(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0011272
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 32/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C07C 13/16* (2006.01)
C07C 13/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 32/00 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0103615
(22) 출원일자 2015년07월22일
심사청구일자 2015년07월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, 대우트럼프월드 1차 A동 2104호
한근호
서울특별시 성북구 인촌로22길 31, 103호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

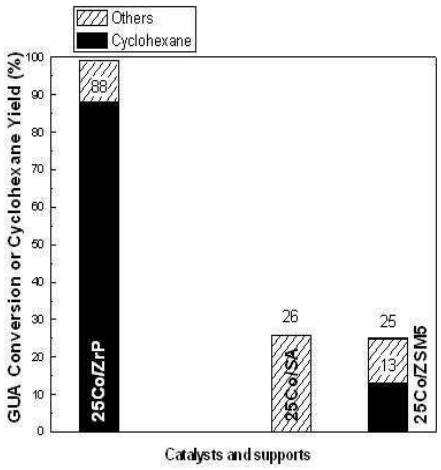
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트 고리모양 탄화수소 생성용 촉매 및 이를 이용하는 고리모양 탄화수소의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트인 고리모양 탄화수소 생성용 촉매 및 상기 고리모양 탄화수소 생성용 촉매를 사용하는 수첨탈산소화 및 수소화 반응에 의해 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/74 (2013.01)
B01J 31/0257 (2013.01)
C07C 13/16 (2013.01)
C07C 13/18 (2013.01)
B01J 2231/641 (2013.01)

(72) 발명자
조영훈
서울특별시 서초구 효령로26길 16, 방배중앙하이츠빌라 2동 201호
김민성
서울특별시 성북구 종암로23길 35, 래미안세레니티 204동 903호

서명기
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교안암캠퍼스

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014060549
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 연구지원부
연구사업명 기후변화대응기초.원천기술개발사업
연구과제명 목질계 리그닌의 연료 및 화학원료로의 활용을 위한 수첨탈산소 촉매 및 근임계수 반응시스템 개발
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2014.09.30 ~ 2015.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트인 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 지르코늄 포스페이트는 P:Zr 몰비율이 1:1 내지 1:3인 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 비 귀금속은 니켈, 코발트, 철, 몰리브덴 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 비 귀금속은 지르코늄 포스페이트의 중량에 대해 10 내지 40 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소 생성용 촉매.

청구항 5

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

청구항 6

청구항 1의 촉매를 사용하는 수첨탈산소화 및 수소화 반응에 의해 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 수첨탈산소화 및 수소화반응은 200 내지 400℃의 반응 온도, 40 내지 70 bar의 전체 압력 및 1 내지 3 시간의 반응 조건 하에 진행되는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 리그닌 전환물질은 구아이알콜, 애니졸, 카테콜, 페놀 또는 베라트롤인 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트 고리모양 탄화수소 생성용 촉매 및 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트 촉매를 이용하는 구아이아콜(Guaiacol)이 포함된 리그닌 전환 물질의 수첨탈산소 반응을 통한 고리모양 탄화수소의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 화석연료의 제한적인 매장량으로 인하여 연료뿐만 아니라 유기 화학물질의 공급 원료(feedstock)로 바이오매스가 각광받고 있다. 그 중 리그닌(lignin)은 현재 펄프 공정에서 부산물로서, 다시 태워서 저급 연료로 사용되고 있다. 대개 리그닌은 열분해(pyrolysis)를 통해 기상이나 액상으로 전환시켜 연료나 공급 원료로 이용하고자 하는데, 액상의 경우 “바이오 오일(bio-oil)”이라고 하며 산소가 많이 포함된(약 40%) 방향족 화합물로 이루어져 있다.

[0003] 따라서 화학물질의 공급 원료 물질로 이용하기 위해서는 바이오 오일에 함유된 산소를 적절히 제거하는 것이 관건이다. 최근, 촉매를 이용한 수첨 탈산소화 반응 (hydrodeoxygenation, 이하 “HDO 반응”)은 리그닌 전환물질의 산소를 적절히 제거하여 높은 수율의 방향족 화학물질로 변환시킬 수 있기 때문에 그 이용 가치가 높아 많은 연구가 진행되고 있다.

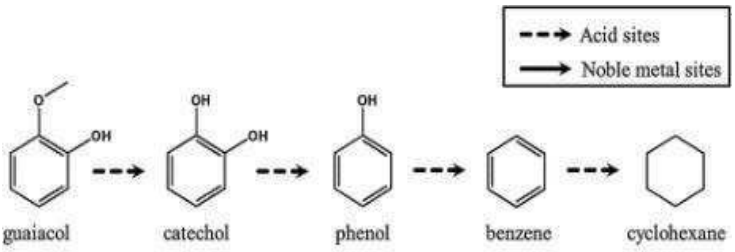
[0004] 예를 들어 특허 US 4,647,704는 수첨탈산소화를 통하여 리그닌으로부터 방향족 물질인 페놀로 전환시키는 방법을 기술하고 있다. 여기서 촉매는 0가 또는 설피드텅스텐계 촉매에 첨가제로 니켈을 사용하였으며, 실리카-알루미나 또는 실리카-알루미나-포스페이트를 담체로 하여 반응을 수행하였다. 또한, 대한민국 등록 특허10-0587248호는 텅스텐 또는 몰리브덴계 촉매에 인, 니켈, 코발트, 철, 루테늄 등을 포함하거나 코발트, 팔라듐, 니켈, 백금 촉매에 아연, 레늄, 셀렌, 주석, 게르마늄, 납 등이 포함되는 촉매를 사용하여 벤젠 디올로부터 페놀을 수득하는 방법을 기술하고 있다.

[0005] 탈산소화 반응 시, 수소를 첨가한 경우 설피드 촉매는 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 논문에 의하면 설피드 촉매로부터 나온 황은 촉매의 비활성화뿐만 아니라 생성물을 오염시키며, 높은 온도와 압력 조건을 필요로 하기 때문에, 비교적 단순한 조건에서 황처리가 필요 없는 촉매가 연구되고 있다.(A. Gutierrez et al., Catal.Today vol. 147, 2009, p.239-246; C. Zhao et al., J. Catal. vol. 280, 2011, p.8-16)

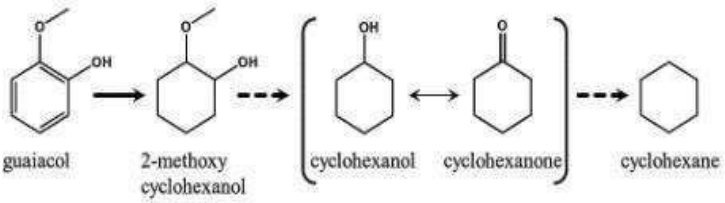
[0006] 현재, 다양한 문헌들에서 리그닌 모델 물질인 구아이아콜(Guaiacol)을 반응물로 촉매 전환하는데 사용되는 담체 및 촉매의 가능성을 다루고 있다.

[0007] 특히, 문헌[Y. K. Hong et al. Applied Catalysis B: Environmental 150151 (2014) 438445]은 산 촉매만 있을 경우와 산성담체에 수소화능력이 있는 귀금속이 첨가되었을 경우에 서로 상이한 반응 경로를 거쳐 최종적으로는 시클로헥산이 생성됨을 기재하고 있다.

[0008] [반응식 1]



(a) 산 촉매 상에서의 HDO 반응 경로



(b) 산성 담체와 귀 금속 촉매 상에서의 HDO 반응 경로

[0009]

[0010] 그러나, 상기 기술은 귀금속을 사용하여 경제성에 문제가 있으므로 보다 단순하고 경제적으로 리그닌 전환물질부터 고리모양 탄화수소를 생산하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) US 4,647,704 B

(특허문헌 0002) KR 10-0587248 B

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) A. Gutierrez et al., Catal. Today vol. 147, 2009, p.239-246

(비특허문헌 0002) C. Zhao et al., J. Catal. vol. 280, 2011, p.8-16

(비특허문헌 0003) Y. K. Hong et al. Applied Catalysis B: Environmental vol. 150151, 2014, p.438445

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 방향족 탄소를 함유하고 있는 리그닌 전환 물질인 구아이아콜의 수첨탈산소화 및 수소화 반응에 지르코늄 포스페이트를 담체로 하는 비 귀금속계 금속이 포함된 촉매를 사용하여 높은 수율로 고리모양 탄화수소(시클로헥산)를 생산하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 보다 상세하게, 본 발명은 방향족 탄소를 함유하고 있는 리그닌 전환 물질인 구아이아콜의 수첨탈산소화 및 수소화 반응에 지르코늄 포스페이트를 담체로 하는 비 귀금속계 금속이 포함된 촉매를 사용하여 비 귀금속중 코발트와 지르코늄 포스페이트간의 시너지 효과로 인하여, 시클로 헥산의 수율(88%)을 크게 증가시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트인 고리모양 탄화수소 생성용 촉매를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하는 수첨탈산소화 및 수소화 반응에 의해 리그닌 전환 물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면 생성물을 오염시킬 수 있는 황처리가 필요 없는 촉매로서, 비교적 단순한 조건에서 높은 수율의 시클로헥산을 생성할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따라 지르코늄 포스페이트를 담체로 사용할 경우 Ni, Co 과의 시너지 효과로 인해 다른 산점을 갖는 일반적인 담체에 비해서 더 높은 시클로헥산의 수율을 나타냈다.

[0019] 본 발명에 따라 지르코늄 포스페이드를 담체로 사용할 경우 HDO 반응에 일반적으로 사용되는 귀금속인 Pd, Pt에 비해서 비 귀금속인 Ni, Co를 사용한 경우가 시클로헥산의 수율이 높았으며, 특히, Co를 사용한 경우 시클로헥산의 수율이 88%까지 생성되었다.

[0020] 본 발명의 촉매는 비 귀금속을 사용하므로 기존 귀금속계 촉매에 비해 경제적이며, 본 발명에 따르면 2시간 30분의 짧은 반응시간동안 전환율 99% 를 달성하였고, 시클로헥산의 수율이 최대 88% 로 측정되었다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 비교군 담체들의 구아이아콜 수첨탈산소 반응(Hydrodeoxygenation) 전환율과 시클로헥산 수율 그래프이다.

도 2는 비교군 금속들의 구아이아콜 수첨탈산소 반응(Hydrodeoxygenation) 전환율과 시클로헥산 수율 그래프이다.

도 3은 코발트 담지량에 따른 구아이아콜 수첨탈산소화 및 수소화 반응 결과를 사이클로헥산 수율과 전환율로 비교한 그래프이다.

도 4은 니켈 담지량에 따른 구아이아콜 수첨탈산소화 및 수소화 반응 결과를 사이클로헥산 수율과 전환율로 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트인 고리모양 탄화수소 생성용 촉매에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 고리모양 탄화수소 생성용 촉매는 지르코늄 포스페이트 담체에 비 귀금속이 담지된 것이다.

[0025] 본 발명에서 담체로 사용하는 지르코늄 포스페이트(zirconium phosphate)는 P/Zr 몰비가 1:1 내지 1:3인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 비 귀금속은 니켈, 코발트, 철, 몰리브덴 또는 이들의 합금인 것이 바람직하나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0027] 상기 비 귀금속은 지르코늄 포스페이트의 중량에 대해 10 내지 40 중량%로 담지되는 것이 바람직하며, 20 내지 30 중량% 로 담지되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내이면 비 귀금속 지르코늄 포스페이트 촉매의 금속 및 담체 모두 반응에 참여하며, 10 중량% 미만이면 금속의 활성점이 부족할 수 있으며, 40 중량% 초과이면 금속이 담지체의 활성점을 막아 촉매의 활성이 감소할 수 있다.

[0028] 상기 촉매는 리그닌 전환물질을 반응물로 사용하여 고리모양 탄화수소를 생성한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하는 수첨화탈산소화 및 수소화 반응에 의해 리그닌 전환물질로부터 고리모양 탄화수소를 제조하는 것을 특징으로 하는 고리모양 탄화수소의 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 상기 제조방법에 의해 리그닌 전환물질은 수첨탈산소 및 수소화 반응을 통하여 고리모양 탄화수소로 전환된다.

[0031] 상기 리그닌 전환물질로는 구아이아콜, 애니졸, 카테콜, 페놀, 베라트롤 등이 있으며, 바람직하게는 구아이아콜이다. 상기 구아이아콜은 헥산(n-hexane), 데칸(n-decane), 도데칸, 파라자일렌(p-xylene) 등의 유기용매에 용해된다.

[0032] 상기 고리모양 탄화수소는 시클로헥산, 1,1'-바이사이클로헥실 등일 수 있으나, 주로 시클로헥산이다.

[0033] 본 발명의 제조방법에서, 상기 고리모양 탄화수소는 200 내지 400℃의 반응 온도, 40 내지 70 bar의 전체 압력 및 1 내지 3 시간의 반응 조건 하에 제조되는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에서, 구아이아콜을 반응물로 하여 비 귀금속을 담지한 지르코늄 포스페이트를 회분식 반응기에 충전시키고, 200 내지 400℃의 반응 온도 및 40 내지 70 bar의 전체 압력으로 1 내지 3 시간 동안 반응을 진행함으로써, 구아이아콜은 시클로헥산으로 전환된다. 이때, 시클로헥산올 및 메톡시시클로헥산올 등으로도 전환될 수 있다.

[0035] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다.

[0036] 실시예 1: nCo/ZrP(n = 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%) 촉매 제조

[0037] 지르코늄 포스페이트(Zirconium(IV) hydrogenphosphate)(P/Zr 몰비 1.2, Sigma Aldrich)를 1℃/min 으로 승온하며, 400℃에서 4시간동안 소성하여 담체로 사용하였다. 제조된 담체의 기공 부피를 질소-흡탈착 실험를 이용하여 측정하고 초기 젖음법(Incipient Wetness method)으로 코발트를 담지시켰다.

[0038] 소성된 지르코늄 포스페이트 담체에 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이(Cobalt (II) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 담체 중량 대비 n 중량%로(n = 20, 25, 30) 초기 젖음법(Incipient Wetness method)으로 첨가하고, 100℃에서 24시간 건조하였다. 그 다음 건조한 촉매를 450℃에서 5시간 소성하여 가루형태의 고체촉매를 제조하였다.

[0039] 뒤이어 수소분위기에서 510℃에서 3시간 동안 환원하여 검은색 가루형태의 코발트/지르코늄 포스페이트 촉매를 제조하였다.

[0040] 실시예 2: nNi/ZrP(n = 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%) 촉매 제조

[0041] 코발트 전구체 대신 니켈 전구체(Nickel (II) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0042] 비교예 1: 2중량% Pt/ZrP 촉매 제조

[0043] 코발트 전구체 대신 백금 전구체(Tetraammineplatinum(II) nitrate, Sigma Aldrich)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0044] 비교예 2: 2중량% Pd/ZrP 촉매 제조

[0045] 코발트 전구체 대신 팔라듐 전구체(Palladium(II) nitrate hydrate, Sigma Aldrich)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0046] 비교예 3: 25중량% Co/ZSM-5(11.5) 촉매 제조

[0047] 500℃에서 5시간 소성된 ZSM-5(Si/Al 몰비 11.5, Zeolyst)를 담체로 이용하고, 코발트 전구체를 ZSM-5 담체 중량 대비 25 중량%로 초기 젖음법 (Incipient Wetness method)으로 첨가하고 100℃에서 24시간 건조하였다. 그 다음 건조한 촉매를 500℃에서 5시간 소성하여 가루형태의 고체촉매를 제조하였다. 뒤이어 수소 분위기에서 510℃에서 3시간 동안 환원하여 검은색 가루형태의 코발트/ZSM-5(11.5) 촉매를 제조하였다.

[0048] 비교예 4: 25중량% Co/SA(40) 촉매 제조

[0049] 500℃에서 5시간 소성된 실리카-알루미나 SIRAL(40)(Al_2O_3 : SiO_2 = 60 : 40, Sasol)를 담체로 이용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0050] 실험예 1: 상기 촉매를 이용한 리그닌 전환물질인 구아이아콜의 수첨탈산소화 반응 및 수소화 반응을 통한 시클로헥산 제조

[0051] 도데칸(Dodecane) 용매 50 ml에 구아이아콜 0.2 M(몰농도)와 실시예 1의 촉매(nCo/ZrP) 0.5g을 첨가하여 회분식 반응기에 넣은 후, 300℃로 승온하고, 전체 기압은 수소기체를 충전하여 70 bar 를 유지하며 300 rpm 에서 2시간 30분 동안 반응을 진행하여 시클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 구아이아콜의 전환율 및 최종 생성물인 시클로헥산 수율을 측정하여 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0052] 구아이아콜의 전환율 및 시클로헥산고리모양 수율은 하기 식 1 및 하기 식 2에 의해 산출하였다.

[0053] [식1]

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

[0054]

[0055] [식2]

$$Y_{사이클로헥산}(\%) = \frac{n(생성물)_{사이클로헥산}}{n(GUA)_{초기}} \times 100$$

[0056]

[0057] 실험예 2: 실시예 2의 촉매(nNi/ZrP)를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 시클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 최종 생성물의 수율을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타냈다.

[0058] 비교실험예 1: 비교예 1의 촉매(2중량% Pt/ZrP)를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 시클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 최종 생성물의 수율을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0059] 비교실험예 2: 비교예 2의 촉매(2중량% Pd/ZrP)를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 시클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 최종 생성물의 수율을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0060] 비교실험예 3: 비교예 3의 촉매(25중량% Co/ZSM-5(11.5))를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 시클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 최종 생성물의 수율을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타냈다.

[0061] 비교실험예 4: 비교예 4의 촉매(25중량% Co/SA(40))를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 시

클로헥산을 제조하였다. 이후 상온까지 온도를 낮춘 후 최종 생성물의 수율을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타냈다.

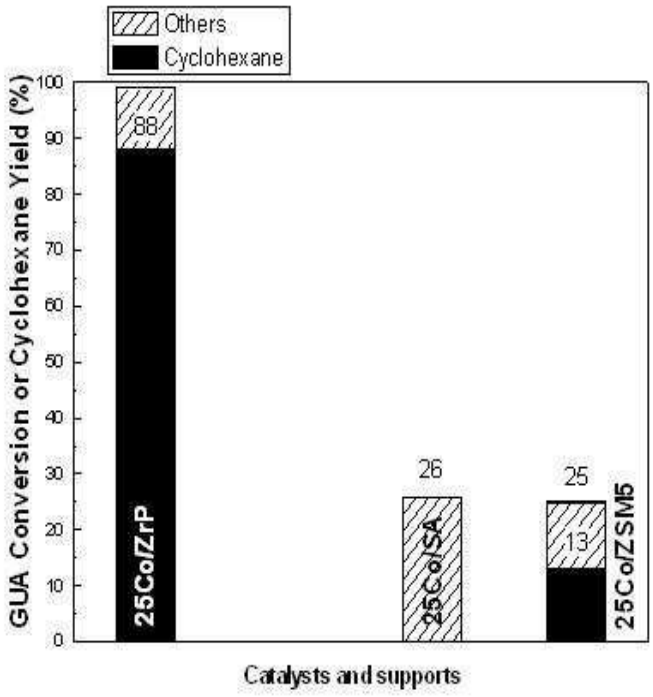
[0062] 실험 결과, 도 1을 참조하면 본 발명에 따라 지르코늄 포스페이트 담체를 사용할 경우 다른 산점을 갖는 일반적인 담체인 SIRAL(40) (Al_2O_3 : SiO_2 = 60 : 40, Sasol), ZSM-5(Si/Al ratio 11.5, Zeolyst)에 비해서 더 높은 시클로헥산의 수율을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[0063] 또한, 도 2를 참조하면 본 발명에 따라 지르코늄 포스페이트 담체를 사용할 경우 HDO반응에 일반적으로 사용되는 귀금속인 Pd, Pt에 비해서 비 귀금속인 Ni, Co를 사용한 경우가 시클로헥산의 수율이 높았으며, 특히, Co를 사용한 경우 시클로헥산의 수율이 88%까지 생성됨을 확인할 수 있다.

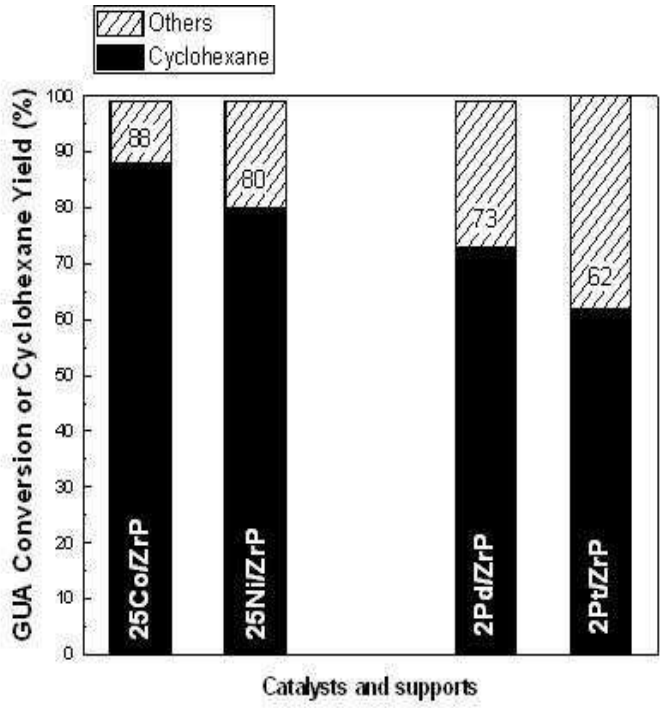
[0064] 실험 결과, 본 발명에 따르면 2시간 30분의 짧은 반응시간 동안 전환율 99% 를 달성하였고, 시클로헥산의 수율이 최대 88%로 측정되었다.

도면

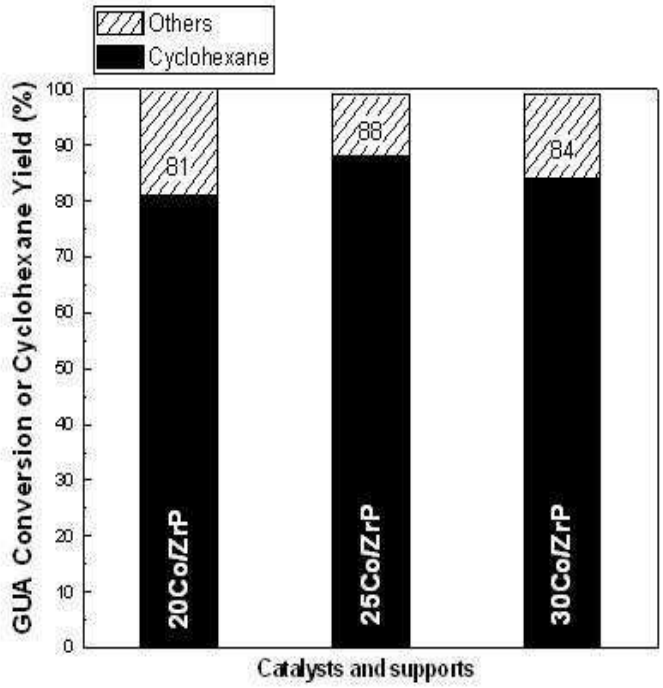
도면1



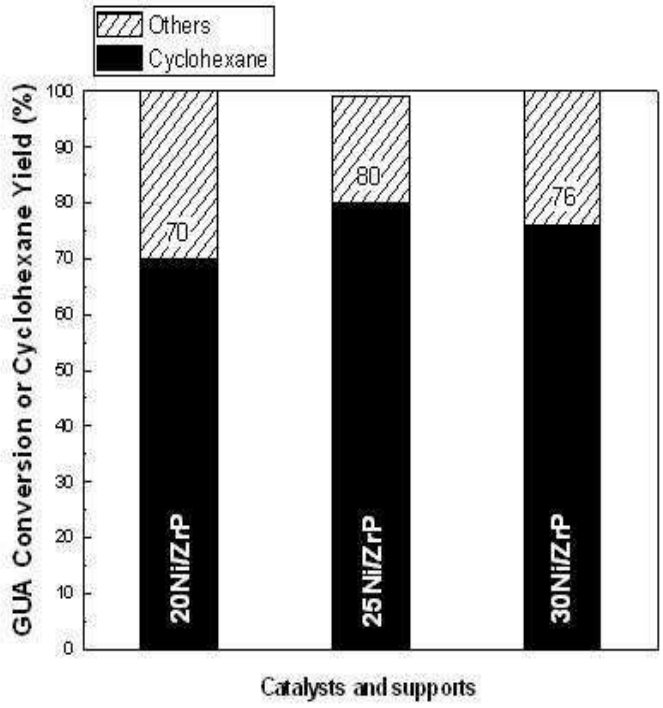
도면2


Others
Cyclohexane
GUA Conversion or Cyclohexane Yield (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
88
80
73
62
25Co/ZrP
25Ni/ZrP
2Pd/ZrP
2Pt/ZrP
Catalysts and supports

도면3


Others
Cyclohexane
GUA Conversion or Cyclohexane Yield (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
81
88
84
20Co/ZrP
25Co/ZrP
30Co/ZrP
Catalysts and supports

도면4


Others
Cyclohexane
GUA Conversion or Cyclohexane Yield (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
70
80
76
20NiIZrP
25NiIZrP
30NiIZrP
Catalysts and supports