



(51) 국제특허분류:

B01J 21/06 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014741

(22) 국제출원일: 2016년 12월 15일 (15.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0184168 2015년 12월 22일 (22.12.2015) KR
10-2016-0129986 2016년 10월 7일 (07.10.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최준선 (CHOI, Jun Seon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김지연 (KIM, Ji Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188

LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 천주영 (CHEON, Joo Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조왕래 (JOE, Wang Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 옥혜정 (OK, Hye Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경수 (KIM, Kyung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

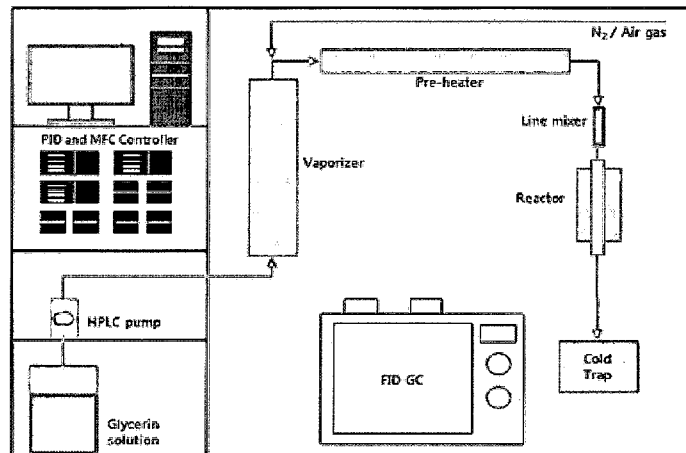
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR GLYCERIN DEHYDRATION REACTION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND METHOD FOR PREPARING ACROLEIN BY USING CATALYST

(54) 발명의 명칭: 글리세린 탈수 반응용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to: a catalyst for a glycerin dehydration reaction; a preparation method therefor; and a method for preparing acrolein by using the catalyst. Particularly, according to one embodiment of the present invention, the catalyst is used in a glycerin dehydration reaction and exhibits a high catalytic activity, a high yield and a high acrolein and acrylic acid selectivity, and has a characteristic in which carbon is not readily deposited, thereby having a long lifespan compared with a conventional catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 글리세린 탈수 반응용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매는 글리세린 탈수 반응에 사용되어 높은 촉매 활성, 높은 수율 및 높은 아크롤레인 및 아크릴산 선택도를 나타내며, 탄소가 쉽게 침적되는 않는 특성을 가져 기존의 촉매 대비 긴 수명을 가진다.



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

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

글리세린 탈수 반응용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법

5

【기술분야】

관련 출원들과의 상호 인용

본 출원은 2015년 12월 22일자 한국 특허 출원 제10-2015-0184168호 및 2016년 10월 7일자 한국 특허 출원 제10-2016-0129986호에 기초한
10 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 글리세린 탈수 반응용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법에 관한 것이다.

15 【배경 기술】

아크롤레인은 단순한 불포화 알데하이드 화합물로, 불완전한 반응기를 포함하여 높은 반응성을 가지며, 다양한 화합물의 합성을 위한 주요 중간체로 사용된다. 특히, 아크롤레인은 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 고흡수성 수지, 동물 사료 보충물, 또는 식품 보충제 등의 합성을 위한
20 중간생성물로서 널리 사용되어 왔다.

이러한 아크롤레인을 기존에는 주로 석유공정에서 합성된 프로필렌을 출발물질로 하여 대기 산소와 선택적인 기상 산화반응을 통해서 제조하였다. 하지만, 화석 연료의 감소 및 온실효과와 같은 환경문제가 점차 대두됨에 따라서, 화석연료에 기반을 두지 않는 재생 가능한 원료를 사용하여
25 아크롤레인을 합성하는 방법에 관한 연구가 다수 진행되었다.

이에 따라, 천연생산물로서 바이오디젤을 합성하는 공정의 부산물로 수득할 수 있는 글리세린이 아크롤레인 제조의 원료 물질로 많은 관심을 받고 있다. 특히, 글리세린의 시장규모는 바이오디젤의 생산량에 따라서 증가되고 있으며, 글리세린의 가격 하락으로 인하여 이를 산업적으로
30 적용할 수 있는 방법이 연구되고 있다.

일 예로, 글리세린을 촉매 존재 하에 탈수시켜 아크롤레인 및 아크릴산의 혼합물을 수득하는 방법이 알려져 있다. 상기 글리세린의 탈수 반응은 촉매의 존재 하에 기상 산화반응으로 진행되며, 촉매의 사용이 필수적이다.

- 5 그러나, 상기 글리세린의 탈수 반응이 진행됨에 따라 하이드록시프로판온, 프로판알데히드, 아세트알데히드, 글리세린의 중축합 생성물, 환상 글리세린 에테르, 페놀 또는 폴리방향족 화합물 등의 부산물로 인하여 촉매 상에 코크 탄소(coke carbon)가 침적되어 촉매가 비활성화되는 문제가 있다. 따라서, 코크 탄소의 침적을 억제시켜 연속
- 10 운전이 가능할 수 있는 수명을 증가시킨 촉매를 개발하기 위한 노력이 계속되고 있다.

이에 따라, 코크 탄소를 발생시키는 부산물의 생성을 최소화시키거나 반응 동안 촉매의 활성을 유지할 수 있도록 코크 탄소를 제거할 수 있는 촉매 반응 시스템을 개발하는 것이 요구되고 있다.

15

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

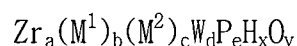
- 본 발명은 글리세린의 탈수 반응 중 코크 탄소의 침적을 억제하거나 생성된 코크 탄소를 제거하여 증가된 수명을 가지며, 아크롤레인과
- 20 아크릴산에 대해 높은 선택도 및 효율을 나타내는 글리세린 탈수 반응용 촉매 및 이의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법을 제공한다.

25 【과제의 해결 수단】

발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 글리세린 탈수 반응용 촉매가 제공된다.

[화학식 1]



- 30 상기 화학식 1에서,

M^1 및 M^2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 V, Fe, Nb, Zn, 또는 이들의 조합이고, a, b, c, d, 및 e는 각 원자의 조성 비율을 나타내며, a는 0.1 내지 6이고, b/a는 0 내지 1이며, c/a는 0 내지 1이며, d/a는 0 내지 1이며, e/a는 0 내지 10이며, 이 중에서 b 및 c 중 하나 이상은 0이 아니고, x 및 y는 결정수의 결합 상태에 따라 결정되는 값으로 0 내지 10이다.

일 예로, a는 0.5 내지 1이고, b는 0.01 내지 0.3이고, c는 0.01 내지 0.3이며, d는 0.01 내지 0.3이며, e는 1 내지 5일 수 있다.

구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 $ZrZn_{0.02}W_{0.1}P_2H_xO_y$,
 10 $Zr_{0.9}Fe_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.9}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.9}Nb_{0.02}Fe_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$,
 $Zr_{0.9}Zn_{0.02}Fe_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$,
 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}(FeV)_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.8}Zn_{0.02}Fe_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$, 또는
 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$, $Zr_{0.95}Zn_{0.02}V_{0.05}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 이고, 상기 x는 2 내지 6이며,
 y는 1 내지 3일 수 있다.

15 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, V, Fe, Nb, 및 Zn의 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전구체, 지르코늄 전구체, 인 전구체, 및 텅스텐 전구체의 수용액을 혼합한 후에 건조 및 소성 공정을 거쳐 상기 화학식 1로 표시되는 촉매를 생성시키는 단계를 포함하는 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조 방법이 제공된다.

20 상기 건조 공정은 25 내지 200 °C의 온도에서 수행할 수 있으며, 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 소성 공정은 250 내지 750 °C의 온도에서 수행할 수 있으며, 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

또한, 상기 전구체 수용액 혼합물은 3 내지 48 시간 동안 교반할 수 있으며, 상기 혼합 수용액으로부터 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의
 25 전구체 화합물을 침전시키고, 침전된 촉매 전구체 화합물을 여과하고 알코올로 세척한 후에 건조 및 소성 공정을 수행할 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 글리세린 탈수 반응용 촉매 하에, 글리세린을 탈수 반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인의 제조 방법이 제공된다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따른 촉매는 글리세린 탈수 반응에 사용되어 높은 촉매 활성, 높은 수율, 및 아크롤레인과 아크릴산에 대한 높은 선택도를 나타내며, 생성되는 코크 탄소를 연소시켜 제거함으로써 촉매
5 표면에 쉽게 침적되지 않는 특성을 가져 기존의 촉매 대비 긴 수명을 가진다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실험 반응 장치의 모식도이다.

10 도 2는 본 발명의 실시예 16에 따라 성형 촉매(직경 5 mm, 길이 5-15 mm)를 사용하고, 글리세린 농도가 50 wt%인 수용액을 사용하여 반응 촉매의 성능을 시간에 따라 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 17에 따라 성형 촉매(직경 5 mm, 길이 5-15 mm)를 사용하고, 글리세린 농도가 75 wt% 수용액을 사용하여 반응 촉매의
15 성능을 시간에 따라 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터
20 구별하는 목적으로만 사용된다.

또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의
25 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

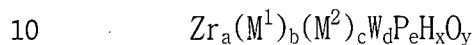
본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수
30 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다.

그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하에서는 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 글리세린 탈수
5 반응용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 아크롤레인의 제조 방법 등에 관하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 글리세린 탈수 반응용 촉매가 제공된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 및 M^2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 V, Fe, Nb, Zn, 또는 이들의 조합이고, a, b, c, d, 및 e는 각 원자의 조성 비율을 나타내며, a는 0.1 내지 6이고, b/a는 0 내지 1이며, c/a는 0 내지 1이며, d/a는 0 내지 1이며, e/a는 0 내지 10이며, 이 중에서 b 및 c 중
15 하나 이상은 0이 아니고, x 및 y는 결정수의 결합 상태에 따라 결정되는 값으로 0 내지 10이다.

상술한 바대로, 기존의 방식에 따른 글리세린의 탈수 반응은 반응이 진행됨에 따라 촉매 상에 코크 탄소가 침적되어 촉매가 비활성화되며 촉매 수명을 단축시키는 문제가 초래되었다. 특히, 기존에 알려진 산촉매 중에서
20 브뢴스테드 산점이 많은 산 촉매는 아크롤레인의 생산 효율이 좋기는 하지만, 탈수 반응 중 산 촉매 상에 코크 탄소가 침적되어 쉽게 비활성화되어 탈수 반응을 장시간으로 수행하기 어려운 문제가 있다.

특히, 글리세린으로부터 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하기 위하여 기존의 촉매는 하이드록시프로판온, 프로판알데히드, 아세트알데히드,
25 아세톤, 글리세린의 중축합 생성물, 환상 글리세린 에테르와 같은 부산물을 형성시킨다. 또한, 페놀 및 폴리방향족 화합물을 생성시켜 촉매상에 코크 탄소(coke carbon)를 형성시켜 비활성화를 야기시킨다. 촉매의 비활성화는 글리세린 탈수반응 연속 운전을 불가능하게 하여 상업화에 어려움을 주고 있다.

30 또한, 이러한 촉매 활성 저하의 가장 큰 원인 중 하나는 반응 중

생성되는 코크 탄소의 침적으로 인한 촉매 활성점의 손실이다. 특히, 글리세린 탈수 반응에서 코크 탄소의 생성에 영향을 미치는 인자로서 반응온도, 공간속도, 반응물 중 산소 및 수증기 분압 등의 반응조건, 촉매 기공구조에 의한 촉매 내 물질 전달, 촉매 표면의 산점의 양과 산점이 세기
 5 등이 있다. 촉매의 산점은 일반적으로 탈수반응을 촉진시키는 활성점이지만 촉매 표면에 강한 산점이 과량으로 존재하는 경우 부반응으로 인한 분자간의 축합으로 코크 탄소의 전구체가 과도하게 생성되어 촉매의 활성저하를 야기하는 문제를 초래한다.

따라서, 본 발명에서는 이러한 종래 문제점을 해결하기 위해, 특정의
 10 촉매 조성을 적용하여 반응 중 코크 탄소의 생성을 억제하고 이를 통해 촉매의 수명을 효과적으로 연장시킬 수 있다. 특히, 아크롤레인 및/또는 아크릴산의 선택도를 높을 수 있는 촉매를 사용함으로써, 글리세린으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 높은 수율로 수득할 수 있다. 이에
 15 생성되는 코크 탄소를 제거할 수 있는 촉매를 사용함으로써, 기존에 상업적으로 사용되고 있는 고정층 반응기를 이용한 글리세린 탈수반응 공정을 연속으로 운전하여 전체 공정 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.

아크롤레인은 산 촉매 하에서 글리세린을 탈수 반응시켜 얻을 수 있다. 이때, 산 촉매로 루이스 산점 보다는 브뢴스테드 산점이 많은 촉매를 사용하면 아크롤레인의 생산 효율이 좋다고 알려져 있다. 그러나,
 20 브뢴스테드 산점이 많은 산 촉매는 탈수 반응 중 산 촉매 상에 탄소가 침적되어 쉽게 비활성화되는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 고안된 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 브뢴스테드 산점을 가지는 촉매이지만, 글리세린 탈수 반응 중 쉽게 비활성화되지 않는 특징이 있다. 또한, 상기 화학식 1의 촉매는 브뢴스테드
 25 산점을 가져 촉매 활성이 우수한 것으로 알려진 지르코늄 포스페이트보다 더 우수한 아크롤레인의 수율과 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

일 예로, 아크롤레인 수율 및 촉매 효율을 기존의 지르코늄 포스페이트보다 더 개선하기 위하여 상기 화학식 1의 촉매는 a는 0.5 내지 1이고, b는 0.01 내지 0.3이고, c는 0.01 내지 0.3이며, d는 0.01 내지
 30 0.3이며, e는 1 내지 5일 수 있다.

좀더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 $\text{ZrZn}_{0.02}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$,
 $\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Nb}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$,
 $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$,
 $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}(\text{FeV})_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, 또는
 5 $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.95}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.05}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 이고, 상기 x는 2 내지 6이며,
 y는 1 내지 3일 수 있다.

상기 혼합 산화물은 상기 지르코늄, 텅스텐 및 인 이외에 M^1 및 M^2 로
 표시되는 금속을 더 포함할 수 있는데, 상기 M^1 및 M^2 는 코크 탄소와
 부산물의 생성을 억제하는 역할과 함께, 생성되는 코크 탄소를 산소나
 10 스팀과의 산화반응을 유도하여 CO_x 물질로 변환시키고 기상으로 배출시키는
 역할을 통하여 촉매의 비활성화를 야기하는 폐놀 또는 폴리 방향족
 화합물로 구성되는 코크 탄소의 침적을 억제할 수 있어, 촉매의 활성을
 연장시킬 수 있다.

본 발명의 글리세린 탈수 반응용 촉매는 상기 혼합 산화물이
 15 고정되는 담체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 담체는 통상의 촉매에
 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이면 큰 제한 없이 사용될 수 있다.
 이러한 담체의 구체적인 예로는 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나,
 지르코니아, 마그네시아, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트,
 실리콘 카바이드, 지르코늄 인산화물, 제올라이트 또는 이들의 혼합물을 들
 20 수 있다. 바람직하게는 20 nm 이상의 기공 크기를 갖는 담체를 사용할 수
 있다.

상기 담체는 상기 일 구현예의 혼합 산화물을 고정하는 역할을 하는
 것으로, 상기 복합 금속 산화물이 큰 표면적을 가진 담체에 산소를
 공유하는 형태로 고정되어 있을 수 있다. 상기와 같이 상기 복합 금속
 25 산화물이 담체에 고정된 형태로 제조되면 보다 용이하게 저장 및 수송이
 가능하고, 큰 표면적으로 인해 글리세린을 효율적으로 반응시킬 수 있다.

그리고, 상기 담체는 비표면적이 10 내지 500 m^2/g 일 수 있고,
 바람직하게는 50 내지 200 m^2/g 일 수 있다. 특히, 상기 범위의 큰
 비표면적을 갖는 담체에 상기 복합 금속 산화물을 담지시켜 제조한
 30 글리세린 탈수반응용 촉매는 적절한 기공 크기를 가지므로 코크 침적

현상이 감소할 수 있고, 또한 충분한 촉매 활성을 제공할 수 있다.

상기 글리세린 탈수반응용 촉매는 상기 담체 100 중량부에 대하여 화학식 1로 표시되는 복합 금속 산화물을 1 내지 50 중량부로 포함할 수 있다.

- 5 또한, 본 발명의 글리세린 탈수 반응용 촉매는 실제로 파일럿 공정이나 상업화 공정에 사용하기 위하여 성형 조립 형태를 갖는 것일 수 있다. 기존의 파우더 상태의 촉매를 사용하면 발생하는 내부 압력 차이 때문에 정상적인 운전이 이루어지지 않을 수 있다. 더욱이, 이러한 성형 촉매는 많은 양을 적층할 때에도 깨지거나 손상을 입지 않도록 물리적
- 10 강도를 증가시켜야 장시간 반응 활성을 유지할 수 있게 된다. 이에 따라, 성형 조립시에 촉매의 물리적 강도를 증가시키기 위하여 무기 물질, 예컨대, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등의 충전제 1종 이상을 가하며, 고온에서 열처리를 통한 소성 과정을 거쳐서 제조할 수 있다. 이렇게 성형 조립된 촉매는 BOSS 5500 등의 압축 강도기를 사용하여 길이 0.5 mm, 지름
- 15 0.5 mm의 시편에 대하여 크랙(crack)이 발생하는 시점에서 측정한 파쇄 강도가 25 N 이상 또는 25 N 내지 100 N, 바람직하게는 30 N 이상, 좀더 바람직하게는 45 N 이상이 될 수 있다.

- 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 촉매를 제조하는 방법이 제공된다. 구체적으로, 화학식 1로
- 20 표시되는 촉매의 제조 방법은 V, Fe, Nb, 및 Zn의 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전구체, 지르코늄 전구체, 인 전구체, 및 텅스텐 전구체의 수용액을 혼합한 후에 건조 및 소성 공정을 거쳐 하기 화학식 1로 표시되는 촉매를 생성시키는 단계를 포함한다.

- 상기 화학식 1의 촉매는 상기 M^1 및 M^2 원자의 전구체, 지르코늄
- 25 전구체, 인 전구체, 및 텅스텐 전구체의 수용액을 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 전구체들은 반응기에 하나씩 순차적으로 투입되어 혼합되거나 혹은 한번에 투입되어 혼합될 수 있다. 그 중에서도 반응기에 지르코늄 전구체를 첨가하고, 이에 M^1 및 M^2 원자의 전구체, 및 텅스텐 전구체를 첨가한 후, 인 전구체 화합물을 첨가하는 경우,
- 30 지르코늄 전구체와 M^1 및 M^2 원자의 전구체, 텅스텐 전구체 완전히 용해된

후 인 전구체 화합물을 첨가하기 때문에 전구체들이 잘 용해되어 안정한 구조의 결정을 보다 용이하게 형성할 수 있어 촉매 수율을 향상시킬 수 있다.

상기 촉매에서 각 성분의 전구체 화합물을 혼합하는 단계에서는, 반응기에 전구체를 투입하기 전 용매를 투입하고 용매를 교반하면서 전구체들을 투입하거나, 혹은 반응기에 일부 전구체를 투입하고 일부 전구체를 교반하면서 다른 전구체를 투입하거나, 혹은 반응기에 모든 전구체를 투입하고 전구체의 혼합물을 교반하여 촉매의 생성량을 증가시킬 수 있다. 일 예로, 반응기에 전구체를 투입하기 전 물 등의 용매를 투입하고 물 등의 용매를 교반하면서 전구체를 순차로 또는 동시에 투입할 수 있다. 또한, 다른 예로, 반응기에 전구체들 중 일부를 먼저 투입하고, 이를 교반하면서 나머지 전구체들을 순차로 또는 동시에 투입할 수 있다. 또 다른 예로, 반응기에 전구체들을 순차로 또는 동시에 모두 투입하여 혼합물을 형성하고 상기 혼합물을 교반할 수 있다.

상기 모든 경우에서 반응기에 모든 전구체가 투입된 후에도 전구체의 혼합물을 계속 교반할 수 있다. 특히, 상기 혼합물의 교반은 약 25 내지 200 °C의 온도 조건 하에서 진행되어 금속 간의 결합을 더욱 용이하게 할 수 있다.

또한, 상기 교반은 투입된 모든 전구체가 잘 혼합되어 많은 양의 침전이 발생하도록 충분한 시간 동안 이뤄질 수 있다. 일 예로, 상기 교반은 약 3 내지 48 시간 동안 진행될 수 있다.

이러한 각 성분의 전구체 화합물을 혼합한 수용액으로부터 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 전구체 화합물을 침전시키는 공정이 추가로 포함될 수 있다.

상기 제조 방법에서 사용되는 각 성분의 전구체는 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 다양한 전구체를 모두 활용할 수 있다. 비제한적인 예로, 지르코늄 전구체로는 지르코닐 클로라이드(Zirconyl chloride), 지르코닐 브로마이드(Zirconyl bromide), 지르코닐 아이오다이드(Zirconyl iodide) 및 지르코닐 나이트레이트(Zirconyl nitrate) 등을 사용할 수 있다. 그리고, M^1 및 M^2 원자의 전구체로는 M^1 및 M^2 금속의 산화물, M^1 및 M^2 금속의

수산화물, M^1 및 M^2 금속의 나이트레이트(nitrate), M^1 및 M^2 금속의 옥살레이트(oxalate), M^1 및 M^2 금속의 포스페이트 또는 M^1 및 M^2 금속의 할로겐화물 등을 사용할 수 있다. 일 예로, 바나듐 전구체로는 NH_4VO_3 , 바나듐 클로라이드(vanadium chloride), 바나듐 설페이트(vanadium sulfate) 등을 사용할 수 있고, 철 전구체로는 $Fe(NO_3)_3$, 또는 철의 염화물(chloride)이나 나이트레이트(nitrate) 화합물 등을 사용할 수 있으며, 니오븀 전구체로는 $C_4H_4NNbO_9$ 등을 사용할 수 있고, 징크 전구체로는 $Zn(NO_3)_2$ 등을 사용할 수 있다. 그리고, M^1 및 M^2 원자의 전구체로는 각각 1종 또는 2종 이상의 전구체가 사용될 수 있으며, 비제한적인 예로 징크 전구체 및 철 전구체, 징크 전구체 및 철 전구체와 바나듐 전구체 등이 함께 사용될 수 있다. 또한, 상기 인 전구체 화합물로는 인산, 및 인산의 1 이상의 양성자가 1족, 2족 또는 3족의 양이온이나, 암모늄 양이온으로 치환된 인산염 등을 사용할 수 있다. 텅스텐 전구체로는 암모늄 메타-텅스테이트(ammonium meta-tungstate), 암모늄 파라-텅스테이트(ammonium para-tungstate), 텅스텐 산, 텅스텐 블루 옥사이드 및 텅스텐 트라이옥사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 전구체들은 무수물(anhydrous)이거나 혹은 수화물(hydrate)일 수 있다. 또한, 상기 전구체들은 화학식 1의 원자 및 원자단의 비율에 따라 적절한 함량으로 사용될 수 있다. 일례로, 본 발명에 따른 촉매 제조용 전구체 화합물로는 지르코늄 옥시클로라이드($ZrOCl \cdot 8H_2O$), 지르코늄 옥시나이트레이트($ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$), 인산(H_3PO_4), 암모늄포스페이트($(NH_4)_2HPO_4$), 아이언 나이트레이트 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 징크 나이트레이트($Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), 암모늄 메타-바나데이트 (ammonium metavanadate, NH_4VO_3), 암모늄 메타-텅스테이트 (ammonium metatungstate)를 사용할 수 있다.

상기 전구체들을 혼합하는 단계에서 상기 전구체들의 균일한 혼합을 위하여 적절한 용매가 사용될 수 있다. 상기 용매는 특별히 한정되지 않으며, 비제한적인 예로 물 등을 들 수 있다.

상기 전구체들의 혼합 수용액으로부터 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 전구체 화합물을 침전시킬 수 있으며, 이렇게 침전된 촉매 전구체

화합물을 여과하고 물이나 알코올, 그의 혼합물로 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 금속 화합물의 침전물을 알코올로 세척할 경우에, 더욱 넓은 표면적의 촉매를 제조할 수 있다. 이러한 넓은 표면적을 가지는 촉매는 글리세린 탈수 반응에서 더 우수한 촉매 활성 및 아크롤레인의 선택도를 보일 수 있다.

상기 세척하는 단계에서 사용될 수 있는 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 등의 탄소수 1 내지 10의 알킬 알코올 등을 예시할 수 있다.

또한, 상기 전구체의 수용액을 혼합한 후에 건조 및 소성 공정을 수행하여 상기 화학식 1로 표시되는 촉매를 생성시킬 수 있다. 여기서, 상기 건조 공정은 25 내지 200 °C의 온도에서 수행할 수 있으며, 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 소성 공정은 250 내지 750 °C의 온도에서 수행할 수 있으며, 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

본 발명에서는 상기 건조 소성 공정을 거친 후에, 또는 상기 건조 공정을 수행하기 전에 소성물을 성형 조립하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 성형 조립 공정은 일반적으로 기계적 강도가 낮은 혼합 산화물의 기계적 강도 개선을 위하여 무기 금속 성분이 포함되는 용액 상태의 졸이나 슬러리 및 알코올을 포함하는 응집제와 혼합한 후 압출시키는 것으로 이뤄질 수 있다. 이러한 무기 금속 성분으로는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등의 충전제 1종 이상을 일례로 들 수 있다. 상기 일 구현예의 글리세린 탈수반응용 촉매의 제조 방법에서는 혼합 산화물과 응집제의 혼합물을 압출함으로써, 보다 우수한 기계적 강도를 갖도록 촉매를 성형할 수 있는데, 이와 같은 방법으로 성형된 촉매는 상기 복합 금속 산화물 자체를 그대로 사용하거나, 담체에 담지시켜 사용하는 경우에 비하여 촉매의 강도가 우수한 특징을 갖는다. 이에 따라, 상기 성형 촉매는 실제 파일럿 공정이나 상업적인 공정에 적용시에도 내부압의 발생 없이 장기간 반응 활성을 유지할 수 있다. 이렇게 혼합되는 물질로, 실리카졸, 알루미늄졸, 티타니아졸, 및 지르코니아졸 등으로 이루어진 무기 금속 졸 1종 이상과 글리세린, 이소프로필알코올, 디아세톤 알코올, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등으로 이루어진 알코올 1종 이상을 포함할 수 있다.

상기 성형 조립된 촉매는 건조 및 소성 공정을 수행할 수 있다. 여기서, 상기 건조 공정은 25 내지 200 °C의 온도에서 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 상기 소성 공정은 250 내지 750 °C의 온도에서 3 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

- 5 상기 촉매 제조 방법은 상술한 단계 외에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 글리세린 탈수 반응용 촉매 하에, 글리세린을 탈수 반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인의 제조 방법이 제공된다.

- 10 상기 아크롤레인의 제조 방법은, 예를 들면, 상기 촉매가 존재하는 연속 흐름식 기상 반응 시스템 하에서 글리세린을 탈수 반응시켜 아크롤레인을 제공할 수 있다.

- 상기 제조 방법의 반응물로는 글리세린 또는 글리세린 수용액이 사용될 수 있다. 그리고, 반응물의 운반 기체로 비활성 기체 또는 비활성
15 기체와 공기 또는 산소의 혼합 기체가 사용될 수 있다. 특히, 상기 탈수 반응은 글리세린 농도 25 내지 75 중량% 조건 하에서 수행할 수 있다. 이때, 기체 반응물 중 1 내지 10 mol%의 함량으로 글리세린을 포함할 수 있고, 1 내지 20 mol%로 산소를 포함할 수 있다.

- 또한, 상기 아크롤레인의 제조 방법에서 상술한 바와 같은 화학식
20 1의 촉매 사용량은, 반응물인 글리세린의 양과 농도에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 예를 들어 상기 촉매를 10 내지 300 glycerin mmol/h·g_{cat}의 중량공간속도로 충전할 수 있고, 바람직하게는 10 내지 100 glycerin mmol/h·g_{cat}, 좀 더 바람직하게는 5 내지 50 glycerin mmol/h·g_{cat}의 중량공간속도로 충전할 수 있다. 촉매의 양이 너무 적은 경우 글리세린
25 전환을 감소로 인한 최종 아크릴산의 수율 저하가 생길 수 있고,

- 본 발명에서 상기 글리세린 반응 공정은 100 내지 5000 h⁻¹의 바람직하게는 250 내지 3000 h⁻¹, 좀더 바람직하게는 500 내지 1000 h⁻¹의 기체공간속도(GHSV)로 수행할 수 있다. 특히, 글리세린 반응 공정에서 기체 공간 속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 커지면 단위 시간 및
30 촉매당 처리할 수 있는 반응물이 많아진다는 의미이므로 높은 GHSV에서

반응된다는 뜻은 촉매의 활성이 매우 우수한 것임을 있다. 또한, 낮은 반응 온도에서 활성이 높으면 촉매의 활성이 좋음을 의미한다고 할 수 있다. 즉, 같은 생성물의 양을 얻기 위하여 사용되는 촉매의 양이 적어지므로 반응기를 작게 만들어도 되고, 낮은 온도는 사용하는 유틸리티가 적게
5 소용되므로 낮은 비용으로 생산을 할 수 있어 경제적이며, 전체 공정 효율 측면에서 우수하다고 할 수 있다.

또한, 상기 글리세린을 반응시키는 단계는 250 내지 350 °C, 좀더 바람직하게는 280 내지 320 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 글리세린을 반응시키는 단계는 흡열반응으로, 높은 전환율 및 선택도로
10 아크롤레인을 제조하여 최종 아크릴산의 수율을 높이기 위해서는 상기 범위의 온도에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 반응 온도가 너무 낮은 경우 글리세린의 전환율이 감소할 수 있으며, 반응온도가 너무 높은 경우 과도한 부반응으로 인해 아크롤레인의 선택도가 감소할 수 있다.

특히, 본 발명의 촉매를 사용하여 탈수 반응을 수행할 경우에는 높은
15 촉매 활성, 높은 수율, 및 아크롤레인과 아크릴산에 대한 높은 선택도를 나타냄과 동시에, 생성되는 코크 탄소를 연소시켜 제거함으로써 촉매 표면에 침적되는 양은 특성으로 연속 공정이 가능하다는 우수한 장점이 있다. 글리세린의 탈수 반응 관련하여 바람직한 공정 조건은 연속으로 운전할 수 있는 공정으로 반응 온도도 낮고 반응기 크기도 작다면 더욱
20 좋은 공정이 되겠지만, 아직까지 상업화가 되지 않은 결정적인 이유가 연속으로 운전을 하지 못하고 코크 탄소를 제거하는 디코킹(decoking) 과정이 주기적으로 필요하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 촉매를 사용하여 코크 탄소를 효과적으로 제거할 수 있는 운전 조건으로 높은 촉매 활성을 유지하며 글리세린 탈수 반응을 연속 공정으로 수행할 수 있다.

또한, 상기 탈수 반응을 수행한 후에, 상기 탈수 반응으로부터 얻어진 생성물로부터 아크롤레인의 부분 산화 반응을 수행하여, 글리세린의 탈수 반응을 통해 생성된 아크롤레인을 아크릴산으로 최종 전환시키는
25 단계를 추가로 수행할 수 있다.

상기 아크롤레인의 제조 방법은 상술한 단계 외에 본 발명이 속하는
30 기술분야에서 통상적으로 채용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 아크롤레인의 제조 방법은, 반응 개시 후 약 300 시간 이상 경과한 시점에서 측정한 글리세린 전환율 90% 이상을 유지할 수 있으며, 아크롤레인 및 아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 생성물에 대한 선택도가 35% 이상을 나타낼 수 있다.

- 5 또한, 본 발명의 촉매를 사용하여 글리세린 탈수반응을 수행한 후에, 액상 생성물과 기상 생성물에서 GC 분석을 통해 측정된 CO_x 값은 약 40% 이하 또는 1% 내지 40%, 바람직하게는 36% 이하, 좀더 바람직하게는 35% 이하가 될 수 있다. 상기 CO_x 의 값은 코크 탄소 또는 반응 생성물이 산화되는 정도를 나타내는 수치로서 너무 크다면 코크 탄소 외에 반응
10 생성물이 산화되는 역효과가 발생함을 알 수 있다. 특히, 적은 값의 CO_x 값을 유지하면서 반응 활성도 유지한다면 제일 좋은 효과가 나타나는 것으로 볼 수 있다.

- 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만,
15 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

<실시예>

제조예 1: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

- 20 증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 ZrOCl_2 12.208 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 징크 전구체로서 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 0.225 g, 텅스텐 전구체로서 $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$ 를 0.933 g으로 넣어 약 30 분 내지 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체 화합물로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄
25 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

이후, 상기 수용액으로부터 침전된 침전물을 에탄올로 세척하고 100 도 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후에, 700 도의 온도에서 6 시간 동안 소성시켜 글리세린 탈수 반응용 촉매 $\text{ZrZn}_{0.02}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 를 얻었다.

제조예 2: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 ZrOCl_2 10.986 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 철 전구체로서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 1.54 g, 텅스텐 전구체로서 $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$ 를 0.933 g으로 넣어 약 30 분 내지 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체 화합물로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

이 후 공정은 제조예 1과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 를 얻었다.

제조예 3: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

상기 제조예 2에서 철 전구체 대신에 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 를 0.448 g의 함량으로 사용한 것을 제외하고, 제조예 2와 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $\text{Zr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 를 얻었다.

제조예 4: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

상기 제조예 2에서 니오븀 전구체로서 암모늄 니오베이트(V) 옥살레이트 하이드레이트($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Ammonium niobate(V) oxalate hydrate)를 0.230 g의 함량으로 추가로 첨가한 것을 제외하고, 제조예 2와 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $\text{Zr}_{0.9}\text{Nb}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 를 얻었다.

제조예 5: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

상기 제조예 2에서 징크 전구체로서 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 0.225 g의 함량으로 추가로 첨가한 것을 제외하고, 제조예 2와 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 를 얻었다.

제조예 6: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

상기 제조예 3에서 징크 전구체로서 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 0.225 g의

함량으로 추가로 첨가한 것을 제외하고, 제조예 3과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

제조예 7: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

5 증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 $ZrOCl_2$ 9.766 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 징크 전구체로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 0.225 g, 철 전구체로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 1.54 g, 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 를 0.448 g, 텅스텐 전구체로서 $H_26N_6O_{40}W_{12}$ 를 0.933 g으로 넣어 약 30 분 내지 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체
10 화합물로 $NH_4H_2PO_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

이 후 공정은 제조예 1과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 촉매 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}(FeV)_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

15

제조예 8: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 $ZrOCl_2$ 9.766 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 징크 전구체로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 0.225 g, 철 전구체로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 3.08 g, 텅스텐 전구체로서
20 $H_26N_6O_{40}W_{12}$ 를 0.933 g으로 넣어 약 30 분 내지 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체 화합물로 $NH_4H_2PO_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

이 후 공정은 제조예 1과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용
25 촉매 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}Fe_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

제조예 9: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

상기 제조예 8에서 철 전구체 대신에 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 를 0.896 g의 함량으로 사용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로
30 글리세린 탈수 반응용 촉매 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

제조예 10: 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매의 제조

증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 $ZrOCl_2$ 12.208 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 징크 전구체로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 0.225 g, 텅스텐 전구체로서 $H_{26}N_6O_{40}W_{12}$ 를 0.933 g으로 넣어 약 30 분 내지 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체 화합물로 $NH_4H_2PO_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

10 이후, 상기 수용액으로부터 침전된 침전물을 에탄올로 세척하고 100 도 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후에, 700 도 온도에서 6 시간 동안 소성시켰다.

상기 소성물을 성형 조립한 후에 100 도 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후에, 700 도 온도에서 6 시간 동안 소성시켜 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매 $ZrZn_{0.02}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다. 이 때, 성형 조립되어 압출된 형태의 촉매는 실린더 형태로 지름 0.5 cm, 길이 0.5-1.5 cm의 크기를 갖는 것이었다.

제조예 11: 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매의 제조

20 상기 제조예 10에서 철 전구체인 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 1.54 g의 함량으로 추가로 첨가한 것을 제외하고, 제조예 10과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매 $Zr_{0.9}Zn_{0.02}Fe_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

제조예 12: 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매의 제조

25 상기 제조예 10에서 철 전구체 대신에 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 를 0.448 g의 함량으로 사용한 것을 제외하고, 제조예 10과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매 $Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

제조예 13: 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매의 제조

30 상기 제조예 10에서 철 전구체 대신에 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 를

0.224 g의 함량으로 사용한 것을 제외하고, 제조예 10과 동일한 방법으로 글리세린 탈수 반응용 성형 조립 촉매 $Zr_{0.95}Zn_{0.02}V_{0.05}W_{0.1}P_2H_xO_y$ 를 얻었다.

비교제조예 1: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

- 5 증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 $ZrOCl_2$ 12.208 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 인 전구체 화합물로 $NH_4H_2PO_4$ 를 8.714 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.
- 10 이후, 상기 수용액으로부터 침전된 침전물을 에탄올로 세척하고 100 도 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후에, 700 도 온도에서 6 시간 동안 소성시켜 글리세린 탈수 반응용 촉매로서 ZrP를 얻었다.

비교제조예 2: 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조

- 15 증류수 150 mL에 보론산 H_3BO_3 3.12 g의 함량으로 수용액을 제조하고 60 도 이상의 온도를 유지하고 증류수 50 mL에 인 전구체 인산 H_3PO_4 5.88 g의 함량으로 제조하고 상기 보론 수용액에 인 전구체 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 담체로 사용한 SiO_2 에 담지하고 100 도 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후에, 500 도 온도에서 6 시간 동안 소성시켜 글리세린 탈수
- 20 반응용 촉매로서 11.08 wt% BPO_4/SiO_2 를 얻었다.

실시예 1 내지 17 및 비교예 1 내지 2 : 글리세린의 탈수 반응

- 도 1에 나타낸 바와 같은 반응 장치를 이용하여, 제조예 1 내지 13 및 비교제조예 1 내지 2에 따라 제조된 촉매를 사용하여 글리세린 탈수
- 25 반응을 수행하였다.

- 글리세린의 탈수 반응을 통한 아크롤레인의 제조는 연속 흐름식 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 상기 연속 흐름식 고정층 반응기를 전기로 안에 설치하였고, 상기 반응기에 제조예 1 내지 13 및 비교제조예 1 내지 2에 의해 제조된 촉매를 충전하였다. 하기 표 1에 나타낸 바와 같이
- 30 반응기 1 및 반응기 2로 반응 실험을 수행할 때, 운반 기체 및 코크 탄소

산화 기체로 질소와 공기를 각각 10 - 1000 mL/min의 속도로 흘려주면서 반응기의 온도를 약 280 - 350 °C까지 승온시킨 뒤 반응 라인의 정상 상태를 유지하기 위해 일정 시간 동안 해당 온도를 유지시켰다.

- 이어서 충전된 양의 촉매에 대하여 글리세린 수용액(28.08 - 75.0 wt% in H₂O; 7.1 mol%)을 일정값의 속도로 주입하여 글리세린의 탈수 반응을 수행하였다. 이 때, 세부 반응기 조건은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

	반응기 1	반응기 2
반응기 형태	길이 1 M, 직경 1인치(1") stainless steel reactor	길이 30 cm, 직경3/8인치(3/8") stainless steel reactor
반응 압력(atm)	1	1
반응 온도(°C)	280-350	280-350
반응 시간(hr)	1-300	1-50
글리세린 농도(wt%)	28.08-75.0	28.08-75.0
주입 가스	N ₂ +Air	N ₂ +Air
GHSV(/h)	700-1500	6500-28000
촉매량(g)	50	0.3-0.6

- 이렇게 글리세린 수용액을 기화 장치(vaporizer)에서 기화시키고 예열(pre-heater) 영역에서 가열 처리한 후, 반응 온도에 도달되어 있는 실험 촉매가 충전되어 있는 스테인레스 스틸 반응기(stainless-steel reactor)로 주입하여 글리세린 탈수반응을 진행하였다. 이러한 반응 결과로 생성되는 생성물은 응축하여 각각 액상 생성물과 기상 생성물을 가스 크로마토그래피(GC: Gas Chromatography)로 분석하였다.

- 구체적인 분석 방법은 크게 액상 생성물 분석과 기상 생성물 분석으로 나뉜다. 액상 생성물은 응축시킨 액상 생성물을 GC-FID 검출기로 분석하여 액체 생성물들의 값을 나타낸 값이며, 기상 생성물은 가스 생성물을 GC-TCD 검출기로 분석하여 기체 생성물들의 값을 나타낸 값이다. 액상과 더불어 기상 분석을 하는 이유는 에어(Air)와 반응한 C 성분들이

CO와 CO₂로 전환되는 값을 확인하기 위한 것이다. 액상 생성물만 분석한 촉매의 경우, 가스로 전환된 CO_x를 반영해주어야 하며, CO_x값은 시간에 따라 달라지며 대략 1% 내지 34% 사이이다.

- 액상 생성물만 분석한 촉매와 액상, 기상 생성물 모두 분석한 촉매의 상대적인 비교를 위해 액상, 기상 생성물 모두 분석하여 활성 값을 나타낸 실시예 13 및 14와 별도로 액상 생성물만 분석하여 나타낸 촉매의 활성 값을 실시예 11 및 12에 각각 기재하였다.

- 제조예 1 내지 11 및 비교제조예 1에 따라 제조된 촉매를 사용하여 수행한 실시예 1 내지 12 및 비교예 1의 글리세린 탈수 반응에 대한 세부 공정 조건은 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

[표 2]

	반응기	촉매	주입 가스	글리 세린 농도 (wt%)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)
실시예 1	반응기2	ZrZn _{0.02} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/24
실시예 2	반응기2	Zr _{0.9} Fe _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/24
실시예 3	반응기2	Zr _{0.9} V _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/30
실시예 4	반응기2	Zr _{0.9} Nb _{0.02} Fe _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/28
실시예 5	반응기2	Zr _{0.9} Zn _{0.02} Fe _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/24
실시예 6	반응기2	Zr _{0.9} Zn _{0.02} V _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/24
실시예 7	반응기2	Zr _{0.9} Zn _{0.02} V _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	50	280	3/5/50
실시예 8	반응기2	Zr _{0.8} Zn _{0.02} (FeV) _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	3/5/24
실시예 9*	반응기1	ZrZn _{0.02} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	280	4/190/290
실시예 10*	반응기1	Zr _{0.9} Zn _{0.02} Fe _{0.1} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	282	4/188/234
실시예 11**	반응기2	Zr _{0.8} Zn _{0.02} Fe _{0.2} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	345	3/5/50
실시예 12***	반응기2	Zr _{0.8} Zn _{0.02} V _{0.2} W _{0.1} P ₂ H _x O _y	N ₂ +Air	28.08	345	3/5/50
비교예 1	반응기2	ZrP	N ₂ +Air	28.08	281	3/5/19

* 실시예 9 및 10은 성형 조립 촉매로 반응 실험을 실시함

** 실시예 11은 실시예 13에서 액상생성물만 분석한 것임

*** 실시예 12는 실시예 14에서 액상생성물만 분석한 것임

실시예 1 내지 12 및 비교예 1의 글리세린 탈수 반응후 액상 생성물에 대한 분석결과는 하기 표 3에 나타낸 바와 같다.

[표 3]

	글리세린 전환율 (%)	아크롤레인+ 아크릴산 선택도 (%)	비교선택도 1	비교선택도 2
실시예 1	19.8/37.8/34.3	58.3/57.3/73.3	0.14/0.19/0.11	0.58/0.56/0.26
실시예 2	26.7/42.7/21.2	58.1/66.9/70.2	0.03/0.06/0.05	0.69/0.44/0.38
실시예 3	16.2/51.5/22.5	49.1/56.9/66.4	0.19/0.17/0.09	0.85/0.59/0.42
실시예 4	17.5/42.4/33.5	53.5/65.9/74.8	0.07/0.05/0.07	0.80/0.47/0.27
실시예 5	12.1/66.3/38.8	57.6/69.8/74.5	0.09/0.06/0.07	0.65/0.38/0.28
실시예 6	14.9/53.5/44.4	54.7/64.1/69.8	0.13/0.11/0.08	0.70/0.45/0.36
실시예 7	99.9/100/98.1	54.3/52.8/48.7	0.11/0.11/0.14	0.08/0.10/0.20
실시예 8	22.2/56.4/36.8	51.0/64.1/59.2	0.08/0.07/0.07	0.88/0.49/0.62
실시예 9*	100/100/95.2	87.4/88.3/72.7	0.01/0.04/0.06	0.13/0.10/0.32
실시예 10*	99.9/99.9/99.3	70.2/75.5/75.1	0.09/0.16/0.08	0.33/0.51/0.45
실시예 11**	37.2/24.4/98.4	63.7/61.9/65.3	0.19/0.11/0.08	0.38/0.51/0.45
실시예 12***	37.2/50.8/94.7	43.9/56.2/60.2	0.18/0.16/0.12	0.38/0.51/0.45
비교예 1	13.9/28.3/29.6	43.9/65.1/78.2	0.10/0.07/0.07	1.17/0.47/0.21
전환율 = (반응물 중 글리세린 양 - 생성물 중 글리세린 양) / 반응물 글리세린 양 선택도 = 생성물 양 / (반응물 중 글리세린 양 - 생성물 중 글리세린 양) 비교선택도 1 = (하이드록시아세톤 + 아세트산)선택도 / (아크롤레인 + 아크릴산)선택도 비교선택도 2 = (총생성물 - 하이드록시아세톤 - 아세트산 - 아크롤레인 - 아크릴산)선택도 / (아크롤레인 + 아크릴산)선택도				

- * 실시예 9 및 10은 성형 조립 촉매로 반응 실험을 실시함
 ** 실시예 11은 실시예 13에서 액상생성물만 분석한 것임
 *** 실시예 12는 실시예 14에서 액상생성물만 분석한 것임

제조예 8, 9, 12, 13 및 비교제조예 2에 따라 제조된 촉매를 사용하여 수행한 실시예 13 내지 17 및 비교예 2의 글리세린 탈수 반응에 대한 세부 공정 조건은 하기 표 4에 나타낸 바와 같다.

5 [표 4]

	반응기	촉매	주입 가스	글리 세린 농도 (wt%)	반응 온도 (℃)	반응 시간 (hr)
실시예 13*	반응기2	$Zr_{0.8}Zn_{0.02}Fe_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$	N_2+Air	28.08	345	3/5/50
실시예 14**	반응기2	$Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}P_2H_xO_y$	N_2+Air	28.08	345	3/5/50
실시예 15***	반응기1	$Zr_{0.95}Zn_{0.02}V_{0.05}W_{0.1}P_2H_xO_y$	N_2+Air	50	312	3/63/129
실시예 16***	반응기1	$Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$	N_2+Air	50	284	3/70/274
실시예 17***	반응기1	$Zr_{0.9}Zn_{0.02}V_{0.1}W_{0.1}P_2H_xO_y$	N_2+Air	75	285	2/65/210
비교예 2	반응기2	11.08 wt% BPO_4/SiO_2	N_2+Air	28.08	275	1/5/24
* 실시예 13은 실시예 11 관련하여 액상, 기상 생성물 모두를 분석한 것임						
** 실시예 14는 실시예 12 관련하여 액상, 기상 생성물 모두를 분석한 것임						
*** 실시예 15 내지 17은 성형 조립 촉매로 반응 실험을 실시함						

실시예 13 내지 17 및 비교예 2의 글리세린 탈수 반응후 액상 및

기상 생성물에 대한 분석결과는 하기 표 5에 나타낸 바와 같다.

[표 5]

	글리세린 전환율 (%)	아크롤레인+ 아크릴산 선택도 (%)	비교선택도 1	CO _x (%)	비교선택도 2
실시예 13*	37.2/24.4/98.4	60.6/58.7/51.8	0.18/0.10/0.07	4.9/5.1/20.6	0.32/0.42/0.12
실시예 14**	37.2/50.8/94.7	44.0/56.1/39.6	0.25/0.16/0.12	1.1/1.7/34.2	1.02/0.52/0.09
실시예 15***	97.9/99.7/90.6	63.4/51.9/55.0	0.09/0.16/0.11	10.9/16.7/24.1	0.29/0.50/0.39
실시예 16***	99.9/99.9/99.4	42.7/51.6/47.0	0.21/0.13/0.26	32.1/16.0/11.1	0.22/0.41/0.55
실시예 17***	99.9/99.9/99.7	36.3/56.1/48.2	1.36/0.27/0.36	12.4/19.4/27.3	0.05/0.12/0.09
비교예 2	3.3/1.0/0.8	54.4/13.3/12.4	0.43/1.28/0.41	0.18/0.25/0.69	0.43/5.34/6.61
전환율 = (반응물 중 글리세린 양 - 생성물 중 글리세린 양) / 반응물 글리세린 양 선택도 = 생성물 양 / (반응물 중 글리세린 양 - 생성물 중 글리세린 양) 비교선택도 1 = (하이드록시아세톤 + 아세트산)선택도 / (아크롤레인 + 아크릴산)선택도 비교선택도 2 = (총생성물 - 하이드록시아세톤 - 아세트산 - 아크롤레인 - 아크릴산)선택도 / (아크롤레인 + 아크릴산)선택도 * 실시예 13은 실시예 11 관련하여 액상, 기상 생성물 모두를 분석한 것임 ** 실시예 14는 실시예 12 관련하여 액상, 기상 생성물 모두를 분석한 것임 *** 실시예 15 내지 17은 성형 조립 촉매로 반응 실험을 실시함					

상기 표 3 및 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제조예 1
5 내지 13의 촉매를 사용하여 글리세린 탈수 반응을 수행한 실시예 1 내지

17의 경우에, 기존에 상업적으로 사용되고 있는 고정층 반응기를 이용한 글리세린 탈수반응공정을 연속으로 운전할 수 있으며, 글리세린으로부터 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 높은 수율로 수득할 수 있음을 확인할 수 있다.

- 5 한편, 도 2 및 도 3에는 각각 실시예 16 및 17에 따라, 본 발명의 제조예 12 및 13의 성형 조립 촉매를 사용하여 장시간 글리세린을 연속적으로 반응시켰을 때의 글리세린 전환율, 아크롤레인+아크릴산 선택도, CO_x 의 수율을 나타낸 그래프를 나타내었다. 특히, 비교예 2와 같이 기존의 촉매를 사용하는 경우에, 글리세린 28.08 wt% 용액을 반응물로 사용해도
- 10 촉매상에 코크 탄소의 생성으로 인하여 5 시간 만에 전환율이 크게 감소하였음을 알 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예 16 및 17에 따르면, 높은 농도의 50 wt% 또는 75 wt%짜리 글리세린 수용액을 사용할 경우에도, 코크 탄소의 생성을 최대한 저감시켜 200 시간 넘게 반응 성능을 유지시킬 수 있는 우수한 촉매의 성능을 갖는 것임을 알 수 있다. 더욱이, 비교예
- 15 2의 $\text{BP} \text{O}_4$ 촉매는 기존에 알려진 헤테로폴리산과 마찬가지로 과도한 코크 탄소가 짧은 시간내에 만들어져서 상업화 공정에 사용할 수 없음을 알 수 있다.

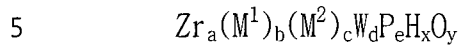
- 특히, 성형 조립 촉매로 반응 실험을 수행한 실시예 9, 10의 액상 결과와 상당히 높은 수준의 아크롤레인 선택도를 보이는 것을 확인할 수
- 20 있다. 또한, 실시예 11, 12, 13, 14와 15, 16의 결과로부터 액상 결과(표 3)와 액상 및 기상 결과(표 5)로부터 기상 생성물을 분석함에 따라 CO_x 가 시간에 따라 상당량 발생하고 이에 코크 탄소의 제거가 일어나며 100 시간 이상의 연속 운전이 가능하다는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 높은 공간 속도 조건에서 오랜 시간 연속 운전을 할 수 있는 우수한 특징을
- 25 갖는 것이라 할 수 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 글리세린 탈수 반응용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 및 M^2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 V, Fe, Nb, Zn, 또는 이들의 조합이고,

10 a, b, c, d, 및 e는 각 원자의 조성 비율을 나타내며, a는 0.1 내지 6이고, b/a는 0 내지 1이며, c/a는 0 내지 1이며, d/a는 0 내지 1이며, e/a는 0 내지 10이며, 이 중에서 b 및 c 중 하나 이상은 0이 아니고,

x 및 y는 결정수의 결합 상태에 따라 결정되는 값으로 0 내지 10이다.

【청구항 2】

15 제1항에 있어서,

a는 0.5 내지 1이고, b는 0.01 내지 0.3이고, c는 0.01 내지 0.3이며, d는 0.01 내지 0.3이며, e는 1 내지 5인 글리세린 탈수 반응용 촉매.

【청구항 3】

20 제1항에 있어서,

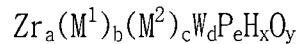
상기 촉매는 $\text{ZrZn}_{0.02}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Nb}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}(\text{FeV})_{0.1}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$, 또는 $\text{Zr}_{0.95}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.05}\text{W}_{0.1}\text{P}_2\text{H}_x\text{O}_y$ 이고, 상기 x는 2 내지 25 6이며, y는 1 내지 3인 글리세린 탈수 반응용 촉매.

【청구항 4】

V, Fe, Nb, 및 Zn의 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전구체, 지르코늄 전구체, 인 전구체, 및 텅스텐 전구체의 수용액을 혼합한 30 후에 건조 및 소성 공정을 거쳐 하기 화학식 1로 표시되는 촉매를

생성시키는 단계를 포함하는 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- 5 M^1 및 M^2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 V, Fe, Nb, Zn, 또는 이들의 조합이고,

a, b, c, d, 및 e는 각 원자의 조성 비율을 나타내며, a는 0.1 내지 6이고, b/a는 0 내지 1이며, c/a는 0 내지 1이며, d/a는 0 내지 1이며, e/a는 0 내지 10이며, 이 중에서 b 및 c 중 하나 이상은 0이 아니고,

- 10 x 및 y는 결정수의 결합 상태에 따라 결정되는 값으로 0 내지 10이다.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

- 상기 건조 공정은 25 내지 200 °C의 온도에서 수행하는 것인
15 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조 방법.

【청구항 6】

제4항에 있어서,

- 상기 건조 공정은 3 내지 48 시간 동안 수행하는 것인 글리세린 탈수
20 반응용 촉매의 제조 방법.

【청구항 7】

제4항에 있어서,

- 상기 소성 공정은 250 내지 750 °C의 온도에서 수행하는 것인
25 글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조 방법.

【청구항 8】

제4항에 있어서,

- 상기 소성 공정은 3 내지 48 시간 동안 수행하는 것인 글리세린 탈수
30 반응용 촉매의 제조 방법.

【청구항 9】

제4항에 있어서,

상기 혼합물을 3 내지 48 시간 동안 교반하는 글리세린 탈수 반응용
5 촉매의 제조 방법.

【청구항 10】

제4항에 있어서,

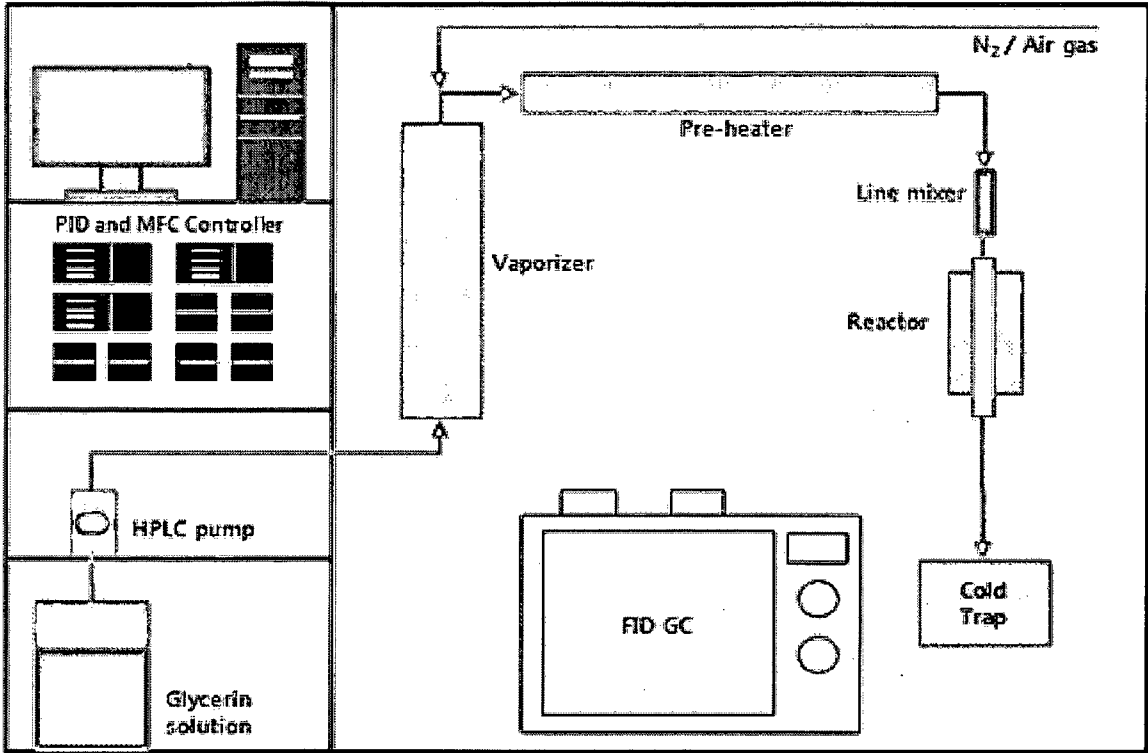
상기 혼합 수용액으로부터 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 전구체
10 화합물을 침전시키고, 침전된 촉매 전구체 화합물을 여과하고 물 또는
알코올로 세척한 후에 건조 및 소성 공정을 수행하는 글리세린 탈수 반응용
촉매의 제조 방법.

【청구항 11】

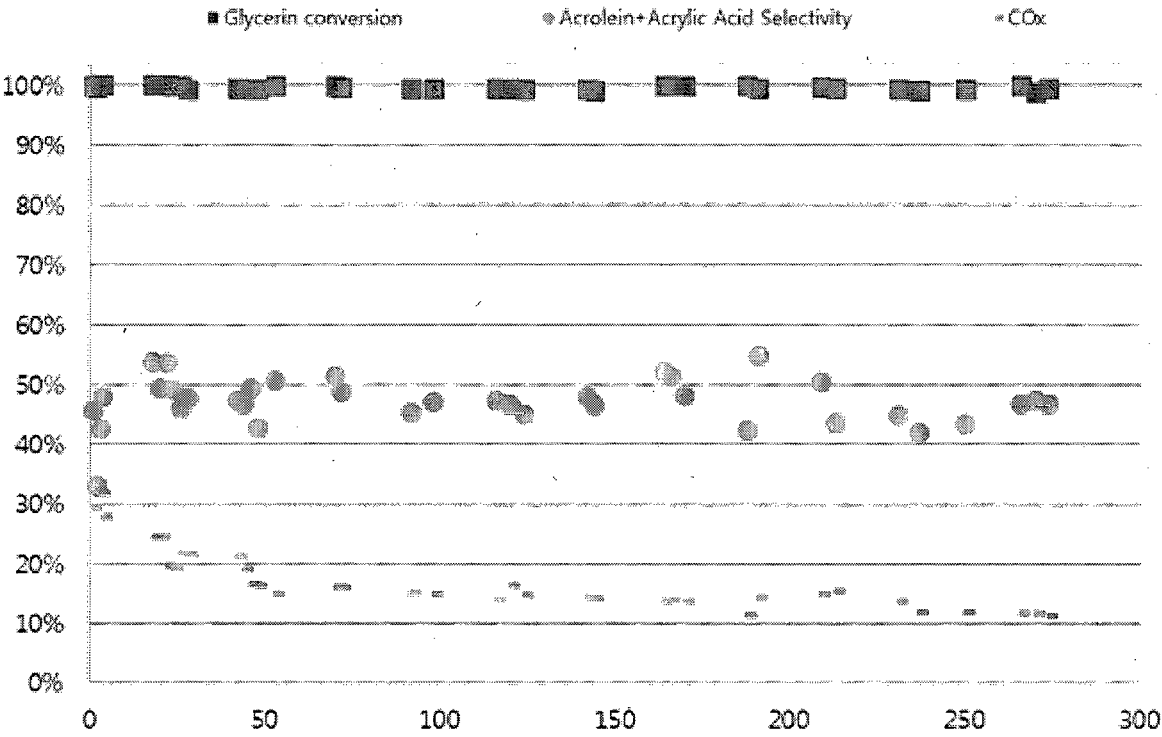
15 제1항의 글리세린 탈수 반응용 촉매 하에서, 글리세린을 탈수
반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인의 제조 방법.

【도면】

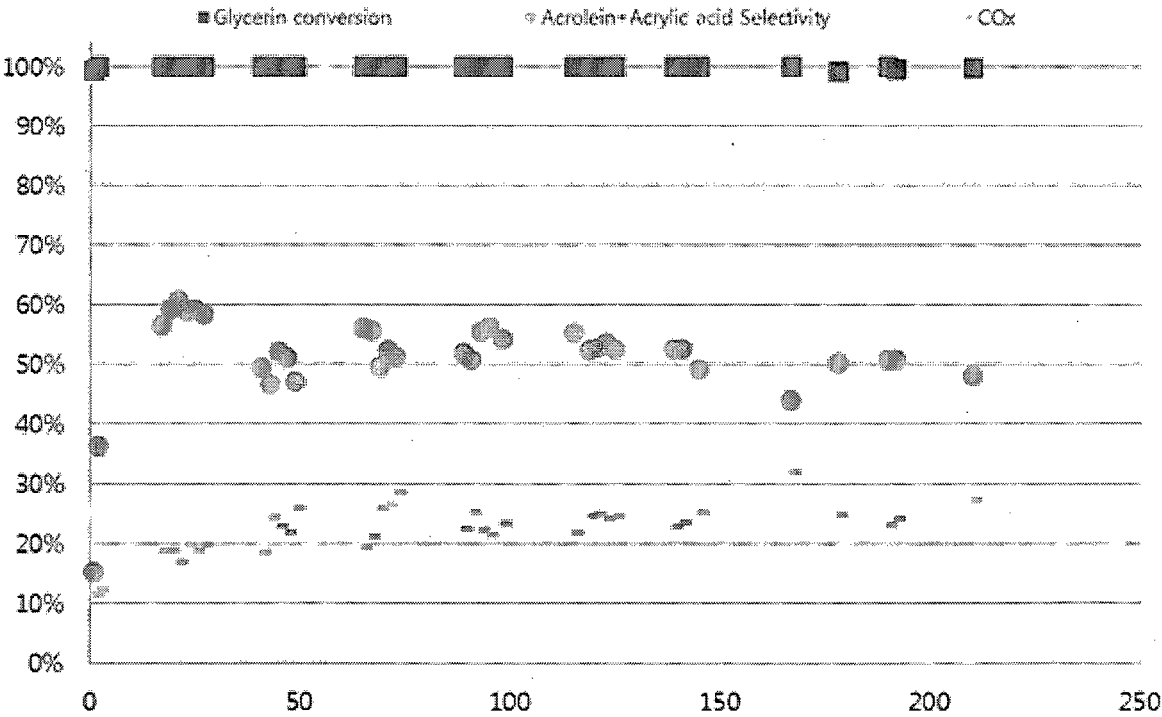
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06(2006.01)i, B01J 23/30(2006.01)i, B01J 23/22(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C07C 47/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 21/06; C07C 51/16; B01J 27/186; C07C 45/52; B01J 23/30; B01J 27/188; B01J 27/185; B01J 23/20; B01J 23/22; B01J 23/745; B01J 37/00; B01J 37/08; C07C 47/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: glycerin, dehydration, catalyst, acrolein, Zr, W, P, V, Fe, Nb, Zn

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0009452 A (LG CHEM. LTD.) 26 January 2015 See paragraphs [0065]-[0087]; and claims 1, 11, 13, 17.	1-11
A	KR 10-2012-0093853 A (ARKEMA FRANCE et al.) 23 August 2012 See claims 1, 2, 9-17.	1-11
A	CHAI, S. -H. et al., "Sustainable Production of Acrolein: Preparation and Characterization of Zirconia-supported 12-tungstophosphoric Acid Catalyst for Gas-phase Dehydration of Glycerol", Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 353, pages 213-222 See abstract; and page 222, left column, lines 30-32.	1-11
A	US 2011-0213174 A1 (DUBOIS, J. -L.) 01 September 2011 See claims 10-14.	1-11
A	WO 2012-005348 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA et al.) 12 January 2012 See claims 1, 3-5.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 APRIL 2017 (10.04.2017)

Date of mailing of the international search report

10 APRIL 2017 (10.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014741

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0009452 A	26/01/2015	CN 104955566 A	30/09/2015
		EP 2898948 A1	29/07/2015
		EP 2898948 A4	06/07/2016
		JP 2016-511692 A	21/04/2016
		KR 10-1616528 B1	28/04/2016
		US 2015-0298105 A1	22/10/2015
		US 9327276 B2	03/05/2016
		WO 2015-009032 A1	22/01/2015
KR 10-2012-0093853 A	23/08/2012	CN 102655931 A	05/09/2012
		EP 2477736 A1	25/07/2012
		EP 2695672 A2	12/02/2014
		EP 2695672 A3	30/04/2014
		JP 2013-505119 A	14/02/2013
		JP 5784609 B2	24/09/2015
		KR 10-1399376 B1	27/05/2014
		KR 10-2013-0128478 A	26/11/2013
		SG 179188 A1	27/04/2012
		US 2013-0053595 A1	28/02/2013
		US 2015-0005526 A1	01/01/2015
		US 9162954 B2	20/10/2015
		WO 2011-033689 A1	24/03/2011
US 2011-0213174 A1	01/09/2011	BR P10919871 A2	15/12/2015
		CN 102197015 A	21/09/2011
		CN 105348054 A	24/02/2016
		EP 2179981 A1	28/04/2010
		EP 2349969 A1	03/08/2011
		EP 2349969 B1	25/11/2015
		JP 2012-506398 A	15/03/2012
		JP 5762963 B2	12/08/2015
		KR 10-1711220 B1	28/02/2017
		KR 10-2011-0077007 A	06/07/2011
		MY 152299 A	15/09/2014
		US 8378136 B2	19/02/2013
		WO 2010-046227 A1	29/04/2010
WO 2012-005348 A1	12/01/2012	CN 103201031 A	10/07/2013
		EP 2591854 A1	15/05/2013
		JP 5846388 B2	20/01/2016
		US 2013-0303801 A1	14/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 21/06(2006.01)i, B01J 23/30(2006.01)i, B01J 23/22(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C07C 47/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 21/06; C07C 51/16; B01J 27/186; C07C 45/52; B01J 23/30; B01J 27/188; B01J 27/185; B01J 23/20; B01J 23/22; B01J 23/745; B01J 37/00; B01J 37/08; C07C 47/22

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 글리세린, 탈수, 촉매, 아크롤레인, Zr, W, P, V, Fe, Nb, Zn

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0009452 A (주식회사 엘지화학) 2015.01.26 단락 [0065]-[0087]; 및 청구항 1, 11, 13, 17 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0093853 A (아르코마 프랑스 등) 2012.08.23 청구항 1, 2, 9-17 참조.	1-11
A	CHAI, S. -H. 등, 'Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol', Applied Catalysis A: General, 2009, 제353권, 페이지 213-222 초록; 및 페이지 222, 좌측 컬럼, 라인 30-32 참조.	1-11
A	US 2011-0213174 A1 (DUBOIS, J. -L.) 2011.09.01 청구항 10-14 참조.	1-11
A	WO 2012-005348 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA 등) 2012.01.12 청구항 1, 3-5 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 10일 (10.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 10일 (10.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0009452 A	2015/01/26	CN 104955566 A EP 2898948 A1 EP 2898948 A4 JP 2016-511692 A KR 10-1616528 B1 US 2015-0298105 A1 US 9327276 B2 WO 2015-009032 A1	2015/09/30 2015/07/29 2016/07/06 2016/04/21 2016/04/28 2015/10/22 2016/05/03 2015/01/22
KR 10-2012-0093853 A	2012/08/23	CN 102655931 A EP 2477736 A1 EP 2695672 A2 EP 2695672 A3 JP 2013-505119 A JP 5784609 B2 KR 10-1399376 B1 KR 10-2013-0128478 A SG 179188 A1 US 2013-0053595 A1 US 2015-0005526 A1 US 9162954 B2 WO 2011-033689 A1	2012/09/05 2012/07/25 2014/02/12 2014/04/30 2013/02/14 2015/09/24 2014/05/27 2013/11/26 2012/04/27 2013/02/28 2015/01/01 2015/10/20 2011/03/24
US 2011-0213174 A1	2011/09/01	BR PI0919871 A2 CN 102197015 A CN 105348054 A EP 2179981 A1 EP 2349969 A1 EP 2349969 B1 JP 2012-506398 A JP 5762963 B2 KR 10-1711220 B1 KR 10-2011-0077007 A MY 152299 A US 8378136 B2 WO 2010-046227 A1	2015/12/15 2011/09/21 2016/02/24 2010/04/28 2011/08/03 2015/11/25 2012/03/15 2015/08/12 2017/02/28 2011/07/06 2014/09/15 2013/02/19 2010/04/29
WO 2012-005348 A1	2012/01/12	CN 103201031 A EP 2591854 A1 JP 5846388 B2 US 2013-0303801 A1	2013/07/10 2013/05/15 2016/01/20 2013/11/14