



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022294
(43) 공개일자 2020년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/847 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8474 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0098263
(22) 출원일자 2018년08월22일
심사청구일자 2018년08월22일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호
김철호
서울특별시 마포구 독막로29길 38-11
정민재
충청남도 천안시 서북구 서부16길 49, 8동 201호
(74) 대리인
특허법인 피씨알

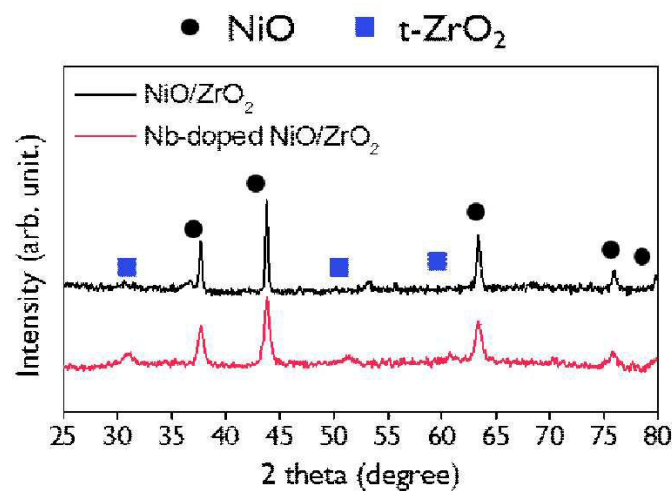
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 그 제조방법

(57) 요약

니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 산화니켈 위치에 니오브가 도핑됨으로써 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A3A3A02016667

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 우주핵심기술개발

연구과제명 고안정성, 고에너지밀도, 초소형의 우주용 에너지저장장치 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매로서, 상기 니오브는 상기 복합 촉매 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.15몰의 양으로 포함된 복합 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니오브는 이산화니오븀으로 산화니켈 위치에 도핑되어 있는 것인 복합 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화니켈은 큐빅상으로 존재하고, 상기 이산화니오븀 및 지르코니아는 정방상으로 존재하는 복합 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

평균 입경이 1 내지 50 μm 인 복합 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매는 산화니켈과 지르코니아의 몰 비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0인 복합 촉매.

청구항 6

산화니오븀 전구체, 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 유기 용매에 용해시켜 전구체 혼합 용액을 얻는 단계;

상기 전구체 혼합 용액을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 결과물을 소결하는 단계

를 포함하는 제1항에 따른 복합 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 산화니켈 전구체는 염산니켈 수화물, 아세트산니켈 수화물(nickel(II) acetate tetrahydrate) 및 질산니켈 수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate) 중에서 선택된 1종 이상인 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 산화지르코늄 전구체는 지르코늄 아세테이트 또는 지르코늄 옥시나이트레이트 수화물(Zirconium(IV) oxynitrate hydrate)인 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 산화니오븀 전구체는 암모늄 니오베이트(V) 옥살레이트 수화물 또는 염화니오븀(Niobium(V) chloride)인

복합 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기 용매는 메탄올, 1-프로판올 및 2-프로판올 중에서 선택된 1종 이상인 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 산화니켈 전구체 및 상기 지르코니아 전구체는 10:1 내지 8:1의 몰 비로 혼합되는 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 산화니오븀 전구체는 상기 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 합한 양 100 중량부 기준으로 0.7 내지 14 중량부의 양으로 사용되는 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 6항에 있어서,

상기 건조 단계는 40 내지 100℃의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행되는 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 6항에 있어서,

상기 소결 단계는 400 내지 600℃의 온도에서 1 내지 4시간 동안 수행되는 복합 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄 전환 활성이 뛰어난 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가스의 주성분인 메탄은 물리적인 특성상 액상의 석유자원과는 달리 수송과 저장의 문제를 안고 있어, 산지가 시장과 멀리 떨어져 있는 경우 그 이용이 제한된다. 이렇게 이용이 제한되어 가치가 낮은 가스는 물리적인 액화(LNG) 또는 화학적인 전환에 의해 부가가치를 높일 수 있다.

[0003] 화학적인 메탄 전환 방법은 합성가스(syngas, CO/H₂)를 경유하는 간접 전환 경로를 이용한다. 간접 전환 경로에서 합성 가스의 제조를 위해서는 개질(reforming) 공정, 합성 가스로부터 올레핀 또는 액상의 탄화수소를 제조하는 Fischer-Tropsch(FT) 합성 공정, 합성 가스로부터 메탄올을 합성하는 공정, 메탄올을 경유하여 가솔린 또는 올레핀을 제조하는 공정 등이 있으며, 이들을 통해 메탄으로부터 기존 석유계 원료에서 얻을 수 있는 연료와 화학제품을 거의 모두 얻을 수 있다.

[0004] 요컨대, 메탄의 전환 공정은 메탄의 부분 산화(partial oxidation) 반응으로 합성가스를 생성하는 건식 개질(dry reforming) 반응과 합성가스로부터 생성물을 생산하는 2 단계 공정을 거친다. 건식 개질 반응의 표준 반응 엔탈피는 247 kJ/mol로 이러한 공정은 고온 조건에서 촉매를 필요로 한다. 따라서, 대부분의 메탄 전환 촉매 연구는 보다 낮은 온도에서 메탄의 합성가스로의 전환을 목표로 상업화된 공정의 비용감소 측면에서 연구되었다.

[0005] 그러나, 합성가스로의 전환은 CO를 중간물로 거치기 때문에 비효율적이다. 따라서 메탄을 직접 생성물로 전환하는 연구가 점차 중요해 지고 있다. 메탄의 직접 전환은 메탄을 부분 산화(partial oxidation of methane; 이하, POM) 또는 이량화(oxidative coupling of methane; 이하, OCM) 반응시켜 직접 생성물을 생산한다. 메탄의 직접 전환은 생성물을 직접 얻기 때문에 선별도(selectivity)가 중요한 포인트이다.

- [0006] 이 중, 부분 산화 반응은 일반적으로 OCM 반응에 비해 특정 생성물에 대한 높은 선별도를 나타내 특정 생성물을 얻는데 유리하다. 메탄의 직접 전환은 메탄올과 포름알데히드를 얻는 반응에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0007] Vafajoo 등의 V_2O_5/SiO_2 촉매를 사용한 연구는 91.9 내지 93.4 %의 메탄을 선별도를 달성하였으나, 0.66 내지 1.52 %의 낮은 메탄 전환율을 보였으며, 450 내지 500 °C 및 20 내지 120 bar의 고온 고압 공정을 필요로 한다.
- [0008] 또한, Zhang 등은 63%의 메탄을 선별도와 7 내지 8 %의 수득율을 달성하였으나, 430 내지 470 °C의 고온 및 5 MPa의 고압 조건을 필요로 한다.
- [0009] Ceri Hammond 등은 NO 조건에서 Cu-ZSM-5 촉매를 사용하여 메탄에서 메탄올로의 전환을 이루었으나, 여전히 150 °C의 고온 조건을 필요로 하고, 낮은 선별도와 수득율을 나타내었다.
- [0010] Jun Xu 등은 Cu 와 Fe로 개선한 ZSM-5 촉매를 사용하여 저온에서 92 %의 메탄을 선별도를 달성하였으나 0.5 %의 매우 낮은 메탄 전환을 나타내었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 보다 효율적으로 메탄을 산화시켜 저비용으로 알코올을 제조할 수 있는 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면, 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매로서, 상기 니오브는 상기 복합 촉매 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.15몰의 양으로 포함된 복합 촉매가 제공된다.
- [0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 산화니오븀 전구체, 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 유기 용매에 용해시켜 전구체 혼합 용액을 얻는 단계;
- [0014] 상기 전구체 혼합 용액을 건조하는 단계; 및
- [0015] 상기 건조된 결과물을 소결하는 단계
- [0016] 를 포함하는 상기 복합 촉매의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 측면에 따르면 산화니켈 위치에 니오브를 도핑함으로써 종래의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매보다 더 높은 산화전류값을 나타내어 보다 효율적으로 메탄을 산화시켜 알코올을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진 (배율: 2000 배)이다.
- 도 1b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진 (배율: 2000 배)이다.
- 도 1c는 본 발명의 실시예 3에 따라 니오브 도핑된 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진 (배율: 2000 배)이다.
- 도 1d는 본 발명의 비교예 1 에 따라 제조된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 2000 배)이다.
- 도 1e는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 2000배)이다.
- 도 2a는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 SEM 이미지가

다. (배율: 5000 배)

도 2b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 도 2a의 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 SEM 이미지의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과 이미지이다. (배율: 5000 배)

도 2c는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 도 2a의 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 SEM 이미지의 EDS 분석 결과 이미지이다. (배율: 5000 배)

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 XRD 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 6a는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 6b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화 용액에 대한 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응의 생성물의 NMR 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응의 결과물의 농도를 분석한 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 일 구현예에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 상기 니오브를 상기 복합 촉매 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.15 몰의 양으로 포함한다.
- [0021] 본 발명의 일 측면에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 상기 범위의 함량으로 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 니오브가 도핑됨으로써 메탄 전환율이 높아 알코올을 효율적으로 얻을 수 있다.
- [0022] 상기 니오브는 이산화니오븀으로 산화니켈 위치에 도핑되어 있는 것일 수 있다. 이 때, 상기 산화니켈은 큐빅상으로 존재하고, 상기 이산화니오븀 및 지르코니아는 정방상(tetragonal phase)으로 존재할 수 있다. 산화니켈 위치에 이산화니오븀이 도핑된 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매는 이산화니오븀이 lower valence dopant로서 루이스 산(Lewis acid) 역할을 하므로 루이스 염기(Lewis base)인 산소를 강하게 끌어들이며, 메탄이 촉매 표면에 흡착 및 산화되는 과정에서 산소 결함(oxygen vacancy)이 형성되는 에너지를 낮출 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 평균 입경이 1 내지 50 μm , 5 내지 20 μm , 5 내지 10 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매는 산화니켈과 지르코니아의 몰 비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0, 9.0:1.0 내지 4.0:6.0, 예를 들어, 9.0:1.0, 8.0:2.0, 7.0:3.0 또는 6.0:4.0인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 비표면적(BET)이 1 내지 1000 m^2/g , 예를 들어, 10 내지 1000 m^2/g , 20 내지 1000 m^2/g , 30 내지 1000 m^2/g , 40 내지 1000 m^2/g , 50 내지 1000 m^2/g , 60 내지 1000 m^2/g , 70 내지 1000 m^2/g , 1 내지 800 m^2/g , 10 내지 800 m^2/g , 20 내지 800 m^2/g , 30 내지 800 m^2/g , 40 내지 800 m^2/g , 50 내지 800 m^2/g , 60 내지 800 m^2/g , 70 내지 800 m^2/g , 1 내지 600 m^2/g , 10 내지 600 m^2/g , 20 내지 600 m^2/g , 30 내지 600 m^2/g , 40 내지 600 m^2/g , 50 내지 600 m^2/g , 60 내지 600 m^2/g , 70 내지 600 m^2/g , 1 내지 400 m^2/g , 10 내지 400 m^2/g , 20 내지 400 m^2/g , 30 내지 400 m^2/g , 40 내지 400 m^2/g , 50 내지 400 m^2/g , 60 내지 400 m^2/g , 70 내지 400 m^2/g , 1 내지 200 m^2/g , 10 내지 200 m^2/g , 20 내지 200 m^2/g , 30

내지 200 m²/g, 40 내지 200 m²/g, 50 내지 200 m²/g, 60 내지 200 m²/g, 70 내지 200 m²/g, 1 내지 100 m²/g, 10 내지 100 m²/g, 20 내지 100 m²/g, 30 내지 100 m²/g, 40 내지 100 m²/g, 50 내지 100 m²/g, 60 내지 100 m²/g 또는 70 내지 100 m²/g, 예를 들어, 70 m²/g인 것일 수 있다.

- [0026] 전기화학적 반응에 의한 메탄 산화 반응은 지르코니아에 CO₃²⁻가 흡착되고 산화니켈 및 이산화니오븀에 의해 활성화된 메탄이 지르코니아 표면으로부터 전달된 O²⁻에 의해 산화되는 과정을 거친다. 따라서, 산화니켈, 이산화니오븀과 지르코니아 원소가 균일하게 분산된 상태로 존재하는 것이 이상적이다.
- [0027] 정방정 상의 지르코니아는 단사정 상(Monoclinic phase)의 지르코니아에 비해 대략 3.5 배 더 많은 루이스산 (Lewis acid) 위치를 갖기 때문에 탄산염 이온 흡착 특성에 있어 전기화학적 메탄 산화 반응에 유리한 구조이다.
- [0028] 니켈은 메탄의 C-H 결합을 활성화 하는데 우수한 성능을 가지고 있다고 알려져 있다. 고온 조건에서는 메탄의 활성화와 더불어 산소 이온을 제공하면서 메탄을 산화시키는 것이 가능하다. 그러나, 상온 조건에서는 메탄의 C-H 결합을 끊고 산소 이온을 제공하는 것이 어렵다. 알칼리성 용액 내에서 산화니켈은 Ni²⁺ 형태로 존재하며, 상온에서 p-타입 반도체로서 전류가 흐르는 특성을 가지고 있다.
- [0029] 지르코니아는 탄산염(Carbonate)을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 지르코니아는 결합 간격이 5 eV 정도로 전자의 이동이 불가능하고 단독으로 사용되었을 경우 전기화학 반응이 불가능하다. 따라서, 지르코니아 단독으로 쓰일 경우 CO₃²⁻가 전기화학적으로 CO₂로 환원되는 반응이 일어나기 어려워 메탄을 산화시키는 반응이 어렵다.
- [0030] 그러므로, 상온에서의 메탄 산화반응은 메탄의 C-H 결합에 대하여 활성화 역할을 하는 산화니켈과 산화를 돕는 지르코니아 두 가지 요소가 필수적이다.
- [0032] 본 발명의 다른 측면에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 제조 방법은 산화니오븀 전구체, 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 유기 용매에 용해시켜 전구체 혼합 용액을 얻는 단계; 상기 전구체 혼합 용액을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 결과물을 소결하는 단계를 포함한다.
- [0034] 상기 산화니켈 전구체는 염산니켈 수화물, 아세트산니켈 수화물(nickel(II) acetate tetrahydrate) 및 질산니켈 수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 아세테이트, 또는 지르코늄 옥시나이트레이트 수화물(Zirconium(IV) oxynitrate hydrate)일 수 있다.
- [0036] 상기 산화니오븀 전구체는 암모늄 니오베이트(V) 옥살레이트 수화물 또는 염화니오븀(Niobium(V) chloride)일 수 있다.
- [0037] 상기 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체는 10:1 내지 8:1, 예를 들면 9:1의 몰 비로 주입될 수 있다. 상기 범위내의 비율로 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 사용하는 경우 전기화학 촉매로서 부도체인 지르코니아의 낮은 전도도에 의한 영향을 줄이면서, CO₃²⁻ 흡착 효과는 가져갈 수 있어서, 촉매 효율이 높을 수 있다.
- [0038] 상기 산화니오븀 전구체는 상기 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 합한 양 100 중량부 기준으로 0.7 내지 14 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 상기 범위내의 비율로 산화니오븀 전구체를 사용하는 경우 Nb를 촉매 활성이 있는 NbO₂ 상으로 도핑할 수 있다.
- [0039] 상기 산화니오븀 전구체, 산화니켈 전구체 및 산화지르코늄 전구체를 유기 용매에 용해시켜 전구체 혼합 용액을 얻는 단계에서 사용될 수 있는 유기 용매로는 메탄올, 1-프로판올 또는 2-프로판올을 들 수 있다.
- [0040] 상기 유기 용매의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 상기 전구체들이 충분히 용해되어 용액 상태를 얻을 수 있는 양으로 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 전구체 혼합 용액을 건조하는 단계를 통하여 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 얻게 된다.

- [0042] 상기 건조 단계의 온도 및 시간은 특별히 제한되지는 않으나, 40 내지 100 °C, 50 내지 90 °C, 60 내지 70 °C의 온도에서, 1 내지 24 시간, 3 내지 12 시간, 6 내지 8 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0043] 상기 건조된 결과물을 소결하는 단계의 온도 및 시간은 특별히 제한되지는 않으나, 400 내지 600 °C, 450 내지 550 °C, 450 내지 500 °C의 온도에서, 1 내지 4 시간, 2 내지 3 시간, 2 내지 2.5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0044] 상기 소결 단계를 거친 후, 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매가 얻어질 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 측면에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 사용하여 알코올을 제조할 수 있다.
- [0046] 상기 알코올의 제조방법은 본 발명에 따른 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매와 메탄올 포함하는 용액을 반응시키는 것을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0047] 상기 제조방법은 5 내지 40 °C, 5 내지 35 °C, 5 내지 30 °C, 5 내지 25 °C, 5 내지 20 °C, 10 내지 40 °C, 10 내지 35 °C, 10 내지 30 °C, 10 내지 25 °C, 10 내지 20 °C, 15 내지 40 °C, 15 내지 35 °C, 15 내지 30 °C, 15 내지 25 °C, 15 내지 20 °C, 20 내지 40 °C, 20 내지 35 °C, 20 내지 30 °C 또는 20 내지 25 °C에서 실시되는 것일 수 있고, 예를 들어, 20 °C에서 실시되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 반응기와 전극이 손상되지 않는 온도 범위 내에서 실시될 수 있고, 온도가 높을수록 반응이 유리하나 메탄 포화도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0048] 상기 제조방법은 1 내지 20 bar, 1 내지 15 bar, 1 내지 10 bar, 1 내지 5 bar, 1 내지 3 bar, 1 내지 2 bar 또는 1 내지 1.5 bar의 압력에서 실시되는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 bar의 압력에서 실시되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 반응기가 손상되지 않는 범위에서 압력이 높을수록 용액 속 메탄 포화도가 증가하여 반응에 유리하나, 반응에 대한 경제성을 고려하여 상압에서 실시할 수 있다.
- [0049] 상기 촉매는 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 아세톤 생산용, 예를 들어, 알코올 생산용인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0054] **실시예 1. Nb-doped NiO-ZrO₂ 촉매 제조 (Nb 0.01 몰)**
- [0055] Nb-Ni-Zr을 하기 표 1의 몰 비율이 되도록 염화니켈 6수화물 (Nickel(II) chloride hexahydrate) (Sigma Aldrich, US) 3.5639 g과 아세트산 지르코늄 용액 (Zirconium acetate solution) (Sigma Aldrich, US) 0.6875 g, 및 암모늄 니오베이트 옥살레이트 하이드레이트 (Ammonium niobate(V) oxalate hydrate) (구입처: Sigma Aldrich) 0.0326g을 12 mL의 메탄올(Sigma Aldrich, for HPLC, =99.9 %)에 첨가한 다음 상온에서 2 시간 동안 교반하면서 용해시켰다.
- [0056] 그런 다음, 핫플레이트에서 60 °C로 건조한 후, 건조된 입자를 머플 퍼니스(muffle furnace)에서 4 °C/min 조건으로 승온하여 500 °C에서 2 시간 동안 유지하여, 나노입자 Nb-도핑된 NiO-ZrO₂ 촉매를 수득하였다.
- [0058] **실시예 2. 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 촉매 제조(Nb 0.05 몰)**
- [0059] Nb-Ni-Zr을 하기 표 1의 몰 비율이 되도록 암모늄 니오베이트 옥살레이트 하이드레이트를 염화니켈 6수화물 (Nickel(II) chloride hexahydrate) (Sigma Aldrich, US)과 아세트산 지르코늄 용액을 합한 양 1 몰 기준으로 0.05 몰의 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

[0061] **실시예 3. 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 촉매 제조(Nb 0.10 몰)**

[0062] Nb-Ni-Zr을 하기 표 1의 몰 비율이 되도록 암모늄 니오베이트 옥살레이트 하이드레이트를 염화니켈 6수화물 (Nickel(II) chloride hexahydrate) (Sigma Aldrich, US)과 아세트산 지르코늄 용액을 합한 양 1 몰 기준으로 0.10 몰의 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

[0064] **실시예 4. 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 촉매 제조(Nb 0.15 몰)**

[0065] Nb-Ni-Zr을 하기 표 1의 몰 비율이 되도록 암모늄 니오베이트 옥살레이트 하이드레이트를 염화니켈 6수화물 (Nickel(II) chloride hexahydrate) (Sigma Aldrich, US)과 아세트산 지르코늄 용액을 합한 양 1 몰 기준으로 0.15 몰의 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

[0067] **비교예 1. 산화니켈-지르코니아(NiO-ZrO₂) 촉매 제조**

[0068] Ni:Zr이 9:1의 몰 비가 되도록 염화니켈 6수화물 (Nickel(II) chloride hexahydrate) (Sigma Aldrich, US)과 아세트산지르코늄 용액(Zirconium acetate solution) (Sigma Aldrich, US)을 12 mL의 메탄올 (Sigma Aldrich, for HPLC, =99.9%)에 첨가하고 상온에서 2 시간 동안 교반하여 용해시켰다. 그 다음, 핫플레이트에서 60 °C로 건조한 후, 건조된 입자를 4 °C/min 조건으로 500°C까지 승온 후 2 시간 동안 유지하여, 나노 입자 NiO-ZrO₂ 촉매를 수득하였다.

표 1

[0069]

샘플	NZ (비교예 1)	0.01 Nb-NZ (실시예 1)	0.05 Nb-NZ (실시예 2)	0.10 Nb-NZ (실시예 3)	0.15 Nb-NZ (실시예 4)
Nb의 몰 비율(Ni와 Zr, Nb를 합한 양 1몰 기준)	0	0.01	0.05	0.10	0.15
Ni/Zr 몰 비	9/1	89.991/9.999	89.955/9.995	89.91/9.99	89.865/9.985

[0070] **실험예 1. 전자 현미경 이미지 분석**

[0071] 전자 현미경(JEOL, 일본)을 이용하여 실시예 및 비교예에서 제조한 촉매를 카본 테이프(carbon tape) 위에 붙이고 금 코팅(gold coating) 후에 SEM으로 2,000 배 배율로 측정하여, 그 결과를 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다.

[0072] 도 1a 내지 도 1d에서 확인할 수 있듯이, 비교예 및 실시예에서 제조한 복합 촉매는 모두 나노 입자 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0074] **실험예 2. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑 분석**

[0075] 실시예 2에서 제조한 복합 촉매의 SEM 분석 중 SEM 이미지를 촬영하고 도 2a에 나타내었으며, 당 위치에서 EDS 분석기능을 통해 Nb 및 Ni에 대한 EDS 맵핑 분석을 실시하여, 그 결과를 도 2b 내지 2c에 나타내었다.

[0076] 도 2b 내지 도 2c에서 확인할 수 있듯이, 실시예 2의 촉매에 Nb와 Ni가 혼재되어 존재하며, 각 원소가 균일하게 분포되어 있었다.

[0078] **실험예 3. TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석**

[0079] 실시예 2의 촉매 5 mg을 물 1 ml에서 약 5분 동안 초음파로 분산시킨 뒤, TEM 그리드(grid)에 로딩하여 TEM(제조사명 JEOL, 모델명 JEM-2100F) 분석을 진행하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0080] 도 3에서 확인할 수 있듯이, 0.24 nm의 NiO (111) 상, 0.03 nm의 ZrO₂ (101) 상, 0.34 nm의 NbO₂ 상이 존재하였

다.

[0081]

[0082] **실험예 4. XRD(X-ray diffraction) 분석**

[0083] 실시예 2에서 제조한 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 그리드에 도포한 뒤, X-ray 빔을 조사하면서 빔의 앵글을 2 theta/min으로 변경하면서 빔의 회절을 측정하여 해당 입자의 결정성을 분석하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다.(사용 장치 제조사명:Rigaku, 모델명:MiniFlex)

[0084] 도 4에서 볼 수 있듯이, 37.2° (111), 43.2° (200), 62.7° (220), 75.2° (311), 79.3° (222)의 큐빅 상(cubic phase) 산화니켈 피크(peak)와 30.3° (101), 50.5° (200), 60.2° (211)의 정방정 상(tetragonal phase)의 지르코니아의 피크를 확인할 수 있으며, Nb가 도핑되지 않은 샘플과 비교하였을 때 Ni 피크가 넓어지고 강도가 작아지는 것으로부터 NiO 결정립(crystallites) 사이에 Nb가 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0086] **실험예 5. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석**

[0087] 실시예 2에서 제조한 니오브 도핑된 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 MXR1 Gun - 400 μm 15 kV의 X-ray 빔을 사용하여 XPS 분석을 진행하였다. 구체적으로, Thermo Fisher Scientific 사(영국)의 XPS 기기를 사용하여, X-ray 원(source)는 단색의(monochromated) Al Kα (hv=1486.6 eV)이고, 300 eV의 에너지를 1 eV, 50 eV의 에너지를 0.1 eV씩 스캔 하여 측정하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0088] 도 5에서 확인할 수 있듯이, Nb 원소의 XPS 피크는 206.6 eV, 209.4 eV 부근에서 두드러지게 나타나며, 이는 Nb 원소가 Nb₂O₅의 형태(207.6 eV, 210.4 eV)가 아닌 NbO₂의 형태로 존재하는 것을 나타낸다.

[0090] **실험예 6. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV) 전기 화학 평가**

[0091] **6-1. 실시예 2의 복합 촉매의 전기 화학 평가**

[0092] 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 각각 메탄, 비활성기체를 포화시킨 뒤 15ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행하였다.

[0093] 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에 실시예 2에서 제조한 복합 촉매를 12ug 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE 전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2 V 내지 1.0 V까지 순환전류전압법으로 평가하여, 그 결과를 도 6a에 나타내었다.

[0094] 도 6a에서 확인할 수 있듯이, 산화니켈의 CV 결과로 0.8 V 이상에서 메탄의 활성화(activation)를 확인할 수 있었다. 위 반응은 Ar 포화 조건과 비교하여 CH₄ 포화 조건에서 약 3.5 배 증가한 전류값이다.

[0096] **6-2. 실시예 및 비교예의 복합 촉매의 전기 화학 평가 비교**

[0097] 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 각각 메탄 기체를 포화시킨 뒤 15ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행하였다.

[0098] 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조한 복합 촉매를 12 ug 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE 전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2 V 내지 1.0 V까지 순환전류전압법으로 평가하여, 그 결과를 도 6b에 나타내었다.

[0099] 도 6b에서 확인할 수 있듯이, Nb 전구체의 비율이 상승함에 따라서 산화 전류가 상승하지만, 0.10 몰 비 초과시에는 산화 전류가 다소 감소하는 것을 확인하였다. Nb는 강 루이스 염기(Lewis base)로써 산소(O)와 결합을 이룬다. NbO₂ 형태로 존재할 경우, 산화물(oxide) 표면에 전자 결핍(electron deficit)을 초래하는데, 이는 lower-valence dopant(LVD)로 작용하여 주위의 메탄을 흡수하고 C-H 결합을 깨는 데 도움을 주는 것으로 예상된다. 단, 과량의 Nb가 도핑될 경우, 0.10 몰 비 초과시에서는 비활성 상인 Nb₂O₅가 형성되어 촉매 성능을 다소 저하시키는 것으로 예상된다.

[0101] **실험예 7. 메탄 산화 반응 생성물 정성 분석**

[0102] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액에 순도 99.999 % 메탄을 1 시간 동안 공급하여 용액을 포화시키고, 반응기의 빈 공간을 메탄으로 가득 채웠다. 그 다음, 반응기의 양쪽에는 음극(Cathode)으로 Pt 전극을 연결하고 양극(Anode)으로 촉매가 균일하게 로딩된 카본지(carbon paper)를 연결하였다. 실시예 2에서 제조한 복합 촉매를 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더(LDS 521) 1 mL를 사용하여 촉매를 고정하여 카본지 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐되어 외부와 단절시켰다.

[0103] 상온 및 상압 조건에서 1.4 V, 6 시간 메탄 산화 반응을 진행한 후에 반응 생성물을 ^1H -NMR로 분석하여, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0104] 도 7에서 확인할 수 있듯이, ^1H -NMR에서 다양한 피크를 확인할 수 있으며, 1.53, 1.55, 3.55, 3.56 ppm 부근에서 에탄올이, 0.84, 0.85, 0.87, 1.53, 1.55, 3.55, 3.56 ppm 부근에서 1-프로판올이, 2.18 ppm에서 아세트산이, 8.41 ppm에서 포름산이 검출되었다.

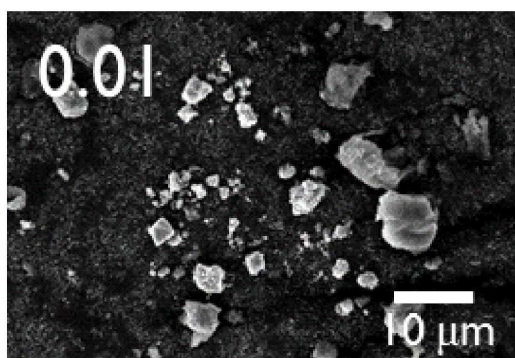
[0106] **실험예 8. 메탄 산화 반응 생성물 정량 분석**

[0107] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액에 순도 99.999 % 메탄을 1시간 동안 공급하여 용액을 포화시키고, 반응기의 빈 공간을 메탄으로 가득 채웠다. 그 다음, 반응기의 양쪽에는 음극으로 Pt 전극을 연결하고 양극으로 촉매가 균일하게 로딩된 카본지(carbon paper)를 연결하였다. 실시예 2에서 제조한 복합 촉매 20 mg을 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더(LDS 521) 1 mL를 사용하여 촉매를 고정하여 카본지 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐하여 외부와 단절시켰다. 상온 및 상압 조건에서 1.4 V, 6 시간 조건으로 메탄 산화 반응을 진행하였고, 반응 생성물을 GC/MS로 분석하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

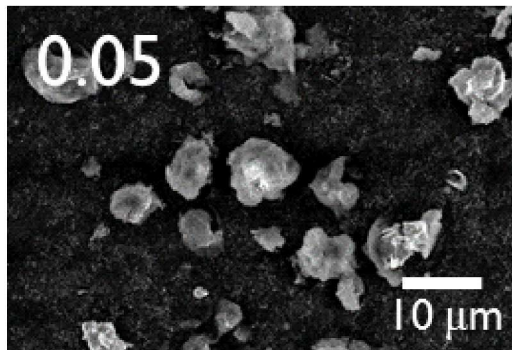
[0108] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 메탄 산화 반응 생성물로는 에탄올(EtOH), 1-프로판올(1-PrOH) 및 아세트알데하이드(acetaldehyde) 등이 검출되었으며, 에탄올이 주요 생성물로서 높은 비율(3.28 ppm)로 검출되었다.

도면

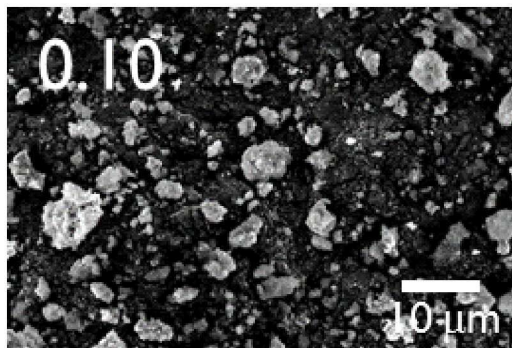
도면1a



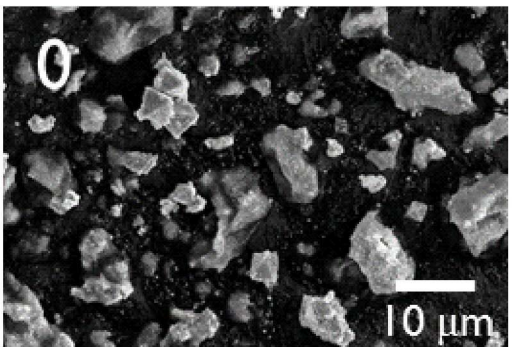
도면1b



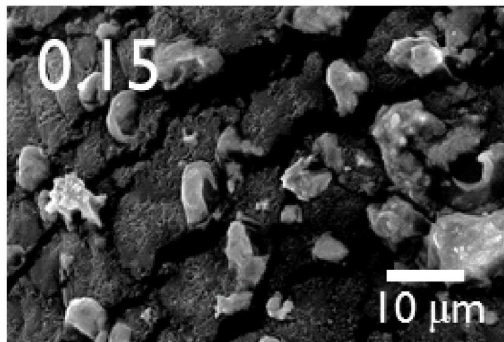
도면1c



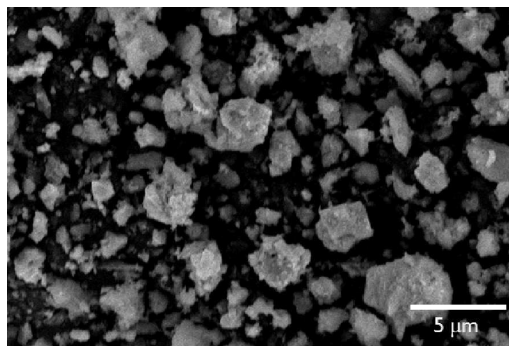
도면1d



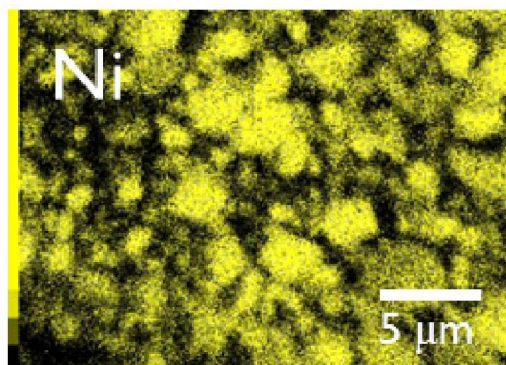
도면1e



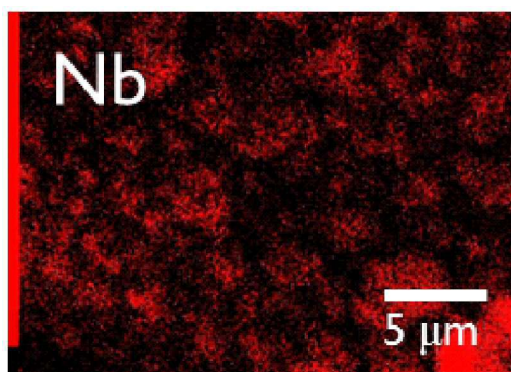
도면2a



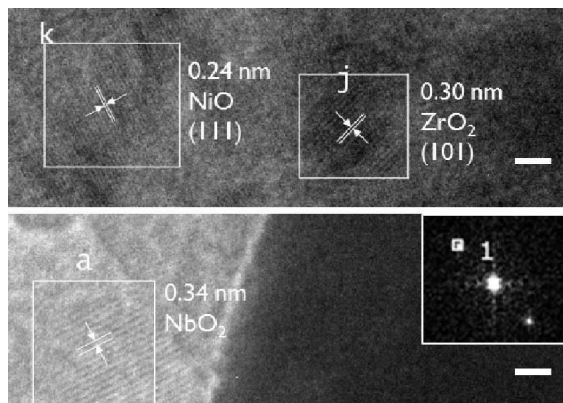
도면2b



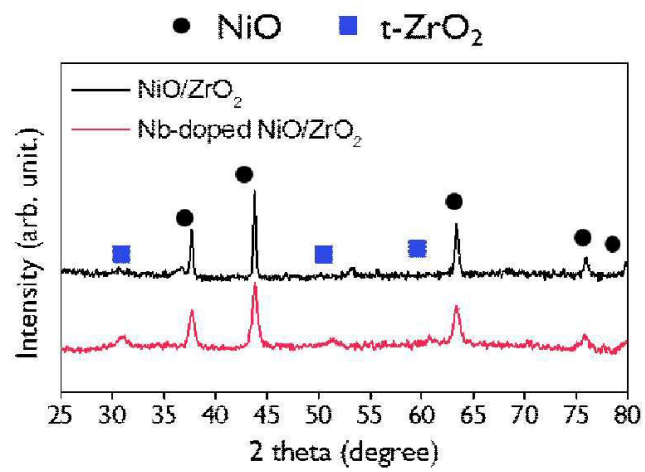
도면2c



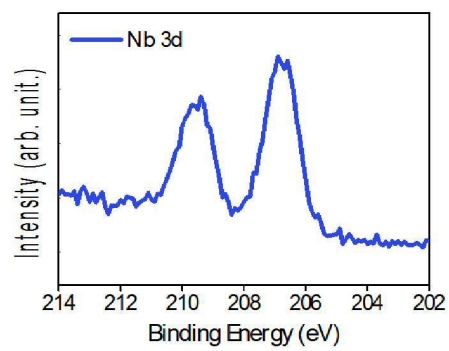
도면3



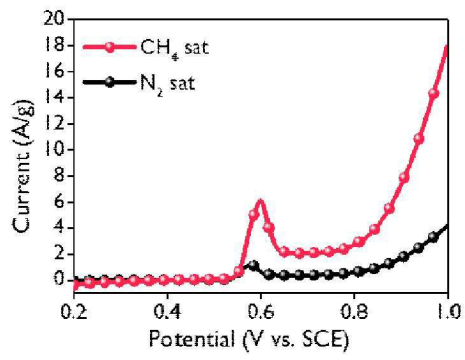
도면4



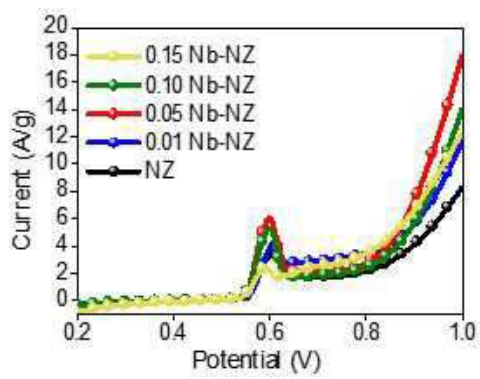
도면5



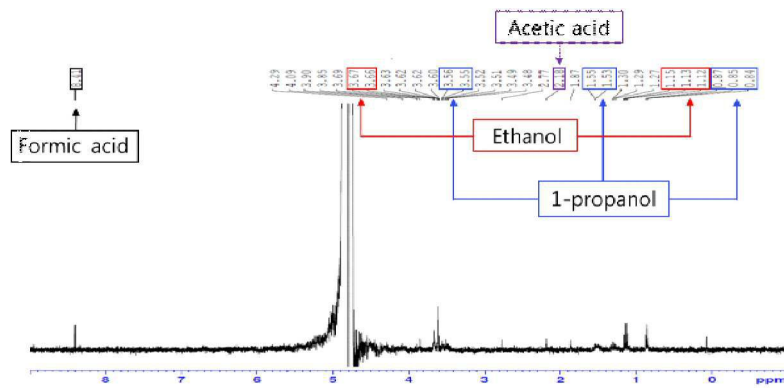
도면6a



도면6b



도면7



도면8

