



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월14일
(11) 등록번호 10-0852309
(24) 등록일자 2008년08월07일

(51) Int. Cl.

B01J 37/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0016907

(22) 출원일자 2002년03월28일

심사청구일자 2007년02월21일

(65) 공개번호 10-2002-0079398

(43) 공개일자 2002년10월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00104282 2001년04월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

GB 844358 A*

GB 762728 A

US 4212854 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자

요시하라준

일본국미바라키즈쿠바시와다이22미츠비시가스가가
쿠가부시키키가이샤종합연구소내

모토이다카시

일본국미바라키즈쿠바시와다이22미츠비시가스가가
쿠가부시키키가이샤종합연구소내

마에시마가즈아키

일본국미바라키즈쿠바시와다이22미츠비시가스가가
쿠가부시키키가이샤종합연구소내

(74) 대리인

이후동, 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박종철

(54) 담지금속촉매의 제조방법

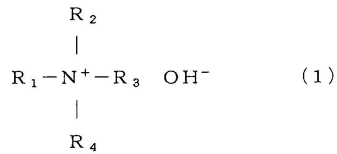
(57) 요약

본 발명은 담체와 유기염기 및 환원제의 존재하에서 금속 할로겐화물을 액상환원하는 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 방법에 의하면 금속성분이 고분산으로 담지되어 고효율을 얻게되는 담지금속촉매가 용이하게 수득될 수 있다. 특히, 금속담지량이 큰 촉매를 제조하는 경우 금속성분을 고분산 상태로 담지하는 것이 일반적으로 곤란하나, 본 방법에 의하면 금속성분이 고분산으로 담지된 금속촉매를 쉽게 얻을 수 있다. 또, 본 방법에 의하면 금속비표면적이 크기 때문에 촉매로 되는 금속의 사용량을 대폭 저감할 수 있으므로 비용 측면에서 유리하다.

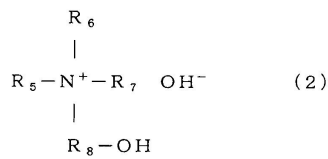
특허청구의 범위

청구항 1

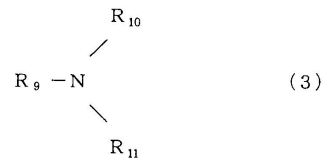
담체와 유기염기 및 환원제의 존재하에서 금속 할로겐화물을 액상 환원하는 담지금속촉매의 제조방법으로서, 상기 유기염기가 일반식(1)로 표시되는 4차 암모늄 수산화물, 일반식(2)로 표시되는 4차 암모늄 수산화물, 일반식(3)으로 표시되는 3차 알킬아민 및 트리에틸렌디아민 중에서 선택된 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법:



(여기서 R_1, R_2, R_3, R_4 은 각각 탄소수 1-4의 알킬기를 표시한다)



(여기서 R_5, R_6, R_7 은 각각 탄소수 1-4의 알킬기를, $R_8 - OH$ 는 탄소수 1-4의 히드록시알킬기를 표시한다)



(여기서 R_9, R_{10}, R_{11} 은 각각 탄소수 1-6의 알킬기를 표시한다).

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기염기가 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드 및 콜린 중에서 선택된 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 할로겐화물이 금, 은, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 오스뮴 및 이리듐 중에서 선택된 적어도 1종의 할로겐화물인 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 환원제가 알코올, 포름알데히드 수용액, 히드라진 수화물 중에서 선택된 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매로서 물, 알코올류 또는 이들의 혼합물을 사용하여 5-120℃ 에서 금속 할로겐화물을 액상환원하는 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 종래의 담지촉매에 비해 금속이 고분산된 담지금속촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 담지금속촉매의 종래 제조법으로는, 불활성 담체에 촉매로 되는 금속염을 함침 내지 흡착시키고, 그 후 이것을 수소가스 등의 환원제로 처리함으로써 금속염을 환원하여 담체 표면상에서 금속 미립자를 형성시키는 방법이 알려져있다. 그러나, 이 방법으로는 담체상의 금속염을 모두 금속 미립자로 환원하기 위해 고온하에서 환원처리를 행할 필요가 있고 이 경우 금속 미립자의 소결(sintering)이 일어나므로 결과적으로 금속이 고분산된 촉매를 얻기는 어렵다.
- <3> 이 외의 방법으로서, 액중에 분산된 금속 콜로이드 입자를 담체상에 고정화하는 방법이 알려져있다. 금속 콜로이드 입자는 일반적으로 서로 응집하여 침강하기 쉽기 때문에, 통상은 고분자 화합물이나 계면활성제 등을 첨가하여 보호 콜로이드로서 분산상태를 안정시키고 있다. 금속 콜로이드 입자를 사용한 담지금속촉매의 조제는, 금속 콜로이드 입자를 상기 수법을 사용하여 보호 콜로이드로서 안정화시킨 후, 콜로이드액에 담체를 첨가하여 가온 등을 행하여 콜로이드를 불안정화 함으로써 행해지는 것이 일반적이다 (예컨대, 일본 특개소 56-155645호 공보 참조). 이 방법은 조제공정이 길어질 뿐만 아니라, 고분자 화합물이나 계면활성제의 첨가에 의해 금속 콜로이드가 보호 콜로이드로서 안정화하므로 담체에 담지되는 금속량이 감소하고, 특히 담지 귀금속 촉매 등을 조제할 때에는 비용 측면에서 불리하다.
- <4> 삭제
- <5> 콜로이드액을 사용한 담지금속촉매 제조방법의 또다른 예로서, 나카오 등은 보호 콜로이드를 사용하지 않는 담지방법을 소개하고 있다(일본 특공평 3-60534호 공보 참조). 이 방법은 보호 콜로이드를 사용하지 않는 점에서 비용측면에서 유리하다고 생각되나, 금속염의 환원에 고가의 수소화붕소염을 사용하므로 여전히 비용 측면에서 불리하다. 또한 수소화붕소염 중 가장 안정적이며 입수하기 쉬운 수소화붕소 알칼리금속염을 사용한 경우, 알칼리금속 성분이 촉매중에 잔존하기 쉽고, 실제의 반응에 사용한 경우 예기치 않은 부반응이 일어나는 일도 종종 있어 바람직하지 않다.
- <6> 또, 소위 이온교환법에 의한 담지금속촉매의 제조에 대해서는 담체의 표면처리, 반복적으로 행해지는 담체의 표면 관능기와 금속이온의 교환반응, 환원처리 등을 행할 필요가 있어 조제에 긴 시간을 요한다. 또, 담지되는 금속량은 담체의 이온교환 용량에 의해 제한을 받기 때문에 (PETROTECH 제17권 1994, P331) 금속담지량이 큰 담지금속촉매를 조제하기가 어렵다. 또한, 환원처리시에는 금속입자의 소결이 일어나는 경우도 있고 수득된 담지금속촉매가 꼭 활성이 높지는 않다는 문제점을 내포한다.
- <7> 그 외에, 금속블록 제조방법으로서 옛날부터 Feulgen(Ber. 54,360 (1921))등의 방법이 공지되어 있다. 그러나, Feulgen 방법을 담지금속촉매의 제조에 적용하는 경우 조제단계시 알칼리금속 화합물을 사용하고, 알칼리금속이 촉매 중에 온입되어 버려 바람직하지 않다. 또, 알칼리금속을 제거하기 위해 수득된 촉매를 다량의 물로 세정하면, 담지하려던 금속이 콜로이드 입자로 유출되어 버려 소정량의 금속이 담체상에 고정되지 않고, 유출된 금속을 회수해야 한다는 결점을 갖는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명의 목적은, 금속성분이 고분산으로 담지되고 고활성이 얻어지는 담지금속촉매를 공업적으로 유리하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명자들은, 담지금속촉매의 제조방법에 관한 상기의 목적을 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 저렴한 금속 할로겐화물을 원료로 하여 유기염기의 존재하에서 금속성분을 액상 중에서 환원함으로써, 금속성분이 고분산으로 담지된 담지금속촉매가 수득되는 것을 발견하여 본 발명을 달성하게 되었다.

즉, 본 발명은 담체와 유기염기 및 환원제의 존재하에서 금속 할로겐화물을 액상환원하는 것을 특징으로 하는 담지금속촉매의 제조방법이다.

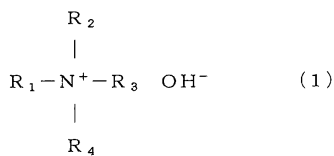
발명의 구성 및 작용

<10> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에서는 금속 할로겐화물을 원료로 사용한다. 금속성분으로는 촉매로서 이용 가능한 각종의 금속을 사용할 수 있으나, 금, 은, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 오스뮴, 이리듐이 특히 바람직하다. 이들은 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등의 할로겐화물로서 사용된다.

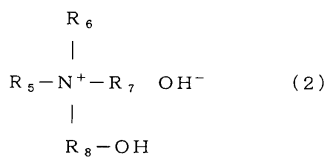
<11> 금속 할로겐화물은 단독 혹은 2개 이상의 혼합물로도 사용할 수 있다. 단, 수용성이 부족한 금속 할로겐화물을 원료로 사용할 경우에는 묽은 염산 또는 묽은 질산에 금속 할로겐화물을 용해시킨 수용액으로 한 후 조제를 행할 필요가 있다.

<12> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에 사용하는 담체로는 금속담지에 이용가능한 각종 담체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 카본블랙, 활성탄, 알루미늄, 실리카 등을 들 수 있다.

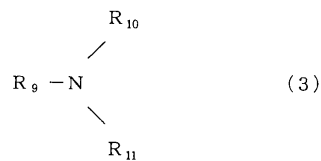
<13> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에 사용하는 유기염기로는 일반식(1)로 표시되는 4차 암모늄 수산화물, 일반식(2)로 표시되는 4차 암모늄 수산화물, 또한 일반식(3)으로 표시되는 3차 알킬아민 혹은 트리에틸렌디아민(1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄)이 바람직하게 이용된다. 이들은 단독 혹은 혼합물로서 사용할 수 있다.



<14> (여기서 R_1, R_2, R_3, R_4 은 각각 탄소수 1-4의 알킬기를 표시한다)



<16> (여기서 R_5, R_6, R_7 은 각각 탄소수 1-4의 알킬기를, R_8-OH 는 탄소수 1-4의 히드록시알킬기를 표시한다)



<18> (여기서 R_9, R_{10}, R_{11} 은 각각 탄소수 1-6의 알킬기를 표시한다)

<20> 상기 일반식으로 표시되는 유기염기 중에서, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 콜린 등이 바람직하며, 특히 테트라메틸암모늄 히드록시드가 더욱 바람직하다.

<21> 상기와 같은 유기염기를 사용하지 않고 염기로서 수산화나트륨을 사용하는 경우, 알칼리금속을 제거하기 위해 수득된 촉매를 세정할 때 담지금속이 콜로이드 형태로 유출되고 말아 원하는 금속담지량의 촉매를 수득할 수 없게 된다. 또한, 염기로서 암모니아를 사용하는 경우 담지할 금속에 의해 안정된 아민착체가 형성되므로 담체상에 담지할 수 없다.

<22> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에 있어서, 금속 할로겐화물에 대한 유기염기의 도입량은 금속 할로겐화물 1대 2-15배의 당량이고, 바람직하게는 3-12배 당량이다. 단, 수용성이 부족한 금속 할로겐화물에 대한 유기염기

의 도입량은 금속 할로젠화물을 용해시키기 위한 묽은 염산 또는 묽은 질산을 중화하는 분량 만큼의 염기를 가산할 필요가 있다. 유기염기의 양이 2배 등량 미만인 경우는 금속염의 환원이 충분히 일어나지 않으며, 담체에 대한 금속의 담지율이 저하하여 원하는 금속담지량을 얻을 수 없다. 또한, 손실된 금속량이 많기 때문에 제조비용 측면에서도 불리하다. 유기금속의 양이 금속 할로젠화물에 대해 15배 등량을 초과하는 경우, 제조단계시 액성이 현저하여 염기성으로 되는 경우가 많고, 어떤 경우는 사용된 염기와 금속이 안정한 착화합물을 일부 형성하는데 이들 착화합물은 담체에 담지되지 않기 때문에 소정의 금속담지량을 갖는 촉매를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.

<23> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에 있어서의 환원제로는 알코올, 포름알데히드 수용액, 히드라진 수화물이 바람직하게 이용되고, 특히 포름알데히드 수용액이 바람직하다. 알코올로는 메탄올, 에탄올, 노말 프로필알코올, 이소-프로필알코올, 노말 부틸알코올, sec-부틸알코올, 이소-부틸알코올 등을 들 수 있다.

<24> 본 발명의 담지금속촉매의 제조방법에 있어서, 금속 할로젠화물에 대한 환원제의 도입량은 금속 할로젠화물 1 대 1-6배 당량이다. 환원제의 양이 1배 당량 이하인 경우는 금속염의 환원이 충분히 행해지지 않고 담체에 대한 금속의 담지율이 저하되어 소정의 금속담지량을 갖는 촉매를 얻을 수 없다. 또, 손실금속량이 크므로 제조비용 측면에서도 불리하다. 환원제의 양이 금속 할로젠화물에 대해 6배 등량보다 큰 경우 금속의 비표면적이 작은 촉매만 수득되므로 바람직하지 않다. 또한, 상기의 환원제로서의 알코올을 하기 용매와 함께 사용하는 경우에는 이에 한정되지 않는다.

<25> 본 발명의 담지금속촉매의 제조는 액상에서 행해진다. 용매로는 주로 물이 사용되나, 메탄올, 에탄올, 노말 프로필알코올, 이소-프로필알코올, 노말 부틸알코올, sec-부틸알코올, 이소-부틸알코올, tert-부틸알코올 등의 알코올류도 사용할 수 있다. 또, 이들 용매를 2종류 이상 혼합하여 사용해도 좋다.

<26> 또한, 본 발명의 담지금속촉매의 제조는 5-120℃의 온도에서 실시되며, 바람직하게는 5-100℃의 온도이다. 온도가 5℃ 미만이면 금속염의 환원이 충분히 수행되지 않고 담체에 대한 금속의 담지율이 저하되어 소정의 금속담지량을 갖는 촉매를 수득할 수 없을 뿐만 아니라, 손실금속량이 커서 제조비용 측면에서 불리하다. 온도가 120℃를 초과하면 제조시 공존시킬 유기염기나 환원제의 휘발이 많아져 역시 금속염의 환원이 충분히 행해지지 않아 바람직하지 않다.

<27> 본 발명의 담지금속촉매의 제조에 있어서, 촉매제조 단계의 금속 할로젠화물의 농도는 사용하는 용매에 대하여 금속농도로서 0.1-5중량%의 범위이나, 보다 바람직하게는 0.5-2.5중량% 이다. 용매에 대한 금속농도가 0.1중량% 보다 적은 경우 담체에 금속이 충분히 담지되지 않으므로 바람직하지 않다. 또 용매에 대한 금속농도가 5중량%를 넘는 경우 수득되는 촉매의 담체에 대한 금속 분산성이 나빠지므로 바람직하지 않다.

<28> 본 발명에 의하면 금속성분이 고분산으로 담지되고, 고활성화된 담지금속촉매를 쉽게 수득할 수 있다. 특히 금속담지량이 큰 담지금속촉매를 제조하는 경우에는 금속성분을 고분산된 상태로 담지하기가 일반적으로 곤란하나, 본 방법에 따르면 금속성분이 고분산으로 담지된 담지금속촉매를 용이하게 수득할 수 있다.

<29> 본 발명의 담지금속촉매는 담지량이 크거나 작은 것에 구애되지 않고 상기의 효과를 얻을 수 있다. 또한 금속 비표면적이 크기 때문에 촉매인 금속의 사용량을 크게 저감시킬 수 있으므로 비용측면에서도 유리하다.

<30> 실시예

<31> 이하 실시예에 따라 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 의해 하등 한정되지 않는다.

<32> 실시예 1

<33> 500ml 플라스크에 카본블랙 10.5g을 넣고 물 240g 에 분산시켰다. 그 후, 염화백금산 수화물 12.2g, 36중량% 포름알데히드 수용액 9.2g, 25중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 80g 을 첨가하고 교반하면서 95℃ 까지 승온시키고, 95℃에서 1시간동안 반응을 행하였다. 그후 반응 슬러리를 여과, 물세척하고, 물세척후 남은 잔여물을 감압하에 가열건조시켜 30중량% 카본담지백금촉매를 얻었다. 여과후의 여액을 분석하였으나 백금은 검출되지 않았고, 제조시 첨가했던 염화백금산 수화물 중의 백금은 전량 카본블랙에 담지되었다. 또, 수득된 카본담지백금촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰하였을 때, 백금입자의 입경이 4-5nm 로써 고분산된 상태로 카본 상에 담지되어 있었다. 또한, 수득된 담지금속촉매에 대해 CO 흡착법에 의한 백금의 단위중량당 표면적을 측정하여 $97\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

- <34> 삭제
- <35> 실시예 2
- <36> 200ml 플라스크에 카본블랙 10.5g을 넣고, 물 100g에 분산시켰다. 그 후, 염화백금산 수화물 0.28g, 36중량% 포름알데히드 수용액 0.2g, 25중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 2.0g을 첨가하고 교반하면서 95℃ 까지 승온시키고, 95℃에서 1시간동안 반응을 행하였다. 그후 반응 슬러리를 여과, 물세척하고, 물세척후 남은 잔여 물을 감압하에 가열건조시켜 1중량% 카본담지백금촉매를 얻었다. 여과후의 여액을 분석하였으나 백금은 검출되지 않았고, 제조시 첨가했던 염화백금산 수화물 중의 백금은 전량 카본블랙에 담지되었다. 수득된 담지금속촉매에 대해 CO 흡착법에 의한 백금의 단위중량당 표면적을 측정한 바 $208\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- <37> 삭제
- <38> 실시예 3
- <39> 500ml 플라스크에 카본블랙 10.5g을 넣고, 물 240g에 분산시켰다. 그 후, 염화팔라듐 7.9g을 1 N 염산 20ml에 용해시킨 수용액을 첨가한 후, 36중량% 포름알데히드 수용액 9g, 25중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 107g을 첨가하였다. 이것을 교반하면서 95℃ 까지 승온시키고, 95℃에서 1시간동안 반응을 행하였다. 그후 반응 슬러리를 여과, 물세척하고, 물세척후 남은 잔여물을 감압하에 가열건조시켜 31중량% 카본담지팔라듐 촉매를 얻었다. 여과후의 여액을 분석하였으나 팔라듐은 검출되지 않았고, 제조시 첨가했던 염화팔라듐 중의 팔라듐은 전량 카본블랙에 담지되었다. 수득된 담지금속촉매에 대해 CO 흡착법에 의한 팔라듐의 단위중량당 표면적을 측정한 바 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- <40> 삭제
- <41> 비교예 1
- <42> 500ml 플라스크에 카본블랙 10.5g을 넣고, 물 140g에 분산시켰다. 그 후, 염화백금산 수화물 12g, 36중량% 포름알데히드 수용액 10g, 25중량% 가성소다 수용액 81g 을 첨가하고 교반하면서 95℃ 까지 승온시켰다. 승온후 95℃에서 1시간동안 반응을 행하였다. 그후 반응 슬러리를 여과하였을 때 백금이 콜로이드 형태로 유출되어 소정의 카본담지백금촉매를 얻을 수 없었다.
- <43> 실시예 4
- <44> 200ml 플라스크에 카본블랙 9.9g을 넣고, 물 60g에 분산시켰다. 그 후, 염화팔라듐 0.17g을 1 N 염산 5ml에 용해시킨 수용액을 첨가한 후, 36중량% 포름알데히드 수용액 0.2g, 25중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 4.0g을 첨가하였다. 이것을 교반하면서 95℃ 까지 승온시키고, 95℃에서 1시간동안 반응을 행하였다. 그후 반응 슬러리를 여과, 물세척하고, 물세척후 남은 잔여물을 감압하에 가열건조시켜 1중량% 카본담지팔라듐촉매를 얻었다. 여과후의 여액을 분석하였으나 팔라듐은 검출되지 않았고, 제조시 첨가했던 염화팔라듐 중의 팔라듐은 전량 카본블랙에 담지되었다. 수득된 담지금속촉매에 대해 CO 흡착법에 의한 팔라듐의 단위중량당 표면적을 측정한 바 $192\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- <45> 삭제
- <46> 응용실시예 1
- <47> 실시예 4에서 제조한 1중량% 카본담지팔라듐촉매를 이용하여 벤즈알데히드를 수소화하고, 벤질알코올을 합성했다.
- <48> 100ml 오토클레이브에 실시예 4에서 제조한 1중량% 카본담지팔라듐촉매 0.17g, 벤즈알데히드 6.7g, 용매인 에탄올 27g를 첨가하였다. 실온하에서, 오토클레이브의 내압이 2.5MPa가 되도록 수소를 충전한 후 80℃ 에서 30분간 반응을 행하였다. 반응액의 분석을 행한 결과, 벤즈알데히드의 전화율은 87% 이었다.

- <49> 응용비교예 1
- <50> 200ml 플라스크 중에서 염화팔라듐 0.17g을 1 N 염산 5ml에 용해시키고, 물 90g을 첨가하여 균일한 용액으로 만들었다. 이 용액에 카본블랙 9.9g을 가하고 30분간 교반하였다. 교반을 계속하면서 플라스크를 감압하고 물을 증류제거함으로써 팔라듐 성분을 카본에 담지시켰다. 플라스크의 내용물을 수거하여 진공하에서 2시간 동안 건조한 후 수소기류하에서 300℃ 로 2시간 환원처리하여 1중량% 카본담지팔라듐촉매를 수득했다.
- <51> 이 함침법으로 제조한 1중량% 카본담지팔라듐촉매를 이용하여 벤즈알데히드를 수소화하고, 벤질알코올을 합성했다. 반응은 응용실시예 1과 동일한 조건에서 행하였다. 반응액의 분석 결과 벤즈알데히드의 전화율은 68% 이었다.
- 발명의 효과**
- <52> 본 발명의 방법에 따라 금속성분이 고분산으로 담지되어 고활성을 갖는 담지금속촉매를 공업적으로 유리하게 제조할 수 있다.