

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0022295  
(43) 공개일자 2020년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)  
B01J 23/745 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)  
C25B 3/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)  
B01J 21/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0098264

(22) 출원일자 2018년08월22일

심사청구일자 2018년08월22일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호

이재현

서울특별시 은평구 가좌로9길 23-2, 202호

(74) 대리인

특허법인 피씨알

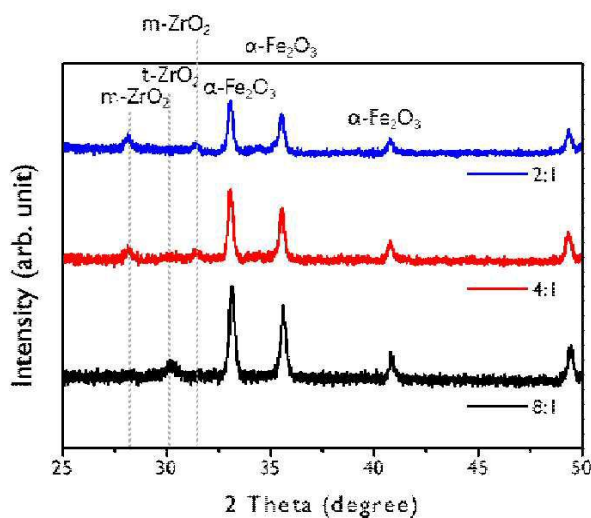
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매, 및 이를 이용한 알코올의 제조방법

## (57) 요약

다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매, 이를 이용한 알코올 제조방법에 관한 것이다. 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다.

## 대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*B01J 23/745* (2013.01)

*B01J 35/1009* (2013.01)

*B01J 35/1014* (2013.01)

*B01J 35/1019* (2013.01)

*B01J 35/1023* (2013.01)

*B01J 35/1066* (2013.01)

*B01J 35/1071* (2013.01)

*C25B 3/02* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065533

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 메탄 전환용 광/전기화학반응 촉매 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산화철 전구체 및 지르코니아 전구체의 혼합물로 고분자 주형틀을 침지하는 단계;  
상기 전구체 혼합물이 침지된 고분자 주형틀을 건조하는 단계; 및  
상기 건조된 고분자 주형틀을 소결하는 단계  
를 포함하는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 산화철 전구체는 질산철, 염소산철, 및 황산철로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 옥시나이트레이트, 질산지르코늄, 및 황산지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체의 혼합물은 8:1 내지 2:1의 몰 비로 산화철 전구체와 지르코니아 전구체를 혼합하여 제조되는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 고분자 주형틀은 면심 입방 구조로 배열된 구형의 고분자를 포함하는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 고분자 주형틀은 모노머를 에멀전 중합한 다음 건조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 고분자 주형틀은 폴리메타크릴산 메틸[poly(methyl methacrylate); PMMA], 폴리메타크릴산 부틸[poly(butyl methacrylate); PBMA], 폴리(메타크릴산 메틸)(메타크릴산 부틸)[Poly(methyl methacrylate)(butyl methacrylate)], 폴리메타크릴산 히드록시에틸[poly(hydroxyethyl methacrylate); PHEMA] 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자를 포함하는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고, 평균 공극 크기가 50 내지 900 nm 인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

비표면적이 1 내지 1000 m<sup>2</sup>/g인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 산화철과 지르코니아의 몰 비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매.

#### 청구항 11

제8항에 있어서,

상기 지르코니아는 정방정 상 (tetragonal phase) 형태인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매.

#### 청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 메탄과 접촉시키는 단계를 포함하는 알코올의 제조방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 접촉시키는 단계는 5 내지 40 °C의 온도에서 수행되는 알코올의 제조방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 접촉시키는 단계는 1 내지 20 bar의 압력에서 수행되는 알코올의 제조방법.

#### 청구항 15

제12항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올인 알코올의 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매, 및 이를 이용한 알코올 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/H<sub>2</sub>)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 2단계 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 중요해지고 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 Fe 로 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 상온 및 상압 조건에서 메탄을 산화시켜 저비용으로 알코올을 제조할 수 있는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법, 이 방법으로 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매, 및 이를 이용한 알코올 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면, 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체의 혼합물로 고분자 주형틀을 침지하는 단계;
- [0013] 상기 전구체 혼합물이 침지된 고분자 주형틀을 건조하는 단계; 및
- [0014] 상기 건조된 고분자 주형틀을 소결하는 단계
- [0015] 를 포함하는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 제조방법이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 평균 공극 크기가 50 내지 100 nm 인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매가 제공된다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 메탄과 접촉시키는 단계를 포함하는 알코올의 제조방법이 제공된다.

### 발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 구조제어를 통해 반응성을 향상시키고 선별도 측면에서도 우수한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 제조하여, 상온 및 상압 조건에서 메탄을 산화시켜 저비용으로 알코올을 얻을 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 5,000 배)이다.

도 1b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 3,500 배)이다.

도 1c는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 3,000 배)이다.

도 1d는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 고배율 전자현미경 사진(배율: 10,000 배)이다.

도 1e는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 전자현미경 사진(배율: 3,000 배)이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 IO(Inverse opal) 파티클에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대해 산소 원소의 분포를 나타낸 TEM-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과 이미지이다.

도 2c는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대해 철 원소의 분포를 나타낸 TEM-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과 이미지이다.

도 2d는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대해 지르코늄 원소의 분포를 나타낸 TEM-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과 그래프이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매에 대한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Fe 2p) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매에 대한 XPS(Zr 3d) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화 용액에 대한 순환 전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화 용액에 대한 순환 전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5c는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화 용액에 대한 순환 전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응의 생성물의 NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응 시간에 따른 메탄올 생성 농도를 분석한 결과를 보여주는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 일 구현예에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 복합 촉매 및 이를 이용한 알코올의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법은 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체의 혼합물로 고분자 주형틀을 침지하는 단계; 상기 전구체 혼합물이 침지된 고분자 주형틀을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 고분자 주형틀을 소결하는 단계를 포함한다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매의 제조방법은 간단한 방법으로 균일한 기공을 가지는 촉매를 제조할 수 있다.

[0023] 상기 산화철 전구체는 질산철, 염소산철, 및 황산철로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0024] 상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 옥시나이트레이트, 질산지르코늄, 및 황산지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0025] 상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체는 8:1 내지 2:1, 예를 들면 8:1의 몰 비로 투입될 수 있다. 상기 범위의 비율로 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체를 사용하는 경우, 복합 촉매가 높은 전기전도도를 가지므로, 전기화학 촉매로서 메탄 산화반응에 유리할 수 있다.
- [0026] 상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체는 물, 메탄올 또는 메탄올을 용매로 사용하여 용액 형태로 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 고분자 주형들은 면심 입방 구조로 배열된 구형의 고분자를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 고분자 주형들은 모노머를 에멀전 중합한 다음 건조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로 모노머, 개시제 및 유기용매를 포함하는 반응 혼합물을 에멀전 중합하고, 제조된 고분자를 포함하는 에멀전을 원심분리한 다음, 결과물을 건조하여 면심 입방 구조(face centered cubic; fcc)로 배열된 구형의 고분자 주형들을 얻을 수 있다.
- [0029] 여기서, 면심 입방 구조로 배열되었다 함은 미세한 액적속에 제한된 콜로이드 입자들이 용매의 증발에 따른 수축현상에 의해 발생하는 모세관 힘 (capillary force)의 작용으로 인해 서로 근접하게 되고, 최종적으로는 자기조립체를 형성하는 것을 말한다. 특히, 입자 크기가 균일한 콜로이드 용액이 면심 입방 구조로 자기조립된 경우, 콜로이드 입자가 주기적으로 정렬된 형태로 조립되어 있기 때문에, 정렬된 형태의 3차원 구조체를 제작할 수 있는 주형으로 사용될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0030] 에멀전을 원심분리하는 경우, 6000 내지 10000 rpm에서 5 분 내지 30 분동안 수행할 수 있으나, 제조되는 고분자에 따라 달라질 수 있다. 에멀전 중합시 유화제를 포함하지 않을 수 있다.
- [0031] 상기 고분자 주형들은 폴리메타크릴산 메틸[poly(methyl methacrylate); PMMA], 폴리메타크릴산 부틸[poly(butyl methacrylate); PBMA], 폴리(메타크릴산 메틸)(메타크릴산 부틸)[Poly(methyl methacrylate)(butyl methacrylate)], 폴리메타크릴산 히드록시에틸 [poly(hydroxyethyl methacrylate); PHEMA] 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자일 수 있다. 상기 고분자 주형들은 예를 들면 폴리스티렌을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 산화철 전구체와 지르코니아 전구체의 혼합물로 상기 고분자 주형들을 침지하는 단계는 상기 산화철 전구체와 지르코니아 전구체에 증류수를 첨가한 다음, 여기에 고분자 주형들을 침지할 수 있다.
- [0033] 이 때 전구체 혼합물을 포함하는 용액에 고분자 주형들을 상온에서 10 내지 60 분동안, 예를 들어 30 분동안 둘 수 있다.
- [0034] 그런 다음 침지된 고분자 주형들을 꺼내어 건조시킨다. 이 때 건조 시간 및 온도는 특별히 제한되지는 않으나, 50 ° C 내지 80 ° C, 예를 들어 65 ° C의 온도에서 10 시간 내지 15 시간, 예를 들어 12 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0035] 다음으로, 건조된 고분자 주형들을 소결하여 고분자 주형들을 탄화함으로써 다공성 산화철-지르코니아 복합체를 얻을 수 있다.
- [0036] 건조된 고분자 주형들은 500 ° C 내지 1300 ° C, 예를 들어 700 ° C 내지 1100 ° C, 예를 들어 900 ° C에서, 2 내지 6 시간, 3 내지 5 시간, 예를 들어 4 시간 동안 소결할 수 있다.
- [0037] 상기와 같은 방법으로 균일한 기공을 갖는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 얻을 수 있다.
- [0038] 본 발명의 다른 측면에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 상기 방법으로 제조되고, 평균 공극 크기가 50 nm 내지 900 nm이다. 예를 들어, 55 nm 내지 900 nm, 60 nm 내지 900 nm, 65 nm 내지 900 nm, 70 nm 내지 900 nm, 50 nm 내지 800 nm, 55 nm 내지 800 nm, 60 nm 내지 800 nm, 65 nm 내지 800 nm, 70 nm 내지 800 nm, 50 nm 내지 700 nm, 55 nm 내지 700 nm, 60 nm 내지 700 nm, 65 nm 내지 700 nm, 70 nm 내지 700 nm, 50 nm 내지 600 nm, 55 nm 내지 600 nm, 60 nm 내지 600 nm, 65 nm 내지 600 nm, 70 nm 내지 600 nm, 50 nm 내지 500 nm, 55 nm 내지 500 nm, 60 nm 내지 500 nm, 65 nm 내지 500 nm, 70 nm 내지 500 nm, 예를 들어, 400 nm일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 비표면적이 1 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 1000

m<sup>2</sup>/g, 30 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 70 내지 1000 m<sup>2</sup>/g, 1 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 30 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 70 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 1 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 30 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 70 내지 600 m<sup>2</sup>/g, 1 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 30 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 70 내지 400 m<sup>2</sup>/g, 1 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 30 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 70 내지 200 m<sup>2</sup>/g, 1 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 10 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 20 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 30 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 40 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 50 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 60 내지 100 m<sup>2</sup>/g 또는 70 내지 100 m<sup>2</sup>/g, 예를 들어, 70 m<sup>2</sup>/g 일 수 있다.

[0040] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 공극율이 1 내지 99 %, 1 내지 90 %, 1 내지 80 %, 10 내지 99 %, 10 내지 90 %, 10 내지 80 %, 20 내지 99 %, 20 내지 90 %, 20 내지 80 %, 30 내지 99 %, 30 내지 90 %, 30 내지 80 %, 40 내지 99 %, 40 내지 90 %, 40 내지 80 %, 50 내지 99 %, 50 내지 90 %, 50 내지 80 %, 60 내지 99 %, 60 내지 90 %, 60 내지 80 %, 예를 들어, 70% 일 수 있다.

[0041] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매에서 평균 공극 크기 및 공극율은 고분자 주형틀의 입자크기에 따라 제어할 수 있다.

[0042] 상기 복합 촉매는 산화철과 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.

[0043] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매에서 지르코니아는 정방정상(tetragonal phase) 형태로 존재하는 것일 수 있다.

[0044] 전기화학적 반응에 의한 메탄 산화 반응은 지르코니아에 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 흡착되고 산화철에 의해 활성화된 메탄이 지르코니아 표면으로부터 전달된 O<sup>2-</sup>에 의해 산화되는 과정을 거친다. 따라서 산화철과 지르코니아 원소가 균일하게 분산된 상태로 존재하는 것이 이상적이다.

[0045] 정방정 상의 지르코니아는 단사정 상(Monoclinic phase)의 지르코니아에 비해 대략 3.5배 더 많은 루이스산 (Lewis acid) 위치를 갖기 때문에 탄산염 이온 흡착 특성에 있어 전기화학적 메탄 산화 반응에 유리한 구조이다.

[0046] 철은 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 내의 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 부터 많은 산소를 공급받은 산화철은 ferryl O를 형성하게 되며, CH<sub>4</sub>는 Ferryl O를 통해 산화되어 메탄올이 생산된다.

[0047] 지르코니아는 탄산염(Carbonate)을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 지르코니아는 결합 간격이 5 eV 정도로 전자의 이동이 불가능하고 단독으로 쓰였을 경우 전기화학 반응이 불가능하다. 따라서, 지르코니아 단독으로 쓰일 경우 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 전기화학적으로 CO<sub>2</sub>로 환원되는 반응이 일어나기 어려워 메탄을 산화시키는 반응이 어렵다. 그러므로 상온에서의 메탄 산화반응은 메탄의 C-H 결합에 대하여 활성화 역할을 하는 산화철과 산화를 돕는 지르코니아 두 가지 요소가 필수적이다.

[0048] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 알코올 제조방법은 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 메탄과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0049] 상기 알코올의 제조방법은 본 발명에 따른 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매와 메탄을 포함하는 용액을 반응시키는 것을 포함하여 이루어질 수 있다.

[0050] 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 있으며, 반응기와 전극이 손상되지 않는 온도 범위 내에서 실시될 수 있고, 온도가 높을수록 반응이 유리하나 메탄 포화도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0051] 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 있다. 반응기가 손상되지 않는 범위에서 압력이 높을수록 용액 속 메탄 포화도가 증가하여 반응에 유리하나, 반응에 대한 경제성을 고려하여 상압에서 실시할 수 있다.

[0052] 상기 촉매는 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 아세톤 생산용, 예를 들어, 알코올 생산용인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 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.

#### [0057] 실시예 1. 다공성 산화철-지르코니아 촉매 제조

[0058] 스티렌(제조사명: Sigma Aldrich, Acs reagent, 99 %, US) 10 g을 사용하여 유화제를 사용하지 않고 에멀전 중합 방법으로 폴리스티렌을 제조하였다. 구체적으로, 200 ml 증류수에 4.685 mL의 스티렌을 넣고, 강한 교반과 동시에 온도를 80 °C로 높여주고 30 분동안 질소 퍼징을 진행하였다. 용액이 80 °C로 충분히 안정화된 상태에서, 반응기에 개시제로서 0.47 g의 포타슘 퍼셀페이트(KPS, Sigma Aldrich, Acs reagent, 99%, US)를 넣어 준 후 200 rpm, 80 °C에서 12 시간동안 교반하여 중합하였다. 크기가 동일한 폴리스티렌을 포함하는 에멀전을 8000 rpm에서 15 분동안 원심분리한 다음 결과물을 상온에서 하루 동안 건조하여, 면심입방 구조로 배열된 평균 크기가 1.1 μm인 구형의 고분자 주형틀을 얻었다.

[0059] 아이언(III) 나이트레이트 무수물과 지르코늄(IV) 옥시나이트레이트 수화물을 8:1의 몰 비로 혼합하고 여기에 증류수 20 ml를 첨가한 다음, 상온에서 충분히 교반한 후, 위에서 제조한 구형의 고분자 주형틀에 침투시켰다. 그런 다음, 고분자 주형틀을 65 °C 조건에서 12 시간동안 건조하였다. 그 이후, 900 °C 조건에서 4 시간 동안 소결하여 고분자 주형틀을 탄화하여 제거함으로써, 평균 공극 크기가 900 nm인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

#### [0061] 실시예 2. 다공성 산화철-지르코니아 촉매 제조

[0062] 아이언(III) 나이트레이트 무수물과 지르코늄(IV) 옥시나이트레이트 수화물을 4:1의 몰 비로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

#### [0064] 실시예 3. 다공성 산화철-지르코니아 촉매 제조

[0065] 아이언(III) 나이트레이트 무수물과 지르코늄(IV) 옥시나이트레이트 수화물을 2:1의 몰 비로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

#### [0067] 실시예 4. 다공성 산화철-지르코니아 촉매 제조

[0068] 스티렌 4.685 mL 대신 18 mL를 사용하고, KPS 0.47 g 대신 0.21 g을 사용하여 평균 200 nm 크기의 구형의 고분자 주형틀을 제조하여 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 평균 공극 크기가 170 nm인 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

#### [0070] 실험예 1. 전자 현미경 이미지 분석

[0071] 전자 현미경(JEOL, 일본)을 이용하여 실시예에서 제조한 촉매를 카본 테이프(carbon tape)위에 붙이고 금 코팅(gold coating) 후에 SEM으로 10,000 배 배율로 측정하여, 그 결과를 도 1a 내지 도 1e에 나타내었다.

- [0072] 도 1a 내지 도 1e에서 확인할 수 있듯이, 실시예에서 제조한 산화철-지르코니아 복합 촉매는 다공성 구조를 나타내었다.
- [0074] **실험예 2. TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석**
- [0075] 실시예 1의 촉매 5 mg을 물 1 ml에서 약 5 분 동안 초음파로 분산시킨 뒤, TEM 그리드(greed)에 로딩하여 TEM (제조사명 JEOL, 모델명 JEM-2100F) 분석을 진행하여, 그 결과를 도 2a에 나타내었다.
- [0076] 도 2a에서 확인할 수 있듯이, 다공성 구조체가 균일하게 제작되어 있었다.
- [0078] **실험예 3. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑 분석**
- [0079] TEM 분석 중 TEM 이미지를 촬영하고 해당 위치에서 EDS 분석기능을 통해 아이언, 지르코늄 및 산소 원소에 대한 EDS 맵핑 분석을 실시하여, 그 결과를 도 2b 내지 2d에 나타내었다.
- [0080] 도 2b 내지 도 2d에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 3의 촉매에 산화철과 지르코니아가 혼재되어 존재하며, 철과 지르코늄 원소가 IO(Inverse Opal) 골격을 따라서 균일하게 분포되어 있었다.
- [0082] **실험예 4. XRD(X-ray diffraction) 분석**
- [0083] 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 그리드에 도포한 뒤, X-ray 빔을 조사하면서 빔의 앵글을 2 theta/min으로 변경하면서 빔의 회절을 측정하여 해당 입자의 결정성을 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.(사용 장치 제조사명: Rigaku, 모델명: MINIFLEX )
- [0084] 도 3에서 확인할 수 있듯이, 33.12° (104), 35.63° (110), 40.64° (113), 49.47° (024) 의 알파 상(alpha phase) 산화철 피크(peak)와 30.2° (111)의 정방정 상(tetragonal phase)의 지르코니아였다.
- [0086] **실험예 5. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석**
- [0087] 아이언(III) 나이트레이트 무수물 및 지르코늄(IV) 옥시나이트레이트 수화물을 물 비로 제작한 촉매를 MXR1 Gun - 400  $\mu$ m 15 kV의 X-ray 빔을 사용하여 XPS 분석을 진행하였다. 구체적으로, Thermo Fisher Scientific 사(영국)의 XPS기기를 사용하여, X-ray 원(source)는 단색의(monochromated) Al K $\alpha$  (hv=1486.6eV)이고, 300eV의 에너지를 1eV(도 4a?), 50 eV의 에너지를 0.1 eV씩 스캔 하여 측정하여, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.
- [0088] 도 4a 및 도 4b에서 확인할 수 있듯이, 산화철과 지르코니아 간의 화학적 상호작용이 존재하였으며, 구체적으로, 산화철의 Fe 2p 1/2의 BE(binding energy)의 XPS 피크는 724.5-725.2 eV 부근에서 확인할 수 있고, Fe 2p 3/2의 BE의 XPS 피크는 711-711.4 eV 부근에서 확인할 수 있다. 지르코니아의 Zr 3d 3/2의 BE XPS 피크는 184-184.3 eV 부근에서 확인할 수 있고, Zr 3d 5/2의 BE XPS 피크는 181.6-182 eV 부근에서 확인할 수 있다. 이 결합 에너지는 물리적 상호작용이 아닌 화학적 상호작용에 의한 것으로 판단된다.
- [0090] **실험예 6. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV) 전기 화학 평가**
- [0091] 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에 각각 메탄, 비활성기체를 포화시킨 뒤 15 ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행하였다.
- [0092] 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에 실시예 1 내지 실시예 3의 제작 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 각각 도 5a, 도 5b 및 도 5c에 나타내었다.
- [0093] 도 5a에서 확인할 수 있듯이, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 전해질 용액상에서 산화철의 CV 결과로 0.8 V 이상에서 메탄의 활성화(activation)를 확인할 수 있었다. 위 반응은 Ar 포화 조건과 비교하여 CH<sub>4</sub> 포화 조건에서 약 3배 증가한 전류

값이다.

[0094] 도 5b에서 확인할 수 있듯이,  $\text{CO}_3^{2-}$  전해질 용액상에서 산화철의 CV 결과로 0.8 V 이상에서 메탄의 활성화가 미세하게 있음을 확인할 수 있었다. 이 반응은 Ar 포화 조건과 비교하여  $\text{CH}_4$  포화 조건에서 약 2 배 증가한 전류값이다.

[0095] 도 5c에서 확인할 수 있듯이,  $\text{CO}_3^{2-}$  전해질 용액상에서 산화철의 CV 결과로 0.8 V 이상에서 메탄의 활성화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 위 반응은 Ar 포화 조건과 비교하여  $\text{CH}_4$  포화 조건에서 약 1.4 배 증가한 전류값이다.

#### [0097] 실험예 7. 메탄 산화 반응 생성물 정성 분석

[0098] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액에 순도 99.999 % 메탄을 1시간 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. 촉매를 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더를 사용하여 촉매를 고정하여 카본지 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐되어 외부와 단절시켰다.

[0099] 실시예 1에서 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 가지고 상온 및 상압 조건에서 1.5 V, 12 시간 메탄 산화 반응을 진행한 후에 반응 생성물을 NMR로 분석하여, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0100] 일반적으로  $^1\text{H-NMR}$ 의 메탄올 피크는 약 3.3-3.5 ppm 부근에 위치하며, 3.36 ppm 에서 검출되었다. 또한 에탄올 피크는 1.1-1.2 ppm 및 3.6-3.7 ppm 부근에서 위치하며, 3.63, 3.69, 3.7 ppm 및 1.14, 1.16 ppm에서 검출되었다.

[0101] 주 생성물과 비교하여, 모든 부 생성물들은 무시될 수 있는 정도의 양으로 측정되었다.

#### [0103] 실험예 8. 메탄 산화 반응 생성물 정량 분석

[0104] 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 가지고 메탄 산화 반응 상온 및 상압 조건에서 1.5 V 12시간 반응을 진행한 후에 반응 생성물을 GC/MS로 분석하여, 그 결과를 도 7 및 표 1에 나타내었다.

표 1

|       | 메탄올  | 에탄올  | 1-프로판올 | 포름알데히드 |
|-------|------|------|--------|--------|
| 실시예 1 | 6.03 | 0.43 | 1.1    | 0.02   |
| 실시예 2 | 4.18 | 0.52 | 1.59   | 0.008  |
| 실시예 3 | 2.45 | 0.76 | 0.08   | 0.007  |

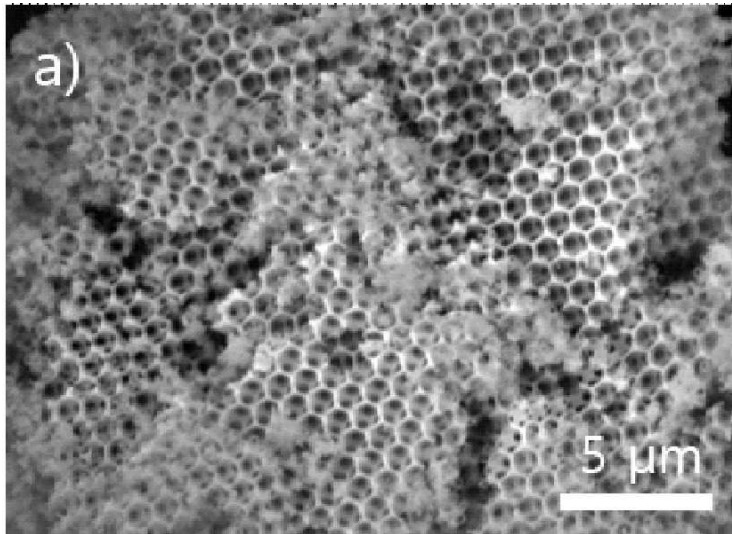
[0106] 생성양(mg/L)

[0107] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응 시간에 따른 메탄올 생성 농도를 분석한 결과를 보여주는 그래프이다.

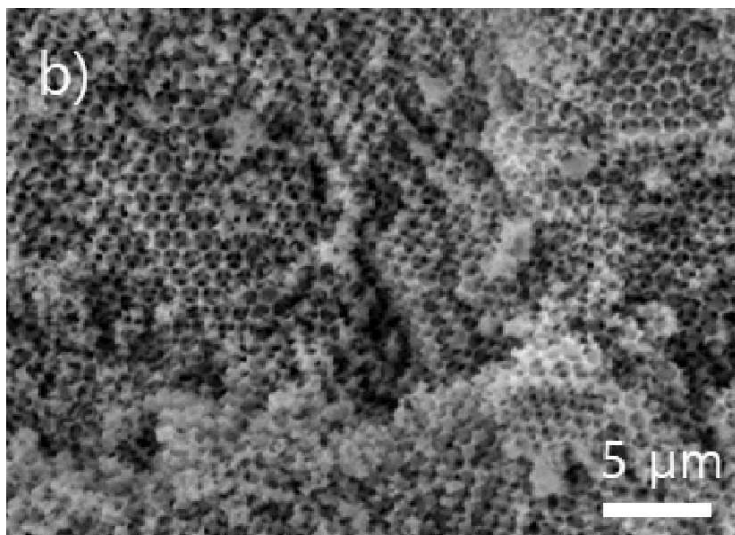
[0108] 도 7 및 표 1에서 확인할 수 있듯이, 메탄 산화 반응 생성물로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 포름알데히드가 검출되었으며, 메탄올이 주요 생성물로서 높은 비율로 검출되었다.

도면

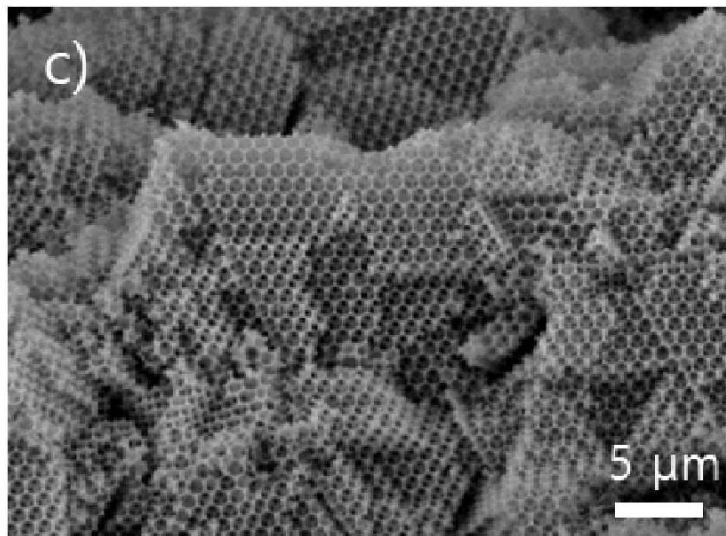
도면1a



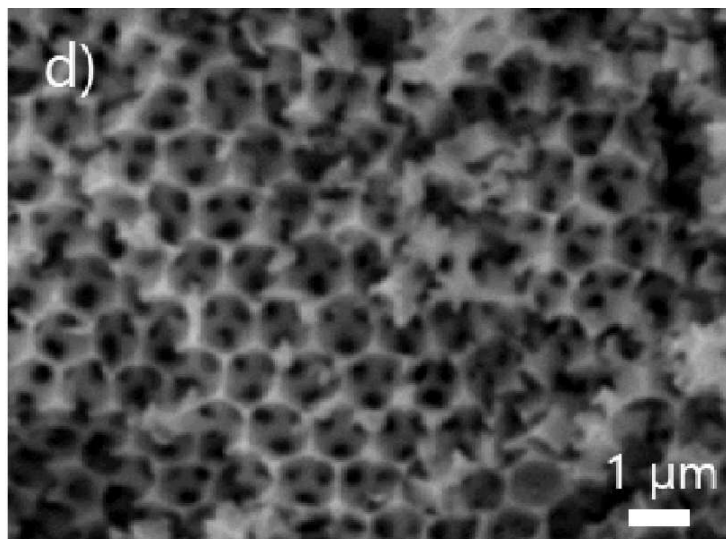
도면1b



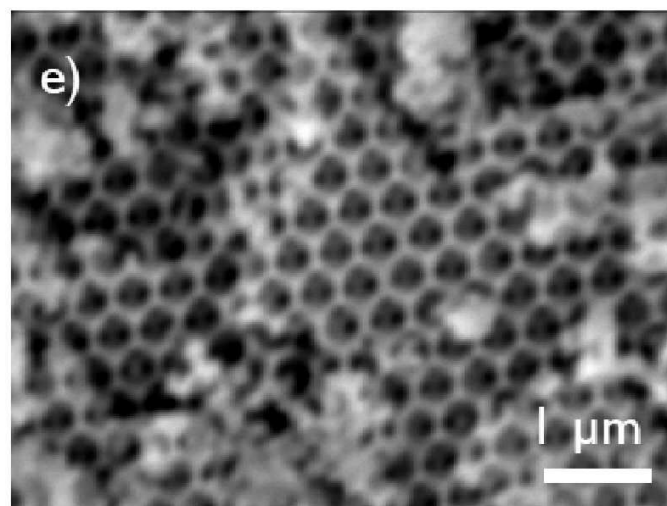
도면1c



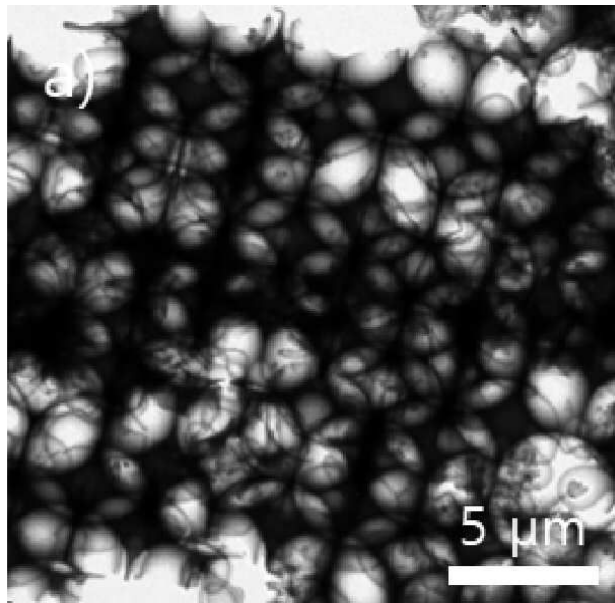
도면1d



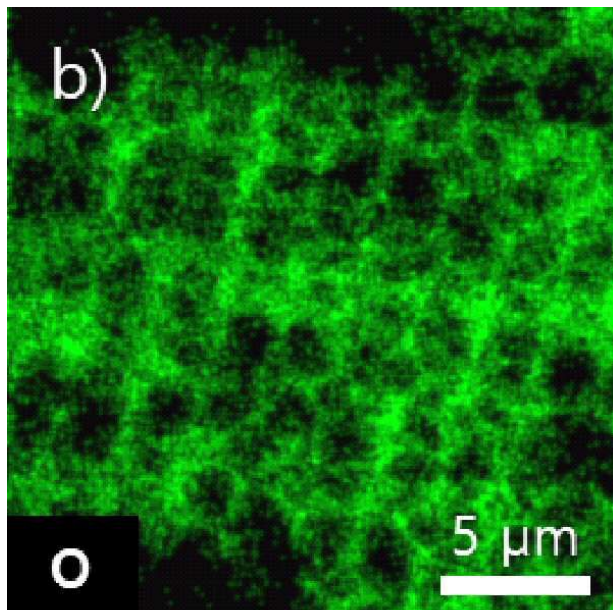
도면1e



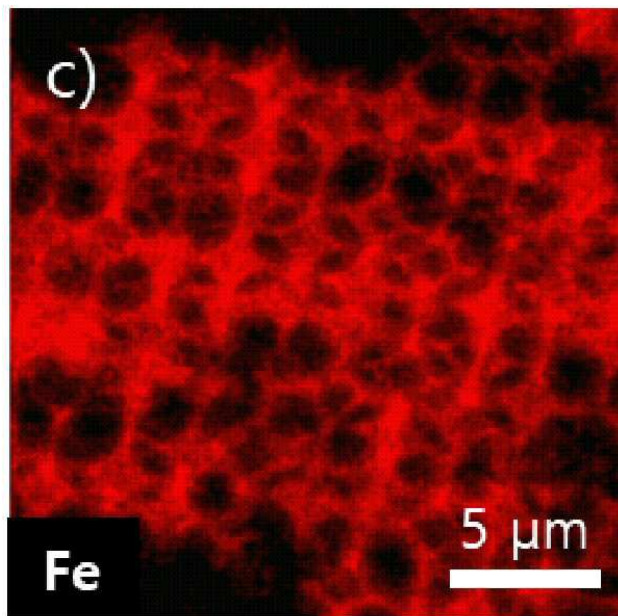
도면2a



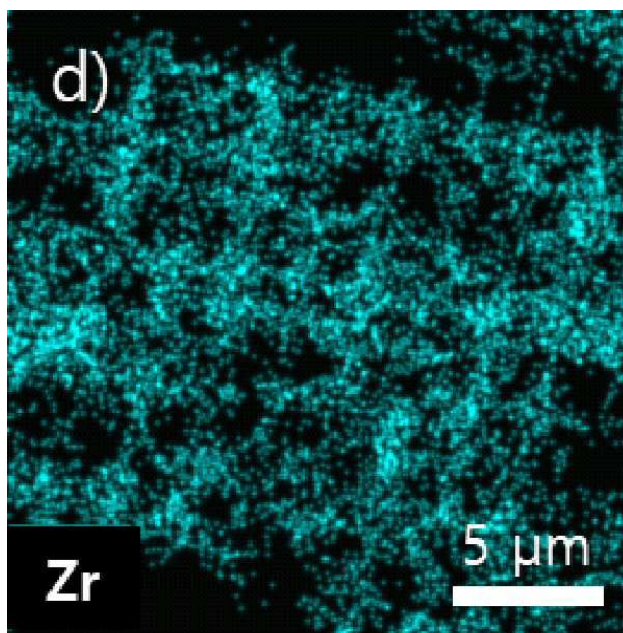
도면2b



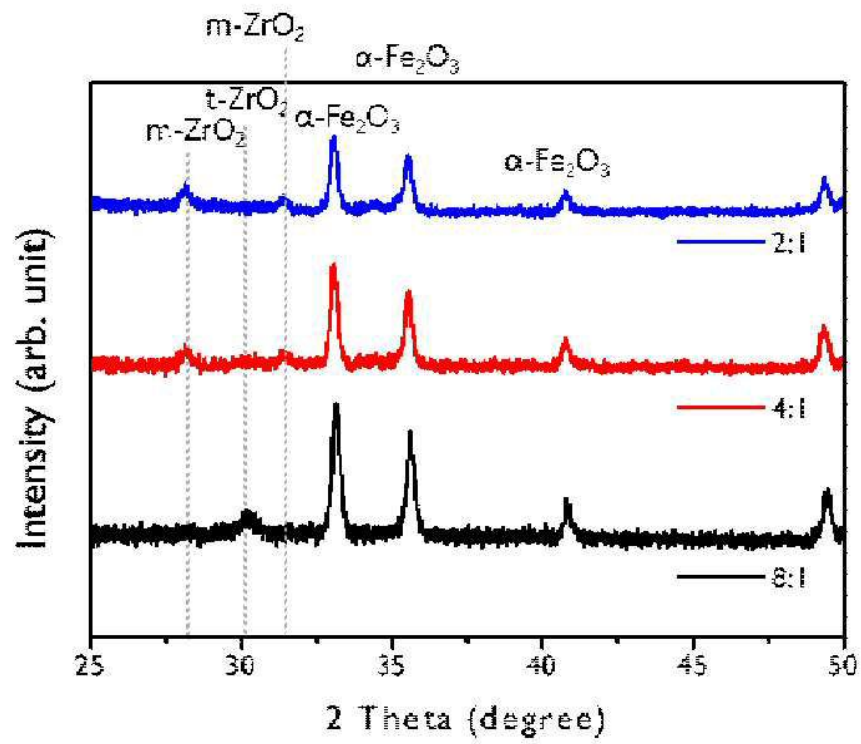
도면2c



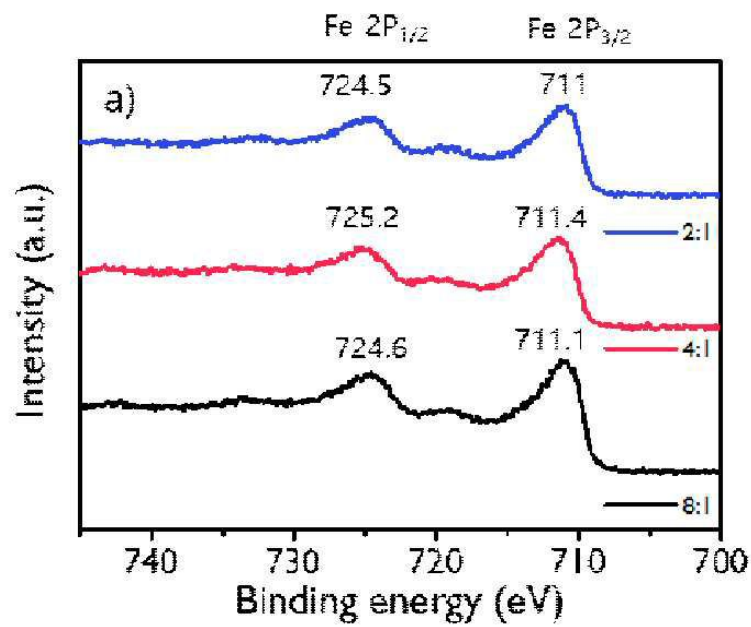
도면2d



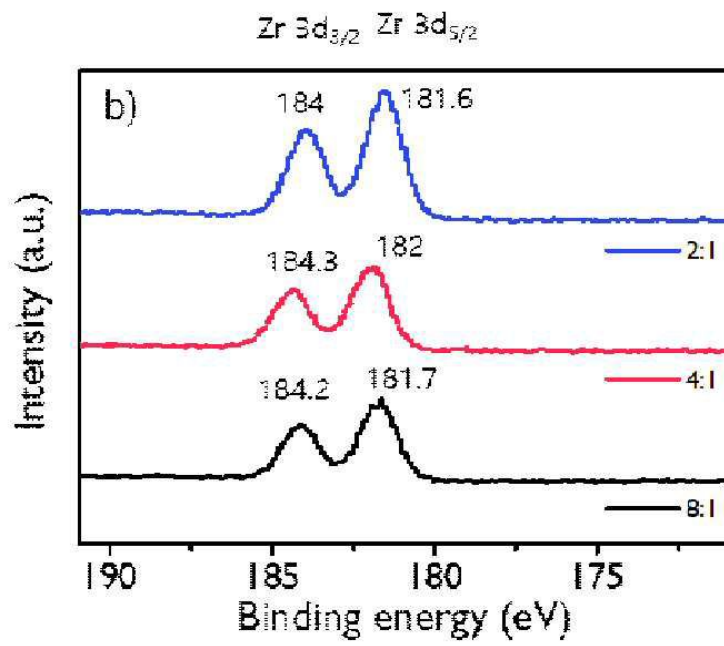
도면3



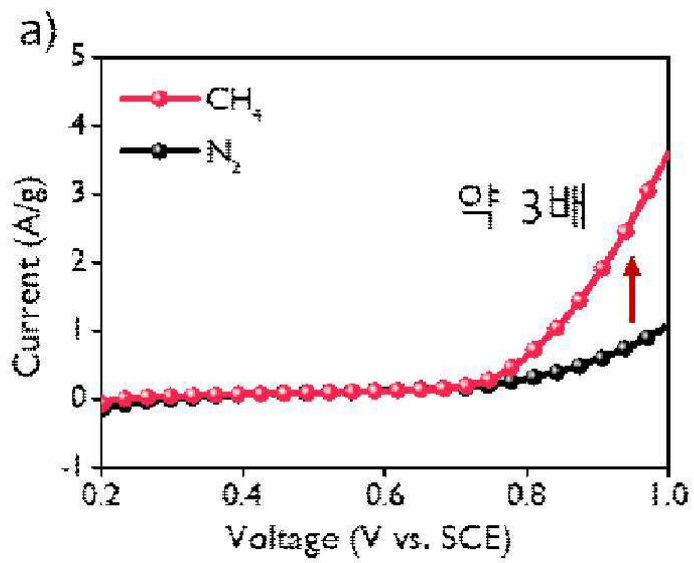
도면4a



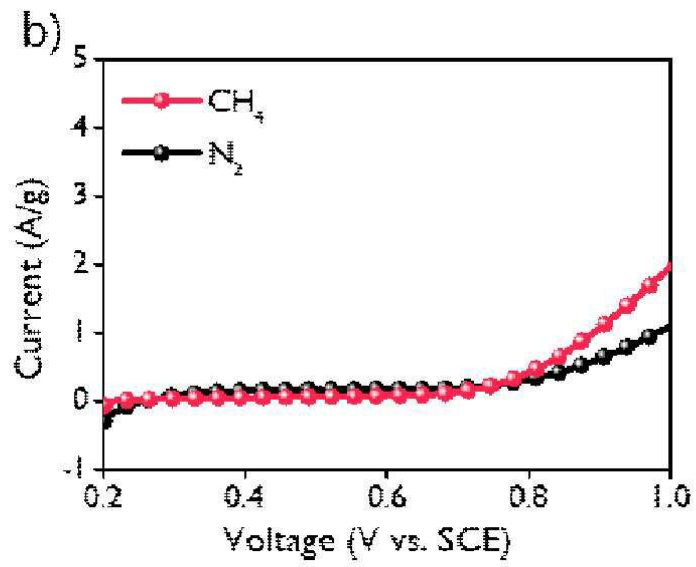
도면4b



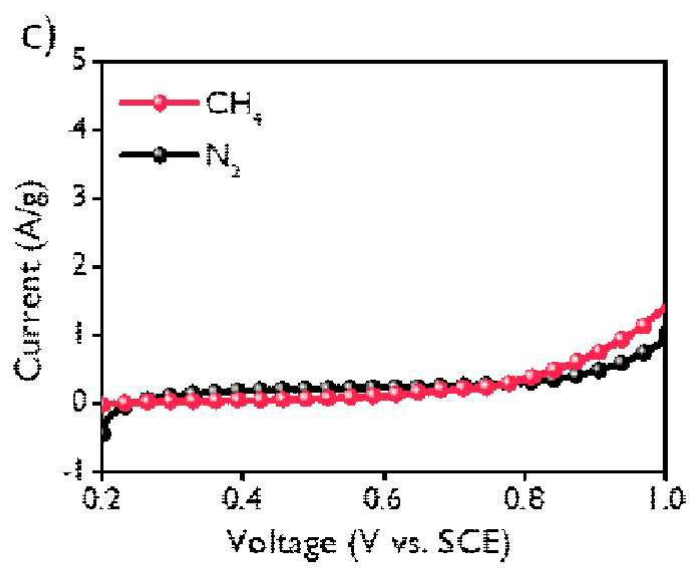
도면5a



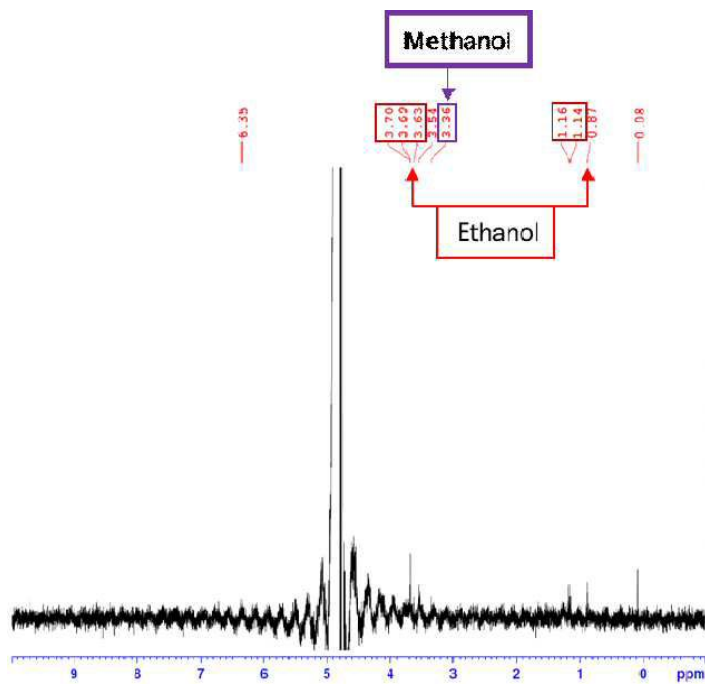
도면5b



도면5c



도면6



도면7

