

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 9월 15일 (15.09.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/111994 A2

- (51) 국제특허분류: *C07C 47/22* (2006.01) *B01J 29/65* (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001617
- (22) 국제출원일: 2011년 3월 9일 (09.03.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0020694 2010년 3월 9일 (09.03.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **아주대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5, 443-749 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **김은덕 (KIM, Eun Duck)** [KR/KR]; 서울 용산구 이태원동 20-80 B-101, 140-200 Seoul (KR). **정광덕 (JUNG, Kwang-Deog)** [KR/KR]; 서울 강동구 길동 337-4, 134-010 Seoul (KR). **김용태 (KIM, Yong Tae)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 샘마을 한양아파트 119-701, 431-080 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **김인한 (KIM, In Han)** 등; 서울 종로구 수송동 80번지 코리안리빌딩 5층, 110-733 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: ACROLEIN OBTAINED THROUGH THE VAPOR-PHASE DEHYDRATION OF GLYCEROL, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 글리세롤의 기상 탈수화 반응을 통한 아크롤레인 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing acrolein, and more particularly, to a method for preparing acrolein at a high yield rate and with high selectivity over the entirety of a wide reaction temperature zone by performing vapor-phase dehydration on glycerol containing moisture in the presence of a zeolite catalyst having a specific structure.

(57) 요약서: 본 발명은 아크롤레인 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 수분이 포함된 글리세롤을 특정 구조를 갖는 제올라이트 촉매의 존재 하에서 기상 탈수화 반응시킴으로써 넓은 반응 온도 대역에 걸쳐 높은 수율 및 선택도로 아크롤레인을 제조하는 방법에 관한 것이다.



WO 2011/111994 A2

명세서

발명의 명칭: 글리세롤의 기상 탈수화 반응을 통한 아크롤레인 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수분이 포함된 글리세롤을 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매의 존재 하에서 기상탈수화 반응시킴으로써 높은 수율 및 선택도를 나타내는 아크롤레인 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 아크롤레인은 2-프로페날, 아크릴알데하이드 또는 아크릴성알데하이드로도 공지되어 있다. 아크롤레인은 단순한 불포화 알데하이드로 불완전한 반응기로 인하여 높은 반응성을 가진다. 특히, 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 초흡수제, 고분자, 동물 사료 보충물, 메티오닌 등 합성 단백질의 합성을 위한 중간생성물이다. 아크롤레인이 합성 중간생성물인 원인은 높은 독성으로 인하여, 기업들이 이 화학품의 저장 및 수송을 회피하려고 하기 때문이다.
- [3] 상업공정에서, 아크롤레인의 제조는 석유공정에서 합성된 프로필렌을 출발물질로 사용하여 대기 산소와 선택적인 기상 산화반응을 통해서 제조될 수 있다. 하지만 화석 연료의 감소 및 온실효과 및 환경문제가 대두됨에 따라서, 화석연료에 기반을 두지 않는 재생 가능한 원료를 사용하여 아크롤레인을 합성하는 방법을 개발하여야 한다.
- [4] 글리세롤은 천연생산물로서 바이오디젤을 합성하는 공정의 부산물로 생산할 수 있다. 이에 글리세롤의 시장규모는 바이오디젤의 생산량에 따라서 증가되고 있다. 글리세롤의 가격 하락으로 인하여 이를 산업적으로 적용할 수 있는 방법이 연구되고 있다.
- [5] 일례로, 다음 반응식 1과 같이 글리세롤을 이용하여 아크롤레인을 제조하는 연구가 진행되었다. 구체적으로, 글리세롤을 탈수화시켜 아크롤레인의 혼합물의 형태로서 수득한다.
- [6] [반응식 1]
- [7]
$$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [8] 상기 반응식 1은 산성의 상태에서 반응이 진행되어야 한다. 또한, 수화반응은 낮은 온도를 선호하는 반면 탈수화 반응은 흡열반응으로서 높은 온도를 선호하게 된다. 또한, 반응물 및 생성물의 다양한 작용기로 인하여 부반응 생성물을 수반하여 아크롤레인의 수율을 저해할 수 있기에, 충분한 온도, 압력 및/또는 글리세롤의 농도를 통하여, 반응성 및 아크롤레인에 대한 선택성을 개선하는 촉매 시스템의 개발이 요구되고 있다.
- [9] 따라서, 글리세롤에서 아크롤레인으로의 탈수반응은 액상 및 기상에서 미네랄 산 또는 산 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 액상에서 산 촉매를 사용하여

아크롤레인을 합성할 경우 높은 아크롤레인 선택도를 얻기 위해서 낮은 글리세롤 전환율을 유지하여야 한다. 이러한 액상반응에서의 단점은 고온과 초임계 영역에서 반응을 진행할 경우 보완될 수 있으나, 공정 조건에서의 반응기의 부식 및 공정의 안정성으로 상업공정으로 적용하기에는 개선이 필요하다.

- [10] 상술한 문제점을 해결하기 위한 방안으로서, 일본공개공보 2008-290815호는 회분식반응기를 사용하여 대기압하에서 글리세롤 수용액을 여러가지 황산염(potassium sulfate, hydrogenosulfate)을 촉매로 사용하여 아크롤레인을 합성하는 방법을 개시하고 있다. 상기 특허에서 제시된 합성법은 합성된 아크롤레인을 기화시켜 중합억제제인 하이트로퀸은 수용액에서 회수하는 방식이다. 상기 공정을 이용하면 전환율 97%에서 아크롤레인의 선택도를 82%까지 향상시킬 수 있으나, 상업적으로 적용하기에 공정이 너무 복잡하고 연속공정이 아닌 단점이 있다.
- [11] 미국특허번호 제2,042,224호는 황산수용액을 미네랄 산촉매로 사용하여 글리세롤 수용액을 탈수화 반응을 진행하였을 때, 수율은 49% 정도로 나타난다.
- [12] 일본공개공보 2007-268363호는 기상에서 실리카(SiO_2)에 담지된 인산 촉매화합물, 자세하게는 P, P-Mn, P-Zr, P-Cu, P-Fe, P-Al, 혹은 MnP_2 이 담지된 실리카(SiO_2)가 예시되어 있다.
- [13] 일본공개공보 2007-268364호는 기상에서 실리카(SiO_2)에 담지한 인산 촉매화합물, 자세하게는 P-Na, P-Cs, P-K 가 예시되어 있다.
- [14] 글리세롤을 산 촉매로 탈수화하는 반응은 알코올, 알데하이드, 케톤, 아로마틱화합물, 자세하게는 하이드록시프로판은, 프로판알데하이드, 아세트알데하이드, 아세톤, 알릴알콜, 아크롤레인, 메탄올 등과 글리세롤 올리고머 부가물, 글리세롤 다중응축 생성물, 환형 글리세롤 에테르 등과 폐놀 및 다중방향족 화합물과 같은 물질로의 부반응을 야기한다. 이는 목적물의 선택도를 감소시킬 뿐만 아니라, 카본침적으로 인한 촉매의 비활성화를 야기한다.
- [15] 이처럼, 높은 생성물의 수율, 선택도, 안정성을 높이기 위해서 다양한 공정들이 개발되고 있다. 하지만, 공정의 단순화를 위해서는 높은 활성을 나타내는 촉매 시스템을 우선적으로 개발하여야 한다. 따라서, 이러한 한계를 극복하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명자들은 종래 기술의 한계를 극복하는 점에 초점을 맞춰 촉매 시스템을 개발하기 위한 연구를 지속적으로 진행한 결과, 글리세롤을 출발 물질로 하여 특정 구조를 갖는 제올라이트 촉매, 특히 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트의 촉매 존재 하에서 기상 탈수화 반응을 시킬 경우, 광범위한

온도대역에 걸쳐 높은 수율 및 선택도를 나타낼 수 있음을 발견하였다.

- [17] 따라서, 본 발명의 목적은 글리세롤을 출발 물질로 하여 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트의 촉매 존재하에서 기상 탈수화 반응을 통해 제조되는 아크롤레인을 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 목적은 광범위한 반응 온도 대역에서 높은 아크롤레인 수율 및 선택도를 나타내는 아크롤레인의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 다른 목적은 반응 과정 중 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 아크롤레인의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 아크롤레인 합성에 효과적인 촉매 시스템을 사용하여 높은 선택도를 달성할 수 있음을 확인함으로써 경제성이 우수한 아크롤레인의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명자들은 수분을 포함한 글리세롤을 출발 물질로 하여 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매에 반응시켜 아크롤레인을 제조하는 경우, 특정 실리카-알루미나 물비를 갖는 제올라이트를 촉매를 사용함으로써 종래에 보고되어 왔던 높은 산량을 가지는 낮은 실리카-알루미나($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 물비를 갖는 H-ZSM-5, H-b, H-Y, H-mordenite 등의 제올라이트 촉매 및 감마알루미나($\text{g-Al}_2\text{O}_3$), 비정형의 실리카-알루미나($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 실리카(SiO_2)를 촉매로 사용한 것에 비하여 광범위한 반응 온도 대역에서 높은 아크롤레인 수율 및 선택성을 달성하고, 특히 반응 과정 중 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 등의 개선된 효과를 나타냄을 확인하였고, 높은 아크롤레인 수율 및 선택도를 나타냄을 확인하여, 이를 기초로 본 발명을 완성하였다.
- [22] 본 발명의 기술적 해결방법은 구체적으로 글리세롤을 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 탈수화 반응을 통해 제조되는 아크롤레인을 제공하는데 있다.
- [23] 또한, 글리세롤을 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 탈수화 반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인 제조방법을 제공하는데 있다.
- [24] 상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트는 실리카-알루미나의 몰 비가 1000:1 내지 10:1인 것을 특징으로 한다.
- [25] 상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트의 함량은 전체 촉매 중 1 내지 100 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트는 추가적으로 NH_4 -페리어라이트를 200 내지 900 °C의 반응 온도에서 열처리(전처리)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [27] 상기 H-페리어라이트(ferrierite)는 알칼리금속, 알칼리토금속 및 란타넘계열의 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 이온 교환된 것을 특징으로 한다.

- [28] 상기 알칼리 금속은 칼륨(K), 리튬(Li), 나트륨(Na), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 Fr(프란슘)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 알칼리토금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, 상기 란타넘계열 금속은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(TM), 이터븀(Yb), 및 루테튬(Lu)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [29] 상기 탈수화 반응은 연속식 기상, 유동층 기상 또는 회분식 액상 모드로 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [30] 상기 탈수화 반응은 글리세롤 : 물의 몰 비가 1 : 0.5 내지 1 : 100인 것을 특징으로 한다.
- [31] 상기 탈수화 반응은 220 내지 380°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 아크롤레인 제조방법은 제올라이트 촉매 중 특정 실리카-알루미나 몰비를 갖는 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 촉매를 사용함으로써 종래에 보고되어 왔던 높은 산량을 가지는 낮은 실리카-알루미나 몰비를 갖는 H-ZSM-5, H-b, H-Y, H-mordenite 등의 제올라이트 촉매 및 감마알루미나 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 비정형의 실리카-알루미나 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 실리카 (SiO_2)를 촉매로 사용한 것에 비하여 광범위한 반응 온도 대역에서 높은 아크롤레인 수율 및 선택성을 달성하고, 특히 반응 과정 중 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 등의 개선된 효과, 높은 아크롤레인 수율 및 선택도를 달성할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 방법은 종래의 기상에서의 아크롤레인 제조 공정을 효과적으로 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [34] 본 발명은 글리세롤을 H-페리어라이트 (H-ferrierite) 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 탈수화 반응을 통해 제조되는 아크롤레인에 관한 것이다.
- [35] 또한, 본 발명은 글리세롤을 H-페리어라이트 (H-ferrierite) 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 기상 탈수화 반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인 제조 방법에 관한 것이다.
- [36] 상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 실리카-알루미나 몰비는 약 1000:1 내지 10:1, 바람직하게는 약 150:1 내지 25:1 수준으로 조절하는 것이 아크롤레인 수율 및 선택도 면에서 유리하며, 높은 생성속도로 목적물인 아크롤레인을 얻을 수 있다. 상기 실리카-알루미나의 몰비가 1000:1 를 초과할 경우에는 반응성이 떨어지는 문제가 있는 반면, 10:1

미만일 경우에는 부반응으로 인한 아크롤레인 선택도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

- [37] 또한, 본 발명의 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 함량은 전체 촉매 중 1 내지 100 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 본 발명의 효과를 달성하기 위해서는 H-페리어라이트의 구조를 갖는 제올라이트의 함량이 높을수록 유리하나 촉매 성형 등을 위하여 알루미나나 실리카 혹은 기타 충상무기물 등이 추가로 포함될 수 있다. 다만 H-페리어라이트의 구조를 갖는 제올라이트의 함량이 전체 촉매 중 1 중량% 미만인 경우 본 발명에서 요구하는 반응성이 크게 낮아져서 바람직하지 않다.
- [38] 본 발명에 있어서, 상기 H-페리어라이트는 그 자체를 사용할 수도 있고, 통상적으로 NH_4 -페리어라이트를 열처리(전처리)하는 단계를 포함한 것이며, 상기 열처리 과정은 특별한 가스 조성의 제한은 없으나 헬륨, 질소, 혹은 공기 등이 바람직한데 열처리 온도로는 약 200 내지 900°C 범위에서 수행될 수 있다.
- [39] 본 발명에 있어서, H-페리어라이트의 성능을 증진시키기 위해서 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 란타넘 계열의 금속을 이온 교환하여 사용할 수 있다.
- [40] 구체적으로는, 상기 원소는 칼륨(K), 리튬(Li), 나트륨(Na), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프란슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 및 루테튬(Lu)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 칼륨(K)을 이온 교환하여 촉매로 사용할 수 있다.
- [41] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 종래 기술에 비하여 보다 반응 온도 범위를 넓힐 수 있을 뿐만 아니라, 반응 온도 대역에 걸쳐 목적물을 고수율 및 고선택성으로 제조하기 위해 사용할 수 있다.
- [42] 한편, 본 발명에 따른 아크롤레인의 제조방법의 적용에 있어서 바람직한 사양은 하기와 같다. 다만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [43] 통상적으로 아크롤레인의 수율을 최대한 높이기 위하여, 부산물인 알코올, 알데하이드, 케톤, 아로마틱화합물, 바람직하게는 하이드록시프로판, 아세트알데하이드, 프로판알데하이드, 아세톤, 알릴알코올, 메탄올 등과 글리세롤 올리고머 부가물, 글리세롤 다중응축 생성물, 환형 글리세롤 에테르 등과 페놀 및 다중방향족 화합물과 같은 물질을 반응계 외로 제거하면서 반응을 진행시킬 수 있다. 아크롤레인의 높은 독성으로 인하여, 기업들이 이 화학품의 직접적인 저장 및 수송을 회피하려고 하기 때문에 공지된 방법인, 반응식 1(본 발명의 배경기술 참조)의 평형상수를 증가시켜 평형을 아크롤레인을 생성시키는 쪽으로 진행시키는 방법을 본 발명에서 적용할 수 있다. 이 경우, 전술한 H-페리어라이트 촉매를 사용한 반응계 내에서 물에 대한 친화력을 향상시켜 아크롤레인으로의 수율을 더욱 효과적으로 증가시킬 수 있다. 또한, 반응 중

카본 침적된 제올라이트는 높은 열적 안정성으로 촉매를 재생시키는데 용이하다.

[44] 따라서, 본 발명에 있어서 상기 반응 공정을 적용할 경우, 아크롤레인으로의 높은 선택도를 얻을 수 있고, 촉매 재생이 용이한 제조 방법으로 이용될 수 있다.

[45] 본 발명의 바람직한 실시예로서, 출발물질인 글리세롤에서 탈수화시키는 반응은 연속식 기상, 유동층 기상 또는 회분식 액상, 바람직하게는 연속식 기상 반응으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[46] 또한, 본 발명에 있어서, 출발 물질인 글리세롤과 물의 첨가 비율은 원하는 생성물에 따라 정할 수 있는데, 물 기준으로 약 1:0.5 내지 1:100, 바람직하게는 약 1:9 내지 1:12의 비율로 첨가될 수 있다. 특히 약 1:11 수준으로 조절하는 것이 수율 및 선택도 향상에 유리하며, 높은 생성 속도로 목적물인 아크롤레인을 얻을 수 있다.

[47] 상기 글리세롤 : 물의 첨가 비율은 아크롤레인의 선택도를 증가시키기 위해서 수분의 함량을 증가시킬 수 있으나, 글리세롤 : 물의 첨가비율이 1 : 12를 초과하는 경우에는 수분을 기화시키기 위한 에너지 소모의 문제가 발생할 수 있다. 이와 같은 문제는 유동층 반응기를 사용하면 극복할 수 있으며, 촉매에 침적된 카본의 연소로 인해서 회수된 열은 액상의 기화를 위하여 사용될 수 있다.

[48] 또한, 본 발명에 있어서, 촉매의 소수성(hydrophobicity)은 글리세롤 탈수화 반응의 율속 단계의 반응 속도를 조절할 수 있는데,

[49] 상기의 점을 고려하여, 글리세롤의 공간속도 ($\text{mol}_{\text{glycerol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)는 10 내지 10,000, 바람직하게는 100 내지 5,000 범위로 조절된다. 글리세롤의 공간속도는 촉매량과 유속에 따라 결정되며, 글리세롤의 공간속도가 10 보다 작은 경우에는 반응기가 너무 커지게 되는 문제가 있고 글리세롤의 공간속도가 10,000보다 큰 경우에는 글리세롤의 전환율이 너무 낮아서 재순환비가 너무 높아지게 되어 경제성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[50] 본 발명에 있어서, 반응 온도는 약 220 내지 380°C, 바람직하게는 약 260 내지 350°C의 온도에서 수행할 수 있다.

[51] 상기 반응 온도가 220°C 미만일 경우에는 반응 활성이 낮고, 반응 시간 또는 접촉 시간 역시 증가하므로 아크롤레인의 수율이 저하되고, 380°C 초과일 경우에는 부산물 생성이 증가하게 되어 카본 침적이 높아질 수 있으므로, 상기 범위 내에서 반응을 수행하는 것이 고수율 및 고선택성으로 목적물인 아크롤레인을 제조하는데 유리하다.

[52]

[53] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[54]

[55] 실시예 1

[56] 1-1 촉매 전처리

[57] 길이가 23.5 cm 이고, 내경이 9.5 mm 인 석영재질의 튜브형 반응기에 대기압하에서 촉매를 충전하여 반응을 수행하는데 사용하였다. 이 반응기는 반응 온도로 유지된 가열로에 수직으로 위치된다. 0.3g 의 NH_4 -페리어라이트 (NH_4 -ferrierite) 촉매를 반응기에 적재하여 600°C의 반응 온도에서 1 시간 동안 헬륨으로 30ml/min의 유량으로 전처리를 수행하여, H-페리어라이트를 얻었다.

[58] 1-2 글리세롤 탈수화

[59] 헬륨의 존재 하에 8.3 mol% 글리세롤과 76.0 mol%의 수분이 반응기를 통과하게 하였다. 이 반응물의 부분 응축을 방지하기 위하여 반응기를 통과하기 전에 적어도 265°C의 온도에서 증발되었다. 액상의 글리세롤의 평균유속은 23.4 mmol/h가 되도록 유지하였다. 반응 시작 후 초기 2시간 동안 수득된 생성물을 회수하였다. 생성물은 -5°C의 온도가 유지되는 트랩을 통하여 회수하는 과정을 통해 글리세롤의 탈수화 반응을 수행하였으며, 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[60]

[61] 표 1

촉매	실리카-알루미나 몰비	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
				아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-ferrierite	20	315	42.0	40.7	6.9	2.7
H-ferrierite	55	315	45.6	59.0	4.9	2.5

[62] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, H-페리어라이트를 촉매로 사용한 경우, 실리카-알루미나 몰비가 증가함에 따라, 아크롤레인 선택도는 19% (40.7% → 59.0%)로 많이 증가하였다. 특히, 본 발명에 따른 실리카-알루미나 비가 55인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 촉매로 사용할 경우, 기상 탈수화 반응에서 높은 아크롤레인 선택도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[63]

[64] 실시예 2

[65] 2-1 촉매 전처리

[66] 길이가 23.5 cm 이고, 내경이 9.5 mm 인 석영재질의 튜브형 반응기에 대기압하에서 촉매를 충전하여 반응을 수행하는데 사용하였다. 이 반응기는 반응 온도로 유지된 가열로에 수직으로 위치된다. 0.3g 의 NH_4 -페리어라이트 (NH_4 -ferrierite) 촉매를 반응기에 적재하여 600°C의 반응 온도에서 1 시간 동안 헬륨으로 30ml/min의 유량으로 전처리를 수행하여, 실리카-알루미나 몰비 55의

H-페리어라이트를 얻었다.

[67] 2-2 글리세롤 탈수화

[68] 헬륨의 존재 하에 8.3 mol% 글리세롤의 몰 농도를 고정하였고, 수분의 함량을 다르게 하여 반응기를 통과하게 하였다. 이 반응물의 부분응축을 방지하기 위하여 반응기를 통과하기 전에 적어도 265°C의 온도에서 증발되게 하였다. 액상의 글리세롤의 평균 유속은 23.4 mmol/h가 되도록 유지하였다. 반응 시작 후 초기 2시간 동안 수득된 생성물을 회수하였다. 생성물은 -5°C의 온도가 유지되는 트랩을 통하여 회수하는 과정을 통해, 글리세롤의 탈수화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[69]

[70] 표 2

촉매	실리카-알루미나 몰비	물함량(몰 %)	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
					아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-ferrierite	55	91.7	315	51.5	76.8	6.8	4.2

[71] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트를 촉매로 사용하고, 91.7%의 수분 함량 조건에서 실험을 수행하였을 때, 높은 아크롤레인 선택도를 나타내었다. 이에 따라, 아크롤레인의 선택도는 수분 함량이 증가할수록 크게 증가함을 확인하였다.

[72]

[73] 실시예 3

[74] 3-1 촉매 전처리

[75] 길이가 23.5 cm 이고, 내경이 9.5 mm 인 석영재질의 튜브형 반응기에 대기압하에서 촉매를 충전하여 반응을 수행하는데 사용하였다. 이 반응기는 반응 온도로 유지된 가열로에 수직으로 위치된다. 0.3g의 NH₄-페리어라이트(NH₄-ferrierite) 촉매를 반응기에 적재하여 각각 600 °C에서 1 시간 동안 헬륨으로 30ml/min의 유량으로 전처리를 수행하여, 실리카-알루미나 몰비 55의 H-페리어라이트를 얻었다.

[76]

[77] 3-2 글리세롤 탈수화

[78] 8.3 mol% 글리세롤과 91.7 mol% 수분의 농도로 반응기를 통과하게 하였다. 이 반응물의 부분 응축을 방지하기 위하여 반응기를 통과하기 전에 적어도 265°C의 온도에서 증발시켰다. 액상의 글리세롤의 평균유속은 23.4 mmol/h가 되도록 유지하였다. 반응 시작 후 초기 2시간 동안 수득된 생성물을 회수하였다. 생성물은 -5°C의 온도가 유지되는 트랩을 통하여 회수하는 과정을 통해

글리세롤의 탈수화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[79]

[80] 표 3

촉매	실리카-알루미나 몰비	물함량(몰 %)	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
					아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-ferrierite	55	91.7	290	40.2	71.4	5.2	3.4
H-ferrierite	55	91.7	340	70.9	77.1	7.8	6.7

[81] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매를 사용하여 실험을 수행하였을 때, 온도가 증가할수록, 아크롤레인의 선택도는 증가됨을 알 수 있었다.

[82] 실시예 4

[83] 실리카-알루미나 몰비가 20인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매에 8mol% K 를 이온 교환하여 촉매로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세롤을 탈수화 반응하여 아크롤레인을 합성하는 방법을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[84]

[85] 표 4

촉매	실리카-알루미나 몰비	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
				아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
8mol% K/ferrierite	20	315	38.2	53.4	6.9	2.9

[86] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 — 표 1의 실리카-알루미나 몰비가 20인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매의 결과와 비교하였을 때, 아크롤레인 선택도는 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 반면, 부산물인 1-하이드록시아세톤과 아세트알데하이드의 선택도는 차이가 나지 않음을 확인할 수 있었다.

[87]

[88] 비교예 1

[89] 제올라이트 촉매 중 각기 다른 구조를 나타내는 H-ZSM-5, H-b, H-mordenite,

H-Y 를 촉매로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세롤을 탈수화 반응하여 아크롤레인을 합성하는 반응을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[90]

[91] 표 5

촉매	실리카-알루미나 몰비	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
				아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-b	25	315	76.4	45.8	4.9	5.8
H-ZSM-5	23	315	36.3	45.8	11.0	4.2
H-Y	5.1	315	29.7	29.7	8.1	3.7
H-mordenite	20	315	49.5	40.5	8.1	2.2

[92] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, H-b, H-Y, H-ZSM-5와 H-mordenite를 촉매로 사용한 경우 아크롤레인 선택도를 비교해 보았을 때, 모든 촉매들은 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매보다(실시예 1 — 표 1 참조) 낮은 선택도를 나타내었다.

[93]

[94] 비교예 2

[95] 제올라이트의 골격을 이루고 있는 실리카(SiO_2)와 알루미나($\text{g-Al}_2\text{O}_3$) 및 무정형 실리카알루미나($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 촉매로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세롤을 탈수화 반응하여 아크롤레인을 합성하는 반응을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[96]

[97] 표 6

촉매	실리카-알루미나 몰비	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
				아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
$\text{g-Al}_2\text{O}_3$	-	315	71.3	36.3	12.7	2.7
SiO_2	-	315	9.6	1.0	n.d.	n.d.
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.4	315	93.6	37.8	9.9	9.1

[98] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 실리카(SiO_2)를 촉매로 사용한 경우 낮은 글리세롤 전환율을 나타내었다. 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 무정형의 실리카-알루미나($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 촉매로 사용한 경우, 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트를 촉매로 사용한 반응(실시예 1 참조)과 비교하면 낮은 아크롤레인 선택도를 나타내었다.

[99]

[100] 비교예 3

[101] 제올라이트 구조 중 높은 전환율을 나타내는 실리카-알루미나 몰비가 25인 H-b와 실리카-알루미나 몰비가 150인 H-ZSM-5 촉매를 사용하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 글리세롤을 탈수화 반응하여 아크롤레인을 합성하는 반응을 수행하였다. 단, 선택도를 비교하기 위하여 촉매량을 조절하여 전환율을 표 1의 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트 촉매의 전환율과 동일하게 고정하였다. 촉매 양은 H-b의 경우 0.1 g, H-ZSM-5의 경우 0.03 g을 사용하였으며 글리세롤의 평균유속은 23.4 mmol/h가 되도록 유지하였다. 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[102]

[103] 표 7

촉매	실리카-알루미나 몰비	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율 (%)	선택도 (%)		
				아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-b	25	315	32.2	36.6	6.7	8.3
H-ZSM-5	150	315	32.1	38.7	3.6	0.8

[104] 상기 표 7에 나타난 바와 같이, 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 촉매로 사용한 반응(실시예 1 참조)과 비교하면 실리카-알루미나 몰비가 25인 H-b와 실리카-알루미나 몰비가 150인 H-ZSM-5를 촉매로 사용한 경우 낮은 아크롤레인 선택도를 나타내었다.

[105]

[106] 비교예 4

[107] 제올라이트 촉매 중 높은 활성을 나타내는 실리카-알루미나 몰비가 25인 H-b를 촉매로 사용하여, 실시예 3과 동일한 방법으로 글리세롤을 탈수화 반응하여 아크롤레인을 합성하는 반응을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[108]

[109] 표 8

촉매	실리카-알루미나 몰비	물함량(몰 %)	반응온도 (°C)	글리세롤 전환율(%)	선택도 (%)		
					아크롤레인	1-하이드록시아세톤	아세트알데하이드
H-b	25	91.7	290	60.1	48.6	4.2	2.4
H-b	25	91.7	340	95.2	46.9	8.3	18.9

[110] 상기 표 8에 나타난 바와 같이, 실리카-알루미나 몰비가 55인 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 촉매로 사용한 반응(실시예 3 참조)과 비교하면 실리카-알루미나 몰비가 25인 H-b를 촉매로 사용한 경우 낮은 아크롤레인 선택도를 나타냄을 확인하였고, 또한 온도가 증가할수록 아크롤레인 선택도는 감소됨을 알 수 있었다.

[111] 상기 실시예 및 비교예의 결과로부터, 제올라이트 화합물 중 특정 실리카-알루미나 몰비를 갖는 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 촉매로 사용할 경우, 종래에 알려진 H-ZSM-5, H-b, H-mordenite, H-Y, 감마알루미나 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 실리카-알루미나 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 그리고 실리카 (SiO_2)를 촉매로 사용한 경우에 비하여 광범위한 반응 온도 대역에 걸쳐 높은 아크롤레인 선택도를 나타남을 확인할 수 있다.

[112]

[113] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 글리세롤을 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 탈수화 반응을 통해 제조되는 아크롤레인.
- [청구항 2] 글리세롤을 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에서 탈수화 반응시키는 단계를 포함하는 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트는
실리카-알루미나의 몰 비가 1000:1 내지 10:1인 아크롤레인
제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트의 함량은 전체
촉매 중 1 내지 100 중량%로 포함되는 것인 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 H-페리어라이트 구조를 갖는 제올라이트는 추가적으로 NH_4 -
페리어라이트를 200 내지 900 °C의 반응 온도에서
열처리(전처리)하는 단계를 포함하는 것인 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 H-페리어라이트(ferrierite)는 알칼리금속, 알칼리토금속 및
란타게열의 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 이온
교환된 것인 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 칼륨(K), 리튬(Li),
나트륨(Na), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 Fr(프란슘)으로 이루어진
군에서 선택된 1종 이상이고, 상기 알칼리토금속은 베릴륨(Be),
마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra)으로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, 상기 란타게열 금속은
란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd),
프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb),
디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(TM), 이터븀(Yb), 및
루테튬(Lu)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 아크롤레인
제조방법.
- [청구항 8] 제2항에 있어서, 상기 탈수화 반응은 연속식 기상, 유동층 기상
또는 회분식 액상 모드로 수행되는 것인 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 9] 제2항에 있어서, 상기 탈수화 반응은 글리세롤 : 물의 몰 비가 1 :
0.5 내지 1 : 100인 아크롤레인 제조방법.
- [청구항 10] 제2항에 있어서, 상기 탈수화 반응은 220 내지 380°C의 온도에서
수행되는 것인 아크롤레인 제조방법.