



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일
 (11) 등록번호 10-1468204
 (24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
 B01J 19/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0143551
 (22) 출원일자 2013년11월25일
 심사청구일자 2013년11월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100234477 A1*
 KR1020090082891 A
 KR1020130001876 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김태완
 대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트
 109-1004
 김민지
 대전 유성구 온천서로 36-19, 102동 1401호 (장대
 동, 성원상떼빌)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

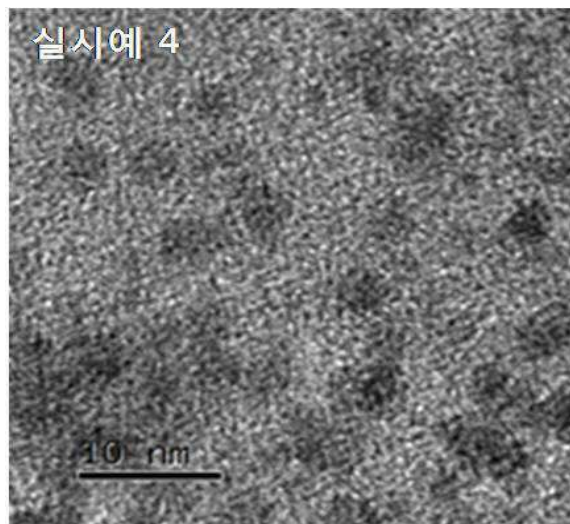
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 탄소 담체 표면에 카르복실기(-COOH, Carboxyl group)를 형성하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 카르복실기가 형성된 탄소 담체와 촉매 활성 금속의 전구체 및 환원제를 혼합하고, 초음파 처리하여 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 2);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법은 종래의 제조방법에서 사용되는 유기 금속 화합물로 이루어진 복합물보다 훨씬 저렴한 촉매 활성 금속의 전구체를 사용하여 제조하며, 값비싼 귀금속 함량이 낮아 경제적이며, 손쉽게 공기 중에서 짧은 합성 시간으로 촉매를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 촉매는 C₂₄ 합산소탄소화합물의 선택도와 생산성을 극대화시킬 수 있는 균일한 금속 입자 크기를 가짐으로써 촉매 활성 및 선택도가 높은 효과가 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

채호정

대전 유성구 배울2로 61, 1016동 1502호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

정순용

대전 유성구 반석동로 33, 505동 1201호 (반석동, 반석마을5단지아파트)

김철웅

대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대림두레아파트)

정광은

대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동, 삼성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1307B10

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 석유대체원료로부터 고부가 혼합알코올 제조를 위한 혁신촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 담체 표면에 카르복실기(-COOH, Carboxyl group)를 형성하는 단계(단계 1); 및
 상기 단계 1에서 카르복실기가 형성된 탄소 담체와 촉매 활성 금속의 전구체 및 환원제를 혼합하고, 그후 상기 촉매 활성 금속의 전구체 환원을 위해 혼합물을 초음파 처리하여 탄소 담체 표면에 촉매 활성 금속을 형성 및 부착시키는 단계(단계 2);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 단계 1에서 카르복실기의 형성은 탄소 담체 표면의 산 처리를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 단계 1의 탄소 담체는 메조 다공성인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 단계 1의 탄소 담체의 구조는 2 차원 막대형, 2 차원 튜브형, 3 차원 막대형 및 3 차원 튜브형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 단계 2에서 탄소 담체 표면에 형성 및 부착된 촉매 활성 금속은 로듐, 팔라듐 및 이리듐을 포함하는 7 내지 12 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄을 포함하는 1, 2 및 7 내지 13 족 금속으로부터 선택되는 1 종 이상의 제2 금속의 복합 금속인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 단계 2에서 탄소 담체에 함침된 촉매 활성 금속의 함량은 전체 촉매에 대하여 0.5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 복합 금속은 로튬, 망간, 리튬 및 철의 복합 금속이고, 중량비는 로튬:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서 탄소 담체에 함침된 촉매 활성 금속의 결정 크기는 1 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항의 제조방법으로 제조되어 촉매 활성 금속이 균일한 크기의 나노 입자로 탄소 담체에 담지된 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 10

제9항의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소수가 2 개 이상인 알코올(C_{2+} alcohol)인 에탄올, 프로판올, 부탄올 등은 대체연료, 연료 첨가제, 에너지 전달물질 및 화학원료의 기초물질 또는 중간체로 사용된다. 특히 고유가, 석유자원의 고갈 및 국제적인 그린하우스 가스 감축을 위한 규제 요청에 의하여 대체연료 또는 화학원료로서 C_{2+} 알코올의 수요가 증가하고 있다.

[0003] 일반적으로 에탄올은 밀, 옥수수, 사탕무 또는 사탕수수로부터 미생물을 이용한 당 발효를 통하여 얻어지며, 프로판올과 부탄올은 에틸렌, 프로필렌과 같은 경질올레핀의 연속적인 하이드로포밀레이션(Hydroformylation)과 수소화(Hydrogenation) 촉매 반응에 의하여 얻어질 수 있다.

[0004] 그러나 곡물을 대체연료로 전용함으로 인한 국제곡물가격의 상승은 전 세계적인 곡물공급의 문제를 야기한다. 이러한 사정으로 인하여, 재생가능한 바이오매스, 천연가스, 석탄과 같은 비석유자원으로부터 알코올 제조를 위한 다양한 방법에 대한 연구가 요구되고 있으며, 특히, 최근의 미국의 셰일가스 혁명(America's shale revolution)에 의해 가용한 천연가스의 양이 증대되었기 때문에 천연가스 리포밍을 통한 합성가스(Syngas)을 사용하여 알코올을 생산(Syngas-to-alcohols)하는 촉매적인 열화학 전환(Catalytic thermochemical conversion)에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 합성가스는 수소와 일산화탄소의 혼합물로, 지난 수년간 촉매적인 열화학 전환 방법을 통한 합성가스로부터 알코올로의 직접적인 전환에 대해서 아주 많은 연구들이 행해져왔다. 일반적으로 합성가스로부터 알코올 제조에

사용되는 촉매계는 두 개로 나누어진다; 귀금속 계(Rh 및 Pd 촉매계), 비귀금속계(변형된 메탄올 합성 촉매, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch)촉매 및 수첨탈황 촉매).

- [0006] 상기 촉매들 중에서 Rh계 촉매는 1970 년대 중반 유니언 카바이드사(Union Carbide Co.)가 에탄올 제조를 위하여 사용한 이래로 Rh 금속 표면의 일산화탄소의 독특한 흡착 거동에 의하여 높은 C₂₊ 합산소탄소화합물(Oxygenates, C₂₊ 알코올, 알데하이드 및 카르복실산 등으로 이때, 알데하이드와 카르복실산은 환원반응을 통하여 알코올로 전환가능) 선택도를 가지기 때문에 아주 많은 관심을 받아오고 있다. 1980년대 이후로 많은 연구자들이 촉매 활성 및 선택도를 높이기 위하여 화학주기율표에 있는 60 개 넘는 원소들을 Rh계 촉매의 촉진제(Promotor)로 스크리닝(Screening) 해오고 있다. 그러나, Rh계 촉매는 높은 선택도와 에너지 효율을 가지지만 4 내지 5 중량%의 높은 Rh 담지량과 Rh 금속 자체의 높은 가격에 의하여 C₂₊ 합산소화합물 제조에서 Rh계 촉매의 응용과 상용화에 많은 제약이 있어 왔다. 따라서 촉매의 가격을 줄이기 위하여 좀 더 활성이 높은 Rh계 촉매의 개발이 필요한 실정이다.
- [0007] 한편, 활성금속 및 촉진제뿐만 아니라 합성가스로부터 알코올의 전환반응에서 촉매활성과 선택도에 큰 영향을 미치는 것이 촉매 담체이다. 촉매 담체의 구조적인 특징(기공구조, 표면적, 기공크기, 기공부피 등) 및 활성금속과 촉매 담체간의 독특한 상호작용에 의하여 촉매 활성과 선택도가 차이가 나기 때문이다.
- [0008] 대부분의 연구자들은 일반적으로 실리카 계열 및 Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, CeO, MgO 와 같은 무기 산화물(Inorganic oxides)들을 합성가스로부터 알코올 제조 촉매 담체로서 사용해 왔다.
- [0009] 또한, 특허문헌 1, 2, 비특허문헌 1에는 다중 벽구조 탄소 나노 튜브를 촉매 담체로 사용한 Rh계 촉매가 탄소나노튜브 채널 안에서 제한(Confinement) 효과와 활성금속의 열적과 전자전도도 특성 때문에 높은 C₂₊ 합산소화합물 선택도를 보임을 개시하고 있다.
- [0010] 또한, 비특허문헌 2에는 활성탄(Activated carbon), 비특허문헌 3에는 탄소 섬유(Carbon fiber), 비특허문헌 4에는 흑연성질의 메조다공성 탄소 등을 담체로 사용한 합성가스로부터 알코올로의 직접전환 반응용 촉매에 대하여 개시하고 있다.
- [0011] 나아가, 최근에는 규칙적인 메조 다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)를 합성가스로부터 알코올로의 직접전환 반응용 촉매 담체로 연구하고 있으며, 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 높은 표면적과 일정한 크기의 균일한 메조기공을 가지며 메조기공의 배열이 구조적인 규칙성을 가지기 때문에 반응물의 이동이 보다 원활한 장점이 있다. 또한, 높은 표면적은 담지하는 활성 금속의 분산도를 높이기 때문에 촉매 활성을 높이는 장점이 있다.
- [0012] 상기 기술한 다양한 담체에 활성 금속을 담지시키는 방법으로는 함침법(Impregnation), 침전법(Precipitation), 증착법(Deposition), 공침법(Co-precipitation) 등이 주로 사용된다.
- [0013] 이때, 촉매 담체에 많이 사용되는 다공성 담체들은 상기와 같은 일반적인 담지법을 사용하여도 표면적이 넓기 때문에 1 중량%와 같이 낮은 금속 함량을 담지시키면 활성 금속이 매우 작은 나노 입자 형태를 가지며 분산도가 높다. 또한, 합성가스로부터 C₂₊ 합산소탄소화합물을 합성하기 위해서는 금속 표면에서 일산화탄소(CO)의 흡착과 해리가 원활히 이루어져야 하고, 이뿐만 아니라 흡착 및 해리되어 전이 상태에 있는 CH_x에 수소화를 통해 열역학적으로 안정된 메탄으로 가는 경로보다 일산화탄소가 삽입(Insertion)반응하여 사슬이 성장하여야만 C₂₊ 합산소탄소화합물로의 전환율과 선택도가 높아지게 된다. 이러한 C₂₊ 합산소탄소화합물로의 생산성을 높이기 위해서는 담지된 금속의 입자의 크기에 많이 영향을 받게 되며 Rh계 촉매인 경우 활성 금속이 일반적으로 2 내지 6 nm의

크기를 가지는 촉매가 가장 C₂₊ 합산소탄소화합물로 전환이 높아진다고 알려져 있다.

[0014] 그렇지만, 상기 통상적인 담지 방법으로는 낮은 함량의 활성 금속을 담지 하는 경우에는 너무 높은 분산도로 인해 거의 모든 활성 금속이 1 내지 2 nm 미만을 보이는 경향이 있고, 반응 후 무질서한 소결(Sintering)에 따라 활성 금속의 입자 크기도 커지며, 이에 따라 형성되는 입자의 크기 분포가 불균일하여 가장 활성이 좋은 입자 크기 영역으로 조절을 하기가 힘든 문제가 있다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 합성가스로부터 C₂₊ 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 대해 연구하던 중, C₂₊ 합산소탄소화합물의 선택도와 생산성을 극대화시킬 수 있는 금속 입자 크기를 가지는 금속 나노 결정이 균일한 크기 및 분포로 탄소 담체에 담지된 합성가스로부터 C₂₊ 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 특허 공개 제W02007/093081호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 특허 공개 제2010/0234477호

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Nature material, Vol.6, July 2007, 507
(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Catalysis Today, Vol.147, 2009, p.86-93
(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Solid Fuel Chemistry, Vol.45, 2011, p.322
(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: Carbon, Vol.50, 2012, p.1574

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0020] 탄소 담체 표면에 카르복실기(-COOH, Carboxyl group)를 형성하는 단계(단계 1); 및

[0021] 상기 단계 1에서 카르복실기가 형성된 탄소 담체와 촉매 활성 금속의 전구체 및 환원제를 혼합하고, 초음파 처리하여 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 2);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은

[0023] 상기의 제조방법으로 제조되어 촉매 활성 금속이 균일한 크기의 나노 입자로 탄소 담체에 담지된 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은

[0025] 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법은 종래의 제조방법에서 사용되는 유기 금속 화합물로 이루어진 복합물보다 훨씬 저렴한 촉매 활성 금속의 전구체를 사용하여 제조하며, 값비싼 귀금속 함량이 낮아 경제적이며, 손쉽게 공기 중에서 짧은 합성 시간으로 촉매를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 촉매는 C₂₄ 합산소탄소화합물의 선택도와 생산성을 극대화시킬 수 있는 균일한 금속 입자 크기를 가짐으로써 촉매 활성 및 선택도가 높은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 촉매를 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 촉매의 촉매 활성 반응 후, 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은

[0029] 탄소 담체 표면에 카르복실기(-COOH, Carboxyl group)를 형성하는 단계(단계 1); 및

[0030] 상기 단계 1에서 카르복실기가 형성된 탄소 담체와 촉매 활성 금속의 전구체 및 환원제를 혼합하고, 초음파 처리하여 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 2);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0031] 이하, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0032] 먼저, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 탄소 담체 표면에 카르복실기(-COOH, Carboxyl group)를 형성하는 단계이다.

[0033] 상기 단계 1은 탄소 담체 표면에 카르복실기를 형성한다. 상기 탄소 담체 표면에 형성된 카르복실기는 초음파를 통하여 금속 나노 입자를 형성하는 경우 금속 나노 입자가 COO(M) 또는 C(=O)CO(M)와 같이 탄소 담체 표면에 카르복실레이트(Carboxylate) 그룹과 화학적 결합(Chemical bonding)으로 표면에 앵커(Anchor)되는 역할을 하며 이러한 효과로 인하여 균일한 크기의 금속 나노 입자를 형성할 수 있다.

[0034] 구체적으로, 상기 단계 1에서 카르복실기의 형성은 탄소 담체 표면의 산 처리를 통해 수행될 수 있다. 일례로써, 탄소 담체를 질산 등의 산 수용액에 넣은 후, 환류(Reflux)시킴으로써 탄소 담체 표면에 카르복실기를 형성할 수 있다. 이때, 상기 탄소 담체의 환류는 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0035] 또한, 상기 단계 1의 탄소 담체는 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체를 사용할 수 있다. 나아가, 상기 단계 1의 탄소 담체는 규칙적인 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체를 사용할 수 있다. 상기 규칙적인 메조 다공성 탄소를 사용함으로써 균일한 메조기공을 가지며 메조기공의 배열이 구조적인 규칙성을 가지므로 반응물과 생성물의 이동이 자유로울 뿐만 아니라, 빠른 확산속도를 부여할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 단계 1에서 탄소 담체는 2 차원 막대형, 2 차원 튜브형, 3 차원 막대형 및 3 차원 튜브형 등의 구조를 가질 수 있다. 상기와 같은 2 차원 막대형, 2 차원 튜브형, 3 차원 막대형 및 3 차원 튜브형 등의 구조를 가진 탄소 담체를 사용함으로써, 넓은 표면적을 가지게 되어 활성 금속의 분산을 용이하게 할 수 있다.
- [0037] 이때, 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 규칙적인 메조 다공성 실리카(Ordered mesoporous silica)를 주형으로 하여 주형합성법에 의하여 제조된 것을 사용할 수 있다. 상기 규칙적인 메조 다공성 실리카는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 SBA(Santa Barbara), KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology), MMS(Mesoporous Molecular Sieve), MCM(Mobil Composition of Matter), MSU(Michigan State University), FDU(Fudan University) 또는 TUD(Technische Universiteit Delft) 시리즈 중에서 선택하여 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0038] 이뿐만 아니라, 실리카 나노입자, 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카겔, 알루미늄실리카겔 또는 폴리머 비드(Polymer bead)를 주형으로 하여 제조된 3 차원 메조다공성 탄소 담체를 사용할 수도 있다.
- [0039] 나아가, 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 CMK-3, CMK-5, CMK-8 및 CMK-9(CMK; Carbon Mesoporous by KAIST) 등을 사용할 수 있다. CMK-3 및 CMK-5는 SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조 다공성 실리카를 주형으로 제조한 2 차원 막대형 및 2 차원 튜브형의 탄소 담체이며, CMK-8(3 차원 막대형)과 CMK-9(3 차원 튜브형)은 각각 KIT-6 또는 이와 유사한 입방구조를 가지는 규칙적인 메조 다공성 실리카를 주형으로 제조한 3 차원 형태의 탄소 담체이다.
- [0040] 이때, 일례로써 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 튜브 형태의 기공 구조인 CMK-5 및 CMK-9를 사용할 수 있다. 상기 CMK-5 및 CMK-9는 튜브 형태의 기공 구조를 가짐으로써, 높은 표면적을 얻을 수 있다. 이에 따라, 합성가스로부터 합산소탄소화합물로의 반응을 수행하고 난 후에도 촉매 활성 금속 입자의 크기를 적절한 범위, 특히 2 내지 6 nm의 크기로 균일하게 유지할 수 있어 일산화탄소(CO) 전환율이 높은 장점이 있다.
- [0041] 다음으로, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 카르복실기가 형성된 탄소 담체와 촉매 활성 금속의 전구체 및 환원제를 혼합하고, 초음파 처리하여 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계이다.
- [0042] 상기 단계 2는 초음파 처리를 통해 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계로써, 종래의 제조방법에서 사용되는 고분자 안정화(Polymer stabilization) 방법을 사용하여 금속 나노 입자를 만들고 난 후 담체에 담지하는 방법과 유기 금속 화합물로 이루어진 복합물을 사용하는 방법보다 훨씬 손쉬운 방법으로 균일한 크기를 가지는 금속 나노 입자를 만들 수 있을 뿐만 아니라, 저렴한 촉매 활성 금속의 전구체를 사용할 수 있으며, 값비싼 귀금속 함량이 낮아 경제적이다. 또한, 손쉽게 공기 중에서 짧은 합성 시간으로 촉매를 제조할 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 상기 단계 2에서 탄소 담체에 함침된 촉매 활성 금속은 로듐, 팔라듐 및 이리듐을 포함하는 7 내지 12 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속; 또는 상기 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄을 포함하는 1, 2 및 7 내지 13 족 금속으로부터 선택되는 1 종 이상의 제2 금속의 복합 금속 등을 사용할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 단계 2에서 탄소 담체에 함침된 촉매 활성 금속의 함량은 전체 촉매에 대하여 0.5 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 상기 촉매 활성 금속이 0.5 중량% 미만으로 포함되는 경우, 활성 금속의 함유량이 적어져 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매로서 활용도가 낮아질 뿐만 아니라, 분산된 활성 금속 입자의 크기가 1 nm이하로 너무 작아질 수 있어 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있으며, 30 중량%를 초과하는 경우 담지된 활성 금속의 뭉쳐짐 현상(Aggregation)이 일어나기 때문에, 사용된 활성 금속의 양에 비해 촉

매 활성이 높지 않아 경제성이 떨어지는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

- [0045] 이때, 상기 단계 2의 촉매 활성 금속으로 복합금속이 사용될 경우, 복합금속 내에서 주요 활성 성분인 금속에 대하여 나머지 조촉매 금속들은 각각 0.05 내지 5의 몰비율로 담지되는 것이 바람직하다. 0.05 미만의 몰비율로 담지된 경우 너무 작은 양이라 조촉매로서의 역할이 감소되며, 5 초과 몰비율로 담지된 경우 너무 많은 양이라 주요 활성 성분 금속을 감싸서 주요 활성 성분 금속의 영향을 감소시키거나, 조촉매 자체가 주요 활성 성분이 되어 반응 활성의 저하를 일으킬 수 있는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0046] 또한, 상기 촉매 활성 금속으로 복합 금속이 사용될 경우, 일례로써 상기 복합 금속은 로듐, 망간, 리튬 및 철의 복합 금속을 사용할 수 있으며, 상기 복합금속의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05인 것을 사용할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 단계 2에서 촉매 활성 금속의 전구체를 환원시켜 탄소 담체 표면에 촉매 활성 금속을 형성하기 위하여 환원제를 첨가한다. 일례로써, 상기 환원제로 보레인 모포린(Borane morpholine)을 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 단계 2에서 탄소 담체에 함침된 촉매 활성 금속의 결정 크기는 1 내지 10 nm인 것이 바람직하며, 2 내지 6 nm인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 촉매 활성 금속의 결정 크기가 1 nm 미만일 경우에는 메탄의 선택도가 높아지는 반면, 함산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있으며, 10 nm를 초과하는 경우에는 촉매 활성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0049] 나아가, 본 발명은
- [0050] 상기의 제조방법으로 제조되어 촉매 활성 금속이 균일한 크기의 나노 입자로 탄소 담체에 담지된 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 함산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0051] 이하, 본 발명에 따른 촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0052] 본 발명에 따른 합성가스로부터의 함산소탄소화합물 제조용 촉매는 탄소 담체에 촉매 활성 금속이 담지되고, 상기 촉매 활성 금속은 균일한 크기의 나노 입자로 탄소 담체에 담지된 것을 특징으로 한다.
- [0053] 또한, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 함산소탄소화합물 제조용 촉매는 값비싼 귀금속 함량이 낮아 경제적이며, C₂₊ 함산소탄소화합물의 선택도와 생산성을 극대화시킬 수 있는 균일한 금속 입자 크기를 가짐으로써 촉매 활성 및 선택도가 높은 효과가 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 촉매 활성 금속의 결정 크기는 1 내지 10 nm인 것이 바람직하며, 2 내지 6 nm인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 촉매 활성 금속의 결정 크기가 1 nm 미만일 경우에는 메탄의 선택도가 높아지는 반면, 함산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있으며, 10 nm를 초과하는 경우에는 촉매 활성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 탄소 담체는 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체일 수 있다. 나아가, 상기 탄소 담체는 규칙적인 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체일 수 있다. 상기 규칙적인 메조 다공성 탄소를 사용함으로써 균일한 메조기공을 가지며 메조기공의 배열이 구조적인 규칙성을 가지므로 반응물과 생성물의 이동이 자유로울 뿐만 아니라, 빠른 확산속도를 부여할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 탄소 담체는 2 차원 막대형, 2 차원 튜브형, 3 차원 막대형 및 3 차원 튜브형 등의 구조를 가질 수

있다. 상기와 같은 2 차원 막대형, 2 차원 튜브형, 3 차원 막대형 및 3 차원 튜브형 등의 구조를 가진 담체를 사용함으로써, 넓은 표면적을 가지게 되어 활성 금속의 분산을 용이하게 할 수 있다.

[0057] 이때, 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 규칙적인 메조 다공성 실리카(Ordered mesoporous silica)를 주형으로 하여 주형합성법에 의하여 제조된 것을 사용할 수 있다. 상기 규칙적인 메조 다공성 실리카는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 SBA(Santa Barbara), KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology), MMS(Mesoporous Molecular Sieve), MCM(Mobil Composition of Matter), MSU(Michigan State University), FDU(Fudan University) 또는 TUD(Technische Universiteit Delft) 시리즈 중에서 선택하여 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0058] 이뿐만 아니라, 실리카 나노입자, 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카겔, 알루미늄실리카겔 또는 폴리머 비드(Polymer bead)를 주형으로 하여 제조된 3 차원 메조다공성 탄소 담체를 사용할 수도 있다.

[0059] 나아가, 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 CMK-3, CMK-5, CMK-8 및 CMK-9(CMK: Carbon Mesostructured by KAIST) 등을 사용할 수 있다. CMK-3 및 CMK-5는 SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조 다공성 실리카를 주형으로 제조한 2 차원 막대형 및 2 차원 튜브형의 탄소 담체이며, CMK-8(3 차원 막대형)과 CMK-9(3 차원 튜브형)은 각각 KIT-6 또는 이와 유사한 입방구조를 가지는 규칙적인 메조 다공성 실리카를 주형으로 제조한 3 차원 형태의 탄소 담체이다.

[0060] 이때, 일례로써 상기 메조 다공성 구조를 가지는 탄소 담체는 튜브 형태의 기공 구조인 CMK-5 및 CMK-9를 사용할 수 있다. 상기 CMK-5 및 CMK-9는 튜브 형태의 기공 구조를 가짐으로써, 높은 표면적을 얻을 수 있다. 이에 따라, 합성가스로부터 합산소탄소화합물의 반응을 수행하고 난 후에도 촉매 활성 금속 입자의 크기를 적절한 범위, 특히 2 내지 6 nm의 크기로 균일하게 유지할 수 있어 일산화탄소(CO) 전환율이 높은 장점이 있다.

[0061] 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 촉매 활성 금속은 로듐, 팔라듐 및 이리듐을 포함하는 7 내지 12 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속; 또는 상기 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄을 포함하는 1, 2 및 7 내지 13 족 금속으로부터 선택되는 1 종 이상의 제2 금속의 복합 금속 등을 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 상기 촉매 활성 금속의 함량은 전체 촉매에 대하여 0.5 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 상기 촉매 활성 금속이 0.5 중량% 미만으로 포함되는 경우, 활성 금속의 함유량이 적어져 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매로서 활용도가 낮아질 뿐만 아니라, 분산된 활성 금속 입자의 크기가 1 nm이하로 너무 작아질 수 있어 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있으며, 30 중량%를 초과하는 경우 담지된 활성 금속의 뭉쳐짐 현상(Aggregation)이 일어나기 때문에, 사용된 활성 금속의 양에 비해 촉매 활성이 높지 않아 경제성이 떨어지는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

[0063] 나아가, 상기 촉매 활성 금속으로 복합금속이 사용될 경우, 복합금속 내에서 주요 활성 성분인 금속에 대하여 나머지 조촉매 금속들은 각각 0.05 내지 5의 몰비율로 담지되는 것이 바람직하다. 0.05 미만의 몰비율로 담지된 경우 너무 작은 양이라 조촉매로서의 역할이 감소되며, 5 초과의 몰비율로 담지된 경우 너무 많은 양이라 주요 활성 성분 금속을 감싸서 주요 활성 성분 금속의 영향을 감소시키거나, 조촉매 자체가 주요 활성 성분이 되어 반응 활성의 저하를 일으킬 수 있는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0064] 나아가, 상기 촉매 활성 금속으로 복합 금속이 사용될 경우, 일례로 로듐, 망간, 리튬 및 철의 복합금속을 사용할 수 있으며, 상기 복합금속의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05인 것을 사용할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명은

[0066] 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.

- [0067] 이하, 상술한 본 발명의 상기 합산소탄소화합물 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0068] 구체적으로 본 발명에 있어서 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계는 합산소탄소화합물 제조용 촉매가 충전된 고정층 반응기 안에 합성가스를 주입함으로써 수행할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 200 내지 400℃ 온도범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 반응의 온도가 200℃ 미만인 경우 반응활성이 너무 낮은 문제점이 있으며, 반응의 온도가 400℃ 초과인 경우 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0070] 나아가, 본 발명에 따른 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 2,000 hr⁻¹ 내지 50,000 hr⁻¹ 범위의 중량 공간 속도(WHSV: weight hour space velocity)에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 공간 속도가 2,000 hr⁻¹ 미만인 경우 촉매층 내에서 머무는 시간인 체류 시간이 높아 CO 전환율은 높으나 열역학적으로 안정적인 메탄 등 분자량이 낮은 성분의 선택도가 높아지는 문제점이 있으며, 공간 속도가 50,000 hr⁻¹ 초과인 경우 체류시간이 너무 짧아 낮은 CO 전환율로 인해 생산성이 낮아 공정의 효율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0071] 한편, 본 발명에 따른 상기 촉매를 이용하여 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조하는 경우, 탄소수 1 내지 6의 합산소탄소화합물이 제조될 수 있고, 특히 탄소수 2의 합산소탄소화합물이 주로 제조되며, 상기 합산소탄소화합물은 알코올, 알데하이드, 카르복실산 등을 포함한다.
- [0072] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0073] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] <실시예 1> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 1
- [0075] 단계 1: 2 차원 막대 형태의 기공 구조를 가지는 메조 다공성 탄소 담체(Mesoporous carbon)인 CMK-3를 담체로 사용하였다. CMK-3 2 g에 7.5 M의 질산 200 mL를 넣고 110℃의 온도에서 90분 동안 환류(Reflux) 시킨 다음 여과 후 증류수로 세정하였다. 이때, 여과액의 pH가 7이 될 때까지 세정을 진행하였다. 세정 후 얻은 고형분을 100℃ 진공 오븐에서 8시간 동안 건조하여 카르복실기가 형성된 탄소 담체를 제조하였다.
- [0076] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 카르복실기가 형성된 탄소 담체 1 g과 에탄올(Ethanol) 1 L를 삼각 플라스크에 넣은 후, 1시간 동안 초음파 처리(Ultrasonication) 시켰다. 그 후, 0.11 M의 로듐(III)클로라이드 하이드레이트(RhCl₃·xH₂O) 1.446075 mL와 보레인 모포린(Borane morpholine) 복합체 144.68 mg을 첨가한 후, 30분간 소니케이션(Sonication) 시키고, 에탄올(Ethanol)로 세척 후 80℃ 온도의 오븐에서 12시간 동안 건조시켜 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 담지시켰다. 이때, 상기 담체에 담지된 로듐의 함량은 1 중량%이다.
- [0077] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 탄소 담체에 망간-리튬-철의 복합 금속을 조촉매(Promoter)로 사용하여, 로듐 및 조촉매의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05가 되도록 하였다.
- [0078] 이때, 조촉매의 전구체로써 망간(II) 나이트레이트(Mn(NO₃)₂) 0.0729 g, 리튬 나이트레이트(LiNO₃) 0.0115 g, 아이론 나이트레이트(Fe(NO₃)₃) 0.0056 g을 에탄올 20 mL에 녹인 후, 상기 단계 2에서 제조된 탄소 담체 1 g을 넣

고 1 시간 동안 교반하였다. 그 후, 상기 에탄올을 증발시켜 용매를 제거한 후에 100 °C의 온도의 오븐에서 6 시간 동안 건조하여 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제조하였다.

[0079] <실시예 2> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 2

[0080] 상기 실시예 1의 단계 1에서 담체로 2 차원 튜브 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-5를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제조하였다.

[0081] <실시예 3> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 3

[0082] 상기 실시예 1의 단계 1에서 담체로 3 차원 막대 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-8를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제조하였다.

[0083] <실시예 4> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 4

[0084] 상기 실시예 1의 단계 1에서 담체로 3 차원 튜브 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-9를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제조하였다.

[0085] <비교예 1>

[0086] 담체로는 2 차원 막대 형태의 기공 구조를 가지는 메조 다공성 탄소(Mesoporous carbon)인 CMK-3을 사용하였다. 로듐-망간-리튬-철의 로듐계 복합 금속을 촉매 활성 금속으로 사용하고, 로듐 및 조촉매(Promoter)의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05가 되도록 하였다. 이때, 금속 전구체로써 로듐 클로라이드 하이드레이트($RhCl_3 \cdot H_2O$) 0.0204 g, 망간(II) 나이트레이트하이드레이트 테트라하이드레이트($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 0.0364 g, 리튬 나이트레이트($LiNO_3$) 0.0058 g, 아이론 나이트레이트 노나하이드레이트($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.0028 g을 에탄올에 녹인 후, 상기 탄소 담체를 함침(Impregnation)시키고 30 °C의 온도에서 1 시간 동안 분산시키고, 80 °C의 온도에서 2 시간 동안 건조하여 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제조하였다.

[0087] <실험예 1> 투과 전자 현미경 분석

[0088] 본 발명에 따른 촉매 활성 금속의 결정 형태 및 입자 크기를 확인하기 위하여, 상기 실시예 4에서 제조된 촉매의 표면을 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0089] 도 1에 나타낸 바와 같이, Rh 나노 입자를 CMK-9 탄소 담체에 담지한 촉매인 실시예 4는 탄소 담체 표면에 약 1.8 내지 2.5 nm 정도 크기의 나노 입자가 좁은 크기 영역에 분포하여 균일한 크기를 가지는 Rh 나노 입자가 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0090] 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, 합성가스로부터 합산소탄소화합물 반응을 수행하고 난 후의 투과 전자 현미경 사진을 살펴보면, 상기 실시예 4의 촉매 표면에서 Rh 나노 입자의 크기는 약 3.5 내지 4 nm 정도 크기로 균일하게 커진 것을 확인할 수 있었다. 그러나, Rh 나노 입자의 크기가 약간 커졌지만, 입자 크기가 촉매 활성이 좋은 2 내지 6 nm에 균일한 크기로 형성되어 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 촉매 반응 활성이 뛰어난 것을 예상할 수 있다.

[0091] <실험예 2> 촉매의 성능 평가

[0092] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대해 촉매 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 이용하여 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시키

고, 일산화탄소 전환율 및 C₂₊ 합산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0093] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매들 각각 0.3 g을 안쪽이 구리로 코팅된 관형 스테인레스 스틸 고정층 반응기에 각각 충전하고, 수소가스를 60 cc/min으로 일정하게 흘려주어 320 °C에서 3 시간 동안 촉매를 환원시켰다.

[0094] 다음으로, 반응을 시작하기 위하여 시간당 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)는 12,000 h⁻¹으로 일정하게 고정하고, 온도와 압력을 320 °C, 30 atm으로 일정하게 유지시켜 합성가스인 일산화탄소를 주입하여 수소화 반응을 수행하였다.

[0095] 또한, 반응기와 실시간 가스 크로마토그래피(on-line GC) 사이를 190 °C로 유지시켜 모든 생성물을 가스크로마토그래피를 사용하여 정성, 정량분석을 실시하였다.

표 1

구분	CO 전환율(%)	CH ₄ 선택도 (mol C%)	C ₂₊ 합산소탄소화합물 선택도(mol C%)	C ₂₊ 합산소탄소화합물 생성속도 (mg/(g-cat h))
실시예 1	9.6	24.2	67.5	261.1
실시예 2	16.7	24.2	48.7	313.0
실시예 3	9.8	14.4	67.6	270.7
실시예 4	14.0	22.1	70.5	380.7
비교예 1	10.8	39.7	37.0	157.0

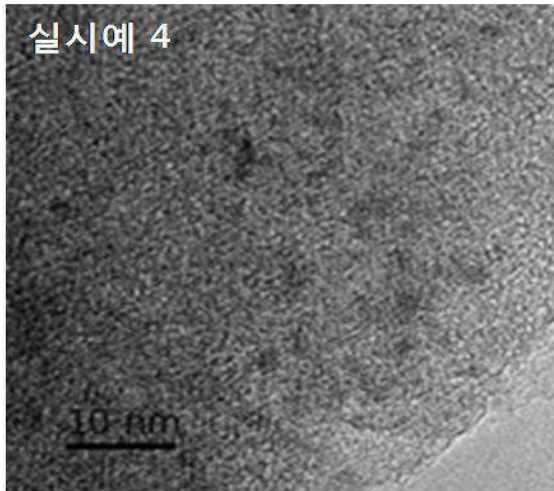
[0097] 그 결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 제조방법으로 균일한 크기의 Rh 나노 입자를 담지한 촉매인 실시예 1 내지 4는 함침법을 사용하여 Rh을 담지한 촉매인 비교예 1과 비교하여 낮은 메탄선택도를 가지며, 이에 반하여 높은 C₂₊ 합산소탄소화합물의 선택도를 지닌다.

[0098] 특히, 튜브 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-5, CMK-9를 담체로 사용하여 제조된 촉매인 실시예 2 및 실시예 4의 경우, 일산화탄소(CO) 전환율이 더 높아 C₂₊ 합산소탄소화합물의 생성속도가 막대 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-3, CMK-8를 담체로 사용하여 제조된 촉매인 실시예 1 및 실시예 3보다 높음을 알 수가 있다. 이 중에서 3차원 튜브 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-9를 담체로 사용하여 제조된 촉매인 실시예 4의 경우에 가장 높은 C₂₊ 합산소탄소화합물의 선택도와 생성속도를 가지는 것을 보여주고 있다. 이는, 높은 표면적을 가지는 튜브 형태의 담체를 사용한 촉매의 경우에 합성가스로부터 합산소탄소화합물로의 반응을 수행하고 난 후에도 촉매 활성 금속 입자의 크기가 2 내지 6 nm의 크기로 균일하게 유지되기 때문인 것으로 예상할 수 있다.

[0099] 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 촉매는 균일한 금속 입자 크기를 가짐으로써 C₂₊ 합산소탄소화합물의 선택도와 생산성을 극대화시킬 수 있는 효과가 있는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

