



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0095005
(43) 공개일자 2014년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0144209
(22) 출원일자 2013년11월26일
심사청구일자 2013년11월26일
(30) 우선권주장
1020130006104 2013년01월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이관영
서울 영등포구 여의동로 143, A동 2104호 (여의도
동, 대우트림프월드)
홍윤기
서울 강북구 오패산로30길 30, 105동 504호 (미아
동, 경남아너스빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

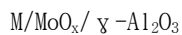
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 귀금속이 담지된 촉매를 사용하여 리그닌 전환 물질로부터 고리모양 탄화수소를 생성하는 방법

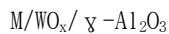
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매 및 이를 이용하여 수첨탈산소화 및 수소화 반응을 통해 리그닌 전환 물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

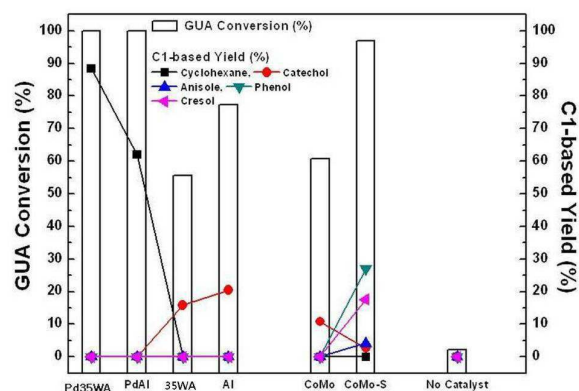


[화학식2]



상기 M은 Pd, Pt, Ru 또는 Rh이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

엄희준

서울 성북구 인촌로12길 58, A동 503호 (안암동3가, 버디버디빌)

이대원

서울 강동구 양재대로 1340, 312동 507호 (둔촌동, 주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012009667

부처명 미래창조과학부

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 초중질유로부터 경질유 및 화학원료 생산을 위한 슬러리 반응기용 분산형 촉매 및 친환경 반응용매 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

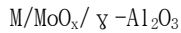
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

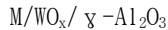
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 M은 Pd, Pt, Ru 또는 Rh이다.

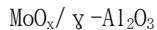
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 산화 몰리브덴(MoO_x) 또는 산화 텅스텐(WO_x)은 알루미나 담체 중량 대비 10 내지 45 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

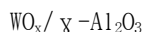
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 M은 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 중량 대비 1 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 고리모양 탄화수소 생성용 촉매는 반응물로 리그닌 전환물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

청구항 5

청구항 1의 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 고리모양 탄화수소는 200 내지 400℃의 반응 온도, 5 내지 10 MPa의 전체 압력으로 1 내지 3 시간 동안 반응하여 제조되는 것을 특징으로 하는 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 귀금속이 담지된 촉매를 사용하여 리그닌 전환 물질로부터 고리모양 탄화수소를 생성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 화석연료의 제한적인 매장량으로 인하여 연료뿐만 아니라 유기 화학물질의 공급 원료(feedstock)로 바이오매스(biomass)가 각광받고 있다. 그 중에서도 리그닌(lignin)은 현재 펄프 공정에서 생성되는 부산물로서, 다시

태워서 저급 연료로 사용하고 있다. 대개 리그닌은 열분해(pyrolysis)를 통해 기상이나 액상으로 전환시켜 연료나 공급 원료로 이용되는데, 액상의 경우 “바이오 오일(bio-oil)” 이라고 하며 산소가 많이 포함된(약 40%) 방향족 화합물로 이루어져 있다.

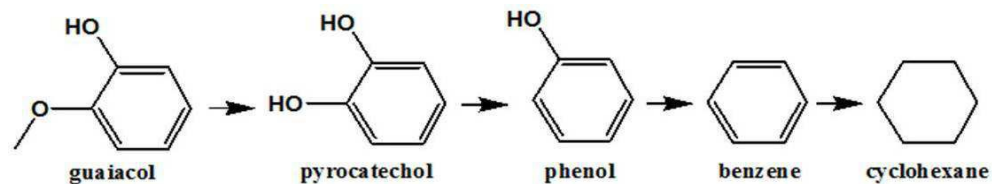
[0003] 따라서, 바이오오일을 화학물질의 공급 원료 물질로 이용하기 위해서는 바이오 오일에 함유된 산소를 적절히 제거하는 것이 중요하다. 최근, 촉매를 이용한 수첨탈산소화 반응(hydrodeoxygenation)은 리그닌 전환물질의 산소를 적절히 제거하여 높은 수율의 방향족 화합물질로 변환시킬 수 있기 때문에 그 이용 가치가 높아 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 미국특허 US 4,647,704는 수첨탈산소화반응을 통하여 리그닌을 방향족 물질인 페놀로 전환시키는 방법을 기술하고 있다. 여기서 촉매는 0가 또는 설피드텅스텐계 촉매이며, 첨가제로 니켈을 사용하였으며, 실리카-알루미나 또는 실리카-알루미나-포스페이트를 담체로 하여 반응을 수행하였다. 또한, 대한민국 등록 특허 10-0587248호는 텅스텐 또는 몰리브덴계 촉매가 인, 니켈, 코발트, 철, 루테튬 등을 포함하거나 코발트, 팔라듐, 니켈, 백금 촉매가 아연, 레늄, 셀렌, 주석, 게르마늄, 납 등을 포함하는 촉매를 사용하여 벤젠 디올로부터 페놀을 수득하는 방법을 기술하였다.

[0005] 탈산소화 반응에서 수소를 첨가하면 설피드 촉매는 활성을 띄게 된다. 따라서, 종래 기술에서는 리그닌 모델 물질인 구아이아콜(Guaiacol)을 반응물로 사용하고, 설피드 촉매를 사용하여 구아이아콜을 페놀 및 벤젠 등의 방향족 화합물로 전환시키는 방법을 다루었다. 특히 설피드몰리브덴계 촉매를 사용하면 수첨탈산소화 반응을 통하여 페놀 및 벤젠 등 방향족 화학 물질을 제조 할 수 있으므로, 황이 첨가된 촉매인 CoMo 또는 NiMo/Al₂O₃ 존재 하에서 구아이아콜의 방향족 물질로의 전환반응을 연구하였다.

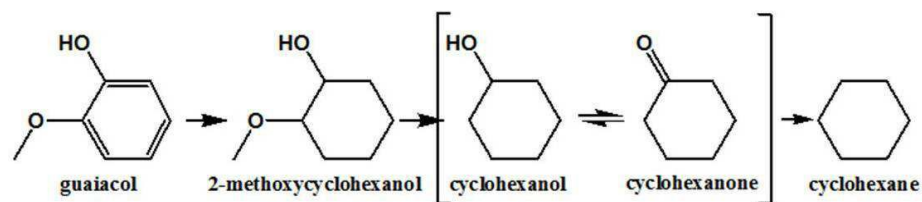
[0006] 구아이아콜은 수소 및 설피드 촉매 존재 하에서 하기 반응식 1과 같이 연속적인 반응을 통하여 방향족 화합물질로 전환되고, 벤젠 고리가 수소화 되면서 시클로헥산으로 전환된다.

[0007] [반응식 1]



[0008] 그러나 최근 연구 결과에 의하면 설피드 촉매로부터 나온 황은 촉매의 비활성화뿐만 아니라 생성물을 오염시키며, 높은 온도와 압력 조건을 필요로 하기 때문에, 이와 같은 문제를 해결하고자 비교적 단순한 조건에서 황치리가 필요 없는 촉매로 귀금속 촉매가 연구되고 있다. 설피드 촉매와는 달리 귀금속 촉매는 하기 반응식 2와 같이 구아이아콜의 벤젠 고리를 먼저 수소화시키고 수첨탈산소화 반응을 통하여 시클로헥산으로 전환시킨다.

[0010] [반응식 2]



[0011]

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 미국특허 US 4,647,704호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록 특허 10-0587248호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) E. Laurent et al. Applied Catalysis A: General vol. 109, 1994, p.77-96, p. 97-115
(비특허문헌 0002) A. Gutierrez et al., Catal. Today vol. 147, 2009, p.239-246],
(비특허문헌 0003) C. Zhao et al., J. Catal. vol. 280, 2011, p.8-16
(비특허문헌 0004) C.R. Lee et al., Catal.Comm. vol. 17, 2012, p.54-58

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 방향족 탄화수소를 포함하고 있는 리그닌 전환물질로부터 수첨탈산소화 및 수소화 반응 후 생성되는 고리모양 탄화수소를 높은 수율로 얻기 위하여 감마상 알루미늄을 담체로 하는 VIII족 귀금속(Pd, Pt, Ru 또는 Rh)이 포함된 산화 텅스텐 또는 산화 몰리브덴계 촉매를 사용하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 사용하여 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0017] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매를 제공한다.
- [0018] [화학식 1]
- [0019] $M/MoO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0020] [화학식 2]
- [0021] $M/WO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0022] 상기 M은 Pd, Pt, Ru 또는 Rh이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 촉매는 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 높은 수율로 제조될 수 있게 하며, 황 처리 없이 사용할 수 있어 생성물을 오염시키지 않고, 비교적 단순한 조건에서 고리모양 탄화수소를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 촉매 종류에 따른 구아이아콜의 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 첨가된 텅스텐의 양에 따라 구아이아콜로부터 전환되는 고리모양 탄화수소의 생성율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 촉매의 내구성을 알아보기 위하여 10회 반복하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 리그닌 전환물질인 구아이아콜, 애니졸, 카테콜 및 페놀을 반응물질로 하여 본 발명의 촉매를 사용했을 때의 고리모양 탄화수소의 생성율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

- [0027] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매에 관한 것이다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $M/MoO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0030] [화학식 2]
- [0031] $M/WO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0032] 상기 M은 Pd, Pt, Ru 또는 Rh이다.
- [0033] 본 발명의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매는 감마상 알루미늄을 담체로하는 VIII족 귀금속(Pd, Pt, Ru 또는 Rh)이 포함된 산화 몰리브덴 또는 산화 텅스텐 촉매이다. 상기 촉매는 리그닌 전환물질을 반응물로 사용하여 고리모양 탄화수소를 생성한다.
- [0034] 본 발명의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매는 담체로 감마상 구조의 알루미늄을 사용하며, 상기 알루미늄 담체에 산화 몰리브덴(MoO_x) 또는 산화 텅스텐(WO_x)이 바람직하게는 상기 알루미늄 담체 중량 대비 10 내지 45 중량%로 포함되어 있다. 산화 몰리브덴 또는 산화 텅스텐이 알루미늄 담체에 포함되어 있는 것을 산화 몰리브덴 알루미늄 또는 산화 텅스텐 알루미늄이라고 하며, 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 나타낸다.
- [0035] [화학식 3]
- [0036] $MoO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0037] [화학식 4]
- [0038] $WO_x/\gamma-Al_2O_3$
- [0039] 또한, VIII족 귀금속(Pd, Pt, Ru 또는 Rh)은 상기 화학식 3 또는 화학식 4 중량 대비 1 내지 5 중량%로 포함된다.
- [0040] 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 제조방법에 관한 것이다. 상기 리그닌 전환물질은 수첨탈산소 및 수소화 반응을 통하여 고리모양 탄화수소로 전환된다.
- [0041] 상기 리그닌 전환물질로는 구아이어아콜, 애니졸, 카테콜 및 페놀 등이 있으며, 바람직하게는 구아이어아콜이 가장 많이 사용된다. 상기 구아이어아콜은 유기용매에 용해시킬 수 있으며, 헥산(n-hexane), 데칸(n-decane) 및 파라자일렌(p-xylene) 등이 바람직하다.
- [0042] 구아이어아콜을 반응물로 하여 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매를 회분식 반응기에 충전시키고, 200 내지 400℃의 온도 및 5 내지 10 MPa의 압력으로 1 내지 3시간 동안 반응을 진행한다. 상기 반응을 통하여 구아이어아콜은 주로 시클로헥산으로 전환되며, 시클로헥산을 및 메톡시시클로헥산을 등으로도 전환된다.
- [0043] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다.
- [0044] < Pd/ $WO_x/\gamma-Al_2O_3$ (PdWA)촉매 제조 >
- [0045] 실시예 1. Pd10WA 촉매 제조
- [0046] 알루미늄 담체 중량 대비 10 중량%의 암모늄 메타텅스테이트(ammonium metatungstate, Sigma Aldrich)를 초기 젖음법(Incipient Wetness method)으로 알루미늄 담체에 첨가한 후 80℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 물질을 500℃에서 소성하여 가루 형태의 텅스텐 알루미늄($WO_x/\gamma-Al_2O_3$, 10WA)를 얻었다. 그 후 텅스텐 알루미늄

의 기공 부피를 측정하여 초기 젖음법으로 상기 텅스텐 알루미나 중량 대비 2 중량%의 팔라듐을 첨가하였다. 이때 팔라듐은 팔라듐나이트레이트 수용액상태로 첨가한다. 그 후, 500℃에서 소성하여 Pd/WO_x/γ-Al₂O₃(Pd10WA) 촉매를 제조하였다.

실시예 2. Pd20WA 촉매 제조

알루미나 담체 중량 대비 20 중량%의 암모늄 메타텅스테이트를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/WO_x/γ-Al₂O₃(Pd20WA) 촉매를 제조하였다.

실시예 3. Pd35WA 촉매 제조

알루미나 담체 중량 대비 35 중량%의 암모늄 메타텅스테이트를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/WO_x/γ-Al₂O₃(Pd35WA) 촉매를 제조하였다.

비교예 1. WO_x/γ-Al₂O₃(35WA)촉매 제조

알루미나 담체 중량 대비 35 중량%의 암모늄 메타텅스테이트(ammonium metatungstate, Sigma Aldrich)를 초기 젖음법(Incipient Wetness method)으로 알루미나 담체에 첨가한 후 80℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 물질을 500℃에서 소성하여 가루 형태의 텅스텐 알루미나(WO_x/γ-Al₂O₃, 35WA)를 얻었다.

비교예 2. Pd/γ-Al₂O₃(PdA1)촉매 제조

알루미나 담체 중량 대비 2 중량%의 팔라듐나이트레이트 수용액을 초기젖음법으로 첨가하고, 500℃에서 소성하여 Pd/γ-Al₂O₃(PdA1) 촉매를 제조하였다.

비교예 3. CoMo-S 촉매 제조

CoMo(Criterion 社) 촉매의 5 부피%를 H₂S/H₂ 가스를 주입하여 400℃에서 3시간 반응시켜 CoMo-S 촉매를 제조하였다.

비교예 4. SiO₂-Al₂O₃ (Si-A1)촉매 제조

실리콘 전구체인 테트라에틸옥소실리케이이트(Si(OC₂H₅)₄, Sigma Aldrich)와 3차 증류수를 혼합한 뒤 질산 용액을 이용하여 pH를 2.0으로 맞춘 용액을 제조하였다. 또한, 알루미나 전구체(Al(NO₃)₃·9H₂O, Sigma Aldrich)와 3차 증류수를 혼합하여 용액을 제조하였다. 상기 두 용액을 혼합하여 40℃에서 1시간 교반 하였다. 상기 용액에 암모늄 하이드록사이드(NH₄OH)를 한 방울씩 첨가하여 pH를 8.5로 맞춘 후 40℃에서 1 시간 동안 aging 시켰다. 고체 생성물을 여과 시킨 후 남아있는 질산 암모늄을 3차 증류수로 씻어내었다. 포어(pore) 구조를 가지는 고체를 형성하기 위하여 에탄올로 한번 더 씻어내었다. 여과시킨 고체를 80℃에서 10 시간 동안 건조시키고, 550℃에서 3시간 동안 소성하여 SiO₂-Al₂O₃ (Si-A1) 촉매를 제조하였다.

실험예 1. 구아이아콜의 전환율 및 고리모양 탄화수소의 수율

데칸(n-decane)용매에 구아이아콜 3 중량%를 첨가한 용액에 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 4, 알루미나 촉매(γ-Al₂O₃, A1) 및 CoMo 촉매를 각각 0.5g씩 첨가하여 전체 부피를 50mL로 하여 각각의 용액을 제조하였다. 상기 각각의 용액을 300℃, 수소기체를 충전하여 전체기압을 7MPa를 유지하면서 3시간 동안 반응을 진행하여 수

첨탈산소 및 수소화 반응을 통하여 구아이아콜로부터 시클로헥산을 제조하였다.

[0061] 구아이아콜의 전환율은 하기 수학적 식 1로부터 구하였으며, 구아이아콜의 시클로헥산 수율은 하기 수학적 식 2로부터 구하였다.

[0062] [수학적 식 1]

$$X_{GUA}(\%) = \frac{n(GUA)_{initial} - n(GUA)_{final}}{n(GUA)_{initial}} \times 100$$

[0063]

[0064] [수학적 식 2]

$$G_{yield} = \frac{n(Product) \times (C_{number of Product})}{n(GUA)_{initial} \times 7}$$

[0065]

[0066] 본 발명의 촉매인 실시예 3(Pd35WA)과 비교예 2(PdA1) 내지 3(CoMo-S)의 촉매는 구아이아콜이 다른 물질로 90% 이상 전환되었다. 또한, 비교예 1의 촉매(35WA), 알루미늄 촉매(A1) 및 CoMo 촉매는 50% 이상의 전환율을 보였으며, 촉매를 첨가하지 않은 반응에서는 5% 미만의 전환율을 보였다.

[0067] 그러나, 고리모양 탄화수소인 시클로헥산으로의 전환은 본 발명의 촉매인 실시예 3(Pd35WA)에서 약 90%로 가장 높게 나타났으며, 비교예 2의 촉매(PdA1)에서는 약 60%의 낮은 전환율을 보였다. 또한, 다른 촉매(비교예 1, 비교예 3, 알루미늄 촉매 및 CoMo 촉매)에서는 시클로헥산으로의 전환이 나타나지 않았으며, 구아이아콜이 카테콜, 애니졸, 페놀 및 크레졸 등의 방향족 탄화수소로 전환된 것을 확인할 수 있었다(도 1).

[0068] 또한, 본 발명의 촉매에 포함된 텅스텐의 양에 따라 구아이아콜로부터 전환되는 고리모양 탄화수소의 생성율을 알아보기 위하여 텅스텐을 포함한 실시예 1 내지 3(Pd10WA, Pd20WA 및 Pd35WA)의 촉매와 비교예 2(PdA1) 및 비교예 4의 촉매(Si-A1)를 사용하여 실험을 진행하였다.

[0069] 본 실험에서 구아이아콜은 100% 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 그 중에서도 텅스텐을 35 중량% 포함한 실시예 3의 촉매(Pd35WA)는 고리모양 탄화수소인 시클로헥산을 가장 많이 생성하였으며, 텅스텐을 10 및 20 중량% 포함한 실시예 1(Pd10WA) 및 2(Pd20WA)의 촉매도 60% 이상의 수율을 보였다. 그러나 비교예 4의 촉매(Si-A1)는 시클로헥산의 수율이 낮게 나타났으며, 텅스텐을 포함하지 않은 비교예 2의 촉매(PdA1)는 본 발명의 실시예 1 내지 3의 촉매보다 낮은 수율을 보였다(도 2).

[0070] 실험예 2. 고리모양 탄화수소 생성용 촉매의 내구성 측정

[0071] 상기 실시예 3에서 제조한 촉매(Pd35WA)를 사용하여 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 반응 용액을 제조하였다. 본 발명의 촉매의 내구성을 측정하기 위하여 상기 촉매를 10회 재사용하여 구아이아콜로부터 전환되는 시클로헥산의 수율을 측정하였다.

[0072] 10회에 걸친 반복실험 결과 시클로헥산의 수율은 약 5% 미만의 감소를 보였다(도 3). 따라서, 본 발명의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매의 내구성을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

[0073] 실험예 3. 다양한 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소의 수율

[0074] 리그닌 전환물질인 구아이아콜 이외에, 구아이아콜의 분해 과정의 중간 생성물인 애니졸(anisole), 카테콜(catechol) 및 페놀(phenol)을 이용하여 고리모양 탄화수소인 시클로헥산의 수율을 관찰하였다.

[0075] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 용액을 제조하되, 반응 물질을 애니졸, 카테콜 및 페놀로 하였으며, 촉매는 본 발명의 실시예 3의 촉매(Pd35WA)를 사용하여 각각의 반응용액을 제조하고, 시클로헥산의 수율을 관찰하였다.

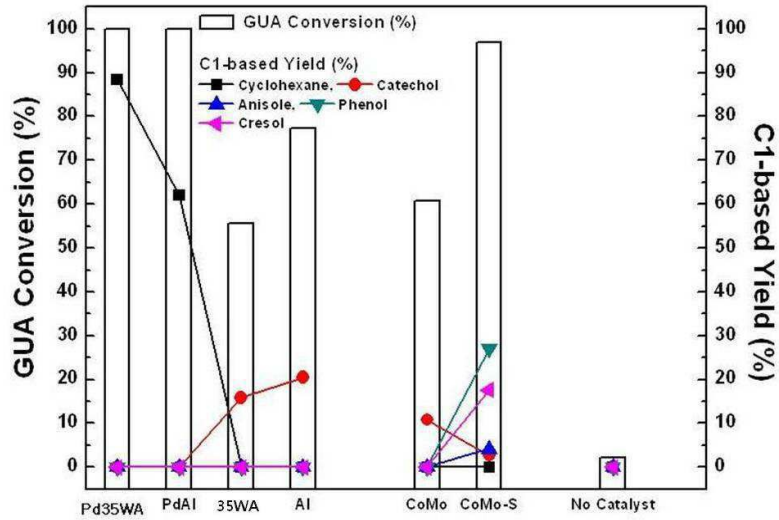
[0076] 애니졸을 사용한 실험에서는 애니졸이 100% 전환되지 않았고, 나머지 물질들은 모두 100% 전환이 되었다. 또한, 상기 네 가지 물질 모두 70% 이상의 시클로헥산의 높은 수율을 보인 것을 확인할 수 있었다(도 4).

[0077] 따라서, 본 발명의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매는 구아이아콜 이외에 다양한 리그닌 전환물질로부터 고리모

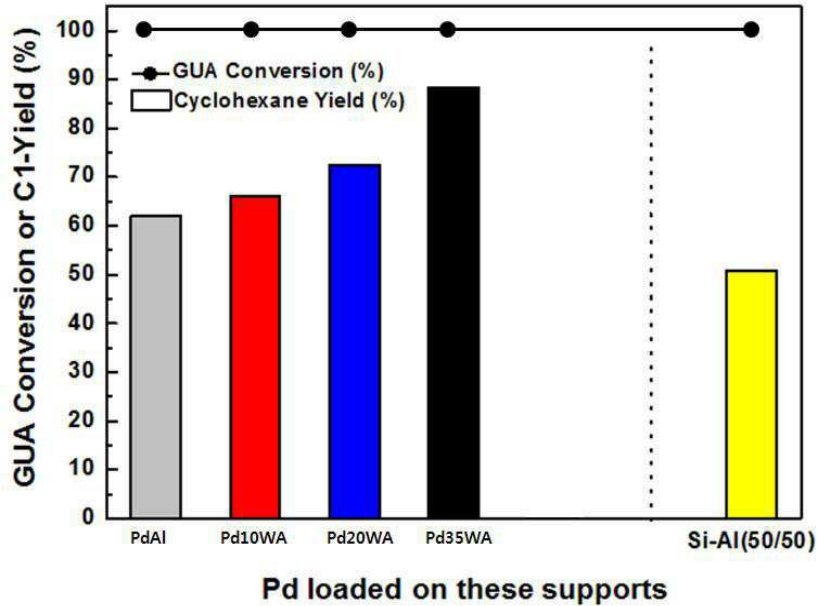
양 탄화수소를 높은 수율로 생성한다는 것을 알 수 있었다.

도면

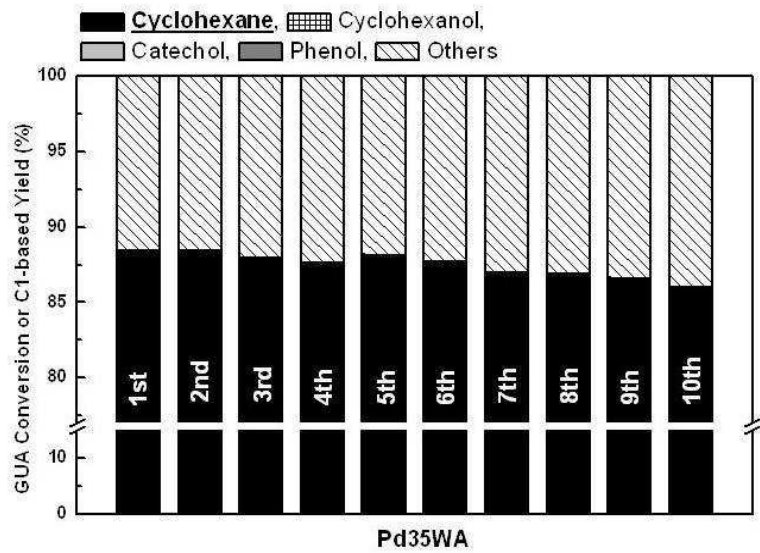
도면1



도면2



도면3



도면4

