

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 8월 4일 (04.08.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/164121 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/16 (2006.01) B01J 23/656 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C07C 29/149 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C07C 35/14 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/000997

(22) 국제출원일: 2022년 1월 19일 (19.01.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0013970 2021년 2월 1일 (01.02.2021) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]: 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김정권 (KIM, Jeong Kwon): 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 전봉식 (JEON, Bong Sik): 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김창덕 (KIM, Chang Deok): 06131 서울시 강남구 논현로 522, 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

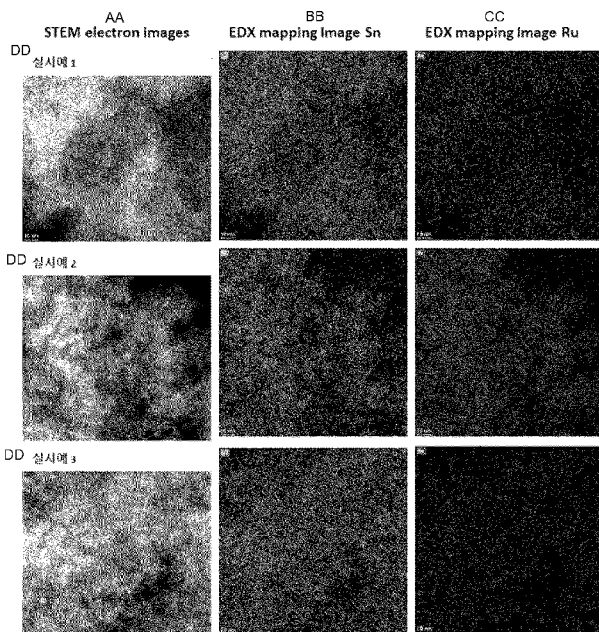
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,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

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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HETEROGENEOUS METAL HYDROGENATION CATALYST

(54) 발명의 명칭: 이종금속 수소화 촉매의 제조 방법



AA ... STEM electron images
BB ... EDX mapping image Sn
CC ... EDX mapping image Ru
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a heterogeneous metal hydrogenation catalyst. More specifically, the present invention is characterized in that when the hydrogenation catalyst is reduced using a specific reducing gas in a proper reducing condition, the hydrogenation reaction of the catalyst is improved.

(57) 요약서: 이종금속 수소화 촉매의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 특정 환원가스를 이용하여 적절한 환원 조건으로 상기 수소화 촉매를 환원시키는 경우, 상기 촉매의 수소화 반응이 향상되는 것에 특징이 있다.



WO 2022/164121 A1

명세서

발명의 명칭: 이종금속 수소화 촉매의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이종금속 수소화 촉매의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 특정 환원가스를 이용하여 적절한 환원조건으로 상기 수소화 촉매를 환원시키는 경우, 상기 촉매의 수소화 반응이 향상되는 것에 특징이 있다.

배경기술

- [2] 불균일계(heterogeneous) 수소화 촉매는 활성 금속의 담지 및 건조 후에 환원 및 부동화 순서로 촉매를 제조할 수 있다. 촉매적 활성을 갖기 위해서는 담지된 금속 화합물(Metal compound) 형태의 활성 금속 성분이 금속(Metal)으로 환원되는 촉매 활성화(activation)가 수반되어야 한다. 촉매의 활성화는 습식 환원 방법(slurry reduction method)과 건식 환원 방법(thermal reduction method)을 사용하여 반응 전 활성 금속 성분을 환원하여 사용할 수 있다.
- [3] 습식 환원은 높은 수소 함량을 갖는 hydrazine hydrate($N_2H_4 \cdot H_2O$), sodium borohydride($NaBH_4$) 등을 환원제로 사용하여 비교적 낮은 온도에서 단시간에 금속을 환원시킬 수 있는 장점이 있다. 촉매의 환원제로 hydrazine hydrate($N_2H_4 \cdot H_2O$)은 높은 환원 포텐셜을 갖고 있어 적은 양으로도 높은 환원 효과를 얻을 수 있지만, 호흡기 독성 및 환경 오염 문제를 유발할 수 있는 단점이 있다. 중국등록특허 제102580732호(북경화공대학)에서는 Dicarboxylic acid 전환 촉매로 Ru-Pt-Sn/ Al_2O_3 를 제시하고 있으며, 촉매의 환원에는 $NaBH_4$ 를 사용한 습식 환원법을 사용하였다. 높은 수소 함량을 갖는 $NaBH_4$ 는 수용액에 가수분해되어 수소를 발생하고 이를 통해 금속 화합물을 환원하는 것을 특징으로 한다. 그러나, $NaBH_4$ 가수분해 후 생성되는 Na, B 등은 금속과 결합력이 강해 촉매독(poison)으로 작용하여 촉매의 활성을 감소시킬 수 있다.
- [4] 반면, 건식 환원은 주로 열을 가한 상태에서 환원 기체를 시료에 공급하여 금속염(metal salt)을 금속으로 환원시키는 방법으로 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 등이 환원제(reducing agent)로 사용되며, 수소 가스가 주로 사용된다. 공기와의 특정 혼합비에서 농축된 수소는 폭연(Deflagration) 또는 폭발(Explosion) 등의 위험성을 갖고 있다. 따라서, 상업 공정에서 안전하게 운용하기 위해 수소와 비활성 기체의 혼합물로 수소 기준으로 약 2 내지 10% 조성을 사용하는 것이 일반적이다.
- [5] 이종 금속 촉매의 경우 두 금속간의 열역학적 특성이 상이하여 건식 환원 방법을 적용함에 있어 적절한 환원 조건이 필요하다. 선행 문헌에 따르면 환원 온도, 환원 가스의 조성에 따라 이종의 금속의 환원 정도가 다르며, 두 금속이 alloy를 형성할 때, 환원 조건에 따라 서로 다른 비율의 alloy phase가 형성되어

촉매의 성능에 영향을 미친다고 보고하고 있다 (Appl. Catal. A-Gen 315 (2006) 58-67).

- [6] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 연구하던 중, 특정 환원가스를 이용하여 적절한 환원조건으로 이종금속 수소화 촉매를 환원시킬 경우, 상기 수소화 촉매를 이용하면 효율적으로 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 전환시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

[8]

- [9] 또한, 상기 활성화된 이종금속 수소화 촉매를 이용하여 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [10] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은,

- [11] 이종의 금속 화합물이 담체에 담지된 촉매 전구체를 반응기에 충전시키는 단계; 및 상기 반응기를 승온 하며, 동시에 환원가스를 공급하여 상기 촉매 전구체를 환원시키는 단계;를 포함하는 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법을 제공한다.

- [12] 상기 이종의 금속 화합물은 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 것이고, 상기 제1 금속은 Ru, Pt, Pd, Rh 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것이고, 상기 제2 금속은 Sn, Fe, Ga, Re 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

- [13] 상기 제1 금속 및 제2 금속의 몰비율은 1: 0.5 내지 3인 것일 수 있다.

- [14] 상기 담체는 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 지르코니아(ZrO₂), 티타니아(TiO₂), 탄소(carbon) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

- [15] 상기 탄소(carbon)는 활성탄, 카본블랙, 흑연, 그래핀, OMC(ordered mesoporous carbon), 탄소나노튜브(CNT) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

- [16] 상기 이종의 금속 함량은 상기 담체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 20 중량부인 것일 수 있다.

- [17] 상기 승온은 1°C/min 내지 15°C/min의 속도로 수행되는 것일 수 있다.

- [18] 상기 환원은 Fixed bed type, Fluidized bed type, Moving bed type 또는 static box type의 kiln, furnace 또는 reactor 등에서 수행될 수 있다.

- [19] 상기 환원가스는 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 암모니아(NH₃), 황화수소(H₂S) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 상기 승온 중 환원가스의 공급량은 상기 촉매 전구체 단위 질량당 포함된 금속 화합물의 몰수 이상인 것일 수 있다.
- [21] 상기 이종 금속 수소화 촉매의 환원 방법은, 반응기를 승온하며 상기 촉매 전구체를 환원시키는 단계; 이후에, 상기 반응기의 온도를 유지시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 상기 유지되는 반응기의 온도는 200°C 내지 500°C인 것일 수 있다.
- [23] 상기 반응기의 승온 및 유지는 30 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [24] 상기 이종금속 촉매는 수소화 반응에 사용되는 것일 수 있다.
- [25] 상기 수소화 반응은 카르복실산 작용기, 알데히드 작용기 또는 케톤 작용기를 알코올 작용기로 환원하는 것일 수 있다.
- [26] 상기 수소화 반응은 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 환원하는 것일 수 있다.
- [27]
- [28] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은,
- [29] 상기 활성화된 이종금속 촉매를 이용하여 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)의 수소화 반응을 수행하여 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법을 제공한다.
- [30] 상기 제조되는 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)의 수율은 70% 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [31] 이상과 같은 본 발명에 따른 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법에 따르면, 이종의 금속 화합물을 금속으로 환원하는 과정에서 발생할 수 있는 활성금속의 편석(segregation), 소결(sintering) 및 침출(leaching out)의 제어가 가능하여, 고른 합금상태(alloy status)의 활성금속이 담지된 이종금속 수소화 촉매를 수득할 수 있다.
- [32] 또한, 상기 이종금속 촉매의 환원 방법을 통해 환원된 촉매는 효율적으로 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 환원시키는 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이종금속 촉매의 STEM-EDX 분석 결과를 나타낸 사진이다.
- [34] 도 2는 본 발명의 비교예에 따른 이종금속 촉매의 STEM-EDX 분석 결과를 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구범위에 의해 정의될 뿐이다.
- [36] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 ‘포함’한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [37]
- [38] 본원의 제 1 측면은,
- [39] 이종의 금속 화합물이 담체에 담지된 촉매 전구체를 반응기에 충전시키는 단계; 및 상기 반응기를 승온하며, 동시에 환원가스를 공급하여 상기 촉매 전구체에 포함된 이종의 금속 화합물을 금속으로 환원시키는 단계;를 포함하는 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법을 제공한다.
- [40] 본 발명에 따른 구체적인 설명을 하기에 앞서, 이종금속 수소화 촉매(bimetallic hydrogenation catalyst)는 그 목적에 따라 활성금속의 형태(morphology), 비율(ratio), 균일도(dispersion)가 촉매 활성과 밀접한 상관관계를 갖는다 (Appl. Catal. A-Gen. 318 (2007) 70-78). 이종금속 수소화 촉매는 이종의 활성 금속의 역할이 다른 이원 기능(bifunctional) 촉매로서, 의도적으로 산소 친화도가 높은 금속(예를 들어, Sn, Re, Ga, Fe 등)을 귀금속과 합금상태(alloy status)로 만들어 전자 앙상블 효과(electronic ensemble effects)를 유도하여 카르복실산 작용기(carboxylic acid group) 또는 카보닐 작용기(carbonyl group)의 수소화 반응을 효과적으로 수행한다. 따라서, 우수한 촉매 활성을 갖는 촉매를 얻기 위해서는 적절한 활성 금속의 디자인(design)이 필요하다 (Appl. Catal. A-Gen. 318 (2007) 70-78).
- [41] 한편, 담지된 촉매 전구체가 수소화 반응의 활성(activity)을 갖기 위해서는 이종의 금속 화합물이 금속으로 환원되는 환원 과정이 필요하다. 담지 촉매의 경우 보통 목적하는 환원 온도까지 수소를 포함한 혼합 가스를 흘려주며 온도를 승온 하는 건식 환원 방법을 사용하는데, 승온 과정에서 불충분한 환원조건을 사용할 경우 디자인(design)한 촉매 물성 및 성능을 얻을 수 없다. 목적 환원 온도까지 급격하게 승온하거나 목적 환원 온도가 과도하게 높을 경우 환원 중 금속 입자가 표면에서 서로 이동하거나 뭉쳐져 입자가 성장(소결, sintering)하는 결과를 야기하여 반응에 참여하는 활성 금속의 유효 반응 표면적이 감소할 수 있기 때문에 금속 종에 따른 적절한 환원 조건이 필수적이다(J. A. Anderson et al. “Supported Metals in Catalysis”, Imperial college press).

- [42] 이에, 본 발명에서는 특정 환원가스를 이용하여 적절한 환원조건으로 이중금속 수소화 촉매를 환원시킴으로써 상기한 문제를 해결하고자 한다.
- [43]
- [44] 이하, 본원의 제 1 측면에 따른 이중금속 수소화 촉매의 환원 방법을 단계 별로 상세히 설명하도록 한다.
- [45]
- [46] 우선, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중금속 수소화 촉매의 환원 방법은 이중의 금속 화합물이 담체에 담지된 촉매 전구체를 반응기에 충전시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중의 금속 화합물은 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 것일 수 있으며, 이때, 상기 제1 금속은 Ru, Pt, Pd, Rh 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제2 금속은 Sn, Fe, Ga, Re 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 금속 및 제2 금속의 몰비율은 1: 0.5 내지 3인 것일 수 있으며, 바람직하게는 동일한 몰비율인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 환원 후 동일한 몰비율로 제공되는 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 금속 1 몰 대비 상기 제2 금속 몰비율이 0.5 몰 미만인 경우 카르복실산 작용기(carboxylic acid group)의 활성화(activation)가 억제되어 목적으로 하는 생성물의 선택도를 얻기 힘들 수 있으며, 3 몰을 초과할 경우 수소화 반응에 참여하는 금속-수소화물(metal-hydride) 생성이 억제되어 상기 촉매를 수소화 반응 용도로 사용하기 적합하지 않은 문제가 발생할 수 있다.
- [48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 금속 및 제2 금속은 활성금속으로서 금속결정크기(metal crystallite size)가 1 nm 내지 20 nm인 것일 수 있으며, 바람직하게는 1 nm 내지 15 nm인 것일 수 있다. 이때, 상기 결정크기가 20 nm를 초과할 경우 높은 전환율을 기대하기 어렵다.
- [49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 담체는 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 티타니아(TiO_2), 탄소(Carbon) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게 탄소(Carbon)를 포함하는 것일 수 있다. 한편, 상기 탄소(Carbon)는 활성탄, 카본블랙, 흑연, 그래핀, OMC(ordered mesoporous carbon), 탄소나노튜브(CNT) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 담체에서 상기 탄소는 전체 기공 중 기공의 크기가 2 nm 내지 50 nm인 메조기공의 부피 비율이 50% 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 탄소 담체에서 상기 탄소는 전체 기공 중 메조기공의 부피 비율이 70% 이상이며, 더욱 바람직하게는 상기 탄소 담체에서 상기 탄소는 전체 기공 중 메조기공의 부피 비율이 75% 이상일 수 있다. 이때, 상기 메조기공의 부피 비율이 50% 미만인 경우에는 반응물 및 생성물의 탄소 담체 내 미시적 물질전달 속도 문제가 있을 수 있고, 상기 기공의 평균 크기가 50 nm 초과인

경우에는 담체의 물리적 강도가 약한 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위가 적합한 것일 수 있다.

[51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소는 비표면적(BET)이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위를 포함하는 활성탄(activated carbon)을 포함하는 것일 수 있다.

바람직하게, 상기 탄소는 비표면적(BET)이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위를 포함하는 활성탄(activated carbon)을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 탄소의 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 경우에는 활성금속의 고분산이 어려운 문제가 있을 수 있고, 상기 탄소의 비표면적인 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하는 경우에는 메조기공의 비율이 낮아지는 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위가 적합한 것일 수 있다.

[52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 담체는 중간 크기의 메조 다공성 이외에 마이크로기공(micropore)을 적정 비율로 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게 전체 기공 중 마이크로기공(micropore)의 부피 비율이 0 내지 25%인 것일 수 있다. 이때, 상기 마이크로기공의 부피 비율이 25%를 초과하는 경우 반응물 및 생성물의 탄소 담체 내 미시적 물질전달 속도 문제가 있을 수 있으므로 상기의 범위가 적합한 것일 수 있다.

[53]

[54] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이종의 금속 함량은 상기 담체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 20 중량부인 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 제1 금속의 함량은 상기 담체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 10 중량부일 수 있고, 바람직하게는 3 중량부 내지 7 중량부인 것일 수 있다. 상기 이종의 금속의 함량이 상기 담체 100 중량부 대비 1 중량부 미만일 경우 반응의 전환효율이 떨어지거나 목적 생성물의 선택도가 저하되어 공정상에서의 분리, 회수 비용이 과다하게 발생될 수 있으며, 20 중량부를 초과할 경우 높은 부산물의 발생으로 인해 효율적이지 못한 문제가 발생할 수 있다.

[55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 촉매는 평균입자크기(d_{50})가 $3 \mu\text{m}$ 내지 $50 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 촉매 입자크기가 상기 범위 미만인 경우 촉매가 여과막을 통과하여 촉매의 손실을 일으켜 생성물의 순도 및 촉매 손실에 따른 비용상의 문제가 발생할 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 반응 medium에서의 분산도가 낮아져 수소화 반응의 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 촉매의 활성금속은 균일한 혼합상(miscible phase)을 이루는 것일 수 있다. 이때, 상기 이종의 활성금속이 예를 들어, 루테튬(Ru) 및 주석(Sn)일 경우, 상기 Ru 및 Sn은 독립적으로 존재하지 않고, 균일한 혼합상을 이루고 있는 것일 수 있다.

[57] 이와 관련하여, 이종금속 수소화 촉매에서 금속의 균일한 조성은 촉매 활성과 상관관계를 갖는다는 문헌 보고가 있다(J.Mol.Catal A Chem 2015, 410, 184). 따라서, 동일한 금속 담지량에서 우수한 촉매 활성을 얻기 위해서는 두 금속간의 높은 균일도가 필수적이다. 이종금속 수소화 촉매 상에서 제 1금속은 수소를

흡착하여 금속-수소화합물(metal-hydride)을 생성하는 역할을 하며, 제 2금속은 루이스 산점(Lewis acid)으로 작용하여 carbonyl group을 polarize 하는 역할을 한다. 이후, 금속-수소화합물(metal-hydride)이 활성화된 carbonyl group에 흡착하여 알코올로 전환되므로, 효율적인 carbonyl group의 환원을 위해서는 이종금속 활성상의 균일성이 반드시 요구된다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 균일한 조성의 이종 금속 활성상을 제공하여, 반응의 효율을 향상시키는 것일 수 있다.

[58]

[59] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 촉매의 환원 방법은 상기 반응기를 승온하며, 동시에 환원가스를 공급하여 상기 촉매에 포함된 이종의 금속 화합물을 금속으로 환원시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[60] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원가스는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 암모니아(NH_3), 황화수소(H_2S) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게 높은 환원 포텐셜을 갖는 수소(H_2)를 포함하는 것일 수 있다.

[61] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 승온은 $1^\circ C/min$ 내지 $15^\circ C/min$ 의 속도로 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게 $1^\circ C/min$ 내지 $5^\circ C/min$ 의 속도로 수행되는 것일 수 있다. 상기 승온 속도가 $1^\circ C/min$ 미만일 경우 목적온도까지의 열처리 시간이 오래 걸려 비효율적이며, $15^\circ C/min$ 초과일 경우 불충분한 환원조건에서 급격한 열원 공급으로 인해 금속의 소결(sintering) 현상이 가속화되는 문제가 발생할 수 있다.

[62] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 환원가스의 유입 및 배출이 용이해야 하며, 승온과 동시에 환원 가스의 공급이 가능해야 하기 때문에 Fixed bed type, Fluidized bed type, Moving bed type 또는 static box type의 kiln, furnace 또는 reactor 등에서 수행되는 것이 바람직 하다.

[63] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 승온 중 환원가스의 공급량은 상기 이종금속 수소화 촉매의 단위 질량당 포함된 금속 화합물의 몰수 이상인 것일 수 있다. 환원가스의 공급량이 상기 이종금속 수소화 촉매의 단위 질량당 포함된 금속 화합물의 몰수 미만이거나 투입되지 않을 경우, 승온 중 열처리 과정에서 이종금속의 합금(alloy)이 형성되지 않고 편석(segregation)될 수 있으며, 금속의 침출(leaching out)이 발생하여 목적하는 디자인(design)의 촉매가 수득되지 않을 수 있다. 또한, 불충분한 환원조건은 금속 화합물의 리간드(ligand) 등을 효과적으로 제거하지 못하여 반응효율을 저하시키며 부반응을 일으킬 수 있다.

[64]

[65] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 촉매의 환원 방법은 반응기를 승온하며 상기 이종의 금속 화합물을 환원시키는 단계; 이후에, 상기 반응기의 온도를 유지시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[66] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유지되는 반응기의 온도는 $200^\circ C$ 내지

500°C인 것일 수 있으며, 바람직하게 350°C 내지 450°C인 것일 수 있다. 이때, 상기 승온 후 반응기의 온도를 유지하는 단계는 이중금속 수소화 촉매의 환원을 완료시키기 위해 수행하는 것일 수 있다. 한편, 상기 환원온도가 200°C 미만일 경우 이중의 금속 화합물의 리간드(ligand)가 불충분하게 제거되어 금속이 완전히 환원되지 않아 부반응을 초래할 수 있으며, 500°C 초과일 경우 금속의 소결(sintering) 현상을 가속화하는 문제가 발생할 수 있다.

[67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기의 승온 및 유지는 30 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 이때, 상기 반응기의 승온 및 유지 즉, 열처리 시간이 30 분 미만일 경우 이중금속 수소화 촉매의 환원이 원활히 일어나지 않을 수 있으며, 24 시간을 초과하여도 향상된 환원 효과가 얻어지지 않으므로 경제적으로 불리하다.

[68]

[69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중금속 수소화 촉매는 수소화 반응에 사용되는 것일 수 있다. 이때, 상기 수소화 반응은 카르복실산 작용기, 알데히드 작용기 또는 케톤 작용기를 알코올 작용기로 환원하는 것일 수 있으며, 바람직하게 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 환원하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)을 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)로 환원하는 것일 수 있다.

[70] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카르복실산 작용기를 갖는 카르복실산류는 예를 들어, 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베릭산(suberic acid), 아젤라익산(azelaic acid), 세바식산(sebacic acid), 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), 테레프탈산(terephthalic acid), 포름산, 아세트산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 이소스테아릴산, 올레산, 말레산, 아디프산, 세바크산, 시클로헥산카르복실산, 벤조산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[71] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알데히드 작용기를 갖는 알데히드류는 예를 들어, 포름알데히드, 프로피온알데히드, n-부틸알데히드, 이소부틸알데히드, 발레르알데히드, 2-메틸부틸알데히드, 3-메틸부틸알데히드, 2,2-디메틸프로피온알데히드, 카프론알데히드, 2-메틸발레르알데히드, 3-메틸발레르알데히드, 4-메틸발레르알데히드, 2-에틸부틸알데히드, 2,2-디메틸부틸알데히드, 3,3-디메틸부틸알데히드, 카프릴알데히드, 카프린알데히드, 글루탈디알데히드 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[72] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 케톤 작용기를 갖는 케톤류는 예를 들어,

아세톤, 부타논, 펜타논, 헥사논, 사이클로헥사논, 아세토페논 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[73]

[74] 본원의 제 2 측면은,

[75] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 환원된 이중금속 수소화 촉매를 이용하여 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)의 수소화 반응을 수행하여 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법을 제공한다.

[76] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[77]

[78] 이하, 본원의 제 2 측면에 따른 상기 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법을 상세히 설명하도록 한다.

[79]

[80] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응은 200°C 내지 300°C의 온도에서 2 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있으며, 압력은 50 bar 내지 150 bar의 범위에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 상기 CHDA의 수소화 반응 온도는 200°C 내지 270°C 범위에서 수행되고, 압력은 70 bar 내지 130 bar 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이때, 상기 온도가 180°C 미만인 경우에는 반응속도가 충분하지 않아 목적하는 CHDM 수율보다 낮게 나타날 수 있으며, 300°C를 초과하는 경우에는 반응물 및 생성물의 분해 반응 등의 부반응이 일어날 수 있다. 한편, 상기 압력이 50 bar 미만인 경우에는 CHDA의 수소화 반응 시 반응에 참여하는 수소가 충분히 용매에 존재하지 않아 반응 속도가 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 수소화 반응 압력이 150 bar를 초과하여도 더 이상 반응속도 향상 효과가 얻어지지 않으므로 경제적으로 불리할 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 수소화 반응 온도는 200°C 내지 250°C이고, 반응 압력은 80 bar 내지 110 bar 범위이며, 반응시간은 2 시간 내지 6 시간인 것일 수 있다.

[81] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조되는 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)의 수율은 70% 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게 85% 이상인 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 95% 이상인 것일 수 있다.

[82]

[83] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[84]

[85] 제조예. 촉매 전구체의 제조

[86] 촉매 전구체는 초기 습윤 함침법(incipient-wetness impregnation)을 이용하여 Ru, Sn 금속을 탄소 담체에 담지하여 제조하였다. 초순수에 루테늄 화합물 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)와 주석 화합물을 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 정량하여 용해시킨 후, 상기 용액을 탄소 담체에 동시에 drop-wise로 떨어뜨리며 mortar와 pestle을 사용하여 교반하며 함침(co-impregnation)하였다. 상기 이종의 활성 금속 중 Ru는 탄소 담체 100 중량부 기준으로 5 중량부로 담지 하였으며, Sn의 양은 Ru과 동일한 몰수로 담지되도록 하였다. 이후, 담지된 시료를 100°C의 건조 오븐에서 12 시간 동안 건조시켜 Ru-Sn의 이종금속이 탄소에 담지된 촉매 전구체를 제조하였다.

[87]

[88] 실시예 1. 촉매 전구체의 환원 (5% H₂ 사용)

[89] 상기 제조예에서 제조한 촉매 전구체의 환원을 고정층 반응기(Fixed bed reactor)에서 수행하였다. 환원 장비는 촉매가 장착되는 반응기와 시료의 온도를 조절하는 반응 히터(reactor heater), 가스의 유량을 조절하는 MFC(Mass flow controller)로 구성되었다. 촉매의 환원은 PID-controller를 이용하여 시료를 목적 환원 온도까지 프로그램에 의해 온도를 상승시켰으며 동시에 환원온도까지 환원가스를 흘려주며 열처리 하는 방법으로 수행하였다. 이때, 환원가스는 5% 수소 가스(N_2 balance)를 이용하였으며, 환원온도인 350°C까지 5°C/min으로 승온한 후, 3 시간 동안 유지하였다. 환원 과정 중 승온 단계에서 투입되는 단위 질량의 촉매 전구체당 수소의 유량(flow rate) (F/W: H_2 -ml/min.g-Cat.)을 조절하여 공급하였으며, 투입된 수소의 총량은 하기 표 1에 나타내었다. 환원이 완료된 촉매는 질소 (F/W: 20 ml- N_2 /min.g-Cat.)를 흘리면서 실온으로 냉각하였으며, 실온에서 3% 산소/질소 혼합 가스(F/W: 20ml/min.g-Cat.)를 2 시간 동안 흘리면서 상기 촉매를 부동화 하였다.

[90]

[91] 실시예 2. 촉매 전구체의 환원 (100% H₂ 사용)

[92] 상기 실시예 1에서 환원가스로서 5% 수소 가스 대신 100% pure 수소 가스를 이용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 촉매 전구체의 환원을 수행하였다.

[93]

[94] 실시예 3. 촉매 전구체의 환원 (승온단계에서만 100% H₂ 사용)

[95] 상기 실시예 1에서 환원가스로서 5% 수소 가스 대신 100% pure 수소 가스를 이용하였으며, 승온 단계에서만 이를 공급한 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 촉매 전구체의 환원을 수행하였다.

[96]

구체적으로, 상기 제조예에서 제조한 촉매 전구체를 350°C까지 5°C/min의 온도로 승온하여 3 시간 동안 환원하였다. 이때, 환원 과정 중 pure한 수소를 승온 단계(약 70 분) 동안만 공급하였으며, 유지 단계에서는 질소 가스로 교체하였다. 환원이 완료된 촉매는 질소 (F/W: 20 ml- N_2 /min.g-Cat.)를 흘리면서 실온으로

냉각하였으며, 실온에서 3% 산소/질소 혼합 가스(F/W: 20ml/min.g-Cat.)를 2 시간 동안 흘리면서 상기 촉매를 부동화 하였다.

[97]

[98] **비교예 1. 촉매 전구체의 환원 (100% N₂ 사용)**

[99] 상기 실시예 1에서 환원가스로 5% 수소 가스 대신 100% pure 질소(N₂) 가스를 이용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 촉매 전구체의 환원을 수행하였다.

[100]

[101] **비교예 2. 촉매 전구체의 환원 (100% N₂ / 100% H₂ 사용)**

[102] 상기 제조예에서 제조한 촉매 전구체를 350°C까지 5°C/min의 온도로 승온하여 3 시간 동안 환원하였다. 이때, 환원 과정 중 승온 단계에는 질소를 공급하였으며 350°C 도달 후 가스를 수소로 교체하여 180 분 동안 공급하였다. 환원이 완료된 촉매는 질소 (F/W=0.05 g-Cat.min/ml)를 흘리면서 실온으로 냉각하였으며, 실온에서 3% 산소/질소 혼합 가스(유량: F/W=0.05 g-Cat.min/ml)를 2 시간 동안 흘리면서 상기 촉매를 부동화 하였다.

[103]

[104] **실험예. 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)의 수소화 반응 전환 실험**

[105] 디카르복실산(dicarboxylic acid)으로 대표되는 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexanedicarboxylic acid, CHDA)의 수소화 반응을 통해 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)의 제조 실험을 수행하였다. 본 반응은 최대 작업 압력이 100 bar인 내산성의 titanium-lined stainless 재질의 회분식 반응기(batch reactor)에서 수행하였다. 반응기에 반응물인 CHDA와 상기 실시예 및 비교예에서 각각 환원된 이중 금속 수소화 촉매를 3.75 : 1의 중량비로 주입하고, 반응 용매로는 증류수를 충전하였다. 이때, 용매 대비 반응물의 양은 1.6 wt%로 고정시켰다. 이후 수소를 반응 압력인 90 bar까지 가압한 뒤 수소 감지기를 통해 반응기의 leak 여부를 확인한 다음 감압 및 환기(purge)하여 반응기 내부의 산소를 모두 제거하였다. 수소화 반응은 반응기의 내부 온도를 반응온도 (230°C)까지 가열 후, 수소 분위기의 반응 압력(90 bar)으로 가압 및 유지하며 overhead stirrer를 이용하여 반응 혼합물을 1000 rpm 에서 6 시간 교반하며 진행하였다. Metal filter를 통하여 반응시간 별 생성물을 sampling 하였으며, N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA)로 silylation을 한 뒤, HP-1 컬럼(Agilent)이 구비된 가스 크로마토그래피(DS-SCIENCE 社)를 이용하여 생성물 및 잔여 반응물을 분석하였다. 이의 결과를 도 1, 2 및 하기 표 1에 나타내었다.

[106] [표1]

구분	Total F/Wa) (mL/min.g-Cat.)	Hydrogen F/W (mL/min.g-Cat.)	승온 과정중 수소 투입량 (mmol-H ₂ /g-Cat.)	유지 과정중 수소 투입량 (mmol-H ₂ /g-Cat.)	Sn/Ru 원자비	CHDM 수율 (%)
실시예 1	20	1	14.4	7.4	1.02	86
실시예 2	20	20	57.5	148	1.04	86
실시예 3	20	20	57.5	0	1.10	72
비교예 1	20	0	0	0	0.42	0.8
비교예 2	20	20	0	147.8	0.86	26

[107] a) F/W: volumetric flow rate per catalyst precursor weight (ml/min.g-Cat.)

[108]

[109] 승온 중 투입되는 환원 가스의 종류에 따라 금속의 분산도 및 결정 크기, 그리고 활성 금속을 이루고 있는 조성의 차이를 뚜렷하게 관찰할 수 있었다.

[110] 구체적으로, 도 1에 승온 중 수소를 흘려준 촉매들(실시예 1 내지 3)의 STEM-EDX(Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) mapping 분석 결과를 나타내었다. Electron image에서 관찰한 금속들은 5 nm 이하의 크기로 active component들이 탄소 담체 위에 고르게 분포하고 있었다. 또한, 상기 표 1에 EDX-mapping 결과로부터 분석한 active site를 이루고 있는 Sn/Ru 원자비(atomic ratio)를 나타내었다. 투입한 금속과 근사하게 Sn/Ru가 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, 촉매가 원안대로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

[111] 또한, 도 2에 승온 중 질소를 흘려준 촉매들(비교예 1 및 2)의 STEM-EDX(Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) mapping 분석 결과를 나타내었다. Electron image로부터 관찰한 금속들은 10 nm 이상의 부분적인 agglomerate들을 형성하고 있으며, 이들은 Ru-dominant 하게 구성되어 환원 중 phase segregation이 발생하였음을 확인할 수 있었다. EDX-mapping 결과로부터 분석한 Sn/Ru 비율도 Sn의 비율이 낮게 형성되어 촉매가 디자인(design) 대로 제조되지 않았음을 알 수 있었다.

[112] 마지막으로, 상기 표 1에 촉매 환원 조건에 따른 수소 투입량 및 촉매 활성(activity)을 CHDM 수율로 나타내었다. 환원 중 수소를 투입한 촉매들의 경우 70% 이상의 높은 CHDM 수율을 보인 반면, 승온 중 질소가 투입된

촉매들은 낮은 CHDM 수율을 나타내었다. 이종금속 촉매의 활성은 활성금속을 이루고 있는 적절한 비율의 Sn/Ru과 반응에 참여할 수 있는 수소량에 비례하는데, 승온 중 질소가 사용된 촉매들에서는 불충분한 환원 조건에서 열원이 공급 되어 active site의 segregation 또는 Sn 금속의 용출이 발생하였다. 승온 중 공급되는 환원 가스는 촉매의 물성 중 활성 금속 입자의 크기 및 분산도 등 활성 금속의 유효 반응 표면적에 큰 영향을 미쳐 CHDA 전환 반응에 있어 촉매의 활성을 결정하는 중요한 요소로 작용함을 확인할 수 있었다.

[113]

[114] 이상, 도면을 참조하여 바람직한 실시예와 함께 본 발명에 대하여 상세하게 설명하였으나, 이러한 도면과 실시예로 본 발명의 기술적 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 다양한 변형에 또는 균등한 범위의 실시예가 존재할 수 있다. 그러므로 본 발명에 따른 기술적 사상의 권리범위는 청구범위에 의해 해석되어야 하고, 이와 동등하거나 균등한 범위 내의 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 속하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[115] 이상과 같은 본 발명에 따른 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법에 따르면, 이종의 금속 화합물을 금속으로 환원하는 과정에서 발생할 수 있는 활성금속의 편석(segregation), 소결(sintering) 및 침출(leaching out)의 제어가 가능하여, 고른 합금상태(alloy status)의 활성금속이 담지된 이종금속 수소화 촉매를 수득할 수 있다.

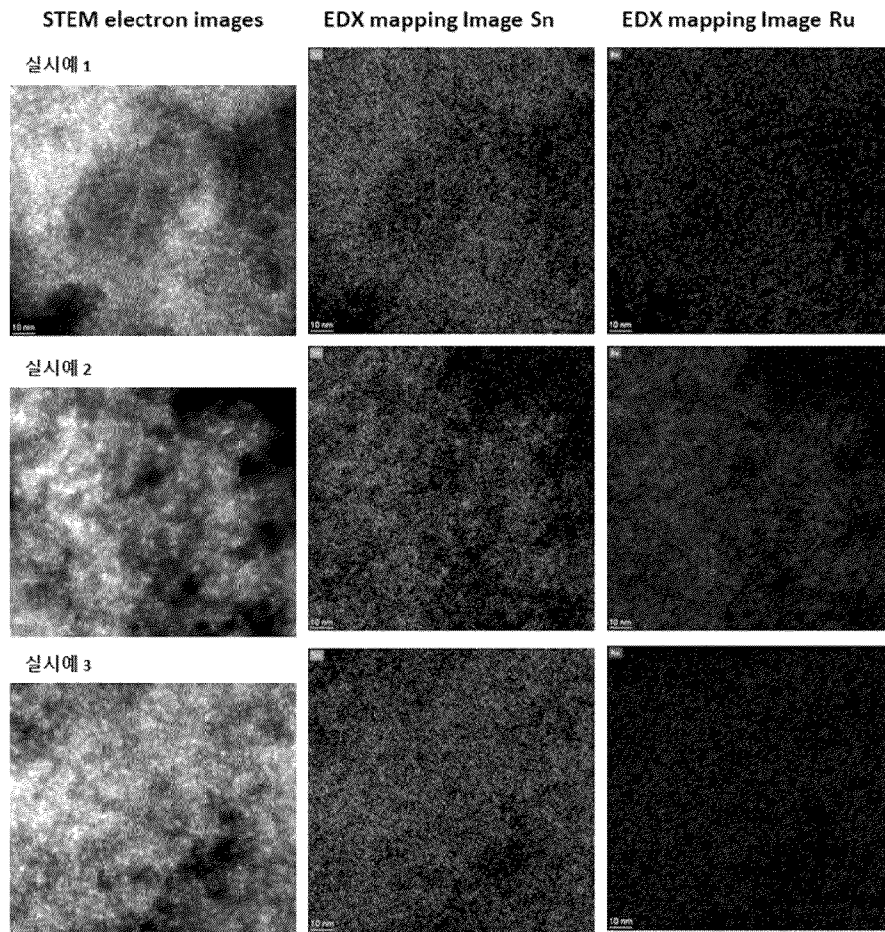
[116] 또한, 상기 이종금속 촉매의 환원 방법을 통해 환원된 촉매는 효율적으로 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 환원시키는 것일 수 있다.

청구범위

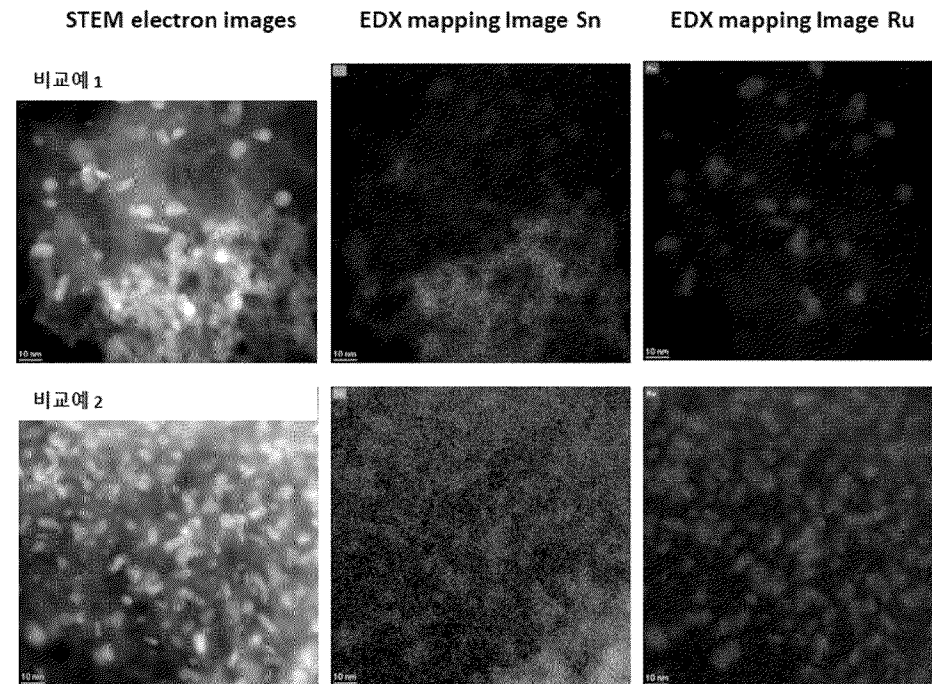
- [청구항 1] 이종의 금속 화합물이 담체에 담지된 촉매 전구체를 반응기에 충전시키는 단계; 및
상기 반응기를 승온하며, 동시에 환원가스를 공급하여 상기 촉매 전구체에 포함된 이종의 금속 화합물을 환원시키는 단계;
를 포함하는 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이종의 금속 화합물은 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 것이고,
상기 제1 금속은 Ru, Pt, Pd, Rh 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것이고,
상기 제2 금속은 Sn, Fe, Ga, Re 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 화합물을 포함하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제1 금속 및 제2 금속의 몰비율은 1: 0.5 내지 3인 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 담체는 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 티타니아(TiO_2), 탄소(Carbon) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 탄소(Carbon)는 활성탄, 카본블랙, 흑연, 그래핀, OMC(Ordered Mesoporous Carbon), 탄소나노튜브(CNT) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 이종의 금속 함량은 상기 담체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 20 중량부인 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 승온은 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 수행되는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 환원은 Fixed bed type, Fluidized bed type, Moving bed type 또는 static box type의 kiln, furnace 또는 reactor에서 수행되는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 환원가스는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4),

- 암모니아(NH_3), 황화수소(H_2S) 및 이들의 조합들로 이루어진 균으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 승온 중 환원가스의 공급량은 상기 촉매 전구체의 단위 질량당 포함된 금속 화합물의 몰수 이상인 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 이종 금속 수소화 촉매의 환원 방법은,
반응기를 승온하며 상기 이종의 금속 화합물을 환원시키는 단계; 이후에,
상기 반응기의 온도를 유지시키는 단계;를 더 포함하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 유지되는 반응기의 온도는 200°C 내지 500°C 인 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 반응기의 승온 및 유지는 30 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 수소화 반응에 사용되는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 수소화 반응은 카르복실산 작용기, 알데히드 작용기 또는 케톤 작용기를 알코올 작용기로 환원하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 수소화 반응은 디카르복실산 작용기(dicarboxylic acid group)를 디알코올 작용기(dialcohol group)로 환원하는 것인 이종금속 수소화 촉매의 환원 방법.
- [청구항 17] 제1항에 따른 활성화된 이종금속 수소화 촉매를 이용하여 사이클로헥산 디카르복실산(cyclohexane dicarboxylic acid, CHDA)의 수소화 반응을 수행하여 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 제조되는 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)의 수율은 70% 이상인 것인 사이클로헥산 디메탄올(cyclohexane dimethanol, CHDM)을 제조하는 방법.

[도 1]



[도 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/000997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J 37/16(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 23/62(2006.01)i; B01J 23/656(2006.01)i; C07C 29/149(2006.01)i; C07C 35/14(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 37/16(2006.01); B01J 21/08(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/62(2006.01); B01J 23/89(2006.01); B01J 35/02(2006.01); C07C 29/147(2006.01); C07C 29/149(2006.01); C07C 31/02(2006.01)		
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: 수소화촉매(hydrogenation catalyst), 사이클로헥산디메탄올(cyclohexane dimethanol), 환원가스(reducing gas), 수소(hydrogen, H2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2002-0049024 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 24 June 2002 (2002-06-24) See claim 1; paragraphs [0147]-[0152]; reference example 1; and example 1.	1-16
Y		17-18
Y	KR 10-2020-0082915 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) 08 July 2020 (2020-07-08) See claims 1-3; paragraph [0109]; example 1; and figure 3.	17-18
Y	KR 10-2019-0081064 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 09 July 2019 (2019-07-09) See claims 1-4 and 10; example 3; and figure 4.	17-18
A	KR 10-2009-0095892 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 10 September 2009 (2009-09-10) See entire document.	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 22 April 2022		Date of mailing of the international search report 22 April 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/000997

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0084131 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 July 2010 (2010-07-23) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/000997

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)		
KR 10-2002-0049024 A	24 June 2002	AU 1055701 A	06 June 2001		
		AU 2001-10557 A1	06 June 2001		
		CN 1224597 C	26 October 2005		
		CN 1391549 A	15 January 2003		
		EP 1243573 A1	25 September 2002		
		EP 1243573 B1	01 January 2014		
		JP 2001-278822 A	10 October 2001		
		JP 4683807 B2	18 May 2011		
		TW 538029 A	21 June 2003		
		TW 538029 B	21 June 2003		
		US 6706932 B1	16 March 2004		
		WO 01-34543 A1	17 May 2001		
		KR 10-2020-0082915 A	08 July 2020	CN 113272055 A	17 August 2021
				EP 3907000 A1	10 November 2021
JP 2022-515852 A	22 February 2022				
KR 10-2287646 B1	06 August 2021				
US 2022-0062868 A1	03 March 2022				
WO 2020-141748 A1	09 July 2020				
KR 10-2019-0081064 A	09 July 2019	CN 111683747 A	18 September 2020		
		EP 3733286 A1	04 November 2020		
		EP 3733286 A4	22 September 2021		
		JP 2021-509355 A	25 March 2021		
		JP 6953636 B2	27 October 2021		
		KR 10-2238548 B1	08 April 2021		
		US 2021-0061742 A1	04 March 2021		
		WO 2019-132524 A1	04 July 2019		
KR 10-2009-0095892 A	10 September 2009	EP 2248793 A2	10 November 2010		
		EP 2248793 A4	11 July 2012		
		EP 2248793 B1	14 August 2013		
		EP 2248793 B8	25 September 2013		
		JP 2009-215289 A	24 September 2009		
		JP 5275080 B2	28 August 2013		
		KR 10-0922998 B1	22 October 2009		
		US 2010-0113843 A1	06 May 2010		
		US 7847134 B2	07 December 2010		
		WO 2009-110698 A2	11 September 2009		
		WO 2009-110698 A3	19 November 2009		
		KR 10-2010-0084131 A	23 July 2010	KR 10-1177565 B1	28 August 2012
WO 2010-082772 A2	22 July 2010				
WO 2010-082772 A3	04 November 2010				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/16(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 23/62(2006.01)i; B01J 23/656(2006.01)i; C07C 29/149(2006.01)i; C07C 35/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/16(2006.01); B01J 21/08(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/62(2006.01); B01J 23/89(2006.01); B01J 35/02(2006.01); C07C 29/147(2006.01); C07C 29/149(2006.01); C07C 31/02(2006.01)		
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: 수소화촉매(hydrogenation catalyst), 사이클로헥산디메탄올(cyclohexane dimethanol), 환원가스(reducing gas), 수소(hydrogen, H2)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2002-0049024 A (아사히 가세이 가부시키키가이샤) 2002.06.24 청구항 1; 단락 [0147]-[0152]; 참고예 1; 실시예 1	1-16
Y		17-18
Y	KR 10-2020-0082915 A (한화솔루션 주식회사) 2020.07.08 청구항 1-3; 단락 [0109]; 실시예 1; 도면 3	17-18
Y	KR 10-2019-0081064 A (한화케미칼 주식회사) 2019.07.09 청구항 1-4, 10; 실시예 3; 도면 4	17-18
A	KR 10-2009-0095892 A (한국화학연구원) 2009.09.10 전체 문헌	1-18
A	KR 10-2010-0084131 A (한국화학연구원) 2010.07.23 전체 문헌	1-18
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년04월22일 (22.04.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년04월22일 (22.04.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0049024 A	2002/06/24	AU 1055701 A	2001/06/06
		AU 2001-10557 A1	2001/06/06
		CN 1224597 C	2005/10/26
		CN 1391549 A	2003/01/15
		EP 1243573 A1	2002/09/25
		EP 1243573 B1	2014/01/01
		JP 2001-278822 A	2001/10/10
		JP 4683807 B2	2011/05/18
		TW 538029 A	2003/06/21
		TW 538029 B	2003/06/21
		US 6706932 B1	2004/03/16
		WO 01-34543 A1	2001/05/17
		KR 10-2020-0082915 A	2020/07/08
EP 3907000 A1	2021/11/10		
JP 2022-515852 A	2022/02/22		
KR 10-2287646 B1	2021/08/06		
US 2022-0062868 A1	2022/03/03		
WO 2020-141748 A1	2020/07/09		
KR 10-2019-0081064 A	2019/07/09	CN 111683747 A	2020/09/18
		EP 3733286 A1	2020/11/04
		EP 3733286 A4	2021/09/22
		JP 2021-509355 A	2021/03/25
		JP 6953636 B2	2021/10/27
		KR 10-2238548 B1	2021/04/08
		US 2021-0061742 A1	2021/03/04
		WO 2019-132524 A1	2019/07/04
KR 10-2009-0095892 A	2009/09/10	EP 2248793 A2	2010/11/10
		EP 2248793 A4	2012/07/11
		EP 2248793 B1	2013/08/14
		EP 2248793 B8	2013/09/25
		JP 2009-215289 A	2009/09/24
		JP 5275080 B2	2013/08/28
		KR 10-0922998 B1	2009/10/22
		US 2010-0113843 A1	2010/05/06
		US 7847134 B2	2010/12/07
		WO 2009-110698 A2	2009/09/11
		WO 2009-110698 A3	2009/11/19
KR 10-2010-0084131 A	2010/07/23	KR 10-1177565 B1	2012/08/28
		WO 2010-082772 A2	2010/07/22
		WO 2010-082772 A3	2010/11/04