(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 4 일 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/182102 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 27/057 (2006.01) ***B01J 23/16*** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) ***B01J 21/04*** (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) ***C07C 269/08*** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/008285

(22) 국제출원일: 2017 년 8 월 1 일 (01.08.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0040303 2017 년 3 월 29 일 (29.03.2017) KR

(71) 출원인: **한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **김용진 (KIM, Yong Jin)**; 16953 경기도 용인시 기흥구 흥덕2로 126, 708동 1201호(영덕동, 흥덕마을 7단지흥덕힐스테이트아파트), Gyeonggi-do (KR). **박인 (PARK, In)**; 06630 서울시 서초구 효령로 391, 7동 506호(서초동, 무지개아파트), Seoul (KR). **박제성 (PARK, Jea Sung)**; 35245 대전시 서구 둔산로 201, 302동 805호 (둔산동, 국화아파트), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **한상수 (HAN, Sang Soo)**; 06747 서울시 서초구 바우뫼로 190, 3층, Seoul (KR).

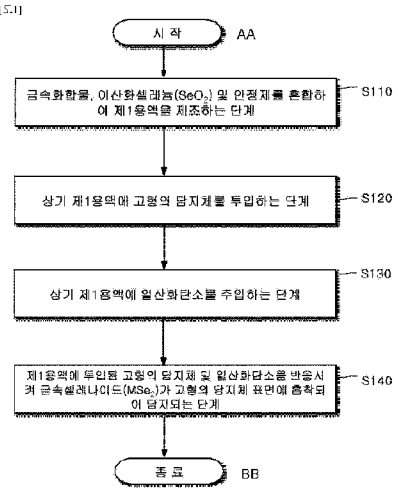
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** METAL SELENIDE-SUPPORTED CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND URETHANE PREPARATION METHOD USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 담지된 금속셀레나이드 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 우레탄 제조방법

[도1]



S110 ... Step of preparing first solution by mixing metal compound, selenium dioxide (SeO_2), and stabilizer
S120 ... Step of inputting solid support into first solution
S130 ... Step of injecting carbon monoxide into first solution
S140 ... Step of reacting solid support and carbon monoxide, which are inputted in first solution, thereby allowing metal selenide (MSe_2) to be adsorbed and supported on surface of solid support
AA ... Start
BB ... End

(57) **Abstract:** One embodiment of the present invention provides: a metal selenide-supported (MSe_2) catalyst for preparing urethane, comprising a solid support and a metal selenide (MSe_2) adsorbed and supported on the surface of the solid support; a preparation method therefor; a method for preparing urethane by using the metal selenide-supported (MSe_2) catalyst; and urethane prepared thereby.

(57) **요약서:** 본 발명의 일실시예는 고형의 담지체 및 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 금속셀레나이드(MSe_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 및 이의 제조방법, 상기 금속셀레나이드(Mse_2) 담지 촉매를 사용하여 우레탄 제조하는 방법 및 이에 의하여 제조되는 우레탄을 제공한다.

WO 2018/182102 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 담지된 금속셀레나이드 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 우레탄 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 금속셀레나이드(MSe_2, M=금속)가 담지된 담지 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 니트로화합물 및 일산화탄소의 반응에 의하여 우레탄(카바메이트라고도 불림)을 제조하기 위해 사용되는 금속셀레나이드가 담지된 담지 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 우레탄 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 폴리우레탄수지는 3차원 구조를 가지는 플라스틱의 일종으로 물리적으로 인장강도가 크며 화학약품에 잘 견뎌 화학적 내구성 또한 우수한 플라스틱으로서, 전기절연체, 구조재, 개포단열재 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있으며 신축성이 좋아 고무의 대체재로도 많이 사용되고 있다. 우레탄은 폴리우레탄을 제조하기 위한 준비물질로서, 합성섬유, 합성고무 등 다양한 소재의 출발물질로서 사용되고 있다. 나아가, 우레탄 자체는 농약, 제초제, 살충제, 의약품 등 다양한 화학물질을 제조하기 위한 재료로서 다양하게 사용되고 있다.

[3] 일반적으로 우레탄을 제조하기 위해서는 포스겐 제법을 사용한다. 포스겐 제법이란 아민 화합물과 포스겐을 반응시켜 이소시아네이트를 제조하는 단계를 거쳐 최종 산물로서 우레탄을 제조하는 방법이다. 그러나, 포스겐 제법은 맹독성 물질인 포스겐을 사용하여야 하므로 반응물 취급이 용이하지 않으며, 일 단계 일 용기 내에서 반응이 한번에 완료되지 못한다는 문제점이 있으며, 반응 부산물로 염화수소가 다량 발생되는 문제점 또한 존재하여 우레탄 수율이 좋지 않다는 문제점 또한 있었다.

[4] 상기 포스겐법과 관련하여 일본 등록특허 제1994-062544호(이하 인용문헌 1이라 함)에서는 맹독성 물질인 포스겐을 이용하지 않는 우레탄 합성 방법으로 2-step 공정을 개시한 바 있다. 2-step 공정 중 제1 단계는 방향족 제 1 아민, 방향족 니트로화합물 및 일산화탄소를 용매 하에서 촉매를 첨가한 후 반응시켜 치환우레아를 제조하는 단계, 제 1단계 이후, 제1단계의 반응물로부터 치환우레아를 분리회수한 뒤 정제하여 수산기를 함유하는 유기화합물을 반응시키는 제 2단계를 포함하여 아민 화합물로부터 우레탄을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 2-step 공정은 반응 단계가 복잡하고 일 용기 내에서 반응이 한 번에 진행되기는 어렵고, 반응 후 생성되는 염화수소를 염기성 물질로 중성화 해야 하는 공정상의 번거로움이 있었다.

[5] 상기 2-step 공정과 관련하여 미국 공개특허 제2009-0275771호(이하 인용문헌

2라 함)에서는 2-step 공정에서 공정 단계의 복잡함을 개선하고자 일산화탄소 및 산소의 혼합기체 하에서 아미노화합물의 산화 카르보닐화에 의해 우레탄을 제조하는 방법을 개시한 바 있다. 그러나 일산화탄소와 산소의 혼합가스는 분압 조절의 어려움이 있고, 고온의 산화반응 조건에서 산화제등의 폭발의 위험성이 따른다는 단점이 있었다.

[6] 따라서, 전술한 종래기술들의 단점들을 해소할 수 있으면서도 경제적으로 고수율의 우레탄을 합성하는 기술개발이 요구되고 있는 실정이다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] (특허문헌 1) 일본 등록특허 제1994-062544호

[10] (특허문헌 2) 미국 공개특허 제2009-0275771호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 단순한 공정을 거쳐 우레탄을 제조할 수 있도록 하는 금속셀레나이드가 담지된 담지 촉매, 상기 담지 촉매의 제조방법 및 상기 담지 촉매로 우레탄을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[12] 기존의 2단계 이상을 거치는 우레탄 제조방법과 달리, 금속셀레나이드 담지 촉매를 사용하는 경우, 니트로화합물, 일산화탄소, 알코올화합물을 반응물질로 하여 일 단계로 우레탄을 바로 제조할 수 있어 반응이 단순하고 일 용기 내에서 진행할 수 있어서 시간적·비용적 측면에서 경제적으로 우레탄을 제조할 수 있다.

[13] 또한, 기존의 공법으로 우레탄을 제조하는 경우 맹독성의 포스겐을 사용하거나, 폭발의 위험이 있는 산화제 등을 사용하게 되어 위험한 환경에서 공정의 안전성이 위협받는 문제가 있었으나, 금속 셀레나이드 담지 촉매를 사용하는 경우 공정이 사용되는 반응물질이 모두 폭발의 위험이 없고 무독성 물질로서 공정을 안전하게 수행할 수 있다.

[14] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[15] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는, 고형의 담지체; 및 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 금속셀레나이드(MSe_2, M = 금속)를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제공할 수 있다.

[16] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속은, 2가 철(Fe(II)), 3가 철(Fe(III)), 1가구리(Cu(I)), 2가구리(Cu(II)), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 아연(Zn) 및 망간(Mn) 중 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고형의 담지체는, 알루미나(Al_2O_3), 세리아(CeO_2), 활성탄(AC), 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 실리카(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 제올라이트(Zeolite) 및 마나세아이트(Hydrotalcite) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속셀레나이드(MSe_2)가 2wt% 내지 10wt% 포함되는 것일 수 있다.

[19] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는, 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계; 상기 제1용액에 고형의 담지체를 투입하는 단계; 상기 고형의 담지체가 투입된 상기 제1용액에 일산화탄소를 주입하는 단계; 및 상기 제1용액에 투입된 고형의 담지체 및 상기 일산화탄소를 반응시켜 금속셀레나이드(MSe_2)가 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속화합물은 금속할라이드화합물(MX_a)이고, 상기 금속할라이드화합물(MX_a)은, 염화철(II)($FeCl_2$), 염화철(III)($FeCl_3$), 염화니켈($NiCl_2$), 염화크롬($CrCl_3$) 및 염화망간($MnCl_2$) 중 어느 하나인 것일 수 있다.

[21] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 금속할라이드화합물(MX_a)은, 브롬화철($FeBr_3$), 브롬화니켈($NiBr_2$), 브롬화크롬($CrBr_3$) 및 브롬화망간($MnBr_2$) 중 어느 하나인 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 안정제는, 아민계 화합물 또는 4차 암모늄계 화합물인 것일 수 있다.

[23] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 아민계 화합물 또는 상기 4차 암모늄계 화합물은, 세트리모늄브로마이드(CTAB: Cetyl TrimethylAmmonium Bromide), 테트라에틸암모늄클로라이드(TBAC: Tetra-n-ButylAmmonium Chloride), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB: Tetra-n-ButylAmmonium Bromide), 테트라부틸포스포늄브로마이드(TBPB: Tetra-n-ButylPhosphonium Bromide), 폴리비닐피롤리돈(PVP: PolyVinylPyrrolidone), 염화콜린(Choline chloride), 피리딘(Pyridine), 테트라에틸암모늄클로라이드(Tetraethylammonium chloride), 이미다졸(Imidazole), 디메틸아미노피리딘(4-(Dimethylamino)pyridine) 및 2,2-바이피리딜(2,2-Bipyridyl) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[24] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1용액의 용매는 알코올 용매인 것일 수 있다.

[25] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소의 압력은 200psig 내지 1600psig 인 것일 수 있다.

[26] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제조하는 단계에 있어서, 반응온도는 100℃ 내지 200℃이고, 반응시간은 1시간 내지 6시간인 것일 수 있다.

[27] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예는, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비하는 단계; 니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매로 구성되는 반응물을 준비하는 단계; 및 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 하에 상기 반응물을 카르보닐화 반응시키는 단계;를 포함하는 우레탄 제조방법일 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 몰비율은 상기 반응물 대비 1/1000 내지 1/20인 것일 수 있다.

[29] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 카르보닐화 시키는 단계는, 상기 일산화탄소의 압력이 200psig 내지 1600psig 인 것일 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 카르보닐화 시키는 단계는, 100 ℃ 내지 200 ℃ 의 온도 조건에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[31] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 단일 용기 내에 단일 단계로 진행되는 반응인 것일 수 있다.

[32] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본발명의 또 다른 실시예는 상기 제조방법에 따라 제조되는 우레탄을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[33] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하여 단일 용기 내에 단일 단계를 거쳐 간단한 방법으로 우레탄을 제조할 수 있어 공정의 시간적, 비용적 측면에서 경제적인 방법으로 우레탄을 제조할 수 있다.

[34] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 폭발의 위험이 있는 산화제 등을 사용하지 않고, 니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매와 같은 반응물질만을 사용하여 폭발의 위험없이 안전하게 우레탄을 제조할 수 있다.

[35] 나아가, 본 발명의 실시예에 따르면, 기존의 촉매와 달리 금속셀레나이드(MSe_2) 촉매를 사용하고, 이를 담지하여 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제공하는바, 담지하지 않았을 경우보다 금속셀레나이드(MSe_2)의 투입량이 1/50 배 미만으로 적어질 수 있으며, 반응 후 부산물이 상대적으로 적게 생성될 수 있음은 물론, 우레탄 수율과 선택도가 증대되며, 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 회수율 또한 높아 반응에 여러 번 사용할 수 있게 되어 경제적으로 우레탄을 제조할 수 있다.

[36] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[38] 도 2는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 이용하여 우레탄을 제조하는 방법을 나타낸 순서도이다.

[39] 도 3, 도 4는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 SEM 이미지를 나타낸 사진이다.

[40] 도 5, 도 6은 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 TEM 이미지를 나타낸 사진이다.

[41] 도 7, 도 8은 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 EDX 데이터를 도식화한 그래프이다.

[42] 도 9는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하는 경우, 반응시간(reaction time(h))에 따른 우레탄 수율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[44] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[45] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[46] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[47]

[48] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 고형의 담지체 및 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 금속셀레나이드(MSe_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제공할 수 있다.

[49] 상기 고형의 담지체(supporting material)는 상기 금속셀레나이드(Mse_2)로 형성되는 화합물을 분산시켜서 안정하게 담아 유지하는 물질로서, 일반적으로 고형상의 물질을 사용할 수 있다. 특히 담지 촉매로서 사용되기 위한 고형의 담지체는, 촉매의 기능이 활성화될 수 있도록 노출 표면적이 커지도록 고도로 분산시켜 담지하기 위해서 보통 다공성이나 면적이 큰 물질을 사용한다. 또한

고형의 담지체는 화학적 반응에서 일정한 형상 및 기능을 유지하기 위해서 열적, 화학적으로 안정한 물질을 사용할 수 있다.

[50] 예를들어, 고형의 담지체는, 알루미나(Al_2O_3), 세리아(CeO_2), 활성탄(AC), 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 실리카(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 제올라이트(Zeolite) 및 마나세아이트(Hydrotalcite) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 이때 제올라이트(Zeolite)는 제올라이트(ZSM-5), 제올라이트(4A) 등이 사용될 수 있으나, 상기 제올라이트 종류는 상기 나열된 종류에 한정되는 것은 아니다. 나아가, 고형의 담지체는 상기 나열된 물질들에 한정되지 않고, 촉매물질을 고도로 분산시킬 수 있도록 다공성 물질이거나 표면적이 큰 고형상의 물질이면서, 화학적, 물리적 반응을 일으키지 않는 물질이라면 제한없이 고형의 담지체로서 사용될 수 있다.

[51] 상기 금속셀레나이드(MSe_2)에 있어서, M은 금속(transition meatal, M이라고 표시함)을 의미하고, 금속셀레나이드는 셀레늄(Selenium, Se)과 금속의 화합물을 의미한다.

[52] 상기 금속은 전이금속 중 어느 하나 일 수도 있다. 사용될 전이원소라고도 불리며, 일반적으로 주기율표의 d-구역 원소를 의미한다. 주기율표에 있어서 3족 내지 12족 원소가 모두 포함된다. 전이금속은 일반적으로 착화합물을 형성하는 것이 일반적이다.

[53] 예를 들어, 상기 금속셀레나이드(MSe_2)를 구성하는 상기 금속은, 2가 철(Fe(II)), 3가 철(Fe(III)), 1가구리(Cu(I)), 2가구리(Cu(II)), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 아연(Zn) 및 망간(Mn) 중 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다. 다만, 상기 나열된 금속에 한정되는 것은 아니고, 셀레늄(Se)과 화합물을 형성할 수 있고, 우레탄 제조반응의 활성을 증대시킬 수 있는 역할을 할 수 있는 금속이라면 모두 포함될 수 있다.

[54] 이때, 상기 금속셀레나이드(MSe_2)는 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되는 것일 수 있는데, 이는 금속셀레나이드(MSe_2)와 고형의 담지체가 물리적, 화학적 결합에 의하여 서로 흡착되는 것에 기인하는 것으로, 상기 고형의 담지체는 일반적으로 다공성 형태를 가지므로 다공성 표면을 구성하는 기공 각각에 상기 금속셀레나이드(MSe_2)가 위치할 수 있고, 하기에 따른 반응을 거치게 되면서 화학적 결합이 상기 고형의 담지체와 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 간에 발생하게 되어 상기 금속셀레나이드(Mse_2)가 안정적으로 담지될 수 있게 된다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속셀레나이드(MSe_2)는 2wt% 내지 10wt% 포함될 수 있다. 상기 중량퍼센트(wt%)는 상기 금속셀레나이드(MSe_2)가 담지된 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 전체의 질량을 기준으로 계산한 것으로, 상기 범위 내의 금속셀레나이드(MSe_2)가 함유되어 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 형성하는 것이 바람직하고, 상기 범위 미만을 함유하는 경우에는 반응물은 잔여된 상태로 반응이 충분히 진행되지 않아 반응속도가 현저히 감소할 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 반응속도는 상기 범위 내의

촉매를 사용하는 경우와 동일하거나 차이가 거의 없는 반면, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매가 반응 활성화에 기여하지 못하고, 잔여하게 되어 공정의 비용측면상 경제적이지 못하다는 문제점이 존재할 수 있는 바, 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[56] 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매는 상기 언급된 용매를 비롯한 유기용매에 녹지 않는 불균일 촉매 활성종일 수 있으며, 검정색 고체입자로 형성될 수 있다.

[57]

[58] 도 1은 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[59] 도 1을 참조하면, 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계(S110), 상기 제1용액에 고형의 담지체를 투입하는 단계(S120) 상기 고형의 담지체가 투입된 상기 제1용액에 일산화탄소를 주입하는 단계(S130) 및 상기 제1용액에 투입된 고형의 담지체 및 상기 일산화탄소를 반응시켜 금속셀레나이드(MSe_2)가 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 단계(S140)를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[60]

[61] 우선적으로, 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계(S110)에 있어서,

[62] 상기 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제는 향후 상기 금속셀레나이드(MSe_2)촉매를 제조하기 위한 준비물질로 볼 수 있다.

[63] 보다 구체적으로, 상기 금속화합물은, 금속할라이드화합물(MX_a)일 수 있다(M은 금속, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 3 중 어느 하나의 정수를 의미할 수 있으며, 상기 a는 금속이 이온 상태로 존재하는 경우의 양이온 지수에 따라 달라질 수 있다).

[64] 예를 들어 할로젠 원소인 X는, F, Cl, Br 및 I 중 선택되는 어느 하나 일 수 있으며, 특히 Cl, Br이 사용될 수 있다.

[65] 구체적으로, 상기 금속할라이드화합물(MX_a)에 있어서 X가 Cl인 경우, 염화철($FeCl_3$), 염화니켈($NiCl_2$), 염화크롬($CrCl_3$) 및 염화망간($MnCl_2$) 중 어느 하나인 것일 수 있으나, 상기 나열된 염화금속화합물에 한정되지 않고, 이외의 금속이 사용될 수 있으며, 그에 따른 염화금속화합물 또한 포함될 수 있다.

[66] 다른 예를 들어, 상기 금속할라이드화합물(MX_a)에 있어서 X가 Br인 경우, 브롬화철($FeBr_3$), 브롬화니켈($NiBr_2$), 브롬화크롬($CrBr_3$) 및 브롬화망간($MnBr_2$) 중 어느 하나인 것일 수 있으나, 상기 나열된 브롬화금속화합물에 한정되지 않고, 이외의 금속이 사용될 수 있으며, 그에 따른 브롬화금속화합물 또한 포함될 수 있다.

[67] 상기 금속화합물은 2가구리(Cu(II)) 화합물 또는 1가구리(I) 화합물일 수

있으며,

[68] 예를들어, 상기 2가구리(Cu(II)) 화합물은, 염화구리($CuCl_2$), 황산구리($CuSO_4$), 구리아세테이트($Cu(COOCH_3)_2$) 및 구리나이트레이트 트리하이드레이트($Cu(NO_3)_2)3H_2O$) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것이고,

[69] 또 다른 예를들어, 상기 1가구리(I) 화합물은, 염화구리(CuCl)인 것일 수 있다. 구리의 경우, 이온화되는 경우 양이온 가수가 달라질 수 있으며(Cu^{+1} 또는 Cu^{+2}) 이에 따라, 화합물을 이루는 경우 그 물질 또한 달라질 수 있다.

[70] 다음으로, 안정제(stabilizer)는 리간드(ligand)로서, 상기 금속화합물과 배위결합을 통하여 착화물을 형성하며, 상기 금속화합물 및 상기 이산화셀레늄(SeO_2)을 일산화탄소 존재 하에 환원시킴은 물론 이에 따라 제조되는 촉매물질의 크기를 작게하여 비표면적을 크게 하며, 입자를 안정화시켜 촉매활성을 증대시키고, 고형의 촉매를 제조하기 위하여 고체입자의 생성을 돕는 역할을 할 수 있다.

[71] 예를 들어, 상기 안정제로서, 아민계 화합물 또는 4차 암모늄계 화합물을 사용할 수 있다.

[72] 보다 구체적으로, 상기 아민계 화합물 또는 상기 4차 암모늄계 화합물은, 세트리모늄브로마이드(CTAB: Cetyl TrimethylAmmonium Bromide), 테트라에틸암모늄클로라이드(TBAC: Tetra-n-ButylAmmonium Chloride), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB: Tetra-n-ButylAmmonium Bromide), 테트라부틸포스포늄브로마이드(TBPB: Tetra-n-ButylPhosphonium Bromide), 폴리비닐피롤리돈(PVP: PolyVinylPyrrolidone), 염화콜린(Choline chloride), 피리딘(Pyridine), 테트라에틸암모늄클로라이드(Tetraethylammonium chloride), 이미다졸(Imidazole), 디메틸아미노피리딘(4-(Dimethylamino)pyridine) 및 2,2-바이피리딜(2,2-Bipyridyl) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[73] 다른 예를 들어, 상기 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제는 1:4:0.3의 질량비로 혼합될 수 있으나, 상기 질량비에 한정되는 것은 아니고, 구체적인 금속화합물 및 안정제의 종류, 사용되는 용매, 반응조건 등에 따라 달라질 수 있다.

[74] 다른 예를 들어, 상기 제1용액의 용매는 알코올 용매(ROH)일 수 있다. 이때, R은 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알킬기일 수 있고, ROH는 알킬기 전체에 수산화기(-OH)를 하나 가지고 있는 1가알코올일 수 있으나, 이에 한정되지 않고 수산화기(-OH)를 2개 가지고 있는 2가알코올이거나, 수산화기(-OH)를 3개 가지고 있는 3가알코올일 수 있다. 나아가, 상기 제1용액에 하기 방법에 따라 고형의 담지체를 담지시키게 되므로, 각 단계를 거쳐 반응이 완료될 때까지 모두 동일한 용매를 사용하는 것일 수 있다.

[75] 예를 들어, 상기 알코올 용매는 메탄올(CH_3OH), 에탄올(C_2H_5OH), 프로판올(C_3H_8OH), n-부탄올(C_4H_9OH), iso-부탄올(C_4H_9OH) 및 tert-부탄올(C_4H_9OH)) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[76]

[77] 상기 제1용액에 고형의 담지체를 투입하는 단계(S120)에 있어서,

[78] 예를 들어, 고형의 담지체(supporting material)는 상기 금속셀레나이드(MSe_2)로 형성되는 화합물을 분산시켜서 안정하게 담아 유지하는 물질로서, 일반적으로 고형상의 물질을 사용할 수 있다. 특히 담지 촉매로서 사용되기 위한 고형의 담지체는, 촉매의 기능이 활성화될 수 있도록 노출 표면적이 커지도록 고도로 분산시켜 담지하기 위해서 보통 다공성이나 면적이 큰 물질을 사용한다. 또한 고형의 담지체는 화학적 반응에서 일정한 형상 및 기능을 유지하기 위해서 열적, 화학적으로 안정한 물질을 사용할 수 있다.

[79] 예를들어, 고형의 담지체는, 알루미나(Al_2O_3), 세리아(CeO_2), 활성탄(AC), 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 실리카(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 제올라이트(Zeolite) 및 마나세아이트(Hydrotalcite) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 다만, 고형의 담지체는 상기 나열된 물질들에 한정되지 않고, 촉매물질을 고도로 분산시킬 수 있도록 다공성 물질이거나 표면적이 큰 고형상의 물질이면서, 화학적, 물리적 반응을 일으키지 않는 물질이라면 제한없이 고형의 담지체로서 사용될 수 있다.

[80] 다른 예를 들어, 상기 제1용액에 상기 고형의 담지체를 넣은 후 10분 내지 1시간 정도로 교반시켜 상기 고형의 담지체에 상기 제1용액에 혼합되어 있는 물질이 흡착될 수 있다. 교반시키는 시간은 상기 고형의 담지체에 상기 제1용액에 혼합되어 있는 물질이 흡착되기에 충분한 시간이면 족하고 상기 시간범위 내로 반드시 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 고형의 담지체와 상기 제1용액에 혼합되어 물질은 화학적, 물리적으로 결합되어 흡착되는 것일 수 있다. 상기 고형의 담지체는 일반적으로 다공성 형태를 가지므로 다공성 표면을 구성하는 기공 각각에 상기 금속셀레나이드(MSe_2)가 위치할 수 있고, 하기에 따른 반응을 거치게 되면서 화학적 결합이 상기 고형의 담지체와 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 간에 발생하게 되어 상기 금속셀레나이드(Mse_2)가 담지될 수 있게 된다.

[81]

[82] 상기 고형의 담지체가 투입된 상기 제1용액에 일산화탄소를 주입하는 단계(S130)에 있어서,

[83] 상기 제1용액은 일 용기 반응기 내에서 상기 S110단계를 거쳐 제조될 수 있고, 동일한 반응기 내에서 상기 고형의 담지체를 투입한 경우, 상기 반응기 내에 일산화탄소를 곧바로 주입할 수 있으며, 상기 일산화탄소는 기체 형태로서 일정 수준 이상의 압력을 가지도록 하여 주입될 수 있다. 따라서, 하나의 용기 내에서 담지 촉매를 한 번에 제조할 수 있게 된다. 나아가, 상기 공정 및 하기 공정에 따라 금속셀레나이드(Mse_2) 담지 촉매를 제조한 이후에 곧바로 반응물질을 투입하여 우레탄을 제조할 수도 있으므로, 촉매의 제조는 물론, 상기 촉매를 사용하여 우레탄을 제조하는 것까지 모두 단일 용기 내에서 진행될 수 있다.

[84] 상기 주입되는 일산화탄소(CO)의 압력은 200psig 내지 1600psig 인 것일 수

있다. 상기 일산화탄소의 압력이 상기 범위 미만으로 주입되는 경우 하기 마지막 단계(S140)에 따라 반응을 거치더라도 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매가 원하는 수율로 제조되지 않을 수 있으며, 상기 일산화탄소의 압력이 상기 범위를 초과하여 주입되는 경우에는 부반응이 발생될 수 있는 여지가 있으며, 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제조한 이후에도 일산화탄소의 잔여량이 많을 수 있는바, 공정이 경제적으로 운영되지 않을 수 있으므로 상기 범위 내로 일산화탄소의 압력을 조절하여 주입하는 것이 바람직할 수 있다.

[85]

[86] 상기 제1용액에 투입된 고형의 담지체 및 상기 일산화탄소를 반응시켜 금속셀레나이드(MSe_2)가 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 단계(S140)에 있어서,

[87] 예를 들어, 상기 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제가 혼합되어 있는 상기 제1용액에는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제조하기 위한 전구체 물질들이 함유되어 있는 것으로 볼 수 있는데, 상기 제1용액에 상기 고형의 담지체를 투입하는 단계(S120)만을 거쳐서는 곧바로 담지 촉매를 제조할 수 있는 것은 아니며, 상기 제1용액에 함유된 상기 전구체 물질들이 고형의 담지체의 표면 상에 위치하게 되며, 일산화탄소가 주입되고, 하기에서 제시되는 특정 온도 조건 하에서 일정 시간 범위의 반응시간을 거쳐 상기 고형의 담지체의 표면에 상기 금속셀레나이드(Mse_2)가 흡착되어 상기 금속셀레나이드(Mse_2) 담지 촉매를 제조할 수 있다.

[88] 이때, 상기 반응을 거쳐 금속셀레나이드(MSe_2)와 고형의 담지체가 물리적, 화학적 결합에 의하여 서로 흡착되는 것에 기인하는 것으로, 상기 고형의 담지체는 일반적으로 다공성 형태를 가지므로 다공성 표면을 구성하는 기공 각각에 상기 금속셀레나이드(MSe_2)가 위치할 수 있고, 하기에 따른 반응을 거치게 되면서 화학적 결합이 상기 고형의 담지체와 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 간에 발생하게 되어 상기 금속셀레나이드(Mse_2)가 안정적으로 담지될 수 있게 된다.

[89]

[90] 다른 예를 들어, 상기 일산화탄소를 주입한 이후에 반응온도는 100℃ 내지 200℃으로 하고, 1시간 내지 6시간 동안 상기 제1용액이 담지된 고형의 담지체 및 일산화탄소를 반응시킬 수 있다. 상기 반응온도는 일산화탄소 및 제1용액이 담지된 고형의 담지체가 반응하여 고형의 담지체에 금속셀레나이드(MSe_2)가 담지될 수 있도록 하기에 적정한 온도범위로서, 반응물질 및 고형의 담지체의 종류에 따라 다르게 설정될 수 있는 것이고, 반드시 상기 온도범위 내에 반응이 진행되도록 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 반응시간도, 주입되는 제1용액의 종류, 고형의 담지체 종류에 따라 다르게 설정될 수 있는 것이고, 상기 반응시간 범위는 반응이 진행되는 일반적인 시간범위 내이며 반드시 상기 시간범위 내에 반응이 진행되도록 한정되는 것은 아니다.

[91] 예를들어, 상기 금속셀레나이드(MSe_2)는 2wt% 내지 10wt% 포함될 수 있다. 상기 중량퍼센트(wt%)는 금속셀레나이드(MSe_2)가 담지된 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 전체의 질량을 기준으로 계산한 것으로, 상기 범위 내의 금속셀레나이드(MSe_2)가 함유되어 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 형성하는 것이 바람직하고, 상기 범위 미만을 함유하는 경우에는 반응물은 잔여된 상태로 반응이 충분히 진행되지 않아 반응속도가 현저히 감소할 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 반응속도는 상기 범위 내의 촉매를 사용하는 경우와 동일하거나 차이가 거의 없는 반면, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매가 반응 활성화에 기여하지 못하고, 잔여하게 되어 공정의 비용측면상 경제적이지 못하다는 문제점이 존재할 수 있는 바, 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[92] 상기 제조방법의 각 단계를 거쳐 제조되는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매는, 상기 언급된 용매를 비롯한 유기용매에 녹지 않는 불균일 촉매 활성종일 수 있으며, 검정색 고체입자로 형성될 수 있다.

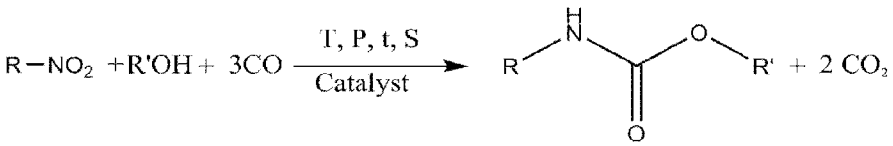
[93]

[94] 도 2는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 이용하여 우레탄을 제조하는 방법을 나타낸 순서도이다.

[95] 도 2를 참조하면, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비하는 단계(S210), 니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매로 구성되는 반응물을 준비하는 단계(S220) 및 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 하에 상기 반응물을 카르보닐화 반응시키는 단계(S230)를 포함하는 우레탄 제조방법을 제공할 수 있다.

[96] 상기 우레탄은 카바메이트라고도 불리며, 하기의 반응식 1과 같은 공정을 거쳐서 제조될 수 있다.

[97] [반응식 1]

[98] 

[99]

[100] 상기 반응식 1을 기초로 할 때, R-NO_2가 니트로 화합물로 볼 수 있고, R'OH는 알코올 용매로 볼 수 있으며, catalyst가 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매이고, 상기 결과물이 우레탄으로 볼 수 있으며, 부산물로 이산화탄소가 발생되는 것을 확인할 수 있다.

[101]

[102] 우선적으로, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비하는 단계(S210)에 있어서, 상기 전술한 방법에 의하여 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비할 수 있다.

[103]

[104] 다음으로, 니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매로 구성되는 반응물을 준비하는 단계(S220)에 있어서,

[105] 반응물로서 상기 니트로화합물은 니트로작용기(-NO_2)를 가지는 화합물은 모두 사용될 수 있으며, 예를 들어, 니트로벤젠과 같이 벤젠화합물에 니트로기가 부착되어 있는 물질 등을 사용할 수 있다. 다만, 상기 물질에 한정되는 것은 아니고, 니트로작용기 이외에 반응에 참여할 수 있는 별도의 작용기를 더 가지고 있는 물질이 아닌 경우에는 니트로작용기를 가지는 화합물은 모두 상기 반응의 반응물질로서 사용될 수 있다.

[106] 예를 들어, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 몰비율은 상기 반응물 대비 1/1000 내지 1/20인 것일 수 있다. 상기 몰비율의 범위는 반응이 일어날 수 있도록 하는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 최적량에 따른 것이나, 상기 범위에 한정되는 것은 아니며, 반응의 조건 전반에 따라서, 반응을 진행시키기 위해서는 상기 범위를 초과하여 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 더 첨가하거나, 상기 범위 미만의 상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 첨가할 수도 있다.

[107] 또한, 상기 일산화탄소(CO)의 압력은 200psig 내지 1600psig 일 수 있다.

[108] 상기 단계에서의 일산화탄소는 카르보닐 반응(Carbonyl reaction)에 필수적인 반응물질로서, 고압상태에서 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매와 반응하여 반응 중간물질로서 금속카르보닐 화합물을 형성할 수 있고, 이후 상기 금속카르보닐 화합물과 니트로화합물이 반응하여 최종 산물인 우레탄을 제조할 수 있도록 할 수 있다(금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매는 다시 회수되어 최종적으로 반응에 참여하지는 않는다).

[109] 상기 일산화탄소(CO)의 압력이 상기 압력 범위 미만인 경우, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매와 반응하여 금속카르보닐 화합물을 형성할 수 없어 이후 최종 산물인 우레탄을 제조하는 반응 또한 진행될 수 없으므로, 원하는 수율의 우레탄을 제조할 수 없게 될 수 있다. 또한 상기 압력 범위를 초과하는 경우에, 일정 수율 이상의 우레탄을 제조할 수는 있으나, 부산물로 반응에 참여하지 못한 일산화탄소가 잔여하게 될 수 있고, 이에 따라 고압의 환경에서 부산물이 발생될 수도 있으므로 상기 압력 범위 이내에서 반응을 진행하는 것이 바람직하다.

[110] 다른 예를 들어, 상기 카르보닐화 반응시키기 위한 반응온도는 100℃ 내지 200℃으로 하고, 1시간 내지 6시간 동안 상기 제1용액이 담지된 고형의 담지체 및 일산화탄소를 반응시킬 수 있다. 상기 반응온도는 카르보닐화 반응이 진행되기에 적정한 온도범위로서, 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 및 반응물의 종류에 따라 다르게 설정될 수 있는 것이고, 반드시 상기 온도범위 내에 반응이 진행되도록 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 반응시간도, 주입되는 제1용액의 종류, 고형의 담지체 종류에 따라 다르게 설정될 수 있는 것이고, 상기 반응시간 범위는 반응이 진행되는 일반적인 시간범위 내이며 반드시 상기 시간범위 내에

반응이 진행되도록 한정되는 것은 아니다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따른 우레탄 제조방법은 단일 용기(one-pot) 내에 단일 단계로 진행되는 반응으로, 반응기를 각 단계별로 준비할 필요없이 하나의 반응기 내에서 일 단계 반응을 거쳐 우레탄을 제조할 수 있는바, 공정 전반적인 단계가 단순하여 공정에 들어가는 시간 및 비용적 측면에서 경제적으로 우레탄을 제조할 수 있다.

[112] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 방법에 따라 제조되는 우레탄을 제공할 수 있다.

[113]

[114] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 본 발명의 실시형태를 더욱 구체적으로 예시하기 위한 목적으로 제공되는 것이며 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것은 아님은 물론이다.

[115]

[116] 도 3, 도 4는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 SEM 이미지를 나타낸 사진으로, 보다 구체적으로 도 3의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $CuSe_2$이고, 고형의 담지체는 AC이다. 도 4의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $FeSe_2$이고, 담지체는 Al_2O_3이다.

[117]

[118] 도 5, 도 6은 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 TEM 이미지를 나타낸 사진이다. 보다 구체적으로 도 5의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $CuSe_2$이고, 고형의 담지체는 AC이다. 도 6의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $FeSe_2$이고, 고형의 담지체는 Al_2O_3이다. 상기 도 5를 참조하면, $CuSe_2$가 나노크기로 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 상기 도 6을 참조하면, $FeSe_2$가 나노크기로 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[119]

[120] 도7, 도 8은 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 EDX 데이터를 도식화한 그래프이다. 보다 구체적으로 도 7의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $CuSe_2$이고, 고형의 담지체는 AC이다. 도 8의 경우, 금속셀레나이드(MSe_2)는 $FeSe_2$이고, 고형의 담지체는 Al_2O_3이다. 도 7의 EDX 데이터를 참조하면, Cu:Se 의 비율이 1:2임을 확인할 수 있고, 도 8의 EDX 데이터를 참조하면, Fe:Se 의 비율이 1:2임을 확인할 수 있다.

[121]

[122] [실시예 1] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[123] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 알루미나(Al_2O_3)를 고형의 담지체로 사용

[124] ① $CuCl_2$ 0.1 g, SeO_2 0.33 g, CTAB 0.1 g (1:4:0.3)을 30 ml 메탄올에 녹인다. ② 3.1 g의 고형의 담지체(Al_2O_3)를 상기 용액에 넣고 30 분간 교반시킨다. ③ 일산화탄소(CO) 82 bar(1200psi)를 반응기에 주입하고 160 °C에서 4시간 동안 반응 시킨다. ④ 메탄올을 용매로 사용하여 soxhlet으로 세척하고 거른다. ⑤ 다시

메탄올로 3번 이상 세척하고 진공 상태에서 12시간 동안 건조시킨다.

[125]

[126] [실시예 2] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[127] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-commercial을 고형의 담지체로 사용

[128] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 실리카(SiO_2)- commercial로 변경하여 제조한다.

[129]

[130] [실시예 3] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[131] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 활성탄(AC)을 고형의 담지체로 사용

[132] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 활성탄(AC)으로 변경하여 제조한다.

[133]

[134] [실시예 4] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[135] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 세리아(CeO_2)를 고형의 담지체로 사용

[136] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 세리아(CeO_2)로 변경하여 제조한다.

[137]

[138] [실시예 5] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[139] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-110을 고형의 담지체로 사용

[140] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 실리카(SiO_2)- 110으로 변경하여 제조한다.

[141]

[142] [실시예 6] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[143] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-240을 고형의 담지체로 사용

[144] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 실리카(SiO_2)- 240으로 변경하여 제조한다.

[145]

[146] [실시예 7] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[147] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 산화마그네슘(MgO)을 고형의 담지체로 사용

[148] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 산화마그네슘(MgO)으로 변경하여 제조한다.

[149]

[150] [실시예 8] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[151] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 마나세아이트(Hydrotalcite)를 고형의 담지체로 사용

[152] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 마나세아이트(Hydrotalcite)로 변경하여 제조한다.

[153]

[154] [실시예 9] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[155] 5wt% $CuSe_2$ 담지 촉매 제조 - 몬모릴로나이트(Montmorillonite)를 고형의 담지체로 사용

[156] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 고형의 담지체의 종류만을 몬모릴로나이트(Montmorillonite)로 변경하여 제조한다.

[157]

[158] [실시예 10] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[159] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 알루미나(Al_2O_3)를 고형의 담지체로 사용

[160] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 알루미나(Al_2O_3)로 변경하여 제조한다.

[161]

[162] [실시예 11] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[163] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-commercial을 고형의 담지체로 사용

[164] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 실리카(SiO_2)- commercial로 변경하여 제조한다.

[165]

[166] [실시예 12] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[167] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 활성탄(AC)을 고형의 담지체로 사용

[168] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 활성탄(AC)으로 변경하여 제조한다.

[169]

[170] [실시예 13] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[171] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 세리아(CeO_2)를 고형의 담지체로 사용

[172] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 세리아(CeO_2)로 변경하여 제조한다.

[173]

[174] [실시예 14] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[175] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 몬모릴로나이트(Montmorillonite)를 고형의 담지체로 사용

[176] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 몬모릴로나이트(Montmorillonite)로 변경하여 제조한다.

[177]

[178] [실시예 15] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[179] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-110을 고형의 담지체로 사용

[180] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 실리카(SiO_2)-110로 변경하여 제조한다.

[181]

[182] [실시예 16] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[183] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 실리카(SiO_2)-240을 고형의 담지체로 사용

[184] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 실리카(SiO_2)-240로 변경하여 제조한다.

[185]

[186] [실시예 17] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[187] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 제올라이트(Zeolite)를 고형의 담지체로 사용

[188] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 제올라이트(Zeolite)로 변경하여 제조한다.

[189]

[190] [실시예 18] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[191] 5wt% $FeSe_2$ 담지 촉매 제조 - 망간코발트스피넬($MnCo_2O_4$) 를 고형의 담지체로 사용

[192] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $FeSe_2$로 변경하고, 고형의 담지체의 종류를 망간코발트스피넬($MnCo_2O_4$)로 변경하여 제조한다.

[193]

[194] [실험예 1] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하여 우레탄 제조

[195] 니트로벤젠(Nitrobenzene, NB) 20mmol에 상기 실시예 1 내지 18에 따라 제조되는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 2g를 메탄올 30ml에 넣은 후, 일산화탄소(CO) 82 bar(1200psi)를 반응기에 주입하고 160 °C에서 4시간 동안 반응 시켜 메틸페닐카바메이트(MPC: Methyl *N*-phenyl carbamate)를 제조하였고(카바메이트는 우레탄과 동일한 물질에 해당됨), 그에 대한 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[196]

[197] [표1]

순번	변환율(Conv. (%))	전환율(Y_{MPC} (%))	수득률(S_{MPC} (%))
실시예 1	100	82.9	82.9
실시예 2	62.3	51.0	81.9
실시예 3	100	75.2	75.2
실시예 4	97.2	87.7	90.2
실시예 5	68.2	62.6	91.8
실시예 6	59.5	57.7	97.0
실시예 7	87.8	11.5	13.1
실시예 8	21.2	0	0
실시예 9	52.2	43.3	83.2
실시예 10	100	91.6	91.6
실시예 11	78.4	71.5	91.3
실시예 12	100	75.9	75.9
실시예 13	18.2	12.4	68.3
실시예 14	50.8	43.2	85.0
실시예 15	76.4	71.7	93.8
실시예 16	100	86.7	86.7
실시예 17	11.7	8.1	69.3
실시예 18	9.3	1.9	20.5
실시예 19	100	88.7	88.7

[198]

[199] 상기 실시예들의 결과값을 기초로 할 때, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $CuSe_2$로 하는 경우, 알루미나(Al_2O_3)를 고형의 담지체로 사용한 실시예 1, 활성탄(AC)을 고형의 담지체로 사용한 실시예 3, 세리아(CeO_2)를 고형의 담지체로 사용한 실시예 4가 다른 실시예들과 비교할 때 상대적으로 촉매 활성이 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[200] 또한, 금속셀레나이드(MSe_2)를 $CuSe_2$로 하는 경우, 알루미나(Al_2O_3)를 고형의 담지체로 사용한 실시예 10, 활성탄(AC)을 고형의 담지체로 사용한 실시예 12, 실리카(SiO_2)를 고형의 담지체로 사용한 실시예 16이 다른 실시예들과 비교할 때 상대적으로 촉매 활성이 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[201] 따라서, 금속셀레나이드의 종류 및 고형의 담지체의 종류에 따라서 우레탄

제조 수율이 달라질 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[202]

[203] [실시예 3-1] 반응시간을 달리하여 제조된 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[204] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 촉매제조시간(촉매를 제조하는 단계에서의 반응시간)을 4시간에서 10시간으로 바꾸어 제조한다.

[205]

[206] [실시예 4-1] 반응시간을 달리하여 제조된 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조

[207] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 제조하되, 촉매제조시간을 4시간에서 10시간으로 바꾸어 제조한다.

[208]

[209] [실험예 2] 촉매제조하는 시간을 달리하여 제조된 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하여 우레탄 제조

[210] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 실시예 3과 실시예 3-1을 비교하고, 실시예 4와 실시예 4-1을 비교하여 촉매제조시간을 달리하여 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 제조하는 경우의 수율을 비교한다.

[211]

[212] [표2]

순번	변환율(Conv. (%))	전환율(Y_{MPC} (%))	수득률(S_{MPC} (%))
실시예 3	100	75.2	75.2
실시예 3-1	94.0	86.8	92.3
실시예 4	97.2	87.7	90.2
실시예 4-1	100	79.0	79.0

[213]

[214] 상기 촉매제조시간에 따른 메틸페닐카바메이트(MPC: Methyl *N*-phenyl carbamate) 수율 변화를 조사한 결과, 각각의 수율이 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있어, 촉매제조시간은 촉매 활성 변화 및 그에 따른 수율의 차이에 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있다.

[215]

[216] [실험예 3] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하여 반응시간을 달리하여 우레탄 제조

[217] 실험예 1과 동일한 방법으로 우레탄을 제조하되, 실시예 3에 따라 제조되는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하는 것으로 메틸페닐카바메이트(MPC: Methyl *N*-phenyl carbamate)를 제조하기 위한 반응시간만을 달리하여 우레탄을 제조하였다. 이에 따른 결과를 도 9에 나타내었다.

[218] 도 9는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용하는 경우, 반응시간(reaction time(h))에 따른 우레탄(메틸페닐카바메이트(MPC: Methyl *N*-phenyl carbamate)) 수율을 나타낸 그래프로서, 실시예 3에 따라 제조되는 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 사용한 것이다.

[219] 도 9를 참조할 때, 반응시간이 증가할수록 전환율과 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 8시간 동안 반응하는 경우 메틸페닐카바메이트(MPC: Methyl *N*-phenyl carbamate)의 수율이 96.9%까지 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[220]

[221] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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 수 있다.

[222] 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.

청구범위

[청구항 1] 고형의 담지체; 및
상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 금속셀레나이드(MSe_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속은, 2가 철(Fe(II)), 3가 철(Fe(III)), 1가구리(Cu(I)), 2가구리(Cu(II)), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 아연(Zn) 및 망간(Mn) 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고형의 담지체는, 알루미나(Al_2O_3), 세리아(CeO_2), 활성탄(AC), 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 실리카(SiO_2), 산화마그네슘(MgO), 제올라이트(Zeolite) 및 마나세아이트(Hydrotalcite) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
금속셀레나이드(MSe_2)가 2wt% 내지 10wt% 포함되는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매.

[청구항 5] 금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계;
상기 제1용액에 고형의 담지체를 투입하는 단계;
상기 고형의 담지체가 투입된 상기 제1용액에 일산화탄소를 주입하는 단계; 및
상기 제1용액에 투입된 고형의 담지체 및 상기 일산화탄소를 반응시켜 금속셀레나이드(MSe_2)가 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 금속화합물은 금속할라이드화합물(MX_a)이고,
상기 금속할라이드화합물(MX_a)은, 염화철(II)($FeCl_2$), 염화철(III)($FeCl_3$), 염화니켈($NiCl_2$), 염화크롬($CrCl_3$) 및 염화망간($MnCl_2$) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 금속할라이드화합물(MX_a)은, 브롬화철($FeBr_3$), 브롬화니켈($NiBr_2$), 브롬화크롬($CrBr_3$) 및 브롬화망간($MnBr_2$) 중 어느 하나인 것을 특징으로

하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 금속화합물은 2가구리(Cu(II)) 화합물 또는 1가구리(I) 화합물이며,
상기 2가구리(Cu(II)) 화합물은, 염화구리($CuCl_{-2}$), 황산구리($CuSO_4$),
구리아세테이트($Cu(COOCH_3)_2$) 및 구리나이트레이트
트리하이드레이트($Cu(NO_3)_2)3H_2O$) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것이고,
상기 1가구리(I) 화합물은, 염화구리(CuCl)인 것을 특징으로 하는 우레탄
제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 안정제는, 아민계 화합물 또는 4차 암모늄계 화합물인 것을
특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 아민계 화합물 또는 상기 4차 암모늄계 화합물은,
세트리모늄브로마이드(CTAB: Cetyl TrimethylAmmonium Bromide),
테트라에틸암모늄클로라이드(TBAC: Tetra-n-ButylAmmonium Chloride),
테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB: Tetra-n-ButylAmmonium Bromide),
테트라부틸포스포늄브로마이드(TBPB: Tetra-n-ButylPhosphonium
Bromide), 폴리비닐피롤리돈(PVP: PolyVinylPyrrolidone),
염화콜린(Choline chloride), 피리딘(Pyridine),
테트라에틸암모늄클로라이드(Tetraethylammonium chloride),
이미다졸(Imidazole), 디메틸아미노피리딘(4-(Dimethylamino)pyridine) 및
2,2-바이피리딜(2,2-Bipyridyl) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을
특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 11] 제5항에 있어서,
상기 제1용액의 용매는 알코올 용매인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용
금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 12] 제5항에 있어서,
상기 고형의 담지체는, 알루미나(Al_2O_3), 세리아(CeO_2), 활성탄(AC),
몬모릴로나이트(Montmorillonite), 실리카(SiO_2), 산화마그네슘(MgO),
제올라이트(Zeolite) 및 마나세아이트(Hydrotalcite) 중 선택되는 어느 하나
이상인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지
촉매 제조방법.

[청구항 13] 제5항에 있어서,
상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매는, 금속셀레나이드(MSe_2)가 2wt%
내지 10wt% 포함되는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용
금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 14] 제5항에 있어서,
상기 일산화탄소의 압력은 200psig 내지 1600psig 인 것을 특징으로 하는

우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 15] 제5항에 있어서,
금속셀레나이드(MSe_2)가 상기 고형의 담지체의 표면에 흡착되어 담지되는 단계에 있어서, 반응온도는 100℃ 내지 200℃이고, 반응시간은 1시간 내지 6시간인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조용 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 제조방법.

[청구항 16] 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비하는 단계;
니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매로 구성되는 반응물을 준비하는 단계; 및
상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 하에 상기 반응물을 카르보닐화 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조방법.

[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매의 몰비율은 상기 반응물 대비 1/1000 내지 1/20인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조방법.

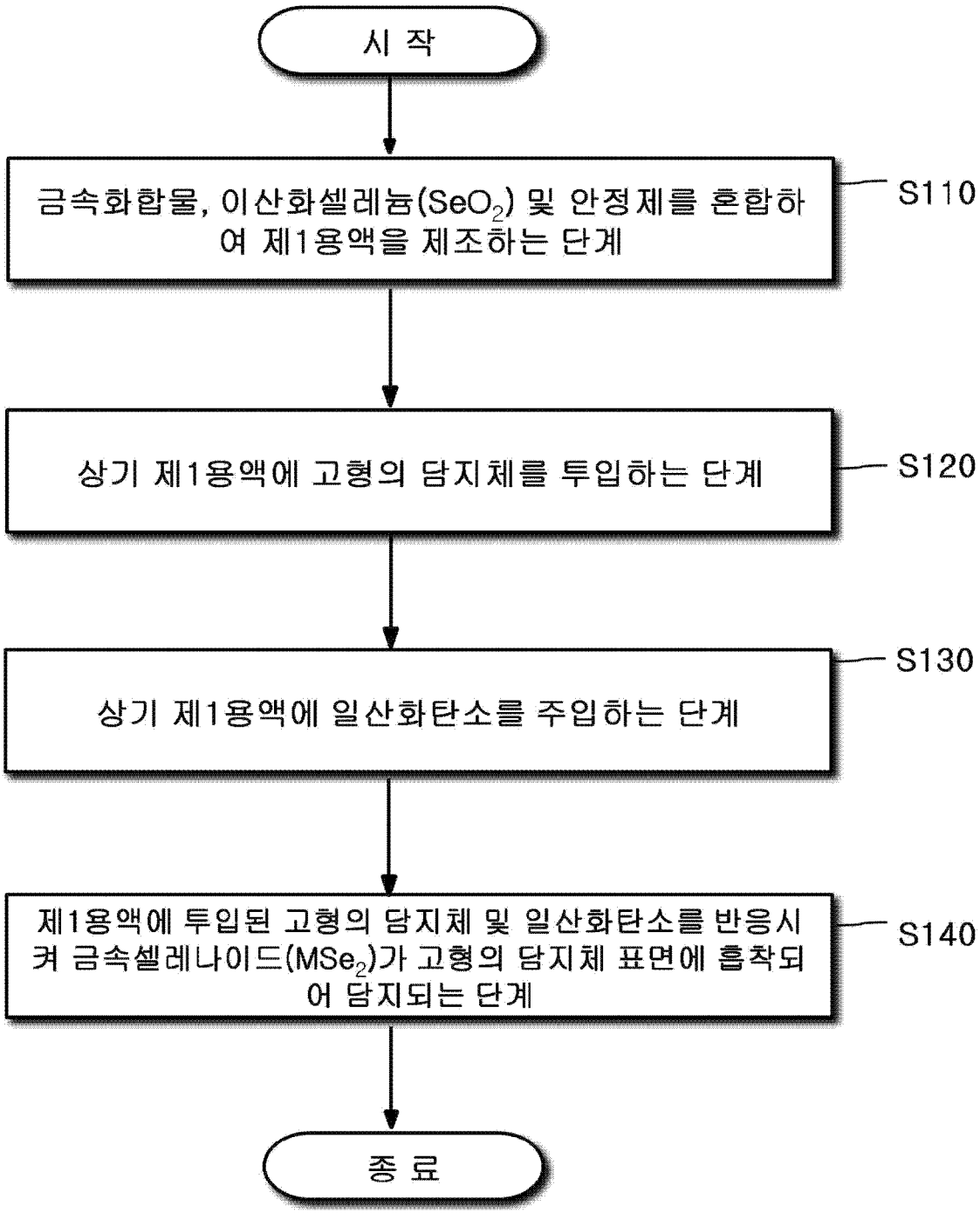
[청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 카르보닐화 반응시키는 단계는, 상기 일산화탄소의 압력이 200psig 내지 1600psig 인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조방법.

[청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 카르보닐화 반응시키는 단계는, 100 ℃ 내지 200 ℃ 의 온도 조건에서, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 우레탄 제조방법.

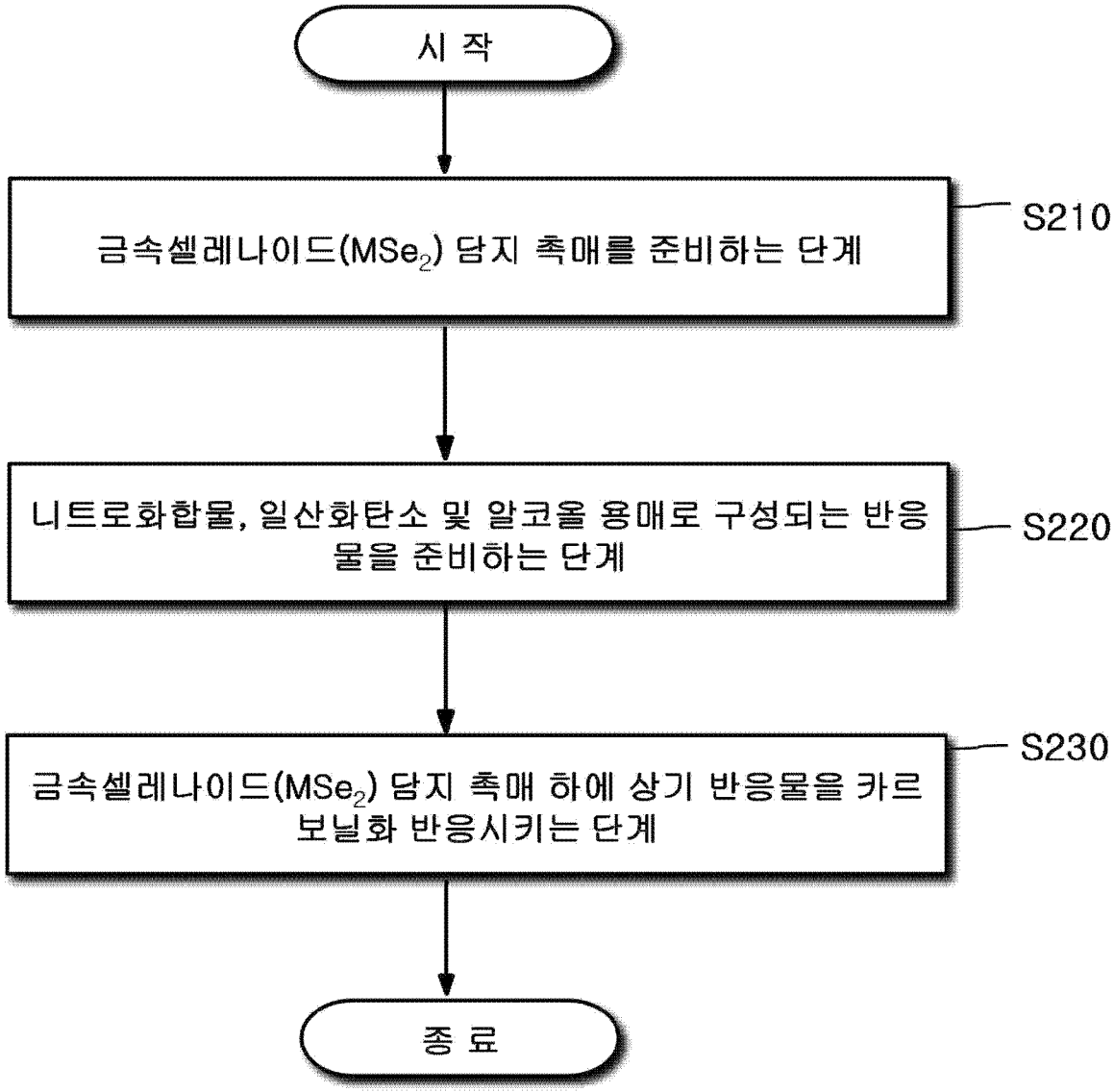
[청구항 20] 제16항에 있어서,
상기 우레탄 제조방법의 각 단계는 단일 용기 내에 단일 단계로 진행되는 반응인 것을 특징으로 하는 우레탄 제조방법.

[청구항 21] 제16항의 제조방법에 따라 제조되는 우레탄.

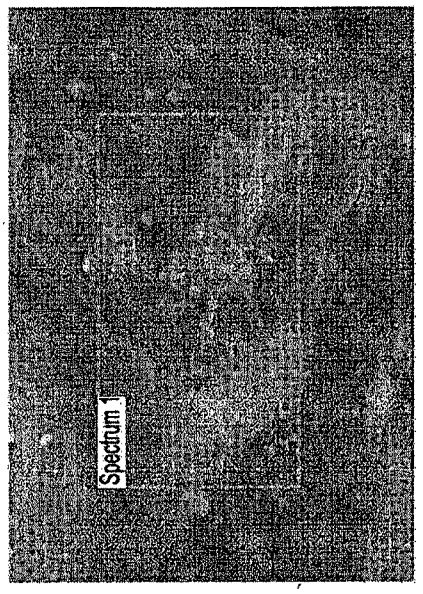
[도1]


시 작
금속화합물, 이산화셀레늄(SeO_2) 및 안정제를 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계
S110
상기 제1용액에 고형의 담지체를 투입하는 단계
S120
상기 제1용액에 일산화탄소를 주입하는 단계
S130
제1용액에 투입된 고형의 담지체 및 일산화탄소를 반응시켜 금속셀레나이드(MSe_2)가 고형의 담지체 표면에 흡착되어 담지되는 단계
S140
종 료

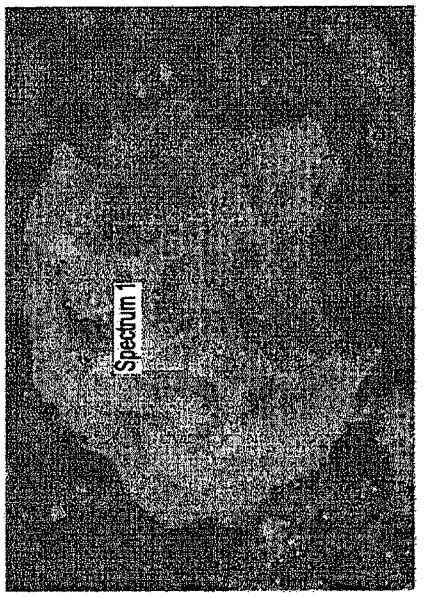
[도2]


시 작
금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매를 준비하는 단계
S210
니트로화합물, 일산화탄소 및 알코올 용매로 구성되는 반응물을 준비하는 단계
S220
금속셀레나이드(MSe_2) 담지 촉매 하에 상기 반응물을 카르보닐화 반응시키는 단계
S230
종 료

[도3]

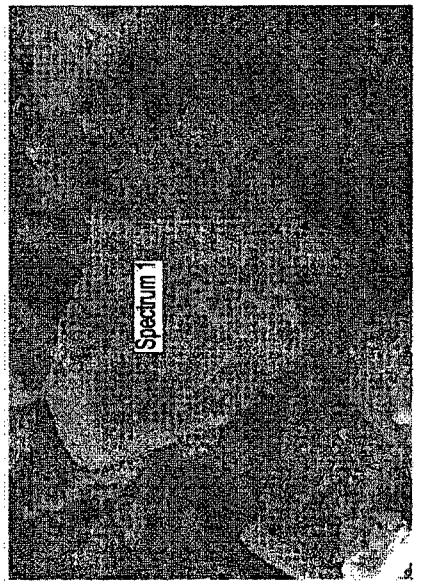


(B)

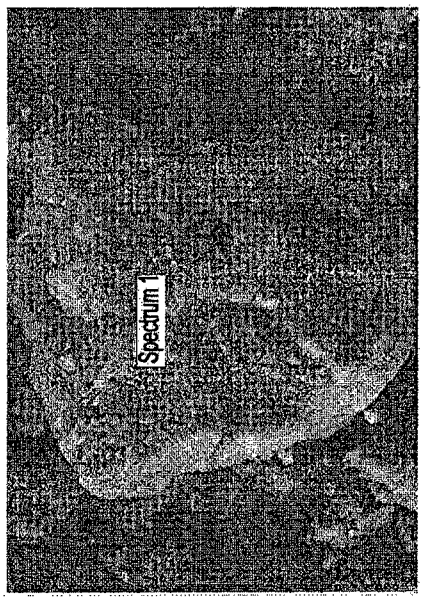


(A)

[도4]

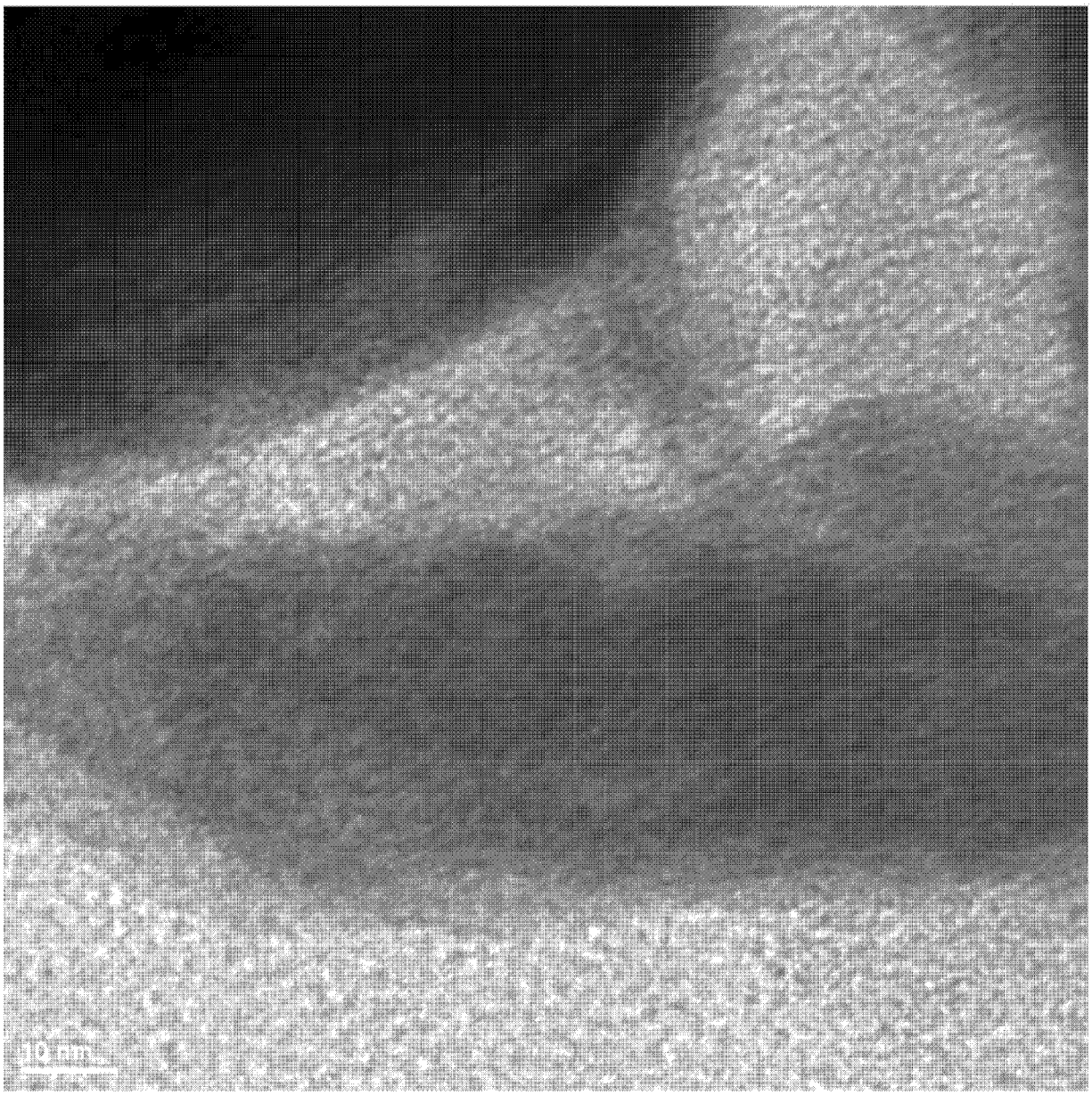


(B)

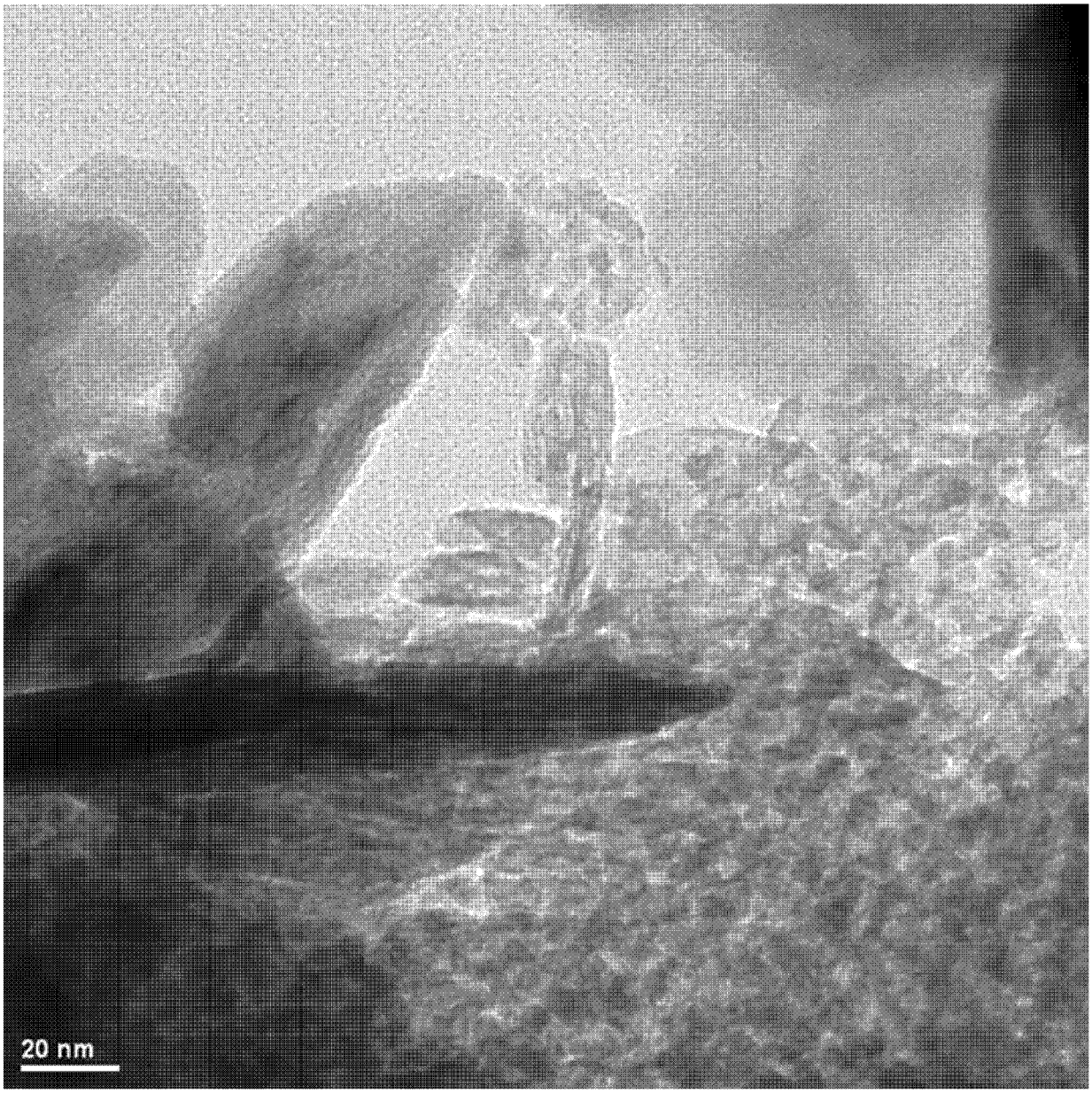


(A)

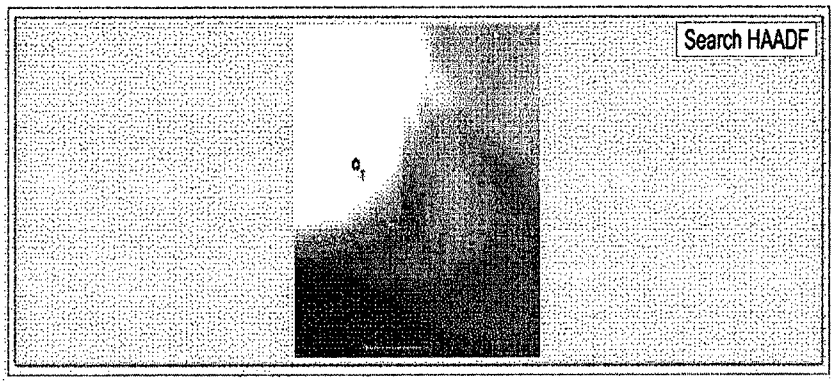
[도5]



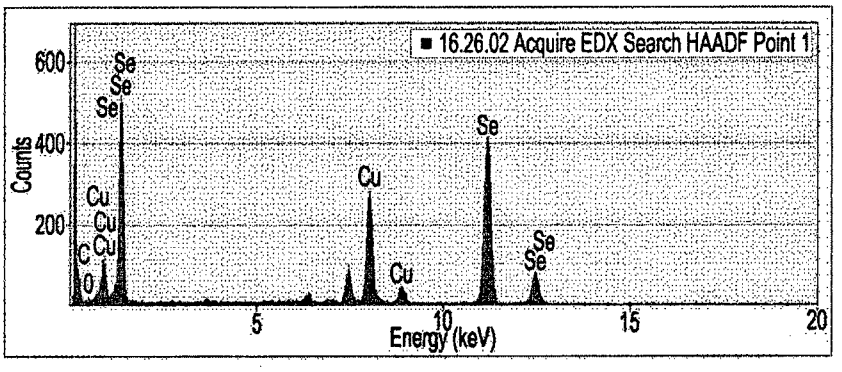
[도6]



[도7]



(A)

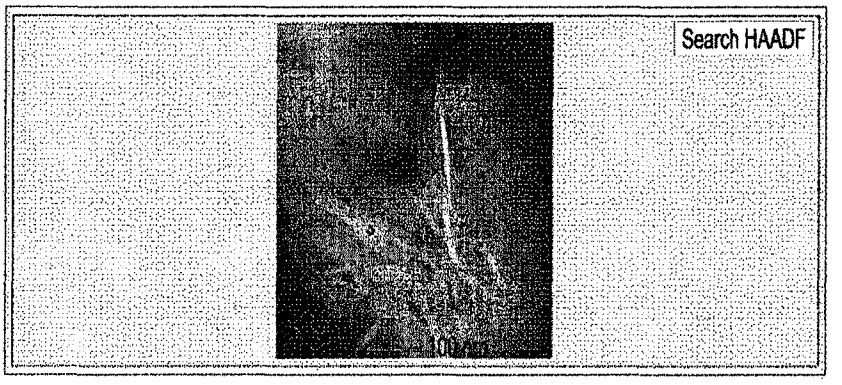


(B)

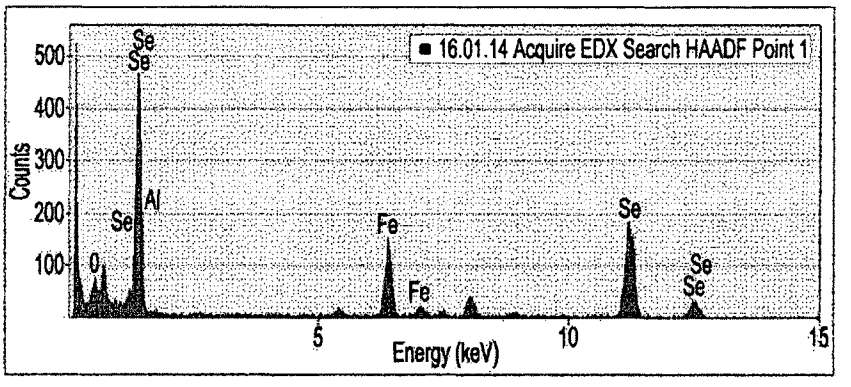
Element	Weight (%)	Atomic (%)
C (K)	3.06	
O (K)	0.00	
Cu (K)	27.16	42.7
Se (K)	69.77	88.4

(C)

[도8]



(A)

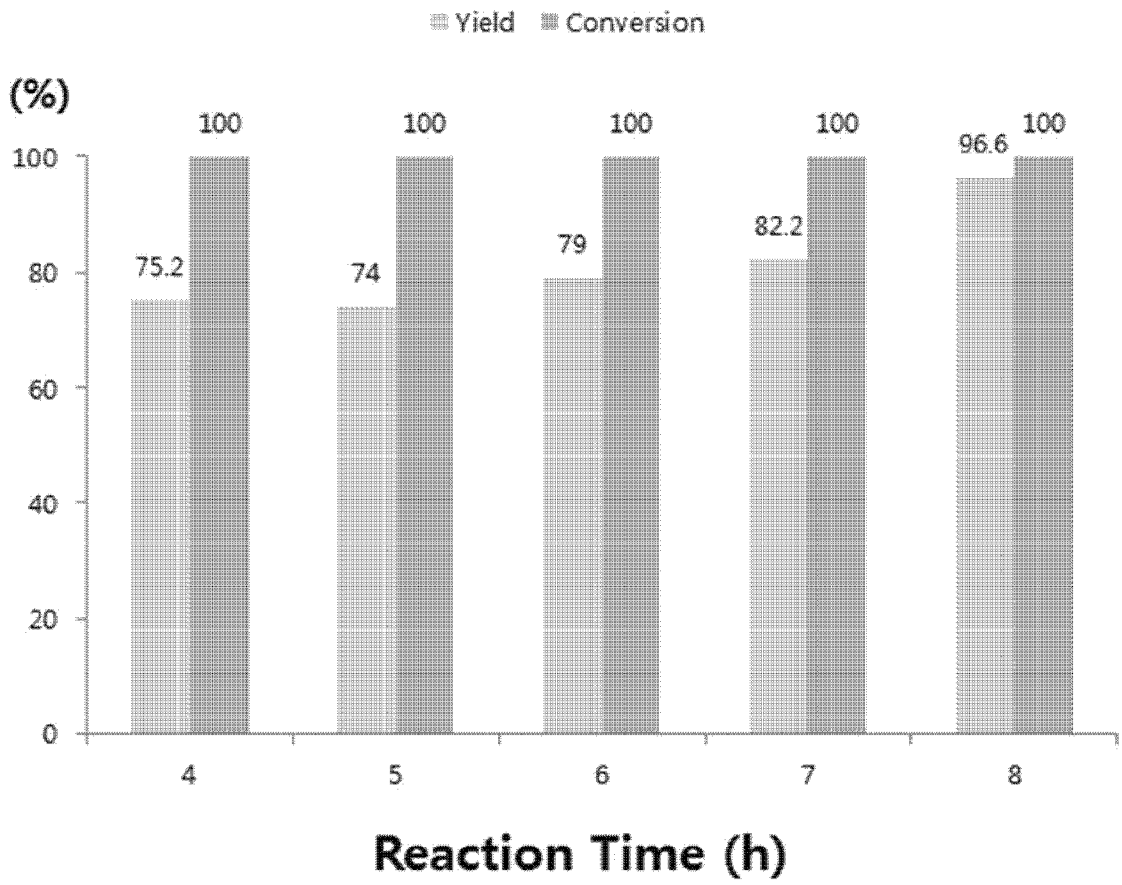


(B)

Element	Weight (%)	Atomic (%)
O (K)	6.91	
Al (K)	3.52	
Fe (K)	22.78	40.8
Se (K)	66.77	84.6

(C)

[도9]


Yield
Conversion
(%)
100
80
60
40
20
0
100
100
100
100
100
75.2
74
79
82.2
96.6
4
5
6
7
8
Reaction Time (h)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/008285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/057(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/16(2006.01)i, B01J 21/04(2006.01)i, C07C 269/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 27/057; C07C 125/063; C07C 125/07; C07C 125/06; C01B 19/04; C01G 3/00; B01J 37/02; B01J 23/70; B01J 23/16; B01J 21/04; C07C 269/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: urethane, metal-selenide supported catalyst, CuSe2, FeSe2, carrier, metallic compound, selenium dioxide, stabilizer, CTAB, carbon monoxide, nitro compound, alcohol solvent, carbonylation reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3956360 A (ZAJACEK, John G. et al.) 11 May 1976 See abstract; column 5, lines 1-41; column 6, lines 59-63; column 11, lines 5-12; and claim 1.	1-4,16-21
A		5-15
X	NGUYEN, Tram Huynh et al., "Ferric Selenide as Catalyst for Reductive Carbonylation of Nitrobenzene for Generating Urethanes", 2016 Korea National Cleaner Production Center Fall Conference, Poster presentation, 28 September 2016, Poster no. PA-06 See the entire document.	1-4
X	TRAN, Vy Anh et al., "Copper Selenide as Catalyst System for Reductive Carbonylation of Nitrobenzene for Generating Urethanes", 2016 Korea National Cleaner Production Center Fall Conference, Poster presentation, 28 September 2016, Poster no. PA-07 See the entire document.	1-4
A	US 4258201 A (MOY, David) 24 March 1981 See claims 1-37.	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 DECEMBER 2017 (27.12.2017)	**27 DECEMBER 2017 (27.12.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/008285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JANG, Seongwan et al., "Facile Preparation and Control of Cu-Se Compounds with Various Preparation Conditions", Journal of the Korean Physical Society, vol. 66, no. 2, pages 171-174 See pages 171-173.	1-21
A	KR 10-2015-0027560 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 12 March 2015 See claims 1-15.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/008285

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 3956360 A	11/05/1976	KR 10-1979-0001664 B1	07/12/1979
		US 3895054 A	15/07/1975
US 4258201 A	24/03/1981	EP 0014103 A2	06/08/1980
		EP 0014103 B1	11/05/1983
KR 10-2015-0027560 A	12/03/2015	KR 10-1509332 B1	07/04/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/008285

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 27/057(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/16(2006.01)i, B01J 21/04(2006.01)i, C07C 269/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 27/057; C07C 125/063; C07C 125/07; C07C 125/06; C01B 19/04; C01G 3/00; B01J 37/02; B01J 23/70; B01J 23/16; B01J 21/04; C07C 269/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 우레탄, 금속셀레나이드 담지 촉매, CuSe2, FeSe2, 담지체, 금속화합물, 이산화셀레늄, 안정제, CTAB, 일산화탄소, 니트로화합물, 알코올 용매, 카르보닐화 반응

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 3956360 A (ZAJACEK, JOHN G. 등) 1976.05.11 요약; 컬럼 5, 라인 1-41; 컬럼 6, 라인 59-63; 컬럼 11, 라인 5-12; 및 청구항 1 참조.	1-4,16-21
A		5-15
X	NGUYEN, TRAM HUYNH 등, "Ferric selenide as catalyst for reductive carbonylation of nitrobenzene for generating urethanes," 2016년 한국청정기술학회 추계 학술발표회, 포스터발표, 2016.09.28, 포스터번호 PA-06 전문 참조.	1-4
X	TRAN, VY ANH 등, "Copper selenide as catalyst system for reductive carbonylation of nitrobenzene for generating urethanes," 2016년 한국청정기술학회 추계 학술발표회, 포스터발표, 2016.09.28, 포스터번호 PA-07 전문 참조.	1-4
A	US 4258201 A (MOY, DAVID) 1981.03.24 청구항 1-37 참조.	1-21

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 12월 27일 (27.12.2017)	2017년 12월 27일 (27.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김선희
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/008285

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JANG, SEONGWAN 등, "Facile preparation and control of Cu-Se compounds with various preparation conditions," Journal of the Korean Physical Society, 66권, 2호, 페이지 171-174 페이지 171-173 참조.	1-21
A	KR 10-2015-0027560 A (부산대학교 산학협력단) 2015.03.12 청구항 1-15 참조.	1-21

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/008285

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 3956360 A	1976/05/11	KR 10-1979-0001664 B1	1979/12/07
		US 3895054 A	1975/07/15
US 4258201 A	1981/03/24	EP 0014103 A2	1980/08/06
		EP 0014103 B1	1983/05/11
KR 10-2015-0027560 A	2015/03/12	KR 10-1509332 B1	2015/04/07