

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0049005

(43) 공개일자 2021년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/48 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)

B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 29/48 (2013.01)

B01J 19/087 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0137940

(22) 출원일자 2020년10월23일

심사청구일자 2020년10월23일

(30) 우선권주장

1020190133289 2019년10월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호

이진원

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 201동 1601호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 피씨알

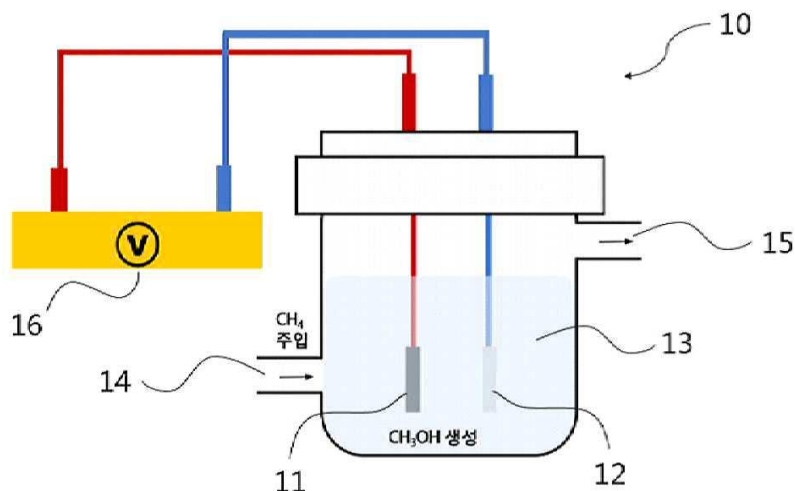
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 연속 흐름 메탄 전환 방법 및 연속 흐름 메탄 전환 장치

(57) 요약

연속 흐름 메탄 전환 방법이 제공된다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 복합 촉매를 사용하여 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다. 또한, 연속 흐름 반응을 통하여 기존 폐쇄 시스템에 비해 알코올 생성량 및 메탄을 생성 속도를 개선시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 21/066 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

C07C 31/04 (2013.01)

B01J 2219/00033 (2013.01)

(72) 발명자

나정걸

대전광역시 유성구 가정로89번길 12-3, 2층

이재현

서울특별시 은평구 가좌로9길 23-2, 202호

이슬아

경상북도 성주군 성주읍 성주로 3167-9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105240
과제번호	2016M3D3A1A01913254
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	메탄 전환용 광/전기화학반응 촉매 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104147
과제번호	2015M3D3A1A01064929
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	C1 가스 전환 기술 공통시험 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극; 상대전극; 및 전해질을 포함하는 반응조를 준비하는 단계;

상기 반응조에 전압을 인가하는 단계;

상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하여 알코올을 생성하는 단계; 및

상기 생성된 알코올을 수득하는 단계를 포함하는 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전압은 1.0V 내지 2.0V의 크기로 인가되는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 메탄은 연속 흐름으로 1 cc/min 내지 10 cc/min의 유량으로 공급되는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 메탄은 연속 흐름으로 1시간 내지 3시간동안 공급되는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 복합 촉매는 탄소 지지체 상에 형성되어 있는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 복합 촉매는 산화철, 지르코니아, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 세륨 산화물 중에서 2 이상을 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 상대전극은 백금을 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 알코올을 생성하는 단계는 5 내지 40 ℃의 온도에서 수행되는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 알코올을 생성하는 단계는 1 내지 20bar의 압력에서 수행되는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 반응조에서 배출되는 미반응 메탄의 양을 측정하여, 상기 반응조에 공급되는 메탄으로부터 알코올로 전환되는 메탄 전환율을 분석하는 단계를 더 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 생성된 알코올을 수득하는 단계는,

상기 메탄 전환율이 1 % 내지 20 %인 경우, 상기 반응조에 생성된 알코올을 수득하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 반응조에 포함된 상기 전해질에 메탄을 퍼징하는 단계를 더 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 방법.

청구항 13

2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 반응조;

상기 반응조에 전압을 인가하는 전압 인가부;

상기 반응조에 메탄을 연속 흐름으로 공급하는 메탄 공급부; 및

상기 반응조에서 미반응된 메탄을 배출하는 메탄 배출부;를 포함하고,

상기 반응조에서는 메탄의 전기화학적 전환 반응이 일어나는 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 복합 촉매는 산화철, 지르코니아, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 세륨 산화물 중에서 2 이상을 포함하는 것

인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 전해질의 양은 100mL 내지 200mL인 것인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 메탄 공급부는,

상기 전해질에 메탄을 주입하는 메탄 주입구 및

상기 메탄 주입구로 공급되는 메탄의 유량을 조절하는 유량 조절부를 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 메탄 공급부는,

상기 메탄 주입구에 구비되어, 상기 반응조에 메탄을 분사하는 스프레이 수단을 더 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 메탄 배출부는,

미반응된 메탄을 상기 반응조에서 배출하는 메탄 배출구를 포함하며,

상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경의 비는 1:0.5 내지 1:1.5인 것인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

청구항 19

청구항 13에 있어서,

상기 메탄 배출부에 연결되고,

상기 반응조에서 배출되는 미반응 메탄의 양을 측정하여, 상기 반응조에 공급되는 메탄으로부터 알코올로 전환되는 메탄 전환율을 분석하는 메탄 전환율 분석부를 더 포함하는 것인 연속 흐름 메탄 전환 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 2019년 10월 24일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2019-0133289호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[0002] 본 발명은 연속 흐름 메탄 전환 방법 및 연속 흐름 메탄 전환 장치에 관한 것이다. 구체적으로는 전기화학적 촉매를 이용한 연속 흐름 메탄 전환 방법 및 연속 흐름 메탄 전환 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 가스의 주성분인 메탄은 물리적인 특성상 액상의 석유자원과는 달리 수송과 저장의 문제를 안고 있어 산지가 저장과 멀리 떨어져 있는 경우 그 이용이 제한된다. 이렇게 이용이 제한되어 가치가 낮은 가스는 물리적인 액화(LNG) 또는 화학적인 전환에 의해 부가가치를 높일 수 있다.
- [0004] 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.
- [0005] 메탄의 전환 공정은 메탄의 부분 산화(partial oxidation) 반응으로 합성가스를 생성하는 건식 개질(dry reforming) 반응과, 이 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.
- [0006] 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.
- [0007] 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.
- [0008] Vafajoo 등은 V₂O₅/SiO₂ 촉매를 사용한 연구는 91.9 내지 93.4%의 메탄올 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.
- [0009] 또한, Zhang 등은 63%의 메탄올 선별도와 7 내지 8%의 수득율을 달성하였으나, 430 내지 470 °C의 고온 및 5 MPa의 고압 조건을 필요로 한다.
- [0010] Ceri Hammond 등은 NO 조건에서 Cu-ZSM-5 촉매를 사용하여 메탄에서 메탄올로의 전환을 이루었으나, 여전히 150 °C의 고온 조건을 필요로 하고, 낮은 선별도와 수득율을 나타낸다.
- [0011] Jun Xu 등은 Cu⁺와 Fe⁺로 개선한 ZSM-5 촉매를 사용하여 저온에서 92%의 메탄올 선별도를 달성했으나 0.5%의 매우 낮은 메탄 전환을 나타냈다.
- [0012] 한편, 기존에 보고되어 온 메탄 전환 방법은 폐쇄 시스템(closed system)의 배치 반응에서 전기화학적으로 메탄을 알코올로 전환하고, 이러한 공정은 한정적인 메탄만을 전기화학 반응을 통해 활성화 한다는 점에서 제한된 방법이라 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 우수한 메탄 전환율로 메탄 개질 반응을 수행할 수 있으며, 메탄을 연속적으로 공급하여 시간당 알코올 생성량을 증가시킬 수 있는 연속 흐름 메탄 전환 방법 및 연속 흐름 메탄 전환 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극; 상대전극; 및 전해질을 포함하는 반응조를 준비하는 단계; 상기 반응조에 전압을 인가하는 단계; 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하여 알코올을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 알코올을 수득하는 단계를 포함하는 연속 흐름 메탄 전환 방법이 제공된다.
- [0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극, 상대전극

및 전해질을 포함하는 반응조; 상기 반응조에 전압을 인가하는 전압 인가부; 상기 반응조에 메탄을 연속 흐름으로 공급하는 메탄 공급부; 및 상기 반응조에서 미반응된 메탄을 배출하는 메탄 배출부;를 포함하고, 상기 반응조에서는 메탄의 전기화학적 전환 반응이 일어나는 연속 흐름 메탄 전환 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 연속 흐름으로 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 기존의 폐쇄 시스템에 비해 알코올 생성량 및 생성 속도가 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 연속 흐름 메탄 전환 장치의 개략도이다.

도 2은 본 발명의 일 구현예에 따른 반응조의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 작업전극의 디지털 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 산화철-지르코니아 복합 촉매를 포함하는 작업전극의 저배율 및 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 5는 본 발명의 제조예 1에 따라 제조한 산화철-지르코니아 복합 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 분석 그래프이다.

도 6a는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 1시간 동안 연속 흐름 메탄 전환 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 6b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 3시간 동안 연속 흐름 메탄 전환 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20분 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 1시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 9b는 본 발명의 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 3시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20분 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 12a는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 1시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 12b는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 3시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20min 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 도면을 참고로 하여 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

[0020] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 연속 흐름 메탄 전환 장치의 개략도이다. 도 1에서, 반응조(10)의 형태는 예시적으로 도시된 것이고, 반응조(10)의 형태가 도시된 것으로 한정하는 것은 아니다.

- [0021] 본 발명의 일 측면에 따른 연속 흐름 메탄 전환 방법은 2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극; 상대전극; 및 전해질을 포함하는 반응조를 준비하는 단계; 상기 반응조에 전압을 인가하는 단계; 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하여 알코올을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 알코올을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전기화학적 촉매를 이용하여 메탄을 연속 흐름 반응으로 알코올로 전환하여, 메탄 전환율이 높고 시간당 알코올 생성량을 높일 수 있다. 또한, 상온 및 상압 조건에서 메탄을 산화시켜 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다. 이때, 상기 상온 및 상압 조건은 반응조 내부의 온도 및 압력을 의미한다. 도 1을 참고하면, 반응조(10)에 구비된 주입구 밸브와 배출구 밸브에서의 유량을 동일하게 설정하여, 반응조 내부의 압력을 상압으로 유지시킬 수 있다. 또한,
- [0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 먼저 2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극; 상대전극; 및 전해질을 포함하는 반응조를 준비한다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 복합 촉매는 산화철, 지르코니아, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 세륨 산화물 중에서 2 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 복합 촉매는, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합 촉매, NiO/ZrO_2 복합 촉매, Nb doped $\text{NiO}-\text{ZrO}_2$ 복합 촉매, $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ 복합 촉매, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ 복합촉매, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 복합 촉매, CuO/ZrO_2 복합 촉매, 및 NiO/CeO_2 복합 촉매 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 복합 촉매로서 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합 촉매를 사용함으로써, 메탄으로부터 알코올로의 전화 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 이하에서는 상기 복합 촉매로서 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합 촉매를 사용하는 일 구현예를 중점으로 설명하도록 한다.
- [0025] 상기 산화철-지르코니아 복합 촉매를 포함하는 작업전극은 Fe_2O_3 전구체와 ZrO_2 전구체를 공침법을 통해 제작한 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합 촉매일 수 있다.
- [0026] 상기 공침법을 이용함으로써, 상기 산화철-지르코니아 복합 촉매는 균질한 분말을 가지고, 제조된 미분체의 크기 분포가 일정할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 산화철-지르코니아 복합 촉매는 메탄 전환 반응에 참여하여, 연속 흐름으로 공급되는 메탄으로부터 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 아세톤을 생산할 수 있으며, 예를 들어, 알코올을 생산할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 알코올은 하이드록시기(-OH)가 탄소 원자에 결합된 유기 화합물로서, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 의 구조식으로 표시될 수 있다.
- [0029] 상기 알코올은 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 메탄올, 예를 들어, CH_3OH 의 구조식으로 표시되는 메탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 복합 촉매는 산화철과 지르코니아의 몰비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0, 또는 9.0:1.0 내지 4.0:6.0일수 있고, 예를 들어, 9.0:1.0, 8.0:2.0, 7.0:3.0, 2.0:1 또는 6.0:4.0인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 복합 촉매에 포함된 산화철과 지르코니아의 몰비가 전술한 범위를 만족하는 경우, 복합 촉매가 높은 전기 전도도를 가지므로, 전기화학 촉매로서 메탄 산화반응에 유리할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 복합 촉매를 제조하기 위하여 사용되는 산화철 전구체에 포함되는 산화철과 지르코니아 전구체에 포함되는 지르코니아의 몰비는 9.9:0.1 내지 4.0:6.0, 또는 9.0:1.0 내지 4.0:6.0일수 있고, 예를 들어, 9.0:1.0, 8.0:2.0, 7.0:3.0, 2.0:1 또는 6.0:4.0인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 산화철-지르코니아 복합 촉매는 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체를 고분자 주형틀에 주입하는 주입단계; 및 고분자 주형틀을 제거하는 소결 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0033] 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_3^{2-} 로부터 많은 산소를 공급받은 산화철은 ferryl O를 형성하게 되며, CH_4 는 ferryl O를 통해 산화되어 메탄올이 생산된다.

- [0034] 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_3^{2-} 가 전기화학적으로 CO_2 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.
- [0035] 상기 산화철 전구체는 질산철, 염소산철 및 황산철로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 예를 들어, 질산철일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 옥시나이트레이트, 질산지르코늄, 및 황산지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 예를 들어, 지르코늄 옥시나이트레이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체는 혼합하여 주형틀에 주입하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체는 물, 메탄올 또는 메탄올을 용매로 사용하여 용액 형태로 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 주형틀은 고분자로 형성될 수 있다. 상기 고분자는 메타크릴산 메틸(methyl methacrylate), 메타크릴산 부틸(butyl methacrylate), 메타크릴산 히드록시에틸(hydroxyethyl methacrylate) 및 스티렌(styrene)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단위체를 중합반응 시킨 것일 수 있으며, 예를 들어, 스티렌을 중합반응 시킨 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 산화철 전구체 및 지르코니아 전구체는 메탄올 또는 메탄올 용액을 용매로 사용하여 고분자 주형틀에 주입하는 것일 수 있다.
- [0041] 상기 고분자 주형틀은 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 주형틀을 얻을 수 있다.
- [0042] 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.
- [0043] 에멀전을 원심분리하는 경우, 6,000 rpm 내지 10,000 rpm에서 5 분 내지 30 분동안 수행할 수 있으나, 제조되는 고분자에 따라 달라질 수 있다. 에멀전 중합시 유화제를 포함하지 않을 수 있다.
- [0044] 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 고분자일 수 있다. 상기 고분자 주형틀은 예를 들면 폴리스티렌을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 주입단계는 상기 산화철 전구체와 지르코니아 전구체의 혼합물로 상기 고분자 주형틀을 침지하는 공정을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 산화철 전구체와 지르코니아 전구체에 증류수를 첨가한 다음, 여기에 고분자 주형틀을 침지할 수 있다.
- [0046] 이 때 전구체 혼합물을 포함하는 용액에 고분자 주형틀을 상온에서 10 분 내지 60 분동안, 예를 들어 30 분동안 둘 수 있다.
- [0047] 그런 다음 침지된 고분자 주형틀을 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.
- [0048] 다음으로, 건조된 고분자 주형틀을 소결하여 고분자 주형틀을 탄화함으로써 다공성 산화철-지르코니아 복합체를

얻을 수 있다.

- [0049] 건조된 고분자 주형틀은 500 ℃ 내지 1300 ℃, 예를 들어 700 ℃ 내지 1100 ℃, 예를 들어 900 ℃에서, 2 내지 6 시간, 3 내지 5 시간, 예를 들어 4 시간 동안 소결할 수 있다.
- [0050] 상기와 같은 방법으로 균일한 기공을 갖는 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매를 얻을 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 평균 공극 크기가 50 nm 내지 900 nm일 수 있다. 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, 또는 70 nm 내지 500 nm, 예를 들어, 400 nm일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매는 비표면적이 1 내지 1000 m²/g, 10 내지 1000 m²/g, 20 내지 1000 m²/g, 30 내지 1000 m²/g, 40 내지 1000 m²/g, 50 내지 1000 m²/g, 60 내지 1000 m²/g, 70 내지 1000 m²/g, 1 내지 800 m²/g, 10 내지 800 m²/g, 20 내지 800 m²/g, 30 내지 800 m²/g, 40 내지 800 m²/g, 50 내지 800 m²/g, 60 내지 800 m²/g, 70 내지 800 m²/g, 1 내지 600 m²/g, 10 내지 600 m²/g, 20 내지 600 m²/g, 30 내지 600 m²/g, 40 내지 600 m²/g, 50 내지 600 m²/g, 60 내지 600 m²/g, 70 내지 600 m²/g, 1 내지 400 m²/g, 10 내지 400 m²/g, 20 내지 400 m²/g, 30 내지 400 m²/g, 40 내지 400 m²/g, 50 내지 400 m²/g, 60 내지 400 m²/g, 70 내지 400 m²/g, 1 내지 200 m²/g, 10 내지 200 m²/g, 20 내지 200 m²/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/g 일 수 있다.
- [0053] 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 %, 또는 60 내지 80 %, 예를 들어, 70% 일 수 있다.
- [0054] 상기 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매에서 평균 공극 크기 및 공극율은 고분자 주형틀의 입자크기에 따라 제어할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 복합 촉매는 탄소 지지체 상에 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 작업전극은 상기 산화철-지르코니아 복합 촉매를 카본 지지체, 예를 들어 카본 필름, 그래파이트 호일 등에 캐스팅하여 제조할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 상대전극은 예를 들어, 백금(Platinum)을 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질은 일반적으로 메탄의 전기화학전 변환 반응에 사용되는 것이면 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄산나트륨 용액을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질은 0.2M 내지 0.7M Na₂CO₃ 수용액, 예를 들어 0.5M Na₂CO₃ 수용액일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질의 양은 100mL 내지 200mL, 예를 들어 120mL 내지 180mL, 150mL 내지 200mL, 또는 180 mL 내지 200mL일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 반응조의 용량 범위 내에서 사용될 수 있으며, 메탄 포화도 관점에서 전해질의 양이 많을 수록 더 많은 양의 메탄이 포화되어 메탄 활성화에 유리할 수 있다.
- [0059] 다음으로, 상기 반응조에 전압을 인가하게 된다. 인가하는 전압은 메탄의 전환 반응을 일으키기에 충분한 정도의 정전압일 수 있다.
- [0060] 상기 인가되는 전압은 1.0V 내지 2.0V, 1.0V 내지 1.5V 또는 1.0V 내지 1.2V 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1.2V 의 전압 조건에서 전기화학 반응을 진행했을 때, 안정적인 메탄 전환이 이루어질 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응조에 전압을 인가하는 단계 이후에 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하여 알코올을 생성하는 단계를 포함한다. 경우에 따라서는 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하기 시작한 이후에 상기 반응조에 전압을 인가하여 알코올을 생성할 수도 있다. 즉, 메탄을 연속 흐름으로 공급

하는 것이면 반응조에 전압을 인가하는 단계가 메탄을 연속 흐름으로 공급하기 시작하기 이전이든 시작한 이후 이든 무방하다.

- [0062] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응조에 연속 흐름으로 공급되는 메탄은 기체 상태로 공급될 수 있다. 또한, 상기 메탄은 스프레이 수단을 통해 상기 반응조의 전해질에 분사되어 공급될 수 있다. 이를 통해, 메탄으로부터 알코올의 전화 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 연속 흐름 메탄 전환 방법은 상기 반응조에 포함된 상기 전해질에 메탄을 퍼징하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전해질을 메탄으로 퍼징하는 단계는 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하기 전에 수행될 수 있다. 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하기 전에, 상기 전해질에 미리 메탄을 퍼징함으로써, 상기 반응조에 연속 흐름으로 공급되는 메탄의 알코올 전환을 효과적으로 유도할 수 있다.
- [0064] 상기 전해질을 메탄으로 퍼징하는 단계는 상기 반응조에 전압을 인가하는 단계 전에 수행되거나 또는 전압을 인가하는 단계 후에 수행될 수 있다. 상기 전해질을 메탄으로 퍼징하는 단계는, 메탄을 1 cc/min 내지 10 cc/min의 유량으로 상기 전해질에 공급할 수 있다. 또한, 상기 전해질을 메탄으로 퍼징하는 단계가 수행되는 시간은 30 분 이상 2 시간 이하일 수 있다. 상기 메탄이 공급되는 유량 및 퍼징 시간이 전술한 범위 내인 경우, 상기 전해질을 효과적으로 메탄으로 퍼징할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응조에 메탄을 연속 흐름으로 공급하는 과정에서 비활성 기체를 함께 공급할 수 있다. 메탄과 비활성 기체를 함께 상기 반응조에 연속 흐름으로 공급함으로써, 후술하는 바와 같이 반응조에서 배출되는 메탄의 양으로부터 메탄 전환율을 보다 용이하게 분석할 수 있다. 상기 비활성 기체는 질소, 아르곤 등을 사용할 수 있으며, 상기 비활성 기체의 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 메탄의 연속 흐름 유량은 1 cc/min 내지 10 cc/min, 1 cc/min 내지 7 cc/min, 3 cc/min 내지 10 cc/min, 3 cc/min 내지 7 cc/min, 5 cc/min 내지 7 cc/min, 3 cc/min 내지 5 cc/min, 또는 1 cc/min 내지 3 cc/min일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상대적으로 적은 양의 메탄을 연속으로 흘려주는 것이 연속 흐름 메탄 전환 반응 동안 전기화학 반응이 안정적으로 진행되어 안정적인 메탄 전환을 야기할 수 있다. 또한, 상대적으로 적은 양의 메탄을 연속으로 흘려 주었을 때 메탄 전환 반응의 지속성이 양호하여 알코올 생성량이 증가할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 메탄은 연속 흐름으로 1시간 내지 3시간동안, 1시간 내지 2시간동안, 2시간 내지 3시간동안 주입될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응조에 연속 흐름으로 메탄을 공급하여 알코올을 생성하는 단계는 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 떨어질 수 있다.
- [0069] 상기 알코올을 생성하는 단계는 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, 반응조가 손상되지 않는 범위에서 압력이 높을수록 용액 속 메탄 포화도가 증가하여 반응에 유리하나, 반응에 대한 경제성을 고려하여 상압에서 실시할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 연속 흐름 메탄 전환 방법은 상기 생성된 알코올을 수득하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 메탄의 전환 반응이 완료되면, 상기 반응조에서 전해질을 회수할 수 있다. 이때, 반응조에서 회수한 전해질에는 알코올이 포함되어 있다. 이때, 상기 전해질에 포함된 알코올의 양은 GC-MS를 사용하여 측정할 수 있다. 상기 전해질로부터 알코올을 분리하여 수득할 수 있다. 상기 전해질로부터 알코올을 분리하는 방법으로, 당업계에서 사용되는 방법을 제한없이 이용할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 연속 흐름 메탄 전환 방법은 상기 반응조에서 배출되는 미반응 메탄의 양을 측정하여, 상기 반응조에 공급되는 메탄으로부터 알코올로 전환되는 메탄 전환율을 분석하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 메탄 전환율(methane conversion)은 하기 수학적 식 1과 같다.

- [0073] [수학식 1]
- [0074] 메탄 전환율(%) = $1 - \{(\text{배출된 메탄의 양} / \text{배출된 질소의 양}) / (\text{공급된 메탄의 양} / \text{공급된 질소의 양}) \times 100$
- [0075] 상기 수학식 1에서, 질소는 전술한 메탄과 함께 반응조로 공급되는 비활성 기체를 의미하고, 공급된 메탄의 양과 공급된 질소의 양은 반응조에 공급되는 양을 의미하고, 배출된 메탄의 양과 배출된 질소의 양은 반응조로부터 배출된 양을 의미한다.
- [0076] 반응조로 공급되는 메탄의 양과 공급된 질소의 양은 반응조로 공급되는 메탄과 질소의 유량 등을 통해 구할 수 있고, 반응조에서 배출되는 메탄의 양과 공급된 질소의 양은 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)와 같이 기체의 양을 분석할 수 있는 수단을 통해 구할 수 있다.
- [0077] 상기 메탄 전환율을 분석하는 단계를 수행함으로써, 상기 반응조에서 알코올의 전환 효율을 실시간으로 확인할 수 있어, 연속 흐름 메탄 전환 방법에서의 알코올의 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 반응조로부터 생성된 알코올을 수득하는 시기를 미리 예측할 수 있는 이점이 있다.
- [0078] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 생성된 알코올을 수득하는 단계는, 상기 메탄 전환율이 1 % 내지 20 %인 경우, 상기 반응조에 생성된 알코올을 수득할 수 있다. 구체적으로, 상기 메탄 전환율을 분석하는 단계를 수행하여 도출된 메탄 전환율이 1 % 내지 20 %일 때, 상기 반응조로부터 알코올을 수득함으로써, 알코올 생성 효율을 보다 증가시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 메탄 전환율이 2 % 내지 20 %, 3 % 내지 17 %, 5 % 내지 15 %, 7 % 내지 13 %, 1 % 내지 15 %, 3 % 내지 12 %, 5 % 내지 10 %, 10 % 내지 20 %, 12 % 내지 18 %, 15 % 내지 20 % 또는 1%일 때, 상기 생성된 알코올을 수득하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0079] 발명의 일 구현예에 따른 연속 흐름 메탄 전환 방법은 기존의 메탄 전환 방법 대비하여, 보다 빠른 속도로 알코올을 생성할 수 있다. 구체적으로, 종래의 닫힌 계(closed system) 형태의 배치 방식은 알코올(메탄올) 생성 속도가 $0.00151 \text{ g}_{\text{alcohol}} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 이었으나, 본 발명의 일 구현예에 따른 연속 흐름 메탄 전환 방법은 알코올(메탄올) 생성 속도가 $0.01737 \text{ g}_{\text{alcohol}} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 로써, 종래의 방법 대비하여 약 12 배의 빠른 알코올 생성 속도를 확보할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 2종 이상의 금속 산화물을 함유하는 복합 촉매를 포함하는 작업전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 반응조; 상기 반응조에 전압을 인가하는 전압 인가부; 상기 반응조에 메탄을 연속 흐름으로 공급하는 메탄 공급부; 및 상기 반응조에서 미반응된 메탄을 배출하는 메탄 배출부;를 포함하고, 상기 반응조에서는 메탄의 전기화학적 전환 반응이 일어나는 연속 흐름 메탄 전환 장치가 제공된다.
- [0082] 도 2은 본 발명의 일 구현예에 따른 반응조의 개략도이다. 이하에서는 도 1 및 도 2을 참고로 하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0083] 본 발명의 일 구현예에 따른 반응조(10)에서, 작업전극(11), 상대전극(12), 및 전해질(13)은 상기 연속 흐름 메탄 전환 방법에서 설명한 것과 동일하다.
- [0084] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 공급부(미도시)를 통하여 메탄이 연속 흐름으로 공급될 수 있다. 이 때, 메탄은 기체 상태로 공급될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 공급부는, 상기 전해질에 메탄을 주입하는 메탄 주입구 및 상기 메탄 주입구로 공급되는 메탄의 유량을 조절하는 유량 조절부를 포함할 수 있다. 도 1 및 도 2를 참고하면, 상기 메탄 공급부는 상기 반응조 내부로 메탄을 주입할 수 있는 메탄 주입구(14) 및 상기 메탄 주입구에 연결되며 일정 유량 조건으로 메탄을 주입할 수 있도록 하는 유량 조절부(20)를 포함할 수 있다. 상기 유량 조절부는 메탄 기체를 연속 흐름으로 1 cc/min 내지 10 cc/min의 유량으로 상기 반응조로 공급되도록 조절할 수 있다.
- [0086] 도 2를 참고하면, 상기 메탄 주입구(14)는 상기 반응조(10)의 일측면에 구비될 수 있고, 상기 유량 조절부는 상기 메탄 주입구로 공급되는 메탄의 유량을 조절할 수 있다.
- [0087] 한편, 도 2에 도시된 바와 달리, 상기 메탄 주입구(14)가 반응조(10)의 일측면에 구비되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 메탄 공급부는 튜브 형태로 제공되어, 튜브의 말단에 구비된 메탄 주입구가 전해질에 잠기도록 메탄 공급부가 구비될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 공급부는, 상기 메탄 주입구에 구비되어, 상기 반응조에 메탄을 분사

하는 스프레이 수단을 더 포함할 수 있다. 상기 스프레이 수단을 통해 상기 메탄은 상기 반응조의 전해질에 분사되어 공급될 수 있다. 이를 통해, 메탄으로부터 알코올의 전화 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 스프레이 수단은 당업계에서 사용되는 것을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 배출부(미도시)를 통하여 반응조에서 미반응된 메탄이 배출될 수 있다. 도 2를 참고하면, 상기 메탄 배출부는 미반응된 메탄을 상기 반응조에서 배출하는 메탄 배출구(15)를 포함할 수 있다. 이때, 메탄 주입구(15)는 반응조(10)의 타측면에 구비될 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 연속 흐름 메탄 전환 장치는, 상기 메탄 배출부에 연결되고, 상기 반응조에서 배출되는 미반응 메탄의 양을 측정하여, 상기 반응조에 공급되는 메탄으로부터 알코올로 전환되는 메탄 전환율을 분석하는 메탄 전환율 분석부를 더 포함할 수 있다. 상기 메탄 전환율 분석부는 전술한 메탄 전환율을 분석하는 단계를 수행하는 수단일 수 있다. 예를 들어, 상기 메탄 전환율 분석부는 기체 크로마토그래피일 수 있다.

[0091] 전술한 바와 같이, 상기 메탄 배출부에 상기 메탄 전환율 분석부를 구비시킴으로써, 상기 반응조에서 알코올의 전환 효율을 실시간으로 확인하여, 연속 흐름 메탄 전환 방법에서의 알코올의 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 반응조로부터 생성된 알코올을 수득하는 시기를 미리 예측할 수 있는 이점이 있다.

[0092] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경의 비는 1:0.5 내지 1:1.5일 수 있다. 구체적으로, 상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경의 비는 1:1일 수 있다. 또한, 상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경은 각각 0.1 inch 이상 1 inch 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경은 0.25 inch일 수 있다. 상기 메탄 주입구와 상기 메탄 배출구의 직경 범위와 직경 비가 전술한 범위내인 경우, 상기 반응조에 메탄을 안정적으로 공급함과 동시에, 반응조에서의 메탄의 흐름을 안정화시킬 수 있다. 이를 통해, 상기 연속 흐름 메탄 전환 장치는 공급되는 메탄을 우수한 전환율로 알코올로 개질시킬 수 있고, 연속적으로 공급되는 메탄으로부터 시간당 알코올 생성량을 효과적으로 증가시킬 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전압 인가부(16)를 통하여 상기 전기화학 반응에 필요한 전압을 인가하게 된다. 구체적으로, 상기 전압 인가부(16)는 상기 작업전극(11) 및 상대전극(12)에 전기적으로 연결되어, 상기 작업전극(11) 및 상대전극(12)에 전압을 인가할 수 있다. 또한, 도 2를 참고하면, 상기 전압 인가부는 반응조의 외부에 구비되는 형태가 개시되어 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 반응조의 내부에 구비될 수도 있다.

[0094] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질의 양은 100mL 내지 200mL일 수 있다. 구체적으로, 상기 반응조에 충전되는 상기 전해질의 양은 120mL 내지 180mL, 150mL 내지 200mL, 또는 180 mL 내지 200mL일 수 있다. 상기 전해질의 양이 전술한 범위 내인 경우, 더 많은 양의 메탄이 포화되어 메탄 활성화에 유리할 수 있다.

[0095] 상기 반응조에 주입된 메탄의 일부는 메탄 연속 흐름 반응을 통해 상기 반응조 내에서 전기화학 반응을 통해 메탄올로 전환된다. 메탄올 외에 에탄올, 1-프로판올 등이 생성될 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 구현예에 따른 장치를 사용함으로써, 메탄을 연속적으로 전환하여 알코올을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응조는 메탄 전환 반응이 일어나는 동안 일정 압력 및 일정 온도를 유지할 수 있는 부재를 추가로 포함할 수 있다.

[0099] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 구현예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 구현예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 구현예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 구현예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0101] 제조예 1

[0102] 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 ℃로 높여주고 30 분동안 질소 퍼징을 진행하였다. 용액이 80 ℃로 충분히 안정화된 상태에서, 반응기에 개시제로서 0.47 g의 포타슘 퍼셀페이트(KPS, Sigma Aldrich, Acs reagent, 99%, US)를 넣

어 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 um인 구형의 고분자 주형틀을 얻었다.

[0103] 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.

[0105] 실시예 1

[0106] 상기 제조예 1에서 제조한 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 나노입자를 증류수에 분산시켜 얻은 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매 분산액을 카본 집전체(graphite foil)에 80 °C 건조 조건에서 분산액을 조금씩 떨어 뜨려 건조하는 방법으로 캐스팅한 다음 건조하여 작업전극을 얻었다.

[0107] 도 3은 제조한 작업전극의 디지털 사진이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이, 다공성 산화철-지르코니아 복합 촉매가 카본 집전체에 균일하게 코팅 되었음을 확인할 수 있었다.

[0108] 전자 현미경(JEOL, 일본)을 이용하여 SEM으로 60,000배의 배율로 측정하여, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.

[0109] 도 4a 및 도 4b에서 확인할 수 있듯이, 주사전자 현미경 (SEM)을 이용하여 약 200~300 nm의 균일한 사이즈의 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합 촉매가 제작되었음을 확인할 수 있었고, 제작된 상기 복합 촉매는 나노 입자 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 한편, 상기 제조예 1에서 제조한 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 5에 나타내었다(사용 장치 제조사명: Rigaku, 모델명: MINIFLEX).

[0111] 도 5에서 확인할 수 있듯이, 33.12° (104), 35.63° (110), 40.64° (113), 49.47° (024), 54.1° (116), 62.5° (214) 및 64.1° (300) 의 알파 상(alpha phase) 산화철의 특징적인 회절 피크가 확인되었으며, 30.2° (111)의 정방정 상(tetragonal phase)의 지르코니아의 회절 피크를 확인할 수 있었다.

[0112] 상기 제조한 작업전극, 백금을 포함하는 상대전극 및 0.5M 탄산나트륨 용액 150ml를 전해질을 포함하는 반응조를 준비하고, 99.99%의 메탄(구입처: 아산업가스)의 연속 흐름의 유량을 3cc/min으로 하여 상압 및 상온 조건에서 1시간동안 반응시키고, 얻은 알코올을 분석하기 위해 알코올 배출구에 GC(제조사명: Agilent Technologies Ltd, 모델명: 6890N)를 연결하였다. 이때, 반응조에 공급되는 메탄을 알코올로 전환하기 위하여, 상대전극 및 작업전극에는 1.2V의 전압이 인가되었다. 메탄 주입구와 메탄 배출구의 직경은 각각 0.25 inch이다.

[0114] 실시예 2

[0115] 메탄의 연속 흐름의 유량을 3cc/min 대신 5cc/min으로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을 수행하였다.

[0117] 실시예 3

[0118] 메탄의 연속 흐름의 유량을 3cc/min 대신 10cc/min으로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을 수행하였다.

[0120] 실시예 4

[0121] 전해질의 양을 150ml 대신 100ml로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을

수행하였다.

[0123] 실시예 5

[0124] 전해질의 양을 150ml 대신 200ml로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을 수행하였다.

[0126] 실시예 6

[0127] 인가 전압을 1.2V 대신 1.0V로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을 수행하였다.

[0129] 실시예 7

[0130] 인가 전압을 1.2V 대신 1.5V로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄 전환 반응을 수행하였다.

[0132] 비교예 1

[0133] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액에 순도 100% 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.

[0134] 1.2 V 의 전압을 인가하여 메탄 산화 반응을 진행하였다. 메탄 산화 반응이 진행되는 동안, 용액의 내부를 교반하여 전해질과 메탄의 이동을 활발하게 하였다. 또한, 용액 속에 소모된 메탄을 보충하여 산화 반응이 지속될 수 있도록 하였다. 반응기 외부의 조건은 상온 및 상압으로 특별한 제어를 가하지 않았다.

[0136] 메탄 전환율 측정

[0137] 전기화학 반응을 통해 메탄올로 전환된 메탄을 제외하고, 미반응 메탄의 양을 측정하여 하기 식 1에 의해 메탄 전환율을 계산하였다.

[0138] [식 1]

$$[0139] \text{메탄 전환율}(\%) = 1 - \{(\text{배출된 } \text{CH}_4 \text{ 양}) / (\text{배출된 } \text{N}_2 \text{ 양})\} / \{(\text{공급된 } \text{CH}_4 \text{ 양}) / (\text{공급된 } \text{N}_2 \text{ 양})\} \times 100$$

[0140] 실시예 1의 메탄 연속 흐름 반응기를 이용한 메탄 연속 반응 시스템을 통해 전기화학 반응을 진행하였을 때 시간 당 $608.9 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 의 메탄올이 생성되었다. 기존 공정보다 약 13배의 메탄올이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 1의 폐쇄 시스템은 배치 안에 있는 한정된 메탄 가스만이 반응에 참여하므로, 시간당 $47.1 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 의 메탄올이 생성되었다. 또한, 비교예 1에서 메탄올 생성 속도는 $0.00151 \text{ g}_{\text{alcohol}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 이었으나, 실시예 1의 메탄올 생성속도는 $0.01737 \text{ g}_{\text{alcohol}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 로 약 12배 향상된 알코올 생성속도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 지속적인 메탄 가스의 주입이 촉매 표면에서의 활성을 도와주어 메탄-알코올의 빠른 전환 반응을 이끄는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 도 6a는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 1시간 동안 연속 흐름 메탄 전환 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 6b는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 3시간 동안 연속 흐름 메탄 전환 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.

[0142] 도 6a 및 도 6b에서 확인할 수 있듯이 3 cc/min, 5 cc/min 및 10 cc/min의 메탄 유량 제어에 따라 1hr 및 3hr 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 측정 했을 때, 3 cc/min에서 5.36%, 5.52%의 메탄 전환율의 유지

확인 할 수 있었다.

- [0143] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20분 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0144] 도 7에서 볼 수 있듯이, 메탄 전환율이 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다. 이를 통해 메탄 연속 흐름 반응 동안 전기화학 반응이 안정적으로 진행되어 메탄 전환이 지속되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 적은 양의 메탄을 연속으로 흘려주는 것이 안정적인 메탄 전환을 야기하는 요소임을 확인할 수 있었다.
- [0145] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 8에서 보듯이, 3 cc/min의 상대적으로 적은 양의 메탄을 연속으로 흘려주었을 때 10 cc/min에 비해 약 2.6배 증가한 메탄올 생성량을 확인할 수 있었다.
- [0146] 도 9a는 본 발명의 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 1시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 9b는 본 발명의 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 3시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0147] 도 9a 및 도 9b에서 확인할 수 있듯이, 100 mL, 150 mL 및 200 mL의 전해질 양에 따라 1hr 및 3hr 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 측정하였을 때, 200 mL에서 15.35%(1hr) 및 7.27%(3hr)의 메탄 전환율의 유지를 확인하였고, 상대적으로 높은 메탄 전환율을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.
- [0148] 도 10은 본 발명의 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20분 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 10에서 보듯이, 200 mL의 전해질로 메탄 연속 흐름 반응 진행 시 안정적인 메탄 전환이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 메탄 포화도 관점에서 전해질의 양이 많을수록 더 많은 양의 메탄이 포화되어 메탄 활성화에 유리한 것을 알 수 있었다.
- [0149] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0150] 도 11에서 보듯이, 메탄전환율 그래프와 동일하게 200 mL 전해질 조건에서 메탄을 연속으로 흘려주었을 때 100 mL의 전해질 조건에 비해 약 1.8배 증가한 메탄올 생성량을 확인할 수 있었다. 즉, 메탄올 생성속도가 100 mL 전해질 조건에서는 $0.007447 \text{ g}_{\text{alcohol}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 으로 확인되었고, 200 mL의 전해질 조건에서는 $0.013523 \text{ g}_{\text{alcohol}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$ 으로 약 1.8배 증가하였는데, 이를 통해 증가한 전해질에 기인하여 많은 양의 메탄 포화가 가능하게 되고 촉매 표면에서 반응하는 메탄 활성이 증가하여, 빠른 메탄올 생성을 가능하게 한 것을 확인할 수 있었다.
- [0151] 도 12a는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 1시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이고, 도 12b는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 3시간 동안 메탄 연속 흐름 반응 후 메탄 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0152] 도 13은 본 발명의 실시예 1에 따른 연속 흐름 메탄 전환 반응에서 메탄 전환율을 20min 간격으로 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0153] 도 12a, 도 12b 및 도 13에서 보듯이, 안정적인 메탄 전환이 이뤄진 것을 확인 할 수 있었다.
- [0154] 도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 메탄올의 생성량을 GC-MS를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0155] 도 14에서 보듯이, 메탄전환율 그래프와 동일하게, 1.2V 조건에서 전기화학 반응을 진행 했을 때 1.0V 또는 1.5V의 전압 조건에 비해 약 1.5 배~2 배 증가한 메탄올 생산량을 확인할 수 있었다.

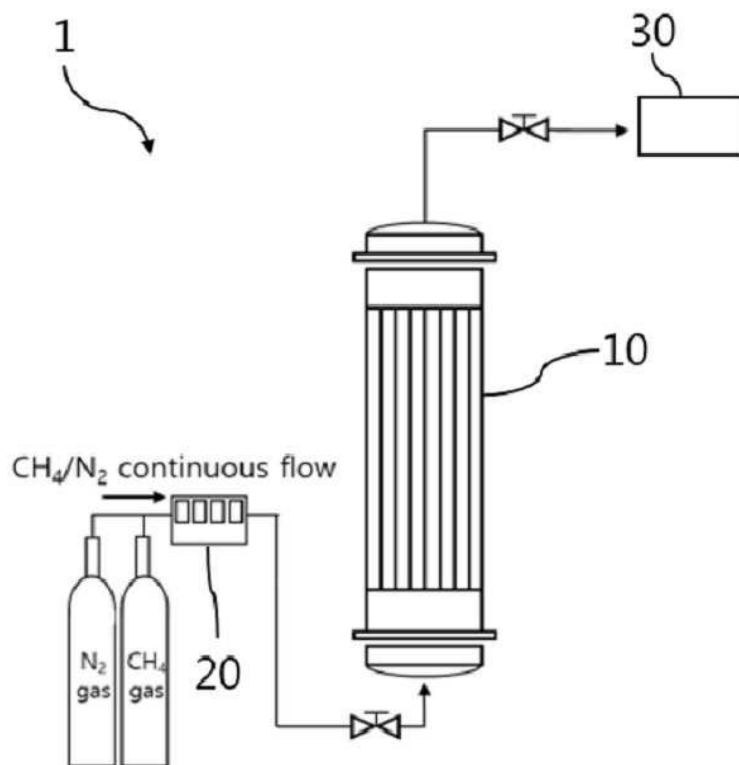
부호의 설명

- [0157] 1: 연속 흐름 메탄 전환 장치
- 10: 반응조
- 11: 작업전극
- 12: 상대전극

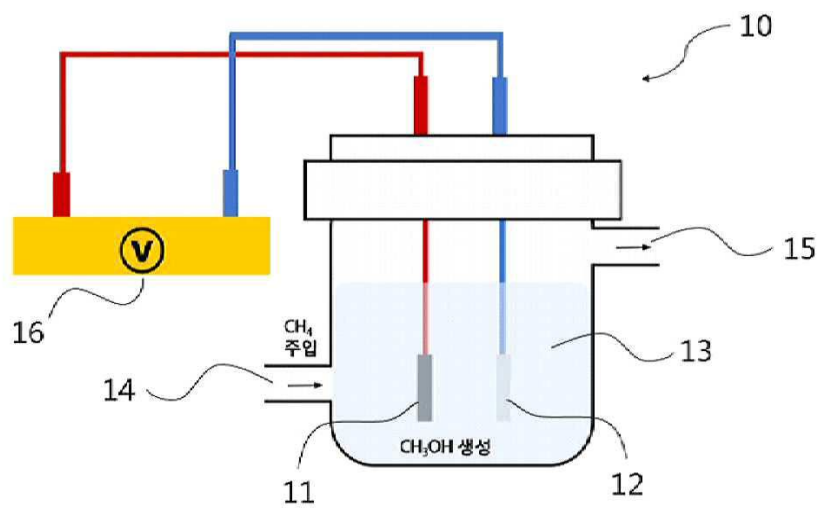
- 13: 전해질
- 14: 메탄 주입구
- 15: 메탄 배출구
- 16: 전압 인가부
- 20: 유량 조절부
- 30: 메탄 전환율 분석부

도면

도면1



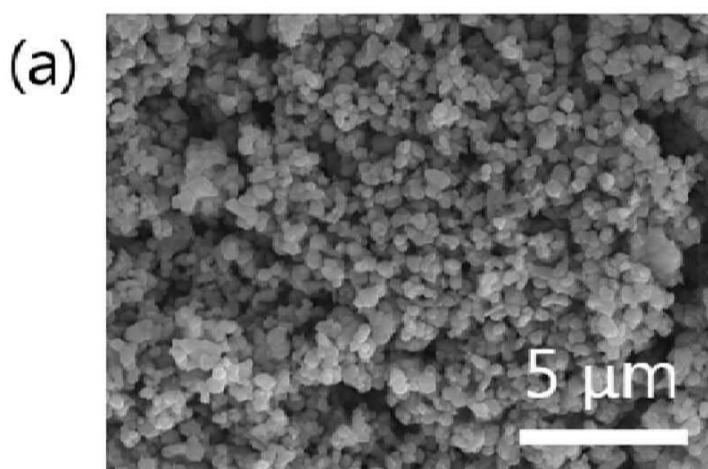
도면2



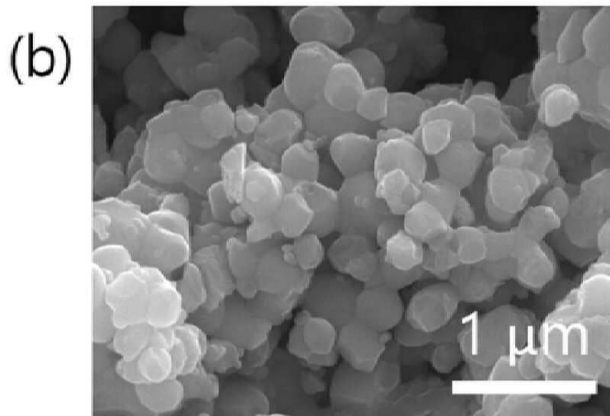
도면3



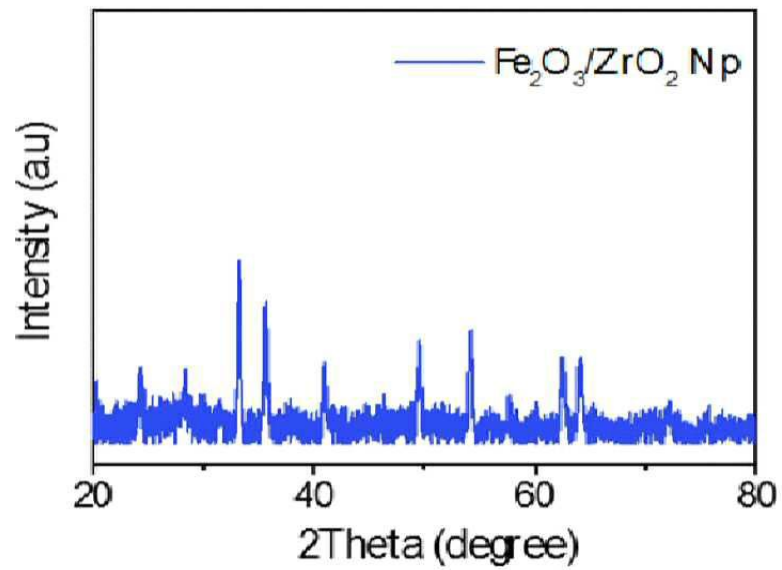
도면4a



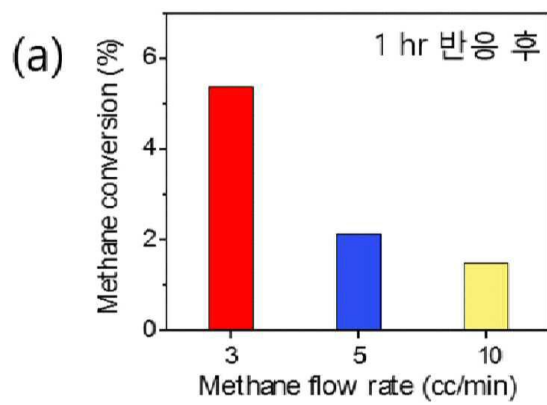
도면4b



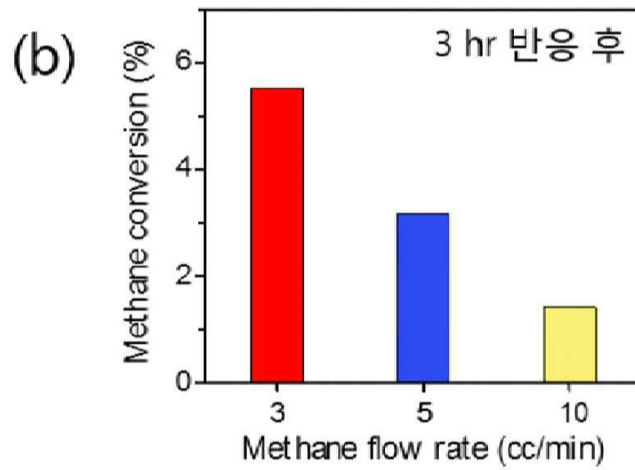
도면5



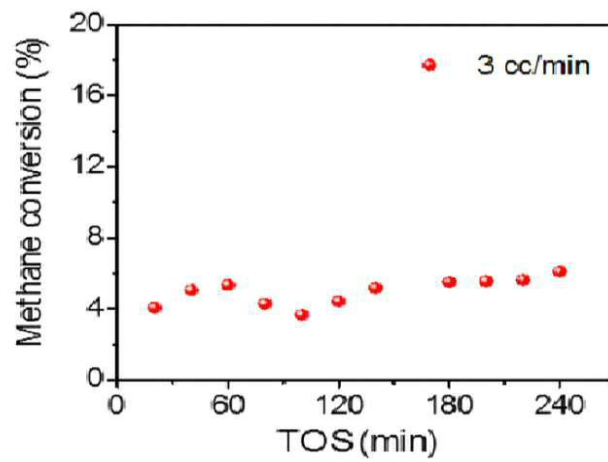
도면6a



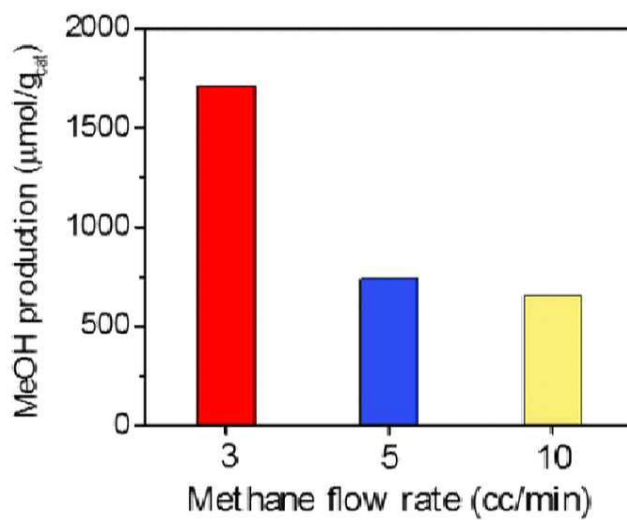
도면6b



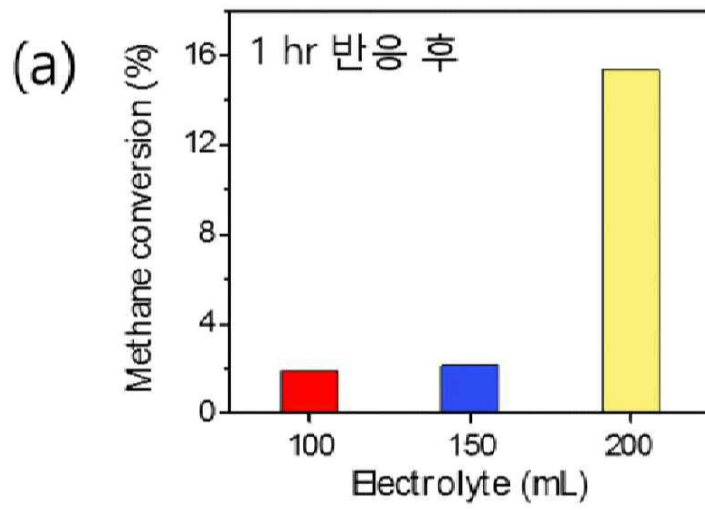
도면7



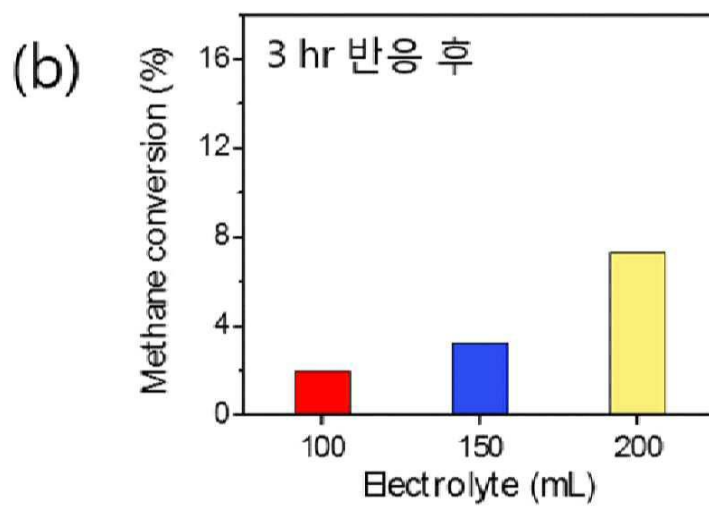
도면8



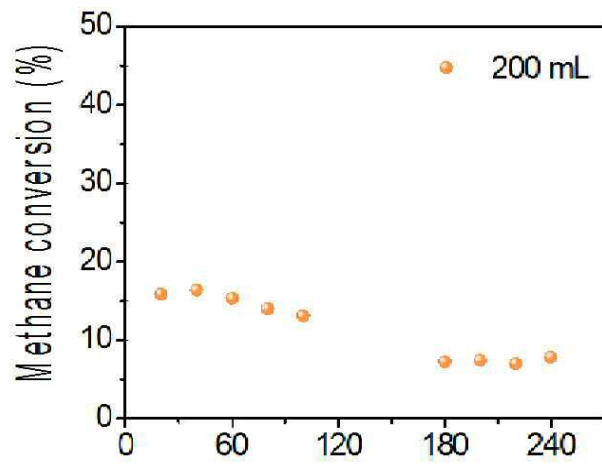
도면9a



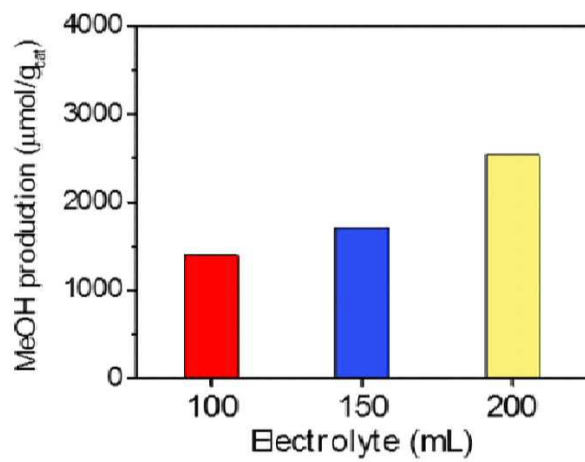
도면9b



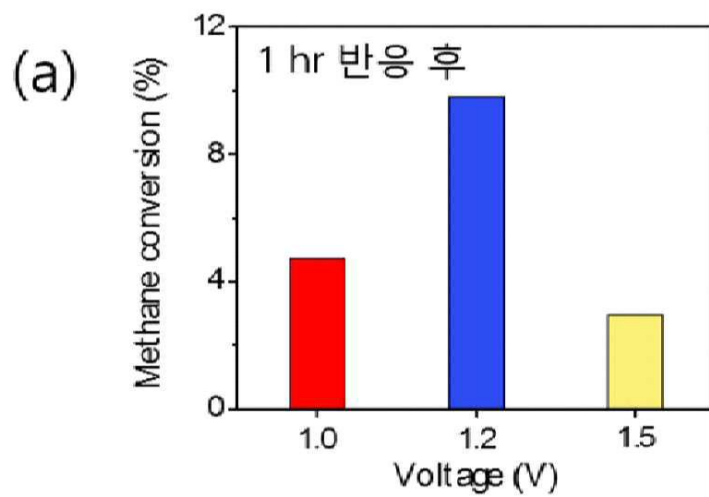
도면10



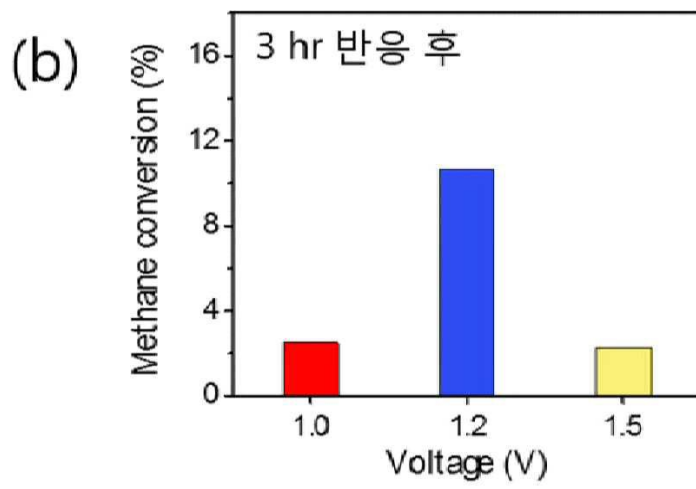
도면11



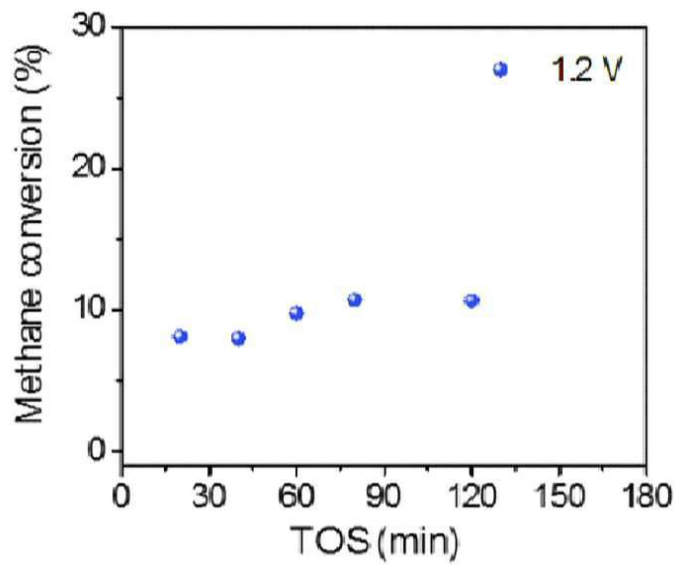
도면12a



도면12b



도면13



도면14

