(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월02일
(11) 등록번호 10-2259639
(24) 등록일자 2021년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01) *B01J 31/28* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 31/0257 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0009065
(22) 출원일자 2020년01월23일
심사청구일자 2020년01월23일
(56) 선행기술조사문헌
J. Mater. Chem. A, 2015, Vol. 3, pp.17008-17015
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이은열
서울특별시 강남구 광평로34길 55, 104동 802호(수서동, 강남데시앙포레아파트)
판 듀 푸엉
경기도 용인시 기흥구 서그내로15번길 13-14, 205호(서천동)
(74) 대리인
위병갑

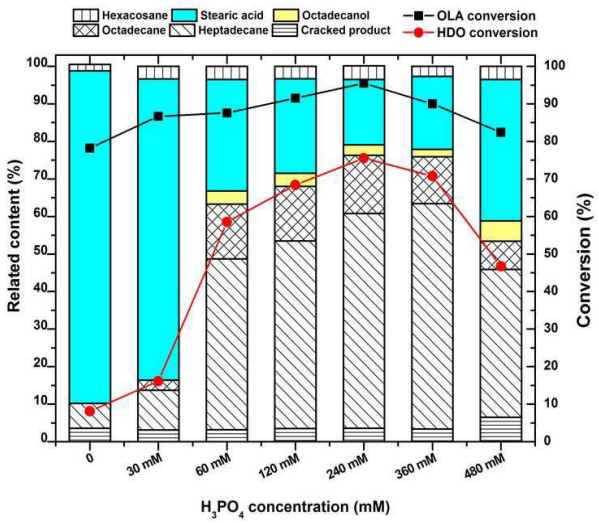
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **금속 나노입자가 고정된 다공성 금속-유기 골격체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 금속-유기 골격체의 기공 내부에 촉매의 활성을 높여주는 금속 나노입자가 고정된 다공성 금속-유기 골격체의 표면 개질을 통한 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수첨탈산소화 반응용 촉매는 브뢴스테드 산점, 루이스 산점과 같은 다양한 기능 사이트를 포함하고, 상기 촉매를 이용하면 효율적으로 유기산소화합물에 수소를 첨가하여 산소를 제거할 수 있어, 석유를 대체할 수 있는 바이오 연료를 높은 수율로 효과적으로 생산할 수 있으며, 본 발명의 촉매는 재사용 가능하며, 재사용시에도 우수한 촉매 활성을 나타내는 효과가 있다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
B01J 31/1691 (2013.01)
B01J 31/28 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
B01J 37/34 (2013.01)
C07C 53/126 (2013.01)
C07F 15/0086 (2013.01)
C10G 3/44 (2013.01)
C10G 3/50 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
Applied Catalysis A: General, 2018, Vol.561, pp.1-6
Chem. Rev., 2015, Vol. 115, No.14, pp.6966-6997
Korean Chemical Society, 2013, Vol. 34, No. 6, pp.1625-1631
Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, Vol. 36, No.4, pp.124-1233
CN106669831 B

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017R1A2B4007648
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업/중견연구자지원사업
연구과제명 미세조류 바이오매스 기반 바이오절연유 및 바이오케미컬의 통합적 생합성 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M3D3A1A01064882
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 C1 가스리파이너리사업
연구과제명 메탄-메탄올 전환 플랫폼 균주 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2015.09.17 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

MIL(Materials Institute Lavoisier)계 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)를 인산(H_3PO_4) 용액으로 전 처리하는 단계(단계 1); 및

상기 인산 용액으로 전 처리된 MIL계 금속-유기 골격체를 소수성 유기용매에 첨가하여 준비한 용액에, 백금(Pt) 수용액을 적가하며 교반시켜, 백금 나노입자를 MIL계 금속-유기 골격체의 미세기공에 고정하는 단계(단계 2);를 포함하고,

상기 단계 1의 인산 용액의 농도는 60 mM 내지 360 mM인 것을 특징으로 하는 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 인산 용액의 농도는 220 mM 내지 260 mM인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 MIL-101인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 MIL-101은 탈이온수(deionized water)에 용해된 테레프탈산(terephthalic acid)에 리튬 아세테이트 다이하이드레이트(lithium acetate dihydrate)를 교반하며 첨가한 후, 금속염 분말을 혼합한 뒤, 결정화 반응을 수행하여 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 결정화 반응은 전기가열, 초음파, 전자기파 또는 전기화학적 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 금속염은 Fe, Al, Cr, Ti, Sc, Cu 및 V로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 2 이후, 이를 수소 분위기에서 환원시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항의 제조방법에 의해 제조된 수첨탈산소 반응용 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수첨탈산소 반응용 촉매는 유기산소화합물을 출발물질로 하여, 수첨탈산소화 반응에 사용되는 것을 특징으로 하는 수첨탈산소 반응용 촉매.

청구항 15

제13항의 촉매가 포함된 반응기에 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물 및 수소 가스를 투입하면서 수첨탈산소화 반응을 수행하여 포화탄화수소 화합물을 얻는 단계; 를 포함하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 수소 가스의 유량은 10 내지 100 mL/min인 것을 특징으로 하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 수첨탈산소화 반응은 250 내지 350℃, 1 내지 3MPa의 수소압력하에서 90 내지 150분간 수행하는 것을 특징으로 하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물은 팜유, 옥수수유, 해바라기유, 올리브유, 대두유, 유채류, 면실유, 미강유 및 야자유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 식물성 유지; 우지, 돈지, 양지 및 어유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 동물성 유지; 또는 이로부터 유리된 올레산, 팔미톨레산 및 에루크산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자가 고정된 다공성 금속-유기 골격체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 금속-유기 골격체의 기공 내부에 촉매의 활성을 높여주는 금속 나노입자가 고정된 다공성 금속-유기 골격체의 표면 개질을 통한 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 화석연료 고갈 및 유가 급등, 기후변화협약 이행 강화 등으로 인해 화석연료의 사용제한으로 재생가능한 바이오매스의 활용에 대한 관심이 급증하여, 특히, 나무, 생물 부산물 등 비식량 바이오매스의 이용에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 주로 셀룰로오스로 이루어진 식량 바이오매스와 구분되는 목질계 바이오매스는 전체 식물성 바이오매스의 95% 이상을 차지하고 비식량 자원 및 폐기물을 활용할 수 있어서 차세대 바이오매스로 많은 관심을 받고 있다. 목질계 바이오매스의 구성성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 중 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스는 식량성 자원처럼 활용이 가능하고 리그닌은 무작위페놀 고분자로서 석유에서 유래하는 모든 방향족 탄소 화합물을 대체할 수 있는 가능성이 있으나, 현재는 그 복잡한 구조로 인해 단순한 부산물로 인식하여 폐기되고 있어서 이를 활용할 방법을 찾는 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 다양한 바이오매스 원료로부터 고급 연료를 생산하는 다양한 화학적, 생물학적 방법이 제시되고 있으며, 모든 종류의 탄소화합물을 원료로 사용할 수 있는 방법으로는 열분해 방법이 있다. 열분해 또는 수열분해 방법은 다양한 바이오매스 종류에 활용할 수 있다는 장점이 있으나 생성된 열분해 산물, 또는 액체 열분해 오일이 높은 산소 함량으로 인해 석유 대체 연료로 부적합하다는 단점이 있다.

[0004] 금속-유기 골격체(MOF, Metal-Organic framework)는 금속 뭉치와 유기리간드로 이루어진 3차원의 골격체이다. 금속과 유기리간드의 종류, 반응 조건 등에 따라 자가 조립하여 다양한 종류의 MOF가 형성된다. 금속 뭉치의 모양은 해당 금속이 선호하는 구조에 따라 달라지고 같은 금속이어도 리간드의 종류나 리간드의 작용기, 반응 조건에 따라 연결 방식이 달라져 다른 MOF가 형성될 수 있다. 리간드의 연결 방식이나 길이에 따라 마이크로 기공 혹은 메조 기공 등을 형성하며 내부의 기공을 이용하여 이산화탄소 포집, 수소 저장, 촉매, 탄화수소 분리매체, magnetism, 약물 전달 매체, 센서, 나노물질 합성 등 다양한 분야에 응용하기 위하여 활발히 연구되고 있다.

[0005] MIL1-101(Cr)(MIL, Material Institut Lavoisier)은 Cr^{3+} 금속 뭉치와 BDC 다리 리간드로 이루어져있는 MOF이다. 금속 뭉치와 다리 리간드들이 모여 대형 사면체를 이루고 이 대형 사면체들이 MTN(Mobil Thirty-Nine) 형식의 구조를 이룬다. MIL-101(Cr)은 비표면적이 크다는 것 외에 공기 중에서 안정하며 특히 수분에 안정하다는 장점이 있고 기능화된 MIL-101(Cr)을 여러 번의 수분 흡착을 반복하여도 구조가 무너지지 않고 유지된다는 연구가 보고되어있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 금속-유기 골격체 촉매를 인산에 함침하고, 금속-유기 골격체 기공 내부에 Pt와 같은 금속 나노입자를 고정한 결과, 브뢴스테드 산점, 루이스 산점과 같은 다양한 기능 사이트를 포함하고, 상기 촉매를 이용하면 수첨탈산소 전환율이 높고, 재사용 가능하며, 재사용 시에도 우수한 촉매 활성을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0133092호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 수첨탈산소 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 개질하는 방법에 의해 제조된 포화탄화수소를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 포화탄화수소를 포함하는 바이오 연료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)에 인 전구체를 함침하는 단계(단계 1); 및

[0015] 상기 인 전구체가 함침된 금속-유기 골격체의 미세기공에 금속 나노입자를 고정하는 단계(단계 2); 를 포함하는 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법에 의해 제조된 수첨탈산소 반응용 촉매를 제공한다.

[0017] 나아가 본 발명은 상기 수첨탈산소 반응용 촉매가 포함된 반응기에 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물 및 수소 가스를 투입하면서 수첨탈산소화 반응을 수행하여 포화탄화수소 화합물을 얻는 단계;를 포함하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법을 제공한다.

[0018] 더 나아가 본 발명은 상기 개질하는 방법에 의해 제조된 포화탄화수소를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 포화탄화수를 포함하는 바이오 연료를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 수첨탈산소화 반응용 촉매는 브뢴스테드 산점, 루이스 산점과 같은 다양한 기능 사이트를 포함하고, 상기 촉매를 이용하면 효율적으로 유기산소화합물에 수소를 첨가하여 산소를 제거할 수 있어, 석유를 대체할 수 있는 바이오 연료를 높은 수율로 생산할 수 있으며, 본 발명의 제조방법에 다라 제조된 촉매는 재사용 가능하며, 재사용 시에도 우수한 촉매 활성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 XRD 패턴을 확인한 결과이다.

도 2는 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 흡착-탈착 등온선(a) 및 기공 사이즈(b)를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 산 강도(acid strength)를 NH_3 승온이탈(temperature-programmed desorption, TPD)로 확인한 결과이다.

도 4는 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매에 대한 O 1s 코어 수준을 XPS 스펙트럼으로 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 FE-TEM 이미지 및 인산 처리 농도별 입자 사이즈 분포도(0mM(a), 60mM(b), 240mM(c), 480mM(d))를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 4f XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 올레산(OLA) 전환율, HDO 전환율 및 생성물 함량을 나타낸 것이다.

도 8은 인산 처리에 따른 nC17 및 nC18 생성물을 기반으로 하는 TOF(s^{-1})을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 반응시간에 따른 HDO 전환율 및 생성물 선택도를 나타낸 것이다.

도 10은 HDO 반응 24시간 후 사용된 촉매의 FE-TEM 이미지 및 입자 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매의 열중량 분석을 나타낸 것이다.

도 12는 루이스 산점에 흡착된 인산 분자의 가능한 결합 구조를 반응식으로 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 Pt/P@MIL 촉매를 통한 올레산의 수첨탈산소 반응 경로를 반응식으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] **수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법**

[0025] 본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOF)에 인 전구체를 함침하는 단계(단계 1); 및

[0026] 상기 인 전구체가 함침된 금속-유기 골격체의 미세기공에 금속 나노입자를 고정하는 단계(단계 2); 를 포함하는 수첨탈산소 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 인 전구체는 인산(H_3PO_4), 인산암모늄($(NH_4)H_2PO_4$), 인산이암모늄($(NH_4)_2HPO_4$) 또는 인산삼암모늄($(NH_4)_3PO_4$)을 사용할 수 있으며, 바람직하게 인산(H_3PO_4)을 사용하여 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 인 전구체를 60 내지 480mM의 농도로 함침하여 제조할 수 있고, 바람직하게는 60 내지 360mM의 농도로 함침하여 제조할 수 있고, 더욱 바람직하게는 230 내지 380mM의 농도로 함침하여 제조할 수 있고, 더욱 더 바람직하게 220 내지 260mM의 농도로 함침하여 제조할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 인 전구체 처리 농도가 220 내지 260mM의 농도 범위에서 브뢴스테드 산점이 가장 높게 증가하고(표 2참조), 올레산의 수소탈산소화 반응에서 포화탄화수소인 옥타데칸(octadecane) 및 헵타데칸(heptadecane)의 전환율이 가장 높은 것을 확인할 수 있다(도 7 참조).

[0030] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 인 전구체 처리 농도가 높아짐에 따라 금속-유기 골격체가 갖는 산점의 강도 및 산점의 총량이 증가하게 되고, 이로 인해 수첨탈산소화 반응에서 유기산소화합물의 아실 C=O 결합이 활성화 되고, 상기 결합의 O 원자가 활성화 되어 수첨탈산소화 반응에 공급된 H에 의해 쉽게 공격을 받게 된다. 또한, 상기 탈카르보닐화(decarbonylation) 반응의 생성물인 일산화탄소(CO)는 금속-유기 골격체 미세기공에 고정된 금속 나노입자 활성점에 부정적인 영향을 미친다(도 3, 표 1, 표 3 참조).

[0031] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 금속 나노입자는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 구리(Cu), 은(Ag) 또는 금(Au) 나노입자를 사용할 수 있으며, 바람직하게 백금(Pt) 나노입자를 사용하여 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명의 제조방법에 있어서, 금속-유기 골격체는 MIL(Materials Institute Lavoisier)계 금속-유기 골격체이며, 상기 MIL계 금속-유기 골격체는 MIL-47, MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-102, MIL-110, MIL-125, MIL-127 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게 MIL-101을 사용하여 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 MIL-101은 탈이온수(deionized water)에 용해된 테레프탈산(terephthalic acid)에 리튬 아세테이트 다이하이드레이트(lithium acetate dihydrate)를 교반하며 첨가한 후, 금속염 분말을 혼합한 뒤, 결정화 반응을 수행하여 제조할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 결정화 반응은 전기가열, 초음파, 전자기파 또는 전기화학적 방법을 사용할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속염은 Fe, Al, Cr, Ti, Sc, Cu 또는 V을 각각 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계 2의 금속 나노입자를 고정화한 후, 이를 수소 분위기에서 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 인 전구체가 브뢴스테드 산점(Brønsted acid sites)이고, 상기 금속-유기 골격체가 루이스 산점(Lewis acid sites)으로 작용한다.

[0038] 본 발명의 일실시예에 있어서, 인 전구체의 농도가 증가함에 따라 브뢴스테드 산점이 증가하고, 상기 금속-유기 골격체의 중심 금속과 상기 인 전구체가 결합함에 따라 루이스 산점이 감소하게 된다(표 2참조).

[0040] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 수첨탈산소 반응용 촉매를 제공한다.

[0041] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수첨탈산소 반응용 촉매는 유기산소화합물을 출발물질로 하여, 수첨탈산소화 반응에 사용될 수 있다.

[0043] **C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법**

[0044] 본 발명은 상기 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 수첨탈산소 반응용 촉매가 포함된 반응기에 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물 및 수소 가스를 투입하면서 수첨탈산소화 반응을 수행하여 포화탄화수소 화합물을 얻는 단계; 를 포함하는 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물로부터 포화탄화수소로 개질하는 방법을 제공한다.

[0045] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 수소 가스의 유량은 10 내지 100 mL/min으로 공급할 수 있다. 상기 수소는 상기 수첨탈산소 촉매를 활성화시키기 위해 매우 중요한 요인으로 작용하여, 상기 범위를 벗어나는 경우 수소의 공급이 충분히 이루어지지 않아 촉매가 활성화 되지 않거나, 빠른 유속으로 인하여 충분한 접촉시간을 확보하지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0046] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 수첨탈산소화반응은 250 내지 350℃, 1 내지 3MPa의 수소압력하에서 90 내지 150분간 수행하여 제조할 수 있다. 상기 250 내지 350℃의 범위에서 탈카르복실화, 탈카르보닐화, 수첨탈산소화 반응으로 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물에 포함되어 있는 산소를 제거하여 주생성물이 포화탄화수소를 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 C_{3-40}의 산소 함유 탄화수소 화합물은 팜유, 옥수수유, 해바라기유, 올리브유, 대두유, 유채류, 면실유, 미강유 및 야자유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 식물성 유지; 우지, 돈지, 양지 및 어유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물의 동물성 유지; 또는 이로부터 유리된 올레산, 팔미톨레산 및 에루크산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기 개질하는 방법에 의해 제조된 포화탄화수소를 제공한다.

[0050] 또한, 본 발명은 상기 포화탄화수소를 포함하는 바이오 연료를 제공한다.

[0052] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 내용을 구체화하기 위한 것일 뿐 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0054] **<실시예 1> 인산 처리에 의해 환원된 Pt/P@MIL 촉매의 제조**

[0055] **<1-1> MIL-101(Cr)의 제조**

[0056] MIL-101(Cr)은 아세테이트를 이용한 수열합성법으로 합성하였다. 보다 구체적으로, 0.664g의 테레프탈산(terephthalic acid, 98%, Sigma Aldrich)을 25 mL의 탈이온수 및 0.025g의 리튬아세테이트이수화물(Lithium acetate dihydrate, Sigma Aldrich)에 교반하면서 첨가한 후, 1.6g의 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(99%, Sigma Aldrich)를 첨가하고 초음파하에서 15분간 분산시켰다. 이어서 혼합물을 테플론 라이너 오토클레이브(Teflon liner autoclave)로 옮기고 대류 오븐에서 12시간 동안 200℃에서 가열하여 결정화 반응을 수행하였다. 결정화 반응 후, 얻어진 녹색 고체 샘플을 80 ℃에서 탈이온수로 3회, 80 ℃에서 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF)로 8시간(3회), 마지막으로 뜨거운 에탄올로 8시간(3회) 세척하고, 원심분리하여 고체 생성물을 분리하고, MIL-101(Cr)을 수득하였다. 수득한 생성물을 100℃에서 밤새 건조시켰다.

[0058] **<1-2> H_3PO_4@MIL-101(Cr) (P@MIL)의 제조**

[0059] 상기 실시예 1-1에서 제조한 MIL-101(Cr)을 인산으로 처리하였다. 보다 구체적으로 30 내지 480mM의 농도의 오르쏘-인산(ortho-phosphoric acid, H_3PO_4, 89%, TCI, Japan, PA)이 포함된 DMF 용매(30mL)에 MIL-101(Cr)을 70 ℃에서 5시간 동안 천천히 교반하면서 침지시켜 제조하였다. 인산 침지가 완료된 후, 여과하고 진공 조건에서 DMF 및 에탄올로 세척한 다음 100℃에서 밤새 건조시켰다. P@MIL-xmM로 표시되었다(xmM은 30-480mM의 산 농도).

[0061] **<1-3> Pt/H_3PO_4@MIL-101(Cr) (Pt/P@MIL)의 제조**

[0062] 이중용매방법(double solvent method, DSM)을 사용하여, Pt를 고정화하였다. 우선, 상기 실시예 1-2에서 제조한 P@MIL을 소수성 용매인 n-헥산에 실온에서 2시간동안 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 친수성 용매인 금속 전구체 H_2PtCl_6 수용액을 2시간동안 연속적으로 교반하면서 상기 혼합물 용액에 천천히 적가하였다. 수득한 고체 생

성물을 100℃에서 12시간 동안 건조시킨 후, 250℃에서 H_2로 환원시켰다. 최종 생성물을 Pt/P@MIL-xmM(xmM은 30-480mM의 산 농도)로 표시하였다.

[0064] **<실험예 1> 촉매의 X-선 회절 피크(XRD) 확인**

[0065] X-선 회절패턴은 Cu Kα radiation source (λ=1.54 Å)를 사용하여 분말 X-선 회절 분광기(PXRD; MAC-18XHF, Rigaku, Japan)를 이용하였다.

[0066] Pt/P@MIL 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 XRD를 확인한 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, 인산 및 Pt 금속을 고정하기 전-후에 MIL-101(Cr)의 회절 피크가 검출되어, MIL-101(Cr)의 결정구조가 열 처리 전후에도 남아있는 것을 확인하였다. 반면에, 실시예 1의 인산 처리한 촉매의 경우, 인산 농도가 증가함에 따라 피크 강도가 감소하고, 회절 피크의 위치가 더 높은 2세타 위치(2 Theta position)로 이동한 것을 확인하였으며, 이는 MIL-101(Cr) 구조의 Cr^{3}+와 인산 사이의 상호작용을 나타낸다.

[0068] **<실험예 2> 촉매의 텍스처 특성**

[0069] 실시예 1의 Pt/P@MIL 촉매의 텍스처 특성은 77K에서 N_2 다공성 측정법 (TriStar, Micromeritics, USA)을 사용하여 분석하였다. 분석 전에, 촉매를 150℃에서 12시간 동안 탈기시켰다. 비표면적 및 N_2 흡착-탈착 등온선은 BET(Brunaune-Emmet-Teller) 방법을 사용하였다. 총 기공 부피는 0.98의 상대압력에서 N_2 흡착에 의해 확인하였으며, 기공 크기 분포는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 알고리즘에 의해 얻었다.

[0070] Pt/P@MIL 촉매의 텍스처 특성을 도 2 및 표 1에 나타내었다. 도 2a에 나타낸 바와 같이, 인산을 처리하지 않은 Pt/MIL 촉매 및 인산을 처리한 Pt/P@MIL 촉매의 경우, IUPAC 분류에 따라 제 I 형 등온선에 해당하며, 이는 상기 촉매가 미세 다공성 구조인 것을 나타낸다. 또한, MIL-101(Cr)은 3,521m^{2}/g의 우수한 BET 표면적 및 2.39cm^{3}/g의 높은 공극 부피를 갖는다.

[0071] 또한, 인산 처리 농도가 증가함에 따라 Pt/P@MIL 촉매의 표면적 감소 및 기공 부피의 감소는 인산 분자(d=0.61nm)가 MIL-101(Cr) 골격체의 기공 시스템에 들어가 있는 것을 의미한다. 또한 도 2b에 나타낸 바와 같이, 상기 촉매의 기공 크기 분포 곡선은 산 첨가 후 0.7, 1.6 및 2.4nm를 중심으로 한 기공 직경에서 기공 부피 감소를 보여준다. 따라서, 다공성 분자의 강한 감소(표면적 및 기공 부피의 감소)는 훨씬 우수한 산 농도(480mM)에서 산 분자가 다공성 윈도우(다공성 구조에서 개방(open) 부위를 지칭)를 통과하고 기공의 일부를 점유하여 골격체를 덮기 때문에 발생한다.

표 1

[0072]

촉매	B.E.T, m^{2}/g	기공 부피, cm^{3}/g	CO흡수(uptake), mmol/g	% 금속 분산 (metal dispersion)	TOF (s^{-1})
MIL-101(Cr)	3521	2.39	-	-	
1%Pt/MIL-101	3475	2.35	8.25	32.1	0.06
1%Pt/P@MIL-30mM	3234	2.12	8.82	34.3	0.105
1%Pt/P@MIL-60mM	3109	2.04	7.54	30.2	0.465
1%Pt/P@MIL-120mM	3048	2.02	7.01	27.2	0.566
1%Pt/P@MIL-240mM	2937	1.8	3.12	12.1	1.491
1%Pt/P@MIL-480mM	1544	1.1	0.34	1.3	9.25

[0074] **<실험예 3> 촉매의 산성도 특성(acidity property) 확인**

[0075] 촉매의 산성도(Acidity property)는 NH_3-TPD를 사용하여 확인하였다. 실험에 사용된 장비는 열전도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Micromeritics AutoChem II 2920 자동 분석기가 사용되었다. TPD(Temperature Programmed Desorption)란 일정한 속도로 시료의 온도를 올리면서 탈착되는 기체의 성분을 분석하는 방법으로, 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)에 의해 결정된 MIL-101(Cr)의 열안정성(도 11 참조)에 기초한다.

[0076] 먼저, 샘플을 250℃에서 2시간동안 헬륨 스트림에서 전처리하여 표면의 불순물을 제거하였다. 그 후, 100℃로

냉각시킨 후, 샘플을 1시간 동안 10% NH_3/He(50 cm^3/min)의 암모니아로 포화시켰다. 암모니아 탈착 단계는 2℃/min의 가열속도로 400℃까지 50 cm^3/min의 헬륨을 사용하였다.

[0077] 촉매의 산성도를 측정한 결과, 도 3 및 표 2에 나타낸 바와 같이, MIL-101(Cr) 및 Pt/P@MIL는 250℃, 290 내지 340℃ 및 385℃영역에서 3개의 피크가 노출되었으며, 이는 각각 약 루이스 산점, 중간 루이스 산점 및 중간 브뢴스테드 산점에 기인한다.

표 2

[0079]

촉매	산점의 양(Amount of acid site) (μmol/g)			산점의 총양 (Total amount of acid sites) (μmol/g)	산성밀도 (Acidic density) ($\mu mol/m^2$)
	Weak (< 250 °C)	Moderate (250 - 350 °C)	Moderate (> 350 °C)		
1Pt/MIL101	28.0	49.5	75.0	152.5.0	0.050
1Pt/P@MIL-60mM	32.4	69.7	76.0	178.1	0.057
1Pt/P@MIL-120mM	15.3	61.4	86.4	163.3	0.054
1Pt/P@MIL-240mM	12.0	25.0	144.0	181.0	0.062
1Pt/P@MIL-480mM	-	46.0	160.0	206.0	0.133

[0081] 기존의 MIL-101(Cr)과 비교할 때, 인산 처리농도가 높아짐에 따라, 산점들은 강한 산점 영역들로 이동되었음을 확인할 수 있고, 이것은 브뢴스테드 산도의 증가를 의미한다. 또한, 인산 처리 농도에 따른 약 루이스 산점의 감소는 루이스 산점이 인(phosphorous) 계열과 결합에 의해 불포화 금속 이온인 Cr^{3+}의 골격체를 부분적으로 덮기 때문이며, 도 12의 반응식에 나타낸 바와 같이, 인산은 골격체 표면의 루이스 및 브뢴스테드 산성도에 따라 형성될 수 있고, 일부 -OH기를 통해서 브뢴스테드 산점을 도입할 수 있다.

[0082] 이를 확인하기 위해, Pt/P@MIL촉매에 대한 O 1s 코어 수준 및 XPS 스펙트럼을 분석하였다. XPS 측정은 샘플에서 원소의 산화물 상태를 결정하기 위해 Thermo Scientific K-Alpha 분광계를 사용하였다. 284.6 eV에서 결합에너지를 갖는 carbon C (1s) line을 기준으로 사용하여 결합 에너지를 조정하였다. 환원된 촉매를 3%의 가스 혼합물을 갖는 Ar 내에서 실온에서 2시간 동안 패시베이션(passivation)한 후 공기에 노출시켰다.

[0083] 그 결과, 도 4에 나타낸 바와 같이, 분리되지 않은 피크는 530.1 eV에 위치하며 Cr-O에 할당되었으며, 인산 처리하지 않은 Pt/MIL(Cr)(529.7eV)보다 약간 높다. 반면, Pt/P@MIL 촉매의 경우 531.6eV에서 피크가 나타났으며, 이는 P-O-Cr, P=O … Cr 및 표면 Cr-OH 결합에 해당한다.

[0085] **<실험예 4> 촉매의 형태 및 입자 크기 분포 확인**

[0086] 금속 입자의 입자 크기 및 분포는 FE-TEM(JEM-2100F, JEOL, Japan)에 의해 분석되었다.

[0087] 인산 처리 농도에 따른 Pt/P@MIL 촉매의 형태 및 입자 크기 분포는 도 5에 나타내었다. FE-TEM 이미지(도 5 상단)는 MIL-101(Cr)의 팔면체 구조를 나타내었고, Pt 금속은 지지체(MIL-101(Cr) 촉매) 상에 균일하게 분산되어 있으며, Pt 입자 대부분은 MIL-101의 다공성 공동(1.6nm 내지 2.4 nm)에 상응하는 1.5-2.5nm의 크기 범위로 분포되어 있으며, 인산처리하지 않은 Pt/MIL-101의 평균 크기는 1.72nm로 기록되어있다.

[0088] 상기 FE-TEM 결과는 인산 처리에 의해 Pt 금속 입자 크기 분포가 더 높은 값으로 변화하였으며, 여기에서 240mM 및 480mM의 경우 평균 크기가 각각 1.5 배 및 2.3배 증가한 것으로 나타났다. 반면에, 지지체(MIL-101(Cr) 촉매)와의 정전기적 상호작용으로 인해 촉매 외부 표면에는 Pt 입자가 관찰되지 않았으며, 이는 이중 용매 접근법으로 인한 지지체(MIL-101(Cr) 촉매) 상에 귀금속상(noble metal phase)의 효과적인 도입을 나타낸다.

[0089] 또한, 열전도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Micromeritics AutoChem II 2920 micro-flow 반응기를 사용한 CO 흡착 실험을 사용하여 Pt 분산을 확인하였다. 보다 구체적으로, 샘플(0.1g)을 U-튜브 석영 반응기에 로딩하고 촉매의 환원은 250 ℃에서 3시간동안 10% H_2/Ar (50 cm^3/min)로 수행하였고, Ar 하에서 50℃로 냉각하고 10% CO/He를 반응기에 펄싱하기 전에 안정화를 위해 상기 온도에서 1시간동안 유지한다. CO 흡수량은 샘플이 완전히 포화될 때까지 500mL의 10% CO/He를 가스를 투여하여 측정하였다.

[0090] CO 흡착결과, 표 1에 나타낸 바와 같이, 인산을 처리하지 않은 Pt/MIL의 경우 Pt 분산은 32.1%이고, 인산 처리

농도 240mM 및 480mM에서 각각 12.1% 및 1.3%까지 현저히 감소한다. 상기 결과는 인산이 MIL-101(Cr) 촉매의 기공 내부에 도입된 Pt의 활성점 상으로 흡착된 CO 부위를 보완하고 차단하는 경향이 있음을 확인하였다.

[0091] 따라서, Pt 입자 크기를 CO 화학흡착 및 TEM 측정으로 표 3에 나타내었다. 인산 처리하지 않거나, 낮은 농도의 인산으로 처리한 경우, Pt 금속의 평균 크기는 큰 차이가 없다. 그러나, 인산 처리 농도 360 mM의 경우 CO 흡착에 의해 결정된 Pt 입자 크기(7.8nm) 대 TEM에 의해 측정된 Pt 입자 크기(3.08nm)의 차이가 커진다.

[0092] 이러한 금속 분산의 감소는 60-480mM로 산 농도가 증가함에 따라 비표면적 및 기공 부피를 15-55% 감소시키기 때문이다. 또다른 이유는, 도 6에 나타낸 바와 같이, Pt^{4+}에서 Pt금속으로의 환원공정이 38-42% 도달했을 때, 촉매의 환원이 완료되지 않았기 때문일 수 있다.

표 3

[0094]

촉매	D_{CO}, CO 화학흡착에 의해 결정된 Pt 입자 사이즈, nm	D_{TEM}, TEM에 의해 결정된 Pt 입자 사이즈, nm
1%Pt/MIL-101	1.95	1.72
1%Pt/P@MIL-30mM	1.97	2.07
1%Pt/P@MIL-60mM	2.05	2.15
1%Pt/P@MIL-120mM	2.31	2.27
1%Pt/P@MIL-240mM	2.95	2.53
1%Pt/P@MIL-360mM	7.8	3.08
1%Pt/P@MIL-480mM	-	3.89

[0096] **<실험예 5> 촉매의 활성 측정(Hydrodeoxygenation, HDO 활성 측정)**

[0097] 올레산의 HDO 전환은 고정층 연속 반응기(continuous fixed-bed reactor)에서 수행되었다. 반응 전에, 촉매를 250 ℃에서 3시간 동안 H_2/Ar (60/20 cm^3/분)의 혼합 가스로 환원시켰다. 각각의 실행에 대해, 데칸 (>99%, Aldrich) 중 5 wt%의 올레산 (98%, Aldrich)을 고압 펌프를 사용하여 0.15mL/min의 유속으로 공급하고 250℃에서 예열하였다.

[0098] 생성된 혼합물 증기를 관형 반응기에 들어가기 전에 H_2 흐름(60 mL/min)과 혼합하였다. HDO 반응을 2시간 동안 300℃ 및 2MPa의 수소 압력에서 수행하였다. 에틸-글리콜-냉각 응축기 시스템을 사용하여 증기생성물을 약 -10 ℃에서 액상으로 응축시켰다. 질량 밸런스는 응축 후 반응기로 들어가는 반응물에 대한 액체 생성물의 중량비를 86.2% ± 1%로 결정하였다. 질량 손실은 비 응축 생성물, 응축기의 액체 유지 및 촉매 상에 코크 침착으로 인해 발생하였다.

[0099] 액체 생성물을 매 20분 간격으로 수집하고 모세관 컬럼-HP 5MS(30m x 0.25mm x 0.25mm)을 사용하여 GC-MS (Agilent 7890B, USA)으로 분석하였다. 검출기 온도는 280℃로 설정하였고, GC 분석의 가열 속도는 초기 온도 100℃에서 8℃/min로 가열되고, 250℃에 도달하면 1분간 유지하였다. 정량적 데이터는 각 물질의 상대적 함량만 측정하여 얻을 수 있다.

[0100] 올레산의 전환율, 탈산소화도(deoxygenation degree, XGOD) 및 생성물 분포는 하기 (1), (2) 및 (3)으로 계산하였다.

[0101] 여기서 C_{OOLA}는 초기 올레산 농도이고(mol/L) C_{OLA}는 상이한 반응시간 (t, h)에서 올레산 농도이고, C_i는 HDO 생성물 스트림에서 생성물 i의 농도이다.

[0102] [식 1]

[0103] $$X_{OLA}(\%) = \frac{C_{OOLA} - C_{OLA}}{C_{OOLA}} \times 100$$

[0104] [식 2]

[0105] $$X_{HDO}(\%) = \frac{C_{nC17} + C_{nC18} + C_{>C17}}{C_{nC17} + C_{nC18} + C_{oxy} + C_{<C17}} \times X_{OLA} \times 100$$

[0106] [식 3]

[0107] $$S_i(\%) = \frac{c_i}{\sum_{i=j}^{k} c_i} \times 100$$

[0109] 상이한 산(acid) 농도에서 촉매의 고유 활성을 비교하기 위해 하기 식 4를 사용하여 전이 주파수(turnover frequency) (s^{-1})를 계산하였다:

[0110] [식 4]

[0111] $$TOF\ [s^{-1}] = \frac{Reactant\ flowrate\ \left[\frac{\mu mol}{s}\right] \times X_{HDO}}{Quantity\ of\ active\ sites\ \left[\frac{\mu mol}{g}\right] \times Catalyst\ weight\ [g]}$$

[0113] 상기 실시예 1에서 제조한 Pt/P@MIL 촉매의 올레산 전환율 및 HDO 전환율을 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 인산처리하지 않은 Pt/P@MIL 촉매는 HDO 전환율이 5% 미만으로 매우 낮은 촉매 성능을 나타내며, 올레산의 80%가 중간 생성물로서 스테아르산으로 전환된다.

[0114] 반면에, 브뢴스테드 산점을 제공하는 공급원으로서 인산의 존재에 의해 HDO의 전환이 상당히 개선되었다. 인산(H_3PO_4)의 농도를 30에서 60mM로 증가시키면, 올레산의 HDO 전환은 15%(인산 농도 30mM)에서 57%(인산 농도 60mM)로 약 42% 증가되었다. 인산의 농도를 120mM 및 240mM로 증가할 경우, HDO 전환율은 11% 및 18.5% 증가한다. nC17/nC18의 비가 3.7인 240mM에서 가장 높은 HDO 전환율인 75%에 도달했다. 그러나, 너무 높은 인산 농도(360 및 480nm)에서 HDO 전환율은 MIL-101의 표면 특성의 부분적 손실 및 촉매 상의 금속 활성점의 감소로 인해 급격히 감소하는 경향이 있다.

[0115] 생성물 분포에 기초하여 Pt/P@MIL 촉매상의 올레산의 탈산소화 반응에는 2가지 주요 경로가 있다. 첫번째 경로는, 올레산의 직접 수소-탈산소화, 즉 아실 C=O 결합의 산소원자가 친전자 산 지지체 중심으로 흡착되고 금속 활성점에서 해리된 H 원자에 의해 수소화되어 옥타데카놀을 형성한 다음 수소화 되어 옥타데칸(nC18)을 생성한다. 두번째 경로는, 헵타데칸(nC17)을 생성하기 위한 수소화-탈카르보닐화/탈카르복실화이다. 올레산의 -OH기는 먼저 금속 부위의 H_2 분자로부터 분리된 H원자에 의해 수소화되어 중간체로서 H_2O 및 옥타데칸을 형성한다. 이후의 화합물은 최종 생성물 스트림으로 기록되었지만 그 함량은 미미했다. 후속적으로, 중간체는 탈카르보닐화단계에 의해 헵타데칸으로 추가 변환된다. 이 경로는 올레산 또는 스테아르산의 직접적인 하이드로-탈카르복실화와 동시에 발생하여 헵타데칸 및 CO_2를 형성할 수 있다. 올레산의 수소탈산소화 경로는 도 13에 나타내었다.

[0116] 올레산의 HDO 반응을 위한 금속 활성점에 대한 인산 처리의 효과를 설명하기 위해, 올레산의 HDO 전환에서 금속 활성점에 대한 턴오버주파수(turnover frequencies, TOF)를 계산하였고, 이는 표 1에 표시된 것과 같이 CO 흡수(μmol/g)를 사용하여 금속당 HDO 전환율로 정의하였다.

[0117] 인산 처리하지 않은 Pt/P@MIL 촉매의 TOF는 $0.06s^{-1}$로, 기타 다른 문헌에서의 값과 동일하거나 유사하다. 다른 단일금속(Co, Ni, Pt, Pd)기반 촉매의 TOF(s-1)은 0.01~0.27 범위였다. 인산 처리하지 않은 Pt/P@MIL 촉매와 비교하여, 인산처리된 촉매는 30-240mM의 산 농도에서 1.5 내지 25배 더 높은 TOF(0.105 내지 $1.49s^{-1}$)를 나타냈다. 특히, 480mM 농도의 인산으로 처리된 촉매의 TOF는 Pt 활성점 및 산점의 출현이 감소됨에 따라 높은 값을 갖는다(9.25 s-1). 따라서, 생성물 분포는 귀금속의 종류보다 산점에 더 의존적이다.

[0118] 도 8에 나타낸 바와 같이, nC17/nC18 수율의 비는 인산처리 농도 의존적으로 증가하고, 이것은 탈카르복실화 반응이 중간 브뢴스테드 산점에 걸쳐 수첨탈산소화 반응에 지배적임을 나타낸다. 아실 C=O 결합 활성화는 HDO 반응의 주요 단계이며, 산점의 강도 및 분포에 따라 크게 달라진다. 따라서, 인산처리에 의한 산점의 증가는 상기 아실결합에서 O 원자가 활성화되어 H 원자에 의해 쉽게 공격된다. 이는 표 4에 나타낸 바와 같이, 상이한 종류의 산지지체를 갖는 Pt계 촉매에 대한 몇몇 연구결과와 일치한다.

[0119] 한편, 탈카르보닐화 생성물 CO는 Pt 금속 부위에 나쁜 영향을 준다. 인산의 존재는 CO 흡착 측정 결과와 같이, Pt 활성부위에서 CO 흡착하는 것을 방지할 수 있다. 상기 실험 결과 및 촉매 특성 결과에 따르면, Pt계 촉매의 HDO 성능 및 선택성은 처리된 산 농도에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

[0120]

표 4

[0121]

촉매종류	조건	전환율, % (Conversion)	헵타데칸 선택도, % (Hepadecane selectivity)
5%Pd/C	300 °C, 1.5MPa	58	75
1%Pt/γ Al_2O_3	340 °C, 1.6MPa	98	76.6
5%Pt/γ Al_2O_3	325°C, 2MPa	46.2	65
5%Pt/Ga-MOF	320 °C, 2MPa	92	76.6
5%Pt/Al-MOF	320 °C, 2MPa	90	-
5%Pt/Cu-MOF	320 °C, 2MPa	46	-
1%Pt/P@MIL-101(Cr)	300 °C, 2MPa	95	75.5

[0123] **<실험예 6> 촉매 안정성 평가**

[0124] 올레산의 수소탈산소화를 위한 Pt/P@MIL 촉매의 촉매 안정성은 300℃, 2MPa의 수소 및 24시간 동안 수행되었다.

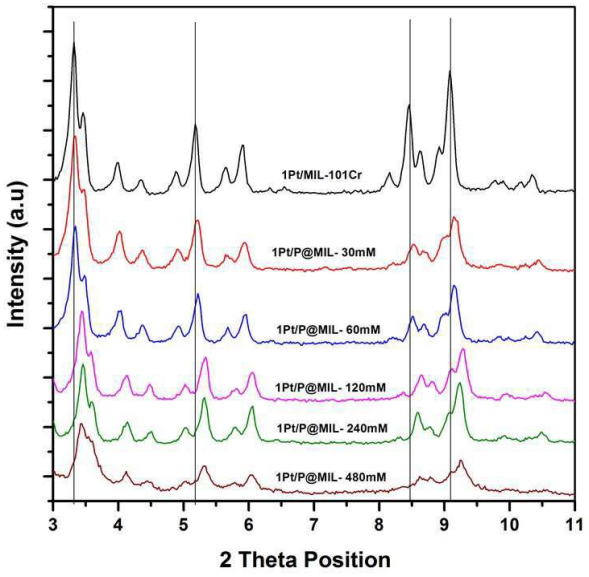
[0125] 촉매 안정성 평가 결과, 도 9에 나타낸 바와 같이, HDO 전환율은 반응 2시간 후에 75%에 도달하였고, 24시간 동안 75-79%를 유지하였다. 생성물 스트림의 75%가 헵타데칸 및 옥타데칸(n-파라핀)이었으며, 더 짧은 탄화수소(C9-C16)를 포함하여 5-6%의 분해 산물은 산점에서 크래킹 반응으로 인한 결과이다. 산소 함유 생성물은 주로 스테아르산 및 옥타데칸올과 같은 비탈산소화된 화합물로 이루어졌으며, 생성물 스트림에서 18% 포함되어 있다. HDO 변환 및 생성물 분포는 반응시간 동안 변화 폭이 4% 범위로 안정됨을 알 수 있다.

[0126] 도 10에 나타낸 바와 같이, 촉매 안정성 평가 후, 폐 촉매의 평균 입자 크기 2.53에서 3.25nm로 증가되었으며, 이는 심각한 반응 조건에서 Pt 나노입자의 응집으로 인한 것이다.

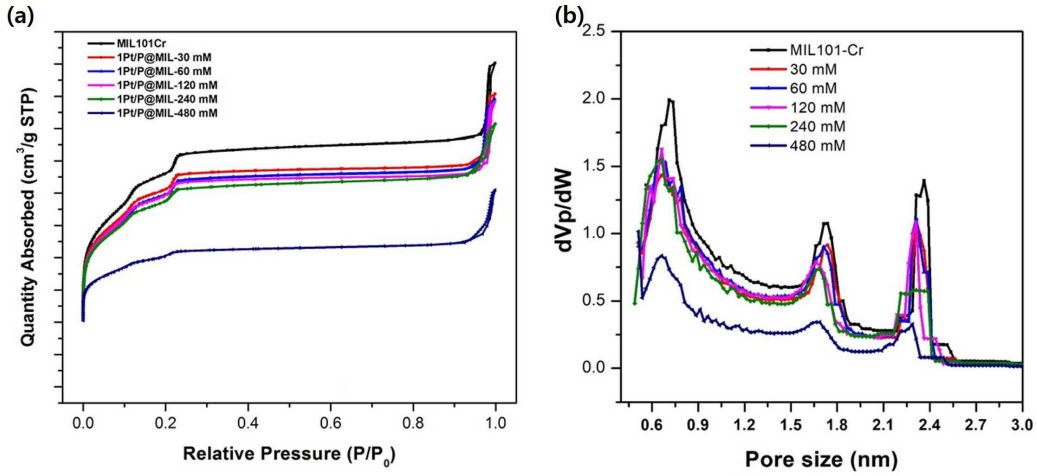
[0128] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

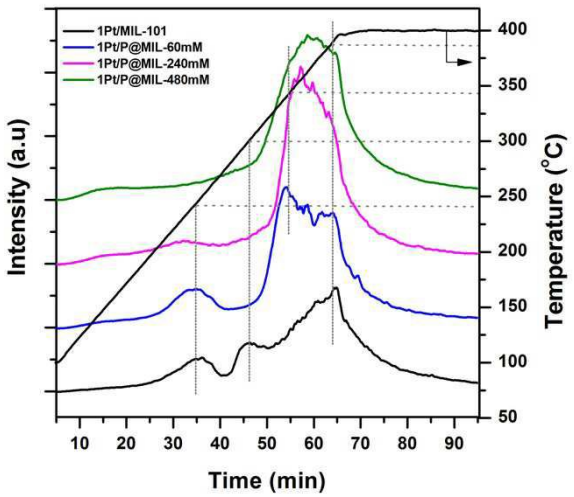
도면1



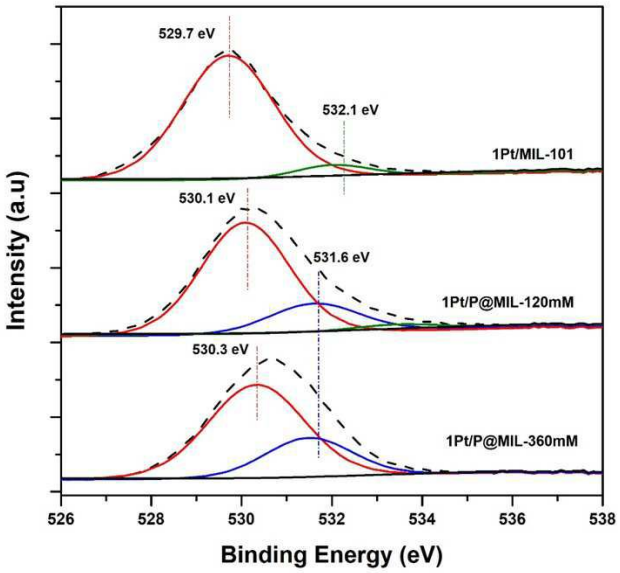
도면2


(a)
MIL101Cr
1Pt/P@MIL-30 mM
1Pt/P@MIL-60 mM
1Pt/P@MIL-120 mM
1Pt/P@MIL-240 mM
1Pt/P@MIL-480 mM
Quantity Absorbed (cm3/g STP)
Relative Pressure (P/P0)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(b)
MIL101-Cr
30 mM
60 mM
120 mM
240 mM
480 mM
dVp/dW
Pore size (nm)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
2.7
3.0

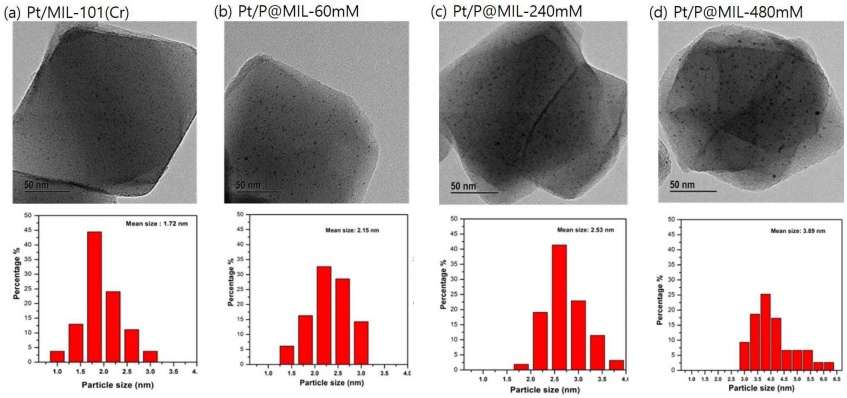
도면3


1Pt/MIL-101
1Pt/P@MIL-60mM
1Pt/P@MIL-240mM
1Pt/P@MIL-480mM
Intensity (a.u)
Temperature (°C)
Time (min)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
50
100
150
200
250
300
350
400

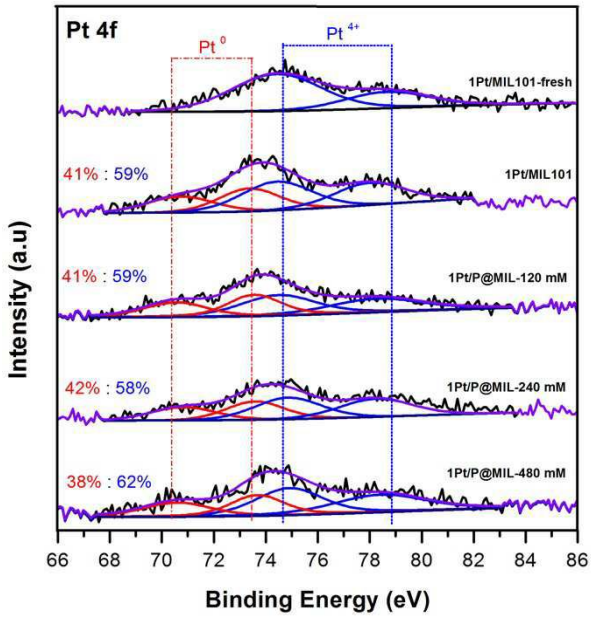
도면4


529.7 eV
532.1 eV
1Pt/MIL-101
530.1 eV
531.6 eV
1Pt/P@MIL-120mM
530.3 eV
1Pt/P@MIL-360mM
Intensity (a.u)
526
528
530
532
534
536
538
Binding Energy (eV)

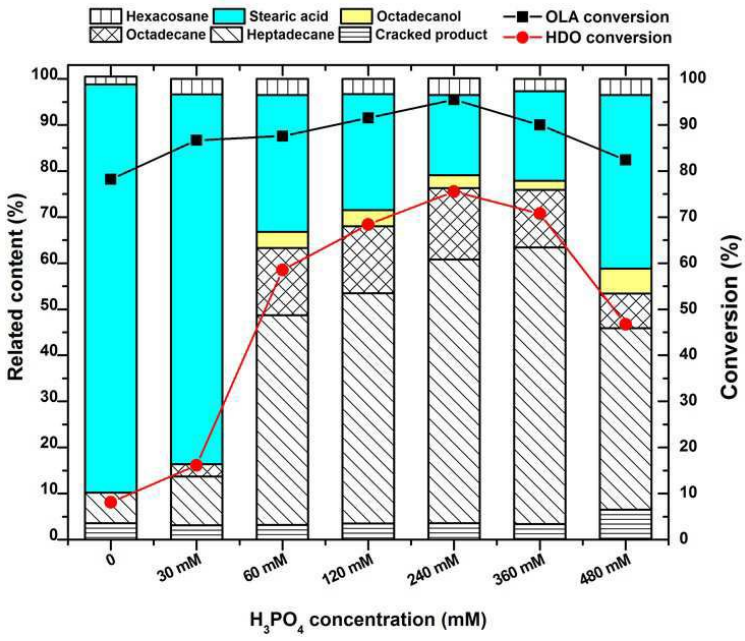
도면5


(a) Pt/MIL-101(Cr)
(b) Pt/P@MIL-60mM
(c) Pt/P@MIL-240mM
(d) Pt/P@MIL-480mM
50 nm
Mean size : 1.72 nm
Mean size: 2.15 nm
Mean size: 2.53 nm
Mean size: 3.89 nm
Percentage %
Particle size (nm)

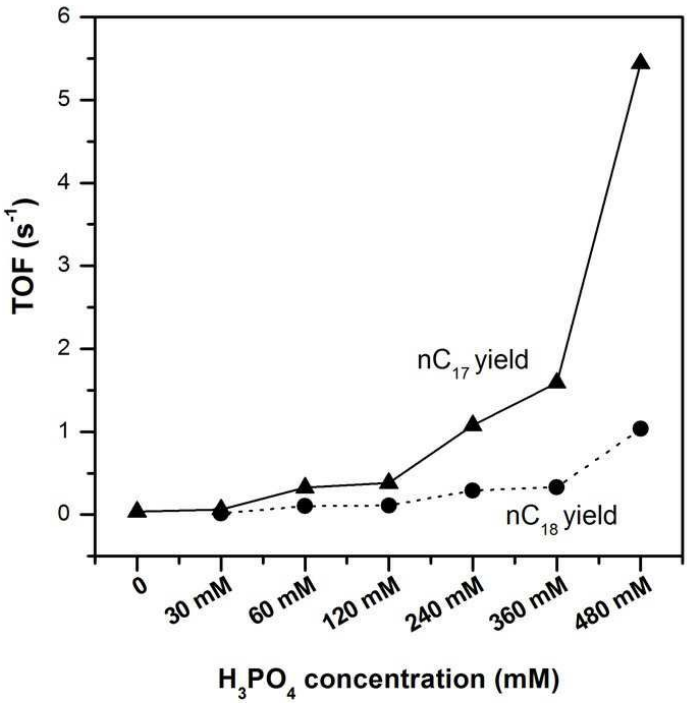
도면6


Pt 4f
Pt 0
Pt 4+
1Pt/MIL101-fresh
41% : 59%
1Pt/MIL101
41% : 59%
1Pt/P@MIL-120 mM
42% : 58%
1Pt/P@MIL-240 mM
38% : 62%
1Pt/P@MIL-480 mM
Intensity (a.u)
66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86
Binding Energy (eV)

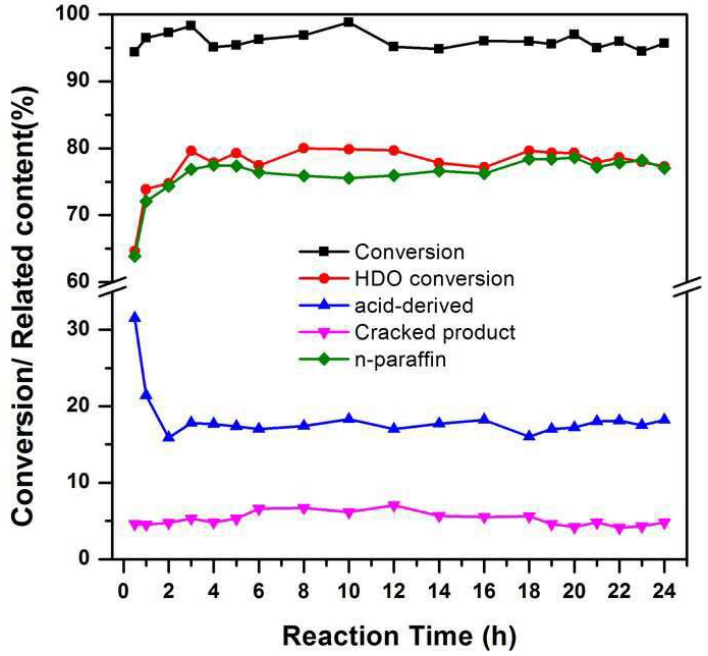
도면7


Hexacosane
Stearic acid
Octadecanol
OLA conversion
Octadecane
Heptadecane
Cracked product
HDO conversion
Related content (%)
Conversion (%)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
0
30 mM
60 mM
120 mM
240 mM
360 mM
480 mM
H3PO4 concentration (mM)

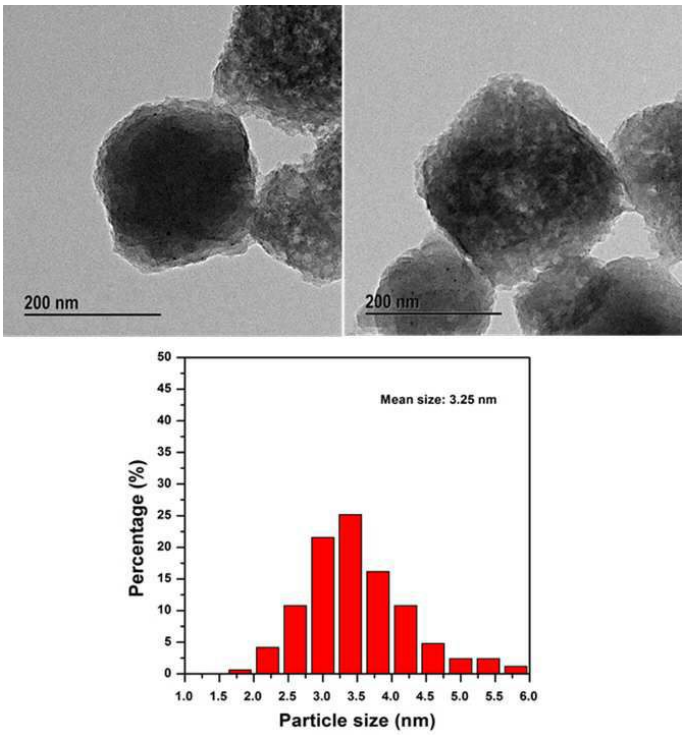
도면8


TOF (s^{-1})
nC_{17} yield
nC_{18} yield
0
30 mM
60 mM
120 mM
240 mM
360 mM
480 mM
H_3PO_4 concentration (mM)

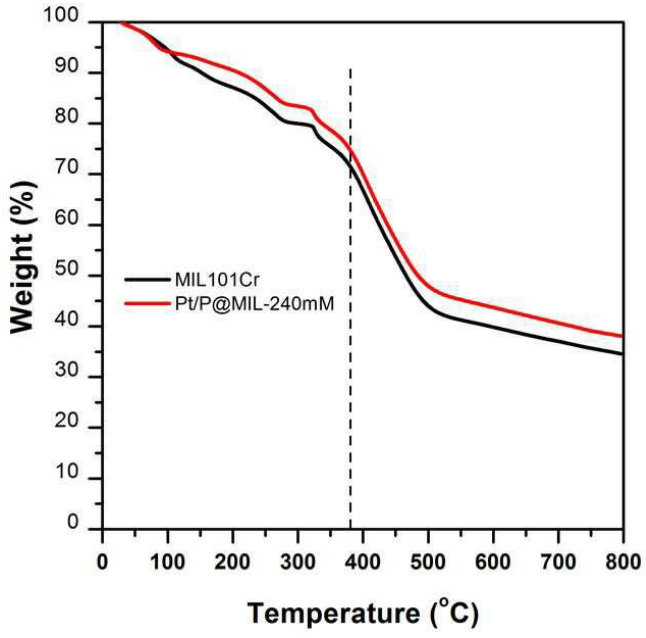
도면9


Conversion/ Related content(%)
Conversion
HDO conversion
acid-derived
Cracked product
n-paraffin
Reaction Time (h)

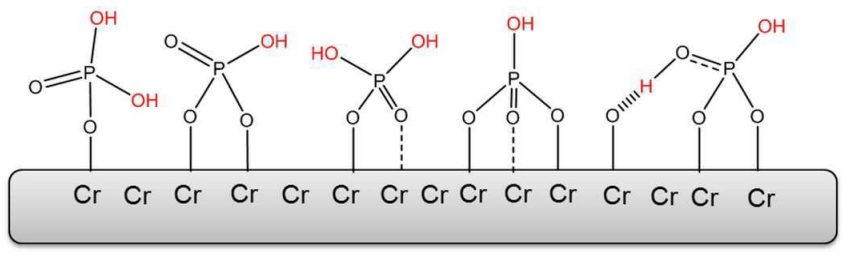
도면10



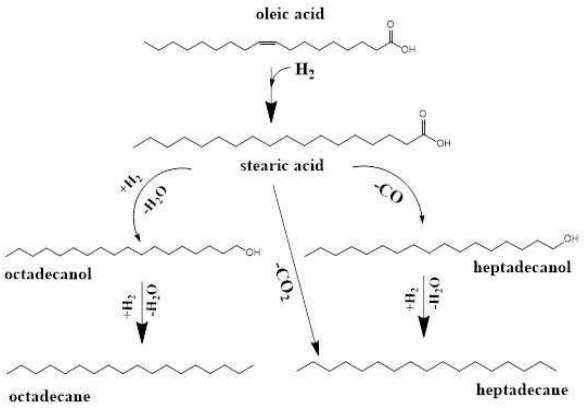
도면11



도면12



도면13


oleic acid
H_2
stearic acid
$+H_2$
$-H_2O$
$-CO$
octadecanol
heptadecanol
$-CO_2$
$+H_2$
$-H_2O$
$+H_2$
$-H_2O$
octadecane
heptadecane