



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월02일
 (11) 등록번호 10-1468377
 (24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 35/10 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
 B01J 23/34 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0131602
 (22) 출원일자 2012년11월20일
 심사청구일자 2012년11월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0064352
 (43) 공개일자 2014년05월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110109624 A
 KR100708730 B1
 KR1020050049153 A
 KR1020120072386 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김태완
 대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트
 109-1004
 채호정
 대전 유성구 유성대로 1741, 108동 1102호 (전민
 동, 세종아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 규칙적인 메조다공성 탄소계 촉매 및 이를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 규칙적인 메조다공성 탄소계 촉매 및 이를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 촉매는 높은 표면적과 균일하고 규칙적인 메조기공을 갖는 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)를 담체로 사용하되, 상기 담체의 구조를 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형으로 특정함으로써 활성 금속의 입자의 크기와 분산되는 정도를 최적화하여 합산소탄소화합물의 선택도와 생성속도를 향상시킬수 있을 뿐만 아니라, 상기 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적이라는 장점이 있으므로, 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있으며,

대표도 - 도2



(72) 발명자

김민지

대전 유성구 온천서로 36-19, 102동 1401호 (장대동, 성원상떼빌)

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)

김주완

서울 서초구 사평대로 154, 101동 315호 (반포동, 현대동궁아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1207-B2

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 석유대체원료로부터 고부가 혼합알코올 제조를 위한 혁신촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC) 담체에 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속, 구리-아연, 구리-코발트, 철계 산화물 또는 이황화몰리브덴(MoS₂)인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 담체의 구조는 2차원 튜브형 또는 3차원 막대형인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 담체는 CMK-5, CMK-8 또는 CMK-9(CMK; Carbon Mesostructured by KAIST)인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 복합금속의 함량은 전체 촉매 100 중량부에 대하여 0.5 - 30 중량부인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 복합 금속은 로듐, 망간, 리튬, 철의 복합 금속이고, 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 7

규칙적인 메조 다공성 실리카 주형을 준비하는 단계(단계 1);
 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄소전구체와 산의 혼합물을 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);
 상기 단계 3의 주형을 제거하여 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체를 제조하는 단계(단계 4); 및
 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체에 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속, 구리-아연, 구리-코발트, 철계 산화물 또는 이황화몰리브덴(MoS₂)인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5)를 포함하는 제1항의 합산소탄소화합물 제조용

촉매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 단계 1의 규칙적인 메조 다공성 실리카 주형은 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) 및 TUD(Technische Universiteit Delft) 시리즈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 단계 5의 함침은 활성 금속의 모든 금속 전구체 각각을 하나의 용매에 녹인 후 초기 습윤법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 규칙적인 메조다공성 탄소계 촉매 및 이를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소수가 2개 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-트로프쉬(Fischer-Tropsch)촉매 및 수첨탈황 촉매).

- [0006] 상기 촉매들 중에서 Rh계 촉매는 1970년대 중반 유니언 카바이드사 (Union Carbide Co.)가 에탄올 제조를 위하여 사용한 이래로 Rh 금속 표면의 일산화탄소의 독특한 흡착 거동에 의하여 높은 C₂₊ 함산소화합물(oxygenates, C₂₊ 알코올, 알데하이드 및 카르복실산. 이때, 알데하이드와 카르복실산은 환원반응을 통하여 알코올로 전환가능하다) 선택도를 가지기 때문에 아주 많은 관심을 받아오고 있다. 1980년대 이후로 많은 연구자들이 촉매활성 및 선택도를 높이기 위하여 화학주기율표에 있는 60개 넘는 원소들을 Rh계 촉매의 촉진제(promotor)로 스크리닝(screening) 해오고 있다. 그러나 Rh계 촉매는 높은 선택도와 에너지 효율을 가지지만 4 - 5 wt%의 높은 Rh 담지량과 Rh 금속 자체의 높은 가격에 의하여 C₂₊ 이상을 가지는 알코올제조에서의 Rh계 촉매의 응용과 상용화에 많은 제약이 있어 왔다. 따라서 촉매가격을 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 무기산화물(inorganic oxides)들을 합성가스로부터 알코올 제조 촉매 담체로서 사용해 왔다.
- [0009] 또한, 특허문헌 1, 2, 비특허문헌 1에는 다중벽구조 탄소나노튜브를 촉매 담체로 사용한 Rh계 촉매가 탄소나노튜브 채널 안에서 제한(confinement) 효과와 활성금속의 열적과 전자전도도 특성 때문에 높은 C₂₊ 함산소화합물 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 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon)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] 또한, 상기 선행문헌의 내용을 참조하면 합성가스로부터 알코올로의 직접전환 반응에 있어서, 종래 연구되어진 탄소 담체 중 탄소나노튜브 담체가 촉매 성능이 가장 우수한 것으로 보인다. 그러나, 2차원적인 기공구조와 낮은 표면적을 가지는 탄소나노튜브에 비해, 규칙적인 메조다공성 탄소는 독특한 물리적인 특성을 다양하게 조절할 수 있다는 장점이 있다. 예를 들어 규칙적인 메조다공성 탄소는 2차원적 또는 3차원적인 다양한 기공구조를 가짐으로써 기공크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 표면적 및 메조기공부피를 가지고 있고 담체의 크기 및 형태를 다양하게 조절할 수 있기 때문에 탄소나노튜브에 비해 촉매 활성이 높은 장점이 있다. 나아가서, 규칙적인 메조다공성 탄소의 제조는 수크로스, 자일렌을 포함하는 다양한 종류의 탄소 전구체를 사용할 수 있어 친환경적이라는 장점도 있다.
- [0013] 다만, 합성가스의 일산화탄소를 수소화할 경우 열역학적으로 가장 유리한 생성물은 메탄인 바, 담체에 담지된 활성 금속의 입자 크기 및 분산되는 정도를 적절하게 조절하지 않으면 메탄의 생성을 최소화할 수 없으며, 선택도, 생성속도 등이 현저히 떨어지는 문제점이 존재한다.

[0014] 한편, 촉매적인 열화학 전환 방법을 통한 합성가스의 알코올로의 직접적인 전환에 있어서, 규칙적인 메조다공성 탄소를 촉매 담체로 사용할 경우 담체의 구조적인 특징이 생성물에 미치는 영향에 대해서는 보고된 바 없다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 합성가스로부터 알코올의 직접 전환용 촉매로 규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC) 담체를 사용한 촉매에 대해 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 상기 담체의 구조가 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형인 경우 활성 금속의 입자의 크기 및 분산되는 정도가 최적화되어 2차원 막대형 구조의 담체에 비하여 합산소탄소화합물의 선택도와 생성속도가 현저히 향상됨을 확인함으로써, 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 선택도와 생성속도가 향상된 합산소탄소화합물 제조용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0019]

[0020] 또한, 본 발명의 목적은 상기 촉매를 이용하여 일산화탄소와 수소의 혼합물을 포함하는 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0022] 규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC) 담체에 활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은

[0024] 규칙적인 메조 다공성 실리카 주형을 준비하는 단계(단계 1);

[0025] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조

및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);

- [0026] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);
- [0027] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0028] 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체에 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5)를 포함하는 본 발명에 따른 상기 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 나아가, 본 발명은
- [0030] 본 발명에 따른 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매는 높은 표면적과 균일하고 규칙적인 메조기공을 갖는 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)를 담체로 사용하되, 상기 담체의 구조를 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형으로 특정함으로써 활성 금속의 입자의 크기와 분산되는 정도를 최적화하여 합산소탄소화합물의 선택도와 생성속도를 향상시킬수 있을 뿐만 아니라, 상기 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적이라는 장점이 있으므로 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 - 3과 비교예 1의 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 탄소골격을 나타내는 그림이다: (a)2차원 막대형(CMK-3), (b)2차원 튜브형(CMK-5), (c)3차원 막대형(CMK-8), (d)3차원 튜브형(CMK-9)
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 - 3과 비교예 1의 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 투과전자현미경 분석 사진, 표면적 및 메조기공 크기를 분석한 결과이다: (a)2차원 막대형(CMK-3), (b)2차원 튜브형(CMK-5), (c)3차원 막대형(CMK-8), (d)3차원 튜브형(CMK-9)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명은 규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC) 담체에 촉매 활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명에 따른 촉매는 담체로서 규칙적인 메조다공성 탄소를 사용함으로써 균일한 메조기공을 가지며 메조기공의 배열이 구조적인 규칙성을 가지므로 반응물과 생성물의 이동이 자유로울 뿐만 아니라, 빠른 확산속도를 부여할 수 있는 장점이 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 구조가 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형의 구조적 특징을 갖는다. 2차원 튜브형 구조의 담체의 경우 2차원 막대형 구조의 담체에 비하여 현저히 넓은 표면적을 가지게 되어 활성 금속의 분산을 용이하게 할 수 있는 효과가 있다. 나아가 탄소 골격 배열이 3차원 막대형 또는 튜브형 구조의 담체의 경우 2차원 막대형 구조의 담체에 비하여 탄소 골격 표면이 미끈하지 않고 울퉁불퉁한 형태이므로 반응 중 촉매 활성 금속의 이동에 의한 뭉쳐짐 현상(aggregation)이 저해되기 때문에 합성가스로부터 합산소탄소화합물로의 선택도와 생성속도를 현저히 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

- [0037] 나아가, 본 발명에 따른 촉매는 상기 담체에 분산된 촉매활성 금속 입자의 크기는 1nm 초과인 것이 바람직하다. 담체에 분산된 활성 금속 입자의 크기가 1nm 이하인 경우 메탄의 선택도가 높아지는 반면, 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0038] 따라서, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 3차원 튜브형의 담체는 3차원 구조와 튜브형 구조의 결합으로 인하여 활성 금속의 분산도가 높기 때문에 분산된 활성 금속 입자 크기가 1nm 이하로 너무 작아지는 경우도 발생할 수 있어, 바람직하게는 2차원 튜브형, 3차원 막대형 구조의 담체를 사용하는 것이 더욱 좋다.
- [0039] 한편, 본 발명에 따른 촉매에 있어서 상기 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 규칙적인 메조다공성 실리카 (Ordered mesoporous silica)를 주형으로 하여 주형합성법에 의하여 제조된 것을 사용할 수 있다. 상기 규칙적인 메조다공성 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.
- [0040] 이뿐만 아니라, 실리카 나노입자, 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카겔, 알루미늄실리카겔 또는 폴리머 비드(polymer bead)를 주형으로 하여 제조된 3차원 메조다공성 탄소 담체를 사용할 수도 있다.
- [0041] 나아가, 본 발명에 따른 촉매에 있어서 상기 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 CMK-5, CMK-8, CMK-9(CMK: Carbon Mesostructured by KAIST)를 사용할 수 있다. CMK-5는 SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형으로 제조한 2차원 튜브형의 탄소 담체이며, CMK-8(3차원 막대형)과 CMK-9(3차원 튜브형)는 각각 KIT-6 또는 이와 유사한 입방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형으로 제조한 3차원 형태의 탄소 담체이다.
- [0042] 한편, 본 발명에 따른 촉매에 있어서 상기 촉매 활성금속은 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속과 망간, 리튬, 붕소, 철, 세륨 및 지르코늄으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속, 구리-아연, 구리-코발트, 철계 산화물 또는 이황화몰리브덴(MoS₂) 등을 사용할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 촉매활성 금속으로 복합금속이 사용될 경우 복합금속의 함량은 전체 촉매 100 중량부에 대하여 0.5 - 30 중량부인 것이 바람직하다. 상기 복합금속이 0.5 중량부 미만으로 포함되는 경우, 활성 금속의 함유량이 적어져 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조용 촉매로서 활용도가 낮아질 뿐만 아니라, 분산된 활성 금속 입자의 크기가 1nm이하로 너무 작아질 수 있어 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있으며, 30 중량부를 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.
- [0044] 또한, 상기 촉매활성 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 초과인 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.
- [0045] 나아가, 상기 촉매 활성 금속으로 복합 금속이 사용될 경우, 일례로 로듐, 망간, 리튬, 철의 복합금속을 사용할

수 있으며, 상기 복합금속의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05인 것을 사용할 수 있다.

- [0046] 실험에 2를 참조하면, 본 발명에 따른 촉매에 대하여 일산화탄소 전환율, C2+ 합산소화합물의 선택도와 생성속도를 분석한 결과, 본 발명에 따른 규칙적인 메조다공성 탄소가 2차원 튜브, 3차원 막대 또는 3차원 튜브형의 구조를 갖는 담체를 사용한 촉매의 경우 2차원 막대형 담체를 사용한 촉매에 비하여 합산소화합물의 선택도 현저히 높으며, 특히 2차원 튜브, 3차원 막대형 담체의 경우 합산소화합물 생성속도도 현저히 높으므로, 본 발명에 따른 촉매가 합산소화합물 제조용 촉매로서 성능이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0047] 상기 실험 결과로부터, 본 발명에 따른 촉매는 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 구조를 2차원 튜브형, 3차원 막대형 또는 3차원 튜브형으로 특정함으로써 활성 금속의 입자의 크기 및 분산되는 정도를 최적화하여 합산소탄소화합물의 선택도, 생성속도를 향상시키는 효과가 있으므로, 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0048] 나아가 본 발명은,
- [0049] 규칙적인 메조 다공성 실리카 주형을 준비하는 단계(단계 1);
- [0050] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0051] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);
- [0052] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0053] 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5)를 포함하는 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 이하 상기 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0055] 먼저, 본 발명의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 규칙적인 메조세공 실리카를 준비하는 단계이다.
- [0056]
- [0057] 구체적으로, 상기 단계 1의 규칙적인 메조세공 실리카는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology), MCM(Mobil Composition of Matter), SBA(Santa Barbara) MMS(Mesoporous Molecular Sieve), MSU(Michigan State University), FDU(Fudan University) 또는 TUD(Technische Universiteit Delft) 시리즈를 사용할 수 있다.
- [0058] 이뿐만 아니라, 실리카 나노입자, 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카겔, 알루미늄실리카겔 또는 폴리머 비드(polymer bead)를 주형으로 하여 3차원 구조를 갖는 규칙적인 메조다공성 탄소 담체를 제조할 수도 있다.
- [0059] 특히, SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형을 사용할 경우 2차원 튜브형의 CMK-5 탄소 담체를, KIT-6 또는 이와 유사한 입방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형으로 사용할 경우 3차원의 막대형과 튜브형의 CMK-8과 CMK-9 탄소 담체를 제조할 수 있다.
- [0060] 다음으로, 본 발명의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계이다.

- [0061] 구체적으로, 상기 단계 2의 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체에 있어서, 탄수화물 수용액과 산의 혼합물은 3차원 막대형의 탄소 담체를 제조하기 위한 것으로 상기 탄수화물 수용액은 슈크로스 또는 자일로스 등의 수용액, 상기 산은 탄화를 위한 촉매로서 황산 등을 사용할 수 있다. 즉, 규칙적인 메조다공성 탄소 담체는 슈크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적인 장점도 존재한다.
- [0062] 또한, 상기 단계 2의 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체에 있어서, 탄소 고분자 전구체는 2차원, 3차원 튜브형의 탄소 담체를 제조하기 위한 것으로 아세틸렌, 푸르푸릴 알콜, 다이비닐벤젠 등을 사용할 수 있다. 특히 튜브형의 탄소 담체의 경우, 실리카 주형의 표면에서만 중합되어 제조되는 것으로, 이를 위하여 상기 실리카 주형에 $AlCl_3$ 등을 함침시킨 후 실리카 표면에 산점을 생성시켜 실리카 표면의 산점에서 탄소 고분자 전구체의 중합이 시작되도록 할 수 있다.
- [0063] 다음으로, 본 발명의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계로, 상기 열분해는 질소 및 진공 조건에서 수행될 수 있으며, 이로 인하여 중합된 탄소 화합물을 탄화시킬 수 있다.
- [0064] 다음으로, 본 발명의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3의 주형을 제거하여 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체를 제조하는 단계로, 상기 주형의 제거는 예를 들어 HF 등으로 에칭하는 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0065] 다음으로, 본 발명의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계이다.
- [0066] 구체적으로, 상기 단계 5의 함침은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 함침방법에 의하여 수행될 수 있으나, 초기 습윤법(incipient wetness method)이 활성 금속이 담체에 분산될 때 균일한 분산이 가능하므로 바람직하다. 상기 초기 습윤법은 활성 촉매 금속의 전구체를 용매에 녹인 용액을 담체에 가하는 방식으로 수행되며, 상기 활성 촉매 금속이 복합 금속인 경우에는 금속 각각의 전구체를 하나의 용매에 녹인 용액을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 상기 활성 촉매 금속이 로듐-망간-리튬-철의 복합 금속인 경우 로듐의 전구체로서 로듐 나이트레이트($Rh(NO_3)_3$), 클로라이드($RhCl_3$) 또는 로듐 아세테이트 다이머[$Rh(CH_3COO)_2$]₂ 망간의 전구체로서 망간 나이트레이트($Mn_2(NO_3)_2$), 리튬의 전구체로서 리튬 나이트레이트($LiNO_3$), 철의 전구체로서 철 나이트레이트($Fe(NO_3)_3$) 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 나아가, 본 발명은 본 발명에 따른 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.
- [0069] 이하, 상세한 본 발명의 상기 합산소탄소화합물 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0070] 구체적으로 본 발명에 있어서 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계는 합산소탄소화합물 제조용 촉매가 충전된 고정층 반응기 안에 합성가스를 주입함으로써 수행할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 200 내지 400℃ 온도범위에서 이루어지는

것이 바람직하다. 반응의 온도가 200 °C 미만인 경우 반응활성이 너무 낮은 문제점이 있으며, 반응의 온도가 400°C 초과인 경우 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

[0072] 나아가, 본 발명에 따른 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 2,000 hr⁻¹ 내지 50,000 hr⁻¹ 범위의 증량 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.

[0073] 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.

[0074] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0075] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] <실시예 1> 2차원 튜브형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매

[0077] K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 규칙적인 메조세공 탄소(OMC) 담체로서, 2차원 튜브형 탄소골격을 갖는 CMK-5를 제조하였다.

[0078] 다음으로, 상기 CMK-5 탄소 담체에 로듐-망간-리튬-철의 로듐계 복합 금속을 금속 전구체의 혼합 용액을 사용하는 초기습윤법에 의하여 담지하였다. 이때, 로듐 및 조촉매(promoter)의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05가 되도록 하였다. 1g의 CMK-5 탄소 담체에 2.3 wt%의 로듐을 함침시키기 위하여 로듐 전구체로 로듐 클로라이드 0.0786g, 조촉매 금속의 전구체로 망간 나이트레이트 0.1404g, 리튬 나이트레이트 0.0229g, 철 나이트레이트 0.0114g을 증류수 1.5ml에 섞어 균일한 용액을 만든 후 초기 습윤법을 사용하여 함침하였다. 이때, CMK-5 탄소 담체 1g에 상기 금속 전구체 혼합 용액을 3회에 나누어 주입한 후 혼합장치(vortex unit)를 이용하여 잘 혼합시킨 후, 상온에서 1시간 정도 정제시키고, 유리병의 뚜껑을 약간 연 상태에서 80°C에서 2시간 동안 건조시킨 후, 계속해서 유리병의 뚜껑을 완전히 연 상태에서 100°C에서 6시간 동안 더 건조함으로써 최종적으로 실시예 1의 2차원 튜브형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매를 제조하였다.

[0079] <실시예 2> 3차원 막대형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매

[0080] 규칙적인 메조세공 탄소(OMC) 담체로서 F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, Chem. Comm. (2003), 2136-2137에 개시된 방법으로 제조된 CMK-8을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 2의 3차원 막대형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매를 제조하였다.

[0081] <실시예 3> 3차원 튜브형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매

[0082] 규칙적인 메조세공 탄소(OMC) 담체로서 F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, Chem. Comm. (2003), 2136-2137에 개시된 방법으로 제조된 CMK-9를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 실시예 3의 3차원 튜브형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매를 제조하였다.

[0083] <비교예 1> 2차원 막대형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매

[0084] 규칙적인 메조세공 탄소(OMC) 담체로서 K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 제조된 CMK-3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 2차원 막대형 OMC(Ordered Mesoporous Carbon)계 촉매를 제조하였다.

[0085] <비교예 2> 활성탄소 담체를 사용한 촉매

[0086] 활성탄소 담체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 2의 활성탄소 담체를 사용한 촉매를 제조하였다.

[0087] <실험예 1> 촉매의 구조 및 물성 평가

[0088] 상기 제조한 실시예 1 - 3 및 비교예 1의 촉매에 사용된 규칙적인 메조다공성 탄소 담체에 대하여 그 구조를 도 1에, 투과전자현미경 분석 사진을 도 2에, 물리흡착으로부터 얻은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 메조기공 크기를 비교하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	BET 표면적(m ² /g)	메조기공 크기(nm)
비교예 1(CMK-3) 2차원 막대형	1100	3.8
실시예 1(CMK-5) 2차원 튜브형	1630	3.2, 4.4
실시예 2(CMK-8) 3차원 막대형	1020	4.0
실시예 3(CMK-9) 3차원 튜브형	1750	3.5, 4.8

[0090] 그 결과, 상기 표 1과 도 1, 2에 나타낸 바와 같이, 같은 2차원, 3차원 탄소 골격이라도 튜브형의 경우 표면적이 더 넓은 것을 확인할 수 있으며, 같은 튜브형일 경우 2차원 탄소 골격에 비하여 3차원 탄소 골격이 표면적이 넓으나, 같은 막대형의 경우 오히려 2차원 탄소 골격에 비하여 3차원 탄소 골격의 표면적이 더 적은 것을 확인할 수 있다.

[0091] 나아가, 튜브형의 탄소골격을 갖는 담체의 경우 추가적인 메조기공이 하나 더 생기는 것을 확인할 수 있는데, 이는 탄소 막대 사이에 균일한 크기의 메조기공에 더하여, 튜브형의 경우 튜브 안쪽의 메조기공이 추가적으로 만들어지기 때문이다.

[0092] <실험예 2> 촉매의 성능 평가

[0093] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 있어서 촉매 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 - 3 및 비교예 1 - 2의 촉매를 이용하여 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시키고, 일산화탄소 전환율 및 C₂₊합산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0094] 구체적으로, 실시예 1 - 3 및 비교예 1 - 2의 촉매들 각각을 0.3g을 안쪽이 구리로 코팅된 관형 스테인레스 스틸 고정층 반응기에 각각 충전하고, 수소가스를 60 cc/min으로 일정하게 흘려주어 320℃에서 3시간 동안 촉매의 환원시켰다. 이어서, 흡착된 수소를 제거하기 위하여 질소가스를 흘려주면서 반응기의 온도를 상온으로 내려주었다. 다음으로, 반응을 시작하기 위하여 시간당 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)은 12000 h⁻¹으로 일정하게 고정하고, 온도와 압력을 320℃, 30 atm으로 일정하게 유지시키고, 합성가스의 일산화탄소의 수소화 반응을 수행하였다.

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

표 2

구 분	CO 전환율(%)	CH ₄ 선택도(%)	C ₂₊ 합산소화합물 선택도(%)	C ₂₊ 합산소화합물 생성속도(mg/(g-cat h))
실시예 1 (CMK-5) 2차원 튜브형	25.5	36.3	38	393.1
실시예 2 (CMK-8) 3차원 막대형	23.0	28.1	45.6	403.2
실시예 3 (CMK-9) 3차원 튜브형	15.7	58.9	27.6	120.3
비교예 1 (CMK-3) 2차원 막대형	32.6	42.9	23.2	288.9
비교예 2 활성탄소	16.2	27.4	38.9	234.9

[0097] 그 결과, 상기 표 2에 나타난 바와 같이 동일한 함량의 복합금속을 함침시켰음에도 불구하고 담체의 종류에 따라 전환율, 선택도, 생성속도가 차이가 나는 것을 알 수 있다.

[0098] 구체적으로, 2차원 탄소골격의 튜브형 담체를 사용한 촉매(실시예 1)의 경우, 같은 2차원 탄소골격을 가지나 막대형인 담체(비교예 1)에 비하여 C₂₊ 합산소화합물의 선택도와 생성속도가 높으며, 활성탄소 담체(비교예 2)에 비하여, C₂₊ 합산소화합물의 선택도는 비슷하나 생성속도가 현저히 높음을 확인할 수 있다. 이는 상기 표 1에 나타난 바와 같이 튜브형의 담체가 막대형의 담체에 비하여 보다 넓은 표면적을 가지고, 추가적인 메조기공을 가지기 때문에 촉매가 탄소 담체에 고르게 분산되고 반응물과 생성물의 확산이 잘 되기 때문인 것으로 사료된다.

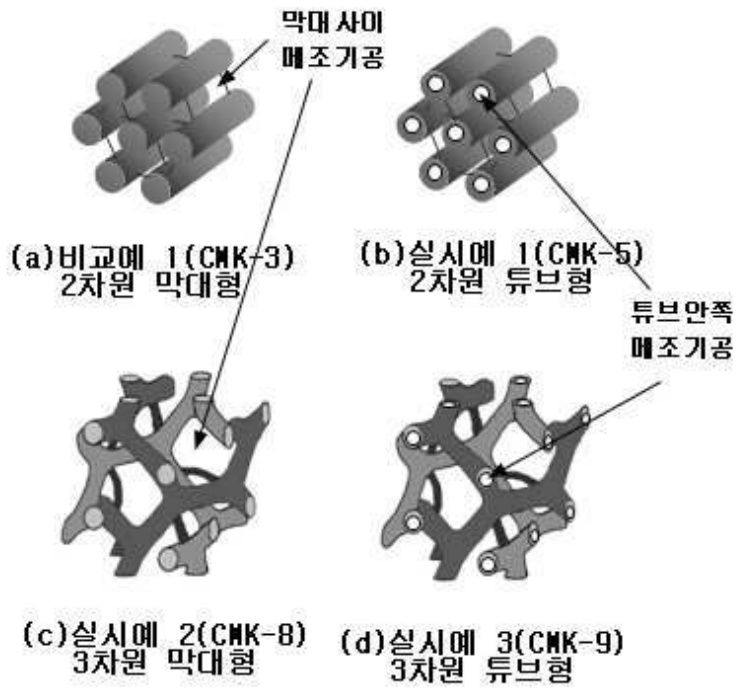
[0099] 나아가, 3차원 탄소골격의 막대형 담체를 사용한 촉매(실시예 2)의 경우, 2차원 탄소골격의 막대형(비교예 1), 활성탄소 담체(비교예 2) 뿐만 아니라, 2차원 탄소골격의 튜브형 담체(실시예 1)에 비해서도, C₂₊ 합산소화합물의 선택도와 생성속도가 현저히 높은 것을 알 수 있다. 이는 3차원 메조다공성 탄소 담체가 2차원 메조다공성 탄소 담체에 비하여 탄소 골격 표면이 미끈하지 않고 울퉁불퉁한 형태이므로 반응 중 활성 금속의 이동에 의한 뭉쳐짐 현상(aggregation)이 감소되어 활성 금속이 고르게 분산되어 있고, 반응물과 생성물의 확산이 잘 되기 때문인 것으로 사료된다.

[0100] 다만, 3차원적 탄소 골격을 갖는 튜브형 담체를 사용한 촉매(실시예 3)는 2차원 막대형 담체를 사용한 촉매(비교예 1)와 비교할 경우 C₂₊ 합산소화합물의 선택도는 높으나, 2차원 튜브형, 3차원 막대형에 비해서는 상대적으로 낮은 C₂₊ 합산소화합물의 선택도와 생성속도를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이는 3차원적 탄소 골격과 튜브형태로 인하여 활성 금속의 분산도가 높아지기 때문에 활성 금속의 입자 크기가 1nm 이하 작아지는 경우가 발생하여 메탄의 선택도가 높고, 오히려 C₂₊ 합산소화합물의 선택도가 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.

[0101] 결과적으로, 실시예 1 - 3의 2차원 튜브형, 3차원 막대형, 3차원 튜브형 OMC계 촉매는 비교예 1의 2차원 막대형 OMC계 촉매에 비하여 C₂₊ 합산소화합물의 선택도가 더 향상되며, 특히 실시예 1 - 2의 2차원 튜브형, 3차원 막대형 OMC계 촉매는 생성속도도 더 우수하므로, 본 발명에 따른 2차원 튜브형, 3차원 막대형, 3차원 튜브형 OMC계 촉매는 합성가스로부터 합산소탄소화합물의 제조를 위한 반응용 촉매로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

