(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0068351
(43) 공개일자 2017년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/70 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01) *B01J 23/78* (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/70 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0179406
(22) 출원일자 2015년12월15일
심사청구일자 2017년06월07일
(30) 우선권주장
1020150174676 2015년12월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
서명지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
민윤재
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 18 항

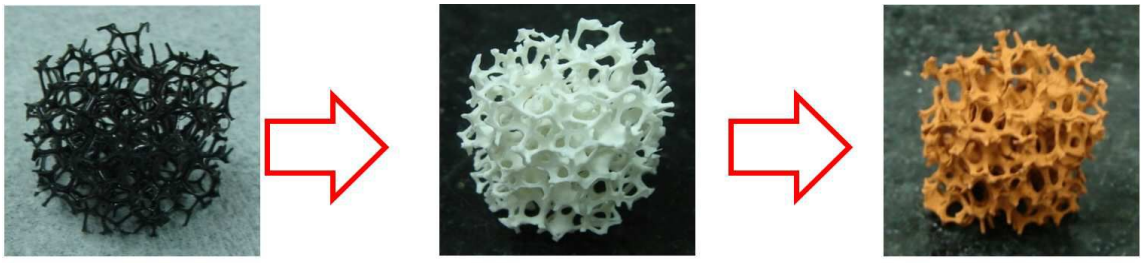
(54) 발명의 명칭 **산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 규산알루미늄 지지체 및 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]

AB_2O_4

상기 A는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 B는 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

본 발명에 따르면 다공성 구조로부터 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어함으로써, 생성물에 대한 선택도가 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/26 (2013.01)
B01J 23/78 (2013.01)
B01J 29/06 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0234 (2013.01)

(72) 발명자
고동현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
차경용
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
백세원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
한준규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 규산알루미늄 지지체 및 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

[화학식 1]

$$AB_2O_4$$

(상기 A는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 B는 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 A는 Cu, Ra, Ba, Sr, Ca, Be, Zn, Mg, Mn, Co 및 Fe(Ⅱ)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 B는 Al, Fe(Ⅲ), Cr, Ga, In, Ti, La 및 Ce로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 규산알루미늄 지지체의 규산알루미늄은 금속산화물, 금속탄화물, 금속질화물 및 수화규산알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 규산알루미늄 지지체의 규산알루미늄은 카올린계 광물인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 규산알루미늄 지지체는 1 내지 500 ppi(pores per inch)의 다공 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매에 대하여 1 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 1,3-부타디엔 선택도가 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 9

다공성 고무에 규산알루미늄을 침지하여 코팅하는 단계;

상기 규산알루미늄이 코팅된 다공성 고무를 소성하는 단계;

다공성 규산알루미늄 지지체를 수득하는 단계;

금속산화물이 포함된 촉매 슬러리, 또는 상기 금속산화물의 전구체가 포함된 공침물 슬러리를 제조하는 단계;

상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및

상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 다공성 고무에 규산알루미늄을 침지하여 코팅하는 단계는 규산알루미늄 슬러리를 제조하는 단계; 다공성 고무를 상기 규산알루미늄 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및 상기 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무를 에어레이션(aeration) 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 규산알루미늄이 코팅된 다공성 고무의 소성은 1,200 내지 2,000 ℃에서 1 내지 4시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 다공성 고무는 소성 시 300 내지 800 ℃의 온도에서 연소되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 다공성 고무는 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 촉매 슬러리는 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 물에 희석하여 제조되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[화학식 1]

$$AB_2O_4$$

(상기 A는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 B는 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다)

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속산화물 및 물의 중량비는 10:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계는 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 에어레이션 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체의 건조는 80 내지 160 ℃에서 0.5 내지 24시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 18

제9항에 있어서,

상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체의 소성은 0.5 내지 10 ℃/min 승온 속도로 400 내지 800 ℃까지 승온시킨 후, 2 내지 16시간 유지하여 실시되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 구조로부터 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어함으로써, 생성물에 대한 선택도가 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1,3-부타디엔은 석유화학 제품의 중간체로서 전세계적으로 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있다. 상기 1,3-부타디엔은 납사 크래킹, 부텐의 직접 탈수소화 반응, 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등을 이용해 제조되고 있다. 그러나, 상기 납사 크래킹 공정은 높은 반응 온도로 인해 에너지 소비량이 많을 뿐만 아니라, 1,3-부타디엔 생산만을 위한 단독 공정이 아니기 때문에, 1,3-부타디엔 이외에 다른 기초 유분이 잉여로 생상된다는 문제가 있다. 또한, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응은 열역학적으로 불리할 뿐만 아니라, 흡열반응으로써 높은 수율의 1,3-부타디엔 생산을 위해 고온 및 저압의 조건이 요구되어, 1,3-부타디엔을 생산하는 상용화 공정으로는 적합하지 않다.

[0003] 한편, 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 촉매의 존재 하에 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리한 이점을 갖는다. 또한, 부텐의 직접 탈수소화 반응과 달리 발열 반응이므로, 직접 탈수소화 반응에 비해 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있고, 추가적인 열 공급을 필요로 하지 않아 1,3-부타디엔 수요를 충족시킬 수 있는 효과적인 단독 생산 공정이 될 수 있다. 하지만, 상기 산화적 탈수소화 반응은, 고온의 반응 조건에 의한 높은 발열량이 금속산화물 촉매의 활성 및 내구성에 영향을 미치며, 이로 인해 1,3-부타디엔에 대한 선택도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 반응 공정 시스템을 용이하게 하기 위해 고압의 반응 조건이 적용되는 경우, COx가 생성되는 부반응에 의한 발열량이 더욱 커지게 되므로 촉매의 활성 감소 및 성능 저하 속도가 빨라지는 문제가 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하고자, 기공 분자체 구조를 갖는 제올라이트를 촉매의 지지체로 이용하거나, 촉매의 표면

을 상기 제올라이트로 코팅하는 등의 여러 기술들이 보고되고 있으나, 상기 제올라이트의 기공의 크기는 매우 미세하여, 발열 완화가 미미하다는 단점이 있다. 따라서, 이러한 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응으로 인한 발열을 보다 효과적으로 완화시킬 수 있는 촉매에 대한 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US 5041401 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위해, 다공성 구조로부터 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어함으로써, 생성물에 대한 선택도가 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다공성 규산알루미늄 지지체 및 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] AB_2O_4

[0012] 상기 A는 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 B는 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[0013] 또한 본 발명은 다공성 고무에 규산알루미늄을 침지하여 코팅하는 단계; 상기 규산알루미늄이 코팅된 다공성 고무를 소성하는 단계; 다공성 규산알루미늄 지지체를 수득하는 단계; 금속산화물이 포함된 촉매 슬러리, 또는 상기 금속산화물의 전구체가 포함된 공침물 슬러리를 제조하는 단계; 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 소성하는 단계를 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면 다공성 구조로부터 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어함으로써, 생성물에 대한 선택도가 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 제조 과정에 따른 다공성 고무, 다공성 규산알루미늄 지지체 및 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 실사이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0017] 본 발명자들은 산화적 탈수소화 반응용 촉매에 대해 지속적으로 연구한 결과, 다공성 고무를 이용하여 촉매 지지체를 제조할 경우, 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 완화시켜 생성물에 대한 고선택성을 유

지할 수 있는 것을 확인하여 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[0019] 본 발명에 의한 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0020] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 다공성 규산알루미늄 지지체 및 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1

[0021] AB_2O_4

[0022] 상기 A는 일례로 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 Cu, Ra, Ba, Sr, Ca, Be, Zn, Mg, Mn, Co 및 Fe(Ⅱ)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Zn, Mg, Mn 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0023] 상기 B는 일례로 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 Al, Fe(Ⅲ), Cr, Ga, In, Ti, La 및 Ce로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Al, Fe(Ⅲ) 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물은 일례로 스피넬(spinel) 구조를 갖는 금속산화물일 수 있다. 상기 스피넬 구조는 등축정계에서 단위격자 중에 8개의 2가 양이온, 16개의 3가 양이온 및 32개의 산소 이온으로 이루어지고, 상기 산소 이온은 대체적으로 면심입방격자를 만들며, 그 사이에 2가 양이온(A) 및 3가 양이온(B)이 채워지는 구조로 이해될 수 있다.

[0025] 상기 금속산화물은 일례로 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매에 대하여 1 내지 50 중량%, 1 내지 30 중량%, 5 내지 30 중량%, 2 내지 15 중량%, 혹은 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응이 개시되는 효과가 있다.

[0026] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체는 일례로 스펀지형 지지체일 수 있고, 이 경우 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어하는 효과가 있다.

[0027] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체의 규산알루미늄은 일례로 금속산화물, 금속탄화물, 금속질화물 및 수화규산알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또 다른 예로 상기 규산알루미늄은 카올린계 광물(kaolin mineral)일 수 있고, 구체적인 예로, 카올리나이트(kaolinite), 디카이트(dickite), 내크라이트(nacrite), 할로이사이트(halloysite), 코디어라이트(cordierite), 규조토(diatomite), 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC), 탄화텅스텐(WC), 알루미나(Al_2O_3), 뮬라이트(Mullite) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 경우 산화적 탈수소화 반응에 비활성이거나, 매우 낮은 촉매 활성을 가져, 촉매의 금속산화물과 비경쟁적인 물리적 지지체로써 효과가 있다.

[0028] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체는 일례로 1 내지 500 ppi(pores per inch), 1 내지 300 ppi, 혹은 1 내지 100 ppi의 다공 분포를 가질 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응 시 생성물에 대한 고선택성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0029] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체의 기공의 평균입경은 일례로 0.2 내지 10 ㎜, 0.5 내지 5 ㎜, 1 내지 5 ㎜, 혹은 0.5 내지 3 ㎜일 수 있고, 이 범위 내에서 기체상 반응물 및 생성물의 촉매 표면에 대한 흡착 및 탈착을 용이하게 하여 기체유동을 원활히 하는 효과가 있다.

[0030] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체는 일례로 액체 함침법에 의해 측정된 기공부피로부터 계산된 기공률이 전체 체적의 10 내지 99 %, 30 내지 98 %, 70 내지 99 %, 혹은 70 내지 98 %일 수 있고, 이 범위 내에서 발열반응에 의해 발생한 열의 체류를 완화시키므로 발열반응에서 발생하는 열을 효과적으로 제어하여 생성물에 고선택성을 유지하는 효과가 있다.

[0031] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체는 일례로 액체 함침법에 의해 측정된 기공부피로부터 계산된 세공 용적이 0.1 내지 120 cm^3/g, 0.1 내지 60 cm^3/g, 20 내지 60 cm^3/g, 0.1 내지 45 cm^3/g, 5 내지 45 cm^3/g, 혹은 0.1 내지 10

cm^3/g일 수 있다.

[0032] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 스펀지형 촉매일 수 있고, 이 경우 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 용이하게 제어하는 효과가 있다.

[0033] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 1 내지 500 ppi, 1 내지 300 ppi, 혹은 1 내지 100 ppi의 다공 분포를 가질 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응 시 생성물에 대한 고선택성을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0034] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 기공의 평균입경은 일례로 일례로 1 내지 10 ㎜, 1 내지 5 ㎜, 혹은 1 내지 3 ㎜일 수 있고, 이 범위 내에서 기체상 반응물 및 생성물의 촉매 표면에 대한 흡착 및 탈착을 용이하게 하여 기체유동을 원활히 하는 효과가 있다.

[0035] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 액체 함침법에 의해 측정된 기공부피로부터 계산된 기공률이 전체 체적의 10 내지 99 %, 30 내지 98 %, 70 내지 99 %, 혹은 70 내지 98 %일 수 있고, 이 범위 내에서 발열반응에 의해 발생한 열의 체류를 완화시키므로 발열반응에서 발생하는 열을 효과적으로 제어하여 생성물에 고선택성을 유지하는 효과가 있다.

[0036] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 액체 함침법에 의해 측정된 기공부피로부터 계산된 세공 용적이 0.1 내지 120 cm^3/g, 0.1 내지 60 cm^3/g, 20 내지 60 cm^3/g, 0.1 내지 45 cm^3/g, 5 내지 45 cm^3/g, 혹은 0.1 내지 10 cm^3/g일 수 있다.

[0037] 상기 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 존재 하에 올레핀과 산소가 반응하여 공액디엔 및 물을 생성하는 반응을 의미하고, 구체적인 예로 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔 및 물을 생성하는 반응일 수 있다.

[0038] 상기 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 반응기는 산화적 탈수수화 반응에 사용될 수 있는 반응기인 경우 특별히 제한되지 않으나, 일례로 설치된 촉매층의 반응온도가 일정하게 유지되고, 반응물이 촉매층을 연속적으로 통과하면서 산화적 탈수소화 반응이 진행되는 반응기일 수 있고, 구체적인 예로, 관형 반응기, 조형 반응기, 유동상 반응기 또는 고정상 반응기일 수 있으며, 상기 고정상 반응기는 일례로 다관식 반응기 또는 플레이트식 반응기일 수 있다.

[0039] 상기 산화적 탈수소화 반응의 반응물은 일례로 부단, 이소부탄, 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 산소일 수 있고, 부가적으로 질소 및 스팀을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 산소는 일례로 반응물 1 몰을 기준으로 0.5 내지 5 몰, 0.5 내지 3 몰, 혹은 0.6 내지 1.5 몰일 수 있고, 상기 질소는 일례로 반응물 1 몰을 기준으로 0 내지 30 몰, 2 내지 25 몰, 혹은 2 내지 15 몰일 수 있으며, 상기 스팀은 일례로 반응물 1몰을 기준으로 2 내지 50 몰, 3 내지 30 몰, 혹은 4 내지 25 몰일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 우수한 효과가 있다.

[0041] 상기 산화적 탈수소화 반응 시, 기체공간속도(GHSV)는 일례로 반응물 기준 200 내지 30,000, 250 내지 25,000, 혹은 250 내지 20,000일 수 있다.

[0042] 상기 산화적 탈수소화 반응 시, 반응 온도(T)는 일례로 300 내지 500 ℃, 320 내지 400 ℃, 혹은 320 내지 380 ℃일 수 있다.

[0043] 상기 산화적 탈수소화 반응 시, 반응 압력은 일례로 0 내지 10 bar, 0 내지 5 bar, 혹은 0 내지 3 bar일 수 있다.

[0044] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 1,3-부타디엔 선택도가 80 % 이상, 85 내지 99.9 %, 85 내지 93 %, 혹은 93 내지 99.9 %일 수 있다.

[0046] 본 발명에 의한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 다공성 고무에 규산알루미늄을 침지하여 코팅하는 단계; 상기 규산알루미늄이 코팅된 다공성 고무를 소성하는 단계; 다공성 규산알루미늄 지지체를 수득하는 단계; 금속산화물이 포함된 촉매 슬러리, 또는 상기 금속산화물의 전구체가 포함된 공침물 슬러리를 제조하는 단계; 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 소성하는 단계를 포함하는

것을 특징으로 한다.

[0047] 상기 다공성 고무에 규산알루미늄을 침지하여 코팅하는 단계는 일례로 규산알루미늄 슬러리를 제조하는 단계; 다공성 고무를 상기 규산알루미늄 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및 상기 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무를 에어레이션(aeration) 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0048] 상기 규산알루미늄 슬러리는 일례로 규산알루미늄을 물에 희석하여 제조될 수 있다.

[0049] 상기 규산알루미늄 및 물의 중량비는 일례로 10:1 내지 1:10, 8:1 내지 1:8, 혹은 5:1 내지 1:5일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 다공성 고무에 상기 규산알루미늄이 전체적으로 코팅되는 효과가 있다.

[0050] 상기 규산알루미늄 슬러리는 일례로 점도를 높이기 위한 바인더(binder)를 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 혹은 0.01 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 일례로 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 녹말(starch), 카르복시메틸셀룰로스(carboxymethylcellulose), 덱스트린(dextrin), 왁스(wax emulsion), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 리그노술폰산염(lignosulfonate), 메틸셀룰로스(methylcellulose), 파라핀(paraffin) 및 폴리아크릴레이트(polyacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 규산알루미늄의 다공성 고무에 대한 접착성을 향상시키는 효과가 있다.

[0051] 상기 다공성 고무의 침지는 일례로 규산알루미늄 슬러리가 다공성 고무의 전체 면적에 접촉할 수 있는 시간 동안 시행될 수 있고, 상기 시간은 특별히 제한하지 않으나, 0.1 내지 30분, 0.1 내지 10분, 혹은 0.1 내지 1분일 수 있다.

[0052] 상기 에어레이션은 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무에 기체를 불어 규산알루미늄 슬러리가 다공성 고무의 기공을 막지 않도록 하는 것을 의미하고, 상기 기체는 일례로 공기, 질소, 헬륨 또는 아르곤일 수 있다. 상기 기체의 압력 및 온도는 상기 코팅의 효과가 유지되는 범위 내라면 특별히 제한되지 않는다.

[0053] 상기 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무의 건조는 일례로 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무를 80 내지 160 ℃, 90 내지 150 ℃, 혹은 100 내지 140 ℃에서 0.5 내지 24시간, 0.5 내지 16시간, 혹은 0.5 내지 3시간 동안 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 수분이 모두 제거되는 효과가 있다.

[0054] 상기 다공성 고무를 상기 규산알루미늄 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계; 및 상기 규산알루미늄 슬러리가 코팅된 다공성 고무를 에어레이션(aeration) 및 건조하는 단계;는 각각 1 내지 10회, 혹은 1 내지 5회 반복하여 실시될 수 있다.

[0055] 상기 규산알루미늄이 코팅된 다공성 고무의 소성은 일례로 1,000 내지 2,000 ℃, 1,200 내지 1,800 ℃, 혹은 1,400 내지 1,800 ℃에서 1 내지 10시간, 혹은 1 내지 5시간 동안 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 다공성 규산알루미늄 지지체 내에 알파알루미나가 형성되어 강도 및 내구성을 향상시키는 효과가 있다.

[0056] 상기 다공성 고무는 일례로 소성 시 300 내지 800 ℃, 350 내지 700 ℃, 혹은 400 내지 660 ℃의 온도에서 연소될 수 있고, 이 경우 다공성 규산알루미늄 지지체 내에 고무가 잔류하지 않는 효과가 있다.

[0057] 상기 다공성 고무는 폼(foam)의 형태로 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 폴리우레탄일 수 있고, 이 경우 기공이 큰 구조의 형성이 용이한 효과가 있다.

[0058] 상기 촉매 슬러리는 일례로 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물을 물에 희석하여 제조될 수 있다.

[0059] [화학식 1]

[0060] AB_2O_4

[0061] 상기 A는 일례로 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 Cu, Ra, Ba, Sr, Ca, Be, Zn, Mg, Mn, Co 및 Fe(Ⅱ)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Zn, Mg, Mn 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0062] 상기 B는 일례로 3가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 Al, Fe(Ⅲ), Cr, Ga, In, Ti, La 및 Ce로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Al, Fe(Ⅲ) 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0063] 상기 금속산화물 및 물의 중량비는 일례로 10:1 내지 1:10, 8:1 내지 1:8, 혹은 5:1 내지 1:5일 수 있고, 이 범

위 내에서 상기 다공성 규산알루미늄 지지체에 상기 금속산화물이 전체적으로 코팅되는 효과가 있다.

[0064] 상기 금속산화물은 일례로 분말의 형태일 수 있고, 공침 단계, 여과 단계, 건조 단계 및 소성 단계를 거쳐 제조될 수 있다. 구체적인 예로 상기 금속산화물은 (1) 2가 및 3가 양이온 금속전구체를 포함하는 촉매전구체 용액을 준비하는 단계; (2) 10 내지 50 ℃의 암모니아 수용액(pH 7 내지 10)에 상기 촉매전구체 용액을 적가하는 단계; (3) 상기 촉매전구체 용액이 적가된 암모니아 수용액의 pH를 유지하고 30분 내지 24시간 동안 교반하여 공침하는 단계; (4) 공침액을 감압여과하여 공침물을 수득하는 단계; (5) 수득된 공침물을 60 내지 150 ℃에서 6 내지 30시간 동안 건조하는 단계; 및 (6) 0.5 내지 10 ℃/min의 승온 속도로 400 내지 800 ℃로 승온시킨 후, 2 내지 16시간 동안 유지하여 소성하는 단계;를 통해 제조될 수 있다.

[0065] 상기 (1) 단계의 금속전구체는 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 2가 또는 3가 양이온 금속 성분을 포함하는 금속염일 수 있고, 구체적인 예로 상기 금속 성분의 질산염, 암모늄염, 황산염 또는 염화물일 수 있다. 상기 (3) 단계의 pH 유지는 일례로 추가의 암모니아 수용액을 상기 촉매전구체 수용액의 적가와 동시에 적가하여 실시될 수 있다.

[0066] 상기 금속산화물의 전구체가 포함된 공침물 슬러리는 일례로 상기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 금속산화물과 동일한 양론비의 촉매 전구체를 공침하여 제조될 수 있다.

[0067] 상기 공침물 슬러리는 일례로 (1') 2가 및 3가 양이온 금속전구체를 포함하는 촉매전구체 용액을 준비하는 단계; (2') 10 내지 50 ℃의 암모니아 수용액(pH 7 내지 10)에 상기 촉매전구체 용액을 적가하는 단계; (3') 상기 촉매전구체 용액이 적가된 암모니아 수용액의 pH를 유지하고 30분 내지 24시간 동안 교반하여 공침하는 단계; (4') 공침액을 감압여과하여 공침물 슬러리의 농도를 조절하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0068] 상기 (1') 단계의 금속전구체는 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 2가 또는 3가 양이온 금속 성분을 포함하는 금속염일 수 있고, 구체적인 예로 상기 금속 성분의 질산염, 암모늄염, 황산염 또는 염화물일 수 있다. 상기 촉매전구체 용액의 농도는 일례로 1 내지 70 중량%, 2 내지 50 중량%, 혹은 3 내지 30 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 공침물을 소성하면 상기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 효과가 있다. 상기 (3') 단계의 pH 유지는 일례로 추가의 암모니아 수용액을 상기 촉매전구체 수용액의 적가와 동시에 적가하여 실시될 수 있다. 상기 (4') 단계의 공침물 슬러리 농도는 일례로 공침물 및 물의 중량비를 기준으로 10:1 내지 1:10, 8:1 내지 1:8, 혹은 5:1 내지 1:5일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 다공성 규산알루미늄 지지체에 상기 공침물이 전체적으로 코팅되는 효과가 있다.

[0069] 상기 공침물 슬러리는 일례로 점도를 높이기 위한 바인더(binder)를 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 혹은 0.01 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 일례로 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 녹말(starch), 카르복시메틸셀룰로스(carboxymethylcellulose), 덱스트린(dextrin), 왁스(wax emulsion), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 리그노술폰산염(lignosulfonate), 메틸셀룰로스(methylcellulose), 파라핀(paraffin) 및 폴리아크릴레이트(polyacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이 경우 공침물의 다공성 규산알루미늄 지지체에 대한 접착성을 향상시키는 효과가 있다.

[0070] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하여 코팅하는 단계는 일례로 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 에어레이션 및 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체의 침지는 일례로 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 다공성 규산알루미늄 지지체의 전체 면적에 접촉할 수 있는 시간 동안 시행될 수 있고, 상기 시간은 특별히 제한하지 않으나, 0.1 내지 30분, 0.1 내지 10분, 혹은 0.1 내지 1분일 수 있다.

[0072] 상기 에어레이션은 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체에 기체를 불어 촉매 슬러리 또는 공침물 슬러리가 다공성 고무의 기공을 막지 않도록 하는 것을 의미하고, 상기 기체는 일례로 공기, 질소, 헬륨 또는 아르곤일 수 있다. 상기 기체의 압력 및 온도는 상기 코팅의 효과가 유지되는 범위 내라면 특별히 제한되지 않는다.

[0073] 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체의 건조는 일례로 80 내지 160 ℃, 90 내지 150 ℃, 혹은 100 내지 140 ℃에서 0.5 내지 24시간, 0.5 내지 16시간, 혹은 0.5 내지 3시간 동안 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 수분이 모두 제거되는 효과가 있다.

[0074] 상기 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리에 침지하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체를 에어레이션 및 건조하는 단계;는 각각 1 내지 10회, 혹은 1 내지 5회 반복하여 실시될 수 있다.

[0075] 상기 촉매 슬러리 또는 상기 공침물 슬러리가 코팅된 다공성 규산알루미늄 지지체의 소성은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조 시 이용되는 소성 방법인 경우 특별히 제한되지 않으나, 일례로 0.5 내지 10 ℃/min, 0.5 내지 5 ℃/min , 혹은 0.5 내지 3 ℃/min의 승온 속도로 400 내지 800 ℃, 혹은 450 내지 750 ℃까지 승온시킨 후, 2 내지 16시간, 혹은 3 내지 9시간 동안 유지하여 소성하는 방법일 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0079] [실시예]

[0080] 실시예 1

[0081] <다공성 규산알루미늄 지지체 제조>

[0082] 카올리나이트(kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) 및 말토덱스트린(maltodextrin)을 1:1 중량비로 섞은 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리에 15 ppi(pores per inch)의 다공성 고무인 폴리우레탄 폼(foam)을 침지하여 코팅시키고, 기공이 막히지 않도록 에어레이션한 후 120 ℃에서 1시간 이상 건조하였다. 상기 건조된 폴리우레탄 폼을 다시 상기 슬러리에 침지하고, 에어레이션 및 건조하는 과정을 4번 반복한 후, 1,600 ℃에서 2시간 동안 소성하여 다공성 규산알루미늄 지지체를 제조하였다.

[0084] <금속산화물 및 촉매 슬러리 제조>

[0085] 염화아연($ZnCl_2$) 12 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 용액을 준비하였다. 이 때, 상기 금속전구체 용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Zn:Fe=1:2이였다. 상온의 pH 9의 암모니아 수용액에, 상기 준비된 금속전구체 용액과 pH 9를 유지하기 위한 암모니아 수용액을 동시에 적가하고, 1시간 동안 교반하여 공침시켰다. 이 후, 공침액을 감압 여과하여 공침물을 수득하였고, 이를 90 ℃에서 16시간 동안 건조한 뒤, 공기 분위기 하에, 80 ℃에서 1 ℃/min의 승온 속도로 650 ℃까지 승온시킨 후, 6시간 동안 유지하여 스피넬 구조를 갖는 아연-철 산화물($ZnFe_2O_4$) 분말을 제조하였고, 제조된 금속산화물 분말을 250 ㎛ 이하로 분쇄하여 물에 1:1의 중량비로 희석하여 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0087] <산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조>

[0088] 상기 제조된 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 제조된 촉매 슬러리에 침지하고, 에어레이션(aeration)한 후 120 ℃에서 1시간 동안 건조하였다. 이 후, 상기 건조된 다공성 규산알루미늄 지지체를 다시 촉매 슬러리에 침지하고, 에어레이션한 후 건조하는 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 얻어진 촉매를 120 ℃에서 16시간 동안 건조하고, 공기 분위기 하에, 80 ℃에서 1 ℃/min의 승온 속도로 650 ℃까지 승온시킨 후, 4시간 동안 유지하여 다공성 구조를 갖는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제조하였다.

[0090] 실시예 2

[0091] 상기 실시예 1의 다공성 규산알루미늄 지지체 제조 시, 15 ppi(pores per inch)의 다공성 고무인 폴리우레탄 폼(foam) 대신 10 ppi의 다공성 고무인 폴리우레탄 폼을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0093] 실시예 3

[0094] 상기 실시예 1의 다공성 규산알루미늄 지지체 제조 시, 15 ppi(pores per inch)의 다공성 고무인 폴리우레탄 폼(foam) 대신 45 ppi의 다공성 고무인 폴리우레탄 폼을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0096] 실시예 4

[0097] 상기 실시예 1의 금속산화물 제조 시, 염화아연($ZnCl_2$) 12 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g 대신 염화아연($ZnCl_2$) 12 g, 철 나이트레이트($FeNO_3$) 42 g 및 염화알루미늄($AlCl_3$) 6 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 용액을 준비한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 상기 금속전구체 용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Zn:Fe:Al=1:1.75:0.25이였다.

[0099] 실시예 5

[0100] 상기 실시예 1의 금속산화물 제조 시, 염화아연($ZnCl_2$) 12 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g 대신 마그네슘 나이트레이트($MgNO_3$) 18 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 용액을 준비한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 상기 금속전구체 용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Mg:Fe=1:2이였다.

[0102] 실시예 6

[0103] 상기 실시예 1의 금속산화물 제조 시, 염화아연($ZnCl_2$) 12 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g 대신 망간 나이트레이트($MnNO_3$) 18 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 48 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 용액을 준비한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 상기 금속전구체 용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Mn:Fe=1:2이였다.

[0105] 실시예 7

[0106] 상기 실시예 1에서 금속산화물 및 촉매 슬러리 제조 시, 공침액을 감압 여과하여 공침물 슬러리를 수득하고, 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조 시, 상기 제조된 다공성 규산알루미늄 지지체를 상기 제조된 공침물 슬러리에 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0108] 비교예 1

[0109] 상기 실시예 1과 동일한 금속산화물을 제조하되, 공침액을 감압 여과하여 공침물을 수득하고, 이를 90 ℃에서 16시간 동안 건조한 뒤, 건조된 공침물을 분쇄하여 분말로 만들고, 상기 분말에 물과 말토덱스트린을 섞어 반죽한 뒤, 스크류타입의 로터(rotor)를 사용하여 압출하고, 5 mm 크기로 절단한 후 건조하여 원통형의 펠렛(cylindrical pellet) 형태를 갖는 촉매를 제조하고, 이를 공기 분위기 하에, 80 ℃에서 1 ℃/min의 승온 속도로 650 ℃까지 승온시킨 후, 6시간 동안 유지하여 소성시켜 펠렛 형태의 촉매를 제조하였다.

[0111] [시험예]

[0112] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1에서 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 사용하여 하기의 방법으로 부타디엔을 제조하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0114] 부타디엔 제조

[0115] 반응물로 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 혼합물과 산소를 사용하였고, 부가적으로 질소와 스팀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속 관형 고정층 반응기를 사용하였다. 반응물의 비율 및 GHSV(gas hourly space velocity)는 하기 표 1에 기재된 바와 같이 부텐 혼합물을 기준으로 설정하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매 10 cc를 고정층 반응기에 충전하였으며, 스팀은 물의 형태로 주입되되, 기화기(vaporizer)를 이용해 150 ℃에서 스팀으로 기화되어 반응물인 부텐 혼합물 및 산소와 함께 혼합되어 반응기에 유입되도록 하였다. 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였으며, 부텐 혼합물의 전환율(X_butene), 선택도(S_1,3-butadiene, S_CO_x) 및 수율(Yield)은 가스 크로마토그래피로 측정된 결과를 통해, 하기 수학식 1 내지 3에 따라 계산하였다.

수학식 1

[0116] $$\text{전환율}(\%) = (\text{반응한 부텐의 몰수}/\text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$$

수학식 2

[0117] $$\text{선택도}(\%) = (\text{생성된 1,3-부타디엔 또는 COx의 몰수}/\text{반응한 부텐의 몰수}) \times 100$$

수학식 3

[0118] $$\text{수율}(\%) = (\text{생성된 1,3-부타디엔의 몰수}/\text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$$

표 1

[0120]

구분		실시예								비교예
		1		2	3	4	5	6	7	1
반응조건	Cat(ppi)	15		10	45	15	15	15	15	-
	GHSV (hr^{-1}_{butene})	250		250	250	250	250	250	250	250
	T(℃)	340	360	340	340	340	340	340	340	340
	O_2/butene	0.75		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	Steam/butene	15		15	15	15	15	15	15	15
	N_2/butene	3		3	3	3	3	3	3	3
반응결과	X_butene	32.3	49.0	39.9	56.6	34.6	40.0	24.4	49.8	46.11
	S_1,3-butadiene	96.3	94.9	92.8	90.6	89.8	84.8	88.4	95.6	92.24
	Yield	31.1	46.5	37.0	51.2	31.1	33.9	21.6	47.6	42.53
	S_CO_2	2.2	4.1	6.1	7.5	8.4	11.9	10.1	3.1	6.33

[0121] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 다공성 구조를 갖는 촉매를 이용한 실시예 1 내지 7의 경우, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 반면, 실시예 1과 동일한 조성의 금속산화물을 이용하여 펠렛 형태의 촉매를 이용한 비교예 1의 경우, 실시예 1에 비해 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 모두 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[0124] [참고예]

[0125] 상기 시험예의 부타디엔 제조 시, 실시예 1에서 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 사용하여, 반응온도(T) 360 ℃에서 O_2, steam 및 N_2의 몰비를 각각 부텐 1몰에 대해 1:4:12로 주입하여 반응을 실시하였고, 이에 따른 결과는 각각 X_butene은 56.56, S_1,3-butadiene은 90.55, Yield는 51.22, S_CO_x는 7.46이였다. 이로부터, 부텐 혼합물 대비 스팀의 함량이 높을수록 촉매 활성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 이로부터 본 발명자들은 다공성 고무를 이용하여 다공성 촉매를 제조할 경우, 고온 및 고압의 반응 조건과 부반응에 의한 발열을 완화시켜 생성물에 대한 고선택성을 유지할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

