



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월02일
(11) 등록번호 10-2117933
(24) 등록일자 2020년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/48 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
C07C 29/03 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/48 (2013.01)
B01J 23/464 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0121097
(22) 출원일자 2019년09월30일
심사청구일자 2019년09월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190036268 A*
Nature, Vol.551, pp.605-608, 2017*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
이현주
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
김진주
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
(74) 대리인
공병욱

전체 청구항 수 : 총 5 항

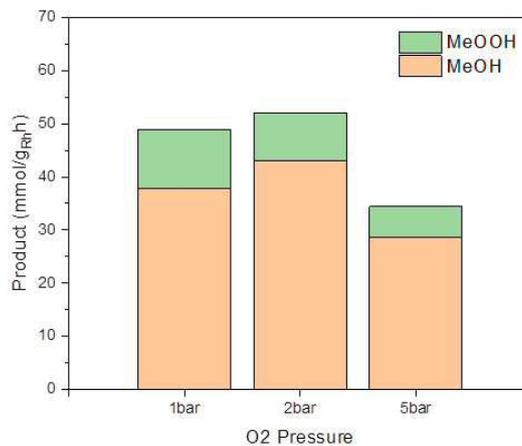
심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 단원자 구조의 로듐 촉매를 사용한 효율적인 액상 메탄 직접 전환 방법

(57) 요약

본 발명은 단원자 구조의 로듐 촉매를 이용한 액상에서의 메탄 직접 전환 방법에 관한 것으로서, 기존의 방법에 비해 현저히 적은 양의 H₂O₂를 넣어주면서도 메탄 산화물을 생성하여 공정의 경제성을 높였다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C07C 29/03 (2013.01)

C07C 31/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019000551

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 (EZBARO)메탄의 선택적 직접 산화를 위한 귀금속 단원자 기반 불균일계 촉매 개발 (2019)

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 메탄을 메탄올로 직접 전환 시키는 메탄올 제조방법:

로튠 담지 촉매의 존재 하에 메탄 가스 및 산소를 투입하는 가스 투입 단계;

가압하는 가압 단계; 및

가열 하는 가열 단계,

상기 로튠 담지 촉매는 수용액에 분산되어 있으며, 상기 담지 촉매의 지지체는 ZrO_2 , CeO_2 또는 이들의 조합임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수용액은 과산화수소를 0.06 내지 0.50 M 포함하는 것인, 메탄올 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 가압 단계는 6 내지 35 bar로 가압하는 것인, 메탄올 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가압 단계는 메탄 가스를 5 내지 30 bar로 가압하고, 산소를 1 내지 5 bar로 가압하는 것인, 메탄올 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 가열 단계는 100℃ 미만으로 가열하는 것인, 메탄올 제조방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 단원자 구조의 로튠 촉매를 이용한 액상에서의 메탄 직접 전환 방법에 관한 것으로서, 기존의 방법에 비해 현저히 적은 양의 H_2O_2 를 넣어주면서도 메탄 산화물을 생성하여 공정의 경제성을 높였다.

배경기술

[0002] 최근 화석 연료의 매장량의 한계로 인한 고갈 문제와 화석 연료의 사용에 의해 야기되는 지구 온난화의 문제를 해결하기 위하여, 각국은 대체 에너지 개발에 막대한 예산을 투입하고 있다. 특히, 수력, 태양광과 같은 신재생 에너지원의 개발과 더불어 화석 연료의 대체 에너지로서의 천연 가스의 활용 가능성에 대한 관심이 집중되고 있다. 천연 가스란 지하에서 천연적으로 발생하여 지표 조건에서 기체상을 이루는 탄화수소 및 비탄화수소 물질을

모두 일컫는 것이다. 일반적으로는 메탄을 주성분(95 vol% 이상)으로 하는 파라핀계 탄화수소로 구성된 가스를 의미한다.

- [0003] 이러한 천연 가스는 석유나 석탄에 비해 연소 시 방출되는 CO₂ 당 생성 에너지가 높은 점 및 매장량이 풍부하여 장기적으로 안정적인 공급이 가능한 점에서 석유 자원의 대체 물질로서 그 이용 가치가 높은 것으로 평가되어 해마다 그 생산량이 가파르게 증가하고 있으며, 2011년 IEA 보고서는 2035년에는 석유에 육박할 정도로 생산량이 많아질 것으로 전망하고 있다.
- [0004] 그러나, 천연 가스는 그 잠재적인 개발 가능성에도 불구하고 완전한 실용화에는 일정한 한계가 있다. 구체적으로, 천연 가스의 일종인 셰일 가스나 메탄 하이드레이트의 주성분인 메탄은 상온에서 가연성 기체인 점에서 폭발의 위험이 있어서 안전성이 문제되고, 용해도 및 비점이 낮아 액화가 어려우며, 미국이나 캐나다 등의 특정 지역에 국한되어 생산되는 경향이 높으므로 저장 및 수송에 막대한 비용이 발생한다. 또한, 메탄은 주로 발전용이나 가스 형태로 판매되는데, 그 자체로는 부가가치가 현저히 낮은 한계가 있다. 따라서, 메탄 가스를 액체 형태로 전환시켜서 석유화학 산업의 원재료로서 활용할 수 있는 기술이 지속적으로 요구되어 왔다.
- [0005] 그 중에서도 특히 메탄올은, 상온에서 액체로 존재하므로 저장과 이송이 편리하고, 그 자체를 직접 연료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 이미 상용화되어 있는 MTG (methanol to gasoline) 공정을 이용하면 가솔린으로 전환하여 사용할 수 있는 등의 이점이 있는 점에서, 메탄올을 메탄올로 전환하는 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0006] 종래에는, 수증기 개질에 의해 메탄 가스를 수소와 일산화탄소로 이루어진 합성 가스로 전환하고, 이를 이용하여 메탄올을 합성하는 2단계로 구성되는 간접 전환 방식이 주로 사용되었다. 그러나, 위와 같은 간접 전환 방식은 합성 가스를 제조하는 별도의 공정을 필요로 하고, 합성 가스의 제조를 위해서는 800℃ 이상의 고온 환경이 요구되어 막대한 에너지가 소요되었으므로 경제성이 현저히 저하되는 문제가 있었다. 따라서, 최근에는 위와 같은 간접 전환 방식 대신에 메탄 가스를 메탄올로 직접 전환하는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0007] 이러한 직접 전환 방식에서는, 메탄이 합성 가스와 같은 중간체를 거치지 않고 직접 메탄올로 전환되도록 메탄(CH₄)의 탄소-수소 결합을 선택적으로 활성화하는 것, 즉, 메탄의 탄소-수소 결합을 선택적으로 해리시키는 것이 매우 중요하다.
- [0008] 그런데, 메탄은 전자/양성자 친화력(electron/proton affinity)이나 극성(polarity)이 작고, 탄소-수소 결합에너지(439 KJ/mol)와 이온화 에너지가 높으므로, 화학적으로 불활성 기체와 같이 안정한 성질을 가지고 있다. 따라서, 메탄에 대한 첫 번째 탄소-수소 결합의 해리가 전체 반응에서 속도 결정 단계(rate determining step)로 작용하고, 이 때 높은 수준의 활성화 에너지가 요구된다.
- [0009] 더욱이, 이러한 메탄의 안정성으로 인해, 메탄이 산소와 반응하는 경우 이산화탄소(CO₂)와 물(H₂O)을 생성시키는 완전 산화 반응 (complete oxidation reaction)이 메탄의 중간종 (CH_x^{*}, x는 1 내지 3의 정수)을 생성시키는 부분 산화 반응(partial oxidation reaction)보다 열역학적으로 훨씬 유리하기 때문에, 보다 더 자발적으로 일어난다.
- [0010] 따라서, 메탄은 탄소-수소 결합이 활성화가 되면서 Pd, Rh, Pt, Ir 및 Mo 등의 금속 촉매의 표면에서 연속적으로 탈수소화(dehydrogenation)가 진행되어서 탄소 및 수소(C+4H)로 해리되는 경향이 매우 높으므로, 메탄이 CH₃^{*} 중간종으로 선택적으로 활성화된 상태에서 산소 및 수소와 결합하여 메탄올로 직접 전환되기 어려운 문제가 있다.
- [0011] 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 메탄의 첫 번째 탄소-수소 결합의 활성화 에너지를 효과적으로 낮추면서도 메탄의 완전 산화 반응을 억제하고 부분 산화 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매의 사용이 필수적이다.
- [0012] 이와 관련하여 그룬드너(Grundner) 등은 구리 또는 철을 함유하는 제올라이트(zeolite) 촉매를 이용한 메탄올의 직접 합성법을 보고한 바 있다. 구체적으로, 이 합성법에서는 산소나 산화질소에 의해 옥소(oxo)기로 개질된 제올라이트의 구리 또는 철의 사이트를 메탄과 반응시켜 메톡시 그룹을 형성하고, 이로부터 유동 증기를 사용하여 메탄올을 추출하는 방식으로 메탄올을 직접 전환시킨다.
- [0013] 그러나, 상기 합성법은 제올라이트에 치환된 금속 이온을 산화제를 이용하여 산화시키는 단계, 메탄의 초과 산화(over oxidation)를 방지하기 위하여 적절한 온도로 냉각시킨 후 메탄올로 전환하는 단계 및 촉매 표면에 화

학 흡착된 메탄올을 분리, 정제하는 단계 등의 복수의 복잡한 공정이 요구되어 생산성이 낮은 문제가 있다.

[0014] 또한, 상기 금속 이온을 산화시키는 단계는 기상 균일 반응(gas phase homogeneous reaction)으로 일어나는데 이는 400℃이상의 고온 환경에서만 가능하여 상술한 간접 전환 방식과 같이 많은 에너지가 소비될 뿐만 아니라 최종 산물인 메탄올에 대한 선택도(selectivity)를 저하시키는 요인으로 작용한다.

[0015] 더욱이, 제올라이트 촉매는 1회의 사용으로 대부분의 촉매-활성 사이트가 소모되는 점에서, 촉매의 재사용을 위해서는 별도의 공정과 시간 및 비용이 요구되어 연속적이고 반복적인 메탄올의 생산에 적용이 어려운 문제가 있다.

[0016] 따라서, 최근에는 귀금속과 같은 제올라이트 외의 촉매를 이용한 메탄올 직접 전환법에 대한 개발의 필요성이 대두되고 있다. 다만, 종래의 귀금속 기반의 불균일 촉매들은 대부분 초과 산화 특징을 내재하고 있을 뿐만 아니라, Cu, Ag, Au와 같은 1B족 금속의 경우 첫 번째 탄소-수소 결합을 해리시키기 위해 요구되는 활성화 에너지가 지나치게 높은 한계가 있다.

[0017] 위 기술에서는 H₂O₂의 산소-산소 결합을 해리하여 로듐 단원자 위에서 메탄이 활성화되어 생성된 CH₃*에 수산기(-OH)를 주어 메탄올을 생성하는 기술로서, 지지체 위에서 생성되는 OH 라디칼의 양이 굉장히 중요하다. 따라서 반응에 0.5M H₂O₂ 농도를 같은 용액을 사용하였는데, 이는 생성되는 메탄올보다 많은 양의 H₂O₂가 반응 용액에 들어가는 것을 의미한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 이에, 본 발명자들은 기존에 사용되던 것보다 적은 양의 과산화수소와 기체 산소를 사용하여 메탄의 부분 산화 반응을 촉진하여 탄화수소 산화물을 생성하는 우수한 생산성과 경제성을 갖는 공정을 개발하였다.

[0019] 이에, 본 발명의 목적은 단원자 구조의 로듐 촉매를 이용한 액상에서의 메탄 직접 전환 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 현재 화학물의 판매를 취급하는 대표적인 회사인 시그마-알드리지(Sigma-Aldrich) 사를 기준으로 99.8%의 순도를 갖는 메탄올은 1 L에 114,800원의 가격이 책정되어 있으며, 30% 농도로 물에 녹아 있는 H₂O₂ 용액은 메탄올 용액의 절반 용량인 500 mL에 204,800원의 가격이 책정되어 있다.

[0021] 즉, 반응에 사용되는 H₂O₂의 가격이 생성되는 메탄올의 가격보다 월등히 비싸며 이는 결국 공정의 경제성이 없다는 것을 의미한다.

[0022] 이에 본 발명은 단원자 구조의 로듐 촉매를 이용한 액상에서의 메탄 직접 전환 방법에 관한 것으로서, 기존의 방법에 비해 현저히 적은 양의 H₂O₂를 넣어주면서도 메탄 산화물을 생성하여 공정의 경제성을 높였다.

[0023] 이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

[0024] 본 발명의 일 예는 귀금속 담지 촉매의 존재 하에 메탄을 메탄올로 직접 전환시키는 단계를 포함하는 것인 메탄올 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명에 있어서 메탄올 제조 방법은 하기의 단계를 포함하는 것일 수 있다:

[0026] 메탄 가스 및 산소를 투입하는 투입 단계;

[0027] 가압하는 가압 단계; 및

[0028] 가열 하는 가열 단계.

[0029] 본 발명에 있어서 상기 가스 단계는 수용액에 분산되어 있는 귀금속 촉매 하에 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명에 있어서 상기 수용액은 과산화수소를 0.06 내지 0.5 M, 0.06 내지 0.4 M, 0.06 내지 0.3 M, 0.06 내지 0.2 M, 0.1 내지 0.5 M, 0.1 내지 0.4 M, 0.1 내지 0.3 M, 0.1 내지 0.2 M, 농도로 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 0.12 M의 과산화수소를 포함하는 것일 수 있다. 과산화수소수의 가격이 매우 비싸기 때문에 기

존에 사용되던 농도보다 낮은 농도로 과산화수소수를 사용하면서 메탄올의 생성량을 높이게 되면 공정의 경제성이 올라가는 효과가 있다.

- [0031] 본 발명에 있어서 상기 가압 단계는 6 내지 35 bar, 7 내지 35 bar, 8 내지 35 bar, 9 내지 35 bar, 10 내지 35 bar, 11 내지 35 bar, 12 내지 35 bar, 13 내지 35 bar, 14 내지 35 bar, 15 내지 35 bar, 13 내지 35 bar, 14 내지 35 bar, 15 내지 35 bar, 16 내지 35 bar, 17 내지 35 bar, 18 내지 35 bar, 19 내지 35 bar, 20 내지 35 bar, 21 내지 35 bar, 22 내지 35 bar, 23 내지 35 bar, 24 내지 35 bar, 25 내지 35 bar, 26 내지 35 bar, 27 내지 35 bar, 28 내지 35 bar, 29 내지 35 bar, 30 내지 35 bar, 31 내지 35 bar, 32 내지 35 bar, 예를 들어, 32 bar로 가압하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서 상기 가압 단계는 메탄 가스를 5 내지 30 bar, 10 내지 30 bar, 15 내지 30 bar, 20 내지 30 bar, 25 내지 30 bar로 가압하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 30 bar로 가압하는 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서 상기 가압 단계는 산소를 1 내지 5 bar, 1 내지 4 bar, 1 내지 3 bar, 1 내지 2 bar, 2 내지 5 bar, 2 내지 4 bar, 2 내지 3 bar로 가압하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 2 bar로 가압하는 것일 수 있다. 산소를 과량 넣어주게 되면 산소의 과도한 산화작용으로 메탄올이 아닌 이산화탄소가 과량 생성된다.
- [0034] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 가압 단계는 메탄 가스를 5 내지 30 bar, 10 내지 30 bar, 15 내지 30 bar, 20 내지 30 bar, 25 내지 30 bar로 가압하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 30 bar로 가압하는 것일 수 있고, 산소를 1 내지 5 bar, 1 내지 4 bar, 1 내지 3 bar, 1 내지 2 bar, 2 내지 5 bar, 2 내지 4 bar, 2 내지 3 bar로 가압하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 2 bar로 가압하는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서 상기 가열 단계는 100℃ 미만, 예를 들어, 50 내지 99 ℃, 50 내지 90 ℃, 50 내지 80 ℃, 50 내지 70 ℃, 60 내지 99 ℃, 60 내지 90 ℃, 60 내지 80 ℃, 60 내지 70 ℃, 예를 들어, 70 ℃로 가열하는 것일 수 있다. 100 ℃ 이상으로 올라가게 되면 용매로 사용하고 있는 물의 끓는점 이상이기 때문에 더 이상 순수하게 액상이라기 보다는 액상과 기상의 중간에서 반응이 진행된다.
- [0036] 본 발명에 있어서 상기 귀금속 담지 촉매는 금속 또는 준금속의 산화물을 포함하는 지지체; 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물의 결정 격자의 표면에서의 금속 또는 준금속 원소의 자리 및 산소의 자리 중의 적어도 하나의 자리에 치환되어 존재하고 있는 적어도 하나의 귀금속 원자를 포함하는 것이다.
- [0037] 본 명세서의 용어 '귀금속 원자의 클러스터' 또는 '클러스터'는 금속 또는 준금속의 산화물의 결정 격자의 표면에서의 금속 또는 준금속 원소의 자리 및 산소의 자리 중의 적어도 하나의 자리에 치환되어 존재하는, 화학 결합에 의해 직접 연결된 2개 이상의 귀금속 원자의 그룹을 의미한다. 구체적으로, 클러스터에 있어서, 치환된 사이트에 존재하고 있는 복수의 귀금속 원자들은 화학 결합으로 서로 직접 연결되어 있고 클러스터의 단부의 귀금속 원자는 지지체를 구성하는 금속 또는 준금속의 원소 또는 산소 원소와 화학 결합으로 직접 연결되어 있다.
- [0038] 본 명세서의 용어 '귀금속 원자의 나노 파티클' 또는 '나노 파티클'은 화학 결합된 복수의 귀금속 원자들이 더 이상 지지체를 구성하는 금속 또는 준금속의 원소의 자리 및 산소의 자리에 치환되어 존재하지 않고 금속 또는 준금속의 산화물의 결정 격자의 외부에 별도의 도메인을 형성한 상태로 지지체 상에 물리적으로 흡착된 형태로 존재할 수도 있는데, 통상 이러한 귀금속 원자들의 도메인의 평균 크기는 1nm를 초과하는 경우가 많다.
- [0039] 본 발명에 있어서 상기 귀금속 담지 촉매는 귀금속 원자가 지지체 상에 별도의 도메인을 형성하는 나노 파티클의 형태로 존재하지 않고, 금속 또는 준금속의 산화물의 결정 격자의 표면에서의 금속 또는 준금속 원소의 자리 또는 산소의 자리 중에 적어도 하나의 자리에 귀금속 원자가 단일 원자의 형태로 또는 클러스터의 형태로 치환되어 존재한다.
- [0040] 즉, 본 발명의 귀금속 담지 촉매는 결정 격자 중에 치환되어서 화학 결합을 유지하고 있는 단일 원자 또는 클러스터 형태의 귀금속이 담지되어 있어, 메탄올을 효율적으로 직접 생성시키는데 반해, 단순하게 귀금속 원자의 별도의 도메인이 물리적으로 지지체 상에 부착되어 있는 구조를 가지는 나노 파티클 형태의 귀금속 담지 촉매는 메탄올을 전혀 직접 생성시키지 못하는 점에서, 다른 부류의 귀금속 담지 촉매와는 명확히 구별된다.
- [0041] 본 발명에 있어서 촉매의 구조 및 형태는 귀금속 원자들이 화학적으로 서로 직접 연결된 입자의 크기에 따라서 다소 달라질 수 있으며, 예를 들어, 귀금속의 클러스터는 화학 결합으로 직접 연결된 귀금속 원자의 하나의 그룹이 차지하는 평균 크기로서 대략 1nm 이하의 크기로 존재할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서 상기 적어도 하나의 귀금속 원자는 상기 금속 또는 준금속의 산화물 및 상기 적어도 하나의

귀금속 원자의 합계 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.

- [0043] 또한, 단일 원자로서 치환되어 존재하는 경우 메탄올의 생성량이 더욱 증대되는 점에서, 상기 적어도 하나의 귀금속 원자는 상기 금속 또는 준금속의 산화물 및 상기 적어도 하나의 귀금속 원자의 합계 중량 100 중량부에 대하여 0.2 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 본 발명에 있어서 상기 귀금속은 Rh이다. Pd, Ir 또는 Pt를 귀금속으로 사용하는 경우에는 메탄의 활성을 액상에서 거의 보이지 않으며, 넣어주는 산화제와도 반응을 거의 하지 않아 메탄 산화체 생성이 어렵다.
- [0045] 본 발명에 있어서 상기 지지체는 금속 또는 준금속의 산화물인 ZrO₂, CeO₂, TiO₂ 및 SiO₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으며, 예를 들어, ZrO₂인 것 일수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서 상기 귀금속 촉매는 금속 또는 준금속의 산화물을 포함하는 지지체 및 귀금속 원자 함유 전구체 화합물을 포함하는 전구체 용액을 하소시키는 단계를 포함하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명에 있어서 상기 전구체 용액은 금속 또는 준금속의 산화물 및 귀금속 원자의 총합에 대하여 귀금속 원자가 0.01 내지 6.00 몰%가 되도록 상기 지지체 및 상기 귀금속 원자 함유 전구체 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 이로써 상기 금속 또는 준금속의 산화물 및 상기 적어도 하나의 귀금속 원자의 합계 중량 100 중량부에 대하여 상기 적어도 하나의 귀금속 원자를 0.1 내지 3.0 중량부로 포함하는 귀금속 담지 촉매가 얻어질 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서 상기 용액을 하소시키는 단계는 200 내지 500 °C에서 이루어질 수 있고, 얻어지는 귀금속 담지 촉매에 의한 메탄올 생성물의 양 및 메탄올에 대한 선택도를 향상시키는 점에서 400 내지 500 °C에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에 있어서 상기 지지체의 제조방법은 금속 또는 준금속의 산화물이 포함되도록 지지체를 제조할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 졸겔법이나 함침법 등 다양한 방법이 이용될 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 졸겔법을 이용하여 지지체를 제조하였다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명은 단원자 구조의 로듐 촉매를 이용한 액상에서의 메탄 직접 전환 방법에 관한 것으로서, 기존의 방법에 비해 현저히 적은 양의 H₂O₂를 넣어주면서도 메탄 산화물을 생성하여 공정의 경제성을 높였다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명의 본 발명의 일 실시예에 따라 XRD 분석을 통해 지르코니아 구조를 증명한 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 본 발명의 일 실시예에 따라 FTIR CO-DRIFTS 를 통한 로듐 단원자 구조를 증명한 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 본 발명의 일 실시예에 따라 합성한 촉매를 CO-DRIFT를 통해 분석한 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 온도에 따른 메탄올의 직접 전환 반응 및 수행 평가 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매에 따른 메탄올의 직접 전환 반응 및 수행 평가 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 산소의 가압조건에 따른 메탄올의 직접 전환 반응 및 수행 평가 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0054] **제조예 1. 세리아 위에 로듐 단원자를 담지한 촉매 합성**

[0055] 2 mL DI 물 에 6.5 mg의 로듐(III) 클로라이드 (Rhodium(III) Chloride)를 녹이고, 1g의 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Cerium(III) nitrate hexahydrate)를 녹여주었다. 그 다음, 상기 용액에 1 mL 프로피온산(propionic acid)과 30mL의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 넣어주고 충분히 교반하였다. 합성된 용액을 오토클레이브 반응기에 넣고 3 시간, 160℃ 오븐에서 수열 합성을 진행하였다. 합성된 시료를 10,000 rpm, 10분 조건으로 물과 에탄올을 사용하여 원심분리 및 세척을 진행하였다. 그 다음, 110℃ 5 시간, 300℃ 2 시간, 그리고 1,000℃에서 2 시간의 열처리를 통하여 촉매를 제조하였다.

[0057] **제조예 2. 지르코니아 위에 로듐 단원자를 담지한 촉매 합성**

[0058] 지르코니아 지지체를 졸-겔법으로 먼저 합성하고 로듐 단원자를 담지하였다. 구체적으로, 지르코니아의 경우 n-프로판올(n-propanol)에 녹은 지르코늄 n-퍼옥사이드 (70wt%, Sigma-Aldrich) 14.4 mL에 n-프로판올 38.1mL (99.9%, Sigma-Aldrich)을 가하여 희석하여 지르코니아 전구체 용액을 수득하였다. 그 다음, 상기 지르코니아 전구체 용에 암모니아수 (덕산) 20 mL를 드롭와이즈로 넣어준 후, 1 시간 동안 교반하였고, 80℃에서 12 시간 건조시켰다. 이렇게 완성된 샘플을 400℃에서 4 시간 동안 흐르는 공기 조건에서 소성시켜 지르코니아 지지체 (이하, 지르코니아 A의 지지체)를 수득하였다.

[0059] 그 다음, 귀금속 담지 촉매는 습식 함침법(wet impregnation method)을 사용하여 지지체에 귀금속 원자를 형성 시킴으로써 제조하였다. 구체적으로, 먼저 지르코니아 A의 지지체 300 mg를 준비하여 20 ml의 에탄올에 분산시켰다. 그 다음, 염화물 형태의 귀금속 전구체 RhCl₃(1.83mg)를 준비하고, 이를 99.9%, 10 ml의 무수 에탄올에 용해시켰다. 그 다음, 지르코니아 A의 지지체의 에탄올 분산액과 RhCl₃의 무수 에탄올 용액을 혼합 및 교반하였다. 그 다음, 60℃에서 건조시키고, 이를 공기 중에서 400℃에서 1시간 동안 하소시켜, 지르코니아 A 및 Rh 귀금속 원자의 합계 중량에 대하여 Rh 귀금속 원자가 0.3 wt% 포함되어 있는 귀금속 담지 촉매를 제조하였다.

[0061] **실험예 1. XRD 분석**

[0062] Al K α X선을 소스로 사용하는 X선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, K-alpha, Termo VG Scientific)을 사용하여 촉매의 표면을 분석하였다. 결합 에너지(Binding Energy)는 284.8 eV에서의 부정성 탄소의 1s 피크의 최대 강도를 기준으로 계산하였다. 결정 격자 구조는 파우더를 X선 회절계(XRD, X-ray diffractometer, SamrtLab, RIGAKU)를 이용하여 분석하여, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0064] **실험예 2. FTIR CO-DRIFTS 분석**

[0065] 준비된 샘플에 대하여 100℃에서 1시간 동안 아르곤(Ar) 가스를 가하고, 이를 상온으로 냉각하였다. 일산화탄소를 흡착시키는 경우 15분 동안 2%의 일산화탄소/아르곤 가스를 가하였고, 탈착하는 경우 아르곤 가스 상태에서 진공을 잡아 진행하였다. 흡착과 탈착은 모두 상온에서 이루어졌다. DRIFT 스펙트럼은 샘플에 흡착된 일산화탄소를 아르곤 가스로 20분 동안 상온에서 탈착시키는 동안 측정하여, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0066] 도 2 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, 로듐의 저미날(germinal) 피크만 확인되었고, 이를 통해 로듐이 지르코니아 위에 단원자로 잘 합성되었다는 것을 알 수 있었다.

[0068] **실험예 3. 메탄올의 직접 전환 반응 및 수행 평가**

[0069] **3-1. 온도에 따른 메탄올 생성량 확인**

[0070] 촉매 30 mg을 10mL 0.12M H₂O₂ 용액에 잘 분산 시킨 후, 액상형 가압반응기에 투입하고 메탄올 30 bar로, 산소를 2bar로 가압하였다. 그 다음, 50℃, 70℃, 90℃ 조건에서 800 rpm으로 교반시키며 30분 동안 반응을 진행하였다. 생성물 분석은 샘플링을 통하여 ¹H NMR (400MHZ, Bruker AS400) 분석을 진행하여, 그 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다.

[0071] 기존 반응 조건: 메탄 30 bar, 70도, 0.5M 농도의 H2O2 10mL 용액에 촉매를 30mg 넣고 30분 반응 진행.

[0072] 현재 반응 조건: 메탄 30 bar, 0.12M 농도의 H2O2 10mL 용액에 촉매를 30mg 넣고 30분 반응 진행.

표 1

	50 ℃	70 ℃	90 ℃
MeOH(mmol/gRh h)	17.30	20.29	28.52

MeOOH(mmol/gRh h)	44.34	21.94	5.94
Total	61.64	42.23	34.46

[0075] 도 4 및 표 1에서 확인할 수 있듯이, 그 결과 기존 반응 조건보다 적은 양의 과수를 넣었음에도 반응성이 증가한 결과를 얻을 수 있었다.

[0077] **3-2. 촉매에 따른 메탄올 생성량 확인**

[0078] 로듐 세리아 및 로듐 지르코니아 촉매 30 mg을 10mL 0.12M H₂O₂ 용액에 잘 분산 시킨 후, 액상형 가압반응기에 투입하고 메탄올을 30 bar로, 산소를 2 bar로 가압하였다. 그 다음, 90℃ 조건에서 800 rpm으로 교반시키며 30분 동안 반응을 진행하였다. 생성물 분석은 샘플링을 통하여 ¹H NMR (400MHZ, Bruker AS400) 분석을 진행하여, 그 결과를 도 5 및 표 2에 나타내었다.

표 2

	Rh/CeO ₂	Rh/ZrO ₂
MeOH(mmol/gRh h)	14.30	28.52
MeOOH(mmol/gRh h)	6.63	5.94
Total	20.93	34.46

[0081] 도 5 및 표 2에서 확인할 수 있듯이, Rh/ZrO₂를 사용하는 경우가 Rh/CeO₂를 사용하는 경우보다 반응성이 좋은 것을 확인하였다.

[0083] **3-3. 산소의 가압조건에 따른 메탄올 생성량 확인**

[0084] 로듐 세리아 및 로듐 지르코니아 촉매 30 mg을 10mL 0.12M H₂O₂ 용액에 잘 분산 시킨 후, 액상형 가압반응기에 투입하고 메탄올을 30 bar로 가압하였다. 그 다음, 90℃ 조건에서 800 rpm으로 교반시키며 30분 동안 반응을 진행하였다. 생성물 분석은 샘플링을 통하여 ¹H NMR (400MHZ, Bruker AS400) 분석을 진행하여, 그 결과를 도 6 및 표 3에 나타내었다.

표 3

	1 bar	2 bar	5 bar
MeOH(mmol/gRh h)	37.87	43.10	28.52
MeOOH(mmol/gRh h)	10.97	8.91	5.94
Total	48.84	52.01	34.46

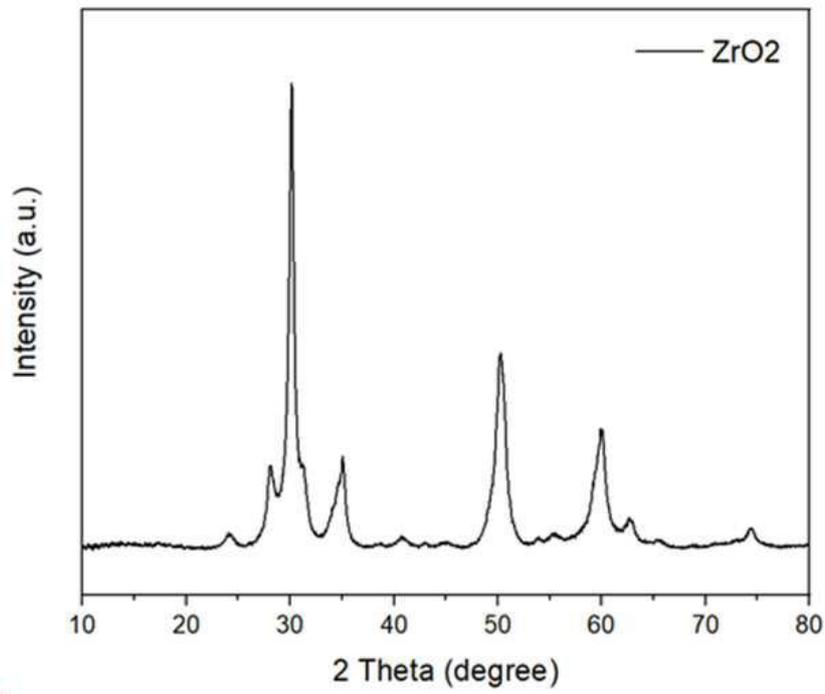
[0087] 도 6 및 표 3에서 확인할 수 있듯이, 산소의 가압조건을 바꿔 2 bar 조건에서 실험을 진행하였을 때 가장 많은 메탄올 생성량을 보였다.

[0089] **결론**

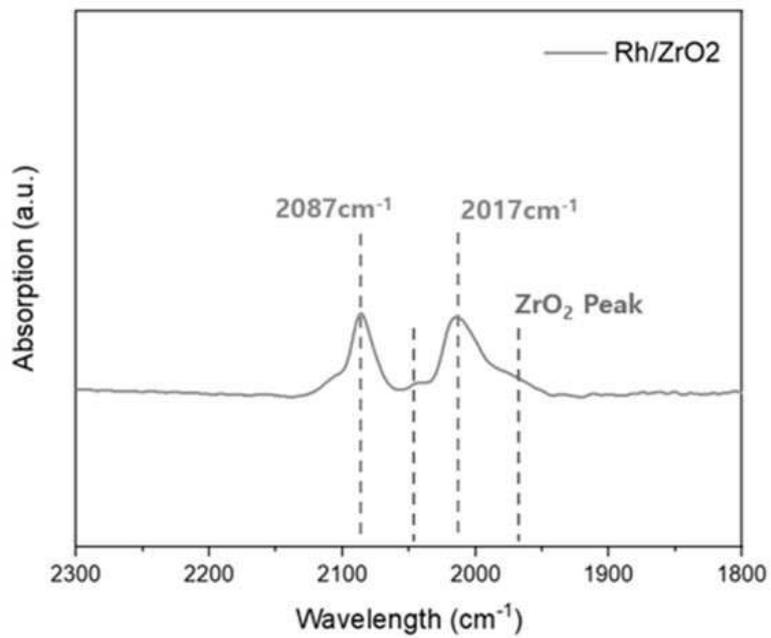
[0090] 본 발명의 방법은 기존의 방법에 비해 H₂O₂를 1/5의 양만을 넣어주면서도 메탄 산화물을 생성하여 공정의 경제성을 높였다.

도면

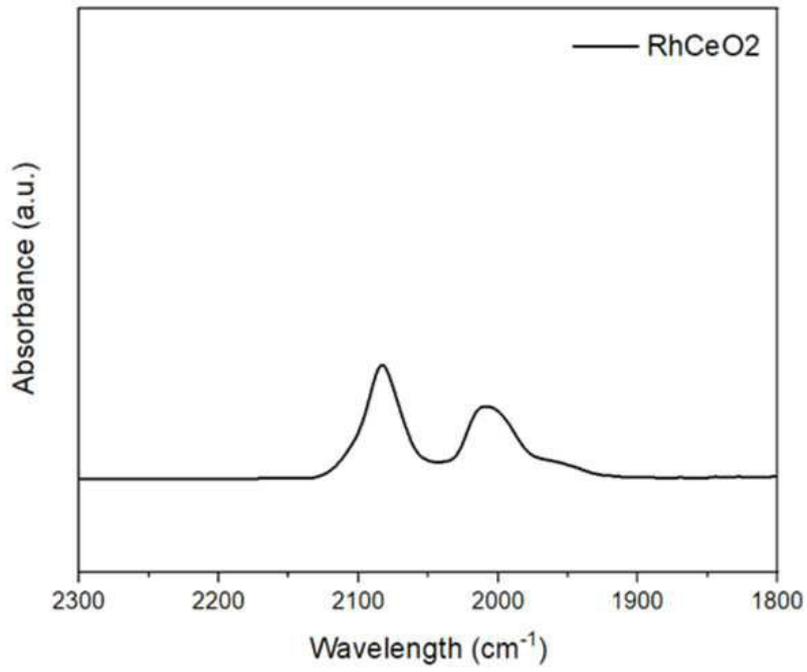
도면1



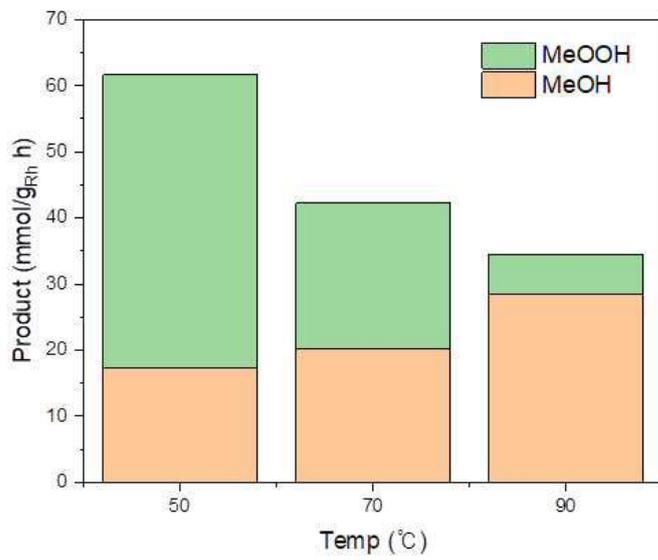
도면2



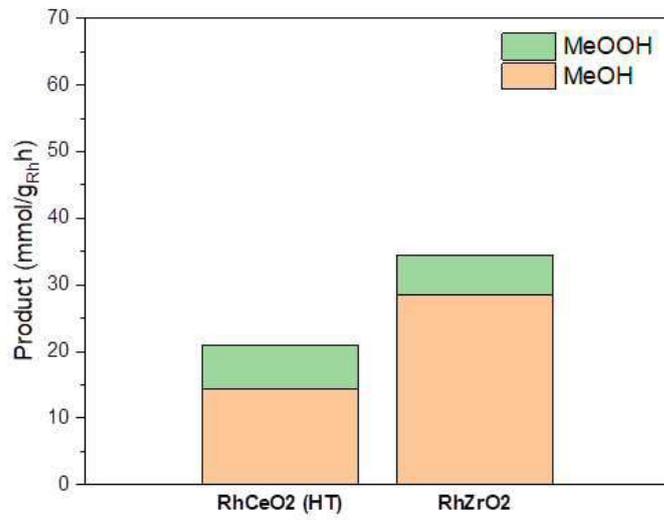
도면3



도면4



도면5



도면6

