



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099105
(43) 공개일자 2020년08월21일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 23/46</i> (2006.01) <i>B01J 37/02</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/08</i> (2006.01) <i>C07C 29/157</i> (2006.01)
 <i>C07C 31/08</i> (2006.01) <i>C07C 51/10</i> (2006.01)
 <i>C07C 53/08</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 23/462</i> (2013.01)
 <i>B01J 37/0201</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0017513
 (22) 출원일자 2020년02월13일
 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
 1020190016573 2019년02월13일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 서강대학교산학협력단
 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)</p> <p>(72) 발명자
 허남희
 서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)</p> <p>양희정
 경기도 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 102동 202호 (망포동, 늘푸른 벽산아파트)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인엠에이피에스</p> |
|---|---|

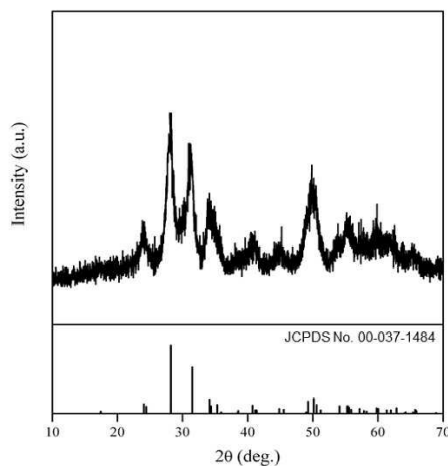
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **C₂-함산소화합물 제조용 불균일계 촉매**

(57) 요약

본원은, C₂-함산소화합물의 선택적 제조를 위한 불균일계 촉매, 상기 불균일계 촉매를 포함하는 C₂-함산소화합물 제조용 조성물, 상기 불균일계 촉매의 제조방법, 및 C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)
C07C 29/157 (2013.01)
C07C 31/08 (2013.01)
C07C 51/10 (2013.01)
C07C 53/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711076029
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
 연구과제명 이산화탄소와 메탄 활용 고부가 화학원료 제조용 촉매 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 서강대학교
 연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415163545
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지인력양성(에특)(R&D)
 연구과제명 Cx가스 전환을 통한 에너지화 및 화학제품 생산 연계 핵심기술 고급트랙
 기 여 율 1/2
 주관기관 서강대학교 산학협력단
 연구기간 2017.04.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

C₂-함산소화합물(C₂-oxygenates) 제조용 촉매로서,

지지체 및

상기 지지체 상에 고르게 분산된 루테튬 나노입자

를 포함하는, 불균일계 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 루테튬 나노입자의 함량은 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 중량부 내지 30 중량부인 것인, 불균일계 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 지지체는 지르코니아(ZrO₂), 이산화티타늄(TiO₂), 실리카(SiO₂), 세리아(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃) 및 활성탄 중에서 선택되는 것인, 불균일계 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 루테튬 나노입자의 크기는 0.1 nm 내지 100 nm인 것인, 불균일계 촉매.

청구항 5

일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스로부터 C₂-함산소화합물(C₂-oxygenates)을 선택적으로 제조하는 조성물로서,

물, 및

제 1 항에 따른 불균일계 촉매

를 포함하는, C₂-함산소화합물 제조용 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피%인 것인, C₂-함산소화합물 제조용 조성물.

청구항 7

루테늄 전구체를 유기 용매에 용해시키고,
 상기 루테늄 전구체가 용해된 용액에 지지체를 넣고 교반을 실시하고,
 상기 유기 용매를 제거하여 상기 지지체 표면에 상기 루테늄을 부착시켜 복합체를 형성하고, 및
 상기 복합체를 불활성 기체 분위기에서 소성시키는 것
 을 포함하는, 불균일계 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
 상기 루테늄 전구체는 트리루테늄도데카카르보닐(triruthenium dodecacarbonyl), 루테늄 클로라이드, 루테늄 나이트레이트, 루테늄 아세틸 아세토네이트, 루테늄 아세테이트 및 루테늄 카보닐 중에서 선택되는 것인, 불균일계 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
 상기 유기 용매는 테트라하이드로푸란(THF), 에탄올 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 것인, 불균일계 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 따른 불균일계 촉매가 내재된 반응기에 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 주입하고, 및
 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내 일산화탄소와 수소를 반응시켜 C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 것
 을 포함하는, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
 상기 합성가스의 주입은 10 bar 내지 80 bar의 압력으로 수행되는 것인, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,
 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내의 일산화탄소와 수소의 반응은 150 °C 내지 300 °C에서 수행되는 것인, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 합성가스에서 상기 일산화탄소 : 수소의 몰비는 1 : 10 내지 5 : 1인 것인, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내의 일산화탄소와 수소의 반응은, 상기 반응기에 물을 추가 포함하는 환경에서 수행되는 것인, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피%인 것인, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, C₂-함산소화합물의 선택적 제조를 위한 불균일계 촉매, 상기 불균일계 촉매를 포함하는 C₂-함산소화합물 제조용 조성물, 상기 불균일계 촉매의 제조방법, 및 C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)를 포함하는 합성가스(syngas)로부터 탄소-탄소 간의 결합 형성을 통해서 유용한 액체 화합물로 전환하는 기술은 저렴한 합성가스로부터 고부가 화합물을 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구 개발이 이루어지고 있다. 상기 연구의 반응 온도는 보통 섭씨 150도에서 500도 및 압력은 1 내지 1,000 기압에서 진행되는데, 일산화탄소와 수소의 비율과 촉매의 종류에 따라서 생성되는 화합물의 종류가 다양하다.

[0003] 그러나, 상기의 고온, 고압의 반응은 많은 경우에 생성물이 선택적으로 형성되기 보다는 여러 화합물이 동시에 생기는 문제점을 갖고 있다. 적게는 탄소가 하나인 메탄(CH₄)에서 고분자인 폴리에틸렌까지 생성물의 폭이 넓어서, 선택성을 높일 수 있는 반응 조건 및 촉매의 선택이 매우 중요하다.

[0004] 현재 합성가스로부터 유용한 화합물을 제조하는 기술의 일환으로 아세트산과 에탄올과 같은 C₂-함산소화합물(C₂-oxygenates)을 선택적으로 합성할 수 있는 촉매 기술에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 아세트산은 메탄올과 일산화탄소의 반응을 로듐 화합물에 기초한 유기 금속 균질 촉매를 이용하여 제조되고 있다. 그런데 반응물과 촉매의 가격, 그리고 공정 비용이 비싸기 때문에 상대적으로 저렴한 합성가스로부터 재생이 가능한 비균질 촉매를 이용해서 아세트산을 제조하는 연구가 최근 들어 각광을 받고 있다. 지금까지 연구결과로는 로듐을 포함하고 있는 촉매가 선택성이 높은 결과를 주는 것으로 알려져 있다. 이들 촉매는 일반적으로 로듐이 실리카와 같은 산화물 지지체에 담지된 형태로 구성되어 있다.

[0005] 합성가스로부터 아세트산과 같은 C₂-함산소화합물을 선택적으로 합성할 수 있는 촉매 기술에 대한 지속적인 연구에도 불구하고, 높은 선택성을 갖고며 경제성을 갖고 있는 촉매에 대한 연구는 아직도 개발 중이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0028439호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates) 제조용 촉매로서, 지지체 및 상기 지지체 상에 고르게 분산된 루테튬 나노입자를 포함하는, 불균일계 촉매를 제공하고자 한다. 구체적으로, 본원은, 지지체에 금속 나노입자가 담지된 불균일계 촉매를 사용하여 일산화탄소(CO)와 수소(H_2)로부터 아세트산 및 에탄올과 같은 두 개의 탄소가 결합된 C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenate)을 선택적으로 제조하는 불균일계 촉매, 및 C_2 -함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법을 제공한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates) 제조용 촉매로서, 지지체 및 상기 지지체 상에 고르게 분산된 루테튬 나노입자를 포함하는, 불균일계 촉매에 관한 것이다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스로부터 C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates)을 선택적으로 제조하는 조성물로서, 물, 및 제 1 측면에 따른 불균일계 촉매를 포함하는, C_2 -함산소화합물 제조용 조성물에 관한 것이다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 루테튬 전구체를 유기 용매에 용해시키고, 상기 루테튬 전구체가 용해된 용액에 지지체를 넣고 교반을 실시하고, 상기 유기 용매를 제거하여 상기 지지체 표면에 상기 루테튬을 부착시켜 복합체를 형성하고, 및 상기 복합체를 불활성 기체 분위기에서 소성시키는 것을 포함하는, 불균일계 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본원의 제 4 측면은, 제 1 측면에 따른 불균일계 촉매가 내재된 반응기에 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 주입하고, 및 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내 일산화탄소와 수소를 반응시켜 C_2 -함산소화합물을 선택적으로 제조하는 것을 포함하는, C_2 -함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 구현예들에 따른 불균일계 촉매는, 지지체에 루테튬 나노입자가 담지된 것으로서, 귀금속인 루테튬의 양을 현저히 감소시키면서도 일산화탄소와 수소 가스를 포함하는 합성가스와 반응 활성이 우수하고, 아세트산 및 에탄올과 같은 두 개의 탄소가 결합된 C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates)을 합성가스로부터 우수한 전환율 및 선택도를 유지하여 C_2 -함산소화합물을 제조할 수 있는 특징이 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 불균일계 촉매를 이용하여 탄소-탄소 연결 반응을 통해서 C_2 -함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법을 제공하며, 첨가제로 적정 양의 물을 넣어 보다 우수한 전환율 및 선택도로써 C_2 -함산소화합물을 제조할 수 있는 특징이 있다. 또한, C_2 -함산소화합물의 제조에 있어 반응물인 일산화탄소와 수소의 물비의 조절 또는 반응 온도를 조절하여 보다 우수한 전환율 및 선택도로써 C_2 -함산소화합물을 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 불균일계 촉매는, 지지체가 루테튬 금속과 상호 작용력이 우수하여 합성가스의 탄소-탄소 연결 반응 후 촉매와 생성물 간의 분리가 용이하고, 루테튬 금속이 녹아 나가는 현상을 최소화하여 촉매의 장기적인 성능 유지가 가능하므로 C_2 -함산소화합물 제조 공정에 적합한 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 지르코니아(ZrO_2)에 담지된 루테튬 나노입자를 포함하는 촉매를 확인한 X-선 분말 회절 스펙트럼이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 지르코니아(ZrO_2)에 담지된 루테튬 나노입자를 포함하는 촉매를 확인한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 지르코니아(ZrO_2)에 담지된 루테튬 나노입자를 포함하는 촉매를 확인한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0024] 이하, 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates) 제조용 촉매로서, 지지체 및 상기 지지체 상에 고르게 분산된 루테튬 나노입자를 포함하는, 불균일계 촉매를 제공한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따른 불균일계 촉매는, 지지체에 루테튬 나노입자가 담지된 것으로서, 귀금속인 루테튬의 양을 현저히 감소시키면서도 일산화탄소와 수소 가스를 포함하는 합성가스와의 반응 활성이 우수하고, 아세트산 및 에탄올과 같은 두 개의 탄소가 결합된 C_2 -함산소화합물(C_2 -oxygenates)을 합성가스로부터 우수한 전환율 및 선택도를 유지하여 C_2 -함산소화합물을 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 나노입자의 함량은 상기 지지체 100 중량부에 대해 약 0.1 중량부 내지 30 중량부인 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 루테튬 나노입자의 함량은 상기 지지체 100 중량부에 대해 약 0.1 중량부 내지 30 중량부, 약 0.1 중량부 내지 25 중량부, 약 0.1 중량부 내지 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 15 중량부, 약 0.1 중량부 내지 10 중량부, 약 1 중량부 내지 30 중량부, 약 1 중량부 내지 25 중량부, 약 1 중량부 내지 20 중량부, 약 1 중량부 내지 15 중량부, 약 1 중량부 내지 10 중량부, 약 5 중량부 내지 30 중량부, 약 5 중량부 내지 25 중량부, 약 5 중량부 내지 20 중량부, 약 5 중량부 내지 15 중량부 또는 약 5 중량부 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 루테튬 나노입자의 함량이 0.1 중량부 미만이면 촉매의 활성이 급격하게 감소하고, 상기 루테튬 나노입자의 함량이 30 중량부를 초과할 경우에는 생성물인 C_2 -함산소

화합물의 선택도가 낮게 나타날 수 있는 문제점이 있을 수 있다. 또한 촉매 활성 사이트인 루테늄은 고가이므로 지나치게 많이 사용될 경우 촉매의 제조 비용이 증가하여 공정 전체의 경제성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 지르코니아(ZrO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 실리카(SiO_2), 세리아(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3) 및 활성탄 중에서 선택되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 구체적으로, 상기 지지체로는 지르코니아, 이산화티타늄, 실리카, 세리아, 알루미나와 같은 산화물 또는 표면적이 넓은 활성탄 등을 사용할 수 있으며, 상기 지지체는 촉매 활성 사이트 역할을 하는 루테늄과 상호작용하여 불균일계 촉매의 반응 특성이 증가하고 촉매 안정화를 보다 크게 이룰 수 있으므로, 합성가스의 전환율 및 C_2 -합산소 화합물의 선택도가 보다 향상되는 특징이 있다. 아울러, 상기 지지체는 루테늄 금속과 상호 작용력이 우수하여 합성가스의 탄소-탄소 연결 반응 후 촉매와 생성물 간의 분리가 용이하고, 루테늄 금속이 녹아 나가는 현상을 최소화하여 촉매의 장기적인 성능 유지가 가능한 특징이 있으므로 본원의 불균일계 촉매가 C_2 -합산소화합물 제조 공정에 적합한 특징이 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 나노입자의 크기는 약 0.1 nm 내지 100 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 루테늄 나노입자의 크기는 약 0.1 nm 내지 100 nm, 약 0.1 nm 내지 80 nm, 약 0.1 nm 내지 60 nm, 약 0.1 nm 내지 40 nm 또는 약 0.1 nm 내지 20 nm일 수 있다. 상기 루테늄 나노입자의 크기가 약 100 nm를 초과할 정도로 클 경우에는 탄소 침착이나 다수의 탄소가 연결되어 분자량이 큰 화합물이 생성될 수 있는 문제점이 있을 수 있으며, 0.1 nm 미만의 크기인 경우에는 촉매 활성이 떨어져 합성가스의 반응성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0032] 본원의 제 2 측면은, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스로부터 C_2 -합산소화합물(C_2 -oxygenates)을 선택적으로 제조하는 조성물로서, 물, 및 제 1 항에 따른 불균일계 촉매를 포함하는, C_2 -합산소화합물 제조용 조성물을 제공한다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 약 0.1 부피% 내지 10 부피%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 약 0.1 부피% 내지 10 부피%, 약 0.1 부피% 내지 9 부피%, 약 0.1 부피% 내지 8 부피%, 약 1 부피% 내지 10 부피%, 약 1 부피% 내지 9 부피%, 약 1 부피% 내지 8 부피%, 약 2 부피% 내지 10 부피%, 약 2 부피% 내지 9 부피%, 약 2 부피% 내지 8 부피%, 약 3 부피% 내지 9 부피%, 약 3 부피% 내지 8 부피%, 약 4 부피% 내지 10 부피%, 약 4 부피% 내지 9 부피%, 약 4 부피% 내지 8 부피%, 약 5 부피% 내지 10 부피%, 약 5 부피% 내지 9 부피% 또는 약 5 부피% 내지 8 부피%일 수 있다. 상기 물은 활성 증진제의 역할을 할 수 있으며, 상기 물이 전혀 없는 경우에는 합성가스의 전환율이 매우 낮게 나타나며, 반대로 상기 물이 지나치게 많은 경우에는 촉매 활성이 떨어져 효과가 미미하게 나타나는 문제점이 발생할 수 있다.

[0035] 본원의 제 3 측면은, 루테늄 전구체를 유기 용매에 용해시키고, 상기 루테늄 전구체가 용해된 용액에 지지체를 넣고 교반을 실시하고, 상기 유기 용매를 제거하여 상기 지지체 표면에 상기 루테늄을 부착시켜 복합체를 형성하고, 및 상기 복합체를 불활성 기체 분위기에서 소성시키는 것을 포함하는, 불균일계 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 전구체는 트리루테늄도데카카르보닐(triruthenium dodecacarbonyl; $Ru_3(CO)_{12}$), 루테늄 클로라이드, 루테늄 나이트레이트, 루테늄 아세틸 아세토네이트, 루테늄 아세테이트 및 루테늄 카보닐 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 루테늄 전구체는 트리루테늄도데카카르보닐, 루테늄 클로라이드, 루테늄 나이트레이트, 루테늄 아세틸 아세토네이트, 루테늄 아세테이트 또는 루테늄 카보닐과 같은 이온성 착화합물을 이용할 수 있다. 종래 기술은 전구체의 사용이 본원과 달리 루테늄 금속의 함침 과정 중에 루테늄의 응집 발생과 소결 과정에서 발생하는 잔여물 생성과 같은 문제점이 있으며, 무엇보다도 균일하게 이온성이 없는 영가의 루테늄 입자를 지지체 위에 붙이는 것이 어려운 문제점이 있었으나, 본원에 따른 불균일 촉매에서의 전구체는 트리루테늄도데카카르보닐 등을 사용하여 상기 문제점을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 테트라하이드로푸란(THF), 에탄올 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불활성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 불활성 기체는 일련의 조건 아래에서 화학 반응을 겪지 않는 가스로서, 공기나 산소 분위기에서 상기 소성 과정을 수행할 경우에는 루테튬 산화물이 생성될 수 있으나, 상기 불활성 가스를 사용하면 균일하게 이온성이 없는 영가의 루테튬 나노입자를 상기 지지체에 분산시킬 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소성 과정은 약 350 °C 내지 500 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 소성 온도가 350 °C 미만인 경우에는 루테튬 나노입자의 부착력이 강하지 않아 합성가스와 촉매와의 반응 과정에서 상기 루테튬 나노입자가 쉽게 떨어져 나가고, 500 °C 초과인 경우에는 상기 루테튬 나노입자가 뭉쳐서 커지는 현상이 발생할 수 있다.
- [0041] 본원의 제 4 측면은, 제 1 측면에 따른 불균일계 촉매가 내재된 반응기에 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 주입하고, 및 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내 일산화탄소와 수소를 반응시켜 C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 것을 포함하는, C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법을 제공한다.
- [0042] 본원의 구현예들에 따른 C₂-함산소화합물을 선택적으로 제조하는 방법은, 첨가제로 적정 양의 물을 넣어 보다 우수한 전환율 및 선택도로써 C₂-함산소화합물을 제조할 수 있는 특징이 있으며, C₂-함산소화합물의 제조에 있어 반응물인 일산화탄소와 수소의 물비의 조절 또는 반응 온도를 조절하여 보다 우수한 전환율 및 선택도로써 C₂-함산소화합물을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 합성가스의 주입은 10 bar 내지 80 bar의 압력으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내의 일산화탄소와 수소의 반응은 약 150 °C 내지 300 °C에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스의 반응은 약 150 °C 내지 300 °C, 약 150 °C 내지 280 °C, 약 150 °C 내지 260 °C, 약 150 °C 내지 240 °C, 약 150 °C 내지 220 °C, 약 170 °C 내지 300 °C, 약 170 °C 내지 280 °C, 약 170 °C 내지 260 °C, 약 170 °C 내지 240 °C, 약 170 °C 내지 220 °C 또는 약 200 °C 내지 220 °C에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스의 반응은 특정 온도범위에서 활성이 우수하며 특히 약 200 °C 내지 220 °C에서 반응이 수행될 경우 가장 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 합성가스에서 상기 일산화탄소 : 수소의 물비는 약 1 : 10 내지 5 : 1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 합성가스에서 상기 일산화탄소 : 수소의 물비는 약 1 : 10 내지 5 : 1, 약 1 : 10 내지 4 : 1, 약 1 : 10 내지 3 : 1, 약 1 : 10 내지 2 : 1, 약 1 : 10 내지 1 : 1, 약 1 : 5 내지 5 : 1, 약 1 : 5 내지 4 : 1, 약 1 : 5 내지 3 : 1, 약 1 : 5 내지 2 : 1, 약 1 : 5 내지 1 : 1, 약 1 : 2 내지 5 : 1, 약 1 : 2 내지 4 : 1, 약 1 : 2 내지 3 : 1, 약 1 : 2 내지 2 : 1 또는 약 1 : 2 내지 1 : 1일 수 있다. 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스에서의 일산화탄소와 수소의 물비는 특정 비율 범위에서 활성이 우수하며, 특히 상기 일산화탄소 : 수소의 물비가 약 1 : 2 내지 1 : 1에서 반응이 수행될 경우 가장 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스 내의 일산화탄소와 수소의 반응은, 상기 반응기에 물을 추가 포함하는 환경에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 물은 상기 불균일계 촉매 하에서 상기 합성가스의 반응에 있어서 활성 증진제의 역할을 할 수 있으며, 상기 물이 전혀 없는 경우에는 합성가스의 전환율이 매우 낮게 나타나며, 반대로 상기 물이 지나치게 많은 경우에는 촉매 활성이 떨어져 효과가 미미하게 나타나는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 0.1 부피% 내지 10 부피%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 물의 함량은 상기 합성가스 부피에 대해 약 0.1 부피% 내지 10 부피%, 약 0.1 부피% 내지 9 부피%, 약 0.1 부피% 내지 8 부피%, 약 1 부피% 내지 10 부피%, 약 1 부피% 내지 9 부피%, 약 1 부피% 내지 8 부피%, 약 2 부피% 내지 10 부피%, 약 2 부피% 내지 9 부피%, 약 2 부피% 내지 8 부피%, 약 3 부피% 내지 9 부피%, 약 3 부피% 내지 8 부피%, 약 4 부피% 내지 10 부피%, 약 4 부피% 내지 9

부피%, 약 4 부피% 내지 8 부피%, 약 5 부피% 내지 10 부피%, 약 5 부피% 내지 9 부피% 또는 약 5 부피% 내지 8 부피%일 수 있다. 상기 물은 활성 증진제의 역할을 할 수 있으며, 상기 물이 전혀 없는 경우에는 합성가스의 전환율이 매우 낮게 나타나며, 반대로 상기 물이 지나치게 많은 경우에는 촉매 활성이 떨어져 효과가 미미하게 나타나는 문제점이 발생할 수 있다.

[0048] 제 1 측면 내지 제 4 측면에 있어서, 서로 공통될 수 있는 내용은 그 기재가 생략되었더라도 모두 적용될 수 있다.

[0050] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0052] [실시예]

[0053] 실시예 1: 지르코니아에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/ZrO₂)

[0054] 0.04 mmol의 Zr(NO₃)₄·5H₂O와 0.4 mmol의 요소(urea)를 200 mL의 증류수에 녹인 후, 혼합용액을 250 mL 테플론으로 채운 플라스크에 옮기고 160 °C에서 12시간 수열 반응시켜 지르코니아(ZrO₂) 지지체를 합성하였다. 상기 합성한 지르코니아는 물과 에탄올로 세척을 수행하고 건조과정을 거친 후, 400 °C에서 4시간 소성시킨 후에 지지체로 사용하였다.

[0055] 루테튬 전구체인 트리루테튬도데카카르보닐 (triruthenium dodecacarbonyl; Ru₃(CO)₁₂)을 테트라하이드로푸란(THF)에 녹인 용액에 상기 지르코니아 지지체를 넣고 12 시간 동안 교반 해준 후, 진공에서 테트라하이드로푸란을 제거하여 지르코니아 지지체에 루테튬을 함침시켰다. 함침 후 불활성 기체 환경에서 2 °C/min의 속도로 온도를 올려 350 °C에서 5시간 동안 소성시킴으로써 루테튬이 지르코니아에 담지된 Ru/ZrO₂ 촉매를 얻었다. 이때, 사용한 루테튬 전구체는 지르코니아 100 중량부에 대해 2 중량부가 되도록 하였다. X-선 분말 회절 스펙트럼 및 TEM 사진을 통해 Ru/ZrO₂ 촉매를 확인하여 본 결과, 지르코니아 지지체에 루테튬이 고르게 분산되어 담지된 것을 확인할 수 있으며, 특히 도 3을 통해 지르코니아 및 산소를 포함하는 지지체가 촉매 전체에서 관찰되며 루테튬 입자가 서로 뭉치지 않고 지르코니아 지지체 전체에 걸쳐 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다 (도 1 내지 3).

[0057] 실시예 2: 세리아에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/CeO₂)

[0058] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 세리아에 담지된 루테튬 촉매를 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한 지르코니아 지지체를 세리아(CeO₂) 지지체로 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 루테튬이 담지된 촉매를 제조하였다. 이때 지지체로 사용한 세리아는 평균 크기가 20 nm 정도를 갖는 나노 입자를 사용하였다. 상기 실시예 2의 방법으로 제조된 촉매는 Ru/CeO₂로 표기하였다.

[0060] 실시예 3: 이산화티타늄에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/TiO₂)

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화티타늄에 담지된 루테튬 촉매를 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한 지르코니아 지지체를 이산화티타늄(TiO₂)으로 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 루테튬이 담지된 촉매를 제조하였다. 이때 지지체로 사용한 이산화티타늄은 상용으로 구매한 분말을 그대로 사용하였다. 상기 실시예 3의 방법으로 제조된 촉매는 Ru/TiO₂로 표기하였다.

[0063] 실시예 4: 알루미늄에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/Al₂O₃)

[0064] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 알루미늄에 담지된 루테튬 촉매를 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한 지르

코니아 지지체를 알루미늄(Al_2O_3)로 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 루테튬이 담지된 촉매를 제조하였다. 이때 지지체로 사용한 알루미늄은 알드리치에서 구매한 것을 직접 사용하였다. 상기 실시예 4의 방법으로 제조된 촉매는 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표기하였다.

실시예 5: 실리카에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/SiO_2)

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리카에 담지된 루테튬 촉매를 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한 지르코니아 지지체를 실리카(SiO_2)로 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 루테튬이 담지된 촉매를 제조하였다. 이때 지지체로 사용한 실리카는 알드리치에서 구매한 것을 직접 사용하였다. 상기 실시예 5의 방법으로 제조된 촉매는 Ru/SiO_2 로 표기하였다

실시예 6: 활성탄에 담지된 루테튬 촉매 제조(Ru/AC)

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄에 담지된 루테튬 촉매를 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한 지르코니아 지지체를 활성탄(activated carbon)으로 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 루테튬이 담지된 촉매를 제조하였다. 이때 지지체로 사용한 활성탄은 알드리치에서 구매한 것을 직접 사용하였다. 상기 실시예 6의 방법으로 제조된 촉매는 Ru/AC 로 표기하였다

실험예 1: 실시예 1 내지 6 촉매를 이용하여 지지체 종류에 따른 C_2 함산소화합물의 생성 확인

파이렉스 유리 용기가 들어있는 50 mL 용량의 고압 반응기(Autoclave)에서 상기의 실시예 1 내지 6에서 제조한 루테튬이 담지된 촉매를 사용하여 합성가스(수소 가스 및 일산화탄소)로부터 아세트산과 에탄올을 제조하는 반응을 수행하였다. 반응물로는 6.7 부피%의 증류수 및 0.02 g의 상기 루테튬이 담지된 촉매를 사용하였다. 고압 조건에서 진행되는 반응의 분위기 조성을 위하여 반응물인 일산화탄소와 수소와의 몰비를 1:1로 맞춘 혼합가스 형태로 40 bar까지 주입하여 반응을 준비하였다. 이후 반응기 내부 온도가 반응 온도인 200 °C에 도달한 뒤 승온을 종료하고 수소화 반응을 실시하였다. 상기의 반응은 반응물인 일산화탄소의 전환율이 일정 수준에서 안정화되는 시각인 반응 시작 후 3시간 때의 생성물을 채취하여 CO 전환율 및 C_2 생성물 선택도를 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다. CO 전환율(%)은 촉매 1 g당 CO 전환율을 의미한다.

[표 1]

촉매	CO 전환율(%)	C_2 선택도(wt%)	생성물($\mu\text{mol/g}$)			
			$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	HCOOH
Ru/CeO_2	7.92	87.18	527.78	288.06	674.97	0.00
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11.80	78.05	743.90	750.54	886.03	0.00
Ru/AC	12.18	39.16	0.00	0.00	1164.63	1811.13
Ru/TiO_2	11.46	100.00	716.88	0.00	1232.17	0.00
Ru/SiO_2	16.72	48.83	329.67	155.92	1485.44	1900.15
Ru/ZrO_2	19.32	94.19	1455.29	316.38	1671.17	0.00

상기 표 1을 통해, 세리아, 알루미늄, 활성탄, 이산화티타늄 및 실리카 및 지르코니아 지지체에서 모두 우수한 CO 전환율이 나타남을 확인할 수 있으며, 특히 지르코니아 지지체에서 가장 CO 전환율이 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한, C_2 선택도에서도 상기 지지체 모두에서 우수한 것을 확인할 수 있으며, 특히 세리아, 알루미늄, 이산화티타늄 및 지르코니아 지지체에서 매우 우수한 C_2 선택도가 나타남을 확인할 있었다.

실험예 2: 실시예 1 촉매를 이용하여 물의 양에 따른 C_2 함산소화합물의 생성 확인

[0080] 파이렉스 유리 용기가 들어있는 50 mL 용량의 고압 반응기(Autoclave)에서 상기의 실시예 1에서 제조한 루테튬이 담지된 촉매를 사용하여 합성가스(수소 가스 및 일산화탄소)로부터 아세트산과 에탄올을 제조하는 반응을 수행하였다. 반응물로는 50 mg의 상기 루테튬이 담지된 촉매 및 합성가스에 대한 각각 2.2 부피%, 4.4 부피%, 6.7 부피% 및 8.9 부피%의 증류수를 사용하였다. 고압 조건에서 진행되는 반응의 분위기 조성을 위하여 반응물인 일산화탄소와 수소와의 몰비를 1:1로 맞춘 혼합가스 형태로 40 bar까지 주입하여 반응을 준비하였다. 이후 반응기 내부 온도가 반응 온도인 200 °C에 도달한 뒤 승온을 종료하고 수소화 반응을 실시하였다. 상기의 반응은 반응물인 일산화탄소의 전환율이 일정 수준에서 안정화되는 시각인 반응 시작 후 2시간 때의 생성물을 채취하여 CO 전환율 및 C₂ 생성물 선택도를 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 2와 같다. CO 전환율(%)은 촉매 1 g당 CO 전환율을 의미한다.

[0081] [표 2]

촉매	H ₂ O (vol%)	CO 전환율(%)	C ₂ 선택도(wt%)	생성물(μmol/g)			
				CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOH
Ru/ZrO ₂	2.2	2.67	98.98	292.99	64.56	129.31	0.00
Ru/ZrO ₂	4.4	8.30	88.46	736.06	280.13	534.40	0.00
Ru/ZrO ₂	6.7	19.32	94.19	1455.29	316.38	1671.17	0.00
Ru/ZrO ₂	8.9	4.02	0.00	0.00	0.00	0.00	1366.37

[0082]

[0084] 상기 표 2를 통해, 물의 양이 증가할수록 CO 전환율이 올라가고 우수한 C₂ 선택도가 유지되는 것을 확인할 수 있으나, 8.9 부피% 이상에서는 오히려 CO 전환율이 떨어짐을 확인할 수 있었고, 8 부피%까지 우수함을 확인하였다. 따라서, 촉매와 함께 사용되는 물이 추가로 사용될 경우 합성가스의 수소화 반응의 활성도가 올라감을 확인할 수 있으나, 지나치게 그 양이 추가될 경우에는 오히려 수소화 반응정도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 이로써 Ru/ZrO₂ 촉매를 사용할 때의 최적의 물의 부피 함량은 2 부피% 내지 8 부피%임을 확인할 수 있었다.

[0086] 실험예 3: 실시예 1 촉매를 이용하여 일산화탄소와 수소의 몰비에 따른 C₂ 합산화합물의 생성 확인

[0087] 파이렉스 유리 용기가 들어있는 50 mL 용량의 고압 반응기(Autoclave)에서 상기의 실시예 1에서 제조한 루테튬이 담지된 촉매를 사용하여 합성가스(수소 가스 및 일산화탄소)로부터 아세트산과 에탄올을 제조하는 반응을 수행하였다. 반응물로는 50 mg의 상기 루테튬이 담지된 촉매 및 6.7 부피%의 증류수를 사용하였다. 고압 조건에서 진행되는 반응의 분위기 조성을 위하여 반응물인 일산화탄소와 수소의 몰비(일산화탄소:수소)를 각각 1:1, 1:2 및 1:3으로 맞춘 혼합가스 형태로 40 bar까지 주입하여 반응을 준비하였다. 이후 반응기 내부 온도가 반응 온도인 200 °C에 도달한 뒤 승온을 종료하고 수소화 반응을 실시하였다. 상기의 반응은 반응물인 일산화탄소의 전환율이 일정 수준에서 안정화되는 시각인 반응 시작 후 2시간 때의 생성물을 채취하여 CO 전환율 및 C₂ 생성물 선택도를 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 3과 같다. CO 전환율(%)은 촉매 1 g당 CO 전환율을 의미한다.

[0088] [표 3]

촉매	CO/H ₂	CO 전환율(%)	C ₂ 선택도(wt%)	생성물(μmol/g)			
				CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOH
Ru/ZrO ₂	1	19.32	94.19	1455.29	316.38	1671.17	0.00
Ru/ZrO ₂	0.5	27.19	40.04	689.87	524.02	1156.18	2716.17
Ru/ZrO ₂	0.33	26.69	33.36	635.84	448.51	1502.32	4348.22

[0089]

[0091] 상기 표 3를 통해, 일산화탄소와 수소의 몰비 1에서 우수한 CO 전환율 및 우수한 C₂ 선택도 모두가 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, Ru/ZrO₂ 촉매를 사용할 때의 최적의 일산화탄소와 수소의 몰비는 0.5 내지 1임을 확인할 수 있었다.

[0093] 실험예 4: 실시예 1 촉매를 이용하여 수소화 반응 온도에 따른 C₂ 합산소화합물의 생성 확인

[0094] 파이렉스 유리 용기가 들어있는 50 mL 용량의 고압 반응기(Autoclave)에서 상기의 실시예 1에서 제조한 루테튬이 담지된 촉매를 사용하여 합성가스(수소 가스 및 일산화탄소)로부터 아세트산과 에탄올을 제조하는 반응을 수행하였다. 반응물로는 50 mg의 상기 루테튬이 담지된 촉매 및 6.7 부피%의 증류수를 사용하였다. 고압 조건에서 진행되는 반응의 분위기 조성을 위하여 반응물인 일산화탄소와 수소와의 몰비를 1:1로 맞춘 혼합가스 형태로 40 bar까지 주입하여 반응을 준비하였다. 이후 반응기 내부 온도를 각각 180℃, 200℃ 및 220℃에 도달한 뒤 승온을 종료하고 수소화 반응을 실시하였다. 상기의 반응은 반응물인 일산화탄소의 전환율이 일정 수준에서 안정화되는 시각인 반응 시작 후 2시간 때의 생성물을 채취하여 CO 전환율 및 C₂ 생성물 선택도를 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 4와 같다. CO 전환율(%)은 촉매 1 g당 CO 전환율을 의미한다.

[0095] [표 4]

촉매	반응 온도(℃)	C ₂ 선택도(wt%)	생성물(μmol/g)			
			CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOH
Ru/ZrO ₂	180	43.27	878.97	0.00	1173.07	3042.58
Ru/ZrO ₂	200	94.19	1455.29	316.38	1671.17	0.00
Ru/ZrO ₂	220	74.61	779.92	1005.38	1037.99	0.00

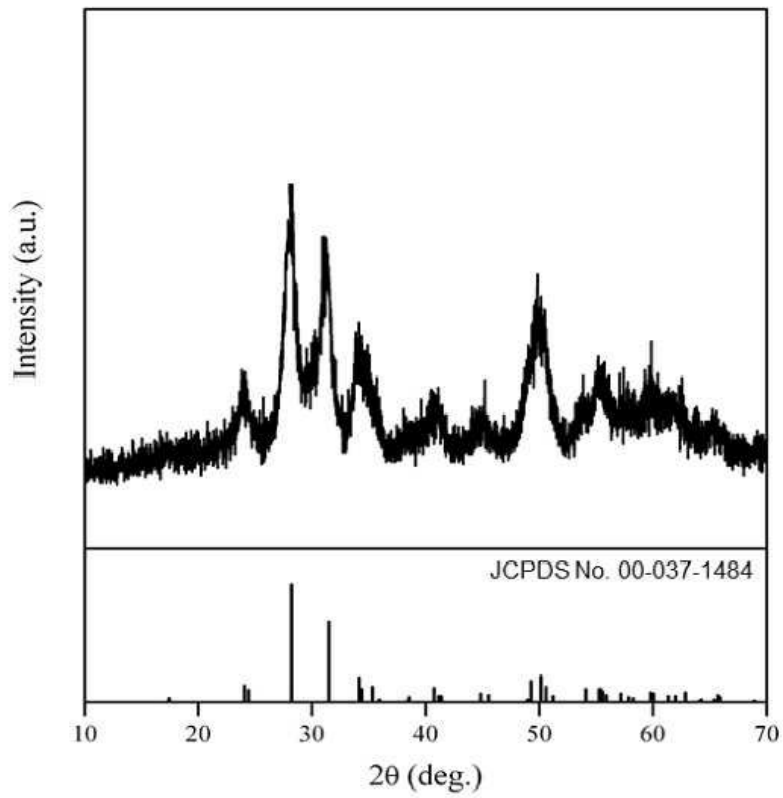
[0098] 상기 표 4를 통해, 합성가스의 수소화 반응은 반응 온도 200℃에서 가장 우수한 C₂ 선택도가 나타남을 확인하였다. 이로써, Ru/ZrO₂ 촉매를 사용할 때의 합성가스의 수소화 반응의 최적의 온도는 180℃ 내지 220℃이며, 가장 우수한 온도는 200℃임을 알 수 있었다.

[0100] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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.

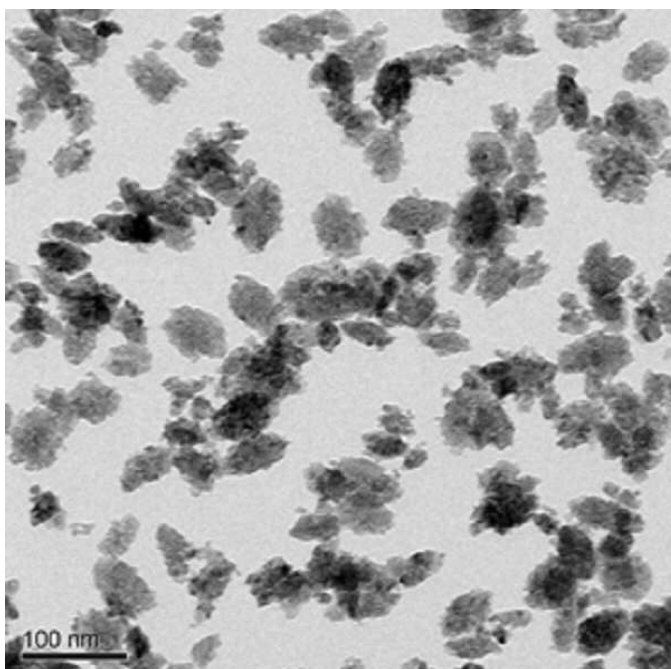
[0101] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

