



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월22일
 (11) 등록번호 10-0922998
 (24) 등록일자 2009년10월15일

(51) Int. Cl.
C07C 29/147 (2006.01) *C07C 31/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0021115
 (22) 출원일자 2008년03월06일
 심사청구일자 2008년03월06일
 (65) 공개번호 10-2009-0095892
 (43) 공개일자 2009년09월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 US4443639 A1
 KR100460371 B1
 W09524371 A1
 Bull.Soc.Chim. France 1995

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지
 (72) 발명자
이정호
 대전 유성구 어은동 한빛A 117-402
장종산
 대전 중구 태평동 유등마을아파트 103-204
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이준혁

(54) 모노카르복실산 또는 그의 유도체로부터 일가 알콜의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 모노카르복실산 또는 그의 유도체로부터 일가 알콜의 제조 방법에 있어서, 아연산화물 (ZnO)을 담체로 한 Ru 및 Sn 성분으로 구성된 촉매 이거나, 또는 상기 성분으로 구성된 촉매에서 성형성을 부여하기 위해 실리카나 알루미늄, 또는 티타늄 산화물등의 무기물 바인더를 제한된 범위에서 추가로 첨가하여 제조된 촉매이거나, 또는 촉매의 환원 능력을 개량하기 위해 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir, 및 Pt 등 환원성 성분으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 개량 성분을 추가로 첨가하여 개질된 촉매를 사용함으로써, 원료물질인 모노카르복실산 또는 그의 유도체의 물의 함유 여부에 상관없이 고 수율로 일가 알콜을 제조 할 수 있으며, 공지의 발명 촉매보다 매우 온화한 반응조건하에서 운전 가능하면서도, 고 선택적이고 고 생산성을 나타내므로 경제적인 방법으로 일가 알콜을 제조 할 수 있으며 또한, 촉매의 장기 반응 안정성이 우수하므로 상업 생산 적용에 유리한 일가 알콜 제조 방법이 될 수 있다.

(72) 발명자

황영규

대전 유성구 신성동 대림두레아파트 110-101

신현관

대전 유성구 관평동 대덕테크노벨리아파트 102동
401호

조광명

대전 유성구 노은동 521(15/6) 열매마을아파트 9단
지 909-1101

송봉근

대전 유성구 신성동 한울A 109-804

김용환

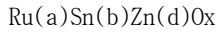
서울 송파구 송파2동 반도아파트 106-207

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 촉매 상에서 C1~10의 모노카르복실산을 수소에 의하여 직접 기상 환원시키는 것을 포함하는, 일가 알콜의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

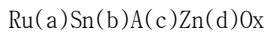
- (a), (b) 및 (d) 는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)가 100일 경우, (a)는 1~20, (b)는 1~40을 나타내며;

- x는 산소의 원자수로서 다른 성분의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 A를 추가로 포함하는 하기 화학식 2로 나타내어지는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 식에서,

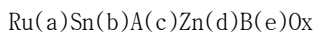
- (a), (b), (c) 및 (d) 는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)가 100일 경우, (a)는 1~20, (b)는 1~40, (c)는 0 초과~20를 나타내며;

- x는 산소의 원자수로서 다른 성분의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 촉매가 Si, Ti 및 Al 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 B를 추가로 포함하는 하기 화학식 3으로 나타내어지는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 식에서,

- A 는 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 나타내고;

- B 는 Si, Ti 및 Al, 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 나타내고;

- (a), (b), (c), (d) 및 (e)는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)+(e)가 100일 경우를 기준으로,

(a)는 1~20;

(b)는 1~40,;

(c)는 0 초과~20;

(d) d는 50이상;

(e)는 0 초과 ~ 50이하를 나타내며;

- x는 산소의 원자수로서 다른 성분들의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 공기 분위기 하300~800℃ 에서 소성되는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(1) 내지 (3) 중 어느 하나의 산화물상태 촉매가 C1~10의 모노카르복실산의 수소화 반응을 수행하기 전에 H₂/N₂ 혼합가스를 사용하여 200~600℃에서 활성화되는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, C1~10의 모노카르복실산이 150~400℃의 반응 온도 및 1~50 기압의 반응 압력에서 기상 환원되는 것을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, H₂ : C1~10의 모노카르복실산의 몰비가 10~200:1 인 것을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, C1~10의 모노카르복실산의 공급속도(LHSV)가 0.05~5 hr⁻¹인 것을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, C1~10의 모노카르복실산이 물을 함유하지 않은 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, C1~10의 모노카르복실산이 물을 함유하는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, n-부탄산을 사용하여 일가 알콜로서 n-부탄올을 제조하는 것을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 모든 성분을 일시에 공침시키는 공침법에 의해서 제조되는 것임을 특징으로 하는 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 Zn성분으로 아연산화물(ZnO)을 사용하여 분산시킨 슬러리에 나머지 성분을 공침시키는 공침법에 의하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 Zn 및 Sn 성분의 산화물 입자를 먼저 제조하고, Ru 을 담지시키는 것을 포함하는 담지법에 의하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제 2 항에 있어서, 상기 촉매가 Zn 및 Sn 성분의 산화물 입자를 먼저 제조하고, Ru 및 상기 A 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 환원성 금속성분을 담지시키는 것을 포함하는 담지법에 의하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 18

제 2 항에 있어서, 상기 촉매가 Sn 및 Zn 성분의 산화물 입자를 먼저 제조하고, 여기에 Ru 및 상기 A 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 환원성 금속 성분을 공침시키는 것을 포함하는 공침법으로 제조되는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 19

제 3 항에 있어서, 상기 촉매가 Zn 및 Sn 과 B 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 성분의 산화물 입자를 먼저 제조하고, 여기에 Ru 와 상기 A 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 환원성 금속성분을 담지시키는 것을 포함하는 담지법에 의하여 제조하는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

청구항 20

제 3 항에 있어서, 상기 촉매가 Zn 및 Sn 과 B 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 성분의 산화물 입자를 먼저 제조하고, 여기에 Ru 와 상기 A 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 환원성 금속 성분을 공침시키는 것을 포함하는 공침법으로 제조되는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 모노카르복실산으로부터 일가 알콜을 제조하는 방법에 관한 것으로 자세하게는 모노카르복실산을 직접 기상 수소화시켜 일가 알콜을 제조하는데 유용한 수소화 촉매 및 이 촉매하에서 모노카르복실산으로부터 일가 알콜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 석유자원의 고갈과 전 지구적인 환경 문제의 부각으로, 자동차 연료의 탈석유화를 위한 연구가 지속적으로 이루어져 왔고, 현재 바이오에탄올이 석유 대체 운송 연료로서 일부 국가에서 사용되고 있다. 한편, 바이오부탄올은 바이오에탄올이 갖는 자동차 부식이나 비점이 낮다는 문제 등이 없고, 또한 석유연료를 사용하는 자동차 시스템의 특별한 개조 없이도 사용할 수 있으며, 바이오에탄올에 비해서 부피기준 연료 효율이 높다는 점 등의 여러 장점을 갖는 연료이나, 바이오부탄올 제조 공정은 아직까지는 바이오에탄올 제조공정에 비해 수율 및 생산성이 낮으며, 경제적으로 제조할 수 있는 바이오공정이 개발되지 못하고 있다.

<3> 이에, 바이오부탄올 제조 공정의 한 가지 대안으로서, 자연 순환 자원인 바이오매스(biomass)로부터 바이오공정에 의해서 n-부탄산을 제조하고, n-부탄산을 촉매 화학적인 방법으로 환원시켜 n-부탄올을 제조하는 바이오-화학(bio-chem) 복합 기술이 고려되고 있다.

<4> 한편, 지금까지 n-부탄올은 석유화학 공정에서 프로필렌의 하이드로포밀화 (hydroformylation) 반응 후 수소화 반응을 통해 대량으로 제조되어 왔으며, 용매나 가소제, 아미노 레진, 부틸아민 등의 제조에 사용되고 있다.

<5> n-부탄산과 같은 모노카르복실산 (monocarboxylic acid)을 환원 반응시켜 n-부탄올과 같은 일가 알콜을 제조하는 것은 화학적으로 용이한 반응이다. 그러나 이러한 화학적 환원 반응의 경우, 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH₄)와 같은 고가의 강력한 환원제를 사용하여야 하기 때문에, 그러한 환원제를 사용하는 환원 반응은 n-부탄올과 같은 범용 일가 알콜을 공업적 규모로 대량 생산하는 데 적합하지 않다.

<6> 한편, 일가 알콜을 공업적 규모로 생산하기 위하여 수소화 촉매 상에서 환원제로서 수소를 사용하는 수소화 반

응이 사용되고 있다. 그러나 이러한 수소화 반응은 통상적으로 카르복실산의 직접 수소화에는 응용되지 못하고 있는데, 이것은 일반적으로 사용되고 있는 수소화 촉매가 반응물인 카르복실산에 용해되어 카르복실산의 존재 하에서 촉매활성을 장기간 유지하지 못하거나, 또는 촉매 성분이 카르복실산의 탈 카르본산화를 유발하여 카르복실산의 직접 수소화 반응은 선택성이 낮기 때문이다.

<7> 이에 따라, 대부분의 카르복실산 수소화 공정은 카르복실산을 메탄올이나 에탄올과 에스테르화 반응시키고, 이렇게 수득된 에스테르화물을 수소화 반응시켜 일가 알콜을 제조하는 2단계 방법으로 제조되고 있다. 예를 들어, 1,4-부탄디올은 말레인산이나 무수말레인산과 메탄올 또는 에탄올과의 에스테르화물을 수소화 반응시켜 제조되고 있다 [USP 6,100,410, USP 6,077,964, USP 5,981,769, USP 5,414,159, USP 5,334,779].

<8> 그러나 이러한 공정은 카르복실산을 수소화시키는데 있어서 에스테르화 반응 공정 및 에스테르화 반응에 사용되는 알콜의 회수, 정제 공정이 추가되어야하고, 수소화 반응 후에 미반응 에스테르화물을 회수, 정제하여야 하는 등 반응 공정이 복잡하게 되고, 또한 생산 비용 측면에서도 불리한 점 등의 문제가 있다.

<9> 이와 같은 문제점들 때문에 일가 알콜을 생산하는데 있어서 반응 공정을 단축시키기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다.

<10> 예를 들어, USP 6,495,730 및 동 특허에 인용된 특허에는, 카르복실산에 비해 과량의 물이 공급되는 반응조건 하에서 말레인산이나 숙신산(Succinic acid)을 직접 수소화시켜 1,4-부탄디올을 제조하는 수소화 촉매가 공지되어 있다 [루테늄-주석/활성탄소(activated carbon); 루테늄-철산화물; 루테늄-주석/ 티타늄 또는 알루미늄; 루테늄-주석 및 알칼리금속이나 알칼리토금속에서 선택된 성분; 주석-루테늄, 플래티늄 및 로듐 중에서 선택된 성분; 루테늄-주석-플래티늄/활성탄소].

<11> 한편, USP 4,443,639 에서는 n-부탄산의 수소화 촉매로서 ARuDEO_x(A = Zn, Cd, Ni 및 그들의 혼합물, E = Fe, Cu, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 및 그들의 혼합물)의 루테늄계 촉매를 개시하고 있으며, 물이 존재하는 경우 n-부탄올이 얻어지나 물이 없는 경우 n-부탄산부틸(n-butyl butyrate)이 얻어지는 것을 예시하고 있다.

<12> 즉, 상기 종래 기술은 카르복실산으로부터 일가 알콜을 제조하기 위하여 과량의 물을 사용해야 하므로 (USP 4,443,639: 10wt% 산 수용액 사용) 폐수 발생량이 많고 에너지 사용 비용이 높아지며 또한 생산성이 낮고 (예, LHSV : 0.1hr⁻¹ 이하) 수소화 반응 압력이 60 기압 이상의 높은 압력이 요구되는 등의 문제점들이 있다.

<13> 이에 따라, 모노카르복실산의 수소화 반응에 의한 일가 알콜의 공업적 생산을 위해서는 경제적인 제조 기술 개발이 요구되고 있다. 또한, 본 발명자들은 고 활성을 발현하는 (개량된)구리-실리카계 촉매 상에서 모노 카르복실산의 직접기상 환원 반응을 통해 일가 알콜을 직접 제조하는 방법을 개발하였으나, 장기 반응 안정성 측면에서 상기 촉매가 충분한 내구성을 갖추었다고 보기 어려우며, 공업용 촉매로서는 개선의 여지가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<14> 따라서, 본 발명의 목적은 반응물이 물을 함유하고 있거나 또는 물을 포함하고 있지 않은 경우에도 추가로 물을 사용하지 않고도 모노카르복실산을 직접 수소화 시켜 일가 알콜을 제조하는데 있어서 열안정성과 화학적 안정성 및 반응 활성이 우수한 촉매를 사용하여 온화한 반응 조건 하에서도 높은 선택성 및 높은 공간 수율로 장기간 안정적으로 일가 알콜을 제조 할 수 있는 공업적으로 활용성이 높은 수소화 촉매 및 이 촉매하에서 일가 알콜을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<15> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 Ru, Sn, Zn 성분을 필수성분으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 조성물 갖는 촉매의 존재 하에서 모노카르복실산을 직접 수소화시키는 것을 특징으로 하는 일가 알콜의 제조 방법을 제공한다:

<16> [화학식 1]

<17> Ru(a)Sn(b)Zn(d)O_x

<18> 상기 식에서,

- <19> - (a), (b) 및 (d) 는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)가 100일 경우, (a)는 1~20, 바람직하게는 2~10, (b)는 1~40, 바람직하게는 2~20을 나타내며;
- <20> - x는 산소의 원자수로서 다른 성분의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.
- <21> 또한, 본원발명은 상기 화학식 1의 촉매는 부가적으로 하기 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 A 와, Si, Ti 및 Al 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상 B를 추가로 포함할 수 있다.
- <22> 구체적으로, 본원발명은 상기 화학식 1의 촉매가 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 A를 추가로 포함할 수 있는 하기 화학식 2로 나타내어지는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법을 제공한다:
- <23> [화학식 2]
- <24> $Ru(a)Sn(b)A(c)Zn(d)O_x$
- <25> 상기 식에서,
- <26> - (a), (b), (c) 및 (d) 는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)가 100일 경우, (a)는 1~20, 바람직하게는 2~10, (b)는 1~40, 바람직하게는 2~20, (c)는 0 초과~20, 바람직하게는 0 초과~10를 나타내며;
- <27> - x는 산소의 원자수로서 다른 성분의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.
- <28> 또한, 본원발명은, 상기 화학식 2의 촉매가 Si, Ti 및 Al 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 B를 추가로 포함하는 하기 화학식 3으로 나타내어지는 것임을 특징으로 하는, 일가 알콜의 제조 방법을 제공한다:
- <29> [화학식 3]
- <30> $Ru(a)Sn(b)A(c)Zn(d)B(e)O_x$
- <31> 상기 식에서,
- <32> - A 는 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 나타내고;
- <33> - B 는 Si, Ti 및 Al 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 나타내고;
- <34> - (a), (b), (c), (d) 및 (e)는 각 성분의 원자수를 기준으로 한 성분비로서 (d)+(e)가 100일 경우를 기준으로,
- <35> (a)는 1~20, 바람직하게는 2~10;
- <36> (b)는 1~40, 바람직하게는 2~20;
- <37> (c)는 0 초과~20, 바람직하게는 0 초과~10;
- <38> (d) 는 50이상, 바람직하게는 80~100;
- <39> (e)는 0 초과~50이하, 바람직하게는 0 초과~20를 나타내며;
- <40> - x는 산소의 원자수로서 다른 성분들의 원자가 및 조성비에 따라서 정해지는 값임.
- <41> 즉, 본원 발명 촉매는 아연산화물 (ZnO)을 담체로 한 Ru 및 Sn 성분으로 이루어진 촉매 이거나, 또는 상기 성분으로 구성된 촉매에서 성형성을 부여하기 위해 실리카나 알루미늄, 또는 티타늄 산화물등의 무기물 바인더를 제한된 범위에서 추가로 첨가하여 제조된 촉매이거나, 또는 촉매의 환원 능력을 개량하기 위해 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir, 및 Pt 등 환원성 성분으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 개량 성분을 추가로 첨가하여 개질된 촉매이다.
- <42> 본원 발명의 상기 일가 알콜의 제조 방법에서 사용되는 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 10의 모노카르복실산, 바람직하게는 비점이 250℃ 이하인 탄소수 1 내지 8의 모노카르복실산을 들 수 있으며, 상기 모노카르복실산의 알킬기 부분은 선형 또는 분지형의 알킬기일 수 있다. 구체적으로는, 상기 모노카르복실산으로는

선형 또는 분지형의 포름산, 아세트산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산 등과 이들의 이성질체가 포함된다. 또한, 본원의 상기 일가 알콜의 제조 방법을 반응물로서 상기한 모노카르복실산의 유도체 화합물도 사용될 수 있으며, 이러한 유도체로는 모노카르복실산의 무수물 또는 에스테르를 들 수 있다.

<43> 본원 발명자들은 고정상 반응으로 상기한 촉매 하에서 모노카르복실산을 기상 수소화시킴으로써 일가 알콜을 경제적으로 제조 할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성 하였다.

효 과

<44> 본 발명의 일가 알콜 제조 방법에 있어서, 화학식 1의 촉매를 사용할 경우, 원료물질인 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 모노카르복실산 등의 모노카르복실산의 물의 함유 여부에 상관없이 고수율로 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 일가 알콜 등의 일가 알콜을 제조 할 수 있으며, 공지 발명 촉매보다 매우 온화한 반응조건하에서 운전 가능하면서도, 고 선택적이고 고 생산성을 나타내므로 경제적인 방법으로 일가 알콜을 제조 할 수 있으며 또한, 촉매의 장기 반응 안정성이 우수하므로 상업 생산적용에 유리한 일가 알콜 제조 방법이 될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<45> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<46> 본 발명자들은 카르복실산의 수소화에 있어서 Ru계 촉매를 사용한 종래 기술의 문제점, 예컨데, 상술한 바와 같이 높은 반응 압력을 필요로 하는 점, 반응물에 필요 이상의 물을 동시에 공급해야 된다는 점, 생산성이 낮아서 공업 생산 적용이 어렵다는 점 등, 이를 개선하기 위한 연구를 하던 중 적절한 농도의 Ru를 함유하고 이를 Sn성분으로 개질한 촉매에 있어서 담체로 아연산화물(ZnO)을 사용한 촉매의 경우에 있어서 모노카르복실산의 수소화 반응 활성 및 선택성이 획기적으로 개선 됨을 발견하였다.

<47> Ru, Sn, Zn성분이 조합된 RuSnZnO_x 촉매 상에서 일가 알콜을 제조하기 위한 모노카르복실산의 수소화는 순수한 모노카르복실산일 경우나 모노카르복실산에 물이 함유된 경우에 있어서도 고효성을 보였으며, 매우 낮은 반응 압력 하에서도 높은 활성을 보였고 또한 높은 공간 속도 하에서도 반응물을 충분히 전환시키는 높은 생산성을 나타내었다.

<48> 본원 발명 촉매에 있어서 Ru는 수소화 활성을 나타내는 핵심성분으로 Zn 성분을 포함한 담체 성분의 원자수를 기준한 성분비를 100으로 할 때, Ru의 조성비는 1~20, 바람직하게는 2~10의 값을 갖으며, 이 보다 낮을 때는 수소화 활성이 낮고, 이 보다 높은 것은 활성 증가량 대비 Ru의 높은 가격을 고려 할 때 바람직스럽지 않다.

<49> Sn 성분은 Ru 성분의 개량제로서의 역할을 하며 조성비는 1~40, 바람직하게는 2~20 범위의 값을 갖는다. 이 값 보다 낮거나 높을 때는 효과가 없다. 담체로서 Zn는 ZnO과 같은 산화물 상태로 존재하며, ZnO 단독으로 충분한 역할을 수행한다. 그러나 상기 본원 발명의 촉매에 있어서 이를 공업 촉매로 사용하기 위해서 압출성형법을 적용할 경우 성형체가 강도를 갖기 위해서 필요에 따라 첨가되며, 이 때 무기물 바인더로서 B는 실리카나 알루미늄, 이산화티탄 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 첨가 할 수 있다.

<50> 이때, 무기물 바인더로서 B의 첨가량은 50 이하 (예, B가 50일 때 ; Zn₅₀ B₅₀) 바람직하게는 20 이하의 값을 갖도록 하는 범위 내에서 첨가한다. 무기물 바인더 B의 첨가량이 많을 때는 촉매 활성이 낮아지고, 촉매의 탈수능력의 증가로 선택성이 떨어진다.

<51> 한편, Ru 성분 단독으로 충분한 활성을 발휘하나 촉매의 환원능력을 개량하기 위해서 Ru성분과 함께 환원 촉매 성분으로 일반적으로 잘 알려진 Co, Ni, Cu, Ag, Rh, Pd, Re, Ir 및 Pt 군에서 선택되는 하나 이상의 성분 A를 추가로 포함할 수 있다. 이 때, 상기 성분(A)의 첨가량은 Ru 성분 대비 1/2이하, 즉, 10이하, 바람직하게는 5 이하의 값을 갖도록 첨가 한다.

<52> 첨가량이 많을 때는 Ru 성분과의 합금이나 혼합물의 생성으로 활성이 감소하거나 또는 탈카복실화 때문에 선택성이 떨어지게 된다.

<53> 본원 발명의 화학식 1 의 촉매를 제조 하는데 있어서 ZnO를 포함한 담체에 Ru, Sn 등의 성분을 담지 시키는 담지법이나, Sn, 및 Zn 산화물 입자를 먼저 제조하고 (이때, 다른 무기물 담체 성분을 포함 할 수 있으며, 공침법이나 담지법으로 제조 가능) 여기에 Ru 성분을 포함한 환원성 금속 성분을 담지시키는 방법으로 제조하거나, 모든 촉매성분을 일시에 공침시키는 공침법이나 또는 졸-겔법등 어떤 방법으로도 제조 가능하다.

- <54> 촉매 제조에 필요한 수용성 염은 염화물이나 질산화물 등을 사용하며, 공침제 (혹은 침전제)는 암모니아수나 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 중에서 선택되는 어떤 것이라도 사용 할 수 있다. 촉매 성형체는 구형이나 막대형, 링형등 그 형상이 특별히 제한되는 것은 아니며 성형방법은 압출성형이나 타정성형법 또는 담지법등 어떤 방법으로도 제조 할 수 있다.
- <55> 또한, 본원 발명의 상기 일가 알콜의 제조 방법에서 사용되는 모노카르복실산으로는 본원 발명 촉매에 있어서 수소화가 기상 상태로 이루어져야 하므로 탄소수 1 내지 10의 모노카르복실산, 바람직하게는 비점이 250℃ 이하인 탄소수 1 내지 8의 모노카르복실산을 들 수 있으며, 상기 모노카르복실산의 알킬기 부분은 선형 또는 분지형의 알킬기일 수 있다. 상기 모노카르복실산으로는 탄소수 1 내지 8의 모노카르복실산이 바람직하며, 구체적으로는, 상기 모노카르복실산으로는 선형 또는 분지형의 포름산, 아세트산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산 등과 이들의 이성질체가 포함된다. 또한, 본원의 상기 일가 알콜의 제조 방법을 반응물로서 상기한 모노카르복실산의 유도체 화합물도 사용될 수 있으며, 이러한 유도체로는 모노카르복실산의 무수물 또는 에스테르를 들 수 있다. 본원발명의 상기 제조 방법은 특히 n-부탄산 또는 그의 무수물 또는 에스테르와 같은 유도체로부터 n-부탄올을 제조하는 데 매우 유용하다.
- <56> 상술한 방법으로 제조된 화학식(1)의 본 발명 촉매는 소성과정을 거치게 된다. 소성과정은 통상 공기 분위기 하에서 300~800℃, 바람직하게는 350~600℃에서 수행한다.
- <57> 화학식(1)의 산화물상태 촉매는 모노카르복실산의 수소화 반응을 수행하기 전에 활성화 과정을 거치게 되며, 활성화 과정은 H₂/N₂ 혼합가스를 사용하여 200~600℃, 바람직하게는 250~400℃에서 수행한다.
- <58> 모노카르복실산의 수소화 조건은 다음과 같다.
- <59> 수소화 반응온도는 150~400℃, 바람직하게는 170~300℃이며, 반응압력은 0~50기압, 바람직하게는 반응압력은 1~50기압, 더욱 바람직하게는 1~30기압, H₂/모노카르복실산의 몰비는 10~200:1, 바람직하게는 20~100:1 이고 모노카르복실산의 공급속도는 0.05~5hr⁻¹, 바람직하게는 0.2~3hr⁻¹ 범위에서 공급한다.
- <60> 본 발명은 모노카르복실산의 함수율에 제한되는 것은 아니다.
- <61> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

- <62> **실시예 1**
- <63> (1-1) Ru_{4.75}Sn_{8.07}Zn₁₀₀Ox 촉매제조
- <64> 염화루테튬(RuCl₃, Ru43.6wt%)1.15g과 염화주석(II)(SnCl₂·2H₂O)1.901g 과 질산아연(Zn(NO₃)₂·6H₂O)31.07g을 300ml의 탈이온수에 녹인 용액(A)과 수산화나트륨 용액(B)를 상온에서 동시에 적하하여 격렬하게 교반하면서 공침법에 의해 촉매 슬러리 용액을 제조한다. 최종, 슬러리 용액의 pH를 7.2로 맞추고, 슬러리 용액을 천천히 승온하여 80℃에서 5시간동안 수열 숙성하였다. 이 후 용액의 온도를 상온으로 감온하고 탈이온수로 충분히 세정한 후 여과한다. 여과한 케익을 120℃에서 10시간동안 건조한 후, 건조된 케익을 분말상태로 만들고 타정법으로 성형한 뒤 20~40 메쉬 크기로 파쇄, 분별 하였다. 상기 분별된 촉매를 450℃, 공기분위기에서 6시간 동안 소성하였다.
- <65> (1-2) 촉매 활성화
- <66> 소성된 산화물 상태의 촉매 2.0g을 튜브형 반응기에 충전시키고 5% H₂/N₂ 혼합가스를 흘려보내면서 서서히 승온하여 280℃에서 12 시간동안 활성화 시켰다.
- <67> (1-3) n-부틸산의 수소화 반응
- <68> 촉매를 환원 활성화 시킨 뒤 반응온도 250℃, 반응압력 25기압, WHSV = 1.0hr⁻¹, H₂/n-BA(m/m)=35의 조건하에서 연속반응 시켰다.
- <69> 생성물은 포집하여 GC(가스크로마토그래피)로 분석하였다. 반응결과는 100시간 경과 뒤 n-부틸산 전환율

99.9%, n-부탄올의 선택도 98.3% 이었다.

<70> **실시예 2**

<71> 상기 실시예 1에서 제조된 촉매를 실시예 1 에서와 같이 반응 시키는데 있어서 반응압력을 변화시켜 가면서 촉매의 활성을 조사하였다. 반응압력을 제외한 다른 조건은 실시예 1과 동일하다. 실험결과를 하기 [표 1] 에서와 같으며, 본 발명 촉매는 5 기압 이하의 낮은 압력 하에서도 높은 활성을 보여주었다.

표 1

반응압력 (기압)	n-부틸산 전환율(%)	n-부탄올 선택도(%)
20	99.9	98.6
10	99.9	98.3
7	99.9	98.4
2	99.6	98.5

<73> * WHSV = 1.0hr⁻¹, H₂/n-BA(m/m)=35

<74> **실시예 3**

<75> 상기 실시예 1 의 촉매를 실시예 1 에서와 같이 반응 시키는 데 있어서 함수율이 10wt%인 n-부틸산을 WHSV = 1.1hr⁻¹ 인 것을 제외하고는 동일한 조건에서 반응 시켰다.

<76> 반응결과는 n-부틸산 전환율 99.9%이고, n-부탄올의 선택도는 98.2%이었다.

<77> **실시예 4**

<78> 상기 실시예 1 의 촉매를 실시예 1 에서와 같이 반응시키는 데 있어서 250℃, 7기압의 반응 압력하에서 1000시간 동안 연속반응 시켰다.

<79> 1000시간 경과 뒤 n-부틸산의 전환율은 99.9%, n-부탄올의 선택도는98.6% 로 촉매 활성변화는 전혀 관찰되지 않았다.

<80> **실시예 5**

<81> Ru_{4.75}Sn_{8.07}Zn₉₃Si₇O_x의 조성을 갖는 촉매를 실시예 1 에서와 같은 방법으로 제조하였다. 사용된 SiO₂는 평균 입자크기가 7nm인 콜로이드 실리카(Ludox SM-30, Grace Davison사 제품)로 pH를 9.5로 맞춘 탈이온수에 희석시켜 (용액C) 사용하였다. 슬러리 제조 후 실시예 1 에서와 같은 방법 및 조건에서 후 처리하고 실시예 1 에서와 같은 반응조건에서 n-부탄산의 수소화를 수행하였다.

<82> 100시간 경과 후의 반응결과는 n-부탄산 전환율 98.5%, n-부탄올의 선택도는 95.2%이고 중간체인 n-부틸산부틸이 3.5%이었다.

<83> **실시예 6**

<84> Ru_{4.75}Sn_{8.07}Zn₉₃Ti₇O_x의 조성을 갖는 촉매를 실시예 1 및 실시예 5 에서와 같은 방법으로 제조하였다. Ti 성분은 티타늄이소프로폭사이드(Ti(OiP)₄)를 이소프로판올 용액에 녹여 (용액C)사용하였다. 슬러리 제조 후 실시예 1 에서와 같이 후 처리하고 실시예 1 의 반응조건에서 n-부탄산의 수소화를 수행하였다.

<85> 100시간 경과 후 의 반응결과는 n-부탄산 전환율 97.7%, n-부탄올의 선택도는 94.8% 이었고, 중간체 n-부탄산부틸의 선택도가 3.9%이었다.

<86> **실시예 7**

<87> Ru_{4.7}Cu_{0.5}Sn_{8.0}Zn₁₀₀O_x의 조성을 갖는 촉매를 실시예 1 에서와 같은 방법으로 제조하였다. Cu는 질산구리 (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O)를 Ru, Sn화합물과 같이 녹여 (용액A)촉매를 제조하였다. 실시예 1 에서와 같은 방법 및 조건에서 후 처리하고 동일한 반응조건에서 n-부탄산의 수소화를 수행하였다.

<88> 100시간 경과 후의 결과는 n-부탄산 전환율 99.9%, n-부탄올의 선택도는98.9%이었다.

<89> **실시예 8**

<90> $Ru_{4.7}Co_{0.5}Sn_{8.0}Zn_{100}O_x$ 의 조성을 갖는 촉매를 실시예 1 에서와 같은 방법으로 제조하는데 있어서, 아연산화물 ZnO 분말을 먼저 물에 분산시키고, 이후 Ru, Co, Sn 성분을 탈이온수에 같이 녹인 용액과 수산화나트륨 용액을 상온에서 동시에 적하하여 제조하였다. 이때 Co 성분은 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 을 사용하였다. 이 후 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 후처리하고 촉매성능을 같은 조건에서 조사하였다.

<91> 실험결과는 100시간 경과 후 n-부탄산의 전환율이 99.9%, n-부탄올의 선택도는 95.2%이었고, n-부탄산부틸이 3.7%이었다.

<92> **실시예 9**

<93> $Ru_{4.7}Pt_{0.3}Re_{0.3}Sn_{8.0}Zn_{100}O_x$ 의 조성을 갖는 촉매를 제조하는데 있어서 실시예 1 의 촉매제조 과정에서 Sn과 Zn성분의 혼합 함산소물의 슬러리를 먼저 공침법으로 제조하고, 상기 슬러리를 교반하면서 Ru과Pt 성분을 탈이온수에 함께녹인 용액을 수산화나트륨 용액과 동시에 적하하여 pH를 조절하면서 촉매를 제조하였다. 이때 Pt 성분은 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 을 사용하였다.

<94> 이 후 수열 숙성 과정과 세정 및 건조 과정을 실시예 1 에서와 같은 방법으로 수행하였다. 건조된 촉매 케익을 분말화 하고, 여기에 Re_2O_7 을 탈이온수에 녹인 용액을 담지 시켰다. 이 후 건조, 소성, 성형, 파쇄 및 분별, 소성 과정은 실시예 1 에서와 같은 조건으로 실시하였으며, 촉매 성능을 같은 조건에서 조사하였다.

<95> 실험결과는 100시간 경과 후 n-부탄산의 전환율이 99.9%이상, n-부탄올의 선택도는 98.4%이었다.