



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0085235  
(43) 공개일자 2017년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/06 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)  
B01J 37/00 (2006.01) C07D 317/36 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 23/06 (2013.01)  
B01J 23/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0004592  
(22) 출원일자 2016년01월14일  
심사청구일자 2016년01월14일  
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인  
울산대학교 산학협력단  
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)  
(72) 발명자  
신은우  
서울특별시 강남구 학동로64길 14, 101동 1303호  
(삼성동, 현대아파트)  
박찬이  
울산광역시 동구 남목21길 6 현대파크맨션 304호  
웬 푸 후이  
울산시 남구 대학로 93 울산대학교 1-413호  
(74) 대리인  
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 7 항

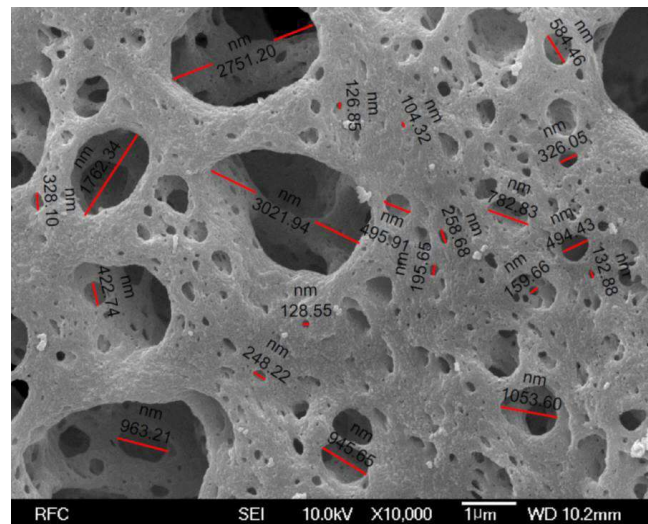
(54) 발명의 명칭 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 글리세롤 및 이산화탄소로부터의 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매로서, 상기 촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공(macropore)을 포함하며, 란타늄 및 아연을 기반으로 하는 금속 산화물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매는 내부에 거대기공을 포함하도록 제조됨으로써 넓은 비표면적을 통해 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있으며, 이를 글리세롤 카보네이트 제조 공정에 적용함으로써 글리세롤과 이산화탄소를 이용하여 고순도의 글리세롤 카보네이트를 높은 수율로 제조할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

**B01J 37/0018** (2013.01)

**C07D 317/36** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015-E-0035-010106

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력선도대학육성사업

연구과제명 바이오디젤 공정부산물 활용 글리세롤 카보네이트 합성용 신축매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2015.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매로서, 상기 촉매는 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공(macropore)을 포함하는 이원 금속 산화물(bimetallic oxide)이며, 상기 이원 금속 산화물은 란타넘 디옥시카보네이트(Lanthanum dioxycarbonate,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) 및 산화 아연(Zinc oxide,  $\text{ZnO}$ )을 기반으로 하는 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 란타넘 디옥시카보네이트에서의 란탄 및 산화 아연에서의 아연의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 8인 촉매.

#### 청구항 3

글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매의 제조 방법으로서,

에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 질산 란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) 및 질산 아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )을 혼합하고 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 질산 란탄 및 질산 아연의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 8인 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 소성은 30℃에서 550℃로 1℃/분의 속도로 가열시킨 후, 550℃에서 4 내지 6시간 동안 수행되는 제조방법.

#### 청구항 6

촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 란타넘 디옥시카보네이트 및 산화 아연 기반의 촉매 하에, 글리세롤 및 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는, 글리세롤 카보네이트의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 방법에 의해 제조된 글리세롤 카보네이트의 수율은 10 내지 15%인 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 글리세롤 및 이산화탄소로부터의 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매로서, 상기 촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공(macropore)을 포함하며, 란타넘 및 아연을 기반으로 하는 금속 산화물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 화석 연료인 석유, 천연가스, 석탄의 점진적 고갈이 예상됨에 따라 석유와 유사한 성질을 갖는 바이오디젤이 신재생 대체 에너지로서 각광을 받고 있으며 그 사용량도 급증하고 있다. 그러나, 바이오디젤의 생산 과정에서 부산물로 고농도의 글리세롤을 포함하는 폐액이 다량 발생하여 단순 소각 처리되고 있으며 이 과정에서 많은 비용이 요구되어 바이오디젤 생산 공정의 경제성을 악화시키고 있다. 또한, 부산물 소각 처리 과정에서 다량의 이산화탄소가 발생하여 2차 환경오염을 야기하는 문제점도 대두되고 있는 실정이다.
- [0003] 이에 따라, 바이오디젤 생산 공정에서 부산물로 생성되는 글리세롤을 활용하는 방안에 대한 연구가 함께 진행되고 있으며, 그 방안으로서 글리세롤 카보네이트, 에피클로로히드린, 글리세롤 에테르, 1,3-프로판디올, 글리콜산 등의 유도체로 전환시키는 방안이 제시되었다. 특히, 상기 글리세롤 유도체 중에서 글리세롤 카보네이트(glycerol carbonate)는 생분해성, 저자극성, 높은 끓는점, 비휘발성 및 보습성 등의 특성을 나타내어 이차전지의 전해액, 계면활성제, 의약품, 화장품 등에 주요 성분으로 적용될 수 있어 산업적으로 이용 가능성이 상당히 높은 것으로 알려져 있다.
- [0004] 이에 글리세롤을 글리세롤 카보네이트로 전환시키는 방법에 대한 연구가 주목받고 있으며, 지금까지 글리세롤과 카보네이트 화합물간에 에스테르치환반응(transesterification)시키는 방법(특허문헌 1), 글리세롤과 요소(urea)를 반응시키는 방법(특허문헌 2), 및 글리세롤과 이산화탄소를 반응시키는 방법(비특허문헌 1) 등이 개발되어 보고되었다.
- [0005] 특히, 글리세롤을 글리세롤 카보네이트로 전환시키는 방법 중에서 글리세롤과 이산화탄소를 반응시키는 방법은 저가이면서 친환경적인 원료를 이용한다는 측면에서 각광받고 있으며, 바이오디젤 생산 공정에서 부산물로 발생하는 글리세롤과 이산화탄소를 이용하여 제조가능한 측면에서 높은 경제성 및 산업성을 제공할 수 있어 최근 관심이 고조되고 있다.
- [0006] 이에 따라, 글리세롤과 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이트를 합성하는 방법을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 지금까지 다양한 종류의 촉매를 개발하여 적용하는 연구가 이루어져 왔으나, 글리세롤 카보네이트 제조 수율이 10% 미만으로 낮게 나타나는 단점이 존재하였다(비특허문헌 2 및 비특허문헌 3).
- [0007] 이러한 배경하에서, 본 발명자들은 이원 금속 산화물(bimetallic oxide) 기반의 촉매로서 내부에 거대기공을 포함하는 촉매를 최초로 개발하고 이를 글리세롤 카보네이트 제조 공정에 적용함으로써 글리세롤과 이산화탄소로부터 높은 수율 및 선택도로 글리세롤 카보네이트를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2009-0027297호.  
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1516374호.

### 비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) J. Zhang et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 2015, 90, 1077-1085.  
(비특허문헌 0002) S. Podila et al., Indian J. Chem., 2012, 51A, 1330-1338.  
(비특허문헌 0003) N.N. Ezhova et al., Pet. Chem., 2012, 52, 91-96.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은 촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 이원 금속 산화물 기반의 촉매 및 이의 제조방법을 제공하고자 하였다. 또한, 상기 촉매 하에서 글리세롤 및 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이

트를 제조하는 글리세롤 카보네이트의 제조방법을 제공하고자 하였다.

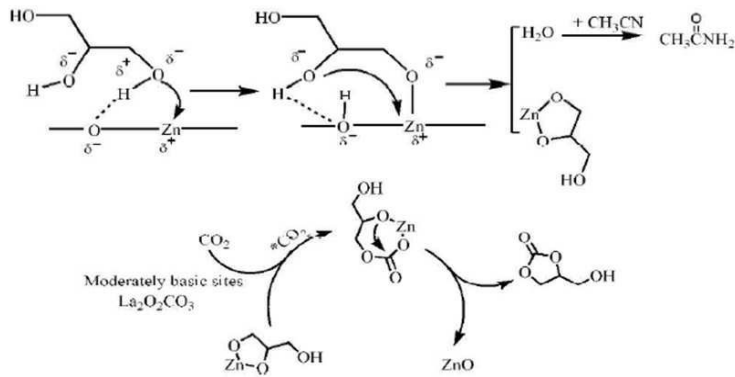
### 과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1양태는 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매로서, 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 이원 금속 산화물이며, 상기 이원 금속 산화물은 란타넘 디옥시카보네이트(Lanthanum dioxycarbonate,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) 및 산화 아연(Zinc oxide,  $\text{ZnO}$ )을 기반으로 하는 촉매를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 제2양태는 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매의 제조방법으로서, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 질산 란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) 및 질산 아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )을 혼합하고 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 제3양태는 촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 란타넘 디옥시카보네이트 및 산화 아연 기반의 촉매 하에 글리세롤 및 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는 글리세롤 카보네이트의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"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.
- [0020] 이하, 본 발명의 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매 및 이의 제조방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0021] 본 발명의 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매는, 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 이원 금속 산화물이며, 상기 이원 금속 산화물은 란타넘 디옥시카보네이트( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) 및 산화 아연( $\text{ZnO}$ )을 기반으로 하는 것이 특징이다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 란타넘 디옥시카보네이트에서의 란탄, 및 산화 아연에서의 아연의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 8일 수 있다. 바람직하게, 상기 란타넘 디옥시카보네이트에서의 란탄, 및 산화 아연에서의 아연의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 6일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 4일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  및  $\text{ZnO}$  기반의 금속 산화물로서 내부에 거대기공이 도입되어 넓은 비표면적을 포함함으로써, 거대기공이 도입되지 않은 동일한 조성의 촉매에 비해 높은 글리세롤 카보네이트 선택도를 나타내어 고순도의 글리세롤 카보네이트 제조가 가능하며, 또한 글리세롤 카보네이트의 제조 수율도 10% 이상으로 나타나 현저한 수율 향상 효능을 나타냄을 확인하였다(표 3 참조).
- [0024] 또한, 본 발명은 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매의 제조방법으로서, 에틸렌 글리콜에 질산 란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) 및 질산 아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )을 혼합하고 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매의 제조방법은 에틸렌 글리콜을 활용함으로써, 생성되는  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  및  $\text{ZnO}$  기반의 금속 산화물 내부에 100 내지 3500 nm 직경의 불균일한 거대기공을 형성할 수 있는 것이 특징이다. 상기 에틸렌 글리콜은 저온에서 질산에 의해 산화되어 복합 혼합물 형태를 이루게 되며, 이후의 소성 과정에서 충분히 많은 양의 가스를 유입하고 550℃의 온

도까지 운전하며, 그 과정에서 에틸렌 글리콜이 제거됨으로써 그 자리에 거대기공 형태가 자리를 잡을 수 있다.

- [0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제조방법은 끈적한 질감의 질산 아연과 질산 란탄에 에틸렌 글리콜이 골고루 위치하게 하기 위하여 적정량의 메탄올을 추가로 혼합할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제조방법에 사용되는 질산 란탄 및 질산 아연의 몰비는 1 : 1 내지 1 : 8 일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계 중 에틸렌 글리콜, 질산 란탄 및 질산 아연의 혼합 과정은 상온에서 1 내지 3시간 동안 교반하면서 수행할 수 있으며, 소성시키기 이전에 에틸렌 글리콜과 메탄올을 추가로 첨가할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 소성은 30℃에서 550℃로 1℃/분(min)의 속도로 가열시킨 후, 550℃에서 4 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 촉매 내에 100 내지 3500 nm 크기의 거대기공을 포함하는 란타늄 디옥시카보네이트 및 산화 아연 기반의 촉매 하에 글리세롤 및 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는 글리세롤 카보네이트의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계는 본 발명에 따른 촉매를 이용하여 이산화탄소 분위기 하에서 글리세롤을 반응시켜 글리세롤을 글리세롤 카보네이트로 전환시키는 단계이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계에 사용되는 촉매의 첨가량은 글리세롤 중량을 기준으로 5 중량%일 수 있으며, 이산화탄소 분위기 하에서 교반하면서 반응시킬 수 있다. 상기 반응은 160 내지 170℃의 온도에서, 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있으며, 진공 조건 하의 7 MPa의 반응 압력에서 수행될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 글리세롤 카보네이트의 제조방법은, 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  및 ZnO 기반의 촉매 하에서 반응시킴으로써 높은 글리세롤 전환율, 글리세롤 카보네이트 선택도, 및 제조 수율을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명에서 사용하는 용어 "글리세롤 전환율"은 출발물질인 글리세롤이 상기 촉매 하의 반응에 따라 반응물질로 전환되는 총 비율을 의미한다. 즉, 출발물질인 글리세롤이 일단 전환되어 반응물질로 전환되는 전체 비율을 의미한다.
- [0035] 또한, 본 발명에서 사용하는 용어 "글리세롤 카보네이트 선택도"는 상기 글리세롤이 반응물질로 전환되는 총 비율, 즉 글리세롤 전환율 중에서 글리세롤 카보네이트로 전환되는 비율을 의미한다.
- [0036] 본 발명에서 사용하는 용어 "글리세롤 카보네이트 제조 수율"은 상기 촉매 하의 반응에 따라 수득되는 글리세롤 카보네이트의 수율을 의미한다. 결과적으로, 상기 글리세롤 카보네이트 제조 수율은 글리세롤 전환율  $\times$  글리세롤 카보네이트 선택도와 같다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 방법에 의해 제조된 글리세롤 카보네이트의 제조 수율은 10 내지 15%일 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 단계의 글리세롤 카보네이트의 선택도는 40 내지 60%일 수 있으며, 상기 단계의 글리세롤의 전환율은 20 내지 25%일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  및 ZnO 기반의 촉매를 이용하여 글리세롤과 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하는 반응은 하기 반응식 1과 같이 수행될 수 있다.

[0040] [반응식 1]



[0041]

[0042] 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 ZnO 기반의 촉매에 존재하는 ZnO의 활성화에 의해 글리세롤 카보네이트의 중간체인 징크 글리세롤레이트(Zinc glycerolate)가 형성되며, 형성된 징크 글리세롤레이트가 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 활성화로 이산화탄소와의 반응을 통해 최종적으로 글리세롤 카보네이트로 전환될 수 있다. 이 때, 상기 ZnO 중의 Zn은 루이스산 사이트(Lewis-acid site)로 작용하여 글리세롤의 말단에 위치한 히드록시기와 결합함으로써 중간체 형성을 유도할 수 있다.

### 발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 글리세롤 및 이산화탄소로부터 글리세롤 카보네이트를 제조하기 위한 글리세롤 카보네이트 제조용 촉매는, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반의 이원 금속 산화물로서 내부에 거대기공을 포함하도록 제조됨으로써 넓은 비표면적을 통해 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매를 글리세롤 카보네이트 제조 공정에 적용함으로써 글리세롤과 이산화탄소를 이용하여 고순도의 글리세롤 카보네이트를 높은 수율로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매 및 거대기공이 도입되지 않은 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매의 X-선 회절 패턴을 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매 중 La/Zn 비율이 0.125인 촉매의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매 중 La/Zn 비율이 0.25인 촉매의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매 중 La/Zn 비율이 1인 촉매의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 비교예에서 제조한 거대기공이 도입되지 않은 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매의 FE-SEM 이미지를 나타낸 도이다.

도 6은 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매 및 거대기공이 도입되지 않은 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반 촉매의 질소흡착 등온곡선을 나타낸 도이다.

도 7은 본 발명에 따른 거대기공을 포함하는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO 기반의 촉매 제조에 사용되는 반응기 시스템을 나타낸 모식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 실시예 1: 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반 촉매의 제조

[0048] 에틸렌 글리콜 15 mL에 질산란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ )과 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 각기 다른 몰비로 첨가한 후, 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 상기 금속염이 완전히 용해되면 메탄올 10 mL를 첨가하고 교반시켰으며, 적정 농도를 유지하기 위하여 에틸렌 글리콜 15 mL와 메탄올 10 mL를 섞은 혼합액을 50 mL 메스 플라스크의 용량에 맞도록 추가로 첨가하였다. 상기 금속염이 혼합된 용액을 도가니에 옮기고 초기 30℃의 퍼니스에서 분당 1℃씩 증가시키며 8시간 40분 정도 증가시킨 후, 550℃에서 5시간 동안 소성시켜 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매를 제조하였다.

표 1

[0049]

| 시료               | 몰비                                 |                                    |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                  | 질산란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) | 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) |
| 거대기공-La/Zn=0.125 | 1                                  | 8                                  |
| 거대기공-La/Zn=0.25  | 1                                  | 4                                  |
| 거대기공-La/Zn=1     | 1                                  | 1                                  |
| La/Zn=0.125      | 1                                  | 8                                  |
| La/Zn=0.25       | 1                                  | 4                                  |
| La/Zn=1          | 1                                  | 1                                  |

[0050] 비교예 : 전형적인 촉매 제조방법에 따른  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반 촉매의 제조

[0051] 질산란탄( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ )과 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )을 상기 표 1에 나타난 바와 같은 몰비로 혼합하고 두 금속의 물농도에 맞추어 물에 첨가하여 금속 혼합 수용액을 제조한 후, 상기 금속 혼합 수용액을 50 mL의 물에 교반하면서 적가하였다. 그 후, pH를 11로 유지시키기 위해 2 M의 수산화나트륨 수용액을 적가하였다. 적가가 완료된 후, 상기 혼합물을 교반하면서 60℃에서 3시간 동안 숙성시켰다. 상기 숙성된 혼합물을 여과하고 탈이온수로 세척하여 고형물을 수득하였다. 상기 고형물을 80℃로 유지된 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 그 후, 상기 건조된 고형물을 500℃에서 5시간 동안 소성시켜  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매를 제조하였다.

[0052] 실시예 2 : 촉매의 특성화

[0053] 2-1. 촉매의 형태 분석

[0054] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 촉매의 결정상을 에너지 분산형 X-선 분광계(energy-dispersive X-ray spectrometer, FE-SEM-EDX, JEOL, JSM-500F, 일본)로 조사하였다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴은 Cu K $\alpha$  방사선( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )으로 2° (2 $\theta$ )/분의 주사 속도, 35kV 및 20mA로 작동한 리가쿠 RAD-3C 회절장치(Rigaku RAD-3C diffractometer, 일본)를 사용하여 분석하였다.

[0055] X-선 회절 분석 결과, La/Zn의 몰비가 달라짐에 따라, 또한 거대기공의 포함 여부에 따라, 제조된 촉매가 각각의 특징적인 결정 피크를 나타냄을 알 수 있으며, 이로써 사용된 촉매들이 서로 다른 결정상을 나타냄을 확인하였다(도 1).

[0056] 또한, 도 1에 나타난 바와 같이, 거대기공을 포함하는 La/Zn=0.125의 촉매의 경우, 2 $\theta$  값 14, 23, 30 부근에 나타나는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  형태가 형성되지 않고 ZnO 형태만 형성되었으며, 이에 따라 글리세롤 카보네이트로의 전환율이 계산될 수 없는 값으로 측정되었다. 거대기공을 포함하는 La/Zn=1의 촉매의 경우에는 ZnO의 강도(intensity)가  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 에 비해 큰 피크가 관찰되었다.

[0057] 또한, 상기 실시예에서 제조한 촉매의 표면 형태 및 기공 크기는 필드-방사 주사 전자 현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-600F, 일본)을 이용하여 관찰하였다.

[0058] 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에서 제조된 촉매에 불균일한 형태의 거대기공이 도입되었음을 알 수 있으며, 상기 거대기공은 100 내지 3500 nm의 직경을 나타냄을 확인하였다. 그러나, 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 비교예에서 제조한 촉매는 동일한 조성 및 La/Zn 비율을 가지고 있으나 거대기공을 포함하고 있지

양을 확인할 수 있다.

## 2-2. 촉매의 표면 특성 분석

비표면적 측정 장치(Micromeritics ASAP 2010, USA)를 이용하여 질소흡착 등은 곡선을 측정하고(도 6), BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법을 통해 상기 실시예에서 제조한 촉매의 표면적을 측정하였다. 그 결과, 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에서 제조한 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매(거대기공  $\text{La/Zn}$ ) 중에서  $\text{La/Zn}=0.125$  및  $\text{La/Zn}=0.25$ 의 비율을 가진 촉매의 경우, 상기 비교예에서 제조한 거대기공이 도입되지 않은 촉매( $\text{La/Zn}$ )에 비해 더 큰 BET 표면적을 가지고 있음을 알 수 있다.

표 2

| 시료                         | BET 표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 거대기공- $\text{La/Zn}=0.125$ | 32.392                            |
| 거대기공- $\text{La/Zn}=0.25$  | 30.425                            |
| 거대기공- $\text{La/Zn}=1$     | 11.392                            |
| $\text{La/Zn}=0.125$       | 7.745                             |
| $\text{La/Zn}=0.25$        | 18.675                            |
| $\text{La/Zn}=1$           | 48.903                            |

### 실시예 3 : 본 발명의 촉매를 이용한 글리세롤 카보네이트의 제조

상기 실시예 1 및 비교예에서 제조한 촉매를 사용하여 글리세롤과 이산화탄소를 반응시켜 글리세롤 카보네이트를 제조하였다.

콘텐서 시스템과 진공 펌프가 장착된 반응기(도 7)에 0.1 mol의 글리세롤, 20 mL의 아세토니트릴(acetonitrile), 및 글리세롤 중량을 기준으로 5 중량%의 촉매를 넣고 이산화탄소 분위기 하에서 반응시켰으며, 교반하면서  $170^\circ\text{C}$ , 7 MPa( $20^\circ\text{C}$ )에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후, 반응 혼합물을 여과하고 촉매 표면의 생성물을 회수하기 위하여 촉매를 아세톤으로 세척하여 상기 여과액과 세척액을 합하여 감압 하에 농축 시킴으로써 글리세롤 카보네이트를 수득하였다.

### 실시예 4 : 글리세롤 카보네이트 수율, 글리세롤 카보네이트 선택도 및 글리세롤 전환율의 분석

내부 표준시약으로 사용한 테트라에틸렌 글리콜과 글리세롤 카보네이트의 가스크로마토그래피(GC) 측정 면적비와 테트라에틸렌 글리콜과 글리세롤의 GC 측정 면적비를 통해 표준화 곡선을 작성한 후, 반응에 의해 생성된 생성물의 GC 분석 결과를 비교하여 글리세롤 카보네이트로의 선택도를 계산하였다. 이후 반응으로 형성된 부생물들의 GC 피크들을 확인하여 글리세롤의 전환율을 계산하였으며, 상기 전환율과 선택도를 이용하여 글리세롤 카보네이트의 수율을 계산하였다.

상기 실시예 3의 글리세롤 카보네이트 제조방법에 따른 글리세롤 카보네이트 수율, 글리세롤 카보네이트 선택도 및 글리세롤 전환율을 분석한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

|                            | 수율(%) | 전환율(%) | 선택도(%) |
|----------------------------|-------|--------|--------|
| 대조구(촉매 미사용)                | 0     | 0      | 0      |
| 거대기공- $\text{La/Zn}=0.125$ | -     | -      | -      |
| 거대기공- $\text{La/Zn}=0.25$  | 10.4  | 21.1   | 49.3   |
| 거대기공- $\text{La/Zn}=1$     | 14.4  | 24.3   | 59.2   |
| $\text{La/Zn}=0.125$       | 8.6   | 36.7   | 23.5   |
| $\text{La/Zn}=0.25$        | 8.9   | 28.7   | 31.1   |
| $\text{La/Zn}=1$           | 9.1   | 38.0   | 23.9   |

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에서 제조한 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매(거대기공  $\text{La/Zn}$ )는 상기 비교예에서 제조한 거대기공이 도입되지 않은 촉매( $\text{La/Zn}$ )에 비해 높은 글리세롤 카보네이트 제조 수율을 나타내며, 특히  $\text{La/Zn}=1$  비율의 경우, 거대기공을 포함하는 촉매의 수율이 14.4%로 거대기공을 포

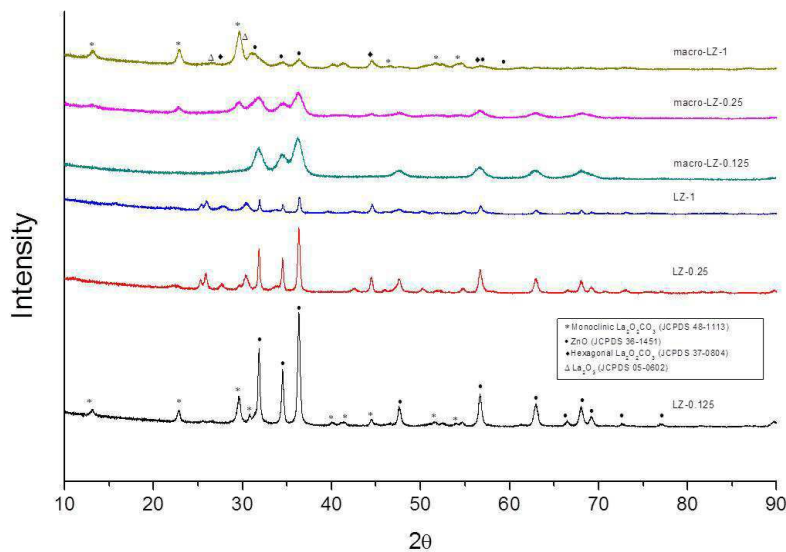
함하지 않는 촉매에 비해 5% 정도 수율이 향상됨을 확인할 수 있다. 또한, 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매는 거대기공이 도입되지 않은 촉매에 비해 글리세롤 전환율이 다소 낮은 수치를 나타내나, 약 50 내지 60%의 높은 글리세롤 카보네이트 선택도를 나타냄으로써, 거대기공을 포함하는  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-ZnO}$  기반의 촉매는 거대기공이 도입되지 않은 촉매에 비해 고순도 글리세롤 카보네이트를 보다 높은 수율로 수득하는 것이 가능함을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 촉매는 내부에 거대기공을 포함함으로써 넓은 비표면적을 통해 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있으며, 이로 인해 우수한 글리세롤로부터 글리세롤 카보네이트로의 전환 효율을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0071]

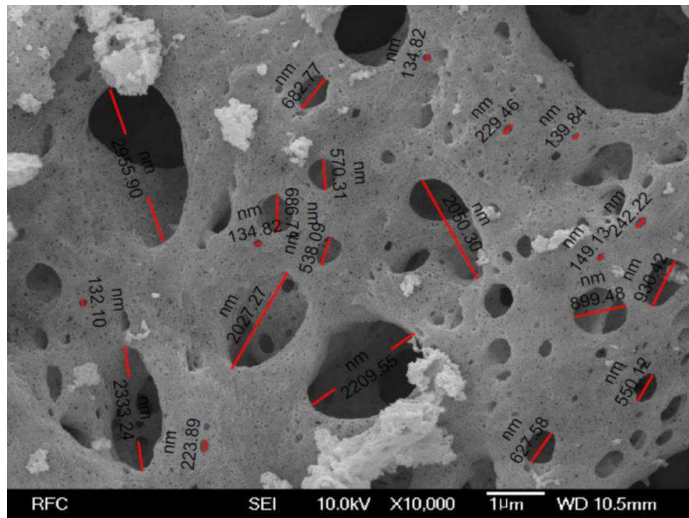
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

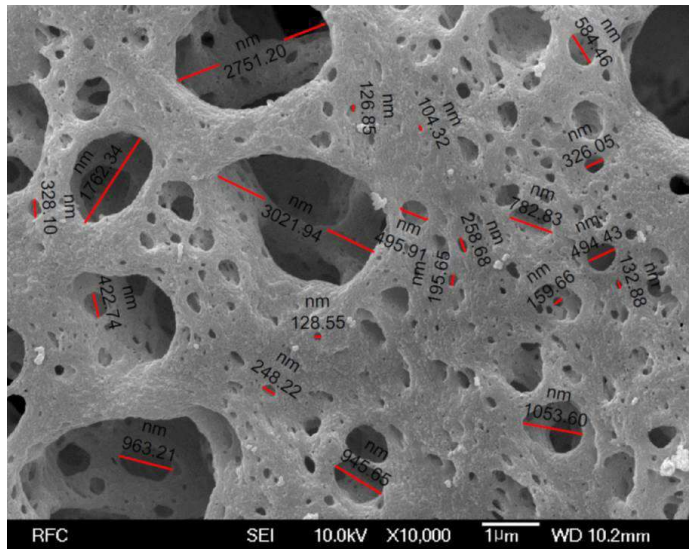
### 도면1



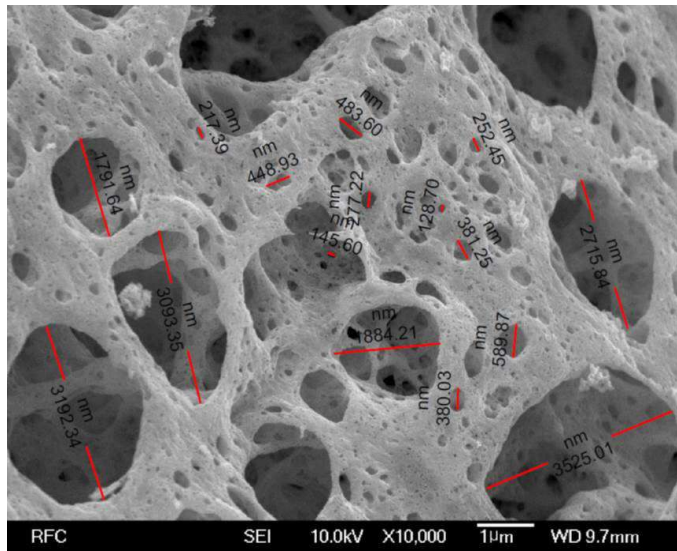
도면2



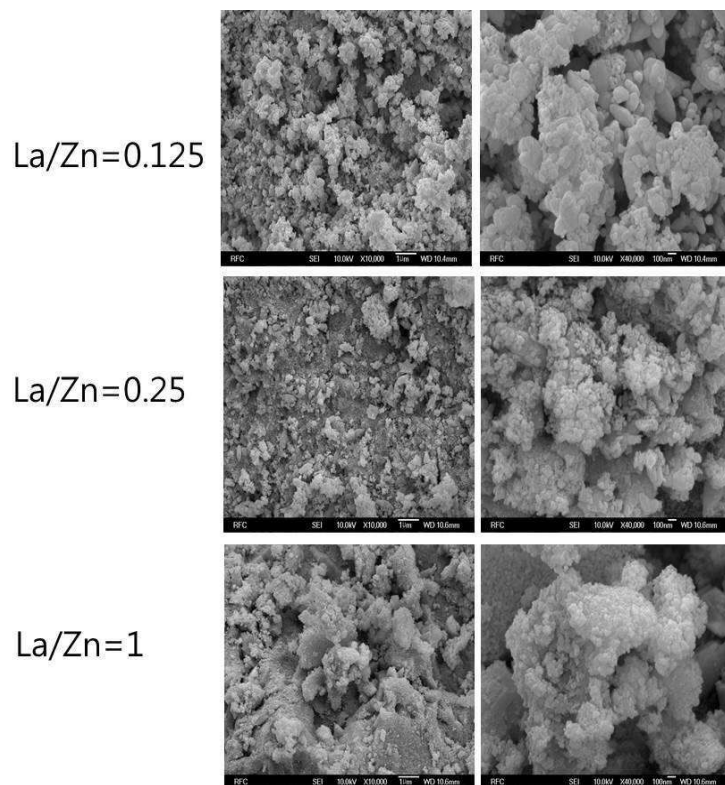
도면3



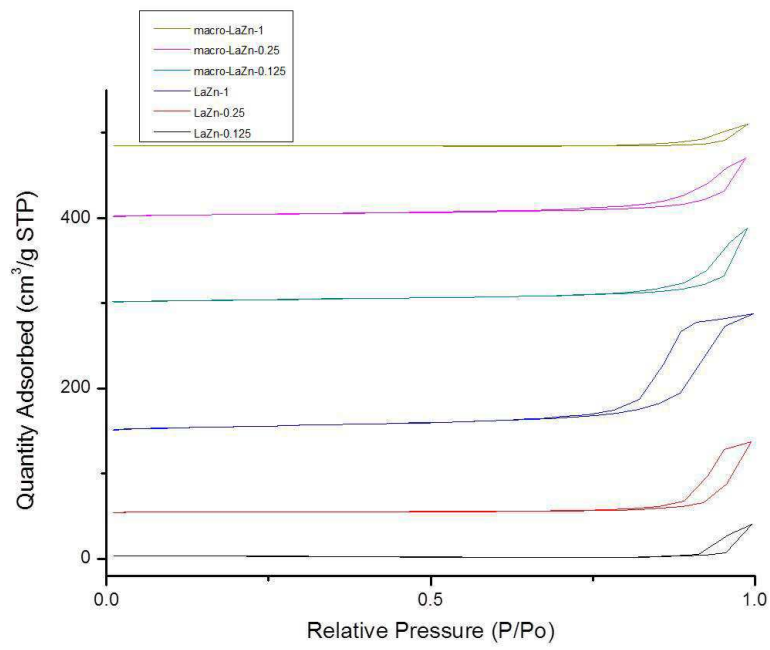
도면4



도면5



도면6



도면7

