



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0015839
(43) 공개일자 2016년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/72 (2006.01) *B01J 23/78* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07C 29/145* (2006.01)
C07C 31/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0098629
 (22) 출원일자 2014년07월31일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
 (72) 발명자
허현수
 경기도 의정부시 녹양로62번길 12, 113동 2201호
 (녹양동, 녹양힐스테이트아파트)
이종민
 경기도 화성시 동탄면 감배산로 30, 106동 1202호
 (풍성신미주아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **수소화 촉매를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 락톤으로부터 디올을 제조하는 방법**

(57) 요약

구리 염과 콜로이드성 실리카를 혼합하여 침전물을 형성하는 단계; 형성된 침전물을 세척하여 상기 침전물로부터 상기 구리 염 중 음이온을 제거하는 단계; 및 상기 음이온이 제거된 침전물에 알칼리 금속을 함침시키는 단계를 포함하는, 수소화 촉매의 제조 방법을 제공한다.

(72) 발명자

이경해

인천광역시 부평구 주부토로 193, 105동 203호 (갈산동, 대동1차아파트)

최준

서울특별시 송파구 송파대로32길 8, 1동 106호 (가락동, 가락우성아파트)

이무호

경기도 수원시 영통구 매영로310번길 27, 666동 1101호 (영통동, 신나무실6단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

구리 염과 콜로이드성 실리카를 혼합하여 침전물을 형성하는 단계;
형성된 침전물을 세척하여 상기 침전물로부터 상기 구리 염 중 음이온을 제거하는 단계; 및
상기 음이온이 제거된 침전물에 알칼리 금속을 함침시키는 단계를 포함하는, 수소화 촉매의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 혼합되는 구리 염은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuSO_4 , 또는 그의 조합인 것인 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 침전물은 pH 8.5 내지 11에서 형성되는 것인 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 구리 염과 콜로이드성 실리카는 Cu와 SiO_2 중량 기준 5:1 내지 3:1로 혼합되는 것인 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 또는 그의 조합인 것인 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 함침되는 알칼리 금속의 중량은 상기 콜로이드성 실리카 중 SiO_2 중량의 1/20 내지 1/4인 것인 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 함침 전 침전물을 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 함침 후 건조 및 소성 단계를 더 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 9

청구항 1의 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하에서 락톤과 수소를 반응시키는 단계를 포함하는, 락톤으로부터 디올을 제조하는 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 락톤은 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone, gamma-butyrolactone, GBL), β -프로피오락톤(β -propiolactone), δ -발레로락톤(δ -valerolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone), α -안젤리리카락톤(α -angelica lactone), β -안젤리리카락톤(β -angelica lactone), γ -발레로락톤(GVL), 또는 그의 조합인 것인 제조 방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 반응은 140°C 내지 250°C에서 수행되는 것인 방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 반응은 35 기압 내지 65 기압에서 수행되는 것인 방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서, 상기 반응은 0.3/hr 내지 1.5/hr의 공간속도(WHSV)에서 수행되는 것인 방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서, 상기 반응은 락톤에 대한 수소의 몰 비율이 30 내지 100에서 수행되는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 수소화 촉매를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 락톤으로부터 디올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디올은 2개의 히드록실기를 포함하는 화합물이다. 디올은 락톤으로부터 촉매를 이용한 수소화 반응을 통해 화학적으로 제조될 수 있다. 그러나, 기존의 수소화 촉매를 이용한 디올 제조 과정은 높은 반응 온도 및 많은 양의 촉매를 요구하므로 공정 및 설비 비용면에서 한계를 갖고 있다.

[0003] 종래의 기술에 의해서도, 락톤으로부터 디올을 보다 효율적으로 제조하기 위한 촉매 및 이를 이용한 디올의 제조방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 양상은 구리, 콜로이드성 실리카 및 알칼리 금속을 포함하는 수소화 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0005] 다른 양상은 상기 수소화 촉매를 이용하여 락톤으로부터 디올을 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 양상은 구리 염과 콜로이드성 실리카를 혼합하여 침전물을 형성하는 단계; 형성된 침전물을 세척하여 상기 침전물로부터 상기 구리 염 중 음이온을 제거하는 단계; 및 상기 음이온이 제거된 침전물에 알칼리 금속을 함침시키는 단계를 포함하는, 수소화 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 상기 혼합되는 구리 염은 $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $CuSO_4$, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 상기 구리 염은 수용액으로 제조된 후 콜로이드성 실리카와 혼합되는 것일 수 있다.

[0008] 용어 "콜로이드성 실리카(colloidal silica)"는 음전하를 띠는 무정질 실리카(SiO_2) 미립자가 액상에서 콜로이드 상태를 이루고 있는 것을 의미한다. 상기 콜로이드성 실리카는 수성 용매 또는 유기 용매 중에 분산되어 있는 것일 수 있다. 상기 콜로이드성 실리카는 직접 제조하거나 시판 중인 것을 구입하여 사용할 수 있다.

[0009] 상기 구리 염과 콜로이드성 실리카는 Cu와 SiO_2 중량 기준 15:2 내지 5:2, 5:1 내지 3:1, 또는 30:7 내지 10:3으로 혼합되는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 구리 염과 콜로이드성 실리카는 Cu와 SiO_2 중량 기준 15:4로 혼합되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 방법은, 구리 염과 콜로이드성 실리카를 혼합한 후, 알칼리성 침전제를 가하여 pH를 조절함으로써 침전물을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 알칼리성 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 수산화암모늄일 수 있다. 상기 침전물은 pH 8.5 내지 11, pH 8.7 내지 10.5, pH 8.9 내지 10.3, pH 9.0 내지 10.0, pH 9.0 내지 9.8, pH 9.0 내지 9.5, 또는 pH 9.1 내지 9.3에서 형성되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 방법은, 형성된 침전물을 세척하여 침전물로부터 구리 염 중 음이온을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 침전물이 질산 구리와 콜로이드성 실리카의 혼합에 의해 형성된 경우, 상기 방법은, 침전물을 증류수로 수 회 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 그 후, 상기 방법은, 침전물을 건조하여 수분을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 100°C 내지 120°C에서 수행되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 방법은, 상기 음이온이 제거된 침전물에 알칼리 금속을 함침시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 알칼리

금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 또는 그의 조합일 수 있다. 함침되는 알칼리 금속의 중량은 상기 콜로이드성 실리카 중 SiO_2 중량의 1/20 내지 1/2, 1/20 내지 7/20, 1/20 내지 1/4, 3/20 내지 7/20, 또는 3/20 내지 3/10일 수 있다. 상기 함침 단계는 알칼리 금속 염을 포함하는 용액을 이용하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 방법은, 함침 후 건조 및 소성 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 100°C 내지 120°C에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 소성은 300°C 내지 550°C에서 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 다른 양상은, 수소화 촉매의 존재하에서 락톤과 수소를 반응시키는 단계를 포함하는, 락톤으로부터 디올을 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] 상기 수소화 촉매는 구리 염과 콜로이드성 실리카를 혼합하여 침전물을 형성하는 단계; 형성된 침전물을 세척하여 상기 침전물로부터 상기 구리 염 중 음이온을 제거하는 단계; 및 상기 음이온이 제거된 침전물에 알칼리 금속을 함침시키는 단계를 포함하는, 수소화 촉매의 제조 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 상기 수소화 촉매의 제조 방법에 대해서는 전술한 바와 같다.

[0016] 용어 "락톤(lactone)"은 고리 내에 에스테르기를 포함하는 화합물을 의미한다. 상기 락톤은 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone, gamma-butyrolactone, GBL), β -프로피오락톤(β -propiolactone), δ -발레로락톤(δ -valerolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone), α -안젤리리카 락톤(α -angelica lactone), β -안젤리리카 락톤(β -angelica lactone), γ -발레로락톤(GVL), 또는 그의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 락톤이 감마-부티로락톤일 경우, 수소화 촉매의 존재하에서 수소와의 반응에 의해 제조되는 디올은 1,4-부탄디올일 수 있다.

[0017] 상기 반응은 130°C 내지 250°C, 140°C 내지 250°C, 140°C 내지 200°C, 145°C 내지 180°C, 145°C 내지 175°C, 또는 150°C 내지 170°C의 반응 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 반응은 30 기압 내지 70 기압, 35 기압 내지 65 기압, 37 기압 내지 62 기압, 또는 40 기압 내지 60 기압에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 반응은 0.2/hr 내지 1.2/hr, 0.3/hr 내지 1.2/hr, 0.3/hr 내지 1.5/hr, 0.4/hr 내지 1.2/hr, 또는 0.5/hr 내지 1.0/hr의 공간속도(weight hourly space velocity: WHSV)에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 반응은 락톤에 대한 수소의 몰 비율이 30 내지 100, 50 내지 100, 60 내지 120, 65 내지 110, 70 내지 105, 또는 75 내지 100에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 일 양상에 따른 구리계 수소화 촉매에 의하면, 락톤으로부터 디올을 보다 효율적으로 생산할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 좀더 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 실시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 비교예 1: 흡드(fumed) 실리카 또는 콜로이드성 실리카를 이용한 구리 촉매의 제조

[0021] 1.1 흡드 실리카를 이용한 구리 촉매의 제조

[0022] 증류수 10 ml에 질산구리 $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 76.04 g이 용해된 10 ml 용액을 흡드 실리카(Fumed silica, Sigma-Aldrich) 5 g에 함침하였다. 함침된 촉매를 110°C에서 24시간 건조시키고 파쇄한 후, 550°C에서 3시간 동안 소성시켜 80% Cu/SiO₂-F 촉매를 제조하였다.

[0023] 1.2 콜로이드성 실리카를 이용한 구리 촉매의 제조

[0024] 증류수 10 ml에 질산구리 $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 76.04 g이 용해된 10 ml 용액에 1N NaOH (Sigma-Aldrich)를 첨가하여 pH 9.2로 조정하고 콜로이드성 실리카(Colloidal silica, 30 wt.% suspension in H₂O, Sigma-Aldrich) 16.7 g을 천천히 가하여 공침하였다. 침전된 슬러리를 물로 5회 세척하여 Cu 및 SiO₂ 외의 염을 제거하였다. 그 후, 110°C에서 24시간 동안 건조시킨 후, 550°C에서 3시간 동안 소성시켜 80% Cu/SiO₂-C 촉매를 제조하였다.

[0025] **실시에 1: 콜로이드성 실리카 및 알칼리 금속을 이용한 구리 촉매의 제조**

[0026] 증류수 10 ml에 질산구리 [(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 71.3 g이 용해된 10 ml 용액에 1N NaOH (Sigma-Aldrich)를 첨가하여 pH 9.2로 조정하고 비교예 1의 1.2에서 사용한 것과 동일한 콜로이드성 실리카 16.7 g을 천천히 가하여 공침하였다. 침전된 슬러리를 물로 5회 세척하여 Cu 및 SiO₂ 외의 염을 제거하였다. 그 후, 110℃에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 침전물에 수산화칼륨 1.8 g을 추가로 함침하였다. 칼륨이 함침된 침전물을 110℃에서 24시간 동안 건조시킨 후, 550℃에서 3시간 동안 소성시켜 75% Cu/SiO₂-C + 5% K 촉매를 제조하였다.

[0027] **실시에 2: 촉매의 수소화 반응 비교**

[0028] 2.1 감마-부티로락톤의 수소화 반응

[0029] 전술된 방법에 따라 제조된 Cu/SiO₂-F 촉매, Cu/SiO₂-C 촉매, 및 Cu/SiO₂-C + K 촉매를 환원시킨 후 각 촉매를 이용하여 감마-부티로락톤을 1,4-부탄디올로 전환시키는 수소화 반응을 수행하였다.

[0030] 소성된 각 촉매 3.0g을 내경 0.25인치 크기의 스테인레스 반응기에 충전시키고 5% H₂/N₂ 혼합가스를 흘려보내면서 서서히 승온하여 300℃에서 12시간 동안 환원시켰다. 감마-부티로락톤을 수소 기체와 함께 분무 기화하여 0.0625인치의 라인을 통해 반응기 상부에 WHSV = 0.5 내지 1h⁻¹로 공급하였다. 반응 압력이 40 내지 60 기압이고, 반응 온도가 150 내지 170℃이며, 감마-부티로락톤에 대한 수소 기체의 몰 비율(H₂/GBL, 수소 몰비)이 50 내지 100인 조건 하에서 반응을 수행하였다.

[0031] 반응 시작으로부터 6시간 경과 후, 생성된 1,4-부탄디올을 상온에서 냉각하여 1 ml을 포집하여 GC로 분석하였다. 이로부터 각 촉매의 반응 수율을 계산하였다.

[0032] 2.2 반응 온도에 따른 수율 비교

[0033] 하기 표 1은 각 촉매를 이용한 감마-부티로락톤의 수소화 반응에서 반응 온도에 따른 수율을 나타낸다.

표 1

[0034]

촉매	반응 온도 (°C)	압력 (기압)	수소 몰비	WHSV (hr ⁻¹)	수율 (mol %)
Cu/SiO ₂ -F	170	60	100	0.5	53.2
Cu/SiO ₂ -C	170	60	100	0.5	96.6
Cu/SiO ₂ -C	150	60	100	0.5	50.4
Cu/SiO ₂ -C + K	150	60	100	0.5	99.3

[0035] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 반응 온도 170℃, 압력 60 기압, 수소 몰비 100 및 WHSV = 0.5hr⁻¹의 조건에서, Cu/SiO₂-F 촉매를 이용한 반응은 53.2%의 수율을 나타낸 것에 비해 Cu/SiO₂-C 촉매를 이용한 반응은 96.6%의 수율을 나타내었다. 그러나, Cu/SiO₂-C 촉매를 이용한 반응에서 반응 온도를 150℃로 낮출 경우 수율은 50.4%로 급감되었다. 이에 비하여, Cu/SiO₂-C + K 촉매의 경우, 반응 온도 150℃의 조건에서도 99% 이상의 높은 수율을 나타내었다. 그 결과, Cu/SiO₂-C + K 촉매는 낮은 반응 온도에서도 매우 높은 활성을 유지한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0036] 2.3 반응 압력에 따른 수율 비교

[0037] 하기 표 2는 각 촉매를 이용한 감마-부티로락톤의 수소화 반응에서 반응 압력에 따른 수율을 나타낸다.

표 2

[0038]

촉매	반응 온도 (°C)	압력 (기압)	수소 몰비	WHSV (hr ⁻¹)	수율 (mol %)
Cu/SiO ₂ -F	170	60	100	0.5	53.2
Cu/SiO ₂ -C	170	60	100	0.5	96.6
Cu/SiO ₂ -C	170	40	100	0.5	86.7
Cu/SiO ₂ -C + K	170	40	100	0.5	94.7

[0039]

상기 표 2에 기재된 바와 같이, 반응 온도 170°C, 압력 60 기압, 수소 몰비 100 및 WHSV 0.5hr⁻¹의 조건에서, Cu/SiO₂-F 촉매를 이용한 반응은 53.2%의 수율을 나타낸 것에 비해 Cu/SiO₂-C 촉매를 이용한 반응은 96.6%의 수율을 나타내었다. 그러나, Cu/SiO₂-C 촉매를 이용한 반응은 반응 압력 40 기압에서 수율이 86.7%로 감소하였다. 이에 비하여, Cu/SiO₂-C + K 촉매의 경우, 94.7%의 높은 수율을 나타내었다. 그 결과, 본 발명의 촉매는 감소된 압력하에서도 높은 활성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0040]

2.4 수소 몰비 및 공간 속도에 따른 수율 비교

[0041]

하기 표 3은 각 촉매를 이용한 감마-부티로락톤의 수소화 반응에서 수소 몰비 및 공간 속도에 따른 수율을 나타낸다.

표 3

[0042]

촉매	반응 온도 (°C)	압력 (기압)	수소 몰비	WHSV (hr ⁻¹)	수율 (mol %)
Cu/SiO ₂ -F	170	60	100	0.5	53.2
Cu/SiO ₂ -C	170	60	100	0.5	96.6
Cu/SiO ₂ -C + K	170	60	75	1	99.3
Cu/SiO ₂ -C + K	150	60	75	1	99.4

[0043]

상기 표 3에 기재된 바와 같이, 반응 온도 170°C, 압력 60 기압, 수소 몰비 100 및 WHSV 0.5hr⁻¹의 조건에서, Cu/SiO₂-F 촉매를 이용한 반응은 53.2%의 수율을 나타낸 것에 비해 Cu/SiO₂-C 촉매를 이용한 반응은 96.6%의 수율을 나타내었다. 이에 비해, Cu/SiO₂-C +K 촉매의 경우 수소 몰비를 25% 낮추고 WHSV를 2배 증가시켰음에도 불구하고, 99.3%의 높은 수율을 나타내었고, 반응 온도를 150°C으로 낮춘 경우에도 99.4%의 매우 높은 수율을 나타내었다.