

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0065245
(43) 공개일자 2020년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 213/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0151528
(22) 출원일자 2018년11월30일
심사청구일자 없음
- (71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)
- (72) 발명자
이재연
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) 롯데케미칼 연구소
최종명
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) 롯데케미칼 연구소
- (74) 대리인
김애라

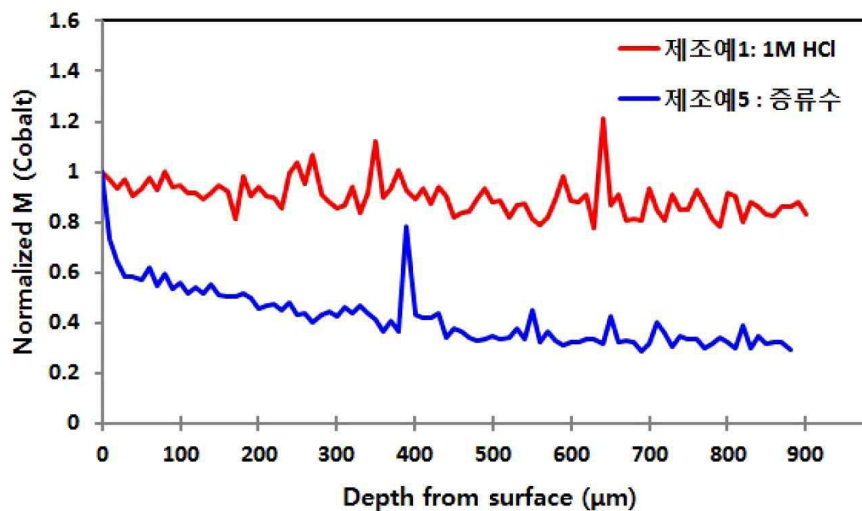
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 환원성 아민 반응용 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 환원성 아민화 반응, 예를 들어 폴리프로필렌글리콜(PPG)으로부터 폴리에테르아민(PEA)을 고수율로 합성하기 위한 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 촉매의 제조시 금속 전구체의 용매로서 산성 용매를 사용하여 촉매 금속을 담체의 표면 뿐만 아니라 내부까지 균일하게 분포시킬 수 있으며, 이에 의해 환원성 아민화 반응의 성능 면에서 우수한 촉매를 획득할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/0066 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1052 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C07C 213/02 (2013.01)

B01J 2523/36 (2013.01)

B01J 2523/824 (2013.01)

B01J 2523/845 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 산성 용매에 용해시켜 촉매 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 촉매 전구체 혼합 용액을, γ - Al_2O_3 담체에 함침시키는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 촉매를 250 초과 내지 600 °C에서 소성시키는 단계를 포함하는, 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)에서의 담체가 180 내지 250 m^2/g 의 비표면적 및 330 내지 400 m^2/g 의 메조기공 표면적을 갖는 것인, 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 γ - Al_2O_3 담체가 400 내지 650°C에서 소성한 것인, 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (c)에서의 소성 온도는 350 내지 450 °C인 것인, 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산성 용매는 pH 3 미만의 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용매는 1M 내지 5M HCl 수용액인 것인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 전구체 혼합 용액은 각각의 금속 화합물을 일괄적으로 산성 용매에 투입하여 제조되는 것인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 코발트 금속은 하기 관계식을 만족하도록 담체에 분포되는 것인, 방법.

$$M_1/M_{0.1} * 100 \geq 85$$

(여기서, M_1 은 담체 중심에서의 코발트 금속의 분포량이고, $M_{0.1}$ 은 담체 표면으로부터 담체 반경의 1/10 지점에서 코발트 금속의 분포량임)

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 환원성 아민화 반응용 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 촉매 중에 코발트 금속은 담체 중량을 기준으로 1 내지 12 중량%의 양으로 함유되고, 이트륨 금속은 코발트 금속의 중량을 기준으로 0.05 내지 30 중량%의 양으로 함유되고, 상기 팔라듐 금속은 코발트

트 금속의 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량%의 양으로 함유되는 것인, 촉매.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 촉매는 폴리프로필렌글리콜(PPG)로부터 폴리에테르아민(PEA)을 제조하기 위한 것인, 환원성 아민화 반응용 촉매.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 촉매는 코발트 산화물의 1차 환원 온도($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$)가 300 °C 미만인 것인, 환원성 아민화 반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환원성 아민화 반응, 예를 들어 폴리프로필렌글리콜(PPG)으로부터 폴리에테르아민(PEA)을 고수율로 합성하기 위한 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환원성 아민화(reductive amination)는, 본 발명이 속하는 기술분야(이하 '당업계'라 함)에 알려진 바와 같이, 환원 조건 및 수소의 존재 하에서 지방족 알칸 유도체(예를 들어, 알코올)의 촉매적인 아민화 반응을 통해 아민기가 도입된 지방족 알칸 유도체를 얻는 방법 중 하나이다. 이러한 환원성 아민화는 폴리에테르아민과 같은 다양한 종류의 아민 화합물을 제조하는데 이용되고 있다.

[0003] PEA는 코팅제, 접착제 및 고급 복합 재료 분야에 사용되며, 특히 에폭시 및 우레탄 코팅에 주로 활용된다. 환원성 아민 반응으로부터 PEA를 상업 생산하는 국내 업체는 현재까지 없으며, 해외 선도 기업들의 제품을 수입하여 사용하는 것에 의존하고 있는 실정이다.

[0004] 한국특허출원공개 제2014-0041158호는 폴리에틸렌아민을 생산하는 파우더 형태의 촉매를 상업 공정상 도입하게 될 경우 반응이 액상-고압 반응으로 진행되는 특성으로 인해 연속적으로 제품을 생산하는데 어려움이 있고, 반응물과 파우더 형태의 촉매를 분리하기 위해 추가 공정으로 촉매 회수/여과/세척 단계가 적용되어 경제성이 낮은 단점이 있다. 또한 파우더 형태의 촉매는 침전법으로 제조되기 때문에 함침법으로 촉매를 제조할 경우보다 제조 공정이 훨씬 복잡하다.

[0005] 또한, 한국특허출원공개 제2012-0103323호는 이소프로필알코올로부터 모노이소프로필아민(MIPA)을 합성하는 것에 관한 것이며 생성 수율이 80% 미만으로 매우 낮다는 단점이 있다.

[0006] 미국특허 제4,912,260호는 알루미늄 담체에 함침되는 금속 성분의 중량비가 50중량% 이상으로 매우 높아 Sintering이 발생할 가능성이 높고 장기적으로 사용할 수 없는 단점이 있다.

[0007] 미국특허출원공개 제2008/0227632호에서는 촉매 금속 성분이 5가지 이상(Sn-Ni-Cu-Cr-Zr-0x)인 다성분계혼합 금속 촉매를 사용하여 생산 규모가 증가할 경우 채현성이 떨어질 수 있고, 촉매 제조 방법은 공침법으로 간단하지만, 환원 처리 한 금속 산화물을 고정층 공정에 유용하도록 2차 가공 단계(펠렛 또는 정제)를 거치게 되어 제조 단계가 복잡한 단점이 있다.

[0008] 미국특허 제5,166,433호는 ZrO_2 , CuO와 CoO 또는 NiO로 이루어진 혼합 금속 촉매 및 합성 방법에 관한 것으로 침전법으로 세척/건조/침전/소성 등 복잡한 단계를 거쳐 촉매를 제조하게 되는 단점이 있다.

[0009] 이에 본 발명자들은 촉매 제조 방법을 단순화시키고, 반복 사용이 용이한 형태를 갖는 담체를 적용한 신규 촉매와 그 제조방법, 그리고 상기 촉매를 사용한 폴리에테르아민 화합물의 제조방법을 개발하였다.

[0010] 이에 본 발명자들은 촉매 제조 방법을 단순화시키고, 반복 사용이 용이한 신규 담지 촉매와 그 제조방법을 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국특허출원공개 제2014-0041158호
(특허문헌 0002) 한국특허출원공개 제2012-0103323호
(특허문헌 0003) 미국특허 제4,912,260호
(특허문헌 0004) 미국특허출원공개 제2008/0227632호
(특허문헌 0005) 미국특허 제5,166,433호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 기존 복잡한 단계를 거쳐 침전법으로 제조하던 파우더 촉매의 제조 방법의 문제점을 해결할 수 있는 촉매 제조 방법을 제공하기 위한 것으로, 나아가 아민 제품의 상용 생산을 위한 공정의 단순화를 달성하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해,
[0014] (a) 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 산성 용매에 용해시켜 촉매 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계;
[0015] (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 촉매 전구체 혼합 용액을 γ - Al_2O_3 구형 담체에 함침시키는 단계; 및
[0016] (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 촉매를 250 초과 내지 600 °C에서 소성시키는 단계를 포함하는, 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
[0017] 또한 본 발명은 상기 제조 방법에 따라 제조된 환원성 아민화 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에서 제시하는 촉매는 상용 적용을 목적으로 파우더 형태의 촉매와 달리 공정 중 촉매 회수/여과/세척 단계가 불필요하여 공정 단순화가 가능하며, 촉매를 여러 번 재사용할 경우에도 성능 저하가 없다. 따라서, 본 발명의 촉매를 상용 공정에 도입할 경우, 통상의 배치 반응기의 촉매가 주로 일회성으로 사용된다는 단점을 극복할 뿐 아니라 복잡한 공정을 단순화하여 투자비를 저감하는 효과를 갖는 장점이 있다.
[0019] 초기 1회 배치 반응기 내에 충전한 촉매로부터 연속적으로 제품 생산이 가능하기 때문에 장기간 동안 안정적 수율로 제품을 생산할 수 있어 경제성이 우수한 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 제조예 1 및 제조예 5의 촉매의 금속 전구체 용매의 변화에 따른 담체의 표면에서부터 중심까지의 코발트 금속 분포를 나타내는 SEM-EDS line scan 분석 결과를 나타낸다. 도 1에서, Y축은 코발트 금속의 정규화된 농도비(Normalized $M(M_x/M_0)$)를 나타내며, 여기서 M_0 은 담체 표면에서의 코발트 금속의 분포량이고, M_x 은 담체 표면으로부터 담체 반경의 x 지점에서의 코발트 금속의 분포량이다.
도 2는 제조예 1, 제조예 5 및 제조예 6에서 제조한 촉매의 환원 온도를 확인하기 위해 H_2 -TPR (Temperature-Programmed Reduction) 분석 결과를 나타낸다.
도 3은 제조예 1, 및 제조예 7 내지 10에서 제조한 촉매의 H_2 -TPR 분석 결과를 나타낸다(촉매 소성 온도에 따른 H_2 -TPR 분석).
도 4는 실시예 1 및, 비교예 6 내지 9에서 제조한 폴리에테르아민을 제조하기 위한 폴리프로필렌글리콜(PPG)의 아민 전환율을 비교한 실험 결과를 나타낸다(촉매 소성 온도에 따른 아민 전환율 비교).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명자들은 아민 제품의 상용 생산을 위하여 공정을 단순화하는 것을 목적으로 기존 복잡한 단계를 거쳐 침전법으로 제조하던 파우더 촉매를 개선하고자 예의 연구하였다.
- [0022] 파우더 촉매를 상용 공정에 사용할 경우, 사용 촉매의 회수/세척/여과 등 복잡한 공정을 필요로 하여 경제성이 현저히 떨어지는 단점이 있다. 그에 반해 형태를 갖는 비드 형태의 촉매를 사용할 경우, 회수/세척/여과 등 복잡한 공정이 필요 없어 공정을 단순화하여 경제성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명에서는 침전법에 비해 간단한 촉매 제조 방법인 함침법을 이용하여 촉매를 제조한다.
- [0024] 본 발명에 따른 환원성 아민화 반응용 촉매의 제조 방법은
- [0025] (a) 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 산성 용매에 용해시켜 촉매 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0026] (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 촉매 전구체 혼합 용액을 γ -Al₂O₃ 담체에 함침시키는 단계; 및
- [0027] (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 촉매를 250 초과 내지 600 °C에서 소성시키는 단계를 포함한다.
- [0028] 상기 담체는 구형 γ -Al₂O₃일 수 있으며, 180 내지 250 m²/g의 비표면적 및 330 내지 400 m²/g의 메조기공 표면적을 가질 수 있다. 일 구현예에 따르면, 담체는 350 내지 400 m²/g의 메조기공 표면적을 가질 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 기공 분포도를 열처리로 조절하여 완성한 Al₂O₃의 메조 기공 표면적에 따라 촉매 성능이 차이가 있음을 확인하였다. 메조 기공을 100 m²/g 미만을 포함하는 Θ -Al₂O₃는 73.4%의 아민 전환율을 나타내었고, 메조 기공을 350 m²/g 초과 포함하는 γ -Al₂O₃ 담체를 사용할 경우, 아민 전환율 99.7% 성능을 나타내었다. 성형하지 않은 파우더 촉매와 동일 반응 시간 동안 아민 반응 수행 시, 성형 촉매가 동일한 성능을 갖도록 촉매 제조 조건을 확보하였다. 종래 기술의 파우더 촉매의 아민 전환율은 99% 이상이다(한국특허출원 제10-2012-0108179호 참조).
- [0030] 상기 담체는 400 내지 650 °C에서 소성할 수 있으며, 또는 400 내지 600 °C에서 소성할 수 있다. 상기 온도에서 담체를 열처리하여 메조기공 표면적이 높은 환원성 아민 반응에 적절한 담체를 수득할 수 있다.
- [0031] 상기 담체의 소성 온도가 400 °C 미만일 경우, 비표면적과 메조 기공 표면적이 높지만 담체의 산도가 높아 촉매로 사용할 경우 비활성화가 빠른 단점이 있다. 상기 담체의 소성 온도가 650 °C 초과일 경우, 비표면적과 메조 기공 표면적이 2배 이상 낮아져 활성 금속을 고분산하여 사용하기에 부적합하다.
- [0032] 본 발명에는 촉매를 함침법으로 제조 시 산성이 강한 용매를 사용함으로써 촉매 금속을 담체에 담지할 경우 촉매 금속을 담체 표면 뿐만 아니라 담체 내부의 중심까지 균일하게 분포시킬 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따르면, 코발트 금속은 하기 관계식을 만족하도록 담체에 분포될 수 있다.
- [0034] $M_1/M_{0.1} * 100 \geq 85$
- [0035] (여기서, M₁은 담체 중심에서의 코발트 금속의 분포량이고, M_{0.1}은 담체 표면으로부터 담체 반경의 1/10 지점에서의 코발트 금속의 분포량임)
- [0036] 이와 같이 촉매 금속이 담체의 표면뿐만 아니라 내부까지 균일하게 분포된 촉매가, 그의 환원성 아민화 반응의 성능 면에서, 금속이 담체 표면에 더 많이 분포되어 있는 촉매보다 더욱 우수하다.
- [0037] 촉매 금속의 분산도는 H₂-Chemisorption 분석을 통해 확인할 수 있다. 또한, SEM-EDS line scan 분석을 통해, 전구체 용해액의 pH 값이 낮을수록 금속 분포가 담체 내부까지 균일하게 진행되는 것이 확인할 수 있다. 용해액의 pH 값이 높을수록 담체 표면에 금속들이 분포하게 되는데, 예컨대 증류수를 사용하여 함침시킨 경우에는 담체의 단면을 보았을 때, 담체 중심에서의 코발트 분포량이 표면에서의 코발트 분포량에 비해 28% 수준으로, 코발트 금속이 담체 중심까지 균일하게 분포하지 않음을 확인하였다.
- [0038] 상기 산성 용매는 pH 3 미만을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 1M 내지 5M HCl 수용액일 수 있다.

- [0039] 본 발명에서는, 촉매의 주요 활성 금속은 코발트(Co)이며, 증진제로서 보조 금속 이트륨(Y) 및 팔라듐(Pd)의 두 가지 금속이 사용된다. 본 발명에 따른 촉매는 담체에 Co, Y 및 Pd의 3종의 금속을 포함하는 전구체 혼합 용액을 함침시켜 제조한 것일 수 있다.
- [0040] 주요 활성 금속 전구체로서는 코발트 니트레이트 헥사하이드레이트가 사용될 수 있다. 또한, 보조 금속 전구체로서는 이트륨 니트레이트 헥사하이드레이트 및 팔라듐(II) 니트레이트 디하이드레이트가 사용될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 촉매 전구체 혼합 용액의 제조 시 각 금속 화합물들은 일괄적으로 용매에 투입될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 상기 전구체 혼합 용액을 건조시켜 수득한 촉매를 250 내지 600 °C, 또는 300 내지 500 °C에서 열처리함으로써 소성시킬 수 있다.
- [0043] 촉매를 소성할 때 소성 온도가 약 175 °C에 도달하면 촉매 내 수분이 제거된다. 또한, 약 250 °C에서는 벌크 코발트 니트레이트는 완전하게 분해하게 된다(문헌 [Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2015) 119:1053-1061, DOI:10.1007/s10973-014-4262-9] 참조). 또한, 촉매를 600 °C 초과 온도에서 열처리를 진행할 경우에는 코발트 알루미늄이트(CoAl_2O_4)가 형성되어, 주 촉매 활성점인 코발트 산화물을 잃게 된다(문헌 [Ceramics International 41 (2015) 699-706, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.125] 참조).
- [0044] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 (b)에서 수득한 촉매를 350 내지 450°C에서 소성시킬 수 있다. 예를 들어, 촉매 소성 온도에 따른 H_2 -TPR 분석 결과를 보여주는 도 3을 참조하면, 촉매의 열처리(소성)를 350 °C에서 수행한 촉매의 경우(도 3에서의 제조예 1), 1차 환원($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$) 온도가 210.4 °C로 가장 낮았고, 2차 환원($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$) 온도는 467.7 °C로 다른 열처리 조건에서 처리된 촉매와 유사한 수준으로 나타났다.
- [0045] 즉, 1차 환원 온도가 낮아 환원되기 쉬운 촉매의 특성을 촉매에 부여할 경우 본 발명의 주 반응인 환원성 아민화 반응에 유리할 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 단계 (b)에서 수득한 촉매를 380 내지 420 °C에서 소성시킬 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 따라 제조된 환원성 아민화 반응용 촉매를 제공한다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 중에 코발트 금속은 담체 중량을 기준으로 1 내지 12 중량%의 양으로 함유되고, 이트륨 금속은 코발트 금속의 중량을 기준으로 0.05 내지 30 중량%의 양으로 함유되고, 상기 팔라듐 금속은 코발트 금속의 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량%의 양으로 함유될 수 있다.
- [0049] 상기 촉매는 코발트 산화물의 1차 환원 온도($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$)가 300 °C 미만, 또는 270 °C 미만, 또는 250 °C 미만일 수 있다.
- [0050] 상기 환원성 아민화 반응용 촉매는 폴리프로필렌글리콜(PPG)로부터 폴리에테르아민(PEA)을 제조하는 데 사용될 수 있다. 원료로 사용되는 폴리프로필렌글리콜은 200 내지 4000 범위의 분자량을 가질 수 있다.
- [0051] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.
- [0052] **실시예**
- [0053] **촉매의 제조**
- [0054] **제조예 1**
- [0055] 촉매 담체로는 600°C에서 6시간 동안 열처리한 구형 γ - Al_2O_3 를 사용하였다. 촉매 금속의 전구체로서, 코발트(II) 니트레이트 헥사하이드레이트(Cobalt(II) nitrate hexahydrate)(Purity, 98%) 26.013 g, 이트륨 니트레이트 헥사하이드레이트(Yttrium nitrate hexahydrate)(Purity, 99.999%) 0.320 g, 및 팔라듐(II) 니트레이트 디하이드레이트(Palladium(II) nitrate dihydrate)(Purity, 14.47%) 0.026 g을 준비하였다. 준비한 각 금속 전구체를 모두 투입하여 1M HCl 수용액 70 g에 용해하였다. 수득한 금속 전구체 혼합 용액을 완전히 용해하기 위하여 2시간 동안 교반하고, 이후 γ - Al_2O_3 담체 100 g에 함침시켰다. 금속 전구체가 담지된 촉매의 수분을 제거하기 위하여 12시간 동안 130°C 오븐에서 건조하였다. 건조한 촉매를 350°C에서 6시간 동안 열처리하여 최종 촉매를 생성하였다.
- [0056] **제조예 2**

[0057] 제조예 1의 담체를 1050℃에서 6시간 동안 열처리한 Θ - Al_2O_3 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0058] **제조예 3**

[0059] 제조예 1의 담체를 600℃에서 6시간 동안 열처리한 SiO_2 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0060] **제조예 4**

[0061] 제조예 1의 담체를 600℃에서 6시간 동안 열처리한 SiO_2 - Al_2O_3 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0063] [실험예 1]

[0064] 상기 제조예 1 내지 제조예 4에서 사용된 각 담체에 대해 질소가스 흡착법을 사용하여 BET 비표면적을 측정하였다. 담체의 기공 특성 분석을 위해 압력을 변화하며 질소 가스를 담체 및 촉매 표면에 흡착, 탈착하여 비표면적, 기공 부피, 평균 기공 직경과 BJH desorption을 통해 메조 기공 비표면적, 메조 기공 부피를 각각 분석하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

담체 비표면적 특성 비교

구분	담체	소성 온도 (℃)	N_2 -BET			BJH	
			Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (nm)	Mesopore surface Area (m^2/g)	Mesopore volume (cm^3/g)
제조예 1	γ - Al_2O_3	600	235.5	0.71	12.1	354.0	0.70
제조예 2	Θ - Al_2O_3	1050	76.4	0.47	24.7	91.0	0.50
제조예 3	SiO_2	600	232.9	0.91	15.6	285.0	0.90
제조예 4	SiO_2 - Al_2O_3	600	11.9	0.05	17.7	12.8	0.10

[0065]

[0066] **제조예 5**

[0067] 제조예 1의 단계에서 전구체를 용해하기 위한 용매로서 증류수를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0068] **제조예 6**

[0069] 제조예 1의 단계에서 전구체를 용해하기 위한 용매로서 에탄올을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0071] [실험예 2]

[0072] 제조예 1, 제조예 5 및 제조예 6에서 제조한 촉매에 대해 금속 분산도 및 금속 입자 크기 분석을 위해 용매를 변화하여 제조한 각 촉매의 H_2 -Chemisorption 분석을 수행하였다. 분석 셀에 약 0.1 g의 촉매를 충전한 후, 금속 산화물 상태의 촉매를 완전하게 환원하기 위하여 550℃에서 3시간 동안 수소 가스로 전처리 하였다. 이 후, 250℃에서 5% H_2 를 반복 흡착하며 H_2 -Chemisorption을 수행하였고 이때 Pulse loop volume은 0.3664cm^3 였다.

[0073] H_2 -Chemisorption 분석 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

전구체 용매 변화에 따른 촉매 금속 분산도 및 입자 크기 분석 결과					
구분	전구체 용매	Metal Dispersion (%)	Metal surface area (sample, m ² /g)	Metal surface area (metal, m ² /g)	Average particle size(nm)
제조예 1	1M HCl	2.8026	2.0234	18.8871	35.6791
제조예 5	증류수	1.8573	1.9054	12.5165	53.8390
제조예 6	에탄올	1.5534	1.1215	10.4685	64.3720

[0074]

[0075]

제조예 1 및 제조예 5에서 제조한 구형 촉매를 사포로 갈아 그 단면에 대해 SEM-EDS line scan 분석을 실시하였으며 그로부터 금속 성분 분산도를 확인하였다. SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)는 SEM 장비에 부가적으로 달린 장비로써 SEM의 전자빔으로 인해 발생하는 시료의 특정 X선을 수집해 성분을 분석한다. 구체적으로, 시료에 전자빔을 주사하면 원자 내 전자가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태가 되고, 들뜬 전자가 다시 안정화되어 특정 X선을 방출하게 된다. 이 때 방출되는 X선은 물질마다 고유의 값을 가진다. 검출기를 이용해 X선을 수집하고 수집된 X선은 세기 별로 분류하여 시료에 대해 정성 분석을 수행한다. 상기 방법은 시료의 원소 성분 분포를 지정한 직선을 따라 확인 가능하다.

[0076]

제조예 1 및 제조예 5의 촉매의 금속 성분 분산도를 SEM-EDS line scan으로부터 분석한 결과를 도 1에 나타낸다. 도 1로부터, 코발트 금속을 담체에 함침법으로 담지할 때 산성이 강한 용매를 사용할 경우 담체 표면 뿐만 아니라 담체 내부까지 금속 분포가 균일하게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 H₂-Chemisorption 분석에 의한 금속 분산도 및 금속 입자 크기의 측정 결과에서도 동일한 결과가 확인된다. 금속 전구체 혼합 용액의 제조 시 1M HCl 수용액을 사용하는 것이 높은 아민 전환율을 얻는 점에서 바람직하다. 아민 반응에서는 금속 분포가 담체 중심부까지 균일하게 존재할 경우 유리하다.

[0078]

제조예 7

[0079]

제조예 1의 단계에서 금속 전구체가 담지된 촉매를 건조한 후 300℃에서 6시간 동안 열처리하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0080]

제조예 8

[0081]

제조예 1의 단계에서 금속 전구체가 담지된 촉매를 건조한 후 400℃에서 6시간 동안 열처리하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다

[0082]

제조예 9

[0083]

제조예 1의 단계에서 금속 전구체가 담지된 촉매를 건조한 후 500℃에서 6시간 동안 열처리하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0084]

제조예 10

[0085]

제조예 1의 단계에서 금속 전구체가 담지된 촉매를 건조한 후 600℃에서 6시간 동안 열처리하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0087]

폴리에테르아민 화합물의 제조

[0088]

실시예 1

[0089]

제조예 1에서 제조한 촉매 15 g을 배치 반응기에 충전한 후, 폴리프로필렌글리콜(PPG) 원료를 475 g 투입하였다. 배치 반응기를 체결한 후 99% 수소를 약 50 bar 투입하고 반응물과 촉매를 수소 존재하에 교반하며 1시간 동안 전처리 하였다. 이러한 전처리는 금속 산화물 상태로 존재하는 촉매를 금속상으로 환원하여 활성점으로 존재하도록 하기 위함이다. 전처리 완료 후, 원료 대비 암모니아를 120 g 투입하고 이와 함께 수소를 0.3 g 투입하였다. 이 후 반응기 온도를 220℃까지 승온하여 2시간 동안 반응하여 최종 폴리에테르아민(PEA)을 제조

하였다. 생성된 PEA는 적정법으로 생성물 내 아민 전환율(Total amine, 99.7%)을 측정하였다.

비교예 1

제조예 2에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

비교예 2

제조예 3에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

비교예 3

제조예 4에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[실험예 3]

실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리에테르아민에 대한 아민 전환율을 구하였다. 상기 아민 전환율이란 반응물이 최종 생성물인 아민 화합물로 전환되는 비율을 말한다.

실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리에테르아민에 대한 메조기공 표면적과 및 아민 전환율에 대한 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 표 3으로부터 알 수 있듯이, 담체에 메조기공 표면적이 $330\text{m}^2/\text{g}$ 이상으로 높을 경우 아민 전환율이 가장 높게 나타났으며, 메조기공 표면적과 아민 전환율이 연관성 있음을 확인하였다.

표 3

메조 기공 표면적과 아민 전환율 비교 실험 결과		
구분	Mesopore surface area (m^2/g)	Total Amine Yield (%)
실시예 1	354.0	99.7
비교예 1	91.0	73.4
비교예 2	285.0	79.4
비교예 3	12.8	41.1

비교예 4

제조예 5에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

비교예 5

제조예 6에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[실험예 4]

제조예 1, 제조예 5 및 제조예 6에서 제조한 촉매의 환원 온도를 비교하기 위해 H_2 -TPR 분석을 수행하였다. 분석 셀에 약 0.1 g의 촉매를 충전한 후, 금속 산화물 상태의 촉매를 상온에서부터 700°C 까지 5% H_2 를 흘려주며 금속 산화물의 환원 온도를 확인하였다.

H_2 -TPR 측정 결과를 도 2에 나타낸다. 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 촉매 제조 단계에서 사용하는 용매에 따라 촉매의 환원 온도가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 1M HCl을 용매로 사용할 경우 환원 온도가 가장 낮아 환원력이 우수해짐을 확인하였다. 이와 같이, 환원력이 아민 반응에 중요한 영향을 미침을 실험을 통해 확인되었다. 실시예 1 및 비교예 4 및 비교예 5에서의 아민 전환율을 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

구분	Total Amine Yield (%)
실시예 1	99.7
비교예 4	82.7
비교예 5	76.4

[0109]

[0110]

비교예 6

[0111]

제조예 7에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[0112]

비교예 7

[0113]

제조예 8에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[0114]

비교예 8

[0115]

제조예 9에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[0116]

비교예 9

[0117]

제조예 10에서 제조한 촉매를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에테르아민을 생산하였다.

[0118]

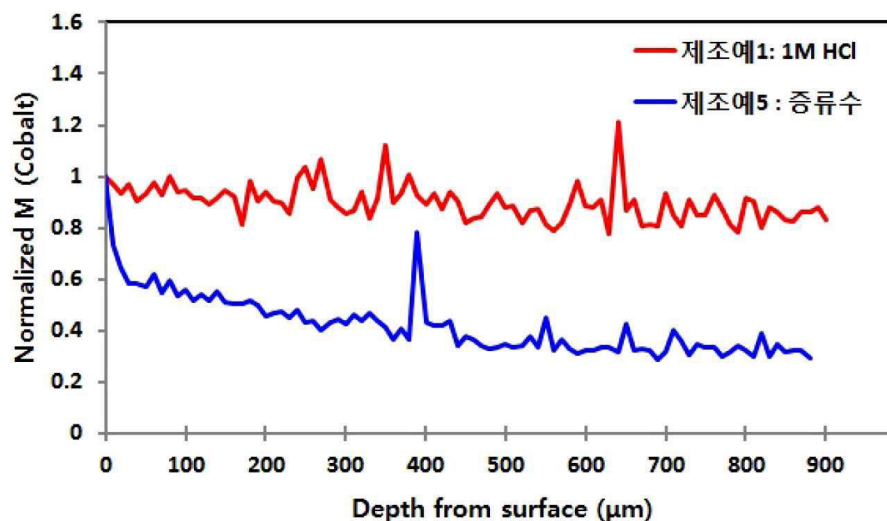
상기 제조예 1 및 제조예 7 및 제조예 10에서 제조한 촉매에 대해 H₂-TPR 분석한 결과를 도 3에 나타낸다. 도 3을 살펴보면, 촉매 열처리를 350 °C에서 실시한 제조예 1의 경우 1차 환원 (Co₃O₄ → CoO) 온도가 210.4 °C로 가장 낮았고, 2차 환원(CoO → Co) 온도는 467.7 °C로 다른 열처리 조건에서 처리된 촉매와 유사한 수준으로 나타난다. 즉, 1차 환원 온도가 낮아 환원되기 쉬운 촉매의 특성을 촉매에 부여할 경우 본 발명의 주 반응인 환원성 아민화 반응에 유리할 수 있다.

[0119]

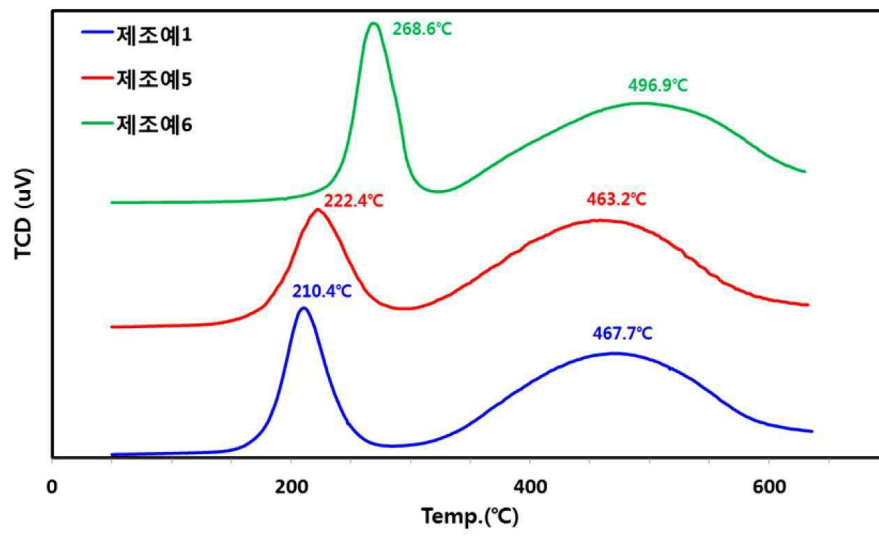
또한, 상기 실시예 1 및 비교예 6 내지 9에서 제조한 폴리에테르아민에 대한 아민 전환율을 측정하여 도 4에 나타낸다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 촉매의 소성 온도에 따라 아민 전환율이 상이함을 알 수 있다. 350 °C에서 소성시킨 촉매를 사용하는 실시예 1의 경우 99.7%의 아민 전환율을 달성하는 것이 확인되었다.

도면

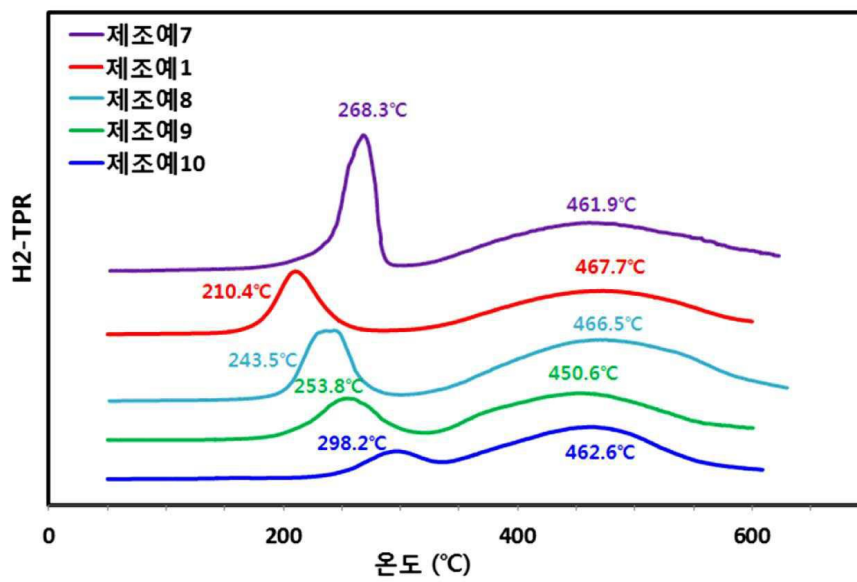
도면1



도면2



도면3



도면4

