



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월22일

(11) 등록번호 10-1536566

(24) 등록일자 2015년07월08일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/72 (2006.01) C07C 29/151 (2006.01)
 C07C 29/94 (2006.01) C07C 31/12 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0069048</p> <p>(22) 출원일자 2013년06월17일
 심사청구일자 2013년06월17일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0146401</p> <p>(43) 공개일자 2014년12월26일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 Ioan-Cezar Marcu, et al., "Catalytic Conversion of Ethanol into Butanol over M-Mg-Al Mixed Oxide Catalysts (M=Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) Obtained from LDH Precursors", Catal Lett, (2012.11.27.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자
 이정호
 대전광역시 유성구 어은로 99 한빛아파트 117-402
 김주남
 대전광역시 서구 신갈마로 46 롯데아파트 113-1305
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **에탄올로부터 1-부탄올 함유 고급 알코올의 제조방법 및 이를 위한 촉매**

(57) 요약

본 발명은 복합 산화물 $M_aCu_bMg_cAl_2O_x$ [식에서, M은 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, $a=0.0\sim 2.0$, $b=0.05\sim 2.0$, $c=3\sim 8$, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄]에 복합산화물 $M_aCu_bMg_cAl_2O_x$ [식에서, M은 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, $a=0.0\sim 2.0$, $b=0.05\sim 2.0$, $c=3\sim 8$, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄] 및/또는 복합산화물 $N_aCu_bMg_cAl_2O_x$ [식에서, N은 Co, Ni, Ru, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속을 나타내고, $a=0.01\sim 2.0$, $b=0.0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄]를 포함하는, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물을 제공한다.

본 발명에 따른 촉매 조성물은 높은 전환율 및 높은 선택성을 가지며, 장기반응 안정성이 높을 뿐만 아니라, 재생 후에도 활성 회복력 및 내구성이 우수하다.

(72) 발명자

신현관

대전광역시 유성구 어은로 99 한빛아파트
128-1001

조경호

경기도 안성시 미양면 보춘3길 8-5

정연재

경기도 수원시 권선구 서수원로 589 삼익3차아파트
305-1804

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1301

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 나노촉매 플랫폼 기술 기반구축사업

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (i)~(iii)의 혼합물 중의 하나를 포함하는 촉매조성물로서, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물:

(i) 하기 화학식 1의 복합 산화물 및 하기 화학식 2의 복합산화물의 혼합물,

(ii) 하기 화학식 1의 복합 산화물 및 하기 화학식 3의 복합산화물의 혼합물, 또는

(iii) 하기 화학식 1의 복합 산화물, 하기 화학식 2의 복합산화물 및 하기 화학식 3의 복합산화물의 혼합물:

[화학식 1]



[상기식에서, M은 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, a=0.0~2.0, b=0.05~2.0, c=3~8, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];

[화학식 2]



[상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 2가지 이상의 금속을 나타내고, a=0.01~2.0, b=0~0.2, c=3~8, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];

[화학식 3]



[상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속을 나타내고, a=0.01~2.0, b=0, c=3~8, x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 전술한 촉매조성물은 전술한 (i) 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 2의 복합산화물의 혼합물이고; 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 2의 복합산화물은 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전술한 촉매조성물은 전술한 (ii) 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물이고; 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물은 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전술한 촉매조성물은 전술한 (iii) 화학식 1의 복합산화물, 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물이고; 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물은 화학식 1의 복합산화물에 대해 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 포함되고, 화학식 2의 복합산화물 대 화학식 3의 복합산화물은 5~95 : 95~5wt%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 전술한 화학식 1 내지 3의 복합산화물들은 Al 전구체 및 Mg 전구체의 혼합물에 각각 사용된 금속 전구체를 추가하여 제조된 히드로탈사이트 구조체를 400~800℃의 온도에서 소성시켜 제조된 것임을 특징으로 하는, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급알코올 제조용 촉매 조성물.

청구항 7

제 1 항에 따른 촉매 조성물의 존재하에, 에탄올을 촉매적 축합반응시켜 1-부탄올을 제조하는 것을 포함하는, 에탄올로부터 1-부탄올 함유 고급알코올을 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 전술한 촉매 조성물은 (i) 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 2의 복합산화물의 혼합물이고; 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 2의 복합산화물은 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는, 에탄올로부터 1-부탄올 함유 고급알코올을 제조하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 전술한 촉매조성물은 (ii) 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물이고; 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물은 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는, 에탄올로부터 1-부탄올 함유 고급알코올을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 에탄올로부터 1-부탄올을 함유한 고급 알코올을 제조하는 방법 및 이를 위한 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 선택된 금속들로 수식된 복합 산화물 촉매의 존재하에 에탄올을 반응시켜 장시간 안정적으로 높은 전환율 및 선택성으로 부탄올 함유 고급 알코올을 제조하는 방법 및 상기 제조방법에 사용되는 고성능 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지구 온난화 대책으로 바이오 연료가 주목받고 있다. 특히 에탄올은 사탕수수나 비트(사탕무) 등으로부터 얻을 수 있는 당을 발효법에 의해 변환시켜 합성하고 있으나, 최근 농림산품의 폐기물, 녹조류, 역새 등 다양한 바이오매스로부터 바이오 에탄올을 합성하는 기술도 확립되어 있는바, 바이오 에탄올의 생산량이 비약적으로 증대됨에 따라 새로운 친환경 원료 물질로 부각되고 있다.

[0003] 현재 석유계 수송용 연료를 대체하기 위한 바이오연료는 바이오에탄올을 중심으로 보급되고 있다. 하지만, 기존의 석유계 연료 기반의 인프라에서는 바이오에탄올이 최적의 연료라 할 수 없다. 바이오에탄올은 에너지 밀도가 상대적으로 낮아 연비가 낮고, 친수성이 강하고 부식성이 높아 유통을 위해서는 저유소에 별도의 저장, 혼합시설을 갖추고 저유소에 수분유입 방지시설을 설치하는 등 인프라를 새롭게 구축해야 하는 문제가 있다. 또한 고농도로 사용하기 위해서는 FFV (Flexible fuel vehicle)라는 특별히 제조된 차량을 사용하여야 하는 문제점이 있다.

[0004] 부탄올은 에탄올에 비하여 에너지밀도가 높아 휘발유와 혼합사용시에 연비 손실이 적을 뿐만 아니라, 에탄올에 비해 증기압, 물에 대한 용해도, 부식성 등의 물성이 유리하여 휘발유의 유통 인프라를 변경하지 않고 사용할 수 있기 때문에, 정유시설에서의 혼합 및 저장이 가능하고 가솔린엔진에 바로 사용할 수 있어 차량의 개조가 필요없다는 등의 장점이 있다.

[0005] 그외에도, 1-부탄올은 페인트, 용매, 가스제 등 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 부틸알데하이드는 가스제용 2-에틸헥사놀을 제조하는데 쓰이는 원료로 사용되고 있다. 부틸알데하이드와 1-부탄올은 현재 석유로부터 얻어지는 프로필렌을 원료로 사용하여 하이드로포르밀화 과정을 거쳐 부틸알데하이드가 생성되고, 이를 수소화하여 1-부탄올을 합성하는 옥소법에 의해 만들어진다.

[0006] 1-부탄올은 바이오 에탄올처럼 생물학적으로 제조할 수도 있지만, (바이오)에탄올로부터 촉매축합반응으로 생산할 수도 있다. 에탄올의 촉매축합반응에 의한 1-부탄올의 제조에 대해서는 아래와 같은 문헌들이 알려져 있다.

[0007] WO 1999/38822 에서는 Ca/P 몰비를 제어한 인산칼슘계 촉매를 사용하여 에탄올을 아세트알데히드, 디에틸 에테

르, 1-부탄올, 1,3-부타디엔 등으로 전환하는 기술을 개시하고 있으나, 전환율이 높지 않고 부탄올에 대한 선택성이 낮다.

- [0008] 문헌 [Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst, Takashi Tsuchida, Jun Kubo, Journal of Catalysis 259 (2008) 183-189]에서는 상이한 Ca/P 몰비의 히드록시아파타이트를 촉매로서 사용하여 에탄올로부터 에틸렌, 1-부탄올 및 1,3-부타디엔을 함유하는 혼합물을 수득하는 것이 개시되어 있지만, 전환율 및 1-부탄올에 대한 선택성이 만족스럽지 못하다.
- [0009] 한국등록특허 제1113050호에서는 인산칼슘계 화합물 촉매의 존재하에 에탄올로부터 1-부탄올, 헥사놀, 옥타놀, 데카놀 등의 고분자 알코올 및 이들의 혼합물을 수득하는 것이 개시하고 있다. 하지만, 인칼슘계 촉매 제조시에 인과 칼슘의 몰비의 세밀한 조절이 필요하다는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 전환율 및 1-부탄올에 대한 선택성이 높지 않다.
- [0010] 한편, 듀폰사는 Al 및 Mg 성분으로 이루어진 히드로탈사이트 화합물에 추가금속성분을 임의로 첨가하여 제조된 히드로탈사이트 구조체를 부분 분해시키거나 완전 분해시키는 조건에서 소성시켜 제조된 촉매계를 이용하여 에탄올로부터 1-부탄올 등을 제조하는 방법을 발표하였다 (PCT/US2008/074004; PCT/US2008/073943; PCT/US2008/074026, PCT/US2009/032197, PCT/US2009/032199 및 미국공개특허 2009/0054672A1). 듀폰사는 Zn, Ni, Pd, Pt, Co, Fe, Cu, Cr, Rh, Ru, Au 및 Ir에서 선택되는 하나 이상의 추가 금속성분을 제안하였지만, 실제로는 추가 금속성분으로서 Cu, Co 또는 Ni를 함유하는 촉매들만 예시하였으며, 게다가 결과적인 측면에서 부탄올 최대 수율은 19.7%에 불과하고, 촉매 수명이 급격히 떨어지는 결과들을 예시하고 있다.
- [0011] 또한, Cu-Mg-Al 혼합 산화물계 촉매를 사용하여 부탄올을 합성하는 방법(Catalysis Today 147 (2009) 231-238)이 이미 개시되어 있으나, 이 논문에서 단순 공침법으로 제조된 촉매는, 상술한 선행기술에서 히드로탈사이트를 거쳐 소성에 의해 제조되는 복합산화물 형태의 촉매계와는 제조방법이 상이하고, 전환율과 부틸알데하이드 및 1-부탄올의 선택도가 현저하게 낮아지는 문제가 있다.
- [0012] 그 외, MgO-K₂CO₃-CuCrO_x 촉매하에서 13%의 에탄올 전환율에 47%의 1-부탄올을 얻는 기술(J. Org. Chem., 1957(11), 540-542) 및 알칼리 금속으로 수식된 L형 제올라이트 하에서 저급 알코올을 축합하여 고급 알코올을 얻는 기술(USP 5300695)이 공지되어 있다.
- [0013] 그러나 지금까지 공개된 촉매들은 공업용 촉매로서 활용하기에는 성능이 매우 미흡하며, 공업적인 활용성을 갖기 위해서는 부생성물의 생성을 억제시키면서 에탄올의 전환율 및 주생성물의 선택도를 보다 향상시키고, 특히 촉매의 장기 반응 안정성 문제를 해결해야 할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명자들은 촉매적 축합반응에 의해 에탄올로부터 1-부탄올을 함유 고급 알코올을 제조하는 기술에 대해 연구를 진행하면서, 에탄올 전환율 및 1-부탄올 함유 고급 알코올의 선택성이 우수하고 또한, 장기반응 안정성 및 재생에 따른 활성 회복과 내구성이 우수하여 공업적으로 활용성이 높은 촉매를 개발하기 위해 노력하였다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 하기 화학식 1의 복합산화물을 포함하는 촉매에 화학식 2의 복합산화물 및/또는 화학식 3의 복합산화물을 혼합하여 수득된 촉매조성물의 존재하에 에탄올을 반응시켜 1-부탄올 함유 고급 알코올을 높은 전환율 및 선택성으로 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $M_aCu_bMg_cAl_2O_x$

[0018] [상기식에서, M은 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, a=0.0~2.0 (바람직하게는 0.0~1.0), b=0.05~2.0 (바람직하게는 0.1~1.0), c=3~8 (바람직하게는 4~6), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];

[0019] [화학식 2]

- [0020] $N_aCu_bMg_cAl_2O_x$
- [0021] [상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 2가지 이상의 금속을 나타내고, $a=0.01\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.02\sim 1.0$), $b=0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];
- [0022] [화학식 3]
- [0023] $N_aCu_bMg_cAl_2O_x$
- [0024] [상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속을 나타내고, $a=0.01\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.02\sim 1.0$), $b=0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄].

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 화학식 1의 복합산화물에 화학식 2의 복합산화물 및/또는 화학식 3의 복합산화물을 적절히 조합 및 혼합하여 제조된 촉매 조성물의 존재하에 에탄올을 촉매적 축합 반응시켜 1-부탄올 함유 고급 알코올을 높은 전환율 및 높은 선택성으로 수득할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매조성물은 장기반응안정성이 높을 뿐만 아니라, 재생 후에도 활성 회복력 및 내구성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 첫 번째 목적은 하기 화학식 1의 복합산화물, 및 화학식 2의 복합산화물 및/또는 화학식 3의 복합산화물을 포함하는 촉매 조성물로서, 에탄올의 촉매적 축합반응에 의한 1-부탄올 함유 고급 알코올 제조용 촉매 조성물을 제공하는 것이다:
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $M_aCu_bMg_cAl_2O_x$
- [0029] [상기식에서, M은 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, $a=0.0\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.0\sim 1.0$), $b=0.05\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.1\sim 1.0$), $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];

- [0030] [화학식 2]
- [0031] $N_aCu_bMg_cAl_2O_x$
- [0032] [상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 2가지 이상의 금속을 나타내고, $a=0.01\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.02\sim 1.0$), $b=0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄];

- [0033] [화학식 3]
- [0034] $N_aCu_bMg_cAl_2O_x$
- [0035] [상기식에서, N은 Co, Ni, Ru, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속을 나타내고, $a=0.01\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.02\sim 1.0$), $b=0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄].

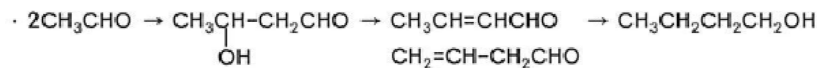
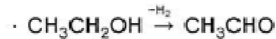
- [0036] 이 때, 화학식 3의 복합산화물은 구체적으로 $Co_aCu_bMg_cAl_2O_x$, $Ni_aCu_bMg_cAl_2O_x$, $Ru_aCu_bMg_cAl_2O_x$, $Pd_aCu_bMg_cAl_2O_x$ 또는 $Pt_aCu_bMg_cAl_2O_x$ [각각의 식에서, $a=0.01\sim 2.0$ (바람직하게는 $0.02\sim 1.0$), $b=0\sim 0.2$, $c=3\sim 8$ (바람직하게는 $4\sim 6$), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 복합 산화물을 의미하며, 더욱 바람직하게는, $Co_aMg_cAl_2O_x$, $Ni_aMg_cAl_2O_x$, $Ru_aMg_cAl_2O_x$, $Pd_aMg_cAl_2O_x$ 또는 $Pt_aMg_cAl_2O_x$ [식에서, a, c 및 x는 상기 정의된 바와 동일함]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 복합산화물을 의미한다.

- [0037] 본 발명의 두 번째 목적은 화학식 1의 복합산화물에, 화학식 2의 복합산화물 및/또는 화학식 3의 복합산화물을 추가 또는 혼합하여 제조된 촉매 조성물의 존재하에, 에탄올을 촉매적 축합반응시켜 1-부탄올 함유 고급알코올

을 제조하는 것을 포함하는, 에탄올로부터 1-부탄올 함유 고급 알코올을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0038] 이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0039] 공지된 기술항에서 전술한 바와 같이 Mg-Al로 이루어진 산화물 촉매는 그것이 Mg-Al 히드로탈사이트 화합물로부터 소성 과정을 거쳐 유도되든지 또는 (수)산화물 형태로 공침시켜 제조하든지 에탄올을 축합시키는 기능이 있다. 그러나 Mg-Al 산화물 촉매는 활성이 낮고, 쉽게 비활성화 되어 촉매 성능이 급격히 떨어진다. 지금까지 대부분의 특허 및 문헌에서는 Mg-Al로 조성으로 구성된 촉매의 성능을 개선시키기 위해 히드록실 작용기에 대해 탈수소 능력이 우수한 Cu 성분을 Mg-Al 산화물에 추가한 Cu-Mg-Al 조성을 갖는 촉매를 공지하고 있다. 이것은 에탄올로부터 1-부탄올을 함유한 고급(higher) 알코올을 제조하기 위해서는, 에탄올이 일차적으로 탈수소되어 아세트알데하이드가 생성되고 이것이 알돌 축합 되는 과정을 거쳐야 함으로 당연하다.



[0040]

[0041] 또한, Mg-Al에 Cu성분이 추가 되었을 때, 알콜간 탈수 반응에 의해 에테르 화합물이 부생되는 것을 억제하는 긍정적인 효과도 있다.

[0042] 반면에, 촉매의 탈수소 능력의 배가는 알콜과 알데하이드 화합물로부터 유도 될 수 있는 여러 부반응이 촉진되는 결과로서 1-부탄올의 선택성이 떨어지는 문제가 있다. 예를 들어 아세탈 화합물이나, 에스테르화합물류(에틸아세테이트, 에틸부틸레이트, 부틸부틸레이트 등)의 부생이 커진다. 이를 완화시키기 위한 목적으로 Co, Ni 등의 성분을 추가하여 촉매 성능을 개선시키고 있다.

[0043] 본원 발명자들은 상기한 관점에서 탈수소 능력보다는 수소화 능력이 Cu 성분에 비해 상대적으로 우수한 Co, Ni 등의 성분을 추가하여 개량 했을 시, 구리 성분 대비 상기 성분 등의 함량이 많을 때는 촉매 활성이 급격히 떨어지며, 낮을 때는 선택성 개선 효과가 미미하였고, 또한 촉매 성능이 운전 시간 경과에 따라 감소하는 비율이 커서 촉매의 장기반응안정성이 현격히 낮아짐을 확인하였다.

[0044] 본원 발명에 있어서 화학식 1의 촉매는 상술한 점을 고려한 촉매 조성으로 Al:Mg의 원자비가 2 : 3 ~ 8인 조성의 산화물에서 Cu의 원자비는 0.05 ~ 2.0 바람직하게는 0.1 ~ 1.0 범위에서 사용하는 것이 효율적이었으며, 이 보다 낮을 때는 전환율 개선 효과가 없었고, 높을 때는 알데하이드류 및 에스테르류의 부생이 많은 특징을 보였다.

[0045] 화학식 1에서 상술한 Cu-Mg-Al 성분으로 이루어진 조성 촉매를 단독으로 사용하거나 또는 여기에 M 성분으로 Cr, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt 성분 중에서 선택된 하나 이상의 성분으로 수식된 조성 촉매를 사용할 수 있다. 이 때, M 성분 중에 Cr는 구리와 함께 알콜의 탈수소 능력을 배가시키는데 도움이 되는 성분으로 잘 알려져 있으며, 사용량은 구리의 원자비와 같은 동량 까지 사용할 수 있다. M 중 Cr 이 외의 성분은 구리 대비 50% 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 상술한 바와 같이 과량 사용시 에탄올의 전환율 및 장기반응안정성을 감소시키는 특징을 보이기 때문이다.

[0046] 한편, 본원 발명자들은 Mg-Al 산화물을 Co, Ni, Ru, Re, Pd 및 Pt 등과 같이 탈수소능력보다는 수소화능력이 상대적으로 큰 성분으로 개량 했을 때에 에탄올의 전환율이 Mg-Al 산화물 촉매에 비해 매우 떨어지며, 또한, 디에틸 에테르와 같은 에테르류의 부생이 증가하는 부정적인 경향은 있지만, 알데하이드류 및 에스테르 화합물의 부생이 현격히 줄어들어 1-부탄올의 선택성이 높아지는 것을 확인하였다.

[0047] 본 원 발명에 있어서, 화학식 2 및 화학식 3의 복합산화물은 상술한 점을 고려한 조성 촉매로서 화학식 3의 복합산화물은 $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Cu}_b\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Ru}_a\text{Cu}_b\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Pd}_a\text{Cu}_b\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$ 또는 $\text{Pt}_a\text{Cu}_b\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$ [식에서, a=0.01~2.0 (바람직하게는 0.02~1.0), b=0~0.2, c=3~8 (바람직하게는 4~6), x는 화합물의 전체 산화수를 맞추는 수를 나타냄]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 복합산화물을 의미할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, $\text{Co}_a\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Ru}_a\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$, $\text{Pd}_a\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$ 또는 $\text{Pt}_a\text{Mg}_c\text{Al}_2\text{O}_x$ [식에서, a, c 및 x는 상기 정의된 바와 동일함]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 복합산화물을 의미한다. 즉, 화학식 3의 복합산화물 촉매는 N 성분이 각자 독자적으로 Mg-Al 산화물과 복합 산화물을 이루는 조성 촉매를 의미하며, 화학식 2의 복합산화물 촉매는 상기 N 성분 중 적어도 2개 이상이 Mg-Al 산화물과 복합 산화물을 이루는 조성 촉매를 의미한다.

- [0048] 화학식 2 및 화학식 3의 복합산화물에서 N 성분의 함량은, Mg:Al의 원자비가 2 : 3~8인 조성에서, 일반적으로 0.05~2.0, 바람직하게는 0.1~1.0의 범위내에서 사용할 수 있다. 상기 범위보다 낮은 경우에는 선택성의 개선 효과가 저하되고, 상기 범위보다 높은 경우에는 전환율의 감소가 커진다.
- [0049] 화학식 2 및 화학식 3의 조성을 갖는 촉매에서, 에탄올 전환율을 조절하기 위해 구리 성분을 소량 추가 할 수 있으며, 그 함유량 (즉 b의 값)은 0.0~0.2의 범위에서 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 범위보다 높은 경우 1-부탄올 함유 고급 알코올의 선택성 개선 효과가 감소한다.
- [0050] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 에탄올을 축합시켜 1-부탄올 함유 고급 알코올을 제조하는 공정에서, 에탄올 전환 반응에서 각자 뚜렷한 특징을 나타내는 화학식 1과 화학식 2 및 화학식 3의 조성을 갖는 복합산화물들을 물리적으로 혼합시켜 제조한 촉매를 사용하는 경우, 반응물인 에탄올의 전환율 및 생성물인 1-부탄올 함유 고급 알코올의 선택성을 동시에 향상시키고 장기 반응 안정성이 우수한 촉매를 제공할 수 있다.
- [0051] 예를들면, 화학식 1의 복합산화물과 화학식 2의 복합산화물을 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 물리적으로 혼합시켜 제조된 복합산화물들의 혼합물을 예시할 수 있다. 마찬가지로, 화학식 1의 복합산화물과 화학식 3의 복합산화물을 5~50wt% : 95~50wt%의 비율로 물리적으로 혼합시켜 제조된 복합산화물들의 혼합물을 예시할 수 있다. 이때, 화학식 1의 복합산화물의 함유량이 상기 범위보다 많으면 에탄올 전환율 측면에서는 유리하나 선택성이 낮고, 상기 범위보다 적으면 에탄올의 전환율 및 장기반응안정성이 저하된다는 문제점이 발생한다.
- [0052] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 전술한 촉매조성물은 화학식 1의 복합산화물에 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물을 첨가하여 제조될 수 있다. 이 경우, 화학식 1의 복합산화물에 대해 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물은 5~50wt% : 95~50wt%, 특별하게는 10~50wt% : 90~50wt%의 비율로 포함될 수 있다. 전술한 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물의 혼합물에서 화학식 2의 복합산화물에 대해 화학식 3의 복합산화물은 5~95 : 95~5wt%, 특별하게는 10~90 : 90~10wt%의 비율로 포함될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 화학식 1의 복합산화물, 화학식 2의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물은 서로 상이한 조성을 가지며, 특히 화학식 1의 복합산화물 및 화학식 3의 복합산화물은 서로 상이한 금속성분 및/또는 조성을 갖도록 선택되는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 화학식 1~3의 복합산화물들은 먼저 각각의 금속의 전구체들로부터 히드로탈사이트 화합물을 제조한 후, 다음으로 소성 과정을 거침으로써 제조될 수 있다. 또다르게는, 화학식 1~3의 복합산화물들은 먼저 각각의 금속의 전구체들로부터 공침 과정에 의해 (수)산화물을 제조한 후, 다음으로 소성 과정을 거침으로써 제조될 수 있다. 공침법에 의해 (수)산화물 형태를 먼저 제조하는 경우, 공침제 및 촉매 성분 전구체로부터 제공되는 불필요한 양이온 및/또는 음이온을 슬러리로부터 제거하기 위한 세정 과정이 매우 어렵다. 따라서, 촉매 제조 과정의 공정적인 측면에서 판단하면, 히드로탈사이트 형태를 먼저 제조하는 과정을 거치는 것이 더욱 효율적일 수 있다.
- [0055] +2 및 +3가 금속양이온을 포함한 히드로탈사이트 화합물의 제조 방법은 문헌 및 특허 등에 잘 공지되어있다 (Ref.Catalysis today 11(2)173-301(1991), Journal of catalysis 173,115-121(1998), US7705192). 이들 문헌은 참고로 본 발명에 혼입된다.
- [0056] 다만, 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3의 조성을 갖는 금속함유 복합산화물을 히드로탈사이트 경로 또는 (수)산화물 경로로 제조하더라도, 산화물을 제조하기 위한 소성 과정은 동일하게 진행할 수 있다. 소성은 예를들면 300~800℃, 바람직하게는 450~700℃, 특별하게는 550~650℃의 온도에서 1~20시간, 바람직하게는 3~10시간 동안 소성시키는 것이 촉매 성능을 발현시키는데 효율적이다. 특히, 히드로탈사이트 경로로 제조되는 경우에, 카보네이트 음이온을 완전 분해시켜 제거하는 것이 필요할 수 있다.
- [0057] 상기의 조건에서 제조된 화학식 1과 화학식 2 및 화학식 3의 금속 함유 복합 산화물은 본 발명에 따라 에탄올 축합 촉매로 사용하기 위해서는 물리적인 혼합 과정을 거칠 수 있는데, 이를 위한 각 조성 산화물 분말의 입자 크기는 50메쉬 이하, 바람직하게는 70메쉬 이하, 특별하게는 100메쉬로 분쇄하여 사용하는 것이 필요하다.
- [0058] 본 발명에 따른 촉매 조성물의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 분말 형태 그 자체로 사용할 수도 있고, 고정상에서 기상 반응을 시킬 경우에는 임의의 성형 보조제를 병용하여 구형, 펠렛, 원통, 막대 등의 성형체로 형태화하여 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 복합산화물들은 입자 또는 분말 형태를 가질 수 있으며, 이들은 균질 혼

합물의 형태로 혼합 및/또는 혼련한 다음, 바라는 형태로 성형하는 것이 바람직하다.

[0060] 아래에, 본 발명에 따른 촉매조성물을 사용하여 에탄올을 촉매적으로 축합시켜 1-부탄올을 함유 고급 알코올을 제조하는 반응에 대해 기술한다.

[0061] 에탄올의 촉매적 축합반응은 아래의 단계를 포함하는 방법에 의해 수행될 수 있다:

[0062] (1) 촉매조성물을 반응기에 충전하고,

[0063] (2) 에탄올을 특정한 반응온도 및 반응압력을 유지하면서 상기 반응기에 공급하여 에탄올의 촉매적 축합반응을 수행하고,

[0064] (3) 상기 에탄올과 동시에 추가 가스를 반응기에 공급하고,

[0065] (4) 수득된 부탄올을 분리 또는 정제함.

[0066] 에탄올의 촉매적 축합반응은 기체상 또는 액체상에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 기체상에서 수행된다.

[0067] 상술한 에탄올의 촉매적 축합반응의 반응온도 및 반응압력은 특별히 제한되지 않지만, 반응온도는 일반적으로 150 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 350°C의 온도에서 선택될 수 있으며, 반응압력은 일반적으로 상압 내지 300 psi, 바람직하게는 상압 내지 200 psi, 특별하게는 상압 내지 10~100 psi의 압력에서 선택될 수 있다. 반응온도가 상기 범위보다 낮으면 에탄올의 전환율이 낮아져서 생성물의 수율이 저하되며, 반응온도가 상기 범위보다 높아지면 메탄, C2, C3 및 C4의 포화 및 불포화 탄화수소의 생성으로 선택성이 저하될 우려가 있다. 또한, 반응 압력이 상기 범위보다 높으면, 전환율이 감소될 수 있다.

[0068] 상술한 에탄올의 촉매적 축합반응은 촉매의 활성 유지를 위해 수소, 질소 또는 이들의 혼합물로 구성된 균에서 선택되는 가스의 존재 하에 수행할 수 있다. 경우에 따라, 상기 가스는 산소, 이산화탄소 및 불활성 가스로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 가스를 더욱 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 촉매조성물을 사용하여 에탄올의 촉매적 축합반응을 수행할 수 있는 반응기는 특별히 한정되지 않지만, 공업적인 측면에서 고정층 연속 반응기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0070] 수득된 부탄올 및 헥사놀 등의 정제 또는 분리는 당 업계에 통상적으로 알려진 방법, 예를들면 증류, 추출 등의 방법으로 수행될 수 있다.

[0071] 본 발명의 명세서에 있어서, 상술한 반응온도 및 반응압력은 반응기 내의 온도 및 압력을 의미할 수 있다.

[0072] 본 발명은 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명된다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 주어진 것으로 어떠한 방식으로든 본 발명을 한정하지 않으며, 이들의 변형 또는 변경은 모두 본 발명의 범주에 포함된다.

[0073] 제조예 1 : $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 의 제조

[0074] 4.65g의 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 143.24g의 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 72.27g의 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 탈이온수에 용해시켜 용액 A를 제조한다. 91.87g의 Na_2CO_3 을 탈이온수에 용해시켜 용액 B를 제조한다. 2M NaOH 용액 (용액 C)을 준비한다.

[0075] 비이커에 200ml의 탈이온수를 붓고, 용액 A 및 용액 B를 동시에 적하하여 공침 과정을 수행하고, 이동안 용액 C를 이용하여 pH 9.5를 유지한다. 용액 A 및 용액 B가 모두 적하되면 pH를 10.0~10.2 으로 맞추고, 대략 30분 동안 교반한 후에 pH를 재확인한다.

[0076] 결과된 반응혼합물을 60°C에서 12시간 이상 숙성하고, 여과 및 세척하고, 100°C에서 5시간 이상 건조하고, 600°C에서 6시간 동안 소성하여, 상기 조성식을 갖는 복합산화물을 수득하였다.

[0077]

[0078] 제조예 2 : $Cr_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 의 제조

[0079] 2.21g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 68.08g의 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 34.34g의 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 탈이온수에 용해시켜 용액 A를 제조한다. 44.63g의 Na_2CO_3 을 탈이온수에 용해시켜 용액 B를 제조한다. 2M NaOH 용액 (용액 C)을 준비하고, 3.67g의 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 탈이온수에 용해시켜 용액 D를 제조한다.

- [0080] 비이커에 100ml의 탈이온수를 붓고, 용액 A 및 용액 B를 동시에 적하하여 공침 과정을 수행하고, 이동안 용액 C를 이용하여 pH 9.5를 유지한다. 용액 A 및 용액 B가 모두 적하되면 pH 10~10.2으로 맞추고, 대략 30분 동안 교반한 후에 pH를 재확인한다. 결과된 반응혼합물을 60℃에서 12시간 이상 수열 숙성하고, 온도를 감온하여 실온에서 용액 D를 적하하고, 이동안 용액 C를 이용하여 pH 9.5를 유지한다.
- [0081] 결과된 반응혼합물을 가온하여 80℃에서 5시간 동안 숙성하고, 여과 및 세척하고, 100℃에서 5시간 이상 건조하고, 600℃에서 6시간 동안 소성하여, 상기 조성식을 갖는 복합산화물을 수득하였다.
- [0082] 제조예 3 : $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 의 제조
- [0083] 용액 A에 질산구리(Cu) 대신에 질산코발트(Co) 및 질산니켈(Ni)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 진행하여, 상기 조성식을 갖는 복합산화물을 수득하였다.
- [0084] 제조예 4 : $\text{Ru}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 의 제조
- [0085] 69.12g의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 34.87g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 탈이온수에 용해시켜 용액 A를 제조한다. 45.22g의 Na_2CO_3 을 탈이온수에 용해시켜 용액 B를 제조한다. 2M NaOH 용액 (용액 C)을 준비하고, 2.26g의 $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 탈이온수에 용해시켜 용액 D를 제조한다.
- [0086] 비이커에 100ml의 탈이온수를 붓고, 용액 A 및 용액 B를 동시에 적하하여 공침 과정을 수행하고, 이동안 용액 C를 이용하여 pH 9.5를 유지한다. 용액 A 및 용액 B가 모두 적하되면 pH 10~10.2으로 맞추고, 대략 30분동안 교반한 후에 pH를 재확인한다. 결과된 반응혼합물을 60℃에서 12시간 이상 숙성하고, 온도를 감온하여 실온에서 용액 D를 적하하고, 이동안 용액 C를 이용하여 pH 9.5를 유지한다.
- [0087] 결과된 반응혼합물을 다시 가온하여 80℃에서 5시간 동안 숙성하고, 여과 및 세척하고, 100℃에서 5시간 이상 건조하고, 600℃에서 6시간 동안 소성하여, 상기 조성식을 갖는 복합산화물을 수득하였다.
- [0088] 제조예 5~10
- [0089] 상기 제조예 1에서와 동일한 방법을 사용하여, 다음 조성식을 갖는 복합산화물을 각각 제조하였다: $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 5), $\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 6), $\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 7), $\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 8), $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.6}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 9) 및 $\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.18}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 10)
- [0090] 제조예 11 : $\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 의 제조(수산화물 경로로 제조)
- [0091] 5.38g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 69.45g의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 35.0g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 탈이온수에 용해시켜 용액 A를 제조한다. 5M NaOH 용액(용액 B)을 준비한다.
- [0092] 비이커에 100ml의 탈이온수를 붓고, 용액 A 및 용액 B를 동시에 적하하여 공침 과정을 수행한다. 이 때, pH를 9~10 범위에서 유지하였다. 공침 과정 완료 후 pH를 10.0~10.2 으로 맞추고 30분정도 교반 후에 pH를 재 확인한다. 이 후, 80℃에서 12시간 이상 숙성 과정을 수행한다. 여과 및 세척을 실시하고, 100℃에서 5시간 이상 건조시킨 후, 600℃에서 6시간 동안 소성시켜 촉매를 제조하였다.
- [0093] 비이커에 100ml의 탈이온수를 붓고, 용액 A 및 용액 B를 동시에 적하하여 공침 과정을 수행하고, 이동안 pH를 9~10의 범위에서 유지한다. 공침 과정이 완료되면, pH 10~10.2 로 맞추고, 대략 30분 동안 교반한 후에 pH를 재확인한다.
- [0094] 결과된 반응혼합물을 80℃에서 12시간 이상 숙성하고, 여과 및 세척하고, 100℃에서 5시간 이상 건조하고, 600℃에서 6시간 동안 소성하여, 상기 조성식을 갖는 복합산화물 촉매를 수득하였다.
- [0095] 상기 제조예들에서 수득된 복합산화물들은 입자 크기를 100메쉬 이하로 일정하게 분쇄하여 하기 실시예에서 사

용된다.

- [0096] 실시예 1 : 20wt% $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ + 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
- [0097] 20중량%의 $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 1) 및 80중량%의 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 3)을 균일하게 혼합하고, 타정 방법으로 성형하고, 20~40 메쉬 크기로 파쇄 및 선별하여 촉매 분말을 제조하였다.
- [0098] 상기 촉매 분말 2g을 1/2 인치 관형 반응기에 충전하고, 5% 수소 분위기 하에서 270℃에서 활성화시켰다.
- [0099] 에탄올을 $\text{WHSV}=0.6\text{hr}^{-1}$ 의 도입 속도로 수소 및 질소의 혼합 가스(50%:50% v/v)와 함께 공급하면서 연속 반응을 수행하였다. 반응 온도는 270~280℃, 반응 압력은 15~60 psi 범위에서 조절하였다.
- [0100] 생성물을 가스크로마토그래피로 측정하여 정량적으로 분석하고, 취득된 반응성 실험 결과는 하기 표 2에 기재한다.
- [0101] 반응물(에탄올)의 전환율(%) 및 생성물(1-부탄올)의 선택성은 하기 수학적 식 1 및 2에 의해 각각 계산되었다.
- [0102] [수학적 식 1]
- [0103] 반응물 전환율(%) = (반응한 에탄올의 카본 몰수/반응물 전체 카본 몰수)100
- [0104] [수학적 식 2]
- [0105] 생성물 선택성(%) = (생성물의 카본 몰수/반응한 에탄올의 카본 몰수)100
- [0106] 실시예 2 : 20wt% $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ + 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
- [0107] 20중량%의 $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 1) 및 80중량%의 $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 5)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 절차에 따라 에탄올 전환반응을 수행하였다. 반응성 실험 결과는 표 2에 기재한다.
- [0108] 실시예 3 : 20wt% $\text{Cr}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ + 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
- [0109] 20중량%의 $\text{Cr}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 2) 및 80중량%의 $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ (제조예 5)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 절차에 따라 에탄올 전환반응을 수행하였다. 반응성 실험 결과는 표 2에 기재한다.
- [0110] 실시예 4~6
- [0111] 제조예 1, 제조예 4 및 제조예 7~8에서 취득된 복합산화물을 표 1에 기재된 종류 및 함량으로 함유하는 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 실질적으로 동일한 절차 및 공정조건에 따라 에탄올 전환 반응을 실시하였다. 반응성 실험 결과는 표 2 및 표 3에 기재한다.

표 1

실시예 번호	복합산화물 제조예 번호	촉매 조성 및 함량
실시예 1	제조예 1 제조예 3	20wt% $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
실시예 2	제조예 1 제조예 5	20wt% $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
실시예 3	제조예 2 제조예 5	20wt% $\text{Cr}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$ 80wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$

실시예 4	제조예 1 제조예 4	20wt% $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 80wt% $Ru_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$
실시예 5	제조예 1 제조예 7	10wt% $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 90wt% $Ni_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$
실시예 6	제조예 1 제조예 8	20wt% $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 80wt% $Ni_{0.4}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$
실시예 7	제조예 1 제조예 5 제조예 7	20wt% $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 40wt% $Co_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ 40wt% $Ni_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$

표 2

구분	온도 (°C)	압력 (psi)	Con (%)	원백성 (%)							
				Hexanal	1-Heptanol	1-Octanol	2-Ethylhexanol	Diethyl ether	EtOH*		
실시예 1	270	15	42.1	10.1	47.7	1.7	5.9	0.5	0.5	0.1	8.0
		30	41.6	7.6	53.1	1.3	7.1	0.6	0.6	0.2	7.5
		45	39.7	6.0	56.7	0.8	7.5	0.6	0.6	0.3	8.0
		60	37.9	4.9	59.2	0.7	7.2	0.6	0.5	0.4	8.5
실시예 2	270	60	42.7	5.7	55.6	0.7	7.4	0.8	0.7	0.4	9.0
		15	41.2	9.6	59.8	3.0	8.1	0.7	0.6	0.1	4.2
		30	38.3	8.2	57.6	2.6	7.6	0.5	0.5	0.1	4.6
		45	36.0	6.0	62.6	2.0	7.6	0.5	0.3	0.2	5.1
실시예 3	280	60	34.2	4.9	65.3	2.0	7.5	0.4	0.3	0.2	5.5
		60	37.4	6.4	60.7	2.5	6.8	0.3	0.2	0.3	6.7
		15	40.6	11.2	47.5	3.7	4.9	0.1	0.3	0.0	7.8
		30	38.4	8.0	53.5	3.3	5.6	0.1	0.2	0.1	8.9
실시예 3	270	45	37.3	6.5	55.3	3.0	5.8	0.1	0.2	0.1	9.8
		60	35.3	5.1	58.7	3.0	5.4	0.1	0.2	0.2	10.6
		60	40.6	6.1	53.9	3.6	5.8	0.1	0.8	0.2	11.6

(*기타: Acetaldehyde, 2-Butanone, Crotonal, Acetone, 2-Butanol, Octanal, 2-Ethylhexanal)

표 3

구분	온도 (°C)	압력 (psi)	Conv (%)	선택성 (%)							
				Butanal	1-Butanol	Hexanal	1-Hexanol	1-Octanol	2-Butylhexanol	Diethyl ether	Ester [*]
실시예 4	270	15	43.2	12.8	47.2	3.7	5.8	0.3	0.3	0.1	5.1
		30	42.1	9.2	54.3	2.8	7.2	0.4	0.4	0.1	4.8
		45	39.0	7.1	58.2	2.4	7.2	0.3	0.4	0.2	5.3
실시예 5	270	60	38.4	5.9	60.9	2.2	7.5	0.4	0.4	0.1	5.4
		60	42.1	7.2	56.7	2.7	7.0	0.3	0.5	0.2	6.1
실시예 6	280	15	40.4	12.6	49.5	3.4	7.7	0.9	0.5	0.1	3.0
		30	35.1	9.4	57.8	2.4	7.7	0.5	0.4	0.1	2.9
		45	35.7	8.0	60.0	2.0	8.3	0.5	0.4	0.2	3.1
실시예 6	280	60	30.4	6.6	64.7	1.5	6.2	0.2	0.2	0.2	3.9
		60	36.5	8.3	60.5	2.1	6.7	0.2	0.1	0.2	4.3
실시예 6	270	15	45.4	11.9	45.0	3.8	5.7	0.6	0.3	0.0	6.7
		30	42.9	9.2	51.5	3.2	6.5	0.3	0.3	0.1	6.7
		45	40.4	7.1	56.1	2.8	6.7	0.3	0.3	0.1	7.1
실시예 6	280	60	40.0	5.9	58.7	2.7	7.2	0.3	0.3	0.1	7.4
		60	44.7	7.3	54.3	3.2	7.1	0.3	0.3	0.2	7.7

(*Other's: acetaldehyde, 2-Butanone, Crotonaldehyde, 2-Butanol, 2-Ethylhexanol)

[0114]

[0115]

실시예 7 : 20wt% Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x + 40wt% Co_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x + 40wt% Ni_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x

[0116]

20중량%의 Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x (제조예 1), 40중량%의 Co_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x (제조예 5) 및 40중량%의 Ni_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x (제조예 7)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 절차에 따라 촉매를 제조하였다.

[0117]

상기 촉매를 사용한 에탄올 전환반응을 280°C, 60psi 및 WHSV=0.6hr⁻¹의 공정조건 및 수소/질소=25/25 v/v 가스의 흐름 하에서 1개월 동안 연속적으로 수행하였다.

[0118]

그런 다음, 탈카본화 과정을 420°C 및 공기 흐름 하에서 수행하여 촉매를 재활성화시켰다. 재활성화된 촉매를 사용하여 상기와 동일한 공정조건 및 동일한 수소/질소 분위기에서 조사하였다.

[0119]

반응 결과는 하기 표 4에 기재한다. 표 4는 실시예 7의 촉매가 장기 반응 안정성이 우수하며, 재생에 따른 활성 회복 및 내구성 또한 우수한 것을 보여준다.

표 4

구분	온도 (°C)	반응 경과 시간 (days)	압력 (psi)	Conv. (%)	신택성 (%)							
					Butanol	1-Butanol	Hexanol	1-Hexanol	1-Octanol	2-Ethylhexanol	Dibutyl ether	Ester류*
Fresh 촉매	280	7	60	41.9	6.5	56.7	3.1	7.1	0.4	0.4	0.2	7.9
	280	15	60	40.6	6.6	58.5	2.6	7.3	0.4	0.4	0.2	6.6
	280	30	60	39.3	6.7	60.0	2.5	7.0	0.3	0.3	0.2	6.7
재생 후	280	7	60	42.9	5.8	57.3	2.8	7.8	0.5	0.4	0.3	7.6
	280	15	60	41.5	6.0	58.0	2.7	7.7	0.4	0.4	0.2	7.2
	280	30	60	40.2	6.0	58.3	2.7	7.7	0.4	0.5	0.2	7.3

(*Ester류 =Ethyl acetate, ethyl butyrate, Butyl butyrate)

[0120]

[0121]

실시예 8 및 9 : 20wt% $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ + 80wt% $Co_{0.4}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$

[0122]

20중량%의 $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ (제조예 1) 및 80중량%의 $Co_{0.4}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ (제조예 6, 히드로탈사이트 경로로 제조)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 절차에 따라 촉매 (실시예 8)를 제조하였다. 20중량%의 $Cu_{0.2}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ (제조예 1) 및 80중량%의 $Co_{0.4}Mg_{5.8}Al_{2.0}O_x$ (제조예 11, 수산화물 경로로 제조)을 사용하는 것을

제외하고는 실시예 1에서와 동일한 절차에 따라 촉매 (실시예 9)를 제조하였다.

[0123] 상기 촉매들을 사용하여, 하기 표 5에 기재된 공정조건을 제외하고는 실시예 1에서와 유사하게 에탄올 전환반응을 수행하였다. 반응 결과는 하기 표 5에 기재한다.

표 5

실시예	온도 (°C)	압력 (psig)	Con (%)	신비성 (%)							
				Butanal	1-Butanol	Hexanal	1-Hexanol	1-Octanol	2-Ethylhexanol	Diethyl ether	Esters*
실시예 9 (수산화물 정제)	270	15	38.9	11.7	46.5	2.0	5.4	0.4	0.3	0.1	5.7
		30	37.0	8.4	53.6	1.4	6.8	0.6	0.5	0.1	5.6
		45	33.3	6.2	58.2	0.9	6.8	0.5	0.4	0.2	6.0
실시예 8 (에드워드 필사이드 정제)	280	15	37.4	6.7	56.7	0.8	6.9	0.5	0.4	0.3	6.9
		30	36.1	8.7	48.1	0.9	5.1	0.4	0.3	0.2	9.5
		45	34.8	6.6	52.9	0.8	5.6	0.4	0.3	0.2	9.8
	60	35.8	4.9	53.4	0.5	6.1	0.3	0.3	0.4	10.4	
											11.1

[0124]

[0125] 비교 실시예 1~6

[0126] 하기 표 6에 기재된 조성을 갖는 복합산화물들만을 촉매로 사용하여, 실시예 1에서와 유사하게 에탄올 전환반응을 수행하였다.

[0127] 반응성 실험 결과는 표 7에 기재한다.

표 6

[0128]

실시예 번호	복합산화물 제조예 번호	촉매 조성 및 함량
비교실시예 1	제조예 1	100wt% $\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
비교실시예 2	제조예 4	100wt% $\text{Ru}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
비교실시예 3	제조예 5	100wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
비교실시예 4	제조예 7	100wt% $\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
비교실시예 5	제조예 9	100wt% $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$
비교실시예 6	제조예 10	100wt% $\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.18}\text{Mg}_{5.8}\text{Al}_{2.0}\text{O}_x$

표 7

구분	온도 (°C)	압력 (psi)	Con (%)	Selectivity(%)									
				Butanol	1-Butanol	Hexanol	1-Hexanol	1-Octanol	2-Ethylhexanol	Methyl ether	Ester#		
비교 샘ple 1	270	15	40.5	2.6	14.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	1.2	35.3	
			39.5	1.7	13.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	37.7
			38.0	1.3	13.7	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	40.2
비교 샘ple 2	270	15	10.7	0.6	86.7	0.1	4.9	0.0	0.0	0.0	1.9	0.3	
			25.1	0.4	75.1	0.1	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.2
비교 샘ple 3	280	30	10.6	0.5	77.2	0.0	9.2	0.0	0.0	0.0	7.0	0.6	
			12.0	0.7	73.8	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	7.9	0.7	
			11.6	0.6	76.5	0.0	4.8	0.0	0.0	0.0	7.3	0.6	
비교 샘ple 4	270	30	10.2	0.2	79.2	0.0	3.6	0.0	0.0	0.0	10.3	0.1	
			9.1	0.2	72.8	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	17.2	0.2	
비교 샘ple 5	270	15	35.7	3.3	14.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	1.4	26.2	
		30	34.0	2.3	14.8	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	1.9	28.3	
		45	33.2	2.3	18.7	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	2.1	29.2	
		60	31.9	2.0	21.7	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	2.3	29.4	
		80	32.9	2.1	20.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	2.2	29.3	
비교 샘ple 6	270	15	19.7	8.9	59.4	1.5	6.3	0.2	0.6	0.6	0.5	1.9	
		30	18.6	9.1	59.9	1.4	5.3	0.1	0.3	0.3	0.5	1.7	

(Ester# = Ethyl acetate, ethyl butyrate, Butyl butyrate)

[0129]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제2항, 제3항, 제4항의 청구항말미

【변경진】

제조용 촉매

【변경후】

제조용 촉매 조성물