



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월16일
(11) 등록번호 10-1493398
(24) 등록일자 2015년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0128568
(22) 출원일자 2013년10월28일
심사청구일자 2013년10월28일
(56) 선행기술조사문헌
US20130245137 A1
Zhongli Fan, et al., "Catalytic conversion of syngas into C2 oxygenates over Rh-based catalysts-Effect of carbon supports", Catalysis Today, vol. 147, pp. 86-93(2009.04.14.).*
*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 (장대동, 성원상떼빌)
(74) 대리인
이원희
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

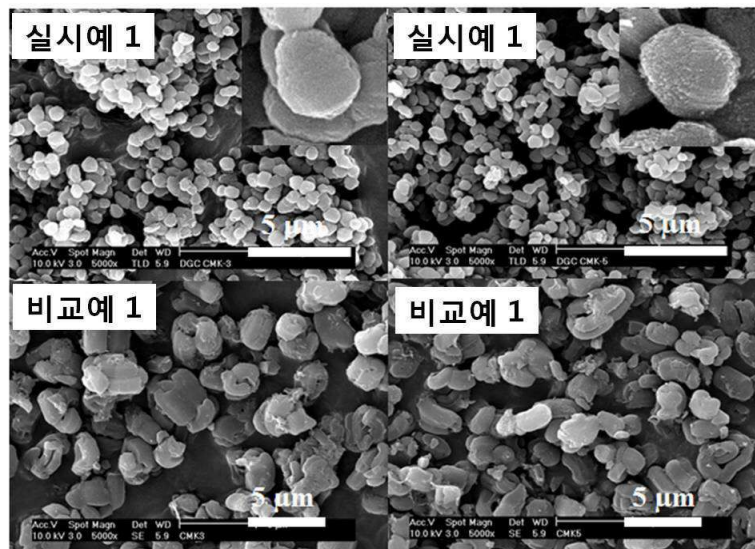
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 메조다공성 탄소 나노 입자 촉매 및 이를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN) 담체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2 차원 막대형 또는 2 차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매는 높은 표면적과 균일하고 규칙적인 2 차원 막대형 및 2 차원 튜브형 메조기공을 가질 뿐만 아니라, 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN)를 담체로 사용함으로써, 반응물과 생성물의 물질 전달 원활성 및 반응물들의 기공 내 활성점으로서의 접근성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 상기 메조다공성 탄소 나노 입자 담체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적이라는 장점이 있으므로 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정순용

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

김철용

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

정광은

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

채호정

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

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

입자 크기가 100 내지 600 nm인 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN) 담체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2 차원 육방 구조로 정렬된 막대형 또는 2 차원 육방 구조로 정렬된 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 담체의 구조는 2 차원 육방 구조로 정렬된 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매활성 금속은 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(MoS_2)인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 복합 금속의 함량은 전체 촉매 100 중량부에 대하여 0.5 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

청구항 6

제4항에 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

메조다공성 실리카 나노 입자 주형을 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 나노 입자 주형의 기공 내에 탄소전구체와 산의 혼합물을 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 나노 입자 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);

상기 단계 3의 나노 입자 주형을 제거하여 입자 크기가 100 내지 600 nm인 규칙적인 메조다공성 탄소 나노 입자

담체를 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4의 메조다공성 탄소 나노 입자 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);를 포함하는 제1항의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 1의 메조다공성 실리카 나노 입자 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 메조다공성 탄소 나노 입자 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 화학원료로써 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 전용함으로써 인한 국제곡물가격의 상승은 전 세계적인 곡물공급의 문제를 야기한다. 이러한 사정으로 인하여, 재생가능한 바이오매스, 천연가스, 석탄과 같은 비석유자원에서부터 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 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₊ 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 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 탄소 나노튜브 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, 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] 한편, 메조다공성을 지니는 나노 크기 형태의 입자는 원래의 메조다공성 구조적인 특징으로부터 오는 독특한 성질뿐만 아니라, 나노 크기 입자 형태로부터 오는 많은 장점들을 가지고 있다. 이러한 나노 크기의 입자 형태는 더욱 열린 구조(Open framework)를 지니는 촉매 담체를 제공할 수 있으며, 이것은 일반적인 마이크로 입자 크기를 가지는 다공성 촉매에 담체에 비하여 게스트 물질(Guest species)과 생성된 합성물의 물질 전달을 더욱 원활하게 할 뿐만 아니라 반응물들의 촉매 활성점에서의 접근성을 극대화할 수 있는 장점을 있다.
- [0013] 이에, 본 발명자들은 합성가스로부터 알코올의 직접 전환용 촉매로 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous

Carbon Nanoparticle, MCN) 담체를 사용한 촉매에 대해 관심을 가지고 연구를 진행하던 중, 2 차원 막대형 또는 2 차원 튜브형 구조를 가지는 탄소 나노 입자 담체가 같은 구조의 마이크로 크기 입자 형태를 가지는 담체보다 반응물과 생성물의 물질 전달의 원활성 및 반응물의 기공 내 활성점으로서의 접근성이 향상되어 합산소탄소화합물의 선택도와 생성속도가 현저히 향상됨을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 특허 공개 제W02007/093081호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 특허 공개 제2010/0234477호

비특허문헌

- [0015] (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

- [0016] 본 발명의 목적은 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 메조다공성 탄소 나노 입자 촉매 및 이를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0018] 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN) 담체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2 차원 막대형 또는 2 차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은
- [0020] 메조다공성 실리카 나노 입자 주형을 준비하는 단계(단계 1);
- [0021] 상기 단계 1의 나노 입자 주형의 기공 내에 탄소전구체와 산의 혼합물을 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0022] 상기 단계 2의 나노 입자 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);
- [0023] 상기 단계 3의 나노 입자 주형을 제거하여 규칙적인 메조다공성 탄소 나노 입자 담체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0024] 상기 단계 4의 메조다공성 탄소 나노 입자 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);를 포함하는 상기의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0025] 나아가, 본 발명은
- [0026] 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매는 높은 표면적과 균일하고 규칙적인 2 차원 막 대형 및 2 차원 튜브형 메조기공을 가질 뿐만 아니라, 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN)를 담체로 사용함으로써, 반응물과 생성물의 물질 전달 원활성 및 반응물들의 기공 내 활성 점으로의 접근성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 상기 메조다공성 탄소 나노 입자 담체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적이라는 장점이 있으므로 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은
- [0030] 메조다공성 탄소 나노 입자(Mesoporous Carbon Nanoparticle, MCN) 담체에 촉매 활성 금속이 담지되고, 상기 담체의 구조는 2 차원 막대형 또는 2 차원 튜브형인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0031] 이하, 본 발명에 따른 촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0032] 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 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 구조가 2 차원 막대형 또는 2 차원 튜브형의 구조적 특징을 갖는다. 2 차원 막대형 및 2 차원 튜브형 구조의 담체를 사용함으로써, 넓은 표면적을 가지게 되어 활성 금속의 분산을 용이하게 할 수 있다.
- [0034] 나아가, 본 발명에 따른 촉매는 입자가 600 nm 이하의 크기를 가짐으로써, 나노 크기의 입자를 통해 보다 물질 전달의 원활성 및 반응 활성점으로의 접근성이 향상되어 합성가스로부터 합산소탄소화합물로의 선택도와 생성속도를 현저히 향상시킬 수 있다.

- [0035] 이때, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 담체의 구조는 2 차원 튜브형인 것이 바람직하다. 2 차원 튜브형 구조의 담체의 경우에는 2 차원 막대형 구조의 담체에 비하여 현저히 넓은 표면적을 가지게 되어 활성 금속의 분산을 용이하게 할 수 있다.

- [0036] 또한, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 촉매의 입자 크기는 100 내지 600 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 촉매의 입자 크기가 100 nm 미만인 경우에는 메조다공성 촉매 담체의 합성 및 합성 후 액상과 분리하는 공정에서 어려움이 있으며, 고정층 반응기에서 압력이 추가로 걸리거나 반응기 안에 촉매를 넣는(Loading) 것이 어렵고, 반응 중 촉매가 반응기 밖으로 빠져나올 수 있는 위험성이 있는 문제가 있으며, 600 nm를 초과하는 경우에

는 나노 크기의 입자로부터 얻을 수 있는 효과를 얻지 못하는 문제가 있다.

- [0037] 나아가, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 담체에 분산된 촉매활성 금속 입자의 크기는 1 nm 초과인 것이 바람직하다. 상기 담체에 분산된 촉매활성 금속 입자의 크기가 1 nm 이하인 경우 메탄의 선택도가 높아지는 반면, 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0038] 한편, 본 발명에 따른 촉매에 있어서 상기 메조다공성 탄소 담체는 규칙적인 메조다공성 실리카 나노 입자 (Ordered mesoporous silica nanoparticle)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.
- [0039] 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.
- [0040] 나아가, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 상기 메조다공성 탄소 나노 입자 담체는 CMK-3, CMK-5(CMK; Carbon Mesoporous by KAIST)를 사용하여 제조된 탄소 나노 입자 담체를 사용할 수 있다. CMK-3를 사용하여 제조되는 탄소 나노 입자 담체는 SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카 나노 입자를 주형으로 제조한 2 차원 막대형의 담체이며, CMK-5를 사용하여 제조되는 탄소 나노 입자 담체는 SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형으로 제조한 2 차원 튜브형의 담체이다.
- [0041] 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.
- [0042] 또한, 상기 촉매활성 금속으로 복합금속이 사용될 경우 복합금속의 함량은 전체 촉매 100 중량부에 대하여 0.5 내지 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 1 nm 이하로 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.
- [0043] 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.
- [0044] 나아가, 상기 촉매 활성 금속으로 복합 금속이 사용될 경우, 일례로써 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.

- [0045] 실험에 2를 참조하면, 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 일산화탄소 전환율, C₂₊ 합산소화합물의 선택도와 생성속도를 분석한 결과, 본 발명에 따른 규칙적인 메조다공성 탄소 나노 입자 담체를 사용한 촉매가 마이크로 크기를 가지는 종래의 규칙적인 메조다공성 탄소 담체를 사용한 촉매에 비하여 합산소화합물의 선택도 현저히 높으며, 특히 2 차원 튜브형 담체의 경우 합산소화합물 생성속도도 현저히 높으므로, 본 발명에 따른 촉매가 합산소화합물 제조용 촉매로서 성능이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0046] 상기 실험 결과로부터, 본 발명에 따른 촉매는 규칙적인 메조다공성 탄소 담체의 입자 크기를 나노 크기 입자로 특정함으로써 반응물과 생성물의 물질 전달의 원활성 및 반응물의 촉매 활성점에서의 접근성을 향상시켜 합산소탄소화합물의 선택도, 생성속도를 향상시키는 효과가 있으므로, 합산소탄소화합물의 제조에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명은
- [0048] 메조다공성 실리카 나노 입자 주형을 준비하는 단계(단계 1);
- [0049] 상기 단계 1의 나노 입자 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0050] 상기 단계 2의 나노 입자 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계(단계 3);
- [0051] 상기 단계 3의 나노 입자 주형을 제거하여 메조다공성 탄소 나노 입자 담체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0052] 상기 단계 4의 메조다공성 탄소 나노 입자 담체에 촉매활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);를 포함하는 상기의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0053] 이하, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0054] 먼저, 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 메조다공성 실리카 나노 입자 주형을 준비하는 단계이다.
- [0055]
- [0056] 구체적으로, 상기 단계 1의 메조다공성 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.
- [0057] 이뿐만 아니라, 실리카 나노입자, 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카겔, 알루미늄실리카겔 또는 폴리머 비드(polymer bead)를 주형으로 하여 3차원 구조를 갖는 규칙적인 메조다공성 탄소 나노 입자 담체를 제조할 수도 있다.
- [0058] 특히, SBA-15 또는 이와 유사한 육방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형을 사용할 경우 2 차원 막대형의 CMK-3 탄소 나노 입자 담체를, KIT-6 또는 이와 유사한 입방구조를 가지는 규칙적인 메조다공성 실리카를 주형으로 사용할 경우 2 차원 튜브형의 CMK-5 탄소 나노 입자 담체를 제조할 수 있다.
- [0059] 다음으로, 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 나노 입자 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계이다.
- [0060] 구체적으로, 상기 단계 2의 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체에 있어서, 탄수화물 수용액과 산의 혼합물은 2 차원 막대형의 탄소 나노 입자 담체를 제조하기 위한 것으로 상기 탄수화물 수용액은 수

크로스 또는 자일로스 등의 수용액, 상기 산은 탄화를 위한 촉매로서 황산 등을 사용할 수 있다. 즉, 규칙적인 메조다공성 탄소 나노 입자 담체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적인 장점도 존재한다.

- [0061] 또한, 상기 단계 2의 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체에 있어서, 탄소 고분자 전구체는 2 차원 튜브형의 탄소 나노 입자 담체를 제조하기 위한 것으로 아세틸렌, 푸르푸릴 알콜, 다이비닐벤젠 등을 사용할 수 있다. 튜브형의 탄소 나노 입자 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.
- [0062] 다음으로, 본 발명에 따른 함산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 나노 입자 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계이다.
- [0063] 구체적으로, 상기 단계 3의 열분해는 질소 및 진공 조건에서 수행될 수 있으며, 이로 인하여 중합된 탄소 화합물을 탄화시킬 수 있다.
- [0064] 다음으로, 본 발명에 따른 함산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3의 나노 입자 주형을 제거하여 규칙적인 메조 다공성 탄소 담체를 제조하는 단계이다.
- [0065] 구체적으로, 상기 단계 4에서 주형의 제거는, 예를 들어 HF 등으로 에칭하는 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0066] 다음으로, 본 발명에 따른 함산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체에 촉매 활성 금속을 함침시키는 단계이다.
- [0067] 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.
- [0068] 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.
- [0069] 나아가, 본 발명은 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 함산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.
- [0070] 이하, 상술한 본 발명의 상기 함산소탄소화합물 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0071] 구체적으로 본 발명에 있어서 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계는 함산소탄소화합물 제조용 촉매가 충전

된 고정층 반응기 안에 합성가스를 주입함으로써 수행할 수 있다.

- [0072] 또한, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 200 내지 400 °C 온도범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 만약, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응의 온도가 200 °C 미만인 경우 반응활성이 너무 낮은 문제점이 있으며, 400 °C 초과인 경우 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0073] 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. 만약, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응의 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, 50,000 hr⁻¹ 초과인 경우 체류시간이 너무 짧아 낮은 CO 전환율로 인해 생산성이 낮아 공정의 효율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0074] 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 및 카르복실산 등을 포함한다.
- [0075] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0076] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0077] <제조예 1> 메조 다공성 실리카 나노 입자 주형의 제조
- [0078] 단계 1: 삼중블록 공중합체인 EO₂₀PO₇₀EO₂₀(상표명: Pluronic P123, EO: 에틸렌글리콜, PO: 프로필렌글리콜) 2.0 g, 37.2 중량% 염산(HCl) 14.6 g을 물 60.2 g에 혼합하여 40 °C에서 완전히 녹을 때까지 교반시킨다.
- [0079] Pluronic P123이 완전히 녹은 후, 실리카원인 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 4.5 g을 첨가한 후 동일한 온도에서 2 분 동안 강하게 교반시킨다.
- [0080] 그 후, 상기 혼합용액이 에멀전 형태가 되면 그 상태로 약 2 시간 동안 숙성을 시킨 후 여과시켜 구조유도체/실리카 복합체를 제조하였다.
- [0081] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 구조유도체/실리카 복합체를 오븐에 넣어 55 °C에서 3 시간 동안 가열하여 물을 건조시켜 고흡분 상태를 유지한 후, 이를 분쇄하여 분말 형태로 만들고, 고압 수열반응기를 사용하여 수열합성을 수행한다. 이때, 수열합성은 고압 반응기 내부에 상기 구조유도체/실리카 복합체 분말을 주입한 내부 용기를 넣고, 고압반응기에 반응기의 부피 기준으로 100 mL 당 1 mL의 증류수를 주입하여 고압반응기 뚜껑을 닫고 고정시킨 후 100 °C에서 24 시간 유지시킨다.
- [0082] 그 후, 반응기를 해체하여 내부에 젖은 고흡분을 건조시킨 후 소성하여 구조유도체를 제거함으로써 나노 크기의 메조 다공성 실리카 나노 입자 주형을 제조하였다.
- [0083] <실시예 1> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 1

- [0084] 단계 1: 상기 제조예 1에서 제조된 메조 다공성 실리카 나노 입자 주형을 사용하여 K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 2 차원 막대형의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체를 제조하였다.
- [0085] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 메조 다공성 탄소 나노 입자 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. 이때, 1 g의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체에 0.74 중량%의 로듐을 함침시키기 위하여 로듐 전구체로 로듐 클로라이드 0.0262 g, 조촉매 금속의 전구체로 망간 나이트레이트 0.0468 g, 리튬 나이트레이트 0.0076 g, 철 나이트레이트 0.0038 g을 에탄올 1 ml에 섞어 균일한 용액을 만든 후 초기 습윤법을 사용하여 함침시켰다.
- [0086] 이때, 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체 1 g에 상기 금속 전구체 혼합 용액을 3 회에 나누어 주입한 후 혼합 장치(Vortex unit)를 이용하여 잘 혼합시킨 후, 상온에서 1 시간 정도 정체시키고, 유리병의 뚜껑을 약간 연 상태에서 80 °C에서 2 시간 동안 건조시킨 후, 계속해서 유리병의 뚜껑을 완전히 연 상태에서 100 °C에서 6 시간 동안 더 건조하여 촉매를 제조하였다.
- [0087] <실시예 2> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 2
- [0088] 상기 실시예 1의 단계 1과 상기 제조예 1에서 제조된 메조 다공성 실리카 나노 입자 주형을 사용하여 K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 2 차원 튜브형의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.
- [0089] <실시예 3> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 3
- [0090] 상기 실시예 2의 단계 2에서 1 g의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체에 1.34 중량%의 로듐을 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.
- [0091] <실시예 4> 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조 4
- [0092] 상기 실시예 2의 단계 2에서 1 g의 메조 다공성 탄소 나노 입자 담체에 2.06 중량%의 로듐을 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.
- [0093] <비교예 1>
- [0094] 상기 실시예 1의 단계 1에서 K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 2 차원 막대형의 메조 다공성 탄소 마이크로 입자 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.
- [0095] <비교예 2>
- [0096] 상기 실시예 2의 단계 1에서 K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 23263-23268에 개시된 방법으로 2 차원 튜브형의 메조 다공성 탄소 마이크로 입자 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.
- [0097] <비교예 3>
- [0098] 상기 실시예 1의 단계 1에서 활성탄소 담체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 촉매를 제조하였다.

[0099] <실험예 1> 촉매의 구조 및 물성 평가

[0100] 본 발명에 따른 촉매의 구조 및 물성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매들을 원소 분석, 화학 흡착 실험 및 주사 전자 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	로듐 담지량 (중량%)	BET (m ² /g)	표면적 (cm ³ /g)	기공 부피 (cm ³ /g)	메조 기공 크기 (nm)	CO 흡착량 (μmol/g)
실시예 1	0.74	1130	1.10	1.10	3.2	91.6
실시예 2	0.77	1690	1.25	1.25	2.6, 3.7	95.9
비교예 1	0.70	900	0.89	0.89	3.3	99.8
비교예 2	0.69	1510	1.13	1.13	2.8, 3.9	99.3
비교예 3	0.50	1250	1.02	1.02	-	16.4

[0102] 도 1 및 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 나노 크기의 입자를 담체로 사용한 촉매인 실시예 1 및 실시예 2와 마이크로 크기의 입자를 담체로 사용한 촉매인 비교예 1 및 비교예 2의 물성은 거의 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 다만, 튜브형의 경우 막대형보다 표면적이 더 넓은 것을 확인할 수 있다.

[0103] 이는, 튜브형의 탄소 담체를 사용하는 경우 막대형의 탄소 담체의 경우와 같은 겉표면에서의 메조 기공 및 튜브 안쪽의 메조 기공이 추가적으로 형성되어있기 때문에 표면적이 매우 넓은 것을 확인할 수 있다.

[0104] <실험예 2> 촉매의 성능 평가

[0105] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대한 촉매 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 이용하여 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시키고, 일산화탄소 전환율 및 C₂₊ 합산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0106] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 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 촉매의 환원시켰다.

[0107] 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 합성가스의 일산화탄소의 수소화 반응을 수행하였다.

[0108] 또한, 반응기와 실시간 가스 크로마토그래피(on-line GC) 사이를 190 °C로 유지시켜 모든 생성물을 가스 크로마토그래피를 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	10.6	37.8	41.8	151.5

실시예 2	14.1	37.2	41.4	200.1
실시예 3	23.9	20.7	44.7	320.6
실시예 4	11.6	35.7	27.5	105.8
비교예 1	10.7	40.1	41.5	140.4
비교예 2	10.8	60.0	25.5	75.9
비교예 3	0.38	40.6	10.3	1.1

- [0110] 그 결과, 상기 표 2에 나타낸 바와 같이 비슷한 함량의 복합금속을 함침시켰음에도 불구하고 담체의 종류에 따라 전환율, 선택도, 생성속도가 차이가 나는 것을 알 수 있다.
- [0111] 구체적으로, 일반적인 활성탄소 담체를 사용하여 제조된 촉매인 비교예 3에 비하여, 모든 메조 다공성 탄소 담체의 CO 전환율과 C₂₊ 함산소화합물의 선택도가 높아 C₂₊ 함산소화합물 생성속도가 높음을 확인할 수 있다.
- [0112] 또한, 2 차원 막대형 나노 입자 담체를 사용하여 제조된 촉매인 실시예 1의 경우, 2 차원 막대형 마이크로 크기 입자를 가지는 담체를 사용하여 제조된 촉매인 비교예 1에 비하여 CO 전환율과 C₂₊ 함산소화합물의 선택도는 비슷하나 낮은 CH₄ 선택도를 보임으로써 C₂₊ 함산소화합물 생성속도가 높은 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 나아가, 2 차원 튜브형 나노 입자 담체를 사용하여 제조된 촉매인 실시예 2의 경우, 2 차원 튜브형 마이크로 크기 입자를 가지는 담체를 사용하여 제조된 촉매인 비교예 2에 비하여 높은 CO 전환율과 C₂₊ 함산소화합물의 선택도 및 낮은 CH₄ 선택도를 보임으로써 대단히 높은 C₂₊ 함산소화합물 생성속도를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0114] 이는, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 같은 구조를 가지고 있지만 담체의 입자 크기가 나노 크기인 경우 원활한 반응물 생성물의 확산과 활성점으로서의 접근성이 좋기 때문에 마이크로 크기의 입자를 가지는 담체보다 높은 C₂₊ 함산소화합물 생성속도를 보이는 것으로 보인다.
- [0115] 또한, 같은 나노 크기의 입자를 가지는 담체에서는 튜브형의 담체를 사용한 실시예 2의 경우가 막대형의 담체를 사용한 실시예 1에 비하여 보다 넓은 표면적을 가지고, 추가적인 메조 기공을 가지기 때문에 촉매가 탄소 담체에 고르게 분산되고 반응물과 생성물의 확산이 잘 되기 때문에 매우 높은 C₂₊ 함산소화합물 생성속도를 보이는 것으로 보인다.
- [0116] 나아가, 고가의 귀금속 활성금속인 로듐(Rh)의 담지량을 조절하여 제조된 촉매인 실시예 2 내지 4의 단위 로듐당 C₂₊ 함산소화합물 생성속도는 각각 62.5, 59.8 및 10.6 mol · h⁻¹로 가장 낮은 양의 활성 금속을 담지한 실시예 2의 경우 가장 높은 생성속도를 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0117] 결과적으로, 나노 크기의 입자를 가지는 메조 다공성 탄소 담체를 사용한 촉매가 마이크로 크기의 입자를 가지는 메조다공성 탄소 담체를 사용한 촉매 보다 C₂₊ 함산소화합물 생성속도가 더 향상되었으며, 특히 튜브형 탄소 나노 입자 담체 촉매가 생성속도가 더 우수하였다. 또한, 적은 양의 활성금속을 넣은 튜브형 탄소 나노 입자 담체 촉매가 가장 높은 단위 로듐(Rh)당 C₂₊ 함산소화합물 생성속도를 보임으로써, 본 발명에 따른 메조다공성 탄소 나노 입자계 촉매는 합성가스로부터 함산소탄소화합물의 제조를 위한 반응용 촉매로서 경제적으로 유용하게 사용될 수 있는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

