(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일
(11) 등록번호 10-1467202
(24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/14 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0071590
(22) 출원일자 2013년06월21일
심사청구일자 2013년06월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110045097 A
JP06031175 A
KR101230907 B1
JP09070534 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황동원
경기도 안양시 만안구 양화로 147번길 7 동원베네스트아파트 102-403
장종산
대전광역시 중구 수침로 138 유등마을아파트 103-204
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

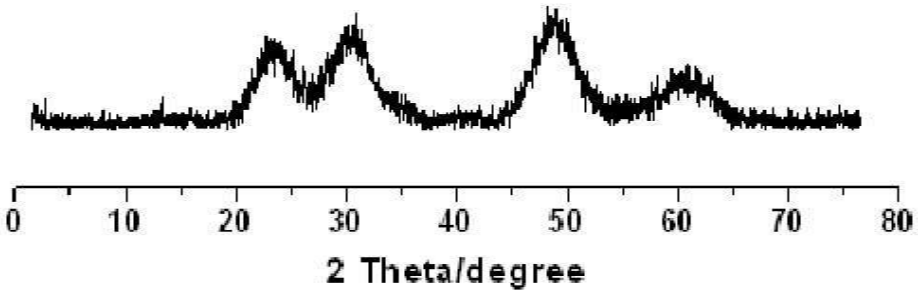
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **젖산으로부터 락타이드 직접 제조용 성형 촉매 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명에 따르면, 젖산에서 락타이드의 직접 전환반응에 사용되는 주석계 촉매 및 무기산화물 결합제를 포함하는 젖산으로부터 락타이드 제조용 성형 촉매 및 이의 제조방법이 제공되는데, 상기 주석계 촉매는 4가 주석 산화상태를 갖는 주석화합물, 바람직하게는 주석산화물에서 선택되고, 무기산화물 결합제는 바람직하게는 콜로이달 실리카에서 선택될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

황영규

대전광역시 유성구 가정로 43 한울아파트 110-1406

이우황

경기도 광명시 가림일로 101 도덕파트타운 103-1703

우파레, 프라빈 피

인도 445-304 마하라스트라 디스트릭트-야바트말 아난드나가르 와르드 넘버 2 와니

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1301-B0
부처명	산업기술연구회
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	그린화학 촉매기술의 설계 및 공정기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는, 주석계 촉매 및 무기산화물 결합제를 포함하는 젖산으로부터 락타이드 제조용 촉매 성형체로서, 전술한 주석계 촉매는 SnO_2인 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드 직접 제조용 촉매 성형체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전술한 주석계 촉매로서 SnO_2는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물에 담지 또는 혼합되거나 복합산화물 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 전술한 무기산화물 결합제는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체.

청구항 6

제 1, 4 및 5 항중 어느 한 항에 있어서, 전술한 무기산화물 결합제는 촉매 총중량을 기준으로 1 내지 40 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체.

청구항 7

하기 단계 (1)~(3)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항에 기재된 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체의 제조방법.

(1) 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매로서 SnO_2를 포함하는 고체 촉매를 제조함,

(2) 상기 단계 (1)에서 수득된 고체 촉매를 무기산화물 전구체와 혼합함,

(3)상기 단계 (2)에서 수득된 혼합물을 성형 및 소성함.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 7 항에 있어서, 전술한 주석계 촉매로서 SnO_2는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물에 담지 또는 혼합되거나 복합산화물 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체의 제조방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 전술한 무기산화물 결합제는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체의 제조방법.

청구항 12

제 7, 10 및 11 항중 어느 한 항에 있어서, 전술한 단계 (3)에서 성형된 촉매를 100 내지 500℃의 온도에서 건조 및 소성하는 것을 특징으로 하는, 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 젖산에서 락타이드로의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매 및 무기산화물 결합제를 포함하는 젖산으로부터 락타이드 제조용 성형 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 주석/규소 복합산화물을 포함하는 분말을 실리카 수용액으로 결합시켜 제조된 성형 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 락타이드는 젖산의 고리형 이량체로서, 바이오매스 기반 친환경 고분자 소재인 Polylactic Acid (PLA)의 유용한 모노머이다. 젖산 또는 젖산에스테르를 직접 중합하면 저분자량의 올리고머를 수득할 수 있지만 고분자량의 PLA를 수득하는 것이 어려운데, 젖산의 고리형 이량체인 락타이드를 사용하면 고분자량의 PLA를 용이하게 제조할 수 있다.

[0003] 락타이드는 이론적으로 2분자의 젖산의 탈수고리화 반응으로 1단계로 합성될 수 있지만, 동일한 반응 조건 하에서 탈수중합반응에 의해 올리고머가 동시에 생성될 수 있다. 지금까지 연구된 바에 따르면 상기 탈수반응에서 올리고머가 더많이 생성되거나 생성된 락타이드가 분해되기 때문에, 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조하지 않고, 젖산 에스테르 또는 젖산 올리고머를 먼저 제조한 다음, 해중합반응에 의해 락타이드로 전환시키는 방법으로 제조되고 있다.

[0004] 현재, 락타이드의 상업적인 공정에서는 젖산을 감압 하에서 일차 중합시켜 분자량 500~5,000 정도의 예비중합체 (prepolymer) 또는 올리고머를 제조하고, 이를 다시 촉매의 존재 하에 해중합(depolymerization)시켜 락타이드를 제조하는 방법이 이용되고 있다. (미국등록특허 제5274073호, 미국등록특허 제5247059호, 미국등록특허 제5274127호, 미국등록특허 제6277951호)

[0005] 한편, 본 발명자들에 의하여, 젖산의 예비중합체 또는 올리고머를 거치지 않고, 젖산을 주석계 촉매의 존재 하에 200 ℃ 이상의 고온에서 직접 락타이드로 전환하는 방법이 제안되었다 (한국 특허출원 10-2012-0090883호).

[0006] 상기 특허출원에 기재된 젖산에서 락타이드로의 1단계 전환반응에서는 주석계 촉매로서 주석산화물 또는 주석 및 규소의 복합 산화물을 분말 형태로 사용하며, 이러한 주석계 촉매의 사용에 의해 고수율로 락타이드를 수득할 수 있음이 입증되어 있다. 그러나, 상술한 촉매를 상업적인 공정에 적용하기 위해서는 분말 형태가 아닌 블록 형태로 제조 또는 성형하는 것이 필요한데, 이러한 블록 형태의 촉매는 분말 형태에서의 촉매 활성을 그대로 또는 최대한 유지하면서 각종 기계적 물성을 요구되는 수준으로 가져야 하므로, 촉매를 상업적인 공정에 적합한 형태로 재가공 또는 성형하는 것은 또다른 연구의 대상이 되는 경우가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매를 분말 형태에서 블록형태로 제조 또는 성형하는 것이 필요하다. 본 발명의 목적은, 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매를 분말 형태에서 블록 형태로 제조 또는 성형함에 있어서, 분말 형태에서의 촉매 활성을 그대로 또는 최대한 유지하면서 블록 형태에서의 각종 기계적 물성이 우수한 성형 촉매를 제조할 수 있는 방법을 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매를 분말형태에서 블록형태로 제조 또는 성형하는 방법을 개발하기 위하여 연구하였으며, 그 결과, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 등과 같은 무기산화물의 전구체를 결합제로서 사용하여 분말 형태의 전술한 주석계 촉매와 혼합하여 성형 및 소성하여 블록형태의 성형 촉매를 제조하였으며, 이렇게 제조된 블록 형태의 성형 촉매는 분말 형태의 주석계 촉매의 우수한 촉매적 특성을 그대로 또는 최대한 유지하고 있을 뿐만 아니라 상업적 공정에 적용할 수 있을 정도로 충분한 기계적 물성을 가지고 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0009] 젖산으로부터 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매의 촉매적 특성을 그대로 또는 최대한 유지하면서 상업적 공정에 적용할 수 있을 정도로 충분한 기계적 특성을 가지고 있는 성형 촉매를 분말 형태의 촉매로부터 블록 형태로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 제조예 1의 주석/규소 복합산화물의 X선 회절스펙트럼이며,

도 2는 시험예 1의 최종생성물의 기체크로마토그래피 분석결과이며,

도 3은 실시예 1에서 압출성형법으로 제조된 성형촉매의 사진이며,

도 4은 실시예 2에서 실린더 형태로 압출된 성형촉매의 사진이며,

도 5은 비교예 1에서 실린더 형태로 압축된 성형촉매의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 첫 번째 목적은 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매 및 무기산화물 결합제를 포함하는 락타이드 제조용 성형 촉매를 제공하는 것이다.

[0012] 하나의 구현예에 있어서, 전술한 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매는 4가 주석 산화상태를 갖는 주석화합물, 바람직하게는 SnO_2에서 선택될 수 있다.

[0013] 바람직한 구현예에 있어서, 전술한 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매 또는 주석 화합물은 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물에 담지된 형태, 또는 혼합산화물 또는 복합산화물 형태로 사용될 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 용어 혼합산화물과 복합산화물은 화학식에 의해 구분될 수 있다. 예를들면 규소와 티탄에 있어서, 혼합산화물은 $SiO_2 + TiO_2$ 또는 SiO_2/TiO_2 의 형태로 표시될 수 있고, 복합산화물은 $SiTiO_4$의 화학식으로 표현될 수 있다. 또다른 예로서, 주석과 규소에 있어서, 주석과 규소의 혼합산화물은 $SnO_2 + SiO_2$ 또는 SnO_2/SiO_2의 형태로 표현될 수 있고, 주석과 규소의 복합산화물은 $SnSiO_4$의 화학식으로 표현될 수 있다. 상술한 표현 또는 화학식에 의한 혼합산화물과 복합산화물의 구분은 당업계에 통상적으로 사용되며 당업자에게 용이하게 이해될 수 있다.

[0015] 본 발명에 있어서, 전술한 무기산화물 결합제는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물일 수 있다.

[0016] 전술한 무기산화물 결합제는 주석계촉매 및 결합제를 포함하는 촉매의 총중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량 %, 바람직하게는 0.5 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 30중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0017] 본 발명의 두 번째 목적은 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매 및 무기산화물 결합제를 포함하는 락타이드의 직접 제조용 촉매 성형체의 제조방법을 제공하는 것으로, 하기 단계 (1)~(3)을 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0018] (1) 젖산에서 락타이드의 1단계 전환반응에 사용되는 주석계 촉매를 포함하는 고체 촉매를 제조함,

[0019] (2) 상기 단계 (1)에서 수득된 고체 촉매를 무기산화물 전구체와 혼합함,

[0020] (3)상기 단계 (2)에서 수득된 혼합물을 성형 및 소성함.

[0021] 하나의 구현예에 있어서, 결합제로서 사용하는 전술한 무기산화물 전구체는 Si, Ti, Al, Zn, Zr, V, Cr, Mn, Fe 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 염화물, 수산화물, 황산화물, 질산화물, 규산화물 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수있다.

[0022] 본 발명의 하나의 변법에 따르면, 표면에 졸형태의 무기산화물을 결합제인 무기산화물 전구체로서 사용할 수 있다. 졸형태의 무기산화물은 내부는 산화물 형태를 가지지만 표면에 히드록실기와 같은 다수의 반응성기를 갖고 있기 때문에 본 발명에 따른 결합제로서 역할을 할 수 있다. 이러한 무기산화물의 졸의 예로는 콜로이달 실리카 및 콜로이달 알루미나를 언급할 수 있다. 입자크기가 1~200 nm, 바람직하게는 2~100 nm인 콜로이달 실리카가 바람직하게 사용될 수 있다.

[0023] 하나의 구현예에 있어서, 전술한 단계 (3)에서 성형된 촉매는 100~500℃, 바람직하게는 150~450℃, 구체적으로는 200~400℃의 온도에서 건조 및 소성한다.

[0024] 촉매의 성형 형태는 제한되지 않으며, 일반적인 촉매들이 성형되는 형태, 예를 들면 구형, 실린더형, 각기둥, 중공 블록형 등의 어떠한 형태로도 성형될 수 있다.

[0025] 성형된 촉매의 크기는 크게 제한되지 않으며, 일반적인 촉매 성형체들의 크기에 따라 제조될 수 있으며, 예를들면 구형일 경우 10 mm ~ 5 cm, 특별하게는 20 mm ~ 2 cm, 바람직하게는 30 mm ~ 1 cm의 크기를 갖도록 성형될 수 있다.

[0026] 본 발명에 있어서, 젖산에서 락타이드로의 1단계 전환(반응) 또는 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조에 사용될 수 있는 주석계 촉매로는 한국특허출원 10-2012-0090883호(출원일 2012년 08월 20)에 기재된 촉매를 언급할 수 있으며, 상기 특허출원은 본 발명에 참고로 혼입된다.

[0027] 본 발명에 있어서, 젖산에서 락타이드로의 1단계 전환(반응) 또는 젖산으로부터 락타이드의 직접 제조는 화학반응식에서 2분자의 젖산이 1분자의 락타이드로 전환되는 것을 의미하며, 올리고머의 형성이 없거나 거의 없는 것을 반드시 의미하는 것은 아니다. 그러나, 본원발명의 주석계 촉매를 사용할 경우에 올리고머의 형성이 없거나 거의 없기 때문에 젖산은 락타이드로 1단계로 전환되는 것으로 이해될 수도 있다.

[0028] 한편, 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조할 수 있는 촉매는 선행기술에서 몇몇 보고된 바 있으나, 반응성(젖산의 전환율) 및 수율(락타이드의 선택성)이 낮을 뿐만 아니라 분리가 어려운 젖산 올리고머의 선택성이 적지 않고 생산성 및 경제성도 낮아서 실제로 적용될 수 없었다.

[0029] 본 발명에서 사용되는 주석계 촉매를 사용하여 젖산으로부터 락타이드를 제조하면, 반응성(젖산의 전환율) 및 수율(락타이드의 선택성)이 높고 분리가 어려운 젖산 올리고머가 거의 또는 전혀 생성되지 않기 때문에, 젖산으로부터 락타이드를 직접 또는 1단계로 제조하는 촉매로서 매우 유용하며 산업적 및 상업적으로 가치가 매우 높다.

[0030] 본 발명에 따르면, 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조하는 반응에서 우수한 촉매적 특성을 나타내지만 분말형태로 수득되는 주석계 촉매를, 결합제를 사용하여 블록형태로 성형함으로써, 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조하는 반응에서 우수한 촉매적 특성을 나타내는 블록 형태의 성형 촉매를 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 성형촉매는 상업적으로 이용하기에 충분한 기계적 강도를 가지고 있음을 확인하였다.

[0031] 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조하는 공정에 있어서, 본 발명에서 사용되는 분말형태의 주석계 촉매는 그 촉매적 특성이 기존에 보고가 된 적이 없을 뿐만 아니라 그 촉매적 특성도 매우 우수한데, 예를 들면, 젖산의 전환율 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상 및 락타이드의 선택성 90% 이상, 바람직하게는 94% 이상을 나타내고, 메조-락타이드의 선택성 5% 이하 및 젖산 올리고머의 선택성 5% 이하를 나타낼 수 있다.

[0032] 젖산으로부터 락타이드를 직접 제조하는 공정에 있어서, 본 발명에 따른 블록형태의 성형 촉매도 그 촉매적 특성이 매우 우수한데, 예를들면, 젖산의 전환율 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상 및 락타이드의 선택성 90% 이상, 바람직하게는 94% 이상을 나타내고, 메조-락타이드의 선택성 5% 이하 및 젖산 올리고머의 선택성 5% 이하를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 블록형태의 성형 촉매는 분말상태의 고체 촉매의 촉매적 특성을 그대로 또는 최대한 보유하고 있음을 확인할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명은 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명되나, 이들로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0034] **제조예 1: 주석/규소 복합 산화물 분말의 제조**

[0035] $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 950 g과 실리카졸 (Ludox, SM30) 351 g을 5℃로 유지한 비이커에 넣고 교반하면서 2.0M NaOH로 pH 8.5로 맞추었다. 그 다음 70℃로 온도를 올린 후 4시간 동안 추가로 교반하였다. 상기 과정에서 생성된 침전물을 여과 후 100℃에서 5시간 동안 건조하고, 최종적으로 450℃에서 2시간 동안 소성하여 510g의 주석/규소 복합 산화물 분말을 제조하였다.

[0036] 상기 분말을 X-선 회절분석에 의해 확인한 결과 X-선 회절 스펙트럼 상에서 확인된 주석 화합물과 관련된 피크들은 주로 SnO_2상에 상응하는 피크들이 주로 관찰되었다 (도 1).

[0037] **시험예 1: Sn/Si 복합산화물 분말을 촉매로 사용하는 젖산으로부터 락타이드의 직접적 제조**

[0038] 제조예 1에서 제조한 Sn/Si 복합산화물 (500 메쉬) 1 g을 고정층 반응기에 충진하고, 75% L-젖산 수용액 (Aldrich사)을 1.5 g/h의 공급속도로 반응기로 주입하고, 동시에 질소를 250 ml/ml의 속도로 투입하였다. 촉매가 충진된 반응기의 온도는 240℃ 및 반응기의 압력은 상압 상태로 유지하면서 280 시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다.

[0039] 수득된 생성물을 기체 크로마토그래피 분석하여 L-젖산의 전환율 95%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산 올리고머 선택성 1% 이하임을 확인하였다 (도 2).

[0040] **실시예 1: Sn/Si 복합산화물로부터 성형촉매(1)의 제조 및 이를 이용한 락타이드의 제조**

[0041] **(1) Sn/Si 복합산화물로부터 성형촉매(1)의 제조**

[0042] 제조예 1에서 제조한 주석/규소 복합산화물 75 g을 콜로이드 실리카 2 중량%가 포함된 수용액 750 ml와 혼합 후 70도에서 교반하면서 수분을 제거하였다.

[0043] 상기 슬러리를 3 mm 크기의 메쉬를 이용하여 압출 성형하고 24시간 동안 볼밀링 후 450도에서 6시간 동안 소성하였다 (도 3).

[0044] **(2) 성형촉매(1)을 이용한 락타이드의 제조**

[0045] 상기 (1)에서 제조된 성형 촉매 1 g을 고정층 반응기에 충진하고, 75% L-젖산 수용액 (Aldrich사)을 1.5 g/h의 공급속도로 반응기에 주입하고, 동시에 질소를 250 ml/min의 흐름속도로 투입하였다. 촉매가 충진된 반응기의 온도는 240℃ 및 반응기의 압력은 상압 상태로 유지하면서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다.

[0046] 수득된 생성물을 기체 크로마토그래피 분석하여 L-젖산의 전환율 93%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 젖산 올리고머의 선택성 1% 이하임을 확인하였다.

[0047] **실시예 2: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(2)의 제조**

[0048] 콜로이드 실리카 2 중량% 대신 4 중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 방법으로 성형 촉매(2)를 제조하였다.

[0049] 실시예 1에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물을 기체 크로마토그래피 분석하여 L-젖산의 전환율 91%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산 올리고머 선택성 1%임을 확인하였다.

[0050] **실시예 3: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(3)의 제조**

[0051] 콜로이드 실리카 2 중량% 대신 6 중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 방법으로 성형 촉매

(3)를 제조하였다.

[0052] 실시예 1에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물의 기체 크로마토그래피 분석으로 L-젖산의 전환율 90%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2% 및 젖산 올리고머의 선택성 1% 이하임을 확인하였다.

[0053] **실시예 4: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(4)의 제조**

[0054] 콜로이드 실리카 2 중량% 대신 10 중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1에서와 동일한 방법으로 성형 촉매(3)를 제조하였다.

[0055] 실시예 1에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물의 기체 크로마토그래피 분석으로 L-젖산의 전환율 87%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산 올리고머 선택성 1% 이하임을 확인하였다.

[0056] **실시예 5: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(5)의 제조**

[0057] **(1) Sn/Si 복합산화물로부터 성형촉매(5)의 제조**

[0058] 제조예 1에서 제조한 주석/규소 복합산화물 75 g을 콜로이드 실리카 1 중량%가 포함된 수용액 750 ml와 혼합 후 70℃에서 교반하면서 수분을 제거하였다.

[0059] 상기 슬러리를 압출기를 이용하여 실린더 형태로 성형하고 110도에서 24시간 동안 건조하였다 (도 4).

[0060] **(2) 성형촉매(5)을 이용한 락타이드의 제조**

[0061] 상기 (1)에서 제조된 성형 촉매 1 g을 고정층 반응기에 충진하고, 75% L-젖산 수용액을 1.5 g/h의 공급속도로 반응기에 주입하고, 동시에 질소를 250 ml/min의 흐름속도로 투입하였다. 촉매가 충진된 반응기의 온도는 240 ℃ 및 반응기의 압력은 상압 상태로 유지하면서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다.

[0062] 수득된 생성물을 기체 크로마토그래피 분석하여 L-젖산의 전환율 95%, L-락타이드의 선택성 97%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 젖산 올리고머의 선택성 1% 이하임을 확인하였다.

[0063] 상기 실시예 1 내지 실시예 5에서, 콜로이드 실리카를 결합제로 사용하여 Sn/Si 복합산화물 분말을 성형하여 제조된 성형체는 양호한 충격 강도를 갖는다.

[0064] 이때, 실리카 결합제의 농도가 증가할수록 성형체의 충격 강도는 증가하지만 젖산 전환율이 약간 감소하였으며, 실리카 결합제의 함량은 Sn/Si 복합산화물 총중량에 대해 40% 이하인 것이 바람직할 수 있다.

[0065] **실시예 6: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(6)의 제조**

[0066] 콜로이드 실리카 1 중량% 대신 감마 알루미나 2 중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 5에서와 동일한 방법으로 실린더 형태의 성형 촉매(6)를 제조하였다.

[0067] 실시예 5에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물의 기체 크로마토그래피 분석으로 L-젖산의 전환율 88%, L-락타이드의 선택성 96%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산 올리고머 선택성 2% 이하임을 확인하였다.

[0068] **실시예 7: Sn/Si 복합산화물로부터 성형 촉매(7)의 제조**

[0069] 콜로이드 실리카 1 중량% 대신 실리카 2 중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 5에서와 동일한 방법으로 실린더 형태의 성형 촉매(7)을 제조하였다.

[0070] 실시예 5에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물의 기체 크로마토그래피 분석으로 L-젖산의 전환율 91%, L-락타이드의 선택성 95%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산

올리고머 선택성 3% 이하임을 확인하였다.

[0071] 실시예 6 및 7은 Sn/Si 복합 산화물의 성형을 위한 결합제로서 콜로이드 실리카 뿐만 아니라 알루미나 및 다른 형태의 실리카를 사용할 수 있음을 보여준다.

[0072] **비교예 1 : 흑연 결합제/압축 성형체를 이용한 락타이드의 제조**

[0073] 실시예 1에서 제조한 Sn/Si 복합산화물 50 g을 흑연 1.5 g과 혼합하고, 300 kg/cm2의 압력으로 압축하여 실린더 형태로 성형하였다 (도 5).

[0074] 실시예 5에서와 동일한 반응 조건에서 120시간 동안 연속적으로 반응을 진행하였다. 수득된 생성물의 기체 크로마토그래피 분석으로 L-젖산의 전환율 76%, L-락타이드의 선택성 95%, 메조-락타이드의 선택성 2%, 및 젖산 올리고머 선택성 3% 이하임을 확인하였다.

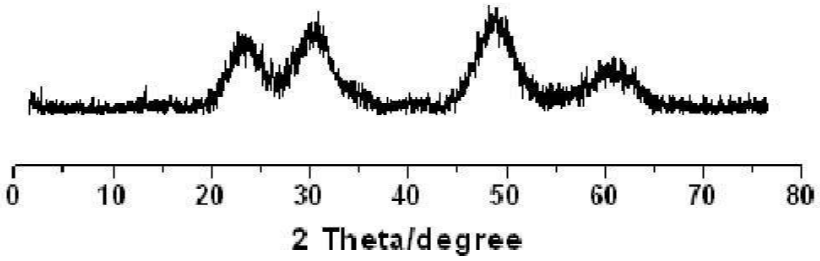
[0075] 본 발명은 상기 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 적용 부위를 변경하여 사용하는 것이 가능하고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형을 할 수 있음은 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다. 따라서, 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.

산업상 이용가능성

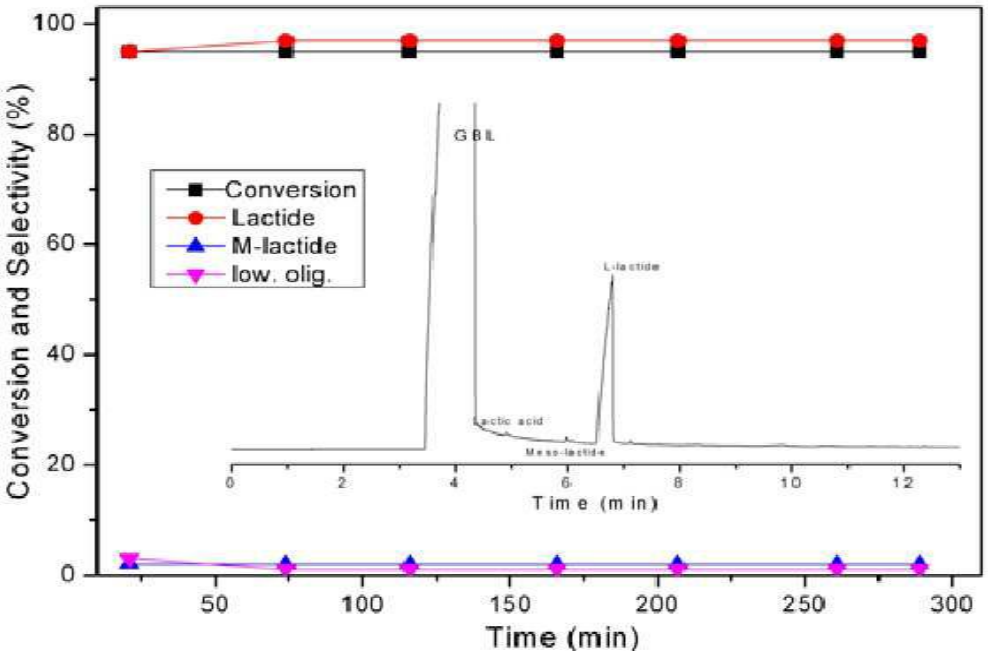
[0076] 본 발명에 따른 젖산으로부터 락타이드 제조용 성형 촉매는 락타이드 제조공정에 이용될 수 있다.

도면

도면1



도면2


Conversion and Selectivity (%)
Time (min)
Conversion
Lactide
M-lactide
low. olig.
GBL
Lactic acid
Meso-lactide
L-lactide
Time (min)

도면3

도면4

도면5