

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 19일 (19.07.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/131865 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01) **B01J 37/03** (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) **B01J 37/16** (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) **B01J 35/02** (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) **C12P 7/00** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/000397

(22) 국제출원일: 2018년 1월 9일 (09.01.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0003995 2017년 1월 11일 (11.01.2017) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: 서영웅 (SUH, Young Woong); 06069 서울시 강남구 학동로 409, 101동 702호 (청담동, 청담우방아파

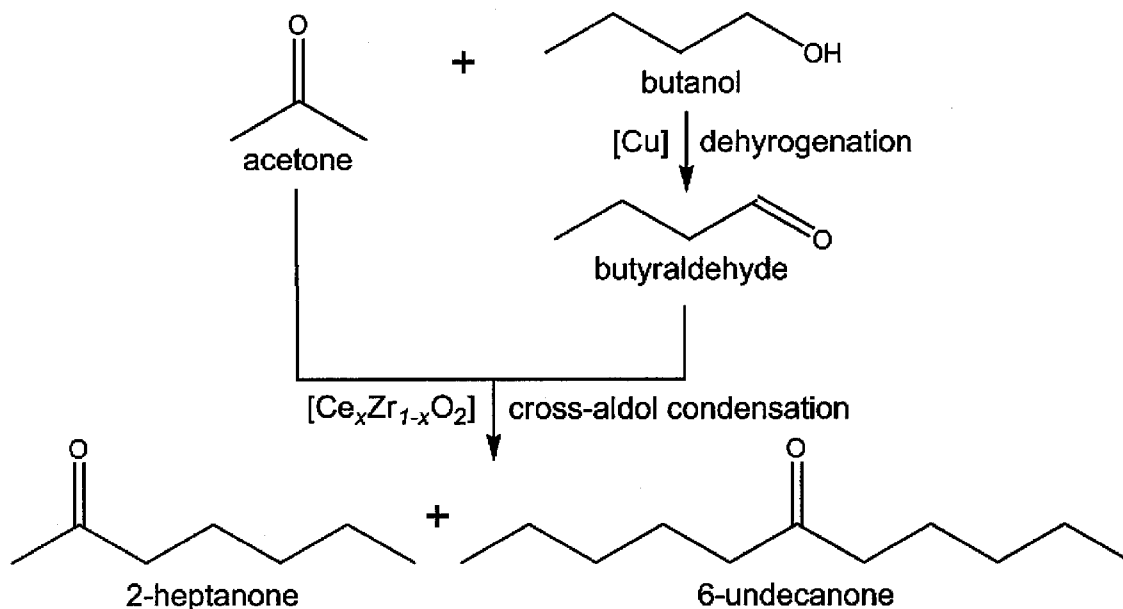
트), Seoul (KR). 김민석 (KIM, Min Seok); 01704 서울시 노원구 노원로28길 15, 102동 1203호 (상계동, 상계1차중앙하이츠아파트), Seoul (KR). 박종하 (PARK, Jong Ha); 01778 서울시 노원구 동일로 207길 17, 109동 608호 (중계동, 중계그린아파트), Seoul (KR).

(74) 대리인: 노철호 (ROH, Chul Ho); 13494 경기도 성남시 분당구 대왕판교로 670, B동 10층 1003호 (삼평동, 유스페이스2), Gyeonggi-do (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.

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCING ALIPHATIC KETONE FROM FERMENTED PRODUCT OF BIOMASS, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present disclosure discloses: a bifunctional Cu/Ce-Zr-based catalyst suitable for reacting a ketone and alcohol which are contained in a fermented product of biomass and have a low molecular weight, and converting same into an aliphatic ketone having an increased carbon number; a method for producing the catalyst; and a method for producing a fuel-range aliphatic ketone, such as gasoline and air fuel, by using the catalyst.

(57) 요약서: 본 개시 내용에서는 바이오매스의 발효 생성물 내에 함유된 저분자량의 케톤 및 알코올을 반응시켜 증가된 탄소수를 갖는 지방족 케톤으로 전환시키는데 적합한 2원 기능형(bifunctional) Cu/Ce-Zr계 촉매 및 이의 제조방법, 그리고 상기 촉매를 이용하여 가솔린 및 항공유와 같은 연료 범위(fuel-range)의 지방족 케톤을 제조하는 방법이 기재된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/131865 A1



(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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 개시 내용은 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 바이오매스의 발효 생성물 내에 함유된 저분자량의 케톤 및 알코올을 반응시켜 증가된 탄소수를 갖는 지방족 케톤으로 전환시키는데 적합한 2원 기능형(bifunctional) Cu/Ce-Zr계 촉매 및 이의 제조방법, 그리고 상기 촉매를 이용하여 가솔린 및 항공유와 같은 연료 범위(fuel-range)의 지방족 케톤을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 인류의 발전을 이끌었던 석유 에너지는 자원의 유한성, 편중성, 환경오염 등의 문제점으로 인하여 최근 바이오매스에 의하여 석유 자원을 전체적/부분적으로 대체하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [3] 바이오매스는 광범위하게는 생물학적 기원(biological origin)으로부터 유래된 모든 물질을 포함하는 한편, 좁게는 주로 옥수수, 콩, 아마인, 사탕수수 및 팜 오일과 같은 식물성 소스로부터 유래하는 물질을 의미하는 것으로 사용된다. 그러나, 일반적으로는 현재 살아있는 모든 유기체, 또는 탄소 사이클에서 일 부분을 차지하는 대사 부산물까지 확장될 수 있다.
- [4] 바이오매스로부터 고부가 물질을 제조하는 연구는 1970년대 이래 활발하게 진행되고 있는 바, 예를 들면, 바이오매스 내 탄수화물을 에탄올 발효가 가능한 발효성 당(fermentable sugar)으로 전환시키고, 이러한 발효성 당에서부터 산소-함유 화합물(예를 들면, 에탄올, 부탄올, 유기산, 아세톤 등)을 생산할 수 있다. 이와 같은 발효 공정을 통하여 바이오매스로부터 전환된 화합물은 대부분 낮은 탄소수를 갖는 산소-함유 화합물(oxygenates)로서, 가솔린과 같은 연료유 등으로 적용하기 위하여는 케톤화 반응, 축합 반응 등의 후속 반응 과정이 요구된다. 특히, 바이오매스의 발효 생성물 내에 함유된 아세톤은 발효 생성물 중 부가가치가 가장 낮은 화합물 중 하나로서 특히 바이오 에탄올 및/또는 바이오 부탄올 제조 시 함께 생성된다. 따라서, 저부가가치를 갖는 아세톤을 이용하여 고부가가치의 화합물 등을 제조하는 기술이 연구되고 있다.
- [5] 최근 제안된 기술로서 혐기성 발효를 통하여 생성된 아세톤, 에탄올 및 부탄올을 항공유 비점 범위의 탄화수소로 전환시키는 반응 루트를 예시할 수 있다. 이러한 전환 반응에서 가장 중요한 단계는 아세톤과 알코올 간의 알돌 축합 반응인 바, 이로부터 모노- 및 디-분지된 지방족 케톤이 생성된다. 예를 들면, 아세톤(C3 케톤)과 부탄올(C4 알코올)의 반응에 의하여 2-헵타논(C7 케톤;

물 기준으로 1:1) 및 6-엔데카논(C11 케톤; 물 기준으로 1:2)이 생성된다. 상기 단계의 효율이 전체 탄화수소 수율을 결정하기 때문에, 고효성의 교차-알돌 축합 반응 촉매가 요구된다.

- [6] 이러한 타입의 반응에는 2가지 촉매 기능, 구체적으로 알코올의 탈수소 반응을 위한 금속 및 축합 반응을 위한 염기 점(base site)이 요구된다. 최근 연구에 따르면, 귀금속이 지지된 촉매 및 K_3PO_4 를 함께 사용하는 기술이 알려진 바 있고, $MgO-Al_2O_3$ 하이드로탈사이트 지지체 상에 Pd, Cu 및 Ru을 담지한 촉매가 높은 촉매 성능을 나타낸다는 점이 보고되었다. 또한, $MgO-ZrO_2$ 지지체 상에 Pt 또는 Pd를 담지시킨 촉매의 존재 하에서 아세톤과 퍼퓨랄을 긴 사슬의 탄화수소로 축합 반응시키는 기술도 공지된 바 있다. 이러한 혼합 산화물 지지체는 MgO가 아세톤의 자기-알돌 축합 반응 경향을 나타내므로 반응에 요구되는 최적의 염기성을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 2종의 금속 산화물을 혼합함에 따른 큰 비표면적으로 인하여 담지된 금속 입자의 분산도를 개선할 수 있다.
- [7] 또한, 최근 반응조건(최적온도, 최적시간, 용매의 종류, 금속 촉매와 염기 촉매의 비 등)을 기반으로 하여 최적의 활성 금속(Pd) 및 최적의 균질계 염기 촉매(K_3PO_4)로 이루어지는 촉매 시스템에 관한 기술이 개발되었는데, 팔라듐(Pd)의 분산도를 높이기 위하여 표면적이 높은 탄소(C)를 지지체로 사용하고, 다양한 Pd 전구체를 사용하는 기술로서, 담지 금속으로 Pd에 집중하는 기술에 해당된다(미국특허공개번호 제2014/0137465호 등).
- [8] 아세톤과 알돌 축합 반응되는 알데히드를 얻기 위하여 발효 생성물 중 알코올을 알데히드로 전환시키는 금속으로서 저가의 구리(Cu)를 불균일계 염기 촉매 성분인 하이드로탈사이트(HT)와 같은 지지체 상에 지지시킨 촉매도 알려져 있다(미국특허공개번호 제2016/0152907호 등). 상기 기술에 따르면, 염기 점을 강화하기 위하여 불균일계 염기촉매(알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족 금속 등)를 추가적으로 첨가하여 활성을 개선하고 있다. 그러나, 구리(Cu)는 지지 촉매 내에서 불안정한 상태로 존재하여 지지체 상에 강하게 부착되지 않기 때문에 반응 중 용출되는 현상이 유발되며, 그 결과 촉매의 내구성이 저하되는 문제점을 갖고 있다. 이러한 용출 현상은 지지체로서 하이드로탈사이트 이외에 세리아(CeO_2) 또는 지르코니아(ZrO_2)를 사용하는 경우에도 일어난다.
- [9] 또한, 전술한 지지체 상에 담지되는 구리 입자가 균일하게 분산되어 있지 않는 등, 원하는 구리 고유의 촉매 활성을 얻기 곤란하다. 더 나아가, 바이오매스의 발효 생성물 내 아세톤 및 알코올 화합물로부터 지방족 케톤의 수율을 최대한 높이기 위하여는 알돌 축합 반응에 필요한 촉매 지지체 내 염기 점의량을 적절히 조절할 필요가 있다.
- [10] 그러나, 종래 기술에서는 구리계 지지 촉매가 갖는 내구성 저하를 억제함과 동시에 구리의 분산도 및 염기점의량을 조절하기 곤란하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서, 본 개시 내용의 일 구체예는 구리계 지지 촉매에 있어서 반응 중 구리의 용출에 의한 내구성 저하를 억제하고, 구리의 분산도 및 지지체 내 염기점의량을 조절할 수 있는 Cu/Ce-Zr계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [12] 또한, 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 개선된 촉매 활성을 갖는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 존재 하에서 바이오매스의 미생물 발효 생성물 내 저분자량의 케톤(아세톤) 및 알코올(부탄올)로부터 지방족 케톤, 특히 연료 범위의 지방족 케톤을 고수율로 제조하는 공정을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,
- [14] Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법으로서,
- [15] a) 일반식 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (x는 0.5 내지 0.95)으로 표시되는 혼합 지지체를 제조하는 단계;
- [16] b) 상기 혼합 지지체에 Cu^{2+} 전구체를 담지하는 단계; 및
- [17] c) 상기 Cu^{2+} 전구체-담지 혼합 지지체를 하소하여 산화물 형태로 전환시키는 단계;
- [18] 를 포함하며,
- [19] 여기서, (i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위인 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [20] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합 지지체의 비표면적(BET)은 적어도 90 m^2/g 이고, 상기 단계 c)에서 제조된 촉매의 비표면적(BET)은 적어도 70 m^2/g 일 수 있다.
- [21] 예시적 구체예에 따르면, 상기 Cu^{2+} 전구체는 수용성 구리 염으로서, 질산구리, 황산구리, 아세트산구리, 포름산구리, 염화(II)구리, 요오드화구리 또는 이의 조합일 수 있다.
- [22] 예시적 구체예에 따르면, 단계 a)는,
- [23] a1) Ce 전구체 및 Zr 전구체를 함유하는 지지체의 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [24] a2) 상기 지지체의 전구체 용액으로부터 Ce-Zr 복합 전구체를 형성하는 단계; 및
- [25] a3) 상기 Ce-Zr 복합 전구체를 하소하여 산화물 형태의 혼합 지지체를 형성하는 단계;
- [26] 를 포함할 수 있다.
- [27] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 b)는 함침법에 의하여 수행될 수 있다.
- [28] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,
- [29] $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (x는 0.5 내지 0.95)로 표시되는 혼합 지지체 상에 Cu 입자가 지지된

Cu/Ce-Zr계 촉매로서,

- [30] 여기서, (i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위인 촉매가 제공된다.
- [31] 예시적 구체예에 있어서, 상기 촉매는 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 혼합 지지체 상에 Cu 입자 또는 클러스터가 분산된 형태를 가지며, 상기 Cu 입자 또는 클러스터의 사이즈는 5 내지 100 nm 범위일 수 있다.
- [32] 예시적 구체예에 따르면, 상기 촉매의 CO_2 -TPD의량은 50 내지 600 $\mu\text{mol/g}$ 범위일 수 있다.
- [33] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면,
- [34] 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법으로서,
- [35] A) 아세톤 및 부탄올을 함유하는 바이오매스의 발효 생성물을 얻는 단계;
- [36] B) Cu/Ce-Zr계 촉매를 이용한 축합 반응에 의하여 상기 바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물을 지방족 케톤으로 전환시키는 단계; 및
- [37] C) 상기 반응 생성물로부터 지방족 케톤을 분리 회수하는 단계;
- [38] 를 포함하며,
- [39] 여기서, 상기 Cu/Ce-Zr계 촉매는 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x는 0.5 내지 0.95)로 표시되는 혼합 지지체 상에 Cu 입자가 지지되어 있고, 하기의 요건 (i) 내지 (iii)을 충족하는 방법이 제공된다:
- [40] (i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위임.
- [41] 예시적 구체예에 따르면, 상기 바이오매스의 발효 생성물로부터 아세톤 및 부탄올을 포함하는 반응물을 분리하거나, 또는 상기 발효 생성물로부터 아세톤, 부탄올 및 에탄올을 포함하는 반응물을 분리하는 단계를 더 포함하고, 상기 분리된 반응물을 상기 단계 B)에서 바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물로 제공할 수 있다.
- [42] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 B)에서 상기 반응물 내 아세톤 및 부탄올의 몰 비는 0.1 내지 2 : 1의 범위일 수 있다.
- [43] 예시적 구체예에 따르면, 상기 반응물 내 아세톤 : 부탄올 : 에탄올의 몰 비는 0.1 내지 10 : 2 내지 10 : 1의 범위일 수 있다.
- [44] 예시적 구체예에 있어서, 상기 단계 B)는 160 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 1 내지 100 bar의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [45] 예시적 구체예에 있어서, 상기 지방족 케톤은 탄소수 6 내지 14 범위일 수 있다.
- [46] 예시적 구체예에 따르면, 상기 반응 생성물로부터 지방족 케톤을 분리 회수하는 단계는 분별증류에 의하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [47] 본 개시 내용의 구체예에 따른 Cu/Ce-Zr 촉매는 금속 성분으로서 종래의

귀금속 성분을 사용하지 않고 저가의 Cu를 사용하되, Ce 및 Zr의 산화물로 이루어지는 혼합 지지체와 구리 성분 간의 강한 상호 작용을 통하여 구리 성분이 용출됨이 없이 안정적으로 혼합 지지체 상에 지지될 수 있고, 더 나아가 혼합 지지체 내 산소 결함(oxygen vacancy)을 이용하여 Cu를 지지체에 균일하게 분산할 수 있고, 촉매 내 염기 점량을 조절할 수 있기 때문에 바이오매스의 발효 생성물 내 부탄올 및 아세톤을 지방족 케톤, 특히 연료-범위의 지방족 케톤으로 전환하는데 효과적이다. 더 나아가 종래의 촉매 제조 방법에 대한 과도한 변경 없이도 비교적 간단한 방법으로 제조될 수 있다. 따라서, 향후 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 Cu/Ce-Zr계 촉매의 존재 하에서 바이오매스의 발효 생성물 내 아세톤 및 부탄올을 지방족 케톤으로 전환시키는 반응 메커니즘을 개략적으로 도시하는 도면이고;
- [49] 도 2a 및 도 2b 각각은 (a) $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체 및 (b) $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 PXRD 패턴을 나타내는 그래프이고;
- [50] 도 3은 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매에 대하여 N_2O -RFC 실험에 의하여 측정된 Cu 입자 사이즈 및 Cu 분산도를 나타내는 그래프이고;
- [51] 도 4는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체 및 $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매 샘플의 BET 비표면적 및 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 Cu 표면적을 나타내는 그래프이고;
- [52] 도 5는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체(검정색) 및 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 CO_2 -TPD 프로파일(여기서, 촉매 표면으로부터 방출되는 $CO_2(m/z=44)$ 는 MS 검출기를 이용하여 검출됨)을 나타내는 그래프이고;
- [53] 도 6은 $250^\circ C$ 에서 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매에 대한 아세톤 전환율 및 생성물 선택도를 나타내는 그래프이고;
- [54] 도 7은 $Cu(NO_3)_2$ 가 지지된 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플에 대한 DTG 프로파일을 나타내는 그래프이고;
- [55] 도 8은 $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 H_2 -TPR 프로파일을 나타내는 그래프이고;
- [56] 도 9는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;
- [57] 도 10은 $925-875\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 XPS Ce 3d 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;
- [58] 도 11은 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 XPS O 1s 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;
- [59] 도 12는 세리아 함량과 수식 $I_y=[y-\min(y)]/[\max(y)-\min(y)](y=X_A, S_U, S_{Cu}, N_{CO_2}, \text{ and } N_{OSC})$ 에 의하여 산출된 규준화된 특성(I_y) 간의 상관 관계를 플로팅한 그래프이고; 그리고
- [60] 도 13은 신규 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매(검정색) 및 폐 $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매(붉은색)의 PXRD 패턴을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [61] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다.
- [62] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [63] "바이오매스"는 통상적으로 광합성으로 생성되는 유기물을 의미하나, 가축분뇨, 음식 쓰레기 등의 유기성 폐기물도 포함하는 개념으로 이해될 수 있다. 넓은 의미로는 식물성 바이오매스, 구체적으로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및/또는 리그닌(즉, 리그노셀룰로오스)을 포함하는 당업계에 공지된 다양한 생물자원(예를 들면, 옥수수, 콩, 아마인, 사탕수수 및 팜 오일과 같은 식물성 소스 등을 포함하며, 좀 더 구체적으로, 벳짚, 밀짚, 전분-포함 곡물, 옥수수속, 옥수수대, 벼짚, 종이 제품, 목재, 톱밥, 농업 폐기물, 잔디, 사탕수수, 면, 아마, 대나무, 마닐라삼, 조류, 과일껍질, 해조류, 팜 폐기물, 식물의 줄기, 뿌리 및 잎 등)을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 전술한 바이오매스로부터 당화 또는 분해되어 얻어지는 탄수화물(carbohydrates), 예를 들면 전분(starch), 당류(sugars), 구체적으로 모노사카라이드(글루코오스, 프럭토오스, 갈락토오스, 자일로오스, 아라비노오스, 만노오스 등), 디사카라이드(수크로오스, 락토오스, 말토오스, 셀로비오스 등), 기타 (올리고)사카라이드 등을 포함할 수 있다.
- [64] "결정성" 또는 "결정질"이라는 용어는 전형적으로 원자가 격자 구조(예를 들면 3차원적 규칙성(three-dimensional order))를 갖도록 정렬된 임의의 고상 물질을 의미할 수 있는 바, 일반적으로 X-선 회절 분석(XRD), 핵자기 공명 분석(NMR), 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 이들의 조합에 의하여 특정할 수 있다.
- [65] "산소 결함(oxygen vacancy)"은 물질 구조 내에서 산소 원자의 빈자리를 갖는 것, 예를 들면 비화학양론적 산화물 형태를 의미할 수 있다.
- [66] "발효"는 광의로는 유기물이 미생물에 의하여 분해되는 현상을 의미하며, 협의로는 혐기성(무산소) 유기물 분해 프로세스를 의미할 수 있다. 생성물에 따라 효모나 세균에 의한 에탄올 발효, 클로스트리듐 속(*Clostridium* genus) 균주에 의한 아세트산·부탄올 발효, 유산균에 의한 유산 발효, 메탄 발효, 수소 발효 등이 있다. 산화적 발효로서 초산 발효가 있다.
- [67] "바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물"은 발효 생성물 내에 함유된 균주 등을 제거하도록 처리된 상태, 선택적으로 상기 발효 생성물 내에 함유된 수분 및 탄소-함유 화합물 중 일부를 분리하여 후속 반응의 반응물에 적합한 조성을 갖도록 추가적으로 처리된 상태를 의미할 수 있다.
- [68] "알돌 축합 반응"은 카르보닐 중 적어도 하나에 반응성 α -수소를 갖는 2개의 카르보닐 화합물 간에 일어나는 C-C 결합 형성 반응을 의미할 수 있으며, 전형적으로 2개의 케톤/알데히드 분자를 커플링하여 보다 높은 분자량을 갖는 화합물을 형성하는데 이용되며, 산 촉매 또는 염기 촉매가 사용될 수 있다.
- [69] 도 1은 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 Cu/Ce-Zr계 촉매의 존재 하에서

바이오매스의 발효 생성물 내 아세톤 및 부탄올을 지방족 케톤으로 전환시키는 반응 메커니즘을 개략적으로 도시한다.

- [70] 상기 Cu/Ce-Zr계 촉매는 2원 기능형 촉매로서 Cu는 발효 생성물 내에 함유된 부탄올을 탈수소화시켜 부틸알데히드로 전환하는 기능을 제공하는 한편, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체는 아세톤과 상기 전환된 부틸알데히드와의 알돌 축합 반응, 구체적으로 교차 알돌-축합 반응을 통하여 증가된 탄소수를 갖는 지방족 케톤을 형성하는 기능을 제공한다. 이때, 생성되는 지방족 케톤은, 예를 들면 탄소수 6 내지 14, 구체적으로 탄소수 7 내지 11의 지방족 케톤으로서, 2-헵타논, 6-엔테카논 등일 수 있다. 생성된 지방족 케톤은 연료유, 특히 가솔린 및 항공유의 탄소 범위에 해당될 수 있다.

[71] 촉매의 제조

- [72] 일 구체예에 따르면, Cu/Ce-Zr계 촉매는 불균일 촉매로서 일반식 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x는 0.5 내지 0.95, 구체적으로 0.7 내지 0.9 보다 구체적으로 0.8 내지 0.85)으로 표시되는 혼합 지지체 상에 Cu가 지지되어 있는 형태이다. 이처럼, 혼합 지지체는 Ce 및 Zr의 복합 산화물 형태로서 Ce이 풍부하게 존재한다. 그 결과, 세리아-풍부 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 보다 많은 Ce^{3+} 가 존재하고, 이는 산화물 표면에 산소 결함(oxygen vacancy) 형성을 유도한다.

- [73] 이를 위하여, 먼저 혼합 지지체를 제조하는 단계가 수행될 수 있는 바, Ce 전구체(Ce^{3+} 또는 Ce^{4+} 전구체) 및 Zr 전구체(Zr^{4+} 전구체)를 이용할 수 있다. 이러한 전구체로서, 금속 염, 구체적으로 수용성 금속염을 사용할 수 있다. 예시적으로, 금속 전구체로서, 예를 들면 할라이드(구체적으로 염화물), 수산화물, 니트레이트, 설페이트, 옥살레이트, 카보네이트, 아세테이트, 질산암모늄염, 포스페이트, 이들의 금속 원소의 산화물을 함유하는 화합물(예를 들면, 산화질산 염) 등을 사용할 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, Ce 및 Zr의 혼합 전구체 형태일 수 있는 바, 예를 들면 Ce/Zr 혼합 수산화물일 수 있다.

- [74] 예시적 구체예에 따르면, 상기 혼합 지지체는 공침법, 수열 합성, 분해법 등과 같이 당업계에서 알려진 방법을 이용하여 제조될 수 있는 바, 구체적으로는 공침법, 보다 구체적으로 수용액 공침법, 유기 용매 공침법, 스프레이 공침법을 이용할 수 있다.

- [75] 예시적으로, 공침법은 수용액 공침법일 수 있는 바, 침전제로서 염기성 용액, 구체적으로 염기성 수용액 형태로 사용할 수 있다. 이때, 염기 성분으로 암모니아, 알칼리 등의 수산화물(예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등), 탄산염(예를 들면, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산암모늄 등), 또는 중탄산염(예를 들면, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산암모늄 등)을 사용할 수 있다. 이때, 염기성 용액(수용액)의 농도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 0.1 내지 4 M, 구체적으로 약 0.2 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 1 M 범위일 수 있다.

- [76] 또한, 침전제의량은 Ce 전구체 및 Zr 전구체 각각이 수산화물(예를 들면, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 및 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 형태), 탄산염 또는 중탄산염으로 침전되는데 필요한 범위에서 조절 가능하다.
- [77] 예시적 구체예에 있어서, 상기 Ce 전구체 및 Zr 전구체를 함유하는 수용액을 제조하고, 이를 침전제(구체적으로 침전제 수용액)에 첨가함으로써 공침시킬 수 있으며, 효과적인 혼합 지지체 형성을 위하여 교반 조건 하에서 침전을 수행할 수 있다. 이때, Ce 전구체 용액 및 Zr 전구체 용액 각각에 있어서 금속 전구체(Ce 전구체 및 Zr 전구체)의 농도 범위는, 예를 들면 약 0.2 내지 6 M, 구체적으로 약 0.4 내지 3 M, 보다 구체적으로 약 0.8 내지 1.5 M 범위 내에서 조절 가능하다. 또한, Ce 전구체와 Zr 전구체 간의 투입량은 원하는 혼합 지지체 내 Ce 및 Zr의 비율에 따라 조절할 수 있다.
- [78] 예시적 구체예에 있어서, 공침 반응은 전구체 용액 및 염기 용액 간의 반응에 의하여 일어날 수 있는 바, 전구체 용액을 침전제 용액에 첨가하거나, 또는 이의 역도 가능하다. 예시적으로, 침전제 용액을 승온시킨 후에 금속 전구체 용액을 첨가(구체적으로, 적가)하는 방식으로 이루어질 수 있다.
- [79] 공침 반응 시 pH는, 예를 들면 약 8 내지 12, 구체적으로 약 9 내지 11 범위로 유지될 수 있다. 이외에도, 반응 매질 내에서 혼합 시간은 특정 범위로 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 2 내지 30 분, 구체적으로 약 5 내지 15 분 범위 내에서 조절 가능하다. 공침 반응의 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 20 내지 100°C, 약 50 내지 90°C, 보다 구체적으로 약 60 내지 80°C의 범위에서 선정 가능하며, 공침 반응은 교반 하에서 수행할 수도 있다.
- [80] 공침 반응이 완료되며, 선택적으로 결정화를 유도하기 위하여 소정 시간(예를 들면, 약 12 내지 36 시간, 구체적으로 약 15 내지 30 시간, 보다 구체적으로 약 20 내지 25 시간) 동안 숙성하는 단계를 수행할 수도 있다.
- [81] 상기과 같이 형성된 고상 침전물은 필터링, 정지(settling), 원심 분리 등과 같은 분리 공정에 의하여 모액으로부터 회수될 수 있고, 이후 분리 회수된 침전물(예를 들면, 케이크 형태)을, 예를 들면 물(구체적으로, 탈이온수)로 세척할 수 있다.
- [82] 그 다음 단계로서, 중간 건조 과정을 수반하거나 수반하지 않은 상태에서 침전물을 산소 분위기(예를 들면, 공기의 존재) 하에서 하소할 수 있는 바, 그 결과 결정질의 고용체 상이 형성될 수 있다. 건조할 경우, 건조 온도는, 예를 들면 약 25 내지 150°C, 구체적으로 약 75 내지 125°C, 보다 구체적으로 약 95 내지 110°C 범위에서 선정될 수 있다. 하소 단계의 경우, 예를 들면 약 300 내지 900°C, 구체적으로 약 400 내지 800°C, 보다 구체적으로 약 500 내지 700°C 범위에서 조절할 수 있다. 또한, 선택적으로 건조된 케이크를 분쇄하는 단계를 수행할 수 있는 바, 이때 분쇄된 혼합 지지체 입자의 사이즈는 약 300 μm 이하, 구체적으로 약 200 μm 이하일 수 있고, 체(sieving)를 이용하여 일정 사이즈 이하의 입자 형태로 하소 처리할 수도 있다.

- [83] 이와 같이, 하소 단계를 거친 최종 생성물은 유기 성분이 실질적으로 제거된 상태로서 순수 혼합 산화물 형태의 지지체 성상을 갖게 된다.
- [84] 예시적 구체예에 따르면, 상기 혼합 산화물 지지체(또는 혼합 지지체)의 비표면적(BET)은 적어도 약 $90 \text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 약 95 내지 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 100 내지 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있다.
- [85] 한편, 전술한 바와 같이 제조된 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 구리(Cu)를 담지하는 단계가 수행될 수 있다. 이때, Cu의 담지는 함침법(impregnation), 증착법(deposition), 이온교환법(ion-exchange), 증착-침전법(deposition-precipitation) 등과 같이 당업계에서 알려진 담지(지지) 방식을 이용할 수 있다.
- [86] 이를 위하여 Cu 전구체, 구체적으로 Cu^{2+} 전구체가 함유된 금속 전구체 용액, 구체적으로 금속 전구체 수용액을 준비한다. 이때, 사용 가능한 Cu^{2+} 전구체의 예는 수산화인산구리, 질산구리, 황산구리, 아세트산구리, 포름산구리, 염화(II)구리, 요오드화구리 등과 같은 수용성 구리 염을 포함할 수 있으며, 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 용액 내 Cu 전구체의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 2.1 M, 구체적으로 약 0.5 내지 1.7 M, 보다 구체적으로 약 1 내지 1.2 M 범위 내에서 원하는 최종 촉매 내 Cu 담지량을 고려하여 선택될 수 있다.
- [87] 상기과 같이 Cu 전구체 용액을 혼합 지지체에 함침시킨 후에는, 예를 들면 약 25 내지 150°C , 구체적으로 약 75 내지 110°C 에서 약 4 내지 24 시간, 구체적으로 약 8 내지 16 시간 동안 건조하고, 약 300 내지 800°C , 구체적으로 약 350 내지 500°C 의 온도 및 산소 분위기(예를 들면, 공기) 하에서 하소시킨다. 이때, 하소 시간은, 예를 들면 약 2 내지 10 시간, 구체적으로 약 3 내지 5 시간 범위일 수 있고, 승온 속도는, 예를 들면 약 3 내지 7°C , 구체적으로 약 4 내지 6°C 범위일 수 있다.
- [88] 이와 같이, 하소 단계에 의하여 CuO가 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 담지된 산화물(즉, $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$)이 제조될 수 있다. 이때, 하소 단계를 거쳐 형성된 산화물의 비표면적은, 예를 들면 적어도 약 $70 \text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 약 75 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 80 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있다.
- [89] 후속적으로, 촉매의 활성화를 위하여 환원시키는 단계, 예를 들면 수소, 일산화탄소 및/또는 비활성 가스(예를 들면, N_2 , He, Ar 등)와 같은 희석 기체에 의한 환원 처리 단계를 수행할 수 있다. 이때, 환원 처리는, 예를 들면 약 180 내지 320°C , 구체적으로 약 200 내지 300°C , 보다 구체적으로 약 220 내지 280°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 또한 환원 처리 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 1 내지 6 시간, 구체적으로 약 2 내지 5 시간 범위일 수 있다. 이와 같이 환원처리에 의하여 $\text{Cu}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 로 표시되는 촉매가 제조될 수 있다.
- [90] $\text{Cu}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 특성

- [91] 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매에 있어서, Cu 함량은 원소 기준으로, 약 0.5 내지 20 중량%, 구체적으로 약 1 내지 15 중량%, 보다 구체적으로 약 1 내지 10 중량% 범위일 수 있다. Cu 함량이 일정 수준 미만이거나 지나치게 많은 양으로 존재할 경우, 생성물 수율이 낮거나 Cu 응집으로 인한 용출로 인한 문제점이 유발될 수 있기 때문에 가급적 전술한 범위로 조절하는 것이 유리할 수 있다. 다만, 상기 수치 범위는 후술하는 촉합 반응 조건 등을 고려하여 변경될 수도 있다.
- [92] 한편, 본 구체예에 따른 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매에 있어서, 전술한 바와 같이 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체는 다수의 산소 결함을 보유하고 있기 때문에 Cu가 보다 높은 분산도로 담지될 수 있다. 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, Cu와 지지체 표면 간에 강한 상호작용이 일어나고, 또한 보다 작은 Zr^{4+} 이온(이온 반경: 0.84 Å)을 CeO_2 격자(Ce^{4+} 및 Ce^{3+} 각각의 이온 반경: 0.97 Å 및 1.10 Å)에 치환(첨가)시키는 경우에 생성되는 산소 결함에 의하여 염기 점(base sites)이 보다 많은 양으로 형성되기 때문으로 판단된다.
- [93] 본 구체예에 있어서, 세리아-풍부 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 보다 많은 Ce^{3+} 가 존재하여 산화물 표면에 산소 결함을 형성시키는 바, 이는 산소 형성을 촉진하므로 증가된 산소 저장 용량을 나타낸다. 따라서, 산소 저장 용량(oxygen storage capacity)을 측정함으로써 지지체 내 산소 결함의 정량적인 수준을 도출할 수 있다. 이러한 상관관계에 기초하여, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 중 산소 결함(oxygen vacancy)의 양을 지시하는 산소 저장 용량은 예를 들면 약 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$, 구체적으로 약 600 내지 900 $\mu\text{mol/g}$, 보다 구체적으로 약 650 내지 850 $\mu\text{mol/g}$ 범위일 수 있다.
- [94] 한편, $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매 내 염기 점의 양은 이산화탄소 온도 프로그램화된 탈착(carbon dioxide temperature programmed desorption; CO_2 -TPD) 분석에 의하여 측정될 수 있다. 이러한 측정 기술은 J. Phys. Chem., 91 (1987) 3310-3315 등에 상세히 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다. 예시적 구체예에 따르면, $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 CO_2 -TPD의 양은, 예를 들면 약 50 내지 600 $\mu\text{mol/g}$, 구체적으로 약 75 내지 500 $\mu\text{mol/g}$, 보다 구체적으로 약 100 내지 400 $\mu\text{mol/g}$ 범위일 수 있다.
- [95] 또한, 일 구체예에 따른 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매는 전술한 바와 같이 Cu가 높은 분산도로 담지되어 있기 때문에 양호한 Cu 비표면적 성상을 갖게 되며, 그 결과 반응물인 발효 생성물 내 부탄올이 용이하게 탈수소화 기능을 갖는 촉매 부위, 구체적으로 Cu 입자(또는 클러스터)로 접근할 수 있다. 예를 들면, 혼합 지지체 내 세리아(CeO_2)의 함량이 증가함에 따라 Cu 분산도 역시 증가하나, 혼합 지지체 내 세리아 함량이 일정 수준(예를 들면, 0.9)을 초과할 경우에는 오히려 Cu 분산도는 감소할 수 있다. 이와 관련하여, Cu의 비표면적은 N_2O -RFC(reactive frontal chromatography)에 의하여 측정될 수 있다. 이러한 비표면적 측정 테크닉은 논문(Angew. Chem. Int. Ed., 53 (2014) 7043-7047)에 상세히 기재되어

있으며, 상기 문헌은 본 명세서의 참고자료로 포함된다.

- [96] 일 구체예에 있어서, $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 Cu 비표면적은, 예를 들면 약 1 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 약 5 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 10 내지 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있다. 또한, 촉매 내 Cu 입자(또는 클러스터)의 사이즈는, 예를 들면 약 5 내지 100 nm , 구체적으로 약 7 내지 80 nm , 보다 구체적으로 약 10 내지 60 nm 범위일 수 있다.
- [97] 이처럼, 본 구체예에서와 같이 세리아가 풍부한 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 경우, 아세톤의 전환율이 증가하고, 지방족 케톤에 대한 선택도가 높아지는 것으로 볼 수 있다. 더 나아가, 본 구체예에 따른 세리아-풍부 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매는 아세톤과 부탄올 간의 교차-알돌 축합 반응에서도 Cu의 용출을 최대한 억제할 수 있다. 이와 관련하여, 아세톤과 부탄올 간의 반응 중 탈수소화에 의하여 생성되는 부틸알데히드는 촉매 내 Cu 성분을 용출시키는 원인으로 작용할 수 있으나, 본 구체예에 따른 촉매에서는 Cu 금속과 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 간의 강한 상호작용이 형성되므로 Cu 용출은 최대한 억제되는 만큼, 양호한 안정성을 나타낼 수 있다. 반면, Ce 산화물 또는 Zr 산화물 단독 지지체를 사용할 경우에는 Cu 성분 간의 상호작용이 요구 수준 미만이므로 반응 중 Cu의 용출은 불가피하다.
- [98] 특히, 혼합 지지체 내 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr})$ 비의 변화를 통하여 산소 결함의 량(또는 산소 저장 용량) 및 염기 점의 량을 조절할 수 있는 점은 주목할 만하다.
- [99] 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤의 제조 공정
- [100] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 바이오매스의 발효 생성물, 구체적으로 아세톤 및 부탄올을 함유하는 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법이 제공된다.
- [101] 일 구체예에 있어서, 발효에 사용되는 바이오매스는 전형적으로 전분, 당류(sugars) 등으로서, 구체적으로 모노사카라이드(글루코오스, 프럭토오스, 갈락토오스, 자일로오스, 아라비노오스, 만노오스 등), 디사카라이드(수크로오스, 락토오스, 말토오스, 셀로비오스 등), 기타 (올리고) 사카라이드 등일 수 있고, 상기 예시된 종류가 1 이상 함유될 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스계 바이오매스는 글루코오스(포도당)가 β -1,4 결함으로 이루어진 셀룰로오스와 다양한 5탄당과 6탄당의 결함으로 이루어진 헤미셀룰로오스(아라비노자일란, 갈락토만난 및 자일로글루칸) 등으로 구성되어 있어, 당화 시 포도당, 만노오스, 갈락토오스 등의 6탄당, 자일로스, 아라비노스 등의 5탄당 및 셀로바이오스 등의 2당류가 혼재된 상태로 존재할 수 있다.
- [102] 이와 관련하여, 바이오매스의 발효를 통하여 부탄올 등을 생성하는 미생물로서 전형적으로는 클로스트리듐 속(*Clostridium* genus)에 해당하는 미생물을 들 수 있다. 클로스트리듐 속 미생물은 그람 양성 간균(*Gram-positive rod bacteria*)으로서 혐기성이며, 염색체 DNA의 GC 함량이 낮고, 내생포자(endospore)를 형성하는 특성을 갖는다. 또한, 스트렙토마이세스 속

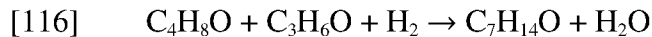
미생물 다음으로 가장 큰 분류군을 형성하는 속 중의 하나로서, 병원균, 부틸산 발효균, 부탄올 발효균, 에탄올 발효균 등 다양한 특성을 가진 미생물을 포함한다. 이러한 클로스트리듐 속 미생물의 예로서 클로스트리듐 아세토부틸리쿰(*Clostridium acetobutylicum*), 클로스트리듐 바이에링키아이(*Clostridium beijerinckii*), 클로스트리듐 사카로부틸리쿰(*Clostridium saccharobutylicum*), 클로스트리듐 사카로퍼부틸아세토니쿰(*Clostridium saccharoperbutylacetonicum*), 클로스트리듐 퍼프린젠스(*Clostridium perfringens*), 클로스트리듐 테타니(*Clostridium tetani*), 클로스트리듐 디피실리(*Clostridium difficile*), 클로스트리듐 부티리쿰(*Clostridium butyricum*), 클로스트리듐 부틸리쿰(*Clostridium butylicum*), 클로스트리듐 클루이베리(*Clostridium kluyveri*), 클로스트리듐 타이로부틸리쿰(*Clostridium tyrobutylicum*), 클로스트리듐 타이로부티리쿰(*Clostridium tyrobutyricum*) 등이 알려져 있다. 이와 관련하여, 본 구체예에서 사용 가능한 클로스트리듐 종의 예로서 사카로리틱 솔벤토제닉 솔로스트리듐(*Saccharolytic solventogenic Clostridium*), 구체적으로 클로스트리듐 아세토부틸리쿰(*Clostridium acetobutylicum*), 클로스트리듐 바이에링키아이(*Clostridium beijerinckii*), 클로스트리듐 사카로부틸리쿰(*Clostridium saccharobutylicum*), 클로스트리듐 부티리쿰(*Clostridium butylicum*) 등일 수 있다.

- [103] 발효 공정은 바이오매스(구체적으로 탄수화물, 보다 구체적으로 당류) 배지를 준비하고, 이에 전술한 미생물을 접종한 후에 배양하는 과정을 통하여 수행될 수 있는 바, 구체적으로 ABE(acetone-butanol-ethanol) 발효 공정일 수 있다. 상기 발효 프로세스는 주로 아세톤, 부탄올 및 에탄올을 생성하고, 이소-프로판올 및 수소를 소량 생성하는 혐기성 발효 프로세스이다. 이러한 ABE 발효 프로세스는 크게 2개의 상(phase)으로 구분되는 바, 생장 초기에는 아세트산, 부틸산 등의 유기산을 생산하면서 성장하고, 생장 후반에서는 부탄올 및 에탄올이 생산되기 시작한다. 이때, 아세트산 및 부틸산은 세포 내로 흡수되어 에탄올 및 부탄올을 만드는 데 사용되고, 유기산이 재사용되는 과정에서 아세톤이 생성된다.
- [104] 이때, 발효는, 예를 들면 pH 약 4.2 내지 5 및 약 10 내지 70°C(구체적으로 약 20 내지 60°C, 보다 구체적으로 약 33 내지 55°C)의 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 발효 초기에서, 용액은, 예를 들면 약 200 g/L 이하, 구체적으로 100 g/L 이하의 당류, 그리고 선택적으로 질소원을 함유할 수 있다. 이때, 질소원으로서 암모니아를 사용할 수 있으며, 발효 중 미생물의 대사활동으로 인하여 pH가 감소할 경우에 pH 조절을 위하여 첨가할 수 있다.
- [105] 전술한 바이오매스의 발효 프로세스를 통하여 발효 생성물이 얻어지는 바, 이때 발효 생성물 내 부탄올 및 아세톤 각각의 농도는, 예를 들면 약 15 내지 50 g/L(구체적으로 약 20 내지 35 g/L) 및 약 2 내지 25 g/L(구체적으로 약 10 내지 20 g/L) 범위일 수 있다. 또한, 발효 생성물은 에탄올을 더 포함할 수 있는 바, 이의 농도는, 예를 들면 약 2 내지 10 g/L(구체적으로 약 3 내지 6 g/L) 범위일 수 있다.

- [106] 한편, 일 구체예에 있어서, 발효 생성물을 지방족 케톤의 합성 반응에 사용하는 바, 이때 전술한 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매를 사용할 수 있다. 이를 위하여, 촉매 반응에 앞서 발효 생성물을 당업계에서 알려진 분리 기술, 예를 들면 용매 추출, 막 증발(pervaporatin), 흡착 등을 단독으로 또는 조합하여 아세톤 및 부탄올(또는 아세톤, 부탄올 및 에탄올)을 포함하는 반응물을 분리하여 축합 반응(구체적으로 탈수소화 반응-알돌 축합 반응)의 반응물 또는 출발 물질로 사용할 수 있다.
- [107] 예시적 구체예에 따르면, 발효 생성물에 대하여 추출 용매로서 통상적으로 에스테르계 용매, 알코올계 용매, 알칸계 용매, 아민계 용매 등을 단독으로 또는 조합하여 용매 추출에 사용할 수 있다. 이러한 용매 추출에 의하여 추출 상(extractant phase) 및 수용액 상(aqueous phase)을 분리하되, 수용액 상(예를 들면, 미생물 균주, 그리고 아세톤, 부탄올 및 에탄올을 부분적으로 함유할 수 있음)을 원료인 바이오매스(구체적으로 당류)와 조합하여 발효 공정으로 이송할 수 있다. 한편, 추출 상은 증류를 거쳐 아세톤, 부탄올 및 에탄올을 함유하는 유분과 추출 용매를 분리하고, 분리된 아세톤 및 부탄올(아세톤, 부탄올 및 에탄올)을 함유하는 유분을 촉매 반응의 반응물로 사용할 수 있을 것이다. 분리된 추출 용매는 전단의 용매 추출 공정으로 리사이클할 수 있다.
- [108] 예시적 구체예에 따르면, 발효 생성물로부터 촉매 반응을 위한 반응물의 분리하는 과정은 발효 중 또는 발효 후에 수행될 수 있다.
- [109] 발효 중 추출(통상적으로 추출 발효로 지칭함)은 추출 용매와 발효 수용액이 직접 접촉하는 경우로서, 발효 운전 온도(통상적으로, 상온에서부터 약 40°C까지)에서 발효액 : 추출 용매의 체적 비는, 예를 들면 약 0.1 내지 1 : 1, 구체적으로 약 0.25 내지 0.9 : 1, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 0.8 : 1의 범위일 수 있다.
- [110] 발효 이후 촉매 반응을 위한 반응물의 분리는 전술한 추출 용매를 이용하여, 예를 들면 온도는 상온 내지 약 70°C, 압력은 상압 내지 약 100 bar의 조건 하에서 수행될 수 있다. 이때, 발효액 : 추출 용매의 체적 비는, 예를 들면 약 0.1 내지 1 : 1, 구체적으로 약 0.25 내지 0.9 : 1, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 0.8 : 1의 범위일 수 있다.
- [111] 예시적 구체예에 따르면, 상기 반응물 또는 출발물질 내 아세톤 : 부탄올의 몰 비는, 예를 들면 약 0.1 내지 2 : 1, 구체적으로 약 0.25 내지 1.6 : 1, 보다 구체적으로 약 0.4 내지 1.2 : 1 범위일 수 있다. 다른 구체예에 따르면, 상기 반응물 또는 출발물질 내 아세톤 : 부탄올 : 에탄올의 몰 비는, 예를 들면 약 0.1 내지 10 : 약 2 내지 10 : 1, 구체적으로 약 0.25 내지 5 : 약 2.5 내지 7 : 1, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 2.5 : 약 3 내지 5.5 : 1의 범위일 수 있다.
- [112] 일 구체예에 따르면, 전술한 촉매 반응은, 예시적으로 하기 반응식 1로 표시되는 탈수소화 반응, 그리고 하기 반응식 2 및 3으로 표시되는 알돌 축합 반응을 수반할 수 있다.
- [113] [반응식 1]



[115] [반응식 2]



[117] [반응식 3]



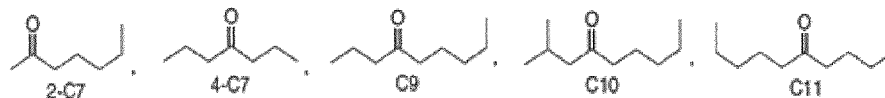
[119] 전술한 바와 같이, $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매 중 Cu는 부탄올의 탈수소화 반응에 의하여 부틸알데히드를 생성하는 기능을 담당하며, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 혼합 지지체는 알돌 축합 반응(교차 알돌 축합 반응)의 활성 성분으로 작용할 수 있다. 이와 관련하여, 혼합 지지체 내 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr})$ 의 비율에 따라 염기 점의 양이 변화하고, 또한 산소 결함의 양에 따라 Cu의 분산도가 조절되어 탈수소화 반응을 조절할 수 있다. 또한, 탈수소화 반응 및 알돌 축합 반응 과정 중 Cu의 용출(leaching)의 억제에 의하여 촉매의 내구성이 우수하기 때문에 장시간 반응에도 전환율 및 선택도를 양호한 수준으로 유지할 수 있는 장점을 갖는다.

[120] 예시적 구체예에 있어서, 지방족 케톤의 합성 반응은 실질적으로 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있는 바, 예를 들면 헬륨(He), 질소(N_2), 아르곤(Ar), 네온(Ne), 크세논(Xe) 등을 반응기 내로 공급할 수 있다. 또한, 축합 반응(구체적으로, 탈수소 반응 및 알돌 축합 반응)은, 예를 들면 약 160 내지 300°C, 구체적으로 약 180 내지 280°C, 보다 구체적으로 약 200 내지 260°C의 온도, 그리고 약 1 내지 100 bar, 구체적으로 약 10 내지 50 bar, 보다 구체적으로 약 15 내지 30 bar의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

[121] 알돌 축합 반응을 통하여 생성된 지방족 케톤은 탄소수 6 내지 14, 구체적으로 탄소수 7 내지 11 범위를 가질 수 있는 바, 이는 가솔린(C_{4-12}) 또는 항공유(C_{9-16}) 범위에 해당된다. 이와 같이 생성된 지방족 케톤은 하기 일반식 1과 같이 예시할 수 있으며, 단일 화합물 또는 2종 이상의 혼합물 형태로 얻어질 수 있다.

[122] [일반식 1]

[123]



[124] 한편, 전술한 지방족 케톤의 합성 반응은 회분식 또는 연속식 반응으로 수행될 수 있다. 회분식 반응의 경우, 반응 시간은, 예를 들면 약 2 내지 24 시간, 구체적으로 약 4 내지 18 시간, 보다 구체적으로 약 6 내지 12 시간 범위일 수 있다. 한편, 연속식 반응의 경우, 공간속도(WHSV)는, 예를 들면 약 0.3 내지 10 hr^{-1} , 구체적으로 약 0.5 내지 5 hr^{-1} , 보다 구체적으로 약 0.8 내지 2 hr^{-1} 범위일 수 있다.

[125] 예시적 구체예에 있어서, 상기 촉매 반응 중 아세톤 전환율은, 예를 들면 적어도 약 60%, 구체적으로 적어도 약 65%, 보다 구체적으로 적어도 약 75%일 수 있고, 또한 지방족 케톤의 선택도는 적어도 약 95%, 구체적으로 적어도 약 97%, 보다

구체적으로 적어도 약 99%일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [126] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [127] 실시예
- [128] 실시예에서 샘플 분석은 하기와 같은 절차에 따라 수행되었다.
- [129] - PXRD 분석
- [130] 조사 소스로서 Cu K α 를 이용하는, GADDS 회절계를 구비한 Bruker D8 Discover로 PXRD 분석을 수행하였다((40 kV 및 40 mA). 샘플(10 mg)을 공기 흐름(100 sccm) 분위기 내에서 900°C(승온 속도: 5°C/min)로 가열함에 따라 NETZSCH TG209F1 내에서 TG 프로파일을 얻었다.
- [131] - BET 비표면적 분석
- [132] 샘플(0.2 g)의 비표면적은 100°C 및 진공 조건 하에서 1 시간 동안 전처리한 후에 Micromeritics 3Flex를 이용하여 -196°C에서 측정하였다.
- [133] - XP 스펙트럼 분석
- [134] 단일 파장(monochromatic) Al K α 조사(1486.6 eV)를 이용하여 Theta probe base 21 시스템(Thermo Fisher Scientific Co.) 내에서 XP 스펙트럼을 수집하였다(스텝 증가분(step increment): 0.050 eV). 지지체 샘플의 경우, 측정에 앞서 12 시간 동안 진공 하에서 95°C에서 전처리하였다.
- [135] - 라만 산란 분석
- [136] 라만 산란 분석은 0.5 mW로 여기된 아르곤 이온 레이저(532 nm)를 이용한 LabRam Aramis Micro Raman 스펙트로미터(Horriba Jobin Yvon)에 의하여 수행하였다.
- [137] - CO₂-TPD 분석
- [138] 알돌 축합 반응은 주로 염기 점의 양이 활성 지표로 사용되는 바, 이를 위하여 CO₂-TPD(temperature-programmed desorption) 분석을 수행하였다. CO₂-TPD 분석은 MS 검출기(BEL-Mass)와 커플링된 BELCAT-B (BEL JAPAN, Inc)를 이용하여 수행되었다. 본 실시예에 있어서 CO₂-TPD 분석은 Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체 및 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매 각각에 대하여 수행되었다. CO₂ 흡착에 앞서, CuO/CZ(x) 샘플(50 mg)은 10%의 H₂가 함유된 아르곤 흐름(50 sccm) 및 250°C 조건 하에서 3시간 동안 환원처리되었고, He 분위기 및 35°C로 냉각되었다. 35°C에서 30분 동안 상기 환원된 촉매로 5% CO₂가 함유된 He를 공급하고 2 시간 동안 He으로 퍼징시킨 후, He 흐름(30 sccm) 및 35°C의 온도 조건 하에서 850°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열함으로써 CO₂-TPD 실험을 개시하였다.
- [139] - H₂-TPR 분석
- [140] H₂-TPR 분석의 경우, Micromeritics AutoChem 2910 내에서 수행되었는 바, 이때

CuO/CZ(x) 샘플(50 mg)은 He 분위기 및 90°C의 온도 조건 하에서 전처리되었고, 10%의 H₂가 함유된 아르곤 흐름(50 sccm) 및 400°C의 온도로 가열하였다(승온 속도: 5°C/min).

[141] - Cu 비표면적 측정

[142] 부탄올의 탈수소화 반응의 지표는 Cu 비표면적이 사용되는 바, Cu 비표면적을 평가하기 위하여 BELCAT-B 내에서 N₂O-RFC 실험을 수행하였다. 10%의 H₂가 함유된 아르곤 흐름(30 sccm) 및 250°C의 온도 조건 하에서 CuO/CZ(x) 샘플(50 mg)을 환원시키고 He 분위기 하에서 40°C로 냉각시킨 후에 1% N₂O를 함유하는 He(5 sccm)을 공급하였고, MS detector(BEL-Mass)에 의하여 방출된 질소(m/z=28)를 측정하였다. 구리와 산소 간의 반응 화학양론 비(Cu/O=2), 및 1.46×10^{19} 13 Cu atom m⁻²의 구리 표면 밀도에 근거하여 산출하였다.

[143] - 산소 저장 용량 측정

[144] Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체의 산소 저장 용량(N_{osc})을 평가하기 위하여, T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, Appl. Catal. A 249 (2003) 273-284에서 보고된 바와 유사하게 산화 테스트를 수행하였다. 테스트에 앞서 CZ(x) 샘플을 Ar 분위기 및 500°C의 온도 조건 하에서 1 시간 동안 전처리되었고, 10%의 H₂가 함유된 아르곤 흐름 내에서 2시간 동안 250°C에서 환원되었다.

[145] 25°C로 냉각시킨 후에 1%의 H₂가 함유된 아르곤 흐름(5 sccm)을 2시간 동안 환원된 촉매로 공급하여 비가역적 산소 화학흡착을 수행하였다(N₂O-OC). 그 다음, 샘플을 25°C에서 He에 의하여 충분히 퍼징시킨 후에 1% N₂O를 함유하는 He를 이용하여 N₂O-TPO 테스트를 수행하였는 바, 이때 샘플을 900°C로 가열하였다(승온 속도: 10°C/min). N_{osc} 값은 N₂O-OC 및 N₂O-TPO 실험 과정에서 소비된 N₂O의 총량에 의하여 산출하였다.

[146] 실시예 1

[147] 공침법에 의한 Ce_xZr_{1-x}O₂ 혼합 지지체의 제조

[148] Ce/(Ce+Zr) 비율이 각각 1, 0.9, 0.8, 0.5, 0.2 및 0인 Ce_xZr_{1-x}O₂ 지지체를 합성하였다.

[149] Ce 전구체로서 Ce(NO₃)₃·6H₂O 13.29 g, 그리고 Zr 전구체로서 ZrO(NO₃)₂·xH₂O 7.08 g을 물 50 mL에 용해시켜 전구체 수용액을 제조하였다(총 농도: 1.2 M). 이와 별도로, 1 L 유리 용기에 물 600 mL에 NaOH를 7.2 g을 용해시켰고(0.3 M), 온도를 70°C로 설정하였다.

[150] 설정된 온도에 도달하였을 때, Ce 전구체 및 Zr 전구체가 용해된 수용액을 15 mL/min으로 NaOH가 용해된 수용액에 격렬한 교반 하에서 적가하였다. 전구체 수용액의 첨가가 완료된 후, 생성된 서스펜션을 70°C에서 24 시간 동안 숙성시켰고, 여과를 거쳐 침전물을 회수하였다. 침전물에 잔류하는 Na⁺ 이온 및 NO₃⁻ 이온을 제거하기 위하여 탈이온수로 반복 세척하였다. 이로부터 얻어진 흰색 케이크 형태의 고형물을 105°C 오븐에서 12시간 동안 건조하였고, 분쇄하여 시빙(sieving)을 통하여 200 μ m 미만의 분말을 얻었다. 이후, 600°C(승온 속도:

5°C/min) 및 공기 분위기 하에서 3시간 동안 하소하여 Ce/(Ce+Zr)의 비가 0.5인 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 의 혼합 지지체(CZ(x))를 수득하였다.

- [151] 상이한 Ce/(Ce+Zr)의 비를 갖는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 의 혼합 지지체의 경우, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 의 첨가량을 달리하는 것을 제외하고는 동일한 방식으로 제조되었다.
- [152] Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매(Cu 함량: 10 중량%)의 제조
- [153] $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 0.85 g을 2 mL 물에 완전히 용해시켜 Cu 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 Cu 전구체 수용액을 앞서 제조된 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체 2 g에 첨가하여 고르게 분산시켰다. 이후, 105°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하였고, 공기 분위기 및 400°C(승온 속도: 5°C/min)의 조건 하에서 3시간 동안 하소시켜 CuO-담지 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플을 수득하였다(CuO/CZ(x)). 그 다음, CuO/CZ(x) 샘플을 250°C(승온 속도: 5°C/min) 및 순수 H_2 흐름(100 sccm) 하에서 3시간 동안 환원시켜 최종 촉매로서 Cu/CZ(x)를 수득하였다.
- [154] 촉매의 특성 분석
- [155] 전술한 분석 방법에 의하여 측정된 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체, CuO/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플 및 Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 물리적 및 화학적 물성을 하기 표 1에서 정리하였다.
- [156]
- [157] [표 1]

	CZ(x)				CuO/CZ(x)		Cu/CZ(x)	
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	N_{CO_2} ($\mu mol g^{-1}$)	N_{Osc} ($\mu mol g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	T_{Lmax} (K)	S_{Cu} ($m^2 g_{Cu}^{-1}$)	N_{CO_2} ($\mu mol g^{-1}$)
CZ(1)	43	53.5	53.9	679.0	62	417/494	15.1	88.0
CZ(0.9)	100	39.2	100.5	813.5	82	406/458	35.3	313.4
CZ(0.8)	104	37.8	274.8	730.4	84	418/465	24.3	323.2
CZ(0.5)	104	35.6	109.4	691.2	82	443/486	10.7	196.5
CZ(0.2)	98	36.1	132.8	675.0	66	452/485	9.0	193.2
CZ(0)	102	39.2	66.0	493.6	57	485	5.2	99.3

- [158] - PXRD 분석 결과
- [159] $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체(CZ(x)) 및 CuO/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플(CuO/CZ(x)) 각각의 PXRD 패턴을 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.
- [160] 도 2a에 있어서, CZ(1) 및 CZ(0)는 입방정계(cubic) 세리아(JCPDS PDF#34-0394) 및 정방정계(tetragonal) 지르코니아(JCPDS PDF#27-0997) 각각에 상당한다. ZrO_2 함량이 증가함에 따라 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 반사는 높은 각도로 쉬프트되었는데, 이는 입방정계의 플루오라이트가 정방정계의 구조로 전이됨을 의미한다. 또한, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 반사는 작은 결정자(crystallite) 사이즈로 인하여 확장되었는데, 이는 Scherrer 식에 의하여 산출된 결과와 부합한다. 또한, x=0.2, 0.5, 0.8 및 0.9를 갖는 CZ(x)에 대한 모든 반사의 대칭성은 단일 세리아-지르코니아 고용체가

형성되었음을 시사한다(2상의 균일한 혼합에 의하여 피크 분할(splitting)이 관찰되지 않음).

- [161] 한편, 도 2b에 따르면, 도 2a에 나타난 PXRD 결과는 $\text{CuO/CZ}(x)$ 샘플에 대하여도 유사하였는 바, 이는 Cu 담지 및 후속 하소 과정에 의하여 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 구조가 거의 변화하지 않았음을 지시한다. 그러나, $\text{CuO/CZ}(x)$ 샘플에 대한 CuO 결정자 사이즈는 CuO의 작은 반사로 인하여 정확하게 산출될 수 없었다.
- [162] - Cu 비표면적 분석 결과
- [163] 표 1에 따르면, $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr})$ 비율이 1인 경우, Cu 비표면적은 $15.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ 이었으나, 지지체 내에 Zr을 소량 첨가함(Zr: 10 몰%)에 따라 Cu 비표면적이 $35.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 증가하였고, Zr 함량이 증가될수록 Cu 비표면적은 $24.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zr: 20 몰%), $10.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zr: 50 몰%), $9.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zr: 80 몰%) 및 $5.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zr: 100 몰%)으로 감소하였다.
- [164] 한편, 도 3은 실시예 1에서 제조된 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매에 대하여 N_2O -RFC 실험에 의하여 측정된 Cu 입자 사이즈 및 Cu 분산도를 나타내는 그래프이다. 상기 도면에 따르면, CeO_2 함량이 증가함에 따라, Cu 분산도는 $\text{Cu/CZ}(0)$ 에서의 2.5%로부터 $\text{Cu/CZ}(0.9)$ 에서의 17.3%까지 증가하였으며, 그 다음 $\text{Cu/CZ}(1)$ 에서의 7.4%로 감소하였다. Cu 입자 사이즈에 대하여는 이와 상반되는 경향을 나타내었는 바, 이는 보다 작은 입자의 경우에는 통상적으로 표면에서 노출된 금속 원자의 비율이 보다 높기 때문이다. 따라서, Cu 표면적은 지지체의 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr})$ 비에 대하여 화산형(volcano-type)의 관계를 나타내는 바, $x=0.9$ 에서 Cu 표면적은 $35.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 최대값을 나타내었다.
- [165] - BET 비표면적 분석 결과
- [166] N_2O -RFC 분석 결과는 담지되지 않은 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체의 비표면적과 관련성이 있을 수 있는 바, 이는 ICP-AES에 의하여 측정된 Cu 담지량이 모든 촉매에 대한 실험 오차 범위 내에서 10 중량%에 근접하였기 때문이다. 따라서, $\text{CZ}(x)$ 및 $\text{CuO/CZ}(x)$ 샘플의 BET 비표면적(S_{BET})을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 표 1 및 도 3에 따르면, 모든 $\text{CZ}(x)$ 지지체는, $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 $\text{CZ}(1)$ 을 제외하고는 98 내지 $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 범위에서 유사한 S_{BET} 값을 나타내었는 바, 이는 $\text{Cu/CZ}(x)$ 촉매의 S_{Cu} 가 대응하는 $\text{CZ}(x)$ 지지체의 S_{BET} 에 직접적으로 의존하지 않음을 의미한다. 이러한 결과는, $x=0.5, 0.8$ 및 0.9 를 갖는 $\text{CuO/CZ}(x)$ 의 S_{BET} 가 $83 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 과 유사한 $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 샘플의 표면적 결과와 부분적으로 부합되었다. 그러나, $x=0$ 및 0.2 인 $\text{CuO/CZ}(x)$ 의 낮은 표면적은 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체와 담지된 Cu 금속 입자의 상호 작용이 $\text{CuO/CZ}(x)$, 그리고 더 나아가 $\text{Cu/CZ}(x)$ 의 S_{Cu} 에 영향을 준다는 것을 시사한다.
- [167] - CO_2 -TPD 분석 결과
- [168] CO_2 -TPD 실험을 이용하여 환원된 $\text{Cu/CZ}(x)$ 촉매의 염기 점 밀도 및 세기를 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 상기 도면에서는 MS 검출기를 이용하여 검출된 $\text{CO}_2(m/z=44)$ 의 탈착 프로파일을 나타낸다.

- [169] 표 1을 참조하면, Cu가 담지되지 않은 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체의 경우, $x=0.8$ 일 때 $274.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ 로서 가장 높았고, x 에 따라 $132.8 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.2)$, $109.4 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.5)$, $100.5 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.9)$, $66.0 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0)$, 및 $53.9 \mu\text{mol g}^{-1}(x=1)$ 으로 감소하였다. Cu/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매에서도 $x=0.8$ 일 때 $323.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ 로 가장 높았으며, $x=0.9$ 일 때 $313.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ 로서 Cu를 담지하지 않은 경우에 비하여 현저히 높은 값을 나타내었다. 상기 표에 따르면, x 에 따라 $196.5 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.5)$, $193.2 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.2)$, $99.3 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0)$ 및 $88.0 \mu\text{mol g}^{-1}(x=1)$ 로 감소함을 확인하였다.
- [170] 또한, 도 5에 따르면, 모든 촉매는 47 내지 227°C 에서 표면 OH기와 관련된 약한 흡착점을 갖고 있다. Cu가 순수 세리아($x=1$) 지지체 및 지르코니아($x=0$) 지지체보다는 혼합 지지체 상에 지지되는 경우, 이러한 약한 흡착점은 보다 많은 것으로 판단되었다. 관련 문헌(J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguiia, M.J.L. Ginees, E. Iglesia, J. Catal. 190 (2000) 261-275 등)에 따르면, $500 \text{ K}(227^\circ\text{C})$ 를 초과하는 흡착 프로파일은, $\text{Mn}^{+}\text{-O}^{2-}$ 쌍(pairs) 및 낮은 배위(coordination) O^{2-} 음이온 각각에 관련되는 중간 흡착점 및 강한 흡착점에 대한 2개의 영역으로 구분될 수 있는 바, Cu/CZ(0.9) 및 Cu/CZ(0.8) 촉매가 다른 촉매에 비하여 보다 많은 수의 중간 및 강한 CO_2 결합(binding) 사이트를 보유하는 점은 흥미로운 사실이다. CO_2 결합(binding) 사이트의 총 수(N_{CO_2}) 역시 상기 표 1에 나타난 바와 같이 세리아가 풍부한 2개의 촉매에서 가장 많았다($313.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ 및 $323.2 \mu\text{mol g}^{-1}$). 그러나, Cu 담지량이 10 중량%로서 비교적 높고, Cu 클러스터 상에서 CO_2 흡착이 일어날 수 있기 때문에 CO_2 흡착에 대한 Cu 금속의 기여를 무시할 수 없다.
- [171] 따라서, $523\text{K}(250^\circ\text{C})$ 에서 수소 환원처리 후에 CO_2 -TPD 실험을 이용하여 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체의 염기 점 밀도를 측정하였다. 표 1을 참조하면, CO_2 결합 사이트의 총 수의 경우, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 담지된 표면 Cu 원자로 인하여 CO_2 결합 사이트가 Cu/CZ(x) 상에서 보다 많음에도 불구하고, CZ(x)는 Ce/Zr 비가 변화함에 따라 Cu/CZ(x)와 유사한 경향을 나타내었다. 추가적으로, Cu가 Cu/CZ(0.9) 및 Cu/CZ(0.8) 촉매의 중간 및 강한 CO_2 결합 사이트와 관련된다는 점은 이러한 2개의 촉매(각각 $35.3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$ 및 $24.3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}$)에 대한 접근 가능한 표면 Cu 원자의 양이 많기 때문으로 설명될 수 있다.
- [172] 실시예 2
- [173] Cu/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매를 이용한 아세톤 및 부탄올로부터 지방족 케톤의 합성
- [174] 아세톤 11.26g 및 부탄올 28.74 g을 스테인레스 회분식 반응기(전체 체적: 150 mL)에 투입하였고, 활성화된 촉매(Cu/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매) 0.5g을 충전하여 반응을 개시하였다. 반응기 내부는 산소 및 수분을 제거하기 위하여 비활성 가스인 N_2 를 30분 동안 공급하여 25 barg를 맞추고 240°C (승온 속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)로 6시간 동안 반응시켰다. 생성물을 취출하여 시린지 필터(직경: $0.45 \mu\text{m}$)를 통하여 여과시켰고 자체 기준의 사이클로헥산으로 혼합하였다. 상기 혼합물을 FID(flame ionized detector) 및 HP-Innowax 컬럼(50 m, 0.2 mm, $0.4 \mu\text{m}$)이 구비된 Younglin YL6100

가스크로마토그래피(gas chromatography)를 통하여 분석하였다.

- [175] 생성물(3-헵텐-2-온, 2-헵타논, 2-헵탄올 및 6-엔데카논)의 수율은 하기 수학적 식 1을 이용하여 소부된 아세톤의 량을 기준으로 산출하였다.
- [176] [수학적 식 1]
- [177] 생성물(i)의 수율(몰%)=(생성물(i)의 몰 수)/(소비된 아세톤의 몰 수) $\times$ 100
- [178] $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 지지체 내 x에 따른 지방족 케톤의 수율 및 선택도를 하기 표 2 및 도 6에 나타내었다.
- [179] [표2]

	금속 함량(몰%)		선택도 (%)		수율 (%)
	Ce	Zr	2-헵타논	6-엔데카논	
Cu/CZ(1)	100	0	78.4	10.2	35.8
Cu/CZ(0.9)	90	10	70.8	21.3	54.4
Cu/CZ(0.8)	80	20	73.6	18.3	52.1
Cu/CZ(0.5)	50	50	78.5	11.3	46.3
Cu/CZ(0.2)	20	80	76.6	11.5	38.8
Cu/CZ(0)	0	100	79.8	8.3	36.2

- [180] 상기 표에 따르면, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 중 Ce의 함량이 증가할수록 6-엔데카논에 대한 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. x=0.9에서 선택도가 21.3%으로서 가장 높았고, Ce 함량이 감소할수록 18.3%(x=0.8), 11.5%(x=0.2) 및 11.3%(x=0.5)로 감소하였으며, 세리아 단독 지지체(x=1) 또는 지르코니아 단독 지지체(x=0)의 경우, 각각 10.2% 및 8.3%로서 낮은 선택도를 보였다. 이와 관련하여, 6-엔데카논에 대한 선택도가 변화함에 따라 2-헵타논에 대한 선택도가 변화하였다. 이는 Ce/Zr의 비를 조절하여 원하는 생성물의 선택도를 변화시킬 수 있음을 의미한다.
- [181] 또한, Cu/CZ(1) 촉매 및 Cu/CZ(0) 촉매를 이용한 경우의 아세톤 전환율은 36.0~0.2%로서 거의 비슷하였다. x 값이 0.2에서 0.9까지 증가함에 따라 아세톤 전환율은 54.4%까지 증가하였는 바, 이는 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체에서 세리아가 풍부한 경우에 보다 높은 촉매 활성이 얻어짐을 의미한다.
- [182] 한편, 모든 촉매 반응에서 주생성물은 아세톤과 부탄올이 동일한 몰의 화학양론비로 축합 반응되어 생성된 모노-분지 케톤인 2-헵타논이었다. Cu/CZ(0.8) 촉매 및 Cu/CZ(0.9) 촉매의 경우, 2-헵타논에 대한 선택도는 각각 73.6% 및 70.8%로서 상대적으로 낮은 수준이었으나, 6-엔데카논에 대한 선택도는 각각 18.4% 및 21.3%로서 상대적으로 높은 수준이었다. 이러한 결과는 아세톤과 부탄올의 디-분지화에 의하여 형성된 6-엔데카논에 대한 높은 선택도는 염기성이 높은 촉매에서 달성될 수 있는 점으로부터 기인하는 것으로

판단된다. 또한, Cu/CZ(0.9) 촉매에서 2-헵탄올에 대한 높은 선택도(6.0%; 2-헵타논의 수소화 생성물) 및 3-헵텐-2-온에 대한 낮은 선택도(1.9%; 알돌 축합 생성물)는 수소화 반응에 대한 활성을 갖는 표면 Cu 원자(S_{Cu})가 상기 촉매에서 다수 존재하기 때문으로 판단된다.

[183] 이처럼, 높은 Cu 분산도 및 보다 많은 양의 염기 점으로 인하여 Cu/CZ(0.9) 촉매의 디-분지된 케톤에 대한 활성 및 선택도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

[184] 또한, 아세톤 전환율 및 6-엔데카논에 대한 선택도는 $Cu/CZ(0.2) < Cu/CZ(0.5) < Cu/CZ(0.8) < Cu/CZ(0.9)$ 이었던 바, 이는 지지체의 혼합 산화물 내에서 Ce 이온이 Zr^{4+} 이온으로 치환되어 격자 내에서 O^{2-} 이온의 이동성이 증가하도록 유도하는 것과 관련성이 있다.

[185] 이러한 관점에서, 하소되지 않은 $Cu(NO_3)_2$ -함침 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 열 분해 거동을 분석하였는 바, 일반적으로 벌크 $Cu(NO_3)_2$ 의 분해는 350 K(77°C)에서 523 K(250°C)까지 진행되며, H_2O 및 NO_2 를 동시에 방출하는 한편, 지지된 $Cu(NO_3)_2$ 의 분해는 보다 낮은 온도로 쉬프트된다. 지지체 물질이 분해 프로세스에 중대한 영향을 미치는 점이 알려져 있는 바, 도 7은 $Cu(NO_3)_2$ 가 지지된 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플에 대한 DTG 프로파일을 나타낸다.

[186] 상기 도면에 따르면, $Cu(NO_3)_2/CZ(1)$ 의 경우, 491 K(최대 분해 온도, $T_{d,max}$)에서 단일의 날카로운 분해가 일어났다. $Cu(NO_3)_2/CZ(0.9)$ 및 $Cu(NO_3)_2/CZ(0.8)$ 의 경우, 487 K로 약간 시프트되면서 유사하지만 덜 집중적인 분해 거동을 나타내었다. 그러나, $Cu(NO_3)_2/CZ(0.5)$ 의 경우, 486 K 및 514 K의 $T_{d,max}$ 에서 2개의 분해 피크가 관찰되었다. x 값이 0.5에서 0으로 감소함에 따라, 보다 낮은 $T_{d,max}$ 에 대한 피크는 덜 집중적이었고, 보다 높은 $T_{d,max}$ 에 대한 피크는 543K로의 쉬프트가 더 컸다. 이러한 DTG 결과는 지지된 $Cu(NO_3)_2$ 의 분해가 혼합 산화물 내 세리아 함량에 강하게 의존함을 지시한다.

[187] 소량의 ZrO_2 를 갖는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체에 대하여 분해 반응이 낮은 온도에서 일어나는 것은 Ce 이온이 Zr^{4+} 이온으로 치환되어 CeO_2 격자 내에서 O^{2-} 이온의 이동성이 증가된 것과 관련성이 있는 것으로 판단된다.

[188] - H_2 -TPR 분석 결과

[189] $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 환원 특성은 H_2 -TPR 측정으로 통하여 분석되었는 바, 이는 지지된 금속 산화물 입자의 환원에 대한 금속-지지체 간의 상호작용의 강한 영향이 예상되었기 때문이다. 이와 관련하여, 도 8은 $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 샘플의 H_2 -TPR 프로파일을 나타낸다. 상기 도면에서 $CuO/CZ(0)$ 는 485K에서 최대값($T_{r,max}$)를 갖는 넓은 환원 피크를 나타내는 한편, $CuO/CZ(1)$ 는 417 K에서 작은 턱(hump)과 함께 494 K의 $T_{r,max}$ 에서 유사한 피크를 나타내었다. 넓은 피크(벌크 CuO 결정자가 Cu^0 으로 직접 환원되는 것에 대응함)는, CuO 지지된 혼합 산화물의 경우에 낮은 온도 방향으로 2개의 분리된 피크(저온 피크 및 고온 피크에 대하여 $T_{r,max1}$ 및 $T_{r,max2}$)로 분할되었다. x 값이 0.2로부터 0.9로 증가함에 따라 저온으로의 쉬프트, 그리고 $T_{r,max1}$ 와 $T_{r,max2}$ 사이의 차이는 더욱 증가하였다.

$T_{r,max1}$ 및 $T_{r,max2}$ 에 대한 피크는 지지체와 강하게 상호작용하는 고분산 CuO의 환원 및 분리된 CuO 결정의 환원 각각으로부터 기인한 것이다.

- [190] 또한, 도 2b에서 XRD 결과는 모든 CuO/CZ(x) 샘플에 대하여 관찰된 35.5° 및 38.8° 에서의 CuO 반사로 인하여 분리된 CuO가 존재함을 뒷받침한다. 또한, 도 3에 나타낸 N_2O -RFC 실험에 의하여 측정된 Cu 분산도는 고분산 CuO에 대한 $T_{r,max1}$ 시프트의 정도(즉, Cu 분산도가 높을수록 $T_{r,max1}$ 는 더 낮아짐)와 밀접한 관련성이 있었다. 이와 관련하여, 가장 현저한 $T_{r,max1}$ 시프트가 가장 높은 Cu 분산도를 갖는 CuO/CZ(0.9)에 대하여 관찰된 점은 특히 주목할 만하다. 따라서, TPR 결과는 $T_{r,max1}$ 이 지지된 CuO와 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 표면 사이의 상호작용의 세기에 의하여 영향을 받는다는 점을 시사한다.
- [191] - 라만 스펙트럼 분석 결과
- [192] 지지된 $Cu(NO_3)_2$ 의 열 분해 및 지지된 CuO의 환원이 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 구조에 강하게 의존하는 점을 고려하여 지지체의 표면 특성에 대하여 분석을 수행하였다. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 의 라만 스펙트럼을 도 9에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 순수 ZrO_2 는 정방정계(t) 지르코니아에 대하여 이론적으로 예측되는 150, 266, 322, 471, 600, 및 645 cm^{-1} 에서 6개의 라만 밴드를 나타내는 반면, 순수 CeO_2 의 라만 밴드는 입방정계 플루오라이트 타입의 격자의 F_{2g} 진동 모드로 인하여 465 cm^{-1} 에서만 검출되었다.
- [193] CZ(0.9)의 라만 스펙트럼은 465 cm^{-1} 에서의 F_{2g} 밴드와 함께 276 cm^{-1} 및 604 cm^{-1} 에서 약한 밴드를 나타내었다. 2개의 추가 밴드는 이상적인 플루오라이트 격자 위치(276 cm^{-1})로부터 산소 원자의 정방정계 치환, 및 세리아 격자(604 cm^{-1}) 내 산소 결함과 연결되는 세리아의 비축퇴 LO 모드(nondegenerate longitudinal optical mode)으로부터 기인한다. 604 cm^{-1} 에서의 밴드는 CZ(0.8) 및 CZ(0.5) 각각에 대하여 611 cm^{-1} 및 635 cm^{-1} 로 청색 쉬프트되었다. 이는 t 상-유사 격자 왜곡에 의하여 준안정적인 유사입방정(t'') 상이 형성되었기 때문이다. 이러한 세리아-풍부 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 에 대한 라만 밴드는 ZrO_2 의 정방정계로 인하여 CZ(0.2)에서는 사라졌는 바, 이는 도 2a의 XRD 결과에 의하여 뒷받침되며 3개의 정방정계 상(t, t' 및 t'')의 정방정계 특성이 지르코니아 함량에 따라 증가한다는 기존 연구 결과와도 부합된다.
- [194] - XP 스펙트럼 분석 결과
- [195] 표면 조성 및 샘플 구성 원자의 산화 상태를 파악하기 위하여 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 에 대한 XPS 분석을 수행하였다. 이와 관련하여, 도 10은 $925\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 XPS Ce 3d 스펙트럼을 나타낸다. 상기 도면은 매우 복잡한 Ce 3d 스펙트럼을 나타내는 바, 이는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 표면 상에서 주된 +4의 Ce 화학 원자가가 소량의 Ce^{3+} 와 공존하기 때문이다. Ce의 원자가가 +4로부터 +3으로 변화하는 것은 Ce 및 Zr 원자의 증가된 균일성으로부터 부분적으로 기인하고, 또한 Ce^{4+} 가 Zr^{4+} 이온(이온 반경: $0.84\text{ \AA}$)에 의하여 치환됨에 따라 Ce^{4+} (이온 반경: $0.97\text{ \AA}$)이 보다 큰 Ce^{3+} (이온 반경: $1.10\text{ \AA}$)으로 동시에 전환되는

점으로부터 부분적으로 기인한다. 상기 도면의 우측 2개의 선도(911 eV 및 892 eV에서의 스펙트럼 강도는 모든 샘플에 대하여 동일함)에 있어서, 보다 많은 Ce 원자가 순수 세리아 내에 존재함에도 불구하고, u' 및 v' 라인은 CZ(1)보다는 CZ(0.9) 및 CZ(0.8)의 경우에 다소 더 밀집되어 있다. 이는 세리아-풍부 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체의 표면에 보다 많은 Ce^{3+} 가 존재함을 지시한다. Zr $3d_{3/2}$ (184.3 eV) 및 Zr $3d_{5/2}$ (182.0 eV) 라인의 진폭은 Ce 함량이 감소됨에 따라 증가하였다.

[196] 그러나, O 1s 코어 레벨 영역의 XP 스펙트럼은 도 11에 도시된 바와 같이 흥미로운 특징을 나타내었다. O 1s 결합(binding) 에너지(BE)는 Ce/Zr 비에 의존하며, 하기의 순서대로 감소하였다:

[197] $531.7 \text{ eV}(\text{CZ}(0.8)) > 531.2 \text{ eV}(\text{CZ}(0.9) \text{ 및 } \text{CZ}(0.5)) > 530.9 \text{ eV}(\text{CZ}(0.2)) > 530.0 \text{ eV}(\text{CZ}(0)) > 529.6 \text{ eV}(\text{CZ}(1)).$

[198] Ce^{3+} -관련 표면 결합이 형성될 경우, 추가적인 O 1s BE는 530.1 eV(격자 산소 원자)에서의 화학양론적인 CeO_2 표면의 O 1s BE와 대비하여 약 2 내지 3 eV 쉬프트됨을 나타내므로, 보다 높은 결합 에너지로의 O 1s 쉬프트는 표면에서 Ce^{3+} 의 형성을 의미한다. 또한, O/(Ce+Zr) 원자 비는 유사한 순서로 변화하였다: $\text{CZ}(0.8) < \text{CZ}(0.9) < \text{CZ}(0.5) < \text{CZ}(1) < \text{CZ}(0.2) < \text{CZ}(0)$. 따라서, 이러한 결과는 세리아-풍부 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 보다 많은 Ce^{3+} 가 존재하는 점으로부터 기인하며, 산화물 표면 내에서 산소 결합을 형성하는 경향을 가짐을 의미한다.

[199] - 산소 저장 용량 분석 결과

[200] 라만 스펙트럼 및 XPS 분석 결과로부터 세리아-풍부 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 지지체 상에 보다 많은 Ce^{3+} 가 존재하는 점을 확인하였는 바, Ce^{3+} 는 산소를 형성하는 경향이 있기 때문에 교차-알돌 축합 반응을 위한 촉매 전처리에서와 동일한 조건 하에서 샘플을 환원시킨 후에 산소 결합과 연결되는 산소 저장 용량(N_{osc})을 측정하였다. N_2O 가스를 이용한 산화 테스트는 25°C 에서의 산소의 화학흡착 및 900°C 까지 온도-프로그램화된 산화와 같은 2 단계로 구성된다. 측정된 N_{osc} 값은 전술한 표 1에 기재된 바와 같다. CeO_2 함량이 증가함에 따라, N_{osc} 는 $x=0.9$ 일 때 $813.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ 로서 가장 높았고, x의 변화에 따라 $730.4 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.8)$, $691.2 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.5)$, $679.0 \mu\text{mol g}^{-1}(x=1)$, $675.0 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0.2)$ 및 $493.6 \mu\text{mol g}^{-1}(x=0)$ 으로 변화하였다. 즉, N_{osc} 는 Cu/CZ(0)에서 $493.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ 으로부터 Cu/CZ(0.9)에서 $813.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ 까지 증가하였으며, 이후 Cu/CZ(1)에서 $679.0 \mu\text{mol g}^{-1}(x=1)$ 로 감소되었다.

[201] 산소 저장 용량 분석 결과는 촉매 활성화 및 촉매 특성에 대한 정량적 결과와 유사하므로 아세톤 전환율(X_A), 6-엔데카논에 대한 선택도(S_U), Cu 표면적(S_{Cu}), CO_2 결합 사이트(N_{CO_2}) 및 산소 저장 용량(N_{osc})을 Ce/(Ce+Zr) 비와 상관시켰으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다. 상기 도면에 도시된 바와 같이, 각각의 규준화된 파라미터 및 CeO_2 함량 간의 의존성은 유사하였고, CZ(x), CuO/CZ(x) 및 Cu/CZ(x)의 모든 촉매 타입의 경우에 세리아-풍부 혼합 산화물 샘플은 지르코니아-풍부 샘플보다 증가된 효과를 나타내었다.

- [202] 교차-알돌 축합 반응은 2단계 반응으로서, 부탄올이 먼저 탈수소반응을 통하여 부틸알데히드로 전환되고, 추가적으로 아세톤과 축합 반응되어 2-헵타논 및 6-엔데카논을 생성한다. 따라서, S_{Cu} (부탄올 탈수소화 반응을 위한 촉매 특성) 및 N_{CO_2} (아세톤-부틸알데히드 축합 반응을 위한 촉매 특성)이 클수록 아세톤 전환율(X_A) 및 6-엔데카논에 대한 선택도(S_U)는 증가하였다. 이는 도 12에 나타난 관련 파라미터의 변화를 비교함으로써 확인할 수 있다. 2개의 활성 지시자인 S_{Cu} 및 N_{CO_2} 는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체의 표면 특성에 의하여 결정되는 바, N_{CO_2} 는 혼합 산화물 격자 내 산소 결함과 연결된다. 결국, 보다 많은 산소 결함을 갖는 혼합 산화물 지지체는 Cu와 지지체 표면 간의 강한 상호작용에 의하여 보다 높은 Cu 분산도를 나타내고, 또한 CeO_2 격자에 보다 작은 Zr^{4+} 이온의 첨가 시 생성되는 산소 결함에 의하여 보다 많은 염기 점을 형성한다. 이로부터 세리아-풍부 Cu/CZ(x) 촉매가 보다 높은 아세톤 전환율 및 6-엔데카논에 대한 선택도를 나타낸다.
- [203] 추가적으로, 신규 Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매 및 사용된 Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 XRD 패턴을 비교함으로써 촉매의 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다(신규 촉매: 검정색, 사용된 촉매: 붉은색). 이와 함께, 단일 금속산화물 지지체(CeO_2 및 ZrO_2)에 Cu를 함침하여 제조한 촉매에 대하여도 반응 후 변형을 확인하였다.
- [204] 상기 도면에 도시된 바와 같이, Cu/CZ(0.9) 및 Cu/CZ(0.8) 촉매는 동일한 반사를 나타내었는 바, 이는 반응 조건 하에서 안정함을 의미한다. 그러나, 다른 촉매는, 반응 혼합물 또는 입자 하소에 의한 용출 효과로부터 기인하는 Cu^0 및 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 결정자의 반사 강도에 있어서 감소 또는 증가를 나타내었다. 따라서, 세리아-풍부 Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매는 아세톤과 부탄올의 교차-알돌 축합 반응에 있어서 양호한 내구성을 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 안정성은 Cu^0 와 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체 간의 강한 상호작용으로부터 기인하는 것으로 판단된다.
- [205] 상술한 결과를 고려하면, 지르코니아-풍부 촉매 및 개별 순수 산화물 기반의 지지체보다는 세리아-풍부 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 지지체에 Cu를 지지시키는 경우, 본 개시 내용의 구체예에 따라 제공된 2원 기능형 촉매의 바람직한 교차-알돌 축합 반응용 촉매 특성이 얻어짐을 알 수 있다.
- [206] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

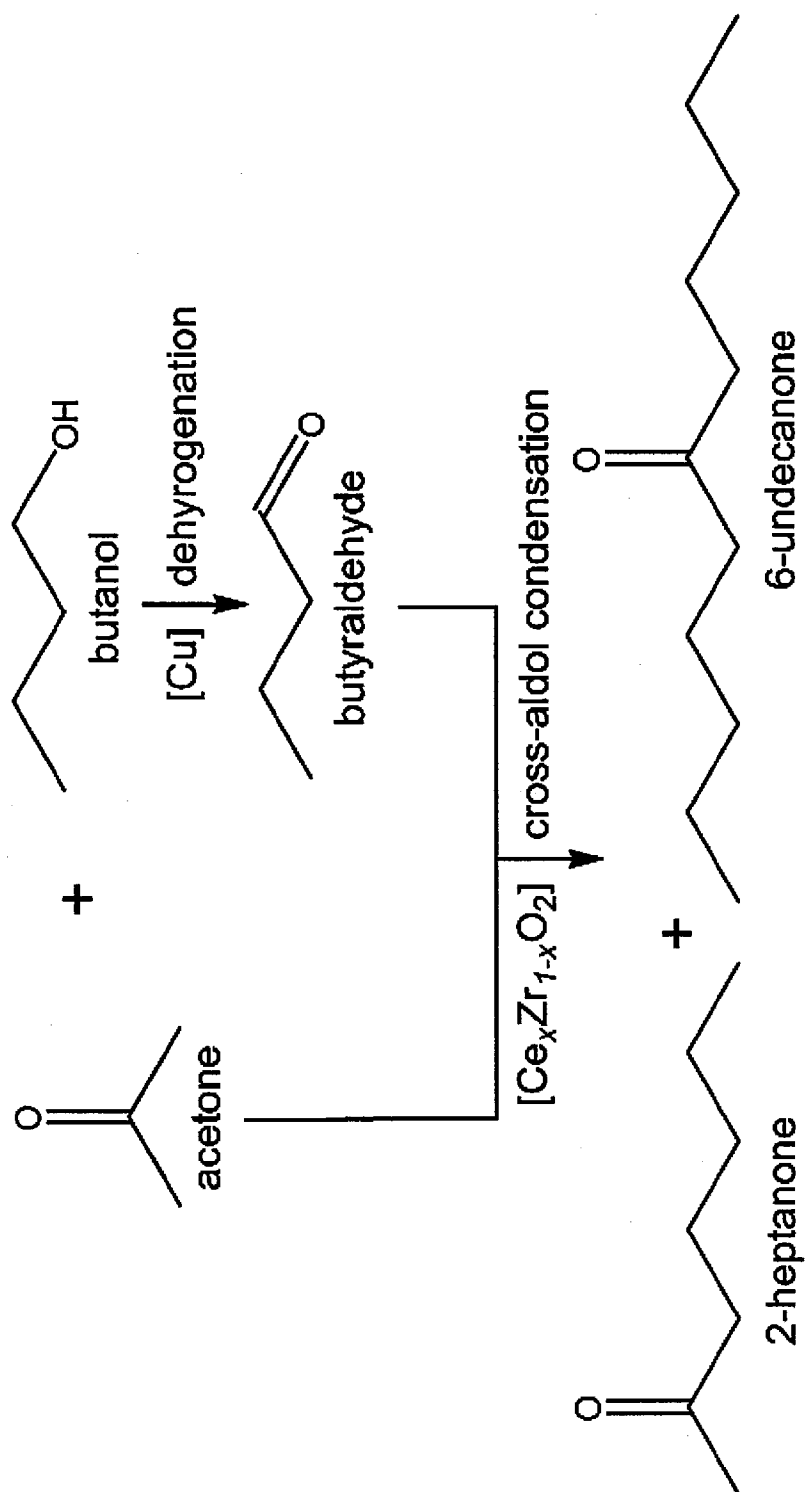
청구범위

- [청구항 1] Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법으로서,
 a) 일반식 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (x는 0.5 내지 0.95)으로 표시되는 혼합 지지체를 제조하는 단계;
 b) 상기 혼합 지지체에 Cu^{2+} 전구체를 담지하는 단계; 및
 c) 상기 Cu^{2+} 전구체-담지 혼합 지지체를 하소하여 산화물 형태로 전환시키는 단계;
 를 포함하며,
 여기서, (i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위인 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합 지지체의 비표면적(BET)은 적어도 90 m^2/g 이고, 상기 단계 c)에서 제조된 산화물의 비표면적(BET)은 적어도 70 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 Cu^{2+} 전구체는 수용성 구리 염으로서, 질산구리, 황산구리, 아세트산구리, 포름산구리, 염화(II)구리, 요오드화구리 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 단계 a)는,
 a1) Ce 전구체 및 Zr 전구체를 함유하는 지지체의 전구체 용액을 제조하는 단계;
 a2) 상기 지지체의 전구체 용액으로부터 Ce-Zr 복합 전구체를 형성하는 단계; 및
 a3) 상기 Ce-Zr 복합 전구체를 하소하여 산화물 형태의 혼합 지지체를 형성하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 Ce 전구체 및 Zr 전구체 각각은 수용성 금속염인 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 Ce 전구체 및 Zr 전구체 각각은 할라이드, 수산화물, 니트레이트, 설페이트, 옥살레이트, 카보네이트, 아세테이트, 질산암모늄염, 포스페이트, 이들의 금속 원소의 산화물을 함유하는 화합물 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 단계 a2)는 공침법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 단계 b)는 함침법(impregnation), 증착법(deposition), 이온교환법(ion-exchange), 또는 증착-침전법(deposition-precipitation)에

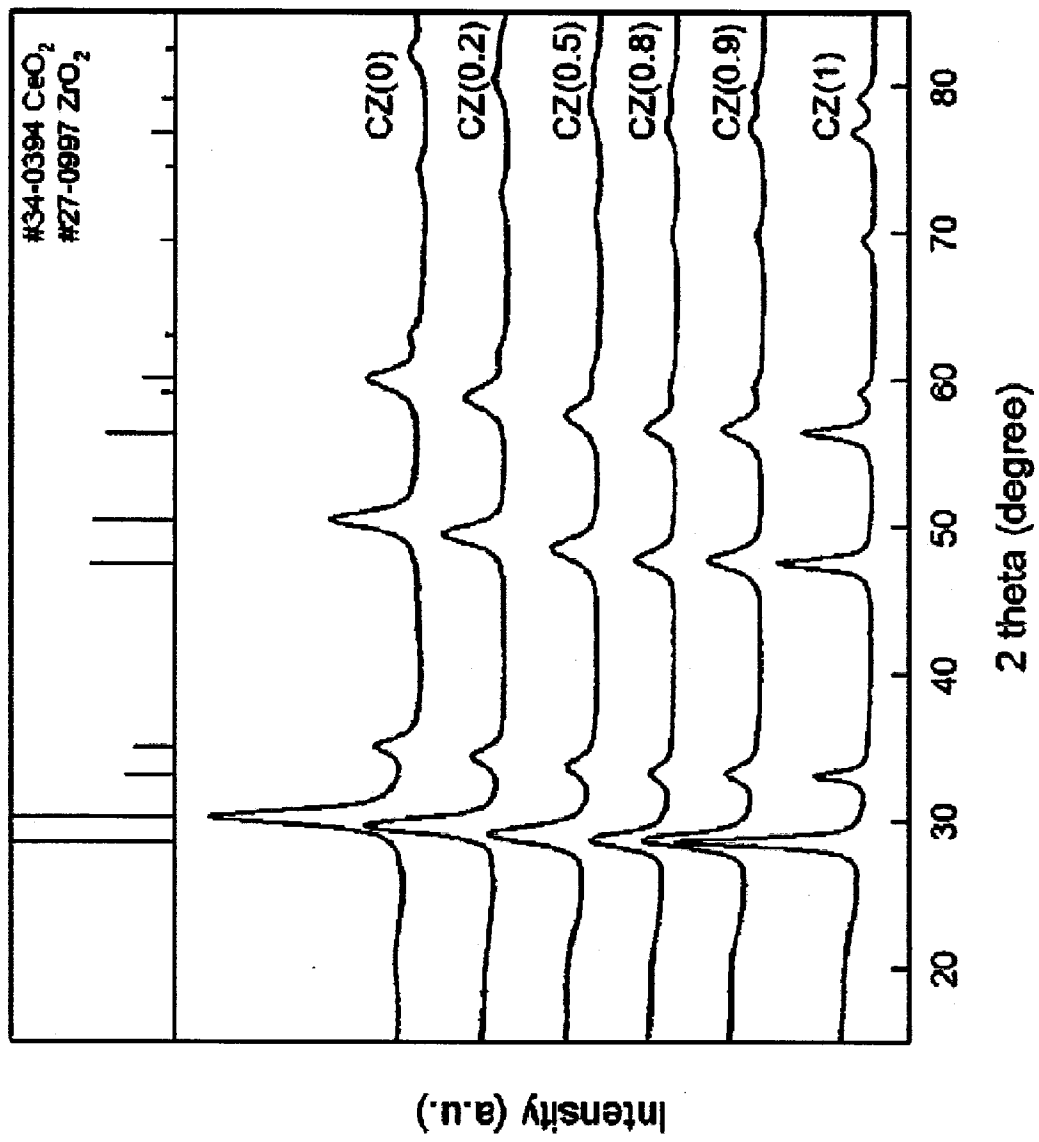
- 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, d) 상기 단계 c)에서 얻어진 산화물을 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 로 표시되는 촉매로 환원처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 단계 c)는 350 내지 800°C의 온도 및 산소 분위기 하에서 2 내지 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 단계 d)는 수소, 일산화탄소 및/또는 비활성 가스인 희석 기체를 이용하여 180 내지 320°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 Cu/Ce-Zr계 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x는 0.5 내지 0.95)로 표시되는 혼합 지지체 상에 Cu 입자가 지지된 Cu/Ce-Zr계 촉매로서,
여기서, (i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위인 촉매.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 촉매는 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 혼합 지지체 상에 Cu 입자 또는 클러스터가 분산된 형태를 가지며, 상기 Cu 입자 또는 클러스터의 사이즈는 5 내지 100 nm 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 촉매의 CO_2 -TPD의량은 50 내지 600 $\mu\text{mol/g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 15] 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법으로서,
A) 아세톤 및 부탄올을 함유하는 바이오매스의 발효 생성물을 얻는 단계;
B) Cu/Ce-Zr계 촉매를 이용한 축합 반응에 의하여 상기 바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물을 지방족 케톤으로 전환시키는 단계; 및
C) 상기 반응 생성물로부터 지방족 케톤을 분리 회수하는 단계;
를 포함하며,
여기서, 상기 Cu/Ce-Zr계 촉매는 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x는 0.5 내지 0.95)로 표시되는 혼합 지지체 상에 Cu 입자가 지지되어 있고, 하기의 요건 (i) 내지 (iii)을 충족하는 방법:
(i) Cu 함량은 원소 기준으로 0.5 내지 20 중량%이고, (ii) 산소 저장 용량이 500 내지 1000 $\mu\text{mol/g}$ 이며, 그리고 (iii) Cu 비표면적이 1 내지 60 m^2/g 범위임.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 바이오매스의 발효 생성물로부터 아세톤 및 부탄올을 포함하는 반응물을 분리하는 단계를 더 포함하고, 상기 분리된 반응물을 상기 단계 B)에서 바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물로 제공하는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법.

- [청구항 17] 제15항에 있어서, 상기 바이오매스의 발효 생성물로부터 아세톤, 부탄올 및 에탄올을 포함하는 반응물을 분리하는 단계를 더 포함하고, 상기 분리된 반응물을 상기 단계 B)에서 바이오매스의 발효 생성물로부터 유래하는 반응물로 제공하는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법.
- [청구항 18] 제15항에 있어서, 상기 단계 B)는 160 내지 300°C의 온도 및 1 내지 100 bar의 압력 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법.
- [청구항 19] 제16항에 있어서, 상기 분리된 반응물 내 아세톤 : 부탄올의 몰 비는 0.1 내지 2 : 1 범위인 것을 특징으로 하는 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법.
- [청구항 20] 제15항에 있어서, 상기 지방족 케톤은 탄소수 6 내지 14 범위인 것을 특징으로 하는 바이오매스의 발효 생성물로부터 지방족 케톤을 제조하는 방법.

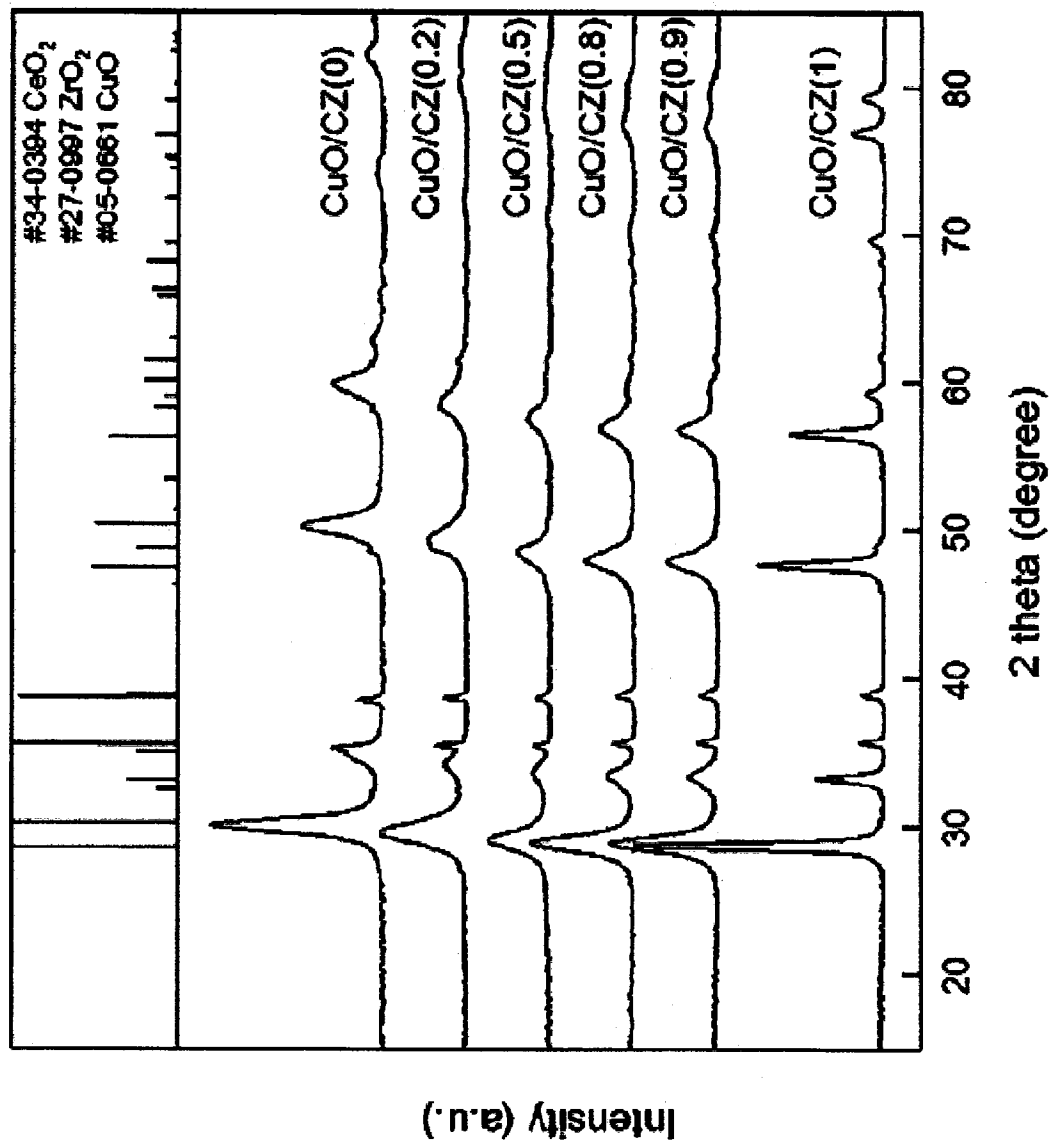
[도1]



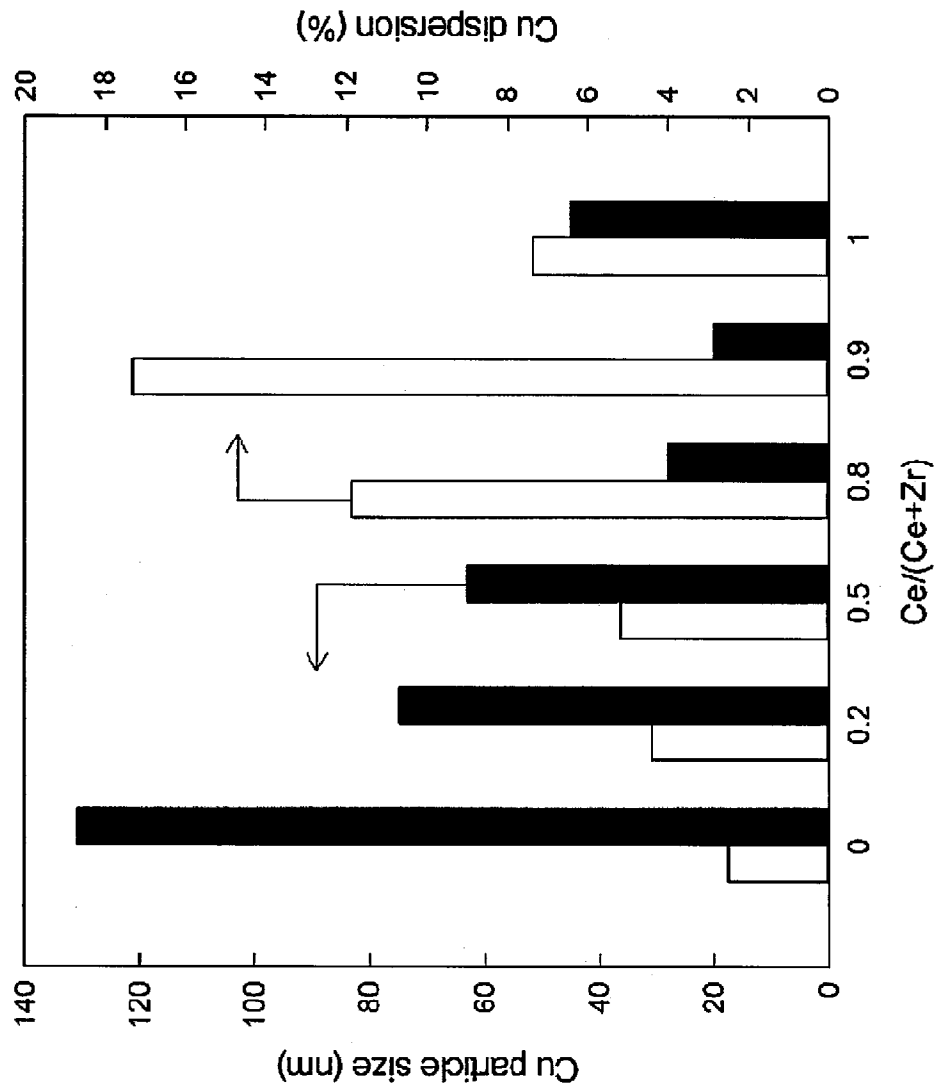
[도2a]



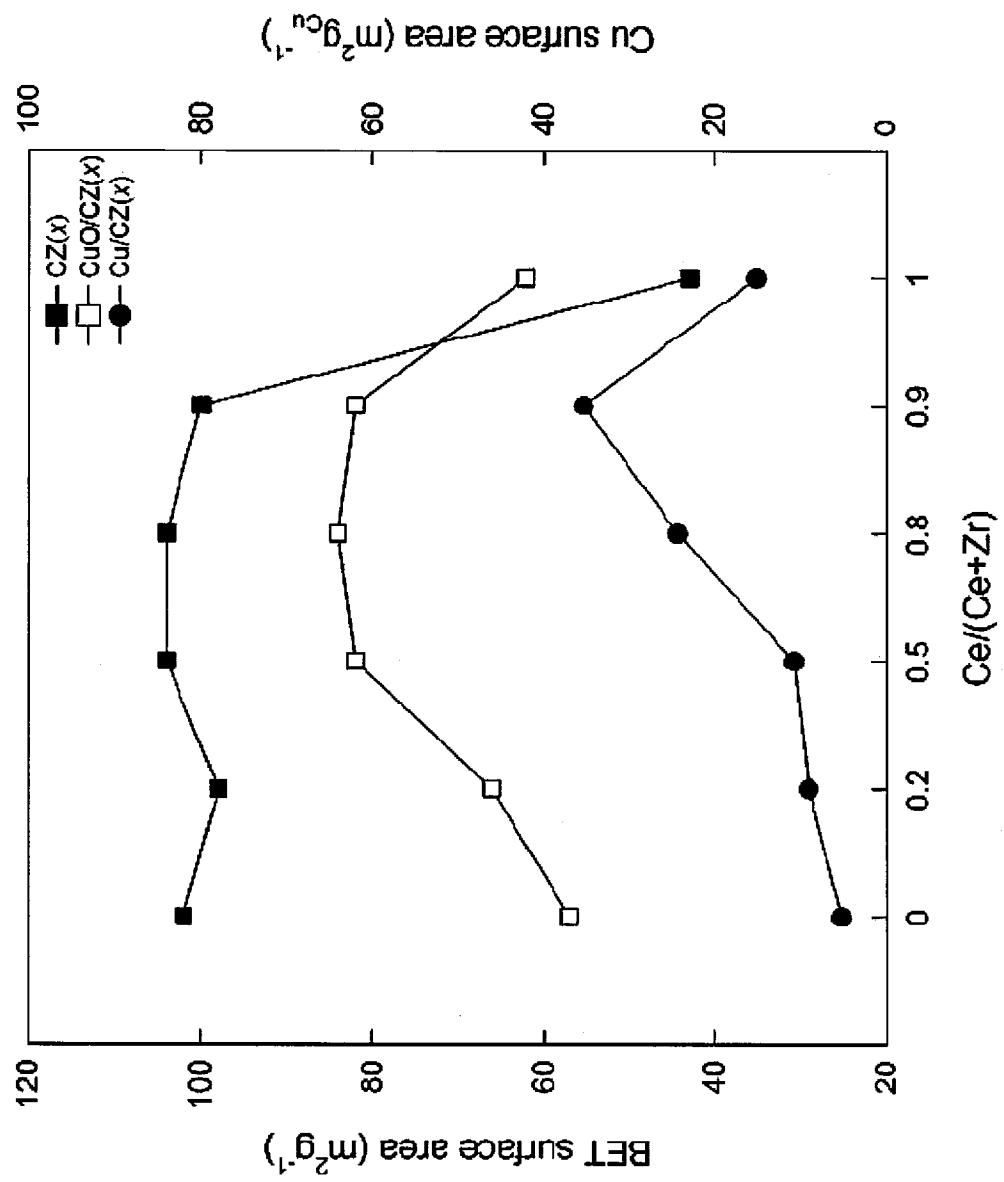
[도2b]



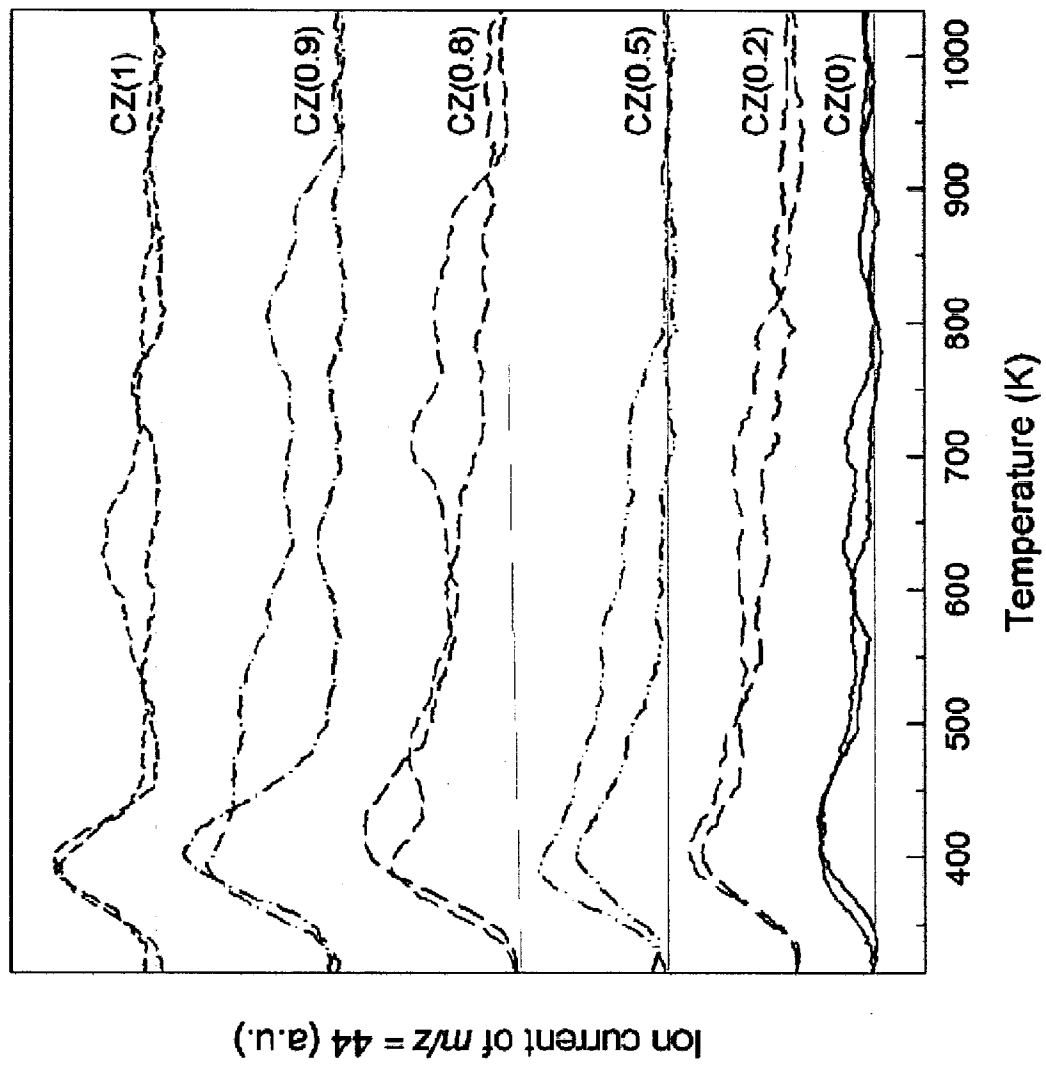
[도3]



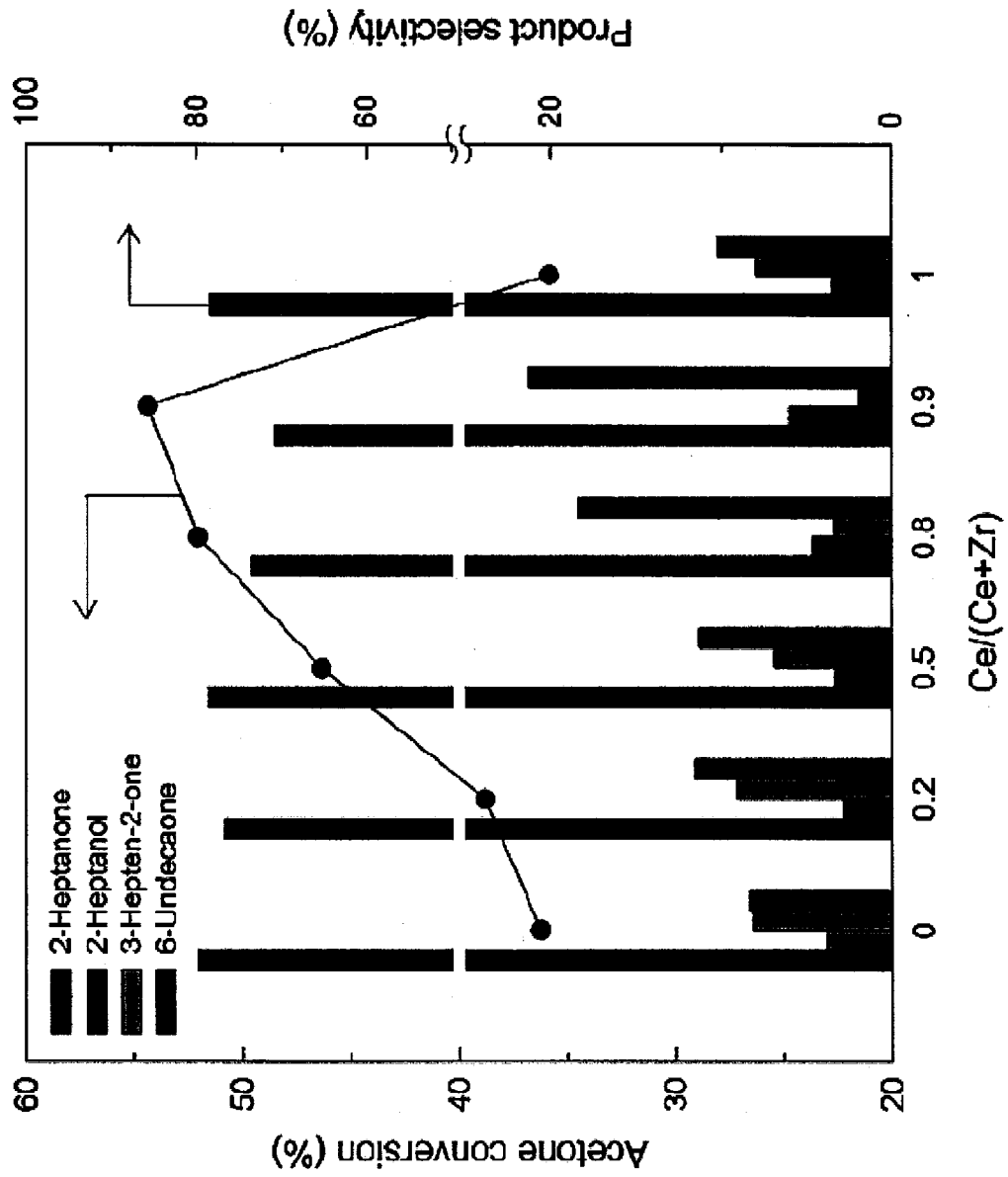
[도4]



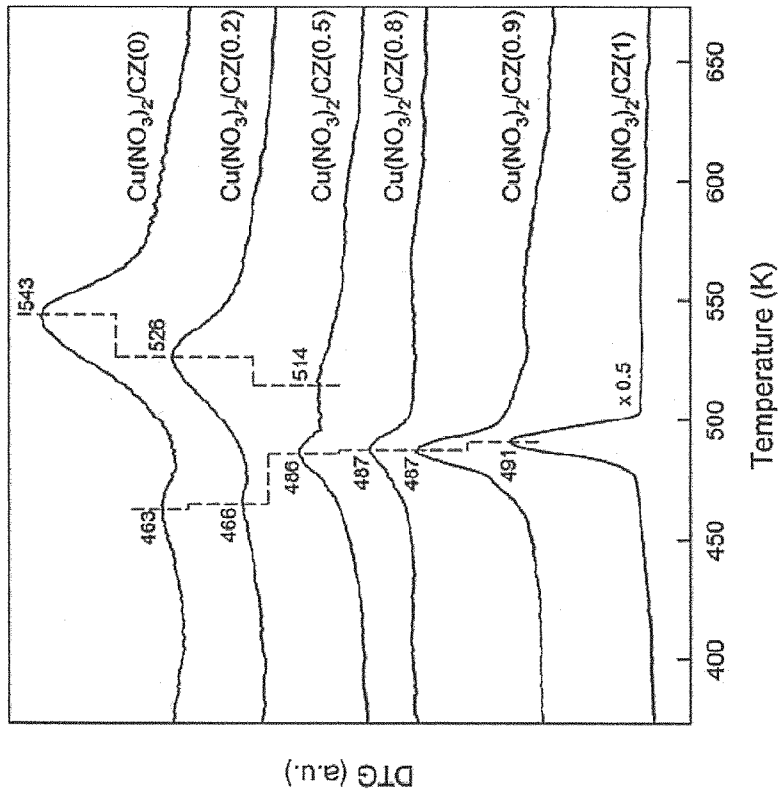
[도5]



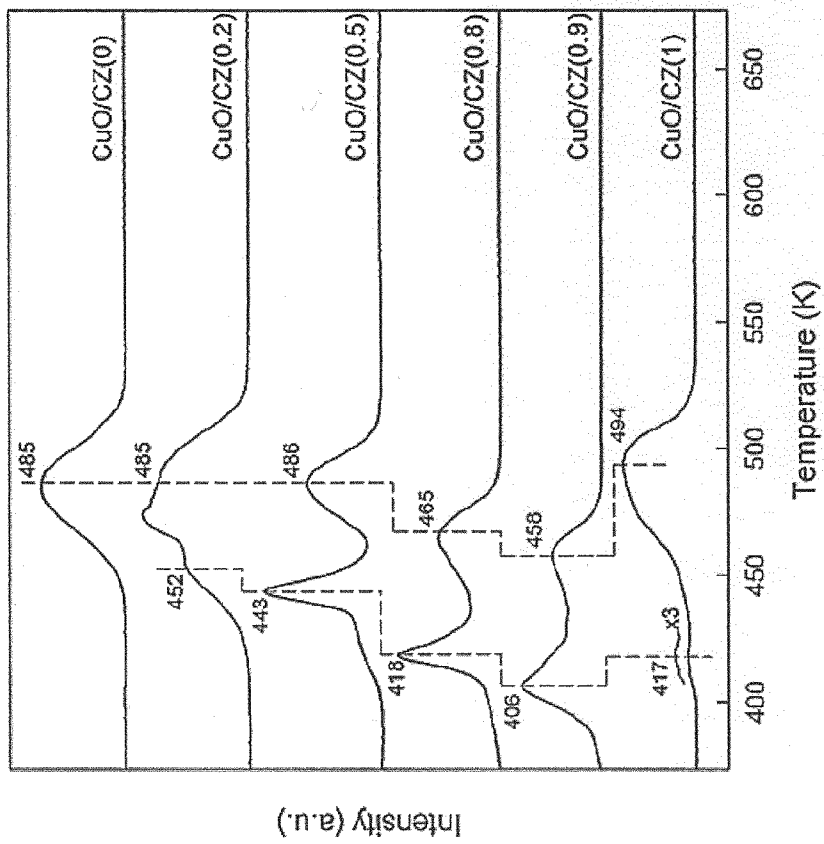
[도6]



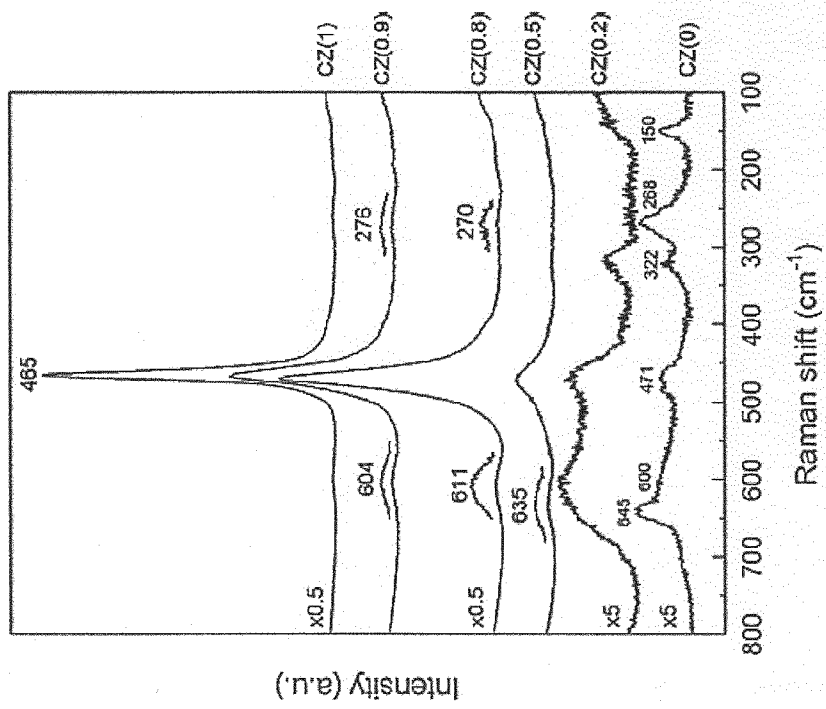
[57]



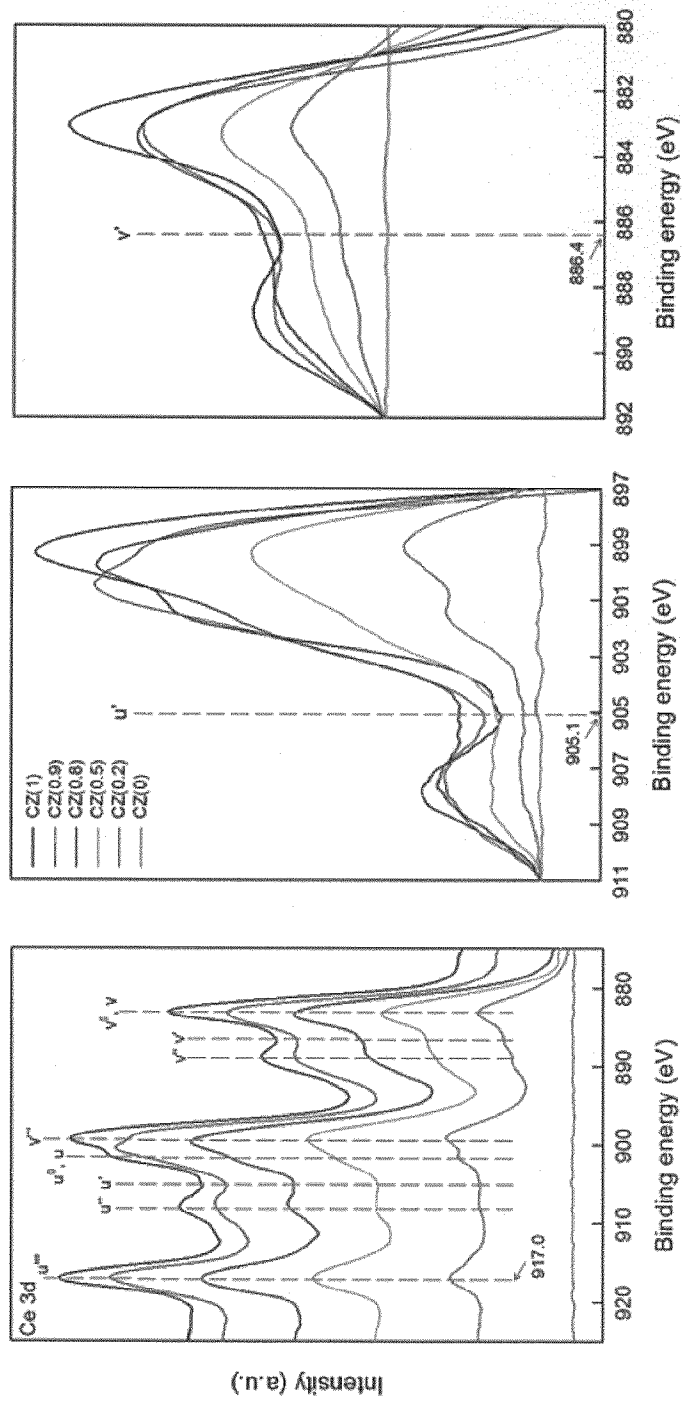
[도8]



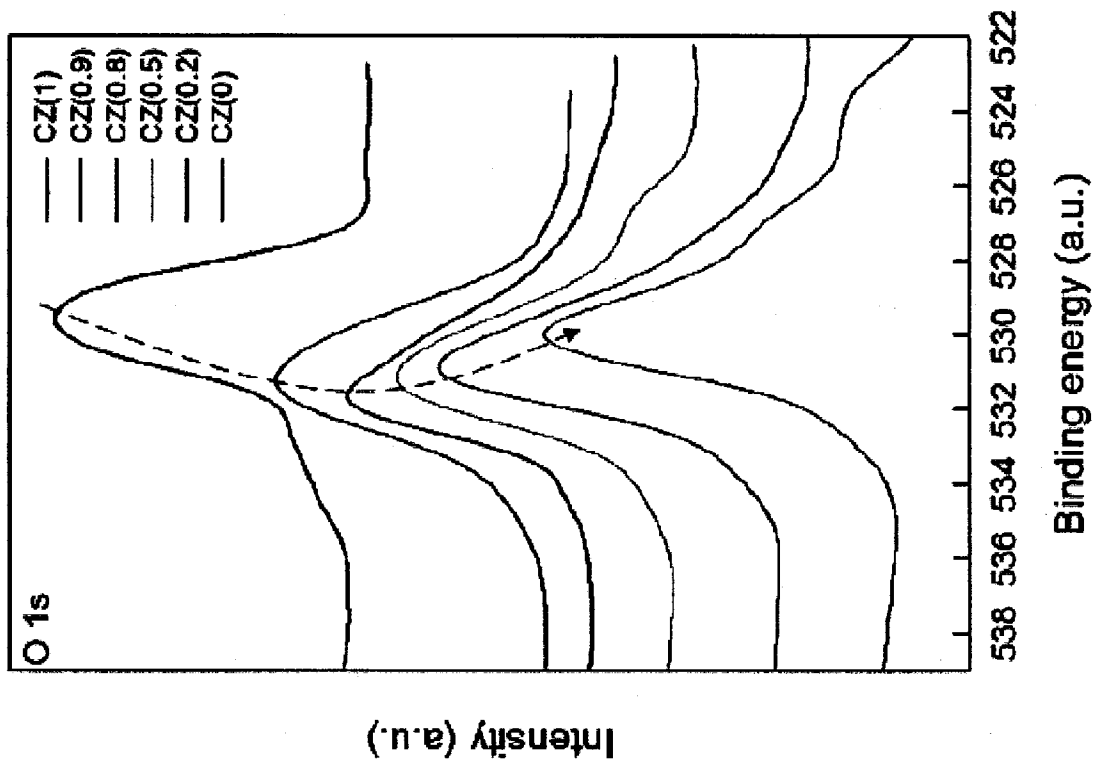
[도9]



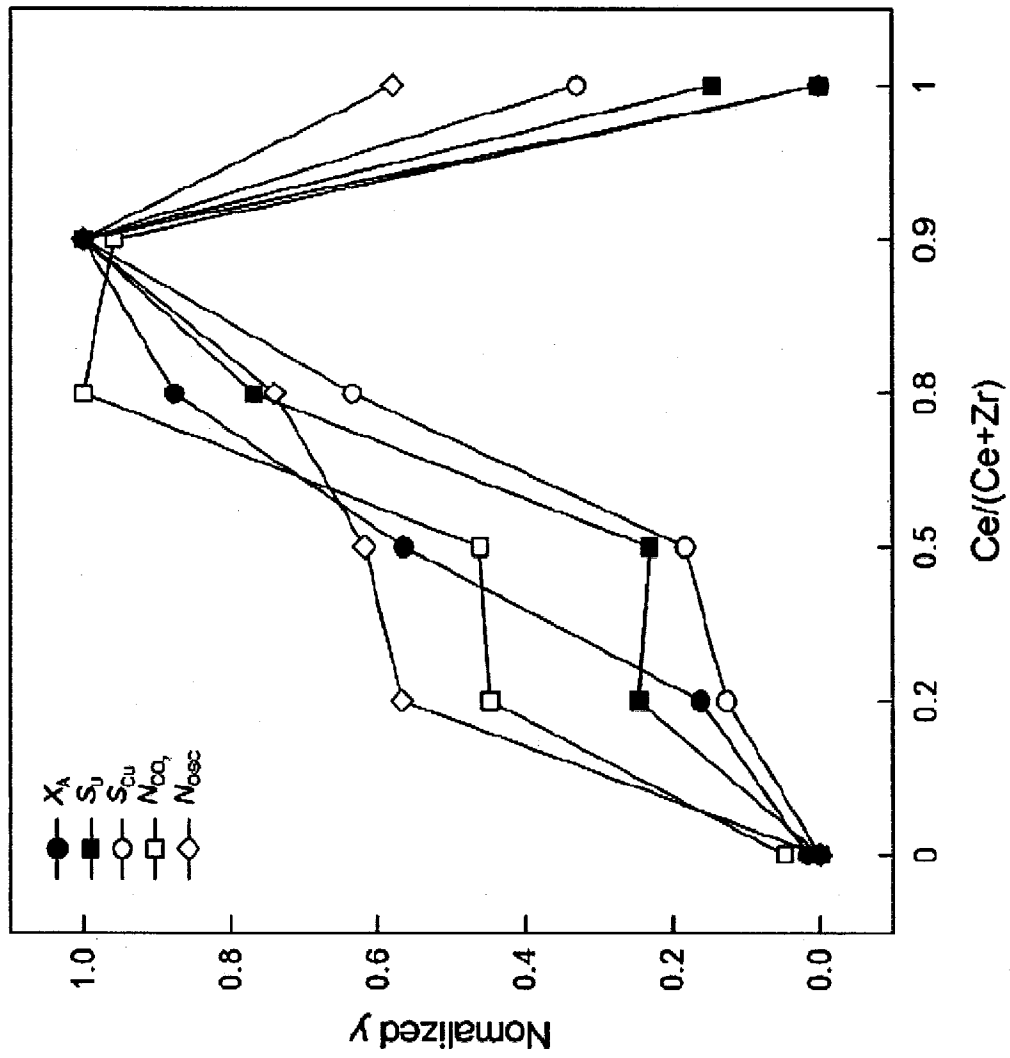
[도10]



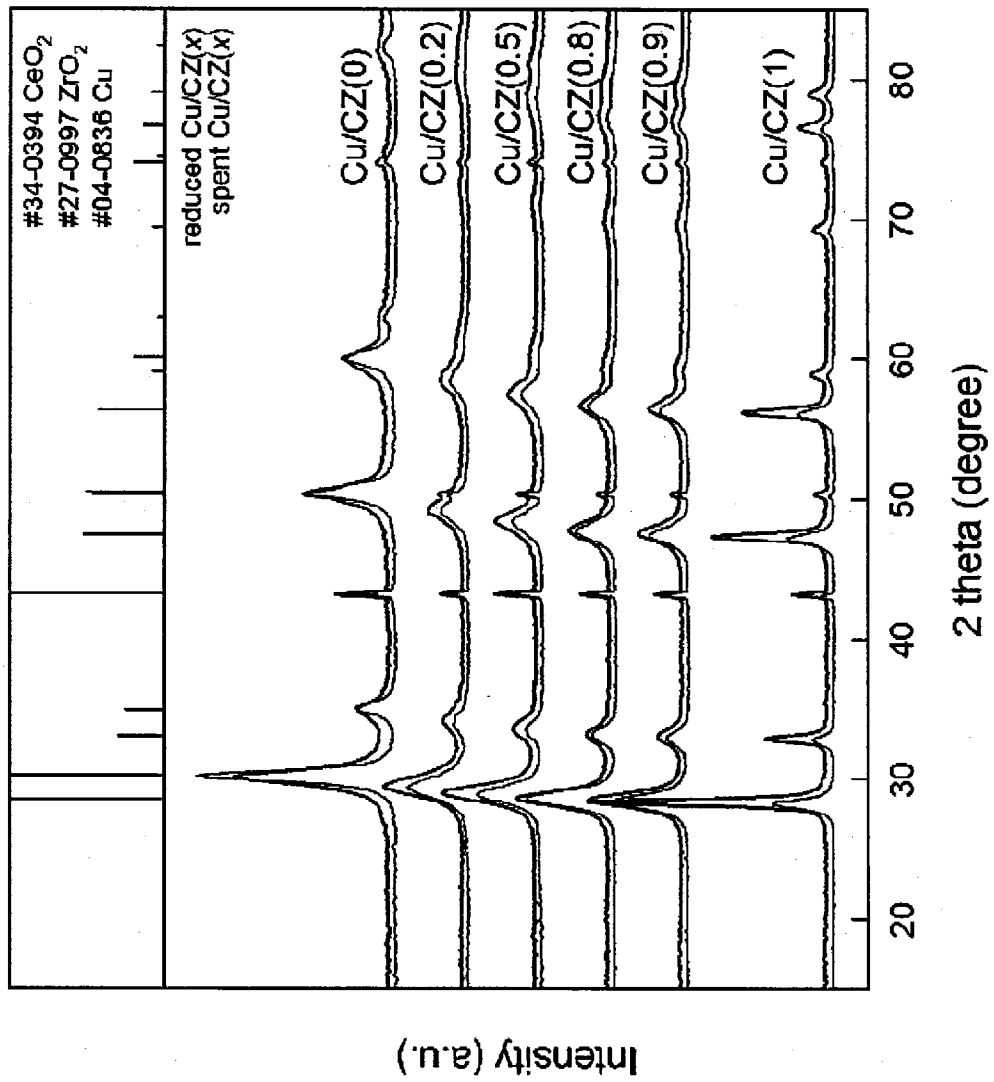
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/000397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C12P 7/00(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 37/02; B01J 21/06; B01J 23/46; B01J 23/63; C12P 7/02; B01J 23/10; B01J 23/755; C12P 7/28; B01J 23/42; B01J 37/00; B01J 23/72; B01J 35/10; B01J 37/03; B01J 37/16; B01J 35/02; C12P 7/00

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: Cu/Ce-Zr based catalyst, support body, Cu content, oxygen storage capacity, Cu specific surface area, fermentation product, aliphatic ketone

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, S.-P. et al., "Comparison of CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ Catalysts for Low-temperature CO Oxidation", Catalysis Letters, December 2005, vol. 105, nos. 3-4, pages 163-168. See pages 163-165.	1-14
Y		15-20
Y	JP 2014-518629 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA et al.) 07 August 2014 See paragraphs [0202], [0281], [0282]; and claims 1, 10, 19, 23, 25.	15-20
A	KR 10-1533541 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 03 July 2015 See claims 1, 4, 9.	1-20
A	KR 10-2009-0041202 A (UNIVERSITY OF SEOUL INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 28 April 2009 See claims 1, 4.	1-20
A	JP 2005-131468 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 26 May 2005 See claims 1, 3.	1-20



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

16 APRIL 2018 (16.04.2018)

Date of mailing of the international search report

16 APRIL 2018 (16.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/000397

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2014-518629 A	07/08/2014	AU 2012-262901 A1 BR 112013030207 A2 CA 2834979 A1 CN 103917512 A EA 201391808 A1 EP 2714637 A2 MX 2013013555 A US 2014-0137465 A1 US 9856427 B2 WO 2012-166267 A2 WO 2012-166267 A3	07/11/2013 29/11/2016 06/12/2012 09/07/2014 31/03/2015 09/04/2014 27/02/2014 22/05/2014 02/01/2018 06/12/2012 04/04/2013
KR 10-1533541 B1	03/07/2015	NONE	
KR 10-2009-0041202 A	28/04/2009	KR 10-0986241 B1	07/10/2010
JP 2005-131468 A	26/05/2005	JP 3873964 B2	31/01/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C12P 7/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/02; B01J 21/06; B01J 23/46; B01J 23/63; C12P 7/02; B01J 23/10; B01J 23/755; C12P 7/28; B01J 23/42; B01J 37/00; B01J 23/72; B01J 35/10; B01J 37/03; B01J 37/16; B01J 35/02; C12P 7/00

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: Cu/Ce-Zr계 촉매, 지지체, Cu 함량, 산소 저장 용량, Cu 비표면적, 발효 생성물, 지방족 케톤

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WANG, S.-P. 등, "Comparison of CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ and CuO/CeO ₂ Catalysts for Low-temperature CO Oxidation", Catalysis Letters, 2005.12, 105권, 3-4호, 페이지 163-168.	1-14
Y	페이지 163-165 참조.	15-20
Y	JP 2014-518629 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA 등) 2014.08.07 단락 [0202], [0281], [0282]; 및 청구항 1, 10, 19, 23, 25 참조.	15-20
A	KR 10-1533541 B1 (성균관대학교산학협력단) 2015.07.03 청구항 1, 4, 9 참조.	1-20
A	KR 10-2009-0041202 A (서울시립대학교 산학협력단) 2009.04.28 청구항 1, 4 참조.	1-20
A	JP 2005-131468 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 2005.05.26 청구항 1, 3 참조.	1-20

☐ 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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 04월 16일 (16.04.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 04월 16일 (16.04.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



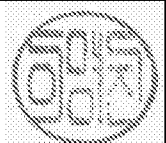
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이명진

전화번호 +82-42-481-8474



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2014-518629 A

2014/08/07

AU 2012-262901 A1
BR 112013030207 A2
CA 2834979 A1
CN 103917512 A
EA 201391808 A1
EP 2714637 A2
MX 2013013555 A
US 2014-0137465 A1
US 9856427 B2
WO 2012-166267 A2
WO 2012-166267 A3

2013/11/07
2016/11/29
2012/12/06
2014/07/09
2015/03/31
2014/04/09
2014/02/27
2014/05/22
2018/01/02
2012/12/06
2013/04/04

KR 10-1533541 B1

2015/07/03

없음

KR 10-2009-0041202 A

2009/04/28

KR 10-0986241 B1

2010/10/07

JP 2005-131468 A

2005/05/26

JP 3873964 B2

2007/01/31