



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0043000
(43) 공개일자 2013년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 1/20 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)
C07C 15/04 (2006.01) C07C 39/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0107191

(22) 출원일자 2011년10월19일

심사청구일자 2011년10월19일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의동로 143, 1차 A-2104
(여의도동, 대우트림프월드)

엄희준

서울특별시 성북구 인촌로12길 58, 버디버디빌 A
동 503호 (안암동3가)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이지

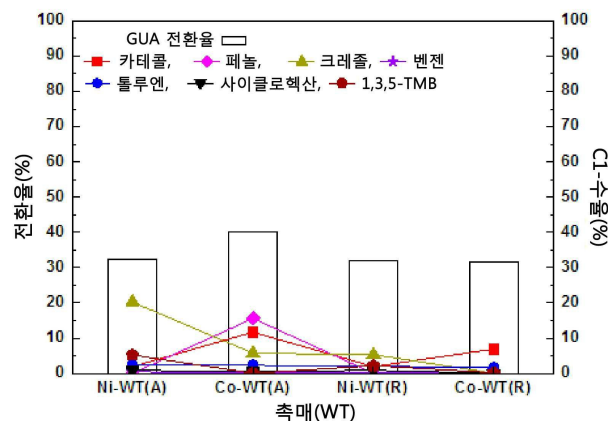
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 텅스텐 산화물 티타니아 촉매를 사용하여 구아이아콜의 수첨탈산소 반응을 통해 카테콜 및 페놀 등 방향족 화합물을 생성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 구아이아콜(Guaiacol)이 포함된 리그닌 전환 물질의 수첨탈산소 반응을 위한 텅스텐 산화물이 담지된 티타니아 촉매에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기존의 몰리브덴이 아닌 수첨탈산소 촉매로의 이용이 보고된 바 없는 티타니아에 담지된 텅스텐 산화물의 환원-황화처리 및 조촉매의 변화를 통한 수첨탈산소 반응 공정에 관한 것이다. 본 발명에 의하여 제조된 텅스텐 티타니아 촉매는 구아이아콜을 페놀 등과 같은 방향족 화학 물질로 전환할 수 있다. 특히 아나타제 촉매의 경우 루타일에 비해 페놀 수율이 높았으며, 코발트의 경우 더 높은 페놀 수율을 나타냈다. 상기에서 기술한 바와 같이 본 발명의 니켈 또는 코발트 담지 텅스텐 티타니아 촉매는 제조과정에서 티타니아 구조와 조촉매를 변화하여 수첨탈산소화 반응을 향상시켰다. 특히 황화 처리를 하기 전에 비해 후에 페놀로의 전환이 우수한 성능을 보였다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정상호

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 17동 307호 (서초동, 삼풍아파트)

홍윤기

서울특별시 성북구 종암로36길 52, 102동 1010호 (하월곡동, 아남아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0911862

부처명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초·원천기술개발사업

연구과제명 목질계 리그닌의 연료 및 화학원료로의 활용을 위한 수첨탈산소 촉매 및 근임계수 반응시스템 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

촉매-지지체를 이용한 수첨탈산소 반응에 있어서, 상기 지지체 질량에 대해 2중량% ~ 30중량%의 텅스텐계 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질을 방향족 화합물질로 전환시키는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐은 텅스텐 산화물(WO_x)인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 조촉매로 니켈 또는 코발트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 환원-황화 처리를 통해 황을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 리그닌 전환물질은 구아이아콜인 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수첨탈산소화 반응은 200~400℃의 온도, 전체 압력 5~10 MPa 및 1~3시간 동안 수행되는 것인 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 구아이아콜(Guaiacol)이 포함된 리그닌 전환 물질의 수첨탈산소 반응을 위한 텅스텐 산화물이 담지된 티타니아 촉매에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기존의 폴리브덴이 아닌 수첨탈산소 촉매로의 이용이 보고된 바 없는 티타니아에 담지된 텅스텐 산화물의 환원-황화처리 및 조촉매의 변화를 통한 수첨탈산소 반응 공정에 관한 것이다.

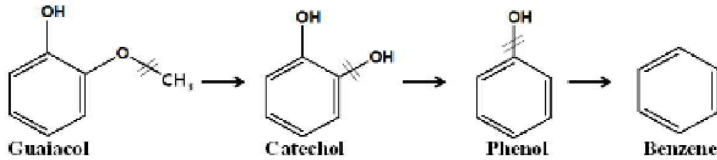
배경기술

- [0002] 최근, 화석연료의 제한적인 매장량으로 인하여 연료뿐만 아니라 유기 화합물질의 공급 원료(feedstock)로 바이오매스가 각광받고 있다. 그 중 리그닌(lignin)은 현재 펄프 공정에서 부산물로서, 다시 태워서 저급 연료로 사용되고 있다. 대개 리그닌은 열분해(pyrolysis)를 통해 기상이나 액상으로 전환시켜 연료나 공급 원료로 이용하고자 하는데, 액상의 경우 바이오 오일(bio-oil)이라고 하며 산소가 많이 포함된(약 40%) 방향족 화합물로 이루어져 있다.
- [0003] 따라서 화합물질의 공급 원료 물질로 이용하기 위해서는 바이오 오일에 함유된 산소를 적절히 제거하는 것이 관건이다. 최근, 촉매를 이용한 수소 첨가 탈산소 반응(hydrodeoxygenation)은 리그닌 전환물질의 산소를 적절히 제거하여 높은 수율의 방향족 화합물질로 변환시킬 수 있기 때문에 그 이용 가치가 높아 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 예를 들어 대한민국 공개특허 2010-0074025는 탈산소화 반응을 통해 재생가능 공급원 유래 충전물을 전환시키는 방법을 기술하고 있다. 여기서 촉매는 설피드 폴리브덴계 촉매를 사용하였으며 알루미늄 지지체에 인, 붕소 및 규소에서 선택된 도핑 원소를 포함하고 있다. 상기 방법은 120~450℃의 온도, 1~10 MPa의 압력 및 0.1~10 h⁻¹의 시간 공간 속도 조건에서 수행된다.
- [0005] 또한, 대한민국 공개특허 2008-0012831은 식물성 및/또는 동물성 오일로부터 연료 조성물을 제조하는 방법으로

서 오일을 단일 공정으로 수첨탈산소화 및 수소이성질화하는 단계를 공개하고 있으며, 팔라듐 또는 백금촉매를 이용하고 있다.

[0006] 탈산소화 반응 시, 수소를 첨가한 경우 설피드 촉매는 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 다양한 문헌들에서 리그닌 모델 물질인 구아이아콜(Guaiacol)을 반응물로 촉매 전환하는데 사용되는 이들의 가능성을 다루고 있다. 특히 문헌 [E. Laurent et al. Applied Catalysis A: General vol. 109, 1994, p.77-96, p.97-115]은 황 촉매 CoMo 또는 NiMo/Al₂O₃ 존재 하에서, 구아이아콜의 전환반응을 기술하고 있다. 설피드 폴리브텐계 촉매의 사용은 수첨 탈수소화를 통하여 페놀 및 벤젠 등 방향족 화학 물질을 제조할 수 있게 한다.

[0007] [반응식 1]



[0009] 구아이아콜의 수첨탈산소화 반응은 수소 및 촉매 존재 하에서 상기 반응식 1과 같은 연속적인 반응을 통하여 방향족 화합물질로 전환된다. 구아이아콜에서 카테콜로의 전환은 메틸기의 히드록시기의 전환으로 이루어진다.

[0010] 현재 카테콜, 페놀 및 벤젠 등의 방향족 화합물은 대부분 석유화학 원료로부터 생산되고 있으며, 공정이 복잡하기 때문에 대체 원료 및 공정의 다양화가 필요한 실정이다. 이와 관련된 시장은 지속적인 성장을 하고 있으며 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이와 같은 기술적 배경하에서, 본 발명자들은 재생 공급원 유래 충전물의 수첨탈산소화 반응에 티타니아에 담지된 텅스텐계 촉매를 사용하는 기존의 연구와 달리 방향족 탄소를 함유하고 있는 리그닌 전환 물질인 구아이아콜의 수첨탈산소화 반응에 결정 구조가 다른 티타니아에 담지된 텅스텐계 촉매를 제조하여 높은 수율의 페놀을 제조하기 위하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 결국, 본 발명의 목적은 텅스텐 산화물 티타니아 촉매를 사용하여 구아이아콜의 수첨탈산소 반응을 통해 카테콜 및 페놀 등 방향족 화합물을 생성하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 촉매-지지체를 이용한 수첨탈산소 반응에 있어서, 상기 지지체 질량에 대해 2중량% ~ 30중량%의 텅스텐계 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질을 방향족 화합물질로 전환시키는 방법이 제공된다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 텅스텐은 텅스텐 산화물(WO_x)일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 조촉매로 니켈 또는 코발트를 더 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 환원-황화 처리를 통해 황을 함유할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 리그닌 전환물질을 방향족 화합물질로 전환시키는 수첨탈산소화 반응은 200~400℃의 온도, 전체 압력 5~10 MPa 및 1~3시간 동안 수행될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 리그닌 전환물질은 구아이아콜일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하여 제조된 텅스텐 티타니아 촉매는 구아이아콜을 페놀 등과 같은 방향족 화학 물질로 전환할 수

있다. 특히 아나타제 촉매의 경우 루타일에 비해 페놀 수율이 높았으며, 코발트의 경우 더 높은 페놀 수율을 나타냈다. 상기에서 기술한 바와 같이 본 발명의 니켈 또는 코발트 담지 텅스텐 티타니아 촉매는 제조과정에서 티타니아 구조와 조촉매를 변화하여 수첨탈산소화 반응을 향상시켰다. 특히 황화 처리를 거친 후에 페놀로의 전환이 보다 우수함을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 조촉매, 담지체 구조에 따른 Ni-WT(A), Ni-WT(R), Co-WT(A), Co-WT(R) 촉매의 구아이하콜 수첨탈산소화 반응 결과 (전환율 및 생성물들의 C1 수율)를 나타낸다.

도 2는 조촉매, 담지체 구조에 따른 환원-황화처리를 한 Ni-WT(A), Ni-WT(R), Co-WT(A), Co-WT(R) 촉매의 구아이하콜 수첨탈산소화 반응 결과 (전환율 및 생성물들의 C1 수율)를 나타낸다.

도 3은 알루미늄을 지지체로 사용하여 제조한 촉매의 반응실험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

용어의 정의

본 발명의 "리그닌 전환물질"은 리그닌의 화학적 처리를 통해 생성된 모든 산물을 의미한다.

본 발명에서 제조된 촉매의 명명법은 하기 표 1과 같다.

표 1

명명법	제조된 촉매
WT(A), WT(R)	WO _x /TiO ₂ (Anatase), WO _x /TiO ₂ (Rutile)
Ni-WT(A), Ni-WT(R)	Ni/WO _x /TiO ₂ (Anatase), Ni/WO _x /TiO ₂ (Rutile)
Co-WT(A), Co-WT(R)	Co/WO _x /TiO ₂ (Anatase), Co/WO _x /TiO ₂ (Rutile)
Ni-WT(A)-S, Ni-WT(R)-S	Ni/WO _x /TiO ₂ (Anatase)-S, Ni/WO _x /TiO ₂ (Rutile)-S
Co-WT(A)-S, Co-WT(R)-S	Co/WO _x /TiO ₂ (Anatase)-S, Co/WO _x /TiO ₂ (Rutile)-S

본 발명의 아나타제(anatase)는 예추석이라고도 한다. 화학성분은 TiO₂이다. 금홍석(루틸)이나 판타이타늄석과 같은 성분이며, 동질다상의 예로서 대표적이다. 날카로운 송곳 모양, 때로는 판 모양 결정형을 나타낸다. 굳기 5.5~6.0, 비중 3.8~3.9이다. 보통은 검은색이나 푸른색·갈색을 띠기도 한다. 600℃ 이상의 고온에서 금홍석으로 변한다. 화성암 이외에 열수성 광맥 중에서도 산출된다.

또한, 상기 루타일(Rutile)은 루틸이라고도 한다. 화학성분은 TiO₂으로 타이타늄의 중요한 원료 광물이다. 막대 모양 또는 바늘 모양 결정을 이룬다. 쌍정이 많으며, 슬상 쌍정, 나아가서 6연정·8연정·격자상을 이루기도 한다. 이 밖에 입상 또는 괴상의 것도 있다. 굳기 6~6.5, 비중 4.2~4.3이다. 쪼개짐은 막대면에 불완전하고, 단면은 패각상이거나 평탄하지 않다. 적갈색·붉은색·심홍색·황갈색·노란색 등이며, 불투명하고 금강·금속 광택이 강하다. 조흔색은 황갈색이다. 아나타제와 루타일의 차이점은 TiO₂의 상전이 온도에 따라 결정구조가 달라지는 데서 나타나며, 엑스레이 회절을 통해 결정구조의 차이를 확인할 수 있다. 저온에서는 아나타제 상으로 존재하며 700℃에서 상전이를 통해 루틸 구조를 가지게 되는 것으로 알려져 있다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 구아이하콜의 수첨탈산소화 반응에 기존의 폴리브덴계 촉매가 아닌 텅스텐계 촉매를 사용하여 카테콜 및 페놀 등의 방향족 물질로 변환시키는 방법을 제공한다.

본 발명의 일 측면에 따르면, 촉매-지지체를 이용한 수첨탈산소 반응에 있어서, 상기 지지체 질량에 대해 2중량

% ~ 30중량%의 텅스텐계 촉매를 이용하여 리그닌 전환물질을 방향족 화합물질로 전환시키는 방법이 제공될 수 있다.

[0030] 상기 텅스텐계 촉매의 질량이 지지체 질량 대비 2중량% 미만인 경우에는 촉매반응이 일어나지 않아 바람직하지 않고, 30중량%를 초과하는 경우에는 미반응물이 증가하게 되어 바람직하지 않다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 텅스텐은 텅스텐 산화물(WO_x)일 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 조촉매로 니켈 또는 코발트를 더 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 환원-황화 처리를 통해 황을 함유하는 것일 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 상기 리그닌 전환물질을 방향족 화합물질로 전환시키는 수침탈산소화 반응은 200~400℃의 온도, 전체 압력 5~10 MPa 및 1~3시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 상기 리그닌 전환물질은 구아아아콜일 수 있다.

[0036] 본 발명의 촉매 담체로 쓰이는 티타니아는 아나타제 및 루타일 구조로 이원화 하여 각 구조에 산점발현의 활성 물질인 텅스텐을 담지하여 제조된다. 텅스텐 티타니아는 하기 화학식 1과 같은 형태를 가지는 물질로서 구조에 따라 본 반응의 반응성이 달라진다.

[0037] [화학식 1]

[0038] $WO_x/TiO_2(Anatase)$, $WO_x/TiO_2(Rutile)$

[0039] 상기 촉매에 조촉매인 니켈 또는 코발트를 담지할 경우 다음의 화학식 2, 3과 같은 형태의 물질을 제조할 수 있다.

[0040] [화학식 2]

[0041] $Ni/WO_x/TiO_2(Anatase)$, $Ni/WO_x/TiO_2(Rutile)$

[0042] [화학식 3]

[0043] $Co/WO_x/TiO_2(Anatase)$, $Co/WO_x/TiO_2(Rutile)$

[0044] 또한, 텅스텐 티타니아, 니켈/텅스텐 티타니아 및 코발트/텅스텐 티타니아 각 촉매에 환원-황화 처리를 한 촉매는 하기 화학식 4, 5, 6과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

[0045] [화학식 4]

[0046] $WO_x/TiO_2(Anatase)-S$, $WO_x/TiO_2(Rutile)-S$

[0047] [화학식 5]

[0048] $Ni/WO_x/TiO_2(Anatase)-S$, $Ni/WO_x/TiO_2(Rutile)-S$

[0049] [화학식 6]

- [0050] $\text{Co}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2(\text{Anatase})\text{-S}$, $\text{Co}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2(\text{Rutile})\text{-S}$
- [0051] 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 실험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 티타니아 담체 및 촉매의 제조
- [0053] 1. 텅스텐 티타니아(WO_x/TiO_2) 촉매의 제조
- [0054] 담체로 사용하는 티타니아의 경우, 졸-겔방법을 이용하여 루타일 및 아나타제 두 가지 구조로 제조하였으며, 전구체로 티타늄 아이소프로폭사이드(Titanium(IV) isopropoxide)를 사용한다. 루타일 구조의 경우, 2 M의 염산 용액에 상기 전구체를 넣고 2일 동안 교반시킨 후, 용액을 증발시켜 얻은 가루 물질을 500℃에서 2시간 동안 소성하여 루타일 티타니아(Rutile Titanina)를 제조한다. 한편, 아나타제 티타니아는 0.15 mM의 황산용액에 아세틸 아세톤과 상기 전구체를 넣고 55℃에서 2시간, 90℃에서 10시간 동안 숙성시킨 후, 용액을 증발시키고 남은 고체를 500℃에서 2시간동안 소성시켜서 아나타제 티타니아(Anatase Titania)를 제조한다.
- [0055] 텅스텐 전구체는 시그마 알드리치 제품의 암모늄 메타텅스테이트(Ammonium metatungstate)를 수용액으로 제조하여 사용한다. 상기 방법으로 제조한 티타니아를 담체로 이용하고 지지체 중량 대비 5 중량%를 초기젖음법(Incipient Wetness method)으로 첨가하고 80℃에서 12시간 건조하였다. 건조한 촉매는 500℃에서 소성하여 가루형태의 텅스텐 티타니아(WO_x/TiO_2) 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매의 명명법은 상기 표 1에 나타나 있다.
- [0056] 2. $\text{Ni}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{Co}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 제조
- [0057] 상기 실시예 1에서 제조된 가루형태의 텅스텐 티타니아 촉매의 기공 부피를 측정하여 초기 젖음법으로 2 중량% 니켈 나이트레이트 또는 코발트 나이트레이트 수용액을 첨가하고 500℃에서 소성하여 $\text{Ni}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{Co}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 제조하였다.
- [0058] 3. $\text{S-WO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{S-Ni}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{S-Co}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 제조
- [0059] 실시예 2, 3에서 제조한 촉매군을 400℃에서 3시간 동안 5 부피% H_2S / H_2 가스를 이용하여 환원-황화처리를 수행하여 $\text{S-WO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{S-Ni}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{S-Co}/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매를 제조하였다.
- [0060] 이하, 상기 1, 2, 3에서 제조한 촉매군을 회분식 반응기에 충전하여 300℃에서 150분 동안 구아리아콜의 수첨탈산소반응을 수행할 수 있다. 반응물인 구아리아콜은 적절한 용매에 녹여 사용할 수 있으며, 헥산(n-hexane), 파라 자일렌(p-xylene) 등 유기 용매가 바람직하다. 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 구아리아콜의 수첨탈산소반응을 수행하면, 카테콜, 페놀, 크레졸, 트리메틸벤젠, 벤젠, 톨루엔 등이 생성된다.
- [0061] 실시예 1
- [0062] 상기 1, 2, 3에서 제조한 촉매군을 구아리아콜의 수첨탈산소화반응에 적용하였다. 총 반응물은 50mL이며, 3 중량% 구아리아콜, 2 중량%의 펜타데칸(pentadecane), 용매인 파라 자일렌을 사용하였으며, 촉매는 0.5 g 첨가하여 실험을 수행하였다. 반응 온도는 300℃, 전체기압은 수소기체를 충전하여 7 MPa를 유지하였으며, 총 반응시간은 150분으로 고정하였다. 하기 도 1, 2 에 상기의 반응조건 하에서 구아리아콜의 전환율 및 생성물들의 수율을 나타내었다. 전환율 및 수율은 하기 식 1, 2를 통해 도출된 것이다.
- [0063] 비교예 1
- [0064] 활성종으로 사용된 텅스텐의 양이 상기 실시예 1에서 제조한 촉매보다 3배 많은 5 중량%를 알루미늄에 담지한

것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 진행시키고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[식 1]

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

[식 2]

$$C_1 \text{ yield} = \frac{n(\text{Product}) \times (C_{\text{Number of Product}})}{n(GUA)_{initial} \times 7}$$

본 발명에 의하여 제조된 텅스텐 티타니아 촉매는 구아아아콜을 카테콜, 페놀, 벤젠 등과 같은 방향족 화학 물질로 전환할 수 있다. 특히 산점의 양이 많은 촉매의 경우 다른 촉매 군에 비해 생성물들의 수율이 높았으며, 조촉매 및 환원-황화처리에 따른 수율 변화도 확인하였다.

도 1은 조촉매, 담지체 구조에 따른 Ni-WT(A), Ni-WT(R), Co-WT(A), Co-WT(R) 촉매의 구아아아콜 수첨탈산소화 반응 결과 (전환율 및 생성물들의 C1 수율)를 나타내며, 코발트가 담지된 텅스텐 티타니아 촉매의 경우(Co-WT(A))의 수첨탈산소화 반응이 가장 많이 진행되었으며 그에 따른 페놀 및 카테콜의 수율이 가장 높았다.

도 2는 환원-황화처리를 한 Ni-WT(A), Ni-WT(R), Co-WT(A), Co-WT(R) 촉매의 구아아아콜 수첨탈산소화 반응 결과 (전환율 및 생성물들의 C1 수율)를 나타낸다. 상기에서 기술한 바와 같이 본 발명의 니켈 또는 코발트 담지 텅스텐 티타니아 촉매는 제조과정에서 타이타니아의 구조 및 조촉매(니켈, 코발트)를 변화시키고 황화처리를 함으로써 수첨탈산소화 반응을 향상시켰다. 특히 황화 처리를 하기 전(도 1)에 비해, 황화처리를 한 경우(도 2) 페놀으로의 전환이 특히 더 개선되는 효과를 나타내고 있다.

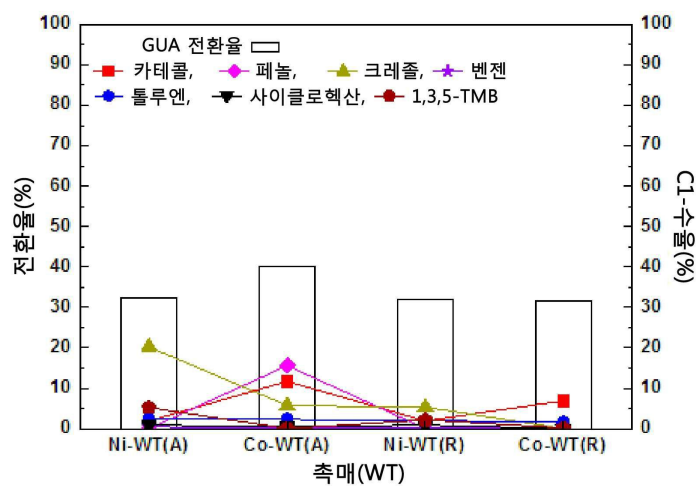
이러한 효과는 알루미늄 지지체를 사용한 촉매(대조군)에 비해 월등히 우수한 결과임을 알 수 있다. 도 3에 알루미늄을 지지체로 사용하여 제조한 촉매의 반응실험 결과를 나타내었다. 활성종으로 사용된 텅스텐의 양이 실시예에서 제조한 촉매보다 3배 많은 5 중량%를 알루미늄에 담지시킨 촉매임에도 불구하고 전환율 및 수율이 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다.

본 발명에 의하여 제조된 텅스텐 티타니아 촉매는 구아아아콜을 페놀 등과 같은 방향족 화학 물질로 전환할 수 있다. 특히 아나타제 촉매의 경우 루타일에 비해 페놀 수율이 높았으며, 코발트의 경우 더 높은 페놀 수율을 나타냈다. 상기에서 기술한 바와 같이 본 발명의 니켈 또는 코발트 담지 텅스텐 티타니아 촉매는 제조과정에서 티타니아 구조와 조촉매를 변화하여 수첨탈산소화 반응을 향상시켰다. 특히 황화 처리를 거친 후에 페놀로의 전환이 보다 우수함을 알 수 있다.

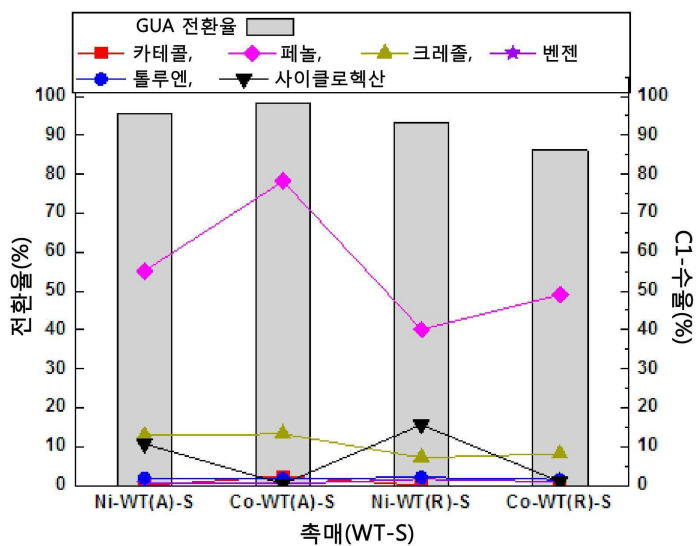
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

