



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0118345
(43) 공개일자 2019년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
C07C 5/48 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/005 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0041559

(22) 출원일자 2018년04월10일

심사청구일자 2018년04월11일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

황선환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

차경용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

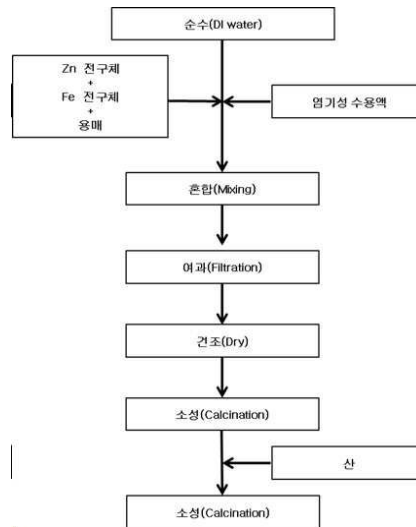
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금속 복합 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 복합 촉매

(57) 요약

본 명세서는 (A) 아연(Zn) 전구체, 페라이트(Fe) 전구체 및 물을 포함하는 금속 전구체 용액을 염기성 수용액과 접촉시켜 침전물을 얻는 단계; (B) 상기 침전물을 여과하고 소성하여 아연 페라이트 촉매를 얻는 단계; 및 (C) 상기 아연 페라이트 촉매에 산을 담지하는 단계를 포함하는 금속 복합 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 복합 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C07C 11/167 (2013.01)
C07C 5/48 (2013.01)
B01J 2523/27 (2013.01)
B01J 2523/842 (2013.01)

(72) 발명자

고동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

황예슬

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한준규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한상진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김성민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 아연(Zn) 전구체, 페라이트(Fe) 전구체 및 물을 포함하는 금속 전구체 용액을 염기성 수용액과 접촉시켜 침전물을 얻는 단계;

(B) 상기 침전물을 여과하고 소성하여 아연 페라이트 촉매를 얻는 단계; 및

(C) 상기 아연 페라이트 촉매에 산을 담지하는 단계

를 포함하는 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 (A) 단계에서 상기 금속 전구체 용액의 물 100wt%을 기준으로 상기 아연 전구체의 함량은 0.1wt% 내지 5wt%인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 (A) 단계에서 상기 금속 전구체 용액의 물 100wt%을 기준으로 상기 페라이트 전구체의 함량은 1wt% 내지 10wt%인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 (C) 단계에서 상기 산은 인산인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 (C) 단계에서 상기 아연 페라이트 촉매 100wt%을 기준으로 상기 산의 함량은 0.05wt% 내지 0.2wt%인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 아연 전구체 및 상기 페라이트 전구체는 각각 독립적으로 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate) 및 염화물(chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 또는 이의 수화물인 것을 특징으로 하는 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 아연 전구체는 아연클로라이드($ZnCl_2$)인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 페라이트 전구체는 페릭클로라이드하이드레이트($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 염기성 수용액의 pH는 7 내지 11인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 염기성 수용액은 수산화칼륨, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액, 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 (B) 단계에서 상기 침전물을 여과 후 소성하기 전에 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 (C) 단계 후에 산이 담지된 아연 페라이트 촉매를 소성하는 단계를 더 포함하는 것인 금속 복합 촉매의 제조방법.

청구항 13

청구항 1 내지 12 중 어느 한 항에 따른 금속 복합 촉매를 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용하여 부타디엔을 제조하는 단계를 포함하는 부타디엔의 제조방법.

청구항 14

아연 페라이트 촉매 및 산을 포함하는 금속 복합 촉매.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 산은 아연 페라이트 촉매 100wt%을 기준으로 0.05wt% 내지 0.2wt%인 것인 금속 복합 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 금속 복합 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 복합 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1,3-부타디엔(1,3-butadiene)은 석유화학 제품의 중간체로서 전세계적으로 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있다. 상기 1,3-부타디엔은 납사 크래킹, 부텐의 직접 탈수소화 반응, 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등을 이용해 제조되고 있다.

[0003] 그러나, 상기 납사 크래킹 공정은 높은 반응 온도로 인해 에너지 소비량이 많을 뿐만 아니라, 1,3-부타디엔 생산만을 위한 단독 공정이 아니기 때문에, 1,3-부타디엔 이외에 다른 기초 유분이 잉여로 생산된다는 문제가 있다. 또한, n-부텐의 직접 탈수소화 반응은 열역학적으로 불리할 뿐만 아니라, 흡열반응으로써 높은 수율의 1,3-부타디엔 생산을 위해 고온 및 저압의 조건이 요구되어, 1,3-부타디엔을 생산하는 상용화 공정으로는 적합하지 않다.

[0004] 한편, 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 촉매의 존재 하에 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리한 이점을 갖는다. 또한, 부텐의 직접 탈수소화 반응과 달리 발열반응이므로, 직접 탈수소화 반응에 비해 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있고, 추가적인 열 공급을 필요로 하지 않아 1,3-부타디엔 수요를 충족시킬 수 있는 효과적인 단독 생산 공정이 될 수 있다.

[0005] 상기 금속산화물 촉매는 일반적으로 침전법에 의해 합성되는데 기술 및 공간적 제약으로 1회 생산량이 작아 목표량을 채우기 위해서는 동일 과정을 수차례 반복하여 촉매를 제조하게 된다. 이렇게 수회에 걸쳐 제조되는 촉매들은 제조 회차에 따라 반응물과의 반응성이 차이날 수 있고, 이러한 촉매의 반응성 차이는 생성물(부타디엔)의 수율과도 직접적인 관계가 있어 촉매의 반응성 차이를 줄이는 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개 공보 제10-2014-0119222호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 명세서는 금속 복합 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 복합 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 명세서의 일 실시상태는, (A) 아연(Zn) 전구체, 페라이트(Fe) 전구체 및 물을 포함하는 금속 전구체 용액을 염기성 수용액과 접촉시켜 침전물을 얻는 단계; (B) 상기 침전물을 여과하고 소성하여 아연 페라이트 촉매를 얻는 단계; 및 (C) 상기 아연 페라이트 촉매에 산을 담지하는 단계를 포함하는 금속 복합 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는, 전술한 금속 복합 촉매의 제조방법에 따라 제조된 금속 복합 촉매를 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용하여 부타디엔을 제조하는 단계를 포함하는 부타디엔의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 명세서의 일 실시상태는, 아연 페라이트 촉매 및 산을 포함하는 금속 복합 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 금속 복합 촉매의 제조방법은 아연 페라이트 촉매에 인산을 담지하여, 산화적 탈수소화 반응의 부반응인 완전 산화 반응을 억제하여, 부텐의 전환율을 향상하고, 부타디엔의 선택도를 증가시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 금속 복합 촉매의 제조방법을 실시하기 위한 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0014] 본 명세서에 있어서, '수율(%)'은 산화적 탈수소화 반응의 생성물인 1,3-부타디엔(BD)의 중량을, 원료인 부텐(BE)의 중량으로 나눈 값으로 정의된다. 예컨대, 수율은 하기의 식으로 표시될 수 있다.

[0015] 수율(%) = [(생성된 1,3-부타디엔의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)] × 100

[0016] 본 명세서에 있어서, '전환율(conversion, %)'은 반응물이 생성물로 전환하는 비율을 말하며, 예컨대, 부텐의 전환율은 하기의 식으로 정의될 수 있다.

[0017] 전환율(%) = [(반응한 부텐의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)] × 100

[0018] 본 명세서에 있어서, '선택도(%)'는 부타디엔의 변화량을 부텐의 변화량으로 나눈 값으로 정의된다. 예컨대, 선택도는 하기의 식으로 표시될 수 있다.

[0019] 선택도(%) = [(생성된 1,3-부타디엔 또는 CO_x의 몰수)/(반응한 부텐의 몰수)] × 100

[0020] 본 명세서에 있어서, 'CO_x'는 산화적 탈수소화 반응시 형성되는 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 등을 포함하는 화합물을 의미한다.

[0021] 본 명세서에 있어서, '부타디엔'은 1,3-부타디엔을 의미한다.

[0022] 본 명세서의 일 실시상태는, (A) 아연(Zn) 전구체, 페라이트(Fe) 전구체 및 물을 포함하는 금속 전구체 용액을 염기성 수용액과 접촉시켜 침전물을 얻는 단계; (B) 상기 침전물을 여과하고 소성하여 아연 페라이트 촉매를 얻는 단계; 및 (C) 상기 아연 페라이트 촉매에 산을 담지하는 단계를 포함하는 금속 복합 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0023] 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 아연 페라이트 촉매(ZnFe₂O₄)는 일반적으로 공침법으로 제조된다. 공침법으로 제조된 촉매는 벌크(bulk) 형태로 제조되기 때문에, α-산화철(α-Fe₂O₃) 상을 형성하게 된다. 이 α-산화철(α-Fe₂O₃) 상은 부텐의 산화적 탈수소화 반응에서 생성물인 1,3-부타디엔의 선택도를 감소시키는 원인으로

작용한다.

- [0024] 이에 따라, 본 발명자들은 공침법으로 제조된 아연 페라이트 촉매에 인산을 담지하여 부텐의 산화적 탈수소화 반응의 부반응인 완전 산화반응을 억제하였다. 완전 산화시 산소(O₂) 6개를 소모하게 되는데, 완전 산화반응을 억제하게 되면, 반응물인 부텐과 함께 공급해주는 산소의 소모를 감소시켜 궁극적으로 부텐의 전환율 및 부타디엔 선택도를 향상시킬 수 있다. 이를 통해, 공침법으로 제조된 아연 페라이트 촉매의 반응성을 개선시킬 수 있었다.
- [0025] 또한, 촉매의 압출 성형과정에서 산을 첨가하는 경우(한국 공개 특허 2014-0082869), 이는 무기 바인더를 교화(Peptizing)하기 위한 목적인데, 이 경우, 압출 이후 열처리 과정에서 산이 제거되므로 산이 반응에 이용되지 않는다. 그러나, 본 발명과 같이 촉매에 산을 담지하는 경우에는 담지 촉매로서 산화적 탈수소화 반응에 이용되는 것이어서 산을 이용하는 목적이 상이하다.
- [0026] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (A) 단계에서 상기 금속 전구체 용액의 물 100wt%을 기준으로 상기 아연 전구체의 함량은 0.1wt% 내지 5wt%일 수 있으며, 구체적으로는 0.1wt% 내지 3wt%일 수 있다.
- [0027] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (A) 단계에서 상기 금속 전구체 용액의 물 100wt%을 기준으로 상기 페라이트 전구체의 함량은 1wt% 내지 10wt%일 수 있으며, 구체적으로는 1wt% 내지 7wt%일 수 있다. 상기 아연 전구체 및 페라이트 전구체의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 공침법에 의한 침전물 형성시 금속 복합 촉매의 합성이 용이하다.
- [0028] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (C)단계에서 상기 산은 인산일 수 있다. 구체적으로, 공침법으로 제조된 아연 페라이트 촉매에 인산을 담지하여 촉매를 제조하는 경우, 부텐의 산화적 탈수소화 반응시 부반응인 완전 산화반응을 억제할 수 있다.
- [0029] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (C)단계에서 상기 아연 페라이트 촉매 100wt%을 기준으로 상기 산의 함량은 0.05wt% 내지 0.2wt%일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.05wt% 내지 0.1wt%일 수 있다. 상기 산의 함량이 0.05wt% 미만인 경우 인산이 충분히 담지되지 않아 산화적 탈수소화 반응의 부반응을 충분히 예방할 수 없고, 0.2wt% 초과인 경우 산이 과도하게 담지되어 촉매의 활성을 억제하여 부텐의 전환율 및 부타디엔 선택도가 감소될 수 있다.
- [0030] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아연 전구체 및 상기 페라이트 전구체는 각각 독립적으로 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate) 및 염화물(chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 또는 이의 수화물일 수 있다.
- [0031] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아연 전구체는 아연클로라이드(ZnCl₂)일 수 있다.
- [0032] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 페라이트 전구체는 페릭클로라이드하이드레이트(FeCl₃ · 6H₂O)일 수 있다.
- [0033] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 염기성 수용액의 pH는 7 내지 11인 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 염기성 수용액의 pH는 7 초과 11 이하일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 염기성 수용액의 pH는 8 내지 11일 수 있다. 상기 염기성 수용액의 pH가 상기 범위를 만족하는 경우, 금속 복합 촉매를 안정적으로 생성하는 효과가 있다.
- [0034] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 염기성 수용액은 수산화칼륨, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액, 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 암모니아수일 수 있다.
- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 염기성 수용액의 농도는 20wt% 내지 40wt% 일 수 있다. 구체적으로, 상기 염기성 수용액의 농도는 25wt% 내지 30wt% 일 수 있다.
- [0036] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전물을 얻는 단계는, 상기 금속 전구체 용액을 상기 염기성 수용액과 접촉 후 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 교반하는 단계를 더 포함함으로써, 금속 전구체들의 침전 형성이 용이하게 되어 촉매 입자 형성이 유리하다.
- [0037] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 교반하는 단계는, 상온에서 수행될 수 있다.
- [0038] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 교반하는 방법은 액상과 액상을 혼합하는 방법이라면 제한없이 사용될

수 있다.

- [0039] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 교반하는 단계의 교반 시간은 30분 내지 3시간일 수 있다. 구체적으로, 교반시간은 1시간 내지 2시간이 바람직하다.
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전물을 여과 후 소성하기 전에 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세척하는 단계를 더 포함함으로써, 침전물 내에 남아있는 불필요한 이온(ion)을 제거할 수 있다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (B) 단계에서 상기 침전물을 여과 후 소성하기 전에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 건조하는 단계는, 상기 침전물을 여과한 후에 세척하는 단계를 거친 후, 소성하기 전에 수행될 수 있다.
- [0043] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 건조하는 단계는 80℃ 내지 150℃에서 건조할 수 있다.
- [0044] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전물을 소성하는 단계는, 1℃/min의 속도로 650℃까지 승온시킨 뒤, 6시간 소성과정을 거치는 단계일 수 있다. 상기 소성하는 방법은 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 열처리 방법일 수 있다.
- [0045] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전물을 소성하는 단계는, 소성로에 1L/min의 공기를 주입하여 수행될 수 있다.
- [0046] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (B) 단계에서 얻어진 아연 페라이트 촉매를 (C) 단계 이전에 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (C) 단계에서 상기 아연 페라이트 촉매에 산을 담지하는 단계 이후의 금속 복합 촉매 입자의 크기는 0.6mm 내지 0.85mm 일 수 있다.
- [0048] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 (C) 단계 후에 인산이 담지된 아연 페라이트 촉매를 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 1℃/min의 속도로 500℃까지 승온시킨 뒤, 6시간 소성과정을 거치는 단계일 수 있다.
- [0049] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 복합 촉매의 제조방법은, 부텐의 산화적 탈수소화 반응용 금속 복합 촉매의 제조방법일 수 있다.
- [0050] 본 명세서의 일 실시상태는, 전술한 금속 복합 촉매의 제조방법에 따라 제조된 금속 복합 촉매를 제공한다.
- [0051] 본 명세서의 일 실시상태는, 전술한 금속 복합 촉매의 제조방법에 따른 금속 복합 촉매를 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용하여 부타디엔을 제조하는 단계를 포함하는 부타디엔의 제조방법을 제공한다.
- [0052] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는, 아연 페라이트 촉매 및 산을 포함하는 금속 복합 촉매를 제공한다.
- [0053] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 산은 인산일 수 있다.
- [0054] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 복합 촉매는, 아연 페라이트 촉매에 산이 담지된 형태일 수 있다.
- [0055] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 복합 촉매 입자의 크기는 0.6mm 내지 0.85mm 일 수 있다.
- [0056] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 아연 페라이트 촉매 및 산을 포함하는 금속 복합 촉매를 제공할 수 있다. 인산은 소성 중 제거되지 않으므로 초기에 투입한 양이 그대로 남아있을 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 복합 촉매 전체 중량을 기준으로 산의 함량은 0.05wt% 내지 0.2wt%일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.05wt% 내지 0.1wt%일 수 있다. 또한, 상기 금속 복합 촉매 전체 중량을 기준으로 아연 페라이트 촉매는 99.8wt% 내지 99.95wt% 일 수 있다.
- [0057] 상기 산의 함량이 0.05wt% 미만인 경우 인산이 충분히 담지되지 않아 산화적 탈수소화 반응의 부반응을 충분히 예방할 수 없고, 0.2wt% 초과인 경우 인산이 과도하게 담지되어 촉매의 활성을 억제하여 부텐의 전환율 및 부타디엔 선택도가 감소될 수 있다.
- [0058] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는, 전술한 금속 복합 촉매를 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용하여 부타디엔을 제조하는 단계를 포함하는 부타디엔의 제조방법을 제공한다.

- [0059] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 부타디엔을 제조하는 단계는, C4 혼합물을 포함하는 반응물을 이용할 수 있다. 상기 C4 혼합물은 일례로 2-부텐(trans-2-Butene, cis-2-Butene) 및 1-부텐(1-Butene) 중에서 선택된 1종 이상의 노르말 부텐을 포함하며, 선택적으로 노르말 부탄이나 C4 라피네이트-3을 더 포함할 수 있다. 상기 반응물은 일례로 공기, 질소, 스팀 및 이산화탄소 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 질소 및 스팀을 더 포함하는 것이다. 구체적인 일례로, 상기 반응물은 C4 혼합물, 산소, 스팀 및 질소를 1 : 0.1~1.5 : 1~15 : 0.5~10 또는 1 : 0.5~1.2 : 5~12 : 0.5~5의 몰비로 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 부타디엔의 제조방법은 C4 혼합물 1몰 대비 1몰 내지 10몰 또는 5몰 내지 10몰로 소량의 스팀을 사용함에도 반응효율이 우수하고, 폐수발생이 적은 이점이 있으며, 궁극적으로는 폐수처리 비용은 물론 공정에서 소모되는 에너지를 절감하는 효과를 제공한다. 상기 산화적 탈수소화 반응은 일례로 250℃ 내지 500℃, 300℃ 내지 450℃, 320℃ 내지 400℃, 330℃ 내지 380℃ 또는 350℃ 내지 370℃의 반응온도에서 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 에너지 비용을 크게 증가시키지 않으면서 반응효율이 우수하여 1,3-부타디엔을 생산성 높게 제공할 수 있다.
- [0060] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 부타디엔을 제조하는 단계는 단일 반응기에서 360℃의 반응온도, GHSV(Gas Hourly Space Velocity) 120h⁻¹의 조건에서 수행되고, 상기 반응물은 C4 혼합물 : 산소 : 스팀 : 질소를 1 : 0.67 : 5 : 2.67의 몰비로 포함할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 부타디엔을 제조하는 단계는 2단 반응기(산소 미분할 case에서 360℃의 반응온도, GHSV(Gas Hourly Space Velocity) 120h⁻¹의 조건에서 수행되고, 상기 반응물은 C4 혼합물 : 산소 : 스팀 : 질소를 1 : 0.67 : 5 : 2.67의 몰비로 포함할 수 있다.
- [0062] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 금속 복합 촉매의 제조방법을 실시하기 위한 예시적인 공정도이다.
- [0063] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 부텐의 산화적 탈수소화 반응용 촉매를공침법으로 제조시 형성되는 α-산화철(α-Fe₂O₃) 상의 부타디엔 선택도를 감소시키는 현상을 방지하기 위하여, 제조한 촉매에 인산을 담지하여 부텐의 산화적 탈수소화 반응의 부반응인 완전 산화반응을 억제할 수 있다. 이를 통해, 공침법으로 제조된 아연 페라이트 촉매의 반응성을 개선시킬 수 있다.
- [0064] 상기와 같이, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 금속 복합 촉매는, 부텐의 산화적 탈수소화 반응시 부텐의 전환율 및 부타디엔의 선택도를 증가시켜, 궁극적으로 높은 수율의 부타디엔을 제조할 수 있다.
- [0065] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0066] <실시예 1>
- [0067] 염화아연(ZnCl₂) 12.019g 및 염화제이철(FeCl₃) 37.662g을 404.59g 증류수에 용해시켜 금속전구체 용액을 준비하였다. 이 때, 상기 금속전구체 용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Zn:Fe=1:2 이었다. 상기 준비된 금속전구체 수용액에 pH 9가 되도록 암모니아 수용액을 적가하고, 1시간 동안 교반하여 공침시켰다. 이 후, 공침액을 감압 여과하여 공침물을 수득하였고, 이를 90℃에서 16시간 동안 건조한 뒤, 공기 분위기 하에, 80℃에서 1℃/min의 승온 속도로 650℃까지 승온시킨 후, 6시간 동안 유지하여 스피넬 구조를 갖는 아연-철 산화물(ZnFe₂O₄) 분말을 제조하였다. 인산은 0.05wt% 담지하였다.
- [0068] <실시예 2>
- [0069] 실시예 1에 있어서, 인산 0.05wt% 대신 인산 0.1wt% 담지하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0070] <실시예 3>
- [0071] 실시예 1에 있어서, 인산 0.05wt% 대신 인산 0.2wt% 담지하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0072] <비교예 1>

- [0073] DI water 1,500g에 20.865g의 $ZnCl_2$ 및 81.909g의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 넣고 완전히 용해시켜 금속 전구체 용액을 제조하였다. DI water 1,500g을 반응기에 넣고, 상기 금속 전구체 용액과 28~30wt%의 암모니아수를 반응기에 동시에 넣어주고, pH는 8을 유지하여 촉매 침전물을 형성하였다.
- [0074] 형성된 침전물은 여과지를 이용하여 걸러낸 후, 90℃ 오븐에서 건조하였다. 이후, 1℃/min의 속도로 650℃까지 승온시킨 뒤, 650℃에서 6시간 소성 과정을 거쳤다. 이 후, 1L/min의 공기를 소성로에 주입하며 소성을 진행하여 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0075] <비교예 2>
- [0076] 실시예 1에 있어서, 인산 0.05wt% 대신 인산 0.3wt% 담지하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0077] <비교예 3>
- [0078] 실시예 1에 있어서, 인산 0.05wt% 대신 인산 0.4wt% 담지하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0079] <비교예 4>
- [0080] 실시예 1에 있어서, 인산 0.05wt% 대신 인산 0.6wt% 담지하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0081] <비교예 5>
- [0082] 망간 페라이트 촉매($MnFe_2O_4$)를 분쇄한 후, 1℃/min의 속도로 500℃까지 승온시킨 뒤, 500℃에서 6시간 소성 과정을 거쳐 금속 복합 촉매를 제조하였다.
- [0083] <실험예 1-1>
- [0084] 40wt% cis-2-butene 및 60wt% trans-2-butene 조성의 2-butene 반응물, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 0.1g, $GHSV=262h^{-1}$, OBR=1, SBR=5, NBR=4, 반응온도 380℃의 조건으로, 부텐의 산화적 탈수소화 반응시켜 부타디엔을 제조하였다.
- [0085] (GHSV = Gas hourly space velocity, OBR = Oxygen/total 2-butene ratio, SBR = Steam/total 2-butene ratio, NBR = Nitrogen/total 2-butene ratio)
- [0086] <실험예 1-2>
- [0087] 실험예 1-1에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0088] <실험예 1-3>
- [0089] 실험예 1-1에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0090] <실험예 1-4>
- [0091] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 실시예 2에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0092] <실험예 1-5>
- [0093] 실험예 1-4에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0094] <실험예 1-6>
- [0095] 실험예 1-4에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0096] <실험예 1-7>

- [0097] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 실시예 3에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0098] <실험예 1-8>
- [0099] 실험예 1-7에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0100] <실험예 1-9>
- [0101] 실험예 1-7에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 실험예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0102] <비교예 1-1>
- [0103] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 비교예 1에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0104] <비교예 1-2>
- [0105] 비교예 1-1에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0106] <비교예 1-3>
- [0107] 비교예 1-1에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0108] <비교예 1-4>
- [0109] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 비교예 2에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0110] <비교예 1-5>
- [0111] 비교예 1-4에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0112] <비교예 1-6>
- [0113] 비교예 1-4에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-4와 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0114] <비교예 1-7>
- [0115] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 비교예 3에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0116] <비교예 1-8>
- [0117] 비교예 1-7에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-7과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0118] <비교예 1-9>
- [0119] 비교예 1-7에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-7과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0120] <비교예 1-10>
- [0121] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 비교예 4에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.
- [0122] <비교예 1-11>
- [0123] 비교예 1-10에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-10과 동일한 방법으로 부

타디엔을 제조하였다.

[0124] <비교예 1-12>

[0125] 비교예 1-10에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-10과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.

[0126] <비교예 1-13>

[0127] 실험예 1-1에서, 실시예 1에서 제조한 금속 복합 촉매 대신 비교예 5에서 제조한 금속 복합 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1-1과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.

[0128] <비교예 1-14>

[0129] 비교예 1-13에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 400℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-13과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.

[0130] <비교예 1-15>

[0131] 비교예 1-13에서, 반응온도 380℃ 대신 반응온도 440℃인 것을 제외하고는, 비교예 1-13과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였다.

[0132] 상기 실험예 1-1 내지 1-9 및 비교예 1-1 내지 1-15의 부텐의 산화적 탈수소화 반응에서, 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도를 측정된 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0133]

구분	촉매	반응 온도 (°C)	부텐 전환율(%)	부타디엔 선택도(%)
실험예 1-1	실시예 1	380	79.3	92.0
실험예 1-2	실시예 1	400	79.6	92.3
실험예 1-3	실시예 1	440	72.3	89.6
실험예 1-4	실시예 2	380	80.6	91.5
실험예 1-5	실시예 2	400	79.5	91.1
실험예 1-6	실시예 2	440	75.4	89.9
실험예 1-7	실시예 3	380	78.6	91.6
실험예 1-8	실시예 3	400	79.2	90.5
실험예 1-9	실시예 3	440	74.1	88.9
비교예 1-1	비교예 1	380	77.9	91.7
비교예 1-2	비교예 1	400	79.0	90.3
비교예 1-3	비교예 1	440	70.7	89.1
비교예 1-4	비교예 2	380	39.9	75.4
비교예 1-5	비교예 2	400	45.0	74.7
비교예 1-6	비교예 2	440	51.7	72.9
비교예 1-7	비교예 3	380	7.4	64.5
비교예 1-8	비교예 3	400	13.1	59.9
비교예 1-9	비교예 3	440	29.6	57.2
비교예 1-10	비교예 4	380	8.0	50.4
비교예 1-11	비교예 4	400	13.1	44.4
비교예 1-12	비교예 4	440	23.4	53.5
비교예 1-13	비교예 5	380	29.1	47.3
비교예 1-14	비교예 5	400	26.8	46.5
비교예 1-15	비교예 5	440	22.2	40.2

[0134] 상기 표 1에 따르면, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 금속 복합 촉매는 기존의 공침법에 의해 형성된 아연 페라이트 촉매에 인산을 담지하여, 부텐의 전환율 및 부타디엔 선택도를 향상시킬 수 있다. 이는, 부텐의 산화적 탈수소화 반응의 부반응인 완전 산화반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0135] 실험예 1-1 내지 1-9와 비교예 1-1 내지 1-3을 비교하면, 기존의 공침법에 의해 형성된 아연 페라이트 촉매로 산화적 탈수소화 반응을 수행한 비교예 1-1 내지 1-3에 비하여, 인산에 담지한 아연 페라이트 촉매를 사용한 실험예 1-1 내지 1-9의 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 비교예 1-1 내지 1-3에 비해 현저히 높음을 확인할 수 있다.

험예 1-1 내지 1-9가 반응온도 380℃, 400℃, 440℃ 전 영역에서 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 높은 것을 확인할 수 있다.

[0136] 실험예 1-1 내지 1-9와 비교예 1-4 내지 1-12를 비교하면, 아연 페라이트 촉매에 0.3wt% 이상 인산을 담지한 비교예 1-4 내지 1-12에 비하여, 인산 0.05wt% 내지 0.2wt%를 담지한 실험예 1-1 내지 1-9가 반응온도 380℃, 400℃, 440℃ 전 영역에서 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 높은 것을 확인할 수 있다.

[0137] 특히 비교예 1-7 내지 1-12의 인산 0.4wt% 이상을 담지한 경우, 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 실험예 1-1 내지 1-6과 비교예 1-13 내지 1-15를 비교하면, 부텐의 산화적 탈수소화 반응시 망간 페라이트 촉매에 인산을 담지한 비교예 1-13 내지 1-15에 비하여, 아연 페라이트 촉매에 인산을 담지한 실험예 1-1 내지 1-6의 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 현저히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0139] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범주에 속한다.

도면

도면1

