



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0057706
(43) 공개일자 2017년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/52 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 27/18 (2006.01) C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 45/52 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0161166
(22) 출원일자 2015년11월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김경수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최준선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **아크롤레인의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 글리세린 탈수 반응을 통해 아크롤레인을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 특정의 글리세린 탈수반응용 촉매와 함께 비공유 전자쌍을 가지는 질소 함유 화합물을 소정의 범위로 투입하여 촉매의 코크 탄소 생성을 최소화하여 아크롤레인의 선택도를 개선할 수 있고, 반응 동안 촉매 활성을 높게 유지하며 상기 탈수 반응을 보다 긴 작업 기간 동안 수행될 수 있기 때문에, 아크롤레인을 보다 높은 생산성으로, 보다 긴 지속 시간 동안 제조할 수 있는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

B01J 27/1802 (2013.01)

C07C 45/35 (2013.01)

C07C 47/22 (2013.01)

(72) 발명자

김지연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

천주영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조왕래

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

옥혜정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

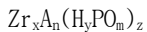
청구범위

청구항 1

상기 화학식 1로 표시되는 촉매 및 비공유 전자쌍을 가지는 질소 함유 화합물의 존재 하에서 글리세린을 탈수 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 질소 함유 화합물은 글리세린의 중량을 기준으로 0.000001 내지 0.01 중량부를 첨가하는 아크롤레인의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A는 B, W, V, Ca, K, Mg, Sr, Ag, Ni, Zn, Fe, Sn 및 Nb로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원자이며,

x, n, m, y 및 z는 원자 또는 원자단의 비율로서, x는 0.1 내지 6이고, n은 0.01 내지 8이며, y는 0.1 내지 10이고, m은 1 내지 5이며, z는 1 내지 12이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 n은 0.01 내지 0.3이고, m은 4이며, x는 0.5 내지 1이고, y는 1 내지 3 그리고 z는 1 내지 5인 아크롤레인의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질소 함유 화합물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 사이클로헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디사이클로헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리스ାଇ클로헥실아민, 디페닐아민, 트리페닐아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 톨루이딘, 아니시딘, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리치렌테트라민, 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 피페리딘, 페난트롤린(phenanthroline), 비피리딘, 하이드라진, 및 하이드록실아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 아크롤레인의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질소 함유 화합물을 반응 시작 시점에 글리세린과 함께 투입하는 아크롤레인의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매는 10 내지 300 glycerin mmol/h · g_{cat}의 중량공간속도로 충전하는 아크롤레인의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탈수 반응은 200 내지 400 °C의 온도에서 수행하는 아크롤레인의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 글리세린 탈수 반응용 촉매를 이용하여 아크롤레인을 효과적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 중간생성물로서 널리 사용되어 왔다.

[0003] 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 아크롤레인을 합성하는 방법에 관한 연구가 다수 진행되었다.

[0004] 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 적용할 수 있는 방법이 연구되고 있다.

[0005] 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.

[0006] 그러나, 상기 글리세린의 탈수 반응은 반응이 진행됨에 따라 촉매 상에 탄소가 침적되어 촉매가 비활성화되는 문제가 있다. 따라서, 탄소의 침적을 억제하여 수명이 증가된 촉매를 개발하기 위한 노력이 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 글리세린의 탈수 반응 중 탄소의 침적을 억제하여 증가된 촉매 수명을 유지하며, 우수한 선택도 및 전환율로 아크롤레인을 효과적으로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 하기 화학식 1로 표시되는 촉매 및 비공유 전자쌍을 가진 질소 함유 화합물의 존재 하에서 글리세린을 탈수 반응시키는 단계를 포함하고,

[0009] 상기 질소 함유 화합물은 글리세린의 중량을 기준으로 0.000001 내지 0.01 중량부를 첨가하는 아크롤레인의 제조 방법을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0012] 상기 화학식 1에서 A는 B, W, V, Ca, K, Mg, Sr, Ag, Ni, Zn, Fe, Sn 및 Nb로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원자이며,

[0013] x, n, m, y 및 z는 원자 또는 원자단의 비율로서, x는 0.1 내지 6이고, n은 0.01 내지 8이며, y는 0.1 내지 10이고, m은 1 내지 5이며, z는 1 내지 12이다.

[0014] 일례로, n은 0.01 내지 0.3이고, m은 4이며, x는 0.5 내지 1이고, y는 1 내지 3 그리고 z는 1 내지 5일 수 있

다.

- [0015] 한편, 상기 질소 함유 화합물은 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 사이클로헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디사이클로헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리사이클로헥실아민, 디페닐아민, 트리페닐아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 톨루이딘, 아니시딘, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리치렌테트라민, 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 피페리딘, 페난트롤린(phenanthroline), 비피리딜, 하이드라진, 하이드록실아민 등 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0016] 상기 질소 함유 화합물은 반응 시작 시점에 글리세린과 함께 투입할 수 있다.
- [0017] 상기 탈수 반응은 상기 촉매를 10 내지 300 glycerin mmol/h · g_{cat}의 중량공간속도로 충전하여 수행할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 탈수 반응은 200 내지 400 °C의 온도에서 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명은 특정의 글리세린 탈수반응용 촉매와 함께 질소 함유 화합물을 소정의 범위로 투입하여 촉매의 코크탄소 생성을 최소화하여 반응 동안 촉매 활성을 높게 유지하는 우수한 효과가 있다.
- [0020] 이에 따라, 본 발명은 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화되는 문제를 최소화하며 글리세린의 탈수 반응을 보다 긴 작업 기간 동안 수행할 수 있기 때문에, 아크롤레인을 보다 높은 생산성으로 보다 긴 지속 시간 동안 제조할 수 있는 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0022] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0023] 이하에서는 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 아크롤레인의 제조 방법에 관하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 촉매 및 비공유 전자쌍을 가지는 질소 함유 화합물의 존재 하에서 글리세린을 탈수 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 질소 함유 화합물은 반응에 공급되는 글리세린의 중량을 기준으로 0.000001 내지 0.01 중량부를 첨가하는 아크롤레인의 제조 방법이 제공된다.
- [0025] [화학식 1]
- [0026] $Zr_xA_n(H_yPO_m)_z$
- [0027] 상기 화학식 1에서 A는 B, W, V, Ca, K, Mg, Sr, Ag, Ni, Zn, Fe, Sn 및 Nb로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원자이며,
- [0028] x, n, m, y 및 z는 원자 또는 원자단의 비율로서, x는 0.1 내지 6이고, n은 0.01 내지 8이며, y는 0.1 내지 10이고, m은 1 내지 5이며, z는 1 내지 12이다.
- [0029] 상술한 바대로, 기존의 방식에 따른 글리세린의 탈수 반응은 반응이 진행됨에 따라 촉매 상에 탄소가 침적되어 촉매가 비활성화되며 촉매 수명을 단축시키는 문제가 초래되었다. 특히, 기존에 알려진 산촉매 중에서 브뢴스테드 산점이 많은 산 촉매는 아크롤레인의 생산 효율이 좋기는 하지만, 탈수 반응 중 산 촉매 상에 탄소가 침적되어 쉽게 비활성화되어 탈수 반응 장시간으로 수행하기 어려운 문제가 있다.
- [0030] 이러한 촉매 활성 저하의 가장 큰 원인 중 하나는 반응 중 생성되는 코크탄소의 침적으로 인한 촉매 활성점의 손실이다. 특히, 글리세린 탈수 반응에서 코크탄소의 생성에 영향을 미치는 인자로서 반응온도, 공간속도, 반

응물중 산소 및 수증기 분압 등의 반응조건, 촉매 기공구조에 의한 촉매 내 물질 전달, 촉매 표면의 산점의 양과 산점이 세기 등이 있다. 촉매의 산점은 일반적으로 탈수반응을 촉진시키는 활성점이지만 촉매 표면에 강한 산점이 과량으로 존재하는 경우 부반응으로 인한 분자간의 축합으로 코크탄소의 전구체가 과도하게 생성되어 촉매의 활성저하를 야기하는 문제를 초래한다.

- [0031] 따라서, 본 발명에서는 이러한 종래 문제점을 해결하기 위해, 브린스테드 산점을 가지는 촉매이지만 글리세린 탈수 반응 중 쉽게 비활성화되지 않도록 고안된 상기 화학식 1의 산 촉매를 사용하며, 이와 동시에 비공유 전자쌍을 가지는 질소 함유 화합물을 소정의 범위로 함께 투입하여 촉매 표면의 강산점에 흡착시킴으로써 강산점의 작용을 효과적으로 제어하여 반응 중 코크탄소의 생성을 억제하고 이를 통해 촉매의 수명을 효과적으로 연장시켜 우수한 수율로 아크롤레인을 효과적으로 제조하는 제공하고자 한다.
- [0032] 글리세린 탈수 반응은 흡열 반응으로서 비교적 높은 반응 온도가 필요하므로 상기 질소화합물 첨가제가 촉매의 약산점에 흡착되는 것이 억제되며 따라서 상기 첨가제는 강한 흡착이 일어나는 촉매의 강산점에 선택적으로 흡착된다.
- [0033] 이러한 본 발명의 방법에 있어서, 아크롤레인 수율 및 촉매 효율을 기준에 알려진 브린스테드 산점이 많은 산 촉매, 예컨대, 지르코늄 포스페이트 등보다 더 개선하기 위하여 상기 화학식 1의 촉매는 n은 0.01 내지 0.3이고, m은 4이며, x는 0.5 내지 1이고, y는 1 내지 3 그리고 z는 1 내지 5일 수 있다. 또한, 상기 A 금속은 B, W, V, Ca, Mg, Zn 및 Fe로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원자일 수 있다.
- [0034] 일례로, 상기 화학식 1의 촉매는 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}(H_3PO_4)_2$, $ZrB_{0.1}W_{0.1}(H_3PO_4)_{2.2}$, $Zr_{0.775}B_{0.1}W_{0.1}(H_3PO_4)_2$, $ZrZn_{0.02}W_{0.1}(H_3PO_4)_2$, $Zr_{0.9}Fe_{0.1}W_{0.1}(H_3PO_4)_2$, $Zr_{0.9}V_{0.1}W_{0.1}(H_3PO_4)_2$, $ZrW_{0.3}(H_3PO_4)_2$, $Zr_{0.9}Fe_{0.1}W_{0.1}Zn_{0.02}(H_3PO_4)_2$, 및 $ZrZn_{0.1}(H_3PO_4)_2$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 될 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 산 촉매 표면의 강산점의 작용을 효과적으로 억제하고 이를 통해 촉매의 수명을 늘리기 위하여, 본 발명은 상기 산 촉매와 함께 비공유 전자쌍을 가진 질소를 포함하는 헤테로 고리 화합물, 아민 등의 양성자를 수용할 수 있는 질소 함유 화합물을 사용하여 글리세린의 탈수 반응을 수행한다.
- [0036] 상기 산 촉매 표면의 강산점의 작용을 효과적으로 제어하기 위해서는 상기 질소 함유 화합물은 반응에 공급되는 글리세린의 중량을 기준으로 0.000001 내지 0.01 중량부로 첨가되어야 한다. 상기 질소 함유 화합물은 바람직하게는 0.00001 내지 0.001 중량부, 좀더 바람직하게는 0.00005 내지 0.0005 중량부로 첨가할 수 있다. 즉, 상기 질소 함유 화합물은 1 내지 10000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1000 ppm, 좀더 바람직하게는 50 내지 500 ppm으로 첨가할 수 있다. 상기 질소 화합물은 촉매 표면에서 강한 산점에 효과적으로 흡착하여 강산점의 작용을 억제하는 측면에서 0.000001 중량부 이상을 투입하여야 한다. 그러나, 상기 질소 화합물을 과량으로 사용할 경우에는 오히려 촉매의 활성이 저하될 수 있으므로 0.01 중량부 이하로 투입되어야 한다. 특히, 질소 함유 화합물이 과량으로 첨가될 경우 촉매의 강산점뿐만 아니라 촉매의 모든 산점에 흡착되어 촉매 산점의 작용이 억제되고, 이에 따라 촉매의 활성이 저하될 수 있다.
- [0037] 상기 질소 함유 화합물로는 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 사이클로헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디사이클로 헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필 아민, 트리부틸 아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리사이클로 헥실아민, 디페닐 아민, 트리페닐 아민, 아닐린, N-메틸 아닐린, N,N-디메틸아닐린, 톨루이딘, 아니시딘, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리치렌테트라민, 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 피페리딘, 페난트롤린(phenanthroline), 비피리딘, 하이드라진, 및 하이드록실아민 등을 1종 이상 사용할 수 있다. 이외에도 비공유 전자쌍을 가진 질소를 포함하는 헤테로 고리 화합물, 아민 등의 양성자를 수용할 수 있는 질소 함유 화합물이라면 본 발명에 사용 가능하다. 다만, 염기도(basicity)가 클수록 적은 양으로 큰 효과를 얻을 수 있으나, 이렇게 염기도(basicity)가 큰 분자는 과량으로 투입되면 촉매의 성능이 크게 감소할 가능성이 있다.
- [0038] 상기 질소 함유 화합물은 반응 시작 시점에 글리세린 피드에 첨가하여 글리세린과 함께 투입할 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 화학식 1의 촉매의 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 전환을 감소로 인한 아크롤레인의 수율 저하가 생길 수 있고, 촉매

의 양이 너무 많은 경우 접촉 시간의 과도한 증가로 불순물 생선이 촉진되어 아크롤레인의 선택도 감소가 발생할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 글리세린을 반응시키는 단계는 200 내지 400 °C, 좀더 바람직하게는 250 내지 350 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 글리세린을 반응시키는 단계는 흡열반응으로, 높은 전환율 및 선택도로 아크롤레인을 제조하기 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.

[0041] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0042] **실시예 1**

[0043] **글리세린 탈수 반응용 촉매의 제조**

[0044] 증류수 150 mL에 지르코늄 전구체로서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 13.02 g을 첨가하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액에 아연 전구체로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.3 g, 텅스텐 전구체로서 $H_26N_6O_{40}W_{12}$ 1.24 g, 바나듐 전구체로서 NH_4VO_3 1.18 g을 넣어 1 시간 동안 교반하였다. 그리고, 증류수 150 mL에 포스페이트 화합물로 $NH_4H_2PO_4$ 11.74 g을 첨가하여 수용액을 제조하고, 위에서 제조한 지르코늄 수용액에 포스페이트 수용액을 첨가하여 제조된 수용액을 약 95 °C의 온도에서 밤새 교반하였다.

[0045] 이후, 상기 수용액으로부터 침전된 침전물을 에탄올로 세척하고 수득물을 100 °C에서 밤새 건조하였다. 이후 건조된 수득물을 700 °C에서 6 시간 동안 소성하여 글리세린 탈수 반응용 촉매 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}(H_2PO_4)_2$ 를 얻었다.

[0046] **글리세린의 탈수 반응**

[0047] 글리세린의 탈수 반응을 통한 아크롤레인의 제조는 연속 흐름식 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 상기 연속 흐름식 고정층 반응기를 전기로 안에 설치하였고, 상기 반응기에 상술한 바와 같이 제조된 촉매 $Zr_{0.8}Zn_{0.02}V_{0.2}W_{0.1}(H_2PO_4)_2$ 0.1 g을 충전하였다. 반응 시작 시점에서 질소 함유 화합물로 피리딘(pyridine)을 반응에 공급되는 글리세린의 중량을 기준으로 100 ppm 함량으로 글리세린 피드에 투입하였다. 이후에, 질소를 20 mL/min의 속도로 흘려주면서 반응기의 온도를 약 290 °C까지 승온시켰다.

[0048] 이어서 촉매에 대하여 97.2 glycerin mmol/h · g_{cat}의 중량공간속도가 되도록 피리딘 100 ppm이 첨가된 글리세린 수용액(28.08 wt% in H₂O; 7.1 mol%)을 3 mL/h의 속도로 주입하고 공기를 10 mL/min의 속도로 흘려주면서 글리세린의 탈수 반응을 수행하였다.

[0049] 글리세린의 탈수 반응은 약 290 °C의 온도 및 대기압 하에서 2 시간 동안 수행되었으며, 반응 후 생성물에는 주 생성물인 아크롤레인 외에도 하이드록시아세톤(아세톨), 알릴 알코올 등의 부산물과 미반응 글리세린 등이 포함되어 있었다. 상기 반응이 진행되는 동안 반응 생성물은 반응기 하단부에서 응축되었고 가스 크로마토그래피에 주입되어 분석되었다.

[0050] 아크롤레인의 수율(%)은 하기 계산식 1과 같이 정의된다. 반응 결과, 아크롤레인의 수율은 71.3% 였다.

[0051] [계산식 1]

[0052] 아크롤레인 수율 = (생성된 아크롤레인의 몰수/공급된 글리세린의 몰 수) × 100

[0053] **실시예 2**

[0054] 피리딘의 농도를 50 ppm 함량으로 피드에 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 66.8%이었다.

[0055] **실시예 3**

[0056] 첨가물로 아닐린(aniline) 100 ppm 함량으로 피드에 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 72.4%이었다.

[0057] **비교예 1**

- [0058] 황산구리 전구체로서 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.2 g을 단순침전법(incipient wetness method)으로 실리카-알루미나 지지체 3 g에 담지하였다. 이후 100 °C에서 밤새 건조하고, 350 °C에서 6 시간 동안 소성하여 실리카-알루미나에 담지된 황산구리 화합물 30 wt% $\text{CuSO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 얻었다.
- [0059] 이렇게 제조된 실리카-알루미나에 담지된 황산구리 화합물을 촉매로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 53.5%이었다.
- [0060] **비교예 2**
- [0061] 촉매로 실리카-알루미나에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 55.1%이었다.
- [0062] **비교예 3**
- [0063] 촉매로 실리카-알루미나에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 52.1%이었다.
- [0064] **비교예 4**
- [0065] 황산구리 전구체로서 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.2 g을 단순침전법(incipient wetness method)으로 실리카 지지체 3 g에 담지하였다. 이후 100 °C에서 밤새 건조하고, 350 °C에서 6 시간 동안 소성하여 실리카에 담지된 황산구리 화합물 30 wt% $\text{CuSO}_4/\text{SiO}_2$ 촉매를 얻었다.
- [0066] 촉매로 실리카에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 9.4%이었다.
- [0067] **비교예 5**
- [0068] 촉매로 실리카에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 11.3%이었다.
- [0069] **대조예 1**
- [0070] 첨가물을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 63.1%이었다.
- [0071] **대조예 2**
- [0072] 촉매로 실리카-알루미나에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 대조예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 51.2%이었다.
- [0073] **대조예 3**
- [0074] 촉매로 실리카에 담지된 황산구리 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 대조예 1과 동일한 방법으로 글리세린의 탈수 반응을 수행하고 반응 생성물을 분석하였다. 반응결과 아크롤레인의 수율은 10.7%이었다.
- [0075] 실시예 1~3 및 비교예 1~5에 적용한 주요 반응 조건과 반응결과 얻어진 아크롤레인의 수율은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

	촉매	첨가제	농도(ppm)	아크롤레인 수율(%)
[0076] 실시예 1	$\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$	피리딘	50	66.8
실시예 2	$\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$	피리딘	100	71.3
실시예 3	$\text{Zr}_{0.8}\text{Zn}_{0.02}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.1}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$	아닐린	100	72.4
비교예 1	30 wt% $\text{CuSO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	피리딘	50	55.1
비교예 2	30 wt% $\text{CuSO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	피리딘	100	53.5

비교예 3	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	아닐린	100	52.1
비교예 4	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂	피리딘	50	11.3
비교예 5	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂	피리딘	100	9.4

[0077] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 따라 비공유전자쌍을 포함한 질소 화합물을 소정의 함량범위로 투입한 경우에 생성물인 아크롤레인을 높은 수율로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1~3의 경우에, 피리딘 또는 아닐린을 반응물에 존재하는 글리세린 중량 대비 50 ppm, 100 ppm을 첨가하여 반응을 수행하였을 때 아크롤레인의 수율이 66.8% 내지 72.4%로 현저하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 반면에, 기존의 황산구리 화합물을 기반으로 한 촉매를 사용한 비교예 1~5의 경우에는 첨가제의 효과가 없거나 상대적으로 작은 것을 알 수 있다. 특히, 실리카 담지된 황산구리 화합물을 촉매로 사용한 비교예 4~5의 경우에는 아크롤레인의 수율이 9.4% 내지 11.3%로 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 한편, 실시예 2, 비교예 2 및 5, 대조예 1~3에 대하여 추가로 글리세린의 탈수 반응 후에 각 촉매의 탄소 침적량을 측정하고, 각각의 대조예 1~3에 대비하여 탄소침적량 감소율을 산측하였다. 이러한 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0079] 이 때, 글리세린의 탈수 반응은 실시예 1에 기재된 바와 같이 수행하였으며, 탈수 반응 후 촉매를 140 °C의 진공 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 전처리된 촉매를 제조하였다. 상기 전처리된 촉매의 탄소 침적량을 열 중량 분석법을 이용하여 구하였다. 열 중량 분석법은 10 °C/min의 속도로 30 °C에서 800 °C까지 촉매를 가열하여 수행하였고, 여기서, 공기의 유량은 100sccm으로 조절되었다.

표 2

	촉매	첨가제	농도 (ppm)	촉매중량대비 탄소침적량*	탄소침적량 감소율 (%)
대조예 1	Zr _{0.8} Zn _{0.02} V _{0.2} W _{0.1} (H _y PO ₄) ₂	-	-	0.493	34.9
실시예 2	Zr _{0.8} Zn _{0.02} V _{0.2} W _{0.1} (H _y PO ₄) ₂	피리딘	100	0.321	
대조예 2	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	-	0.374	21.9
비교예 2	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	피리딘	100	0.292	
대조예 3	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂	-	-	0.28	14.6
비교예 5	30 wt% CuSO ₄ /SiO ₂	피리딘	100	0.239	

*탄소침적량/촉매중량

[0081] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2의 경우에 아크롤레인의 높은 수율과 함께 탄소침적량의 감소율이 34.9%로 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 반면에, 기존의 황산구리 화합물을 기반으로 한 촉매를 사용한 비교예 2 및 5의 경우에는 아크롤레인의 수율 개선 효과가 적을 뿐만 아니라 탄소침적량 감소율도 각각 21.9% 및 14.6%에 불과한 것을 알 수 있다.

[0082] 이처럼, 본 발명에 따라 특정의 글리세린 탈수반응용 촉매와 함께 비공유 전자쌍을 가지는 질소 함유 화합물을 소정의 범위로 투입하는 실시예 1~3의 경우에는, 촉매의 코크 탄소 생성을 최소화하여 탄소침적량 감소율을 현저히 개선할 수 있음과 동시에 아크롤레인의 수율을 개선할 수 있고, 반응 동안 촉매 활성을 높게 유지하며 상기 탈수 반응을 보다 긴 작업 기간 동안 수행될 수 있기 때문에, 아크롤레인을 보다 높은 생산성으로, 보다 긴 지속 시간 동안 제조할 수 있다. 반면에, 기공지된 황산구리 기반 촉매를 사용한 비교예 1~5의 경우, 기상 반응 조건에서 수행되는 본 발명에서 첨가제의 효과가 크지 않았는데, 탄소 침적량 감소에도 불구하고 아크롤레인 수율의 증가율이 제한적이거나 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.