(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0109103
(43) 공개일자 2021년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05H 1/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05H 1/2406 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2020-0023773
(22) 출원일자 2020년02월26일
심사청구일자 2020년02월26일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
하경수
경기도 하남시 위례중앙로 215 위례 롯데캐슬 6404동 1102호
이진우
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한얼

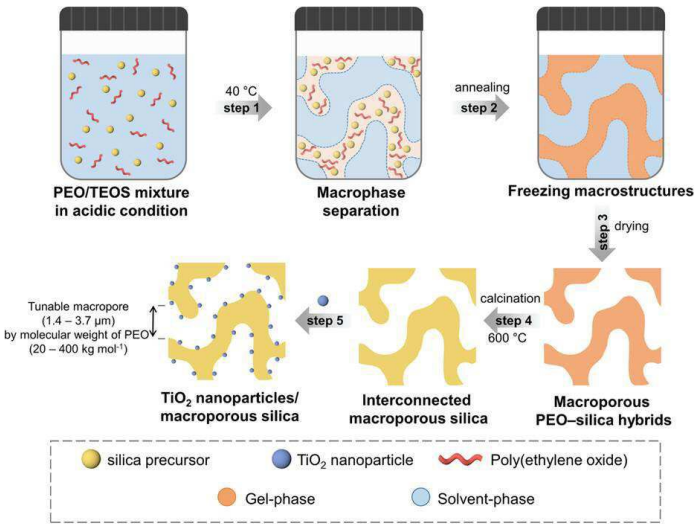
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유전체로서 매크로다공성 실리카를 포함하는, 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기**

(57) 요 약

본 발명은 유전체로서 매크로다공성 실리카 및 선택적으로 이의 기공에 주입된 광촉매를 포함하는, 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소 제조용 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 반응기에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김주찬

대구광역시 달서구 조암로6길 20 110동 2201호 (월성동,월성푸르지오아파트)

이남헌

서울특별시 도봉구 해등로 71 2동 301호

김성섭

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

배영광

충청북도 청주시 청원구 주성로132번길 27, 11동 1102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D3A1A01018004
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	C1가스리파이너리사업
연구과제명	메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019M3F4A1073044
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	탄소자원화기술고도화사업
연구과제명	탄소복합체 기반 촉매를 활용한 고효율 피셔-트롭시 반응 공정 개발
기 여 율	20/100
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.20 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015M3D3A1A01065440
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	서강대학교 산학협력단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	메탄 고리화 반응을 위한 계층형 다공 구조의 촉매 물질 합성
기 여 율	30/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

유전체 튜브; 상기 튜브의 일부 또는 전체에 충진된 매크로다공성 실리카; 상기 유전체 튜브의 매크로다공성 실리카가 충진된 부분의 전체 또는 일부를 둘러싸는 접지전극(ground electrode) 및 상기 유전체 튜브의 내벽과 소정의 간격으로 이격되어 이와 평행하게, 이에 충진된 매크로다공성 실리카 층의 일부에 또는 전체를 관통하도록 삽입되거나 전원전극(powered electrode)을 구비한, 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소 제조용 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유전체 튜브는 알루미나로 된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서,

매크로다공성 실리카가 충진된 부분을 기준으로, 상기 유전체 튜브의 일측에는 메탄을 주입하는 가스 주입구가, 이의 타측에는 가스 배출구가 연결된 것인, 알루미나로 된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 4

제3항에 있어서,

반응물인 메탄은 불활성 기체와 1:9 내지 7:3의 비율로 혼합하여 주입되는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서,

상온, 상압에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 수행하는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 매크로다공성 실리카는 평균 1 내지 10 ㎛ 크기의 기공을 갖는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 7

제1항에 있어서,

C_{2+} 탄화수소 생성물 중 파라핀의 함량이 증가된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 매크로다공성 실리카는 펠렛화되지 않은, 평균직경 100 내지 1000 μm 크기의 입자 형태인 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 매크로다공성 실리카로서 펠렛화되지 않은 입자를 충진하여도 반응 진행시 차압이 발생하지 않으며, 펠렛화된 유전체를 충진한 반응기에서와 메탄 전환율, 생성물 선택도 또는 생성된 탄화수소 중의 파라핀 함량에서 유사한 패턴을 나타내는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 10

제1항에 있어서,

30 내지 60 W의 전력을 인가하여 방전시키는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전원전극은 교류(alternating current; AC) 전원장치에 연결된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 매크로다공성 실리카의 기공 내에 광촉매 나노입자를 추가로 포함하는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 광촉매 나노입자는 전체 충진물의 중량을 기준으로 0.5 내지 50wt%로 포함되는 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 14

제12항에 있어서,

동일한 반응 조건에서 광촉매 나노입자를 불포함하는 반응기에 비해 코크 형성이 감소되거나, 생성되는 C_{5+} 탄화수소 양이 증가된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

청구항 15

제12항에 있어서,

동일한 반응 조건에서 광촉매 나노입자를 불포함하는 반응기에 비해 형성된 코크를 제거하기 위해 요구되는 최대 온도가 감소된 것인, DBD 플라즈마 반응기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유전체로서 매크로다공성 실리카 및 선택적으로 이의 기공에 주입된 광촉매를 포함하는, 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소 제조용 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 반응기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 같은 기본적인 올레핀 화합물의 생성은 화학, 석유화학 및 생화학 산업에서 매우 중요하다. 기존에는, 대부분 석유 및 석탄을 처리함으로써 이들 올레핀을 수득하였다. 비-전통적 천연가스원의 개발은, 특히 북미에서, 생산의 중요 기술 및 생산물 시장을 변화시켰다. 석유 및 석탄에 기반한 종래 기술을 제외하고, 가장 대표적인 기술 중 하나는, 에탄을 포함한 액화 천연가스(natural gas liquids; NGL)를 이용하여 고온에서 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀으로 변환하는, 에탄 분해 기법(ethane cracking technology)이다. 에탄 분해 설비(ethane cracking center; ECC)에서 상기 기술은, 전혀 새로운(new-to-world) 기술은 아니다. 이러한 생산 기술은, 천연가스원의 저렴한 가격으로 인해, 특히 중동지역에서 오랫동안 실행되어 왔다. 상기 ECC는 매우 높은 수율로 에틸렌을 생산하는 것으로 알려졌으나, 원료 혼합물(feed mixture)은 에탄, 프로판, 부탄 및 이외 (C_{2+} 탄화수소)와 같은 NGL에 제한된다.

[0004] 따라서, 해당 분야의 연구자들은, 잘 알려진 쉐일 가스를 포함한 전통적인 및 비-전통적인 천연가스원의 대부분을 포함하는, 메탄을 활용하는 새로운 공정을 개발하고자 노력하고 있다. 1982년 이래로, 메탄의 산화적 커플링(oxidative coupling of methane; OCM)으로 알려진 획기적인 전환 기술이 개발되고 있으며, 쉐일 가스 붐으로 인해 많은 면에서 최근 재발견되고 있다. 산화적 조건 하에2개 메탄 분자가 결합하여 최대 25%의 C_2 화합물 수율로 에틸렌 및 에탄을 생산할 수 있음에도 불구하고, COx로의 부반응 및 800℃ 이상에서의 에너지-집약적 반응(energy-intensive reaction)에 의해 수율이 감소하는 단점이 있다. 상기 산화적 반응에 순수한 산소를 사용하고자 하는 경우 가장 어려운 부분은 공기로부터 산소를 분리하는 것이다. 이러한 분리는 통상 많은 전기(electricity)를 요구하는 극저온증류(cryogenic distillation)에 의해 수행된다. 또한 이러한 분리는 PSA 및 막분리법과 함께 수행될 수 있다. 한편, 순수한 산소를 이용하는 대신에, 산화제 원료(oxidant feed)로서 공기를 사용하는 경우에는 생성물 혼합물에서 질소 및 다른 가스의 분리를 위한 후-처리 유닛을 필요로 한다. 이와 같이 상기 2가지 공정 모두에서, 공정의 구조 및 촉매의 종류에 따라 추가적인 가스 분리 단계가 요구될 수 있다. 이러한 공정상의 번거로움을 해결하고자, 최근 에틸렌 및 방향족 화합물을 합성하는 비-산화적 방법이 도입되었다. 그러나 이는 합성 반응은 물론 분리 공정 동안 에너지 집약적 공정을 요구할 수 있다. 예컨대, 합성은 1000℃ 근처의 고온에서 수행되며, 촉매는, 단일 자리 촉매를 형성하기 위하여, 훨씬 더 높은 온도(~ 1700℃)에서 제조된다.

[0005] 한편, 매크로다공성 실리카는 분리, 막, 흡착, 촉매로서는 물론 이의 커다란 기공 부피 및 빠른 물질 전달로 인해 촉매 지지체 분야에까지 적용되고 있다. 매크로다공성 실리카의 제조를 위한 전형적인 역 오팔법(typical inverse opal method)은 분리와 관련된 복잡한 다단계 공정을 요구한다. 역 오팔법과 달리, 거대상 분리에 의해 수반되는 솔-젤법은 잘-정의된 매크로다공성 구조에 대한 직접적인 접근법(access)을 제공하며, 무기 중합화 공정 동안 이는 젤이 풍부한 상과 용매가 풍부한 상 간의 스피노달 분해(spinodal decomposition)에 의해 유도된다. 따라서, 이러한 접근법을 통해 가변적 성질(tunable properties)을 갖는(e.g., 기공 크기 및 구조) 잘 발달된 복연속성 매크로기공을 제조할 수 있다.

[0006] 나아가, 산업적으로 적용 가능한 방법을 개발하기 위해서는, 탄소 침적을 제거하거나 회피할 수 있어야 한다. 재생을 고려하여, 서너 가지의 방법을 이종 반응 시스템에 대해 적용할 수 있다. 재생을 이해하기 위하여, 프로판 탈수소화 공정을 예로 들 수 있다. 구체적으로, UOP사의 Oleflex의 촉매 이동층(catalyst moving bed)에서,

연속 촉매 재생기(continuous catalytic regenerator; CCR)에 의한 재생을 수행한다. 사용된 촉매는 재생 및 재사용 하도록 CCR 유닛으로 전송된다. 이와 유사한 방법으로, 주반응을 위한 일차 유동층 타입 반응기(primary fluidized-bed type reactor)와 결합된 독립된 재생 반응기(separate regeneration reactor)를 사용하여 촉매 입자를 재생시킬 수 있음이 보고되었다. 고정층에 대해, LUMMUS에 의한 Catofin 공정에서 수행되는 바와 같이, 불활성화된 촉매 입자는 순환 재생법(cyclic regeneration method)에 의해 제자리(in situ) 재생될 수 있다. 이러한 공정은 병렬적으로 반응기를 이용하며 순환적 방식으로 구동된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은, 상온 상압에서 수행되는 메탄의 비-산화 커플링 반응에 의해 C_{2+} 탄화수소를 제조하기 위한 반응기를 고안함에 있어서, 반응기에 충진되는 유전체의 형태 및/또는 조성을 조절하여 원하는 조성의 생성물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 코크 생성이 감소된 메탄 커플링 반응이 가능한 조건을 제공하고자 예의 연구 노력한 결과, 유전체로서 매크로다공성 실리카를 사용하는 경우 펠렛화하지 않은 상태로 사용하여도 기존의 분말 상태의 유전체를 사용하는 경우 발생하는 차압 문제를 현저히 완화할 수 있고, 나아가, 이의 기공에 TiO_2 나노입자 등의 광촉매를 추가로 주입한 경우 코크 생성이 감소되고, 이에 상응하여 C_{5+} 탄화수소 생성은 증가되는 반응이 가능함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 유전체 튜브; 상기 튜브의 일부 또는 전체에 충진된 매크로다공성 실리카; 상기 유전체 튜브의 매크로다공성 실리카가 충진된 부분의 전체 또는 일부를 둘러싸는 접지전극(ground electrode) 및 상기 유전체 튜브의 내벽과 소정의 간격으로 이격되어 이와 평행하게, 이에 충진된 매크로다공성 실리카 층의 일부에 또는 전체를 관통하도록 삽입되거나 전원전극(powered electrode)을 구비한, 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소 제조용 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 반응기를 제공한다.

[0012] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0013] 본 발명은 유전체 물질이 충진된 DBD 플라즈마 반응기를 이용하여 수행되는 메탄의 비산화적 커플링 반응에 있어서, 충진된 유전체 물질이 분말인 경우 반응이 진행됨에 따라 차압이 발생하고 생성물 중 포화 탄화수소의 함량이 상대적으로 낮아지는 것을 차단하면서, 펠렛화하는 공정의 번거로움이나 펠렛화에 의해 야기될 수 있는 물리적 및/또는 화학적 변화는 배제하고, 펠렛화된 촉매의 장점인 낮은 차압을 유지하고, 우수한 메탄 전환율 및 에탄 선택성을 나타내며, 향상된 물질전달률을 발휘할 수 있는 반응기를 제공하고자 고안된 것으로, 상기 반응기에 충진되는 유전체로서 분말 또는 펠렛 형태의 촉매가 아닌 매크로다공성 실리카는 사용함으로써, 별도의 추가적인 공정 없이 분말 또는 펠렛 형태의 촉매 사용시 발생할 수 있는 단점을 최소화하고 전술한 유리한 효과를 달성할 수 있음을 발견한 것에 기초한다.

[0015] 본 발명은 유전체 튜브; 상기 튜브의 일부 또는 전체에 충진된 매크로다공성 실리카; 상기 유전체 튜브의 매크로다공성 실리카가 충진된 부분의 전체 또는 일부를 둘러싸는 접지전극(ground electrode) 및 상기 유전체 튜브의 내벽과 소정의 간격으로 이격되어 이와 평행하게, 이에 충진된 매크로다공성 실리카 층의 일부에 또는 전체를 관통하도록 삽입되거나 전원전극(powered electrode)을 구비한, 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소 제조용 유전체 배리어 방전(dielectric barrier discharge; DBD) 플라즈마 반응기를 제공한다.

[0017] 본 발명의 DBD 반응기에 사용되는 유전체 튜브는 알루미나 또는 쿼츠(quartz)로 된, 원통형의 튜브일 수 있으나, 그 소재나 형태는 이에 제한되지 않으며, 다양한 유전체 장벽 물질 예컨대, 통상의 DBD 플라즈마 반응

기를 구성하는 요소를 제한없이 사용할 수 있다.

[0019] 예컨대, 본 발명의 DBD 반응기에 포함된 유전체 튜브는, 원하지 않는 기체의 자유로운 출입을 차단할 수 있도록 양말단이 폐쇄된 튜브일 수 있다. 나아가, 상기 유전체 튜브는 매크로다공성 실리카가 충진된 부분을 기준으로, 상기 유전체 튜브의 일측에는 메탄을 주입하는 가스 주입구가, 이의 타측에는 가스 배출구가 연결되어, 일측으로부터 주입된 반응물이 충진된 매크로다공성 실리카 층을 지나면서 반응을 수행하고, 이로부터 생성된 물질들은 타측으로 배출되는 방식으로 진행될 수 있다. 이때, 선택적으로 가스 배출구에 기체 크로마토그래피 등의 분석기기를 추가로 연결함으로써 배출되는 생성물을 즉시 분석할 수 있다.

[0021] 본 발명에서 C_{2+} 탄화수소 제조를 위하여 반응기에 주입되는 반응물인 메탄은 불활성 기체와 1:9 내지 7:3의 비율로 혼합하여 주입될 수 있다. 예컨대, 주입되는 메탄의 비율이 10% 미만인 경우 수행되는 반응이 비효율적일 수 있으며, 반대로 메탄의 비율이 70% 초과의 과량인 경우에는 부산물인 코크 발생이 증가할 수 있다. 예컨대, 상기와 같이, 불활성 기체를 함께 포함함으로써 가스 배출구 측에 온라인(on-line) GC 분석기 등을 구비하여 생성물을 즉시 분석할 수 있다. 또는 불활성 기체 이외에 일정량의 수소 등을 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0023] 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기는 상온, 상압에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 수행하는 데 사용될 수 있다. 상기 메탄의 비-산화 커플링은 산화 커플링과 마찬가지로 C_{2+} 탄화수소를 생성물로 제공하되, 열역학적으로 불안정한 연소 생성물(combustion products)을 형성하지 않는다. 또한 비열적 공정을 통해 수행될 수 있으므로 반응성 라디칼을 형성하기 위해 과도한 에너지를 요구하지 않으며, 고온에서 발생할 수 있는 메탄의 분해를 차단할 수 있어 C_{2+} 탄화수소 생성물에 대한 보다 높은 선택성을 나타낼 수 있다.

[0025] 본 발명에서 용어, "매크로다공성(macroporous)"은 평균 직경 50 nm 이상 크기의 기공을 갖는 물질의 성질을 나타낸다. 예컨대, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에 충진되는 매크로다공성 실리카는 상기 정의된 바와 같이, 평균 50 nm 내지 50 μm 크기의 기공을 가질 수 있고, 예컨대, 평균 1 내지 10 μm 크기의 기공을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 매크로다공성 실리카가 평균 50 nm 미만의 직경을 갖는 기공을 포함하는 경우, 물질이동이 원활하지 못하거나, 분말 촉매 사용시 발생하는 차압 문제가 발생할 수 있는 반면, 기공 크기가 평균 50 μm를 초과하는 경우에는 충진되는 매크로다공성 실리카의 밀도가 낮아져 충진제의 양이 충분치 못하여 DBD 플라즈마에 대한 반응이 저하될 수 있다. 또는, 매크로기공의 크기가 증가하면서 표면적이 감소하여 촉매의 분산에 불리하거나, 촉매 물질을 함침시킬 때, 나노 결정의 크기를 균일하게 조절하기 어려울 수 있고, 또는 신터링(sintering) 등의 문제가 발생할 가능성을 배제할 수 없다. 나아가, 기공 내의 미세 방전 형성에 불리할 수 있다.

[0027] 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기는 이를 이용한 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 C_{2+} 탄화수소 생성물을 제조하되, 상기 생성물 중 파라핀의 함량을 증가시킬 수 있다. 예컨대, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기를 이용하여 제조된 C_{2+} 탄화수소 생성물은 60% 이상, 구체적으로는, 70% 이상, 나아가 75% 이상의 파라핀 분율(파라핀 및 올레핀의 총 합에 대한 파라핀의 비율)을 나타낼 수 있다. 이와 같이 특정 생성물의 분율이 현저히 높은 경우 실제 공정상 생성물의 분리가 용이하여 이후 분리 공정에 소요되는 노력과 비용을 절감할 수 있다.

[0029] 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에 충진되는 매크로다공성 실리카는 펠렛화되지 않은, 평균직경 100 내지 1000 μm 크기의 입자 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0030] 또한 본 발명의 반응기는 상기와 같이 큰 기공의 매크로다공성 실리카를 사용함으로써, 이를 펠렛화되지 않은 입자 상태로 충진하여도 반응 진행시 차압이 발생하지 않으며, 펠렛화된 유전체를 충진한 반응기에서와 메탄 전환율, 생성물 선택도 또는 생성된 탄화수소 중의 파라핀 함량에서 유사한 패턴을 나타내는 특징을 갖는다.

[0032] 예컨대, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기는 30 내지 60 W의 낮은 전력을 인가하여 방전시킬 수 있다. 이는 통상의 백열등(60 W)이 소모하는 전력 그 이하의 낮은 전력으로 구동 가능함을 나타낸다.

[0033] 구체적으로, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에서 높은 전압이 인가되는 상기 전원전극은 교류(alternating current; AC) 전원장치에 연결될 수 있다. 상기 전원전극에 인가되는 교류는 0.5 내지 10 kHz, 구체적으로 0.7 내지 5 kHz의 낮은 주파수의 전원일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0035] 예컨대, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기는 이에 충진된 매크로다공성 실리카의 기공 내에 광촉매 나노입자를 추가로 포함할 수 있다.

[0036] 이때, 상기 광촉매 나노입자로는 TiO_2, ZnO, ZrO_2, CuO, SnO_2, V_2O_3, CdS, WO_3, $SrTiO_3$와 같은 전이금속 산화물, 또는 전이금속을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로는, 다양한 전이금속 또는 전이금속 산화물 중 밴드갭 에너지가 DBD 플라즈마 내 평균 전자 에너지와 비슷한 수준인 물질을 선택할 수 있다. 예컨대, 상기 광촉매 나노입자로는, 활성이 가장 높은 것으로 알려져있는 아나타제 TiO_2를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 광촉매 나노입자는 전체 충진물의 중량을 기준으로 0.5 내지 50wt%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0037] 상기와 같이, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에 충진된 매크로다공성 실리카의 기공 내에 광촉매를 더 포함함으로써, 동일한 반응 조건에서 광촉매 나노입자를 불포함하는 반응기에 비해 코크 형성이 감소되거나, 생성되는 C_{5+} 탄화수소 양이 증가된 메탄 커플링 반응을 수행할 수 있다.

[0038] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 매크로다공성 실리카에 약 10 nm 크기의 TiO_2 나노입자를 주입하여 구성한 반응기와 상기 TiO_2 나노입자를 불포함하는 것을 제외하고는 동일한 구성을 갖는 반응기를 이용하여 동일한 조건에서 메탄 커플링 반응을 수행하고 생성물을 비교 분석한 결과, TiO_2 나노입자를 추가로 포함하는 반응기를 이용한 경우 코크 생성율이 약 20% 가량 감소한 반면, 이에 상응하는 양만큼 C5+ 탄화수소의 생성량이 증가한 것을 확인하였다(도 13).

[0040] 또한, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에 충진된 매크로다공성 실리카의 기공 내에 광촉매를 더 포함하는 반응기를 사용하는 경우, 동일한 반응 조건에서 광촉매 나노입자만을 불포함하는 반응기를 사용하는 경우에 비해 형성된 코크를 제거하기 위해 요구되는 최대 온도가 감소된 것이 특징이다. 이는 상기 광촉매를 추가로 포함하는 반응기를 사용함으로써 코크 사용량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 이의 제거를 보다 용이하게 할 수 있음을 시사하는 것이다.

[0041] 구체적으로, 본 발명의 구체적인 실시예에서는 매크로다공성 실리카에 약 10 nm 크기의 TiO_2 나노입자를 주입하여 구성한 반응기와 상기 TiO_2 나노입자를 불포함하는 것을 제외하고는 동일한 구성을 갖는 반응기를 이용하여 동일한 조건에서 메탄 커플링 반응을 수행하고 이때 생성된 코크의 열분해 온도를 측정하였다. 예컨대, 온도를 증가시키면서 온도에 따른 질량 변화를 측정하여 코크가 분해되는 온도를 확인하였다. 이때, 상기 곡선은 2개의 피크를 나타내었으며, 이중 보다 높은 온도에서의 피크 위치는 TiO_2 나노입자를 주입하여 구성한 반응기를 사용한 경우에서 이를 불포함하는 반응기를 사용한 경우에 비해 약 20℃ 더 낮은 온도에서 형성되었다(표 2). 이는 해당 반응기에 형성된 코크가 보다 낮은 온도에서 분해됨을 나타내며, 이를 제거하는데 보다 적은 에너지를 필요로 함을 나타내며, 이를 재생시켜 재사용할 수 있는 가능성이 있음을 시사하는 것이다.

[0042] 한편, 본 발명자들은 선행연구(한국특허출원 제10-2018-0128518호)를 통해 DBD 플라즈마 반응기를 이용한 산소 분위기 하에서 저온 플라즈마로 코크를 제거할 수 있는 방법을 제안한 바 있으며, 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기에 전술한 코크 제거 방법을 적용함으로써 촉매를 재생시켜 재사용가능하게 할 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는 유전체로서 매크로다공성 실리카를 충진함으로써 반응에 의해 차압이 발생하는 등의 분말 형태의 촉매의 단점을 해소하되, 촉매를 펠렛화하는 번거로움을 배제하고, 펠렛화된 촉매에서 나타날 수 있는 단점을 야기하지 않는, 상온, 상압에서 구동 가능한 메탄 비-산화 커플링 반응을 위한 반응기를 제공할 수 있다. 나아가, 상기 매크로다공성 실리카에 TiO_2 등의 광촉매를 추가로 포함함으로써 반응 부산물인 코크 형성이 감소될 뿐만 아니라 제거가 어려운 고온에서 분해되는 코크의 형성이 감소된 반응을 수행할 수 있으므로 촉매로부터 보다 용이하게 코크를 제거하여 재생시킴으로써 재사용할 수 있는 반응기를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 TiO_2 나노입자-주입된(impregnated) 매크로다공성 실리카 촉매의 합성 과정을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 매크로다공성 실리카 촉매를 포함하는 충진층(packed-bed)을 구비한 DBD 플라즈마 반응기 시스템을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 3은 MPS-20, MPS-400, TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 전압 대 전하(Q-V) 리사주 곡선(Lissajous curves)을 나타낸 도이다.

도 4는 현미경 이미지 분석 결과를 나타낸 도이다; (a) MPS-20 및 (b) MPS-400의 SEM 이미지 및 상응하는 매크로기공 크기(삽입도) 와 (c) TiO_2/MPS-20 및 (d) TiO_2/MPS-400의 SEM 이미지 및 Si, O, 및 Ti로의 EDS 맵핑을 나타낸 도이다.

도 5는 (a) MPS-20 및 (b) MPS-400의 N_2 흡착-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherms)을 나타낸 도이다.

도 6은 (a) 유중수형(water-in-oil) 마이크로에멀젼에 의한 TiO_2 나노입자(NPs)의 합성에 대한 개략도, (b) TiO_2 NPs의 TEM 이미지 및 결정상(crystalline phase, 삽입도) 및 (c) TiO_2 NPs의 XRD 패턴을 나타낸 도이다.

도 7은 (a) MPS-20, (b) MPS-400, (c) TiO_2/MPS-20 및 (d) TiO_2/MPS-400의 XRD 패턴을 나타낸 도이다.

도 8은 (a) 신선한 MPS-20과 (b) 신선한 MPS-400, 및 (c) 신선한 TiO_2/MPS-20과 (d) 신선한 TiO_2/MPS-400의 XPS 서베이 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 9는 (a) MPS-20, MPS-400, TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 UV-vis 스펙트럼 및 (b) TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 타우 플롯(Tauc plot)을 나타낸 도이다.

도 10은 CH_4 전환율 및 생성물 선택성에 있어서 (a) MPS-20, (b) TiO_2/MPS-20, (c) MPS-400, 및 (d) TiO_2/MPS-400의 반응 수행능을 흐름 시간(time on stream; TOS)의 함수로서 나타낸 도이다.

도 11은 (a) MPS-20, TiO_2/MPS-20, MPS-400, TiO_2/MPS-400, alpha alumina (from [19]), 및 KIT-6 (from [19])을 촉매로 하여 생성된 C_2 탄화수소 중의 파라핀 분율(paraffin fraction) 및 (b) MPS-20, TiO_2/MPS-20, MPS-400, 및 TiO_2/MPS-400을 촉매로 하여 생성된 C_3, C_4, 및 C_2 - C_4 탄화수소 중의 파라핀 분율을 나타낸 도이다.

도 12는 사용된 MPS-20, MPS-400, TiO_2/MPS-20, 및 TiO_2/MPS-400의 TG/DTA 결과를 나타낸 도이다.

도 13은 (a) TOS의 함수로서 시료의 C_{5+} 탄화수소 생성물의 수율 및 (b) 코크의 중량, 및 MPS-20, TiO_2/MPS-20, MPS-400, 및 TiO_2/MPS-400의 경우 베드의 중량으로 나누어 산출한, 탄화수소 생성물의 누적 중량(cumulative weight)을 나타낸 도이다.

도 14는 DFT 법을 이용하는 (a) 종의 흡착에 대한 TiO_2(101) 표면의 계산된 가장 안정한 흡착 자리, (b) TiO_2

아나타제 (101) 표면 상에 흡착된 CH_x(x = 0 내지 3) 라디칼의 계산된 탈수소화 에너지, 및 (c) TiO_2 아나타제 (101) 표면 상에 흡착된 CH_x(x = 0 내지 3) 라디칼의 계산된 상대 안정성을 나타낸 도이다. 빨간색, 파란색, 갈색 및 흰색 원은 각각 산소, 티타늄, 탄소 및 수소 원자를 나타낸다.

도 15는 (a) 사용된 MPS-400 베드 및 (b) 사용된 TiO_2/MPS-400 베드로부터 획득한 타르-유사(tar-like) 물질의 이미지를 나타낸 도이다.

도 16은 (a) MPS 시료 및 (b) TiO_2/MPS 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도이다. ▶, ●, 및 *는 각각 알칸에서 C-H 신축(stretching) 모드, 알칸에서 C-H 굽힘(bending) 모드, 및 ≡Si-OH를 나타낸다.

도 17은 (a) 신선한 TiO_2/MPS-20, (b) 신선한 TiO_2/MPS-400, (c) 사용된 TiO_2/MPS-20 및 (d) 사용된 TiO_2/MPS-400의 Ti 2p에 대한 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 18은 (a) 사용된 MPS-20과 (b) 사용된 MPS-400, 및 (c) 사용된 TiO_2/MPS -20과 (d) 사용된 TiO_2/MPS-400의 XPS 서베이 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 19는 신선한 그리고 사용된 시료들, (a) MPS-20, (b) MPS-400, (c) TiO_2/MPS-20 및 (d) TiO_2/MPS-400의 O 1s에 대한 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸 도이다. 검은 선 및 빨간 선은 각각 신선한 시료와 사용된 시료의 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0049] **제조예 1: TiO_2/MPS 촉매의 합성**

[0051] MPS(macroporous silica)를 제조하기 위하여, 스피노달 분해(spinodal decomposition)에 의한 거대상 분리(macrophase separation)와 솔-젤 반응을 이용하였다(도 1). 상분리 유도제(phase-separation inducer)로 폴리(에틸렌 옥사이드)(poly(ethylene oxide); PEO)를, 실리카 전구체로서 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)를 산성 수용액에 용해시켜 사용하였다. 상기 균질 용액은 40℃에서 젤-상(gel-phase, PEO-silica phase) 및 유체-상(fluid-phase, solvent-rich phase)으로 거대상 분리를 시작하였다(step 1). 용액의 산성 조건은 가수분해 및 TEOS의 축합(condensation)을 유도하여 솔-젤 반응에 의해 실리카 올리고머를 형성하였다. 실리카 올리고머는 다수의 실라놀기를 보유하는 바, PEO의 에테르 산소와 실라놀기 사이의 수소결합에 의해 PEO가 실리카 올리고머 상에 강하게 흡착될 수 있었다. 실리카 올리고머의 중축합(polycondensation)이 증가함에 따라, 보다 많은 실라놀 자리가 허용되어 PEO-실리카 복합체(silica complexes)를 유도하였다. 흡착된 PEO를 갖는 고도로 축합된 실리카 올리고머는 혼합 엔트로피 및 H_2O와의 엔탈피적 상호작용을 감소시켰다. 그 결과, PEO-실리카 복합체는 수성(aqueous) 용매에 열역학적으로 덜 가용적이며, 이에 따라 PEO-실리카 상은 과다 용매(solvent-rich) 상으로부터 거대상 분리되었으며, 거대-구조의(macro-structured) PEO-실리카 하이브리드를 유도하였다. 추가적인 어닐링 과정은 실리카 올리고머의 축합을 촉진하여, 거대-구조의 PEO-실리카 하이브리드의 구조적 완전성(integrity)을 향상시켰다(step 2). 세척 및 건조 후, 매크로다공성(macroporous) PEO-실리카 하이브리드를 수득하였고(step 3), 공기 제거된 PEO 종에서 이어지는 600℃에서의 소성(calcination)으로 3차원적으로 서로 연결된(interconnected) MPS를 형성하였다(step 4). TiO_2/MPS 촉매를 제공하기 위해 미리 합성된 TiO_2 NPs(~10 nm)를 매크로기공(macropores)에 주입하였다(impregnated)(step 5). 매크로기공 크기 및 실리카 골격 크기를 PEO의 분자량(MW_{PEO})으로 결정하였으며, 이에 따라 MW_{PEO}를 다양하게 변화시킴으로써 매크로기공 크기는 성공적으로 조절할 수 있었다.

[0053] 구체적으로, 폴리(에틸렌 옥사이드)(poly(ethylene oxide; PEO, 평균 M_n = 20 및 400 kg mol^{-1}), 테트라에틸 오

르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS, 98%), 티타늄(IV) 테트라이소프로폭사이드(titanium(IV) tetraisopropoxide; TTIP, 97%) 및 IGEPAL CO-520을 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 사이클로헥산(99.7%) 및 에탄올(99.9%)은 Samchun Chemicals로부터 구입하였다. 질산(nitric acid, 69%)은 Matsunoen Chemical Ltd로부터 구입하였다.

[0054] 매크로다공성 실리카(macroporous silica; MPS)의 합성을 위하여, 20 또는 400 kg mol^{-1}의 PEO 8 g을 대기 조건(ambient condition)에서 87 g of 1.0 M 질산 수용액 87 g에 균일하게 용해시켰다. 격렬히 교반하면서 TEOS 65 g을 첨가하여 가수분해 하였다. 10분 후, 밀폐된 용기에서 상기 용액을 젤화하고 40℃에서 24시간 동안 열처리하였다(annealed). 수득한 매크로다공성 PEO-실리카 하이브리드를 물-에탄올 혼합물로 5회 세척하고 40℃에서 건조하였다. 건조된 시료는 1℃ min^{-1}의 가열 속도로 공기 중에 600℃에서 4시간 동안 소성하였다(calcinated).

[0055] TiO_2 나노입자(NPs)의 합성을 위하여, 225 mL의 사이클로헥산, 11.5 g의 IGEPAL CO-520, 1.25 mL의 0.075 M HCl 및 3 mL의 에탄올을 혼합하여 유중수형 마이크로에멀젼(water-in-oil microemulsion)을 준비하였다. 이후, 실온에서 격렬하게 교반하면서 0.35 g의 TTIP를 상기 마이크로에멀젼에 첨가하였다. 1시간 후, 미리 합성한 TiO_2 NPs를 1:1 (v/v) 에테르/n-헥산 혼합물로 서너번 세척하여 IGEPAL 계면활성제(surfactant)를 제거하였다. 이어서, 원심분리하여 TiO_2 NPs를 회수하고 100℃에서 8시간 동안 열처리하였다. 공기 중에서 600℃에서 2시간 동안 소성하여 아나타제 TiO_2 NPs를 수득하였다.

[0056] TiO_2 NPs-주입된(impregnated) 매크로다공성 실리카(TiO_2/MPS)를 제조하기 위하여, 교반주입법(stirring impregnation method)을 이용하여 MPS의 매크로기공에 TiO_2 NPs를 주입하였다. 1 g의 TiO_2 NPs를 100 mL의 에탄올에 분산시키고, 20 g의 MPS-20 또는 MPS-400을 상기 혼합물에 첨가하였다. 50℃에서 150 ppm으로 교반하면서 에탄올을 서서히 증발시켰다. TiO_2 NPs-주입된 MPS를 50℃의 오븐에서 건조시켰다. 건조된 시료는 500℃에서 5시간 동안 소성하였다.

[0058] **실험예 1: 제조된 촉매의 특성분석**

[0060] 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM, S-4200 field emission SEM, Hitach)을 이용하여 MPS 및 TiO_2/MPS 시료의 특성을 분석하였다. 주입된 TiO_2 NPs는 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM, Tecnai F20, FEI company)으로 분석하였다. Rigaku D/MAX-2500/PC X-선 회절계(diffractometer)(Cu Kα)를 이용하여 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴을 획득하였다. Tristar II 3020(Micromeritics Instrument Co.)을 이용하여 77 K에서 MPS 시료에 대한 질소 물리흡착(physisorption) 분석을 수행하였다. Nicolet iS50 분광계(spectrometer)(Thermo Fisher Scientific, Inc., USA)를 이용하여 푸리에-변환 적외선 분광학(Fourier-transform infrared spectroscopy; FT-IR) 분석을 수행하였다. VG Scientific Escalab 250(Al K-alpha X-ray source)을 이용하여 X-선 광전자 분광학(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 특성분석을 수행하였다. 매크로기공 크기는 AutoPore V(Micromeritics Instrument Co.)를 이용하여 추산하였다. UV-Vis 분광계(Perkin Elmer, Lambda 1050)를 광학 스펙트럼 측정에 사용하였다.

[0061] 플라즈마 베드에서의 반응 후, 사용된 시료 상의 탄소질 침전물(carbonaceous deposits)의 총 질량을 열중량측정분석(thermogravimetric analysis; TGA)에 의해 측정하였다. 구체적으로, 공기 중에서 20℃ min^{-1}의 램핑 속도(ramping speed)로 100℃로부터 800℃까지 상기 시료를 가열하였다(TGA4000, PerkinElmer, USA).

[0063] **실험예 2: 산성도 테스트**

[0065] 실험실에서 제작한 충진층(packed-bed) DBD 플라즈마 반응기 시스템으로 상압 및 실온에서 메탄의 비산화 플라즈마 보조 커플링(non-oxidative plasma-assisted coupling)을 수행하였다. 메탄 혼합물(CH_4:N_2 = 1:1)을 40 sccm(standard cubic centi-meter per min)의 체적유량(volumetric flow rate)으로 반응기에 도입하였으며, 전

체 반응을 위한 총 시간은 1000분이었다. 도 2는 상기 사용된 DBD 플라즈마 반응기 시스템의 개략적 표시(schematic representation)를 나타낸다. 6 mm 내경 및 2 mm 두께의 알루미나 튜브를 플라즈마 베드에 대한 유전체장벽(dielectric barrier)으로 사용하였다. 3-mm-직경의 스테인레스강 막대(stainless steel rod)를 전원 전극(powered electrode)으로, 강선(steel wire)을 접지전극(grounded electrode)으로 사용하였다. 150-mm-길이의 방전구역(discharge zone)은 알루미나 튜브 주위에 감긴 접지전극으로 커버되었다. 알루미나 튜브의 내부 표면과 고전압전극 사이의 방전갭은 1.5 mm이며, 플라즈마 방전 영역의 부피는 3.181 cm^3로 고정되었고, 부피에 기초한 공간속도(space velocity; SV)는 754.5 h^{-1}로 설정되었다. 각 유전체충진소재(dielectric packing material)를 플라즈마 방전 영역(부피 3.181 cm^3)에 밀집 충진하였다. 사인곡선적(sinusoidal) AC 전원장치(power supply)(0-220 V, 60-1000 Hz)를 변환기(0-20 kV, 1000 Hz)에 연결하였으며, 이러한 전기 시스템은 사인곡선적 AC 전력을 플라즈마 베드에 연속적으로 공급하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압 및 주파수는 각각 15 kV(피크-투-피크 전압에 있어서 30 kV) 및 1 kHz로 설정되었다. 정전용량(capacitance) 1 μF의 축전기(capacitor)를 플라즈마 베드와 접지 사이에 직렬로(in series) 연결하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압을 고전압탐침(high voltage probe, 1000:1, P6015A, Tektronix)을 이용하여 측정하였다. 1 μF 축전기를 가로지르는 전압은 축전기의 각각의 측면에 연결된 전압탐침(voltage probe, 10:1, P6100, Tektronix)을 이용하여 측정하였다. 탐침은 디지털 오실로스코프(digital oscilloscope, TDS 3012C, Tektronix)에 연결되었으며, 전압(V) 및 전하(charge, Q) 리사주 플롯(Lissajous plot)을 기록하였다(도 3). 축전기를 가로지르는 전압과 축전기의 정전용량(1 μF)을 곱하여 플라즈마 베드에 축적된(accumulated) 전하(electric charge)를 계산하였다. 도 3에 개시한 측정된 V-Q 리사주 플롯을 이용하여 리사주법으로 방전전력(discharge power)을 계산하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0066]

	항복전압[a] (breakdown voltage, kV)	방전전력 (W)	베드의 질량 (g)	베드에서 CH_4 소모[b] ($\mu mol \cdot J^{-1} \cdot g^{-1}$)
MPS-20	4.53	37.9	1.55	22.8
MPS-400	4.16	33.1	0.821	55.8
TiO_2/MPS-20	4.69	37.7	1.51	26.1
TiO_2/MPS-400	4.57	36.1	0.882	45.0

[0067] a: Q-V 리사주 곡선으로부터 측정(도 3),

[0068] b: $$CH_4\ consumption\ in\ the\ bed(\mu mol \cdot J^{-1} \cdot g^{-1}) = \frac{converted\ CH_4(\mu mol \cdot \sec^{-1})}{[Discharge\ power(W)] \times [Weight\ of\ bed(g)]}$$

[0070] 플라즈마 베드로부터의 배출가스(effluent gas)를 열전도도검출기(thermal conductivity detector; TCD)에 연결된 Porapak-N 및 분자체(Molecular Sieve) 13X 컬럼과 불꽃이온화검출기(flame ionization detector; FID)에 연결된 GS-GasPro 컬럼을 이용한 온라인 기체 크로마토그래피(6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 분석하였다. 배출가스 중 H_2, N_2, 및 CH_4을 TCD로 검출하였다. 폐수(effluent) 중 CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, 1-C_4H_8, n-C_4H_{10}, 및 식별불가능한(unidentifiable) C_5 내지 C_{10} 탄화수소를 FID로 검출하였다.

[0072] **실시예 1: TiO_2/MPS 촉매의 특성분석**

[0074] 상기 제조예에 따라 준비된 매크로다공성 실리카의 기공 크기 효과를 확인하기 위하여, 20 및 400 kg mol^{-1}의 PEO를 사용하여 각각 1.4 μm 및 3.7 μm의 상이한 매크로기공 크기를 갖는 2가지 형태의 MPS를 준비하였다. 각 시료는 MPS-(MW_{PEO})로 표기하였다. SEM 이미지는 2가지 MPS 시료 모두, 복연속성(bicontinuous) 실리카 골격 및

상호연결된 매크로기공이 공존하는, 3D 네트워크 형태를 가짐을 나타내었다(도 4a 및 4b). 20 kg mol^{-1}의 PEO 사용시, 충분히 발달된(well-developed) 매크로기공 구조가 전체 골격에 대해 관찰되었다(도 4a). 수은세공계(mercury porosimeter)에 의해 계산된 매크로기공 크기는 1.4 μm였고, 이는 SEM 이미지에 상응하였다(도 4a의 삽입도). 질소 흡착-탈착에 의해 분석된 MPS-20의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 414 m^2 g^{-1}였다(도 5). MW_{PEO}가 증가함에 따라, 더 높은 MW_{PEO}는 거대상 분리과정 동안 PEO의 국소농도(local concentration)를 증가시키며, 이는 보다 많은 실리카 올리고머를 안정화하는데 유리하다. 이러한 거동은 거대규모(macroscale)-분리된 도메인의 크기를 증가시킨다. MW_{PEO}가 400 kg mol^{-1}일 때, MPS-400의 복연속성 실리카 도메인 크기는 MPS-20에 비해 더 커졌다(도 4b). 또한 매크로기공 크기는 3.7 μm까지 증가하였고, BET 표면적은 481 m^2 g^{-1}에 부합하였다(도 4b의 삽입도 및 도 5).

[0076] 사이클로헥산, 산성 에탄올-물 혼합물, 계면활성제로서 IGEPAL CO-520 및 TiO_2 전구체로서 TTIP를 이용하는 유중수형 마이크로에멀젼법에 의해 TiO_2 NPs를 준비하였다(도 6a). 계면활성제 분자는 사이클로헥산 내에서 산성 수성 혼합물을 안정화함으로써 역마이셀(reverse micelles)을 형성한다. 마이크로에멀젼 내부의 산성 조건은 TTIP의 솔-젤 반응을 유도하여, 상기 제조된 대로의(as-made) TiO_2 NPs를 제공하였다. 공기 중에 600℃에서 소성함으로써 나노입자 간의 응집 없이 고도의 결정성 TiO_2 NPs를 수득하였다(도 6b). 고해상도 투과전자현미경(High-resolution transmission electron microscopy; HRTEM) 이미지는 0.352 nm의 (101) 간격(spacing)을 갖는 아나타제 TiO_2의 결정상(crystalline phase)을 나타낸다(도 6b의 삽입도). TiO_2 NPs의 XRD 패턴은 아나타제 TiO_2 피크와 일치하였으며(JCPDS No. 78-2486), Debye-Scherrer 방정식을 통해 계산된 평균 결정립(crystallite) 크기는 약 10 nm였다(도 6c). 에너지분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry; EDS) 맵핑은 indicates that TiO_2 NPs가 MPS 골격 내에 균일하게 분포되었음을 나타낸다(도 4c 및 4d). TiO_2/MPS-20 및 -400의 XRD 패턴은 넓은 무정형 실리카 피크를 갖는 아나타제 TiO_2 피크를 나타내었으며, 이는 2종 MPS 모두에서 TiO_2 NPs의 존재를 입증하는 것이다(도 7). 주입된 TiO_2 NPs의 평균 결정립 크기는 Debye-Scherrer 방정식으로 계산하였다. XRD 스펙트럼(도 7)으로부터 2Θ = 25.4° 에서 결정된 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 TiO_2 결정립 크기는 각각 4.86 및 4.79 wt%였다. 이들 값은 XPS 분석에 의해 결정되었다(도 8).

[0077] 도 9a는 방금 제조한 시료의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼에서, 396 nm 미만의 UV 흡수는 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 스펙트럼에서 크기 증가된 것으로 나타났다. 알려진 바에 따르면, DBD 플라즈마 베드에서 N_2 및 CH_4 방전은 UV 광선의 약한 광원일 수 있고, DBD 플라즈마 방전에서 전자는, 밴드갭 에너지, 3.2 eV에 가까운, 3 내지 4 eV의 평균 에너지를 갖는다. 밴드갭 에너지의 이러한 알려진 값은 UV-Vis 스펙트럼으로부터의 타우(Tauc) 플롯에 의한 본 발명에서 관찰된 것과 잘 일치하는 것으로 보였다(도 9b). 엄격한 기준선 조정(baseline correction) 후, 밴드갭 에너지 값은 TiO_2/MPS-20 및 -400에 대해 각각 3.21 eV 및 3.18 eV로 결정되었다. 따라서, 주입된 TiO_2는 DBD 플라즈마에 의해 직접 활성화되는 것으로 기대되었다.

[0079] **실시예 2: 메탄 커플링 반응에 대한 성능**

[0081] 도 10a 내지 10d는 동일한 플라즈마 조건 하에서 각 시료의 메탄 커플링 반응 결과를 나타낸다. 모든 경우에 있어서, 모든 시료의 성능은 CH_4 전환율 및 C_2 - C_4 탄화수소 종의 선택성에 있어서 서로 상당히 유사한 것으로 나타났다. CH_4 전환율은 모든 경우에서 거의 20 %로 나타났다. C_2, C_3, 및 C_4 탄화수소 선택성은 각각 거의 50, 15, 및 10%였다. 그러나, 경질 탄화수소 중 파라핀 분획은 미세분말(very fine powder) 시료의 결과와 비교하여 현저히 증가하는 것으로 나타났다. 도 11a는 C_2 탄화수소의 파라핀 분획을 나타낸다. 처음부터, 4개 결과는 MPS 분말 시료의 경우이며, 이들 시료의 파라핀 분획은 C_2 탄화수소에서 78.8%로부터 80.7% 범위였다. 비교를 위해, 본 발명자들의 이전 연구로부터 미세 유전체 분말의 2가지 실험 결과(Chem. Eng. J., 377 (2019) 119896)를 우

측에 함께 나타내었다. 상기 시료들은 상대적으로 작은 BET 면적을 갖는 메조다공성 알파 알루미나와 매우 큰 BET 면적을 갖는 고도로 정렬된 메조다공성 KIT-6 실리카였다. 이들 결과를 비교함으로써, 본 발명에서 파라핀 분획이 미세분말에서의 결과에 비해 현저히 더 높은 것으로 나타났다. 본 발명자들의 선행연구에 따르면, 그들의 입자크기에 비례하는 편극된(polarized) 유전체 입자들 사이의 갭 거리가 반응 성능에 큰 영향을 미쳤다. 더 작은 갭 거리는 반응물 분자의 보다 조밀한 환경을 제공하였으며, 이에 따라 라디칼 사이의 보다 많은 충돌 및 나아가 탈수소화를 유도하였다. 도 11b는 MPS 분말 시료에서 C_3, C_4, 및 C_2 - C_4 탄화수소의 파라핀 분획을 나타낸다. 이들 시료의 파라핀 분획은 경질 탄화수소 범위에서 약 80%였다. 상기 결과는 다른 문헌상의 펠렛화한 유전체의 결과(Fuel, 90 (2011) 1946-1952; 및 Plasma Chem. Plasma Process., 23 (2003) 283-296)와 매우 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 플라즈마 베드에 이들 매크로기공 분말 시료를 사용함으로써 물질 전달(mass transfer) 제한 및 모재의 물리적 및 화학적 성질의 개질과 같은 펠렛화 공정에서의 단점을 차단할 수 있음을 시사하는 것이다.

[0082] 성능에 대한 매크로기공 크기의 효과를 추가적으로 확인하기 위하여, 단위 전력 및 단위 베드 중량 당 CH_4의 전환된 양을 나타내었다(표 1). 표 1은 동일한 전력 및 동일한 중량의 유전체 물질을 사용하는 경우 훨씬 더 많은 양의 경질 탄화수소를 획득할 수 있음을 나타낸다. 달리 말하면, 보다 큰 기공 크기의 매크로다공성 실리카를 사용할 때, 플라즈마 조사를 포함하는 동일한 반응 조건 하에서 동일한 양의 생성물을 얻기 위해 훨씬 적은 양의 유전체 물질이 요구됨을 나타낸다. 도 3에 개시한 이에 상응하는 리자주 곡선을 이용하여 각각의 경우 플라즈마 베드에서의 방전 전력을 계산하였다.

[0084] **실시예 3: 플라즈마 반응 후 분석**

[0086] 도 12 및 표 2는 모든 소모된 시료에 대한 TG/DTA 결과를 나타낸다. TGA 결과에서, 소모된 TiO_2/MPS 시료의 경우 코크 양이 현저히 감소된 것으로 나타났다. DTA 결과로부터, 2종의 코크가 관찰되었다. 더 낮은 DTA 피크의 온도는 모든 경우 매우 유사하였으나, 모든 사용된 TiO_2/MPS 시료의 경우 더 높은 DTA 피크의 온도는 사용된 MPS 시료에 대한 결과에 비해 약 20℃ 가량 더 낮은 온도로 이동하였다. 상기 더 낮은 온도로의 이동은 주입된 TiO_2 NPs가 코크 침적 저항성을 증가시키고 침적된 코크는 보다 쉽게 제거될 수 있는 종류로 전환됨을 나타낸다.

표 2

[0087]

시료	질량 손실률(%)	낮은 DTA 피크의 온도(℃)	높은 DTA 피크의 온도(℃)
MPS-20	23.0	384	591
MPS-400	27.2	386	593
TiO_2/MPS-20	15.2	390	573
TiO_2/MPS-400	15.5	389	570

[0088] TG/DTA 결과의 추가적인 설명을 위하여, 온라인 GC에 의해 검출된 장쇄(C_{5+}) 탄화수소의 수율을 조사하였다. GC 측정의 한계로 인해, 모든 C_{5+} 탄화수소를 포함하지는 못하였다. C_{5+} 탄화수소에 포함된 물질은 C_5 - C_{10} 탄화수소의 파라핀 및 올레핀의 이성질체(isomers)인 것으로 나타났다. 도 13a에서, TiO_2/MPS 시료의 C_{5+} 탄화수소 수율은 MPS 시료에 대한 값에 비해 현저히 더 높았다. TG/DTA 결과와 비교하기 위하여, 플라즈마 베드의 질량으로 나눈, C_{5+} 생성물의 누적 질량(cumulative weight) 및 코크 질량을 계산하고, 도 13b에 비교하였다. TiO_2/MPS 시료의 경우, 상당 분획이 C_{5+} 생성물로 전환되었으며, 그 외에는 궁극적으로 코크로 전환되었다. C_{5+} 양의 증가와 코크 양의 감소를 비교하면, 두 양은 비슷하였다.

[0089] 플라즈마 방전 조건 하에서, 가속된 에너지를 갖는 전자의 포격(bombardment)과 플라즈마-방사된 UV에 의해 TiO_2의 표면에 산소 빈자리(oxygen vacancies)가 생성될 수 있었다. An 등은 나노다공성 TiO_2 광촉매에 대한 H_2 플라즈마 처리의 효과를 보고하였다(Sci. Rep., 6 (2016) 29683). 이는 H_2 플라즈마-처리된 TiO_2의 향상된 광촉

매 활성이 H_2 플라즈마 처리과정 동안 TiO_2 표면에서 산소 빈자리의 생성에 기인하며, 상기 산소 빈자리의 생성은 XPS 서베이에 의해 확인되었다고 결론지었다. 본 발명의 실험은 비산화적(non-oxidative) 조건 하에 수행하였고, 수소 분자는 메탄 분자의 플라즈마-유도 커플링 과정 동안 충분히 생성되었다(도 10a 내지 10d에서 별-표시된 선. 모든 실험에서 평균화된 H_2 선택도는 46.1% 내지 49.6 %임). 풍부하게 생성되는 수소 분자 및 비산화적 조건은 환원적 조건을 형성하게 되고, TiO_2 NPs는 환원되었으며(i.e., Ti^{4+}의 Ti^{3+}로의 환원), 표면 산소 빈자리가 생성되었다. 환원된 Ti 이온종의 생성에 대한 구체적인 토의는 XPS 섹션에서 다루어질 것이다.

[0090] Huygh 등은 TiO_2 격자의 표면 및 준표면(subsurface) 산소 빈자리에 대한 CH_x(x = 0 내지 3) 라디칼종의 흡착 에너지의 DFT 계산 결과를 보고하였다(J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 4908-4921). 상기 계산 결과에 따르면, CH_2 및 CH_3 라디칼종은 TiO_2의 (001) 면(facet) 상에 형성된 표면 산소 빈자리에 우선적으로 흡착되는 한편, CH 및 C 라디칼종은 표면 산소 빈자리에 거의 흡착되지 않았다. TiO_2의 (001) 면 상에 형성된 준표면 산소 빈자리에 관해, 준표면 산소 빈자리는 CH_2, CH, 및 C에 비해 CH_3 라디칼에 의해 우선적으로 흡착되는 것으로 보고되었다. 또한, DFT를 이용하여 CH_x 라디칼이 흡착된 아나타제 TiO_2의 (101) 표면 상에서 탈수소화 에너지 및 상대적인 안정성을 계산하였다(도 14a 내지 c). 이에 앞서, Huygh 등은 촉매 표면에서 CH_x 라디칼의 탈수소화 에너지를 이용하여 니켈-기반 촉매를 포함하는 아나타제 TiO_2의 (001) 표면의 코킹 저항성을 비교하였다(J. Catal., 311 (2014) 469-480; J. Phys. Chem. C, 122 (2018) 9389-9396). 이들은 TiO_2의 높은 코킹 저항성의 근원으로서 양의 탈수소화 에너지를 설명하였다. 또한, 아나타제 TiO_2의 코킹 저항성의 일반성을 확인하기 위하여, 아나타제 TiO_2의 가장 안정한 표면인(도 7 및 도 6c의 XRD 패턴) 아나타제 TiO_2의 (101) 표면 상에서 유사한 계산을 수행하였다. 구체적인 DFT 계산법은 하기 실험예 3에 나타내었다. 도 14b에 나타난 바와 같이, 산소 빈자리의 형성과 무관하게, (101) 표면 상에 흡착된 CH_x 라디칼은 양의 탈수소화 에너지를 갖는다. 또한, Huygh 등에 의해 (001) 표면에 대해 보고된 바와 같이(도 14c), CH_3, CH_2 라디칼은 (101) 표면 상의 CH, C 라디칼에 비해 더 높은 상대안정성을 갖는다. 결론적으로, 아나타제 TiO_2가 면 및 산소 빈자리 형성과 무관하게 코킹 저항성을 가짐을 확인하였다.

[0091] 본 발명자들은 선행연구를 통해 유전체 입자에 의한 미세방전(microdischarge)을 확인하였다(Chem. Eng. J., 377 (2019) 119896). 플라즈마 환경에서, 경계 조건(boundary condition)에 의해 전자밀도가 기하급수적으로(exponentially) 감소하는 차폐층(sheath layers)이 애노드 및 캐소드 전극 근처에 존재한다. 편극된 미세전극 상에 위치한 TiO_2 나노입자는 차폐층 하에 존재하므로, 흡착된 라디칼은 고에너지의 전자로부터 보호되며, TiO_2 나노입자로 인해 높은 코킹 저항성을 갖는다.

[0092] 본 발명자들의 선행 연구에서 제안된 반응 경로에 따르면, CH 및 C 라디칼종은 DBD 플라즈마 발생기에서의 메탄의 비산화 커플링에서 코크 전구체로 간주된다. TiO_2/MPS 시료에 관하여, C 및 CH 라디칼종과 같은 코크-전구체는 TiO_2 NPs의 생성된 표면에 호의적으로 흡착하는 것으로 나타나지 않았다. TiO_2 NPs의 표면에 흡착된 C 및 CH 라디칼종에 대해 탄소 침적으로의 추가적인 탈수소화가 상당히 억제되는 것으로 나타났다. 따라서, C 및 CH 라디칼종은 표면에 흡착되어 탄소 침적으로 전환되기 보다는 C_xH_y 및 H 라디칼과 결합 및 수소화되는 보다 많은 기회를 얻었다. TiO_2/MPS 시료의 경우에 있어서, 이러한 효과는 C_{5+} 탄화수소 생성물의 증가된 수율을 유도하는 것으로 보여진 한편(도 13a), MPS 시료의 경우와 비교하여 TG/DTA 결과에서 보다 적은 양의 탄소 침적이 관찰되었다(도 12).

[0093] 뿐만 아니라, 산소 빈자리가 생성되었을 때, TiO_2 NP의 표면으로부터 격자 산소 원자는 방출될 수 있었다. 본 발명자들의 선행 연구에서 제안된 반응 경로에 따르면, 수소 라디칼(H·)은 메탄의 플라즈마-유도 커플링 과정 동안 생성되어, 플라즈마 반응에 참여하였다. 플라즈마에서 수소 라디칼(H·)은 방출된 격자 산소는 물론 표면 격자 산소와 반응하여 수산화 라디칼(OH·)의 형성을 유도하는 것으로 나타났다. 수산화 라디칼은 TiO_2 촉매 상에서 유기 화합물의 분해를 위한 주요 성분으로 알려져 있다. 본 발명의 실험 결과에서, 격자 산소로부터 유도된 수산화 라디칼은 타르-유사(tar-like) 중질 탄화수소를 공격하는 것으로 나타났으며, 이는 TiO_2/MPS 시료의 경우 더 많이 생성되었고 그 결과 C_5 - C_{10} 탄화수소가 TiO_2/MPS 시료의 경우에 더 많이 생성되었다.

[0094] 도 15는 사용된 MPS-400 베드 및 TiO_2/MPS-400 베드로부터 회수된 타르-유사 탄소질 침적의 이미지를 나타낸다(각각 도 15a 및 15b). 사용된 TiO_2/MPS-400 베드의 탄소질 침적의 색상(도 15b)은 사용된 MPS-400의 그것(도 15a)에 비해 훨씬 더 밝은 색을 띄었다. 이러한 결과는 타르-유사 또는 코크-유사 물질의 침적이 TiO_2 NP를 플라즈마 베드에 사용하였을 때 상당히 억제됨을 직접적으로 나타내며, 이는, 탄소 침적의 양이 현저히 감소하고 보다 높은 온도의 피크가 더 낮은 쪽으로 이동하는, TG/DTA의 결과와 일치하였다.

[0095] 도 16은 사용된 및 신산한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼에서, 3개 상이한 영역에서 특징적인 밴드가 관찰되었다. 960 cm^{-1} 근처에서 관찰된 밴드는 MPS 시료의 스펙트럼에서 명확히 관찰된 반면, TiO_2 주입된 시료의 스펙트럼에서 상기 밴드는 상대적으로 넓어지고 식별하기 어려웠다. 상기 밴드는 표면 실라놀기를 나타낸 것으로 상기 밴드의 넓어짐은 주입된 TiO_2 NPs에 의한 표면 실라놀기의 섭동(perturbation)에 기인할 수 있다. C-H 신축(stretching, 2876, 2935, 및 2965 cm^{-1}) 및 C-H 굽힘(bending, 1382 및 1457 cm^{-1}) 영역에서 관찰된 밴드는 시료 상에 침적된 코크 또는 타르-유사 중질 탄화수소로 확인되었다. 사용된 TiO_2/MPS의 스펙트럼에서, 코크 및 타르-유사 물질의 침적으로부터의 밴드는 사용된 MPS 시료의 스펙트럼에 비해 현저히 약화되었다. 이러한 결과는 TG/DTA의 결과와 잘 일치한다. 사용된 시료의 스펙트럼 중 2200 cm^{-1}에서 관찰되는 작은 밴드를 시아노기(-CN)로 지정할 수 있었다. 상기 시아노기는 플라즈마 방전 동안 CH_4 및 N_2 간의 화학 반응에 의해 생성될 수 있고, 사용된 시료의 침적된 탄소질 물질에 포함될 수 있었다. 사용된 시료의 XPS 스펙트럼(이하 실시예 4)에서 N 1s 피크의 관찰은 FT-IR 분광학적 분석 결과와 잘 일치한다.

[0097] **실험예 3: DFT 계산 방법**

[0099] 탈수된 메틸 방사상(dehydrated methyl radial)에 의한 코크스 제조 현상(coking phenomena)에 대한 아나타제(anatase) TiO_2 나노입자의 효과를 확인하기 위하여, 비엔나 압이니시오 시뮬레이션 패키지 Vienna ab initio simulation package; VASP)를 이용한 밀도함수이론(density functional theory; DFT) 계산 및 투영된 보충파(projected augmented wave; PAW) 포텐셜을 수행하였다. 스핀-편극(spin-polarization)의 테트스 계산에 있어서, 순수한 및 메틸 방사상 흡착된 아나타제 TiO_2에 대한스핀-편극된 및 스핀-비편극된 결과의 에너지 차이는 무시할만하였다. 따라서, 스핀-편극은 본 계산에서 배제되었다. 콘-샴 이론(Kohn-Sham theory)에서 교환(exchange)-상관관계(correlation)를 고려할 때, 일반화된 기울기 근사(generalized gradient approximation; GGA) 기반 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 함수를 사용하였다. 모든 계산에서, 평면파(plane-wave)는 400 eV까지의 차단 에너지에 제한되었다. 0.05 eV의 스미어링 변수(smearing parameter)로의 가우시안 스미어링을 이용하여 전자 점유율(electronic occupancies)을 계산하였다. 벌크 최적화(bulk optimization)를 위하여, 모든 내부 원자를 모든 방향으로 이완시켰다. 평판 모델(slab model)을 위해, 두 개의 바닥층을 고정하였다. 각 원자에 가해지는 힘이 0.03 eV/Å 이내에 존재할 때까지, 물리력 기반의(force-based) 공역구배알고리즘(conjugate gradient algorithm)을 사용하였다. 벌크, 평판 및 분리된 기체-상 분자의 최적화의 브릴루인 영역(Brillouin zones)에 대해, 각각 5×5×2, 2×2×1, 및 1×1×1 Monkhorst-Pack *k*-포인트 샘플링을 사용하였다. 아나타제 TiO_2의 최적화된 격자 상수는 *a*- 및 *c*-축에 대해 각각 3.80 Å 및 9.75 Å이었다. 도 14a에 나타난 바와 같이, 평판 모델에 대해 6개 층(2개 고정된 층, 및 4개 이완된(relaxed) 층)을 사용하였다. 각 층은 1×2 수퍼셀로 구성되었다.

[0100] 도 14a에 나타난 바와 같이, 아나타제 TiO_2의 (101) 면은 2c 및 3c 산소(O_{2c}, O_{3c})를 갖는다. 흡착 및 탈수 계산에서, 메틸 및 수소 라디칼에 대해 O_{2c} 탑, O_{3c} 탑, O_{2c} 브릿지(O_{2c} 및 결합된 Ti 사이), O_{3c} 브릿지(O_{3c} 및 결합된 Ti 사이), 공간(hollow)(2개 O_{2c} 및 2개의 O_{3c}의 중심) 자리를 사용하였다.

[0101] 기체 상 라디칼을 정확히 정의하기 어려우므로, 아래와 같이 H_2 분자의 화학 포텐셜을 이용하여 흡착된 라디칼의 상대적인 안정성을 계산하였다:

[0102] $$E_{stability\text{-}CH_x} = E_{CH_x\text{-}slab} - E_{CH_3\text{-}slab} + \frac{3-x}{2}\mu_{H_2}$$

[0103] 이때, $E_{stability\text{-}CHx}$는 CH_3 라디칼에 대한 흡착된 CH_x 라디칼의 상대적인 안정성이며, $E_{CHx\text{-}slab}$은 아나타제 TiO_2의 (101) 면에 흡착된 CH_x 라디칼의 총 에너지이고, μ_{H2}는 분리된 H_2 분자의 화학 포텐셜이다.

[0104] 탈수화 에너지(E_{dehyd})는 다음과 같이 계산하였다:

[0105] $$E_{dehyd} = E_{CH_x\text{-}slab} - E_{CH_{x-1}\text{-}slab} - E_{H\text{-}slab}$$

[0106] 이때, $E_{CHx\text{-}slab}$ 및 $E_{H\text{-}slab}$은 아나타제 TiO_2의 (101) 면에 흡착된 CH_x 및 H 라디칼의 총 에너지이다.

[0108] **실시예 4: XPS 결과**

[0110] 플라즈마 반응 후 사용된 시료의 산화 상태를 보다 구체적으로 확인하기 위하여, XPS 분석을 수행하고, 그 결과를 신선한 시료에 대한 것과 비교하였다. 도 17은 신선한 및 사용된 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400 시료의 Ti 2p의 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸다. 침적된 탄소질 물질로 인해, 주입된 TiO_2 NPs는덮혀있는 것으로 나타났으며, Ti $2p_{1/2}$ 및 Ti $2p_{3/2}$의 피크는 사용된 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400에 비해 현저히 감소된 것으로 확인되었다(도 18c 및 18d). 따라서, 보다 구체적인 확인을 위하여, 고해상도 XPS (HR-XPS) 분석을 수행하였다.

[0111] 모든 스펙트럼에서, 2개의 피크가 458.4 eV 및 464.2 eV에서 관찰되었으며, 이들 피크는 TiO_2 NP의 격자에서 Ti^{4+} 종의 Ti-O 결합의 존재에 기인할 수 있다. 한편, 사용된 시료의 스펙트럼은 신선한 시료의 그것에 비해 보다 복잡하게 나타났다. 사용된 시료의 스펙트럼은 두어 개의 특징적인 피크에 의해 중첩되어야만 한다. 따라서, 사용된 시료의 스펙트럼에 대해 피크분리(deconvolution) 기법을 수행하였다(도 17(c-d)). 사용된 시료의 피크분리된(deconvoluted) 스펙트럼에서, Ti_2O_3 중의 Ti^{3+} 종을 나타내는 2개의 추가적인 피크가 관찰되었다(457.9 eV and 463.5 eV). Bharti 등은 Ti 2p 및 O 1s 스펙트럼의 XPS 분석으로부터 플라즈마 후 플라즈마-처리된 TiO_2 박막의 표면에서 Ti^{4+} 종으로부터 환원된 Ti^{3+} 종 및 산소 빈자리의 부분(portion)이 크게 증가함을 보고하였다(Sci. Rep., 6 (2016) 32355; Appl. Surf. Sci., 364 (2016) 51-60). 나아가, TiO_2 표면 상의 Ti^{4+} 종으로부터 환원된 Ti^{3+} 종과 산소 빈자리가 플라즈마에서 형성되는 UV 조사 또는 플라즈마에서 활성 이온(energetic ions)의 포격(bombardment)에 의해 보다 많이 생성될 수 있다는 결론에 이르렀다.

[0112] 도 19는 신선한 및 사용된 시료의 O 1s의 HR-XPS 스펙트럼을 나타낸다. 신선한 및 사용된 시료의 스펙트럼 간의 정확한 비교를 위하여, 모든 스펙트럼의 세기를 533.1 eV에서의 피크 세기로 정상화하였다. 신선한 MPS-20 및 MPS-400의 스펙트럼에서(도 19a 및 19b 내의 검은색 선), 무정형 SiO_2의 Si-O 결합을 나타내는 피크가 533.1 eV의 결합 에너지(binding energy; BE)에서 관찰되었다. 한편, 529.9 eV의 BE에서 아나타제 TiO_2 격자에서 격자 산소의 O-Ti^{4+} 결합을 나타내는 추가적인 피크가 신선한 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 스펙트럼에서 관찰되었다(도 19c 및 19d 내의 검은색 선). 사용된 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 스펙트럼과 관련하여(도 19c 및 19d 내의 빨간색 선), 529.9 eV BE에서의 피크는 사라지거나 넓어지는 것으로 나타난 반면, 신선한 TiO_2/MPS 시료의 스펙트럼에서의 피크는 명확하게 나타났다. 이러한 결과는 TiO_2 NPs 중의 Ti^{4+}이 환원되고 산소 빈자리가 생성되었음을 나타내는 것이다.

[0113] 도 8 및 도 18은 모든 신선한 및 사용된 시료 각각의 전체 스펙트럼을 나타낸다. 신선한 MPS-20 및 MPS-400의 스펙트럼에서(도 8a 및 8b), 우세한(dominant) 피크는 O 1s, Si 2s, 및 Si 2p 영역에서 관찰되었다. 신선한 TiO_2/MPS-20 및 TiO_2/MPS-400의 스펙트럼에서(도 8c 및 8d), 주입된 TiO_2 NPs로 인해 Ti $2p_{1/2}$ 및 Ti $2p_{3/2}$의 추가적인 피크가 관찰되었다. 모든 스펙트럼에서 관찰되는 C 1s 영역에서의 작은 피크는 XPS 분석 동안 발생하는

탄소질 불순물에 기인할 수 있다. 모든 시료의 스펙트럼에서(도 18), C 1s 피크의 세기는 시료 상에 탄소질 물질의 침적에 의해 크기 증가하였다. 전술한 바와 같이, N 1s의 작은 피크가 사용된 시료의 모든 스펙트럼에서 관찰되었다. 그러나, N 1s 피크의 세기는 모든 경우에서 C 1s의 그것에 비해 훨씬 더 낮게 나타났으며, 이는 CH_4 및 N_2 간의 화학 반응이 전체 플라즈마-유도 메탄 커플링 반응에서 상당히 부수적(minor)임을 나타낸다. N-함유 화학종의 이러한 관찰은 앞서 확인한 FT-IR 분광학적 분석 결과와 잘 일치한다.

[0115] **<결론>**

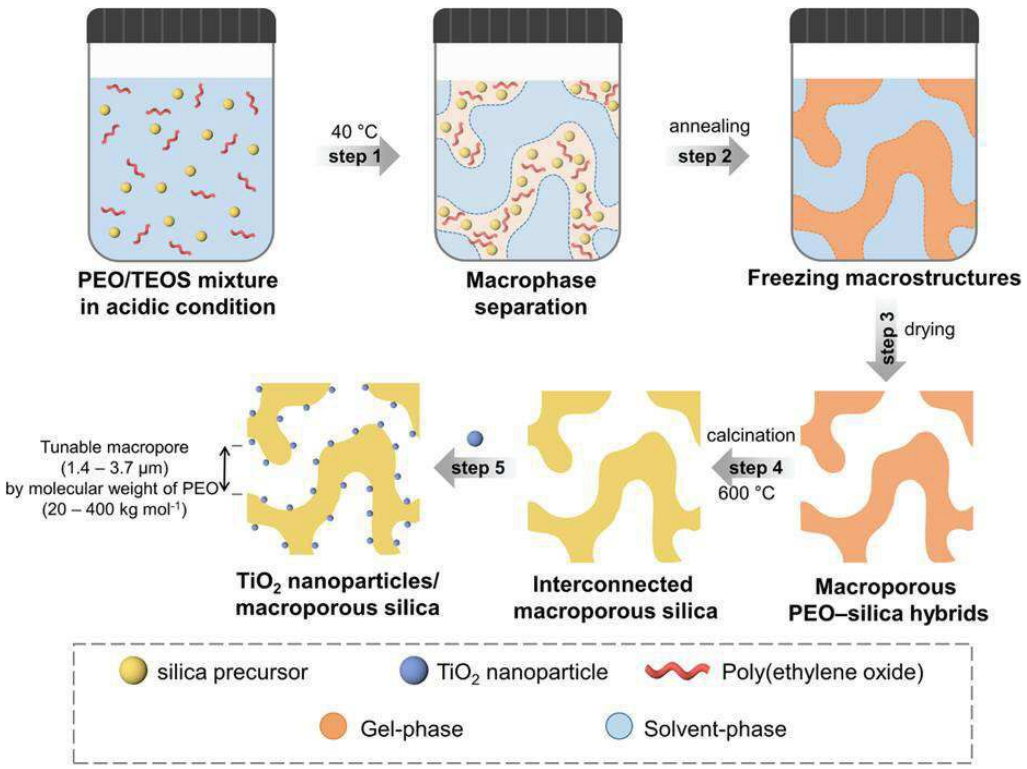
[0116] 경질 탄화수소, 특히 에탄은 DBD 플라즈마 기법에 의해 성공적으로 합성될 수 있었다. 거대 다공성을 도입함으로써, 에탄 분율(fraction)이 약 80%에 달하는 것으로 분석되었으며, 이는 알파 알루미나 및 KIT-6 분말 입자의 경우에서의 값에 비해 20 내지 30% 만큼 현저히 더 높은 값이다. 이러한 높은 분율은 C_3 및 C_4 탄화수소에서도 확인되었다. 또한, 성능을 타협하지 않는 선에서 베드에 요구되는 유전체의 양을 현저히 감소시킬 수 있었다.

[0117] 탄소 침적의 형성은 매크로다공성 실리카 물질의 매트릭스 내에 티타니아 나노입자의 사용에 의해 효과적으로 감소되었다. TiO_2 나노입자의 광촉매 활성으로 인해, 코크는 적게 생성되는 반면, 장쇄 탄화수소는 더 많이 생산되었다. 이러한 방법은 특히, 반응 과정 동안, 코크의 양을 감소시키기 위한 도구로서 사용될 수 있다. 이러한 불활성화에 대한 저항성(resistance to deactivation)을 GC, TG/DTA, 및 HR-XPS와 같은 분석적 방법으로 입증하였다. DBD 플라즈마 반응기는 다양한 형태의 상업적 에탄 분해 설비(ethane cracking centers)에 적용될 수 있고 결과적으로 C_2 탄화수소의 수율을 현저히 증가시킬 수 있다.

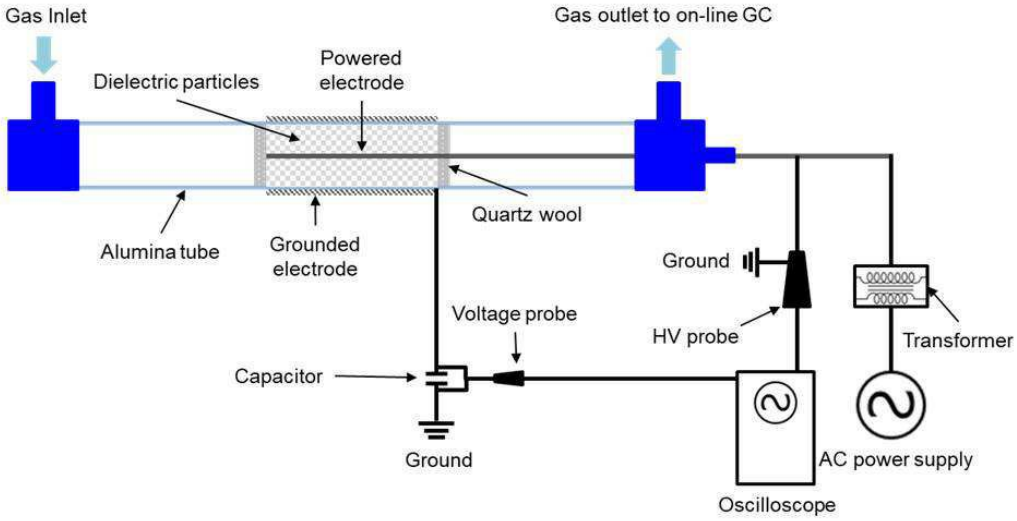
[0119] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

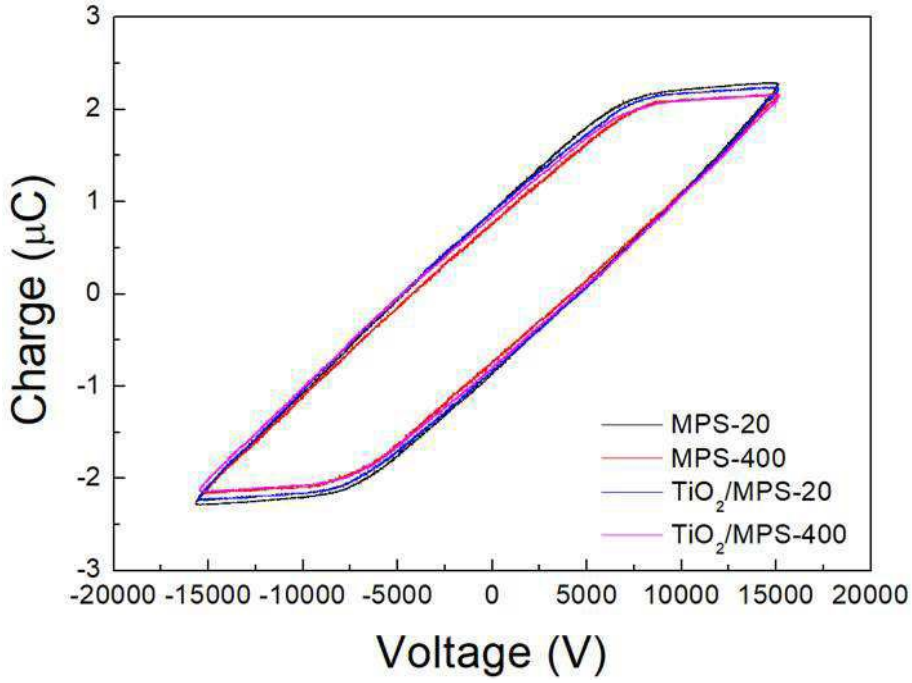
도면1


40 °C
step 1
annealing
step 2
PEO/TEOS mixture
in acidic condition
Macrophase
separation
Freezing macrostructures
step 3
drying
Tunable macropore
(1.4 – 3.7 μm)
by molecular weight of PEO
(20 – 400 kg mol-1)
step 5
calcination
step 4
600 °C
TiO2 nanoparticles/
macroporous silica
Interconnected
macroporous silica
Macroporous
PEO–silica hybrids
silica precursor
TiO2 nanoparticle
Poly(ethylene oxide)
Gel-phase
Solvent-phase

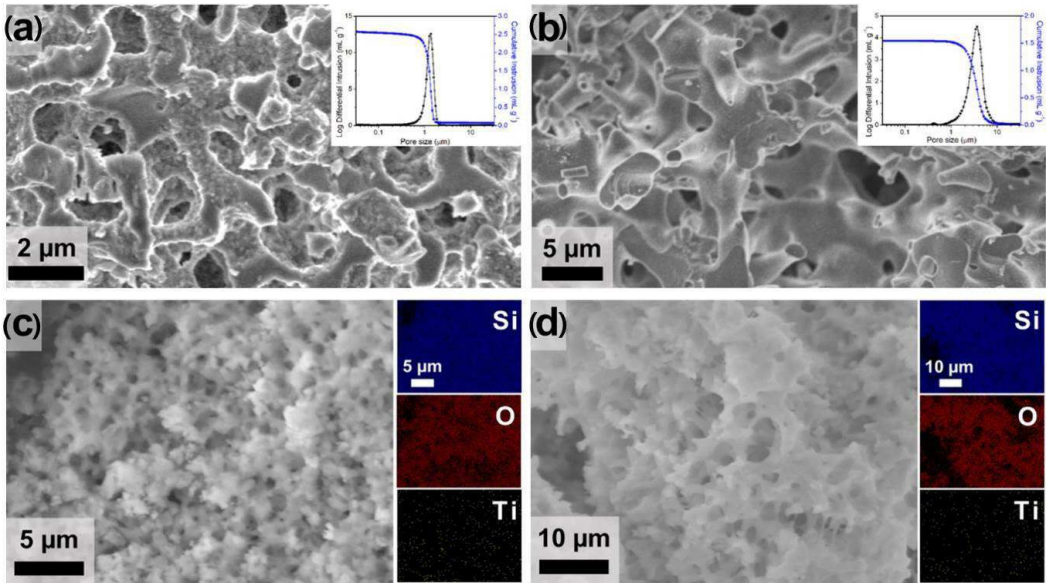
도면2


Gas Inlet
Gas outlet to on-line GC
Dielectric particles
Powered
electrode
Quartz wool
Alumina tube
Grounded
electrode
Ground
HV probe
Transformer
Voltage probe
Capacitor
Ground
AC power supply
Oscilloscope

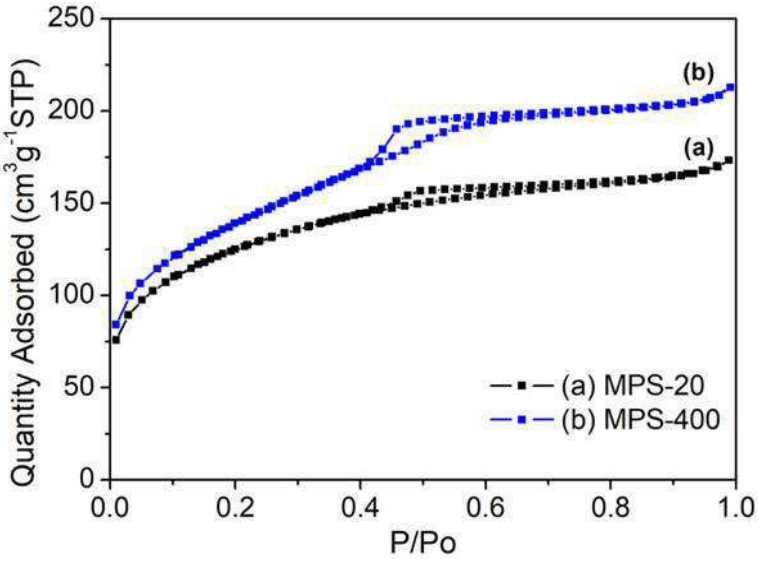
도면3


Charge (μC)
Voltage (V)
MPS-20
MPS-400
TiO2/MPS-20
TiO2/MPS-400

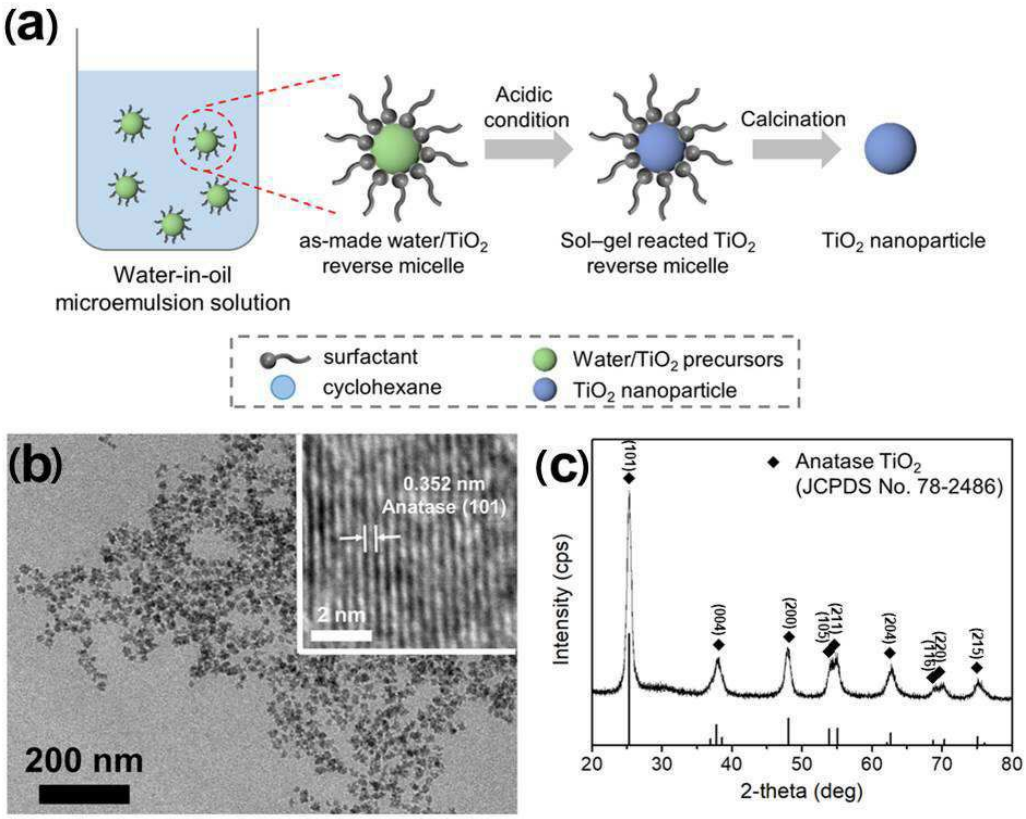
도면4


(a)
2 μm
(b)
5 μm
(c)
5 μm
Si
O
Ti
(d)
10 μm
Si
O
Ti

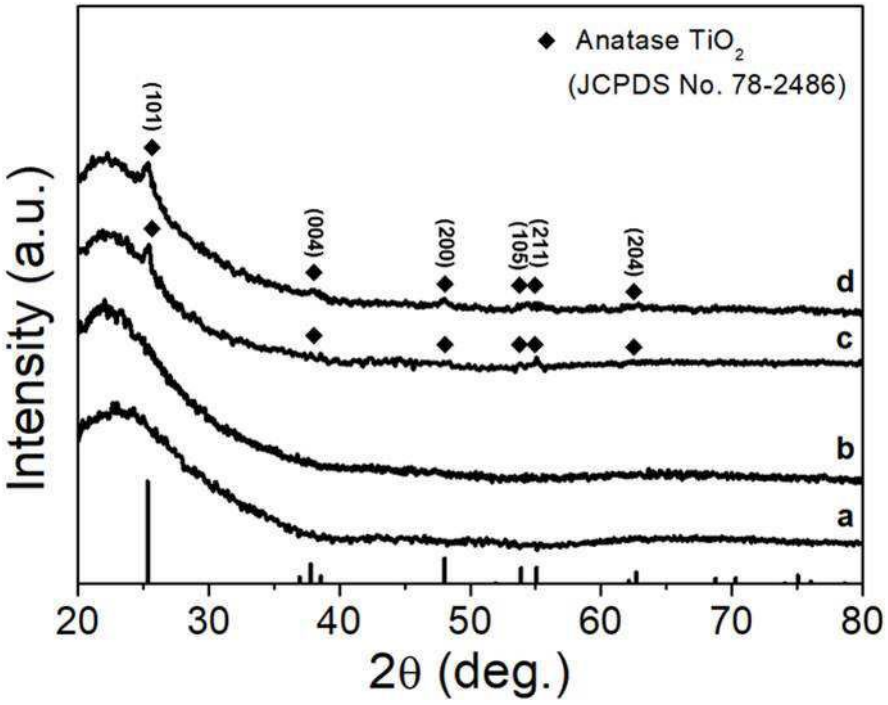
도면5


Quantity Adsorbed (cm^3g^{-1}STP)
P/Po
(a)
(b)
(a) MPS-20
(b) MPS-400

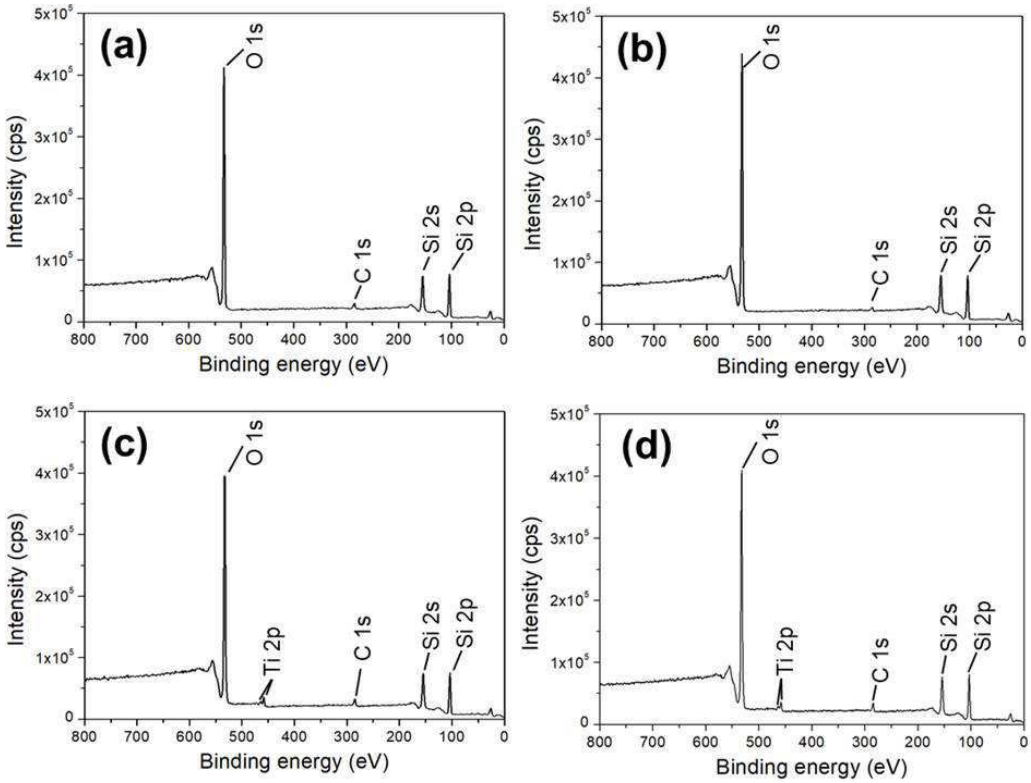
도면6


(a)
Water-in-oil microemulsion solution
as-made water/TiO2 reverse micelle
Acidic condition
Sol–gel reacted TiO2 reverse micelle
Calcination
TiO2 nanoparticle
surfactant
cyclohexane
Water/TiO2 precursors
TiO2 nanoparticle
(b)
0.352 nm
Anatase (101)
2 nm
200 nm
(c)
Anatase TiO2
(JCPDS No. 78-2486)
Intensity (cps)
2-theta (deg)

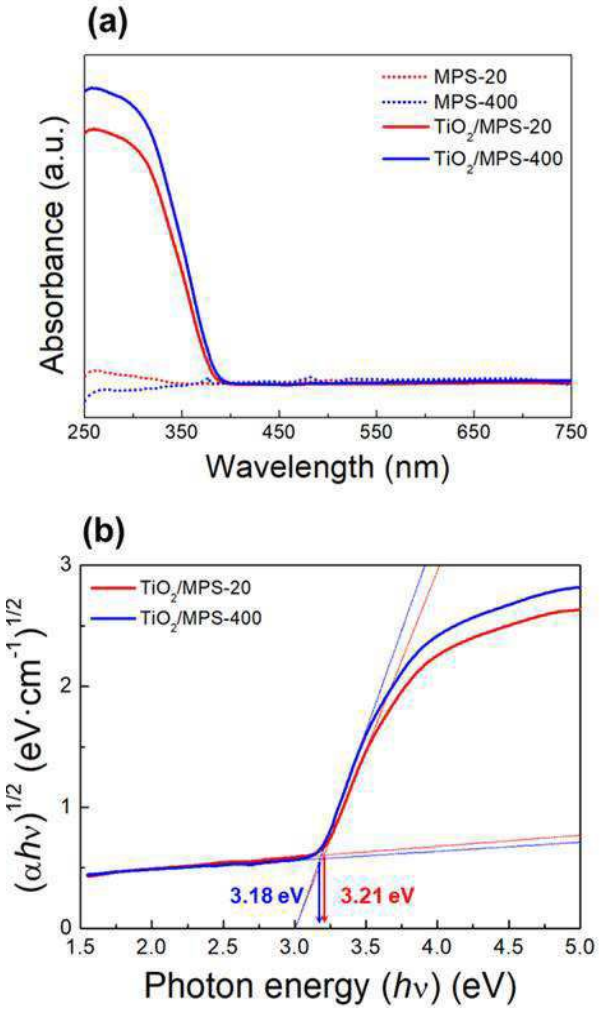
도면7


Anatase TiO2
(JCPDS No. 78-2486)
(101)
(004)
(200)
(105)
(211)
(204)
d
c
b
a
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)

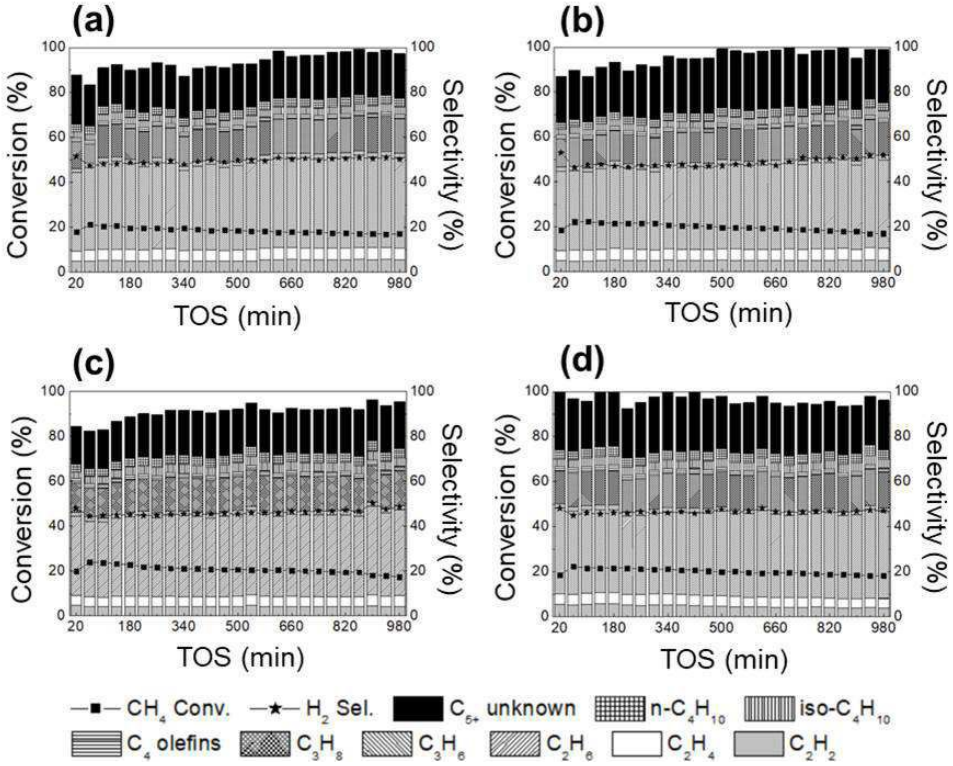
도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
O 1s
C 1s
Si 2s
Si 2p
Ti 2p
Intensity (cps)
Binding energy (eV)

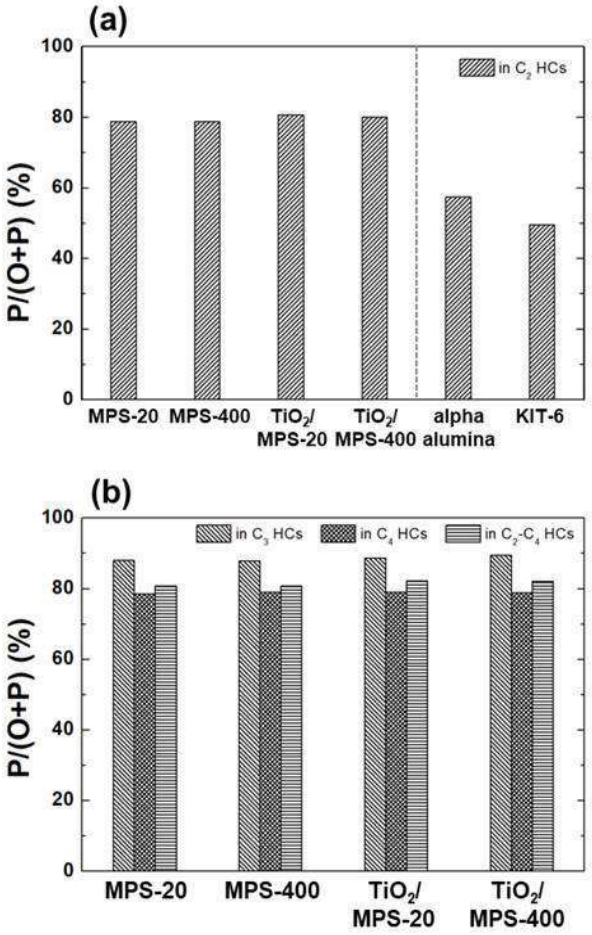
도면9


(a)
MPS-20
MPS-400
TiO2/MPS-20
TiO2/MPS-400
Absorbance (a.u.)
250
350
450
550
650
750
Wavelength (nm)
(b)
TiO2/MPS-20
TiO2/MPS-400
(αhν)1/2 (eV·cm-1)1/2
3.18 eV
3.21 eV
0
1
2
3
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
Photon energy (hν) (eV)

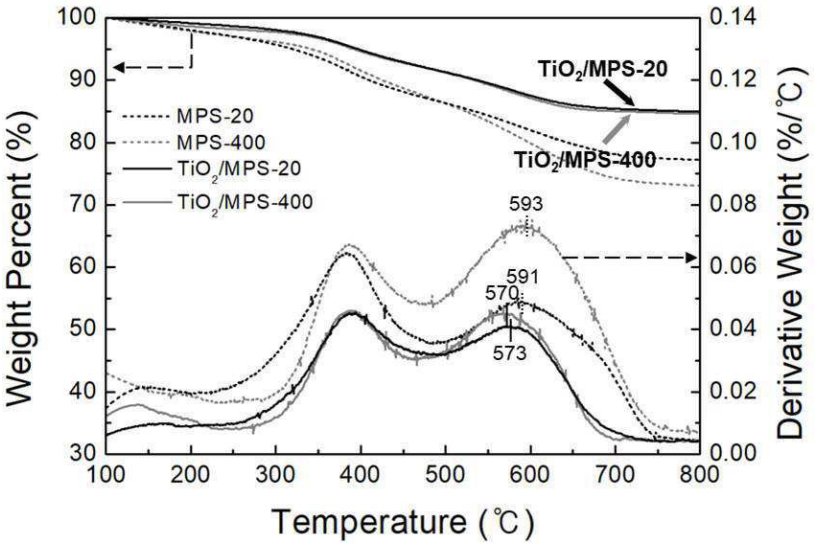
도면10


(a)
(b)
(c)
(d)
Conversion (%)
Selectivity (%)
TOS (min)
0
20
40
60
80
100
20
180
340
500
660
820
980
CH4 Conv.
H2 Sel.
C5+ unknown
n-C4H10
iso-C4H10
C4 olefins
C3H8
C3H6
C2H6
C2H4
C2H2

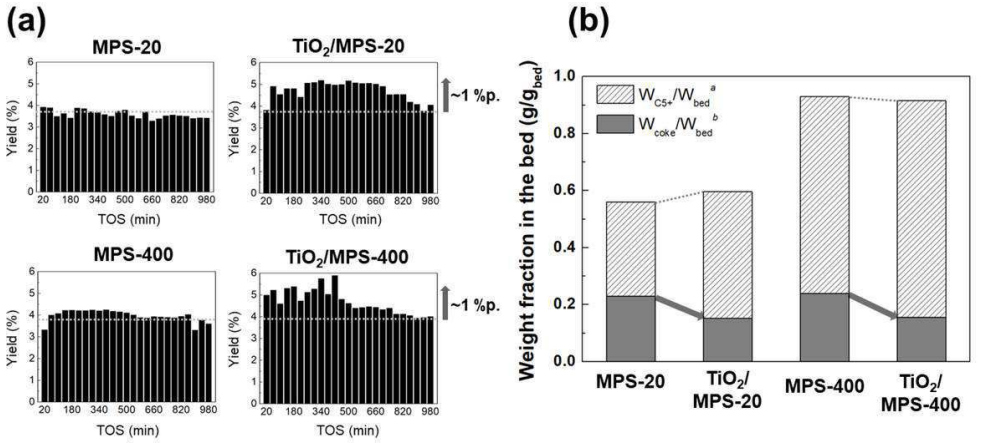
도면11


(a)
P/(O+P) (%)
in C2 HCs
MPS-20
MPS-400
TiO2/ MPS-20
TiO2/ MPS-400
alpha alumina
KIT-6
(b)
P/(O+P) (%)
in C3 HCs
in C4 HCs
in C2-C4 HCs
MPS-20
MPS-400
TiO2/ MPS-20
TiO2/ MPS-400

도면12

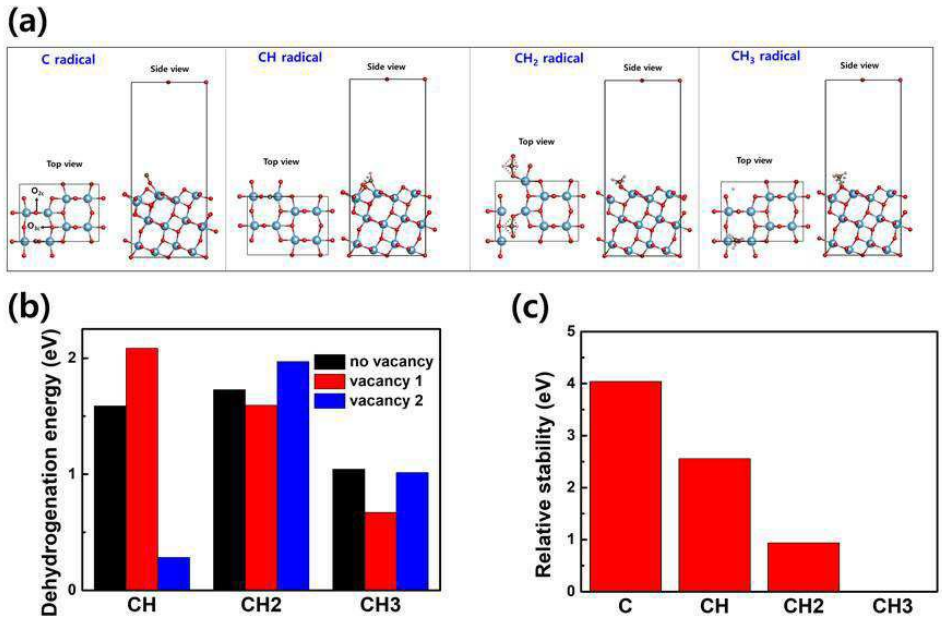

Weight Percent (%)
Derivative Weight (%/℃)
Temperature (℃)
MPS-20
MPS-400
TiO2/MPS-20
TiO2/MPS-400
593
591
570
573

도면13

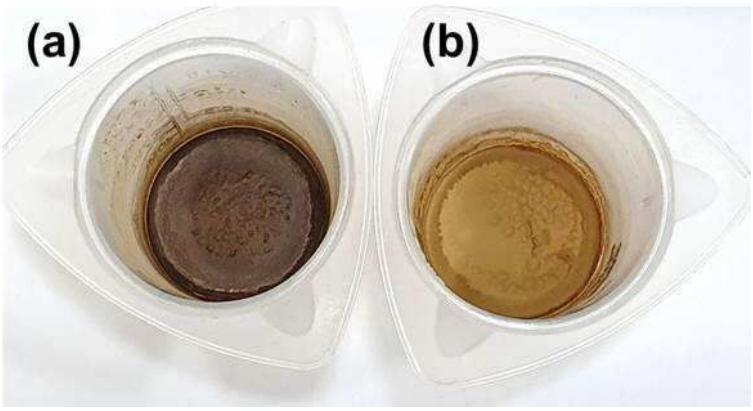


[a] Weight of coke (g) = Weight of bed (g)×[1-Weight loss (-)] (where, weight loss was obtained by TGA method.)
[b] Cumulative weight of C_{5+} hydrocarbon products (g) = Mass flow rate of methane (g/min)×Yield of average C_{5+} products (-)×Reaction time (min)

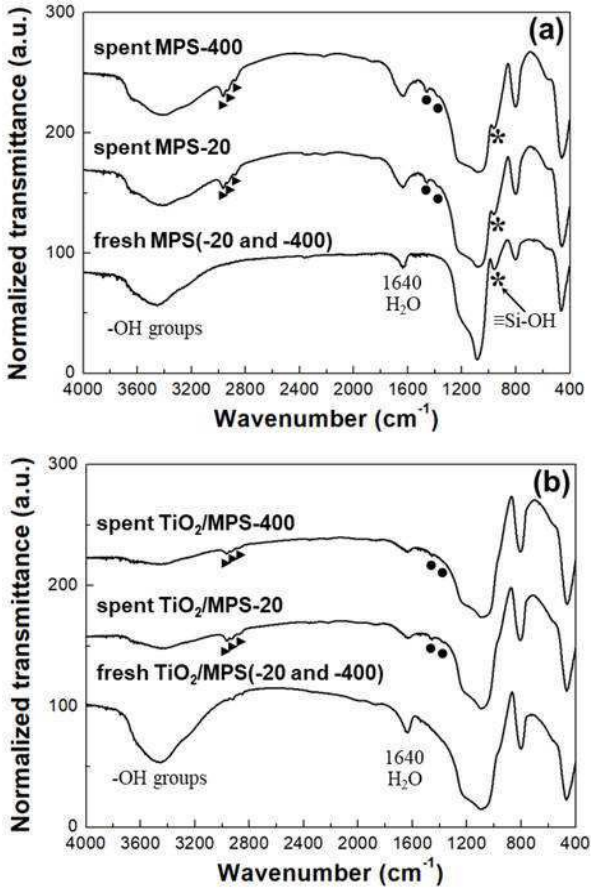
도면14



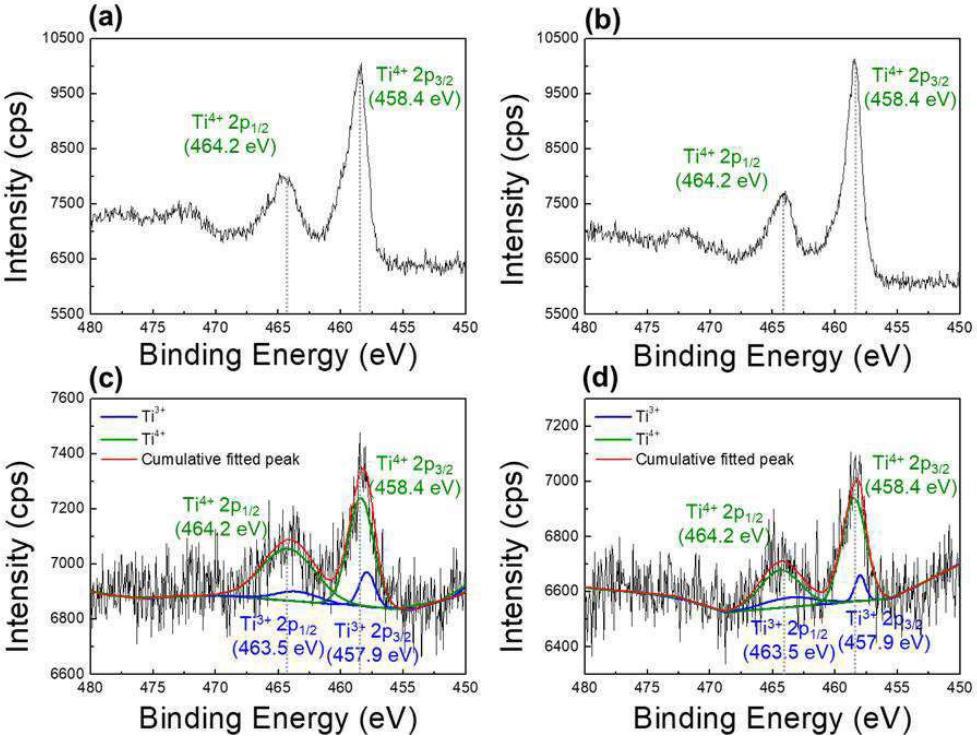
도면15



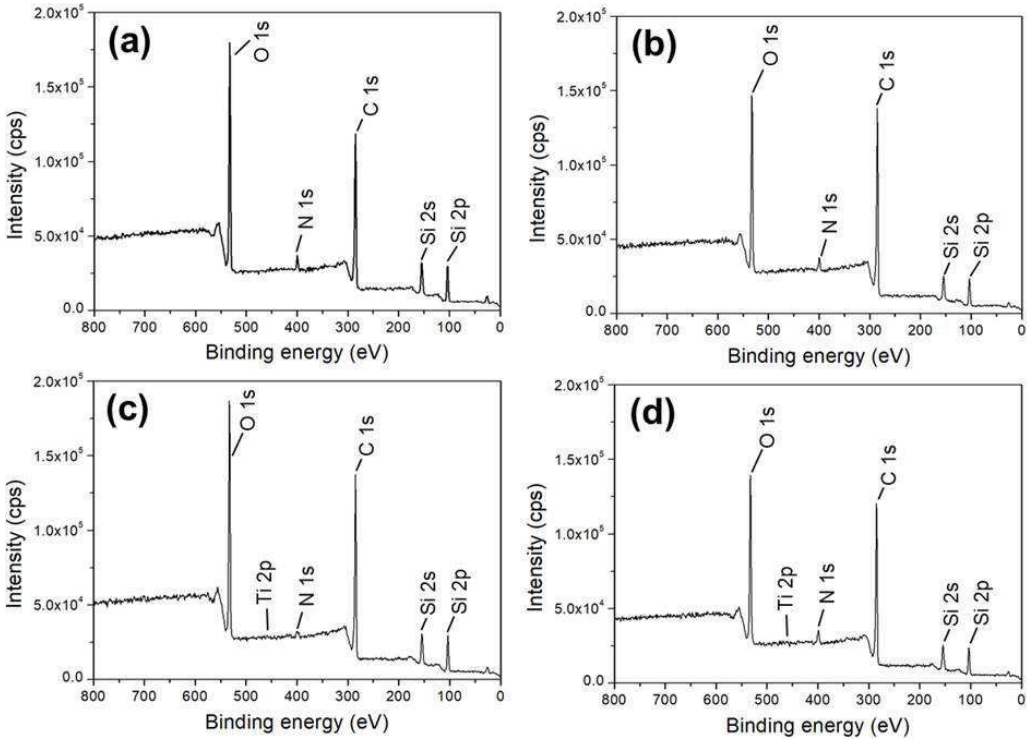
도면16


(a)
spent MPS-400
spent MPS-20
fresh MPS(-20 and -400)
1640
H2O
-OH groups
≡Si-OH
Normalized transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
(b)
spent TiO2/MPS-400
spent TiO2/MPS-20
fresh TiO2/MPS(-20 and -400)
1640
H2O
-OH groups
Normalized transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)

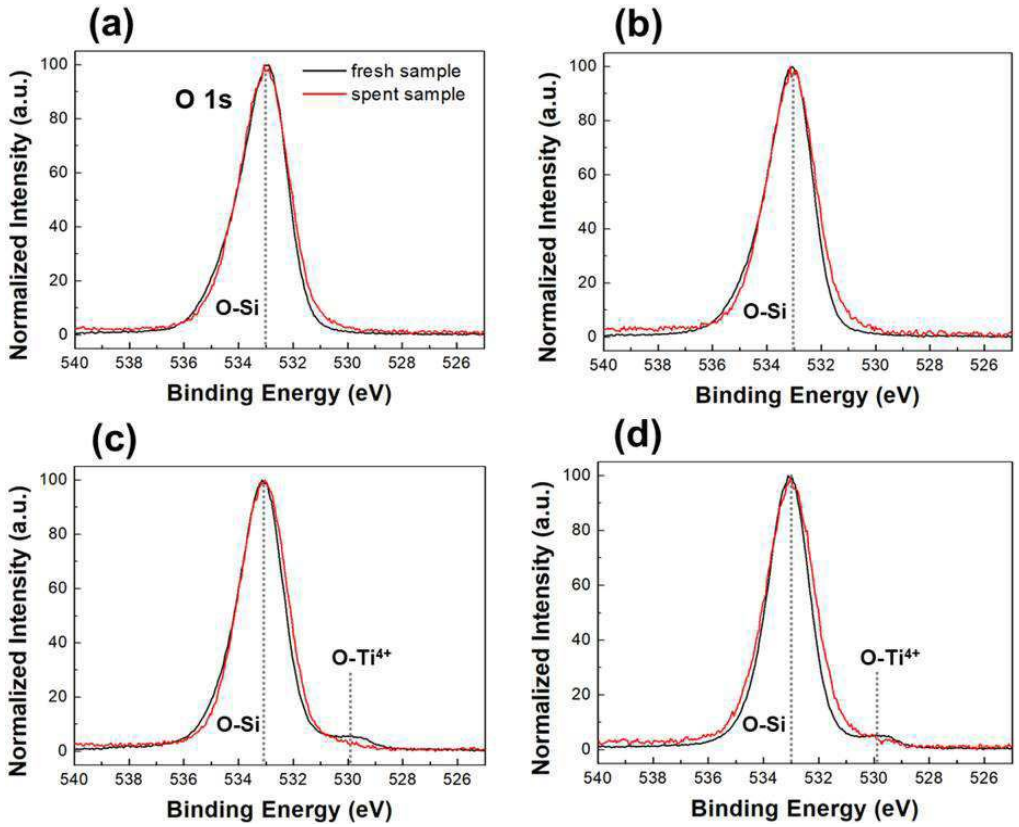
도면17


(a)
Ti4+ 2p1/2 (464.2 eV)
Ti4+ 2p3/2 (458.4 eV)
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)
(b)
Ti4+ 2p1/2 (464.2 eV)
Ti4+ 2p3/2 (458.4 eV)
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)
(c)
Ti3+
Ti4+
Cumulative fitted peak
Ti4+ 2p1/2 (464.2 eV)
Ti4+ 2p3/2 (458.4 eV)
Ti3+ 2p1/2 (463.5 eV)
Ti3+ 2p3/2 (457.9 eV)
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)
(d)
Ti3+
Ti4+
Cumulative fitted peak
Ti4+ 2p1/2 (464.2 eV)
Ti4+ 2p3/2 (458.4 eV)
Ti3+ 2p1/2 (463.5 eV)
Ti3+ 2p3/2 (457.9 eV)
Intensity (cps)
Binding Energy (eV)

도면18


(a)
(b)
(c)
(d)
O 1s
C 1s
N 1s
Si 2s
Si 2p
Ti 2p
Intensity (cps)
Binding energy (eV)

도면19


(a)
(b)
(c)
(d)
O 1s
fresh sample
spent sample
O-Si
O-Ti4+
Normalized Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)