



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0116614
(43) 공개일자 2017년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 45/37 (2006.01) B01J 21/10 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/04 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 23/14 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) C07C 45/86 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 45/37 (2013.01)
B01J 21/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0044066

(22) 출원일자 2016년04월11일

심사청구일자 2016년04월11일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박상언

인천광역시 남구 매소홀로 340, 115동 1402호(학익동, 학익풍림아이원아파트)

최혜정

경기도 부천시 원미구 부천로161번길 9, 202호(춘의동, 광성아트빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양성보

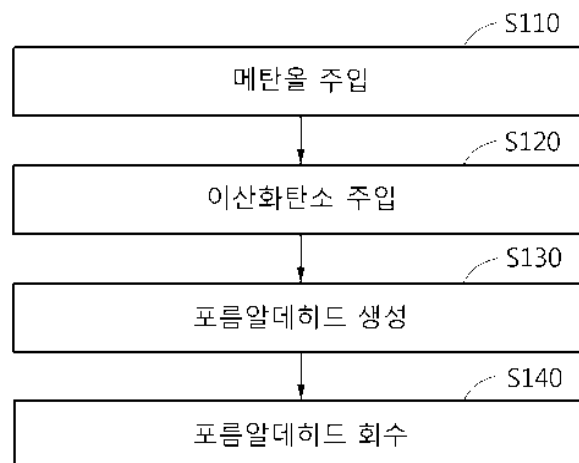
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드

(57) 요약

메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법은, 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/02 (2013.01)
B01J 23/04 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 23/14 (2013.01)
B01J 23/16 (2013.01)
B01J 23/40 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
C07C 45/86 (2013.01)
C07C 47/02 (2013.01)

(72) 발명자

박길수

경기도 고양시 일산서구 일산2동 하사관주택
 25-93호 202호

모용환

인천광역시 계양구 효서로 149, 1동 408호(효성동,
 롯데효성아파트)

서동우

전라북도 남원시 동문로 83, 103동 504호(동충동,
 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345240917
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원
연구과제명	프로필렌 제조를 위한 이산화탄소 산화제 이용기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함하는, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계는,

반응기에 상기 메탄올을 주입하는 단계;

상기 반응기에 상기 이산화탄소를 주입하는 단계;

상기 촉매 존재 하에서 상기 메탄올과 상기 이산화탄소를 반응시켜 포름알데히드를 생성하는 단계; 및

상기 생성된 포름알데히드를 회수하는 단계;

를 포함하는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메탄올 대비 상기 이산화탄소의 몰 비율은 0.001 내지 0.2인 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반응은 300℃ 이상 600℃ 미만의 반응온도에서 수행되는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응은 0.1 기압 내지 2 기압의 반응압력에서 수행되는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응은 시간당 상기 촉매 무게당 상기 메탄올의 중량공간속도(WHSV)가 0.01 h^{-1} 내지 0.7 h^{-1} 에서 수행되는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 금속 또는 금속산화물이 담체에 담지된 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 담체는 실리카, 알루미나, 티타니아, 바륨티타니아, 세리아, 게르마니아, 망가니아, 마그네시아, 지르코니아 및 나이오비아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 담체의 비표면적은 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 담체는 5 nm 내지 200 nm 크기의 메조 세공을 포함하는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 금속 또는 금속 산화물은 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 니켈(Ni), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 리튬(Li), 칼륨(K), 루테튬(Ru), 칼슘(Ca), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 촉매 중 상기 금속 또는 금속산화물은 0.1 중량% 내지 30 중량%인 것인, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 포름알데히드는, 30% 이상의 선택도를 가지는 것인, 포름알데히드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 아래의 실시예들은 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포름알데히드는 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 멜라닌 수지, 종이, 페인트 등 일상생활의 다양한 분야에서 활용되고 있다. 대부분의 포름알데히드는 메탄올의 탈수소화반응을 통해 합성이 되며, 해마다 메탄올의 탈수소화반응을 통해 사용되는 메탄올의 양과 생성되는 포름알데히드의 양은 크게 증가하고 있다.

[0003] 메탄올의 탈수소화 반응에 사용되는 촉매의 종류는 다양한데, 은(Ag) 촉매를 사용하는 Dynea 공정과 철(Fe)이 함유된 산화몰리브덴(MoO)을 사용하는 Formox AB 공정이 대표적이다. 은 촉매의 경우 포름알데히드의 수율이 약 95%에 달하는 등 촉매의 반응성이 매우 높지만, 600℃ 초과와 고온의 반응온도에서 진행되기 때문에 공정 중 촉매의 활성저하가 쉽고 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 한편, 철이 함유된 산화몰리브덴 촉매를 사용하는 공정의 경우, 현재 알려진 포름알데히드 생산 공정의 약 70% 정도를 차지하고 있다. 철이 함유된 산화몰리브덴 촉매는 비교적 낮은 온도(350℃~450℃)에서 반응이 진행되지만, 높은 산소 분압을 요구하기 때문에 에너지 과잉 사용과 폭발위험성의 문제점을 지니고 있으며, 이는 지난 여러 차례에 걸친 포름알데히드 생성공장의 폭발 사고를 통해 그 위험성을 확인할 수 있다. 메탄올의 탈수소화반응 공정이 발열반응이기 때문에 Formox AB 공정에서 사용되는 몰리브덴 금속종의 승화도 여전히 단점으로 작용하고 있다.

[0004] 이에 대한 문제점을 해결하기 위하여 산업적·학술적으로 다양한 방법이 시도되었다. Santacesaria 연구팀은 은(Ag)이나 팔라듐(Pd) 등의 비싼 금속 대신 구리(Cu)나 아연(Zn) 등의 비교적 값이 싸고 반응 활성이 좋은 금속촉매를 사용하여 기존 공정의 문제점을 타개하고자 하였고, Deng 연구팀은 촉매의 형태 또는 촉매 담체의 모양을 변형하여 포름알데히드의 수율을 증가시키는 데에 성공하였다. 그러나 이들 촉매의 불안정성과 함께 부산물을 생성하는 촉매 금속종의 산점은 여전히 극복해야 할 점으로 알려져 있으며, 현재까지 메탄올의 탈수소화 반응에서의 높은 반응온도 또는 높은 산소 분압의 반응조건을 개선하는 동시에 부산물의 생성을 억제하고자 하는 공정의 도입은 아직 시도된 사례가 없다.

[0005] 미국특허 US 6958427에 따르면, 에틸벤젠(ethylbenzene)으로부터 스타이렌 단량체(styrene monomer)를 생성하는 공정에 이산화탄소를 활용함에 따라, 생성물의 선택도가 증대되는 효과를 확인할 수 있다. 이 때, 이산화탄소는 온화한 산화제(soft oxidant)의 역할을 통해, 낮은 산화력에서 기인한 부산물을 감소시킬 수 있음을 실험을 통하여 입증하였다. 국내특허 KR 10-2015-0088668의 경우, 이소부탄올의 방향족화 공정에 이산화탄소를 도입하였을 때에도 방향족 화합물의 수율을 향상시키고, 반응 중의 코크스의 생성을 감소시키는 효과를 얻을 수 있었다. 즉, 상기 두 사례를 통하여 이산화탄소가 화학반응에서 각각 특별한 역할을 할 수 있음을 암시하고 있다.

[0006] 그러나, 탈수소화반응에 이산화탄소의 활용과 함께, 금속종의 산점을 억제하고 염기성을 지니는 촉매계의 도입을 통한 포름알데히드의 생성 공정의 도입은 아직 시도된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 실시예들은 비교적 낮은 반응온도에서 메탄올을 탈수소화 반응시켜 메탄올 전환율, 포름알데히드 선택도 및 포름알데히드 수율을 증가시킬 수 있는, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드를 제공한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일 실시예에 따르면, 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함하는, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 일측에 따르면, 상기 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계는, 반응기에 상기 메탄올을 주입하는 단계; 상기 반응기에 상기 이산화탄소를 주입하는 단계; 상기 촉매 존재 하에서 상기 메탄올과 상기 이산화탄소를 반응시켜 포름알데히드를 생성하는 단계; 및 상기 생성된 포름알데히드를 회수하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 일측에 따르면, 상기 메탄올 대비 상기 이산화탄소의 몰 비율은 0.001 내지 0.2인 것일 수 있다.
- [0012] 일측에 따르면, 상기 반응은 300℃ 이상 600℃ 미만의 반응온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0013] 일측에 따르면, 상기 반응은 0.1 기압 내지 2 기압의 반응압력에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0014] 일측에 따르면, 상기 반응은 시간당 상기 촉매 무게당 상기 메탄올의 중량공간속도(WHSV)가 0.01 h⁻¹ 내지 0.7 h⁻¹에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0015] 일측에 따르면, 상기 촉매는 금속 또는 금속산화물이 담체에 담지된 것일 수 있다.
- [0016] 일측에 따르면, 상기 담체는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 바륨티타니아, 세리아, 게르마니아, 망가니아, 마그네시아, 지르코니아 및 나이오비아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일측에 따르면, 상기 담체의 비표면적은 200 m²/g 내지 1,200 m²/g인 것일 수 있다.
- [0018] 일측에 따르면, 상기 담체는 5 nm 내지 200 nm 크기의 메조 세공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일측에 따르면, 상기 금속 또는 금속 산화물은 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 니켈(Ni), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 리튬(Li), 칼륨(K), 루테튬(Ru), 칼슘(Ca), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일측에 따르면, 상기 촉매 중 상기 금속 또는 금속산화물은 0.1 중량% 내지 30 중량%인 것일 수 있다.
- [0021] 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드를 제공한다.
- [0022] 일측에 따르면, 상기 포름알데히드는, 30% 이상의 선택도를 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 일 실시예들은 메탄올을 활용한 포름알데히드의 생성 공정으로의 이산화탄소의 도입을 통하여, 탈수소화 반응계에서 메탄올 전환율, 포름알데히드의 선택도 및 수율을 증가시킬 수 있어, 순환공정으로 합성이 이루어지는 포름알데히드의 생산을 더 발전시킬 수 있다. 그리고, 산업적으로 사용되는 저렴한 금속 촉매의 사용을 통하여 생산단가를 낮출 수 있고, 지구온난화로 대기 중의 농도가 더 높아지고 있는 이산화탄소를 활용하여 더 효과적인 포름알데히드를 제조함으로써 경제성 확보가 가능할 수 있다. 또한, 낮은 산화력을 가지는 이산화탄소의 활용을 통하여 폭발가능성의 문제가 두드러지는 포름알데히드 생성 공정에서의 안정성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 실시예 2에 따른 마그네슘-실리카(Mg-SiO₂) 촉매를 사용하여 반응온도 400℃에서 이산화탄소(CO₂)를 흐름 기체로 사용한 경우와 비교예 2에 따른 비활성 기체 헬륨(He)을 흐름기체로 사용한 경우의 메탄올의 전환율을 비교한 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0025] 이하, 본 발명에 따른 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0026] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 시청자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 실시예에 따르면, 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계를 포함하는, 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법은, 메탄올과 촉매 간의 반응을 이산화탄소의 흐름기체에서 진행하여 메탄올을 탈수소화 반응시켜 포름알데히드로 전환하는 것으로서, 메탄올의 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 부분제거를 통하여 포름알데히드의 선택도를 향상시킬 수 있다. 메탄올 탈수소화 반응에서 이산화탄소를 적용함으로써, 탈수소화 반응의 평형전환율이 개선되어 증가된 활성을 얻을 수 있다.
- [0031] 일측에 따르면, 상기 촉매 및 이산화탄소 존재 하에서 메탄올을 탈수소화 반응시키는 단계는, 반응기에 상기 메탄올을 흐름기체로 주입하는 단계; 상기 반응기에 상기 이산화탄소를 주입하는 단계; 상기 촉매 존재 하에서 상기 메탄올과 상기 이산화탄소를 반응시켜 포름알데히드를 생성하는 단계; 및 상기 생성된 포름알데히드를 회수하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 도 1은 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조 과정은, 메탄올 주입 단계(S110), 이산화탄소 주입 단계(S120), 포름알데히드 생성 단계(S130) 및 포름알데히드 회수 단계(S140)를 포함할 수 있다.
- [0033] 일측에 따르면, 메탄올 주입 단계(S110)는, 반응기에 상기 메탄올을 흐름기체로 주입하는 것이다. 상기 메탄올은 순수한 메탄올, 공업용 메탄올, 고압 또는 저압 방법에 의해 생산된 미정제 메탄올, 또는 이들과 물의 혼합물일 수 있다. 수성 혼합물인 경우, 수성 혼합물 중 메탄올 농도는 60 중량% 내지 95 중량%일 수 있다. 예를 들어, 미정제 메탄올을 DE-B-12 77 834, DE-C-12 35 881 및 DE-C11 36 318에 기재된 방법에 따라 저비등 분획의 제거 또는, 각각, 산화제 및/또는 알칼리 처리에 의해 정제할 수 있다.
- [0034] 일측에 따르면, 이산화탄소 주입 단계(S120)는, 상기 반응기에 상기 이산화탄소를 주입하여 상기 메탄올과 혼합하는 것이다. 상기 이산화탄소는 고순도 제품 또는 석유화학 산화반응 공정에서 배출되는 이산화탄소 부산물을 정제하지 않고 직접 사용할 수도 있다. 상기 이산화탄소를 추가 정제 없이도 재활용할 수 있어 경제성 확보에 유리하다.
- [0035] 일측에 따르면, 상기 메탄올 대비 상기 이산화탄소의 몰 비율은 0.001 내지 0.2인 것일 수 있다. 상기 몰 비율이 0.001 미만인 경우 상기 메탄올과 상기 이산화탄소에 의한 탈수소화 반응이 충분히 일어나지 못하고, 0.2 초과인 경우 탈수소화 반응에 의한 부반응이 쉽게 일어나기 때문에 포름알데히드의 선택도가 낮아지게 된다.
- [0036] 일측에 따르면, 포름알데히드 생성 단계(S130)는, 상기 촉매 존재 하에서 상기 흐름기체인 메탄올과 상기 이산

화탄소를 반응시켜 포름알데히드를 생성하는 것이다. 이 때 반응은 탈수소화 반응인 것으로서, 탈수소화 반응으로부터 메탄올이 포름알데히드로 전환되는 것일 수 있다.

- [0037] 일측에 따르면, 상기 반응은 300℃ 이상 600℃ 미만의 반응온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 반응온도가 300℃ 미만인 경우 메탄올과 이산화탄소의 활성화가 일어나지 않아 촉매활성이 없으며, 600℃ 초과인 경우 촉매활성이 저조하고, 크래킹 반응과 같은 부반응이 일어나기 쉬워 분자량이 낮은 부산물 등이 생성되기 때문에 포름알데히드의 선택도를 낮추는 문제가 있다. 메탄올의 탈수소화 반응온도가 종래 방법에 비하여 낮은 반응온도에서도 충분한 촉매활성을 나타낼 수 있다.
- [0038] 일측에 따르면, 상기 이산화탄소는 탈수소화 반응에서 촉매 표면에 쌓이는 코크를 제거하여 촉매의 수명을 연장시킬 수 있고, 메탄올에서 이탈되는 수소와의 반응을 유도하여 마치 산소를 사용한 산화적 탈수소화 반응에서처럼 반응을 촉진시킬 수 있어 평형전환율을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이산화탄소 존재 하에서 탈수소화 반응을 촉진하는 촉매와 함께 반응을 수행하면, 포름알데히드를 에너지 절감형으로 제조할 수 있고, 촉매의 수명이 증강되는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 석유화학 공정의 이산화탄소 배출물을 탄화수소 탈수소화 반응에 투입하여 사용할 경우 자원 재활용을 할 수 있고, 낮은 산화력을 가지는 이산화탄소의 활용을 통하여 폭발가능성의 문제가 두드러지는 포름알데히드 생성 공정에서의 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0039] 일측에 따르면, 상기 반응은 0.1 기압 내지 2 기압의 반응압력에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 반응압력이 0.1 기압 미만이면 포름알데히드로의 전환율이 감소하고, 2 기압 초과이면 반응기 내의 온도가 상승하여 촉매의 활성을 저하시키는 문제가 있다.
- [0040] 일측에 따르면, 상기 반응은 시간당 상기 촉매 무게당 상기 메탄올의 중량공간속도(weight hourly space velocity; WHSV)가 0.01 h⁻¹ 내지 0.7 h⁻¹에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 중량공간속도(WHSV)가 0.01 hr⁻¹ 미만인 경우에는 생성물이 2차 반응으로 전이되는 크래킹 반응 등이 일어나기 쉬운 분위기가 되므로 포름알데히드 선택도가 낮아지는 문제가 있으며, 중량공간속도(WHSV)가 0.7 hr⁻¹ 초과인 경우 분자량이 낮은 성분으로 생성되기 쉬운 문제가 있다.
- [0041] 일측에 따르면, 상기 이산화탄소를 이용한 탈수소화 반응이 가능해지는 데는 촉매의 선택에도 커다란 특징이 있는 바, 상기 탈수소화 반응에서의 확산저항을 무시하기 위하여 산점이 없는 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매의 활성 및 안정성 증가를 위해 염기성을 가지는 촉매를 사용할 수 있다.
- [0042] 일측에 따르면, 상기 촉매는 금속 또는 금속산화물이 담체에 담지된 것일 수 있다. 상기 촉매는 표면적이 넓은 망사형의 구조 내부에 금속 또는 금속산화물과 같은 활성 성분을 담지한 것일 수 있다. 상기 금속 또는 금속산화물이 상기 담체에 담지되면 알칼리가 촉매 내에서 활성 성분으로 작용하고, 활성점을 중화시킬 수 있고 염기점을 생성할 수 있다. 또한, 전자적 요인(electronic factor)으로 작용할 수 있다.
- [0043] 일측에 따르면, 상기 담체는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 바륨티타니아, 세리아, 게르마니아, 망가니아, 마그네시아, 지르코니아 및 나이오비아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 확산저항을 갖지 않고 산점이 거의 없는 실리카를 담체로 사용할 수 있다.
- [0044] 일측에 따르면, 상기 담체는 결정격자가 감마, 세타, 알파 등의 모든 결정 구조를 가지는 것일 수 있다. 상기 담체는 금속 또는 금속 산화물의 담지능이 우수하고, 전환율과 선택도 향상에도 우수하다. 상기 담체는 에어로겔 형태를 사용할 수도 있다.
- [0045] 일측에 따르면, 상기 담체의 비표면적(Brunauer, Emmett and Teller; BET)은 200 m²/g 내지 1,200 m²/g인 것일 수 있다. 상기 담체의 비표면적이 200 m²/g 미만인 경우 금속 또는 금속 산화물과 같은 활성 성분을 많이 담지할 수 없어 촉매로서의 성능을 발휘하기가 곤란하고, 1,200 m²/g 초과인 경우 기공뿐만 아니라 표면까지 금속 또는 금속산화물을 담지하게 되어 코킹의 속도가 매우 빠르게 된다. 예를 들어, 실리카 담체의 경우, 1,000℃의 열처리 이후에도 200 m²/g 이상의 높은 비표면적을 가지며, 이러한 높은 비표면적은 금속 또는 금속 산화물 담지 시 높은 분산도를 가질 수 있다. 상기 담체의 부피와 기공의 크기는 반응물과 생성물의 물질 전달 계수를 결정짓는 주요 인자가 될 수 있다.
- [0046] 일측에 따르면, 상기 담체는 5 nm 내지 200 nm 크기의 메조 세공을 포함하는 것일 수 있다. 화학반응 속도가 빠른 상황에서 물질의 확산 저항은 전체적인 반응속도를 결정짓기 때문에 기공의 크기가 큰 구조체가 촉매의 활

성을 높게 유지하는데 유리하다. 상기 담체의 메조 세공의 크기가 5 nm 미만인 경우 누센 확산(Knudsen diffusion)에 의해 물질전달 속도가 떨어지게 되어 반응활성이 감소하게 된다. 또한, 기공의 크기가 큰 담체를 사용하는 것이 코크의 축적에 둔감하게 작용하여 촉매활성 유지에 유리하지만 상기 담체의 메조 세공의 크기가 200 nm 초과인 경우에는 실제 공정에 적용 시, 담체의 강도가 낮아지는 문제가 있다.

[0047] 일측에 따르면, 상기 금속 또는 금속 산화물은 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 니켈(Ni), 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 리튬(Li), 칼륨(K), 루테튬(Ru), 칼슘(Ca), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 일측에 따르면, 상기 금속 또는 금속 산화물은 1종의 금속 또는 금속 산화물을 포함할 수도 있고, 2종 이상의 금속 또는 금속 산화물을 복합체(composite) 형태로 포함하는 것일 수도 있다. 1종의 금속을 포함하는 경우, 실리카 담체에 바륨이 담지된 촉매(Ba-SiO₂), 실리카 담체에 마그네슘이 담지된 촉매(Mg-SiO₂)를 예로 들 수 있다. 2종의 금속을 복합체 형태로 포함하는 경우, 실리카 담체에 구리와 세슘이 담지된 촉매(Cu-Cs-SiO₂), 바나듐과 세륨이 담지된 촉매(V-Ce-SiO₂)를 예로 들 수 있다. 상기 2종 이상의 복합체를 포함하는 경우 높은 메탄올 전환율 및 포름알데히드 선택도를 가지는 효과가 있다.

[0049] 일측에 따르면, 상기 촉매 중 상기 금속 또는 금속산화물은 0.1 중량% 내지 30 중량%인 것일 수 있다. 상기 촉매 중 상기 금속 또는 금속산화물은 0.1 중량% 미만인 경우 저조한 촉매활성이 나타나고, 30 중량% 초과인 경우 상기 촉매의 내구성은 증가될 수 있으나 탈수소 효율이 저조한 문제가 발생할 수 있다.

[0050] 일측에 따르면, 포름알데히드 회수 단계(S140)는, 상기 탈수소화 반응을 통해 생성된 포름알데히드를 회수하는 것이다. 메탄올의 탈수소화 반응에 따른 생성물인 포름알데히드와 탈수소 반응의 생성물인 디메틸에테르를 응축-분리과정을 거쳐 서로 분리하고 증류과정을 거쳐 정제될 수 있다. 탈수소 반응은, 장시간의 반응에도 초기 활성을 유지하여 연속적으로 포름알데히드를 생성할 수 있다.

[0051] 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법에 의해, 메탄올을 활용한 포름알데히드의 생성 공정으로의 이산화탄소의 도입을 통하여, 탈수소화 반응에서 메탄올 전환율, 포름알데히드의 선택도 및 수율을 증가시킬 수 있어, 순환공정으로 합성이 이루어지는 포름알데히드의 생산을 발전시킬 수 있다. 또한, 산업적으로 사용되는 저렴한 금속 촉매의 사용을 통하여 생산단가를 낮출 수 있고, 지구온난화로 대기 중의 농도가 더 높아지고 있는 이산화탄소를 활용하여 더 효과적인 포름알데히드를 제조 가능하게 했다는 점에서 경제성 확보가 가능하다는 것을 입증할 수 있다. 또한, 낮은 산화력을 가지는 이산화탄소의 활용을 통하여 폭발가능성의 문제가 두드러지는 포름알데히드 생성 공정에서의 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0052] 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드를 제공한다.

[0053] 일 실시예에 따른 메탄올로부터 포름알데히드의 제조방법에 의해 제조된 포름알데히드는 높은 메탄올 전환율, 포름알데히드 선택도 및 포름알데히드 수율을 가질 수 있다.

[0054] 상기 메탄올 전환율을 하기 수학적 식 1에 의해 계산될 수 있다.

[0055] [수학적 식 1]

$$\text{메탄올 전환율}(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

[0056]

[0057] 상기 수학적 식 1에서, A는 주입되는 메탄올의 농도(중량%)이고, B는 반응 후 잔류하는 메탄올의 농도(중량%)이다.

[0058] 일측에 따르면, 상기 포름알데히드는, 30% 이상의 선택도를 가지는 것일 수 있다.

[0059] 상기 포름알데히드 선택도는 하기 수학적 식 2에 의해 계산될 수 있다.

[0060] [수학식 2]

$$\text{포름알데히드 선택도}(\%) = \frac{C}{A-B} \times 100$$

[0061]

[0062] 상기 수학식 2에서, A는 주입되는 메탄올의 농도(중량%)이고, B는 반응 후 잔류하는 메탄올의 농도(중량%)이고, C는 반응을 통해 생성되는 포름알데히드의 농도(중량%)이다.

[0063] 상기 포름알데히드 수율은 하기 수학식 3에 의해 계산될 수 있다.

[0064] [수학식 3]

$$\text{포름알데히드 수율}(\%) = \frac{C}{A} \times 100$$

[0065]

[0066] 상기 수학식 3에서, A는 주입되는 메탄올의 농도(중량%)이고, C는 반응을 통해 생성되는 포름알데히드의 농도(중량%)이다.

[0067] 이하, 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0068] [실시예 1]

[0069] 바륨(Ba) 이온 전구체를 준비된 메조세공 실리카(SiO_2)에 담지하고, 550℃에서 소성하여 바륨 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(Ba-SiO_2)를 준비하였다. 준비된 바륨-실리카(Ba-SiO_2) 촉매에 중량공간속도(WHSV) 0.22 h^{-1} 을 유지하도록 반응물인 메탄올을 기화하여 주입하였다. 반응 전 비활성 기체(He) 분위기에서 500℃에서 30분간 전처리 해주었으며, 반응온도는 각각 400℃, 425℃, 450℃, 475℃에서 일정하게 유지하여 반응을 실시하였다. 새 촉매(fresh catalyst)에 대해 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소 (이산화탄소와 헬륨의 혼합가스, CO_2 로 표기)를 흘려주며 각각의 포름알데히드의 선택도를 확인하였다. 반응 후의 기체는 가스 크로마토그래피(gas chromatography; GC)를 이용하여 생성물을 분석하였다.

[0070] [실시예 2]

[0071] 마그네슘(Mg) 이온 전구체를 준비된 메조세공 실리카(SiO_2) 촉매에 담지하고, 550℃에서 소성하여 마그네슘 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(Mg-SiO_2)를 준비하였다. 마그네슘 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(Mg-SiO_2)를 사용한 것을 제외하고, 반응 및 반응분석은 실시예 1에서와 동일한 조건으로 실시하였다.

[0072] [실시예 3]

[0073] 구리(Cu)와 세슘(Cs) 이온 전구체를 준비된 메조세공 실리카(SiO_2) 촉매에 담지하고, 550℃에서 소성하여 구리-세슘 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(Cu-Cs-SiO_2)를 준비하였다. 구리-세슘 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(Cu-Cs-SiO_2)를 사용한 것을 제외하고, 반응 및 반응분석은 실시예 1에서와 동일한 조건으로 실시하였다.

[0074] [실시예 4]

[0075] 바나듐(V)과 세륨(Ce) 이온 전구체를 준비된 메조세공 실리카(SiO_2) 촉매에 담지하고, 550℃에서 소성하여 바나듐-세륨 금속산화물이 담지된 메조세공 실리카 촉매(V-Ce-SiO_2)를 준비하였다. 준비된 바나듐-세륨-실리카(V-

Ce-SiO₂) 촉매에 중량공간속도(WHSV) 0.53 h⁻¹을 유지하도록 반응물인 메탄올을 기화하여 주입하였다. 반응 전 촉매를 비활성 기체(He) 분위기에서 500℃에서 30분간 전처리 해주었으며, 반응온도는 각각 375℃, 400℃, 425℃, 450℃에서 일정하게 유지한 채 반응을 실시하였다. 새 촉매(fresh catalyst)에 대해 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소(99.9% CO₂)를 흘려주며 포름알데히드의 선택도를 확인하였다. 반응 후의 기체를 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 생성물을 분석하였다.

[0076] [비교예 1]

[0077] 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소(CO₂) 대신 비활성 기체 헬륨(He)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하였다.

[0078] [비교예 2]

[0079] 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소(CO₂) 대신 비활성 기체 헬륨(He)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 조건으로 실시하였다.

[0080] [비교예 3]

[0081] 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소(CO₂) 대신 비활성 기체 헬륨(He)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 조건으로 실시하였다.

[0082] [비교예 4]

[0083] 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소(CO₂) 대신 비활성 기체 헬륨(He)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 조건으로 실시하였다.

[0084] 하기 표 1은 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 4의 포름알데히드와 디메틸에테르의 선택도를 나타낸 것이다. 표 1은 각 촉매를 이산화탄소(CO₂)를 흐름기체로 사용한 경우와 비활성 기체(He)를 흐름기체로 사용한 경우의 포름알데히드와 디메틸에테르의 선택도를 비교한 것으로서, 각각, 바륨-실리카(Ba-SiO₂) 촉매를 반응온도 425℃에서, 마그네슘-실리카(Mg-SiO₂) 촉매와 구리-세슘-실리카(Cu-Cs-SiO₂) 촉매는 반응온도 400℃에서, 바나듐-세륨-실리카(V-Ce-SiO₂) 촉매는 반응온도 375℃에서 메탄올과 이산화탄소(CO₂)가 접촉한 것을 나타내었다. 메탄올의 탈수소화 반응에 따른 생성물인 포름알데히드와 탈수반응의 생성물인 디메틸에테르 및 기타 부산물을 포함하는 탄화수소 등이 나타났다.

표 1

[0085]

촉매 (반응온도)	포름알데히드 선택도(%)		디메틸에테르 선택도(%)	
	CO ₂	He	CO ₂	He
Ba-SiO ₂ (425℃)	73.4 (실시예 1)	63.4 (비교예 1)	2.9 (실시예 1)	2.5 (비교예 1)
Mg-SiO ₂ (400℃)	53.7 (실시예 2)	49.1 (비교예 2)	32.0 (실시예 2)	28.9 (비교예 2)
Cu-Cs-SiO ₂ (400℃)	43.6 (실시예 3)	24.8 (비교예 3)	11.7 (실시예 3)	1.9 (비교예 3)

V-Ce-SiO ₂ (375℃)	32.7 (실시예 4)	23.7 (비교예 4)	5.4 (실시예 4)	5.1 (비교예 4)
---------------------------------	-----------------	-----------------	----------------	----------------

[0086] 표 1을 참조하면, 비교예 1에서 바륨-실리카(Ba-SiO₂) 촉매계에 비활성 기체 헬륨(He)을 흐름기체로 사용했을 때에는 포름알데히드의 선택도가 63.40% 인데 반하여, 실시예 1에서 이산화탄소(CO₂)를 흐름기체로 사용했을 때에는 포름알데히드의 선택도가 73.4%로 높게 나타났다. 이는 메탄올의 탈수소화반응이 이산화탄소(CO₂)를 흐름기체로 사용하였을 때 약 10% 정도의 선택도 증강을 보이는 것임을 확인할 수 있다. 상기의 이산화탄소(CO₂)에서의 포름알데히드의 선택도의 증가양상은 마그네슘-실리카(Mg-SiO₂), 구리-세슘-실리카(Cu-Cs-SiO₂), 바나듐-세륨-실리카(V-Ce-SiO₂) 촉매에서도 마찬가지로 확인할 수 있으며, 각각 4.5%, 18.8%, 8.97%의 증가양상을 나타낸다. 동일한 반응온도에서 동일한 촉매를 사용하였을 때, 흐름기체로서 비활성 기체 헬륨(He)을 사용한 경우보다 이산화탄소(CO₂)를 사용하였을 경우에 선택도가 우수한 것을 알 수 있다.

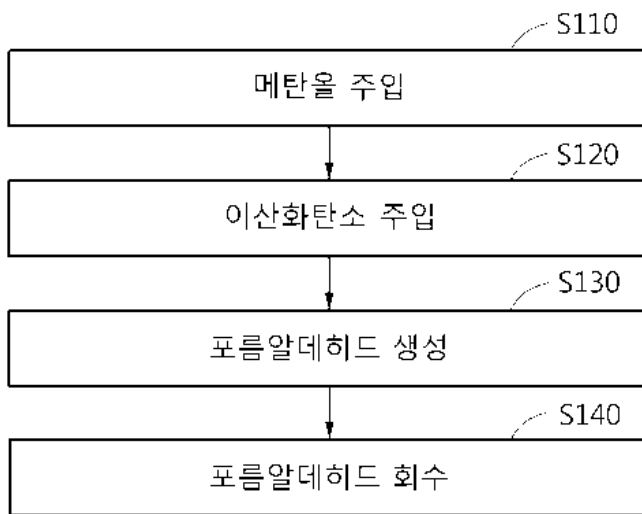
[0087] 도 2는 실시예 2에 따른 마그네슘-실리카(Mg-SiO₂) 촉매를 사용하여 반응온도 400℃에서 이산화탄소(CO₂)를 흐름기체로 사용한 경우와 비교예 2에 따른 비활성 기체 헬륨(He)을 흐름기체로 사용한 경우의 메탄올의 전환율을 비교한 그래프이다. 이 때, 비활성 기체 헬륨(He)에서보다 이산화탄소(CO₂)를 주입하였을 때의 메탄올 전환율이 증가함을 알 수 있다.

[0088] 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 1 내지 비교예 4의 비교실험을 통해, 이산화탄소(CO₂)를 흐름기체로 주입하였을 때 포름알데히드의 선택도가 크게 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 바륨-실리카(Ba-SiO₂) 촉매를 사용하였을 때 포름알데히드 선택도가 73.4%로 현저하게 우수한 것을 알 수 있다.

[0089] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1



도면2

