(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0176637
(43) 공개일자 2024년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/02 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 11/02 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0077530
(22) 출원일자 2023년06월16일
심사청구일자 2024년08월26일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남회
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬)
박희선
서울특별시 동작구 여의대방로10길 14, 103동 1802호 (신대방동, 경남교수아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

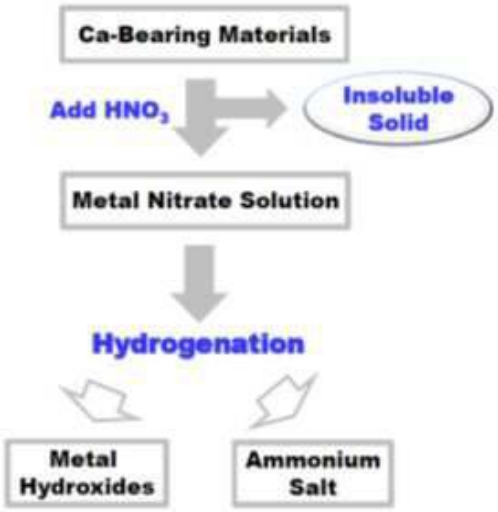
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711178042
과제번호	2021-JDH-2-SB1-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187992
과제번호	2019R1A2C1003666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고반응성 전구체 기반 친환경 저에너지 고체 화학 반응의 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는,

수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 석회석은 탄산 칼슘을 포함하는 대리석, 방해석, 선석, 석회석, 폐콘크리트, 백악, 빙주석, 조개껍데기, 난각(egg shell), 및 산호에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 칼슘 화합물은 칼슘을 포함하는 염을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 칼슘 화합물은 칼슘을 포함하는 염화염, 산화염, 황화염, 탄산염, 질산염, 및 황산염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 촉매는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법:

[화학식 Ⅰ]

H_xRuO_2;

상기 화학식 Ⅰ에서, 0< x ≤4임.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 사용되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 20℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 수소의 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.

청구항 13

하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며,

단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서,

제 1 항에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매:

[화학식 Ⅰ]

H_xRuO_2;

상기 화학식 Ⅰ에서, 0< x ≤4임.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 루테늄 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 입사각 (2θ)이 18.38° < 2θ <18.42° , 25.45° < 2θ <25.51° , 26.26° < 2θ <26.32° , 33.45° < 2θ <33.51° , 35.28° < 2θ <35.34° , 36.24° < 2θ <36.30° , 37.32° < 2θ <37.38° , 39.55° < 2θ <39.61° , 40.61° < 2θ <40.67° , 41.46° < 2θ <41.52° , 49.17° < 2θ <49.23° , 52.31° < 2θ <52.37° , 54.03° < 2θ <54.09° , 54.70° < 2θ <54.76° , 55.95° < 2θ <56.01° , 59.97° < 2θ <60.03° , 60.40° < 2θ <60.46° , 61.92° < 2θ <61.98° , 63.94° < 2θ <64.00° , 65.79° < 2θ <65.85° 및 69.13° < 2θ <69.19° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 루테늄 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, C2/m, P2/c, C2/c, P2/m, 또는 $P2_1/m$의 구조인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

5 Å≤ a ≤6 Å, 5 Å≤ b ≤6 Å 및 5 Å≤ c ≤6 Å이고,

베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

a=5.3533 Å, b=5.0770 Å, c=5.3532 Å이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$)은 강한 염기성을 띠는 염기성 물질로서, 친환경적이고 인체에 무해한 원소이기 때문에 건축, 제철, 수처리, 농업, 식품 등 산업계 전반에서 다양하게 사용되고 있다. 일례로서, 수산화 칼슘은 산업폐기물을 안전하게 처리하기 위해서 사용되며, 산성의 산업 폐기물을 직접 매립할 경우 토양을 오염시키는 치명적인 환경 재해를 일으키기 때문에, 수산화 칼슘은 제강 및 금속 제련 공정에서 발생하는 대량의 폐산수 처리 공정의 중화제로서 사용된다. 최근에는 반도체 공정 폐수 처리시, 인산(H_3PO_4) 또는 불산(HF)을 포함하는 고농도 산성 폐수의 중화제로서 사용되고 있다.

[0003] 순도가 낮은 수산화 칼슘은 산성 폐수의 중화 처리제, 상하수 처리 시 무기 응집제, 및 호수나 강물의 수질환경 개선 시 정화제로서 사용된다. 한편, 순도가 90% 이상인 수산화 칼슘 미립자 분말은 대기오염 저감용으로 사용되며, 환경오염 물질인 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소 등 공해물질을 현저히 감소시키는 역할을 한다. 순도가 95% 이상이며, 색도 및 분말 형상이 좋은 고품위 수산화 칼슘은 식품 첨가물; 또는 제당 또는 원당 정제용으로 사용되고 있다.

[0004] 종래의 수산화 칼슘의 제조 방법은, 하기 반응식 1과 같이, 산화 칼슘(CaO)과 물을 반응시키는 비교적 용이한 공정이나, 수산화 칼슘의 제조 원료인 산화 칼슘은 석회석($CaCO_3$)을 900℃ 이상의 고온에서 열처리하여 제조되기 때문에, 에너지 비용이 크다. 또한, 종래의 수산화 칼슘의 제조 방법은 하기 반응식 2와 같이 다량의 이산화탄소를 배출하는 공정이므로 온실 가스의 배출량이 크다는 문제점을 가지고 있다.

[0005] [반응식 1]

[0006] $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

[0007] [반응식 2]

[0008] $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

[0009] 또한, 수산화 칼슘의 원료 광석인 석회석은 탄산칼슘($CaCO_3$) 이외에 다른 불순물을 포함하고 있다. 따라서, 석회석을 분쇄하여 분리 과정 없이 그대로 사용하는 종래의 수산화 칼슘 제조 공정의 경우, 생성물로서 불순물이 포함된 순도가 낮은 산화 칼슘이 수득된다. 수산화 칼슘 제조시 물을 첨가하더라도 부산물로 생성된 불순물은 잔류하기 때문에, 고품위 수산화 칼슘을 제조하기 위해서는 불순물을 제거하는 추가적인 공정이 반드시 필요하다.

[0010] 따라서, 고온의 열처리 과정을 거치지 않고 고순도의 수산화 칼슘을 제조하는 경제적이고 친환경적인 저온 제조 공정 기술의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2013-7025562호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0013] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본원의 제 1 측면은, 석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 수산화 칼슘의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매를 제공한다:

[0016] [화학식 Ⅰ]

[0017] H_xRuO_2;

[0018] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

발명의 효과

[0019] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 산화칼슘(CaO)을 생성하기 위한 고온의 열처리 공정을 거치지 않으므로 종래의 수산화 칼슘 제조 방법과 비교하여 낮은 온도에서 수행되어 에너지 비용이 적은 경제적인 공정을 구현할 수 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 종래의 방법과 비교하여 이산화탄소를 배출하지 않는 친환경적인 공정을 구현할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 부수적으로 고가의 암모니아 화합물을 제조할 수 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법을 이용하여 수득할 수 있는 수산화 칼슘의 수득 비율은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 96% 이상, 또는 약 97% 이상일 수 있다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 반응이 수행될 수 있고, 반응 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있으므로, 경제적이다.

[0024] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는 촉매는 반응 활성이 우수하고, 높은 수율로 수산화 칼슘을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄산칼슘($CaCO_3$)을 포함하는 질산 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 암모니아 화합물을 수득하는 반응의 모식도이다.

도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 $Ca(OH)_2$의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction; PXRD) 그래프이다.

도 3은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 NH_4NO_3의 분말 X-선 회절분석 그래프이다.

도 4는, 본원의 실시예 5의 반응물인 석회석의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 5는, 본원의 실시예 5에 따라 제조된 $Ca(OH)_2$의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0031] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된

구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0035] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 제 1 측면은, 석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 수산화 칼슘의 제조 방법을 제공한다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 석회석은 탄산 칼슘($CaCO_3$)을 주성분으로 하는 광석으로서 다른 성분들이 포함될 수 있고, 본 발명이 적용될 수 있는 범위에서 확장될 수 있다. 예를 들어, 상기 석회석은 탄산 칼슘을 포함하는 대리석, 방해석, 선석, 석회석, 폐콘크리트, 백악, 빙주석, 조개껍데기, 난각(egg shell), 및 산호에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼슘 화합물은 칼슘을 포함하는 염화염, 산화염, 황화염, 탄산염, 질산염, 및 황산염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 비제한적인 예로서 염화물($CaCl_2$), 질산화물($Ca(NO_3)_2$), 산화물(CaO), 또는 황산화물($CaSO_4$) 일 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 3 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 또는 약 4 M 내지 약 5 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우에는 수산화 칼슘의 생성 속도가 느려지고, 상기 질산의 농도가 약 5 M 초과인 경우에는 높은 산성도로 인하여 수산화 칼슘의 수득 비율이 감소할 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[0043] [화학식 Ⅰ]

[0044] H_xRuO_2;

[0045] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경이 약 10 nm 이하인 경우, 반응 활성이 증진될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경은 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 또는 약 4 nm 이하일 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 활성 및/또는 안정성 측면에서 바람직하나, 보조 촉매로서 다른 금속 또는 금속염을 추가적으로 사용할 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 석회석 또는 상

기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 2 중량부 내지 약 10 중량부, 약 2 중량부 내지 약 9 중량부, 약 2 중량부 내지 약 8 중량부, 약 2 중량부 내지 약 7 중량부, 약 2 중량부 내지 약 6 중량부, 약 2 중량부 내지 약 5 중량부, 약 2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 3 중량부 내지 약 9 중량부, 약 3 중량부 내지 약 8 중량부, 약 3 중량부 내지 약 7 중량부, 약 3 중량부 내지 약 6 중량부, 약 3 중량부 내지 약 5 중량부, 약 3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 4 중량부 내지 약 10 중량부, 약 4 중량부 내지 약 9 중량부, 약 4 중량부 내지 약 8 중량부, 약 4 중량부 내지 약 7 중량부, 약 4 중량부 내지 약 6 중량부, 약 4 중량부 내지 약 5 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 9 중량부, 약 5 중량부 내지 약 8 중량부, 약 5 중량부 내지 약 7 중량부, 약 5 중량부 내지 약 6 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 6 중량부 내지 약 9 중량부, 약 6 중량부 내지 약 8 중량부, 약 6 중량부 내지 약 7 중량부, 약 7 중량부 내지 약 10 중량부, 약 7 중량부 내지 약 9 중량부, 약 7 중량부 내지 약 8 중량부, 약 8 중량부 내지 약 10 중량부, 약 8 중량부 내지 약 9 중량부, 또는 약 9 중량부 내지 약 10 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 0.1 중량부 이하로 사용되는 경우, 상기 수소화 반응의 반응 시간이 길어지거나 및/또는 반응이 완결되지 않을 수 있고, 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 10 중량부 이상으로 사용되는 경우, 상기 수소화 반응의 속도가 빨라질 수 있으나, 생성물과 촉매를 분리하는 과정에서 분리 효율이 감소할 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 200℃, 약 20℃ 내지 약 190℃, 약 20℃ 내지 약 180℃, 약 20℃ 내지 약 170℃, 약 20℃ 내지 약 160℃, 약 20℃ 내지 약 150℃, 약 20℃ 내지 약 140℃, 약 20℃ 내지 약 130℃, 약 30℃ 내지 약 200℃, 약 30℃ 내지 약 190℃, 약 30℃ 내지 약 180℃, 약 30℃ 내지 약 170℃, 약 30℃ 내지 약 160℃, 약 30℃ 내지 약 150℃, 약 30℃ 내지 약 140℃, 약 30℃ 내지 약 130℃, 약 40℃ 내지 약 200℃, 약 40℃ 내지 약 190℃, 약 40℃ 내지 약 180℃, 약 40℃ 내지 약 170℃, 약 40℃ 내지 약 160℃, 약 40℃ 내지 약 150℃, 약 40℃ 내지 약 140℃, 약 40℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 190℃, 약 50℃ 내지 약 180℃, 약 50℃ 내지 약 170℃, 약 50℃ 내지 약 160℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 또는 약 50℃ 내지 약 130℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 60℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 4 MPa, 또는 약 1.5 MPa 내지 약 3 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력이 약 0.1 MPa 이하인 경우에는 반응 진행 속도가 매우 느릴 수 있고, 상기 수소의 압력이 약 10 MPa 이상에서는 반응이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 2 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화 칼슘은 상기 용액의 침전물로서 여과를 통하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아는 상기 용액에 이산화탄소 또는 산을 첨가하여 암모니아 화합물 형태로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화 칼슘의 제조 반응 후, 상기 촉매를 분리하는 것을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응 후 상기 촉매 및 상기 수산화 칼슘을 포함하는 침전물을 분

리하는 것을 추가 포함할 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응의 생성물에 무기산을 첨가하여 암모늄염을 수득하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기산은 황산, 질산, 또는 아세트산일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모늄염은 황산암모늄 ($(NH_4)_2SO_4$), 질산암모늄 (NH_4NO_3), 염산암모늄 (NH_4Cl), 또는 아세트산암모늄 ($NH_4CH_3CO_2$)일 수 있으며, 상기 암모늄염은 상기 무기산의 종류에 따라 달라지는 것일 수 있다. 여기서, 추가적으로 무기산을 첨가하여 수득되는 상기 암모늄염의 무게를 통하여 암모늄 이온의 수득률을 계산할 수 있으나, 이는 질산 이온에서 암모니아 생성한 후에 실제 암모늄 이온의 분리 및 사용을 위한 암모늄염을 수득하는 과정에서 실험적으로 확인되는 부가적인 수치인 것일 수 있다.

[0057] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매를 제공한다:

[0058] [화학식 Ⅰ]

[0059] H_xRuO_2;

[0060] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$ 임.

[0061] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 대하여, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 약 0.1 내지 약 3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 대하여, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테늄 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4 이면, 상기 단사정계 구조의 루테늄 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 Ⅰ에서 x가 0이면, 정방정계 금홍석 (rutile) 구조의 루테늄 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.

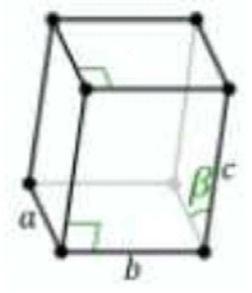
[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테늄 산화물 (H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테늄 산화물 (RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 입사각 (2Θ)이 18.38° < 2Θ <18.42° , 25.45° < 2Θ <25.51° , 26.26° < 2Θ <26.32° , 33.45° < 2Θ <33.51° , 35.28° < 2Θ <35.34° , 36.24° < 2Θ <36.30° , 37.32° < 2Θ <37.38° , 39.55° < 2Θ <39.61° , 40.61° < 2Θ <40.67° , 41.46° < 2Θ <41.52° , 49.17° < 2Θ <49.23° , 52.31° < 2Θ <52.37° , 54.03° < 2Θ <54.09° , 54.70° < 2Θ <54.76° , 55.95° < 2Θ <56.01° , 59.97° < 2Θ <60.03° , 60.40° < 2Θ <60.46° , 61.92° < 2Θ <61.98° , 63.94° < 2Θ <64.00° , 65.79° < 2Θ <65.85° 및 69.13° < 2Θ <69.19° 인 각 위치에서 회절피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 결정되는 입사각 (2Θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, C2/m, P2/c, C2/c, P2/m, 또는 $P2_1/m$의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테늄 산화물의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 하

기 도면과 같이 나타낼 수 있으며, 격자 상수 a 내지 c, 및 모서리 사이의 각도는 하기와 같이 정의될 수 있다:



[0068]

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, 5 Å≤ a ≤6 Å, 5 Å≤ b ≤6 Å, 및 5 Å≤ c ≤6 Å이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c는 각각 독립적으로, 약 5 Å 내지 약 6 Å, 약 5.1 Å 내지 약 6 Å, 약 5.2 Å 내지 약 6 Å, 약 5.3 Å 내지 약 6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.4 Å 또는 약 5.35 Å 내지 약 5.4 Å일 수 있으며, 상기 b는 약 5 Å 내지 약 6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5 Å 내지 약 5.2 Å 또는 약 5 Å 내지 약 5.1 Å일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112 ° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116° 또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, a=5.3533 Å, b=5.0770 Å, c=5.3532 Å이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0073] **[실시예]**

[0074] **실시예 1**

[0075] 0.2 g의 $CaCO_3$ (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 및 1.0 M의 HNO_3 4 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 2.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100℃에서 10 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0076] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$)으로 확인되었다 (도 2). 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.145 g(1.96 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 97.9%이다.

[0077] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다. 상기 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발하여 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. (도 3). 상기 수득한 NH_4NO_3의 질량은 0.301 g(3.76 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 94.1%이다.

[0078] **실시예 2**

[0079] 5.0 MPa의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 $Ca(OH)_2$으로 확인되었다. 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.139 g(1.88 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 93.8%이다.

[0080] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여

질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3의 질량은 0.313 g(3.91 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 97.8%이다.

[0081] **실시예 3**

[0082] 증류수 2 mL를 추가로 넣고 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 $Ca(OH)_2$으로 확인되었다. 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.125 g(1.69 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 84.3%이다.

[0083] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3의 질량은 0.294 g(3.67 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 91.9%이다.

[0084] **실시예 4**

[0085] 60℃에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 $Ca(OH)_2$으로 확인되었다. 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.087 g(1.17 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 58.7%이다.

[0086] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3의 질량은 0.183 g(2.29 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 57.2%이다.

[0087] **실시예 5**

[0088] 반응물로서 탄산 칼슘 대신 상용 석회석 (도 4) 0.2 g을 질산에 용해시킨 후, 용해되지 않은 고체를 분리한 용액을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 $Ca(OH)_2$으로 확인되었다 (도 5). 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.107 g(1.44 mmol)이다.

[0089] **실시예 6**

[0090] 촉매로서 루테늄 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 5% 미만으로서, 매우 소량이 수득되었다.

[0091] **실시예 7**

[0092] 촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.115 g(1.55 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 77.6%이다. 수득된 NH_4NO_3의 질량은 0.232 g(2.88 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 72.5%이다.

[0093] **실시예 8**

[0094] 촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $Ca(OH)_2$의 질량은 0.120 g(1.62 mmol)이며, $CaCO_3$를 기준으로 계산한 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 81.0%이다. 수득된 NH_4NO_3의 질량은 0.256 g(3.20 mmol)이며, HNO_3를 기준으로 계산한 수득 비율은 80.0%이다.

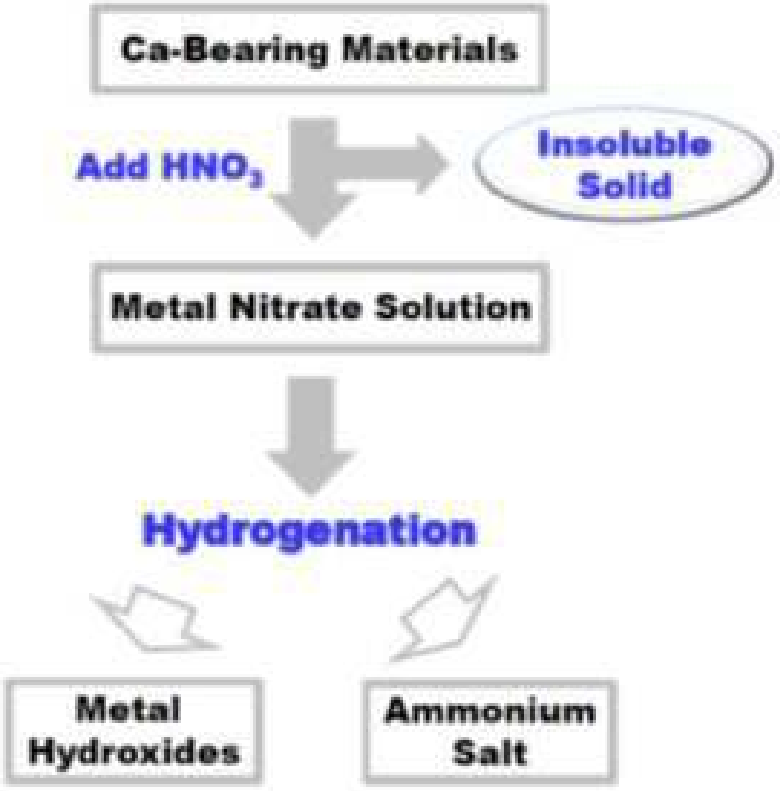
[0095] **실시예 9**

[0096] 촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $Ca(OH)_2$의 수득 비율은 5% 미만으로서, 매우 소량이 수득되었다.

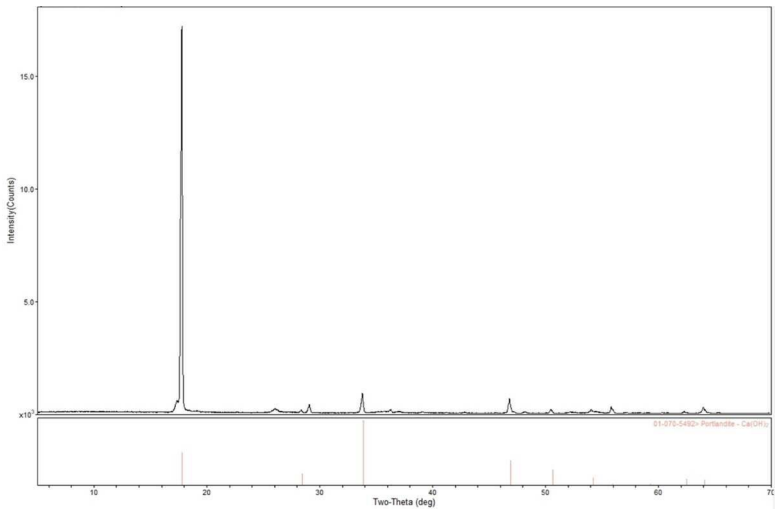
[0099] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

도면

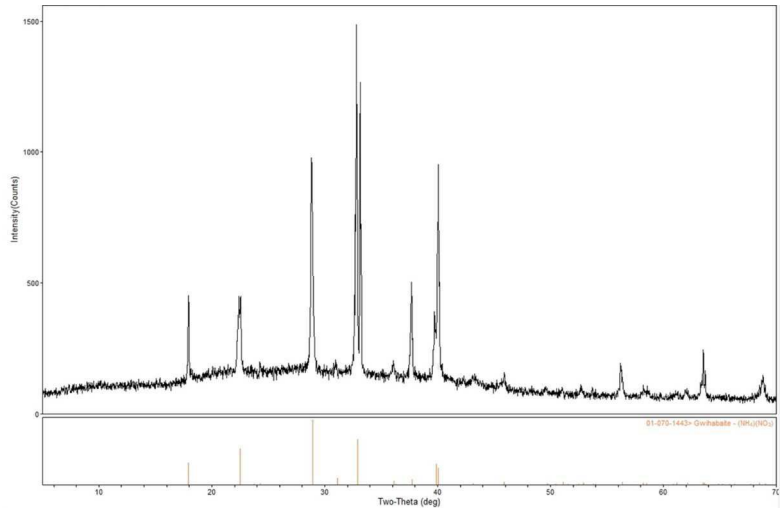
도면1



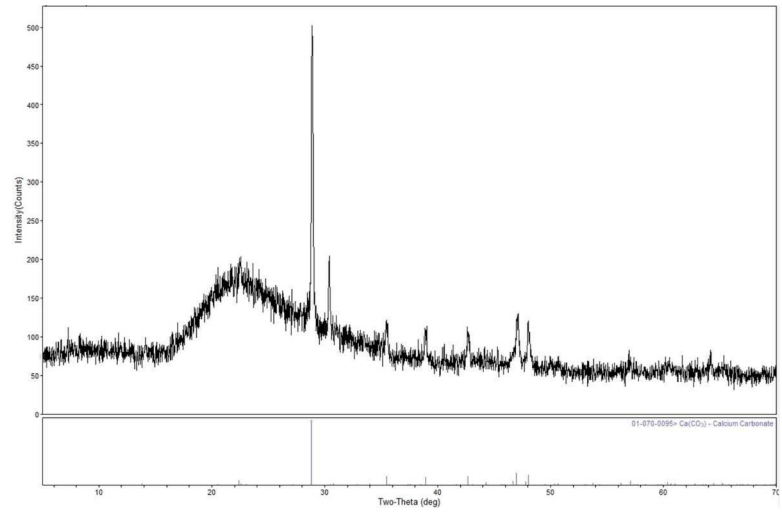
도면2



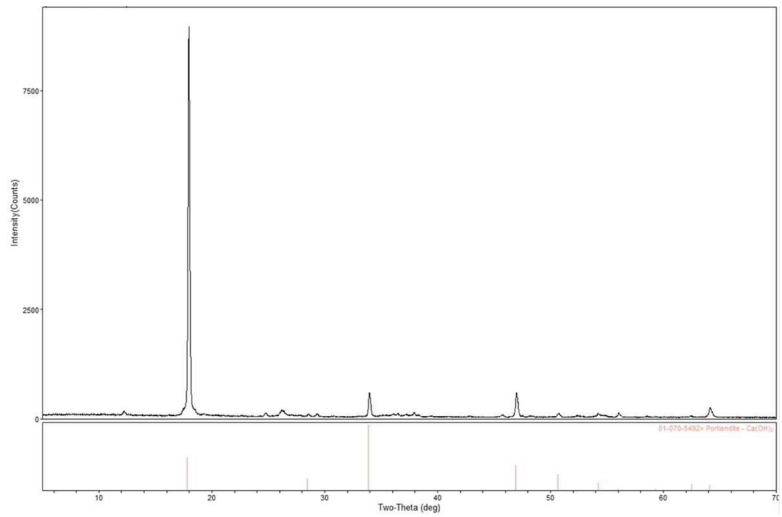
도면3


Intensity(Counts)
Two-Theta (deg)

도면4


Intensity(Counts)
Two-Theta (deg)

도면5


Intensity(Counts)
Two-Theta (deg)