

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2009년 10월 1일 (01.10.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/119975 A2

- (51) 국제특허분류: C07C 5/32 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000598
- (22) 국제출원일: 2009년 2월 9일 (09.02.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2008-0029032 2008년 3월 28일 (28.03.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 서울 종로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울 관악구 신림동 산 56-1, 151-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 정영민 (CHUNG, Young Min) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 청구나라 아파트 102 동 903 호, 305-729 Daejeon (KR). 권용탁 (KWON, Yong Tak) [KR/KR]; 대전 유성구 신성동 120-4 도움빌 203 호, 305-804 Daejeon (KR). 김태진 (KIM, Tae Jin) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 세종아파트 111 동 703 호, 305-728 Daejeon (KR). 이성준

(LEE, Seong Jun) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 210 동 1502 호, 305-761 Daejeon (KR). 김용승 (KIM, Yong Seung) [KR/KR]; 서울 구로구 신도림동 신도림에스케이빌 104 동 1403 호, 152-070 Seoul (KR). 오승훈 (OH, Seung Hoon) [KR/KR]; 서울 강남구 대치동 선경아파트 3 동 1408 호, 135-280 Seoul (KR). 송인규 (SONG, In Kyu) [KR/KR]; 서울 강남구 대치동 958-16 202 호, 135-280 Seoul (KR). 김희수 (KIM, Hee Soo) [KR/KR]; 서울 서초구 방배분동 769-6 로즈빌 B 동 302 호, 137-829 Seoul (KR). 정지철 (JUNG, Ji Chul) [KR/KR]; 서울 관악구 봉천 7 동 1602-34 201 호, 151-835 Seoul (KR). 이호원 (LEE, Ho Won) [KR/KR]; 서울 중랑구 신내동 동성아파트 13 동 908 호, 131-130 Seoul (KR).

(74) 대리인: 청운특허법인 (LEE & PARK); 서울 서초구 서초 3 동 1543-12 장생빌딩 6 층, 137-872 Seoul (KR).

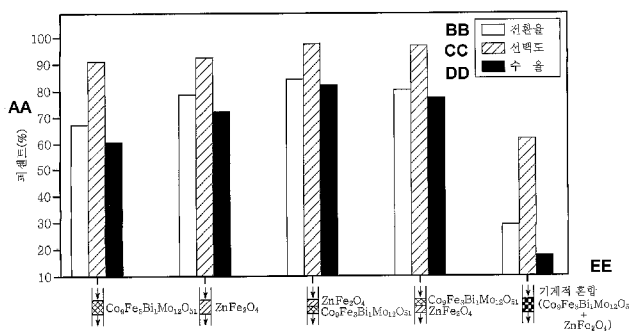
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,3-BUTADIENE FROM NORMAL BUTENE BY USING CONTINUOUS-FLOW DUAL-BED REACTOR

(54) 발명의 명칭: 연속 흐름식 2 중 촉매 반응 장치를 이용하여 노르말-부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 방법

FIG. 3



AA ... percent (%)
 BB ... conversion ratio
 CC ... selectivity
 DD ... yield rate
 EE ... mechanical mixing

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing 1,3-butadiene by an oxidative dehydrogenation of normal butene through the use of a continuous-flow dual-bed reactor which is designed in such a manner that a fixed bed reactor thereof is filled with two types of catalysts and two catalyst layers are not physically mixed. More particularly, the present invention relates to a method for preparing 1,3-butadiene through an oxidative dehydrogenation of normal butene using a C4 mixture, as a reactant, containing normal butene and normal butane, by using a continuous-flow dual-bed reactor employing a multi-component bismuth molybdate-based catalyst and a ferrite-based catalyst which have activations different from one another for the oxidative dehydrogenation of the isomers (1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene) of normal butene.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2009/119975 A2



SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 고정층 반응기에 두 종의 촉매가 충전되고, 두 촉매 층이 물리적으로 섞이지 않도록 설계한 연속 흐름식 2종 촉매 반응 장치를 이용하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 의해 1,3-부타디엔을 제조하는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로는, 노르말-부텐의 이성질체(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)들의 산화적 탈수소화 반응에 대해 활성이 다른 다성분계 비스무스 몰리브데이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매를 사용한 연속 흐름식 2종 촉매 반응 장치를 이용하여 노르말-부텐과 노르말-부탄이 포함된 C4 혼합물을 반응물로 사용하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 통해 1,3-부타디엔을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

명세서

연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용하여 노르말-부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 노르말-부텐 산화적 탈수소화 반응에 있어서 각각의 노르말-부텐 이성질체들(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)에 대해 서로 다른 반응 활성을 보이는 다성분계 비스무스 폴리브레이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매를 제조하고, 상기 촉매들을 이용하여 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하여, 별도의 노르말-부탄 제거공정이나 노르말-부텐 정제공정 없이, 반응물로 노르말-부탄과 노르말-부텐 등이 포함된 저가의 C4 혼합물을 이용하여 고부가가치의 1,3-부타디엔을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 석유화학 시장에서 많은 석유화학 제품의 중간체로서 중국을 중심으로 전 세계적으로 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있는 1,3-부타디엔을 제조하는 방법으로는 납사 크래킹, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화반응이 있다. 이 중에서 납사 크래킹 공정은 높은 반응 온도로 인하여 에너지 소비량이 많으며, 또한 납사 크래킹 공정을 통해 늘어나는 1,3-부타디엔 수요를 충족시키기 위해서는 새로운 납사 크래커를 신.증설해야하나 이 공정은 1,3-부타디엔 생산만을 위한 단독 공정이 아니어서 납사 크래커에 대한 투자와 운영을 1,3-부타디엔의 생산수요에 최적으로 맞출 수 없고, 1,3-부타디엔 이외에 또 다른 기초유분이 잉여로 생산된다는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 1,3-부타디엔 단독 생산 공정의 필요성이 대두되고 있다. 이에 대한 대안으로 연구되고 있는 것이 노르말-부텐으로부터 탈수소화 반응을 통한 1,3-부타디엔을 제조하는 방법이다. 노르말-부텐의 탈수소화 반응에는 직접 탈수소화 반응과 산화적 탈수소화 반응이 있는데, 이 중 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응은 반응열이 매우 큰 흡열반응으로서 높은 수율의 1,3-부타디엔 생산을 위해 고온 및 저압의 조건이 요구되며, 열역학적으로도 불리하여, 1,3-부타디엔을 생산하는 상용화 공정으로는 적합하지 않다 [M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung, J. Catal., 109권, 463쪽 (1988년) / E.A. Mamedov, V.C. Corberan, Appl. Catal. A, 127권, 1쪽 (1995년) / L.M. Madeira, M.F. Portela, Catal. Rev., 44권, 247쪽 (2002년)].
- [3] 따라서 단독 공정이면서도 1,3-부타디엔 시장 상황 변화에 유연하게 대처할 수 있는 효과적인 대안으로서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응의 중요성이 점차 대두되고 있다. 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응은 노르말-부텐과

산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 생성물로 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리하다. 또한, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응과 달리 발열반응이므로, 직접 탈수소화 반응에 비하여 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있으며, 추가적인 열공급이 필요하지 않아 상용화 공정으로 매우 적합하다. 따라서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 통해 1,3-부타디엔을 생산하는 공정은 늘어나는 1,3-부타디엔 수요를 충족시킬 수 있는 효과적인 단독 생산 공정이 될 수 있다. 특히, 노르말-부탄 등의 불순물을 포함한 C4 혼합물을 반응물로 사용하여도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있는 촉매를 개발하여, 노르말-부텐의 공급원으로 노르말-부탄 등의 불순물을 포함한 C4 라피네이트-3 또는 C4 혼합물을 별도의 노르말-부텐 분리공정 없이 반응물로 직접 활용할 수 있게 되면, 저가의 잉여 C4 유분의 고부가가치화를 이룰 수 있다는 장점이 있다.

- [4] 전술한 바와 같이 노르말-부텐(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)의 산화적 탈수소화 반응은 노르말-부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로 1,3-부타디엔을 생산하는 다른 공정에 비해 많은 장점을 가지고 있어, 1,3-부타디엔을 단독으로 제조할 수 있는 효과적인 대안임에도 불구하고, 상기 반응에서는 산소를 반응물로 사용하기 때문에 완전 산화반응 등 많은 부반응이 예상되므로 적절한 산화능력 조절을 통해 높은 활성을 유지하면서도 이러한 부반응을 최대한 억제하고 1,3-부타디엔의 선택도가 높은 촉매를 개발하는 것이 가장 중요한 핵심 기술이다.
- [5] 지금까지 알려진 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 촉매로는 비스무스 몰리브데이트(Bismuth Molybdate) 계열 촉매 [A.C.A.M. Bleijenbergh, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, 4권, 581쪽 (1965년) / Ph.A. Batist, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, 5권, 55쪽 (1966년) / M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist, *J. Catal.*, 32권, 25쪽 (1974년) / W.J. Linn, A.W. Sleight, *J. Catal.*, 41권, 134쪽 (1976년) / W. Ueda, K. Asakawa, C.-L. Chen, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, 101권, 360쪽 (1986년) / J.C. Jung, H. Kim, A.S. Choi, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A*, 259권, 166쪽 (2006년) / Y. Moro-oka, W. Ueda, *Adv. Catal.*, 40권, 233쪽 (1994년) / R.K. Grasselli, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 5권, 2302쪽 (1997년)], 페라이트(Ferrite) 계열 촉매 [R.J. Rennard, W.L. Kehl, *J. Catal.*, 21권, 282쪽 (1971년) / W.R. Cares, J.W. Hightower, *J. Catal.*, 23권, 193쪽 (1971년) / M.A. Gibson, J.W. Hightower, *J. Catal.*, 41권, 420쪽 (1976년) / H.H. Kung, M.C. Kung, *Adv. Catal.*, 33권, 159쪽 (1985년) / J.A. Toledo, M.A. Valenzuela, H. Armendariz, G. Aguilar-Rios, B. Zapata, A. Montoya, N. Nava, P. Salas, I. Schifter, *Catal. Lett.*, 30권, 279쪽 (1995년)], 주석 계열 촉매 [Y.M. Bakshi, R.N. Gur'yanova, A.N. Mal'yan, A.I. Gel'bshtein, *Petroleum Chemistry U.S.S.R.*, 7권, 177쪽 (1967년)] 등이 있다.
- [6] 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응의 반응 기구는 아직 정확하게 알려진

바가 없지만 첫 단계로 노르말-부텐으로부터 C-H 결합을 끊어냄과 동시에 촉매 자체의 산화-환원 반응이 일어난다고 알려져 있으며, 이에 따라 여러 산화 상태를 가지는 금속이온을 포함한 특정 결정 구조를 가지는 복합 산화물 형태의 촉매들이 산화적 탈수소화 반응에 사용될 수 있다 [W.R. Cares, J.W. Hightower, J. Catal., 23권, 193쪽 (1971년)]. 따라서 상기의 모든 촉매들은 특정 결정 구조를 가지는 복합 산화물 형태의 촉매들이며, 이 중에서도 비스무스 폴리브데이트 계열 촉매와 페라이트 계열 촉매들이 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 높은 활성을 보이는 것으로 보고되었다 [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, Appl. Catal., 51권, 235쪽 (1989년) / B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorek, J. Catal., 25권, 25쪽 (1972년) / J.C. Jung, H. Kim, Y.S. Kim, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, Appl. Catal. A, 317권, 244쪽 (2007년)].

- [7] 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 상기 복합 산화물 촉매들 중에서 비스무스 폴리브데이트 계열 촉매에는 비스무스와 폴리브덴 산화물로만 이루어진 순수한 비스무스 폴리브데이트 촉매와 다양한 금속 성분이 추가된 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매가 있다. 순수한 비스무스 폴리브데이트 촉매는 제조 조건에 따라 여러 가지 상(Phase)으로 존재하는데, α -비스무스 폴리브데이트($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), β -비스무스 폴리브데이트($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 및 γ -비스무스 폴리브데이트($\text{Bi}_2\text{Mo}_6\text{O}_{16}$)의 세 가지 상이 촉매로 활용 가능한 것으로 알려져 있다 [B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorek, J. Catal., 25권, 25쪽 (1972년) / A.P.V. Soares, L.K. Kimitrov, M.C.A. Oliveira, L. Hilaire, M.F. Portela, R.K. Grasselli, Appl. Catal. A, 253권, 191쪽 (2003년) / J.C. Jung, H. Kim, A.S. Choi, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, Catal. Commun., 8권, 625쪽 (2007년)]. 그러나 순수한 비스무스 폴리브데이트 촉매 상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 통하여 1,3-부타디엔을 제조하는 공정은 1,3-부타디엔의 수율을 높이는 데 한계가 있어 상용화 공정에 적합하지 않다 [Y. Moro-oka, W. Ueda, Adv. Catal., 40권, 233쪽 (1994년)]. 이에 대한 대안으로, 비스무스 폴리브데이트 촉매의 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 활성을 증가시키기 위해, 비스무스와 폴리브덴 이외의 다양한 금속성분이 추가된 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매에 대한 연구가 진행 되었다 [M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist, J. Catal., 32권, 25쪽 (1974년) / S. Takenaka, A. Iwamoto, 미국특허 제 3,764,632호 (1973년)].

- [8] 몇몇 특허 및 문헌에는 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 위한 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계열의 촉매에 대해 보고된 바 있다. 구체적으로 살펴보면, 니켈, 세슘, 비스무스 및 폴리브덴으로 이루어진 복합 산화물 촉매를 사용하여 520°C에서 1-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 69%의 1,3-부타디엔 수율을 얻었음이 보고되었고 [M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist, J. Catal., 32권, 25쪽 (1974년)], 코발트, 철, 비스무스, 마그네슘, 포타슘, 폴리브덴으로 구성된 복합 산화물 촉매를 사용하여 470°C에서 노르말-부탄 및 노르말-부텐을

포함한 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 최고 62%의 1,3-부타디엔 수율을 얻었음이 보고되었으며 [S. Takenaka, H. Shimizu, A. Iwamoto, Y. Kuroda, 미국특허 제 3,998,867호 (1976년)], 니켈, 코발트, 철, 비스무스, 인, 포타슘, 폴리브덴으로 이루어진 복합 산화물 촉매를 사용하여 320°C에서 1-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 최고 96%의 1,3-부타디엔 수율을 얻었음이 보고되었다 [S. Takenaka, A. Iwamoto, 미국특허 제 3,764,632호 (1973년)].

- [9] 상기의 문헌들에 명시된 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 이용하여 1,3-부타디엔을 제조하는 공정은, 노르말-부텐 이성질체들 중 비교적 반응활성이 높은 1-부텐만을 반응물로 사용하여 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻거나, 노르말-부탄 및 노르말-부텐을 포함한 C4 혼합물을 반응물로 사용하는 경우에는 6종 이상의 금속성분이 임의의 비율로 조합된 매우 복잡한 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 사용하고 있다. 즉, 촉매 활성을 높이기 위해 지속적으로 추가적인 금속 성분이 첨가됨으로써, 촉매 구성 성분이 매우 복잡하고 촉매 제조 경로가 복잡하여 촉매 제조의 재현성 확보가 어렵다는 단점이 있다.
- [10] 한편 상기 복합 산화물 촉매 중에서 비스무스 폴리브데이트 계열 촉매 이외에 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 활성이 높은 것으로 알려진 페라이트 계열 촉매는 상온에서 스피넬 구조를 가지는데, 구체적으로는 AFe_2O_4 ($A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu$ 등)의 화학식을 지니며, O가 입방결정을 이루고 O 입자 사이사이의 빈자리 일부에 A와 Fe가 결합되어 있는 결정 구조를 가진다 [S. Bid, S.K. Pradhan, Mater. Chem. Phys., 82권, 27쪽 (2003년)]. 이러한 스피넬 결정구조를 지니는 페라이트에서 2가와 3가의 두 가지 산화수 상태를 가질 수 있는 철 이온의 산화·환원과 결정 내의 산소이온, 기상 산소의 상호작용을 통해 노르말-부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 산화적 탈수소화 반응에 촉매로 활용이 가능한 것으로 알려져 있다 [M.A. Gibson, J.W. Hightower, J. Catal., 41권, 420쪽 (1976년) / R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., 21권, 282쪽 (1971년)].
- [11] 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응과 관련하여 몇몇 특허 및 문헌에 페라이트 계열 촉매의 활용에 대해서 보고된 바 있다. 구체적으로는, 공침법에 의해 만들어진 순수한 스피넬 상으로 존재하는 아연 페라이트 촉매로 2-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 375°C에서 41%의 1,3-부타디엔 수율을 얻었음이 보고되었고 [R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., 21권, 282쪽 (1971년)], 5 mol%(5 mol% 산소, 90 mol% 헬륨)의 1-부텐을 반응물로 하여 아연 페라이트 촉매를 사용하여 420°C에서 21%의 1,3-부타디엔 수율을 얻었음이 보고되었으며 [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, J. Mol. Catal. A, 125권, 53쪽 (1997년)], 마그네슘 페라이트 촉매를 사용하여 1-부텐(1-부텐 : 산소 : 물 : 헬륨 = 2 : 4 : 20 : 38)의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 450°C에서 47%의 1,3-부타디엔을 얻었음이 보고되었다 [B.L. Yang, D.S. Cheng, S.B. Lee, Appl. Catal. 70권, 161쪽 (1991년)]. 또한 산화적 탈수소화 반응에 페라이트 계열 촉매를 활용하는 방법에 있어서 촉매에 첨가제를 처리하는 등의 전처리 및 후처리를

하거나, 다른 금속 산화물을 물리적으로 혼합하여 조촉매로서 기능을 하도록 하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 활성을 증가시키기도 하였다 [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, *Appl. Catal.*, 51권, 235쪽 (1989년) / L.J. Crose, L. Bajars, M. Gabliks, 미국특허 제 3,743,683호 (1973년) / J.R. Baker, 미국특허 제 3,951,869호 (1976년) / W.-Q. Xu, Y.-G. Yin, G.-Y. Li, S. Chen, *Appl. Catal. A*, 89권, 131쪽 (1992년)].

- [12] 상기의 문헌들에 명시된 전처리, 후처리, 물리적 혼합을 통한 촉매 제조법 등 촉매의 소성 후 처리과정에 의한 페라이트 계열 촉매의 활성 증진 방법 이외에도, 촉매 자체의 활성을 증가시키기 위한 시도로 페라이트의 2가 양이온을 가지는 금속 성분이나, 3가 양이온을 가지는 금속 성분인 철을 다른 금속으로 일부 치환하여, 다성분계 페라이트 촉매를 제조함으로써 촉매 활성을 증진시키는 방법이 문헌에 보고되었다. 특히 3가 양이온을 가지는 금속 성분인 철을 크롬이나 알루미늄으로 일부 치환한 촉매를 사용할 경우 촉매 활성이 증가한다고 문헌에 보고되었다 [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, *J. Mol. Catal. A*, 125권, 53쪽 (1997년) / R.J. Rennard Jr., R.A. Innes, H.E. Swift, *J. Catal.*, 30권, 128쪽 (1973년) / B.L. Yang, D.S. Cheng, S.B. Lee, *Appl. Catal.* 70권, 161쪽 (1991년)].
- [13] 상기 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 페라이트 계 촉매들에 대한 문헌 및 특허들에 보고된 촉매들은 단일상의 페라이트이거나, 이를 중심 성분으로 하여 다른 금속 산화물이 조촉매로서 작용하는 경우, 또는 다성분계의 페라이트 촉매로서 주로 공침을 통하여 제조된다. 공침을 통한 페라이트 촉매의 제조 방법은 문헌에 따라 다소 차이가 있으나, 2가 양이온을 이루는 금속의 전구체 및 철 전구체 수용액을 과량의 염기성 수용액에 첨가함으로써 합성하는 방법이 대표적이다 [L.J. Crose, L. Bajars, M. Gabliks, 미국특허 제 3,743,683호 (1973년) / J.R. Baker, 미국특허 제 3,951,869호 (1976년)].
- [14] 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하는데 있어서 페라이트 계열 촉매들을 사용한 1,3-부타디엔 제조 공정에서 순수한 단일상의 페라이트 촉매들은 다성분계 페라이트 촉매에 비해 그 활성이 비교적 떨어진다 [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, *J. Mol. Catal. A*, 125권, 53쪽 (1997년) / R.J. Rennard Jr., R.A. Innes, H.E. Swift, *J. Catal.*, 30권, 128쪽 (1973년)]. 그러나 금속이 일부 치환된 페라이트 촉매나 다성분계 페라이트 촉매를 사용하면 기존의 순수한 단일상의 촉매보다 고수율로 1,3-부타디엔을 얻을 수 있지만 촉매 제조에 있어서 재현성 확보가 어렵기 때문에 상업화 공정을 위한 촉매로서는 사용하기가 어렵다. 또한 본 발명에서 사용하는 반응물인 C4 혼합물은 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 촉매의 활성을 저하시키는 것으로 알려진 노르말-부탄 이외에도 [L.M. Welch, L.J. Croce, H.F. Christmann, *Hydrocarbon Processing*, 131쪽 (1978년)], 다양한 성분이 포함되어 있으므로, 촉매의 구성 성분이 다양한 상기 다성분계 페라이트 촉매에서는

다양한 촉매 성분에 의한 부반응이 일어날 수 있다는 단점이 있다.

- [15] 이에 따라, 본 발명자들은 복잡한 성분을 가지거나 복잡한 처리 공정을 거치지 않아도 촉매 제조의 재현성이 우수하면서도 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에의 활성이 높은 4종의 금속성분으로만 구성된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 단일상의 아연 페라이트 촉매를 제조할 수 있는 기법을 신규로 개발하였으며, 더욱이 이와 같은 폴리브레이트 촉매 및 페라이트 촉매의 상이한 반응 활성에 기인한 상승 작용을 이용하여 1,3-부타디엔 수율을 극대화하려는 시도는 지금까지 보고된 바가 없었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 이에 본 발명자들은 전술한 종래기술의 한계를 극복하기 위하여 지속적으로 연구를 수행한 결과, 복잡한 성분을 가지는 촉매를 제조하거나 복잡한 처리 공정을 거치지 않아도 촉매 제조의 재현성이 우수하면서도 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에의 활성이 높은 4종의 금속성분으로만 구성된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 단일상의 아연 페라이트 촉매를 제조할 수 있는 기법을 확립하였다. 나아가 상기 신규로 제조된 페라이트 및 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매들이 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 서로 다른 특징을 보임을 관찰하였는데, 구체적으로는 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 페라이트 계 촉매들은 노르말-부텐의 이성질체 중에서 2-부텐에 대한 반응 활성이 1-부텐에 대한 반응 활성에 비하여 더 높게 나타났으며, 다성분계 비스무스 폴리브레이트 계 촉매들은 페라이트 계 촉매와 달리 1-부텐에 대한 산화적 탈수소화 반응 활성이 더 높게 나타나는 것을 관찰하였다. 본 발명에 사용되는 C4 혼합물은 대부분 노르말-부탄과 노르말-부텐으로 구성되어 있으며, 노르말-부텐은 세 개의 이성질체(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)를 포함하고 있으므로, 본 발명자들은 2-부텐에 대한 반응 활성이 좋은 페라이트 계 촉매와 1-부텐에 대한 반응 활성이 좋은 다성분계 비스무스 폴리브레이트 계 촉매의 상승작용을 통하여, 노르말-부텐의 이성질체들 모두에 높은 활성을 나타내는 촉매반응 공정을 개발하고자 하였으며, 이를 위하여 상기 두 촉매를 이용하여 연속 흐름식 촉매 반응 장치에 적용하여 본 발명에 이르게 되었다.
- [17] 따라서 본 발명의 목적은 노르말-부텐의 이성질체들에 대해 서로 다른 반응 특징을 가지는 두 계열의 촉매를 동시에 사용하여 별도의 노르말-부텐의 분리공정이나 노르말-부텐의 추출공정 없이 C4 혼합물을 반응물로 직접 사용하여 1,3-부타디엔 수율을 높일 수 있도록 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 사용한 1,3-부타디엔의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [18] 본 발명의 다른 목적은 노르말-부텐의 이성질체들에 대해 서로 다른 반응 특징을 가지는 촉매로서, 상기 1,3-부타디엔 제조용 연속 흐름식 2중 촉매 반응

장치에 충전되는 4종의 금속 성분으로 구성된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매, 및 순수한 단일상의 아연 페라이트 촉매의 제조방법을 제공하는 데 있다.

기술적 해결방법

- [19] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법은,
- [20] a) 반응기에 촉매 고정상으로서, 비스무스 폴리브레이트계의 제1 촉매 및 페라이트계 제2 촉매가 석영층으로 분리된 층상구조를 이루도록 충전되는 단계;
- [21] b) 노르말 부텐을 포함하는 C4 혼합물, 공기 및 스팀을 함유하는 반응물을 상기 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계; 및,
- [22] c) 1,3-부타디엔을 수득하는 단계를 포함한다.
- [23] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 상기 제1 촉매의 제조방법은 a1) 망간, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 양이온을 갖는 금속의 전구체, 철의 전구체 및 비스무스 전구체를 포함한 제 1 용액을 준비하는 단계; b1) 폴리브덴 전구체를 용해시킨 제 2 용액을 준비하는 단계; c1) 상기 제 2 용액에 상기 제 1 용액을 적가하여 공침시키는 단계; d1) 상기 공침용액을 1~2시간 교반시킨 후, 수분을 제거하여 고체성분을 수득하는 단계; 및 e1) 상기 고체성분을 150~200°C에서 건조 후, 400~600°C로 열처리 하는 단계를 포함하여 제조되며,
- [24] 상기 제2 촉매는, a2) 아연 전구체 및 철 전구체를 증류수에 용해시키는 단계; b2) 상기 전구체 수용액에 1.5 내지 4.0 몰 농도의 수산화나트륨 용액을 혼합시키면서 공침 용액의 pH 범위를 6 내지 10으로 조절하는 단계; c2) 상기 pH가 조절된 혼합용액을 여과하여 고체 촉매를 얻는 단계; d2) 상기 고체 촉매를 70 내지 200°C에서 건조시키는 단계; e2) 상기 건조된 촉매를 350 내지 800°C에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조된다.

유리한 효과

- [25] 본 발명에서는 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 높은 활성을 보이는 1,3-부타디엔 제조용 촉매로서 4종의 금속성분만으로 구성된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 pH가 조절된 용액 상에서 공침시킨 아연 페라이트 촉매를 제조하고, 상기 두 촉매를 이용하여 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하여, 상기 두 촉매의 서로 다른 반응 특징을 융합하여, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 활성을 극대화하여 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있다. 본 발명에 의한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치는 추가적인 새로운 반응 장치 도입이나 기존 공정의 변화 없이, 기존의 석유화학산업에서 사용되던 촉매 반응 장치를 그대로 사용하면서 단순히 두 촉매의 물리적인 분리를 통해서 만으로도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있어, 바로 상용화 공정에 적용이 가능하다는 장점이 있다.

- [26] 또한 본 발명에 따른 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통해서 별도의 노르말-부탄 제거공정이나 노르말-부텐 분리공정 없이 높은 함량의 노르말-부탄을 포함하는 C4 혼합물을 반응물로 직접 사용하여 C4 혼합물 내 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 통해 1,3-부타디엔을 제조하는 것이 가능하다.
- [27] 본 발명에 의한 촉매 공정은 기존의 납사크래킹 공정에 의한 1,3-부타디엔 생산 공정과는 달리 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 통한 1,3-부타디엔 단독 생산 공정이기 때문에 늘어나는 1,3-부타디엔 수요 변화에 따른 능동적인 대처가 가능하여 시장 수요에 따른 최적화된 생산이 가능하다는 장점이 있다. 또한 석유화학산업에서 활용가치가 적은 C4 혼합물 또는 C4 라피네이트-3로부터 활용가치가 높은 1,3-부타디엔을 직접 제조함으로써, 저가의 C4 유분의 고부가가치화를 이룰 수 있어 석유의 활용도 측면에서, 즉 에너지 측면에서도 많은 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 제조예 1에 따른 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 제조예 3에 따른 아연 페라이트 촉매의 X-선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [30] 도 3은 본 발명에 의한 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3의 반응결과를 비교하여 나타낸 것이다.
- [31] 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 촉매 반응기에서 노르말-부텐 이성질체들에 대한 반응 활성 변화를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [33] 전술한 바와 같이, 본 발명은 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 종래의 기술에 비해 구성성분과 합성경로가 간단하여 촉매 제조의 재현성이 우수한 다성분계 비스무스 몰리브데이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매를 공침법을 통해 제조하고, 제조된 촉매를 이용하여 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성, 이를 통해 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하여 1,3-부타디엔을 제조하는 방법에 관한 것으로, 별도의 노르말-부탄 제거공정이나 노르말-부텐 분리공정을 거치지 않은 노르말-부탄을 높은 함량으로 포함하고 있는 C4 혼합물을 반응물로 사용하여 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻는 방법을 제공한다.
- [34] 상기 1,3-부타디엔 제조용 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치는 기존의 촉매 반응 장치를 그대로 사용하면서 충전 방식만 바꾸어 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치로의 구성이 가능하여 특별한 공정 추가 없이 기존의 상용 공정에 바로 적용할 수 있는바, 상기 반응기 내의 촉매 고정층으로서 다성분계 비스무스

몰리브데이트 계 촉매로 이루어진 제1 촉매와 페라이트 계로 이루어진 제2 촉매가 층상 구조를 이루며, 두 계열의 촉매들은 기존의 고정층 반응기에 함께 충전되는데, 본 반응에 아무런 활성을 보이지 않으며 고온에서도 매우 안정한 물질로 알려져 있는 석영 층에 의하여 단순히 물리적으로 분리되어 각각 독립적인 촉매 층을 이루게 된다.

- [35] 구체적으로, 본 발명에서 C4 혼합물이란 납사크래킹으로 생산된 C4 혼합물에서 유용한 화합물을 분리하고 남은 저가의 C4 라피네이트-3를 의미하며, 상기 C4 라피네이트-3는 대부분이 2-부텐(trans-2-Butene 및 cis-2-Butene), 노르말-부탄(n-Butane), 1-부텐(1-Butene)으로 구성된 C4 혼합물이다.
- [36] 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 높은 수율로 1,3-부타디엔을 얻기 위한 본 발명의 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에 충전되는 1,3-부타디엔 제조용 촉매로는 상술한 바와 같이, 4종의 금속성분으로 구성된 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매(제1 촉매)와 순수한 단일상의 아연 페라이트 촉매(제2 촉매)가 사용된다.
- [37] 상술한 바와 같이, 상기 제1 촉매는 4종의 금속성분으로 구성된 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매로서, 2가 양이온을 가지는 금속 성분, 3가 양이온을 가지는 금속 성분, 비스무스 및 몰리브덴을 구성 성분으로 가지며, 구성 성분의 종류 및 그 비에 따라 다양한 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매 제조가 가능하다. 상기 2가 양이온을 가지는 금속 성분으로는 바람직하게 망간, 코발트, 니켈이 사용되고, 가장 바람직하게는 코발트가 사용되는데, 본 발명의 일실시에 따르면 코발트, 철, 비스무스, 몰리브덴으로 구성된 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매를 사용한 경우가 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 가장 높은 활성을 보였다.
- [38] 한편, 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매 제조를 위한 금속 전구체는 통상적으로 당 분야에서 사용되는 것이면 어떠한 것도 사용이 가능한데, 본 발명에서는 코발트의 전구체로는 코발트 나이트레이트(Cobalt Nitrate), 철의 전구체로는 철 나이트레이트(Iron Nitrate), 비스무스의 전구체로는 비스무스 나이트레이트(Bismuth Nitrate), 몰리브덴의 전구체로는 암모늄 몰리브데이트(Ammonium Molybdate)를 사용하였다. 상기 전구체 비는 다양하게 변화하여 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매가 제조 가능하나, 본 발명에서 이루고자 하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통한 1,3-부타디엔 수율을 극대화 하기 위하여, 코발트/철/비스무스/몰리브덴 전구체 비를 1~10/1~5/0.1~2/5~20, 바람직하게는 9/3/1/12로 조절하였다.
- [39] 상기의 코발트, 철, 비스무스 전구체를 동시에 증류수에 용해시키고 몰리브덴 전구체를 따로 증류수에 용해시킨 후 서로 혼합하게 되는데, 이 때 전구체에 따라 용해도를 증가시키기 위하여 산성 용액(예를 들어, 질산) 등을 첨가할 수 있다. 전구체들이 완전하게 용해되면 코발트, 철, 비스무스가 포함된 전구체

용액을 폴리브덴이 포함된 전구체 용액에 주입시켜 금속성분들을 공침시킨다. 공침된 용액은 공침이 충분히 이루어지도록 0.5~24 시간, 바람직하게는 1~2 시간 동안 교반시킨다. 교반시킨 용액으로부터 진공 또는 원심농축기를 이용하여 수분 및 기타 액체 성분을 제거하여 고체 성분의 시료를 얻는다. 얻어진 고체 시료는 20~300°C, 바람직하게는 150~200°C에서 24시간 건조시킨다. 이렇게 생성된 고체 촉매를 전기로에 넣은 후 300~800°C, 바람직하게는 400~600°C, 더욱 바람직하게는 450~500°C의 온도를 유지하여 열처리함으로써 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 제조하였다.

- [40] 한편, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 높은 수율로 1,3-부타디엔을 얻기 위한 제2 촉매인 아연 페라이트 촉매는 단일상의 아연 페라이트 촉매로서, 촉매의 제조조건에 따라 촉매의 특성이 달라지며 그에 따라 촉매 활성이 달라진다. 본 발명자들은 미세한 pH 조절을 통해 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 고 활성을 나타내는 아연 페라이트 촉매를 제조하였으며, 공침시 공침 용액의 pH에 따라 아연 페라이트 촉매의 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응 활성이 달라진다는 것을 발견하였다. 즉 상기 제2 촉매는 아연 전구체 및 철 전구체의 공침시에 pH의 범위를 6 내지 10 범위로 조절하는 경우, 산화적 탈수소화 반응의 활성이 우수하며, 공침 용액의 pH를 9로 조절하는 경우가 가장 바람직하였다. 상기 pH와 관련하여 pH를 6 미만으로 조절하는 경우, 1,3-부타디엔 선택도가 떨어지는 것으로 알려진 알파-산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(III)이 형성되며, pH가 10을 초과하는 경우 반응활성이 저조하여 수율이 높지 않아 바람직하지 않다. 상기 아연 페라이트 촉매 제조를 위한 아연 전구체 및 철 전구체는 통상적으로 사용되는 전구체라면 어떠한 것도 사용 가능한데, 일반적으로는 클로라이드(Chloride) 전구체나 나이트레이트(Nitrate) 전구체를 사용하며, 본 발명에서는 아연 및 철의 전구체로 염화아연(Zinc Chloride)과 염화철(Iron Chloride)을 사용하였다.

- [41] 상기 아연 전구체 및 철 전구체는 철/아연 원자 수 비 값은 1.5 내지 2.5, 바람직하게는 2가 되도록 두 전구체 양을 조절하여 각각 증류수에 용해시킨 후 함께 혼합하는데, 상기 철/아연 원자 수 비 값이 1.5 ~ 2.5 범위를 벗어나는 경우에는 아연이 철 격자 내에 들어가지가 어렵거나, 촉매 활성이 매우 낮아지게 된다. 한편 아연 페라이트를 공침시키기 위하여 1.5 내지 4.0 몰 농도, 바람직하게는 3 몰 농도의 수산화나트륨 수용액을 별도로 제조한다. 상기 염기성 용액의 농도가 1.5 미만이면 페라이트 구조가 형성되기 어려우며, 4 몰 농도보다 높으면 세척시 수산기와 결합한 Na이온의 제거가 어렵고, 이로 인해 활성 저하가 나타나게 된다.

- [42] 아연 전구체 및 철 전구체로부터 아연 페라이트를 얻기 위해 증류수 매질에 실린지를 이용하여 전구체 수용액을 주입하는데, 이때 제조한 염기성 용액을 pH가 일정하게 유지되도록 속도를 조절하여 함께 주입하면서 공침 용액의 pH를 6 내지 10, 바람직하게는 9로 유지시키고, 공침이 충분히 이루어지도록

2~12시간, 바람직하게는 6~12시간 교반시킨다. 교반시킨 공침 용액은 고체 촉매가 침전되도록 충분한 시간동안 상 분리시키고, 감압여과기 등을 통해 침전된 고체 시료를 얻는다. 얻어진 고체 시료는 70~200°C, 바람직하게는 120~180°C에서 16시간 건조시키고, 건조된 촉매를 전기로에 넣은 후 350~800°C, 바람직하게는 500~700°C의 온도에서 열처리하여 순수한 단일상의 아연 페라이트 촉매를 제조하였다.

- [43] 본 발명에 따르면, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응은 반응물인 노르말-부텐이 촉매에 흡착한 후, 촉매 격자 내의 산소가 흡착된 노르말-부텐의 2개의 수소와 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하고, 반응물인 분자 산소가 촉매 격자의 빈 산소자리를 채워주는 경로로 반응이 진행된다. 따라서 촉매의 노르말-부텐 흡착을 통해 노르말-부텐을 활성화 시킬 수 있는 자리와 촉매 내 격자 산소의 성격이 반응 활성화에 영향을 미치며, 각기 다른 결정 구조를 가지는 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매들은 노르말-부텐을 흡착하고 활성화 시킬 수 있는 자리와 촉매 내 격자 산소의 특성이 서로 달라 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 촉매 활성 특성이 서로 다를 수 있음을 쉽게 예상할 수 있다. 특히, 본 발명의 실시예에 따르면 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매와 아연 페라이트 촉매는 노르말-부텐의 이성질체들에 대해 각각 다른 촉매 활성을 보이는데, 구체적으로는 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매의 경우 노르말-부텐 이성질체 중에서 1-부텐에 대한 반응 활성이 좋아 C4 혼합물 내 1-부텐의 함량이 많을수록 산화적 탈수소화 반응에 대한 활성이 높아질 것으로 예상되며, 아연 페라이트 촉매의 경우 노르말-부텐 이성질체 중에서 2-부텐에 대한 반응 활성이 1-부텐보다 좋아서 1-부텐과 2-부텐이 동시에 존재하는 C4 혼합물을 반응물로 사용할 경우 2-부텐에 대한 산화적 탈수소화 반응이 우세한 것으로 나타났다. 따라서 본 발명자들은 노르말-부텐 이성질체에 대해서 서로 반대되는 특성을 가진 두 촉매를 동시에 사용하면, C4 혼합물내의 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에의 활성을 극대화할 수 있을 것으로 예상하고, 본 발명의 실시예에 따라 두 촉매의 장점을 모두 살릴 수 있는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 사용하여 높은 수율로 1,3-부타디엔을 제조할 수 있었다.

- [44] 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매와 페라이트 계 촉매의 상승효과를 얻기 위한 반응 장치의 구성 방식은 크게 두 가지로 생각할 수 있다. 하나는 두 촉매를 기계적으로 혼합하여 단일 반응층에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 것이며, 다른 하나는 두 촉매를 연속 흐름식 2중 촉매 반응층에 물리적으로 분리하여 충전한 후 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 것이다. 그러나 본 발명의 실시예를 통하여 두 촉매를 물리적으로 혼합하는 것은 본 발명의 목적을 위해 바람직하지 않음을 발견하였다. 따라서 본 발명의 목적을 달성하기 위한 촉매 반응 장치는 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매가 물리적으로 분리되어 독립적인

촉매 층을 이루는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치가 적합하며, 이러한 사실은 본 발명의 실시예를 통하여 입증되었다.

- [45] 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하는 방식은 두 촉매의 충전 순서에 따라 두 가지로 나눌 수 있다. 페라이트 계 촉매에 의해 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응이 선행되고, 그 후 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매에 의해 본 반응이 수행되는 방법과, 반대로 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매에 의해 본 반응이 선행되고, 그 후 페라이트 계 촉매에 의해 반응이 연속적으로 수행되는 방법이 있다. 상기의 두 방법 모두 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용하여, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에서 상기 두 촉매의 상승효과에 의해 1,3-부타디엔의 수율을 높일 수 있을 것으로 기대되나, 노르말-부텐의 이성질체들(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)의 함량에 따라 바람직한 방법이 달라질 것으로 판단된다. 본 발명에서는 페라이트 계 촉매에 의한 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 선행하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치가 더 적합한 것으로 나타났으며, 이것은 본 발명에서 반응물로 사용한 C4 혼합물 내에는 2-부텐 함량이 1-부텐 함량보다 많았기 때문이라 판단된다. 통상적으로 석유화학산업에서 1-부텐의 활용가치가 2-부텐보다 많으며, 그에 따라 본 반응에 활용가능한 대부분의 C4 혼합물은 2-부텐을 1-부텐보다 많이 함유하고 있다. 따라서 페라이트 계 촉매에 의한 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응이 선행되고, 그 후 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매에 의해 본 반응이 수행되는 것이 일반적으로 더욱 바람직한 것으로 생각되며, 이러한 사실은 본 발명의 실시예를 통하여 입증되었다. 그러나 본 발명에서 이루고자 하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하는데 있어서, 촉매 충전 순서가 상기의 방법으로 국한되는 것이 아니라, 반응물 내 노르말-부텐 이성질체들의 함량에 따라 촉매 충전 순서는 달라질 수 있다.

- [46] 본 발명의 실험예에 의한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치의 구성 방법은 반응 장치를 추가하거나 반응기를 변경하지 않고도 쉽게 적용이 가능한 방법으로, 반응물과의 접촉순서에 대해 아연 페라이트 촉매, 분쇄하여 분말 형태로 만든 석영, 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 순서대로 반응기에 충전하는 것만으로 다성분계 비스무스 폴리브데이트 층과 아연 페라이트 촉매 층이 물리적으로 분리된 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성할 수 있는 방법이다. 상기 두 촉매들은 중간의 석영 층에 의하여 분리되며, 석영은 매우 안정하여 고온에서도 C4 혼합물과 반응이 일어나지 않기 때문에 상기 두 촉매를 물리적으로 분리하는데 적합한 물질로 생각된다. 그러나 본 발명에서 이루고자 하는 목적을 달성하기 위해, 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하는데 있어서 상기 두 촉매층의 분리를 위해 반드시 석영을 사용할 필요는 없으며, 단순히 상기 두 촉매층을 물리적으로 분리하기 위한 목적이기 때문에, 본 반응에 영향을 미치지 않는 어떠한 물질 혹은 장치를 이용하여도 무방하다.

- [47] 다음으로, 본 발명은 상기 다성분계 비스무스 폴리브데이트 계 촉매와

페라이트 계 촉매를 사용한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에 의한 산화적 탈수소화 반응을 통해 노르말-부텐의 공급원으로 별도의 노르말-부탄 제거공정 및 노르말-부텐 분리공정을 수행하지 않은 높은 함량의 노르말-부탄을 포함하는 C4 혼합물 또는 C4 라피네이트-3를 사용하여 1,3-부타디엔을 제조하는 방법을 제공한다.

- [48] 본 발명의 실험예에 따르면, 촉매반응을 위해 일자형 파이렉스 반응기에 반응물과의 접촉순서에 대해 페라이트 촉매, 석영, 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매를 순서대로 충전하고, 반응기를 전기로 안에 설치하여 반응온도를 일정하게 유지하였으며, 반응물이 반응기 안의 촉매층을 연속적으로 통과하면서 반응이 진행되도록 하였다. 반응 온도는 300~600°C, 바람직하게는 350~500°C, 더욱 바람직하게는 420°C를 유지하면서 반응을 수행하였으며, 노르말-부텐을 기준으로 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 50~5000h⁻¹, 바람직하게는 100~1000h⁻¹, 더욱 바람직하게는 150~500h⁻¹이 되도록 촉매 양을 설정하였다. 반응물로는 C4 혼합물, 공기, 스팀을 사용하였고, 주입되는 노르말-부텐 : 공기 : 스팀의 비율은 1 : 0.5~10 : 1~50, 바람직하게는 1 : 3~4 : 10~30로 설정하였다. 본 발명에서 노르말-부텐의 공급원인 C4 혼합물 또는 C4 라피네이트-3와 또 다른 반응물인 공기의 양은 질량유속조절기를 사용하여 정밀하게 조절하였으며, 스팀을 주입하기 위하여 액상의 물을 주사기 펌프를 사용하여 주입하면서 기화시켜 반응기에 공급되도록 하였다. 액상의 물이 주입되는 부분의 온도를 150~300°C, 바람직하게는 180~250°C로 유지하여 실린지 펌프에 의해 주입되는 물을 즉시 스팀으로 기화시켜 다른 반응물(C4 혼합물 및 공기)과 완전히 혼합되어 촉매층을 통과하게 하였다.
- [49] 본 발명의 촉매 상에서 반응하는 반응물 중 C4 혼합물은 0.5 내지 50중량%의 노르말-부탄, 40 내지 99중량%의 노르말-부텐 및 0.5 내지 10중량%의 그 외 기타 C4 화합물을 포함한다. 상기의 기타 C4 화합물은 예를 들어, 이소부탄, 사이클로부탄, 메틸 사이클로 프로판, 이소부텐 등을 의미한다.
- [50] 본 발명에 따른 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용하여, 페라이트 계 촉매와 다성분계 비스무스 폴리브레이트 계 촉매를 동시에 사용하면, 노르말-부탄 및 노르말-부텐을 포함하고 있는 저가의 C4 혼합물 또는 C4 라피네이트-3를 반응물로 사용하여도, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 의해 높은 수율의 1,3-부타디엔을 생산할 수 있다. 따라서 본 발명의 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통하여 별도의 노르말-부탄 제거공정 없이 20 중량% 이상의 높은 농도의 노르말-부탄이 포함된 C4 혼합물을 반응물로 직접 사용하여도 높은 노르말-부텐 전환율과 높은 1,3-부타디엔 선택도를 얻을 수 있다.
- [51] 또한 본 발명은 페라이트 계 촉매와 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매를 석영 층으로 분리하여 충전 시키기만 하면 종래 기술에 적용되던 촉매 반응

장치를 변경하지 않고도, 그대로 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치로서 사용할 수 있으므로 상용화 공정에 직접 손쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [52] 이하, 제조예, 실험예 및 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [53] 제조예 1
- [54] 다성분계 비스무스 폴리브데이트($\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$) 촉매의 제조
- [55] 코발트의 전구체로는 코발트 나이트레이트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 사용하였으며, 철의 전구체로는 철 나이트레이트 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 비스무스의 전구체로는 비스무스 나이트레이트 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 폴리브텐의 전구체로는 암모늄 폴리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 다른 금속 전구체들은 증류수에 잘 용해되나, 비스무스 나이트레이트 5수화물은 강한 산성 용액에서 잘 용해되므로 증류수에 질산용액을 첨가하여 비스무스 나이트레이트 5수화물을 따로 용해시켰다.
- [56] 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매의 제조를 위해, 코발트 : 철 : 비스무스 : 폴리브텐의 몰비를 9 : 3 : 1 : 12로 고정하고 촉매를 제조하였다. 코발트 나이트레이트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.94그램(g)과 철 나이트레이트 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 3.66그램(g)을 증류수(50ml)에 녹이고 교반하였으며, 이와는 별도로 1.47그램의 비스무스 나이트레이트 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 질산 3ml가 첨가된 증류수(15ml)에 넣어 교반하면서 녹였다. 비스무스가 완전히 용해된 것을 확인한 후 비스무스 용액을 코발트, 철의 전구체가 용해되어 있는 용액에 첨가하여 코발트, 철, 비스무스의 전구체가 용해되어 있는 산성 용액을 제조하였다. 또한 암모늄 폴리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 6.36그램을 증류수(100ml)에 녹이고 교반하여 따로 준비하였다. 준비된 니켈, 철, 비스무스 전구체가 용해되어 있는 산성 용액을 폴리브데이트 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 이렇게 생성된 상기 혼합 용액을 자력교반기를 이용하여 상온에서 1시간 교반 시킨 후, 침전된 용액으로부터 진공 또는 원심농축기를 이용하여 고체 시료를 얻었다. 얻어진 고체 시료를 175°C에서 24시간 건조시켰다. 생성된 고체 촉매를 전기로에 넣은 후 475°C의 온도를 유지하면서 열처리함으로써 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 X-선 회절분석 및 원소 성분 분석(ICP-AES)를 통하여 성공적인 제조를 확인하였으며, 그 결과는 각각 도 1 및 표 1과 같다. 도 1에 나타내었듯이 X-선 회절 분석 결과, 다성분계 비스무스 폴리브데이트는 일반적으로 문헌에 보고되는 것처럼 $\beta\text{-CoMoO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 들의 혼합된 상으로 형성되었으며, 원소 성분 분석(ICP-AES)을 통하여 분석 상의 오차 범위 내에서 우리가 원하는 금속 전구체 양이 정확히 공침된 것을 확인하였다.
- [57] 표 1

제조예 1에 따라 제조된 $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ 촉매의 원소 구성비 (Bi에 대한 다른 금속
성분의 상대적 비)

촉 매	Co	Fe	Bi	Mo
$\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	9.0	3.2	1.0	11.4

[58] 제조예 2

[59] 2가 양이온을 가지는 금속성분으로서 망간과 니켈을 사용한 다성분계
비스무스 폴리브레이트 촉매 제조

[60] 망간 및 니켈을 2가 양이온을 가지는 금속성분으로 포함하는 다성분계
비스무스 폴리브레이트 촉매 제조를 위해서 각각 망간 나이트레이트
6수화물($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.83그램(g), 니켈 나이트레이트 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
7.93그램(g)을 사용하였다. 상기 2가 양이온의 전구체의 종류와 양을
제외하고 모든 촉매 제조 조건을 제조예 1과 동일하게 하여 촉매를 제조하였다.
제조된 촉매는 원소 성분 분석(ICP-AES)을 통하여 분석 상의 오차 범위 내에서
우리가 원하는 금속 전구체 양이 정확히 공침된 것을 확인하였으며, 그 결과는
표 2와 같다.

[61] 표 2

촉 매	2가 양이온을 가지는 금속	Fe	Bi	Mo
$\text{Mn}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	9.1 (Mn)	3.1	1.0	11.3
$\text{Ni}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	8.7 (Ni)	3.2	1.0	12.0

[62] 비교제조예 1

[63] 다양한 2가 양이온을 가지는 금속성분으로 구성된 다성분계 비스무스
폴리브레이트 촉매 제조

[64] 비교를 위하여 제조예 1에서 제조된 촉매와 2가 양이온을 가지는 금속성분이
상이한 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매들을 제조하였다. 마스네슘, 구리,
아연을 2가 양이온을 가지는 금속성분으로 포함하는 다성분계 비스무스
폴리브레이트 촉매 제조를 위해서 각각 마그네슘 나이트레이트 6수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
6.99그램(g), 구리 나이트레이트 3수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 6.59그램(g),
아연 나이트레이트 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 8.11그램(g)을 사용하였다. 2가
양이온의 전구체의 종류와 양을 제외하고 모든 촉매 제조 조건을 제조예 1과
동일하게 하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 원소 성분 분석(ICP-AES)을
통하여 분석 상의 오차 범위 내에서 우리가 원하는 금속 전구체 양이 정확히
공침된 것을 확인하였으며, 그 결과는 표 3과 같다.

[65] 표 3

비교제조예 1에 따라 제조된 다양한 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매의 원소 구성비 (Bi에 대한 다른 금속 성분의 상대적 비)

촉 매	2가 양이온을 가지는 금속	Fe	Bi	Mo
Mg ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	8.7 (Mg)	3.0	1.0	11.5
Cu ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	8.8 (Cu)	2.8	1.0	11.8
Zn ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	8.6 (Zn)	3.1	1.0	12.0

[66] 제조예 3

[67] 아연 페라이트(ZnFe₂O₄) 촉매의 제조

[68] 아연의 전구체로 염화아연(ZnCl₂)을, 철의 전구체로는 염화철 6수화물(FeCl₃·6H₂O)을 사용하였으며, 아연 페라이트 촉매의 제조를 위해 염화아연 1.42그램(g)과 염화철 6수화물 5.61그램(g)을 증류수(100ml)에 녹이고 혼합한 후 교반하였다. 충분한 교반 후 전구체가 완전히 용해된 것을 확인하고, 전구체 수용액을 증류수(100ml)에 한 방울씩 떨어뜨리면서 pH 조절 및 공침을 위해 3몰 농도의 수산화나트륨 수용액을 함께 첨가하면서 공침 용액의 pH가 9가 되도록 조절하였다.

[69] 상기의 혼합용액은 충분한 교반이 이루어지도록 자력교반기를 이용하여 상온에서 12시간 교반시킨 후, 다시 상 분리를 위해 상온에서 12시간 동안 방치하였다. 침전된 용액을 감압여과기로 거르고 얻은 고체 시료를 175°C에서 16시간 건조시켰다. 생성된 고체 시료를 공기분위기의 전기로에서 650°C의 온도를 유지하여 열처리함으로써 단일 상의 아연 페라이트(ZnFe₂O₄) 상을 가지는 촉매를 제조하였다.

[70] 제조된 촉매는 X-선 회절분석 및 원소 성분 분석(ICP-AES)를 통하여 성공적인 제조를 확인하였으며, 그 결과는 각각 도 2 및 표 4와 같다. 도 2에 나타내었듯이 X-선 회절 분석 결과, 단일 상의 아연 페라이트 상이 잘 형성되었음을 확인하였고, 원소 성분 분석(ICP-AES)을 통하여 분석 상의 오차 범위 내에서 우리가 원하는 금속 전구체 양이 정확히 공침된 것을 확인하였다.

[71] 표 4

제조예 3에 따라 제조된 ZnFe₂O₄ 촉매의 원소 구성비 (Zn에 대한 다른 금속 성분의 상대적 비)

촉 매	Fe	Zn
ZnFe ₂ O ₄	2.2	1

[72] 비교 제조예 2

[73] 다양한 공침 용액의 pH에서 아연 페라이트(ZnFe₂O₄) 촉매 제조

[74] 비교를 위하여 공침 용액의 pH를 3 내지 5, 11 및 12로 조절된 것을 제외하고, 상기 제조예 3과 동일한 조건 하에서, 아연 페라이트 촉매를 제조하였다. 제조된

촉매는 X-선 회절분석을 통하여 형성된 상을 확인하였다. 낮은 pH(3 내지 5)에서 공침시킨 촉매는 아연 페라이트가 아닌 알파-산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)이 생성된 것으로 확인되었으며, pH 11 및 12에서 공침시킨 촉매들은 모두 단일 상의 아연 페라이트 상이 형성되었음을 확인하였다.

[75] 제조예 4

[76] 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 사용한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치의 구성

[77] 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 서로 다른 노르말-부텐 이성질체들에 대한 반응 특성을 융합하여, 상승효과를 얻기 위한 방법으로 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하였다. 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 이용한 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치는 종래의 기술에 의한 공정에서 사용하던 일자형 고정층 반응기에 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매를 충전하고, 석영을 분쇄하여 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매 층 위에 쌓은 후 다시 아연 페라이트 촉매를 충전하거나, 그 반대의 순서로 아연 페라이트 촉매 층과 석영 층, 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매 층 순서로 충전하는 방법으로 구성되었으며, 두 촉매 층은 석영층에 의하여 물리적으로 분리되어 독립적으로 작용할 수 있게 설계되었다. 이때 충전되는 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 양은 정확한 촉매 활성 비교를 위하여 각각의 촉매가 단일층 반응에 사용되는 촉매 양의 50%부피를 사용함으로써, 단일층 촉매 반응과 연속 흐름식 2중 촉매 반응에 사용한 촉매 부피의 총 양을 같게 하였다. 또한 두 촉매 층 분리를 위해 사용한 석영의 양은 반응에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 두 촉매 층의 물리적인 분리가 이루어 질 수 있는 최소한의 양을 사용하였다.

[78] 비교 제조예 3

[79] 다성분계 비스무스 폴리브레이트와 아연 페라이트를 기계적으로 혼합한 복합 산화물 촉매의 제조

[80] 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 서로 다른 반응 특징을 융합하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 활성을 극대화하기 위해, 두 촉매를 기계적으로 혼합한 복합 산화물 촉매를 제조하였다. 제조예 1에서와 같이 제조된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매 및 제조예 3에서와 같이 제조된 아연 페라이트 촉매를 함께 분쇄하여 기계적으로 혼합하였다. 이 때 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매 : 아연 페라이트 촉매의 혼합 비율이 50부피% : 50부피%인 혼합상의 복합 산화물 형태의 촉매를 제조하였다.

[81] 실험예 1

[82] C4 라피네이트-3 또는 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응

[83] 제조예 1에 의한 방법으로 제조된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매, 제조예 3에 의한 방법으로 제조된 아연 페라이트 촉매, 제조예 4에 의한

방법으로 준비된 상기 두 촉매의 순차적 충전에 의한 촉매 및 비교 제조에 3에 의한 방법으로 준비된 상기 두 촉매가 기계적으로 혼합된 촉매를 사용하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다. 반응물로는 C4 혼합물, 공기, 스팀을 사용하였으며, 반응기로는 일자형 파이렉스 반응기를 사용하였다. 상기의 모든 실험에서, 같은 노르말-부텐에 대한 공간속도를 기준으로 촉매 활성을 비교하기 위하여 사용한 촉매의 총 부피를 동일 하게하여 반응을 수행하였다. 반응물로 사용한 C4 혼합물의 조성은 하기 표 5와 같다. 반응물의 조성은 노르말-부텐 : 공기 : 스팀의 비율이 1 : 3.75 : 15이 되도록 각각 반응물의 주입속도를 설정하였다. 스팀은 반응기 입구에서 물의 형태로 주입되는데, 물은 200°C에서 스팀으로 직접 기화되어 다른 반응물인 C4 혼합물 및 공기와 함께 완전히 혼합되어 반응기에 유입되도록 반응 장치를 설계하였다. C4 혼합물과 공기의 양은 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 스팀의 양은 물이 담긴 실린지 펌프의 주입 속도를 조절함으로써 제어하였다. C4 혼합물내 노르말-부텐을 기준으로 공간속도(GHSV)가 475 h⁻¹이 되도록 촉매 양을 설정하였고, 반응 온도는 촉매 층의 온도가 420°C가 되도록 유지하여 반응을 수행하였다. 반응 후 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였고, 생성물에는 목표로 하는 1,3-부타디엔 이외에도, 완전 산화에 의한 이산화탄소, 크래킹에 의한 부산물, 노르말-부탄 등이 포함되어 있었다. 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 의한 노르말-부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도 및 1,3-부타디엔의 수율은 다음의 수학적 1, 2, 및 3에 의해 각각 계산하였다.

[84] 수학적 1

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 노르말-부텐의 몰수}}{\text{공급된 노르말-부텐의 몰수}} \times 100$$

[85] 수학적 2

$$\text{선택도(\%)} = \frac{\text{생성된 1,3-부타디엔의 몰수}}{\text{반응한 노르말-부텐의 몰수}} \times 100$$

[86] 수학적 3

$$\text{수율(\%)} = \frac{\text{생성된 1,3-부타디엔의 몰수}}{\text{공급된 노르말-부텐의 몰수}} \times 100$$

[87] 표 5

반응물로 사용된 C4 혼합물의 조성

조 성	분자식	질량 퍼센트(%)
이소-부탄	C ₄ H ₁₀	0.07
노르말-부탄	C ₄ H ₁₀	41.57
메틸 사이클로프로판	C ₄ H ₈	0.09
트랜스-2-부텐	C ₄ H ₈	33.94
1-부텐	C ₄ H ₈	7.52
이소부틸렌	C ₄ H ₈	0.02
시스-2-부텐	C ₄ H ₈	16.48
사이클로 프로판	C ₄ H ₈	0.29
이소-펜탄	C ₅ H ₁₂	0.02
합 계		100

[88] 실시예 1

[89] 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 반응 활성화

[90] 제조에 1 및 2의 방법에 의해 제조된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 제조에 3의 방법에 의해 제조된 아연 페라이트 촉매를 실험에 1의 방법에 따라 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며 그 결과는 표 6과 도 3에 나타내었다. 아연 페라이트 촉매가 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매보다 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에서 더 높은 1,3-부타디엔 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 다른 결정 구조를 가지는 다성분계 비스무스 폴리브레이트 계 촉매와 페라이트 계 촉매들은 노르말-부텐을 흡착하고 활성화 시킬 수 있는 자리와 촉매 내 격자 산소의 특성이 서로 달라, 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 촉매 활성이 서로 달라진 것으로 예상된다.

[91] 표 6

다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 반응 활성화

촉 매	노르말-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	1,3-부타디엔 수율(%)
다성분계 비스무스 폴리브레이트 (Co ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁)	66.9	90.7	60.6
Mn ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	54.7	88.8	48.6
Ni ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	58.8	89.7	52.7
아연 페라이트 (ZnFe ₂ O ₄)	78.4	92.3	72.3

[92] 주목할 만한 점은 C4 혼합물 내에 노르말-부텐 이성질체들에 대한 활성이 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매상에서 다르다는 것이며, 그 결과는 표 7과 도 4에 나타내었다. 각각의 노르말-부텐 이성질체들에

대한 반응 활성은 다음의 수학적 식 4, 5, 6에 의하여 계산하였다. 표 7에서 볼 수 있듯이 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매는 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에서 1-부텐에 대한 활성이 2-부텐(트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)에 대한 활성보다 좋으나, 아연 페라이트 촉매는 2-부텐(트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)에 대한 활성이 1-부텐에 대한 활성보다 좋은 것으로 나타났다. 따라서 상기 두 촉매를 동시에 사용하여 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하면 두 촉매의 상승작용에 의해 모든 노르말-부텐 이성질체들에 대한 활성이 좋아져 1,3-부타디엔 수율을 높일 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 상기에 전술한 바와 같이 두 촉매의 상승작용을 도모하기 위해 비교예 3에서는 두 촉매의 기계적 혼합에 의한 복합 산화물 촉매를 이용한 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을, 실시예 2에서는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용한 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[93] 표 7

다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매와 아연 페라이트 촉매의 노르말-부텐 이성질체 각각에 대한 반응 활성

촉 매	1-부텐 전환율(%)	트랜스-2-부텐 전환율(%)	시스-2-부텐 전환율(%)
다성분계 비스무스 몰리브데이트 (Co ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁)	86.3	63.0	65.8
아연 페라이트 (ZnFe ₂ O ₄)	64.0	82.0	77.6

[94] 수학적 식 4

$$1\text{-부텐 전환율}(\%) = \frac{\text{반응한 } 1\text{-부텐의 몰수}}{\text{공급된 } C_4 \text{ 혼합물 내에 포함된 } 1\text{-부텐의 몰수}} \times 100$$

[95] 수학적 식 5

$$2\text{-트랜스-부텐 전환율}(\%) = \frac{\text{반응한 } 2\text{-트랜스-부텐의 몰수}}{\text{공급된 } C_4 \text{ 혼합물 내에 포함된 } 2\text{-트랜스-부텐의 몰수}} \times 100$$

[96] 수학적 식 6

$$2\text{-시스-부텐 전환율}(\%) = \frac{\text{반응한 } 2\text{-시스-부텐의 몰수}}{\text{공급된 } C_4 \text{ 혼합물 내에 포함된 } 2\text{-시스-부텐의 몰수}} \times 100$$

[97] 비교예 1

[98] 다양한 2가 양이온을 금속성분으로 가지는 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매 활성

[99] 비교 제조예 1의 방법에 의해 제조된 각각 다른 2가 양이온을 금속성분으로

가지는 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매 상에서 실험예 1의 방법에 따라 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과는 표 8과 같다. 각각의 금속성분에 따라 촉매마다 형성된 상이 다르며, 그에 따라 촉매 표면의 특성과 촉매 내 격자 산소의 성격의 변화에 의해 제조된 촉매들은 각각 다른 활성을 나타낸 것으로 판단된다. 표 6과 표 8을 비교하여 볼 때 코발트가 2가 양이온으로 포함된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매가 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응에 가장 높은 활성을 보였으며, 따라서 본 발명이 이루고자 하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하는 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매로써 $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ 촉매가 가장 적합한 것으로 판단된다.

[100] 표 8

촉매 내 다른 2가 양이온을 가지는 금속성분을 포함한 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매의 반응 활성

촉매	노르말-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	1,3-부타디엔 수율(%)
$\text{Mg}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	39.0	81.4	31.8
$\text{Cu}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	12.6	42.9	5.4
$\text{Zn}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	42.9	92.5	39.7

[101] 비교예 2

[102] 다양한 공침 용액의 pH에서 제조된 아연 페라이트 촉매의 반응 활성

[103] 비교 제조예 2의 방법에 의해 제조된 각각 다른 공침 용액의 pH에서 제조된 아연 페라이트 촉매 상에서 실험예 1의 방법에 따라 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과는 표 8과 같다. 각각의 공침 용액의 pH에 따라 형성된 상이 다르며, 그에 따라 촉매 표면의 특성과 촉매 내 격자 산소의 성격의 변화에 의해 제조된 촉매들은 각각 다른 활성을 나타낸 것으로 판단된다. 표 6과 표 9를 비교하여 볼 때 pH 9에서 공침된 아연 페라이트 촉매가 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응에 가장 높은 활성을 보였으며, 따라서 본 발명이 이루고자 하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 구성하는 아연 페라이트 촉매로써 공침 용액의 pH가 9에서 제조된 아연 페라이트 촉매가 가장 적합한 것으로 판단된다.

[104] 표 9

다양한 공침 용액의 pH에서 제조된 아연페라이트 촉매의 반응 활성

촉매제조시 pH	노르말-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	1,3-부타디엔 수율(%)
3	17.0	45.0	7.7
4	30.4	68.7	20.9
5	42.8	77.0	32.9
11	29.7	68.6	20.3
12	15.6	27.7	4.3

[105] 비교예 3

[106] 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 기계적으로 혼합한 촉매의 반응 활성

[107] 비교제조예 3의 방법에 의해 준비된 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 기계적으로 혼합한 복합 산화물 촉매 상에서 실험예 1의 방법에 따라 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 표 10과 도 3에 나타내었다. 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 기계적으로 혼합한 촉매는 각 촉매를 단독으로 사용하여 반응을 수행했을 때보다(실시에 1, 표 6) 반응 활성이 크게 감소하였는데, 이는 두 촉매가 서로 접촉함으로써 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응에 대한 각각의 촉매 작용을 서로 방해하여 노르말-부텐에 대한 반응 활성이 감소한 것으로 판단된다.

[108] 표 10

다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 기계적으로 혼합한 복합 산화물 촉매의 반응 활성

촉 매	노르말-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	1,3-부타디엔 수율(%)
기계적 혼합한 복합 산화물 (다성분계 비스무스 폴리브레이트 + 아연 페라이트)	28.9	61.7	17.8

[109] 실시예 2

[110] 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통한 산화적 탈수소화 반응의 반응 활성

[111] 제조예 1 및 3의 방법에 의해 준비된 촉매를 사용하여 실험예 1의 방법에 따라 C4 혼합물의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 표 11과 도 3에 나타내었다. 표 11에 나타난 바와 같이, 아연 페라이트 촉매상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 먼저 수행한 경우, 즉 아연 페라이트 촉매가 반응물에 대해 먼저 반응에 이용될 경우에는 1,3-부타디엔 수율이 증가하였으나, 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매가 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 먼저 수행한 경우, 즉 다성분계 비스무스 폴리브레이트 촉매가

먼저 반응에 이용될 경우에는 1,3-부타디엔 수율이 감소하였다. 이것은 C4 혼합물 내의 노르말-부텐 이성질체들의 함량에 따른 것으로, 본 발명의 목적을 달성하기 위해 사용한 C4 혼합물 내에는 2-부텐(50.4중량%)이 1-부텐(7.5중량%)에 비하여 많이 포함되어 있어서 2-부텐에 대한 활성이 우수한 페라이트 촉매상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 먼저 수행했기 때문에 1,3-부타디엔 수율이 증가한 것으로 생각된다. 오히려 C4 혼합물 내에 1-부텐 함량이 많아지면, 1-부텐에 대해 활성이 우수한 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 선행할 경우, 더 우수한 두 촉매의 상승효과를 확인할 수 있을 것으로 기대된다. 본 발명에서는 아연 페라이트 촉매상에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 선행할 경우, 즉 반응물에 대해 아연 페라이트 촉매가 먼저 위치할 경우, 보다 우수한 1,3-부타디엔 수율을 얻을 수 있었다. 그러나 반응물의 조성은 다양하게 변화할 수 있으므로 본 발명이 이러한 촉매 층 순서에 국한되는 것은 아니다.

[112] 표 11

다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매와 아연 페라이트 촉매를 활용한 연속 흐름식

2중 촉매 반응 장치를 통한 산화적 탈수소화 반응의 반응 활성

촉 매	연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에서 촉매의 위치 (반응물에 대해 위층의 촉매에서 반응이 먼저 진행됨)	노르말-부텐 전환율(%)	1,3-부타디엔 선택도(%)	1,3-부타디엔 수율(%)
다성분계 비스무스 몰리브데이트 + 아연 페라이트	위층 : 다성분계 비스무스 몰리브데이트 아래층 : 아연 페라이트	80.1	96.6	77.4
아연 페라이트 + 다성분계 비스무스 몰리브데이트	위층 : 아연 페라이트 아래층 : 다성분계 비스무스 몰리브데이트	84.2	97.5	82.1

[113] 요약하면, 상기 두 촉매를 활용하여 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통해 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행한 결과 단일 촉매를 사용하여 본 반응을 수행한 경우보다 더 높은 1,3-부타디엔 수율을 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 본 발명에 따른 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 통해 노르말-부텐 이성질체 중에서 1-부텐에 대한 반응 활성이 높은 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매와 2-부텐에 대한 반응 활성이 높은 아연 페라이트 촉매의 특성을 융합하여, 본 발명의 목적대로 모든 노르말-부텐의 이성질체들에 대한 산화적 탈수소화 반응 활성을 높여 1,3-부타디엔 수율을 높일 수 있음을 보여준다. 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에서 아연 페라이트 촉매가 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 선행한 경우, 즉 아연 페라이트 촉매가 위층, 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매가 아래층에 충전되어 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행한 경우, 수학적 4, 5, 6에 의해

계산된 C4 혼합물 내에 노르말-부텐 이성질체들에 대한 활성은 표 12과 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 노르말-부텐 이성질체들에 대한 활성 변화를 보면 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에서의 두 촉매의 상승 작용을 더욱더 명확하게 알 수 있다. 각각의 촉매를 사용한 경우 보다 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에서 노르말-부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행할 경우 모든 노르말-부텐의 이성질체들에 대해 좋은 활성을 나타내고, 이에 따라 1,3-부타디엔 수율이 높아진 것을 알 수 있다.

[114] 표 12

연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치에서의 노르말-부텐 이성질체 각각에 대한 반응 활성

반응물에 대한 촉매의 접촉 순서	1-부텐 전환율(%)	트랜스-2-부텐 전환율(%)	시스-2-부텐 전환율(%)
아연 페라이트 + 다성분계 비스무스 몰리브데이트	83.6	83.6	85.9

청구범위

- [1] a) 반응기에 촉매 고정층으로서, 비스무스 폴리브데이트계의 제1 촉매 및 페라이트계 제2 촉매를, 석영층에 의하여 분리된 층상구조를 이루도록 적층하여 충전시키는 단계;
- b) 노르말 부텐을 포함하는 C4 혼합물, 공기 및 스팀을 함유하는 반응물을 상기 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적-탈수소화 반응을 진행시키는 단계; 및,
- c) 1,3-부타디엔을 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 흐름식 2중 촉매 반응 장치를 이용한 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [2] 제1항에 있어서, 상기 C4 혼합물은 0.5 내지 50중량%의 노르말-부탄, 40 내지 99중량%의 노르말-부텐 및 0.5 내지 10중량%의 잔여 C4 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [3] 제1항에 있어서, 상기 반응물은 노르말-부텐 : 공기 : 스팀이 1 : 0.5~10 : 1~50의 비율로 포함된 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [4] 제1항에 있어서, 상기 b) 단계의 반응은 300~600°C의 반응온도 및 50~5000h⁻¹의 공간속도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [5] 제1항에 있어서, 상기 제1 촉매는,
- a1) 망간, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 양이온을 갖는 금속의 전구체, 철의 전구체 및 비스무스 전구체를 포함한 제 1 용액을 준비하는 단계;
- b1) 폴리브덴 전구체를 용해시킨 제 2 용액을 준비하는 단계;
- c1) 상기 제 2 용액에 상기 제 1 용액을 적가하여 공침시키는 단계;
- d1) 상기 공침용액을 1~2시간 교반시킨 후, 수분을 제거하여 고체성분을 수득하는 단계; 및
- e1) 상기 고체성분을 150~200°C에서 건조 후, 400~600°C로 열처리 하는 단계를 포함하여 제조되는 4종 금속을 포함하는 비스무스 폴리브데이트 촉매인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [6] 제5항에 있어서, 상기 2가 양이온을 갖는 금속은 코발트인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [7] 제5항에 있어서, 상기 2가 양이온을 갖는 금속의 전구체 : 상기 철의 전구체 : 비스무스전구체 : 폴리브덴 전구체의 몰비가 7~10: 2~4 : 1 : 5~20인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [8] 제5항에 있어서, 상기 a1) 단계의 상기 2가 양이온 금속성분의 전구체는 망간 나이트레이트, 코발트 나이트레이트 또는 니켈 나이트레이트이며, 철의 전구체는 철 나이트레이트이고, 상기 비스무스 전구체는 비스무스 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의 제조방법.
- [9] 제5항에 있어서, 상기 b1) 단계의 폴리브덴 전구체는 암모늄

- 몰리브데이트(Ammonium Molybdate)인 것을 특징으로 하는
1,3-부타디엔의 제조방법.
- [10] 제1항에 있어서, 상기 제2 촉매는,
a2) 아연 전구체 및 철 전구체를 증류수에 용해시키는 단계;
b2) 상기 전구체 수용액에 1.5 내지 4.0 몰 농도의 수산화나트륨 용액을
혼합시키면서 공침 용액의 pH 범위를 6 내지 10으로 조절하는 단계;
c2) 상기 pH가 조절된 혼합용액을 여과하여 고체 촉매를 얻는 단계;
d2) 상기 고체 촉매를 70 내지 200°C에서 건조시키는 단계;
e2) 상기 건조된 촉매를 350 내지 800°C에서 열처리하는 단계를 포함하여
제조되는 아연 페라이트 촉매인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의
제조방법.
- [11] 제10항에 있어서, 상기 a2) 단계의 상기 아연 전구체 및 철 전구체의
철/아연의 원자수비는 1.5 ~ 2.5인 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔의
제조방법.
- [12] 제10항에 있어서, 상기 a2) 단계의 상기 아연 전구체 및 철의 전구체는 아연
및 철의 클로라이드 또는 나이트레이트 물질인 것을 특징으로 하는
1,3-부타디엔의 제조방법.
- [13] 제1항에 있어서, 상기 C4 혼합물 내에 1-부텐이 2-부텐에 비하여 다량
함유되는 경우, 상기 a) 단계에서 상기 촉매 고정층은 위쪽으로부터 제1
촉매/석영층/제2 촉매의 순서로 적층되는 것을 특징으로 하는
1,3-부타디엔의 제조방법.
- [14] 제1항에 있어서, 상기 C4 혼합물 내에 2-부텐이 1-부텐에 비하여 다량
함유되는 경우, 상기 a) 단계에서 상기 촉매 고정층은 위쪽으로부터 제2
촉매/석영층/제1 촉매의 순서로 적층되는 것을 특징으로 하는
1,3-부타디엔의 제조방법.

FIGURE

FIG. 1

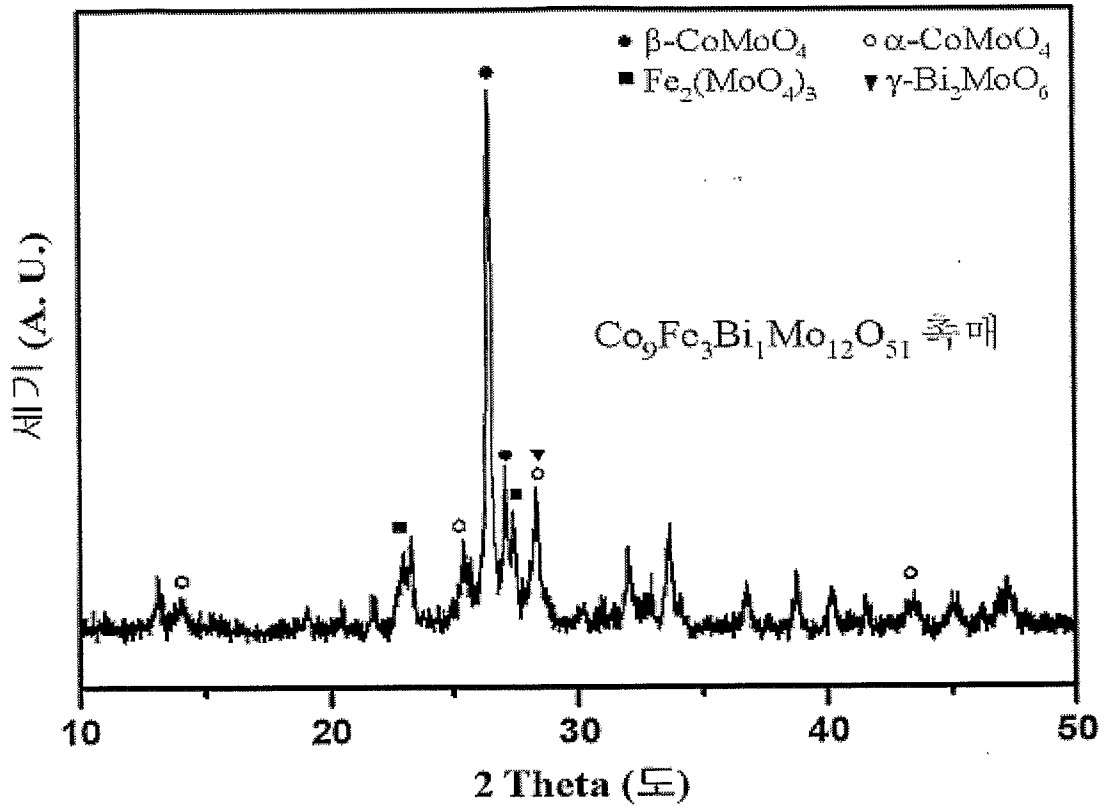


FIG. 2

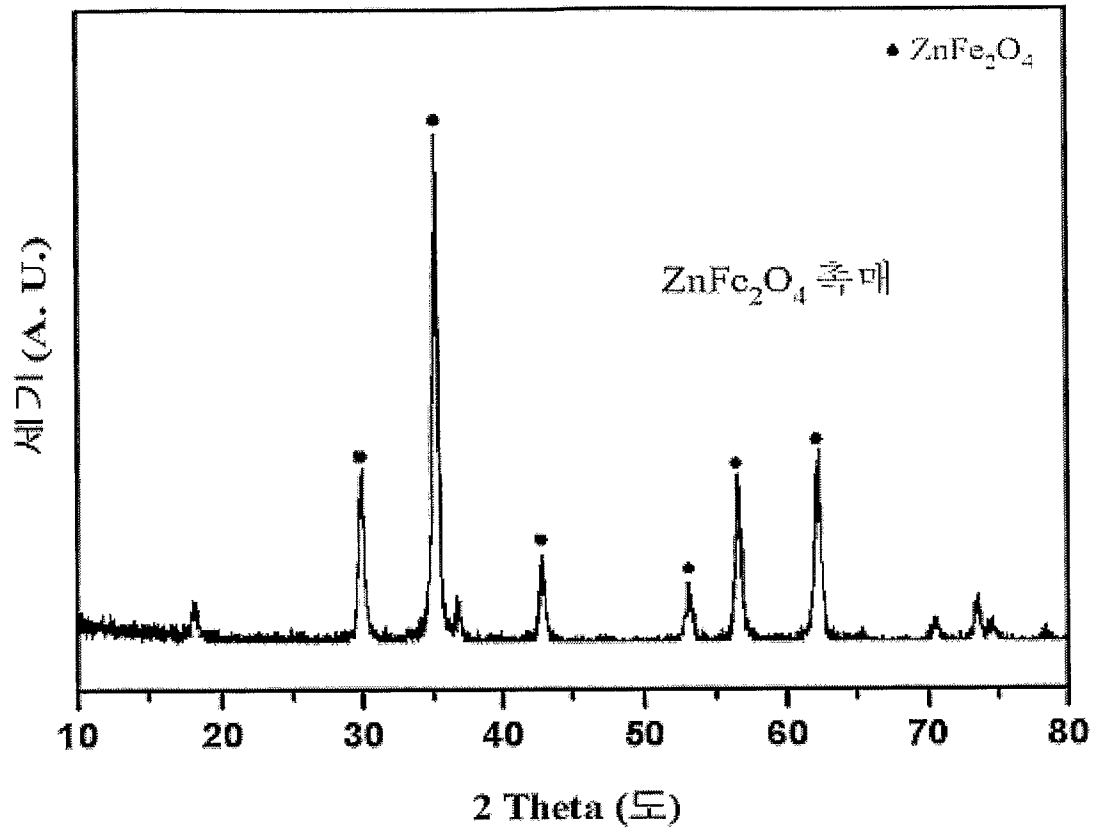


FIG. 3

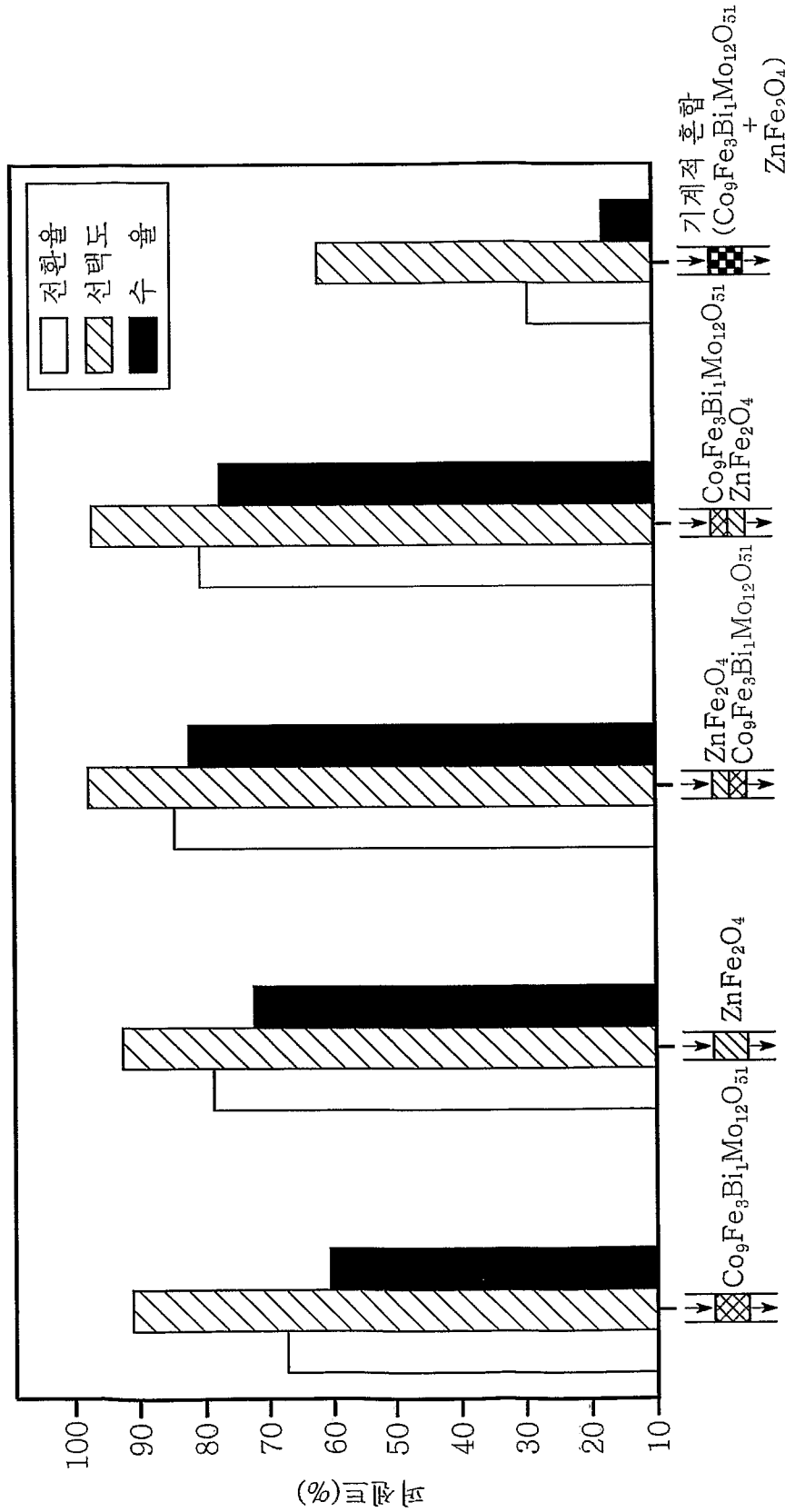


FIG. 4

