(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109607
(43) 공개일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/12 (2006.01) *B01J 31/28* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 31/12* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0032557
(22) 출원일자 2014년03월20일
심사청구일자 2014년03월20일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
송인규
서울특별시 강남구 선릉로 221 도곡렉슬아파트 405동 1104호
강기혁
대구광역시 달서구 학산로2길 10 월성우방아파트 106동 701호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

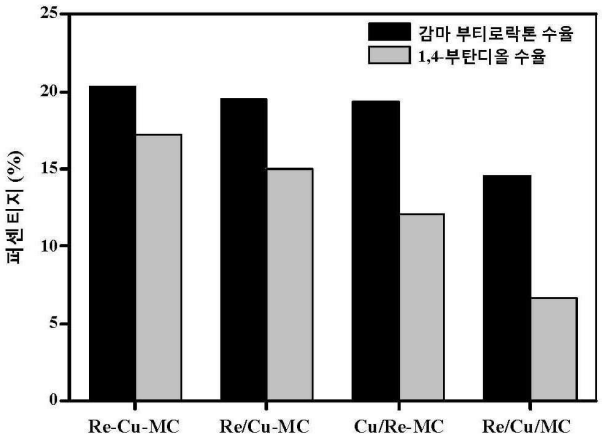
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **규칙적인 중형기공구조를 갖는 레늄-구리-탄소 복합체 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 1,4-부탄디올의 생산 방법**

(57) 요 약

본 발명은 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 숙신산의 수소화 반응에 적용하여 고부가가치 C4 화합물(감마 부티로락톤, 사수소화퓨란, 1,4-부탄디올)을 생산하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 규칙적인 중형기공구조를 갖는 귀금속-전이금속-탄소 복합체의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 1,4-부탄디올의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매를 이용하여 액상에서 숙신산(succinic acid)의 수소화 반응에 의한 1,4-부탄디올 제조를 수행하는 경우 온화한 조건에서 높은 1,4-부탄디올의 수율을 달성할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

홍웅기

경기도 오산시 발안로 1250

방용주

인천광역시 남동구 인수북로14번길 27

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110031575

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 지능형 다종 촉매 디자인 및 합성

기 여 율 1/1

주관기관 멀티스케일 에너지 시스템 연구단

연구기간 2013.09.01 ~ 2016.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

숙신산으로부터 디메틸숙시네이트를 통하여 1,4-부탄디올을 생산하는 중형기공구조 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매의 제조방법으로서

ⅰ) 산 용액에 계면활성제, 탄소 전구체, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 계면활성제를 용해시킨 후, 실리카 전구체를 첨가하여 탄소/귀금속/전이금속 /계면활성제/실리카 복합체를 제조하는 단계;

ii) 상기 복합체를 공기 분위기하에서 건조시키는 단계;

iii) 상기 건조된 탄소/귀금속/전이금속/계면활성제/실리카 복합체를 질소분위기 하에서 800~1000℃로 열처리하여 탄소 성분을 완전 탄소화함으로써 탄소/귀금속/전이금속/실리카 복합체를 얻는 단계;

iv) 상기 탄소화된 탄소/귀금속/전이금속/실리카 복합체에서 실리카를 제거함으로써 귀금속과 전이금속이 골고루 분산된 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 귀금속은 레늄, 루테늄, 팔라듐, 백금, 로듐으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 선택된 금속의 함량은 환원된 금속을 기준으로 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 10% 범위인 것을 특징으로 하는 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 전이금속은 구리, 니켈, 아연, 주석으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 선택된 금속의 함량은 환원된 금속을 기준으로 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 30%인 것을 특징으로 하는 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 귀금속은 레늄이고, 상기 전이금속은 구리인 것을 특징으로 하는 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매로서, 상기 촉매는 기공부피가 0.5 cm^3/g내지 2.0 cm^3/g이고, 비표면적이 500 m^2/g내지 1800 m^2/g인 기공부피와 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 중형기공 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매.

청구항 6

숙신산으로부터 디메틸숙시네이트를 통하여 1,4-부탄디올을 생산하는 방법으로서, 제 5항의 촉매를 사용하여 150 ℃ 내지 400 ℃ 의 온도와 30 bar 내지 200 bar 의 압력 범위에서 수행되는 것임을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 규칙적인 중형기공구조를 갖는 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 숙신산(succinic acid)의 수소화 반응에 적용하여 고부가가치 C4 화합물인 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)을 생산하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소 대비 귀금속의 중량비가 1 wt% 내지 10 wt%, 탄소 대비 전이금속의 중량비가 1 wt% 내지 30

wt% 범위로 포함되는 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 숙신산의 수소화 반응으로부터 1,4-부탄디올 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1,4-부탄디올은 다양한 화학산업에서 널리 사용되고 있는 화학물질로 현재 그 시장 규모는 지속적으로 증가하고 있다. 1,4-부탄디올은 대표적으로 PBT (polybutylene terephthalate) 및 PBS (polybutylene succinate)와 같은 고분자 수지의 원료뿐만 아니라 공업용 플라스틱, 고탄성 섬유, 광학 필름, 그리고 폴리우레탄 등 고부가가치 물질의 원료에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. [J. G. Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan, Appl. Microbiol. Biotechnol., 51권 545쪽 (1999), P. Gallezot, Chem. Soc. Rev., 41권 1538쪽 (2012)]

[0003] 현재 1,4-부탄디올은 포름알데히드(formaldehyde)와 아세틸렌(acetylene)을 이용한 고압 공정[US7759531B2], 말레산무수물(maleic anhydride)의 수소화 공정[US7935834B2], 산화프로필렌(propylene oxide)의 수소화 공정 [Z. Xu, B. -H. Guo, Biotechnol. J., 5권 1149호 (2010)] 등의 상용 공정을 통해 제조되고 있다. 상기 공정을 이용한 1,4-부탄디올의 생산은 화석연료 기반의 반응물을 사용하므로 국제 원유가 상승에 따른 수급 불균형에 취약한 실정이며, 온실 가스 배출과 같은 환경 문제도 수반되고 있다. 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위한 대체공정의 중요성이 증가하면서 친환경원료인 바이오매스를 반응물로 사용하는 새로운 촉매 공정이 크게 각광받고 있다.

[0004] 숙신산은 석유화학제품 생산을 위한 대표적인 플랫폼 화합물로서, 최근 바이오매스 발효공정의 발달로 인해 부탄 기반 말레산무수물과 가격 경쟁이 가능한 단계에 도달했다. [KR1103839B1, KR1221557B1] 그러나, 이렇게 제조된 숙신산을 원료로 하여 효율적으로 C4 화합물(감마 부티로락톤, 사수소화퓨란, 1,4-부탄디올)을 제조가능한 촉매 공정 개발은 아직까지 미비한 실정이다.

[0005] 숙신산은 일반적으로 고온 고압에서 수소화 반응을 통해 C4 화합물(감마 부티로락톤, 사수소화퓨란, 1,4-부탄디올)로 전환된다. 이때, 안정성이 낮은 사슬 구조의 1,4-부탄디올은 고리 구조인 다른 물질들에 비해 상대적으로 제조가 어렵기 때문에 적절한 선택성을 가지는 활성 금속이 요구된다. 또한, 숙신산의 카르복실산 작용기는 금속 산화물과 같은 정전기적 특성의 촉매를 사용할 경우 부반응을 일으킬 수 있으므로 가급적 사용되지 않는다.

[0006] 다양한 귀금속 담지 촉매를 이용한 숙신산의 전환 기술을 살펴볼 경우 루테늄, 팔라듐, 백금, 로듐, 레늄 [C. Delhomme et al., Green Chem., 11권 13쪽 (2009), I. Bechthold et al., Chem. Eng. Technol., 31권 647쪽 (2008), A. Cukalovic et al., Biofuels Bioprod. Bioref., 2권 505쪽 (2008)] 등이 반응 활성을 보였으며, 담체로는 수소화 반응에 관여하지 않고 부반응이 발생하지 않는 탄소계 물질을 사용되었다. 상기 문헌들에 의하면 숙신산의 수소화 반응은 일반적인 전이금속 촉매에 비해 귀금속 촉매 하에서 우수한 반응 활성을 보였으나, 특정한 생성물만을 선택적으로 제조하기 위한 2종 이상의 복합 금속 촉매에 대한 연구는 부족한 실정이다.

[0007] 그 이유로는 상기에서 언급했듯이, 기존의 귀금속 촉매를 이용한 1,4-부탄디올 생산은 숙신산이 고리화되어 감마 부티로락톤으로 전환된 후 다시 재사슬화되는 과정이기 때문에, 열역학적으로 고온 고압에서는 진행되기 어렵다. 따라서, 1,4-부탄디올을 효율적으로 생산하기 위해서는 숙신산의 사슬이 고리화되지 않도록 카르복실산 작용기(-COOH) 중 카르보닐(C=O) 그룹만 선택적으로 수소화시키는 새로운 반응기작에 대한 연구가 쟁점으로 대두되었다.

[0008] 이에 본 발명자들은 용매로 메탄올을 사용하여 도 1에 도시된 바와 같이 디메틸숙시네이트(dimethyl succinate)를 거치는 반응 경로를 도입하였다. 숙신산이 귀금속 촉매 상에서 메탄올과 반응하여 디메틸숙시네이트로 전환되는 메틸화 반응은 숙신산에서 감마 부티로락톤으로 전환되는 고리화 반응보다 우선적으로 일어나며, 디메틸숙시네이트는 저가의 전이금속 촉매 상에서 탈메틸화되는 성질이 있기 때문에 숙신산의 고리화-재사슬화 경로보다 온화한 반응조건에서 1,4-부탄디올을 생산할 수 있다는 장점을 가진다.

[0009] 그러나 상기 반응 경로를 위해 제조되었던 기존의 귀금속 담지 촉매들은 제조 과정이 복잡하고, 담지된 금속의 분산도 및 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이에 본 발명자들은 기존의 계면활성-주형법을 개선시킴으로써 탄소 제조 과정에서 귀금속 전구체와 전이금속 전구체를 모두 주입하여 단일단계(one-step)로 제조되는 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매의 제조법을 개발하는 것을 목표로 삼았다. 또한, 상기 촉매를 이용한 숙신산의 수소화 반응을 통해 1,4-부탄디올을 선택적으로 제조함으로써 기존의 반응 시스템보다 높은 1,4-부탄디올 수율을 달성하는 것을 목표로 삼았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) US 7759531 B2

(특허문헌 0002) US 7935834 B2

(특허문헌 0003) KR 1103839 B1

(특허문헌 0004) KR 1221557 B1

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) J. G. Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan, Appl. Microbiol. Biotechnol., 51권 545쪽 (1999).

(비특허문헌 0002) P. Gallezot, Chem. Soc. Rev., 41권 1538쪽 (2012).

(비특허문헌 0003) Z. Xu, B. -H. Guo, Biotechnol. J., 5권 1149호 (2010).

(비특허문헌 0004) C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F. E. Kühn, Green Chem., 11권 13쪽 (2009).

(비특허문헌 0005) I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, Chem. Eng. Technol., 31권 647쪽 (2008).

(비특허문헌 0006) A. Cukalovic, C.V. Stevens, Biofuels Bioprod. Bioref., 2권 505쪽 (2008).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서 본 발명의 목적은 규칙적인 중형기공구조를 갖는 귀금속-전이금속-탄소 복합체를 단일단계로 간편하게 제조하여, 탄소 고유의 우수한 물리화학적 특성은 살리면서 귀금속과 전이금속의 분산도를 극대화할 수 있는 고효율 숙신산 수소화 촉매를 개발하는데 있다. 본 발명의 다른 목적은 개발된 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 숙신산의 수소화 반응에 적용하여 높은 선택도를 갖는 1,4-부탄디올 제조 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 계면활성-주형법을 이용하여 귀금속과 전이금속을 함께 합성시켜 각각의 금속이 골고루 분산되어 있는 귀금속-전이금속-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 제조방법은 다음 단계로 포함하며

[0015] ⅰ) 산 용액에 계면활성제, 탄소 전구체, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 계면활성제를 용해시킨 후, 실리카 전구체를 첨가하여 탄소/귀금속/전이금속/계면활성제/실리카 복합체를 제조하는 단계;

[0016] ⅱ) 상기 복합체를 건조시키는 단계;

[0017] ⅲ) 상기 건조된 탄소/귀금속/전이금속/계면활성제/실리카 복합체를 열처리 하여 탄소 성분을 완전 탄소화하여 탄소/귀금속/전이금속/실리카 복합체를 얻는 단계;

[0018] ⅳ) 상기 탄소화된 탄소/귀금속/전이금속/실리카 복합체에서 실리카 주형을 제거함으로써 귀금속과 전이금속이 골고루 분산된 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 여기서 상기 ⅱ)단계의 건조는 약 100℃의 공기 분위기하에서, ⅲ)단계의 탄소화는 800 내지 1000℃의 질소 분위기하에서 수행될 수 있으며, 상기 ⅳ)단계의 실리카 주형의 제거는 불산을 사용하여 수행될 수 있다.

[0020] 상기 귀금속은 레늄, 루테늄, 팔라듐, 백금, 로듐으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 선택된 금속의 함량은 환원된 금속을 기준으로 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 10% 범위인 것을 특징으로 하며, 상기 전이금속은 구리, 니켈, 아연, 주석으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상

기 선택된 금속의 함량은 환원된 금속을 기준으로 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 30% 인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 귀금속의 함량이 상기 범위에 미달하면 촉매의 활성이 미흡하며, 상기 범위를 초과하면 금속의 뭉침 현상이 과대해진다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 귀금속-전이금속-탄소 복합체의 기공부피가 0.5 cm^3/g내지 2.0 cm^3/g이고, 비표면적이 500 m^2/g내지 1800 m^2/g인 매우 큰 기공부피와 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하며, 규칙적인 기공 구조를 가지는 탄소 복합체 촉매를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기공성 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매의 존재하에 숙신산을 150 내지 250 ℃ 온도 와 60 내지 100 bar 범위의 온화한 온도, 압력 조건에서 반응시키는 단계를 포함하는 숙신산의 수소화 반응에 의한 1,4-부탄디올의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에서 단일단계(one-step) 계면활성-주형법으로 제조된 귀금속과 전이금속이 포함된 기공성 탄소 복합체는 탄소 물질 자체의 규칙적인 기공 구조와 높은 비표면적 등 우수한 물리적 특성이 그대로 유지되기 때문에 귀금속과 전이금속의 분산도가 극대화된다.

[0025] 또한 본 발명에서 상기 복합체 촉매를 이용하여 액상에서 숙신산의 수소화 반응을 수행하는 경우, 전이금속이 포함된 중형기공성 탄소담체에 귀금속이 담지된 담지촉매보다 높은 수율로 1,4-부탄디올을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 숙신산으로부터 디메틸숙시네이트를 거쳐 1,4-부탄디올로 전환되는 반응기작을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매(Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)들의 질소 흡탈착 분석 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매(Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)들의 고분해능-투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매(Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)들 하에서 숙신산으로부터 1,4-부탄디올로의 촉매활성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 귀금속과 전이금속이 포함된 규칙적인 중형기공성 탄소 복합체 촉매의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 촉매와 이를 사용한 숙신산으로부터의 1,4부탄디올의 제조에 관한 것이다.

[0028] 단일단계(one-step) 계면활성-주형법으로 제조된 탄소 복합체는 우수한 물리적 특성을 보이며 귀금속과 전이금속이 고르게 분산되는 효과를 가지므로 숙신산으로부터 디메틸숙시네이트를 거쳐 1,4-부탄디올을 제조하는데 효과적이다. 현재까지 본 발명의 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매를 이용하여 숙신산의 수소화 반응을 수행한 사례는 보고된 바가 없다.

[0029] 본 발명에 따른 규칙적인 중형기공구조(Mesoporous structure)를 갖는 귀금속-전이금속-탄소 복합체를 제조하는 방법은 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 40 ℃ 증류수에 염산이나 황산 등의 산성 물질과 탄소 전구체, 계면활성제, 귀금속 전구물질, 전이금속 전구물질을 투입한 후, 주형물질로서 실리카 전구체를 서서히 첨가하여 산 분위기 하에 탄소 전구체/귀금속전구체/전이금속전구체/계면활성제/실리카주형물질의 복합체 용액을 제조한다.

[0030] 상기 탄소 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 일반적으로 고온 고압 하에 수산화기가 탈수 반응되어 탄소화 될 수 있는 당류 물질(글루코오스, 수크로오스)이 주로 사용되며, 탄산나트륨, 수산화칼륨 등 합성 촉매를 이용하여 탈수소/탈수 반응될 수 있는 고리형 물질(푸르푸릴알콜, 레조시놀, 멜라민) 등을 사용할 수 있다.

[0031] 상기 귀금속전구체는 종류에 특별히 제한을 두지 않으며 숙신산의 수소화에 반응 활성이 있다고 알려진 레늄,

루테늄, 팔라듐, 백금, 로듐 등으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 상기 귀금속 전구체를 환원된 금속을 기준으로 계산하여 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 10% 범위에서 맞추어 사용하면 된다.

[0032] 또한, 상기 전이금속전구체 역시 종류에는 특별히 제한을 두지 않으며 디메틸숙시네이트의 전환에 반응 활성이 있다고 알려진 구리, 니켈, 아연, 주석 등으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 전이금속을 환원된 금속을 기준으로 계산하여 탄소전구체와 계면활성제에 포함된 전체 탄소 질량의 1 내지 30% 범위에서 맞추어 사용하면 된다.

[0033] 각각의 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로써 특별히 한정하지는 않는다. 또한, 실리카 전구체 역시 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으며, 용매에 따라 TEOS 혹은 콜로이달 실리카(colloidal silica) 등 용매에 잘 용해될 수 있는 정도에 따라 자유롭게 사용할 수 있다. 계면활성제로 사용되는 물질은 특별히 제한되지 않으며 실리카 주형의 제거 및 계면활성제의 탄소화 후 얻어지는 탄소 복합체에 형성된 기공이 중형기공을 가질 수 있는 것이면 어느 것이나 사용 가능하다. 상기 계면활성제의 바람직한 예로는 플루로닉계 또는 테트로닉계 블록 공중합체(Block Copolymer)인 F108, F98, F88, P123, P105 및 P104 등을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 증류수에 부가되는 산은 염산 등의 강산을 사용하며, 용매 기준 1 내지 5 몰농도 범위로 강산을 첨가한다. 상기 산의 사용량은 상기 몰농도 범위 내에서 탄소전구체/귀금속전구체/전이금속전구체/계면활성제/실리카 복합체를 형성하기 위한 적정량을 사용하면 되며, 합성촉매와 탄소 전구체의 양에 따라 적절히 그 양을 변화시켜 사용할 수 있다.

[0035] 다음으로 상기 용액을 100℃ 정도의 온도에서 예를 들어 48시간 동안 충분히 건조시킨다. 상기 충분히 건조된 탄소전구체/귀금속전구체/전이금속전구체/계면활성제/실리카 복합체를 질소 분위기 하 800 내지 1000 ℃ 에서 최종적으로 열처리 하여 귀금속/전이금속/탄소/실리카 복합체를 소성한 뒤 5 % 불산 용액으로 처리하여 실리카 성분이 제거된 전이금속이 포함된 기공성 탄소 담체를 제조한다.

[0036] 다음으로 상기 제조된 귀금속/전이금속/탄소 복합체를 질소 분위기 하 500 내지 700 ℃ 에서 질소 대비 5 내지 10 % 의 수소가스로 환원처리 하여 최종적으로 전이금속과 귀금속이 촉매활성을 나타낼 수 있는 복합체 촉매를 얻는다. 이때, 수소 처리 온도는 상기 제조 과정의 소성온도 범위인 800 ℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하며, 정확한 온도는 귀금속의 종류에 따라 승온수소환원 실험(temperature programmed reduction)에 의해 결정할 수 있다.

[0037] 한편 본 발명은 숙신산을 수소화 반응시켜 1,4-부탄디올을 제조하는 방법과 상기 귀금속-전이금속-탄소 복합체 촉매 존재 하에 수소화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 1,4-부탄디올 제조 공정을 제공한다. 본 공정은 일반적으로 적당한 온도와 압력 범위에서 회분식 반응으로 수행되고, 상세하게는 150 ℃ 내지 400 ℃ 의 온도와 30 bar 내지 200 bar 의 압력 범위에서 수행되지만, 주 공정조건은 300 ℃, 100 bar 이하의 온화한 온도 및 압력 범위에서 수행되는 것이 경제적으로 바람직하다. 따라서 본 발명에서는 200 ℃ 및 80 bar 의 압력 조건에서 숙신산의 수소화 반응을 수행하였는데, 250 ℃ 이상 온도의 조건에서도 반응이 가능하나 온도가 높아질수록 숙신산의 사슬이 열분해되어 C4 화합물의 형성에 방해가 되므로 적절한 온도, 압력 및 시간을 설정하는 것은 1,4-부탄디올의 생산성을 조절할 수 있는 중요한 요소이다.

[0038] 또한, 본 발명에서 숙신산을 1,4-부탄디올로 전환하는 공정은 액상에서 전환율과 반응기 부피를 고려하여 수행하며, 과열시키지 않는 액상 공정이므로 탄소 침적에 의한 촉매 활성의 저하도 없기 때문에 촉매 재생이 용이하다. 본 촉매 반응공정은 액상 용매에 반응물인 숙신산을 용해하여 고체 촉매를 사용하는 비균일계(heterogeneous) 반응이고, 용매는 벤젠, 톨루엔 및 자이렌과 같은 방향족 물질, 디옥산 등의 불활성 용매 하에서 숙신산으로부터 디메틸숙시네이트로 전환을 위하여 메탄올을 적절히 혼합하여 사용할 수 있다. 반응기의 교반은 마그네틱 드라이브를 사용하여 행하였으며, 교반 속도는 일반적으로 300 rpm 내지 1000 rpm 이 적당하지만 촉매의 상태와 용매의 점도 등을 고려하여 수소와 반응물 간 계면의 물질 전달이 최대인 영역에서 행하는 것이 바람직하다. 반응물의 양은 촉매 양의 2배 이상이 적당하며, 구체적인 양은 실제 공정에서 유지비용, 생산성, 촉매의 재생효율 등을 고려하여 적당한 비율을 유지하는 것이 바람직하다.

[0039] 이하에서 본 발명의 제조예 및 실시예를 통해 본 발명에 대해 더 상세히 설명한다.

[0040] **제조예 1 : 단일단계(one-step) 계면활성-주형법을 이용하여 레늄-구리-탄소 복합체 촉매 제조**

[0041] 중형기공성 레늄-구리-탄소 복합체는 계면활성-주형법을 이용하여 제조되었다. 먼저, 4몰 농도의 염산 수용액

450 ml 를 교반하면서 40 ℃로 가열한 후, 블록 공중합체(Block Copolymer) 계면활성제인 P123 (알드리치사) 14.7 g 을 염산 수용액에 용해시켰다. 그리고 탄소 전구체인 수크로오스(알드리치사) 6.1 g 과 황산 수용액 5.5 ml를 첨가하였다. 이후 상기 용액에 탄소 전구체 100 중량부 기준 5중량부의 레늄과 20중량부의 구리 전구체를 각각 첨가한 뒤, 실리카 전구체인 TEOS(알드리치사) 27.3 ml 를 서서히 첨가하면서 수크로오스/레늄전구체/구리 전구체/계면활성제/실리카 복합체를 제조하였다. 상기에서 얻은 복합체는 40 ℃에서 20 시간 동안 교반한 후, 100 ℃에서 24 시간 동안 숙성시켰다. 그리고 공기 분위기 하에서 100 ℃ 온도로 48시간 동안 건조 후 160 ℃에서 24 시간 동안 숙성하여 부분 탄소화된 탄소/레늄/구리/계면활성제/실리카 복합체를 얻는다. 이후, 부분 탄소화된 상기 복합체는 800 ℃ 온도에서 최종적으로 완전 탄소화시키고 5% 불산 수용액으로 실리카 주형성분을 제거하여 레늄과 구리가 포함된 기공성 탄소 담체를 제조한다. 상기에서 제조된 레늄과 구리가 포함된 중형기공성 탄소 복합체는 600 ℃ 에서 질소 대비 5% 의 수소가스로 환원처리 하였으며, 제조된 촉매는 Re-Cu-MC로 기재하였다.

[0042] **제조예 2 : 구리-탄소 복합체 담체에 레늄이 담지된 촉매 제조**

[0043] 상기 레늄 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 구리만 포함된 중형기공성 탄소 담체(Cu-MC)를 제조하였다. 그리고 상기 탄소 담체에 레늄을 담지 하여 레늄 담지촉매를 제조하였다. 먼저 레늄 금속의 전구체인 염화 레늄을 아세톤에 용해시킨다. 이때, 아세톤의 양은 최소한의 양으로 촉매 1 g 당 0.1 ml를 유지하였다. 이렇게 준비된 용액에 레늄 : Cu-MC 담체의 중량비가 0.05 : 1이 되도록 담체에 넣고, 물리적 힘을 가하여 함침시켰다. 이때, 아세톤을 매우 조금씩 더해가면서 탄소 담체가 촉촉하게 젖을 정도만 넣도록 조절하였다(초기 습윤 기법: incipient wetness method). 이후, 함침된 레늄 담지촉매를 40 ℃에서 건조시켜 아세톤을 모두 제거시킨 다음, 질소 분위기 하 600 ℃에서 4시간 소성시켰다. 상기에서 제조된 레늄 담지촉매는 600 ℃ 에서 질소 대비 5% 의 수소가스로 환원처리 하였으며, Re/Cu-MC로 기재하였다.

[0044] **제조예 3 : 레늄-탄소 복합체 담체에 구리가 담지된 촉매 제조**

[0045] 상기 구리 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 레늄만 포함된 중형기공성 탄소 담체(Re-MC)를 제조하였다. 그리고 상기 탄소 담체에 구리를 담지 하여 구리 담지촉매를 제조하였다. 먼저 구리 금속의 전구체인 구리질산을 아세톤에 용해시킨다. 이때, 아세톤의 양은 최소한의 양으로 촉매 1 g 당 0.1 ml를 유지하였다. 이렇게 준비된 용액에 구리 : Cu-MC 담체의 중량비가 0.2 : 1이 되도록 담체에 넣고, 상기 제조예 2의 초기 습윤 기법으로 함침시켰다. 이후, 함침된 구리 담지촉매 시료를 40 ℃에서 건조시켜 아세톤을 모두 제거시킨 다음, 촉매를 질소 분위기 하 600 ℃에서 4시간 소성시켰다. 상기에서 제조된 구리 담지촉매는 600 ℃ 에서 질소 대비 5% 의 수소가스로 환원처리 하였으며, Cu/Re-MC로 기재하였다.

[0046] **제조예 4 : 탄소 담체에 레늄과 구리가 담지된 촉매 제조**

[0047] 상기 레늄 전구체와 구리 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 탄소 담체(MC)를 제조하였다. 그리고 상기 탄소 담체에 레늄과 구리를 담지 하여 레늄 및 구리 담지촉매를 제조하였다. 먼저 구리 금속의 전구체인 구리질산을 아세톤에 용해시킨다. 이때, 아세톤의 양은 최소한의 양으로 촉매 1 g 당 0.1 ml를 유지하였다. 이렇게 준비된 용액에 구리 : MC 담체의 중량비가 0.2 : 1이 되도록 담체를 넣고, 상기 제조예 2의 초기 습윤 기법으로 함침시켰다. 이후, 함침된 구리 담지촉매 시료를 40 ℃에서 건조시켜 아세톤을 모두 제거시킨 다음, 촉매를 질소 분위기 하 600 ℃에서 4시간 소성시켰다. 그리고 레늄 금속의 전구체인 염화 레늄이 용해된 아세톤 용액을 레늄 : MC 담체의 중량비가 0.05 : 1이 되도록 담체에 넣고 상기와 동일한 방법으로 함침시켰다. 이후, 함침된 레늄 및 구리 담지촉매 시료를 40 ℃에서 건조시켜 아세톤을 모두 제거시킨 다음, 촉매를 질소 분위기 하 600 ℃에서 4시간 소성시켰다. 상기에서 제조된 레늄 및 구리 담지촉매는 600 ℃ 에서 질소 대비 5% 의 수소가스로 환원처리 하였으며, Re/Cu/MC로 기재하였다.

[0048] **실시예 1 및 비교예 1 : 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매(Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)의 특성 분석 및 비교**

[0049] 표 1은 상기의 제조예에 의해 각각 제조된 Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC 촉매들의 질소 흡탈착실험과 일산화탄소의 흡착실험을 통한 물리 화학적 특성 결과를 정리하여 나타낸 것이며, 질소 흡탈착곡선은 도 2에 나타내었다.

표 1

[0050]

	비표면적 (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	기공 크기 (nm)	금속 분산도 (%)
MC	1189	1.18	4.3	-
Re-Cu-MC	1169	1.04	3.6	17.9
Re/Cu-MC	898	0.86	3.8	8.4
Cu/Re-MC	624	0.64	4.1	4.5
Re/Cu/MC	555	0.62	4.4	3.6

[0051] 표 1에서 나타나는 바와 같이, 담지횟수가 증가할수록 비표면적과 기공 부피가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 반복되는 담지로 인하여 뒤에 담지되는 금속들이 탄소 담체의 기공을 막거나 응집되면서 발생하는 현상으로 볼 수 있다. 또한, 탄소물질을 포함하는 단일단계로 제조되는 금속이 증가할수록 기공 크기가 감소하는 경향을 보였으며, 이는 촉매를 제조하는 과정에서 금속 전구체가 탄소/실리카 계면에 존재함에 따라 실리카 벽의 두께가 얇아지기 때문에 일어나는 현상으로 파악된다.

[0052] 상기 표에서 파악되듯이 Re-Cu-MC 복합체 촉매가 탄소 담체에 가까운 가장 우수한 표면 특성을 가지는 것으로 확인되었다. 또한, 일산화탄소의 흡착실험으로 측정된 촉매의 금속 표면적을 살펴볼 경우, 표면 특성이 가장 우수한 Re-Cu-MC 복합체 촉매의 금속 분산도가 가장 크게 나타났다.

[0053] 상기의 제조예에 의해서 각각 제조된 Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC 촉매들의 표면 형태를 파악하기 위해 고분해능-투과전자현미경 (HR-TEM)을 사용하여 관찰하였으며, 이를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타나 있는 투과전자현미경 이미지를 비교해 보면, 레늄과 구리의 제조 형태에 따른 표면의 변화를 관찰 할 수 있다. 먼저 제조예 4에서 제조된 탄소 담체 MC와 비교해보면 모든 촉매들의 탄소 구조는 규칙적인 기공형태를 잘 유지하는 것으로 나타났다. 그리고 단일단계로 제조되는 금속의 수가 증가할수록 입자 크기가 작고 고르게 분산되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 담지횟수가 증가할수록 금속 입자들이 크게 응집되어 분산도가 감소하는 현상을 보였다. 따라서, 표 1과 도 3의 결과를 바탕으로 레늄과 구리가 단일단계로 제조된 Re-Cu-MC 복합체 촉매의 분산도가 가장 우수한 것을 알 수 있다.

[0054] **실시예 2 및 비교예 2 : 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매(Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC) 상에서 숙신산의 수소화 반응에 의한 1,4-부탄디올 생산**

[0055] 상기의 제조예에 의해 각각 제조된 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매 (Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)들을 이용하여 숙신산의 수소화 반응에 의한 1,4-부탄디올의 제조반응을 수행하였으며 반응결과는 표 2와 도 4에 나타내었다.

표 2

[0056]

	숙신산 전환율 (%)	디메틸숙시네이트 수율 (%)	감마 부티로락톤 수율 (%)	1,4-부탄디올 수율 (%)
Re-Cu-MC	100	53.1	20.3	17.2
Re/Cu-MC	100	53.6	19.5	15.0
Cu/Re-MC	100	60.5	19.3	12.1
Re/Cu/MC	100	66.3	14.6	6.7

수학식 1

[0057]

$$\text{숙신산 전환율 (\%)} = \frac{\text{소모된 숙신산의 몰수}}{\text{공급된 숙신산의 몰수}} \times 100$$

수학식 2

[0058]
$$1,4-\text{부탄디올 선택도 (\%)} = \frac{\text{생성물 중 } 1,4-\text{부탄디올의 몰수}}{\text{생성물 전체 몰수}} \times 100$$

수학식 3

[0059]
$$1,4-\text{부탄디올 수율 (\%)} = \frac{\text{숙신산 전환율 (\%)} \times 1,4-\text{부탄디올 선택도 (\%)}}{100}$$

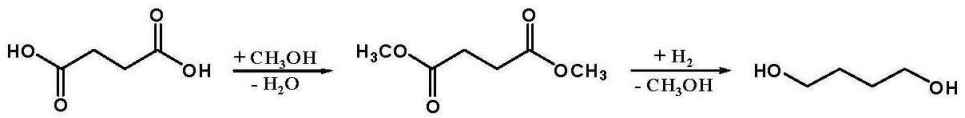
[0060] 숙신산의 전환은 액상 반응으로, 회분식 반응기를 사용하여 수행하였다. 반응을 위해 오토클레이브(autoclave) 반응기에 촉매 0.2 g, 숙신산 0.5 g을 1,4-디옥산 용매 25 ml와 메탄올 25 ml 가 혼합되어있는 용액과 함께 충진 한 후, 질소를 3,4회 흘리면서 반응기 내부의 산소를 모두 제거해 준다. 이후 수소를 주입시켜 40 bar 정도의 압력이 되면 반응온도까지 10 ℃/min 의 승온 속도로 가열시킨다. 반응온도에 다다르면 다시 수소를 이용하여 압력을 80 bar까지 올리고, 이 때를 반응 시작시간으로 한다. 총 반응 시간은 20시간으로 하며, 교반 속도는 물질전달이 최대인 700 rpm에서 수행하였다. 반응이 끝나면 온도를 상온까지 냉각시키고 압력을 제거한 후 촉매와 액상 생성물을 여과법으로 분리하여 가스 크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 생성물은 수소화 생성물로서 중간체인 디메틸숙시네이트, 목표 생성물인 1,4-부탄디올, 부산물인 감마 부티로락톤 등이 생성되었다.

[0061] 표 2에서 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 구리가 포함된 탄소에 레늄과 구리가 포함된 촉매 (Re-Cu-MC, Re/Cu-MC, Cu/Re-MC, Re/Cu/MC)의 숙신산 전환율은 모두 100 %로 나타났다. 이는 숙신산의 메틸화가 일어나는 레늄의 촉매작용이 모든 촉매에서 충분하게 일어났음을 의미한다. 한편, 구리의 촉매작용과 연관이 있는 디메틸숙시네이트로부터 1,4-부탄디올로의 전환은 구리의 분산도가 증가할수록 활발한 탈메틸화 반응으로 인해 그 전환율이 증가하였다. 그러나 담지횟수가 증가할수록 분산도가 감소함에 따라 1,4-부탄디올 수율이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 가장 우수한 표면 특성 및 금속 분산도를 가지는 Re-Cu-MC복합체 촉매가 가장 효율적인 1,4-부탄디올 제조용 촉매인 것을 알 수 있다.

[0062] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

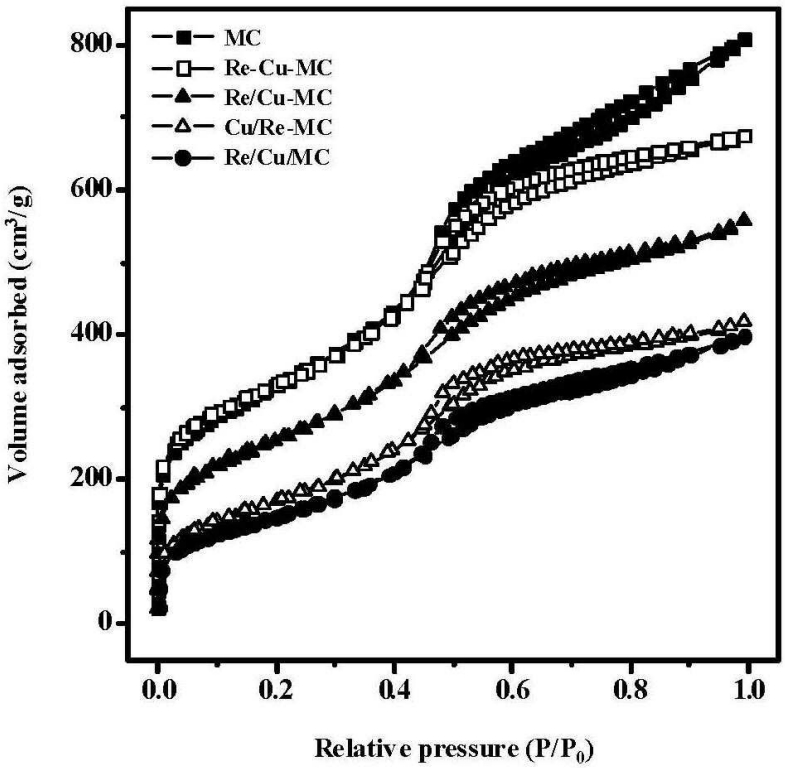
도면

도면1

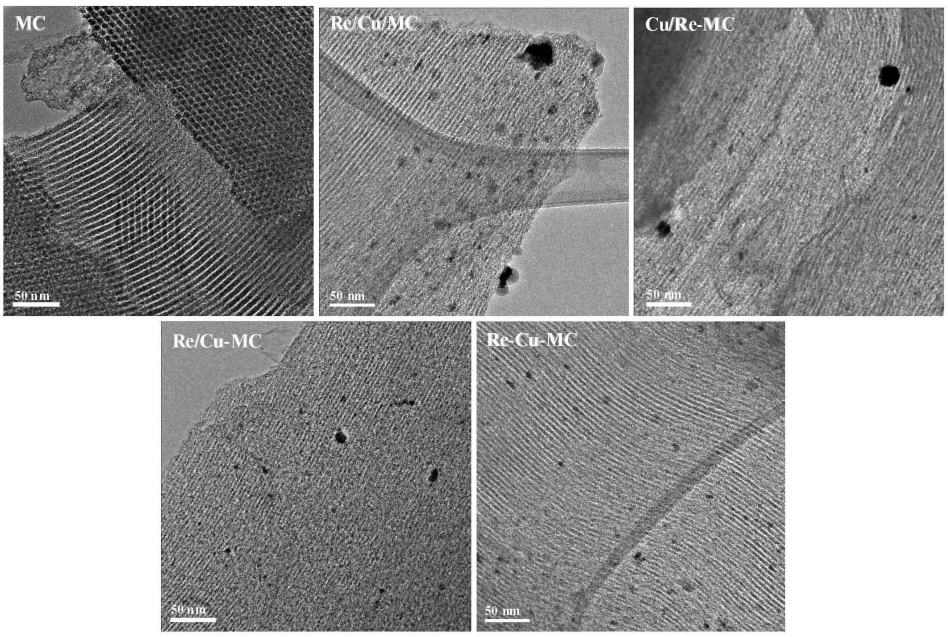


숙신산 디메틸숙시네이트 1,4-부탄디올

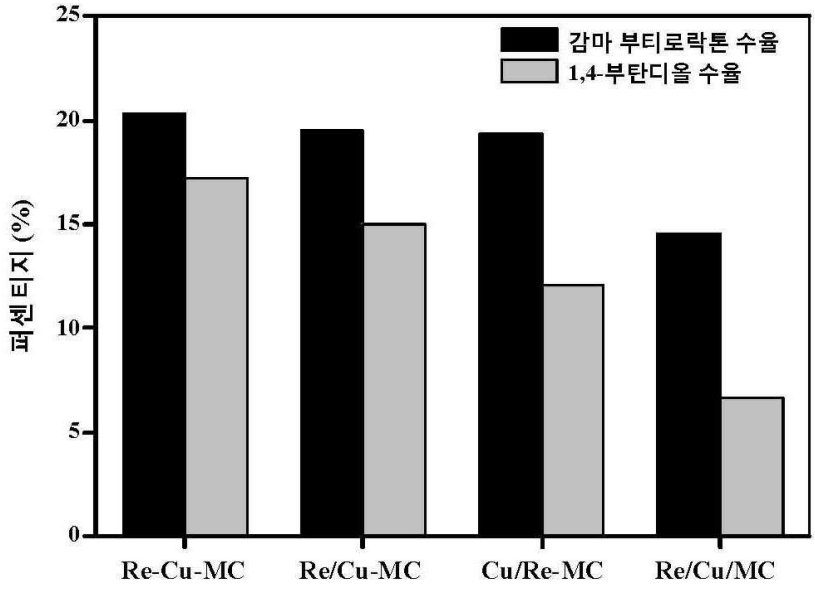
도면2


MC
Re-Cu-MC
Re/Cu-MC
Cu/Re-MC
Re/Cu/MC
Volume adsorbed (cm³/g)
Relative pressure (P/P0)
0
200
400
600
800
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면3


MC
Re/Cu/MC
Cu/Re-MC
Re/Cu-MC
Re-Cu-MC
50 nm

도면4


25
20
15
10
5
0
퍼센티지 (%)
감마 부티로락톤 수율
1,4-부탄디올 수율
Re-Cu-MC
Re/Cu-MC
Cu/Re-MC
Re/Cu/MC