



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년06월02일  
 (11) 등록번호 10-1402226  
 (24) 등록일자 2014년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 29/94* (2006.01) *C07C 31/20* (2006.01)  
*B01J 23/72* (2006.01) *B32B 1/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0091980  
 (22) 출원일자 2012년08월22일  
 심사청구일자 2012년08월22일  
 (65) 공개번호 10-2014-0025249  
 (43) 공개일자 2014년03월04일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020030012738 A  
 Applied Catalysis B: Environmental 119-120  
 (2012) 340-347(\*온라인공개일 2012. 03. 14.)  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**황동원**  
 경기도 안양시 만안구 양화로147번길 7 동원베네  
 스트아파트 102-403  
**팔라즈 카시나단**  
 대전광역시 유성구 신성로 19 한국화학연구원 신  
 기숙사 201호  
**장종산**  
 대전광역시 중구 수침로 138 유등마을아파트  
 103-204  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 9 항

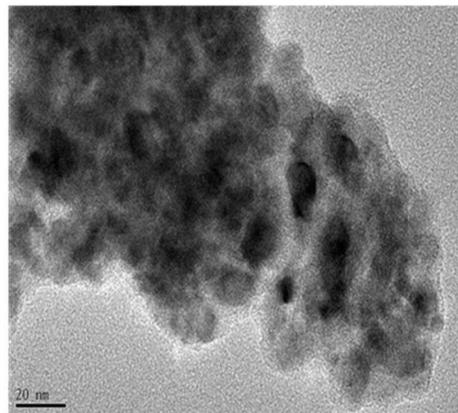
심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 **알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법 및 이에 사용되는 촉매**

**(57) 요약**

본 발명은 구리염 수용액과 나노크기의 콜로이드 실리카를 혼합한 후 알칼리성 침전제를 가하여 복합산화물 침전물을 수득하고, 이를 건조 및 소성하여 제조되는 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용함으로써 낮은 압력, 온도 및 높은 촉매당 공간속도 조건에서도 고수율 및 고선택성으로 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 방법 및 상기 촉매에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1201-B0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 그린화학 촉매기술의 설계 및 공정기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매의 존재 하에서의 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법으로서,

상기 반응은 170 내지 200 ℃의 반응 온도 및 10 내지 40 기압의 반응 압력에서 수행되며,

상기 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매는 구리염 수용액과 나노크기의 콜로이드 실리카를 혼합한 후 알칼리성 침전제를 가하여 복합산화물 침전물을 수득하고, 이를 건조 및 소성하여 제조되며,

상기 CuO는 전체 촉매 중량의 40 내지 90 중량%로 포함되며,

전술한 알킬락테이트는 메틸락테이트, 에틸락테이트, 프로필락테이트 및 부틸락테이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 구리염 수용액은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 및 CuSO<sub>4</sub> 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 염을 증류수에 용해시켜 제조된 것임을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 4**

제 2 항에 있어서,

상기 알칼리성 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이를 첨가하여 슬러리 용액의 pH는 9 내지 11인 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 5**

제 2 항에 있어서,

상기 콜로이드 실리카의 입자크기가 5 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 반응기에 충전하고 수소 기체를 통해 처리한 후, 알킬락테이트와 수소를 공급하여 반응시키는 알킬락테이트의 기상 수소화 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 알킬락테이트의 기상 수소화 반응은 알킬락테이트 공급 속도를 촉매 1kg당 0.1 kg/h 내지 1.0kg/h으로 하여 170 내지 200 ℃의 반응 온도 및 10 내지 40 기압의 반응 압력에서 수행되는 것을 특징으로 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 반응기로 공급되는 수소/알킬락테이트의 몰비는 10 내지 200인 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 9**

제 2 항에 있어서,

상기 구리염 수용액에는, Na, Ca, Zn, Cr, Mn, Ag, Co, Ni, Pt, Pd 및 Ru으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 염을 추가로 첨가되는 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 알킬락테이트는 메틸락테이트 또는 에틸락테이트인 것을 특징으로 하는 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜의 제조방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법 및 이에 사용되는 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리염 수용액과 나노크기의 콜로이드 실리카를 혼합한 후 알칼리성 침전제를 가하여 복합산화물 침전물을 수득하고, 이를 건조 및 소성하여 제조되는 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용함으로써 낮은 압력, 온도 및 높은 촉매당 공간속도 조건에서도 고수율 및 고선택성으로 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법 및 상기 촉매에 관한 것이다

**배경기술**

[0002] 프로필렌 글리콜 (Propylene Glycol or 1,2-Propanediol, 1,2-PDO)은 불포화 폴리에스터 레진의 원료로 주로

사용되고 있으며, 또한 의약품, 화장품 및 음식품 등에서 부동액으로도 널리 사용되고 있다.

- [0003] 프로필렌 글리콜은 상업적으로 고온, 고압에서 프로필렌 옥사이드에 물을 첨가하여 제조하며, 이 때 필요한 프로필렌 옥사이드는 프로필렌의 염화수소 첨가반응이나 히드록퍼옥사이드 공정을 통하여 제조한다 [E.S. Lipinsky, R.G. Sinclair, *Chem. Eng. Prog.* 82 (1986) 26-29]. 그러나, 최근 석유 자원에 기반한 프로필렌의 가격 급등에 따라 친환경적이며 재생가능한 자원으로부터 프로필렌 글리콜을 생산하기 위한 연구가 많은 관심을 받고 있다.
- [0004] 글루코스를 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 240℃, 1500 psi 조건에서 직접 수소화하여 프로필렌 글리콜을 제조하는 기술의 경우, 프로필렌 글리콜의 선택도가 60% 이하로 매우 낮고, 고분자량의 다가 알코올 부산물이 생성되는 문제가 있다 [C.W.Lenth, R.N. Puis, *Ind. & Eng. Chem.* 37 (1945)152-157]. 또한, 글루코스의 직접 발효를 통해 프로필렌 글리콜을 제조하는 기술의 경우, 상온에서 공정을 수행할 수 있는 장점이 있지만 프로필렌 글리콜의 생산성이 4.14 g/L 이하로 매우 낮은 한계가 있다 [N. E. Altaras, D. C. Cameron, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (1999) 1180-1185].
- [0005] 젖산(Lactic Acid)의 경우, 글루코스의 발효를 통해 대량으로 상업적으로 생산이 가능한 장점이 있으며, 현실적으로 이러한 젖산의 수소화를 통해서 프로필렌 글리콜을 제조하는 공정이 가장 경제성이 있다고 보여진다.
- [0006] 젖산을 직접 수소화하는 공정의 경우, 젖산의 OH와 CO 그룹의 강한 반응성으로 인해서 젖산의 올리고머화, 탈수 및 트랜스에스테르화 반응에 의한 부산물이 함께 생성되는 문제점이 있다 [A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502].
- [0007] 한편, 젖산은 알코올과의 에스테르화 반응을 통해서 쉽게 젖산 에스테르를 형성할 수 있기 때문에, 이러한 젖산 에스테르를 수소화하여 프로필렌 글리콜을 제조하는 공정이 더 바람직하다. 아울러 젖산 에스테르 수소화 반응의 경우 200 ℃ 이하에서 수행이 가능하기 때문에, 젖산 직접 수소화 공정 대비 부반응을 억제할 수 있는 장점이 있다 [R. Kumar, S.M. Mahajani, H. Nanavati, S.B. Noronha, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1141-1150].
- [0008] 젖산 에스테르 수소화 반응의 경우, Ru-B/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 55 기압, 150 ℃의 액상 조건에서 10 시간 반응 후 에틸락테이트 전환율 90%, 프로필렌 글리콜 91% 수준의 선택성을 확보하였으나, Ru 귀금속 촉매를 사용함에도 불구하고 전환율 및 선택성이 낮은 문제점이 있다 [G. Luo, S. Yan, M. Qiao, J. Zhuang, K. Fan, *Appl. Catal. A* 275 (2004) 95-102].
- [0009] 또한, Cu/SiO<sub>2</sub> 촉매를 이용하여 에틸락테이트를 기화 (Vaporization) 후 수소화하는 기술의 경우, 촉매중량당 공간속도 (Weight Hourly Space Velocity) 0.125/h, 180 ℃, 50 기압 조건에서 에틸락테이트 전환율은 100%, 프로필렌 글리콜 선택성은 97% 이상의 우수한 결과를 보여주었다 [L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, M. Du, Y. Li, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 204-211]. 그러나, 상기 기술의 경우 50 기압 이상의 고압 조건에서도 프로필렌 글리콜 생산성이 낮은 한계가 있으며, 보다 생산성이 높은 촉매의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 상술한 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명자들은 기존 촉매 대비 낮은 압력, 온도 및 높은 촉매당 공간속도 조건에서도 고수율로 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 방법 및 이에 사용되는 촉매를 개발하기 위하여 연구를 거듭하였고 그 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 기존 촉매 대비 낮은 압력, 온도 및 높은 촉매당 공간속도 조건에서도 고수율 및 고선택성으로 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법 및 이에 사용되는 촉매를 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매의 존재 하에서의 알킬락테이트로부터 프로필

렌 글리콜의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 알킬락테이트로부터의 프로필렌 글리콜을 제조하는데 사용되는 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명에 따른 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매는 구리염 수용액과 5 내지 50 nm의 콜로이드 실리카를 혼합한 후 알칼리성 침전제를 가하여 복합산화물 침전물을 수득하고, 이를 건조 및 소성하여 제조된다.

[0015] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매의 존재 하에서의 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법은 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 반응기에 충전하고 수소 기체를 통해 처리한 후, 알킬락테이트와 수소를 공급하여 반응시키는 알킬락테이트의 기상 수소화 반응에 의해 수행될 수 있다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명은 알킬락테이트와 수소를 반응기로 공급하여 반응시키는 알킬락테이트의 기상 수소화 반응에 의해 프로필렌 글리콜을 제조하는 과정에서 기존 촉매 대비 낮은 압력, 온도 및 높은 촉매당 공간속도 조건에서도 고수율 및 고선택성으로 프로필렌 글리콜을 제조할 수 있는 촉매 및 이를 사용한 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매의 TEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 이하, 본 발명의 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 발명에서는 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매의 존재 하에서의 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명에 따른 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법은 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 고정층 반응기에 충전하고 수소 기체를 통해 처리한 후, 알킬락테이트와 수소를 공급하여 반응시키는 알킬락테이트의 기상 수소화 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0021] 본 발명의 알킬락테이트로부터 프로필렌 글리콜의 제조방법에서 사용되는 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매는 구리염 수용액과 나노크기의 콜로이드 실리카를 혼합한 후 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등의 알칼리성 침전제를 가하여 pH를 9 내지 11로 조절하여 복합산화물 침전물을 수득하고, 이를 건조 및 소성하여 제조된 것임을 특징으로 한다.

[0022] 상기 구리염 수용액은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 및 CuSO<sub>4</sub> 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 염을 증류수에 용해시켜 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 구리염 수용액에는 Na, Ca, Zn, Cr, Mn, Ag, Co, Ni, Pt, Pd 및 Ru으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 염을 추가로 첨가될 수 있다.

[0024] 구리염 수용액과 혼합되는 콜로이드 실리카의 크기는 5 내지 50 nm인 것이 바람직하다. 이와 같은 나노크기의 콜로이드 실리카를 사용함으로써, CuO 입자의 크기를 나노 크기로 조절할 수가 있으며, 촉매 활성성분인 CuO의 분율을 50% 이상으로 높일 수 있다. 또한 CuO-SiO<sub>2</sub> 복합체를 환원 처리 후 형성되는 Cu 금속 성분의 열적 안정성을 높일 수 있다.

[0025] 이와 같은 방법을 이용하여 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하는 경우, CuO의 분산도를 유지하면서 고농도의 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조할 수 있으며, 이를 통해 알킬락테이트의 기상 수소화 반응에서 높은 알킬락테이트 전환율과 높은 프로필렌 글리콜 선택성을 얻을 수 있다.

- [0026] 한편, 기존의 방법에 따라 구리염을 흡드 실리카에 함침법을 사용해서 담지한 촉매를 제조하는 경우, 이러한 촉매에서 CuO는 20% 농도 이상으로 담지될 수 없는 한계가 있다.
- [0027] 본 발명에 따라 제조된 상기 CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매에서 CuO가 차지하는 비율은 전체 촉매 중량의 40 내지 90 중량%가 바람직하다. CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매에서 CuO의 비율이 40 중량% 미만인 경우 알킬락테이트 전환율이 감소하는 문제점이 있으며, CuO의 비율이 90 중량% 초과인 경우 프로필렌 글리콜 선택성이 감소하는 문제점이 있다.
- [0028] 본 발명에서 사용할 수 있는 알킬락테이트의 종류는 메틸락테이트, 에틸락테이트, 프로필락테이트, 부틸락테이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 젖산발효액으로부터 알킬락테이트 생성 속도 및 수소화 반응기의 부피를 고려할 때, 메틸락테이트 또는 에틸락테이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0029] 한편, CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용하여 알킬락테이트를 수소화하는 공정에서 반응 온도는 170 내지 200 °C 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 반응온도가 170 °C 미만인 경우 수소화 반응 속도가 느린 단점이 있으며, 200 °C 초과인 경우 2-프로판올과 같은 부산물의 생성이 증가하는 단점이 있다.
- [0030] CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용하여 알킬락테이트를 수소화하는 공정에서 반응 압력은 10 내지 40 기압에서 수행하는 것이 바람직하다. 반응 압력은 10 기압 이하인 경우 수소화 반응 속도가 느린 단점이 있으며, 40 기압 이상인 경우 2-프로판올과 같은 부산물의 생성이 증가하는 단점이 있다.
- [0031] CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용한 알킬락테이트 수소화 반응에서 알킬락테이트 공급 속도는 촉매 1kg당 0.1 kg/h 내지 1.0 kg/h인 것이 바람직하다. 알킬락테이트 수소화 반응에서 알킬락테이트 공급 속도가 1.0 kg/h 초과인 경우, 알킬락테이트 전환율이 급격히 감소하는 문제점이 있다.
- [0032] CuO-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용한 알킬락테이트 수소화 반응에서 수소/알킬락테이트의 몰비는 10 내지 200인 것이 바람직하다. 수소/알킬락테이트의 몰비가 10 미만인 경우, 알킬락테이트 전환율이 감소하는 문제점이 있으며, 200 초과인 경우 수소 소모량이 증가하는 단점이 있다.
- [0033] 한편, 본 발명은 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.
- [0034] 실시예
- [0035] **실시예 1: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0036] Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 9.1g를 증류수 50ml에 녹이고, 콜로이드 형태의 실리카졸 (Ludox SM-30, 30중량%) 2.5g과 4 °C로 유지한 상태에서 천천히 혼합하였다. 다음 단계로, 0.1N NaOH를 상기 슬러리액의 pH가 9가 될 때까지 천천히 첨가 후 상온에서 12시간, 85 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 상기 과정에서 형성된 침전물을 여과한 후 증류수로 Na 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하고, 120 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 상기 과정에서 제조한 파우더를 600 °C에서 공기 분위기에서 5시간 동안 소성하여 CuO(80 중량%, 이하 단위 생략)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다. 제조된 수소환원 처리된 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 TEM 사진 촬영하여 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면 구리 나노입자가 실리카 표면에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.
- [0037] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25 기압으로 유지하였다. 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 100%, 프로필렌 글리콜 선택성은 99%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [0038] **실시예 2: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0039] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.
- [0040] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5 시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 200 °C, 25기압으로 유지하였다.
- [0041] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 100%, 프로필렌 글리콜 선택성은 95%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0042] **실시예 3: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0043] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.
- [0044] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5 시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 160 °C, 25기압으로 유지하였다.
- [0045] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 95%, 프로필렌 글리콜 선택성은 99%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0046] **실시예 4: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0047] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.
- [0048] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5 시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 5기압으로 유지하였다.
- [0049] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 92%, 프로필렌 글리콜 선택성은 96%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0050] **실시예 5: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0051] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.
- [0052] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5 시간 동안 처리 후, 0.37g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 150cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25기압으로 유지하였다.
- [0053] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 98%, 프로필렌 글리콜 선택성은 99%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0054] **실시예 6: CuO(40)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**
- [0055] Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 1.5g를 증류수 50ml에 녹이고, 콜로이드 형태의 실리카졸 (Ludox SM-30, 30중량%) 2.5g과 4 °C로 유지한 상태에서 천천히 혼합하였다. 다음 단계로, 0.1N NaOH를 상기 슬러리액의 pH가 9가 될 때 까지 천천히 첨가 후 상온에서 12시간, 85 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 상기 과정에서 형성된 침전물을 여과한 후 증류수로 Na 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하고, 120 °C에서 12시간 동안 건조한다. 상기 과정에서 제조한 과

우더를 600 °C에서 공기 분위기에서 5시간 동안 소성하여 CuO(40)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.

[0056] 상기 단계에서 제조한 CuO(40)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25기압으로 유지하였다.

[0057] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 74%, 프로필렌 글리콜 선택성은 98%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0058] **실시예 7: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 메틸락테이트 수소화 반응**

[0059] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.

[0060] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 메틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25기압으로 유지하였다.

[0061] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 메틸락테이트 전환율은 100%, 프로필렌 글리콜 선택성은 99%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0062] **실시예 8: CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 이용한 부틸락테이트 수소화 반응**

[0063] 실시예 1과 동일한 방법으로 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 제조하였다.

[0064] 상기 단계에서 제조한 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 부틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25기압으로 유지하였다.

[0065] 상기 조건에서 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 부틸락테이트 전환율은 100%, 프로필렌 글리콜 선택성은 99%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0066] **비교예 1: Cu(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 이용한 에틸락테이트 수소화 반응**

[0067] Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 3g를 증류수 50ml에 녹이고, 흡드 실리카 10g과 천천히 혼합 후 상온에서 8 시간 동안 교반하였다. 다음 단계로 회전 증발기를 통해서 120 °C에서 물을 제거하면서 건조하였다. 상기 과정에서 제조한 파우더를 600 °C에서 공기 분위기에서 5시간 동안 소성하여 CuO(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 제조하였다.

[0068] 상기 단계에서 제조한 CuO(10)-SiO<sub>2</sub> 담지 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.185g/h로 유량으로 에틸락테이트를 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 180 °C, 25기압으로 유지하였다.

[0069] 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 9%, 프로필렌 글리콜 선택성은 98%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0070] **비교예 2: Cu(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 이용한 젯산 수소화 반응**

[0071] 비교예 1과 동일한 방법으로 CuO(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 제조하였다.

[0072] 상기 단계에서 제조한 CuO(10)-SiO<sub>2</sub> 담지 촉매 0.5g을 고정층 반응기에 넣고, 10% H<sub>2</sub> 기체를 이용하여 290 °C에서 5시간 동안 처리 후, 0.015g/h로 유량으로 젯산을 공급하고, 75cc/min의 유량으로 수소를 공급하였다. 이 때, 반응기의 온도는 200 °C, 30기압으로 유지하였다.

[0073] 100 시간 동안 반응을 진행 후 생성물을 기체크로마토그래피로 분석한 결과, 에틸락테이트 전환율은 99%, 프로필렌 글리콜 선택성은 80%이었고, 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0074]

실시예	전환율(%)	프로필렌 글리콜 선택성 (%)
실시예 1	에틸락테이트 전환율 100	99
실시예 2	에틸락테이트 전환율 100	95
실시예 3	에틸락테이트 전환율 95	99
실시예 4	에틸락테이트 전환율 92	96
실시예 5	에틸락테이트 전환율 98	99
실시예 6	에틸락테이트 전환율 74	98
실시예 7	메틸락테이트 전환율 100	99
실시예 8	부틸락테이트 전환율 100	99
비교예 1	에틸락테이트 전환율 9	98
비교예 2	젯산 전환율 99	80

[0075] 표 1에서 비교예 1과 실시예 1을 비교하면, 에틸락테이트 수소화 반응에서 실시예 1에서 제조된 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용하는 경우, 비교예 1에서 제조된 Cu(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 사용하는 경우에 비해 에틸락테이트 전환율이 10 배 이상 높으면서도 프로필렌 글리콜을 선택적으로 얻을 수 있는 장점이 있다는 것을 알 수 있다.

[0076] 또한, 비교예 2와 실시예 1을 비교하면, 에틸락테이트 수소화 반응에서 실시예 1에서 제조된 CuO(80)-SiO<sub>2</sub> 나노복합체 촉매를 사용하는 경우, 비교예 2에서 제조된 Cu(10)/SiO<sub>2</sub> 담지 촉매를 사용하여 젯산 수소화 반응을 진행하는 경우에 비해 프로필렌 글리콜 선택성이 훨씬 높으며 (80% vs. 99%), 프로필렌 글리콜 생산성도 10배 이상 개선할 수 있는 장점이 있다는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

