(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월16일
(11) 등록번호 10-1472535
(24) 등록일자 2014년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/333 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 45/86 (2006.01) *C07C 49/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0026786
(22) 출원일자 2013년03월13일
심사청구일자 2013년03월13일
(65) 공개번호 10-2014-0112261
(43) 공개일자 2014년09월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR101231385 B1
KR101335179 B1

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
한요한
대전 유성구 어은로 57, 110동 506호 (어은동, 한빛아파트)
김형록
대전 유성구 가정로 306-6, 6동 207호 (도룡동, 대덕연구단지타운하우스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

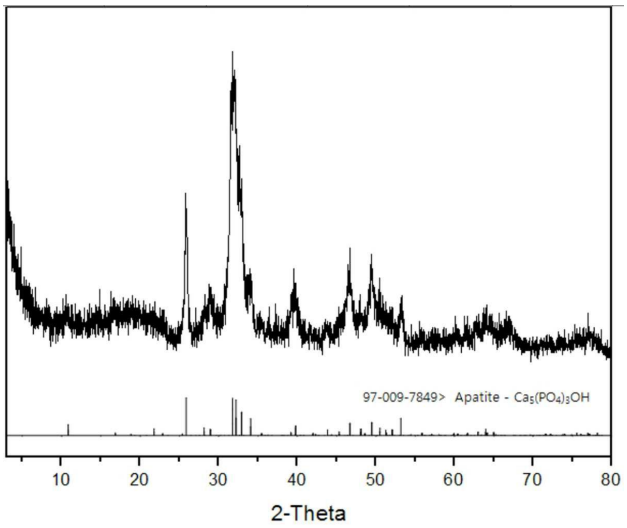
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 강원길

(54) 발명의 명칭 **2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 2,3-부탄디올(2,3-Butanediol)로부터 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)과 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone)을 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$];이되, 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용함에 따라서, 2,3-부탄디올의 전환율 및 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 현저히 향상되고, 상기 촉매의 반응 안정성이 우수하여 장기간 동안 높은 활성이 유지되는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박정우

대전 유성구 궁동로 5, 102동 601호 (궁동, 다솔아파트)

조한아

대전 중구 목중로54번길 10, 2동 406호 (중촌동, 주공아파트1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1003526620120310060001164510035147201203
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	지식경제기술혁신사업
연구과제명	2,3-BDO 유도체 생산용 고효율 촉매공정 및 제품 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.04.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매의 존재 하에서 2,3-부탄디올을 340-440 ℃의 반응온도, 2-10 atm의 반응압력 및 0.3-1.5 h^{-1}의 부탄디올 액상공간속도(LHSV)의 조건으로 탈수반응시키는 방법에 있어서,

상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는 하기의 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법:

바나듐산(또는 나이오븀산) 전구체와 인산전구체를 교반하여 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액을 제조하는 단계(단계 1);

칼슘전구체를 녹여 칼슘 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 1에서 준비한 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 상기 단계 2에서 준비한 칼슘 수용액을 혼합하고, 교반하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 여과하고, 얻어진 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 케익을 건조, 분쇄, 성형하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 300-700 ℃로 열처리하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매를 제조하는 단계(단계 5).

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 1의 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산의 농도의 합은 0.2-2.0 몰랄농도이고, 상기 교반은 40-90 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 단계 2의 칼슘수용액에서 칼슘 농도는 0.5-3.0 몰랄농도이고, 칼슘의 함량은 단계 1의 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산의 총합에 대해 [바나듐(또는 나이오븀)+인:칼슘]의 몰비가 2-4:5인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 단계 3에서 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 칼슘 수용액을 혼합하는 조건은 이들 각각을 동시에 5-15 ml/min의 속도로 점적하는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 단계 3에서의 교반 조건은 40-90 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 단계 5의 열처리는 공기 중에서 300-700 ℃에서 3-10시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법.

청구항 8

칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는

칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$);이되,

상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하기 위한 촉매.

청구항 9

바나듐산(또는 나이오븀산) 전구체와 인산전구체를 녹여 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액을 제조하는 단계(단계 1);

칼슘전구체를 녹여 칼슘 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 1에서 준비한 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 상기 단계 2에서 준비한 칼슘 수용액을 혼합하고, 교반하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 여과하고, 얻어진 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 케익을 건조, 분쇄, 성형하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 300-700 ℃로 열처리하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$) 촉매를 제조하는 단계(단계 5);를 포함하는 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$) 촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2,3-부탄디올(2,3-Butanediol)로부터 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)과 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone)을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 바이오 플랫폼 화합물인 2,3-부탄디올로부터 장기간 안정하게 고수율로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 얻을 수 있는 새로운 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 2,3-부탄디올(BDO; 2,3-butanediol)은 일반적으로 발효에 의해 생산되는 방법으로 제조된다. 특히 2차 세계 대전시 생고무대신, 합성고무의 수요급등으로 인해, 부타디엔의 원료로 대량생산되기도 하였으나, 석유로부터 부타디엔을 대량으로 저가로 공급하게 됨에 따라서 2,3-부탄디올의 생산은 일부 정밀화학제품 사용으로 제한되면서 크게 줄어들었다.

[0003] 최근 고유가로 인한 부타디엔의 원료인 납사 가격의 상승으로 납사 분해설비 가동률을 10~15% 정도 줄이고 있고, 최근 중동지역에서 에틸렌 분해설비 증설에 따른 납사 분해설비의 채산성 악화로 인해 가동률이 더욱 감소될 것이므로, 이로 인해 부타디엔의 수급에 큰 차질이 예상되어 부타디엔과 메틸에틸케톤 및 2,3-디메틸옥시란 등의 생산에서 석유 의존도를 줄이기 위해 석유 대체자원인 바이오매스(2,3-부탄디올)로부터 부타디엔, 메틸에틸케톤 및 2,3-디메틸옥시란을 제조하는 연구개발이 추진되고 있다.

[0004] 2,3-부탄디올(BDO)을 생산하는 방법으로, 박테리아인 크렙시엘라 뉴모니아(Klebsiella pneumoniae), 바실러스 폴리믹사(Bacillus polymyxa) 또는 엔테로박터 애로젠(Enterobacter aerogenes) 등의 발효균주를 사용하며, 펜토스(Pentoses), 자일로스(Xylose) 및 아라비노스(Arabinose) 등을 원료로 하고 배양조건(온도, pH, 배지조성, 탄소원 등)을 최적화하여 합성하고, 발효액으로부터는 다단계 감압분별증류, 용매추출 및 미세기공 테프론멤브레인 막분리 등의 방법으로 분리 정제하는 방법이 알려져 있다(Syu, M.-J. Appl. Microbiol. Biotechnol(2001)55:10-18).

[0005] 2,3-부탄디올(BDO)은 용도에 따라서 Dry BDO와 Wet BDO로 구분되며, Dry BDO는 수분함량이 5%이하이고, Wet BDO는 수분함량이 5-80%이다. 탈수반응에는 Dry BDO와 수분함량이 20% 이하인 Wet BDO가 주로 사용되는 데, 이는 탈수반응에서 물이 많이 함유될수록 탈수역반응으로 탈수생성물이 반응물로 역반응되어 전환율이 감소하고, 증발에너지 손실도 있어서 반응에너지 소비가 크기 때문이다.

[0006] 부타디엔(Butadiene)은 합성고무의 원료로서 중요한 물질이며, 부타디엔스타이렌고무(SBR), 부타디엔아크릴로나이트릴고무(NBR), 폴리부타디엔 등의 원료가 된다. 또 클로로프렌, 아디포나이트릴, 말레산무수물 등의 원료로도 사용된다.

[0007] 또한, 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone)은 정밀화학산업에서 합성용매와 연료첨가제, 분산제와 용제로 사용되고 있다.

[0008] 부탄디올의 탈수반응으로 부타디엔을 제조하는 방법이 미국특허 제 2,444,538호에 제시되었다. 부탄디올로서는 1,3-부탄디올을 사용하였고, 촉매로서는 인산나트륨-인산칼슘-인산부틸아민 혼합물촉매를 사용하여, 반응온도 250~300 ℃ 상압에서 80%의 1,3-부탄디올 수용액을 공간속도(LHSV, Liquid Hour Space Velocity) 0.28로 공급하여 반응한 결과, 반응시간 20시간에서 순도 97%인 부타디엔의 수율은 77%이었고, 42시간이 경과시 수율은 61%

로 감소하였다.

[0009] 2,3-부탄디올의 탈수반응으로 부타디엔을 제조하는 방법이 미국특허 제 2,527,120호에 제시되었다. 촉매로서는 카오린, 실리카겔 및 활성탄소 등을 촉매로 사용하며, 반응온도 500~580 ℃, 상압에서 50%의 1,3-부탄디올-초산 무수물 용액을 공급하여 반응하여 부타디엔을 합성하였다. 그러나 반응수율과 반응시간에 대해서는 상세한 반응결과를 제시하지 않았다.

[0010] 디올로부터 디올레핀을 제조하는 방법으로 미국특허 제 3,758,612호에서는 리튬/인 비가 2.2~3인 인산리튬촉매를 사용하였다. 디올로는 메틸-2,3-부탄디올을 사용하여 생성물로는 디올레핀인 이소프렌과 케톤화합물인 메틸이소프로필케톤을 주 생성물로 합성하였다. 반응온도 400℃ 상압에서 메틸-2,3-부탄디올을 공간속도(LHSV, Liquid Hour Space Velocity) 1.0으로 공급하여 반응한 결과, 전환율 100%, 이소프렌의 수율은 62-64%이었고, 메틸이소프로필케톤의 수율은 29-30%이였다. 그러나 반응시간에 따른 활성변화 결과는 제시하지 않고 있어 촉매 안정성은 개선되어야 하는 것으로 보인다.

[0011] 또한 미국특허 제 3,957,900호에서는 리튬, 나트륨, 스트론튬 및 바륨의 오르토인산과 피로인산의 혼합촉매를 사용하였다. 디올로는 메틸-2,3-부탄디올을 사용하여 생성물로는 디올레핀인 이소프렌과 케톤화합물인 메틸이소프로필케톤을 주 생성물로 합성하였다. $Li_3NaP_2O_7$ 촉매를 사용하며 반응온도 400 ℃ 상압에서 메틸-2,3-부탄디올을 공간속도(LHSV, Liquid Hour Space Velocity) 1.0으로 공급하여 반응한 결과, 반응 1시간후, 전환율 100%, 이소프렌의 수율은 86%이었고, 메틸이소프로필케톤의 수율은 12%이였다. 촉매의 강도가 약하고, 활성감소가 크므로, 피로인산나트륨을 혼합한 $Li_3NaP_2O_7$- $Na_2HP_2O_7$ 촉매를 사용하였다. 반응온도 400 ℃ 상압에서 메틸-2,3-부탄디올을 공간속도(LHSV) 1.0으로 공급하여 반응한 결과, 촉매의 강도는 증가하였으나, 반응 1시간후, 전환율 91%, 이소프렌의 수율은 30%이었고, 메틸이소프로필케톤의 수율은 18%이였다. 14시간에서는 전환율 85%, 이소프렌의 수율은 16%이었고, 메틸이소프로필케톤의 수율은 19%로 활성감소와 디올레핀인 이소프렌의 수율감소가 확인되었다.

[0012] 모노알콜의 탈수소와 축합 및 수소화반응으로 아세트알데히드 중간화합물을 경유하는 방법으로 디올레핀을 합성하는 공정이 개발되었다. 특히 에탄올 또는 아세트알데히드로부터 부타디엔을 합성하는 촉매로는 탄탈럼 및 지르코니아 등의 전이금속 산화물이 담지된 실리카계 촉매가 사용되었다. 최근 한국특허 공개 10-2011-0117953호에서는 하프니아, 지르코니아, 탄탈럼 및 나이오븀 산화물을 0.1-10중량% 함유한 나노실리카 촉매를 사용하여 반응온도 350 ℃ 상압에서 에탄올을 공간속도(LHSV) 1.0으로 공급하여 반응한 결과, 전환율 40%, 부타디엔의 수율은 32%이었다. 바이오 에탄올을 사용하는 장점이 있지만, 촉매의 활성이 4-5일 내에 크게 감소되어 1주일 마다 촉매 재생처리를 해야하는 단점이 있다.

[0013] 알데히드의 탈수반응으로 디올레핀을 합성하는 방법이 미국특허 제 4,628, 140호에 제안되었다. 알데히드로는 2-메틸부틸알데하이드이며 탈수생성물은 이소프렌이고, 촉매로는 인산/보론비가 0.8인 인산보론을 사용하였다. 특히 방향족화합물인 부틸카테콜을 활성감소억제제로 2.5% 첨가하여 반응온도 275 ℃ 상압에서 2-메틸부틸알데하이드를 공간속도(LHSV) 2.25로 공급하여 반응한 결과, 반응 2시간후, 전환율 33%, 이소프렌의 수율은 23%이었고, 32시간에서는 전환율 18%, 이소프렌의 수율은 14%이었다. 활성감소의 정도가 완만하여졌으나, 초기 활성이 낮으며, 활성이 감소되고 있다.

[0014] 다이알콜에서 탈수반응으로 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone)을 합성하는 방법으로는 고체산촉매로 알루미나[Kannan, s. V.; Pillai, c. N. Indian J. Chem. 1969, 7, 1164-66]와 벤토나이트[Bourns, a. N.; Nicholls, R. V. Can. J. Res. 1947, 25B, 80-89] 또는 오산화인을 사용하는 방법과 액체산인 황산이나 인산을 사용하는 방법이 보고되었다[Furhhaski, S.; Ohara, K. J. Agri. Chem. Soc. Jpn. 1948, 17, 315-20]. 그러나 디올에서 탈수하여 메틸에틸케톤으로만 수율 91%로 제조하는 촉매는 산성촉매만 사용되고 있고, 디올레핀으로 한 분자에

서 2개의 물을 탈수하는 촉매로는 산-염기복합촉매가 주로 사용되고 있다. 기존의 산염기복합촉매의 경우에는 상용생산하기에는 활성이 낮으며, 고온과 높은 수증기 반응조건에서 촉매의 구조적 열안정성이 낮아서 생성물의 선택성과 촉매 수명이 낮아서 상업생산을 위해서는 촉매의 성능개선이 요구되고 있다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 장기간 동안 고수율로 제조할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 본 발명에 따른 촉매를 이용하는 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법이 2,3-부탄디올의 전환율 및 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 높고, 상기 촉매의 반응 안정성이 우수하여 장기간 동안 높은 활성이 유지되는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 미국특허 제 2,444,538호

(특허문헌 0002) 미국특허 제 2,527,120호

(특허문헌 0003) 미국특허 제 3,758,612호

(특허문헌 0004) 미국특허 제 3,957,900호

(특허문헌 0005) 한국특허 공개 10-2011-0117953호

(특허문헌 0006) 미국특허 제 4,628, 140호

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) Syu, M.-J. Appl. Microbiol. Biotechnol(2001)55:10-18

(비특허문헌 0002) Kannan, s. V.; Pillai, c. N. Indian J. Chem. 1969, 7, 1164-66

(비특허문헌 0003) Bourns, a. N.; Nicholls, R. V. Can. J. Res. 1947, 25B, 80-89

(비특허문헌 0004) Furhhaski, S.; Ohara, K. J. Agri. Chem. Soc. Jpn. 1948, 17, 315-20

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 사용되는 촉매를 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매의 존재 하에서 2,3-부탄디올을 340-440 ℃의 반응온도, 2-10 atm의 반응압력 및 0.3-1.5 h^{-1}의 부탄디올 액상공간속도(LHSV)의 조건으로 탈수반응시키는 방법에 있어서,

상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]);이되, 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하기 위한 촉매를 제공한다.

[0023] 나아가, 본 발명은 바나듐산(또는 나이오븀산) 전구체와 인산전구체를 녹여 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0024] 칼슘전구체를 녹여 칼슘 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

[0025] 상기 단계 1에서 준비한 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 상기 단계 2에서 준비한 칼슘 수용액을 혼합하고, 교반하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 제조하는 단계(단계 3);

[0026] 상기 단계 3에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 여과하고, 얻어진 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 케익을 건조, 분쇄, 성형하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 제조하는 단계(단계 4); 및

[0027] 상기 단계 4에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 300-700 ℃로 열처리하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$) 촉매를 제조하는 단계(단계 5);를 포함하는 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$) 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$);이되, 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용함에 따라서, 2,3-부탄디올의 전환율 및 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 현저히 향상되고, 상기 촉매의 반응 안정성이 우수하여 장기간 동안 높은 활성이 유지되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 촉매에 대한 X-선 회절 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 촉매에 대한 X-선 회절 분석 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명자들은 2,3-부탄디올(2,3-Butanediol)로부터 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene)과 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone)의 제조하기 위해 다양한 촉매를 이용하여 실험을 수행한 결과, 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 촉매를 사용하는 경우, 탈수반응의 활성, 선택성 및 촉매 수명이 크게 증대되는 것을 확인하였다. 또한, 본 발명자들은 상기 촉매의 합성 시, 칼슘과 인산 및 바나듐산(또는 나이오븀산)의 몰비, 용액 농도, 교반 조건, 열처리 온도 등을 자세하게 검토한 결과, 특정의 조건과 방법으로 합성된 촉매가 탈수반응의 활성과 선택성 및 반응안정성을 보다 증가시키는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0032] 본 발명은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매의 존재 하에서 2,3-부탄디올을 340-440 ℃의 반응온도, 2-10 atm의 반응압력 및 0.3-1.5 h^{-1}의 부탄디올 액상공간속도(LHSV)의 조건으로 탈수반응시키는 방법에 있어서,

[0033] 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 제공한다.

[0034] 이하, 본 발명에 따른 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명에 따른 방법은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 촉매의 존재 하에 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 것으로, 상기 촉매는 2,3-부탄디올의 탈수반응 촉매로 고기능성 촉매인 것을 특징으로 한다.

[0036] 여기서, 상기 촉매의 X는 몰비로서 0.01-0.30인 것이 바람직하다. 만약, 상기 X의 몰비가 0.01 미만이거나 0.30을 초과할 경우에는 2,3-부탄디올의 전환율이 낮아지거나 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 낮아지는 문제가 있다(실시예 1-7 및 비교예 1-4 참조).

[0037] 또한, 상기 촉매는 분말 또는 다공성 소결체 형상을 포함하며, 상기 다공성 소결체 형상은 펠렛(pellet) 형상을 포함한다.

[0038] 본 발명에 따른 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법은 고정식(Fixed bed) 반응기를 사용하는 연속식 반응 또는 회분식 반응일 수 있다. 고정식 반응기를 사용하는 반응방법으로는 고정식 반응기에 본 발명에 따른 촉매 펠렛(pellet)을 충진하고 반응물인 2,3-부탄다이올을 연속적으로 반응기에 공급하여 반응시킴으로 생성물을 연속적으로 제조한다. 이때, 고정식 반응기 내 상기 촉매의 충진율은 30-70 부피%인 것이 바람직하다. 연속 회분식 반응일 경우에는 촉매를 반응물의 1-10 중량% 사용하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 촉매의 안정성이 매우 우수하고 높은 활성이 장기간 동안 유지됨에 따라, 본 발명의 제조방법은 2,3-부탄디올을 연속적으로 탈수반응하여 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 연속적으로 제조하는 연속식 반응인 것이 바람직하다.

[0040] 상술한 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 촉매의 존재 하에 2,3-부탄디올을 탈수반응하여 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 특징이 있으며, 상기 탈수반응은 340-440℃의 반응온도, 2-10 atm의 반응압력 및 0.3-1.5 h^{-1}의 2,3-부탄디올 액상공간속도(LHSV)의 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0041] 만약, 상기 반응온도, 반응압력 및 액상공간속도 조건의 범위를 벗어날 경우에는 2,3-부탄디올의 전환율이 낮아지거나 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 낮아지는 문제가 있다(실시예 8-10 및 비교예 5-7 참조).

[0042] 구체적으로, 상기 반응온도, 반응압력 및 액상공간속도는 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 80 몰%이상의 선택도로 제조할 수 있는 조건으로, 반응온도가 440 ℃를 초과하거나, 반응압력이 2 atm 미만, 반응물의 공급속도가 0.3 hr^{-1} 미만이면 촉매의 활성이 과도하게 증가되어 수소화 분해 부반응이 진행되고 이에 따라서 선택성이 감소한다. 그리고 반응온도가 340℃ 미만이거나, 반응압력이 11atm 이상, 2,3-부탄디올의 공급속도가 1.5 hr^{-1}를 초과하면, 2,3-부탄디올의 전환율이 낮아져서 다른 반응조건을 가혹하게 높여야 하고 생성물의 분리 회수단계에서 비용이 증가하게 된다.

[0043] 또한, 본 발명은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]);이되, 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하기 위한 촉매를 제공한다.

[0044] 본 발명에 따른 촉매는 2,3-부탄디올을 연속적으로 탈수반응시켜 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 연속적으로 제조하는 촉매인 특징이 있으며, 300시간의 연속적 탈수반응에서도 95몰% 이상의 전환율을 가지며, 80몰% 이상의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 수율(1,3-부타디엔의 수율 및 메틸에틸케톤 수율의 합)과 50% 이상의 1,3-부타디엔 선택도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0045] 나아가, 본 발명은 바나듐산(또는 나이오븀산) 전구체와 인산전구체를 녹여 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0046] 칼슘전구체를 녹여 칼슘 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

[0047] 상기 단계 1에서 준비한 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 상기 단계 2에서 준비한 칼슘 수용액을 혼합하고, 교반하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 제조하는 단계(단계 3);

[0048] 상기 단계 3에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 슬러리 수용액을 여과하고, 얻어진 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 케익을 건조, 분쇄, 성형하여 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 제조하는 단계(단계 4); 및

[0049] 상기 단계 4에서 준비한 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 펠렛을 300-700 ℃로 열처리하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매를 제조하는 단계(단계 5);를 포함하는 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]) 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0050] 이하, 본 발명에 따른 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤 제조용 촉매의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0051] 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 인산 전구체는 오르토인산나트륨(Na_3PO_4), 피로인산나트륨($Na_4P_2O_7$), 트리폴리인산나트륨($Na_5P_3O_{10}$), 테트라폴리인산나트륨($Na_6P_4O_{13}$), 오르토인산암모늄($(NH_4)_3PO_4$), 피로인산암모늄($(NH_4)_4P_2O_7$), 오르토인산(H_3PO_4), 피로인산($H_4P_2O_7$), 트리폴리인산($H_5P_3O_{10}$), 테트라폴리인산($H_6P_4O_{13}$) 등을 사용할 수 있고, 오르토인산나트륨(Na_3PO_4), 오르토인산암모늄($(NH_4)_3PO_4$) 또는 오르토인산(H_3PO_4)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 단계 1의 바나듐산 전구체는 바나듐산나트륨($NaVO_3$), 바나듐산암모늄($(NH_4)VO_3$) 등을 사용할 수 있고, 나이오븀산 전구체는 나이오븀산나트륨($NaNbO_3$), 나이오븀산암모늄($(NH_4)NbO_3$) 등을 사용할 수 있다.

[0053] 상기 단계 1에서 상기 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산몰비는 [$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 [$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$])에서 X가 0.01-0.30인 것이 바람직하다. 만약, 상기 X의 몰비가 0.01 미만이거나 0.30을 초과할 경우에는 2,3-부탄디올의 전환율이 낮아지거나 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 낮아지는 문제가 있다(실시예 1-7 및 비교예 1-4 참조).

[0054] 또한, 상기 단계 1에서 상기 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산의 전구체를 용해하기 위해서는 40-90℃로 가열하고 교반할 수 있고, 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산의 농도의 합은 0.2-2.0 몰랄 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 칼슘 전구체는 염화칼슘($CaCl_2$), 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$) 탄산칼슘($CaCO_3$), 초산칼슘($Ca(CH_3COO)_2$) 등을 사용할 수 있고, 이들 중 염화칼슘과 질산칼슘을 사용하는 것이

바람직하다.

[0056] 또한, 상기 단계 2의 칼슘수용액에서 칼슘 농도는 0.5-3.0몰랄 농도가 바람직하고, 칼슘의 함량은 단계 1의 바나듐산(또는 나이오븀산)과 인산의 총합에 대해 [바나듐(또는 나이오븀)+인:칼슘]의 몰비가 2-4:5인 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3의 혼합시, 상기 바나듐산(또는 나이오븀산)-인산 혼합수용액과 칼슘 수용액을 동시에 5-15 ml/min의 속도로 점적하는 것이 바람직하다. 상기 수용액을 5-15 ml/min의 속도로 점적함으로써, 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산의 균일한 조성의 아파타이트 입자를 생성할 수 있으며, 다음의 단계 4에서 열처리시 매우 큰 비표면적을 가지며, 장기간 동안 우수한 활성이 유지되는 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$) 촉매가 제조된다.

[0058] 또한, 상기 단계 3의 교반은 40-90℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 40℃ 이하에서 교반을 하면 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산의 결합이 충분하지 않아서 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$)의 균일한 분산성과 미세 슬러리입자의 생성이 낮으므로 활성이 감소되고, 90℃ 이상에서 교반을 하면 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산의 표면의 일부에서만 결합이 강하게 되어 일부 표면만 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 미세입자로 전환되고 입자의 내부는 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)아파타이트와 칼슘-인산아파타이트로 존재하는 등으로 불균일한 입자가 생성되어 활성의 감소와 선택성 감소가 발생하는 문제가 있다.

[0059] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4에서는 상기 단계 3의 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 슬러리를 증류수와 혼합한 후 여과하는 세척 단계가 더 수행되는 것이 바람직하다. 여과 및 세척에 의해 얻어진 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 케익은 80-120 ℃에서 5-30시간 건조하며, 건조된 케익은 분쇄기를 이용하여 5-100 ㎛ 크기의 분말로 분쇄되는 것이 바람직하다. 이때, 분무 건조기(Spray dryer)를 이용하여 상기 칼슘-바나듐산(또는 나이오븀산)-인산아파타이트 케익을 5-100㎛ 크기의 입자로 분무 건조할 수 있다.

[0060] 이어서, 분쇄된 분말을 타정기(Tabletter)에서 펠렛으로 성형한다. 이때, 상기 분말에 윤활제와 기공조절제로 사용되는 흑연(Graphite)을 0.5-5 중량% 혼합하여 펠렛으로 성형할 수도 있다. 이후, 단계 5의 열처리에 의해 펠렛형 촉매가 제조된다.

[0061] 상기 펠렛 형상의 촉매는 연속식 반응으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조시 바람직한 것이며, 회분식(Batch) 반응으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 경우, 상기 단계 3에서 성형을 하지 않고 분쇄된 분말을 열처리하여 얻어진 분말 형상의 촉매를 사용할 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 5의 열처리는 공기 중에서 300-700℃로 수행할 수 있고, 바람직하게는 400-600℃로 3-10시간 열처리할 수 있다. 만약, 열처리 온도가 700 ℃를 초과하는 경우 칼슘-바나듐(또는 나이오븀)인산염 입자(칼슘-바나듐-인산아파타이트 또는 칼슘-나이오븀-인산아파타이트)가 치밀화되어 촉매활성이 떨어지고, 열처리 온도가 300℃ 미만인 경우 칼슘-바나듐-인산아파타이트 또는 칼슘-나이오븀-인산아파타이트 입자가 불완전하게 생성되어 전환율이 떨어지는 문제가 있다.

[0063] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 2,3-부탄디올로부터 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하는 방법은 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$]; 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH]$);이되, 상기 X는 몰비로 0.01-0.30인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용함에 따라서, 2,3-부탄디올의 전환율 및 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 현저히 향상되고, 상기 촉매의 반응 안정성이 우수하여 장기간 동안 높은 활성이 유지되는 효과가 있다.

[0064] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0065] **<실시예 1> 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0066] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매의 제조(바나듐나트륨과 오르토인산나트륨 전구체)

[0067] 바나듐산나트륨($NaVO_3$) 1.22g(0.01몰)과 인산나트륨($Na_3PO_412H_2O$) 110.2g(0.29몰)을 80 ℃의 탈이온수에 가하고 교반하여 500 ml의 바나듐산-인산 수용액을 제조하였다. 또한, 염화칼슘($CaCl_22H_2O$) 73.5g(0.50몰)을 탈이온수에 가하고 교반하여 500 ml의 칼슘수용액을 제조하였다(바나듐+인 : 칼슘의 몰비가 3:5). 다음으로, 2,000 ml 비이커에 탈이온수 100 ml를 가하고, 상기에서 준비한 바나듐산-인산 수용액과 칼슘수용액을 60 ℃에서 10 ml/min 속력으로 50분간 동시에 첨가하고, 60 ℃에서 20시간 동안 교반하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 슬러리 용액을 제조하였다(용액의 pH 6.3). 교반이 완료된 후, 상기 슬러리 용액을 여과하고, 탈이온수 600 ml를 가하여 분산, 20분간 교반하고 여과하는 과정을 2회 실시하여 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 케익을 얻었다.

[0068] 상기 여과된 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 케익을 80 ℃에서 10시간 이상 건조하고, 건조물을 5-100 ㎛ 크기의 분말로 분쇄하고, 분말을 타정기에서 직경 5 mm 길이 3 mm의 펠렛으로 성형하고, 20-40 메쉬 크기로 분쇄 선별하였다. 선별된 입자를 500 ℃에서 6시간 동안 공기 중에 소성하였다. 공기 중에서 소성된 촉매를 XRD로 분석한 결과, 도 1과 같이 아파타이트($Ca_5(PO_4)_3OH$) 구조를 확인할 수 있었고, BET분석에 의한 비표면적은 59.6 m^2/g이었다.

[0069] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0070] 내경이 12 mm인 스테인레스 관형반응기에 상기에서 제조한 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매 6 ml(4.64g)를 충진하고, 반응온도 370 ℃, 압력 4기압에서 2,3-부탄디올을 액상공간속도(LHSV, Liquid Hour Space Velocity) 0.50 hr^{-1}(유량 3 ml/hr)로 공급하여 탈수반응시켰다. 생성물을 2 ℃ 냉각 포집기를 이용하여 액상시료로 회수하였고, 액체로 응축되지 않는 가스는 별도로 가스시료를 가스포집 주사기로 샘플링하여 DB-WAX컬럼을 장착한 GC(Gas Chromatography, 가스 크로마토그래피)로 정량분석을 하였다. 분석결과 반응 생성물로는 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤이 주된 생성물이며, 그 외에 2,3-디메틸옥시란, 아세토인, 1-부텐-3-올 등이 일부 생성되었다. 생성물의 분석결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 이 결과는 반응 300시간에서의 반응 결과를 정리한 것으로, mol%로 표시하였다.

[0071] **<실시예 2> 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0072] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매의 제조(나이오븀삼나트륨과 오르토인산나트륨 전구체)

[0073] 나이오븀산나트륨($NaNbO_3$) 1.64g(0.01몰)과 인산나트륨($Na_3PO_412H_2O$) 110.2g(0.29몰)을 80 ℃의 탈이온수에 가하고 교반하여 500 ml의 나이오븀산-인산 수용액을 제조하였다. 또한, 염화칼슘($CaCl_22H_2O$) 73.5g(0.50몰)을 탈이온수에 가하고 교반하여 500 ml의 칼슘수용액을 제조하였다(나이오븀+인 : 칼슘의 몰비가 3:5). 다음으로, 2,000 ml 비이커에 탈이온수 100 ml를 가하고, 상기에서 준비한 나이오븀산-인산 수용액과 칼슘수용액을 60 ℃에서 10 ml/min 속력으로 50분간 동시에 첨가하고, 60 ℃에서 20시간 교반하여 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 슬러리 용액을 제조하였다(용액의 pH 6.4). 교반 완료 후, 슬러리 용액을 여과하고, 탈이온수 600 ml를 가하여 분산, 20분간 교반하고 여과하는 과정을 2회 실시하여 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$]

케익을 얻었다.

[0074] 상기 여과된 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 케익을 80 ℃에서 10시간 이상 건조하고, 건조물을 5-100 ㎛ 크기의 분말로 분쇄하고, 분말을 타정기에서 직경 5 ㎜ 길이 3 ㎜의 펠렛으로 성형하고, 20-40 메쉬 크기로 분쇄 선별하였다. 선별된 입자를 500 ℃에서 6시간 동안 공기 중에 소성하였다. 공기 중에서 소성된 촉매를 XRD로 분석한 결과, 도 2와 같이 아파타이트($Ca_5(PO_4)_3OH$) 구조를 확인할 수 있었고, BET분석에 의한 비표면적은 56.8 ㎡/g 이었다.

[0075] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0076] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 2에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0077] **<실시예 3> 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0078] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$] 촉매의 제조(바나듐산암모늄과 오르토인산암모늄 전구체)

[0079] 실시예 1에서의 촉매 제조방법과 동일하게 수행하되, 바나듐산 전구체로서 바나듐산암모늄($(NH_4)VO_3$) 1.17g(0.01몰)을, 인산전구체로서는 인산암모늄($(NH_4)_3PO_4$) 43.24g(0.29몰)을 사용하였다(바나듐+인 : 칼슘의 몰비가 3:5). 이후의 제조방법은 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 56.5 ㎡/g이었다.

[0080] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0081] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 2에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0082]

	촉매	전환율(%)	선택도(%)					
			1,3-부타디엔	2,3-디메틸옥시란	메틸에틸케톤	1-부텐-3-올	아세토인	기타
실시예 1	$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$, 바나듐산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	99.0	59.0	4.1	33.2	2.2	0.5	1.0
실시예 2	$Ca_5(NbO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$, 나이오븀산나트륨과 오르토인산 나트륨 전구체	98.9	58.1	4.7	32.9	2.4	0.6	1.3
실시예 3	$Ca_5(VO_4)_{0.1}(PO_4)_{2.9}(OH)$, 바나듐산암모늄과 오르토인산암모늄전구체	98.6	57.2	4.6	33.9	2.8	0.5	1.0

[0083] 시판용 트리인산칼슘($Ca_3(PO_4)_2$; 제조사: 대정화금사), 또는 인산과 칼슘으로부터 합성된 아파타이트 촉매의 부탄디올 전환율(%), 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도(%)를 알아보기 위하여 다음과 같이 비교실시예를 실시하였다.

[0084] **<비교예 1> 칼슘-인산아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0085] 칼슘-인산아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 촉매의 제조(트리인산칼슘 시약)

[0086] 칼슘-인산아파타이트 분말로 트리인산칼슘($Ca_3(PO_4)_2$; 제조사: 대정화금사) 66.8g(0.10몰)을 80 ℃에서 10시간 이상 건조하였다. 건조물을 5-100 ㎛ 크기의 분말로 분쇄하고, 분말을 타정기에서 직경 5 ㎜ 길이 3 ㎜의 펠렛으로 성형하고, 20-40 메쉬 크기로 분쇄 선별하였다. 선별된 입자를 500 ℃에서 6시간 동안 공기 중에 소성하였다. 공기 중에서 소성된 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 29.6 ㎡/g이었다.

[0087] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0088] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 비교예 1에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0089] **<비교예 2> 칼슘-인산아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0090] 칼슘-인산아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 촉매의 제조(인산나트륨 전구체)

[0091] 실시예 1의 촉매 제조방법에서 바나듐산나트륨($NaVO_3$)은 사용하지 않고, 인산나트륨($Na_3PO_412H_2O$) 114.0g(0.30몰)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 칼슘-인산아파타이트($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 촉매를 제조하였다(인 : 칼슘의 몰비가 5: 3). 제조된 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 50.5 ㎡/g이었다.

[0092] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0093] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 비교예 2에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0094]

	촉매	전환율 (%)	선택도(%)					
			1,3-부타디엔	2,3-디메틸옥시란	메틸에틸케톤	1-부텐-3-올	아세토인	기타
비교예1	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$, 트리인산칼슘	24.3	15.3	10.1	40.9	32.2	0.5	1.0
비교예2	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$, 오르토인산 나트륨전구체	32.2	27.3	8.1	40.2	22.4	0.7	1.3

[0095] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1-3의 경우 부탄디올 전환율이 평균 98.8%로 매우 높게 나타났고, 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤에 대한 선택도의 합은 평균 91.4%로 나타났다. 반면에, 비교예 1-2의 경우 부탄디올의 전환율이 평균 28.25%로 나타났고, 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤에 대한 선택도의 합은 평균 68.7%로 나타났다.

[0096] **<실시예 4> 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0097] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$] 촉매의 제조(바나듐산나트륨과 오르토인산나트륨전구체)

[0098] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 촉매를 제조하되 바나듐산과 인산의 몰비가 0.02와 2.98인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 59.3 ㎡/g이었다.

[0099] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0100] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 4에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0101] **<실시예 5> 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.30}(PO_4)_{2.70}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0102] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.30}(PO_4)_{2.70}(OH)$] 촉매의 제조(바나듐산나트륨과 오르토인산나트륨전구체)

[0103] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 촉매를 제조하되 바나듐산과 인산의 몰비가 0.30와 2.70인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 58.1 ㎡/g이었다.

[0104] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0105] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 5에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0106] **<비교예 3> 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.55}(PO_4)_{2.45}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0107] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_{0.55}(PO_4)_{2.45}(OH)$] 촉매의 제조(바나듐산나트륨과 오르토인산나트륨전구체)

[0108] 칼슘-바나듐산-인산아파타이트 촉매를 제조하되 바나듐산과 인산의 몰비가 0.55와 2.45인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 55.1 ㎡/g이었다.

[0109] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0110] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 비교예 3에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0111] **<실시예 6> 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$] 촉매를이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0112] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$] 촉매의 제조(나이오븀나트륨과 오르토인산 나트륨전구체)

[0113] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 촉매를 제조하되 나이오븀산과 인산의 몰비가 0.02와 2.98인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 각각 57.5 ㎡/g이었다.

[0114] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0115] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 6에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0116] **<실시예 7> 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.25}(PO_4)_{2.75}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0117] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.25}(PO_4)_{2.75}(OH)$] 촉매의 제조(나이오븀나트륨과 오르토인산 나트륨전구체)

[0118] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 촉매를 제조하되 나이오븀산과 인산의 몰비가 0.25와 2.75인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 각각 56.1 ㎡/g이었다.

[0119] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0120] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 실시예 7에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0121] **<비교예 4> 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.60}(PO_4)_{2.40}(OH)$] 촉매를 이용한 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤의 제조**

[0122] 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트[$Ca_5(NbO_4)_{0.60}(PO_4)_{2.40}(OH)$] 촉매의 제조(나이오븀나트륨과 오르토인산 나트륨전구체)

[0123] 칼슘-나이오븀-인산아파타이트 촉매를 제조하되 나이오븀과 인산의 몰비가 0.60와 2.40인 촉매를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 촉매의 BET분석에 의한 비표면적은 52.1 ㎡/g이었다.

[0124] 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조

[0125] 실시예 1에서 준비한 촉매 대신에 본 비교예 4에서 준비한 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조방법과 동일한 방법으로 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였고, 생성물의 분석결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0126]

	촉매	전환율(%)	선택도(%)					
			1,3-부타디엔	2,3-디메틸옥시란	메틸에틸케톤	1-부텐-3-올	아세토인	기타
실시예4	$Ca_5(VO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$, 바나듐산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	98.1	57.0	4.0	35.2	2.3	0.5	1.0
실시예5	$Ca_5(VO_4)_{0.30}(PO_4)_{2.70}(OH)$, 바나듐산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	98.2	56.1	4.7	34.9	2.5	0.5	1.3
비교예3	$Ca_5(VO_4)_{0.55}(PO_4)_{2.45}(OH)$, 바나듐산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	63.2	31.0	9.1	26.2	21.2	11.5	1.0
실시예6	$Ca_5(NbO_4)_{0.02}(PO_4)_{2.98}(OH)$, 나이오븀산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	98.3	56.0	4.2	35.0	4.3	0.5	1.0

실시예7	$Ca_5(NbO_4)_{0.25}(PO_4)_{2.75}(OH)$, 나이오븀산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	97.2	53.1	4.7	33.9	6.5	0.5	1.3
비교예4	$Ca_5(NbO_4)_{0.60}(PO_4)_{2.40}(OH)$, 나이오븀산나트륨과 오르토인산 나트륨전구체	60.2	33.0	9.1	24.2	20.2	12.5	1.0

[0127] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 칼슘-바나듐산-인산아파타이트[$Ca_5(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 또는 칼슘-나이오븀산-인산아파타이트 [$Ca_5(NbO_4)_x(PO_4)_{3-x}(OH)$] 촉매 성분의 혼합 조건이 본 발명의 범위에서 벗어나는 경우에는 2,3-부탄디올을 연속적으로 탈수하여 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 높은 수율로 제조할 수 없음을 알 수 있었다.

[0128] **<실시예 8-10 및 비교예 5-7> 실시예 1의 촉매를 이용한 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 제조**

[0129] 실시예 1의 촉매를 사용하되, 2,3-부탄디올 탈수반응시의 반응온도, 반응압력, 반응물공간속도를 하기의 표 4의 조건으로 변화하여 실시예 1과 유사하게 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤을 제조하였으며, 반응 100 시간에서의 반응 결과를 하기의 표 4에 정리하였다. 이때, 하기의 표 4에서 %는 mol%를 의미한다.

표 4

[0130]

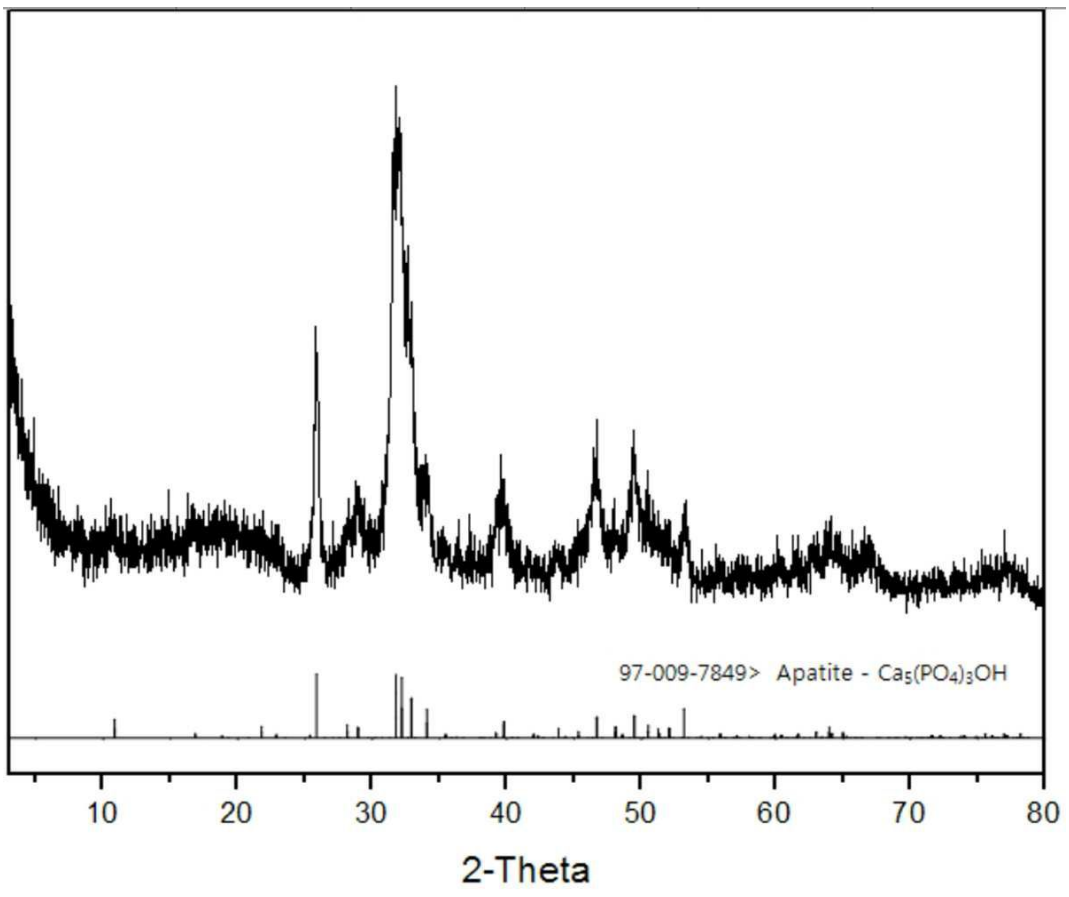
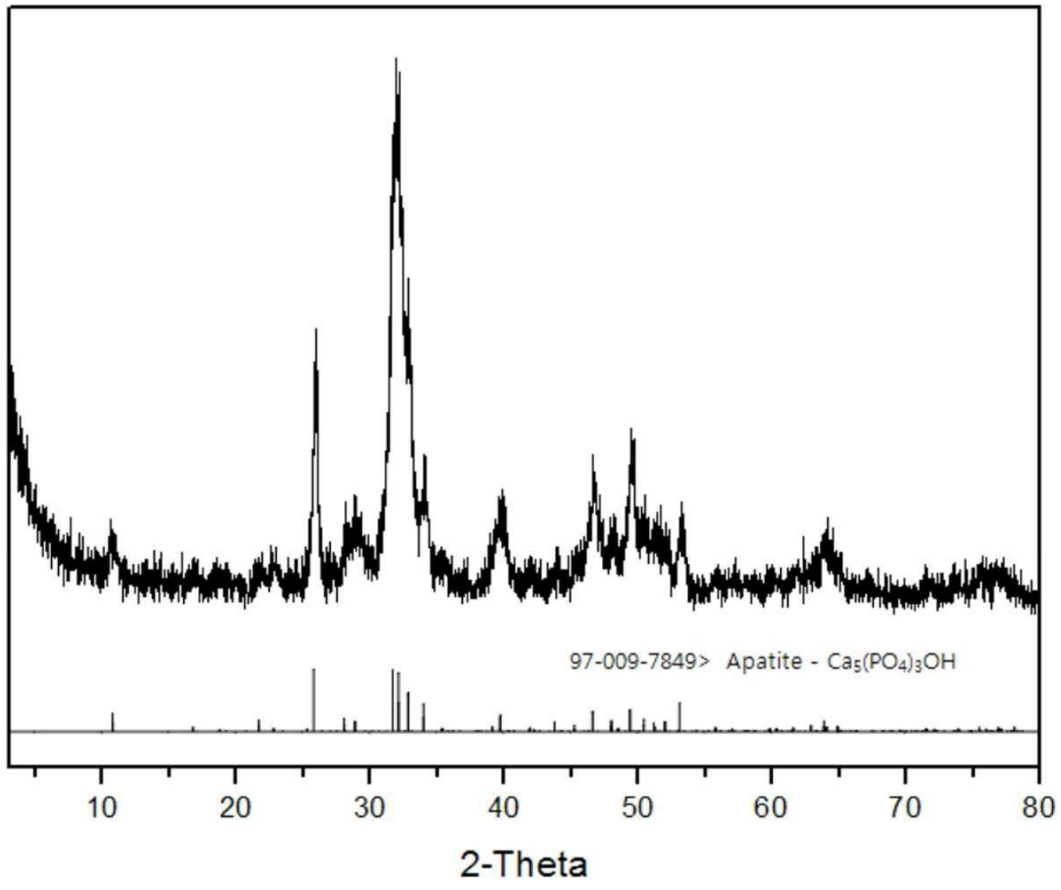
	반응온도 (℃)	반응압력 (atm)	공간속도 (hr^{-1})	전환율 (%)	선택도(%)					
					1,3-부타디엔	2,3-디메틸옥시란	메틸에틸케톤	1-부텐-3-올	아세토인	기타
실시예8	340	7	0.4	98.3	57.2	4.9	33.7	2.2	1.0	1.0
실시예9	390	4	1.0	100.0	55.3	7.8	33.1	1.8	0.7	1.3
실시예10	370	2	0.5	98.4	58.6	5.8	31.4	2.0	0.3	1.9
비교예5	320	4	0.5	53.4	22.8	15.9	34.9	20.0	3.7	2.7
비교예6	450	4	1.2	100.0	22.3	5.8	35.2	0.8	4.9	31.0
비교예7	370	0.2	0.5	97.2	31.7	6.1	40.3	7.7	11.2	3.0

[0131] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 하기의 반응온도와 반응압력 및 반응물공간속도의 범위에서 평균 98.9%의 높은 부탄디올의 전환율과 1,3-부타디엔 및 메틸에틸케톤에 대한 선택도의 합은 평균 89.7%로 높게 나타났다. 또한, 반응온도 340-440 ℃ 범위 밖의 반응온도에서 반응을 수행하는 경우, 부탄디올의 전환율이 낮아지거나 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 낮아지고, 반응압력 2-10 atm 범위 밖의 반응압력에서 반응을 수행하는 경우, 1,3-부타디엔과 메틸에틸케톤의 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0132] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

도면

도면1



도면2