(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0063404
(43) 공개일자 2024년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 45/50* (2006.01)
C07C 45/77 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/63 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0144993
(22) 출원일자 2022년11월03일
심사청구일자 2022년11월03일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
안광진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이호정
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오대원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인태백

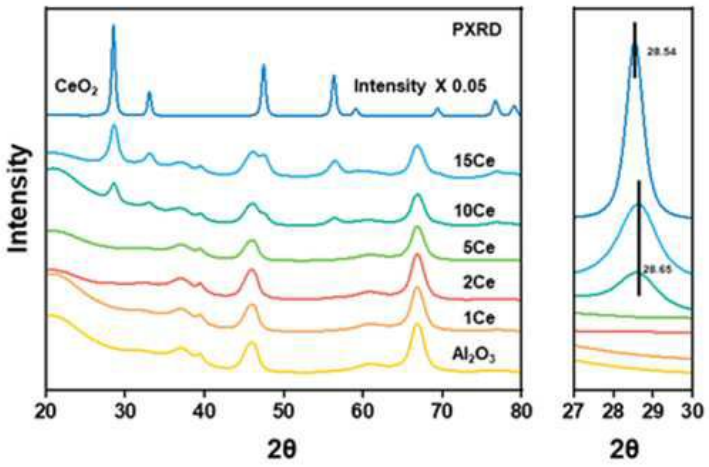
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고활성 및 재사용성을 갖는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 고활성 및 재사용성을 갖는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 상기 하이드로포밀화 반응용 촉매는 세륨 옥사이드 나노구조에 의한 결점으로 인해 고온의 환원 조건에서도 로듐 단원자 촉매의 응집 및 구조적인 변형을 막아 열적 안정성이 우수한 효과가 있고, 기존의 세륨 보다 높은 Ce^{3+} 함량을 가지며, 이는 로듐의 전자밀도를 조절하기 때문에 프로필렌을 반응물로 하였을 때 15,000 이상의 전환빈도(Turnover frequency; TOF)값을 가지므로 기존 하이드로포밀화 비균질계 촉매보다 뛰어난 효과가 있으며, 상기 하이드로포밀화 반응용 촉매는 비균질계 촉매로서 재상용이 가능한 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/464 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C07C 45/50 (2013.01)
C07C 45/77 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711167274
과제번호 2021R1A2C2006713
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 단일반응기 기반 액상유기수소운반체(LOHC)의 수소화/탈수소화 양방향 촉매공정 기술개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179829
과제번호 20012971
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 합성가스로부터 고순도 선형알파올레핀 생산 기술개발
기 여 율 75/100
과제수행기관명 한소 주식회사(Hanso Inc)
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179914
과제번호 20010853
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 (주)제이오
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345341781
과제번호 2021RIS-003
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율 5/100
과제수행기관명 경상대학
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미나 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및

상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고,

상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 세륨 옥사이드는 전체 촉매에 대해서 1 내지 15wt%의 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 로듐 단원자는 전체 촉매에 대해서 0.05 내지 0.5 wt%의 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 세륨 옥사이드의 직경은 1 내지 10 ㎚인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.

청구항 5

알루미나 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하여 로듐을 함침하는 단계; 및

상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800℃의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 세륨 옥사이드 전구체는 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $CeCl_3$, $Ce(SO_4)_2$, $Ce(CH_3CO_2)_3$, $Ce(OH)_4$ 및 $Ce_2(C_2O_4)_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 로듐 전구체 용액은 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ $RhCl_3$, $Rh(NO_3)_3$ xH_2O 및 $Rh(OAc)_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교

반한 후 80 내지 98℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 10 : 0.2 내지 4의 중량비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 300 내지 600℃로 소성하는 단계; 및

상기 소성을 거친 용액을 기체 흐름 하에 200 내지 800℃로 환원하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 로듐을 함침하는 단계는 세륨 전구체 100 중량부에 대해서 1 내지 20 중량부로 로듐 전구체를 첨가하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 올레핀계 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 5 내지 25 : 75 내지 95인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 반응은 80 내지 120℃의 온도와 10 내지 50 bar의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이드로포밀화 반응에 우수한 활성 및 재사용성을 갖는 로듐 단원자 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 하이드로포밀화 반응은 옥소 공정이라고도 불리는데 1938년 독일의 오토 롤렌 (Otto Roelen) 박사에 의해 발명된 이후로 산소 함유 화합물 합성에 혁신적인 기여를 하였다. 하이드로포밀화반응은 올레핀, 일산화탄소 및 수소를 반응시켜 알데히드를 생성하는 반응으로써, 이렇게 생성된 알데히드는 추가반응을 거쳐 알코올 및 알돌 화

합물을 생성할 수 있다. 하이드로포밀화 및 그의 연계반응으로 생성된 화합물은 2020년 기준 116억 7천만 달러의 시장 규모를 가지며, 2027년까지 169억 6천만 달러의 시장 규모를 가질 것으로 예측되고 있으며, 여전히 옥소 화합물의 수요는 지속적으로 증가하고 있다.

[0003] 하이드로포밀화 반응은 주로 코발트와 로듐 계열의 균질계 촉매 (Homogeneous catalyst)를 사용하며, 리간드의 종류와 기체의 분압에 따라 선택도가 조절된다. 높은 반응성과 선택성을 가지는 균질계 촉매의 장점에도 불구하고 반응 후 촉매를 분리하는 분리공정의 어려움이 따른다는 단점이 있기 때문에 공정의 단순화 및 효율화를 위해 비균질계 촉매 (Heterogeneous catalyst)를 개발하여 하이드로포밀화 반응에 적용하려는 시도가 다양하게 진행되었다. 하지만, 비균질계 촉매는 분리공정의 단순화는 가능하나, 기존 균질계 촉매와 비교하여 매우 낮은 반응성을 가지기 때문에 분리공정의 이점만으로 공정에 적용을 하기에는 어려운 실정이다.

[0004] 최근 귀금속의 분산을 극대화한 비균질계 촉매인 로듐 단원자 촉매를 사용하여 스티렌 및 장쇄 올레핀의 하이드로포밀화 반응에서 기존의 균질계 촉매의 활성을 뛰어넘는다는 학술적 보고가 있었다. 그러나 프로필렌 같은 단쇄 올레핀의 경우 로듐 균질계 촉매의 반응성이 여전히 우수하여 비균질계 촉매의 낮은 활성이 적용에 걸림돌이 되고 있다. 로듐기반의 하이드로포밀화 반응공정은 대부분 단쇄 올레핀을 이용한 공정에서 더욱 활발히 진행되기 때문에, 하이드로포밀화 반응을 비균질계 촉매에서 수행하려면, 단쇄 올레핀에서 더욱 높은 활성을 가지는 촉매의 개발이 필수적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-2129749(2020.04.22. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 하이드로포밀화 반응에서 높은 활성을 가지는 비균질계 촉매로서 로듐의 전자밀도를 조절하여 촉매의 높은 활성을 나타내는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및 상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고, 상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하여 로듐을 함침하는 단계; 및 상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800℃의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 서술한 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매는 세륨 옥사이드 나노구조에 의한 결점으로 인해 고온의 환원 조건에서도 로듐 단원자 촉매의 응집 및 구조적인 변형을 막아 열적 안정성이 우수한 효과가 있고, 기존의 세륨 보다 높은 Ce^{3+} 함량을 가지며, 이는 로듐의 전자밀도를 조절하기 때문에 프로필렌을 반응물로 하였을 때 15,000 이상의 전환빈도(Turnover frequency; TOF)값을 가지므로 기존 하이드로포밀화 비균질계 촉매보다 뛰어난 효과가 있다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매는 비균질계 촉매로서 재상용이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 결과이다.

도 2는 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 라만 흡수 분광법을 통해 분석한 결과이다.

도 3은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 푸리에 변환-확장 X-선 흡수 미세구조 (Fourier-transformation extended X-ray absorption fine structure, FT-EXAFS) 데이터 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT) 결과이다.

도 5는 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 프로필렌 하이드로포밀화 성능을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 로듐의 X-선 흡수 근방 구조 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 에 관한 그래프이다.

도 9은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 촉매 재사용 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0015] 본 발명자들은 기존 상용 하이드로포밀화 공정에서 널리 사용되고 있는 균질계 촉매를 분리공정 및 내구성, 촉매제조 비용, 재사용성 등의 측면에서 강점이 있는 비균질계 촉매로 대체하려는 연구개발에 매진하였다. 비균질계 촉매는 금속원자가 클러스터를 이루어 담체에 분산된 고체 형태가 주류를 이루는 반면, 균질계 촉매는 금속원자에 리간드가 결합되어 착화합물 분자형태로 액상에 분산된다. 따라서 비균질계 촉매의 클러스터 금속을 개개의 원자로 고체 담체에 분산시켜 형성된 초고분산의 촉매형태가 단원자 촉매인데, 이 단원자 촉매는 비균질계 형태이지만 개개의 금속 원자가 노출되어 균질계 촉매의 특성을 나타낼 수 있다는 아이디어에 착안하여 새로운 촉매를 개발하였다. 또한 개발된 로듐 단원자 촉매는 하이드로포밀화의 높은 촉매 반응 특성을 미치는 활성점 및 표면 성질을 명확하게 규명하여 기존 균질계 상용촉매의 특성을 뛰어넘는 우수한 촉매 성능을 입증하였다. 이는 알루미나 (Al_2O_3) 담지체의 특정 활성점에 최적의 비율을 갖도록 세륨 옥사이드 (CeO_2)를 담지하고, 최적의 환원처리를 통하여 로듐원자 표면에 높은 전자밀도를 갖도록 디자인함으로써 하이드로포밀화 반응에서 안정적이며, 올레핀의 전환율이 우수한 비균질계 $Rh/xCeO_2$-Al_2O_3 단원자 촉매를 제조하였으며, 상기 제조된 촉매는 고온에서 Ce^{3+} 이온이 로듐의 응집 및 구조적인 변형을 막아 고온의 환원조건에서도 로듐 단원자를 안정적으로 유지하며, 기존의 하이드로포밀화에서 보고되지 않았던 최고의 촉매 활성 및 재사용성을 가짐을 입증하게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0017] 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및 상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고, 상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매를 제공한다.

[0018] 본 발명의 하이드로포밀화 반응용 촉매는 산소 빈자리(Oxygen vacancy)이 많은 나노클러스터 (Nanocluster) 형태의 세륨 옥사이드를 포함함으로써 로듐의 전자 밀도를 조절할 수 있으며, 세륨 옥사이드의 함량에 따라 로듐의 전자 밀도를 조절할 수 있다.

[0019] 상기 담지체는 알루미나에 세륨 옥사이드 나노클러스터가 분산된 형태로, 알루미나에 세륨 옥사이드가 담지되어 분산된 형태일 수 있다.

[0020] 구체적으로, 상기 세륨 옥사이드는 전체 촉매에 대해서 1 내지 15wt%, 1 내지 10wt% 또는 1 내지 5wt%의 함량으로 포함한다.

[0021] 상기 세륨 옥사이드의 직경은 1 내지 10 nm 또는 1 내지 5 nm일 수 있다.

[0022] 상기와 같은 세륨 옥사이드를 포함함으로써 고온의 환원 조건에서 로듐 단원자 촉매와 결합하여 로듐 단원자 촉매를 안정화시킬 수 있고, 세륨 옥사이드의 크기에 따라 로듐의 전자밀도가 조절되어 로듐의 산화상태를 더욱 금속에 가깝게 조절할 수 있다. 하이드로포밀화 반응은 일산화탄소, 수소, 및 올레핀 반응물의 흡착과 탈착에 크게 영향을 받기 때문에 로듐 금속의 전자밀도의 조절을 통해서 반응성을 조절하는 것이 가능하다.

[0023] 상기 로듐 단원자는 전체 촉매에 대해서 0.05 내지 0.5 wt%의 함량으로 포함한다.

[0025] 또한, 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하여 로듐을 함침하는 단계; 및 상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800℃의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 세륨 옥사이드 전구체는 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $CeCl_3$, $Ce(SO_4)_2$, $Ce(CH_3CO_2)_3$, $Ce(OH)_4$ 및 $Ce_2(C_2O_4)_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0027] 상기 로듐 전구체 용액은 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ $RhCl_3$, $Rh(NO_3)_3$ xH_2O 및 $Rh(OAc)_3$으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교반한 후 80 내지 98℃로 가열할 수 있다. 구체적으로, 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교반한 후 물중탕 가열기를 이용하여 91 내지 95℃로 가열할 수 있다.

[0029] 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 10 : 0.2 내지 4의 중량비율로 혼합할 수 있다.

[0030] 상기 로듐을 함침하는 단계는 상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 주사기 펌프를 이용하여 도입할 수 있고, 상기 주사기 펌프의 유속은 0.1 내지 10 ml/min 또는 0.5 내지 2 ml/min일 수 있고, 보다 구체적으로 1 ml/min일 수 있다.

[0031] 상기 로듐을 함침하는 단계는 세륨 전구체 100 중량부에 대해서 1 내지 20 중량부로 로듐 전구체를 첨가할 수 있다.

[0032] 상기 로듐을 함침하는 단계는 상기 알루미나-세륨 전구체 용액 및 로듐 전구체 용액을 혼합한 혼합물을 물중탕 가열기를 이용하여 80 내지 98℃ 또는 91 내지 95℃로 가열하여 용액을 증발시킬 수 있다.

[0033] 상기 열처리하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 300 내지 600℃로 소성하는 단계; 및 상기 소성을 거친 용액을 기체 흐름 하에 200 내지 800℃로 환원시키는 단계를 포함한다.

[0034] 상기 소성하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 300 내지 600℃로 1 내지 5시간 동안 정적 공기 조건에서 소성시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 소성하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 400 내지 500℃로 1 내지 3시간 동안 정적 공기 조건에서 소성시킬 수 있다.

[0035] 상기 환원시키는 단계는 200 내지 800 ℃에서 H_2, H_2/N_2, H_2/Ar, 및 H_2/He으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기체의 흐름 하에 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 환원시키는 단계는 550 내지 650 ℃에서 4% H_2/Ar 기체 흐름 하에서 수행될 수 있따.

[0036] 상기 소성과정을 거친 나노클러스터 형태의 세륨 옥사이드는 상대적으로 많은 산소 빈자리(결점)가 형성되고, 이에 따라 세륨 옥사이드와 로듐 원자가 강하게 결합할 수 있다.

[0037] 상기 환원과정을 거쳐 제조된 촉매는 로듐 원자가 뭉치지 않고 효과적으로 로듐 단원자 촉매를 유지하며 산화상태 또한 조절 가능하여 금속 원자가 산소 빈자리에 결합되어 매우 강력한 상호작용을 하여 소결되지 않고 로

듐 단원자 상태를 유지할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 서술한 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법을 제공한다.

[0040] 구체적으로, 상기 알데하이드를 제조하는 단계는 상기 하이드로포밀화 촉매 존재하에서 올레핀과 수소 및 일산화탄소를 60 내지 180℃에서 반응시켜 알데하이드를 생성할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 알데하이드를 제조하는 단계는 회분식 반응기(Batch reactor)을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 올레핀계 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0043] 상기 합성가스는 일산화탄소 및 수소의 혼합기체로서, 일산화탄소(CO) : 수소(H_2)의 혼합비율이 45 내지 55 : 45 내지 55 또는 50:50일 수 있다.

[0044] 상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 5 내지 25 : 75 내지 95일 수 있다. 구체적으로, 상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 10 내지 15 : 85 내지 90일 수 있다.

[0045] 상기 반응은 80 내지 120℃의 온도와 10 내지 50 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 반응은 90 내지 110 ℃의 온도와 25 내지 35 bar의 압력에서 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 하이드로포밀화 방법은 알데하이드를 제조하는 단계 이후에, 물을 이용하여 온도를 식히고 가스를 제거한 후 다시 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스 추가로 주입하여 재사용하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0048] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0050] **<실시예 1> $Rh/2CeO_2-Al_2O_3$ (2Ce-600R) 나노촉매의 제조**

[0051] 환원처리 온도와 세륨 옥사이드의 농도를 다양하게 조절한 $Rh/xCeO_2-Al_2O_3$ 단원자 촉매 촉매 중 가장 높은 반응성을 가지는 2Ce 600R 촉매를 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

[0052] ɣ-알루미나 (Sba200, sasol)에 다양한 0, 1, 2, 5, 10, 15, 100wt% 의 산화세륨과 0.2 wt%의 Rh를 순차적으로 함침(impregnated)시켰다. 산화 세륨 함침을 위해, 256 mg의 양을 가지는 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, sigma aldrich)을 10 ml의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 산화 세륨 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 산화 세륨 전구체 용액은 ɣ-알루미나 4.90 g 과 혼합하여 2시간동안 상온에서 교반하였다. 다음으로 알루미나-세륨 전구체 용액에 50 ml의 탈이온수를 추가적으로 첨가하여 균질하게 분산시킨 뒤 물중탕 가열기를 이용하여 90 ℃로 가열한다.

[0053] 로듐의 함침을 위해, 26.3 mg의 $RhCl_3$ (Rh 38-40%, Sigma-Aldrich)을 10 mL의 탈 이온수에 균질하게 용해시켜 로듐 전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 로듐 전구체 용액을 1 ml/min 의 유속으로 교반중인 알루미나-세륨 전구체 용액에 투입하였다. 상기 용액들은 90 ℃의 온도를 유지하는 물중탕 가열기에서 교반하여 용액을 완전히 증발시켰다. 건조된 분말은 500 ℃에서 2 시간 동안 정적 공기(static air)에서 소성시켰다.

[0054] 소성시킨 촉매는 4% H_2/Ar의 수소환원 환경에서 600 ℃의 온도로 환원시켜 산소 결함있는 산화 세륨이 포함된 로듐 단원자 촉매(2wt% Ce 포함)를 제조하였다.

[0055] 포함된 세륨 전구체 용액의 함량(wt%)에 따라 1Ce, 2Ce, 5Ce, 10Ce, 그리고 15Ce 로 표기하였다.

[0057] **<실시예 2> 촉매의 특성 분석**

[0058] 상기 실시예 1에서 제조한 하이드로포밀화 촉매의 물리적·화학적 특성을 확인하기 위해서, 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(ICP-AES), X-선 회절(XRD), 라만 흡수 분광법, 푸리에 변환-확장 X-선 흡수 미세구조 (FT-EXAFS), 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(DRIFT), 주사투과전자현미경(STEM) 및 X-선 흡수 근방 구조(XANES)을 이용하여 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 도 6 및 표 1에 나타냈다.

[0059] 1. 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)

[0060] 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법 (ICP-OES) 분석은 Varian사의 700-ES 기기에서 을 통하여 로듐 및 세륨 산화물의 양을 측정하였다.

[0061] 2. X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

[0062] XRD 패턴은 20-80° (Cu Kα 방사선(radiation), λ = 1.5418 Å)의 2Θ에서 Rigaku사의 D/MAX2500V X-선 회절기를 이용하여 얻었다.

[0063] 3. 라만 흡수 분광

[0064] 라만 스펙트라는 532nm 다이오드 레이저가 장착된 WITec alpha300 R 분광 분석기를 이용하여 얻어졌다. 레이저 파워는 0.1mW로 고정하였으며, 충분한 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)를 얻기 위해 스펙트라는 10초 노출, 10배 축적의 전하결합소자 (Charge-coupled device, CCD)를 사용하여 얻어졌다.

[0065] 4. 확장 X-선 흡수 미세구조 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)

[0066] Rh K 엣지의 X-선 흡수 분광법 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)을 포항 광원 (PLS)의 7D XAFS빔라인을 사용하여 수행하였다. Rh K 엣지 스펙트럼은 부동 태화된 이식된 평면 실리콘 (Passivated implanted planar silicon, PIPS) 검출기 (Canberra)를 사용하여 형광 모드에서 얻어졌다. 기준 Rh 포일 또한 각각의 샘플을 교정하기 위해 동시에 측정되었다. XAS 데이터는 ATHENA 및 ARTEMIS 소프트웨어 프로그램을 사용하여 처리 및 분석되었다.

[0067] 5. 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT)

[0068] 확산 반사 푸리에-변형 적외선 분광법은 Thermo Fisher Scientific 사의 Nicolet 6700 spectrometer 을 이용하여 분석되어졌으며, 촉매의 CO 흡착을 통하여 로듐 금속에 대한 CO의 흡착세기를 확인하였다. 구체적으로, 샘플을 셀에 넣고, 셀을 600℃ 수소 조건에서 10분간 유지하여 촉매를 환원시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 10% 일산화탄소/헬륨 혼합가스를 이용하여, 일산화탄소를 10분간 노출 시킨 후 진공 하에 30분 동안 유지한 뒤 스펙트럼을 수집하였다.

[0069] 6. 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM)

[0070] 투과전자현미경 (Transmission electron microscopy, TEM) 이미지는 JEM-ARM300F TEM (JEOL)를 이용하여 300kV에서 고각 환형 암시야 주사투과전자현미경 (high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 이미지를 얻었다.

표 1

	Theoretical (wt.%)		ICP (wt.%)		
Catalyst	CeO_2	Rh	Ce	CeO_2*	Rh
Al_2O_3	-	0.2	-	-	0.19
1Ce	1	0.2	0.65	0.80	0.18
2Ce	2	0.2	1.42	1.74	0.20
5Ce	5	0.2	3.67	4.51	0.19
10Ce	10	0.2	7.38	9.06	0.1
15Ce	15	0.2	11.95	14.68	0.20
CeO_2	-	0.2	-		0.18

* Ce의 양을 이용하여 CeO_2 로 환산해서 표기함.

[0072]

[0073] 표 1은 $Rh/xCeO_2-Al_2O_3$ 금속 함량 특성에 관한 것으로, 로듐 금속과 세륨 금속 함량을 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)를 통해 확인한 것이다. 표 1을 살펴보면, 이론적 세륨과 로듐의 금속 함량 농도와 합성된 촉매의 금속함량 농도가 유사한 것을 확인하였다.

[0074] 도 1은 $Rh/xCeO_2-Al_2O_3$ 구조적 특성에 관한 것으로, 세륨 옥사이드(CeO_2)의 담지량에 따른 나노구조체의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸 것이다. 도 1을 살펴보면, 담지된 세륨 옥사이드의 양이 증가함에 따라 세륨 옥사이드의 격자 구조가 생기는 것을 확인할 수 있다. CeO_2의 경우 600 ℃의 환원 조건에서 격자구조가 팽창하는 방향으로의 변화가 나타났으나, 10Ce 과 15Ce의 경우 격자구조가 수축하였다. 이는 알루미나 Al_2O_3 담체 표면의 Al^{3+} penta와 상호작용에 기인하는 것을 알 수 있다.

[0075] 도 2는 라만 흡수 분광법을 통해 세륨의 함량 따라 세륨 옥사이드의 격자 구조의 발생을 확인한 도면이다. 도 2를 살펴보면, 세륨 함량이 적은 촉매의 경우 세륨 옥사이드 격자구조를 확인할 수 없으며, 세륨 함량이 증가함에 따라 세륨 옥사이드의 F2g 구조에서 발생하는 라만 분산을 약 $464cm^{-1}$에서 확인 할 수 있다.

[0076] 도 3은 로듐이 단원자 촉매임을 확인하기 위한 Rh 샘플의 금속 구조변화를 보여주는 확장 X-선 흡수 미세구조 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 데이터 결과이다. 도 3을 살펴보면, 15Ce 을 제외한 촉매에서 로듐-로듐 결합이 확인되지 않는 것으로 보아 로듐이 단원자 촉매임을 확인할 수 있다.

[0077] 도 4는 일산화탄소의 촉매 흡착을 이해하기 위한 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT) 결과이다. 도 4를 살펴보면, 세륨의 함량에 따른 일산화탄소의 흡착변화를 나타낸 도면으로 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 일산화탄소 흡착이 가장 높은 파수를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 세륨 옥사이드가 2 wt% 포함되는 촉매가 가장 낮은 일산화탄소 흡착 세기를 갖는 것을 나타낸다. 일산화탄소 흡착세기는 2Ce < 1Ce < 5Ce < 10Ce < 15Ce의 순으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 도 5는 세륨 옥사이드의 함량별 촉매의 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 이미지를 나타낸 도면이다. 도 5를 살펴보면, 세륨이 담지 되지 않은 촉매에서는 로듐이 뭉쳐 클러스터를 형성한 것을 확인할 수 있으며, 세륨 산화물만 존재하는 경우에도 로듐 클러스터가 존재하는 것을 확인 할 수 있다.

[0080] **<실시예 3> 하이드로포밀화 반응 수행**

[0081] 하이드로포밀화 촉매 반응은 100℃의 일정 온도에서 실험실 규모 50 mL 회분식 촉매 반응기에서 수행되었다. 반응은 10 mL 의 톨루엔 용매와 200 uL의 도데칸 (1-dodecane) 내부 표준물질이 사용되었으며, 상기에서 합성되어진 로듐 단원자 촉매는 10 mg의 촉매 샘플은 촉매 반응기에 넣어졌다. 4:13:13의 v/v/v 부피비율의 프로필렌(99 %), 일산화탄소(99.95 %) 및 수소 (99.995 %)는 프로필렌-일산화탄소-수소 순으로 주입되었으며, 총 30 bar의 압력으로 기체를 충전하였다. 반응기를 100℃로 가열하고, 600 rpm의 속력으로 테플론으로 제작된 교반 자석을 이용하여 교반하였다. 생성물은 가스크로마토그래피(Agilent 6890)의 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector; FID) 에 연결된 HP-5 컬럼을 이용하여 검출하였다. 선형 및 가지형 뷰틸알데하이드는 주된 하이드로포밀화 반응 생성물로 확인되었다. 2Ce-600R 촉매의 전환밀도, TOF는 뷰틸알데하이드의 생성량의 평균값에 의해서 알아냈으며, 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 분석되었다. 사용된 로듐의 몰수에서 합성된 뷰틸알데하이드의 몰수를 시간으로 전환한 전환빈도를 계산했으며, 그 결과는 도 6 내지 도 9 및 표 2에 나타냈다.

표 2

	Catalytic activity		Rh^0 / Rh^{3+}	Ce^{3+} / Ce^{4+} ratio	
Catalyst	TOF	n/i ratio	XANES (LCF)	XPS	XANES (LCF)
1Ce 600R	12638	0.4	0.52	0.46	0.89
2Ce 600R	16430	0.4	0.90	0.60	0.97
5Ce 600R	13166	0.4	0.51	0.42	0.66
10Ce 600R	10500	0.4	0.50	0.32	0.28
15Ce 600R	8069	0.4	0.77	0.31	0.11

[0082]

[0083] 표 2는 프로필렌 하이드로포밀화 반응의 활성을 표로 나타낸 것으로, 생성 알데하이드의 선형 대비 가지형 (normal aldehyde/ branched aldehyde)의 비율을 n/i 로 나타내었고, 로듐의 전자밀도 및 Ce의 전자 구조를 확인하기 위한 X-선 흡수 근방 구조 (XANES) 및 X선 광전자 분광법 (XPS) 분석결과를 표로 나타냈다.

[0084] 도 6은 $Rh/xCeO_2-Al_2O_3$ 촉매의 프로필렌 하이드로포밀화 성능을 나타낸 도면으로, 온도 = 100℃, 압력 = 30bar, substrate/catalyst =33,000, 교반속도 = 600 rpm, 반응시간 = 2 h 조건에서 수행되었으며, 전환빈도는 로듐 원자의 시간 당 뷰틸알데하이드 몰 수율, Butyraldehyde yield/Rh mmol* time(h)으로 표기되었다. 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 수행되었으며 평균값으로 표기하였다. 도 6을 살펴보면, 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 가장 높은 전환빈도를 가지며, 이는 homo로 표기된 Wilkinson's catalyst ($RhCl(PPh_3)_3$)와 유사한 전환빈도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 로듐이 클러스터를 형성한 세륨산화물과 알루미늄 산화물만 존재하는 경우에는 낮은 활성을 가지는 것 또한 확인 할 수 있다.

[0085] 도 7은 로듐의 X-선 흡수 근방 구조 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 데이터를 보여주는 그래프이다. 로듐의 전자 밀도는 로듐 포일에 가까울수록 높게 측정되며, 산화 로듐에 가까울수록 로듐은 전자 밀도가 감소한 상태이다. 도 7을 살펴보면, 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 가장 높은 전자 밀도를 가지며, 전자밀도의 순서는 2Ce > 15Ce > 1Ce > 5Ce >10Ce 인 것을 확인할 수 있다. 로듐이 클러스터가 된 15 Ce을 제외하면 반응성의 순서와 상관관계 가 있는 것을 확인 할 수 있다.

[0086] 도 8은 세륨의 전자밀도를 이해하기 위한 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 에 관한 도면으로, Ce^{3+}/Ce^{4+} 의 비율을 표기하여 세륨의 결점을 보여주는 그래프이다. Ce^{3+}의 양이 증가함에 따라 세륨의 결점이 증가하며, 이는 로듐 단원자 촉매를 환원조건에서도 안정적인 상태를 유지하게 하는 역할을 한다. 도 8을 살펴보면, 세륨의 전자밀도는 2Ce > 1Ce > 5Ce > 10Ce > 15Ce 의 순으로 Ce^{3+} 가 우세한 것을 확인할 수 있다.

[0087]

[0088] **<실시예 4> 촉매 재사용 실험을 위한 하이드로포밀화 반응 수행**

[0089] 단쇄 올레핀의 하이드로포밀화 반응은 반응물이 기상 생성물이 액상이기 때문에 반응 수행 후 별다른 촉매 회수 없이, 반응물을 추가적으로 주입하는 것만으로도 촉매의 재사용 실험이 가능하다는 장점이 있다. 본 특허는 단쇄 올레핀인 프로필렌을 이용하여 촉매의 재사용 실험을 진행하였다. 반응은 기존 하이드로포밀화 반응과 같이 100℃의 일정 온도에서 실험실 규모 50 mL의 회분식 촉매 반응기에서 수행되었다. 반응은 20mL 의 톨루엔 용매와 400 uL의 1-dodecane 내부표준 물질이 사용되었으며, 상기에서 합성되어진 로듐단원자 촉매는 7 mg의 촉매 샘플을 이용하여 실험을 진행하였으며, 기체 반응물은 4:13:13의 v/v/v 부피 비율의 프로필렌(99 %), 일산화탄소(99.95 %) 및 수소 (99.995 %) 가스를 이용하여 총 30 bar의 압력으로 기체를 충전후 반응을 수행하였다. 반응물은 600 rpm 의 속력 교반되었으며, 2시간 단위로 반응이 수행되었다. 반응 후 반응기를 물을 이용하여 빠르게 식혔으며, 온도가 완전히 식은 후 가스를 제거한 후 다시 같은 조성의 가스를 재주입 하는 방식으로 촉매의 활성을 확인하였으며, 생성물이 증가하는 것을 가스크로마토그래피(Agilent 6890)의 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector; FID) 에 연결된 HP-5 컬럼을 이용하여 검출하였으며, 그 결과는 도 9에 나타냈다.

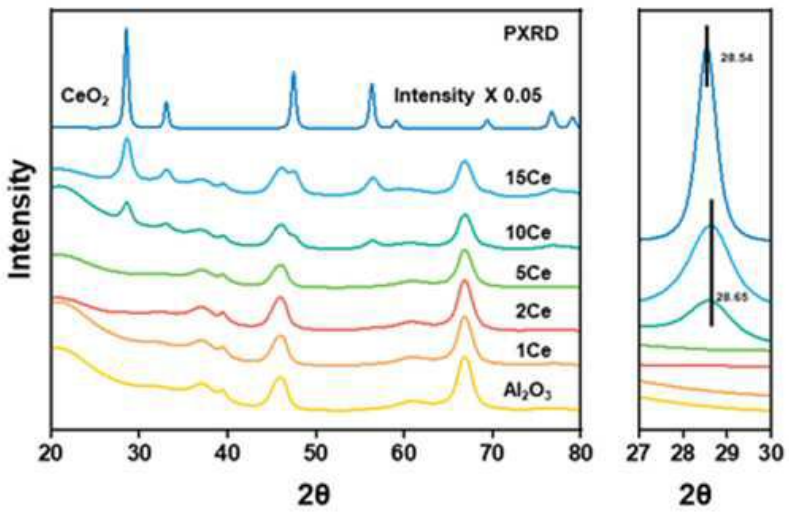
[0090] 도 9는 촉매연속실험을 통한 재사용 테스트를 진행했을 때의 프로필렌으로 부터 합성된 4개 탄소를 갖는 알데하이드 생성물의 생성량이 증가하는 것을 표기한 그래프로써, 반응이 진행됨에 따라 생성물량이 증가하는 것을 나타낸 도면이다. 도 9를 살펴보면 반응 후 생성물은 추가적인 반응이 진행됨에 따라 순차적으로 증가하는 것이 확인되었고, 반응 후 생성물을 로듐 원자수 및 반응시간으로 나누어 나타낸 전환 빈도도 초기 촉매의 활성과 유사한 것을 확인하였다.

[0092] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

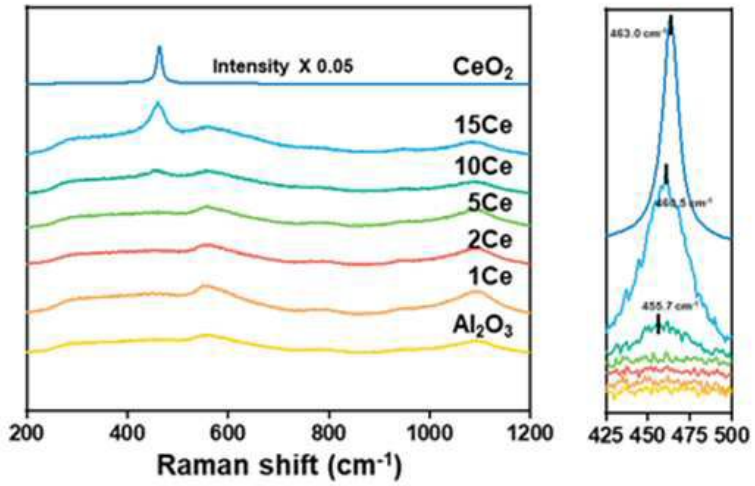
[0093] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

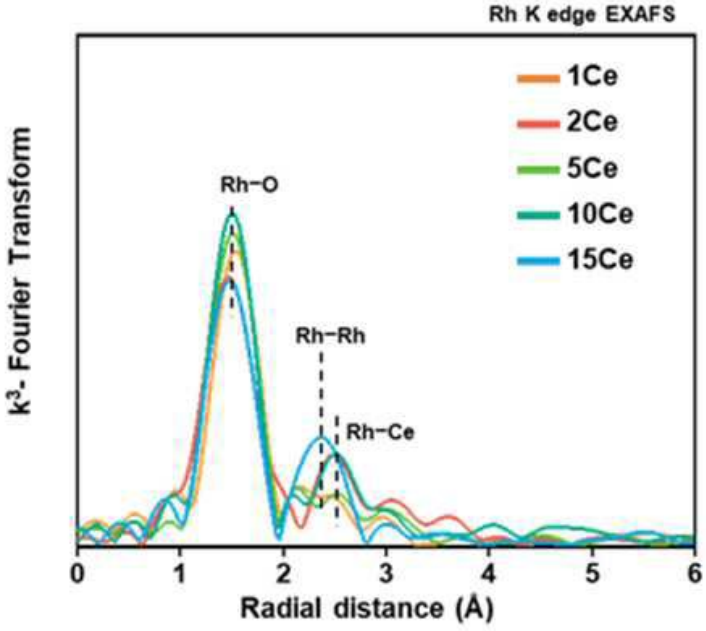
도면1



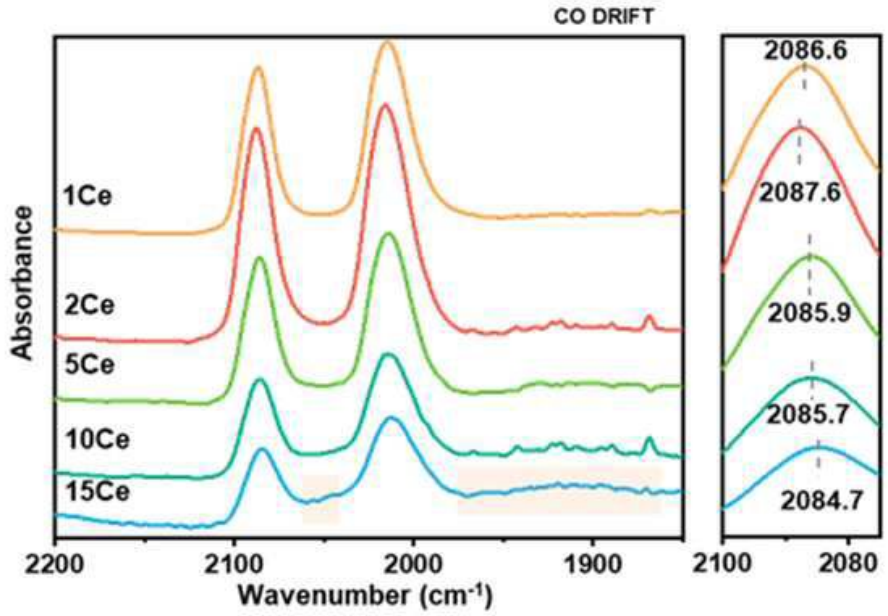
도면2


Intensity X 0.05
CeO2
15Ce
10Ce
5Ce
2Ce
1Ce
Al2O3
200
400
600
800
1000
1200
Raman shift (cm-1)
463.0 cm-1
448.5 cm-1
455.7 cm-1
425 450 475 500

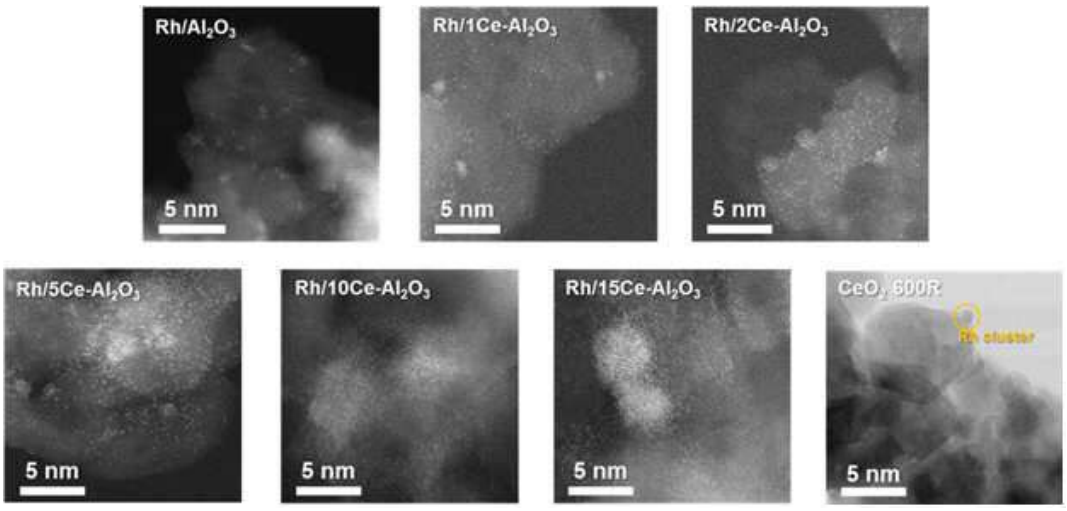
도면3


Rh K edge EXAFS
1Ce
2Ce
5Ce
10Ce
15Ce
Rh-O
Rh-Rh
Rh-Ce
k3- Fourier Transform
0
1
2
3
4
5
6
Radial distance (Å)

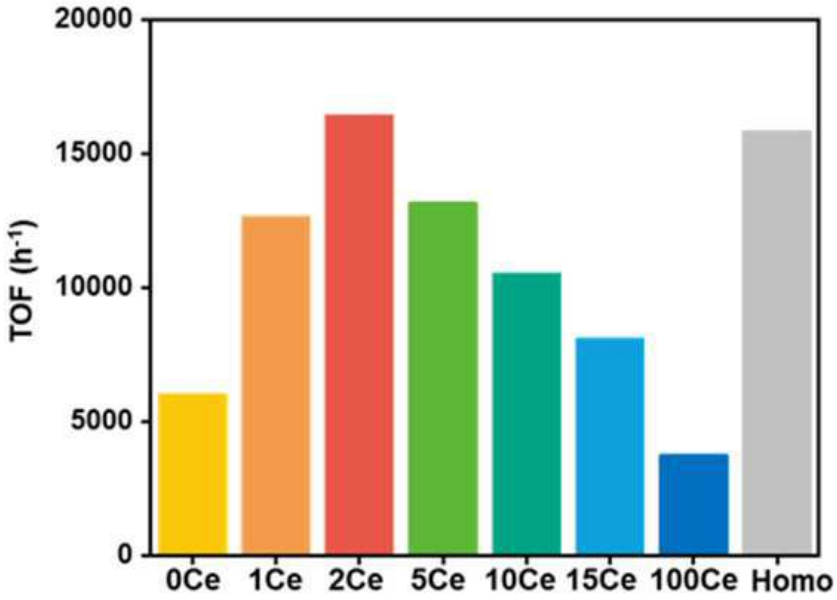
도면4


CO DRIFT
Absorbance
1Ce
2Ce
5Ce
10Ce
15Ce
2200
2100
2000
1900
Wavenumber (cm-1)
2086.6
2087.6
2085.9
2085.7
2084.7
2100
2080

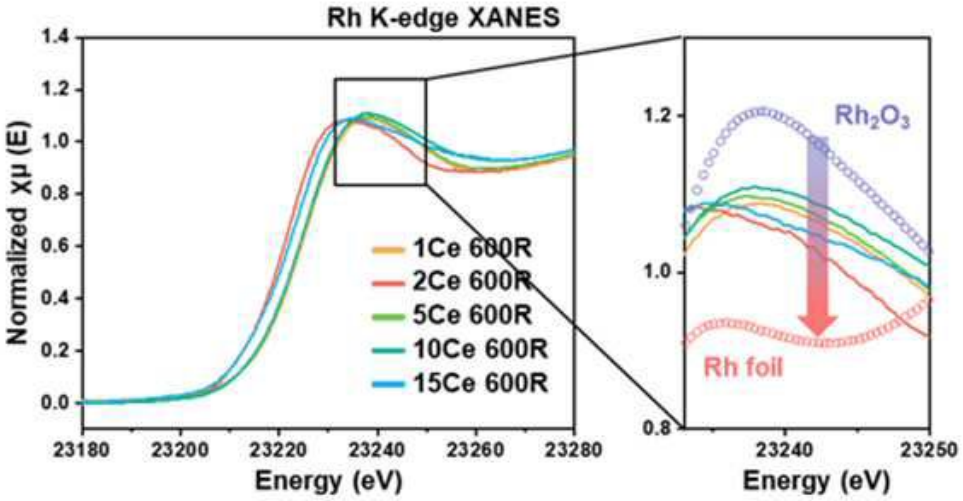
도면5


Rh/Al2O3
Rh/1Ce-Al2O3
Rh/2Ce-Al2O3
Rh/5Ce-Al2O3
Rh/10Ce-Al2O3
Rh/15Ce-Al2O3
CeO2 600R
5 nm

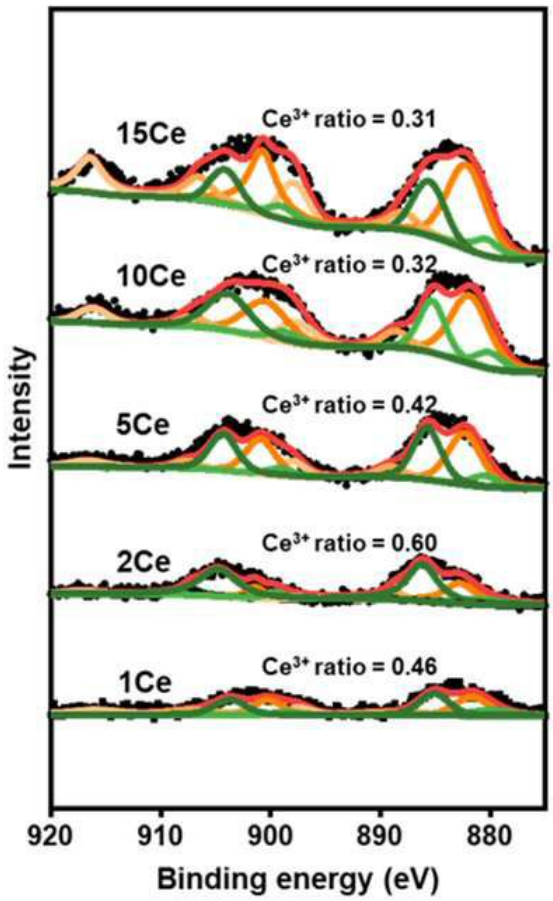
도면6


20000
15000
10000
5000
0
TOF (h-1)
0Ce
1Ce
2Ce
5Ce
10Ce
15Ce
100Ce
Homo

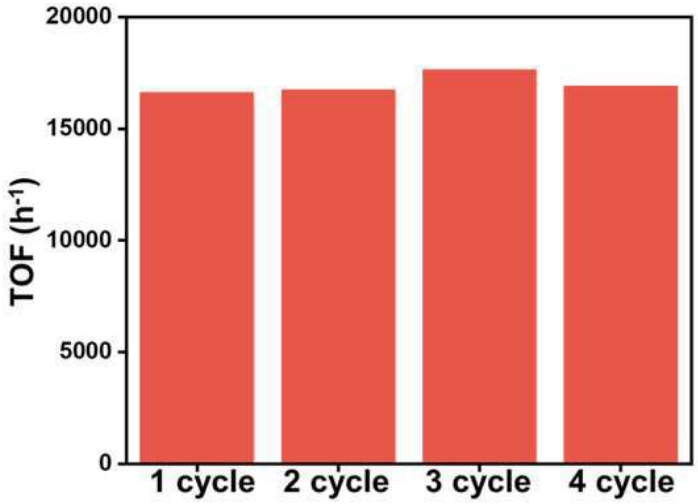
도면7


Rh K-edge XANES
Normalized Xμ (E)
Energy (eV)
1Ce 600R
2Ce 600R
5Ce 600R
10Ce 600R
15Ce 600R
Rh2O3
Rh foil
Energy (eV)

도면8


15Ce
Ce3+ ratio = 0.31
10Ce
Ce3+ ratio = 0.32
5Ce
Ce3+ ratio = 0.42
2Ce
Ce3+ ratio = 0.60
1Ce
Ce3+ ratio = 0.46
Intensity
920
910
900
890
880
Binding energy (eV)

도면9


20000
15000
10000
5000
0
TOF (h-1)
1 cycle
2 cycle
3 cycle
4 cycle