



등록특허 10-2312740



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월14일

(11) 등록번호 10-2312740

(24) 등록일자 2021년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/18 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)

C07C 29/48 (2006.01) *C07C 31/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/181 (2019.01)

B01J 37/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0166755

(22) 출원일자 2019년12월13일

심사청구일자 2019년12월13일

(65) 공개번호 10-2021-0075543

(43) 공개일자 2021년06월23일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130045899 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이상엽

서울특별시 양천구 목동서로 100, 318동 501호(목동, 목동신시가지아파트3단지)

이혜성

서울특별시 성북구 동소문로 284, 2303호(하월곡동, 길음 서희스타힐스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 9 항

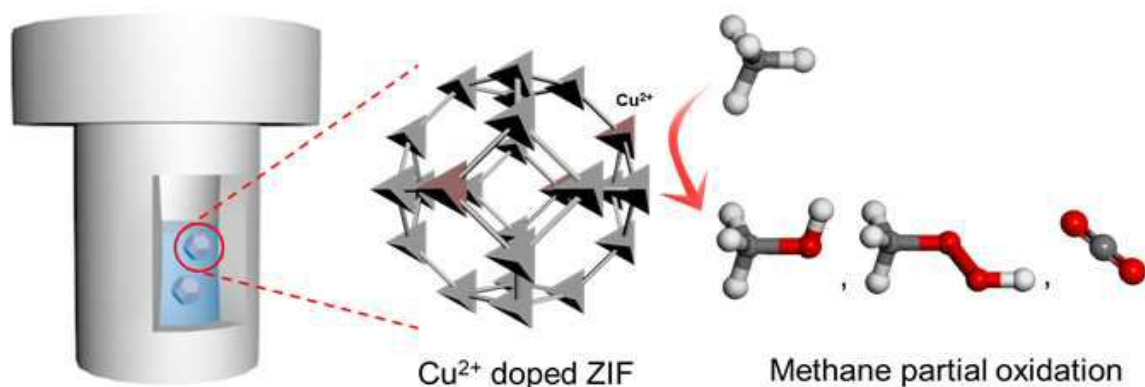
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 메탄 산화촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄 산화촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(ZIF)의 내부에 존재하는 이미다졸에 구리 이온이 배위결합되어 형성된 구조체를 제조하고, 이를 이용하여 메탄이 포름산으로 과산화되지 않고 메탄올로의 선택적 부분산화에 대해 우수한 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 메탄 산화촉매로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 29/48 (2013.01)

C07C 31/04 (2013.01)

B01J 2231/70 (2013.01)

B01J 2531/26 (2013.01)

(72) 발명자

김창준

경상북도 영주시 남간로71번길 10, 102동 308호(휴천동, 세영첼시빌)

조정현

서울특별시 강동구 아리수로50길 50, 217동 1501호(고덕동, 래미안힐스테이트고덕)

이채명

광주광역시 남구 용대로 180-8, 101동 508호(방림동, 금호맨션)

김한비

경기도 성남시 분당구 중앙공원로 17, 325동 2301호(서현동, 시범단지한양아파트)

주지원

대전광역시 유성구 배울로 114, 1107동 1303호(용산동, 대덕테크노밸리11단지아파트)

김민섭

경기도 평택시 평남로 865, 111동 1503호(비전동, 평택 비전동 효성백년가약)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165077
과제번호	20173010041930
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	수소충전소용 대용량 수소제조장치 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	제이엔케이히터(주)
연구기간	2019.05.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072878
과제번호	2018M3D3A1A01055742
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	양친성 펩타이드 조립체 기반 MMO 모방 촉매 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133904
과제번호	2021M3D3A1A01079478
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	금속-유기물 구조체 기반 MMO 모방 촉매 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.04.01 ~ 2021.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체; 및

상기 금속-유기 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 배위결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 산화촉매로서,

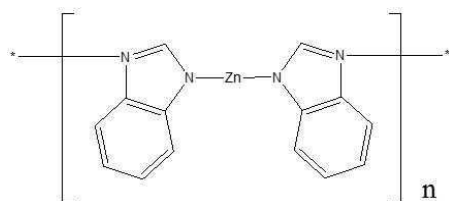
상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체의 아연과 구리 이온의 몰비는 1 : 0.03 내지 0.17이고,

상기 금속-유기 구조체 대비 구리 이온의 함량은 0.1 내지 0.2 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 이며,

상기 금속-유기 구조체의 직경은 50 내지 60 nm이며,

상기 메탄 산화촉매는 직경 1 내지 3 μm 의 사각형 판상 결정인 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매.

[화학식 1]



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

메탄, 산화제 및 제1항에 따른 메탄 산화촉매를 반응시켜 메탄올을 선택적으로 합성하는 단계를 포함하는 메탄의 부분산화 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산화제는 상기 메탄 산화촉매 20 mg을 기준으로 0.01 내지 5 M의 비율로 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 메탄의 부분산화 방법.

청구항 8

(a) 아연 전구체와 제1 유기용매를 혼합한 제1 혼합용액, 및 벤즈이미다졸과 제2 유기용매를 혼합한 제2 혼합용액을 수득하는 단계,

(b) 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 하기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체를 수득하는 단

계, 및

(c) 상기 수득한 금속-유기 구조체 및 구리 이온 전구체를 증류수 하에서 혼합하는 단계를 포함하는 메탄 산화촉매의 제조방법으로서,

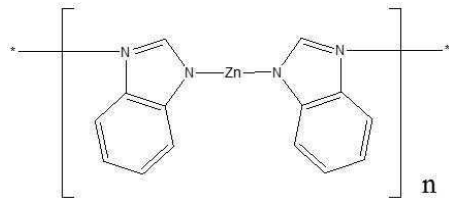
상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체의 아연과 구리 이온의 몰비는 1 : 0.03 내지 0.17이고,

상기 금속-유기 구조체 대비 구리 이온의 함량은 0.1 내지 0.2 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 이며,

상기 금속-유기 구조체의 직경은 50 내지 60 nm이며,

상기 메탄 산화촉매는 직경 1 내지 3 μm 의 사각형 판상 결정인 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 이소프로판올, 메탄올 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아연 전구체는 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 브롬화물(bromide), 요오드화물(iodide), 아질산염(nitrite), 황산염(sulfate), 아세트산염(acetate), 아황산염(sulfite), 아세틸아세토네이트염(acetylacetoante), 수산화물(hydroxide) 및 이들의 수화물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 구리 이온 전구체는 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 브롬화물(bromide), 요오드화물(iodide), 아질산염(nitrite), 황산염(sulfate), 아세트산염(acetate), 아황산염(sulfite), 아세틸아세토네이트염(acetylacetoante), 수산화물(hydroxide) 및 이들의 수화물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상온에서 1 내지 100 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는 상온에서 1 내지 100 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메탄 산화촉매의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄 산화촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(ZIF, Zeolitic Imidazolate Framework)의 내부에 존재하는 이미다졸에 구리 이온이 배위결합되어 형성된 구조체를 제조하고, 이를 이용하여 메탄이 포름산으로 과산화되지 않고 메탄올로의 선택적 부분산화에 대해 우수한 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 메탄 산화촉매로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 천연가스를 유용 산물로 전환하는데 있어 높은 선택성과 수율을 가진 탄화수소의 산화반응 촉매의 개발은 필수적이다. 그러나, 강한 C-H 결합을 산화시키는데 있어 높은 수율과 선택성을 함께 보유하는 촉매의 개발은 어려운 실정이다. 그 해결방안으로 온화한 조건에서 메탄올로의 높은 선택성을 보장해주는 산화촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0003] 특히, 메탄의 산화반응은 산업에 있어 중요한 반응이다. 종래 메탄을 고온에서 합성가스로 분해한 후, 이를 다시 메탄올로 전환하는 반응은 두 단계로 진행되어 많은 에너지가 소모되기 때문에 낮은 온도에서 메탄을 직접적으로 부분산화를 시키려는 연구가 진행되고 있다.

[0004] 그러나 메탄의 강한 C-H 결합을 활성화시키기 위해서는 높은 에너지가 필요하기 때문에 전환이 어렵고, 가능하더라도 생성물인 메탄올의 C-H 결합이 더 약하여 포름산 등으로 과산화되는 문제점을 가지고 있다.

[0005] 따라서, 이를 해결하기 위하여, 메탄이 산화되는 조건에서 메탄올이 과산화되지 않고 안정적으로 생성될 수 있는 산화촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 등록특허 공보 제10-0343550호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 등록특허 공보 제10-1800676호

발명의 내용

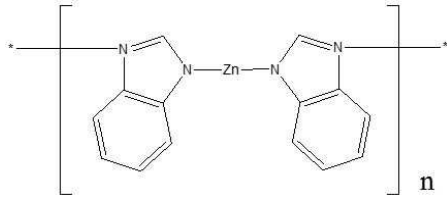
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 제올리틱 이미다졸레이트 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 구리 이온이 배위결합되어 형성된 구조체를 제조하고, 이를 이용하여 메탄이 포름산으로 과산화되지 않고 메탄올로의 선택적 부분산화에 대해 우수한 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 메탄 산화촉매로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체; 및 상기 금속-유기 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 배위결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 산화촉매에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 n은 1 내지 100,000의 자연수이다.

[0012] 본 발명의 다른 측면은 메탄, 산화제 및 본 발명에 따른 메탄 산화촉매를 반응시켜 메탄올을 선택적으로 합성하는 단계를 포함하는 메탄의 부분산화 방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 아연 전구체와 제1 유기용매를 혼합한 제1 혼합용액, 및 벤즈이미다졸과 제2 유기용매를 혼합한 제2 혼합용액을 수득하는 단계, (b) 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체를 수득하는 단계, 및 (c) 상기 수득한 금속-유기 구조체 및 구리 이온 전구체를 증류수 하에서 혼합하는 단계를 포함하는 메탄 산화촉매의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 제올리틱 이미다졸레이트 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 구리 이온이 배위결합되어 형성된 구조체를 제조하고, 이를 이용하여 메탄이 포름산으로 과산화되지 않고 메탄올로의 선택적 부분산화에 대해 우수한 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 메탄 산화촉매로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 메탄 산화촉매의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 실시예 1로부터 제조된 메탄 산화촉매의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은 실시예 1로부터 제조된 메탄 산화촉매의 촉매반응 전(CuZIF_before)과 후(CuZIF_after) 및 비교예 1의 아연-이미다졸 구조체(ZIF)의 X-선 회절분석법(XRD) 분석 결과 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따른 메탄 산화촉매의 구리 이온 전구체 첨가량에 따른 촉매 활성 결과 그래프이다[x축은 ZIF-7 20 mg에 대한 Cu 이온 전구체 함량(μmol)].

도 5는 실시예 1에 따른 메탄 산화촉매 대비 산화제의 첨가량에 따른 촉매 활성 결과 그래프이다.

도 6은 실시예 1에 따른 메탄 산화촉매의 산화반응 온도에 따른 촉매 활성 결과 그래프이다[x축은 과산화수소의 몰농도(M)].

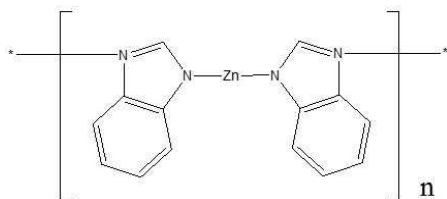
도 7은 실시예 1에 따른 메탄 산화촉매의 산화반응 시간에 따른 촉매 활성 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체; 및 상기 금속-유기 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 배위결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 산화촉매에 관한 것이다(도 1 참조).

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기 n은 1 내지 100,000의 자연수이다.

- [0021] 상기 화학식 1의 반복단위 n 은 1 이상의 자연수일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 100,000의 자연수일 수 있다.
- [0022] 메탄의 산화반응은 산업에 있어 중요한 반응이다. 종래 메탄을 고온에서 합성가스로 분해한 후, 이를 다시 메탄올로 전환하는 반응은 두 단계로 진행되어 많은 에너지가 소모되기 때문에 낮은 온도에서 메탄을 직접적으로 부분산화할 수 있도록 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 메탄의 강한 C-H 결합을 활성화시키는데 있어 높은 에너지가 필요로 하여 전환이 어렵고, 가능하더라도 생성물인 메탄올의 C-H 결합이 더 약하여 포름산 등으로 과산화되는 문제점을 가지고 있다. 그 해결방안으로 메탄이 산화되는 조건에서 메탄올이 과산화되지 않고 안정적으로 생성될 수 있는 산화촉매에 대한 개발이 요구되고 있다. 이에 따라, 본 발명에서는 아연과 이미다졸이 반복되는 결정인 ZIF의 결합 부분에 존재하는 이미다졸기를 전자공여체로 사용하여 이를 구리 이온에 배위결합한 메탄 산화촉매를 제공함으로써, 메탄이 과산화되지 않고 메탄올로의 부분산화에 우수한 선택성을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 장점이 있다.
- [0023] 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체는 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(ZIF)로서 아연과 이미다졸이 반복되는 결정을 의미하며 제올라이트와 비슷하게 많은 기공을 갖는 특징이 있다. 완전한 결정이 되지 못하고 결함을 가질 수 있어 이미다졸기가 물과의 계면에 노출될 수 있다는 특징이 있으며, 금속 이온이 결합할 수 있다. 또한 이미다졸의 2, 4, 5번의 치환기에 의해 소수성(hydrophobic)을 띠는 특징이 있다.
- [0024] 상기 화학식 1의 ZIF 결정은 이미다졸 유도체인 벤즈이미다졸과 아연을 포함한다. 아연과 벤즈이미다졸은 아연-질소의 배위결합을 통해 연결된다. 이때, 이미다졸 작용기가 전자공여체로 역할을 하여 아연과 구리 이온에 대해 리간드로 작용할 수 있다.
- [0025] 이미다졸은 생물 내에서 금속과 결합을 잘 하는 것으로 알려져 있다. 결합에 노출된 이미다졸과 구리 이온을 결합시킴으로써, 메탄의 부분 산화촉매로 작용할 수 있는 부위를 기공들에 형성하여 반응속도를 향상시킬 수 있다. 또한 이렇게 합성된 산화촉매는 마이크로미터 크기를 갖는 결정이기 때문에 수집이 가능하고 재사용이 가능한 촉매로 사용될 가능성을 가지고 있다.
- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체의 아연과 구리 이온의 몰비(Zn : Cu)는 1 : 0.03 내지 0.17, 바람직하게는 1 : 0.03 내지 0.15, 보다 바람직하게는 1 : 0.03 내지 0.09, 가장 바람직하게는 1 : 0.03 내지 0.07일 수 있다.
- [0027] 다른 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 구조체 대비 구리 이온의 함량은 0.01 내지 1 $\mu\text{mol}/\text{mg}$, 구체적으로는 0.05 내지 0.8 $\mu\text{mol}/\text{mg}$, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.5 $\mu\text{mol}/\text{mg}$, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 0.2 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 일 수 있다.
- [0028] 특히, 상기 0.1 내지 0.2 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 의 범위에서는, 일부 과산화가 발생하는 범위 밖의 경우와 달리 메탄이 포름산으로 전혀 과산화되지 않을 뿐만 아니라, 상기 범위를 벗어나는 경우에 비하여 메탄이 포름산 및 이산화탄소로 과산화되는 양이 현저히 낮은 촉매활성을 보임을 확인하였다.
- [0029] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 구조체의 직경은 10 내지 200 nm, 구체적으로는 20 내지 100 nm, 보다 구체적으로는 30 내지 80 nm, 더욱 구체적으로는 50 내지 60 nm일 수 있으며, 또한, 상기 메탄 산화촉매는 직경 0.1 내지 50 μm , 구체적으로는 0.2 내지 30 μm , 보다 구체적으로는 0.5 내지 10 μm , 더욱 구체적으로는 1 내지 3 μm 의 사각형 판상 결정일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면은 메탄, 산화제 및 본 발명에 따른 메탄 산화촉매를 반응시켜 메탄올을 선택적으로 합성하는 단계를 포함하는 메탄의 부분산화 방법에 관한 것이다.
- [0031] 일반적으로 메탄은 강한 C-H 결합을 가져 이를 산화시키기 위해서는 높은 수율과 선택성을 보유하는 촉매가 필요한데, 본 발명에 따르면 메탄 산화 효소로 널리 알려진 미립자 메탄 모노옥시게나제(particulate methane monooxygenase)의 활성화 부위와 유사한 산화촉매를 사용하여 메탄을 우수한 효율로 산화시킬 수 있다.
- [0032] 하나의 예로서, 상기 산화촉매는 이미다졸을 포함하는 ZIF 결정에 구리 이온을 배위결합시킨 구조를 가져 천연 산화효소의 활성화 부위와 유사한 구조를 형성하여 메탄의 산화반응에 효과적인 촉매 역할을 할 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 고압 반응기 내에 본 발명에 따른 메탄 산화촉매 및 산화제를 투입하고, 메탄 가스를 10 내지 50 bar, 보다 구체적으로는 20 내지 40 bar, 더욱 구체적으로는 25 내지 35 bar의 압력으로 고압 반응기를 채운 후 10 내지 240 분, 보다 구체적으로는 20 내지 120 분, 더욱 구체적으로는 25 내지 35 분 동안 반응시킬 수 있다.

[0034] 특히, 산화반응 시간이 길어질수록 메탄올의 수득량은 증가하나, 과산화되는 이산화탄소의 수득량이 현저히 증가하므로, 25 내지 35 분 동안 산화반응을 수행하는 것이 바람직함을 확인하였다.

[0035] 또한, 그 반응온도는 10 내지 100 ℃, 보다 구체적으로는 30 내지 90 ℃, 더욱 구체적으로는 50 내지 70 ℃일 수 있으며, 특히, 상기 50 내지 70 ℃의 반응온도에서는 높은 메탄올 수득량을 보이면서 낮은 포름산 및 이산화탄소 수득량을 나타내어, 가장 우수한 촉매활성을 보임을 확인하였다.

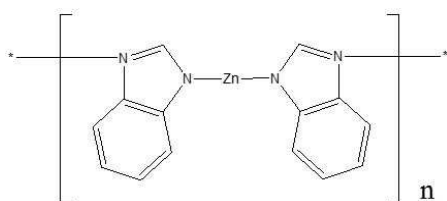
[0036] 일 구현예에 따르면, 상기 산화제는 상기 메탄 산화촉매 20 mg을 기준으로 0.01 내지 5 M, 구체적으로는 0.05 내지 4.545 M, 보다 구체적으로는 0.25 내지 2 M, 더욱 구체적으로는 0.5 M 내지 1 M의 비율로 혼합하여 반응시켜 고리형 탄화수소를 산화시킬 수 있다.

[0037] 특히, 상기 0.5 M 내지 1 M의 산화제가 첨가될 때 가장 높은 메탄올 수득량을 보이면서 낮은 이산화탄소 수득량을 나타내어, 가장 우수한 촉매활성을 보임을 확인하였다.

[0038] 상기 산화제는 과산화수소, TERT-부틸 하이드로퍼옥사이드, 산소 또는 공기일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 과산화수소를 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 아연 전구체와 제1 유기용매를 혼합한 제1 혼합용액, 및 벤즈이미다졸과 제2 유기용매를 혼합한 제2 혼합용액을 수득하는 단계, (b) 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 하기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체를 수득하는 단계, 및 (c) 상기 수득한 금속-유기 구조체 및 구리 이온 전구체를 증류수 하에서 혼합하는 단계를 포함하는 메탄 산화촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 상기 n은 1 내지 100,000의 자연수이다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 이소프로판올, 메탄올 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 상기 제1 유기용매는 디메틸포름아미드이고, 상기 제2 유기용매는 메탄올일 수 있다.

[0044] 다른 구현예에 따르면, 상기 아연 전구체는 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 브롬화물(bromide), 요오드화물(iodide), 아질산염(nitrite), 황산염(sulfate), 아세트산염(acetate), 아황산염(sulfite), 아세틸아세토네이트염(acetylacetoante), 수산화물(hydroxide) 및 이들의 수화물 중에서 선택되는 1종 이상의 형태일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 질산아연, 보다 구체적으로는 질산아연 수화물($Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), 더욱 구체적으로는 질산아연 6수화물($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 구리 이온 전구체는 질산염, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 아질산염, 황산염, 아세트산염, 아황산염, 아세틸아세토네이트염, 수산화물 및 이들의 수화물 중에서 선택되는 1종 이상의 형태일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 질산구리, 보다 구체적으로는 질산구리 수화물($Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), 더욱 구체적으로는 질산구리 6수화물($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0046] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 상기 아연 전구체 및 벤즈이미다졸의 몰비는 1 : 1 내지 10, 구체적으로는 1 : 1.5 내지 5, 더욱 구체적으로는 1 : 2 내지 3일 수 있다.

[0047] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상온에서 1 내지 100 분, 구체적으로는 5 내지 60 분, 보다 구체적으로는 10 내지 50 분, 더욱 구체적으로는 20 내지 40 분 동안 수행될 수 있다.

[0048] 상기 (b) 단계의 반응이 완료되면, 원심분리를 통해 다량의 ZIF 결정을 수득할 수 있고, 수득한 ZIF 결정을 충분히 건조시키는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

- [0049] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상온에서 1 내지 100 분, 구체적으로는 5 내지 60 분, 보다 구체적으로는 10 내지 50 분, 더욱 구체적으로는 20 내지 40 분 동안 수행될 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 충분히 건조된 금속-유기 구조체 결정 100 mg을 물 10 ml에 분산시킨 후, 상기 구리 이온 전구체를 함유하는 수용액과 상온에서 반응시킴으로써, 본 발명에 따른 메탄 산화촉매를 제조할 수 있다.
- [0051] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체의 아연과 구리 이온 전구체는 $\text{Zn} : \text{Cu} = 1 : 0.03$ 내지 0.17, 구체적으로는 $1 : 0.03$ 내지 0.15, 보다 구체적으로는 $1 : 0.03$ 내지 0.09, 더욱 구체적으로는 $1 : 0.03$ 내지 0.07의 몰비로 혼합할 수 있다.
- [0052] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체 및 구리 이온 전구체는 0.01 내지 $1 \mu\text{mol}/\text{mg}$, 구체적으로는 0.05 내지 $0.8 \mu\text{mol}/\text{mg}$, 보다 구체적으로는 0.1 내지 $0.5 \mu\text{mol}/\text{mg}$, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 $0.2 \mu\text{mol}/\text{mg}$ 의 비율로 혼합할 수 있다. 상기 0.1 내지 $0.2 \mu\text{mol}/\text{mg}$ 의 범위에서는 메탄이 포름산으로 전혀 과산화되지 않을 뿐만 아니라, 상기 범위를 벗어나는 경우에 비하여 메탄이 이산화탄소로 과산화되는 양이 현저히 낮아, 가장 우수한 촉매활성을 보임을 확인하였다.
- [0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 메탄 산화촉매에 있어서, 상기 화학식 1의 금속-유기 구조체 대비 구리 이온의 몰비와 함량비 및 금속-유기 구조체의 직경을 변화시킨 메탄 산화촉매들에 대하여 SEM 촬영 및 300회의 메탄 산화반응을 수행하여 내구성을 확인하였다.
- [0054] 그 결과, 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 상기 화학식 1로 표현되는 금속-유기 구조체의 아연과 구리 이온의 몰비는 $1 : 0.03$ 내지 0.17이고, (ii) 상기 금속-유기 구조체 대비 구리 이온의 함량은 0.1 내지 $0.2 \mu\text{mol}/\text{mg}$ 이며, (iii) 상기 금속-유기 구조체의 직경은 50 내지 60 nm이며, (iv) 상기 메탄 산화촉매는 직경 1 내지 $3 \mu\text{m}$ 의 사각형 판상 결정인 조건을 모두 만족하였을 때, SEM 촬영 결과 촉매 전체 면적에서 화학식 1의 금속-유기 구조체에 결합된 구리 이온의 유실이 전혀 관찰되지 않았을 뿐만 아니라, 초기 메탄 산화반응 효율(메탄의 부분산화 선택성)이 300회 메탄 산화반응 효율과 측정기기의 오차 범위 내에서 동일한 값을 보여 내구성이 매우 우수한 것을 확인하였다.
- [0055] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 메탄 산화촉매에 함유된 구리 이온의 유실이 일부 발생할 뿐만 아니라, 300 회 메탄 산화반응 효율이 초기 산화반응 효율에 비해 관찰 가능한 수준으로 저하되는 것을 확인하였다.
- [0056] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0057] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0058] **실시예**
- [0059] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예 등을 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다. 아래 제조예와 실시예 등은 본 발명을 설명하기 위한 예시에 불과할 뿐, 이에 의해 본 발명의 범위가 축소되어 해석될 수 없다.
- [0060] 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 "%"는 별도의 언급이 없는 경우, 고체는 중량%, 액체는 부피%를 의미한다.
- [0061] 실시예 1 내지 5: 메탄 산화촉매의 제조
- [0062] 질산아연 수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 분말을 디메틸포름아미드에 투입하고, 벤즈이미다졸 분말을 메탄올에 투입한 후, 두 혼합용액을 섞어 상온에서 30 분 동안 반응시킨 후(아연과 벤즈이미다졸의 몰비는 1:2), 원심분리를 통해 다량의 아연-이미다졸 구조체(ZIF) 결정을 수득하였다(화학식 1의 ZIF). 이렇게 제조되는 ZIF 결정은 결합을 함유하게 되어 계면에 이미다졸기가 노출되게 된다.

- [0063] 다음으로, 충분히 건조된 ZIF 결정 100 mg을 10 mL 물에 분산시킨 후 질산구리 수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 포함된 수용액을 혼합하여 상온에서 30 분 동안 반응시켜 메탄 산화촉매를 제조하였다.
- [0064] 이때, ZIF 결정 및 상기 질산구리 수화물의 혼합비율을 1 mg: 0.1 μmol (Cu/Zn = 0.033)(실시예 1), 1 mg: 0.2 μmol (Cu/Zn = 0.070)(실시예 2), 1 mg: 0.3 μmol (Cu/Zn = 0.094)(실시예 3), 1 mg: 0.4 μmol (Cu/Zn = 0.144)(실시예 4), 및 1 mg: 0.5 μmol (Cu/Zn = 0.167)(실시예 5)로 달리하여 메탄 산화촉매를 제조하였다.
- [0065] 비교예 1
- [0066] 상기 실시예 1로부터 수득한 아연-이미다졸 구조체(ZIF)를 비교예 2로 하였다.
- [0067] 실험예 1
- [0068] 본 발명에 따른 산화촉매의 형태 및 결합관계를 알아보기 위해, 실시예 1로부터 제조된 메탄 산화촉매를 대상으로 주사전자현미경(SEM) 촬영을 진행하였고, X-ray 회절 분석법(XRD)으로 분석을 진행하였으며, 그 결과는 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0069] 도 2는 실시예 1에서 제조한 산화촉매를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로 도 2를 살펴보면, 도 2a는 ZIF 결정으로 50 내지 60 nm의 결정 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 도 2b는 구리 이온을 결합시킨 후의 이미지로, 구리 이온이 결합하면서 1 내지 3 μm 크기의 사각형 모양의 얇은 판형 결정을 형성함을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 3은 실시예 1로부터 제조된 메탄 산화촉매의 촉매 반응 전(CuZIF_before)과 후(CuZIF_after) 및 비교예 2의 아연-이미다졸 구조체(ZIF)의 X-선 회절 분석 그래프로, ZIF 결정에 구리를 도핑하였을 때 피크들이 오른쪽으로 이동하는 것으로 보아 새로운 결정 구조를 형성함을 확인할 수 있으며, 또한 실시예 1의 메탄 산화촉매는 촉매 반응 전과 후에 피크의 이동이 없어, 촉매 반응 후에도 그 결정 구조를 유지함을 확인할 수 있다.
- [0071] 실험예 2
- [0072] 본 발명에 따른 메탄 산화촉매의 촉매 활성을 알아보기 위해, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조한 산화촉매를 대상으로 메탄의 산화반응에서의 촉매활성을 평가하였다. 구체적인 평가방법은 다음과 같으며, 그 결과는 하기 표 1 내지 3 및 도 4 내지 도 7에 나타내었다.
- [0073] (가) 구리 이온의 양 조절에 따른 촉매 활성
- [0074] 실시예 1 내지 5 및 비교예 2에서 제조한 산화촉매 20 mg이 포함된 증류수(H_2O) 5mL와 적정 농도로 희석한 과산화수소 5 mL(1 M)를 고압 반응기에 넣고, 메탄을 30 bar로 채운 후 30 분 동안 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응 온도로 반응시켰다. 반응 후 기체는 포집하여 가스 크로마토그래피를 통해 분석하였고, 액체는 원심분리하여 촉매를 건져낸 후 상층액을 수소-핵자기공명분광법을 통해 분석하였으며, 그 결과는 도 4 및 하기 표 1에 나타내었다[도 4에서 x축은 ZIF-7 20 mg에 대한 Cu 이온 전구체 함량(μmol)].
- [0075] 도 4 및 하기 표 1을 참조하면, 구리 이온이 결합되지 않은 ZIF 결정을 산화촉매로 이용한 비교예 1은 메탄이 포름산으로 과산화되어 메탄올의 수득량이 현저히 낮음을 확인할 수 있고, 구리 이온이 결합된 ZIF인 실시예 1 내지 5는 모두 메탄이 포름산으로 전혀 과산화되지 않아, 메탄올로의 부분산화 선택성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1의 경우 나머지 실시예에 비하여 메탄이 이산화탄소로 과산화되는 양이 현저히 낮아, 가장 우수한 촉매활성을 보임을 확인할 수 있다.

표 1

[0076]

	구리이온 : ZIF 비율 (μmol : mg)	CH_3OH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CH_3OOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	HCOOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CO_2 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)
실시예 1	0.1 : 1	26.6	130.9	0	722.3
실시예 2	0.2 : 1	45.6	217.5	0	1278.2
실시예 3	0.3 : 1	55.6	321.5	0	1719.9
실시예 4	0.4 : 1	83.0	398.0	0	2206.8
실시예 5	0.5 : 1	77.6	491.0	0	2936.8
비교예 1	0 : 1	1.5	6.4	144.6	116.2

[0077] (나) 온도와 과산화수소의 양 조절에 따른 촉매 활성

[0078] 산화반응의 최적 조건을 확인하기 위하여 반응 온도와 과산화수소의 첨가량을 변화시켜면서 촉매활성 실험을 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 2, 도 5 및 도 6에 나타내었다. 이 때 구리 이온과 ZIF의 비율은 0.1 μmol : 1 mg으로 모두 동일하고, 메탄 압력은 30 bar이다[도 6에서 x축은 과산화수소의 몰농도(M)].

[0079] 도 5, 도 6 및 하기 표 2를 참조하면, 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 높은 메탄올 수득량을 보이면서 낮은 포름산 및 이산화탄소 수득량을 나타내어, 가장 우수한 촉매활성을 보인다고 판단된다. 또한, 과산화수소 첨가량에 있어서, 0.5 M의 과산화수소가 첨가될 때 가장 높은 메탄올 수득량을 보이면서 낮은 포름산 및 이산화탄소 수득량을 나타내어, 가장 우수한 촉매활성을 보인다고 판단된다.

표 2

[0080]

번호	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	과산화수소 첨 가량 (mmol)	CH_3OH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CH_3OOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	HCOOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CO_2 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)
1	30	5	8.9	6.4	0	n.d.
2	50	5	26.6	130.9	0	722.3
3	70	5	49.7	419.2	0	16795.4
4	90	5	25.0	2.1	0	23434.4
5	50	0.5	4.4	12.5	0	58.2
6	50	2.5	6.4	23.9	0	174.3
7	50	20	28.9	118.7	0	2217.7
8	50	45.45	23.9	151.7	0	5338.8

[0081] (다) 시간에 따른 촉매 활성

[0082] 시간에 따른 산화촉매의 메탄 산화반응 촉매활성 실험을 진행하였으며, 그 결과를 표 3 및 도 7에 나타내었다. 이때 구리 이온과 ZIF의 비율을 0.1 μmol : 1 mg으로 동일하고, 과산화수소의 첨가량은 5 mmol이고, 메탄의 압력은 30 bar이다.

[0083] 도 7 및 하기 표 3을 참조하면, 산화반응 시간이 길어질수록 메탄올의 수득량은 증가하나, 과산화되는 포름산 및 이산화탄소의 수득량이 현저히 증가하므로, 30 분 동안 산화반응을 수행하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

표 3

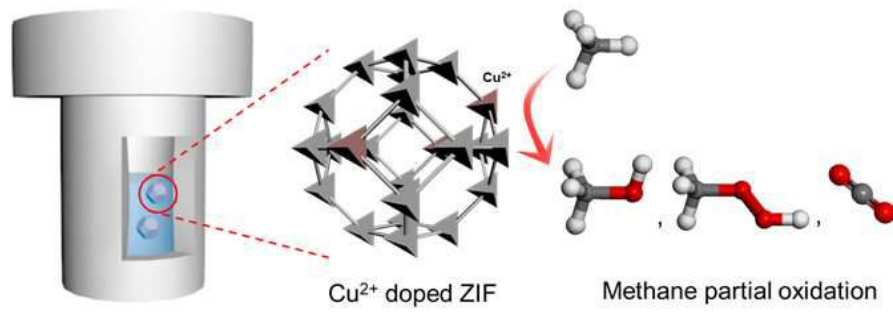
[0084]

번호	시간 (h)	CH_3OH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CH_3OOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	HCOOH 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)	CO_2 수득량 ($\mu\text{mol/g}$)
1	0.5	26.6	130.9	0	722.3
2	1	35.4	179.2	0	1063.0
3	2	55.5	232.7	0	2055.5
4	4	96.5	420.0	0	3498.3

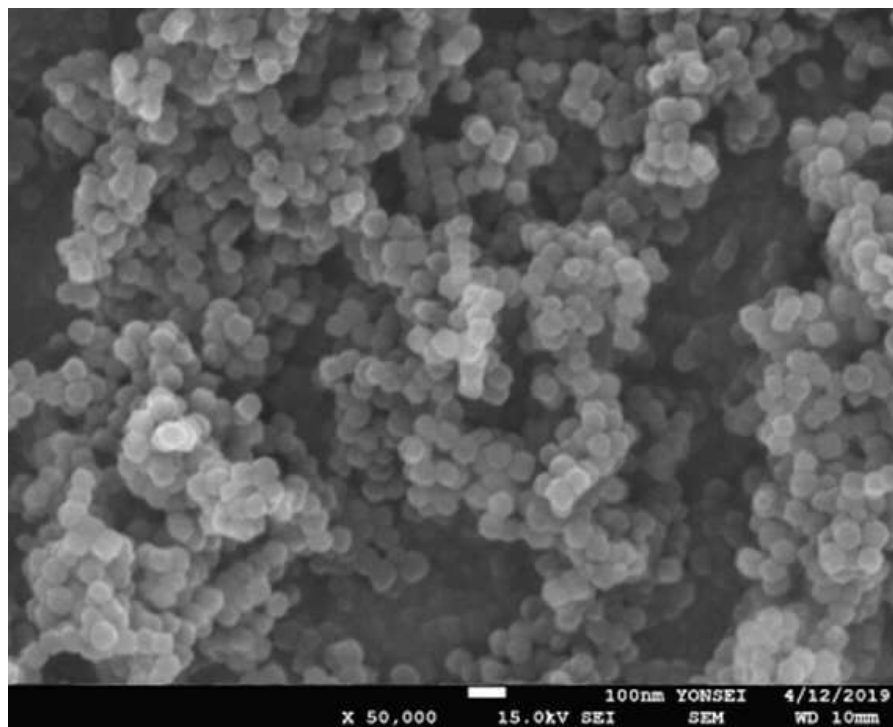
[0085] 그러므로 본 발명에 따르면, 제올리틱 이미다졸레이트 구조체의 내부에 존재하는 이미다졸에 구리 이온이 배위 결합되어 형성된 구조체를 제조하고, 이를 이용하여 메탄이 포름산으로 과산화되지 않고 메탄올로의 선택적 부분산화에 대해 우수한 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 수집과 재사용이 용이한 메탄 산화촉매로 응용할 수 있다.

도면

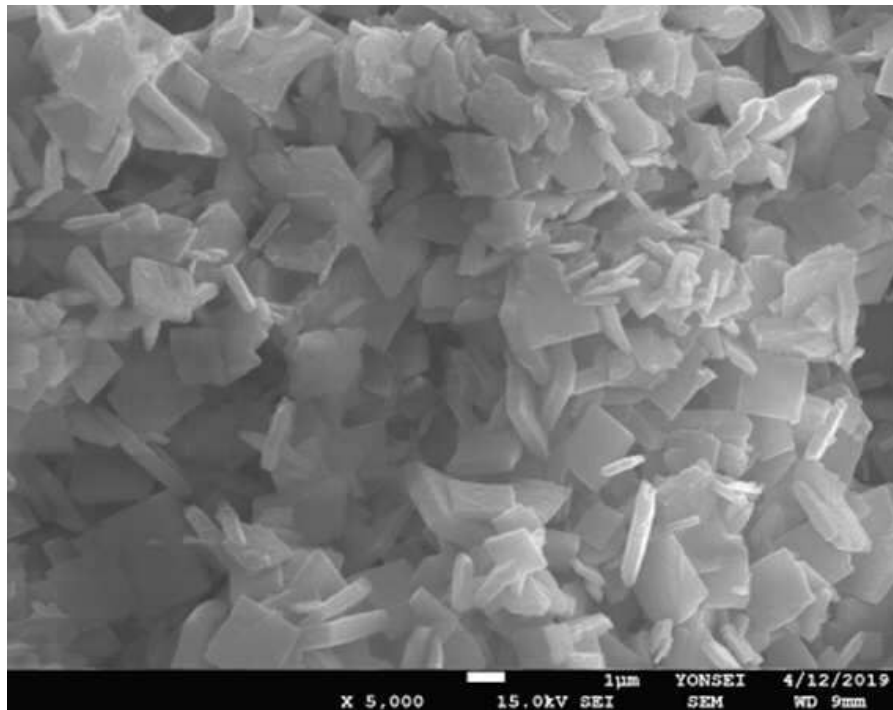
도면1



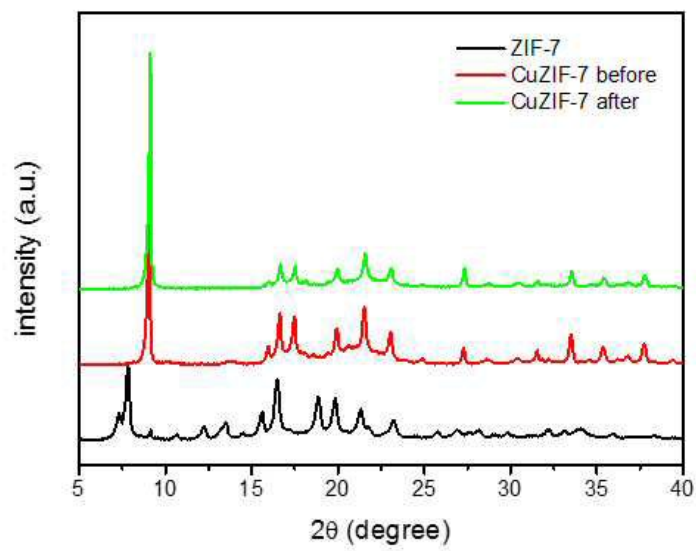
도면2a



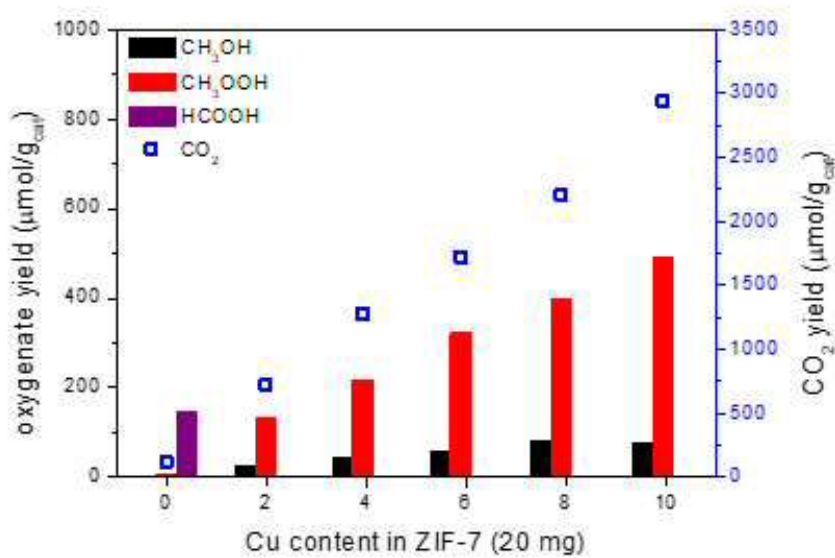
도면2b



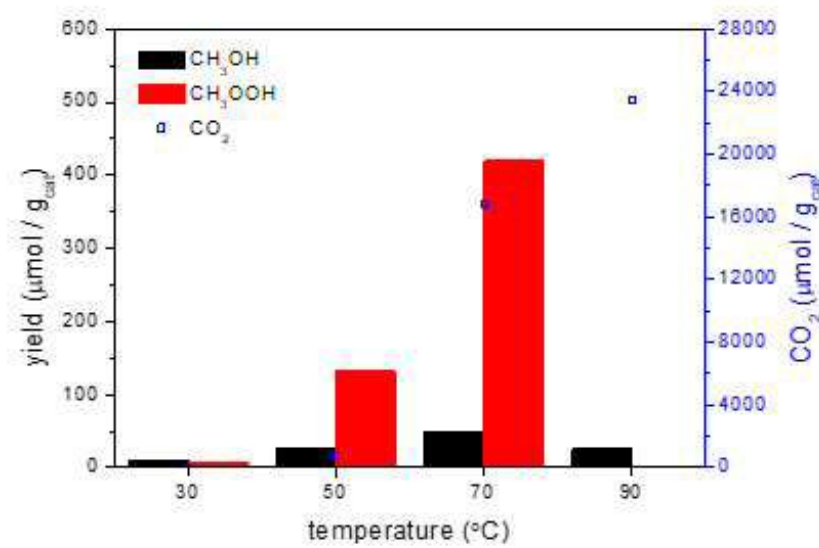
도면3



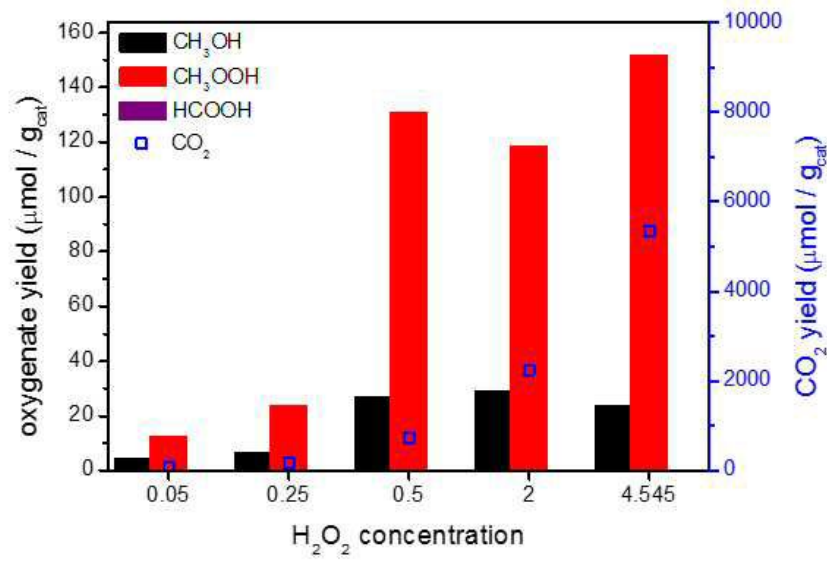
도면4



도면5



도면6



도면7

