



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0043869
(43) 공개일자 2019년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/04* (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01) *C10L 1/12* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 23/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0135913

(22) 출원일자 2017년10월19일
심사청구일자 2017년10월19일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이재성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

최요한

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(74) 대리인

특허법인지원

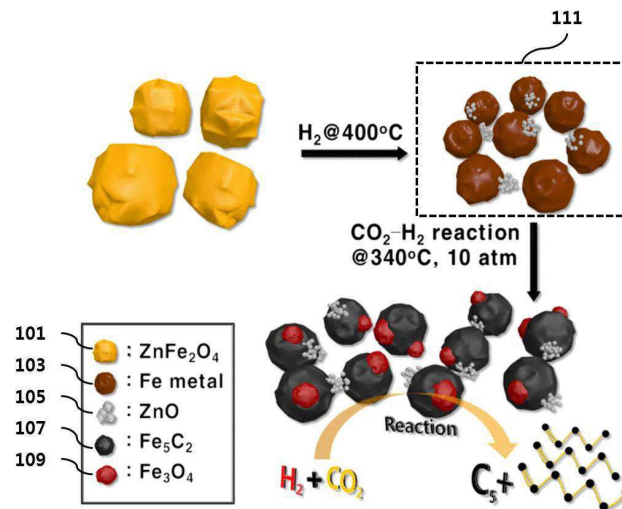
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 촉매 전구체, 이의 제조 방법, 촉매, 액체 연료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법은, 질산철 및 질산아연을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물에 수산화물을 첨가하는 단계; 상기 수산화물이 첨가된 혼합물에 마이크로파를 조사하여 결정을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 결정을 증류수로 세척하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/80 (2013.01)

B01J 37/346 (2013.01)

C10L 1/04 (2013.01)

C10L 1/1216 (2013.01)

C10L 2230/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

질산철 및 질산아연을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계;
 상기 제조된 혼합물에 수산화물을 첨가하는 단계;
 상기 수산화물이 첨가된 혼합물에 마이크로파를 조사하여 촉매 전구체를 생성하는 단계; 및
 상기 생성된 결정을 증류수로 세척하는 단계를 포함하는,
 촉매 전구체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 수산화물은, X-OH이고,
 여기서 X는 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는,
 촉매 전구체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 세척하는 단계는,
 소정의 양 미만의 증류수를 이용하여 상기 생성된 결정을 세척하는 단계를 포함하는,
 촉매 전구체 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
 상기 세척하는 단계 이후, 제조된 촉매 전구체는,
 기설정된 양 이상의 알칼리 금속을 함유하는,
 촉매 전구체 제조 방법.

청구항 5

제1항의 방법에 따라 제조된 촉매 전구체.

청구항 6

기설정된 함량 이상의 알칼리 금속을 함유하는 아연 페라이트($ZnFe_2O_4$)를 포함하는,
 촉매 전구체.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 알칼리 금속은,
 상기 아연 페라이트의 표면에 결합된,
 촉매 전구체.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 기설정된 함량은,
상기 촉매 전구체의 총 질량에 대해 0.08wt%인
촉매 전구체.

청구항 9

제6항의 촉매 전구체의 수소화 반응을 통해 생성되며,
알칼리 금속, 산화아연 및 산화철을 포함하는,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 알칼리 금속의 함량은,
상기 촉매 전구체의 총 질량에 대해 0.08wt% 이상 0.70wt% 미만인,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 산화아연은,
상기 산화철의 표면에 결합된,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 알칼리 금속은,
상기 산화아연 및 산화철의 표면에 결합된,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 13

제항에 있어서,
상기 산화철은,
상기 이산화탄소의 수소화 반응의 과정에서 인 시츄 침탄(in-situ carburization)에 의해 탄화철로 변환되는,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 탄화철은, χ -Fe₅C₂를 포함하는,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 탄화철은,
상기 이산화탄소의 수소화 반응에서, 탄소수 5이상의 중탄화수소를 생성하는,
이산화탄소의 수소화 반응용 촉매.

청구항 16

제6항의 촉매 전구체가 내부에 적층된 반응기에 수소를 첨가하여 알칼리 금속, 산화아연 및 산화철을 포함하는 촉매를 제조하는 단계;
상기 제조된 촉매를 포함하는 반응기에 이산화탄소 및 수소를 유입시켜, 상기 이산화탄소와 수소를 반응시키는 단계; 및
상기 반응의 결과물을 액화시켜 액체 연료를 추출하는 단계를 포함하는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 촉매를 제조하는 단계 이후,
상기 반응기에 퍼지 가스를 유입시켜 잔류하는 수소를 제거하는 단계를 포함하는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,
상기 반응시키는 단계에서,
탄화철이 생성되고, 상기 생성된 탄화철과 이산화탄소 및 수소가 반응하는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,
상기 탄화철은,
인 시츄 침탄(in-situ carburization)에 의해 생성되는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,
상기 생성된 탄화철은, χ -Fe₅C₂를 포함하는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 21

제16항에 있어서,
상기 추출하는 단계는,
상기 결과물을 액화시켜 탄소수 5이상의 중탄화수소를 포함하는 액체 연료를 추출하는 단계를 포함하는,
액체 연료 제조 방법.

청구항 22

제16항의 방법에 따라 제조된 액체 연료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 전구체, 촉매 전구체 제조 방법, 촉매, 액체 연료 및 액체 연료 제조 방법에 관한 것으로, 아연 페라이트(ZnFe_2O_4) 촉매 전구체를 제조하고, 이를 이산화탄소의 수소 첨가 반응의 촉매로 이용하여 액체 연료를 제조하는 촉매 전구체, 촉매 전구체 제조 방법, 촉매, 액체 연료 및 액체 연료 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실효과(Greenhouse effect)에 의해서 대기의 CO_2 농도가 높아지고 있다.

[0003] CO_2 농도를 줄이기 위한 방법 중 탄소 포집 및 저장 방법(Carbon capture and storage, CCS)은 지질 또는 해양 저장고에 CO_2 를 저장하는 것으로서, 누수, 장기간의 책임, 저장 능력에 대한 심각한 단점을 갖는다.

[0004] 탄소 포집 및 이용 방법(Carbon capture and utilization, CCU)은 포획한 CO_2 를 연료, 화학 물질, 플라스틱 또는 대체 건축 자재와 같은 유용한 제품으로 변환하는 방법이다.

[0005] 특히 CCU를 통해 변환된 가솔린, 디젤, 제트 연료와 같은 액체 탄화수소 연료는 운송 및 보관이 편리하며, 현재의 유통 인프라에 쉽게 적용할 수 있어 대기 중 CO_2 농도를 줄이는데 효과적인 방법이다.

[0006] 종래에는 나노 스피넬형 ZnFe_2O_4 를 제조하는 방법이 개시되었으나, 종래의 ZnFe_2O_4 는 금속을 포함하고 있지 않으므로, 이를 이용하여 이산화탄소의 수소 첨가 반응을 일으킬 경우, 다량의 탄소수 5이상의 액체 연료를 효과적으로 추출할 수 없는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) CN 100415653 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 Na를 포함한 아연 페라이트(ZnFe_2O_4)를 촉매 전구체를 제조하고, 이를 이용한 이산화탄소의 수소 첨가 반응을 통해 제조된 탄소수 5이상의 액체 연료를 제조하는 촉매 전구체, 촉매 전구체 제조 방법, 촉매, 액체 연료 및 액체 연료 제조 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법은, 질산철 및 질산아연을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물에 수산화물을 첨가하는 단계; 상기 수산화물이 첨가된 혼합물에 마이크로파를 조사하여 촉매 전구체를 생성하는 단계; 및 상기 생성된 결정을 증류수로 세척하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 수산화물은, X-OH 이고, 여기서 X는 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 세척하는 단계는, 소정의 양 미만의 증류수를 이용하여 상기 생성된 결정을 세척하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법 중 어느 한 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체는 알칼리 금속 및 아연 페라이트(ZnFe_2O_4)를 포함할 수 있다.

- [0014] 상기 알칼리 금속은 상기 아연 페라이트의 표면에 포함될 수 있다.
- [0015] 상기 알칼리 금속은, 상기 촉매 전구체의 총 질량에 대해 0.08wt% 이상 0.70wt% 미만인 포함될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는, 알칼리 금속, 산화아연 및 산화철을 포함하며, 이산화탄소의 수소화 반응에 이용될 수 있다.
- [0017] 상기 알칼리 금속은, 상기 촉매 전구체의 총 질량에 대해 0.08wt% 이상 0.70wt% 미만인 포함될 수 있다.
- [0018] 상기 산화아연은, 상기 산화철의 표면에 위치하여, 상기 반응의 과정에서 철 입자 간 응집을 억제할 수 있다.
- [0019] 상기 알칼리 금속은, 상기 반응의 과정에서 상기 산화철에 전자를 제공할 수 있다.
- [0020] 상기 반응의 과정에서 인 시츄 침탄(in-situ carburization)에 의해 탄화철을 생성할 수 있다.
- [0021] 상기 탄화철은, χ -Fe₅C₂를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 탄화철은, 상기 반응의 과정에 이용되어, 탄소수 5이상의 중탄화수소를 생성할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법은, 반응기에 수소를 첨가하여 알칼리 금속, 산화아연 및 산화철을 포함하는 촉매를 제조하는 단계; 상기 제조된 촉매를 포함하는 반응기에 이산화탄소 및 수소를 유입시켜, 상기 이산화탄소와 수소를 반응시키는 단계; 및 상기 반응의 결과물을 액화시켜 액체 연료를 추출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 촉매를 제조하는 단계 이후, 상기 반응기에 퍼지 가스를 유입시켜 잔류하는 수소를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 반응시키는 단계는, 상기 반응에 의하여 탄화철을 생성하는 단계; 및 상기 생성된 탄화철을 이용하여 상기 이산화탄소와 수소를 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 탄화철을 생성하는 단계는, 상기 반응에 의하여 인 시츄 침탄(in-situ carburization)에 의해 상기 탄화철을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 생성된 탄화철은, χ -Fe₅C₂를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 추출하는 단계는, 상기 결과물을 액화시켜 탄소수 5이상의 중탄화수소를 포함하는 액체 연료를 추출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료는 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법 중 어느 한 방법에 따라 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체, 촉매 전구체 제조 방법, 액체 연료 및 액체 연료 제조 방법에 따르면, 알칼리 금속을 포함한 아연 페라이트를 촉매 전구체로 사용함으로써, 탄소수 5이상의 액체 연료의 수득률을 높인 효과가 있다.
- [0031] 또한, 열역학적 및 동역학적으로 안정한 이산화탄소 분자들을 활성화하여, 이산화탄소의 액체 연료로의 전환율(Conversion)을 높인 효과가 있다.
- [0032] 또한, 많은 양의 탄소수 5이상의 중탄화수소 및 올레핀을 포함하는 액체 연료를 제조하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 본 발명에 관한 이해를 돕기 위해 상세한 설명의 일부로 포함되는, 첨부 도면은 본 발명에 대한 실시예를 제공하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 특징을 설명한다.
- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법의 구성도를 간략히 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법의 순서도를 간략히 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법의 순서도를 간략히 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들을 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료의 성분을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료의 성분 중 가솔린 범위의 성분을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 분말 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 XPS 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체와 대조군들의 전구체의 XRD 패턴 및 온도에 따른 환원 정도를 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 표면적, 기공 부피 및 입자크기를 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 및 대조군들의 흡광도를 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.

도 12는 제1 대조군 전구체, 제1 대조군, 반응 후 제1 대조군의 SEM 이미지를 도시한 도면이다.

도 13은 제2 대조군 전구체, 제2 대조군, 반응 후 제2 대조군의 SEM 이미지를 도시한 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체, 촉매, 촉매의 반응 후 SEM 이미지를 도시한 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 이산화탄소의 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.

도 16은 제1 대조군의 이산화탄소의 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.

도 17은 제2 대조군의 이산화탄소의 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 이용한 일산화탄소의 수소화 반응의 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 명세서에서 제1 및/또는 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 즉, 구성요소들을 상기 용어들에 의해 한정하고자 함이 아니다.
- [0035] 본 명세서에서 '포함하다' 라는 표현으로 언급되는 구성요소, 특징, 및 단계는 해당 구성요소, 특징 및 단계가 존재함을 의미하며, 하나 이상의 다른 구성요소, 특징, 단계 및 이와 동등한 것을 배제하고자 함이 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 단수형으로 특정되어 언급되지 아니하는 한, 복수의 형태를 포함한다. 즉, 본 명세서에서 언급된 구성요소 등은 하나 이상의 다른 구성요소 등의 존재나 추가를 의미할 수 있다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함하여, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(통상의 기술자)에 의하여 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다.
- [0038] 즉, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미인 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0039] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 촉매 전구체, 촉매 전구체 제조 방법, 촉매, 액체 연료 및 액체 연료 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법의 구성도를 간략히 도시한 도면이다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법의 순서도를 간략히 도시한 도면이다.
- [0042] 도 1 및 도 2를 참조하면, 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체 제조 방법은 혼합물을 제조하는 단계(S101), 수산화물을 첨가하는 단계(S103), 결정을 생성하는 단계(S105) 및 증류수로 세척하는 단계(S107)를 포함할 수 있다.
- [0043] 혼합물을 제조하는 단계(S101)은 질산철 및 질산아연을 증류수에 용해하는 단계이다.
- [0044] 예컨대, 질산철(III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해시켜 혼합물을 제조할 수 있

다.

- [0045] 수산화물을 첨가하는 단계(S103)은 혼합물에 수산화물을 첨가하는 단계로서, 수산화물은 X-OH이며, 여기서 X는 금속일 수 있다.
- [0046] 예컨대, 혼합물에 첨가되는 수산화물은 KOH, NaOH 등의 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0047] 결정을 생성하는 단계(S105)는 수산화물이 첨가된 혼합물에 마이크로파를 조사하는 단계로서, 혼합물에 프로피온알데히드(propionaldehyde)를 첨가하고, 혼합물을 테플론 튜브(Teflon tube)로 옮긴 후, 마이크로웨이브를 조사할 수 있는, 예컨대 전자레인지(microwave oven)에 넣어 마이크로파를 조사시킬 수 있다.
- [0048] 마이크로파를 조사한 열수합성법(hydrothermal method)를 통해, 2시간동안 180℃의 온도에서 합성반응을 일으킬 수 있으며, 반응에 따라 아연 페라이트(101, ZnFe2O4) 결정이 생성된다.
- [0049] 마이크로파를 조사한 열수합성법을 통해 제조된 아연 페라이트(101)는 작은 입자 크기로 이루어져 넓은 표면적을 갖게된다.
- [0050] 증류수로 세척하는 단계(S107)은 생성된 아연 페라이트(101)를 소정의 양 미만의 증류수로 세척하는 단계이다.
- [0051] 예컨대, 수산화물을 첨가하는 단계(S103)에서 NaOH를 첨가한 경우, 아연 페라이트(101)의 표면에 Na가 잔류할 수 있다.
- [0052] 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 탄소수 5이상의 액체 연료를 다량으로 제조하기 위하여, 아연 페라이트(101)의 표면에 잔류하는 Na의 양이 아연 페라이트(101)의 전체 질량에 대해 0.08wt% 이상이 되도록 증류수로 세척한다. 잔류하는 Na의 양의 효과에 대해서는 후술하기로 한다. 실험적으로는 아연 페라이트(101)의 표면에 잔류하는 Na 양을 아연 페라이트(101)의 전체 질량에 대해 0.08wt% 내지 0.70wt% 미만이도록 증류수로 세척하였다.
- [0053] 즉, 세척이 완료되면, 아연 페라이트(101)의 전체 질량에 대해 0.08wt% 이상의 Na를 함유하는 아연 페라이트(101)인 전구체가 제조된다.
- [0054] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법의 순서도를 간략히 도시한 도면이다.
- [0055] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료 제조 방법은 촉매를 제조하는 단계(S201), 이산화탄소를 수소와 반응시키는 단계(S203) 및 액체 연료를 추출하는 단계(S205)를 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명에서 액체 연료를 제조함에 있어, 촉매를 사용하며, 이러한 촉매를 제조하기 위한 촉매 전구체로 알칼리 금속을 일정비율 이상 함유하는 아연 페라이트(101) 전구체를 사용하는 것이 중요하다. 후술하는 아연 페라이트(101)는 알칼리 금속을 일정 비율 이상 함유하는 아연 페라이트 전구체를 의미한다.
- [0057] 촉매를 제조하는 단계(S201)는 수소 첨가 반응을 통해 아연 페라이트(101)를 환원시켜, 이산화탄소의 수소 첨가 반응에 이용될 아연 페라이트 촉매(111)를 제조하는 단계이다. 여기서 아연 페라이트 촉매(111)는 일정 비율 이상의 알칼리 금속을 함유하는 아연 페라이트 전구체로부터 유도된 촉매를 말한다.
- [0058] 일 실시예로써, 아연 페라이트(101)를 수소 분위기 하에 두어 400℃에서 2시간 동안 수소 첨가 반응을 일으키면, Na를 포함하는 산화아연(105, ZnO)의 입자들이 표면에 결합된 철 금속(103, Fe metal(Fe2O3))이 생성될 수 있다. 즉, 아연 페라이트 전구체로부터 유도된 촉매가 생성된다.
- [0059] 이산화탄소를 수소와 반응시키는 단계(S105)는 생성된 아연 페라이트 촉매(111)를 이용하여 이산화탄소를 수소와 반응시키는 단계이다.
- [0060] 예컨대, 알칼리 금속 중 하나인 Na를 포함하는 아연 페라이트 촉매(111)는 인 시츄 침탄(in-situ Carburization)에 의해 탄화철(107, Hagg iron carbide(χ -Fe5C2)) 및 산화철(109, Fe3O4)로 변형될 수 있다.
- [0061] 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Zn은 Fe 입자의 소결(Sintering)을 지연시켜, Fe 입자 간 응집을 억제함으로써, 철 금속(103) 표면의 노출을 증가시킬 수 있으며, Na는 전자를 방출함으로써, Fe 입자에 전자를 제공할 수 있다.
- [0062] 즉, Zn은 구조적 촉진제(structure promoter)로서 Fe 입자 간 응집을 지연시키고, 알칼리 금속인 Na는 전자적 촉진제(electronic promoter)로서 Fe 입자에 전자를 제공함으로써, 다량의 탄화철(107)을 생성할 수 있다.
- [0063] 따라서, Na를 포함한 아연 페라이트 촉매(111)를 이산화탄소의 수소 첨가 반응의 촉매로 이용한 경우, Na를 포

함하지 않은 촉매를 이용한 경우보다 많은 양의 탄화철(107)이 생성될 수 있다.

- [0064] 탄화철(107)은 이산화탄소의 수소 첨가 반응(CO₂ Fisher-Tropsch 반응)에서 중탄화수소(heavy hydrocarbon) 형성을 위한 활성 상으로 작용할 수 있기 때문에, 반응물에는 다량의 탄소수 5이상의 탄화수소(이하, 중탄화수소) 및 올레핀이 포함될 수 있다.
- [0065] 액체 연료를 추출하는 단계(S107)는 반응물을 액화시켜 액체 연료를 추출하는 단계이다.
- [0066] 예컨대, 콜드 트랩을 이용하여 반응물을 액화시킴으로써, 탄소수 5이상의 중탄화수소 액체 연료를 추출할 수 있다.
- [0067] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들을 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.
- [0068] 도 4a를 참조하면, Fe 수득률(초당 촉매에 포함된 Fe 1g이 전환시킨 CO₂의 몰 수, Fe Time Yield, FTY), CO₂ 전환율(CO₂ Conversion), CO 선택률(CO sel.), 탄화수소 선택률(CO-free HC sel.) 및 파라핀에 대한 올레핀의 비율(ratio of Olefin to Paraffin, O/P)에서 제1 내지 제3 대조군들과 아연 페라이트 촉매(111, ZnFe₂O₄로부터 유도된 촉매)를 비교하였다.
- [0069] 여기서, 제1 대조군(201)은 Fe₂O₃로부터 유도된 촉매, 제2 대조군(203)은 ZnO-Fe₂O₃로부터 유도된 촉매, 제3 대조군(205)은 Na-free ZnFe₂O₄로부터 유도된 촉매이다.
- [0070] 제1 대조군(201)은 Fe(NO₃)₃·9H₂O만을 이용하여, 아연 페라이트(101) 제조 방법과 유사한 마이크로파-보조의 열수합성법(Microwave-assisted hydrothermal method)으로 제조하였다.
- [0071] 제2 대조군(203)은 ZnO(Sigma-Aldrich) 및 Fe₂O₃(Kanto)를 모르타르(Mortar)에서 1:2의 Zn:Fe 몰비로 혼합하여 제조하였다.
- [0072] 제3 대조군(205)는 제조된 아연 페라이트(101)를 6L 이상의 증류수로 세척하여, 0.03wt% 이하의 미량의 Na가 포함되도록 제조하였다.
- [0073] 제1 대조군(201)은 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 좋은 CO₂ 전환율과 C₂-C₄ 탄화수소에 대한 상당한 선택성을 갖는 철 촉매의 전형적인 성능을 보였다.
- [0074] 제2 대조군(203)은 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 제1 대조군(201)에 비해 36% 증가된 CO₂ 전환율을 나타냈지만, 제1 대조군(201)보다 다량의 메탄을 생성하였다.
- [0075] 아연 페라이트 촉매(111)는 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 제1 대조군(201)에 비해 86% 증가된 CO₂ 전환율을 나타내며, 메탄 생성이 크게 억제되고 중탄화수소의 생성이 대폭 향상되었다.
- [0076] Fe 수득률, CO₂ 전환율, C₅+ 선택률 및 O/P는 아연 페라이트 촉매(111)가 대조군들에 비해 월등히 높았다.
- [0077] 아연 페라이트 촉매(111)를 이용한 이산화탄소의 수소화 반응에 의해 생성된 탄화수소 중 중탄화수소의 선택률은 58.5%이다.
- [0078] 아연 페라이트 촉매(111)는 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 제1 대조군(201)의 약 6.8배, 제2 대조군(203)의 약 20.1배, 제3 대조군(205)의 약 6.1배만큼의 중탄화수소를 생성하여, 아연 페라이트 촉매(111)를 이용하여 이산화탄소의 수소화 반응을 했을 때, 중탄화수소 액체 연료가 대조군들에 비하여 많이 제조될 수 있음을 알 수 있다.
- [0079] 또한, 아연 페라이트 촉매(111)를 이용한 이산화탄소의 수소화 반응에서, CO₂ 전환율(CO₂ conversion)은 34.0%이다.
- [0080] 아연 페라이트 촉매(111)는 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 제1 대조군(201)의 약 1.9배, 제2 대조군(203)의 약 1.4배, 제3 대조군(205)의 약 1.2배만큼의 CO₂를 전환하여, 열역학적 및 동역학적으로 안정한 이산화탄소의 분자들을 대조군들에 비해 더 많이 활성화시켰다.
- [0081] 탄화물(207)의 생성은 촉매에 포함된 Zn 및 Na에 의해서 영향을 받으며, 중탄화수소의 생성은 탄화물(207)에 의하여 영향을 받기 때문에, Zn 및 Na를 포함하는 아연 페라이트(101)를 촉매 전구체로 이용하는 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 많은 양의 중탄화수소 액체 연료가 생성될 수 있다.
- [0082] 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서, Na-free인 제3 대조군(205)과 제1 대조군(101)의 중탄화수소 선택률은 크게 차이하지 않았다.

- [0083] 도 4b를 참조하면, 이산화탄소의 수소 첨가 반응을 일으킨지 약 4시간이 경과한 후부터는 아연 페라이트 촉매(111), 제1 대조군(201) 및 제3 대조군(205)의 Fe 수득률이 현저하게 차이나는 것을 알 수 있다.
- [0084] 도 4c를 참조하면, 아연 페라이트 촉매(111)를 이용한 반응에서 제조된 액체 연료의 약 60%가 중탄화수소인 반면, 대조군들은 약 10% 정도의 중탄화수소를 생성하였다.
- [0085] 특히, 제3 대조군(205)와 아연 페라이트 촉매(111)를 비교했을 때, 중탄화수소 생성률이 차이나는 것은, Na와 같은 알칼리성 촉진제(promoter)에 의해 철의 인 시츄 침탄(in-situ carburization)에 과정에서 탄화철(107, Hagg iron carbide(χ -Fe₅C₂)) 상을 쉽게 형성하며,, 생성된 탄화철(107)에 의하여 중탄화수소의 생성률이 증가하기 때문이다.
- [0086] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료의 성분을 도시한 도면이다.
- [0087] 도 5a를 참조하면, 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Na이 아연 페라이트(101)의 총 질량에 대해 0.08wt% 이상 일 경우에는 파라핀에 대한 올레핀의 비율(Olefin to paraffin ratio, O/P) 및 CO 선택률(CO selectivity)이 일정하다.
- [0088] 다만, 포함된 Na가 0.08wt% 미만일 경우, 파라핀에 대한 올레핀의 비율은 급격하게 감소하며, CO 선택률은 급격하게 증가하여, 포함된 Na가 약 0.03wt%일 경우에는 Na가 포함되지 않은 촉매 전구체와 파라핀에 대한 올레핀의 비율 및 CO 선택률의 큰 차이가 없다.
- [0089] 따라서, 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Na의 wt%가 아연 페라이트 전구체(101)의 총 질량에 대해 0.08wt%인 경우를 기준으로 반응물의 성분이 크게 달라질 수 있으므로, 증류수로 세척하는 단계(S107)에서 기설정된 조건(기설정된 양 미만의 증류수, 기설정된 시간 등)로 아연 페라이트(101)를 세척하여 0.08wt% 이상의 Na를 포함하는 아연 페라이트 전구체(101)를 생성할 수 있다.
- [0090] 예컨대, 수산화물을 첨가하는 단계(S103)에서 NaOH 0.1mol이 첨가되었다면, 증류수로 세척하는 단계(S107)에서 증류수 0.5 내지 1.5L로, 생성된 아연 페라이트(101)를 세척하여 전구체에 함유되는 Na의 양을 조절할 수 있다.
- [0091] 만일, 6L 이상의 증류수로 아연 페라이트(101)를 세척하면, 0.03wt% 미만의 Na가 포함된 제3 대조군(205, Na-free ZnFe₂O₄)의 촉매 전구체를 생성할 수 있다.
- [0092] 포함된 Na는 탄화철(107)의 형성에 영향을 미치고, 탄화철(107)은 중탄화수소 선택률에 영향을 미칠 수 있다. 비록, 제3 대조군(205)도 탄화철(107)을 소량 생성하지만, 중탄화수소 선택률이 아연 페라이트 촉매(111)와 현저하게 차이나기 때문에, 아연 페라이트(101)에 0.08wt% 이상의 Na가 포함되도록 세척하는 증류수의 양을 소정의 양 미만으로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0093] 도 5b를 참조하면, Na를 포함하는 아연 페라이트(101)를 이용한 이산화탄소 수소 첨가 반응의 반응물에는 탄소수 5 내지 11의 가솔린, 탄소수 8 내지 21의 디젤이 다량 포함되었다.
- [0094] 생성물에 중탄화수소가 많이 포함된 것은, Zn 및 Na에 의해 형성된 다량의 탄화철(107)의 영향이라고 볼 수 있다.
- [0095] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 연료의 성분 중 가솔린 범위의 성분을 도시한 도면이다.
- [0096] 도 6을 참조하면, 추출된 액체 연료를 detailed hydrocarbon analysis method (ASTM D6729)를 통해 분석하였다.
- [0097] 추출된 액체 연료 중 가솔린 범위(탄소수 5 내지 11)의 조성에서 방향족 성분(aromatics)가 40.5%, 올레핀은 26.2%가 포함되어, 다른 생성물들에 비해 더 높은 비율로 포함되었다.
- [0098] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 분말 XRD 패턴을 도시한 도면이다.
- [0099] 도 7a를 참조하면, 제1 대조군(201)에서 34도와 36도에서 강회절을 나타내며, 아연 페라이트 촉매(111), 제2 대조군(203) 및 제3 대조군(205)는 스핀넬 구조(spinel structure)에 기인하여 30도 내지 35도에서 넓은 피크들(broad peaks)을 나타낸다.
- [0100] 도 7b를 참조하면, 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)의 촉매의 주요 상(main phase)는 Fe₃O₄ 및 Fe(Fe₂O₃)이다.
- [0101] Fe₃O₄는 RWGS(Reverse Water-Gas Shift) 반응의 활성상(active phase)으로 알려져 있으며, 부산물인 물에 의해

Fe 금속의 부분 산화에 의해 형성된다.

- [0102] 아연 페라이트 촉매(111)는 이산화탄소의 수소 첨가 반응 동안 Fe의 인 시츄 침탄에 의해 탄화철(107, Hagg iron carbide(χ -Fe₅C₂))를 형성하며, 탄화철(107)은 탄화수소 합성을 위한 철의 FT 반응(Fischer-Tropsch 반응)의 촉매로 알려진 활성상이다.
- [0103] Na를 포함하지 않은 제3 대조군(205)은 반응 후에 Fe₃O₄ 및 금속철 상만을 형성하였다.
- [0104] Na가 탄화물(107) 상을 형성하기 때문에, 제3 대조군(205)에서는 탄화물(107)을 형성하지 않았지만, 아연 페라이트 촉매(111)는 탄화물(107) 상을 형성하였다.
- [0105] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 XPS 분석 결과를 도시한 도면이다.
- [0106] 도 8을 참조하면, 이산화탄소의 수소 첨가 반응 후 아연 페라이트 촉매(111) 및 대조군들 모두에서 711.0eV 및 723.5eV에서 Fe 2p_{3/2}와 2p_{1/2} 피크를 나타낸다. 이러한 피크는 반응의 부산물인 물로 인해 표면에 형성된 산화된 Fe 종들(Fe species)을 나타낸다.
- [0107] Na가 포함된 아연 페라이트 촉매(111, ZnFe₂O₄), 제1 대조군(201, Fe₂O₃), 제2 대조군(203, ZnO-Fe₂O₃) 및 제3 대조군(205, Na-free ZnFe₂O₄)을 각각 이산화탄소의 수소 첨가 반응에 이용하였을 때, 탄화철(107, χ -Fe₅C₂)의 생성물이 모두 상이하였다.
- [0108] 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)은 이산화탄소의 수소 첨가 반응 중에 탄화철(107)을 전혀 생성하지 못하였다.
- [0109] 다만, 0.03wt% 이하의 극미량의 Na가 포함된 제3 대조군(205)은 아연 페라이트 촉매(111)에 비해 현저하게 적은 탄화철(107)을 생성하여, 숄더피크(shoulder peak)로만 나타났다.
- [0110] 따라서, 이산화탄소의 수소 첨가 반응에서 Na가 탄화철(107)의 생성에 영향을 줄 수 있으며, Na의 양에 따라 생성되는 탄화철(107)의 양이 상이할 수 있다.
- [0111] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체와 대조군들의 전구체의 XRD 패턴 및 온도에 따른 환원 정도를 도시한 도면이다.
- [0112] 도 9a를 참조하면, 제1 대조군(201) 전구체의 환원이 270℃에서 시작하며, 제2 대조군(203) 전구체의 환원은 360℃에서 시작한다.
- [0113] 침전법에 의해 합성된 Fe₂O₃의 경우, 330℃에서 환원이 시작되는 것과 달리, 마이크로파를 조사한 열수반응에 따라 합성된 제1 대조군(201)의 전구체는 270℃에서 환원이 시작된다.
- [0114] 제1 대조군(201) 전구체의 환원 온도가 침전법에 의해 합성된 Fe₂O₃의 환원 온도보다 낮아진 것은, 제1 대조군(201)의 전구체 제조 단계에서 마이크로파를 조사하여 입자 크기가 작아졌으며, 소성 단계를 생략했기 때문이다.
- [0115] Fe₂O₃에 ZnO가 결합한 제2 대조군(203) 전구체의 환원 온도는 360℃로, 제1 대조군(201)의 환원 온도보다 증가하였지만, 환원 피크의 강도는 제1 대조군(201)의 환원 피크의 강도보다 감소하였다.
- [0116] 또한, 제1 대조군(201) 전구체의 환원 피크는 670℃이지만, 제2 대조군(203) 전구체는 ZnO가 Fe₂O₃의 환원을 지연시키기 때문에, 환원 피크가 700℃ 이상의 고온에서 나타난다.
- [0117] 아연 페라이트(101)의 환원은 약 180℃에서 시작하여 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)의 전구체들의 환원보다 일찍 시작하지만, 800℃까지의 넓은 온도 범위에서 환원이 일어난다.
- [0118] 이러한 결과는, Fe와 ZnO 사이의 강한 상호 작용에 의하여 Fe₂O₃의 환원이 지연되기 때문이다.
- [0119] 도 9b를 참조하면, 400℃에서 2시간동안 수소 첨가 반응으로 환원된 아연 페라이트(101), 제1 대조군(201) 전구체 및 제2 대조군(203) 전구체의 환원물을 나타낸다.
- [0120] 제1 대조군(201) 전구체의 환원물은 순수한 철 금속인 반면, 아연 페라이트(101) 및 제2 대조군(203) 전구체는 Fe 및 FeO를 각각 41.7도 및 44.6도에서 나타낸다.
- [0121] 이러한 결과는, Fe와 Zn 사이의 강한 상호 작용이 환원 조건 하에서 산화물 전구체의 완전한 환원을 억제하기 때문이다.

- [0122] 도 9a 및 9b를 참조하면, 아연 페라이트(101) 및 제2 대조군(203) 전구체를 수소 첨가 반응에 의해 환원하면, 모두 FeO상을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [0123] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매와 대조군들의 표면적, 기공 부피 및 입자 크기를 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.
- [0124] 도 10을 참조하면, 아연 페라이트 촉매(111), 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)의 조직은 SEM(Scanning Electron Microscope) 및 질소 흡착 등온선에 의해 추가로 특성화되었다.
- [0125] 표면적(surface area)을 보면, 아연 페라이트 촉매(111, ZnFe₂O₄)의 표면적(119m²/g)은 제1 대조군(201, Fe₂O₃)의 표면적(8m²/g)의 약 15배, 제2 대조군(ZnO-Fe₂O₃)의 표면적(20.4m²/g)약 6배이다.
- [0126] 기공 부피(pore volume)은 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)은 각각 0.17cm³/g과 0.19cm³/g로 비슷하지만 아연 페라이트 촉매(111)는 0.33cm³/g으로 가장 부피가 컸다.
- [0127] 입자 크기는 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)은 200nm 이하의 입자 크기를 갖지만, 아연 페라이트 촉매(111)는 2.5μm 이하의 입자 크기를 갖는다.
- [0128] 마이크로파를 조사한 열수 합성 방법(microwave-assisted hydrothermal method)은 높은 온도의 소성 단계를 포함하는 침전법 등의 방법들에 비하여, 180℃의 훨씬 낮은 온도에서, 2시간의 짧은 시간동안 작은 입자 크기의 안정한 아연 페라이트(101)의 신속한 합성을 가능하게 한다.
- [0129] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 및 대조군들의 흡광도를 비교한 실험 데이터를 도시한 도면이다.
- [0130] 도 11a를 참조하면, 탄화철(107)과 비교하여, 사용된 촉매들의 Fe K-edge XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure)스펙트럼을 나타낸다.
- [0131] 아연 페라이트 촉매(111), 제1 내지 제3 대조군들은 서로 다른 전자 구조를 반영하며, 7114eV에서 7130eV 범위에서 서로 다른 가장자리 상승부분(edge-rising portion)을 나타낸다.
- [0132] 특히, 아연 페라이트 촉매(111, ZnFe₂O₄) 및 제3 대조군(205, ZnFe₂O₄ Na free)은 상당히 다른 스펙트럼을 나타낸다.
- [0133] 오직, 아연 페라이트 촉매(111)만이 7114eV 및 7117eV에서 탄화철(107)과 유사한 프리-엣지(pre-edge) 형상 및 위치를 갖는다.
- [0134] 정규화된 흡광도의 미분 스펙트럼을 도시한 도 11b를 참조하면, 아연 페라이트 촉매(111)만이 탄화철(107)과 매우 유사한 스펙트럼을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0135] 이와 같은 이유는, 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 ZnO가 Fe 입자 크기의 소결을 지연시켜, 활성 Fe 금속 표면의 노출을 증가시키는 구조적 촉진제(structural promoter) 역할을 하여, Fe 입자와 강한 상호 작용을 한다.
- [0136] 또한, 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Na가 전자들을 방출하는 전자 촉진제(electronic promoter) 역할을 하므로, Zn 및 Na에 의해 촉진된 아연 페라이트 촉매(111)는 이산화탄소의 수소 첨가 반응 동안 철의 in-situ 침탄에 의하여 탄화철(107)을 형성할 수 있다.
- [0137] 도 12는 제1 대조군 전구체, 제1 대조군, 반응 후 제1 대조군의 SEM 이미지를 도시한 도면이다.
- [0138] 도 13은 제2 대조군 전구체, 제2 대조군, 반응후 제2 대조군의 SEM 이미지를 도시한 도면이다.
- [0139] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 전구체, 촉매, 촉매의 반응 후 SEM 이미지를 도시한 도면이다.
- [0140] 도 12 내지 14를 참조하면, 아연 페라이트(101), 제1 대조군(201) 전구체 및 제2 대조군(203) 전구체는 400℃에서 2시간동안 수소 첨가 반응을 통해 환원되었으며, 48시간동안 340℃, 10bar에서 CO₂ FT 반응을 일으켰다.
- [0141] 제1 대조군 전구체(301), 제1 대조군(303) 및 반응 후 제1 대조군(305)의 SEM 이미지를 보면, 환원 후에 제1 대조군(303)의 입자들 간 심한 응집(agglomeration)이 일어난다.
- [0142] 또한, 반응 후 제1 대조군(305)에는 입자들이 더 심하게 응집하여 표면적이 작아진다.
- [0143] 제2 대조군 전구체(401), 제2 대조군(403) 및 반응 후 제2 대조군(405)의 SEM 이미지를 보면, 환원 후에 제2 대

조군(403)의 입자들 간 응집은 제1 대조군(303)의 입자들 간 응집보다 심하지 않다.

- [0144] 또한, 제2 대조군(403)는 반응 후에도 심한 응집은 일어나지 않고, 분리된 막대형 ZnO 입자들과 구형의 Fe₃O₄ 입자들이 나타나는 형태학적 변화 정도만 일어났다.
- [0145] 아연 페라이트(501), 아연 페라이트 촉매(503) 및 반응 후 아연 페라이트 촉매(505)의 SEM 이미지를 보면, 아연 페라이트(501)는 작은 사이즈의 입자들이 심한 응집없이 환원 후에도 유지된다.
- [0146] 다만, 반응 후 아연 페라이트 촉매(505)는 아연 페라이트(501)과 비교했을 때, 극적인 형태학적 변화가 일어나는데, 아연 페라이트(101)가 ZnO 및 Fe 입자들로 분해 및 환원되었기 때문이다.
- [0147] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 이산화탄소의 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.
- [0148] 도 15a는 이산화탄소의 수소화 반응 후 아연 페라이트 촉매(111)의 HR-TEM 이미지를 도시한 도면이고, 도 15b 내지 15e는 반응 후 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Fe, O, Zn 및 Na의 EELS 이미지를 각각 도시한 도면이다.
- [0149] 구형 철 금속(103) 및 산화철(109) 입자 표면에 산화아연(105) 및 Na가 부착될 수 있다.
- [0150] 철 금속(103) 및 산화철(109)의 표면에 산화아연(105)이 결합되어, Zn이 Fe 입자들의 소결(Sintering)을 지연시켜 Fe 입자들의 응집을 억제하여, Fe 입자들의 표면의 노출을 증가시킬 수 있다.
- [0151] 따라서, 아연 페라이트 촉매(111)의 표면적 및 기공률이 제1 대조군(201) 및 제2 대조군(203)의 표면적 및 기공률에 비하여 클 수 있다.
- [0152] 또한, ZnO와 Fe가 아연 페라이트 촉매(111)로부터 유도되는 경우, 아연 페라이트 촉매(111) 내에서의 Zn과 Fe의 원자 혼합(atomic mixing) 때문에 제2 대조군(203, ZnO-Fe₂O₃)의 물리적인 혼합물보다 구조적 촉진(structure promotion)이 효과적이다.
- [0153] 즉, 아연 페라이트 촉매(111)는 Fe 금속 표면에 Zn 나노입자들이 결합되어, Fe 입자들의 응집을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0154] 도 16은 제1 대조군의 이산화탄소 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.
- [0155] 도 16a는 이산화탄소의 수소화 반응 후 제1 대조군(201)의 HR-TEM 이미지를 도시한 도면이고, 도 16b 내지 16e는 반응 후 제1 대조군(201)에 포함된, Fe, O, C 및 이들의 결합의 EELS 이미지를 각각 도시한 도면이다.
- [0156] 도 16을 참조하면, 제1 대조군(201)은 이산화탄소의 수소화 반응 후 입자들이 심하게 응집하여 표면적이 작아졌다.
- [0157] 도 17은 제2 대조군의 이산화탄소의 수소화 반응 후 HR-TEM 이미지 및 EELS 이미지를 도시한 도면이다.
- [0158] 도 17a는 이산화탄소의 수소화 반응 후 제2 대조군(203)의 HR-TEM 이미지를 도시한 도면이고, 도 17b 내지 17e는 반응 후 제2 대조군(203)에 포함된, Fe, O, C 및 이들의 결합의 EELS 이미지를 각각 도시한 도면이다.
- [0159] 도 17을 참조하면, 제2 대조군(203)은 이산화탄소의 수소화 반응 후 분리된 막대형 ZnO 입자들과 구형의 Fe₃O₄ 입자들을 나타내는 형태학적 변화 정도만 나타났다.
- [0160] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 이용한 일산화탄소의 수소화 반응의 결과를 도시한 도면이다.
- [0161] 도 18을 참조하면, Na를 포함하는 아연 페라이트 촉매(111)를 일산화탄소의 수소화 반응에 이용한 경우, CO 전환률(CO conversion)은 100%이다.
- [0162] 또한, 이산화탄소의 수소 첨가 반응과 마찬가지로 일산화탄소의 수소 첨가 반응에서도 높은 중탄화수소 선택률을 보인다.
- [0163] 아연 페라이트 촉매(111)는 일산화탄소의 수소화 반응에서는 이산화탄소의 수소화 반응에서보다 훨씬 활성이지만, 중탄화수소 및 올레핀 생성에 대해서는 유사한 선택성(selectivity)를 갖는다.
- [0164] 아연 페라이트 촉매(111)에 포함된 Zn 및 Na에 의하여 형성된 탄화철(107)의 영향으로 일산화탄소의 수소 첨가 반응에서도 중탄화수소가 다량으로 추출될 수 있다.
- [0165] 비록 본 명세서에서의 설명은 예시적인 몇 가지 양상으로 나타났지만, 다양한 수정이나 변경이 후술되는 특허청

구범위에 의해 정의되는 범주로부터 이루어질 수 있으며, 본 발명의 기술적인 보호범위는 다음의 특허청구범위에 의하여 정해져야 할 것이다.

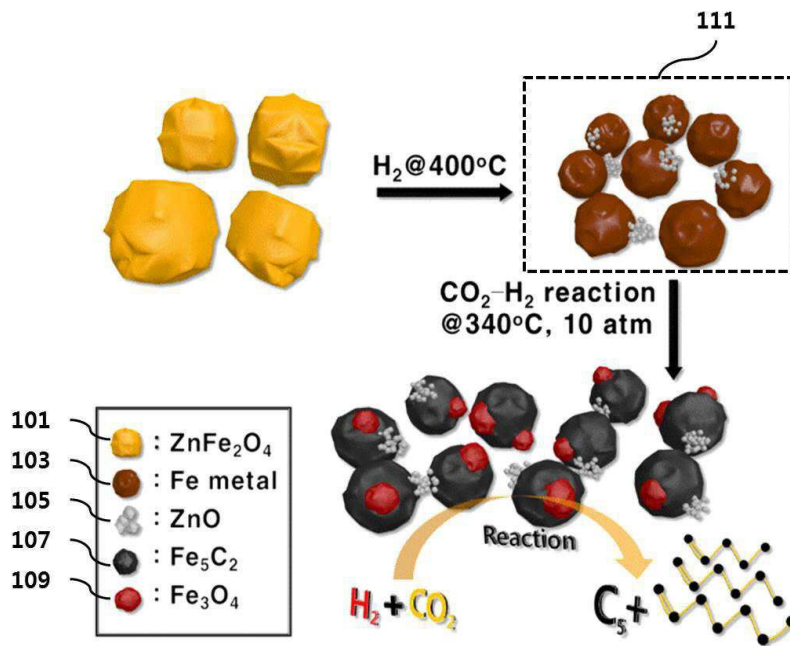
부호의 설명

[0166]

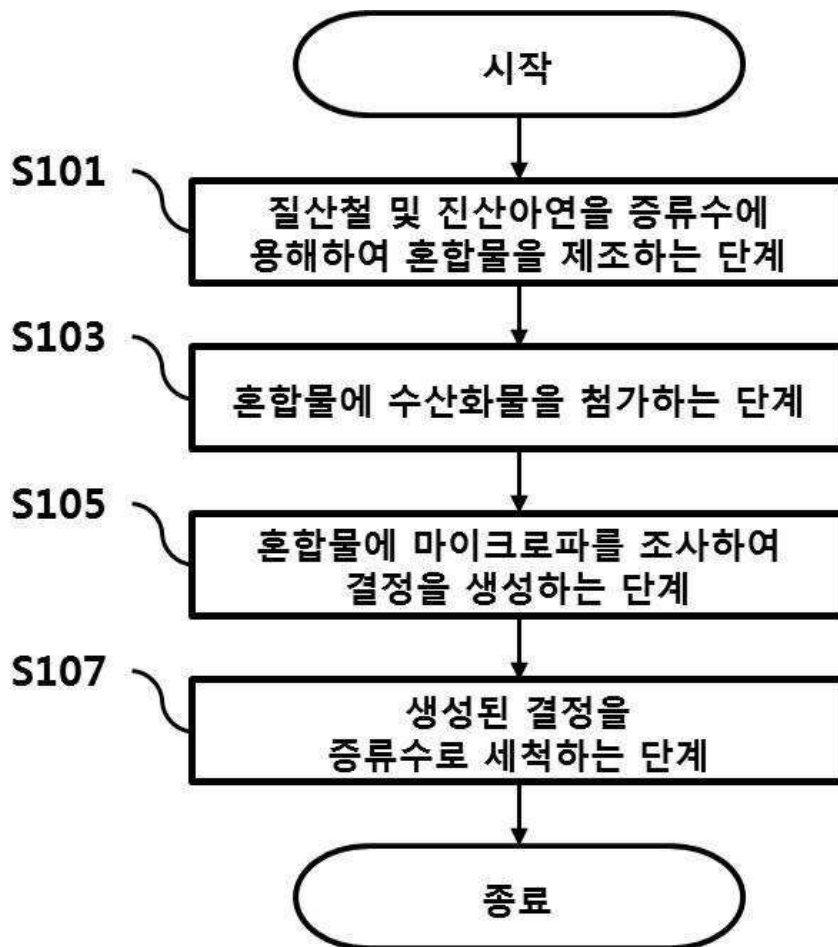
101 : 아연 페라이트(ZnFe_2O_4) 303 : 제1 대조군
 103 : Fe metal 305 : 반응 후 제1 대조군
 105 : ZnO 401 : 제2 대조군 전구체
 107 : 탄화철(Fe_5C_2) 403 : 제2 대조군
 109 : Fe_3O_4 405 : 반응 후 제2 대조군
 201 : 제1 대조군(Fe_2O_3) 501 : 아연 페라이트
 203 : 제2 대조군($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$) 503 : 아연 페라이트 촉매
 205 : 제3 대조군(Na-free ZnFe_2O_4) 505 : 반응 후 아연 페라이트
 301 : 제1 대조군 전구체

도면

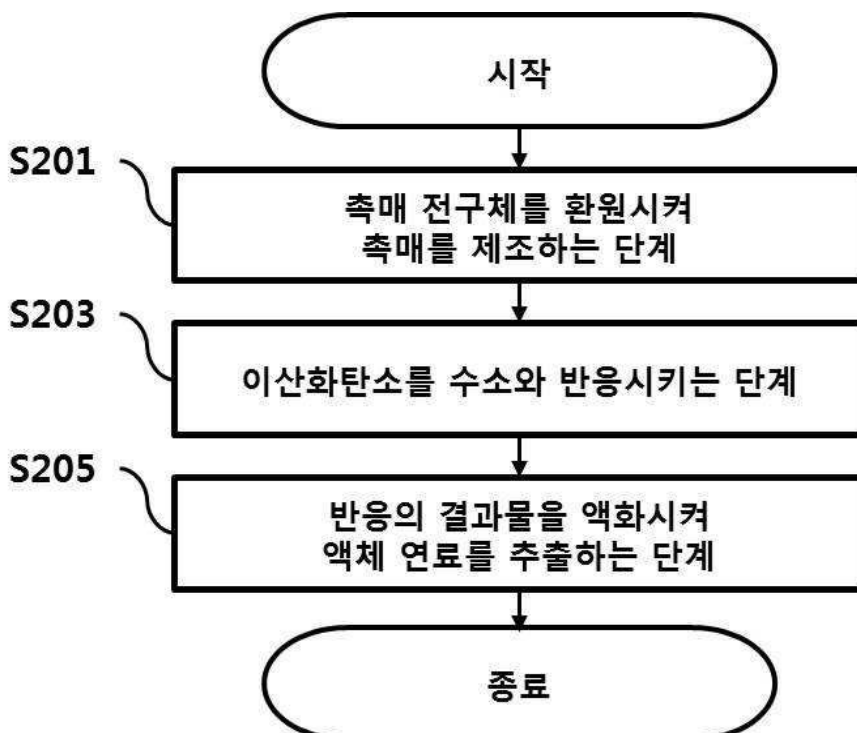
도면1



도면2



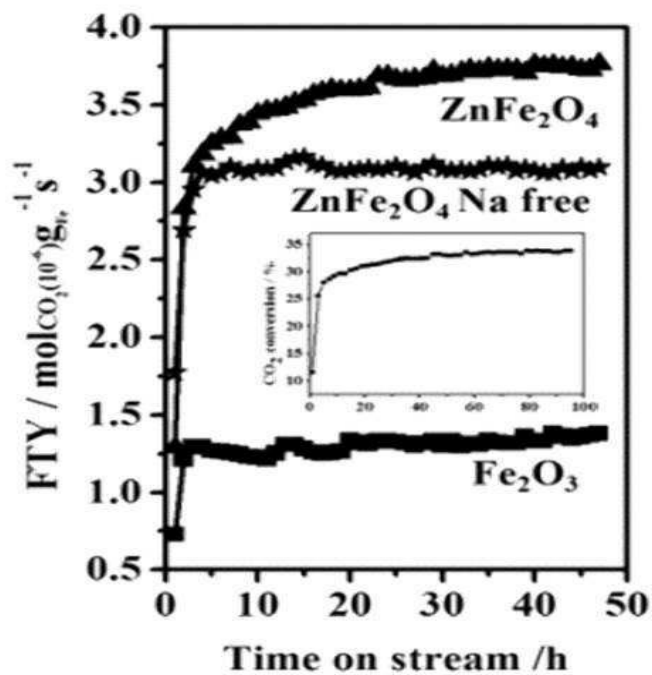
도면3



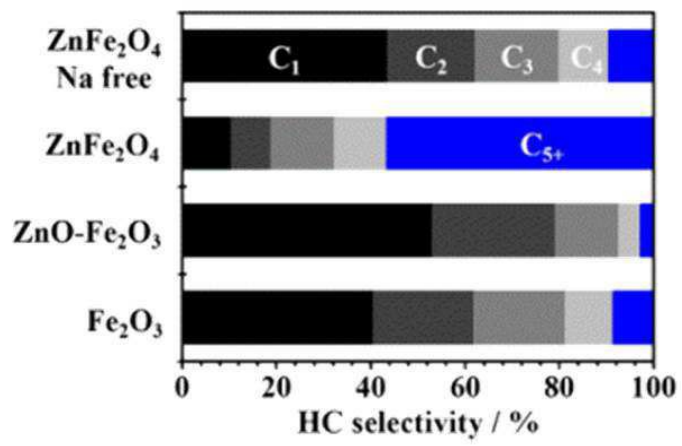
도면4a

	Precursors	^b FTY	CO ₂ conv.[%]	CO sel.[%]	C ₁	CO-free HC sel.[%]				O/P
						C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	
201	Fe ₂ O ₃	1.3	18.2	20.5	40.5	21.4	19.4	10.1	8.6	0.16
203	ZnO-Fe ₂ O ₃	2.7	24.7	23.2	53.1	26.0	13.5	4.5	2.9	0.09
205	ZnFe ₂ O ₄	3.0	27.8	21.9	43.6	18.6	17.8	10.5	9.5	0.4
111	Na free ZnFe ₂ O ₄	3.7	34.0	11.7	9.7	8.0	13.0	10.8	58.5	11.3

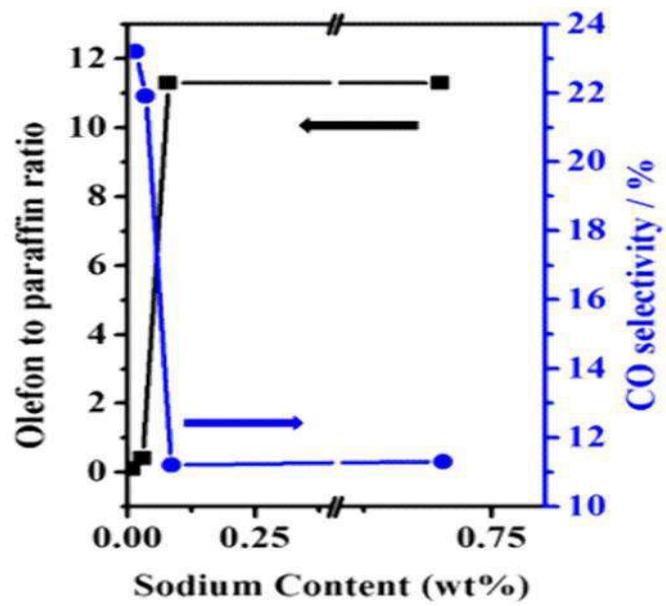
도면4b



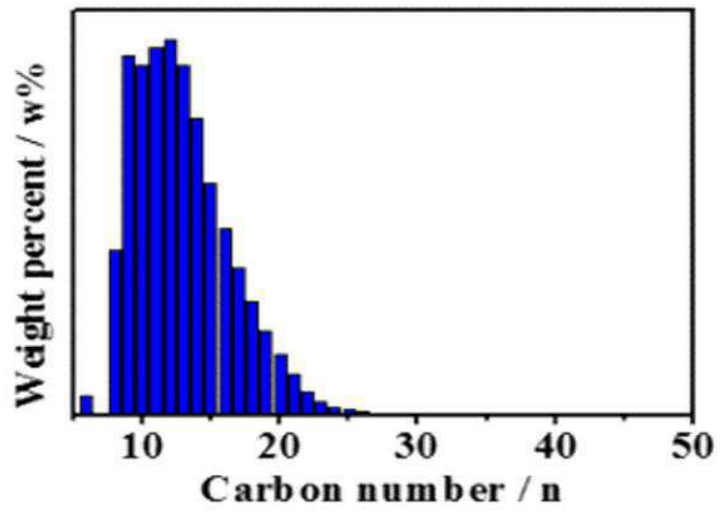
도면4c



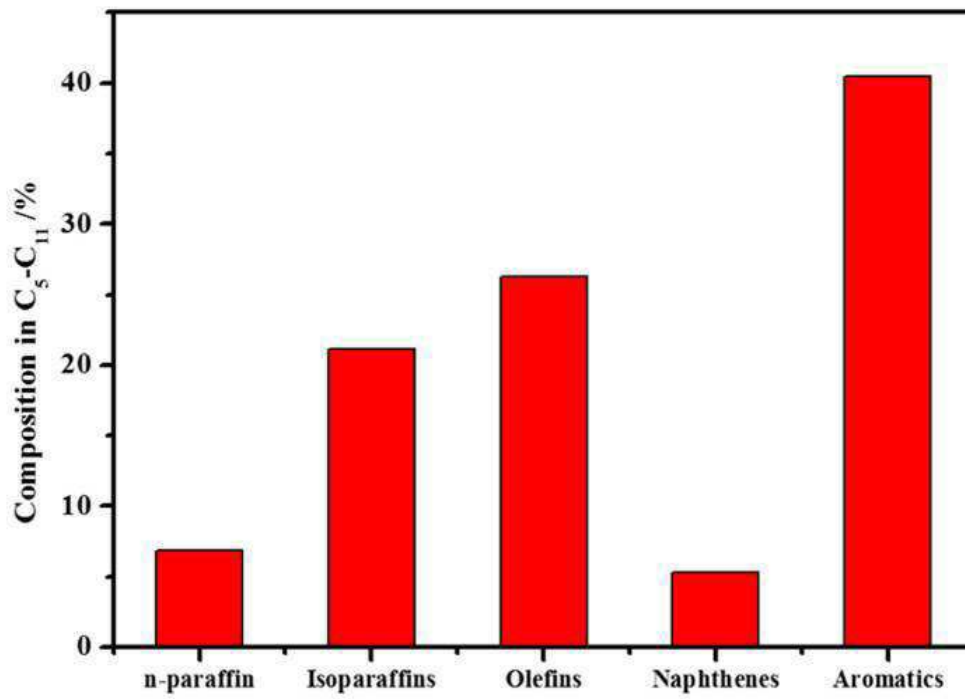
도면5a



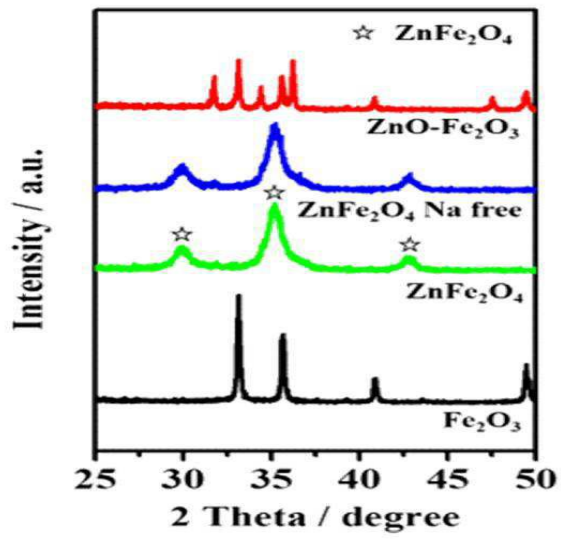
도면5b



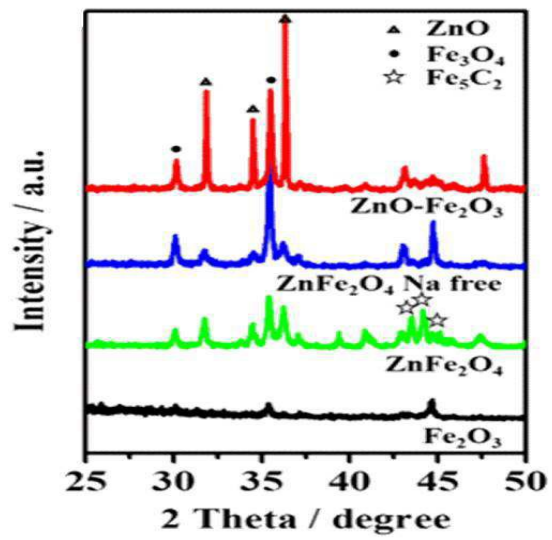
도면6



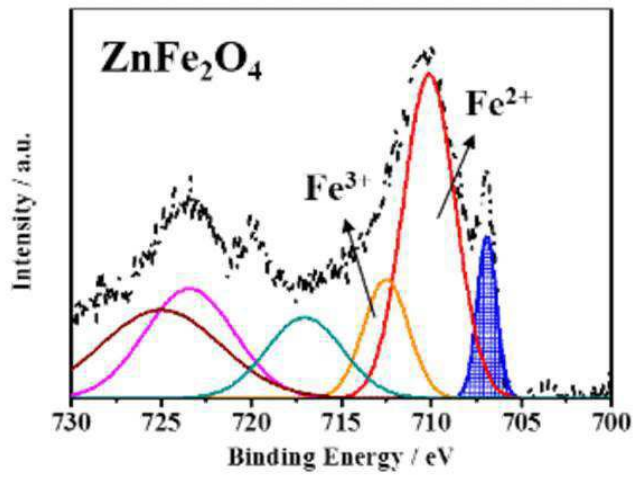
도면7a



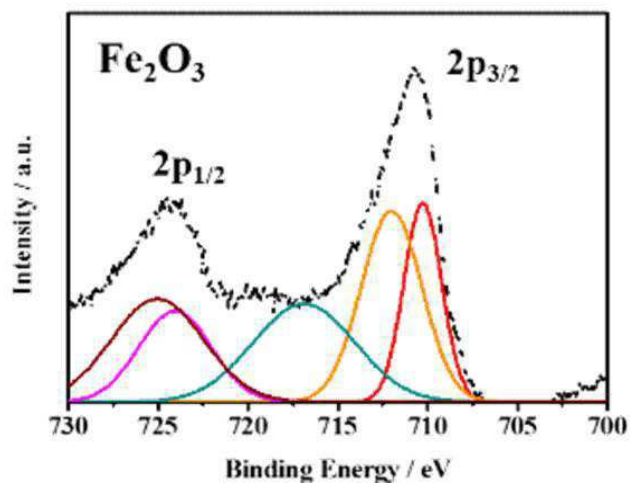
도면7b



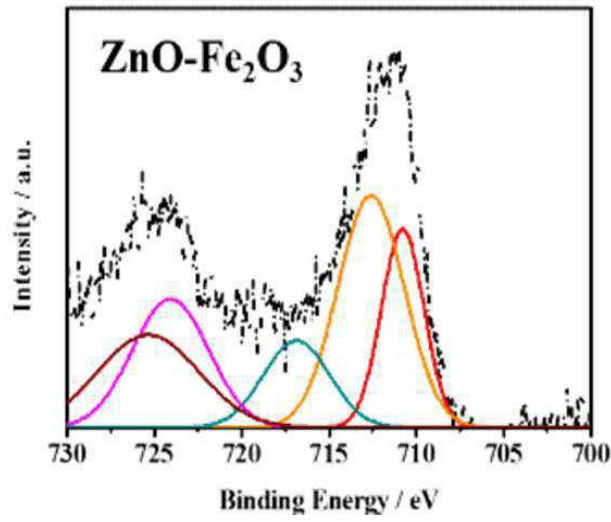
도면8a



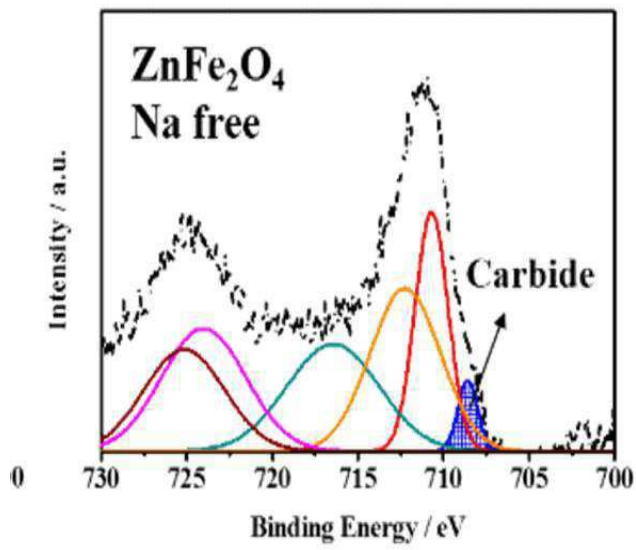
도면8b



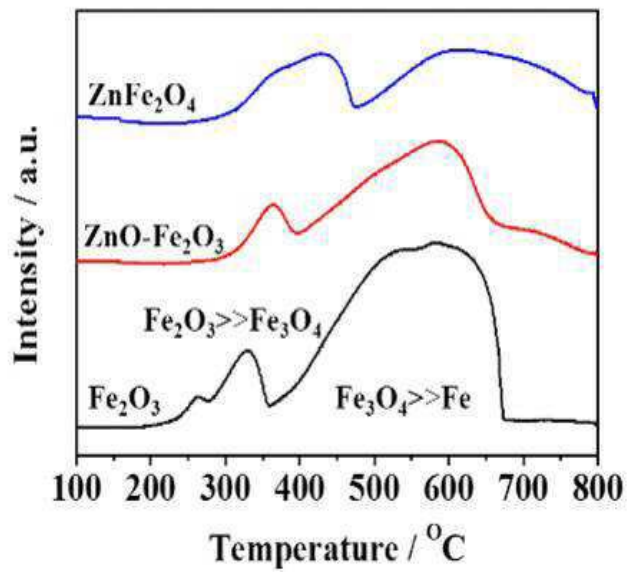
도면8c



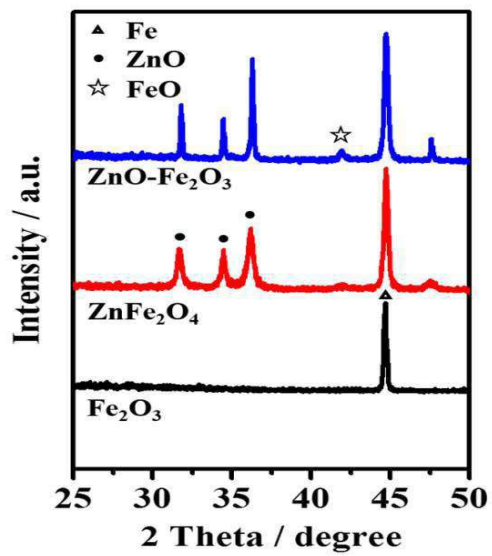
도면8d



도면9a



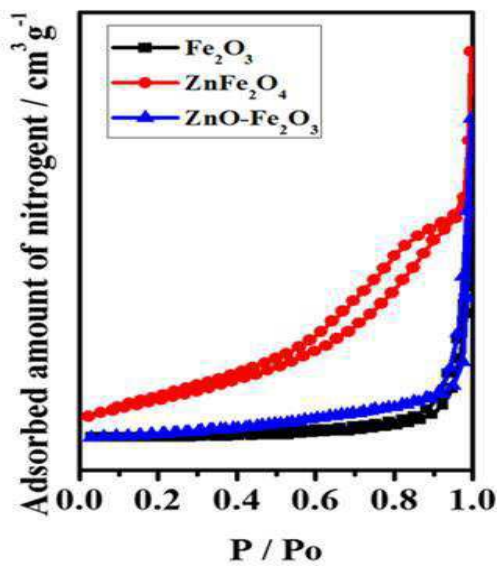
도면9b



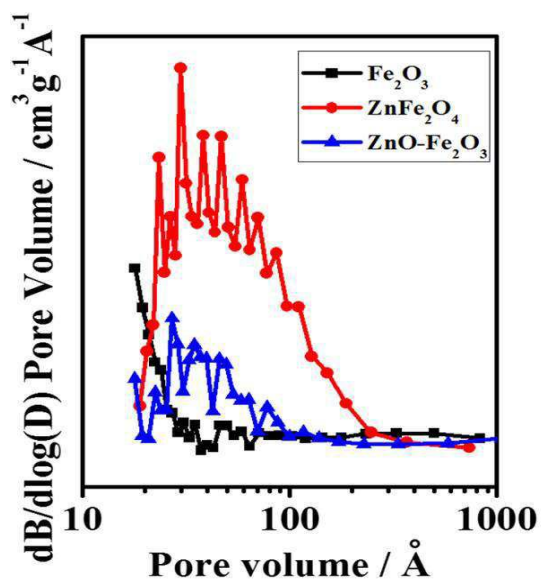
도면10a

	sample	surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)	particle size
201	Fe ₂ O ₃	8	0.17	~ 200 nm
203	ZnO-Fe ₂ O ₃	20.4	0.19	~ 200 nm
111	ZnFe ₂ O ₄	119	0.33	~ 2.5 μm

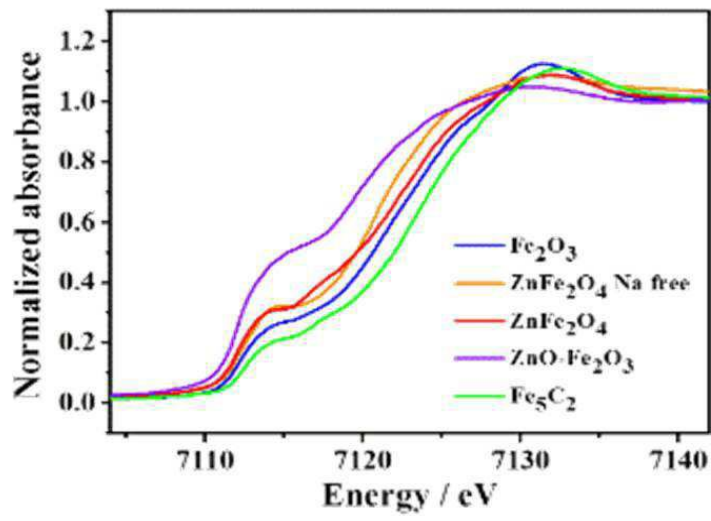
도면10b



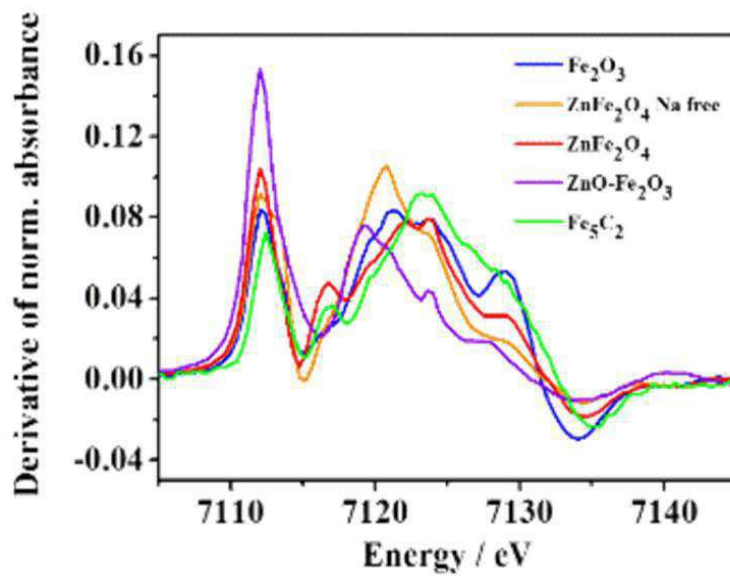
도면10c



도면11a

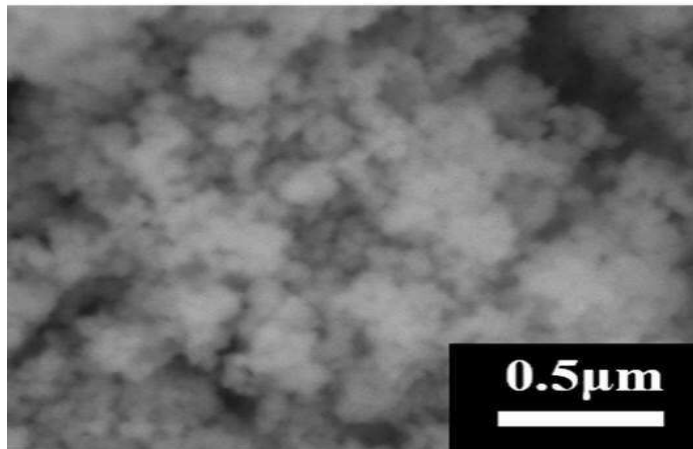


도면11b



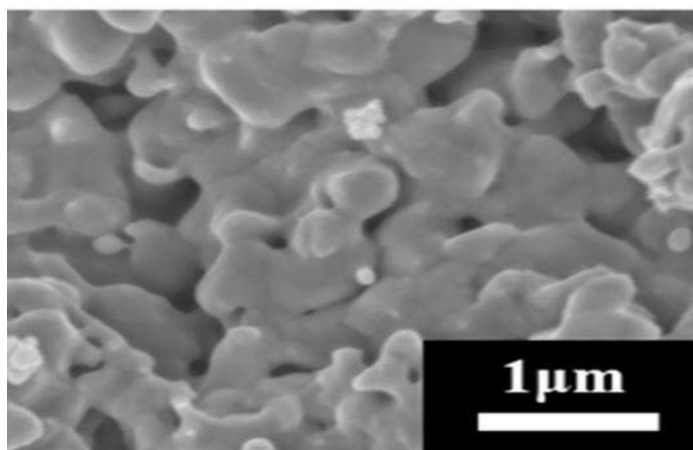
도면12a

301



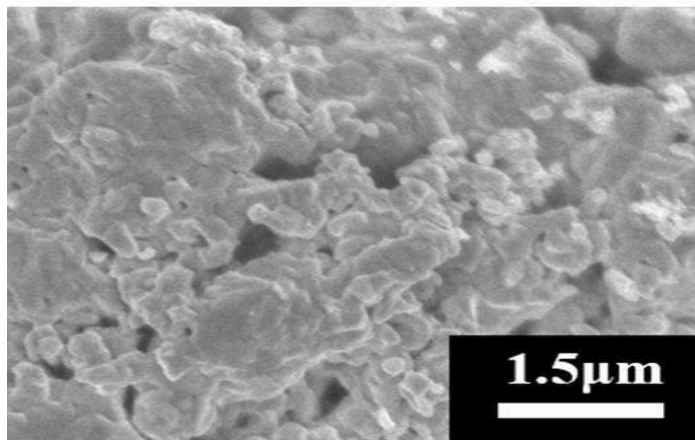
도면12b

303



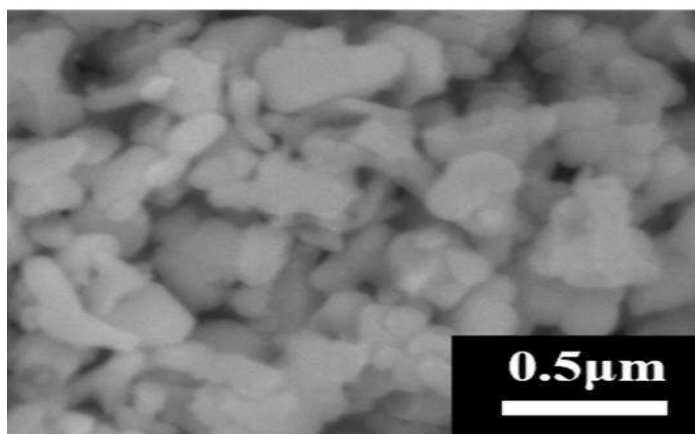
도면12c

305



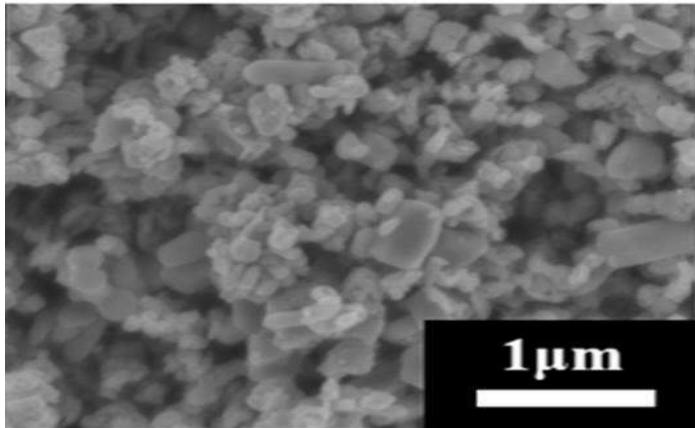
도면13a

401



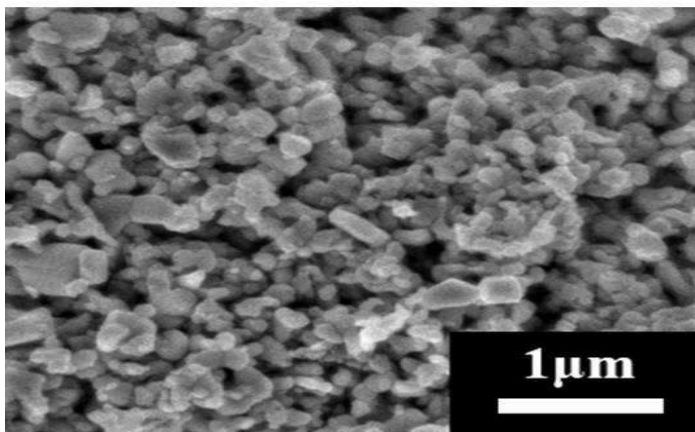
도면13b

403



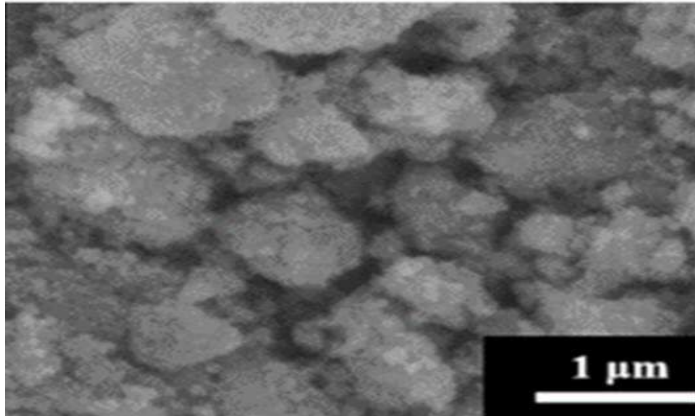
도면13c

405



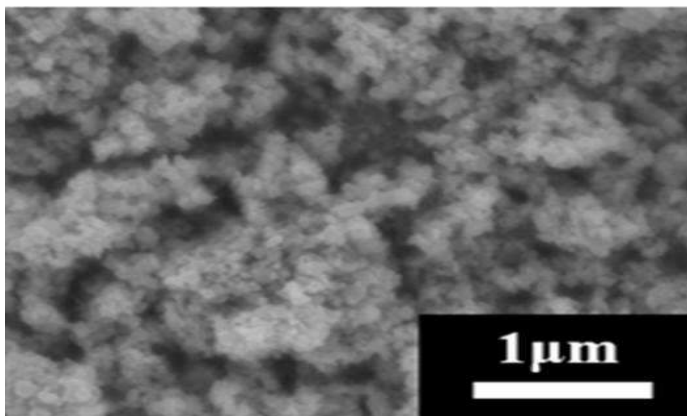
도면14a

501



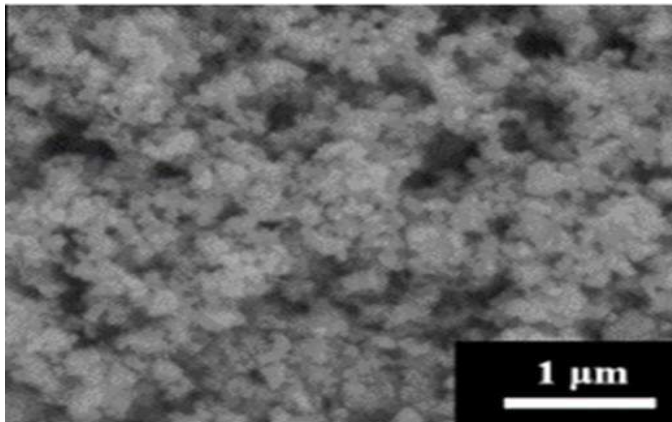
도면14b

503

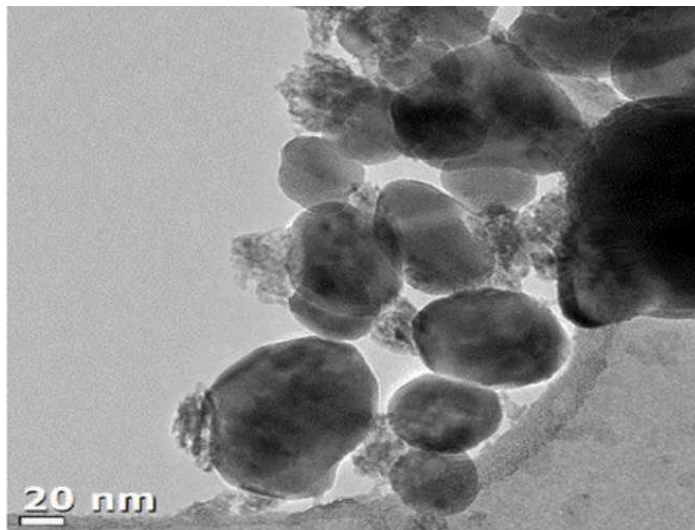


도면14c

505



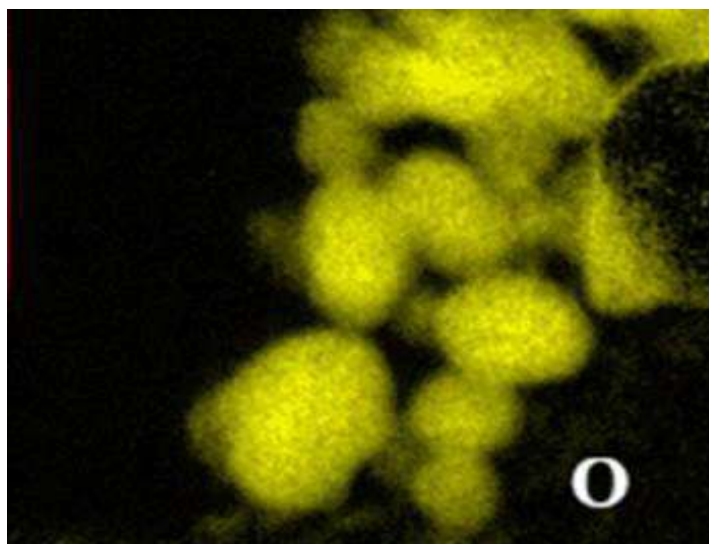
도면15a



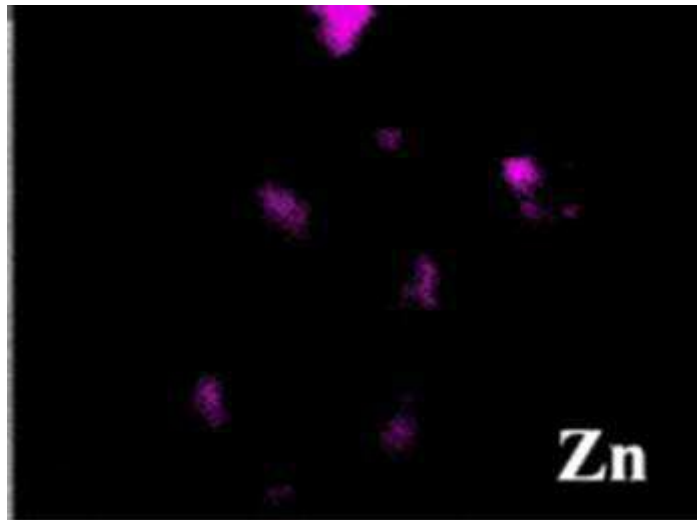
도면15b



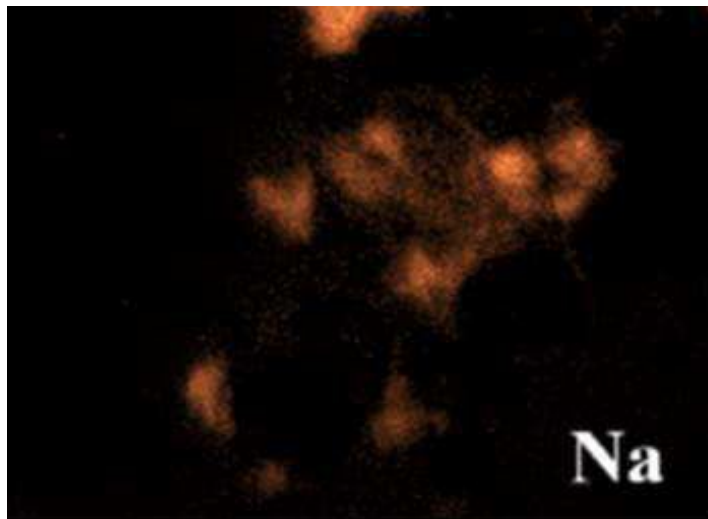
도면15c



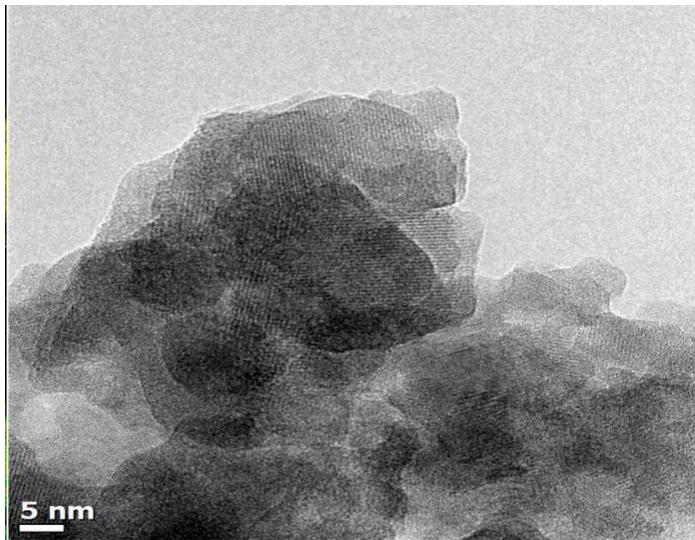
도면15d



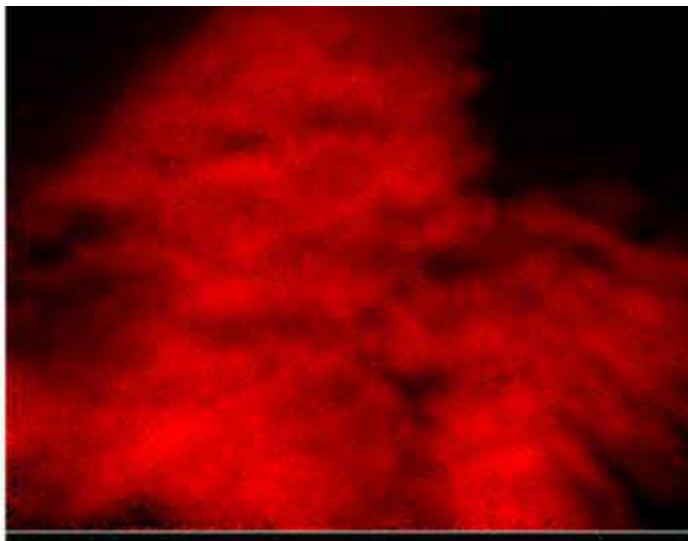
도면15e



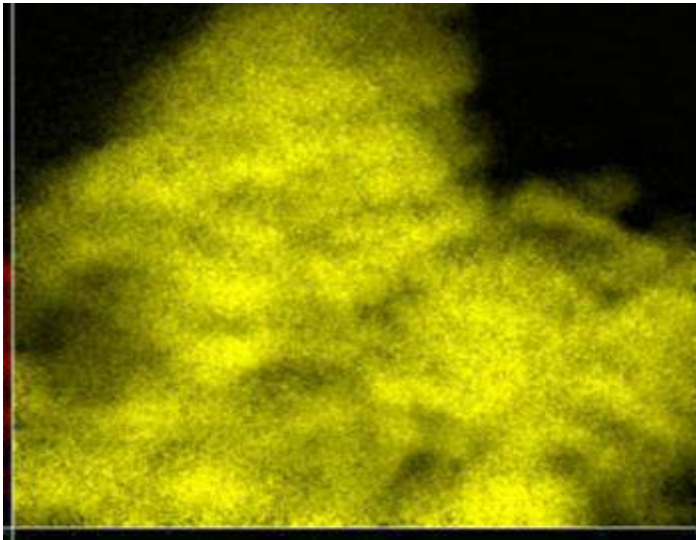
도면16a



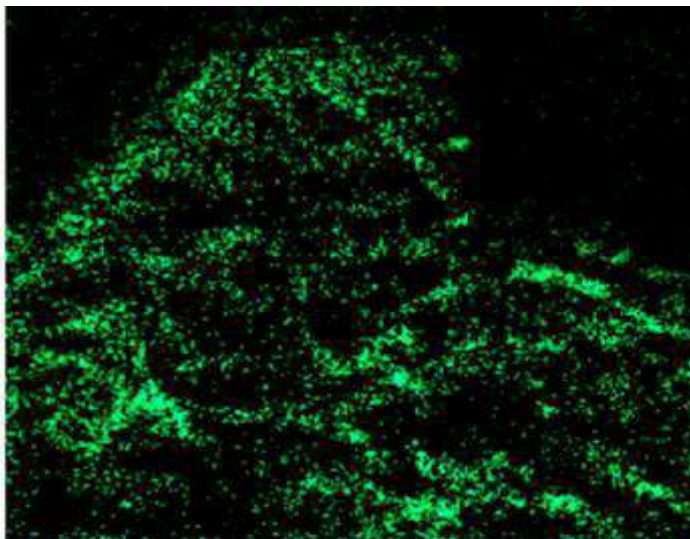
도면16b



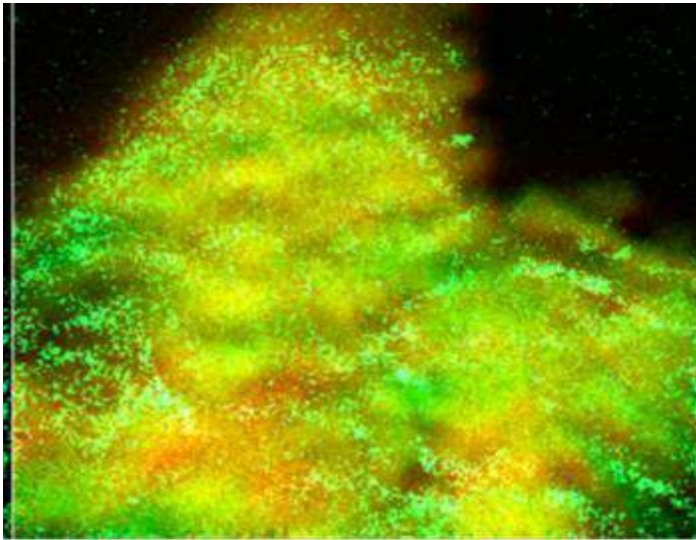
도면16c



도면16d



도면16e



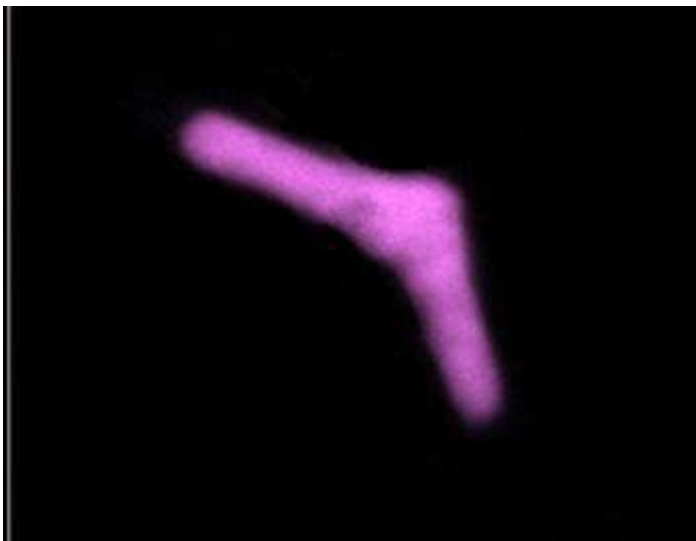
도면17a



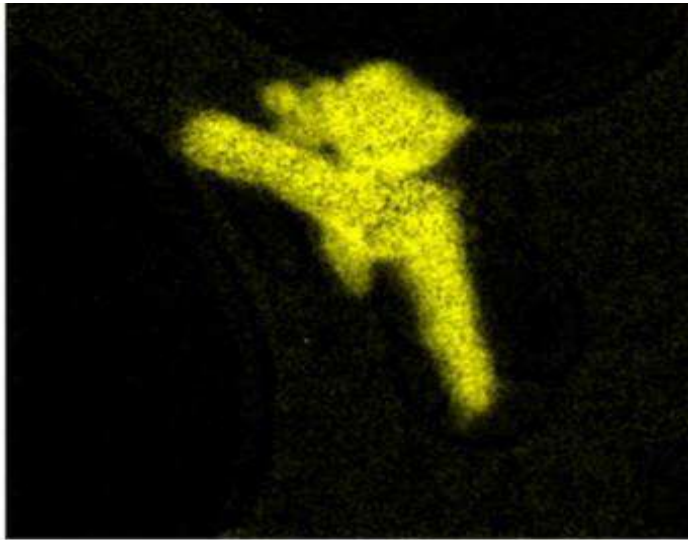
도면17b



도면17c



도면17d



도면17e



도면18

	Catalyst	^b FTY	CO	CO ₂	CO ₂ -free HC sel.[%]					O/P
			conv.[%]	sel.[%]	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	
111	ZnFe ₂ O ₄	11.1	100.0	24.5	15.7	10.6	16.1	11.9	45.7	7.6