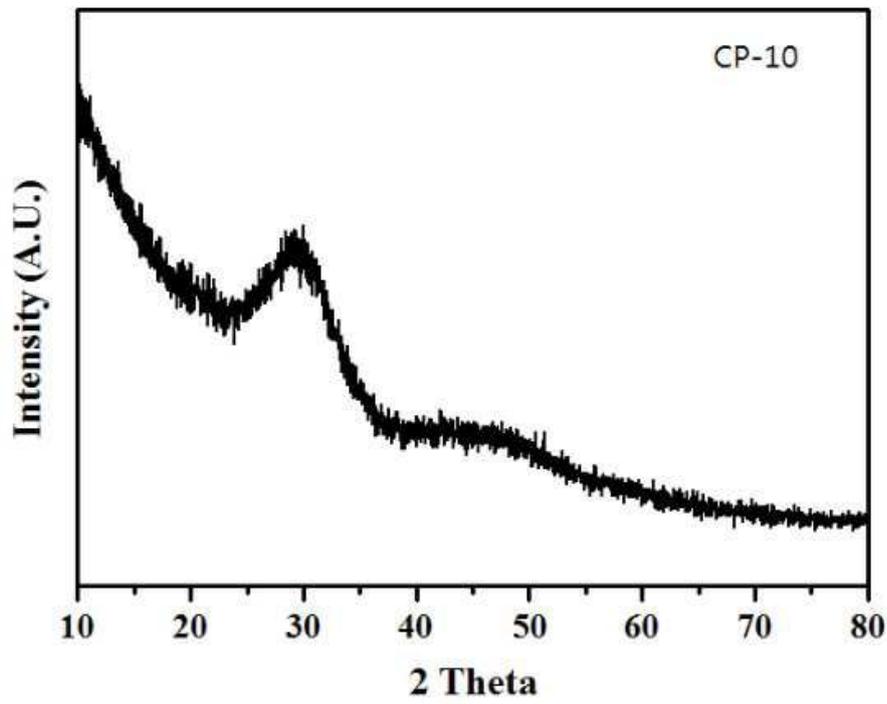
비교예	촉매명	반응온도 (°C)	2,3-부탄디올 전환율 (%)	1,3-BD 선택도 (%)	MEK 선택도 (%)
7	Al ₂ O ₃	350	99	19.2	56
8	Aluminum Phosphate	350	32	3.5	56.3
9	Silica Aluminum Phosphate	350	69	8.1	67.2
10	Y-Type zeolite	350	95	3.4	65.1
11	Silica-Alumina	350	99	17.6	45.2
12	Titanium silicate	400	21	1.1	57.0
13	TiO ₂	400	99	9.6	46.4
14	ZrO ₂	400	92	9.3	63.2
15	Hydrotalcite	400	92	4.0	54.1
16	CeO ₂	400	60	1.1	58.3

[0113]

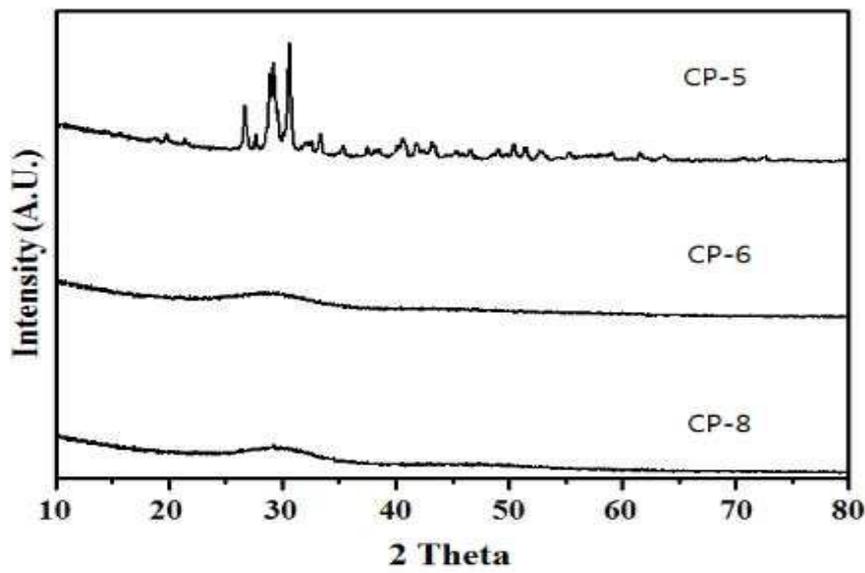
[0114] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

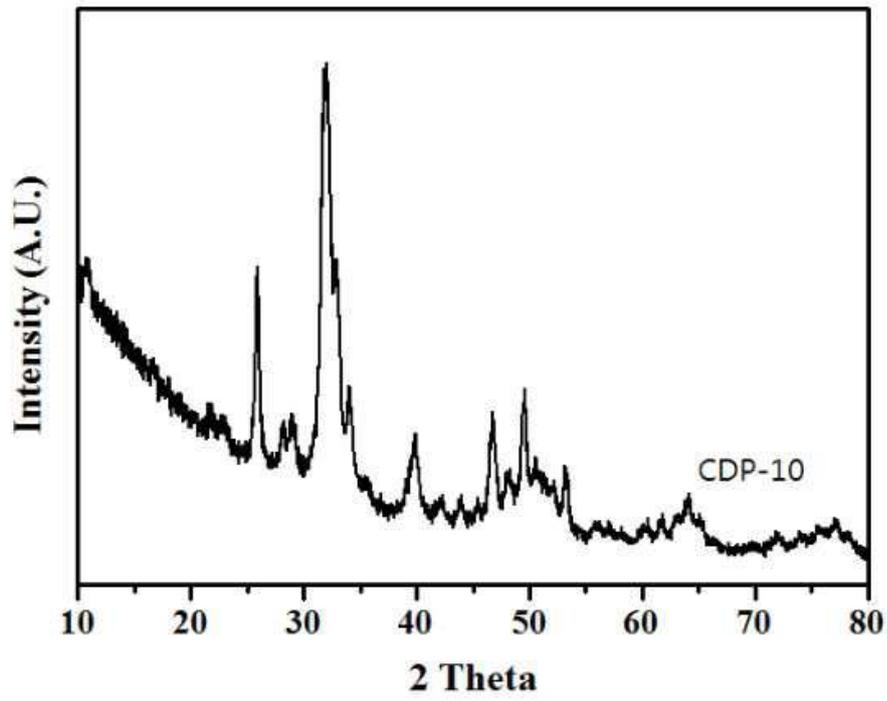
도면1



도면2



도면3



도면4

