(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010 년 1 월 28 일 (28.01.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/011101 A2

(51) 국제특허분류:
B01J 23/80 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2009/004128

(22) 국제출원일: 2009 년 7 월 24 일 (24.07.2009)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2008-0072286 2008 년 7 월 24 일 (24.07.2008) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **현대중공업 주식회사 (HYUNDAI HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산광역시 동구 전하동 1 번지, 682-792 Ulsan (KR). **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 100 번지, 305-343 Daejeon (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **강석환 (KANG, Suk-Hwan)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 301 동 709 호, 305-751 Daejeon (KR). **배종욱 (BAE, Jong Wook)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 한국화학연구원 신기숙사 207 호, 305-345 Daejeon (KR). **전기원 (JUN, Ki Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305 동 1602 호, 305-761 Daejeon (KR). **민계식 (MIN, Keh-Sik)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 압구정 1 동 현대아파트 11 동 1303 호, 135-787 Seoul (KR). **송석용 (SONG, Seok-Lyong)** [KR/KR]; 울산광역시 동구 서부동 257 번지 현대중공업 미포아파트 3 동 2 호, 682-807 Ulsan (KR). **정삼헌 (JEONG, Sam-Heon)** [KR/KR]; 울산광역시 동구 전하동 301-28 번지 대경넥스빌 101 동 2409 호, 682-060 Ulsan (KR).

(74) 대리인: **김순영 (KIM, Sun-Young)**; 서울특별시 종로구 수송동 80-6 석탄회관빌딩 10 층, 110-727 Seoul (KR).

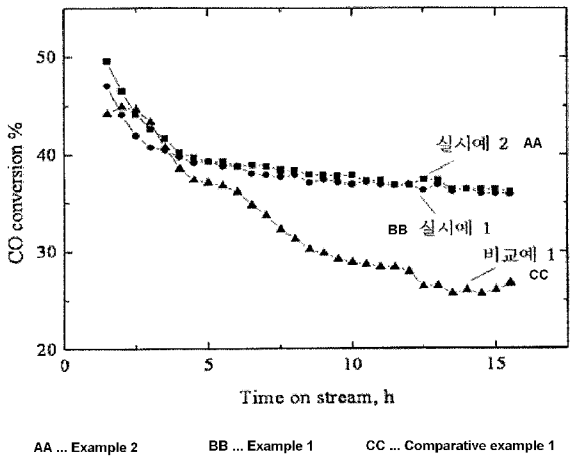
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: CATALYST FOR SYNTHESIZING METHANOL FROM SYNTHESIS GAS AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) **발명의 명칭**: 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Example 2 BB ... Example 1 CC ... Comparative example 1

(57) **Abstract**: The present invention relates to a catalyst for synthesizing methanol from synthesis gas and a preparation method thereof, and more specifically to a catalyst for synthesizing methanol from synthesis gas and a preparation method thereof, wherein the catalyst for synthesizing methanol from synthesis gas is a novel catalyst which comprises: Cu-An-Al-based oxides containing CuO, ZnO and Al2O3 in a certain ratio or Cu-Zn-Al-Zr-based oxides containing CuO, ZnO, Al2O3 and ZrO2 in a certain ratio; and a cerium-zirconium oxide support prepared by a sol-gel method. Compared with a conventional methanol synthesis catalyst using Cu-An-Al base alone, the catalyst according to the present invention suppresses the generation of by-products and thus improves the yield of methanol, and thereby can greatly improve the efficiency of methanol purification and carbon conversion.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2010/011101 A2

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 CuO, ZnO 및 Al_2O_3를 일정비로 함유한 Cu-Zn-Al 계 산화물 또는 CuO, ZnO, Al_2O_3 및 ZrO_2 일정비로 함유한 Cu-Zn-Al-Zr 계 산화물과, 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물 지지체로 구성되는 신규 촉매계로, 종래의 Cu-Zn-Al 계 단독으로 사용된 메탄올 합성용 촉매와 비교하여 부산물의 생성이 억제되어 메탄올로의 수율이 향상되어, 메탄올로의 수율 증가에 따른 메탄올 정제 효율 및 카본전환 효율을 크게 향상시킬 수 있는 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 Cu-Zn-Al계 산화물과, 세륨-지르코늄 산화물이 일정량 지지체로서 혼합된 메탄올 합성용 촉매 상에서 합성가스로부터 메탄올 합성에 관한 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 석유화학 원료의 주요 출발물질인 메탄올을 합성하기 위한 상업적인 방법으로는 기존의 석탄이나 바이오매스(bio-mass)의 가스화 및 천연가스의 개질(reforming)을 통하여 생성되는 합성가스(synthesis gas)를 활용하는 방법이 사용되고 있다. 석탄이나 바이오매스의 가스화는 일반적으로 유동층 반응기를 사용하고 있는데, 원료 내에 함유되어 있는 황 화합물이나 질소 산화물뿐만 아니라 분진을 포집하기 위한 집진장치가 필요하다. 따라서, 현재까지 메탄올은 상업적으로 천연가스의 개질에서 얻어지는 합성가스로부터 대부분(70% 이상) 제조되고 있는 실정이다. 국내 메탄올 수요는 약 120만 톤/년 규모이며, 합성수지, 화섬원료, MTBE, 초산 등에 사용되며, 가격은 현재 $250~500달러/톤에서 변동하고 있다.

[4] 한해 전 세계적인 생산량은 2천만 톤 규모이나 가솔린이나 디젤연료를 일부 치환하여 사용할 경우에는 메탄올 수요가 향후에 더욱 급증할 것으로 예상되며, 또한 액체연료로서의 메탄올은 가솔린이나 디젤연료에 비해 유해물질인 질소산화물(NOx)의 배출이 적어 환경 친화적이어서 대체연료로 산업적 수요가 기대된다. 현재 메탄올을 대체연료로 사용하는데 걸림돌은 높은 메탄올 가격에 기인하나, 최근 들어 고유가로 인해 비석유계 대체연료로 메탄올의 상업화 가능성이 높아지고 있다.

[5] 합성가스로부터 메탄올은 다음 반응식들과 같이 일산화탄소나 이산화탄소의 수소화 반응에 의해 생성된다.

[6] $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \ \Delta H = -90.8kJ/mol$ (1)

[7] $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \ \Delta H = -49.6kJ/mol$ (2)

[8] $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \ \Delta H = -41.2kJ/mol$ (3)

[9] 반응 (1)과 (2)는 발열 및 부피가 감소하는 반응으로서 낮은 온도와 높은 압력이 열역학적으로 유리하지만, 반응 속도는 온도가 높을수록 빠르므로 적정 반응 온도에서 메탄올 합성 반응이 상업적으로 진행되고 있다. 이러한 이유로 인하여 실제 상업화된 공정에서는 반응열의 축적을 피하기 위해 반응 가스의 원-패스(one-pass) 전환율을 15~25%로 운전하고 있다. 낮은 메탄올의 원-패스

전환율에 의하여 생산 가격이 상승하지만 미반응 가스는 재순환되는데, 이 경우 다시 메탄올을 생산하는 장치가 추가로 필요하게 된다. 만약 반응식 (2)가 진행되어 물이 생성된다면, 반응식 (3)과 같은 수성가스 전환 반응(water gas shift reaction, WGS)이 부반응으로 발생하여 잉여의 수소가 생성되게 되고 메탄올 합성 반응의 속도를 증가시키게 된다.

[10] 합성가스를 이용하는 경우에는 반응 공정과 촉매의 종류에 따라 제조되는 화학물질의 종류는 크게 변화하여, 남아프리카의 Sasol 공정과 같이 유동층 반응기에서 철계 촉매를 이용하면 가솔린을 생산할 수 있으며[Fuel. Pro. Tech. 48 (1996) 189], 고정층 반응기에서 Cu/Zn/Al 계열의 촉매를 사용하게 되면 기초화학물질인 메탄올을 쉽게 생산할 수 있다. 이와 같은 반응을 위해 고압용 메탄올 합성 촉매는 독일 BASF사에서 개발한 징크 크로메이트(Zinc chromate)계 촉매가 있으며, 저압용에는 구리계 촉매가 있지만 1 ppm의 유황화합물에 쉽게 피독되는 단점이 있다. 1996년 ICI사에서 메탄올 생산을 위한 개량된 촉매가 발표된 이후 다음과 같이 여러 촉매회사로부터 우수한 촉매들이 개발되었는데, 메탄올 합성을 위한 상업용 촉매들을 다음 표 1에 정리하였다.

[11]

[12] 표 1

선행기술로 보고된 메탄올 합성용 촉매의 성분 비교

제조회사	촉매계	조성비
Ammonia Casale	Cu-Zn-Al-Cr	29:47:6:18
BASF	Cu-Zn-Al	32:42:26
	Cu-Zn-Al-Cr-Mn	38:38:0.4:12:12
Dupont	Cu-Zn-Al	50:19:31
Halder Topsoe	Cu-Zn-Cr	37:15:48
ICI	Cu-Zn-Al	61:30:9
	Cu-Zn-Al	64:23:13
Lurgi	Cu-Zn-V	61:30:9
	Cu-Mn-V	48:30:22
Misubushi Gas Chemical	Cu-Zn-Mp	55:43:2
	Cu-Zn-Cr	55:43:2
	Cu-Zn-B	61:38:1
Shell	Cu-Zn-Ag	61:24:15
	Cu-Zn-RE	71:24:5
United Catalysis	Cu-Zn-Al	62:21:7

[13]

[14] 개발된 저압용 촉매는 구리와 아연을 주촉매로 사용하고 알루미늄이나 크롬은 조촉매 사용되고 있으며 Cu/Zn/Al의 몰비가 60/30/10인 ICI 촉매가 현재 상업적으로 널리 사용되고 있다. 1960년대 ICI사에서 석탄에서 얻어지는 합성가스로부터 삼성분계 촉매($Cu/Zn/Al_2O_3$)상에서 반응온도 230~280℃, 압력 50~100기압에서 메탄올 합성 공정 개발하였으며, 현재 상업화되어 있는 메탄올 합성 공정은 천연가스의 수증기개질에 의해 얻어진 합성가스($CO/CO_2/H_2$)를 이용하여 $Cu/Zn/Al_2O_3$ 촉매 상에서 반응온도 250 ℃, 압력 50~100 기압에서 운전하고 있다.

[15] 이 밖에도 메탄올 합성을 위한 촉매는 슬러리 상에서 금속을 공침시키거나 [미국 특허 제 5,221,652호; 유럽 특허 제 7,421,193 A1호], 기존에 보고된 Cu-Zn-Al의 성분을 변형한 Cu-Zn-Zr[미국 특허 제 6,054,497호], Cu-Zn-Al-Ga [일본 공개 2002-60375호], Cu-Zn-Al-Zr-Mo [미국 특허 제 5,254,520호] 등의 첨가제들을 추가하여 메탄올을 합성하는 촉매계들이 보고되어 있으며, Cu와 Zn가 함유되지 않은 입자의 크기가 5 나노미터 이하의 산화세륨(ceria)을 담체로 하여 Pd/CeO_2 촉매[미국 등록 특허 제 6,342,538호]계에 대한 선행기술 보고도 있다.

[16] 메탄올 합성에 있어 적절한 합성가스는 $H_2/(2CO + 3CO_2)$의 비가 1.05 부근이며 이 비율이 증가할수록 메탄올 수율이 증가하므로 이 비율을 조정하기 위해 추가로 수소를 첨가하거나 이산화탄소를 제거하여야 한다. 현재까지 메탄올 촉매의 성능 향상을 위한 연구에 많은 연구자들이 참여하고 있으나, 현재까지는 메탄올 합성을 위한 촉매의 활성부위(active site)에 대한 완전한 이해가 부족하지만 Cu의 산화상태와 환원된 구리 입자의 레독스(redox) 전환 성질이 중요한 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 메탄올 합성 반응에서 Cu 촉매의 활성도는 금속성분의 Cu의 비표면적에 비례하는 것으로 알려져 있다. CO의 배위(coordination), 화학흡착(chemisorption), 활성화와 균일한 H_2의 스플릿팅(splitting)은 Cu^0나 Cu^+ 위에서 발생하며, ZnO가 포함된 촉매를 사용하는 촉매공정에서 $H^{\delta+}$와 $H^{\delta-}$를 제공하는 불균일한 H_2의 스플릿팅은 ZnO 위에서 발생한다는 보고가 있다[Appl. Catal. A 25, (1986) 101]. 이때, Cu/Zn의 몰비가 8 이상에서는 비표면적이 급격히 감소하는 것으로 보고하고 있다[Appl. Catal. A 139, (1996) 75]. 이로 인하여, 촉매 제조시 Cu와 Zn을 혼합하여 사용하는 경우가 많으며, Cu/Zn의 몰비가 3/7에서 활성이 가장 높은 것으로 알려져 있다. 하지만, CO_2가 존재하거나 산소를 함유하고 있는 물질들이 Cu^0 표면을 덮고 있는 분율이 증가하게 되면, 촉매의 활성도는 주로 Cu^0의 표면적에 독립적인 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 Cu^+ 활성 부위가 메탄올 합성에서 활성 부위로 활동하기 때문으로 보고된바 있다.

[17] 메탄올 합성을 위한 촉매의 제조에서 담체는 ZnO, ZrO_2, Cr_2O_3 및 SiO_2 등을 사용하고 있으며, ZnO는 Zn^+ 이온이 사면체의 부위에 O^{2-} 이온에 의해 배열되어

있으며, ZnO의 역할은 Cu계 촉매의 Cu 입자의 분산을 최적화시키고 활성 부위를 안정화시키는데 도움을 준다. 또한, ZnO 자체적으로 수소화 반응의 촉매로도 작용한다.

[18] Cu/SiO_2와 ZnO/SiO_2를 단순히 혼합한 촉매를 사용하면, ZnO의 역할은 Cu 부위의 형태를 변형시키는 것이 아니라 Cu-Zn 활성 부위를 만드는데 기여한다. 이에 관련해서 ZnO는 Cu 입자와의 상호작용과 전자 교환에 의해 Cu 부위의 전기적 성질을 변형시킨다.

[19] 원유 가격 상승에 의한 고유가 시대가 향후 지속적으로 유지되는 상황 하에서는 메탄올의 대체연료로의 활용도 및 연료전지용 반응물 등으로의 활용이 급증할 것으로 예상되고 있다. 이러한 상황 하에서는 합성가스로부터 메탄올을 더욱 저렴하게 만들 수 있는 효율적인 반응 공정을 위한 촉매계의 개발이 중요해지고 있는 실정이다.

[20] 또한, 메탄올 합성용 촉매 상에서 부반응으로 진행되는 일산화탄소의 산화 반응에 의한 이산화탄소의 생성과 탄화수소 및 DME의 생성에 의한 메탄올의 수율이 감소하는 문제 등이 제기되고 있다.

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, CuO, ZnO 및 Al_2O_3를 일정비로 함유한 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 CuO, ZnO, Al_2O_3 및 ZrO_2를 일정비로 함유한 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물과 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물 지지체로 구성되는 신규 촉매계를 제조하여 메탄올 합성 반응에 있어서 카본 이용 효율을 증대시키고 추가로 생성물 분리공정의 분리 효율을 증대시킴으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[23] 따라서, 본 발명은 세륨-지르코늄산화물 지지체에 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물을 함유시켜 제조된 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[24] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용한 메탄올 합성방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[25]

과제 해결 수단

[26] 본 발명은 세륨-지르코늄산화물 지지체에 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물을 함유시켜 제조된 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[27] 본 발명은 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성가스로부터 메탄올의 제조가 가능한 촉매로서, 구체적으로 메탄올 합성 촉매인 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물과, 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물 지지체가

일정량 함유되어 이루어진 촉매이다.

[28] 본 발명은

[29] Cu-Zn-Al계 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 메탄올 합성용 촉매 제조 방법에 있어서, 비표면적이 100 ~ 300 ㎡/g인 세륨-지르코늄 산화물을 졸-겔 방법으로 제조하여 100 ~ 600 ℃ 의 온도에서 소성하여 메탄올 합성용 지지체를 제조하는 1단계와;

[30] 세륨-지르코늄산화물이 함유된 현탁 수용액에, 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미나 전구체의 금속혼합물 또는 구리 전구체, 아연 전구체, 알루미나 전구체 및 지르코늄 전구체의 금속혼합물과, 염기성 침전제를 가하고 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침, 숙성하여 형성된 침전물을 여과, 세척 및 200 ~ 600 ℃ 범위에서 소성하는 2단계

[31] 를 포함하여 이루어진 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매의 제조방법이다.

[32] 본 발명에서 제시하는 메탄올 합성에 사용되는 Cu-Zn-Al계 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 촉매에 졸-겔 방법으로 제조되는 세륨-지르코늄산화물을 함유시키기 위하여 세륨-지르코늄산화물의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[33] 다시 말하면, 본 발명은

[34] 구연산 및 에틸렌글리콜 용액에, 물에 용해된 세륨 전구체 및 지르코늄 전구체를 첨가하는 1단계와;

[35] 혼합된 용액을 50 ~ 100 ℃에서 교반시킨 후, 120 ~ 130 ℃에서 5 ~ 10 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하여 졸을 제조하는 2단계와;

[36] 제조된 졸을 3 ~ 7 ℃/min의 승온 속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 0.5 ~ 2시간 동안 유지하고 400 ℃에서는 2 ~ 10시간 동안 유지하고, 최종적으로 500 ℃에서 3 ~ 5 시간 동안 소성하는 3단계

[37] 를 포함하여 세륨-지르코늄산화물의 지지체를 제조한다.

[38] 상기에서 제조된 촉매를 이용하여 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 방법은 다음과 같다. 본 발명에 따른 촉매를 고정층 반응기에서 200 ~ 500 ℃의 영역에서 수소 분위기 하에서 환원한 후에 촉매 반응에 활용한다. 상기 환원된 혼성 촉매는 고정층 반응기 상에서 일반적인 메탄올 합성 반응과 유사한 반응 조건에서 수행되는 바, 구체적으로 반응 온도는 200 ~ 400 ℃, 반응 압력은 30 ~ 60 kg/㎠와 공간속도는 1000 ~ 10000 h^{-1}에서 수행하는 것이 바람직하다.

[39]

발명의 효과

[40] 본 발명은 CuO, ZnO 및 Al_2O_3를 주성분으로 함유한 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 CuO, ZnO, Al_2O_3 및 ZrO_2를 주성분으로 함유한 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물과, 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물이 일정비로 지지체로서 혼합된 촉매계로서, 상기 촉매를 메탄올 합성 반응에 사용하는 경우에는 합성가스로부터 고순도의 메탄올 합성이 직접 가능하고, 동시에 부산물인 DME, 탄화수소 및 이산화탄소의 생성을 억제하게 되어 종래에 알려진 촉매군과

비교하여 원-패스 전환 시에 메탄올의 수율 증대에 따른 카본 이용 효율을 증대시킬 수 있으며 생성물의 분리공정 효율을 크게 향상할 수 있는 방법을 제시하였다. 또한, 세륨-지르코늄산화물을 지지체로 사용하여 촉매를 제조하는 경우에는 합성가스의 전환에 의한 메탄올 제조공정에서 촉매의 안정성을 증대시킬 수 있다.

[41]

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 실시예 1, 2와 비교예 1에서 제조된 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매상에서 반응 시간에 따른 일산화탄소의 전환율 및 촉매의 안정성을 나타낸 것이다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[44] 본 발명은 세륨-지르코늄산화물 지지체에 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물을 함유시켜 제조된 메탄올 합성용 촉매 및 이의 제조방법을 그 특징으로 한다.

[45] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[46] 본 발명은 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성가스로부터 메탄올의 제조가 가능한 촉매로서, 구체적으로 메탄올 합성 촉매인 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물과 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물 지지체가 일정량 함유되어 이루어진 촉매로, 기존의 메탄올 합성용 촉매로 알려진 Cu-Zn-Al 보다 메탄올의 합성 반응에 있어서 활성, 안정성 및 메탄올로의 일회전환수율(one-throughput yield)이 우수하고, DME, 이산화탄소 및 탄화수소와 같은 부산물 생성을 억제하면서도 촉매의 장기 안정성이 우수한, 성능이 개선된 메탄올 합성용 촉매계에 관한 것이다.

[47] 본 발명에서 제시하는 촉매는 비표면적이 50 ~ 250 ㎡/g, 바람직하기로는 80 ~ 200 ㎡/g의 범위를 나타내는 바, 상기 촉매의 비표면적이 50 ㎡/g 미만이면 Cu-Zn-Al계 산화물에 의한 세륨-지르코늄산화물의 기공 막힘 현상이 발생하여 Cu의 분산성이 감소하여 활성점이 저하되므로 메탄올로의 전환율이 감소하고, 250 ㎡/g를 초과하는 경우에는 메탄올 합성 반응에 관여하는 Cu-Zn-Al계 산화물의 안정성 감소 및 메탄올 합성반응의 활성점이 감소하여 일산화탄소의 전환율이 감소하는 문제가 발생한다.

[48] 본 발명의 촉매를 구성하는 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물은 메탄올 합성용 촉매로 널리 사용되고 있으며, 세륨과 지르코늄은 산화물 상태의 지지체로 사용되거나 촉매를 제조할 때 전구체와 혼합하여 첨가제로 널리 사용되고 있다. 그러나, 본 발명은 이러한 이미 알려진 촉매를 단순히 물리적 혼합한 것이 아니라 화학적 반응에 의해 형성된 새로운 촉매이며, 지지체로 사용된 세륨-지르코늄산화물은 새로운 졸-겔법을 이용하여 제조하여 사용한

것이다.

[49] Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물과, 세륨-지르코늄산화물을 일정량 혼합한 촉매는 메탄올 생성에 유리하게 Cu의 분산성이 향상되어 부산물인 DME, 탄화수소 및 이산화탄소의 생성이 억제됨과 동시에 메탄올의 선택성을 향상할 수 있는 특성을 지니게 된다.

[50] 본 발명은

[51] Cu-Zn-Al계 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 메탄올 합성용 촉매 제조 방법에 있어서, 비표면적이 100 ~ 300 ㎡/g인 세륨-지르코늄 산화물을 졸-겔 방법으로 제조하여 100 ~ 600 ℃ 의 온도에서 소성하여 메탄올 합성용 지지체를 제조하는 1단계와;

[52] 세륨-지르코늄산화물이 함유된 현탁 수용액에, 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미나 전구체의 금속혼합물 또는 구리 전구체, 아연 전구체, 알루미나 전구체 및 지르코늄 전구체의 금속혼합물과, 염기성 침전제를 가하고 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침, 숙성하여 형성된 침전물을 여과, 세척 및 200 ~ 600 ℃ 범위에서 소성하는 2단계

[53] 를 포함하여 이루어진 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매의 제조방법에 특징이 있다.

[54] 본 발명에서 제시하는 메탄올 합성에 사용되는 Cu-Zn-Al계 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 촉매에 졸-겔 방법으로 제조되는 세륨-지르코늄산화물을 함유시키기 위하여 세륨-지르코늄산화물의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[55] 다시 말하면, 본 발명은

[56] 구연산 및 에틸렌글리콜 용액에, 물에 용해된 세륨 전구체 및 지르코늄 전구체를 첨가하는 1단계와;

[57] 혼합된 용액을 50 ~ 100 ℃에서 교반시킨 후, 120 ~ 130 ℃에서 5 ~ 10 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하여 졸을 제조하는 2단계와;

[58] 제조된 졸을 3 ~ 7 ℃/min의 승온 속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 0.5 ~ 2시간 동안 유지하고 400 ℃에서는 2 ~ 10시간 동안 유지하고, 최종적으로 500 ℃에서 3 ~ 5 시간 동안 소성하는 3단계

[59] 를 포함하여 세륨-지르코늄산화물의 지지체를 제조한다.

[60] 상기 졸-겔 방법으로 제조되는 세륨-지르코늄 금속산화물 지지체에서 금속의 중량비는 $0.02 < Ce/Zr < 0.5$가 적절한데, Ce/Zr 금속의 중량비가 0.02 이하인 경우에는 ZrO_2의 산점의 양이 증가하여 DME와 같은 부산물로의 선택성이 증가하는 문제점이 발생할 수 있으며, Ce/Zr 금속의 중량비가 0.5 이상인 경우에도 부산물 생성에 유리한 산점 및 염기점의 생성이 증가하여 DME 및 탄화수소와 같은 부산물의 생성이 증가하는 문제점이 발생할 수 있으므로 상기의 Ce/Zr의 금속 중량비를 유지하는 것이 본 발명에서 제시하는 부산물 생성이 억제된 메탄올 합성용 촉매의 제조 방법이 될 수 있다.

[61] 제조된 세륨-지르코늄산화물 지지체 상에서 Cu 계열의 활성성분을 함유시켜 최종 메탄올 합성 촉매를 제조하는 방법은 다음 방법으로 대표될 수 있다.

[62] 먼저, 졸-겔 방법으로 제조하여 소성된 세륨-지르코늄산화물에 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 사용하여 동시에 공침법으로 제조한 후에 250 ~ 350 ℃에서 소성하여 사용한다.

[63] 상기에서 제조되는 메탄올 합성용 촉매는 금속산화물(CuO, ZnO 및 Al_2O_3 또는 CuO, ZnO, Al_2O_3 및 ZrO_2)과 세륨-지르코늄산화물의 중량비가 0.1 ~ 10의 범위에서 제조할 수 있으며, 금속산화물 중에서 Cu-Zn-Al의 조성은 CuO 40 ~ 60 중량%, ZnO 20 ~ 35 중량% 및 Al_2O_3 5 ~ 40 중량%의 Cu-Zn-Al계 산화물이 함유된다. 또한, Cu-Zn-Al-Zr의 조성은 CuO 40 ~ 60 중량%, ZnO 25 ~ 35 중량%, Al_2O_3 5 ~ 20 중량% 및 ZrO_2 1~10 중량%의 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물이 함유된다. 이때, CuO의 함량이 40 중량% 미만이면 메탄올 합성용 활성점의 감소에 의한 수율 감소현상이 발생하고, 60 중량%를 초과하는 경우에는 다른 금속과의 적절한 촉매 구조가 형성되기 어려워서 반응성이 저하되는 문제가 발생한다. ZnO의 함량이 20 중량% 미만이면 CuO, Al_2O_3와의 적절한 다공성 물질 형성에 장애가 발생하며, 35 중량%를 초과하는 경우에는 활성 성분인 CuO의 감소에 의한 메탄올 합성 반응 속도가 저하되는 문제가 발생한다. Al_2O_3의 함량이 5 중량% 미만이면 Cu-Zn-Al계 메탄올 합성 촉매의 활성에 유리한 구조가 형성되기 어려운 단점이 있고, 40 중량%를 초과하는 경우에는 메탄올 합성을 위한 활성점의 감소에 의한 반응성이 저하되는 문제가 발생한다. 활성점의 분상성 향상을 위하여 첨가되는 ZrO_2 의 함량이 1 중량% 미만이면 활성 성분의 분상성 향상에 도움이 되지 않아서 반응성 증가 현상이 적은 문제가 발생하며, 10 중량%을 초과하는 경우에는 활성점의 감소에 의한 반응성이 저하되는 문제가 발생한다.

[64] 또한, Cu-Zn-Al계 산화물은 세륨-지르코늄산화물에 대하여 0.1 ~ 10의 중량비, 바람직하기로는 0.5 ~ 8의 중량비로 함유되는 바, 상기 0.1 중량비 미만이면 메탄올 합성 반응에 대한 활성 감소 및 CO_2로의 전환율 증가에 의한 전체 공정의 수율이 감소하는 문제점이 발생하며, 10 중량비를 초과하는 경우에는 Cu의 분산성이 감소하므로 메탄올의 전환율이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 메탄올 촉매의 합성 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[65] 본 발명에 따른 합성가스로부터 메탄올 합성이 가능한 촉매를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명하며 다음과 같다.

[66] 먼저, 졸-겔법에 의해 제조한 세륨-지르코늄산화물이 함유된 현탁 수용액에, 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미나 전구체의 금속혼합물 또는 구리 전구체, 아연 전구체, 알루미나 전구체 및 지르코늄 전구체의 금속혼합물과, 염기성 침전제를 가하고 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침, 숙성하여 형성된 침전물을 여과 및 세척한다.

[67] 상기 금속혼합물은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 각 금속의 전구체로 구체적으로 아세트산염, 수산화염 및 질산염 등을 사용할 수 있다.

[68] 이상에서 준비한 세륨-지르코늄산화물를 수용액에 혼합하여 현탁수용액을

제조한 후, 금속혼합물 및 염기성 침전제를 가하고 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침한다. 상기 염기성 침전제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 구체적으로 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$) 또는 탄산수소나트륨($NaHCO_3$) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 표면 함유가 안된 세륨-지르코늄산화물을 사용하는 경우 공침 시 IIA, IVB 및 란탄계 중에서 선택된 단일 금속 또는 2종 이상의 혼합 금속의 전구체를 추가로 함유하여 제조할 수 있다.

[69] 공침 반응 후 촉매의 숙성과정을 거쳐 침전물을 제조한다. 이때, 상기 숙성은 50 ~ 90 ℃에서 2 ~ 20시간 이상, 바람직하게는 2 ~ 15시간으로 유지하는 것이 적절한데, 이는 제시된 숙성시간 영역에서 활성이 우수한 Cu-Zn-Al계 산화물의 촉매 구조 형성이 유리하여 합성가스의 메탄올로의 전환 반응이 향상된다. 상기 숙성 과정에서 숙성온도가 50 ℃ 미만이면 Cu-Zn-Al계 메탄올 합성 촉매 구조 형성이 어려운 단점이 있고, 90 ℃를 초과하는 경우에는 Cu-Zn-Al계 메탄올 합성 촉매의 입자 크기가 증가하여 반응 활성이 감소할 수 있는 문제가 발생한다. 또한, 숙성 시간이 2 시간 미만으로 짧으면 메탄올 합성을 위한 촉매 구조가 잘 발달되지 않아서 메탄올 합성 반응 면에서 불리하고, 20 시간을 초과하는 경우에는 메탄올 합성 촉매의 입자 사이즈가 증가하여 활성점이 감소하고 합성 시간이 증가하여 경제적이지 않으므로 적절하지 못하다.

[70] 상기 침전물은 세척 과정을 거친 후에 100 ℃ 이상, 구체적으로 100 ~ 150 ℃ 범위의 오븐에서 12 ~ 24시간 건조시킨 후에 200 ~ 500 ℃ 범위, 바람직하기로는 300 ~ 350 ℃ 범위에서 소성시켜 촉매를 제조한다. 상기 소성온도가 200 ℃ 미만이면 금속전구체가 산화물 형태로 전환되지 못해 적절한 구조가 형성되지 않아 활성이 감소하는 문제가 있으며, 500 ℃를 초과하는 경우에는 구리의 승화 및 입자 크기의 성장에 의한 활성점의 감소로 반응속도가 현저하게 감소하는 문제가 발생한다.

[71] 상기에서 제조된 촉매를 이용하여 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 방법은 다음과 같다. 본 발명에 따른 촉매를 고정층 반응기에서 200 ~ 500 ℃의 영역에서 수소 분위기 하에서 환원한 후에 촉매 반응에 활용한다. 상기 환원된 혼성 촉매는 고정층 반응기 상에서 일반적인 메탄올 합성 반응과 유사한 반응 조건에서 수행되는 바, 구체적으로 반응 온도는 200 ~ 400 ℃, 반응 압력은 30 ~ 60 kg/㎠와 공간속도는 1000 ~ 10000 h^{-1}에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 방법으로 제조된 메탄올 촉매는 합성가스로부터 메탄올의 높은 수율과 전체 생성물 중에서 1.5 % 미만의 부산물이 생성되는 장점을 지니고 있으며, 추가적으로 일회 전환율이 종래 보고되어 있는 촉매계와 비교하여 현저하게 증가하는 장점이 존재하여 반응기의 효율을 증가시키는 장점이 있다.

[72] 이때, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 상기 예에 한정되는 것이 아니라 고정층, 유동층 반응기 및 슬러리 반응기 상에서 합성가스로부터 메탄올을 제조하기 위한 전환 반응에 활용될 수 있다.

[73]

발명의 실시를 위한 형태

[74] 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[75]

[76] [실시예 1]

[77] 합성가스로부터 메탄올을 합성하기 위한 촉매는 다음과 같은 공침법을 이용하여 제조하였다.

[78] 먼저, 지지체인 세륨-지르코늄산화물은 졸-겔법에 의해 제조하였다.

[79] 우선 60 ℃에서 구연산(Citric acid) 12.06 g과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol) 14.32 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 세륨 전구체로 사용한 세륨나이트레이트 수화물($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 2.50 g을 30 ml 이하의 최소량의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후, 미리 제조된 구연산(Citric acid)과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 A를 준비하였다. 이때, 구연산은 칼슘 몰수의 10배이며, 에틸렌글리콜은 칼슘 몰수의 40배로 사용하였다. 같은 방법으로 60 ℃에서 구연산(Citric acid) 213.01 g과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol) 252.89 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 지르코늄(IV) 옥시클로라이드 전구체($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 23.56 g을 30 ml 이하의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산(Citric acid)과 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 B를 준비하였다. 상기 용액 A와 B를 혼합하여 60 ℃에서 30분 동안 교반시켜 준 후, 용액을 120 ~ 130 ℃에서 5 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하였다. 상기 제조된 졸 상태의 물질은 5 ℃/min의 승온속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 1시간 동안 유지시켰으며, 지지체의 표면적을 최대한 살리기 위해서 400 ℃에서는 2시간 동안 유지시켰으며, 최종 온도는 500 ℃에서 4시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때, 상기 지지체의 조성은 금속기준 8중량%Ce-92중량%Zr이었으며 비표면적은 164.5 m^2/s 이었다.

[80] 상기 제조된 분말상의 세륨-지르코늄산화물 지지체 0.8 g을 사용하고, 구리, 아연 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.51 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.03 g 및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 2.78 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 이때의 용액의 pH 5.1였다. 또한, 침전제로는 탄산나트륨 5.52 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였으며, 이때 pH는 10.2였다.

[81] 2000 mL 플라스크에서 70 ℃ 하에서, 3 차 증류수에서 슬러리상인 세륨-지르코늄산화물 200 mL에, 상기에서 제조된 금속 혼합용액과 침전제 용액을 동시에 천천히 주입하여 최종 pH를 7.5 ~ 8.0으로 유지하였다. 이때, 상기 혼합 용액은 70 ℃의 온도에서 3시간 정도 교반하였으며, 제조된 촉매(CuZnAl/Ce

$_{0.08}Zr_{0.92}Ox$)는 2000 mL의 3차 증류수로 3회 이상 세척하고 필터링한 후에 100 ℃, 12시간 이상 건조하여 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매를 제조하였으며 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 94.1 m^2/s 이었다.

[82] 이후에 촉매의 활성 실험을 위하여 촉매 사이즈를 1.2 mm ~ 2.0 mm의 펠렛으로 제조하고 300 ℃에서 5시간 공기 분위기하에서 소성한 후에 반응기에 도입하였다. 소성 후의 촉매 상에서 Cu-Zn-Al계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 53.9 중량%, ZnO 27.6 중량%와 Al_2O_3 18.5 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al계 산화물의 중량비는 5 배였다.

[83] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[84]

[85] [실시예 2]

[86] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 구리, 아연, 알루미늄 및 지르코늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.88 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.23 g, 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 1.38 g 및 지르코늄(IV) 옥시클로라이드수화물($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 0.28 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.43 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매(CuZnAl-Zr/$Ce_{0.08}Zr_{0.92}Ox$)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 메탄올 합성 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매상에서 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 57.6 중량%, ZnO 29.5 중량%, Al_2O_3 9.2 중량%와 ZrO_2 3.7 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 123.0 m^2/g 이었다.

[87] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음의 표 2에 나타내었다.

[88]

[89] [실시예 3]

[90] 지지체인 세륨-지르코늄산화물은 졸-겔법에 의해 제조하였는데, 실시예 1에서의 세륨과 지르코늄의 조성을 달리하였다.

[91] 우선, 60 ℃에서 구연산 12.06 g과 에틸렌글리콜 14.32 g을 교반하면서 30분

동안 녹인 다음, 세륨 전구체로 사용한 세륨나이트레이트 수화물 ($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 2.50 g을 30 ml 이하의 최소량의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산 과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 A를 준비하였다. 이때, 구연산은 칼슘 몰수의 10배이며, 에틸렌글리콜은 칼슘 몰수의 40배로 사용하였다. 같은 방법으로 60℃에서 구연산 104.96 g과 에틸렌글리콜 124.61 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 지르코늄(IV) 옥시클로라이드 전구체($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 11.61 g을 30 ml 이하의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 B를 준비하였다. 용액 A와 B를 혼합하여 60 ℃에서 30분 동안 교반시켜준 후 용액을 120 ~ 130 ℃에서 5 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하였다. 상기 제조된 졸 상태의 물질은 5 ℃/min의 승온속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 1시간 동안 유지시켰으며, 지지체의 표면적을 최대한 살리기 위해서 400 ℃에서는 2시간 동안 유지시켰으며, 최종 온도는 500 ℃에서 4시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때, 상기 지지체의 조성은 금속기준 15중량%Ce-85중량%Zr이었으며, 이때 지지체의 비표면적은 115.1 m^2/g 이었다.

[92] 촉매의 제조는 상기 제조된 세륨-지르코늄 지지체 0.8g을 사용하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 구리, 아연, 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.51 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.03 g, 및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 2.78 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.52 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매($CuZnAl/Ce_{0.15}Zr_{0.85}Ox$)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매상에서 Cu-Zn-Al계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 53.9 중량%, ZnO 27.6 중량%와 Al_2O_3 18.5 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 98.4 m^2/g 이었다.

[93] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/cm^2, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[94]

[95] [실시예 4]

[96] 지지체인 세륨-지르코늄산화물은 졸-겔법에 의해 제조하였는데, 실시예 1에서의 세륨과 지르코늄의 조성을 달리하였다.

[97] 우선, 60 ℃에서 구연산 12.06 g과 에틸렌글리콜 14.32 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 세륨전구체로 사용한 세륨나이트레이트 수화물($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2$

O) 2.50 g을 30 ml 이하의 최소량의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 A를 준비하였다. 이때, 구연산은 칼슘 몰수의 10배이며, 에틸렌글리콜은 칼슘 몰수의 40배로 사용하였다. 같은 방법으로 60℃에서 구연산 351.93 g과 에틸렌글리콜 417.82 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 지르코늄(IV) 옥시클로라이드 전구체($ZrCl_2O{\cdot}8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 38.92 g을 30 ml 이하의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 B를 준비하였다. 용액 A와 B를 혼합하여 60 ℃에서 30분 동안 교반시켜 준 후 용액을 120 ~ 130 ℃에서 5 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하였다. 상기 제조된 졸 상태의 물질은 5 ℃/min의 승온속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 1시간 동안 유지시켰으며, 지지체의 표면적을 최대한 살리기 위해서 400 ℃에서는 2시간 동안 유지시켰으며, 최종 온도는 500 ℃에서 4시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때, 상기 지지체의 조성은 금속기준 5중량%Ce-95중량%Zr이었으며 이때 지지체의 비표면적은 118.6 m^2/g 이었다.

[98] 촉매의 제조는 상기 제조된 세륨-지르코늄 지지체 0.8 g을 사용하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 구리, 아연 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2{\cdot}H_2O$) 5.51 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2{\cdot}2H_2O$) 3.03 g, 및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) 2.78 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.52 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매($CuZnAl/Ce_{0.05}Zr_{0.95}Ox$)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매상에서 Cu-Zn-Al계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 53.9 중량%, ZnO 27.6 중량%와 Al_2O_3 18.5 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 93.5 m^2/g 이었다.

[99] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[100]

[101] [비교예 1]

[102] 상기 실시예 1과는 달리 비교예 1에서는 지지체를 사용하지 않았다.

[103] 구리, 아연 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2{\cdot}H_2O$) 5.92 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2{\cdot}2H_2O$) 3.25 g 및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) 1.85 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.46 g을 600 mL의

3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매(CuZnAl)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매상에서 Cu-Zn-Al계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 58.0 중량%, ZnO 29.6 중량%와 Al_2O_3 12.4 중량%이었으며, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 106.9 m^2/g 이었다.

[104] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[105]

[106] [비교예 2]

[107] 상기 실시예 1과 달리, 비교예 2에서는 지지체로 비표면적 350 m^2/g으로 매우 큰 알루미나(Al_2O_3, high surface alumina) 0.8 g을 사용하였고, 구리, 아연, 알루미늄 및 지르코늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.88 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.23 g, 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 1.38 g 및 지르코늄(IV) 옥시클로라이드수화물($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 0.28 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.43 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매(CuZnAl-Zr/Al_2O_3)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매 상에서 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 57.6 중량%, ZnO 29.5 중량%, Al_2O_3 9.2 중량%와 ZrO_2 3.7 중량%이었으며, 알루미나 지지체에 대하여 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 117.8 m^2/g 이었다.

[108] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[109]

[110] [비교예 3]

[111] 상기 실시예 1과 달리, 비교예 3에서는 지지체로 KANTO사의 산화지르코늄(ZrO_2) 0.8 g을 사용하였고, 구리, 아연, 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.51 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.03 g,및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 2.78 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨

5.52 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의 숙성시간을 거쳐 촉매($CuZnAl/ZrO_2$)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매 상에서 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 53.9 중량%, ZnO 27.6 중량%, Al_2O_3 18.5 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 68.4 m^2/g 이었다.

[112] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/cm^2, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[113]

[114] [비교예 4]

[115] 지지체인 세륨-지르코늄산화물은 졸-겔법에 의해 제조하되, 상기 실시예 1에서의 세륨과 지르코늄의 조성을 달리하였다.

[116] 우선 60 ℃에서 구연산 12.06 g과 에틸렌글리콜 14.32 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 세륨전구체로 사용한 세륨나이트레이트 수화물($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 2.50 g을 30 ml이하의 최소량의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 A를 준비하였다. 이때, 구연산은 칼슘 몰수의 10배이며, 에틸렌글리콜은 칼슘 몰수의 40배로 사용하였다. 같은 방법으로 60 ℃에서 구연산 18.5 g과 에틸렌글리콜 22.0 g을 교반하면서 30분 동안 녹인 다음, 지르코늄(IV) 옥시클로라이드 전구체($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$; zirconium(IV) oxychloride octahydrate) 2.05 g을 30 ml 이하의 물에 녹여 완전히 용해시킨 후 미리 제조된 구연산과 에틸렌글리콜의 혼합 용액에 천천히 첨가하여 용액 B를 준비하였다. 용액 A와 B를 혼합하여 60 ℃에서 30분 동안 교반시켜준 후, 용액을 120 ~ 130 ℃에서 5 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하였다. 상기 제조된 졸 상태의 물질은 5 ℃/min의 승온속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 1시간 동안 유지시켰으며, 지지체의 표면적을 최대한 살리기 위해서 400 ℃에서는 2시간 동안 유지시켰으며, 최종 온도는 500 ℃에서 4시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때, 상기 지지체의 조성은 금속기준 50중량%Ce-50중량%Zr이었으며, 이때 지지체의 비표면적은 134.6 m^2/g 이었다.

[117] 촉매의 제조는 상기 제조된 세륨-지르코늄 지지체 0.8 g을 사용하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 구리, 아연, 및 알루미늄 전구체로는 아세트산구리수화물($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$) 5.51 g, 아세트산아연수화물($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) 3.03 g, 및 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 2.78 g을 600 mL의 3차 증류수에 동시에 녹인 금속 혼합용액을 준비하였으며, 침전제로는 탄산나트륨 5.52 g을 600 mL의 3차 증류수에 녹인 용액을 사용하였다. 공침 후 3시간의

숙성시간을 거쳐 촉매($CuZnAl/Ce_{0.5}Zr_{0.5}Ox$)를 제조하고, 필터링과 세척 과정을 거친 후에 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때, 소성 후의 촉매 상에서 Cu-Zn-Al계 산화물의 조성은 메탈옥사이드 기준으로 CuO 53.9 중량%, ZnO 27.6 중량%와 Al_2O_3 18.5 중량%이었으며, 세륨-지르코늄산화물에 대하여 Cu-Zn-Al계 산화물의 중량비는 5 배이고, 최종 메탄올 합성 촉매의 비표면적은 109.5 m^2/g 이었다.

[118] 반응을 시작하기 전에 250 ℃의 수소분위기 하에서 4시간 환원 처리한 후에, 반응온도 250 ℃와 반응압력 50 kg/㎠, 공간속도 4000 h^{-1}의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소의 몰 비를 33.3% : 66.7%의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 반응을 수행하였으며, 그 결과는 반응 8시간에서 14시간 사이의 정상상태의 CO 전환율과 선택도를 평균하여 다음 표 2에 나타내었다.

[119]

[120] 표 2

구 분	CO 전환율 (몰%)	카본선택도[MeOH/DME /CO_2/기타]	부산물 발생량(수율 %) *	비표면적(m^2/g)
실시예 1	36.0	96.2/2.4/0.0/1.4	1.4	94.1
실시예 2	36.1	96.2/2.2/0.0/1.6	1.4	123.0
실시예 3	35.3	96.6/2.0/0.0/1.4	1.2	98.4
실시예 4	35.8	96.1/2.7/0.0/1.2	1.4	93.5
비교예 1	26.8	91.5/3.6/0.0/4.9	2.3	106.9
비교예 2	55.3	55.0/37.1/6.4/1.5	24.9	117.8
비교예 3	39.9	90.3/3.5/3.9/2.3	3.9	68.4
비교예 4	38.3	89.0/7.8/1.2/2.0	4.2	109.5
* 부산물은 DME, CO2와 기타성분(고비점 알코올 및 하이드로카본)을 포함함				

[121]

[122] 상기 표 2에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물 상에서 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물을 공침하여 제조된 촉매를 사용하는 경우(실시예 1 ~ 4)에는 합성가스로부터 메탄올의 전환 반응에서 메탄올의 선택성 및 촉매의 안정성을 증가시킬 수 있는 촉매계를 발명할 수 있었다.

[123] 또한, 비교예 1 ~ 4는 본 발명의 세륨-지르코늄산화물이 아닌 다른 종류의 지지체를, 또는 지지체를 사용하지 않은 메탄올 촉매의 반응 결과를 나타낸 것이다. 지지체를 사용하지 않은 Cu-Zn-Al 촉매를 사용한 비교예 1의 경우에는 이산화탄소가 생성되지 않았지만, 낮은 전환율과 부산물들이 다량 생성되는 것으로 확인되었다. 비교예 2는 지지체로서 고비표면적의 알루미나를 지지체로

사용하고 공침시 지르코늄이 첨가된 촉매인데, 이 촉매는 알루미나의 산점 때문에 생성된 메탄올이 다음 단계인 디메틸에테르로의 탈수반응이 진행되어 전환율은 실시예들에 비해 매우 높지만, 다량의 디메틸에테르와 이산화탄소가 생성되어 원하는 메탄올의 수율에는 미치지 못한다. 비교예 3의 경우에는 메탄올 합성반응에서 지지체나 첨가제로서 이미 널리 알려져 있는 KANTO사의 지르코니아를 지지체로 사용한 촉매인데, 일산화탄소의 전환율과 메탄올의 수율은 실시예 촉매들보다 매우 높은 값을 얻었다. 하지만 생성물들의 선택도를 살펴보면, 메탄올의 선택도가 90.3%로서 9.7%의 부산물들이 생성되었다. 비교예 4의 경우에는 본 발명에서 제시하는 Ce/Zr비가 아닌 지지체를 사용한 경우로서 촉매의 지지체로서 세륨-지르코늄산화물에서의 세륨과 지르코늄의 질량비는 1:1이였으며 부산물의 생성이 실시예와 비교하여 증가하였다. 본 발명에서는 생성물 중에서 부산물로 생성되는 DME, 이산화탄소 및 탄화수소의 수율이 2% 미만인 촉매를 개발하여 메탄올 합성공정의 카본 효율 증대 및 촉매의 안정성을 향상하기 위한 것으로서 비교예 3와 4의 결과와 같이 부산물이 다량 생성되는 경우에는 반응물의 손실을 야기시키므로 메탄올 합성공정에는 적합하지 않게 된다. 상기 결과로부터 세륨-지르코늄산화물은 메탄올 합성 촉매의 지지체로 충분히 사용이 가능하지만 세륨의 함량이 너무 높으면 지지체의 산점이 증가하여 다량의 부산물이 생성되는 단점이 있다. 따라서, 지르코늄에 대한 세륨의 적절한 함량이 필요한 것으로 확인할 수 있었다.

[124] 반면에, 실시예 1과 2에서는 촉매는 지지체로서 세륨-지르코늄산화물을 사용하였는데, 세륨과 지르코늄 금속의 중량비는 8:92였다. 그 결과, 공침할 때 첨가제로서 지르코늄을 넣어주면 0.1%의 전환율이 상승하였으나 메탄올의 선택성은 변하지 않았다.

[125] 도 1에는 실시예 1과 2, 그리고 비교예 1에 대한 메탄올 합성반응의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이, 세륨-지르코늄산화물의 지지체는 촉매의 안정성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 확인할 수 있었다.

[126] 이상의 결과로부터, 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물과, Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물을 공침하여 사용하는 경우에는 다른 지지체 또는 지지체를 사용하지 않을 경우보다 반응 중에 생성되는 탄화수소화합물, 디메틸에테르 및 이산화탄소와 같은 부산물들의 생성이 억제되어 메탄올 합성 반응공정의 카본이용 효율 증대 및 분리비용의 감소에 의한 효율적인 공정의 구성이 가능한 장점이 있다.

[127]

산업상 이용가능성

[128] 본 발명에서 제시하는 신규의 촉매계는 기존에 보고된 Cu-Zn-Al 촉매계와 비교하여 부산물의 생성이 크게 감소하여 카본 이용 효율이 증가함과 동시에 분리공정의 효율을 증대하고 촉매의 장기성능이 우수한 장점을 지니고

있으므로 합성가스로부터 메탄올을 경제적으로 제조할 수 있는 방법이 될 수 있다. 본 발명에서 제시한 졸-겔법에 의해 제조된 세륨-지르코늄산화물을 지지체로 사용하여 제조된 촉매는 반응물인 일산화탄소의 원-패스 전환율을 증대와 함께 부산물의 생성을 최소화할 수 있어서 분리 비용 감소와 함께 카본 이용 효율의 증대가 가능하여 경제적인 메탄올 합성공정을 구성할 수 있는 장점을 지니고 있다.

청구범위

[청구항 1] 세륨-지르코늄산화물 지지체에 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물이 함유된 것을 특징으로 하는 메탄올 합성용 촉매.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 Cu-Zn-Al계 산화물 또는 또는 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물은, 세륨-지르코늄산화물 지지체에 대하여 0.1~10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 메탄올 합성용 촉매.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 Cu-Zn-Al계 산화물은 CuO 40 ~ 60 중량%, ZnO 20 ~ 35 중량% 및 Al_2O_3 5 ~ 40 중량%를 함유하고,
상기 Cu-Zn-Al-Zr계 산화물은 CuO 40 ~ 60 중량%, ZnO 25 ~ 35 중량%, Al_2O_3 5 ~ 20 중량% 및 ZrO_2 1 ~ 10 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 메탄올 합성용 촉매.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 세륨-지르코늄산화물 지지체의 금속 중량비가 $0.02 < Ce/Zr < 0.5$로 유지되는 것을 특징으로 하는 메탄올 합성용 촉매.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 메탄올 합성용 촉매의 비표면적은 50 ~ 250 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 메탄올 합성용 촉매.

[청구항 6] 비표면적이 100 ~ 300 ㎡/g인 세륨-지르코늄산화물을 졸-겔 방법으로 메탄올 합성용 지지체를 제조하는 1단계와;
세륨-지르코늄산화물이 함유된 현탁 수용액에, 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미나 전구체의 금속 혼합물과, 염기성 침전제를 가하고 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침, 숙성하여 형성된 침전물을 여과, 세척 및 200 ~ 600 ℃ 범위에서 소성하는 2단계
를 포함하여 이루어진 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 제조방법.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 지지체 제조는
구연산 및 에틸렌글리콜 용액에, 물에 용해된 세륨 전구체 및 지르코늄 전구체를 첨가하는 1단계와;
혼합된 용액을 50 ~ 100 ℃에서 교반시킨 후, 120 ~ 130 ℃에서 5 ~ 10 시간 동안 가열시켜 주어 용액에 포함된 물을 완전히 제거하여 졸을 제조하는 2단계와;
제조된 졸을 3 ~ 7 ℃/min의 승온 속도로 100, 150, 200, 300 ℃에서 각각 0.5 ~ 2시간 동안 유지하고 400 ℃에서는 2 ~ 10시간 동안

유지하고, 최종적으로 500 ℃에서 3 ~ 5 시간 동안 소성하는 3단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 제조방법.

[청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 금속 혼합물에 IVB 및 란탄계 중에서 선택된 단일 금속 또는 2종 이상의 혼합 금속을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 제조방법.

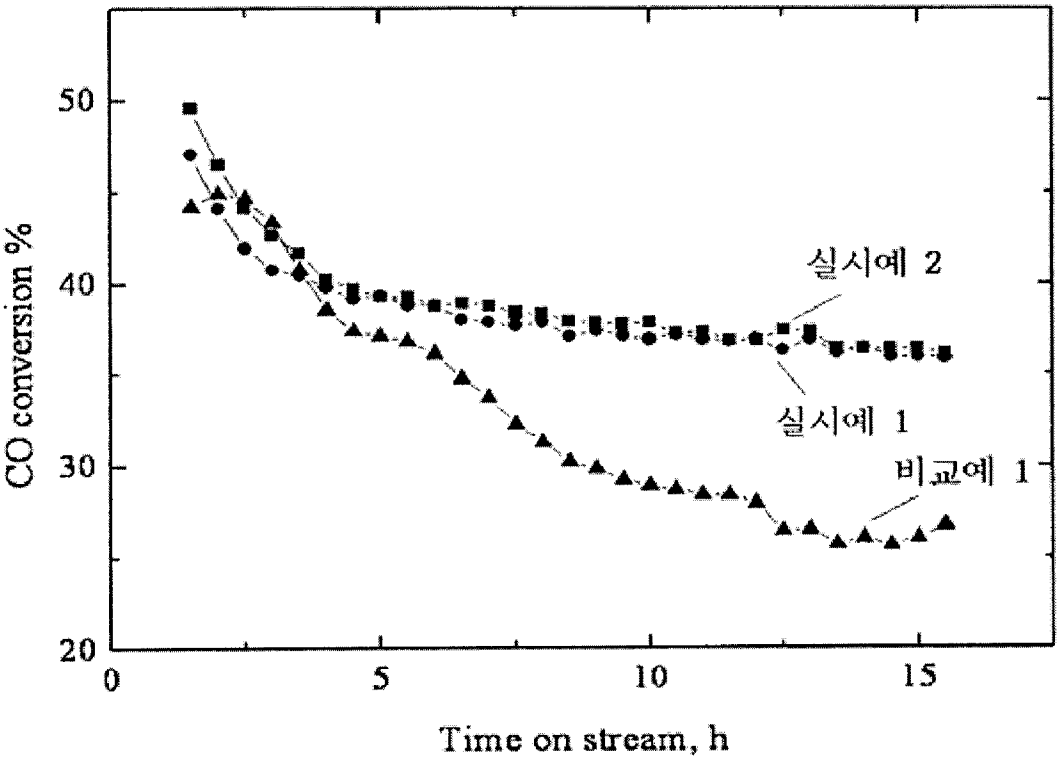
[청구항 9] 제 6 항에 있어서,
상기 금속 혼합물에 추가로 지르코늄 전구체가 포함되며, 상기 금속 전구체는 금속의 아세트산염 및 질산염 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 제조방법.

[청구항 10] 제 6 항에 있어서,
상기 염기성 침전제는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산암모늄 및 탄산수소나트륨 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 메탄올 합성용 촉매 제조방법.

[청구항 11] 합성가스로부터 메탄올을 합성하는 방법에 있어서,
청구항 1 내지 5 중에서 선택된 어느 한 항의 촉매를 사용하여 합성가스로부터 메탄올을 합성하는 것을 특징으로 하는 메탄올 합성방법.

[청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 합성 반응은 반응 온도 200 ~ 400 ℃, 반응 압력 30 ~ 60 kg/㎠, 공간속도 1000 ~ 10000 h^{-1}에서 수행하는 것을 특징으로 하는 메탄올 합성방법.

[Fig. 1]


50
40
30
20
0
5
10
15
CO conversion %
Time on stream, h
실시예 2
실시예 1
비교예 1