



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월28일
 (11) 등록번호 10-1762414
 (24) 등록일자 2017년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 277/02 (2006.01) A61K 8/04 (2006.01)
 C07C 29/60 (2006.01) C07C 41/03 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0080282
 (22) 출원일자 2010년08월19일
 심사청구일자 2015년08월10일
 (65) 공개번호 10-2012-0017591
 (43) 공개일자 2012년02월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20050244312 A1*
 US20080194398 A1*
 US20050244312 A1*
 US20080194398 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 이수화학 주식회사
 서울특별시 서초구 사평대로 84 (반포동)
 (72) 발명자
 오인철
 울산광역시 남구 대공원로 207, 102동 703호 (신정동, 대공원월드메르디앙)
 김창국
 울산광역시 남구 대공원로99번길 12, 그랜드파크 908호 (옥동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 천현주

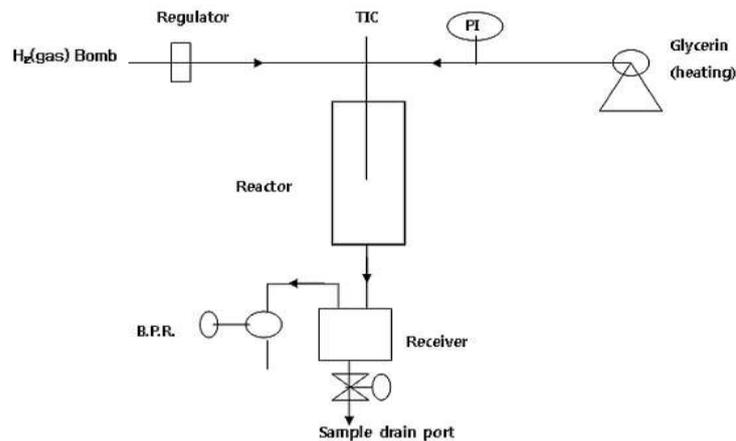
(54) 발명의 명칭 **프로필렌 글리콜의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 프로필렌 글리콜의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매와, 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 포함한다.

이와 같은 제조 방법은 전환율이 높을 뿐 아니라, 프로필렌 글리콜의 선택도가 높아 프로필렌 글리콜의 제조에 관한 산업 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이대용

울산광역시 남구 수암로129번길 25, 301동 703호
(신정동, 신정현대홈타운3단지)

김이호

울산광역시 울주군 범서읍 대리로 15-17, 구영2차
우미린아파트 702동 303호

김준수

울산광역시 남구 문수로335번길 27, 롯데인벤스로
알아파트 103동 403호 (옥동)

김수현

울산광역시 남구 대암로 82, 209동 1104호 (야음동, 신정현대홈타운2단지아파트)

황찬구

울산광역시 남구 굴화4길 20, 106동 806호 (무거동, 굴화주공(1단지))

노명훈

울산광역시 남구 옥현로 92-12, 208동 1304호 (무거동, 옥현주공1단지아파트)

정진수

울산광역시 남구 굴화4길 22, 202동 1205호 (무거동, 굴화주공2단지아파트)

라정원

경상북도 경주시 외동읍 관문로 825-36 (녹동리)

신은영

울산광역시 남구 동산로29번길 15, D동 406호 (신정동, 이수화학사택)

명세서

청구범위

청구항 1

전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 35 내지 50 중량부의 아크롬산 구리(Copper Chromite, $Cu_2Cr_2O_5$), 10 내지 20 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO), 및 5 내지 15 중량부의 크롬산 바륨(Barium Chromate, $BaCrO_4$)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 전체 촉매 함량 100 중량부에 대하여 40 내지 50 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 5 내지 15 중량부의 산화칼슘(calcium oxide, CaO)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 및 전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 30 내지 45 중량부의 Cu, 25 내지 35 중량부의 Cr 및 1 내지 10 중량부의 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 촉매와, 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 포함하는 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응 단계는 글리세린을 탈수화(dehydration)하여 아세톤을 얻는 단계; 및

상기 아세톤을 수소화(hydrogenation)하여 프로필렌 글리콜을 얻는 단계를 포함하는 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 알루미늄 및 실리카로 이루어진 담지체군에서 선택되는 1종 이상의 담지체를 포함하는 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 글리세린 1 몰당 수소 기체를 1 내지 50 몰 공급하여 진행되는 것인 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 200 내지 260℃의 온도 및 1 내지 50 kg/cm^2 의 압력 하에서 진행되는 것인 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 연속 반응기에서 글리세린의 공간 속도가 0.1 내지 2.0 hr^{-1} 가 되도록 진행되는 것인 프로필렌 글리콜의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로필렌 글리콜의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로필렌 글리콜 중, 특히 1,2-프로판디올은 불포화 폴리에스터 수지, 화장품, 연고 등의 의약품, 부동액, 계면활성제, 고급 극성 용제의 원료 등 그 응용 분야가 광범위한 원료이다. 이와 같은 프로필렌 글리콜은 주로, 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)로부터 제조되고 있다.

[0003] 한편, 최근 들어 재생 가능한 에너지원에 대한 개발이 활발히 진행되고 있고, 그 일환으로 특히 바이오 디젤에 대한 관심이 증폭되고 있다. 바이오디젤(biodiesel)은 석유 기반인 경유의 대안으로 식물성 기름이나 동물성 지방과 같이 재생 가능한 자원을 바탕으로 제조된다. 이와 같은 바이오디젤의 제조 과정 중 부산물로 다량의 글리세린이 생산되고 있으며, 따라서 바이오디젤 산업의 성장에 따라 부산물인 글리세린의 생산량도 점차 증가할 것으로 보인다.

[0004] 한편, 본 발명의 발명자들은 종래의 프로필렌 옥사이드로부터 프로필렌 글리콜을 제조하는 방법 대신 대체 원료를 출발물질로 하여, 프로필렌 글리콜의 제조 방법에 관한 연구를 거듭하던 중 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명은 글리세린을 반응물로 하여, 전환율이 높고 선택도가 높은 프로필렌 글리콜의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 전환율이 높고 선택도가 높은 프로필렌 글리콜의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 구체적으로, 본 발명의 구현예에 따른 프로필렌 글리콜의 제조 방법은 Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매와, 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 포함한다.

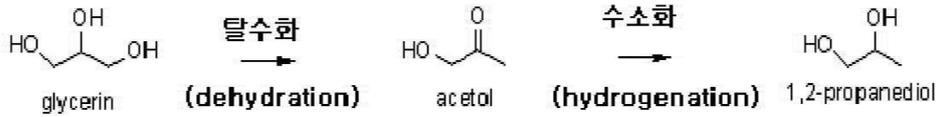
[0008] 한편, 명시적인 다른 기재가 없는 한, 본 명세서 전체에서 사용되는 몇 가지 용어는 다음과 같이 정의된다.

[0009] 본 명세서 전체에서, "반응기 유효 부피"는 "반응기 전체 부피" 또는 "반응기에 충전된 촉매의 부피"로 정의한다. 그리고, 본 명세서 전체에서 "LHSV"는 "Liquid Hourly Space Velocity"를 의미하는 것으로, 특히 프로필렌 글리콜의 제조에 관한 본 발명에서는 "글리세린의 공간속도"로 정의되며, "시간 당 처리할 수 있는 반응기 유효 부피당 글리세린의 부피"를 의미한다. 또한, "화학 원소 X", "화학 원소 Y" 및 "화학 원소 Z"를 활성성분으로 포함하는 촉매라 함은 촉매의 활성 성분의 화합물들 각각이 상기 화학 원소 X, 화학 원소 Y, 및 화학 원소 Z를 적어도 하나 이상을 포함한 화합물이거나, 촉매의 활성 성분의 화합물들 각각이 상기 화학 원소들인 경우로 정의한다.

[0010] 이와 같이 Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매와 수소 기체의 존재 하에, 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매와 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 포함하는 제조 방법은, 글리세린의 전환율이 높게 나타날 뿐 아니라, 프로필렌 글리콜의 선택도도 높게 나타나는 것을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

[0011] 한편, 상기 반응 단계는 구체적으로 글리세린을 탈수화(dehydration)하여 아세톤을 얻는 단계; 및 상기 아세톤을 수소화(hydrogenation)하여 프로필렌 글리콜을 얻는 단계를 포함한다. 한편, 바람직하게는 상기 반응 단계들은 한 반응기에서 연속적으로 일어날 수 있다. 구체적인 반응 스킴을 나타내면 하기와 같다.

[0012] 반응 스킴



[0013]

[0014] 이와 같은 반응 스킴 중에 생성될 수 있는 불순물로는 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene glycol), 1-프로판올(1-propanol), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르(Propylene glycol ethyl ether)와 같은 150°C이하의 끓는점을 갖는 화합물 및 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 또는 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)과 같이 190°C이상의 끓는점을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 중간체로는 상기 반응 스킴에 나타난 바와 같은 아세톨(Acetol)을 들 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명의 상술한 구현예에 따른 방법으로 프로필렌 글리콜을 제조하는 경우, 상술한 바와 같은 불순물의 함량이 적어, 프로필렌 글리콜의 선택도가 높게 나타나는 것을 확인하였다. 참고로, 본 명세서 전체에서, 최종 목표로 하는 목적 화합물인 프로필렌 글리콜은 별다른 정의가 없는 한, "1,2-프로판디올"로 정의한다.

[0016] 그리고, 상술한 구현예의 제조 방법에 있어서 사용되는 Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매, 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매는 담지체를 포함할 수도 있는데, 구체적인 담지체 종류의 한정 없이, 가장 널리 사용되는 알루미늄이나 또는 실리카 등의 담지체를 포함할 수 있다. 한편, 이와 같은 반응은 연속 반응기에서 진행되는 경우 전환율 및 선택도가 더욱 높게 나타나 바람직하게 사용될 수 있다. 프로필렌 글리콜의 제조에 사용될 수 있는 연속 반응기의 일예를 간단히 도 1에 도시하였으나, 이와 같은 도 1의 연속 반응기에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0017] 이때, 상술한 Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매, 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매는 이와 같은 금속 물질을 포함하는 촉매이면 그 구성의 한정은 없으나, 보다 구체적으로 아크롬산 구리(Copper Chromite, Cu₂Cr₂O₅), 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 크롬산 바륨(Barium Chromate, BaCrO₄)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 산화칼슘(calcium oxide, CaO)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 및 Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 후술할 실시예 등에 나타난 바와 같이, 본 발명의 발명자들은 이와 같은 촉매 등을 사용하여, 글리세린의 전환율이 95% 이상이고, 프로필렌 글리콜의 선택도가 적어도 60% 이상임을 알 수 있었다.

[0018] 한편, 보다 바람직하게는 상기 촉매는 전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 35 내지 50 중량부의 아크롬산 구리(Copper Chromite, Cu₂Cr₂O₅), 10 내지 20 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO), 및 5 내지 15 중량부의 크롬산 바륨(Barium Chromate, BaCrO₄)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 전체 촉매 함량 100 중량부에 대하여 40 내지 50 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 5 내지 15 중량부의 산화칼슘(calcium oxide, CaO)을 활성성분으로 포함하는 촉매; 및 전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 30 내지 45 중량부의 Cu 및 25 내지 35 중량부의 Cr, 1 내지 10 중량부의 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 촉매는 구조적 안정성을 확보하기 위하여, 담지체를 통상적인 함량 범위 내에서 더 포함할 수 있다. 상기 담지체의 종류는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것을 사용할 수 있으므로, 특별히 그 종류가 한정되지 않는다. 바람직하게는, 상기 담지체는 알루미늄 및 실리카 중에서 1종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 아크롬산 구리(Copper Chromite, Cu₂Cr₂O₅), 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 크롬산 바륨(Barium Chromate, BaCrO₄)을 활성성분으로 포함하는 촉매의 경우, 담지체로 알루미늄을 사용할 수 있고, 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 산화칼슘(calcium oxide, CaO)을 활성성분으로 포함하는 촉매는 실리카를 담지체로 사용할 수 있다. 한편, 상기 Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매는 실리카 또는 알루미늄을 담지체로 사용할 수 있다.

[0020] 그리고, 상기 촉매는 가장 바람직하게는 전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 35 내지 50 중량부의 아크롬산 구리(Copper Chromite, Cu₂Cr₂O₅), 10 내지 20 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO), 및 5 내지 15 중량부의 크롬산 바륨(Barium Chromate, BaCrO₄)을 활성성분으로 포함하고, 잔부로 알루미늄 담지체를 포함하는 촉매; 전

체 촉매 함량 100 중량부에 대하여 40 내지 50 중량부의 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 5 내지 15 중량부의 산화칼슘(calcium oxide, CaO)를 활성성분으로 포함하고, 잔부로 실리카 담지체를 포함하는 촉매; 및 전체 촉매의 함량 100 중량부에 대하여 30 내지 45 중량부의 Cu, 25 내지 35 중량부의 Cr, 1 내지 10 중량부의 Ba을 활성성분으로 포함하고, 잔부로 실리카 또는 알루미늄이나 담지체를 포함하는 촉매 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

- [0021] 또한, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 본원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 제조될 수 있다.
- [0022] 그리고, 상술한 촉매 등은 반응 전에 활성화하는 단계를 거쳐 반응기에 공급될 수 있는데, 이와 같은 활성화 단계를 거친 촉매를 사용하는 경우, 반응 중 촉매의 온도 폭등을 방지할 수 있을 뿐 아니라, 이로 인한 촉매의 불활성화 등을 방지할 수 있다.
- [0023] 구체적으로, 상술한 촉매 등을 수소와 질소 기체의 존재 하에 210℃ 미만의 온도에서 환원하는 단계; 및 수소 기체의 존재 하에 180 내지 220℃의 온도에서 활성화하는 단계를 거쳐 활성화할 수 있다. 이때, 상술한 활성화 단계는 더욱 바람직하게는 190 내지 210℃의 온도 조건에서, 촉매 부피의 1배 내지 3배에 해당하는 수소 기체를 주입하여 진행할 수 있다. 이와 같은 조건 하에서 촉매를 활성화하여, 프로필렌 글리콜의 선택도를 높일 수 있었고, 또한 촉매의 불활성화도 지연시킬 수 있음을 알아내었다.
- [0024] 그리고, 상기 반응은 글리세린 1 몰당 수소 기체를 1 내지 50몰 공급하여 진행할 수 있는데, 글리세린 1 몰당 공급되는 수소 기체가 1 몰 미만인 경우, 글리세린의 탈수화 후 수소화 반응이 완전하게 일어나지 못해 전환율이 낮고 선택성이 떨어질 수 있으며, 글리세린 1 몰당 공급되는 수소 기체가 50몰을 초과하는 경우, 과량의 수소 기체로 인해 반응기 내에 온도 분포가 고르게 일어나지 않아 전환율이 낮아질 수 있고, 과량의 수소를 회수하여 재활용하는 비용이 높아져 경제성이 떨어질 수 있다. 더욱 바람직하게는 글리세린 1 몰당 수소 기체를 1 내지 40몰 공급할 수 있고, 가장 바람직하게는 글리세린 1 몰당 수소 기체를 1 내지 32몰 공급하여 반응을 진행할 수 있다.
- [0025] 이때, 상기 반응의 바람직한 반응조건을 예로 들면, 200 내지 260℃의 온도 및 1 내지 50 kg/cm²의 압력 하에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0026] 즉, 상기 반응온도는 최소한의 반응 활성화 에너지를 공급하기 위하여 200℃ 이상인 것이 바람직하며, 온도가 높으면 글리세린의 분해현상 및 촉매의 소결(Sintering)현상이 발생할 수 있으므로 260℃ 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 반응은 210 내지 250℃에서, 가장 바람직하게는 230 내지 250℃의 조건에서 일어날 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 반응압력은 최소한의 전환율을 고려하여 1 kg/cm² 이상인 것이 바람직하며, 고압을 유지시키기 위한 비용 등의 경제성 및 전환율 상승효과를 고려하여 50 kg/cm² 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 반응압력은 1 kg/cm² 내지 40 kg/cm² 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2 kg/cm² 내지 30 kg/cm² 일 수 있다.
- [0028] 선택되는 촉매의 종류에 따라 반응 온도 및 압력 조건은 상술한 범위 내에서 조절하여 사용할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 반응은 연속 반응기에서 글리세린의 공간속도(LHSV)가 0.1 내지 2.0 hr⁻¹이 되도록 진행되는 것이 바람직하다. 글리세린의 공간속도가 0.1 hr⁻¹ 미만이 되도록 연속 반응기에서 진행되는 경우, 반응기에 투입되는 반응물의 양이 적어 경제적인 생산성을 달성하기 어려우며, 글리세린의 공간속도가 2.0 hr⁻¹을 초과하는 조건 하에서 연속반응을 진행하는 경우, 반응기 내에서의 반응물 흐름속도가 너무 빨라 반응물의 전환율이 떨어질 수 있다. 더욱 바람직하게는 글리세린의 공간속도는 0.1 내지 1.5 hr⁻¹일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.0hr⁻¹일 수 있다.
- [0030] 한편, 상술한 반응 조건의 범위 내에서 구체적인 촉매의 종류에 따른 반응 결과는 하기와 같다.
- [0031] 우선 아크롬산 구리(Copper Chromite, Cu₂Cr₂O₅), 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 크롬산 바륨(Barium Chromate, BaCrO₄)을 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에서 반응을 진행하는 경우, 글리세린의 전환율은 95%이상이고, 프로필렌 글리콜의 선택도는 75%이상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

[0032] 그리고, 산화구리(Copper Oxide, CuO) 및 산화칼슘(calcium oxide, CaO)을 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에서 진행되는 경우, 글리세린의 전환율은 95%이상이고, 프로필렌 글리콜의 선택도는 80%이상으로 나타나는 등 전환율 및 선택도가 동시에 높게 나타나, 프로필렌 글리콜의 제조에 관한 산업 분야에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0033] 그리고, Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에서 진행되는 경우, 글리세린의 전환율은 95% 이상이고, 프로필렌 글리콜의 선택도는 60% 이상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

[0034] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면, 글리세린의 전환율 및 프로필렌 글리콜의 선택도가 높게 나타나, 프로필렌 글리콜의 제조에 관한 산업 분야에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도1은 본 발명의 일실시예에 따라 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 연속 반응기를 간단히 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 보다 명확히 이해시키기 위한 것일 뿐이고, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0037] 우선, 후술할 실시예들에 따라, Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매와, 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 거쳐 프로필렌 글리콜을 제조하였다.

[0038] 한편, 반응 후의 조성 분석은 가스크로마토그래피로 하기와 같은 조건에서 측정하였다.

[0039] 가) 분석기기: 가스크로마토그래피(Gas chromatograph; HP-6890N)

[0040] 나) 컬럼: FFAP (극성) 25m*0.2mm*030 μ m

[0041] 다) 분석기기 조건:

[0042] i) 초기 온도(Initial Temperature): 80 $^{\circ}$ C

[0043] ii) 초기 시간(Initial Time): 6 min

[0044] iii) 승온 속도(Rate): 7 $^{\circ}$ C/min

[0045] iv) 종료 온도(Final Temperature): 240 $^{\circ}$ C

[0046] v) 주입구 온도(Inlet Temperature): 250 $^{\circ}$ C

[0047] vi) 검출기 온도(Detector Temperature): 250 $^{\circ}$ C

[0048] 실시예 1: Cu₂Cr₂O₅, CuO 및 BaCrO₄를 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에서, 글리세린으로부터 프로필렌 글리콜의 제조

[0049] 직경 3/4 인치이고, 길이가 10인치인 연속 반응기를 준비하였다. Cu₂Cr₂O₅, CuO 및 BaCrO₄를 활성성분으로 포함하는 촉매로, BASF 社의 Cu-1230을 준비하였다. 준비된 Cu-1230은 촉매의 온도 폭등을 막기 위해 질소와 수소를 사용하여 3 내지 4 시간 동안 210 $^{\circ}$ C를 넘지 않는 조건에서 환원을 한 후에, 200 $^{\circ}$ C에서 촉매 부피의 2배가 되는 수소기체를 흘리면서 활성화시킨 후, 상술한 반응기에 50cc를 충전하였다.

[0050] 하기 표 1에 나타난 조건에서와 같은 조건 하에서 연속 반응을 진행하여, 표 2와 같은 조성의 생성물을 얻었고, 이들의 반응 종결 후, 전환율을 및 선택도를 표 3에 나타내었다.

표 1

[0051]

	반응 조건			
	온도(°C)	압력 (kg/cm ²)	반응몰비 (글리세린: H ₂)	LHSV ^(주) (hr ⁻¹)
실시예1-1	250	3	1:3	1.0
실시예1-2	250	3	1:8	0.3
실시예1-3	250	3	1: 32	0.1
실시예1-4	250	30	1:8	0.5

(주) LHSV: 글리세린의 공간 속도를 의미함(Liquid Hourly Space Velocity)

표 2

[0052]

	반응 종료 후, 조성 분석 (중량%)				
	L'T ^(주)	아세톤	1,2-PDO	Hvy ^(주)	Gly ^(주)
실시예1-1	4.51	11.18	77.52	6.79	0.00
실시예1-2	4.44	7.88	82.96	4.72	0.00
실시예1-3	4.29	4.57	86.87	4.27	0.00
실시예1-4	14.26	0.45	78.59	6.70	0.00

(주) L'T: 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene glycol), 1-프로판올(1-propanol), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르(Propylene glycol ethyl ether)와 같은 150°C이하의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.
Hvy: 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 및 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)과 같이 190°C이상의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.

표 3

[0053]

	반응 종결 후, 전환율 및 선택도			
	전환율 (%)	1,2-PDO의 선택도(%)	아세톤의 선택도 (%)	1,2-PDO와 아세톤의 선택도 (%)
실시예1-1	100.00	77.52	11.18	88.70
실시예1-2	100.00	82.96	7.88	90.84
실시예1-3	100.00	86.87	4.57	91.44
실시예1-4	100.00	78.59	0.45	79.04

[0054]

상기 표 2 및 표 3에 나타난 바와 같이, Cu₂Cr₂O₅, CuO 및 BaCrO₄를 활성성분으로 포함하는 촉매와 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시켜 1,2-프로필렌 글리콜을 얻는 반응은, 전환율이 100%로 높게 나타났으며, 1,2-프로필렌 글리콜의 선택도도 최하 77.52%로 매우 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0055]

실시예 2: CuO 및 CaO를 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에, 글리세린으로부터 프로필렌 글리콜 제조

[0056]

직경 3/4 인치이고, 길이가 10인치인 연속 반응기를 준비하였다. CuO 및 CaO를 활성성분으로 포함하는 촉매로, BASF 社의 Cu-0860을 준비하였다. 준비된 Cu-0860은 촉매의 온도 폭등을 막기 위해 질소와 수소를 사용하여 3 내지 4 시간 동안 210°C를 넘지 않는 조건에서 환원을 한 후에, 200°C에서 촉매 부피의 2배가 되는 수소기체를 흘리면서 활성화시킨 후, 상술한 반응기에 48cc를 충전하였다.

[0057]

하기 표 4에 나타난 조건에서와 같은 조건 하에서 연속 반응을 진행하여, 표 5와 같은 조성의 생성물을 얻었고, 이들의 반응 종결 후, 전환율을 및 선택도를 표 6에 나타내었다.

표 4

[0058]

	반응 조건			
	온도(°C)	압력 (kg/cm ²)	반응몰비 (글리세린: H ₂)	LHSV ^(주) (hr ⁻¹)
실시예2	250	3	1:8	0.3

(주) LHSV: 글리세린의 공간 속도를 의미함(Liquid Hourly Space Velocity)

표 5

[0059]

	반응 종료 후, 조성 분석 (중량%)				
	L'T ^(주)	아세트	1,2-PDO	Hvy ^(주)	Gly ^(주)
실시예2	6.59	2.94	84.32	6.15	0.00

(주) L'T: 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene glycol), 1-프로판올(1-propanol), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르(Propylene glycol ethyl ether)와 같은 150°C이하의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.
Hvy: 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 및 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)과 같이 190°C이상의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.

표 6

[0060]

	반응 종결 후, 전환율 및 선택도			
	전환율 (%)	1,2-PDO 의 선택도 (%)	아세트의 선택도 (%)	1,2-PDO와 아세트의 선택도 (%)
실시예2	100.00	84.32	2.94	87.26

[0061]

상기 표 5 및 표 6에 나타난 바와 같이, CuO 및 CaO를 활성성분으로 포함하는 촉매와 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시켜 1,2-프로필렌 글리콜을 얻는 반응은, 전환율이 100%로 높게 나타났으며, 1,2-프로필렌 글리콜의 선택도도 84.32%로 매우 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0062]

실시예 3: Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매의 존재 하에, 글리세린으로부터 프로필렌 글리콜 제조

[0063]

직경 3/4 인치이고, 길이가 10인치인 연속 반응기를 준비하였다. Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매로, Shell社의 KL-1970을 준비하였다. 준비된 KL-1970은 촉매의 온도 폭등을 막기 위해 질소와 수소를 사용하여 3 내지 4 시간 동안 210°C를 넘지 않는 조건에서 환원을 한 후에, 200°C에서 촉매 부피의 2배가 되는 수소기체를 흘리면서 활성화시킨 후, 상술한 반응기에 45cc를 충전하였다.

[0064]

하기 표 7에 나타난 조건에서와 같은 조건 하에서 연속 반응을 진행하여, 표 8와 같은 조성의 생성물을 얻었고, 이들의 반응 종결 후, 전환율 및 선택도를 표 9에 나타내었다.

표 7

[0065]

	반응 조건			
	온도(°C)	압력 (kg/cm ²)	반응몰비 (글리세린: H ₂)	LHSV ^(주) (hr ⁻¹)
실시예3	250	3	1:2	1.0

(주) LHSV: 글리세린의 공간 속도를 의미함(Liquid Hourly Space Velocity)

표 8

[0066]

	반응 종료 후, 조성 분석 (중량%)				
	L'T ^(주)	아세트	1,2-PDO	Hvy ^(주)	Gly ^(주)
실시예3	5.95	22.97	64.86	6.22	0.00

(주) L'T: 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene glycol), 1-프로판올(1-propanol), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르(Propylene glycol ethyl ether)와 같은 150°C이하의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.
Hvy: 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 및 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)과 같이 190°C이상의 끓는 점을 갖는 불순물을 나타낸다.

표 9

[0067]

	반응 종결 후, 전환율 및 선택도			
	전환율 (%)	1,2-PDO 의 선택도 (%)	아세톨의 선택도 (%)	1,2-PDO와 아세톨의 선택도 (%)
실시예3	100	64.86	22.97	87.83

[0068]

상기 표 8 및 표 9에 나타난 바와 같이, Cu, Cr, Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매와 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 포함하는 반응물을 반응시키는 단계를 거쳐 1,2-프로필렌 글리콜을 얻는 반응은, 전환율이 100%로 높게 나타났으며, 1,2-프로필렌 글리콜의 선택도도 최하 64.86% 이상으로 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0069]

실시예 4 : 촉매 Life 테스트

[0070]

한편, 상술한 실시예 1 에서 사용된 Cu-1230 촉매를 가지고, Life 테스트를 실시하였다. 반응 조건은 하기와 같고, 반응 진행에 따른 전환율, 1,2-PDO의 선택도, 및 생성물이 조성을 하기 표 10에 나타내었다.

[0071]

온도; 250℃

[0072]

압력; 3 kg/cm² (H₂압)

[0073]

LHSV(Liquid Hourly Space Velocity); 0.3 hr⁻¹

[0074]

공급 몰비; 글리세린: H₂ = 1 : 8

[0075]

반응기 (diameter * height); 3/4인치 * 10인치

[0076]

촉매 활성화(Activation); 촉매의 온도폭등을 막기 위해 질소와 수소를 사용하여, 하여 3~4시간동안 210 ℃를 넘지 않는 조건에서 환원한 후에, 200 ℃에서 촉매 부피의 2배에 해당하는 H₂를 주입하면서, 촉매를 활성화하였다.

[0077]

한편, 하루에 6시간씩 전환율이 100%가 되는 조건으로, 하루 평균 6시간씩 18일 동안 운전하였다. 표 10의 반응 시간은 운전 누적 시간을 나타내며, 반응 일수가 넘어갈 때, 촉매는 전일 사용된 촉매를 사용하였고, 새로 충전하지 않았으며, 처음 충전된 촉매의 양은 50cc 였다.

표 10

[0078]

반응 일수 (day)	반응 시간 (hr)	전환율	1,2-PDO 의 선택도 (%)	아세톨의 선택도 (%)	1,2-PDO와 아세톨의 선택도 (%)	반응 종료 후, 조성 분석(중량%)				
						L'T	아세톨	1,2-PDO	Hvy ^(주)	Gly ^(주)
1	6	100.00	73.79	2.93	76.72	12.98	2.93	73.79	10.30	0.00
2	12	100.00	77.62	3.30	80.92	10.28	3.30	77.62	8.80	0.00
3	18	100.00	79.78	3.63	83.41	8.65	3.63	79.78	7.94	0.00
4	24	100.00	81.27	3.76	85.03	7.79	3.76	81.27	7.18	0.00
5	30	100.00	81.23	3.32	84.55	8.55	3.32	81.23	6.90	0.00
6	36	100.00	81.84	3.32	85.16	8.02	3.32	81.84	6.82	0.00
7	42	100.00	78.65	4.81	83.46	8.99	4.81	78.65	7.55	0.00
8	48	100.00	80.27	4.84	85.11	8.06	4.84	80.27	6.83	0.00
9	54	100.00	79.95	4.48	84.43	8.38	4.48	79.95	7.19	0.00
10	60	100.00	79.98	5.05	85.03	7.62	5.05	79.98	7.35	0.00
11	66	100.00	80.23	4.24	84.47	8.55	4.24	80.23	6.98	0.00
12	72	100.00	81.03	4.28	85.31	7.75	4.28	81.03	6.94	0.00
13	78	100.00	81.42	4.80	86.22	7.17	4.80	81.42	6.61	0.00
14	84	100.00	81.90	4.94	86.84	6.83	4.94	81.90	6.33	0.00
15	90	100.00	81.57	4.92	86.49	6.66	4.92	81.57	6.85	0.00

16	96	100.00	81.47	5.43	86.90	6.29	5.43	81.47	6.81	0.00
17	102	100.00	81.38	4.42	85.80	7.37	4.42	81.38	6.83	0.00
18	108	100.00	81.35	5.42	86.77	6.71	5.42	81.35	6.52	0.00
평균		100.00	80.26	4.33	84.59	8.15	4.33	80.26	7.26	0.00

(주) L'T: 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene glycol), 1-프로판올(1-propanol), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르(Propylene glycol ethyl ether)와 같은 150°C이하의 끓는점을 갖는 불순물을 나타낸다.

Hvy: 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 및 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)과 같이 190°C이상의 끓는점을 갖는 불순물을 나타낸다.

[0079] 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 전환율이 100%가 되는 경우에는 촉매의 활성도 떨어지지 않고, 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이와 같은 Cu-1230의 촉매 조건 하에서, 연속 반응기로 운전을 계속하는 경우, 전환율이 100% 가까이 되어, 반응기 내에 잔존하는 글리세린의 함량이 거의 없는 경우, 촉매의 불활성화(deactivation)가 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0080] 따라서, 본 발명의 상술한 구현예들에 따라 Cu, Cr 및 Ba을 활성성분으로 포함하는 촉매 또는 Cu와 Ca을 활성성분으로 포함하는 촉매;와 수소 기체의 존재 하에, 글리세린을 출발물질로 하여, 프로필렌 글리콜을 제조하는 방법은 프로필렌 글리콜의 제조에 관한 산업 분야에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면

도면1

