(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0126953
(43) 공개일자 2020년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/85 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
C07C 47/04 (2006.01) *C07C 51/487* (2006.01)
C07C 53/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/85 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0140589(분할)
(22) 출원일자 2020년10월27일
심사청구일자 2020년10월27일
(62) 원출원 특허 10-2013-0070002
원출원일자 2013년06월18일
심사청구일자 2018년06월18일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)
아그니 라지 코이랄라
서울특별시 마포구 서강대길 3 6층 (신수동,서강빌딩)
도 카오 손
베트남 붕 타우 딘 스트리트 꾸앙 딘 스트리트 46레
(74) 대리인
특허법인한얼

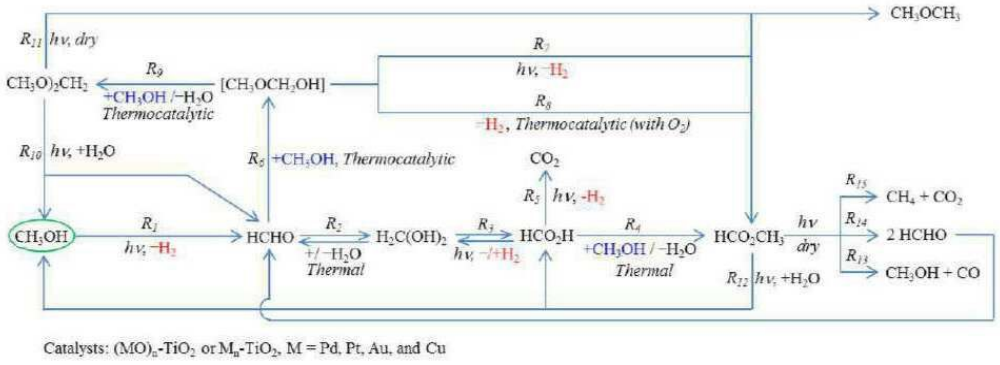
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **광촉매를 이용한 메탄올로부터의 포름알데히드 또는 포름산의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에 메탄올로부터 탈수소반응에 의해 포름알데히드 또는 포름산을 제조하는 방법에 관한 것으로, 조촉매가 담지된 광촉매는 $(MO)_n$-TiO_2 인 것이며, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것을 특징으로 하며, 비활성 가스 분위기 또는 무산소 분위기 하에 광조사하여 반응을 수행시키는 것이 바람직하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 47/04 (2013.01)
C07C 51/487 (2013.01)
C07C 53/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345192126
과제번호	201232034
부처명	교육과학기술부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	양성자, 전자, 활성수소 수송체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2012.09.30 ~ 2013.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

조촉매가 담지된 광촉매 존재하에 광조사하여 메탄올로부터 탈수소반응에 의해 포름알데히드 또는 포름산을 제조하는 방법으로서,

상기 조촉매가 담지된 광촉매는 $(MO)_n$-TiO_2 인 것(여기서, 조촉매로서 $(MO)_n$ 은 금속산화물로 된 나노입자들을 의미하며; M=Pd, Pt, Au 또는 Cu 임)이고, 여기서 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 상기 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것이며,

운반가스로서 아르곤(Ar) 가스 분위기 하에서 광조사를 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 광촉매는 광조사 하에 $(MO)_n$이 M_n로 전환되는 것인, 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, M=Cu인, 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조촉매의 평균입경은 0.1 내지 100 nm인 것인, 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 광촉매 $(MO)_n$의 평균입경은 3 내지 7 nm인 것인, 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광조사가 함수(hydrous) 조건에서 수행되는 것인, 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 광조사가 상온에서 수행되는 것인, 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 조촉매가 담지된 광촉매를 이용하여, 메탄올로부터의 포름알데히드 또는 포름산의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 조촉매가 담지된 광촉매를 이용하여, 포름알데히드, 포름산 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 화합물로부터 수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소는 지구에서 가장 풍부한 자원 중 하나로 산소와 반응하여 큰 에너지를 발생하면서도 부산물로 물만을 생성하므로, 자원 고갈의 문제뿐만 아니라 환경 오염 문제를 동시에 해결할 수 있고, 아울러 중량당 높은 에너지 밀도를 가지며, 열 및 전기화학적 에너지로의 변환이 용이하다는 장점을 갖고 있다.

[0003] 이러한 수소를 가장 효율적으로 활용할 수 있는 핵심기술은 수소를 연료로 사용하는 연료전지이다. 연료전지를 실용화하기 위해서는 기술적인 부분에서 여러 가지 해결해야 할 과제가 많으나, 그 중에서도 수소의 안정적인

공급 방법이 중요하다.

[0004] 한편, 메탄올로부터 수소 및 이산화탄소로의 증기 개질 반응, 메탄올로부터 포름알데히드 또는 포름산으로의 탈수소반응, 포름알데히드로부터 이산화탄소 및 물로의 자가산화반응(auto-oxidation), 포름산으로부터 수소 및 이산화탄소로의 분해반응, 메탄올로부터 메틸포메이트(MF) 및 디메톡시메탄(DMM)으로의 산화커플링반응, MF으로부터 메탄올 및 포름산으로의 가수분해반응, 건조 MF로부터 포름알데히드 및 다른 화합물들로의 분해반응, DMM으로부터 메탄올 및 포름알데히드로의 가수분해반응은, 최근 큰 관심을 받고 있는 반응세트들이다. 이들 반응들이 메탄올 및 포름산으로부터 수소생성, 옥내 및 옥외공기에서 유해한 포름알데히드 증기 제거, 및 메탄올로부터 MF, 건조포름알데히드 및 DMM과 같은 유용한 화합물의 생성과 관련이 있기 때문이다. 이러한 측면에서, 열에너지에 의해 작동하는 다양한 촉매들(열촉매들)이 개발되어, 이들 반응들이 향상되었으며, 이들 메커니즘들이 해명되어왔다. 그러나, 전술한 반응들을 가능하게 하는 유용하고 보편적인 합성광촉매들은 개발되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 Pd, Pt, Au 및 Cu로 된 나노입자들이 각각 담지된 TiO_2이 전술한 다양한 반응들에 대해 고효율의 태양광 구동 광촉매 또는 열촉매로서 작용하는 것을 발견하였다. 이들 반응은 메탄올의 새로운 광촉매에 의한 증기 개질 방법, 그리고 메탄올로부터 MF 및 DMM으로의 산화커플링 반응들로 집중되고, 이들 반응이 서로 연결되어 있는 방식, 각 반응의 특징들 및 광촉매 반응들의 주요 메커니즘들, 및 상기 발견들은 메탄올, 포름알데히드 및 포름산으로부터의 수소 생산, 메탄올로부터 MF 및 DMM의 생산, MF로부터의 건조 포름알데히드의 생산, 오염된 공기로부터 포름알데히드의 제거에서 응용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에 메탄올, 포름알데히드, 포름산 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 화합물로부터 수소를 제조하는 방법으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것인 수소 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 제2양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에 메탄올로부터 탈수소반응에 의해 포름알데히드 또는 포름산을 제조하는 방법으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것인 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 제3양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에 메탄올과의 산화커플링반응에 의해 메틸포르메이트(MF), 1,1-디메톡시메탄(DMM) 또는 둘 다를 제조하는 방법으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것인 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 제4양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에, 메틸포르메이트(MF) 또는 1,1-디메톡시메탄(DMM)의 가수분해 또는 분해(decomposition) 반응을 포함하는 반응공정으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것인 반응공정을 제공한다.

[0012] 본 발명의 제5양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에, 메틸포르메이트(MF)로부터 건조 포름알데히드를 제조하는 방법으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 제6양태는 메탄올로부터 수소 또는 메틸포르메이트(MF)을 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 1, 2 또는 3에 의해 수행되는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 제7양태는 포름알데히드로부터 수소 또는 1,1-디메톡시메탄(DMM)을 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 4 또는 6에 의해 수행되는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 제8양태는 포름산으로부터 수소를 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 7에 의해 수행되는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 제9양태는 메틸포르메이트로부터 수소를 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 8에 의해 메틸포르메이트로부터 메탄올 및 포름산을 형성시키는 단계; 및 메탄올 및 포름산으로부터 수소 및 이산화탄소를 형성시키는 단계를 포함하는 것인 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제10양태는 건조 메틸포르메이트로부터 건조 포름알데히드를 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 9에 의해 수행되는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 제11양태는 디메톡시메탄으로부터 메탄올 및 포름알데히드를 제조하는 방법으로서, 하기 반응식 10에 의해 수행되는 것이 특징인 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 제12양태는 조촉매가 담지된 광촉매 존재하에, 도 1에 도시된 R_1 내지 R_{15} 중 하나 이상의 반응단계를 포함하는 반응공정으로서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성하고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 돕는 것이 특징인 반응공정을 제공한다.

[0020] 본 발명에서 조촉매가 담지된 광촉매는 M_n-TiO_2 또는 $(MO)_n$-TiO_2일 수 있다(이때, M_n은 금속 M으로 된 나노입자들을 의미하고, $(MO)_n$ 은 금속산화물로 된 나노입자들을 의미함).

[0021] 또한, 본 발명에서 비활성 가스 분위기 또는 무산소 분위기 하에 광조사하여 반응을 수행시키는 것이 바람직하다.

[0023] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0025] 본 발명자들은 Pd, Pt, Au 및 Cu 나노입자들이 각각 담지된 TiO_2이 전술한 다양한 반응들에 대해 고효율의 태양광-구동 광촉매 또는 열촉매로서 작용하는 것을 발견하였다. 이들 반응 중 메탄올의 새로운 광촉매에 의한 증기 개질 방법 그리고 실험을 통해, 메탄올로부터 MF 및 DMM으로의 산화커플링 반응들이 중요하고, 이들 반응이 서로 연결되어 있는 방식(도 1), 각 반응의 특징들 및 광촉매반응들의 주요 메커니즘들을 발견하였다. 상기 발견들은 메탄올, 포름알데히드 및 포름산으로부터의 수소생산, 메탄올로부터 MF 및 DMM의 생산, MF로부터의 건조 포름알데히드의 생산, 오염된 공기로부터 포름알데히드의 제거에서 응용될 수 있다.

[0026] 조촉매가 담지된 광촉매에서, 상기 광촉매는 광에너지 노출시 전자를 형성할 수 있는 것이고, 조촉매는 광촉매에서 형성된 전자를 이용하여 수소 이온(H^+)을 환원시켜 수소(H_2)를 발생시키는 것을 도울 수 있는 것이다.

[0027] 광촉매가 흡수하는 빛은 가시광선 및/또는 자외선일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 광촉매는 예컨대 광 조사에 의하여 전자(electron, e-)가 공유띠로부터전도띠로 여기(excitation)될 수 있는 물질이라면 특별히 제한없이 사용될 수 있다.

[0029] 광촉매의 비제한적인 예는 금속, 반도체, 합금 및 이들의 조합일 수 있다.

[0030] 본 발명에서 M_n-TiO_2 또는 $(MO)_n$-TiO_2 촉매 중 TiO_2 는 광촉매 역할을 할 수 있는 한, 다른금속, 반도체, 합금 및 이들의 조합으로 치환할 수 있다. 자외선 활성을 가지는 광촉매의 비제한적인 예로는 TiO_2, B/Ti 산화물, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrTiO_3$, $Sr_3Ti_2O_7$, $Sr_4Ti_3O_{10}$, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$, $Cs_2La_2Ti_3O_{10}$, $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$, La_2TiO_5, $La_2Ti_3O_9$, $La_2Ti_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$, $KaLaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_4$, $La_4CaTi_5O_{17}$, $KTiNbO_5$, $Na_2Ti_6O_{13}$, $BaTi_4O_9$, $Gd_2Ti_2O_7$, $Y_2Ti_2O_7$, ZrO_2, $K_4Nb_6O_{17}$, $Rb_4Nb_6O_{17}$, $Ca_2Nb_2O_7$, $Sr_2Nb_2O_7$, $Ba_5Nb_4O_{15}$, $NaCa_2Nb_3O_{10}$, $ZnNb_2O_6$, $Cs_2Nb_4O_{11}$, La_3NbO_7, Ta_2O_5, $K_2PrTa_5O_{15}$, $K_3Ta_3Si_2O_{13}$, $K_3Ta_3B_2O_{12}$, $LiTaO_3$, $NaTaO_3$, $KTaO_3$, $AgTaO_3$, $KTaO_3$:Zr, $NaTaO_3$:La, $NaTaO_3$, $SrNa_2Ta_2O_6$, $K_2Ta_2O_6$, $CaTa_2O_6$, $SrTa_2O_6$, $BaTa_2O_6$, $NiTa_2O_6$, $Rb_4Ta_6O_{17}$, $Ca_2Ta_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$, $K_2SrTa_2O_7$, $RbNdTa_2O_7$, $H_2La_{2/3}Ta_2O_7$,

$K_2Sr_{1.5}Ta_3O_{10}$, $LiCa_2Ta_3O_{10}$, $KBa_2Ta_3O_{10}$, $Sr_5Ta_4O_{15}$, $Ba_5Ta_4O_{15}$, $H_{1.8}Sr_{0.81}Bi_{0.19}Ta_2O_7$, Mg-Ta Oxide, $LaTaO_4$,La_3TaO_7, $PbWO_4$, $RbWNbO_6$, $RbWTaO_6$, CeO_2:Sr, $BaCeO_3$ 및 이들의 조합일 수 있다. 가시광 활성을 가지는 광촉매의 비제한적인 예로는 WO_3, Bi_2WO_6, Bi_2MoO_6, $Bi_2Mo_3O_{12}$, $Zn_3V_2O_8$, $Na_{0.5}Bi_{1.5}VMoO_8$, $In_2O_3(ZnO)_3$, $SrTiO_3$: Cr/Sb, $SrTiO_3$:Ni/Ta, $SrTiO_3$:Cr/Ta, $SrTiO_3$:Rh, $CaTiO_3$:Rh, $La_2Ti_2O_7$:Cr, $La_2Ti_2O_7$:Fe, TiO_2:Cr/Sb, TiO_2:Ni/Nb, TiO_2:Rh/Sb, $PbMoO_4$:Cr, $RbPb_2Nb_3O_{10}$, $PbBi_2Nb_2O_9$, $BiVO_4$, $BiCu_2VO_6$, $BiZn_2VO_6$, $SnNb_2O_6$, $AgNbO_3$, Ag_3VO_4, $AgLi_{1/3}Ti_{2/3}O_2$, $AgLi_{1/3}Sn_{2/3}O_2$ 및 이들의 조합일 수 있다.

[0031] 광촉매로써 가장 적합한 물질은 현재 가장 많이 상용되고 있는 이산화 티타늄(TiO_2)이다. 이산화티타늄은 온도에 따라 다른 결정구조를 가지면서 루틸(Rutile)과 아나타제(Anatase) 두 종류가 존재한다.

[0032] 한편, 광촉매는 조촉매(M)를 더 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 단일 금속 또는 합금, 또는 이의 산화물, 황화물 또는 질화물일 수 있으며,조촉매는 Pt, Pd, Rh, Au, Ni, Cr, Ag, Cu, W, Mo, Nb, V, Ru, Sn, Zr, Co, Fe, Ta 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다. 조촉매의 평균입경은 0.1 ~ 100 nm인 것이 바람직하다. 조촉매는 다양한 형태의 입자, 또는, 나노막대, 나노점, 양자점, 박막 등의 다양한 형태를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에서 M_n은 금속 M으로 된 나노입자들을 의미하고, $(MO)_n$ 은 금속산화물로 된 나노입자들을 의미한다. 광조사하에 의해 $(MO)_n$은 M_n로 전환될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일구체예에서는, 광촉매 반응 동안 $(MO)_n$이 M_n로 전환될 수 있기 때문에, M_n-담지된 TiO_2 (M_n-TiO_2) 대신, 1% 금속 산화물 나노입자들이 담지된 TiO_2 분말[$(MO)_n$-TiO_2]이 사용되었다(표 1~3). $(MO)_n$의 평균크기는 약 3~7 nm이었다(도 4). 상부에 석영창문을 가진 반응기의 하부에 각 $(MO)_n$-TiO_2분말(350mg)을 배치하였다. 반응기 온도는 30℃로 유지하였다. 시험대상 반응물은 메탄올, 포름알데히드, 포름산, 메틸포르메이트(MF), 및 1,1-디메톡시메탄(DMM)이었다. 이들을 단일 성분으로 또는 두 성분의 혼합물로 운반가스(Ar, H_2, 또는 O_2) 조력하에 기체상(vapor phase)으로 반응기에 주입하였다. 총 유속은 6 mL/분이었다. 각 반응에서, 반응물 함량, 운반가스, 촉매, 광조사여부, 습기여부를 변화시켰다. 광반응의 경우, 100 mW/cm^2의 전력을 갖는 standard AM-1.5 solar stimulated light를 사용하였다. 광조사 면적은 $6cm^2$이었다. 생성물 흐름을 하나 또는 두 개의 기체크로마토그래피에 도입시켰다. 도입된 반응물들과 생성물들의 양들을 $\mu mol\ cm^{-2}\ h^{-1}$로 표시하였다.

[0036] <전체 반응식 및 반응의 특징들>

[0037] 본 발명자들은 $(MO)_n$-TiO_2상에서 메탄올과 수증기의 광촉매 반응에 15개의 상이한 반응들[R_n로 표시 (n=1~15), 해당반응속도는 rR_n로 표시) 및 13개의 상이한 화합물들(CH_3OH, HCHO, $H_2C(OH)_2$, HCO_2H, HCO_2CH_3, CH_3OCH_2OH, $(CH_3O)_2CH_2$, CH_3OCH_3, CH_4, CO_2, CO, H_2, and H_2O)이 참여하고, 도 1에 도시된 바와 같이 서로 연결되어 있다는 것을 발견하였다(표 4 ~ 12). 반응들은 메탄올로부터 포름알데히드로의 광촉매 탈수소반응(R_1), 포름알데히드로부터 메탄디올로의 열적 수산화반응(R_2), 메탄디올로부터 포름산으로의 광촉매 탈수소 반응(R_3), 포름산 및 메탄올로부터 MF로의 열적 에스테르화 반응(R_4), 포름산으로부터 이산화탄소로의 광촉매 탈수소반응(R_5), 포름알데히드와 메탄올의 커플링에 의한 메톡시메탄올의 열촉매적 형성(R_6), 산소 존재 하에 메톡시메탄올로부터 MF로의 광촉매(R_7) 및 열촉매(R_8) 탈수소반응, 메톡시메탄올 및 메탄올로부터 DMM으로의 열촉매적 커플링반응 (R_9), DMM으로부터 메탄올 및 포름알데히드로의 광촉매 가수분해반응(R_{10}), 건조 DMM으로부터 MF 및 디메틸에테르(DME)으로의 광촉매 분해반응(R_{11}), MF로부터 포름산 및 메탄올로의 광촉매 가수분해(R_{12}), 건조 MF로부터 메탄올 및 이산화탄소로의 광촉매 분해반응(R_{13}), 건조 MF로부터 두개의 포름알데이드로의 광촉매 분해반응(R_{14}), 건조 MF로부터 메탄 및 이산화탄소로의 광촉매 분해반응(R_{15})이다.

[0038] 이들 반응 중 R_2는 잘 알려진 가역반응으로, 상온에서 평형시 메탄디올이 더 우세하다. 본 발명자들은 R_3도 가역

반응인 반면, 다른 나머지반응들은 비가역반응인 것을 발견하였다. 10개의 반응들(R_1, R_3, R_5, R_7, R_{10}-R_{15})은 운반가스의 종류와 상관없이 순수한 광촉매반응이고, R_2 및 R_4는 빠른 무촉매 열반응들이며, R_6 및 R_9는 운반가스와 상관없는 저속의 열촉매반응이고, R_8는 산소(O_2) 분위기하에서만 열촉매 반응이다. 따라서, 운반가스로 O_2를 사용하면 R_7 및 R_8는 동시에 일어난다. 탈수소반응들은 속도결정반응들이고, O_2에 의해 가속화(R_1, R_3, R_5, 및 R_7) 또는 활성화(R_8)된다. R_1, R_5, R_7, 및 R_8은 아니고 오직 R_3만 가역반응이기 때문에 H_2에 의해 반응이 억제되는 반면, 다른 탈수소반응들은 비가역반응이다.

[0039] 메탄올로부터 MF를 형성하는 경로에는 2가지가 있다. 함수(hydrous) 경로 $R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ 및 무수(anhydrous) 경로 $R_6 \rightarrow R_7$ 및 $R_6 \rightarrow R_8$이다. 함수경로는 무수경로 보다 약 3배 더 빠르다. 하기 현상들도 유추되었다: 산소 분위기하 $rR_4 >> rR_5$, $rR_7 >> rR_9$, $rR_8 > rR_9$, $rR_8 >> rR_7$이고; 3배 정도 $rR_{10} >> rR_{11}$, $rR_1 >> rR_1$,이고; 약 140배 정도 $rR_{12} >> (rR_{13}$, rR_{14} 및 rR_{15}), $rR_{14} >> (rR_{13} \fallingdotseq R_{15})$임. 가장 마지막 현상은, MF 열분해를 위한 활성화 에너지 계산값이 $R_{13} < R_{14} < R_{15}$ 순서로 증가된다고 알려져 있었다는 측면에서, 매우 흥미롭다.

[0041] <반응물로서 메탄올>

[0042] 메탄올/물 < 0.3일 때, R_4 및 R_6이 효과적으로 억제되기 때문에 오직 수소 및이산화탄소만 생성된다(표 4). 그러면, 반응은 광조사에 의해 상온에서 일어날 수 있는 새로운 광촉매 메탄올 증기 개질 반응이 된다(식 1).

[0043] $$CH_3OH + H_2O \xrightarrow[(MO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, Ar}} 3\,H_2 + CO_2 \qquad (1)$$

[0044] 열에 의한 변환은 통상 150 내지 340℃의 온도에서 일어난다는 것을 고려할 때, 상기 신규 광촉매 변환은 새로운 것이고 에너지절약적이다.

[0045] 메탄올/물 = 5에서, MF가 나타나기 시작한다. 메탄올/물 = 500에서는, R_4 및 R_6이 활성화되기 때문에 MF는 주생성물이다. 따라서, 반응물로 비-건조 메탄올(non-dried methanol), 운반가스로 Ar 또는 H_2를 사용하면 수소(60~93%) 및 MF(83~99%) 이 주요 생성물로 나타난다(식 2).

[0046] $$CH_3OH \xrightarrow[(MO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, Ar or } H_2} H_2 + HCOOCH_3 + \text{minor products} \qquad (2)$$

[0047] O_2가 운반가스로 사용되면 MF(91.6~99.3%)가 단일 주요생성물로 된다(식 3).

[0048] $$CH_3OH \xrightarrow[(MO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, } O_2} HCOOCH_3 + \text{minor products} \qquad (3)$$

[0049] 부 생성물(minor products)로 DMM, 포름알데히드, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄, 및 DME가 있으며, DMM는 주요 부 생성물(6~21%)이다. 이들 반응은 메탄올로부터 수소 및/또는 MF로의 전환에 유용하다.

[0050] 습기, 운반가스의 특성 및 M의 특성은 민감하게 메탄올 전환율(conversion rate)에 역할을 미친다(표 4). 따라서, 전환은 (moisture, O_2) > (dry, O2) ≒ (moisture, Ar) > (moisture, H_2) > (dry, Ar) ≒ (dry, H_2) 순서로 7.4 : 4.6 : 4.3 : 2.6 : 1.0 : 1.0 의 상대비로 증가한다. 또한, 운반가스로 수분(moisture) 및 Ar가 사용될 때 Pd > Pt > Cu > Au 순서로 전환율이 증가한다. 가습 메탄올/Pt_n-TiO_2/Ar 조건 하에, H_2 및 MF의 경우 3nm (MO)n 당 시간(h)당 최고 전환율(turnover frequencies, TOF)는 각각 12,696 및 7,854 h^{-1}이었다(표 4). 운반가스로 O_2를 사용한 경우 MF의 최고 TOF는 13,560이었다. 수분 및 운반가스도 부 생성물들의 선택도에 영향을 미친다(표 4). 비록, 400nm 또는 UV 광조사에의해 흡착된 bare TiO_2 상에서, 메탄올로부터 포름알데히드 또는 포름알데히드와 MF가 생성된다고 보고되었으나, 본 발명자들은 bare TiO_2가 촉매로 사용될 때 본 실험조건에서는 어떠한 생성물도 관측하지 못했다. $(MO)_n$-TiO_2의 경우도 어두운데서는 어떠한 생성물도 형성되지 않았는데, 이는

전체 반응이 광촉매에 의해 진행되는 것을 확인하여 주는 것이다(표 4).

[0052] <반응물로서 포름알데히드>

[0053] 무수 포름알데히드를 수득하는 것이 어렵기 때문에, 물(47~52%), 포름알데히드(37%) 및 메탄올(10~15%)로 구성된 포름알데히드 수용액을 사용하였다. 포름알데히드의 낮은 비점(-19℃) 때문에 물의 양이 용액 내에서 높음에도 불구하고, 상온에서 운반가스가 상기 용액을 관통할 때 포름알데히드/메탄올이 ~20이다. 반응물로서 이러한 흐름이 사용되고, 촉매로$(PdO)_n$-TiO_2/Ar이, 운반가스로 Ar이 사용될 때, 수소(92%) 및 이산화탄소(96%)가 ~2:1의 비로 생성되고(식 4), 소량의 MF(4%)도 생성된다(표 6,7).

[0054] $$HCHO + H_2O \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, Ar}} 2\,H_2 + CO_2 \quad (4)$$

[0055] 운반가스로 H_2가 사용되면, R_3의 비가역성으로 인해, 포름알데히드의 전환 및 이산화탄소의 수율은 급하게 감소된다. 운반가스로 O_2가 사용되면, 이산화탄소 및 물이 주요 생성물로 생성되고(식 5), 운반가스로 Ar(비활성가스)를 사용한 경우 보다 전환율이 2배 증가한다. 이러한 현상은 오염된 공기로부터 포름알데히드를 제거하는데 유용할 수 있다.

[0056] $$HCHO + O_2 \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light}} CO_2 + H_2O \quad (5)$$

[0057] 포름알데히드/메탄올가 0.3~0.5로 감소되면, MF가 주요 생성물로 형성되고, DMM의 선택도는 증가한다(도 1의 반응식 1). 암조건에서 운반가스로 Ar 또는 H_2를 사용하는 경우 열촉매 반응인 R_6와 R_9로 인해 그리고 광촉매 반응인 R_3, R_7, R_{10}와 R_{11}가 차단되기 때문에 DMM이 주생성물도 형성된다(식 6).

[0058] $$HCHO + CH_3OH \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Dark, Ar or } H_2} (CH_3O)_2CH_2 \quad (6)$$

[0059] 운반가스가 O_2이고 암조건에서, MF로의 무수 열촉매 경로(R_8)의 존재 및$rR_8 > rR_9$ 때문에 MF는 주생성물이 되고, DMM의 수율은 감소한다.

[0061] **<반응물로서 포름산>**

[0062] 가습 포름산/PdO-TiO_2/Ar 조건 하에, 수소 및 이산화탄소는 ~1:1의 비로 생성된다(식 7)(표 8).

[0063] $$HCO_2H \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, Ar or } H_2} H_2 + CO_2 \quad (7)$$

[0064] R_5가 비가역적이기 때문에, 수소는 전환율을 억제하지 않는다. O_2가 운반가스로 사용되면 전환은 2배 증가하였다. 그러나, 수소가 소비된다. 식 7은 포름산으로부터 수소로의 신규 광촉매 형성을 나타낸다.

[0065] 최근, 다양한 열촉매가 포름산으로부터 수소 및 이산화탄소로의 분해를 위해 개발되었다. 온도전환(swing)이 반응을 시작 및 정지시키는 유일한 방법이다. 그러나, 이 방법은 가스저장 용기 내 수소압력을 신속히 조절하는 능력을 결여한다. 이런 측면에서 광촉매 전환은 상기 반응을 신속히 시작 및 중지시키는 능력으로 인해 큰 장점을 갖는다.

[0066] R_5의 비가역성은 반응기내 미리 존재한 수소에 의해 광촉매 반응이 방해되지 않기 때문에, 매우 가치있다. R_5의 TOF 측정값은 본 발명의 가스상 반응조건하에 4664h^{-1}이었다. 이는 혼성 열촉매로 최근 보고된 값(80~382 h^{-1})보다 훨씬 높으며, 최고 균일한 열촉매로부터 얻은 값(647 h^{-1})보다도 높다. 더욱 흥미로운 것은 본 반응은 액상에서 수행될 수 있고(도 8), TOF는 14950 h^{-1}으로 증가하였다. 더욱이, 혼성 열촉매와 달리, 1주일 연속 사용 후에

도 광촉매는 불활성화되지 않고 일산화탄소도 생성하지 않는다.

[0068] <반응물로서 메틸포르메이트>

[0069] 가습 MF/$(PdO)_n$-TiO_2/Ar 조건하에, 초기 생성물은 메탄올 및 포름산(R_{12}, 식 8)이다.

[0070] $$HCO_2CH_3 \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, moisture, Ar}} CH_3OH + HCO_2H \quad (8)$$

[0071] 추가 메탄올 없이, 형성된 포름산은 재빨리 수소 및 이산화탄소로 분해(R_5)된다(표 9, 10).

[0072] Dry MF를 사용하면, 광촉매 homolysis(R_{14}) 및 heterolysis(R_{13} 및 R_{15})가 동시에 수행된다. 그러나, rR_{14}>>(rR_{13} 및 R_{15})(150배큼, 식 9)로 인해, 포름알데히드가 다른 heterolysis 생성물 보다 ~280배 더 많다. Dry 포름알데히드는 수득하기 어렵기 때문에, 식 9은 매우 유용한 반응식이다.

[0073] $$HCO_2CH_3\,(dry) \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2\,(dry)]{\text{Sun light}} 2\,HCHO\,(dry) \quad (9)$$

[0075] <반응물로서 디메톡시메탄>

[0076] 전술한 rR_{10}<rR_1로 인해, 메탄올의 광촉매 반응동안 DMM은 주요 부 생성물로 생성된다. Moisture DMM/$(PdO)_n$-TiO_2/Ar조건하에, 주요 생성물은 수소, MF, 메탄올 및 포름알데히드(각각의 선택도는 90%, 80%, 10% 및 7%임)이다. 이 경우, R_1, R_6, R_9, 및 R_{10}가 cyclic pseudo reversible reaction을 형성하기 때문에, 운반가스의 특성이 DMM 전환율에 민감하게 영향을 미친다(Ar:H_2:O_2 = 1.0 : 0.6 : 1.9) (표 11, 12).

[0077] $$(CH_3O)_2CH_2 + H_2O \xrightarrow[(PdO)_n\text{-}TiO_2]{\text{Sun light, Ar}} 2\,CH_3OH + HCHO \quad (10)$$

[0079] <예상되는 작용기전>

[0080] 메탄올 흡착된-bare TiO_2의 경우, 새로운 흡수밴드가 200-400nm 영역에서 나타났고, 최대흡수는 320 nm이었다(도 2a). 이 밴드는 메탄올-to-TiO_2 전하 이동(Charge-transfer, CT) 밴드로 지칭한다. 마찬가지로, 메탄디올로부터 나온 새로운 흡수밴드(포름알데히드의 등가생성물), 및 TiO_2상에 흡착된 포름산을 이에 해당하는 CT 밴드들로 표시하였다. 동일 유사체인, 메톡시메탄올(R_6의 중간생성물)은 강한 도너이기 때문에 메탄올보다 강하게 TiO_2와 CT 착물을 형성하는 것으로 예상하였다. MF 및 DMM은 수산기 부재로 인해 TiO_2와 약한 CT 착물을 형성하였다.

[0081] 메탄올, 메탄디올(포름알데히드) 및 포름산 각각과 흡착된 TiO_2 분말은 광조사시, 공기 중에 노출되면 자발적으로 사라지는 용매화된 전자들의 형성으로 인해, 푸른색을 띠는 회색으로 변한다. 용매화된 전자들은 400~260 nm 영역에서 특징없는 넓은 밴드를 보여준다. 비록 MF와 DMM이 TiO_2와 약한 CT 착물들을 형성하나, 이들은 가습 TiO_2 상에 광조사시 용이한 가수분해반응으로 인해 즉시 용매화된 전자들을 형성하고, 메탄올, 포름알데히드 및 포름산을 형성한다 (도 2). Bare (CuO)n-TiO_2 및 메탄올 흡착된 (CuO)n-TiO_2는 878 nm에서 넓은 CuO 흡착 밴드가 나타난다(도 2, d,e). 메탄올 흡착된 (CuO)n-TiO_2에 광조사시, CuO 밴드는 사라지고, Cu 나노입자들의 표면 플라즈몬 흡착으로 인해 뾰쪽한 새로운 흡착 밴드가 578 nm에서 나타난다 (도 2f). 이 밴드는 대기 중에 노출시 자발적으로 사라지는 반면(도 2g), CuO 밴드가 재생된다. (PtO)n-TiO_2 경우, UV-가시광선 스펙트럼은 Pt_n과 $(PtO)_n$을 구별할 수 없다. 대신, 본 발명자들은 광 조사된 분말을 종이 위해 놓았을 때 Pt_n의 특징으로 인해 완

전히 자연발화되는 현상을 관측함으로써, Pt_n 형성을 확인하였다. 메탄올 흡착된 $(PdO)_n$-TiO_2도 광조사시 Pd_n이 형성된다. $(AuO)_n$-TiO_2 경우, 메탄올이 흡착되기 전에도 Au_n의 표면 플라즈몬 밴드가 590nm에서 나타난다. 이는 Au_n을 형성하기 위해 광조사가 필수적인 것은 아니며 $(AuO)_n$-TiO_2는 사실상 Au_n-TiO_2이라는 것을 의미한다.

[0082] 본 발명자들은 주 메커니즘을 하기와 같이 제안한다: 메탄올 분자들이 TiO_2 표면과 CT 착물들을 형성한다(도 3a, I). CT 밴드의 광에 의한 여기는 메탄올로부터 TiO_2로의 전자 이동을 유도하고, TiO_2-흡착된 프로톤 및 TiO_2-결합된 메톡시기들을 형성한다 (도 3a, II). 전자들은 TiO_2에 용매화된 전자로 존재하며, 이들은 대기 노출시 산소와 재빨리 반응한다. Ar 또는 H_2 분위기에 $(MO)_n$가 존재하는 경우, 용매화된 전자들 및 프로톤들은 $(MO)_n$로 이동하여(도 3b, I),Mn 및 물을 생성한다(도 3b, II). 형성된 Mn은 TiO_2-결합된 메톡시기들로부터 수소 원자를 추출하여(도 3b, III), TiO_2-흡착된 포름알데히드 및 Mn-흡착된 수소를 형성한다(도 3b, IV). 이어서, 탈착되어 유리된 포름알데히드 및 수소가 되고, TiO_2 상에 Mn가 재생된다(도 3b, V).$(AuO)_n$-TiO_2의 경우는 시료 준비 동안 Au_n로 이미 존재하기 때문에 도 3b의 단계는 필요하지 않다. CT 착물화(도 3c, I) 및 이어서 발생하는 메탄올로부터 TiO_2로의 광유도 전자 이동은 표면 상에 Mn이 존재하는 경우에도 계속된다. 또한, 프로톤 및 전자는 Mn로 이동하여(도 3c, II) 수소-흡착된 Mn 및 TiO_2-결합된 메톡시기를 형성한다(도 3c, III). 이어서, TiO_2-결합된 메톡시기로부터 수소 원자 추출이 계속되어(도 3c, III), 2개 수소가 흡착된 Mn 및 포름알데히드-흡착된 TiO_2가 형성된다(도 3c, IV). 수소와 포름알데히드가 탈착됨으로써 Mn-TiO_2이 재생된다(도 3c, V). 마찬가지로, 메탄디올(도 3d, I), 포름산(도 3d, II) 및 메톡시메탄올(도 3d, III)도 수소 및 대응되는 탈수소화 생성물들을 형성한다.

[0083] 도 1에서의 탈수소 반응은 속도 결정단계라는 사실은 수소 추출이 가장 어렵다고 보고된 문헌들과 일맥상통한다. 유기 도너들(organic donors)과 TiO_2 표면 사이에 CT 착물의 형성 및 전체 반응에서 광조사의 필요함은 광유도된 전자 이동이 반응을 촉발시킨다는 것을 확실하게 한다. CT 밴드가 200~400 nm 영역에서 나타나기 때문에, 광유도된 전자 이동은 태양광 중 UV에 의해 유도되는 것을 예상할 수 있다 (도 6). 게다가, 측정된 양자 수율에 의하면, 광반응은 400 nm 이하의 파장에서 활성화되어 365 nm에서는 13%에 도달한다(표 4).

발명의 효과

[0085] 본 발명에 따르면, 15개의 신규 반응들 및 반응들이 어떻게 서로 연결되어 있는지에 대한 새로운 scheme을 제시하였다. 메탄올의 광촉매 증기 개질 반응, MF와 DMM의 산화성커플링, 고효율의 포름산 분해로 인한 수소 및 이산화탄소 생성, 건조 MF의 분해(homolysis)로 인한 건조 포름알데히드 생성은 가장 상용화 가능성이 높은 신규한 반응들이다. 이러한 발견은 메탄올, 포름알데히드 및 포름산의 열촉매탈수소 반응의 메커니즘을 이해시켜주며, 다양한 가치있는 생성물들을 형성하기 위해 탈수소반응 및 다른 알코올과의 산화 커플링을 위한 환경친화적 공정을 개발하기 위한 기초가 된다.

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 $(MO)_n$-TiO_2 촉매 존재하 메탄올과 수증기의 광촉매 반응 동안 일어나는 반응들의 scheme을 도시한 것이다 (M = Pd, Pt, Au, and Cu).

도 2는 메탄올-TiO_2 CT 밴드들의 확산 반사 스펙트럼을 나타낸 것이다.

a, 200-2600 nm 범위(inset I)에서, 메탄디올 또는 수성 포름알데히드(red), 메탄올(blue solid), 메틸포르메이트(light green), 수성 포름산(purple), 수분(back dash), 無(black solid), 및 DMM(blue dash)가 각각 흡착된 TiO_2 ; 및 200-500 nm 범위에서의 대응되는 dry TiO_2(inset II)의 스펙트럼.

b,10분 동안 태양광 조사 후 메탄디올 또는 수성 포름알데히드(red), 메탄올(blue solid), 메틸포르메이트(light green), 및 DMM(blue dash)이 각각 흡착된 TiO_2.

c, 5분 후 대기중에 노출된 후 **b**

d, 소성 직후 Mn-담지된 TiO_2.

e, 메탄올 흡착후 **d**.

f, 5분 동안 태양광 조사 후 **e**.

g, 5분동안 대기 노출 후 **f**.

도 3는 메탄올, 메탄디올, 포름산 및 메톡시메탄올의 광촉매 탈수소반응의 예상 메커니즘을 나타낸 것이다.

a, TiO_2과 메탄올 사이의 CT 상호작용,이어서 수반되는 광에 의해 유도된 메탄올로부터 TiO_2로의 전자 이동, 흡착된 양성자들 및 용매화된 전자 생성.

b, TiO_2-흡착된 메톡시기 생성 및 금속산화물 $(MO)_n$로부터 금속 나노입자 Mn로의 환원, 및 이어서 수반되는 메톡시기로부터 수소원자의 추출, 포름알데히드 및 수소 생성.

c, Mn-담지된 TiO_2과 메탄올 사이의 CT 상호작용, 광에 의해 유도된 메탄올로부터 Mn-담지된 TiO_2로의 전자 이동, 하이드로Mn 형성, 메톡시기로부터 탈수소, 포름알데히드와 수소 형성, 및 이어서 수반되는 포름알데히드와 수소의 탈착.

d, TiO2와, 메탄디올, 포름산 및 메톡시 메탄올 각각과의 CT 상호작용.

도 4는 $(MnO)_n$ 입자들을 보여주는 TEM 이미지이다.

도 5는 광조사 전/후, MF(상) 및 DMM(하)가 흡수된 함수(좌) 및 탈수(우) TiO_2 각각에 대한 확산 반사 스펙트럼들을 보여준다.

도 6은 AM 1.5 조건하 solar simulated light 및 natural solar light의 UV 부분을 표시한 것이다.

도 7는 H_2, H_2CO, DMM, 및 MF의 파장의존성 apparent quantum yields을 보여준다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라, Pd_n-TiO_2 광촉매 100 mg 존재 하 무산소 조건에서 태양광 조사시 액상 포름산 50 mL로부터 수소 형성 반응이 일어나는 것을 도시한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0088] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0090] <재료>

[0091] P25(TiO_2)를 대구사로부터 구입하였다. 구리 아세트산모노수화물(copper acetate monohydrate), 염화팔라듐(II), 염화백금(II), 염화금(III) 수화물, 포름알데히드 수용액 및 포름산수용액은 알드리치에서 구매하여 정제없이 사용하였다. 무수 메탄올, 무수 메틸포르메이트(MF), 및 무수 1,1-디메톡시메탄(DMM)은 알드리치에서 구매하여 그대로 사용하였다. 필요한 경우, 이들을 글로브상자(glove box) 내 건조 분자체 13X에 침지하고, 필터링 후 사용하였다. 염화팔라듐(II) 및 염화백금(II)은 이의 분말과 건조 암모니아를 반응시켜 대응되는 테트라아민 착물로 전환시켰다.

[0093] **제조예 1: $(PdO)_n$-TiO_2 제조**

[0094] P25(3 g)가 분산된 수용액(40 mL)에, 계산값의 금속전구체들을 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 오븐에서 건조한 후, 샘플들을 분쇄하고, 이어서 공기 중 400℃에서 4시간 동안 소성하였다. 금속 담지량은 1 wt%이었다.

[0096] **실시예 1 (반응공정)**

[0097] $(MO)_n$-TiO_2 분말(350 mg)을 상부에 석영창문이 있는 반응기 하부에 정치하였다. 반응기온도를 30 ℃로 유지하였다. 반응물들은 기체상태로 단독 화합물 또는 2개 화합물의 혼합물로 반응기에 주입하였다. 이때, 단일 화합물 또는 2개 화합물의 혼합물로 충진된 버블러에 운반가스를 통과시켰다. 반응시 수분의 영향을 연구하기위해, 반응물 및 촉매들을 무수 조건 및 가습 조건 각각에서 유지하였다. 운반가스는 Ar, H_2 및 O_2 중에서 선택하였으며, 질량유량제어기(mass flow controller)를 사용하여 유속은 6 mL/분을 유지하였다. 유속은 거품유량계(bubble flow meter)를 사용하여 측정하였다. 가스흐름 내 반응물 기체의 함량은 거품기의 온도 조절에 의해 조절하였다. 먼저, 반응기는 다양한 기간 동안 Ar(99.9999 %)로 씻어내서 공기 및이전 반응들에서 나온 잔여 생성물들을 제거하였다. 각 반응을 암조건 및 광조사 조건 각각에서 촉매 존재 및 부존재 각각에서 수행하여, 광촉매하, 촉매 무존재시 광조사시, 열촉매하, 촉매무존재시 열측면에서 반응들의 특성을 조사하였다. 광반응의 경우, standard AM-1.5 solar simulated light(HAL-302 Asahi)을 100 mW/cm^2으로 사용하였다. 광밀도는 1-Sun checker(CS-20, Asahi Spectra Co., Ltd.)를 사용하여 조정하였다. 광조사 면적은 6 cm^2이었다. 주입되는 반응물의 양 및 생성물의 양은(μmol/cm^2h)로 표시하였다. 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID) 및 주기적 방전 검출기(pulsed discharge detector, PDD)가 구비된 하나 또는 두 개의 기체 크로마토그래피에 생성물 흐름을 온라인으로 도입시켰다. 수개의 상이한 유형의 GG 컬럼을 사용하여, 생성물들의 양을 분석하였다.

[0098] 하기 표 1 내지 표 3에는 다양한 생성물에 사용되는 컬럼 및 작동 조건들이 기재되어 있다.

표 1

[0099]

Compounds	Injector Temp (°C)	Injector type	Column (manufacturer)	Oven	Methanizer	FID	PDD	TCD	Carrier gas	Flow rate (mL min^{-1})	Retention Time (min)
H_2	150	capillary	Carboxen (Supelco)	Programed[1]			o		Ar	30	5.25
CO	150	capillary	carbonplot (Agilent)	Programed[1]	o	o	o		Ar	30	3.42
CO_2	150	capillary	carbonplot (Agilent)	Programed[1]	o	o	o		Ar	30	3.52
Methane	150	capillary	DB-624 (Agilent)	Programed[1]	o	o			Ar	30	0.54
Methanol	150	capillary	DB-624 (Agilent)	Programed[1]		o			Ar	30	0.8
Formaldehyde	150	Packed	Porapak-N (Agilent)	Isothermal		o			Ar	30	2.02
DME	150	capillary	DB-624 (Agilent)	Programed[1]		o			Ar	30	0.66
Methyl formate	150	capillary	DB-624 (Agilent)	Programed[1]		o			Ar	30	0.86
Methoxymethanol	150	capillary	DB-624 (Agilent)	Programed[1]		o			Ar	30	2.31
Dimethoxymethane	150	Packed	Porapak-N (Agilent)	Isothermal[2]		o			Ar	30	11.4
Water	180	Packed	Porapak-Q (Agilent)	Isothermal				o	Ar	20	1.34

[1]Initial temperature 40 °C for 6 min/5 °C min^{-1}/65°C for 2 min/20 °C min^{-1}/150 °C for 1 min.

[0100] 표 2에는 head space-liquid sample 사용시 GS-MS의 분석 조건이, 표 3에는 6 port valve system-gas online system사용시 GS-MS의 분석 조건이 제시되어 있다.

표 2

[0101]

Compounds	Injector Temp	Injector type	Column	Oven	Carrier gas	Flow rate (mL min^{-1})	RT (min)
Methanol	200	capillary	Elite-5MS	Programed[1]	He	9	4.27
MF	200	capillary	Elite-5MS	Programed[1]	He	9	4.72
DMM	200	capillary	Elite-5MS	Programed[11]	He	9	6.41

[1]Initial temperature 35 °C for 6.50 min and final temperature 150 °C for 2.5 min with the increase rate of 25°C min^{-1}

표 3

[0102]

Compounds	Injector Temp	Injector type	Column	Oven	Carrier gas	Flow rate (mL min^{-1})	RT (min)
Methanol	180	capillary	DB624	Programed[1]	He	1.9	8.25
MF	180	capillary	DB624	Programed[1]	He	1.9	8.72
DMM	180	capillary	DB624	Programed[1]	He	1.9	13.5

[1]Initial temperature: 40 °C, 6 min / 15 °C min^{-1} / 200 °C 10 min.

[0104] **실험결과 1: 광조사시 메탄올 반응**

표 4

[0105]

Table 4 | Reaction of methanol with irradiation.

No.	M-TiO_2 M	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[c] (Conv.)	Major products				Minor products						Mass Balance	
					H_2		$HCOOCH_3$		DMM[d]	HCHO	CO_2	CH_4	DME	CO	C%	H%
					Yield (Y_{H_2}/Y_S)	TOF (h^{-1})	Yield (S)	TOF (h^{-1})	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)		
1	Pd	Ar	2.0	1.54 (74)	3.56 (93)	1870	0.00	0	0.00	0.00	1.37 (100)	0.00	0.00	0.00	88	96
2	Pd	Ar	3.92	2.64 (67)	6.48 (90)	3382	0.02 (1.6)	11	0.00	0.00	2.40 (98.4)	0.00	0.00	0.00	93	100
3	Pd	Ar	293	27.0 (9)	168 (72)	8823	10.6 (77.4)	5567	1.90 (20.8)	0.27 (1.00)	0.05 (0.20)	0.05 (0.20)	0.05 (0.50)	0.01 (0.01)	100	89
4	Pd	H_2	218	9.2 (4)	nm	-	3.1 (66.3)	1628	0.87 (27.9)	0.37 (3.90)	0.02 (0.20)	0.04 (0.40)	0.05 (1.10)	0.01 (0.10)	100	-
5	Pd	O_2	229	33.0 (15)	0.0	0	16.2 (97.4)	8508	0.04 (0.4)	0.01 (0.03)	0.64 (1.90)	0.01 (0.03)	0.03 (0.20)	0.01 (0.03)	100	-
6	Pt	Ar	272	21.0 (8)	14.7 (74)	12896	9.1 (87.1)	7854	0.47 (5.7)	1.16 (5.60)	0.01 (0.03)	0.04 (0.20)	0.03 (0.30)	0.01 (0.05)	100	89
7	Pt	H_2	272	12.0 (5)	nm	-	5.5 (90.3)	4750	0.30 (7.4)	0.13 (1.00)	0.01 (0.08)	0.01 (0.08)	0.06 (1.00)	0.01 (0.08)	100	-
8	Pt	O_2	233	33.0 (14)	0.0	0	15.7 (94.4)	13560	0.05 (0.5)	0.02 (0.05)	1.63 (4.90)	0.01 (0.02)	0.01 (0.10)	0.01 (0.02)	100	-
9	Cu	Ar	253	14.6 (6)	12.7 (90)	4975	7.0 (95.4)	2742	0.04 (0.9)	0.01 (0.07)	0.05 (0.35)	0.01 (0.07)	0.01 (0.10)	0.02 (0.10)	95	92
10	Cu	H_2	275	8.5 (3)	nm	-	3.6 (97.3)	1410	0.04 (1.6)	0.01 (0.10)	0.01 (0.10)	0.01 (0.10)	0.02 (0.50)	0.01 (0.10)	84	-
11	Cu	O_2	230	26.0 (11)	0.0	0	10.4 (91.5)	4074	0.05 (0.8)	0.03 (0.10)	1.66 (7.30)	0.01 (0.04)	0.01 (0.10)	0.02 (0.10)	87	-
12	Au	Ar	236	9.0 (4)	7.0 (83)	3508	4.1 (90.5)	3460	0.19 (5.3)	0.07 (0.80)	0.08 (0.90)	0.11 (1.20)	0.01 (0.20)	0.01 (0.10)	100	91
13	Au	H_2	236	9.6 (4)	nm	-	3.9 (80.3)	3293	0.54 (15.8)	0.22 (2.30)	0.01 (0.10)	0.02 (0.20)	0.06 (1.20)	0.01 (0.10)	100	-
14	Au	O_2	261	31.0 (12)	0.0	0	13.8 (98.6)	11647	0.08 (0.8)	0.03 (0.10)	0.09 (0.30)	0.01 (0.04)	0.01 (0.10)	0.10 (0.04)	90	-
15	none	Ar	229	0	0.0	0	0.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
16	none	H_2	131	0	nm	0	0.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
17	none	O_2	131	0	0.0	0	0.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
18dry	Pd	Ar	137	4.7 (4)	4.3 (96)	2258	2.1 (89.2)	1103	0.04 (2.5)	0.12 (2.50)	0.12 (2.50)	0.03 (0.70)	0.01 (0.40)	0.10 (2.10)	97	99
19wet	Pd	Ar	126	20.0 (16)	17.8 (92)	9348	9.5 (97.2)	4889	0.03 (0.5)	0.08 (0.80)	0.39 (1.00)	0.12 (0.60)	0.01 (0.10)	0.04 (0.20)	95	93
20dry	Pd	H_2	132	4.6 (4)	nm	0	2.2 (92.2)	1355	0.01 (0.6)	0.01 (0.20)	0.01 (0.20)	0.19 (4.00)	0.06 (2.50)	0.01 (0.30)	95	-
21wet	Pd	H_2	115	12.0 (10)	nm	0	5.7 (97.5)	2994	0.01 (0.3)	0.01 (0.10)	0.01 (0.10)	0.19 (1.60)	0.02 (0.30)	0.01 (0.10)	95	-
22dry	Pd	O_2	160	21.0 (13)	0.0	0	9.9 (97.5)	5199	0.02 (0.3)	0.05 (0.20)	0.50 (0.20)	0.06 (0.30)	0.05 (0.50)	0.18 (0.90)	97	-
23wet	Pd	O_2	146	34.0 (23)	0.0	0	17.0 (99.3)	8928	0.02 (0.2)	0.03 (0.07)	0.02 (0.05)	0.01 (0.02)	0.01 (0.06)	0.10 (0.30)	100	-

[a] 6 mL/min, [b] μmol / (h cm^2), [d] 1,2 Dimethoxymethane

[0106] 메탄올/물 < 0.3일 때는 오직 수소 및 이산화탄소만 생성되었다(1). 메탄올/물 = 5일 때, MF가 나타나기 시작하였다(2). 메탄올/물 = 500일 때, MF가 주생성물이 되었다(3). 시작물질로 소량의 물을 함유하는 메탄올과 운반가스로 Ar를 사용하는 경우, 수소(60-93%) 및 MF(83-99%)이 주생성물로 생성되었으며, DMM(6-21%) 및 포름알데히드, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 및 DME와 같은 다른 화합물들(< 6%) 이 부 생성물로 생성되었다(3, 6, 9, 12).

[0107] <메탄올 전환율 및 선택도에 있어서, 수분, 운반가스의 특성 및 M의 영향>

[0108] Ar 및 수분함유 메탄올을 반응기에 주입하였을 때, 수소 및 MF로의 함수 및 무수 경로가 활성화되었다. 그러나, H_2를 운반가스로 사용할 때, R_3가 억제되어 전환율이 감소되었다. 그럼에도 불구하고, 무수 경로(R_6 + R_7) 뿐만 아니라, 여전히 함수 경로도 부분적으로 진행되어, 수소 및 MF가 형성되었다. 그 결과, 수분함유 Ar 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때 보다는 전환율이 낮지만, 수분함유 H_2 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때 전환율은 건조 H_2 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때 보다는 훨씬 높다. 수분함유 O_2 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때, 속도 결정 단계인 탈수소화 반응들(R_1, R_3, R_7 및 R_8)이 가속화되기 때문에, 전환율은 현저히 증가하였다.

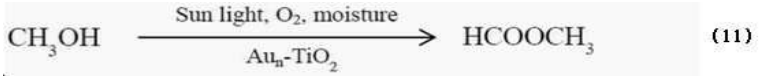
[0109] 포름산으로부터 이산화탄소로의 탈수소반응이 운반가스 O_2에 의해 가속화되었다. 그러나, 포름산 분해반응(R_5)보다 MF로의 비촉매 열적 에스테르화(R_4) 속도가 훨씬 빠르기 때문에, 생성물로서 이산화탄소는 증가하지 않았다. 건조 O_2 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때 전환율은, 수분 함유 O_2 및 메탄올을 반응기에 주입하였을 때 보다 더 낮았다. 함수 경로(hydrous pathway)가 억제되었기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 전환율은 수분함유 Ar 및 메탄올을 반응기에 주입할 때 보다, 수분함유 H_2 및 메탄올을 반응기에 주입할 때보다 높았다. 전체적으로 볼 때, 메탄올의 전환율은 (moisture, O_2) > (dry, O_2) ≒ (moisture, Ar) > (moisture, H_2) > (dry, Ar) ≒ (dry, H_2) 순서로 7.4 : 4.6 : 4.3 : 2.6 : 1.0 : 1.0 의 비로 증가하였다.

[0110] 메탄올의 주입량 및 M 유형에 따라 전환율 및 선택도가 변하였다. 따라서, 메탄올 전환율은 Pd > Pt > Cu > Au 순서로 증가하였다. DMM로의 선택도는 M = Pd, Pt, Au에 따라 6% 내지 21% 사이에서 변하였다. 그러나, 부산물의 함량은 M = Cu (표 4, entry 9)일 때 매우 낮았으며, 이는 $(CuO)_n$-TiO_2 경우 rR_2>>rR_6을 보여준다. 따라서, $(CuO)_n$-TiO_2가 높은 선택도로 수소 및 MF를 생성하는 최상의 촉매이다.

[0111] 운반가스로 H_2를 사용할 때 메탄올 전환율(M = Pd, Pt, 및 Cu경우 각각 66, 43, 및 42%)은 운반가스로 Ar를 사용할 때(표 4, entries 4, 7, 및 10) 보다 실질적으로 억제되었다. 이는 탈수소화 단계들 일부 또는 전부가 가역적인 것을 보여준다. 차후 실험을 분석한 결과, 오직 R_3만이 가역적이라는 것을 보여 주었다. 그러나, 흥미롭게도, M = Au일 때 전환율이 운반가스로 Ar 사용할 때 보다 7% 증가하였다(표 4, entries 12 및 13). 이는 M = Au 일 때 R_3가 가역적이지 않다는 것을 보여준다.

[0112] 운반가스로 O_2를 사용하고 M = Pd, Pt, 및 Cu일 때, MF는 주 생성물(92.6-97.5%)이 되고 이산화탄소는 부산물(1.9-7.3%)이 되었으며, DMM, 포름알데히드, 일산화탄소 및 메탄과 같은 잔량(< 1%)의 다른 생성물들이 형성되

었다(표 4, entries 5, 8, 및 11). M = Au일 때, MF가 주 생성물(98.7%) 이었고, 잔량의 다른 생성물이 형성되었다(표 4, entry 14). 이는 이 반응이 MF 생성(식 11)에 우수하다는 것을 의미한다.

[0113] 

[0114] 따라서, 상기 반응은 메탄올로부터 거의 순수한 MF로의 광촉매 전환에 유용하다. 운반가스로 O_2를 사용할 때 전환율은, 운반가스로 Ar를 사용할 때 보다 상당히 증가하였다(M = Pd, Pt, Cu, 및 Au 경우 각각 22, 57, 78, 244%). 이는 O_2가 탈수소화 반응 R_1, R_3, R_5, 및 R_7을 크게 가속시키고, 이들이 속도 결정단계라는 것을 보여준다. 전환율 증가 정도는 Pd < Pt < Cu << Au 순서로 증가하였으며, 이는 (O_2조력없이) 자발적인 탈수소화 속도는 반대 순서로 감소한다는 것을 의미한다. 실재, Ar에서의 메탄올 전환은 Pd (27) > Pt (21) > Cu (14.6) > Au (9)로 감소하였다. 생성물 분포들을 분석하면, M = Pd, Pt, 및 Cu인 경우에도 R_5 가 가속화된다는 사실에도 불구하고, O_2의 분위기 하에서조차도 (R_2+ R_3) >> R_6 및 R_4 >> R_5임을 알 수 있다. M = Au일 때, R_2 및 R_6 사이 속도 차이는 크지 않다. 운반가스로 O_2을 사용하는 어떠한 경우도 주요 흐름 반응들은 R_1, R_2, R_3, 및 R_4이다.

[0115] TiO_2상 $(MO)_n$의 존재는 상기 광촉매 반응들에서 중요하다. 촉매로 bare TiO_2를 사용한 경우 운반가스와 상관없이 어떠한 생성물이 형성되지 않았다(표 4, entries 15-17)

[0116] 운반가스로 Ar 사용하는 무수 조건하에 광촉매 반응을 수행하였을 때 메탄올 전환은, 건조 메탄올(3mL)을 함유하는 버블기에 20$\mu\ell$ 물을 첨가하는 가습 조건하에서 반응을 수행했을 때보다 상당히 (4배정도) 감소하였다 (표 4, entry 18 및 19 비교). 이는 MF(R_6+ R_7) 로의 무수 경로가 존재하는 것을 보여주며, 이 경로는 약 MF로의 함수 경로(R_2+ R_3+ R_4) 보다 3배 정도 훨씬 느렸다. 반응이 무수경로를 수행할 때, HCHO, DMM, CO_2, CO, 및 CH_4 의 선택도는, 반응이 함수 경로를 진행할 때보다 상당히 증가하였다. 이 결과는 훨씬 빠른 반응 R_2이 차단되어, R_6 및 이어서 R_7(to MF) 및 R_9(to DMM)이 일어나는 것과 일치한다. 함수 경로는 또한, R_{12}(가수분해) 차단을 유도하여, R_{13}, R_{14}, 및 R_{15}로의 기회가 훨씬 많아져, CH_4, CO_2, CO, 및 HCHO의 선택도가 증가되는 것을 유도한다. 무수 조건하 R_{14}을 통한 MF의 광촉매 분해는 산업상 유용한 무수 알데히드를 형성하게 한다.

[0117] 엄격한 건조 조건하 운반가스로 H_2를 사용할 때, 메탄올의 전환(3.5%)은 운반가스로 Ar를 사용한 광촉매 반응의 경우(4%)와 유사하였으며, 또한 생성물 선택도들은 운반가스로 Ar를 사용한 무수 반응의 경우와 동일하였다. 이는 R_7가 다량의 H_2에 의해 영향을 받지 않는 것을 보여준다. R_7은 가역반응이 아니다. 가습 조건하에서 메탄올 전환율(표 4, entry 21)은 10% 로 증가하였으며, 이는 가습 조건 (16%, 표 4, entry 18)의 경우보다 낮다. 이는 R_3이 다량의 H_2의 존재에 의해 감속되고, 이 탈수소화반응은 가역적이며 속도결정단계이며, 포름알데히드로부터 메탄올로의 수화(hydration)(R_2)는 그렇지 않다는 것을 의미한다.

[0118] 운반가스로 O_2를 사용할 때 무수 경로에서의 메탄올의 전환율은 운반가스로 Ar를 사용한 무수 경로와 견줄만하며, 이는 O_2에 의해 R_6이 꽤 가속화되었다는 것을 보여준다(표 4, entry 22). 시스템 내 약간 가습될 때, 메탄올 전환율이 훨씬 더 높았으며, MF는 주요 생성물이 되었다(표 4, entry 23).

[0120] <TOF 값 계산 공정>

[0121] TOF 값 계산 동안, 촉매 350 mg 중 1/3의 촉매층이 광자를 받아들이는 것을 고려하여 1/3을 곱하였다. 광조사 면적이 6 cm^2이기 때문에 촉매 양에 1/6을 곱하였다. Mn 무게가 1%이어서, 1/100을 곱하였다. Pt 지름(예, 3 nm)을 고려하여 광자를 받는 Pt_n입자들의 개수를 계산할 수 있다.

[0123] <부산물들의 선택도 상의 습도 및 운반 가스의 영향>

[0124] 예컨대, 운반가스로 Ar 또는 H_2를 사용하는 무수 조건하에, MF로의 더 빠른 함수 경로(R_2, R_3, R_4)가 차단되어 R_6

의 가능성이 높아지고 이로인해 R_9, R_{11}, R_{13}, R_{14}, 및 R_{15}의 기회가 더 높아진다. 이로인해, 부산물들의 상대적인 선택도들이 1.2-10.5 정도 증가하였다. 가습 조건하에 운반가스로 H_2를 사용하면 함수 경로만을 억제하나 여전히 MF로의 더 빠른 가수분해(R_{12})는 활성되어 있다. 그 결과, R_{13} 및 R_{15}로부터 나온 부산물들은 억제되고, DMM의 양은 증가한다. 운반가스로 O_2를 사용하면, 수분 존재와 상관없이 MF가 단일 주 생성물로 생성된다(91.6-99.3%).

[0126] **실험결과 2: 암조건하 메탄올 반응**

표 5

[0127]

Table 5 | Reaction of methanol in the dark.

	M-TiO_2 M	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	Major products				Minor products						Mass Balance	
					H_2		$HCOOCH_3$		DMM[c]	HCHO	CO_2	CH_4	DME	CO	C%	H%
					Yield (S)	TOF (h^{-1})	Yield (S)	TOF (h^{-1})	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)	Yield (S)		
1	none	Ar	229	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
2	Pd	Ar	25	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
3	Pd	Ar	68	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
1	Pd	Ar	293	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
2	Pd	H_2	218	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	-	-
3	Pd	O_2	229	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	-	-
4	Pt	Ar	272	0	0	0	0.75	78	0.00	0.47	0.05	0.00	0.00	0.00	-	-
5	Pt	H_2	272	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	-	-
6	Pt	O_2	233	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.00	-	-
7	Cu	Ar	253	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	-	-
8	Cu	H_2	275	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
9	Cu	O_2	230	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
10	Au	Ar	236	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
11	Au	H_2	236	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
12	Au	O_2	261	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
13	none	Ar	229	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
14	none	H_2	131	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
15	none	O_2	131	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
16dry	Pd	Ar	137	0.01	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
17wet	Pd	Ar	126	0.17	0	0	0	0	0.02	0.04	0.00	0.11	0.00	0.00	-	-
18dry	Pd	O_2	160	0.01	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
19wet	Pd	O_2	146	0.94	0	0	0.9	94	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
20dry	Pd	H_2	132	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
21wet	Pd	H_2	115	0	0	0	-	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
22	Pd	Ar	25	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-
23	Pd	Ar	68	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-	-

[0128] 암조건에서, 실질적으로 어떠한 생성물도 생성되지 않았다 (표 5). 촉매 부재시 얻은 결과들(표 4, entries 15-17)과 암반응의 결과들을 조합하면, $(MO)_n$-TiO_2상 메탄올과 수증기의 전체 반응은 광촉매반응이라는 것을 제시한다.

[0130] **실험결과 3: 광조사시 및 암조건하 포름알데히드 반응**

표 6

[0131]

Table 6 | Reaction of formaldehyde with irradiation (PdO-TiO_2 as the catalyst).

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b] (F/M)	Reacted[b] (Conv)	H_2 (Y_e/Y_t)	CO_2 (S)	$HCOOCH_3$ (S)	DMM (S)	Mass balance C%	H%
	<F/M ratio = ~20, Cat, Light>									
1	HCHO/CH_3OH	Ar	33/2.1	2.40/1.30 (7/64)	8.05 (92)	3.48 (96)	0.08 (4)	0.00	97	93
2	HCHO/CH_3OH	H_2	44/1.6	1.90/0.51 (4/32)	nm	1.10 (53)	0.48 (47)	0.00	85	-
3	HCHO/CH_3OH	O_2	44/1.5	3.80/1.20 (9/77)	0.00	4.40(97)	0.07 (3)	0.00	91	-
	<F/M ratio = ~0.3, Cat, Light>									
4	HCHO/CH_3OH	Ar	24/75	3.2/15.7 (14/21)	6.70*	0.00	6.10 (69)	1.8 (31)	93	-
5	HCHO/CH_3OH	H_2	34/85	8.1/16.6 (24/19)	nm	0.00	8.30 (69)	2.5 (31)	98	-
6	HCHO/CH_3OH	O_2	31.7/75	10.3/25.1 (38/33)	0.0	0.10	16.00 (91)	1.0 (9)	99	-
	<F/M ratio = ~0.3, No Cat, Light>									
7	HCHO/CH_3OH	Ar	55/55	2.24	0.33*	0.00	0.22 (20)	0.6 (80)	-	-
8	HCHO/CH_3OH	H_2	34/85	2.50	nm	0.00	0.35 (28)	0.6 (72)	-	-
9	HCHO/CH_3OH.	O_2	34/61	2.50	0.00	0.00	0.35 (28)	0.6 (72)	-	-
	<F/M ratio = ~0.3, Cat, Dark>									
10	HCHO/CH_3OH	Ar	24/75	8.6	0.00	0.00	0.40 (9)	2.6 (91)	-	-
11	HCHO/CH_3OH	H_2	34/85	8.9	nm	0.00	0.70 (16)	2.5 (84)	-	-
12	HCHO/CH_3OH	O_2	31.7/75	8.4/15.30 (26/21)	0.00	0.00	9.90 (86)	1.1 (14)	97	-

표 7

[0132]

Table 7 | Reaction of formaldehyde with irradiation in the dark (with PdO-TiO_2 as the catalyst).

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	H_2(Y_e/Y_t)	CO_2(S)	$HCOOCH_3$(S)	DMM (S)	Mass balance C%	H%
	<F/M ratio = ~20, Cat, Dark>									
1	HCHO/CH_3OH	Ar	33/2.1	0.12	0.00	0.12 (100)	0.00	0.0	-	-
2	HCHO/CH_3OH	H_2	44/1.6	0.18	0.00	0.12 (67)	0.03 (33)	0.0	-	-
3	HCHO/CH_3OH	O_2	44/1.5	0.22	0.00	0.22 (100)	0.00	0.0	-	-
	<F/M ratio = ~0.3, No Cat, Dark>									
4	HCHO/CH_3OH	Ar	49/55	2.28	0.00	0.00	0.24 (21)	0.6 (79)	-	-
5	HCHO/CH_3OH	H_2	34/61	2.50	nm	0.00	0.35 (28)	0.6 (72)		-
6	HCHO/CH_3OH	O_2	38/52	2.02	0.00	0.00	0.26 (26)	0.5 (74)	-	-

[0133] 무수 포름알데히드는 수득하기 어렵기 때문에, 본 발명자들은 HCHO(37%), H_2O(47-52%) 및 CH_3OH(10-15%)로 구성된 포름알데히드 용액을 사용하였다. HCHO의 비점이 가장 낮기 때문에(-19℃), 증기 중 주요성분은 HCHO이다. 운반가스가 상온에서 상기용액을 통과할 때(6 mL/분), 포름알데히드/메탄올(F/M)은 ~20이다. 높은 포름알데히드/메탄올 비에서, 운반가스로 Ar를 촉매로 PdO-TiO_2를 사용하여 광반응이 수행되었을 때, 주생성물로 H_2 및 CO_2가 각각 8.07와 3.48 μmol로 생성되었고, MF는 부산물로 생성되었다(0.08 μmol)(표 6, entry 1). 도 1에 도시된 반응식에 따르면, 1개의 CO_2 생성시 포름알데히드로부터 2개의 H_2가, 메탄올로부터 3개의 H_2가 생성된다. 따라서, 포름알데히드(2.4 μmol) 및 메탄올(1.35 μmol)의 반응량에 기초하면,H_2의 이론값 (At)은 8.85 μmol이다. MF에 몇 개의 수소원자(0.08 μmol)가 잔존하는 것(이는 H_2 0.16 μmol에 해당함)을 고려할 때 실제값 At는 8.77 μmol이다. 측정된 실험값 (Ae)은 8.07 μmol이기 때문에, 수율[(Ae/At)X100, %]은 92%이다. 이 결과는 R_2+ R_3+ R_5 경로의 존재를 입증한다. 메탄올의 농도가 다른 경우와 같이 낮은 조건에서, R_5는 즉시 일어나는 반면 R_4는 효과적으로 억제된다.

[0134] 운반가스로 H_2를 사용할 때, HCHO의 전환율은 감소하였고, 또한 CO_2함량도 감소하였다. 이는 탈수소 단계 R_3 또는 R_4 또는 둘다가 가역반응이라는 것을 보여준다. 독립적인 실험들은 R_5가 가역적이지 않으며, 이는 R_3가 가역적인 것을 의미한다. 운반가스로 O_2를 사용할 때, 이산화탄소 및 물이 주생성물로 생성되나(식 5), 전환율은 운반가스로 Ar를 사용할 때 보다 2배 증가한다.

[0135] 메탄올의 함량을 증가시켜 F/M 비가 ~0.3로 감소하면, MF 및 DMM의 량이 상당히 증가하나, 이산화탄소는 형성되지 않았다. 상당량의 DMM가 측정되었다는 것은 R_6 및 R_2가 즉시 일어나나($rR_6 \fallingdotseq rR_2$), $rR_4 >> rR_5$이라는 것을 의미한다. 게다가, MF보다 DMM이 적은 량으로 측정되었다는 것은 이전 결론과 일치하여 $rR_7 > rR_9$인 것을 의미한다.

[0136] 광조사 조건하 PdO-TiO_2 부존재시, 운반가스의 유형에 상관없이 매우 소량의 MF 및 DMM이 생성되었다(표 6, entries 7-9). 그러나, 흥미롭게도, PdO-TiO_2존재시 운반가스로 Ar및 H_2를 사용할 때 암조건 하에서도 여전히 상당량의 DMM이 측정된 반면, MF의 량은 상당히 적어졌다(표 6, entries 10 및 11). 이는 R_6 및 R_9이 열촉매 반응이라는 것을 의미한다. 더욱 흥미롭기는 운반가스로 O_2를 사용하고 암조건시, 비록 광조사 조건하에서 측정된 것(16.0 μmol/cm, 표 6, entry 6)보다 적으나 다량의 MF(9.9 μmol/ cm)가 형성하였다. 이는 열촉매 공정(R_8)의 존재를 의미한다. 따라서, 메톡시메탄올로부터 MF가 형성되는 두 개의 경로 광촉매 경로(R_7) 및 열촉매 경로(R_8)가 존재한다. 광촉매 경로는 Ar 또는 H_2의 분위기 하에서 일어난다. 열촉매 경로는 O_2의 분위기에서 일어난다. 상기 경우에서 DMM의 량이 감소되는 것은 $rR_8 > rR_9$을 의미한다. 흥미롭게도, 결과들(entries 6 및 12)을 비교하면, 중요한 현상으로 O_2존재하 열촉매 공정(R_8)이 O_2존재하 광촉매 공정 (R_7) 보다 더 빠르다는 것을 보여준다. 따라서, O_2존재하에서는 $R_7 < R_8$이다.

[0137] **실험결과 4: 광조사시 및 암조건하 포름산 반응**

표 8

Table 8 | Reaction of formic acid with irradiation and in the dark.

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	H_2 Yield (Y_e/Y_t)	TOF	CO_2 (S)	Mass balance C%	H%
	<HCO_2H / moisture, Cat, Light >								
1	HCO_2H/H_2O	Ar	27.61	≥ 9.16 (≥35)	8.88 (97)	4664	9.16 (100)	100	97
2	HCO_2H/H_2O	H_2	27.61	≥ 8.95 (≥32)	nm		8.72 (97)	100	-
3	HCO_2H/H_2O	O_2	27.61	≥19.90 (≥72)	0.00		19.90 (100)	100	-
	<HCO_2H / moisture, Cat, Dark >								
4	HCO_2H/H_2O	Ar	27.61	0.77 (≥2.8)	0.14	74	0.77 (100)	100	-
5	HCO_2H/H_2O	H_2	27.61	0.91 (≥2.8)	nm		0.91 (100)	100	-
6	HCO_2H/H_2O	O_2	27.61	1.02 (≥3.7)	0.00		1.02 (100)	100	-

Liquid phase TOF 14950

[0138]

[0139] 포름산 증기(27.6 μmol/cm) 및 습기(비측정)를 함유하는 Ar 흐름이 광조사 조건하 PdO-TiO_2로 충진된 반응기에 주입되었을 때, 포름산 일부(9.2 μmol/ cm)가 거의 1:1의 비로 H_2(8.9 μmol / cm) 및 CO_2(9.2 μmol/cm)로 전환되었다(표 8, entry 1). 운반가스로 H_2를 사용한 경우에도, 포름산의 반응량은 작아졌으나, 반응한 거의 모든 포름산이 CO_2로 전환되었다. 이 결과는 포름산의 광촉매 분해(R_5)가 비가역적이라는 것을 의미한다. 운반가스로 O_2를 사용할 때, 포름산의 반응량은 거의 2배 증가하였으며(19.9 μmol/ cm), 이는 O_2도 상기 반응을 가속화한다는 것을 의미한다. 그러나, 이경우 포름산으로부터 귀중한 H_2 공급원이 소비된다. 암조건에서 전환율은 운반가스의 유형에 상관없이 매우 작아졌으며, 이는 이 반응이 열촉매반응이 아니라는 것을 의미한다.

[0141] **실험결과 5: 광조사시 및 암조건하메틸포르메이트 반응**

표 9

Table 9 | Reaction of methyl formate with irradiation.

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	H_2(Ye/Yt)	HCHO(S)	CH_3OH (S)	CO (S)	CO_2(S)	CH_4(S)	Mass balance C%	H%
	<HCO_2CH_3 / moisture / small CH_3OH, Cat>											
1	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	Ar	23.5/1.23	3.24/- (14/-)	5.65	0.00	2.20	0.00	4.77	0.19	88	84
2	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	H_2	21.5/2.95	5.24/- (13/-)	nm	0.00	3.98	0.03	3.95	0.03	93	-
3	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	O_2	39.6/4.2	6.70/- (17/-)	0.00	0.00	5.95	0.02	6.04	0.08	91	-
	<HCO_2CH_3 / dry / small CH_3OH, Cat>											
4	HCO_2CH_3/CH_3OH	Ar	676/1.23	25/0.62 (4/-)	nm	35.0	0.61	0.20	2.07	0.10	76	-
5	HCO_2CH_3/CH_3OH	Ar	834/2.8	22 /1.92 (3/-)	0.70	34.0	0.88	0.12	1.90	0.13	82	79
6	HCO_2CH_3/CH_3OH	H_2	851/3.16	6/0.06 (0.7/-)	nm	9.9	3.10	0.16	2.30	0.00	103	-
7	HCO_2CH_3/CH_3OH	O_2	656/1.15	20/+1.71 (3/-)	0.00	33.6	2.86	0.18	4.29	0.08	95	-
	<HCO_2CH_3 / dry / small CH_3OH, No Cat>											
8	HCO_2CH_3/CH_3OH no cat.	Ar	676/1.23	0/0	nm	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0	-

[0142]

표 10

Table 10 | Reaction of methyl formate in the dark:

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	H_2 (Y_e/Y_t)	HCHO(S)	CH_3OH (S)	CO (S)	CO_2(S)	CH_4(S)	Mass balance C%	H%
	<HCO_2CH_3 / moisture / small CH_3OH, Cat >											
1	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	Ar	22.5/1.23	-/-	0	0.00	1.23	0.00	0.00	0.04	-	-
2	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	H_2	21.5/2.95	-/-	nm	0.00	2.95	0.02	0.00	0.03	-	-
3	$HCO_2CH_3/H_2O/CH_3OH$	O_2	39.8/4.2	-/-	0	0.00	4.20	0.00	1.09	0.00	-	-
	<HCO_2CH_3 / dry / small CH_3OH, Cat >											
4	HCO_2CH_3/CH_3OH	Ar	676/1.23	-/-	-	0.00	1.23	0.02	0.30	0.07	-	-
5	HCO_2CH_3/CH_3OH	Ar	834/2.8	/	-	1.36	2.80	0.00	0.04	0.02	-	-
6	HCO_2CH_3/CH_3OH	H_2	851/3.16	-/-	-	0.00	3.16	0.06	1.10	0.00	-	-
7	HCO_2CH_3/CH_3OH	O_2	676/1.15	-/-	-	0.76	1.15	0.02	0.32	0.00	-	-
	<HCO_2CH_3 / dry / small CH_3OH, No Cat>											
8	HCO_2CH_3/CH_3OH no catalyst	Ar	676/1.23	-/-	-	0.00	1.23	0.00	0.00	0.00	-	-

[0143]

[0144] 구매한 MF에는 소량의 메탄올을 함유한다. 따라서, MF 증기가 항상 소량의 메탄올을 수반한다. MF 증기(22.5 μmol/ cm), 습기 및 소량의 메탄올이, Ar을 운반가스로 사용하는 광조사 조건하 PdO-TiO_2로 충진된 반응기에 주입될 때, H_2(4.77 μmol/ cm), CO_2(5.17 μmol/cm), 메탄올(2.20 μmol/cm), 및 소량의 CH_4이 형성되었다(표 9, entry 1). 이는 도 1의 반응식에 따른 MF의 광촉매 가수분해(R_{12})에 의해 일어난다. 광이 없는 경우, H_2 및 CO_2는 형성되지 않았다(표 10). 동일한 광촉매 가수분해가 운반가스로 H_2 또는 O_2를 사용할 때 일어났다(표 9, entries 2,3).

[0145] 다량의 건조 MF 증기를 함유하는 Ar흐름이 습기없는 광조사 조건하 PdO-TiO_2로 충진된 반응기에 통과할 때, 상당량의 포름알데히드(34 μmol/cm)와 소량의 CO_2, CH_4, CO, CH_3OH, 및 H_2(< 2.0 μmol/ cm)이 광조사시 형성되었다(표 9, entry 4). 촉매 부재시 어떠한 생성물도 형성되지 않았다. 이는 MF로부터 2분자의 포름알데히드로의 광화학적분해, 즉 R_{14}는 다른 두반응들 R_{13} 및 R_{15} 보다 가장 효과적으로 일어났다(rR_{14}>>rR_{13}≒$rR15$). 사실 MF는 3개 경로(R_{13}-R_{15})에 따라 열분해되는 것으로 알려졌다. 활성화장벽은 R_{13} < R_{14} < R_{15} 순서로 증가한다. 이러한 의미에서 열분해 동안 R_{13}가 가장 유리한 반응이다. 그러나, 이 결과는 PdO-TiO_2상에서의 광분해 동안 R_{14}가 가장 유리하다는 것을 보여준다. 사실 무수 포름알데히드는 수득하기 어렵다. 이런 의미에서 이반응은 무수알데히드를 생성하는 매우 유용한 반응이다. 상기 결과는 광촉매 탈수소 및 메탄올의 커플링반응들 동안 소량임에도 불구하고 본 발명자들이 CH_4 및 CO가 측정되었던 이유도 설명해준다. 따라서, 소량의 MF 부분은 본 발명의 조건하에서 R_{13} 및 R_{15}도 겪는다.

[0147] **실험결과 6: 광조사시 및 암조건하 DMM 반응**

표 11

Table 11 | Reaction of DMM under the irradiation condition.

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[b]	Reacted[b] (Conv)	CH_3OH (S)	HCHO(S)	H_2(S)	$HCOOCH_3$(S)	CO_2(S)	CO (S)	DME (S)	CH_4(S)	Mass balance C%	Mass balance H%
	<DMM, moisture, Cat >													
1	DMM[b]/H_2O	Ar	236	6.0 (2.5)	1.50 (10)	1.1 (7)	6.4*	6.0 (80)	0.0	0.0	0.20 (3)	0.0	83	92
2	DMM[b]/H_2O	H_2	201	3.6 (2.0)	1.80 (17)	0.4 (4)	nm	3.4 (65)	0.0	0.0	0.70 (13)	0.0	96	-
3	DMM[b]/H_2O	O_2	243	11.4 (5.0)	0.95 (3)	0.7 (3)	nm	13.2 (93)	0.0	0.0	0.10 (1)	0.0	83	-
	<DMM, moisture, No Cat>													
4	DMM[b]/H_2O	Ar	182	-	0.3 (43)	0.3 (43)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05 (14)	0.0	-	-
	<DMM, dry, Cat>													
5.	DMM[d,1]	Ar	196	1.0 (0.6)	0.1 (4)	0.2 (7)	1.1*	0.8 (58)	0.0	0.0	0.42 (31)	0.0	82	91
	<DMM, dry, No Cat>													
6.	DMM[d,1]	Ar	191	-	0.03 (21)	0.05 (36)	0.00	0.0	0.0	0.0	0.03 (43)	0.0	-	-

DMM[d,1] perfectly dry

[0148]

표 12

Table 12 | Reaction of DMM in the dark.

No.	Reactant	Carrier Gas[a]	Input[a]	Reacted[b] (Conv)	CH_3OH(S)	HCHO(S)	H_2(S)	$HCOOCH_3$(S)	CO_2(S)	CO (S)	DME (S)	CH_4 (S)	Mass balance C%	Mass balance H%
	<DMM, moisture, Cat >													
1	DMM[b]/H_2O	Ar	236	1.04	1.20 (38)	0.98 (31)	0.00	0.41 (26)	0.00	0.00	0.05 (4)	0.00	-	-
2	DMM[b]/H_2O	H_2	201	1.55	2.05 (44)	0.40 (9)	nm	0.60 (26)	0.00	0.00	0.50 (21)	0.00	-	-
3	DMM[b]/H_2O	O_2	243	0.50	0.50 (36)	0.30 (21)	0.00	0.20 (29)	0.00	0.00	0.10 (14)	0.00	-	-
	<DMM, moisture, No Cat>													
4	DMM[b]/H_2O	Ar	182	-	0.40 (47)	0.3 (35)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08 (18)	0.00	-	-
	<DMM, dry, Cat>													
5	DMM[d,1]	Ar	196	-	0.10 (11)	0.1 (11)	0.00	0.30 (67)	0.00	0.00	0.05 (11)	0.00	-	-
	<DMM, dry, Cat>													
6.	DMM[d,1]	Ar	197	-	0.05 (17)	0.08 (28)	0.00	0.00	0.0	0.00	0.08 (55)	0.00	-	-

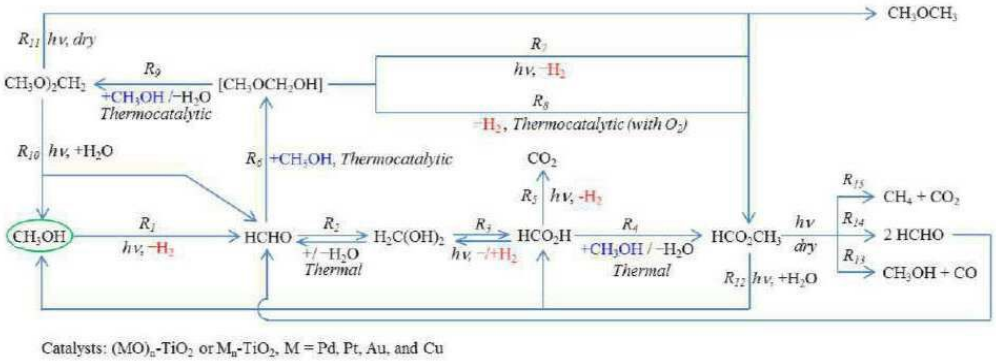
[0149]

[0150] 전술한 바와 같이, R_1, R_6, R_9 및 R_{10}는 가역반응에 가까운 순환반응(cyclic pseudo reversible reaction)을 형성하다. 가습-DMM/$(PdO)_n$-TiO_2/Ar 조건하에서, 주 생성물은 수소(90%), MF (80%), 메탄올 (10%), 및 포름알데히드 (7%)이다. 운반가스로 H_2를 사용하면, DMM의 전환율이 상당히 감소한다(표 11, entries 1 및 2 비교). 이는 MF로의 함수 경로의 차단 및 동시에 R_6 및 R_9로의 기회 증가 때문이다. 이는 메탄올 및 포름알데히드가 다시 DMM

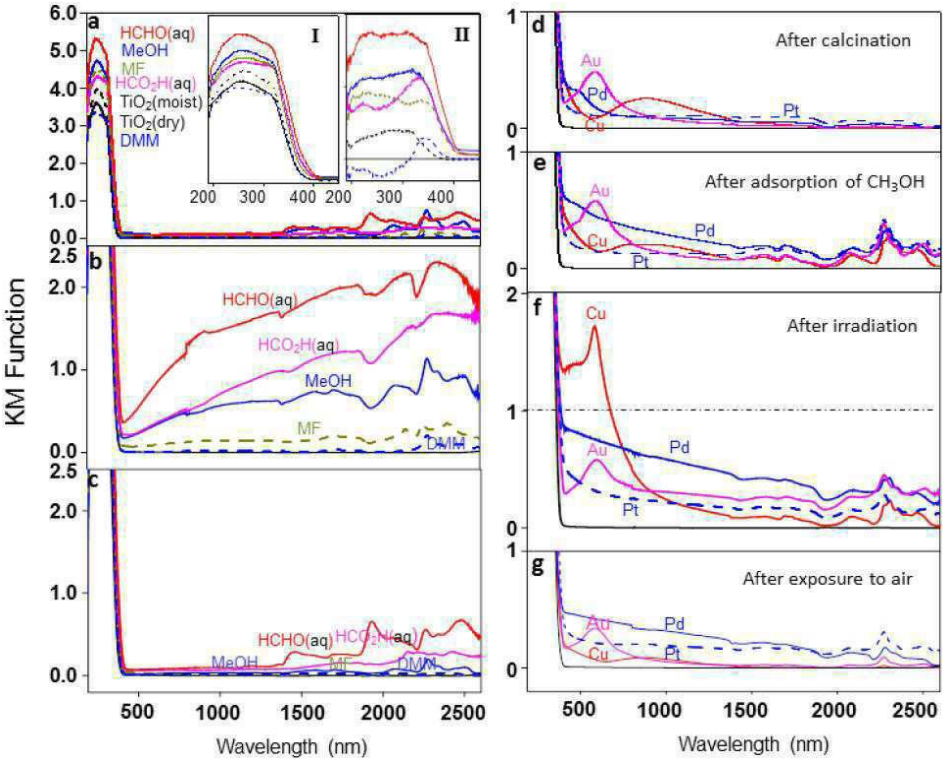
으로 순환되는 것을 유도한다. R_{11}를 겪는 기회 증가로 인해 DME의 선택도도 상당히 증가한다. 운반가스로 O_2를 사용할 때, DMM의 전환율이 상당히 증가하였다(표 11, entry 3). 이는 R_1및 MF로의 함수 및 무수 경로가 활성화되어 DMM-재생반응 R_9을 차단하기 때문이다. 운반가스 종류에 따라 전환율은 Ar : H_2 : O_2= 1.0 : 0.6 : 1.9이다. 반응물로 건조 DMM를, 운반가스로 Ar을 사용하면, 반응량이 훨씬 작음에도 불구하고 MF 및 DMM이 주생성물로 형성되며, 이는 R_{11} 존재를 뒷받침해 주며 rR_{10} >> rR_{11}이다.

도면

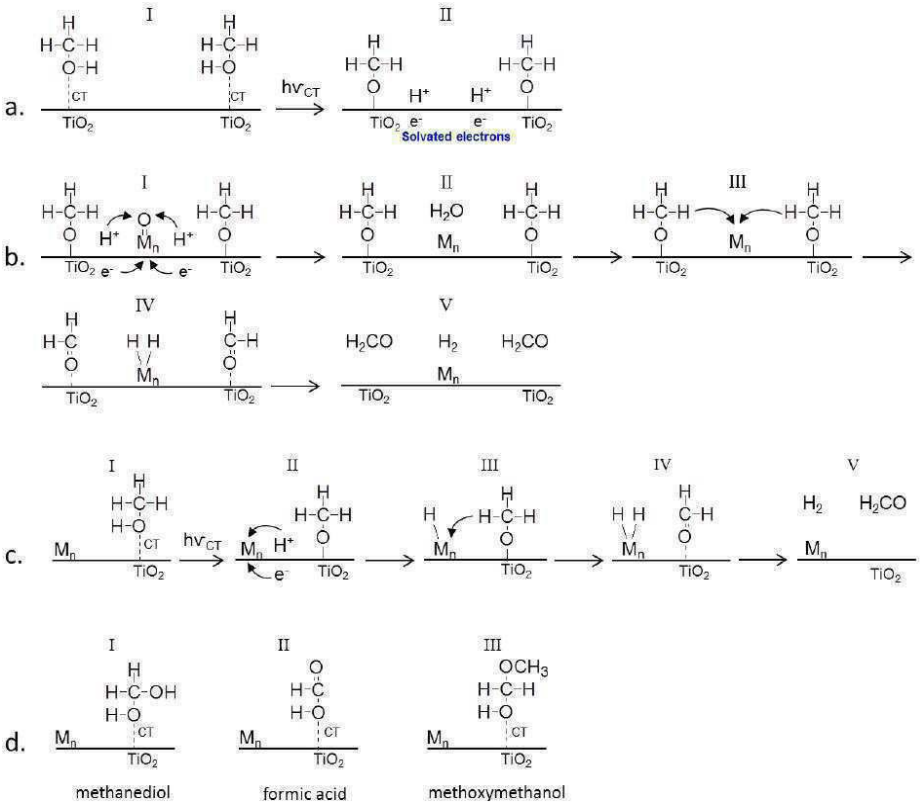
도면1



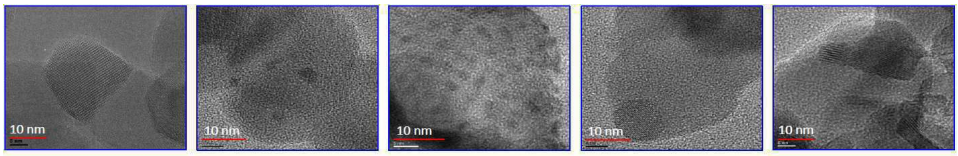
도면2



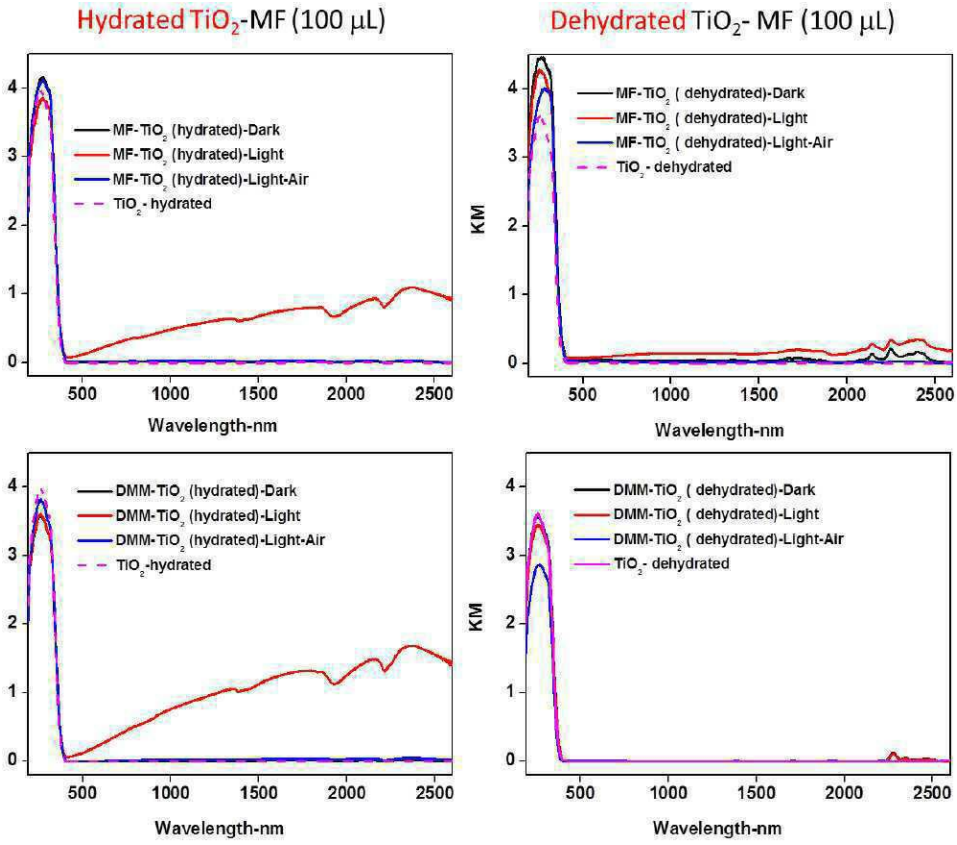
도면3


a.
b.
c.
d.
Solvated electrons
methanediol
formic acid
methoxymethanol

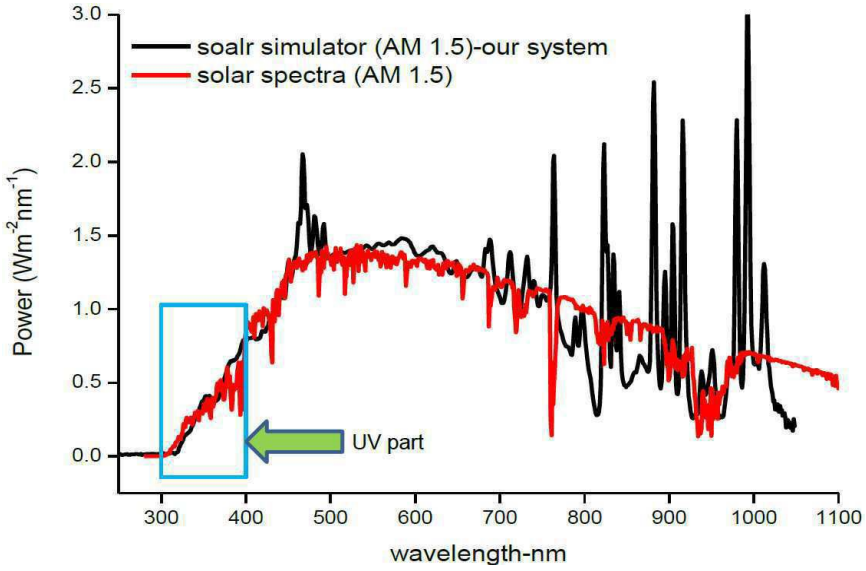
도면4


10 nm
Bare-TiO2
(PdO)n-TiO2
(PtO)n-TiO2
(AuO)n-TiO2
(CuO)n-TiO

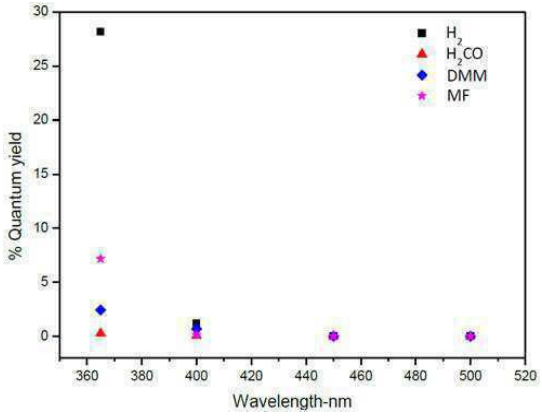
도면5


Hydrated TiO2-MF (100 μL)
Dehydrated TiO2- MF (100 μL)
MF-TiO2 (hydrated)-Dark
MF-TiO2 (hydrated)-Light
MF-TiO2 (hydrated)-Light-Air
TiO2 - hydrated
MF-TiO2 (dehydrated)-Dark
MF-TiO2 (dehydrated)-Light
MF-TiO2 (dehydrated)-Light-Air
TiO2 - dehydrated
DMM-TiO2 (hydrated)-Dark
DMM-TiO2 (hydrated)-Light
DMM-TiO2 (hydrated)-Light-Air
TiO2-hydrated
DMM-TiO2 (dehydrated)-Dark
DMM-TiO2 (dehydrated)-Light
DMM-TiO2 (dehydrated)-Light-Air
TiO2- dehydrated
KM
Wavelength-nm

도면6


soalr simulator (AM 1.5)-our system
solar spectra (AM 1.5)
UV part
Power (Wm-2nm-1)
wavelength-nm

도면7


30
25
20
15
10
5
0
% Quantum yield
360
380
400
420
440
460
480
500
520
Wavelength-nm
H2
H2CO
DMM
MF

도면8

