(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월05일
(11) 등록번호 10-1490100
(24) 등록일자 2015년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 35/085 (2006.01) *C10G 35/095* (2006.01)
C07C 5/10 (2006.01) *C10L 1/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0075561(분할)
(22) 출원일자 2013년06월28일
심사청구일자 2013년06월28일
(65) 공개번호 10-2013-0088099
(43) 공개일자 2013년08월07일
(62) 원출원 특허 10-2011-0042647
원출원일자 2011년05월04일
심사청구일자 2011년05월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004508161 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
이철위
대전 유성구 반석서로 109, 703동 2304호 (반석동, 반석마을7단지아파트)
윤성훈
대전 유성구 전민로 71, 112동 1106호 (전민동, 삼성푸른아파트)
디팔리 피 우팔레
인도 445304 엠에스 야바트말 와니 디스트릭트 와르드 엔오-02 피. 더블유. 우팔레 아난드 나가르 씨/오
(74) 대리인
특허법인코리아나

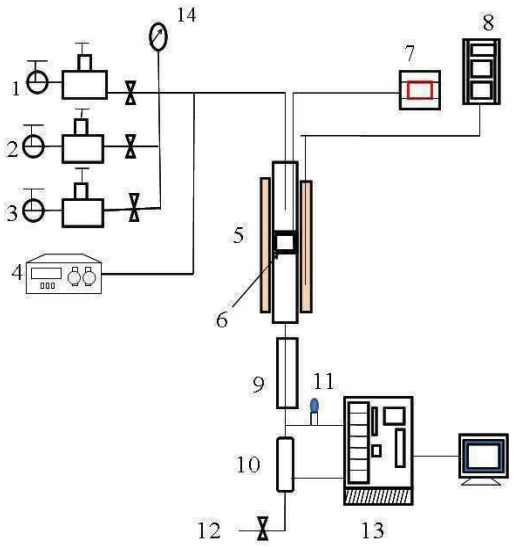
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정**

(57) 요 약

본 발명은 고리형 탄화수소의 고리열림 반응공정 및 그 공정에 사용되는 촉매에 관한 것으로서, 금속성분과 산점을 동시에 함유한 이중기능성 촉매를 이용하여 납센 (고리형 탄화수소)의 선택적 고리열림 반응 (selective ring opening) 수행시 환원제 H_2 만을 단독으로 사용하여 우수한 전환율 및 선택도를 보이는 기술에 관한 것이다. 또한 본 발명에서 고리열림반응에 의한 생성물은 원료물질 보다 세탄가가 개선되어 디젤연료의 질을 증진하는 방법을 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 공급 원료로서 고리형 탄화수소 및 환원제로서 수소 (H_2)를 제공하는 단계;

(b) 상기 공급원료를 반응기 내로 이송하여, 산점과 금속성분을 동시에 함유한 불균일 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계; 및

(c) 상기 반응 영역의 유출물로부터 생성물을 분리하는 단계;

를 포함하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정으로서,

여기서, 상기 촉매는 다공성 분자체 100중량부 및 수용성 금속염 0.01~20중량부를 포함하는 혼합물을 수분 증발 및 열처리하여 수득된 생성물로 이루어지고,

전술한 다공성 분자체는 제올라이트 또는 제올라이트 혼합물에서 선택되고,

전술한 제올라이트는 다음 두가지 조건: (i) 실리카(SiO_2)/알루미나(Al_2O_3)의 몰비가 10~100 범위이고, (ii) 기공의 크기가 0.5nm 이상을 만족하는 것임을 특징으로 하는, 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 공급원료인 고리형 탄화수소로가 납센계 고리형 탄화수소로서 시클로펜탄 또는 시클로헥산에서 선택되는 오각 또는 육각고리 화합물 또는 그들의 알킬화 유도체이고,

상기 알킬화 유도체가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필 또는 이소부틸 유도체임을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 반응기가 고정층 반응기의 경우, 상기 반응이 200~500℃의 반응온도, 10~100bar의 반응압력, 0.1~150의 환원제 가스/고리형 탄화수소의 몰비, 0.1~20h^{-1}의 공간속도 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 반응기가 배치형 반응기의 경우, 상기 반응이 200~500℃의 반응온도, 10~100bar의 반응압력, 고리형 탄화수소/촉매(무게비)가 1~100에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 다공성 분자체에 Ir, Pt 또는 Pd에서 선택되는 활성금속 1종 또는 2종을 0.1~10중량% 포함하는 원료를 수분 증발 및 열처리하여 생성되는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 활성금속 이온이 염소염, 질산염, 황산염, 브롬염, 아세트산염 또는 이염화아민착물 형태의 전구체 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 전구체 화합물로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 반응에 사용하기 전, 100~400℃에서 수소를 사용하여 1~10시간 환원되는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 공정 및 촉매가 디젤연료의 세탄가를 증진시키는 것을 특징으로 하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고리형 탄화수소의 고리열림 반응공정 및 그 공정에 사용되는 촉매에 관한 것으로서, 금속성분과 산점을 동시에 함유한 이중기능성 촉매를 이용하여 납센 (고리형 탄화수소)의 선택적 고리열림 반응(selective ring opening) 수행시 환원제 H_2만을 단독으로 사용하는 경우와 비교하여 H_2 및 CO_2를 동시에 사용하거나, CO_2만을 사용하여도 H_2만을 사용하는 경우와 같거나 혹은 더 우수한 전환율 및 선택도를 보이는 기술에 관한 것이다. 또한 본 발명은 고리열림반응에 의해 원료물질을 세탄가가 개선된 생성물로 수득하여, 디젤연료의 질을 증진하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 디젤, 제트연료 등과 같은 증류 연료유(distillate fuels)의 조성에 따른 연료의 성능 및 연료가 환경에 미치는 영향이 매우 중요하게 되었다. 증류 연료유는 파라핀, 납센, 아로마틱 등을 함유하고 있는데, 연료의 질(quality)을 결정짓는 인자는 세탄, 밀도, 배기가스 및 연료에 포함된(가장 바람직한 성분) 파라핀 함량, 납센의 함량, 아로마틱의 함량이다. 대개 정제 공정(refinery process)에서 증류연료유를 생산하지만, 이 공정에서 생산한 증류연료유는 질적으로 만족스럽지 못하며, 수득률도 충분하지 못하다. 예를 들면, 기존 수소화공정에서는 아로마틱 성분을 납센으로 전환시킴으로써 연료의 세탄가를 증진시켜주며 API gravity가 증진(low density) 된다. 그러나 이러한 수소화공정에서 얻은 납센은 파라핀화합물 보다 세탄가가 낮으며, 밀도도 높은 단점이 있다. 이러한 납센의 고밀도는 파라핀과 비교하여 증류연료유 blend의 부피를 낮추어 주는 단점이 있으며, 고리 개수가 많은 납센은 고리 개수가 적은 납센보다 밀도가 높은 것이 문제이다. 또한 납센은 연소과정에서 아로마틱으로 산화되어 연료의 질을 저하시킬 수 있으며, 연소 후 유해한 성분을 방출하는 문제가 있다.

[0003] 정제 공정(refinery process)의 또 다른 문제점은 수소화분해반응(hydrocracking)이다. 수소화분해반응(hydrocracking) 촉매는 산성 담체에 금속 성분이 포함된 것으로 수소화분해반응(hydrocracking)이 과다하게 진행되면, 비점이 낮은(분자량이 작은) 성분을 생성하는 문제가 있다. 결국 연료에 포함된 아로마틱 성분의 수소화와 파라핀의 농도가 매우 중요한 요소이다. 또한 최근에 이르러 파라핀과 같은 독성이 적으며 생분해성(biodegradable) 용매의 수요가 급증하고 있다. 따라서 고리형 화합물의 함량을 줄이는 것이 중요한데, 특히 납센을 파라핀으로 전환하는 기술이 매우 중요하게 되었다.

[0004] 이러한 상황에서 고리형 화합물의 고리열림반응이 선택적으로 진행되어 같은 개수의 탄소수를 갖는 파라핀 화합물을 제조하는 것이 핵심 기술이며, 이 과정에서 연료의 질을 극대화하기 위해서는 (1) 연료 성분중 고리형 화합물의 고리 개수를 줄이고, (2) 알킬기 방출반응 (dealkylation of pendant substituents)이 최소화되어야 하며, 크래킹(cracking)에 의해 생성되는 낮은 비점 화합물은 연료 혼합물(fuel blend)의 부피를 감소시키는 역할을 하기 때문에 최소화되어야 하고, (3) 생성물의 밀도가 낮아져 부피가 증대될 수 있는 기술 개발이 필요하다.

[0005] 고리열림반응에는 수소첨가분해반응(hydrogenolysis), 수소화반응(hydrogenation)/수소화분해반응(hydrocracking) 등과 같이 두 종류의 반응이 있다. 수소첨가분해반응(hydrogenolysis)은 한 개의 고리를 갖는 작은 납센 분자에서 C-C 결합이 끊어짐과 동시에 수소화반응이 동시에 진행되는 것인데, 대개 귀금속계열 촉매 존재 하에서 이루어진다. 수소화반응(hydrogenation)/수소화분해반응(hydrocracking)은 대개 커다란 고리를 갖는 납센분자를 대상으로 산점과 귀금속성분을 동시에 갖는 불균일계 촉매하에서 진행되는데, 수소첨가분해반응(hydrogenolysis) 보다 반응효율이 좋으며 고리열림반응이 더욱 선택적으로 진행되며, 1차 고리열림반응에서 얻은 생성물이 크래킹되어 2차 부산물 생성양이 최소화되는 경우를 말한다.

[0006] 이와 관련된 최근 기술 동향은 다음과 같다.

[0007] 2006년 J. Catalysis에 보고된 논문에서는 디젤, 가솔린의 세탄가, 옥탄가를 증진시킬 목적으로, 1,2- 및 1,3-

디메틸시클로헥산(dimethylcyclohexane)을 원료로 사용하여 이리듐이 담지된 Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 촉매 상에서 고리열림반응(593K, 3540kPa, H_2/원료의 압력비=30, 고정층반응기 사용)에 대한 반응경로 탐색연구를 수행하여 촉매 담체 및 활성금속의 분산도가 선택적 고리 열림(selective ring opening) 반응경로에 미치는 영향에 대하여 연구함으로써, 최적의 촉매를 제안하였다. 그 결과 나프텐 6각 고리 화합물(naphthenic C6-ring)의 수소첨가분해반응(hydrogenolysis)에 사용하는 Ir 촉매는 활성금속의 분산도 보다 사용하는 담체의 영향이 매우 큰데, Ir/SiO_2 촉매를 사용하면 가지가 많은 생성물이 만들어져 세탄가가 작아, 연료 생산에 유용하나, 반면 Ir/Al_2O_3 촉매는 선택적 고리열림반응이 수행되어 세탄가가 증진되었으며, Ir/TiO_2는 이들의 중간 수준의 결과를 보이며, 고리화합물에 메틸치환기가 존재하면 치환기가 존재하는 C-C 결합이 쉽게 끊어지는 반응경로로 진행되어 결국 고리열림 반응 후 세탄가가 증진됨을 보고하였다. 이는 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0008] 미국특허 5,811,624에서는 한 종류의 5각 고리 화합물(C5-ring) 및 한 종류의 6각 고리 화합물(C6-ring) 혹은 두 종류의 고리 화합물을 동시에 함유한 원료를 수소 및 전이금속이 담지된 불균일 촉매 하에서 반응시켜 원료의 고리열림 반응이 진행되는 공정을 소개하였는데, 상기 발명의 촉매는 주기율표상에서 IVa, Va, VIa을 포함하는 전이금속의 carbides, nitrides, oxycarbides, oxynitrides, oxycarbonitrides 형태, 혹은 Mo, W, Ir, Ru을 포함하는 촉매였으며, 이 촉매의 담체로는 carbons, carbides, refractory oxides, nitrides을 사용하였고, 고정층 반응기를 사용하여 300~450℃, 13.6~136기압, LHSV=1~2.5, 수소 공급량 3000 ft^3/B에서 반응을 수행하였는데, 이는 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0009] 미국특허 US 2008/0249346 A1에서는 지방족 고리형 탄화수소(aliphatic cyclic hydrocarbon) 화합물의 고리열림반응이 진행되기 위한 촉매 및 공정에 관한 내용을 공개하였는데, 촉매는 MAPSO, SAPO, UZM-8, UZM-8HS, UZM-15, UZM-15HS, UZM-16, UZM-16HS와 같은 분자체를 담체로 사용하며, 활성금속으로는 Pt, Pd, Rh 그리고 개질제(modifier)로서 Nb, Ti, 희귀금속, Sn, Zn, Ge을 사용하였는데, 활성금속 담지량은 0.01~10 중량%, 개질제(modifer)의 담지량은 0.1~50중량% 이었으며, 200~600℃, 20,684kPa, LHSV=0.1~30 조건에서 고정층 반응을 수행하였다. 이는 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다. 미국특허 US 2007/0138054A1에서는 기름에 용해되는 산화촉매 및 산소를 함유한 기체 (공기, 오존 등) 분위기 하에서 납센 및 아로마틱 고리를 갖는 화합물의 선택적 고리 열림반응 기술과 촉매를 제안하였는데, 반응조건은 고정층 반응기를 사용하며, 700℃, 5000psig, 산소를 함유한 기체 공급량 3000scf/B (square cubic feet per barrel)이며, 기름에 용해되는 금속촉매는 V, Cr, Mo, W, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Mn 중에서 선택된 금속을 사용하였고, 금속촉매의 사용량은 원료 대비 1~1000wppm 수준이었다. 이는 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0010] 미국특허 5,498,821에서는 불균일 촉매 존재하에서 수소화분해반응(hydrocracking)/수소이성화(hydroisomerization) 과정에서 CO_2를 첨가함으로써 light gas, light liquid (C2-C4) 수율에는 영향을 주지 않는 반면 메탄 생성량이 최소화되는 기술을 제안하였으며, 이때 불균일 촉매는 알루미나, 실리카-알루미나에 VI족 전이금속이 담지된 것 (촉매에 사용되는 대표적 활성금속은 Co, Mo이며, 촉매 비표면적은 180~400m^2/g)을 사용하였다. 이때, 첨가하는 CO_2의 양은 원료대비 최소 0.3~1.0몰% 이며, 300~400°C에서 반응을 수행하였다. 이 발명은 C2-C4 생성물의 반응 수율을 유지함과 동시에 부산물인 메탄 가스 생성을 최소화하기 위한 목적으로 CO_2를 첨가하는 것이므로, 본 발명에서 적용하는 촉매 및 반응 종류가 근본적으로 다르며 반응물로 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0011] 2003년 Appl. Catalysis A.에서는 (1) MCP(메틸시클로펜탄)의 고리열림 반응용 백금촉매를 제조하여 담체의 산성-염기성(중성) 영향에 대하여 연구하였다 (산성담체=염소로 수식된 mordenite, Y, MFI, Beta, Omega, 알루미나; 염기성 (중성) 담체= K로 수식된 L, hydrotalcite, theta, 알루미나, 실리카). 250-400℃, 상압, H_2/HC=60, GHSV=$2h^{-1}$ 조건에서 고정층 반응을 수행하였다. 산성담체로 제조한 촉매를 사용하면 이성화반응, 탈수소화반응(dehydrogenation), 방향족화합물(aromatics) 형성반응이 주로 진행되며, RO(ring opening) 선택도가 낮은 반면, 염기성(중성) 담체로 제조한 촉매는 이성화반응, 탈수소화반응(dehydrogenation), 아로마틱 형성반응이 최소화되며, RO 선택도가 높았다. 또한 Pt-bifunctional 촉매를 K로 수식하면 단일 기능성 금속

(monofunctional metallic) 촉매로 변형되어 MCP의 비선택적 고리열림반응이 진행되어 C6 파라핀 혼합물이 95% 이상의 선택도로 생성되어 (전환율은 75~80%) RO 선택도가 개선됨을 확인하였다. 이는 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0012] 2001년 Journal of American Oil Chemists' Society에 보고된 논문에서는 니켈계열 불균일 촉매를 사용하여 초임계 분위기에서 식용유의 수소화 반응을 수행 (배치형 고압반응기, 2000psi, 120-140℃ 조건하에서, 100% CO_2, CO_2 및 H_2 혼합물, 100% H_2 분위기에서 수소화 반응을 진행하여 반응결과를 비교) 하였는데, CO_2를 첨가하면, 비선택적인 수소화 반응이 진행되어 반응속도가 상대적으로 느려지는 반면, low-trans fatty acid 제조가 가능함을 보고하였다. 이는 니켈촉매 하에서 수소화반응에서 CO_2를 첨가함에 있어, 초임계 상태에서 반응을 수행하였고, CO_2 첨가가 비선택적인 수소화 반응에 기여하고 있으므로, 고리열림반응에서 사용한 촉매 및 수소만을 환원제로 사용하고 있다는 관점에서 보면, 이산화탄소를 사용하는 본 발명의 반응 압력 조건과 전혀 다르다.

[0013] 2000년 Applied Organometallic Chemistry에 보고된 논문에서는 금속(Zn, Cr, Fe, Ni)이 담지된 ZSM-5 계열의 촉매를 사용하여, 프로판으로부터 방향족 화합물을 제조하는 반응 중에 이산화탄소의 첨가가 반응에 미치는 영향을 조사하였는데, 프로판에 의한 CO_2의 환원 성능이 수소에 비하여 우수하며, 촉매에 침적되는 코크의 생성양이 최소화되는 결과를 공개하였다. 이는 대상 반응 자체가 본 발명과 근본적으로 다를 뿐만 아니라 이때 사용하는 촉매가 전혀 다르므로, 이산화탄소를 사용하는 본 발명과 전혀 다르다.

[0014] 공지의 기술에 의하면 선택적 고리열림 반응 (SRO)이 효율적으로 이루어지기 위하여, 이중 기능성 불균일 촉매와 H_2를 사용하고 있는데, 고가의 수소를 사용하지 않음으로써 공정의 경제성을 제고시킬 뿐만 아니라 반응 전환율 및 선택도가 개선된 새로운 공정 및 이에 필요한 불균일 촉매 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 납센 계열 화합물의 고리열림 반응 적용 시 이중기능성 불균일 촉매를 사용하여 수소 대신 이산화탄소를 혹은 수소와 이산화탄소 혼합물을 환원제로 사용함으로써, 수소를 단독으로 환원제로 사용할 경우와 비교하여 개선된 전환율과 선택도를 얻을 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다. 본 발명에서는 연료의 세탄가를 개선하기 위하여, 기존에 수행하여 오던 납센 (고리형 탄화수소)의 선택적 고리열림 반응(selective ring opening)을 수행함에 있어 H_2만을 단독으로 사용하던 반응을 H_2 및 CO_2 혼합물을 사용하거나, CO_2를 단독으로 사용함으로써 고가의 수소의 사용으로 인한 경제적인 문제를 현저하게 개선함은 물론이고 동시에 온실가스 CO_2를 사용함으로써 환경에 유해한 가스를 활용한다는 측면에서 그 중요한 의의가 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 문제를 해결하기 위하여 MCP(메틸시클로펜탄), MCH(메틸시클로헥산)를 고리형 탄화수소의 모델화합물의 원료로 사용하여 불균일 촉매 존재하에서 선택적 고리열림반응을 수행함에 있어, (1) H_2 대신 H_2와 CO_2의 혼합물 혹은 CO_2를 사용하는 반응을 발명하였으며, (2) 이러한 반응에 적합한 불균일 촉매 즉, 금속성분과 산점을 동시에 함유한 이중기능성 촉매를 발명하였다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 금속성분과 산점을 동시에 함유한 이중기능성 촉매를 이용하여 납센 (고리형 탄화수소)의 선택적 고리열림 반응 (selective ring opening) 수행시 환원제 H_2 만을 단독으로 사용하여 우수한 전환율 및 선택도를 달성할 수 있다. 또한 본 발명에서 고리열림반응에 의한 생성물은 원료물질 보다 세탄가가 개선되어 디젤연료의 질을 증진하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 고정층 반응기에서의 선택적 고리열림 반응 성능을 측정하기 위한 시스템의 개략도이다.

도 2는 배치형 반응기에서의 선택적 고리열림 반응 성능을 측정하기 위한 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 첫번째 목적은 하기 단계를 포함하는 고리형 탄화수소의 선택적 고리열림 반응 공정을 제공하는 것으로,

[0020] (a) 공급 원료로서 고리형 탄화수소 및 환원제를 제공하는 단계;

[0021] (b) 상기 공급원료를 반응기 내로 이송하여 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계; 및

[0022] (c) 상기 반응 영역의 유출물로부터 생성물을 분리하는 단계;

[0023] 여기서, 상기 촉매는 산점과 금속성분을 동시에 함유한 불균일 촉매이고, 다공성 분자체 100중량부 및 수용성 금속염 0.01~20중량부를 포함하는 혼합물을 수분 증발 및 열처리하여 수득된 생성물로 이루어지고, 상기 환원제는 H_2 인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따라 제공되는 선택적 고리열림 반응 공정은

[0025] (1) 반응원료(고리형 화합물 및 환원제)를 제공하는 단계,

[0026] (2) 상기 원료를 반응기를 포함하는 영역 내로 이송하여 불균일 촉매 존재하에서 반응시키는 단계,

[0027] (3) 상기 반응영역의 유출물로부터 생성물을 분리하는 단계를 포함하며,

[0028] 여기에서 상기 불균일 촉매는 다공성 분자체에 수용성 금속염 0.01~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~10중량% 를 수분 증발 및 열처리하여 수득된 생성물로 이루어지는 것일 수 있다. 상기 수용성 금속염의 금속은 Ir, Pt, Pd 등과 같은 귀금속일 수 있고, 특히 백금, 팔라듐, 이리듐 및 로듐 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 이중기능성 촉매일 수 있다. 상기 활성금속 이온은 염소염, 질산염, 황산염, 브롬염, 아세트산염 또는 이염화아민착물 형태의 전구체 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 전구체 화합물로부터 유도되는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 금속과 산점이 동시에 함유된 이중기능성 촉매는 일정량의 증류수에 귀금속염을 용해시키고 다공성 분자체를 혼합한 다음 70~90 ℃에서 물중탕하여 잔여 수분이 없어질 때까지 교반한 후, 감압플라스크를 이용하여 여과하고, 100 ℃에서 10 시간 정도 건조하여 얻어질 수 있다.

[0030] 상기 다공성 분자체는 실리카(SiO_2)/알루미나(Al_2O_3)의 몰비가 10~100 범위이며, 기공의 크기가 적어도 0.5nm 이상인 제올라이트, 활성탄, 알루미나, 티타니아, 실리카 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것일 수 있다.

[0031] 또한, 상기 촉매는 반응에 사용하기 전, 100~400℃에서 더욱 바람직하게는 150~300℃에서 수소를 사용하여 적어도 1~10시간, 더욱 바람직하게는 2~4시간 동안 환원시킬 수 있다.

[0032] 또한, 상기 반응기는 고정층 반응기 또는 배치형 반응기일 수 있다.

[0033] 본 발명의 하나의 실시태양으로서, 배치형 반응기 사용시 반응 조건은 아래와 같다.

[0034] 상기 고리열림 반응에 사용하는

[0035] (1) 공급원료는 납센계 고리형 탄화수소로서 시클로펜탄, 시클로헥산과 같은 오각, 육각고리 화합물 및 그들의 알킬화(알킬=메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸) 유도체임을 특징으로 하며,

[0036] *(2-1) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 수소 100%,

[0037] (2-2) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 수소:이산화탄소(부피비)=1: 0.1~100 또는

[0038] (2-3) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 이산화탄소 100%를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0039] (a) 반응 압력은 5~100bar, 바람직하게는 20~50bar 이다.

[0040] (b) 반응 온도는 100~600℃, 바람직하게는 250~400℃에서 적어도 1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명의 또 다른 실시태양으로서, 고정층 반응기 사용시 반응 조건은 아래와 같다.

[0042] 상기 고리열림 반응에 사용하는

[0043] (1) 공급원료는 납센계 고리형 탄화수소로서 시클로펜탄, 시클로헥산과 같은 오각, 육각고리 화합물 및 그들의 알킬화(알킬=메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸) 유도체임을 특징으로 하며,

[0044] (2-1) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 수소 100%,

[0045] (2-2) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 수소:이산화탄소(부피비)=1: 0.1~100 또는

[0046] (2-3) 원료를 반응시킬 때 환원제로는 이산화탄소 100%를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0047] (a) 반응 압력은 5~100bar, 바람직하게는 20~50bar 이다.

[0048] (b) 반응 온도는 100~600℃, 바람직하게는 250~400℃ 이다.

[0049] (3) 반응 원료 공간 속도 (WHSV)는 0.01~100h^{-1}, 더욱 바람직하게는 0.1~30h^{-}1 에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명은 고리형 탄화수소의 고리열림 반응공정 및 그 공정에 사용되는 촉매에 관한 것으로서, 금속성분과 산점을 동시에 함유한 이중기능성 촉매, 예컨대 Ir/USY를 이용하여 고리형 탄화수소인 MCH(메틸시클로헥산), MCP(메틸시클로펜탄)을 모델화합물 원료로 사용하여 선택적 고리열림 반응(selective ring opening)을 수행한 결과, H_2를 단독으로 환원제로 사용하는 경우와 비교하여 H_2 및 CO_2를 동시에 사용하거나, CO_2만을 사용하여도 H_2만을 사용하는 경우와 동등하거나 혹은 더 우수한 전환율 및 고리열림 화합물에 대한 선택도를 보였다. 또한, 본 발명에서 고리열림반응에 의한 생성물은 원료물질보다 세탄가가 개선되어 디젤연료의 질을 증진하는 방법을 제공할 수 있다. 본 발명에서는 연료의 세탄가를 개선하기 위하여, 기존에 수행하여 오던 납센 (고리형 탄화수소)의 선택적 고리열림 반응(selective ring opening)을 수행함에 있어 H_2만을 단독으로 사용하던 반응을 H_2 및 CO_2 혼합물을 사용하거나, CO_2를 단독으로 사용함으로써 고가의 수소의 사용으로 인한 경제적인 문제를 개선함은 물론이고 동시에 온실가스 CO_2를 사용함으로써 환경에 유해한 가스를 활용한다는 측면에서 그 중요한 의의가 있다.

[0051] 이하, 본 발명은 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0052] **[실시예]**

[0053] **촉매 제조방법**

[0054] - 0.9중량% Ir/USY: 0.14g $IrCl_3 \cdot xH2O$를 증류수 50 mL에 녹이고, 10g의 USY (Zeolyst, SiO_2/Al_2O_3=80)을 혼합한 다음 70 ℃에서 물중탕하여 잔여 수분이 없어질 때까지 교반한 후, 감압플라스크를 이용하여 여과하고, 100 ℃에서 10 시간 건조한 다음, 500℃, 공기중에서 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0055] - 0.9중량% Ir/ZSM-5: 0.14g $IrCl_3 \cdot xH2O$를 증류수 50 mL에 녹이고, 10g의 HZSM-5 (Zeolyst, SiO_2/Al_2O_3=80)을 혼합한 다음 70 ℃에서 물중탕하여 잔여 수분이 없어질 때까지 교반한 후, 감압플라스크를 이용하여 여과하고, 100 ℃에서 10 시간 건조한 다음, 500℃, 공기중에서 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0056] **성능평가 방법**

[0057] 1. 배치형 반응: 0.5g의 과립형 촉매를 배치형 반응기에 넣어 수소로 210℃에서 환원시킨 다음, 10g의 MCP 혹은 MCH를 주입하고, 10bar로 반응기체를 주입한 후, 반응물과 촉매를 300rpm 속도로 교반하며 반응온도를 약 300℃로 증가시키면 반응기 압력이 28-30 bar로 유지되며, 이 상태에서 1시간 반응을 수행한 다음 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석한다.

[0058] 2. 고정층 반응: 0.5g의 과립형 촉매를 고정층 반응기에 넣고 210℃에서 1시간 수소로 환원시킨다. 그 후 300℃

로 승온시킨 다음, 30bar가 되도록 반응기체와 반응물 (MCP 혹은 MCH)를 0.02mL/min의 속도로 반응기에 주입함으로써 WHSV=1.8h^{-1} 및 반응기체/반응물의 몰비가 40이 유지되도록 한다. 반응후 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석한다.

[0059] **배치형 반응기에서의 MCH(메틸시클로헥산)의 고리열림 반응**

[0060] 실시예 1

[0061] 배치형 반응기에 먼저 수소로 210℃에서 환원시킨 0.5g의 과립형 Ir/USY 촉매를 넣고, 10g의 MCH를 주입한 후, 반응기체 H_2/CO_2 = 1:1을 10bar로 주입하였다. 이후, 반응물과 촉매를 300rpm 속도로 교반하면서 반응온도를 약 300℃로 증가시키고, 반응기 압력을 28-30 bar로 유지하면서, 이 상태에서 1시간 반응을 수행한 다음 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석하였다. 그 분석결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[0062] 실시예 2

[0063] 반응기체를 H_2/CO_2 = 1:1에서 CO_2만으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[0064] 비교예 1, 3, 4 및 5 및 실시예 9

[0065] 하기 [표 1]에 나타낸 바와 같이, 촉매 및/또는 반응기체를 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0066]

Ir-함유 촉매 하에서의 H_2 및/또는 CO_2에 의한 MCH의 선택적 고리열림 반응							
환원제	H_2			H_2/CO_2 = 1:1		CO_2	
	비교예 1	실시예 9	비교예 3	실시예 1	비교예 4	실시예 2	비교예 5
촉매	USY	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5
전환율	10.62	15.88	6.15	24.15	5.84	28.75	6.66
수율 (RO)	0.18	0.91	0.84	1.96	1.57	3.15	1.06
RC	95.47	84.75	26.39	84.33	20.62	87.29	20.71
RO	1.72	5.79	13.66	8.13	26.99	10.99	15.98
RE	-	-	36.19	-	31.74	-	43.22
C1~C6	2.82	9.46	23.65	15.68	20.65	2.19	20.78
RO(고리열림, ring opening) 생성물은 2,2-디메틸펜탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, n-헵탄 RC(고리축소, ring contraction) 생성물은 1,1-디메틸시클로펜탄, 1,3-디메틸시클로펜탄, 에틸시클로펜탄 RE(고리확대, ring enlarging) 생성물은 > C7 C1~C6 생성물은 iso-부탄, 메틸부탄, 2-메틸프로판, 3-메틸프로판, 헥산, 메틸시클로펜탄							

[0067] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에는 촉매로서 Ir/ZSM-5을 사용한 경우보다 전환율이 약 2~4배 우수하였다. 또한, 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에도, 반응기체로 H_2 및 CO_2를 공존시킨 경우 혹은 CO_2만을 단독으로 사용한 경우의 전환율이 H_2만을 사용한 경우보다 약 1.5~1.8배 우수하였다. 또한, 촉매로서 Ir/ZSM-5를 사용한 경우에는 반응기체로서 H_2만을 사용한 경우, H_2 및 CO_2를 공존시킨 경우, CO_2만을 사용한 경우에서 전환율의 변화가 크지 않았으며, 촉매로서 Ir/USY를 사용한 경우에는 반응기체로서 H_2 및 CO_2를 공존시킨 경우 및 CO_2만을 사용한 경우에서 RO 선택도가 우수하였다.

[0068] **배치형 반응기에서의 MCP(메틸시클로펜탄)의 고리열림 반응**

[0069] 실시예 3

[0070] 배치형 반응기에 먼저 수소로 210℃에서 환원시킨 0.5g의 과립형 Ir/USY 촉매를 넣고, 10g의 MCP를 주입한 후, 반응기체 H_2/CO_2 = 1:1을 10bar로 주입하였다. 이후, 반응물과 촉매를 300rpm 속도로 교반하면서 반응온도를 약 300℃로 증가시키고, 반응기 압력을 28-30 bar로 유지하면서, 이 상태에서 1시간 반응을 수행한 다음 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석하였다. 그 분석결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[0071] 실시예 4

[0072] 반응기체를 H_2/CO_2 = 1:1에서 CO_2만으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[0073] 비교예 6, 8, 9 및 10 및 실시예 10

[0074] 하기 [표 2]에 나타낸 바와 같이, 촉매 및/또는 반응기체를 변경한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0075]

Ir-함유 촉매 하에서의 H_2 및/또는 CO_2에 의한 MCP의 선택적 고리열림 반응							
환원제	H_2			H_2/CO_2 = 1:1		CO_2	
	비교예 6	실시예 10	비교예 8	실시예 3	비교예 9	실시예 4	비교예 10
촉매	USY	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5
전환율	11.40	12.07	8.17	11.74	10.16	13.35	5.92
수율 (RO)	2.50	6.79	4.53	6.39	2.01	7.67	1.29
RE	57.55	42.79	33.85	41.79	12.98	35.58	13.48
RO	21.86	56.30	55.50	54.17	19.75	57.49	21.94
C1~C5	20.58	-	10.62	3.72	67.31	6.99	64.58
RO(고리열림) 생성물은 n-헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄 RE(고리확대) 생성물은 > C6 (디메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 시클로헥산) C1~C5 생성물은 iso-부탄, 메틸부탄							

[0076] 상기 [표 2]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에는 반응기체로서 H_2만을 사용한 경우, H_2 및 CO_2을 공존시킨 경우 및 CO_2만을 사용한 경우에서 전환율 및 RO 선택도의 차이가 크지 않아, 반응기체로서 H_2 대신 CO_2를 사용하여도 무방함을 확인하였고, 이를 통해 본 발명의 방법이 기존 방법에 비해 경제성이 있음을 입증되었다. 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에는, 촉매로서 Ir/ZSM-5을 사용한 경우보다 전환율 및 RO 선택도가 적어도 2배 이상 우수하였다.

[0077] **고정층 반응기에서의 MCH(메틸시클로헥산)의 고리열림 반응**

[0078] 실시예 5

[0079] 고정층 반응기에 먼저 수소로 210℃에서 1시간 동안 환원시킨 0.5g의 과립형 Ir/USY 촉매를 넣고, 300℃로 승온시켰다. 그 후, 30bar가 되도록 반응기체 H_2/CO_2 = 1:1과 반응물(MCH)을 0.02mL/min의 속도로 반응기에 주입함으로써 WHSV=1.8h^{-1} 및 반응기체/반응물의 몰비가 40이 되도록 유지한 후, 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석하였다. 그 분석결과는 하기 [표 3]에 나타내었다.

[0080] 실시예 6

[0081] 반응기체를 H_2/CO_2 = 1:1에서 CO_2만으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 3]에 나타내었다.

[0082] 비교예 12, 13 및 14 및 실시예 11

[0083] 하기 [표 3]에 나타낸 바와 같이, 촉매 및/또는 반응기체를 변경한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 3]에 나타내었다.

표 3

[0084]

Ir-함유 촉매 하에서의 H_2 및/또는 CO_2에 의한 MCH의 선택적 고리열림 반응						
환원제	H_2		H_2/CO_2 = 1:1		CO_2	
	실시예 11	비교예 12	실시예 5	비교예 13	실시예 6	비교예 14
촉매	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5
전환율	51.57	38.08	33.08	34.29	56.17	40.00
선택도	24.61	11.74	26.16	12.66	26.01	14.07
수율(RO)	12.69	4.47	8.65	4.34	14.60	5.62
RC	43.31	7.79	71.79	28.57	57.11	33.75
RO	24.61	11.74	26.16	12.66	26.01	14.07
RE	11.03	30.47	-	0.12	5.82	12.02
C1-C6	11.57	38.37	2.06	59.93	7.29	30.98
기타	9.48	11.56	-	-	3.76	8.47
RO(고리열림) 생성물은 디메틸펜탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, n-헵탄 RC(고리축소) 생성물은 1,1-디메틸시클로펜탄, 1,3-디메틸시클로펜탄, 에틸시클로펜탄 RE(고리확대) 생성물은 > C7 C1~C6 생성물은 iso-부탄, 메틸부탄, 2-메틸프로판, 3-메틸프로판, 헥산, 메틸시클로펜탄						

[0085] 상기 [표 3]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에는, 촉매로서 Ir/ZSM-5을 사용한 경우보다 전환율 및 RO 선택도가 현저히 우수하였다. 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에, 반응기체로서 CO_2만을 사용한 경우가 반응기체로서 H_2만을 사용한 경우보다 전환율이 우수하였다.

[0086] **고정층 반응기에서의 MCP(메틸시클로펜탄)의 고리열림 반응**

[0087] 실시예 7

[0088] 고정층 반응기에 먼저 수소로 210℃에서 1시간 동안 환원시킨 0.5g의 과립형 Ir/USY 촉매를 넣고, 300℃로 승온시켰다. 그 후, 30bar가 되도록 반응기체 H_2/CO_2 = 1:1과 반응물(MCH)을 0.02mL/min의 속도로 반응기에 주입함으로써 WHSV=1.8h^{-1} 및 반응기체/반응물의 몰비가 40이 되도록 유지한 후, 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석하였다. 그 분석결과는 하기 [표 4]에 나타내었다.

[0089] 실시예 8

[0090] 반응기체를 H_2/CO_2 = 1:1에서 CO_2만으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 7과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 4]에 나타내었다.

[0091] 비교예 16, 17 및 18 및 실시예 12

[0092] 하기 [표 4]에 나타낸 바와 같이, 촉매 및/또는 반응기체를 변경한 것을 제외하고, 실시예 7과 동일하게 반응시킨 후, 수득된 생성물을 채취하여 GC-MS로 정량분석였다. 그 분석결과는 하기 [표 4]에 나타내었다.

표 4

[0093]

Ir-함유 촉매 하에서의 H_2 및/또는 CO_2에 의한 MCP의 선택적 고리열림 반응						
환원제	H_2		H_2/CO_2 = 1:1		CO_2	
	실시예 12	비교예 16	실시예 7	비교예 17	실시예 8	비교예 18
촉매	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5	Ir/USY	Ir/HZSM-5
전환율	97.59	83.39	76.86	66.79	51.70	22.62
수율(RO)	64.80	37.92	70.94	28.48	39.51	11.83
RE	26.63	32.78	1.45	24.48	18.26	25.65
RO	66.40	45.48	92.30	42.65	76.44	52.33
C1-C5	6.98	21.74	6.25	32.86	5.30	17.62
RO(고리열림) 생성물은 n-헥산, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄 RE(고리확대) 생성물은 > C6 (디메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 시클로헥산) C1~C5 생성물은 iso-부탄, 메틸부탄						

[0094] 상기 [표 4]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에는, 촉매로서 Ir/ZSM-5을 사용한 경우보다 전환율 및 RO 선택도가 현저히 우수하였다. 촉매로서 Ir/USY을 사용한 경우에, 반응기체로서 H_2만을 사용한 경우가 반응기체로서 H_2 및 CO_2을 공존시킨 경우 및 CO_2만을 사용한 경우보다 전환율은 우수하였지만, 반응기체로서 H_2 및 CO_2을 공존시킨 경우 및 CO_2만을 사용한 경우가 반응기체로서 H_2만을 사용한 경우보다 RO 선택도는 우수하였다.

부호의 설명

[0095] [도 1]

1: 수소 공급장치 2: CO_2 공급장치

3: 질소 공급장치 4: 원료 공급장치

5: 반응기 6: 촉매

7: 온도 출력장치 8: 온도 조절장치

9: 응축기 10: 액상 생성물 저장기

11: 백프래셔 레규레이터 12: 액상 생성물 채취

13: 가스크로마토그래피(GC) 14: 압력 출력장치

[도 2]

1: 수소 공급장치 2: CO_2 공급장치

3: 질소 공급장치 4: 온도 조절장치

5: 모터 6: 히터

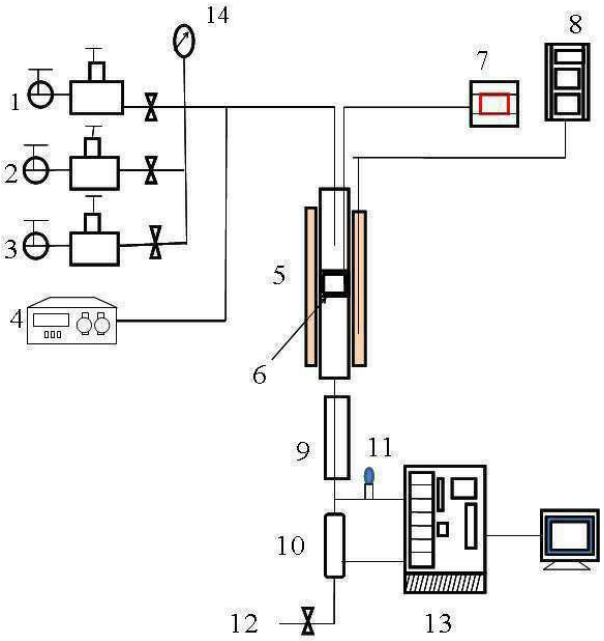
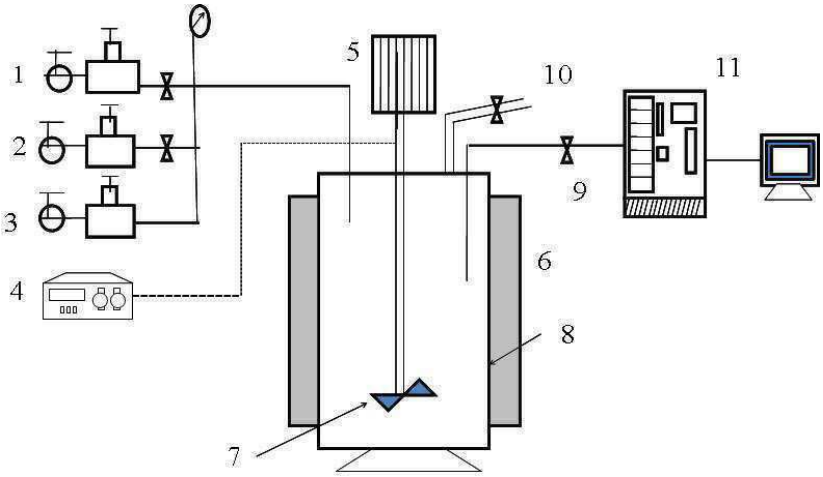
7: 교반기 8: 반응기

9: 기체 생성물 채취 10: 원료 공급장치

11: 가스크로마토그래피(GC)

도면

도면1



도면2