(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0052649
(43) 공개일자 2023년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/02 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 1/02 (2013.01)
C07C 9/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0135936
(22) 출원일자 2021년10월13일
심사청구일자 2021년10월13일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
노혁준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한가오평
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

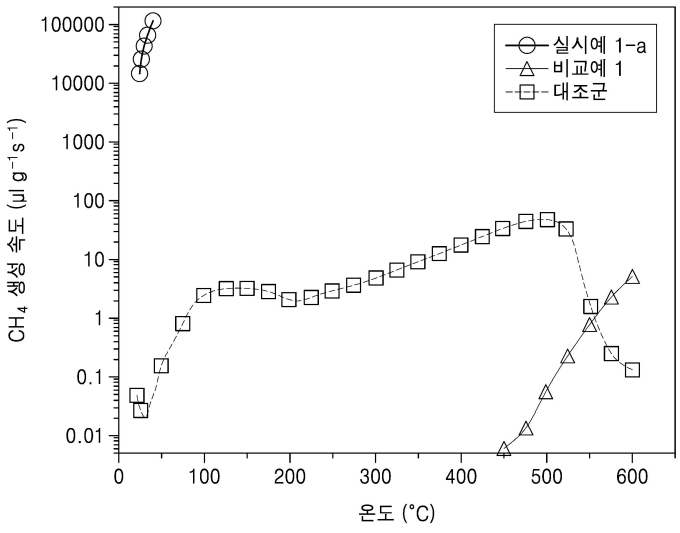
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **탄화수소 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 탄화수소**

(57) 요 약

본 발명은 용기를 준비하는 단계; 및 상기 용기 내에 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법 및 이를 통하여 제조된 탄화수소에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 2523/72 (2013.01)
C07C 2523/745 (2013.01)
C07C 2523/75 (2013.01)
C07C 2523/755 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128206
과제번호	2014R1A3A2069102
부처명	SECRET PROJECT
과제관리(전문)기관명	SECRET PROJECT
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	SECRET PROJECT
기 여 율	1/1
과제수행기관명	SECRET PROJECT
연구기간	2021.04.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

용기를 준비하는 단계; 및

상기 용기 내에 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 525℃ 이하에서 수행되는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 10℃ 이상 100℃ 이하에서 수행되는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고상 혼합은 1시간 이상 30시간 이하 동안 수행되는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고상 혼합은 볼-밀링(ball-milling)을 통하여 수행되는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 볼-밀링은 200 r.p.m. 이상 550 r.p.m 이하의 회전 속도로 수행되는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 볼-밀링 중 볼의 속도는 0.1 m/s 이상 20 m/s 이하인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 차콜(Charcoal), 카본 블랙(carbon black), 흑연(Graphite), 그래핀(Graphine) 또는 이의 임의의 조합인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료의 I_D/I_G 값이 0 초과인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료의 I_{2D}/I_G 값이 0 초과 1 미만인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 클라인 탄소-탄소 결합(Klein C-C bond)을 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 Fe, Co, Ni, Cu, 또는 이의 임의의 조합인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 Co인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 Co(111) 원자를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 결함(defect)을 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료의 함량은 상기 탄소계 재료 및 금속 촉매의 총 100 중량부 대비 5 중량부 이상 20 중량부 이하인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금은 코발트-탄화물(Cobalt-carbide)을 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금은 Co_3C를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 용기 내 수소 기체의 압력은 1 bar 이상 10 bar 이하인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 탄화수소는 메탄(CH_4)인, 탄화수소 제조 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 탄소계 재료 및 상기 금속 촉매를 불활성 분위기에서 준비하는 단계 및 상기 불활성 분위기를 수소 기체 분위기로 치환하는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 탄소계 재료에서 탄소가 해리되는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 탄소계 재료 유래 탄소와 상기 금속 촉매가 공유 결합을 형성하는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 수소화 반응이 진행되는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 상기 탄소-금속 합금에서 활성 탄소 원자가 해리되는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 상기 탄소-금속 합금 유래 활성 탄소 원자와 수소 기체가 반응하여 탄화수소가 생성되는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 탄화수소 제조 방법에 의하여 제조된 탄화수소.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 탄화수소 제조를 위한 방법 및 이를 이용하여 제조된 탄화수소에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 수소화 가스화 반응(Carbon hydrogasification)은 탄화수소 합성, 석탄 및 바이오 매스 가스화, 배기 가스 처리 등 탄소 관련 중요 산업에 널리 응용되고 있다. 다만, 탄소 수소화 가스화 반응은 탄소 관련 반응 중에서 가장 다루기 어려운 반응으로 실제 작동 온도(최소 450 ℃)에서 가장 느린 반응으로 탄소 산화 반응보다 8배 느리다. 이는 열역학적인 관점에서는 탄소 매트릭스 내의 C-C 결합의 해리 과정은 매우 높은 에너지 장벽을 가지고 있어 이를 끊어 내기 위해서는 고온 활성화가 필요하나, 반응 평형의 관점에서는 탄소 수소화 가스화 반응 자체는 발열 반응으로서 저온이 유리하다는 상반된 경향에 기인한다. 따라서, 저온에서 우수한 반응 속도 및 선택성을 함께 보여줄 수 있는 탄화수소 제조방법에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 과제는 탄화수소 제조 방법에 관한 것으로, 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함함으로서, 저온에서도 우수한 반응 속도 및 선택성을 보이는 탄화수소 제조 방법 및 이를 이용한 탄화수소를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 일 측면에 따르면, 용기를 준비하는 단계; 및 상기 용기 내에 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함하는, 탄화수소 제조 방법이 제공된다.

[0005] 다른 측면에 따르면, 상기 탄화수소 제조 방법에 따라 제조된 탄화수소가 제공된다.

발명의 효과

[0006] 일 측면에 따른 탄화수소 제조 방법은 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함함으로서, 저온에서도 높은 반응 속도, 선택성 및 안정성의 특성을 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 실시예 1-a, 비교예 1 및 대조군에 대하여 온도에 따른 탄화수소(CH_4)의 생성 속도를 측정한 결과이다.

도 2a 및 도 2b는 모두 실시예 1-a에서 얻어진 기체 생성물에 대한 가스 크로마토그래피에 따른 기체 조성을 측정한 결과이다.

도 3a 및 도 3b는 촉매 1-a에 대하여 다섯 사이클 동안 측정한 각 사이클의 CH_4 생성 속도 및 총 생성량을 측정한 결과이다.

도 4는 서로 다른 금속 촉매에 대한 탄화수소 생성 속도를 비교한 결과이다.

도 5a는 서로 다른 탄소계 재료에 대한 탄화수소 생성 속도를 비교한 결과이고, 도 5b는 각 탄소계 재료에 대한 라만 분광 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6는 Co 및 카본 블랙이 서로 다른 로딩비를 가지는 실시예 1-a-1 내지 1-a-5에 대한 CH_4 생성량 및 생성 속도를 나타낸 결과이다.

도 7은 탄소 해리 모델 I 내지 III에 대한 대략적인 요약을 나타낸 도이다.

도 8은 위한 탄소 해리 모델 I 내지 III 의 초기 상태와 최종 상태를 나타낸 도이다.

도 9는 DFT 계산 방법에 따른 탄소 해리 모델 I 내지 III의 탄소 해리 에너지 장벽(eV)을 나타낸 도이다.

도 10은 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 유래 Radical distribution function (RDF) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 hν = 350 eV에서의 C1s에 대한 high-resolution photoemission spectroscopy (PES) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 C K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 X-ray diffraction pattern (XRD) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 ^{59}Co internal field nuclear magnetic resonance (IF-NMR) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본원의 탄화수소 제조 방법의 중간체 샘플에 대한 Co internal field하에서 ^{13}C IF-NMR 측정 결과를 나

타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0009] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0010] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.

[0011] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0012] 탄화수소 제조 방법의 일종인 탄소 수소화 가스화 반응은 열역학적인 관점에서는 탄소 매트릭스 내의 C-C 결합의 해리 과정은 매우 높은 에너지 장벽을 가지고 있어 이를 끊어 내기 위해서는 고온 활성화가 필요하나, 반응 평형의 관점에서는 탄소 수소화 가스화 반응 자체는 발열 반응으로서 저온이 유리하다는 상반된 경향을 가짐에 따라 광범위한 산업/ 기술 분야에의 적용이 제한되어 왔다. 본 발명자는, 탄화수소 제조 방법에 관한 것으로, 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함함으로서, 저온에서도 우수한 반응 속도 및 선택성을 보이는 탄화수소 제조 방법을 발견하였고, 이러한 견지에서 연구를 통해 본 발명을 완성하였다. 본 발명이 일 구현예에 따른 탄화수소 제조 방법은 낮은 온도 조건에서도 높은 탄화수소(CH_4) 생성 속도 (40℃, 117,000 μl g^{-1} s^{-1}) 및 우수한 선택성(99.8%의 CH_4)을 보였다.

[0013] 이하에서는 본 발명의 일 측면에 따른 탄화수소 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0014] 상기 탄화수소 제조 방법은, 용기를 준비하는 단계; 및 상기 용기 내에 탄소계 재료 및 금속 촉매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 예를 들어, 탄소계 재료로서 카본 블랙 및 금속 촉매로서 코발트를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합한 샘플에 대한 DFT 계산 및 EXAFS-derived RDF, PES 및 XANES 측정을 통하여, 탄소-금속 합금(코발트 탄화물)이 형성됨을 알 수 있다.

[0016] 일 구현예에 따르면, 상기 고상 혼합은 제1고상 혼합 및 제2고상 혼합을 포함하고, 상기 제1고상 혼합 및 제2고상 혼합의 혼합 속도는 서로 동일하거나, 상이할 수 있다.

[0017] 일 구현예에 따르면, 상기 고상 혼합은 볼-밀링(ball-milling)을 통하여 수행될 수 있다.

[0018] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 525℃ 이하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 10℃ 이상 100℃ 이하에서 수행될 수 있다. 이는 고온의 열처리 과정이 반드시 필요한 종래의 탄화수소 제조 방법과 상이한 점에 해당한다.

[0019] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 용기 내에 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 용기 내에 탄소계 재료, 금속 촉매 및 유기 용매를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합하여 탄소-금속 합금을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 포화 또는 불포화의 지방족 또는 지방족고리 탄화수소, 방향족 탄화수소, 알코올, 글리콜, 할로겐화 탄화수소, 케톤, 에스테르, 에테르, 글리콜에테르, 또는 이의 임의의 조합

일 수 있다.

[0021] 예를 들어, 상기 유기 용매는 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran; THF), 아세토나이트릴, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 2-프로판올, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 또는 이의 임의의 조합일 수 있다.

[0022] 일 구현예에 따르면, 상기 고상 혼합은 1 시간 이상 30 시간 이하 동안 수행될 수 있다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 볼-밀링은 200 r.p.m. 이상 550 r.p.m. 이하의 회전 속도로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 볼-밀링은 300 r.p.m. 이상 450 r.p.m. 일 수 있다.

[0024] 일 구현예에 따르면, 상기 볼-밀링 중 볼의 속도는 0.1m/s 이상 20m/s 이하로 수행될 수 있다.

[0025] 일 구현예에 따르면, 상기 볼-밀링의 회전 속도는 일정하게 유지되거나, 변동되며 수행될 수 있다. 예를 들어, 초기 15시간 동안은 350 r.p.m.의 속도에서 수행되고 난 뒤, 후의 15시간 동안의 400 r.p.m.에서 수행될 수 있다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 볼-밀링은 제1볼-밀링 및 제2볼-밀링을 포함하고, 상기 제1볼-밀링 및 제2볼-밀링의 회전 속도는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료는 차콜(Charcoal), 카본 블랙(carbon black), 흑연(Graphite), 그래핀(Graphine) 또는 이의 임의의 조합일 수 있다.

[0028] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료의 I_D/I_G 값이 0 초과일 수 있다. 여기서, I_D는 탄소계 재료에 대한 라만 분광법에 의해서 얻어진 그래프에서 1350cm^{-1}에서의 피크 강도를 의미하고, I_G는 1580cm^{-1}에서의 피크 강도를 의미한다.

[0029] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료의 I_{2D}/I_G 값이 0 초과 1 미만일 수 있다. 여기서, I_{2D}는 탄소계 재료에 대한 라만 분광법에 의해서 얻어진 그래프에서 2700cm^{-1}에서의 피크 강도를 의미하고, I_G는 앞서 정의한 바와 같다.

[0030] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료는 클라인 탄소-탄소 결합(Klein C-C bond)을 포함할 수 있다. 상기 '클라인 탄소-탄소 결합'이란 탄소계 재료 내의 지그재그(zigzag) 가장자리에 추가적으로 결합된 탄소 원자와 이웃한 탄소 원자 사이의 결합을 의미하는 것으로서, 도 8의 첨자 2 모델에 개시된 바와 같은 형태의 탄소-탄소 결합을 의미한다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 촉매는 Fe, Co, Ni, Cu, 또는 이의 임의의 조합일 수 있다.

[0032] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 촉매는 Co일 수 있다.

[0033] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 촉매는 Co(111) 원자를 포함할 수 있다.

[0034] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 촉매는 결함(defect)을 포함할 수 있다. 상기 결함은 고상 혼합에 의하여 생성된 것일 수 있다.

[0035] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료의 함량은 상기 탄소계 재료 및 금속 촉매의 총 100 중량부 대비 1 중량부 이상 20 중량부 이하일 수 있다.

[0036] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금은 코발트-탄화물(Cobalt-carbide)을 포함할 수 있다.

[0037] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금은 Co_3C를 포함할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 탄소계 재료로서 카본 블랙 및 금속 촉매로서 코발트를 수소 기체 분위기 하에서 고상 혼합한 샘플에 대한 XANES XRD 및 IF-NMR 측정을 통하여, Co_3C이 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

[0039] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금은 결함(defect)을 포함할 수 있다.

[0040] 일 구현예에 따르면, 상기 용기 내 수소 기체의 압력은 약 1 내지 10 bar일 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 탄소계 재료 및 금속 촉매를 불활성 분위기에서

준비하는 단계 및 상기 불활성 분위기를 수소 기체 분위기로 치환하는 단계를 포함할 수 있다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 탄소계 재료에서 탄소가 해리되는 단계를 포함할 수 있다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소가 해리되는 단계는 탄소계 재료의 클라인 탄소-탄소 결합(Klein C-C bond)이 끊어지면서 탄소가 해리되는 단계를 포함할 수 있다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 상기 탄소계 재료 유래 탄소와 금속 촉매가 공유 결합을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0045] 일 구현예에 따르면, 탄소계 재료 유래 탄소는 금속 촉매의 결함과 공유 결합을 형성하여 탄소-금속 합금을 형성할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 탄소계 재료 및 금속 촉매를 불활성 분위기에서 준비하는 단계, 상기 불활성 분위기를 수소 기체 분위기로 치환하는 단계, 탄소계 재료에서 탄소가 해리되는 단계, 상기 탄소계 재료 유래 탄소와 금속 촉매가 공유 결합을 형성하는 단계 순으로 진행될 수 있으나, 이에 한정되지 아니한다. 즉, 이 중 임의의 단계는 생략되거나 서로 순서가 바뀔 수 있으며, 새로운 단계가 추가될 수 있다.

[0047] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소-금속 합금을 형성하는 단계는 수소화 반응이 진행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0048] 일 구현예에 따르면, 상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 525℃ 이하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 10℃ 이상 100℃ 이하에서 수행될 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 상기 탄소-금속 합금에서 활성 탄소 원자가 해리되는 단계를 포함할 수 있다.

[0050] 일 구현예에 따르면, 상기 수소화 반응이 진행되는 단계는 상기 탄소-금속 합금 유래 활성 탄소 원자와 수소 기체가 반응하여 탄화수소가 생성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 본 명세서 내의 탄화수소는 메탄(CH_4)일 수 있다.

[0052] 일 구현예에 따르면, 상기 용기는 볼-밀 컨테이너(ball-mill container)일 수 있다.

[0053] 다른 측면에 따르면, 상술한 탄화수소 제조 방법에 따라 제조된 탄화수소가 제공될 수 있다.

[0054] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 다중 복합 화합물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0055] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 다중 복합 화합물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0056] **원료**

[0057] Fe [99.9+% (metal basis), <10 μm], Co [99.8% (metals basis), spherical, -100+325 mesh], Ni [99.9% (metals basis), APS 2.2-3.0 μm], 그래파이트 [99.9995% (metals basis), -100 mesh] 및 카본 블랙 (99.9+%, acetylene, 100% compressed)는 Alfa Aesar에서 구입하였다. Cu [99%, +45 μm particle size (2% max)] 및 차콜 (untreated, granular, ≤5 mm)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

[0058] **제조예 A: 탄화수소 생성 촉매의 활성화 단계**

[0059] 아르곤 기체(99.999%, KOSEM Corp., Korea) 분위기 하의 글로브 박스에서 금속 촉매, 탄소계 재료 및 WC 볼(Φ = 5 mm, 1000 g)을 볼-밀 컨테이너(250ml)에 로딩하였다. 상기 볼-밀 컨테이너를 글로브 박스에서 꺼낸 후, 진공 펌프를 이용하여 컨테이너 내의 아르곤 기체를 순수 수소 기체(99.999%, Daesung Industrial Gases Co. LTD)로 치환하였다. 몇 번의 충전/ 방전 사이클을 거쳐서 컨테이너 내의 아르곤 기체를 완전히 제거하였다. 그 후, 8 bar의 수소 기체 분위기 하에서 300 r.p.m.의 회전 속도로 12시간 동안 볼-밀을 진행하여 금속 촉매 및 탄소계 재료를 활성화시켜 탄화수소 생성 촉매를 제조하였다.

[0060] **제조예 1: 촉매 1-a 내지 1-d, 2-a 및 3-a의 제조**

[0061] 제조예 A에서 하기 표 1에 따른 금속 촉매 및 탄소계 재료로서 카본 블랙 3.0g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 A와 동일한 방법으로 금속 촉매 및 탄소계 재료를 활성화시켜 하기 촉매 1-a 내지 1-d, 2-a 및 3-a를 제조하

였다.

표 1

[0062]

	금속 촉매/ 로딩량(g)	탄소계 촉매/ 로딩량(g)
촉매 1-a	Co/25.3	카본 블랙/3
촉매 1-b	Fe/24	카본 블랙/3
촉매 1-c	Ni/25.2	카본 블랙/3
촉매 1-d	Cu/27.3	카본 블랙/3
촉매 2-a	Co/25.3	차콜/3
촉매 3-a	Co/25.3	그래파이트/3

[0063] **[실시예]**

[0064] **실시예 1-a 내지 1-d: 고상 혼합에 따른 탄화수소 제조 방법**

[0065] 상기 제조예 1에 따라 제조된 촉매 1-a 내지 1-d에 대하여, 각각 용기 내의 가스 생성물을 적어도 2시간 동안 완전히 배기시키고, 8 bar의 수소 기체 분위기 하에서 400 r.p.m.의 회전 속도로 5분 동안 볼-밀을 진행하며 탄화수소를 제조하였고, 각각 실시예 1-a 내지 1-d에 해당한다.

[0066] **비교예 1: 열처리 방식에 따른 탄화수소 제조 방법**

[0067] 아르곤 기체(99.999%, KOSEM Corp., Korea) 분위기 하의 글로브 박스에서 Co 25.3g 및 카본 블랙 3g을 석영 튜브(내경 6mm)에 로드하고, 로드된 석영 튜브를 글로브 박스에서 제거하기 전에 두 끝을 parafilm으로 밀봉하였다. 그 후, 석영 튜브를 아르곤 기체 분위기하에 고정층 반응기에 설치하고, 마지막으로 아르곤 기체를 수소 기체로 치환하고, 튜브에 남아있는 아르곤 기체를 10 SSCM(Standard Cubic centimeters per Minute)의 수소 기체 흐름으로 30분 동안 세척하였다. 고정층 반응기는 10 SSCM의 수소 기체 흐름에서 분당 2.48℃의 램프로 600℃까지 가열하여, 탄화수소를 생성하였다.

[0068] **대조군: 금속 촉매 없이 처리**

[0069] 제조예 A에서 금속 촉매를 포함하지 않고, 탄소계 재료로 카본 블랙 3g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 A와 동일한 방법으로 탄화수소 생성 촉매를 제조하였다. 그 후, 아르곤 기체(99.999%, KOSEM Corp., Korea) 분위기 하의 글로브 박스에서 상기 활성화된 탄화수소 생성 촉매 3g을 석영 튜브(내경 6mm)에 로드하고, 로드된 석영 튜브를 글로브 박스에서 제거하기 전에 두 끝을 parafilm으로 밀봉하였다. 그 후, 석영 튜브를 아르곤 기체 분위기하에 고정층 반응기에 설치하고, 마지막으로 아르곤 기체를 수소 기체로 치환하고, 튜브에 남아있는 아르곤 기체를 10 SSCM(Standard Cubic centimeters per Minute)의 수소 기체 흐름으로 30분 동안 세척한 뒤, 고정층 반응기는 10 SSCM의 수소 기체 흐름에서 분당 2.48℃의 램프로 600℃까지 가열하여, 탄화수소를 생성하였다.

[0070] **[평가예 1a: 반응 속도 비교]**

[0071] (평가 방법)

[0072] 실시예 1-a, 비교예 1 및 대조군에 대하여 온도에 따른 탄화수소(CH_4)의 생성 속도를 측정하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0073] (평가 결과)

[0074] 도 1을 통하여, 실시예 1-a은 낮은 온도 조건에서 비교예 1 및 대조군과 비교하여 현저하여 높은 생성 속도(40℃, 117,000 $\mu l\, g^{-1}\, s^{-1}$)를 보임을 알 수 있으며, 이는 600℃에서의 비교예 1의 생성 속도인 5 $\mu l g^{-1} s^{-1}$와 비교하더라도 현저히 높은 반응 속도에 해당함을 알 수 있다.

[0075] **[평가예 1b: 선택성(selectivity) 비교]**

[0076] (평가 방법)

[0077] 실시예 1-a을 통하여 얻어진 기체 생성물은 가스 크로마토그래피(GC, 7890B, Agilent)를 사용하여 조성이 측정되었으며, 그 결과를 도 2a에 나타내었고, 이를 500배 확대한 것은 도 2b에 나타내었다.

[0078] (평가 결과)

[0079] 도 2a 및 도 2b를 통하여, 실시예 1-a에서 얻어진 기체 생성물은 99.8%의 CH_4를 포함함을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1에서 얻어진 기체 생성물이 80%의 CH_4를 포함하는 것(600℃, 평형 상태, 미도시)과 비교하여 현저히 높은 값으로서, 실시예 1-a은 비교예 1에 비하여 뛰어난 선택성을 가진 탄화수소 제조방법임을 알 수 있다.

[0080] **[평가예 1c: 안정성 테스트]**

[0081] (평가 방법)

[0082] 촉매 1-a를 적용한 실시예 1-a에 대하여, 넣어준 카본 블랙이 완전히 수소화된 후, 다시 카본 블랙 3g을 넣어주는 과정을 반복하여 한 사이클을 완성하고, 총 다섯 사이클 동안 각 사이클의 CH_4 생성 속도 및 총 생성량을 확인하여 각각 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0083] (평가 결과)

[0084] 도 3a 및 도 3b을 통하여, 촉매 1-a는 탄화수소 생성 사이클 수가 증가하더라도 CH_4 생성 속도 및 생성량이 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

[0085] **[평가예 2: 금속 촉매에 따른 탄화수소 생성 속도 비교]**

[0086] (평가 방법)

[0087] 상기 실시예 1-a 내지 1-d에 대하여, 40℃에서의 평균 탄화수소(CH_4) 생성 속도를 측정하여 도 4에 나타내었다.

[0088] (평가 결과)

[0089] 도 4를 통하여, 실시예 1-a 내지 1-d 모두 CH_4가 생성됨을 확인할 수 있으며, 실시예 1-d (Cu) < 실시예 1-b (Fe) < 실시예 1-c (Ni) < 실시예 1-a (Co)의 순으로 CH_4 생성 속도가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 Ni이 가장 높은 반응 속도를 보이는 열처리 방식과 상이한 경향으로, 본원에 따른 탄화수소 제조 방법은 열처리 방식에 의한 탄화수소 제조 방법(비교예 1)과 상이한 반응 경로를 따름을 알 수 있다.

[0090] **실시예 1-a 내지 3-a**

[0091] 상기 제조예 1에 따라서 제조된 촉매 1-a 내지 3-a에 대하여, 각각 용기 내의 가스 생성물을 적어도 2시간 동안 완전히 배기시키고, 8 bar의 수소 기체 분위기 하에서 400 r.p.m.의 회전 속도로 5분 동안 볼-밀을 진행하여 탄화수소를 생성하였으며, 각각 실시예 1-a 내지 3-a에 해당한다.

[0092] **[평가예 3a: 탄소계 재료에 따른 탄화수소 생성 속도 비교]**

[0093] (평가 방법)

[0094] 상기 실시예 1-a 내지 3-a에 대하여 40℃에서의 평균 탄화수소(CH_4) 생성 속도를 측정하여 도 5a에 나타내었다.

[0095] (평가 결과)

[0096] 상기 도 5a를 통하여, 실시예 1-a 내지 3-a 모두 CH_4가 생성됨을 확인할 수 있으며, 실시예 3-a (그래파이트) < 실시예 1-a (카본 블랙) < 실시예 2-a (차콜)의 순으로 CH_4 생성 속도가 증가함을 확인할 수 있다.

[0097] **[평가예 3b: 탄소계 재료별 라만 분광법 측정]**

[0098] (평가 방법)

[0099] 촉매 1-a 내지 3-a의 탄소계 재료로 사용된 카본 블랙, 차콜 및 그래파이트에 대한 라만 분광기(532㎚의 레이저 파장의 WITec Alpha300R 장비)를 이용한 라만 분광 결과를 측정하여 도 5b에 나타내었다.

[0100] (평가 결과)

[0101] 도 5b를 통하여, 차콜 < 카본 블랙 < 그래파이트의 순으로 결정도(crystallinity, I_D/I_G 값은 결정도와 반비례)가 증가함을 확인할 수 있고, 이는 도 5a의 반응 속도 경향과 정반대되는 경향에 해당한다. 즉, 탄소계 재료의 결정도가 감소할수록 반응성이 더 증가하고, 이는 결정성이 떨어질수록 탄소계 재료에서 탄소의 해리가 더 유리하기 때문이라 볼 수 있다.

[0102] **제조예 2: 촉매 1-a-1 내지 1-a-5의 제조**

[0103] 제조예 A에서 금속 촉매 및 탄소계 재료의 로딩비를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 제조예 A와 동일한 방법으로 금속 촉매 및 탄소계 재료를 활성화 시켜 하기 촉매 1-a-1 내지 1-a-5를 제조하였다.

표 2

[0104]

	Co의 로딩량(g)	카본 블랙의 로딩량(g)
촉매 1-a-1	12.7	6.0
촉매 1-a-2	16.9	5.0
촉매 1-a-3	21.1	4.0
촉매 1-a-4	25.3	3.0
촉매 1-a-5	29.5	2.0

[0105] **실시예 1-a-1 내지 1-a-5**

[0106] 상기 제조예 2에 따라 제조된 촉매 1-a-1 내지 1-a-5에 대하여 각각 300r.p.m.의 회전 속도로 7분간 볼-밀을 진행하여 탄화수소를 생성하였으며, 각각 실시예 1-a-1 내지 실시예 1-a-5에 해당한다.

[0107] **[평가예 4: 로딩비에 따른 탄화수소 생성 속도 측정]**

[0108] (평가 방법)

[0109] 실시예 1-a-1 내지 1-a-5에 따라 얻어진 CH_4 생성량 및 생성 속도를 도 6에 나타내었다.

[0110] (평가 결과)

[0111] 도 6를 통하여, 실시예 1-a-3에서 CH_4 생성량이 가장 크고, 실시예 1-a-4에서 CH_4 생성 속도가 가장 큰 것을 알 수 있다.

[0112] **[평가예 5: DFT 계산]**

[0113] 본원의 탄화수소 생성 방법의 반응 경로를 조사하기 위한 탄소 해리 과정에 대한 DFT(density functional theory) 계산을 위한 탄소 해리 모델 I 내지 III의 대략적인 요약은 도 7에 나타내었고, 탄소 해리 모델 I 내지 III의 초기 상태와 최종 상태는 도 8에 나타내었다.

[0114] (도 7 및 8에 대한 설명)

[0115] I, 촉매 없는 탄소 해리.

[0116] II, 탄소가 Co 촉매와 접촉하지 않을 때 탄소 해리.

[0117] III, 탄소 파편이 Co 촉매와 밀접하게 접촉할 때 탄소 해리.

[0118] 위 첨자 1과 2는 각각 무결함 모델(2개의 공액 C-C 결합을 끊음으로써 하나의 탄소 원자를 분리)과 결함 모델(가장자리에 하나의 Klein C-C 결합)을 나타낸다. Co 촉매가 존재할 때, 아래 첨자 1과 2는 각각 Co(111) 확장 표면 및 결함에 대하여 추가적으로 나타낸다.

[0119] (도 8에 대한 추가적인 설명)

[0120] 파란색: 코발트 원자

[0121] 회색: 탄소 원자

[0122] (계산 조건)

[0123] 상기 탄소 해리 모델 I 내지 III에 대한 모든 스핀 제한 없는 계산은 Vienna ab initio 시뮬레이션 패키지(VASP)를 사용하여 수행되었다. 전자-이온 상호작용은 Projector-Augmented Wave(PAW) 방법을 기반으로 기술되었고, 교환 및 상관 함수는 일반화된 기울기 방식(GGA)에서 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 함수에 의해 사용되었다. 400 eV의 차단 에너지가 평면파 기저 세트에 채택되었으며, 이는 원자당 1 meV보다 작은 총 에너지 수렴을 생성한다. 두 주기 단위 사이의 상호 작용을 피하기 위해 15Å의 진공 너비가 추가되었다. Climbing Image nudged Elastic band(CINEB) 방법은 전이 상태 탐색 및 에너지 장벽 결정에 사용되었다.

[0124] 탄소 해리 모델

[0125] 모든 탄소 해리 계산은 Co(111)에서 수행되었고, Co(111) 표면은 DFT 계산 전반에 걸쳐 4층의 Co 슬래브가 있는 p(3×3) 단위 셀을 통해 모델링되었다. 두 개의 하단 Co 층은 벌크 위치에 고정되었고, 상단 두 개의 Co 층은 완전히 이완되었다. K-point는 6×6×1로 설정하였고, Co(111) 표면에 흡착된 탄소 파편에 대해 더 큰 모델이 사용되었으며, 여기서 p(4×4) 단위 셀은 4×4×1의 K-point로 채택되었다. 그래핀 모델에서 K-point는 6×6×6으로 설정하고, 결함 모델에서 Co 공석(vacancy)은 Co(111) 상단에 배치되었다. 무결함 모델은 그래핀 지그재그(zigzag) 가장자리를 사용하고, 결함 모델에서는 Klein 가장자리를 사용하였으며, Klein 가장자리는 지그재그 가장자리에 탄소 원자가 추가적으로 결합된 가장자리를 의미한다.

[0126] (계산 결과)

[0127] 상술한 DFT 계산 방법에 의하여 계산된 탄소 해리 모델 I 내지 III의 탄소 해리 에너지 장벽(eV)은 하기 표 3 및 도 9와 같다.

표 3

[0128]

탄소 해리 모델	무결함 모델 (1) (Zigzag 가장자리)	결함 모델 (2) (Klein 가장자리)
모델 I (Co가 존재하지 않을때)	7.4 eV	3.8 eV
모델 II (탄소가 Co와 접촉하지 않을 때)	7.4 eV	3.8 eV
모델 III (탄소가 Co (111) 확장 표면과 접촉할 때)	2.3 eV	0.6 eV

[0129] 상기 표 3 및 도 9에서 확인할 수 있듯이, 탄소 해리 모델 중 탄소가 Co (111) 확장 표면과 접촉하면서, 결함을 가진 경우(모델 III_2)에 탄소 해리에 대한 에너지 장벽 값은 0.6eV로서 수소화 반응의 에너지 장벽 값인 0.9 eV 보다 낮음을 알 수 있다. 상기 결과는 상온에서도 높은 반응 속도를 갖는 본원의 탄화수소 제조 방법이 탄소와 Co (111) 확장 표면이 접촉한 결함이 존재하는 탄소-금속 합금의 중간체를 거쳐 진행됨을 뒷받침한다.

[0130] **[평가예 6: 중간체 분석]**

[0131] **제조예 3: 중간체 분석용 샘플의 제조**

[0132] 아르곤 기체(99.999%, KOSEM Corp., Korea) 분위기 하의 글로브 박스에서 Co 과립 25.3 g, 그래파이트 3g 및 ZrO_2 볼(Φ = 5mm, 423g)을 볼-밀 컨테이너(250ml)에 로딩하였다. 상기 볼-밀 컨테이너를 글로브 박스에서 꺼낸 후, 진공 펌프를 이용하여 컨테이너 내의 아르곤 기체를 8 bar의 순수 수소 기체(99.999%, Daesung Industrial Gases Co. LTD)로 치환하였다. 그 후, 8 bar의 수소 기체 분위기 하에서 400 r.p.m.의 회전 속도로 15시간 동안 볼-밀을 진행하여 금속 촉매 및 탄소계 재료를 활성화시킨 후, 8 bar의 수소 기체에서 15시간 동안 400 r.p.m의 회전 속도로 추가로 탄화수소를 생성하였다. 그 후, 볼-밀 컨테이너 내의 샘플을 글로브박스에서 꺼내 중간체 분석용 샘플을 제조하였다.

[0133] EXAFS-derived radical distribution function (RDF)

[0134] (평가 방법)

[0135] EXAFS 측정을 위한 상기 제조예 3에 의해 제조된 중간체 분석용 샘플의 샘플링은 글로브박스에서 수행되었으며, 샘플은 산화를 방지하기 위해 테이프로 밀봉되었고, 글로브박스에서 꺼낸 후 즉시 샘플을 측정했다. EXAFS는 대한민국 포항 가속기 연구소(PAL)에서 전송 모드로 6D 빔라인에 기록되었다. RDF 데이터는 Athena 소프트웨어를 사용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0136] (평가 결과)

[0137] 도 10의 EXAFS-derived RDF를 통하여, Co-C 결합이 1.3Å 에 존재함을 알 수 있다.

[0138] Photoemission spectroscopy (PES) 및 X-ray absorption near edge structure (XANES)

[0139] (평가 방법)

[0140] 화학적 상태를 연구하기 위한 PES 및 XANES는 4D PES 빔라인, Pohang Light Source(PLS), Pohang Accelerator Laboratory(PAL), 한국에서 수행되었다. 제조예 3에 의하여 생성된 중간체 분석용 샘플은 전체 프로세스 동안 공기에 노출되지 않고, 불활성 샘플 전달 기술을 통해 진공 챔버에 로드되었다. 준비된 샘플을 먼저 글로브박스의 진공 밀봉된 용기에 포장한 후, 로드록 챔버에 직접 연결된 N_2 오버플로우 글로브 튜브에서 용기의 포장을 푼 뒤, 분석은 광방출 전자 분석기(R3000, Scienta Omicron, Sweden)와 4×10^{-10} Torr 이상의 압력으로 실온에서 X선 흡수 분광 검출기로 기록되었다. PES 스펙트럼은 싱크로트론 방사선 소스에서 hv = 350 eV에서 가져왔으며, XANES 스펙트럼은 총 전자 수율(TEY) 모드에서 얻었다. 모든 스펙트럼은 입사 광자 플럭스로 정규화되었다. PES 스펙트럼의 결과는 도 11에 나타내었으며, XANES 스펙트럼 결과는 도 12에 나타내었다.

[0141] (평가 결과)

[0142] 도 11의 C1s 코어 레벨 스펙트럼 및 도 12의 C K-edge XANES를 통하여, 코발트 탄화물(Cobalt carbide)가 존재함을 알 수 있다.

[0143] X-ray powder diffraction (XRD)

[0144] (평가 방법)

[0145] XRD 측정을 위한 제조예 3에 의하여 생성된 중간체 관측용 샘플의 샘플링은 글로브박스에서 수행되었으며, 샘플은 산화를 방지하기 위해 테이프로 밀봉되었고, 글로브박스에서 꺼낸 후 즉시 샘플을 측정하였으며, 그 결과는 도 13에 나타내었다.

[0146] (평가 결과)

[0147] 도 13를 통하여, 일부 Co_3C 탄화물이 탄화수소 제조과정에 관여하였다는 것을 확인할 수 있으며, 넓고 약한 피크는 결함이 발생하여 결정성이 좋지 않음을 알 수 있다.

[0148] 제조예 4: IF-NMR 분석용 ^{13}C 표지 샘플의 제조

[0149] 아르곤 기체(99.999%, KOSEM Corp., Korea) 분위기 하의 글로브 박스에서 Co 과립 12.7g, ^{13}C(99 at.% ^{13}C, Sigma-Aldrich) 1g 및 ZrO_2 볼(Φ = 5mm, 423g)을 볼-밀 컨테이너(250ml)에 로딩하였다. 상기 볼-밀 컨테이너를 글로브 박스에서 꺼낸 후, 진공 펌프를 이용하여 컨테이너 내의 아르곤 기체를 4 bar의 순수 수소 기체(99.999%, Daesung Industrial Gases Co. LTD)로 치환하였다. 그 후, 8 bar의 수소 기체 분위기 하에서 350 r.p.m.의 회전 속도로 12시간 동안 볼-밀을 진행하여 금속 촉매 및 탄소계 재료를 활성화시킨 후, 3 bar의 수소 기체에서 15분 동안 350 r.p.m의 회전 속도로 추가로 탄화수소를 생성하였다.

[0150] 마지막으로, 볼-밀 컨테이너 내의 가스 혼합물을 모두 비워내고, 그 안에 들어 있는 ^{13}C 라벨이 붙은 샘플을 글로브박스에서 꺼내 ^{13}C 표지 샘플을 제조하였다.

[0151] Internal field nuclear magnetic resonance (IF-NMR)

[0152] (평가 방법)

[0153] IF-NMR 분석에 앞서, 상기 제조예 4에 의하여 준비된 샘플을 먼저 아르곤 기체로 보호된 글로브박스의 5mm NMR 유리관에 넣은 다음, 실리콘 튜브가 있는 NMR 튜브에 밀봉하고 글로브박스에서 꺼냈다. 마지막으로 NMR 튜브는 아르곤 기체를 비운 뒤, 블로우 토치로 밀봉하였다.

[0154] IF-NMR은 0.5~2MHz 사이의 주파수 단계로 점 별로 측정되었으며, 각 주파수에서 스펙트럼 강도는 스핀 에코 신호의 적분에 해당한다. 스핀 에코 시퀀스는 100Hz의 반복 속도로 8μs의 펄스 간 지연과 1μs의 두 개의 동일한 무선 주파수(RF) 펄스로 구성되고, 실험은 스펙트럼의 매우 넓은 특성으로 인해 두 개의 다른 분광계(TECMAG Scout 및 Bruker Avance III)와 다른 프로브를 사용하여 주변 온도(20℃)에서 수행되었다. 정량적 스펙트럼을 얻기 위해 최적의 여기 전력에서 강도를 얻고 고전적인 $1/\omega^2$ 인자와 T2 스핀-스핀 이완 시간에 대해 보정하였다. ^{59}Co IF-NMR 결과는 도 14에 나타내었으며, ^{13}C IF-NMR 결과는 도 15에 나타내었다.

[0155] (평가 결과)

[0156] 도 14을 통하여, ^{59}Co IF-NMR은 214MHz 피크는 금속 Co가 fcc 구조(22)를 특징으로 함을 보여주며, 넓어진 fcc Co 피크는 탄화수소 제조 촉매가 고밀도 결함으로 인해 나노 크기 또는 대체로 비정질화되었음을 알 수 있으며, 이는 도 10의 XRD 패턴의 경향과도 일치한다. 또한, 75MHz의 피크를 통하여 탄화물은 대부분 Co_3C로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 탄소 원자 중 일부는 fcc Co[Co(C) 고용체, 약 180MHz] 격자에 용해되어 존재하는 것을 알 수 있다.

[0157] 도 15를 통하여, 6.5MHz 부근에서 강한 신호가 관찰됨을 확인할 수 있으며, 이는 Co_3C에 대응되는 피크에 해당한다. 따라서, Co_3C이 본원의 탄화수소 제조방법의 주요한 중간체로 존재함을 알 수 있다.

[0158] 결론적으로, 전술한 실시예 및 비교예에 따르면, 본원의 탄화수소 제조 방법은 기존의 열처리 방식에 따른 비교예 1의 탄화수소 제조방법과 비교하여, 낮은 온도 조건에서도 높은 탄화수소(CH_4) 생성 속도 (40℃, 117,000 $\mu l\ g^{-1}\ s^{-1}$)를 보임을 확인하였으며, 상기 제조방법에 의하여 얻어진 기체 생성물은 99.8%의 CH_4를 포함함을 확인함으로서, 뛰어난 선택성(selectivity)을 가짐도 알 수 있다. 또한, 사이클이 반복되더라도 동일한 탄화수소(CH_4) 생성 속도 및 생성량을 가짐을 확인함으로서 본원의 탄화수소 생성 촉매의 안정성 역시 확인하였다. 따라서, 본원의 탄화수소 제조방법은 높은 반응 속도, 선택성 및 안정성을 함께 보여주는 제조방법에 해당한다.

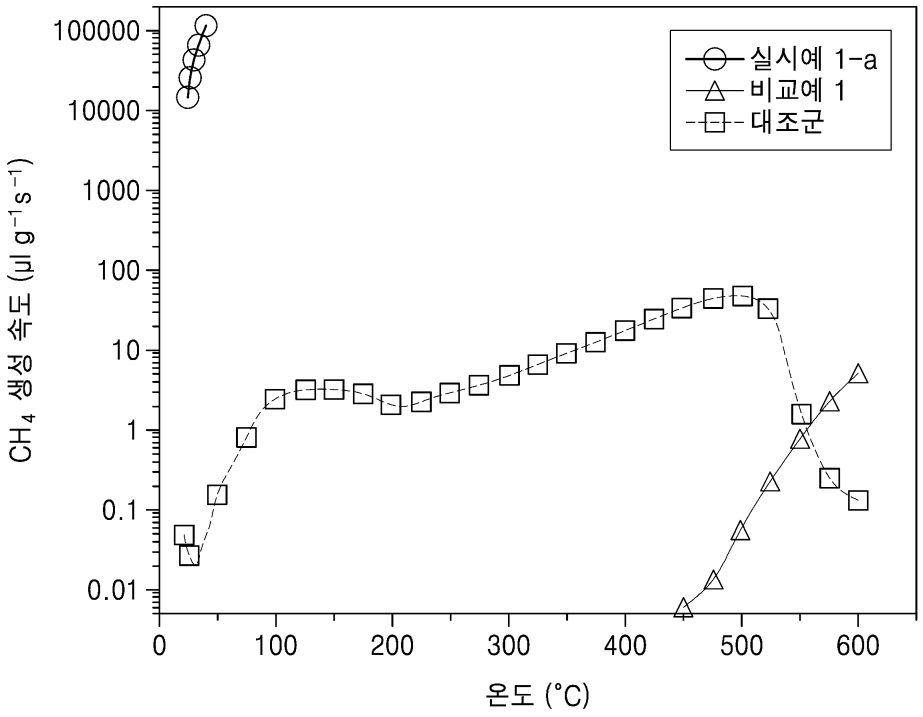
[0159] 또한, 다양한 금속 촉매 및 탄소계 재료를 다양한 로딩비로 적용하더라도 탄화수소(CH_4)가 생성됨을 확인할 수 있으며, 기존의 열처리 방식에 의한 탄화수소 제조 방법과는 다른 경향성을 보인다는 사실을 통하여 상이한 반응 경로를 통하여 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이와 관련하여, DFT 계산, EXAFS-derived RDF, PES, XANES, XRD 및 IF-NMR을 통하여, 본원의 제조 방법은 금속 촉매 및 탄소계 재료가 고상 혼합(예를 들어, 볼-밀)을 하는 과정에서 탄소-금속 합금의 중간체(Co_3C)를 포함함으로서, 앞서 언급한 바와 같이 탄화수소 생성 관련 반응 속도 및 선택성이 향상됨을 알 수 있다.

[0160] 그러므로, 본원의 탄화수소 제조방법은 낮은 온도에서도 높은 반응 속도, 선택성 및 안정성을 가지는 제조 방법으로서, 산업 응용 분야에 즉시 사용 가능한 탄소 관련된 다양한 산업에 사용될 수 있음을 보여준다.

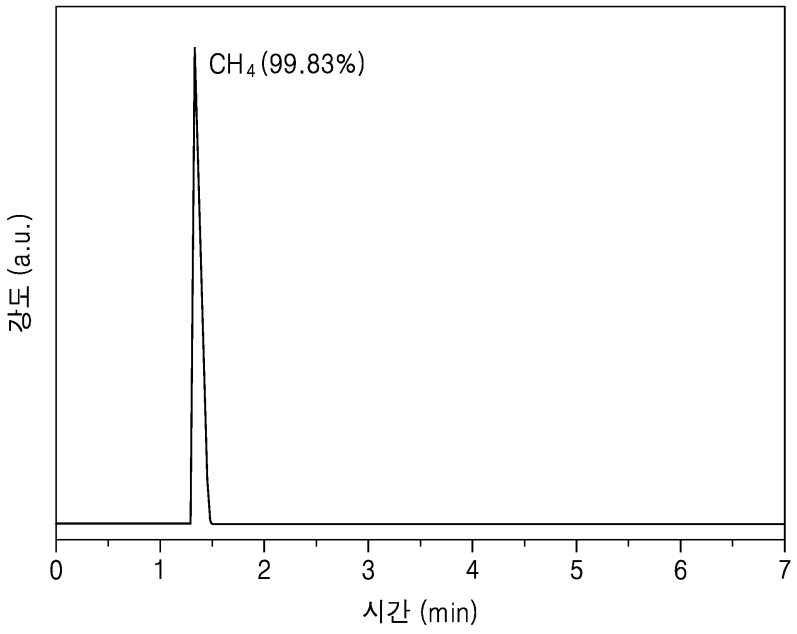
[0161] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

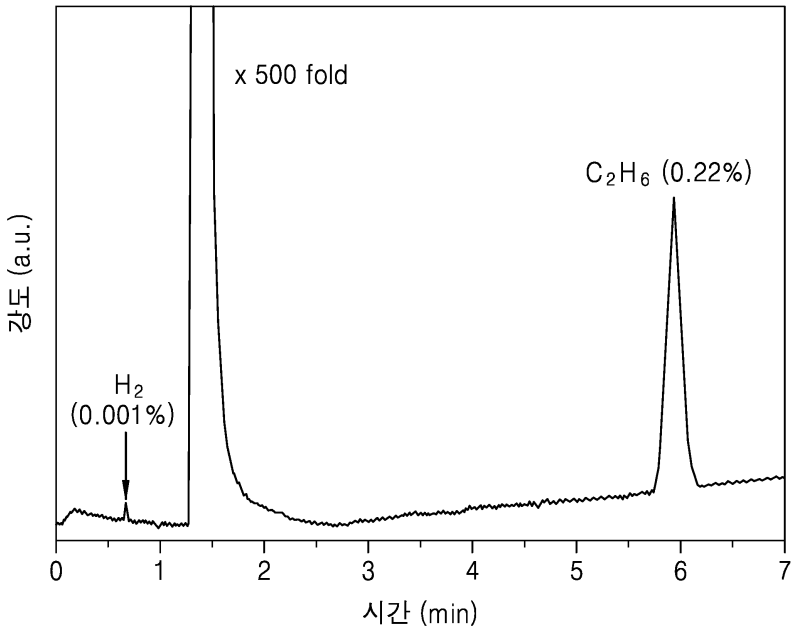
도면1


실시예 1-a
비교예 1
대조군
CH_4 생성 속도 (μl $g^{-1}s^{-1}$)
100000
10000
1000
100
10
1
0.1
0.01
0
100
200
300
400
500
600
온도 (°C)

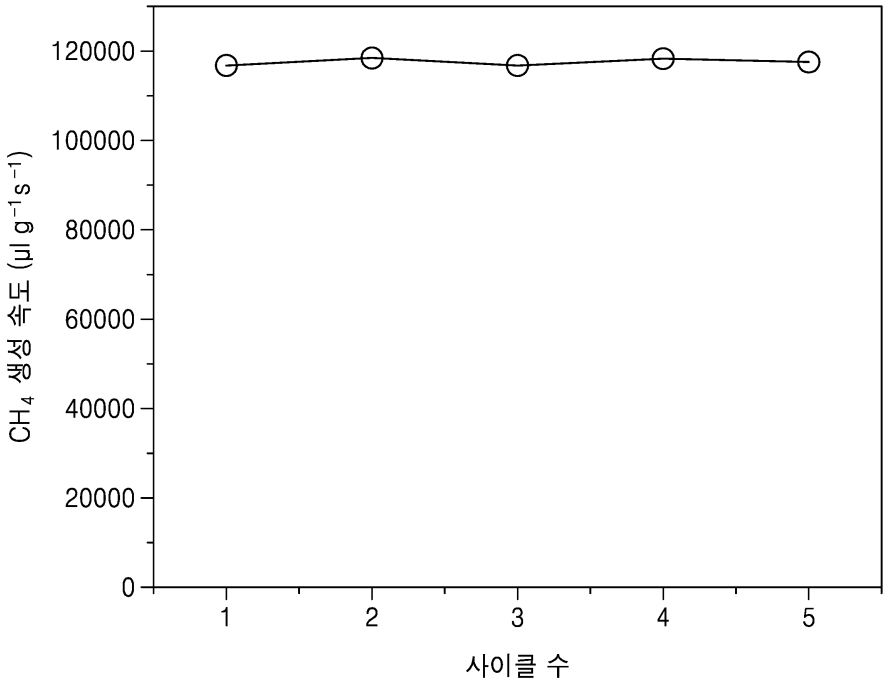
도면2a


CH_4 (99.83%)
강도 (a.u.)
0
1
2
3
4
5
6
7
시간 (min)

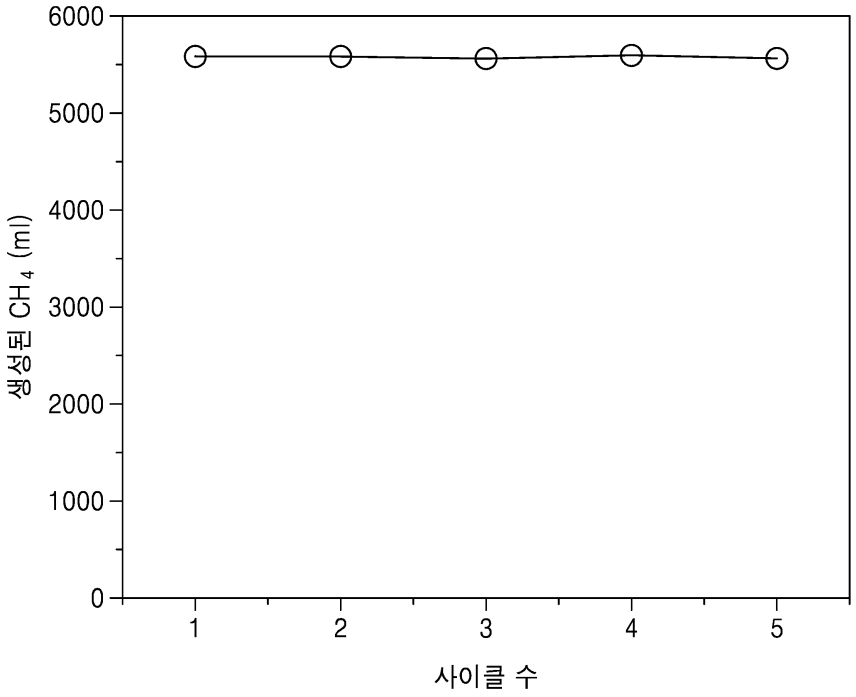
도면2b


x 500 fold
C_2H_6 (0.22%)
H_2
(0.001%)
강도 (a.u.)
0
1
2
3
4
5
6
7
시간 (min)

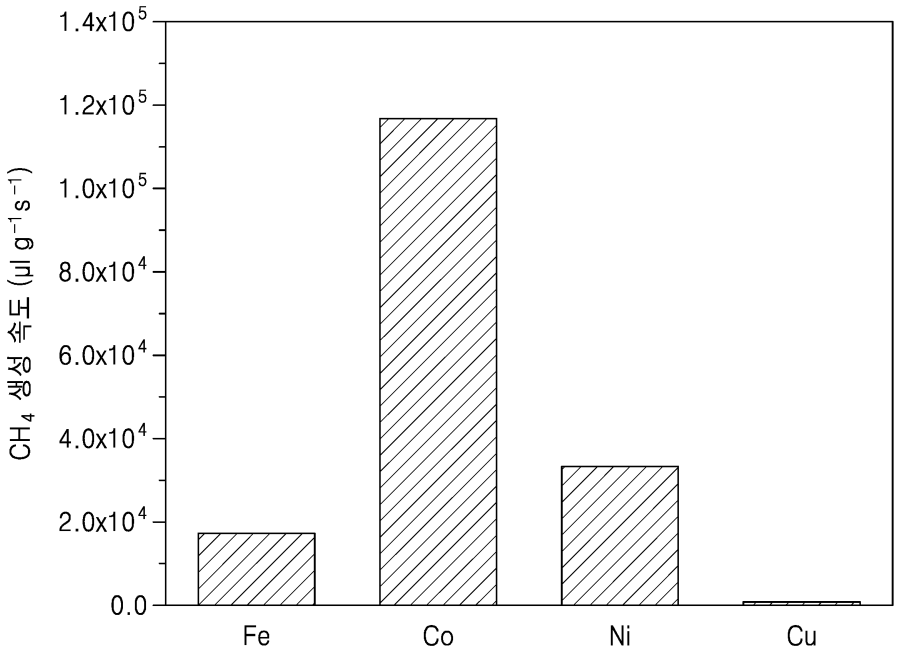
도면3a


120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
CH_4 생성 속도 (μl $g^{-1}s^{-1}$)
1
2
3
4
5
사이클 수

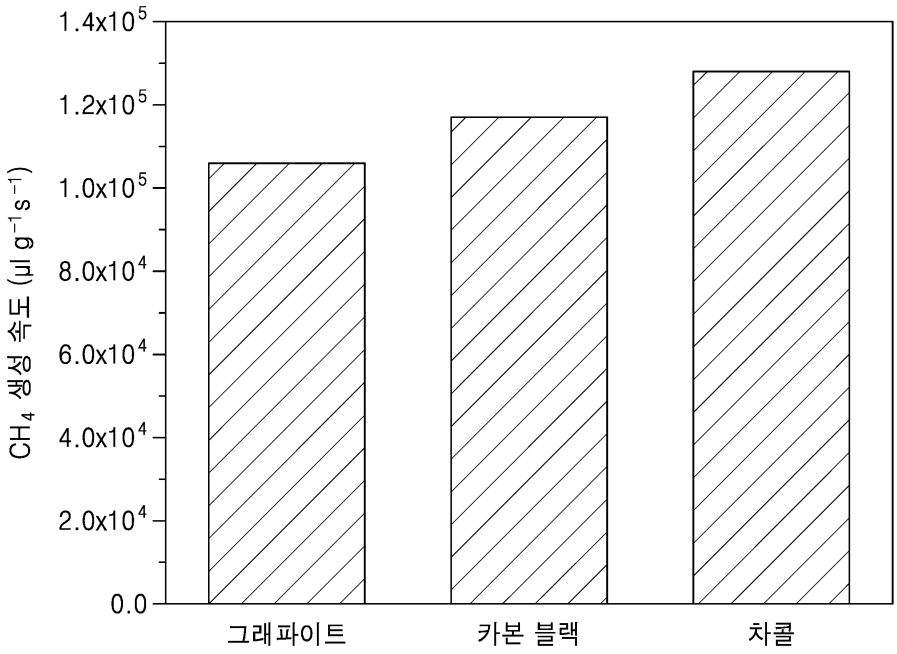
도면3b


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
생성된 CH_4 (ml)
1
2
3
4
5
사이클 수

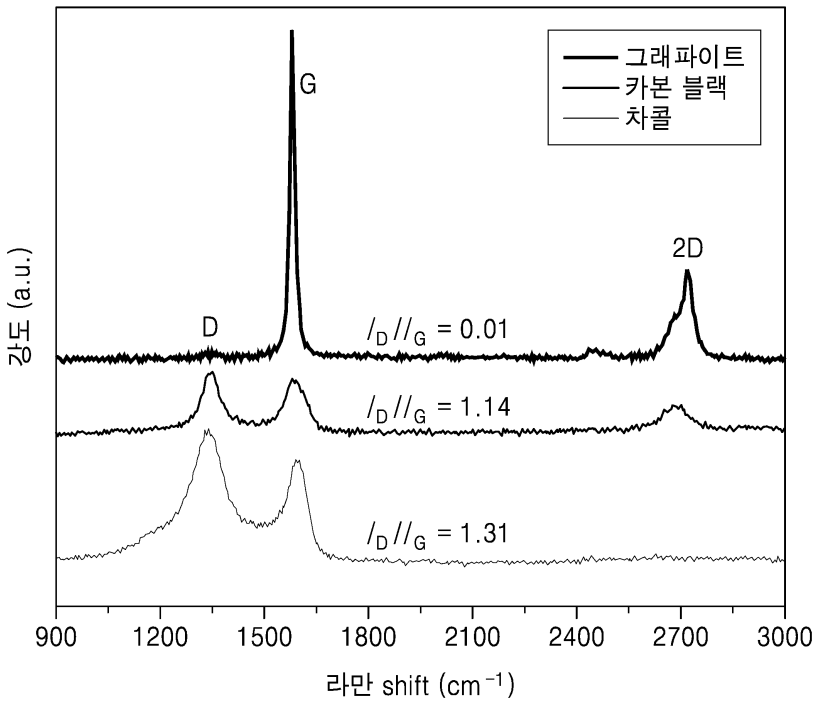
도면4


$1.4x10^5$
$1.2x10^5$
$1.0x10^5$
$8.0x10^4$
$6.0x10^4$
$4.0x10^4$
$2.0x10^4$
0.0
CH_4 생성 속도 ($\mu l\ g^{-1}s^{-1}$)
Fe
Co
Ni
Cu

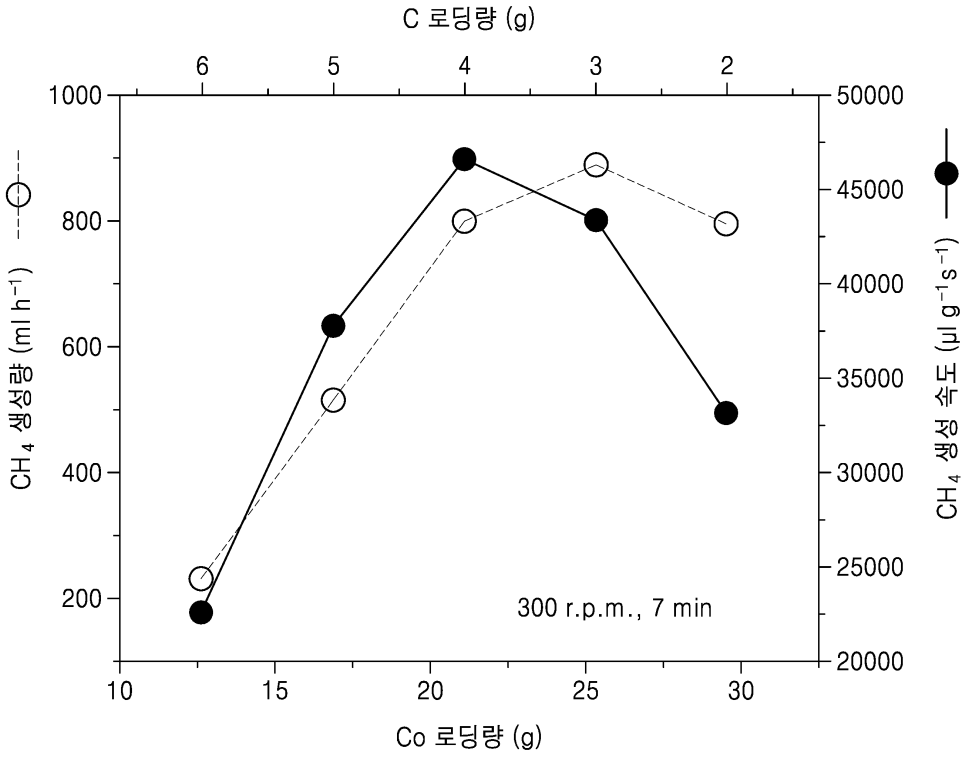
도면5a


1.4x10^5
1.2x10^5
1.0x10^5
8.0x10^4
6.0x10^4
4.0x10^4
2.0x10^4
0.0
CH4 생성 속도 (μl g-1 s-1)
그래파이트
카본 블랙
차콜

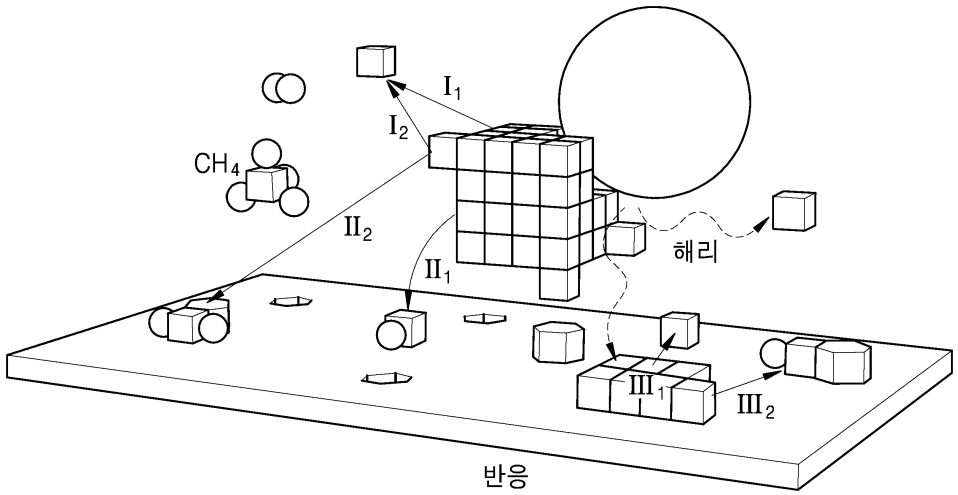
도면5b


그래파이트
카본 블랙
차콜
G
2D
D
ID//IG = 0.01
ID//IG = 1.14
ID//IG = 1.31
강도 (a.u.)
900
1200
1500
1800
2100
2400
2700
3000
라만 shift (cm-1)

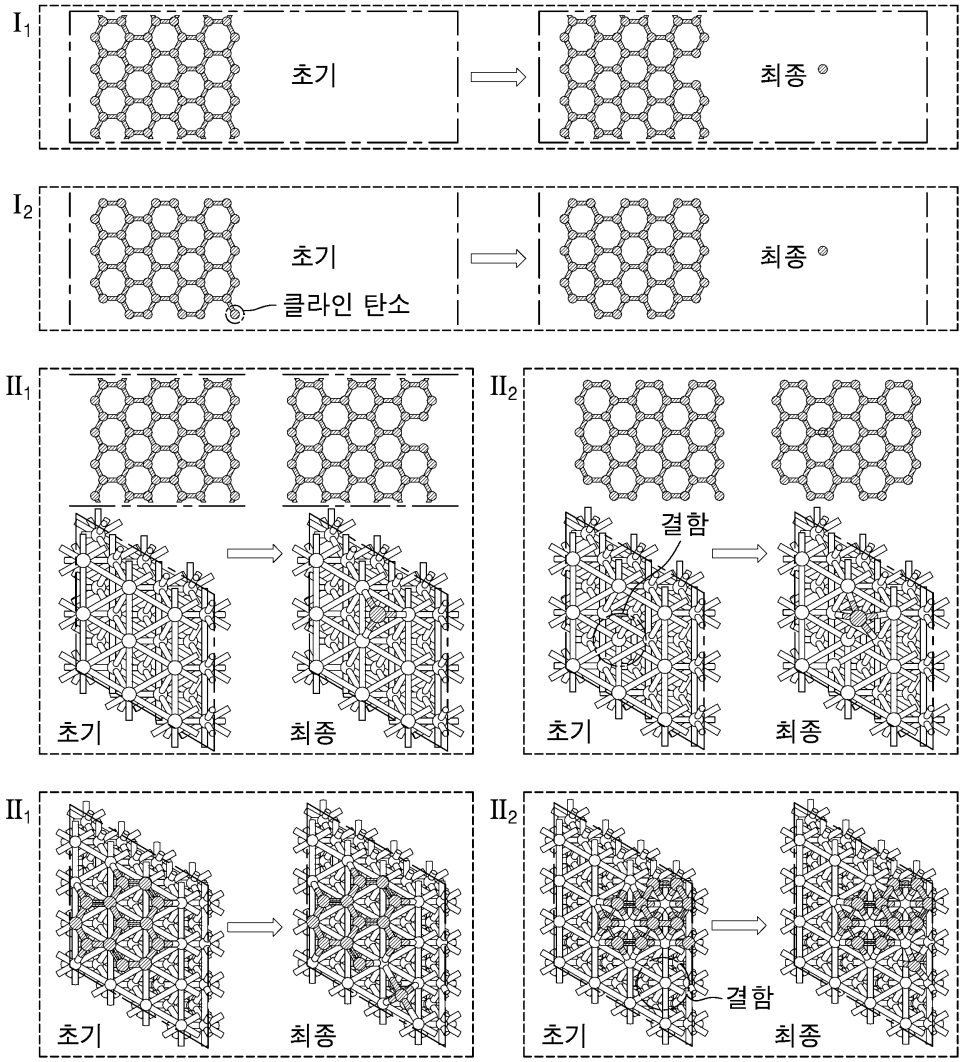
도면6


C 로딩량 (g)
6
5
4
3
2
1000
800
600
400
200
50000
45000
40000
35000
30000
25000
20000
CH4 생성량 (ml h-1)
CH4 생성 속도 (μl g-1s-1)
300 r.p.m., 7 min
10
15
20
25
30
Co 로딩량 (g)

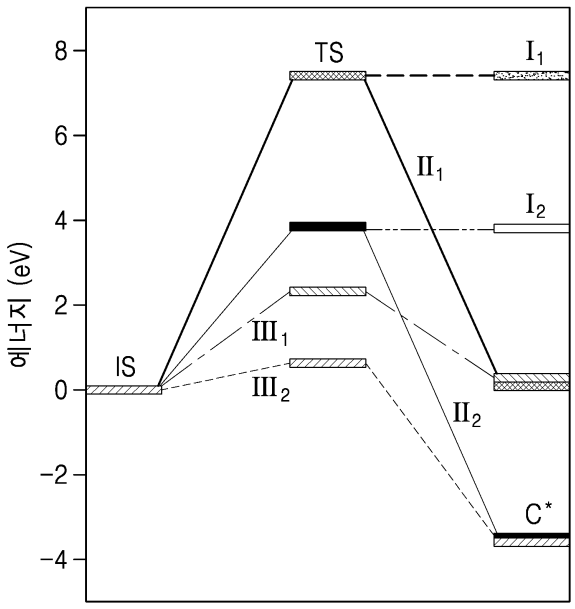
도면7


I1
I2
CH4
II2
II1
해리
III1
III2
반응

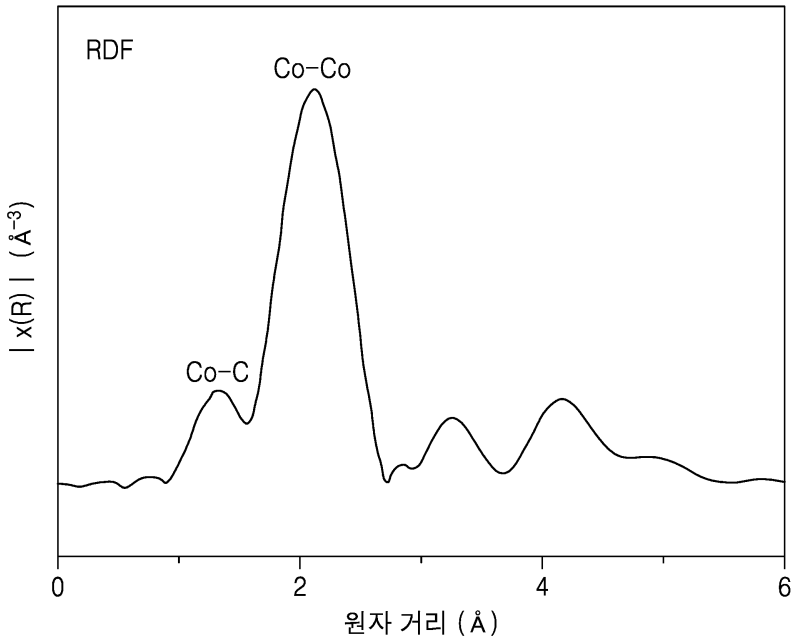
도면8


I1
초기
최종
I2
초기
클라인 탄소
최종
II1
초기
최종
II2
결함
초기
최종
II1
초기
최종
II2
결함
초기
최종

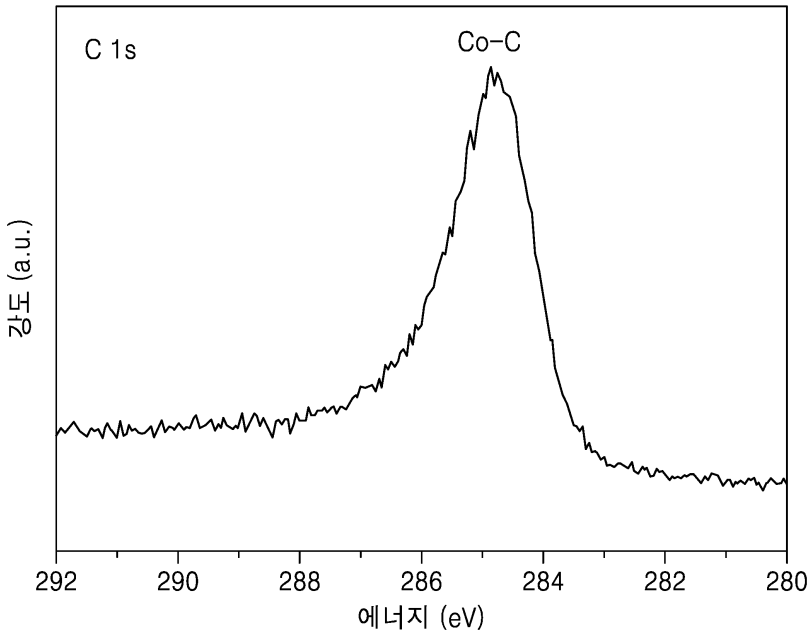
도면9


에너지 (eV)
8
6
4
2
0
−2
−4
TS
I1
II1
I2
III1
IS
III2
II2
C*

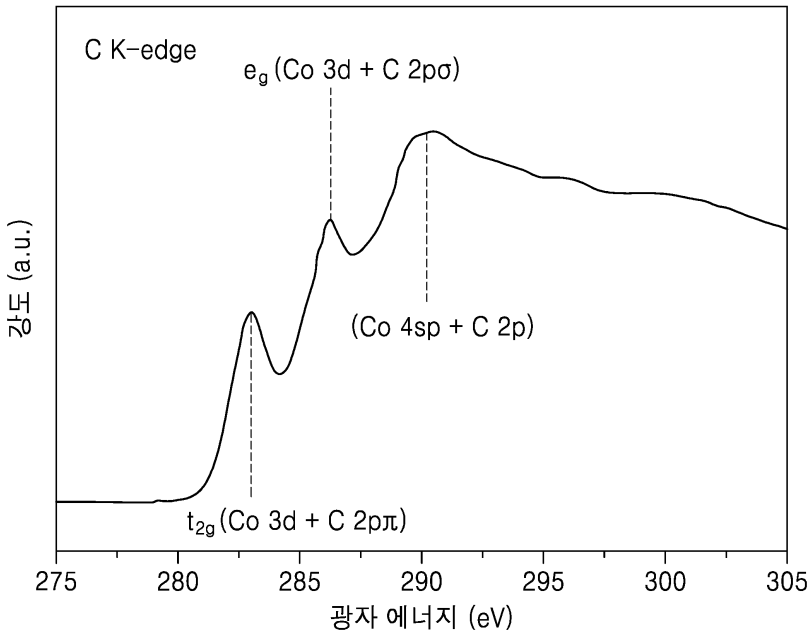
도면10


RDF
Co-Co
Co-C
| x(R) | (Å-3)
0
2
4
6
원자 거리 (Å)

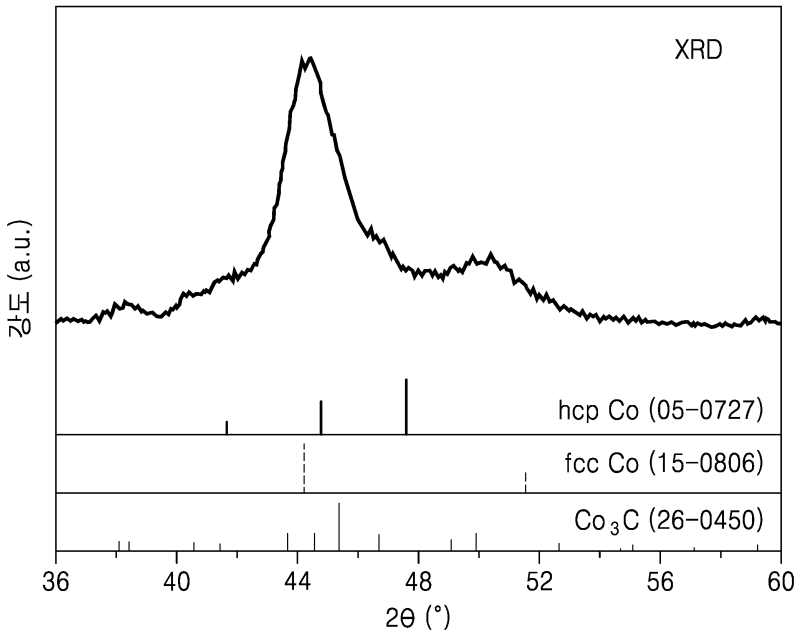
도면11


C 1s
Co-C
강도 (a.u.)
292
290
288
286
284
282
280
에너지 (eV)

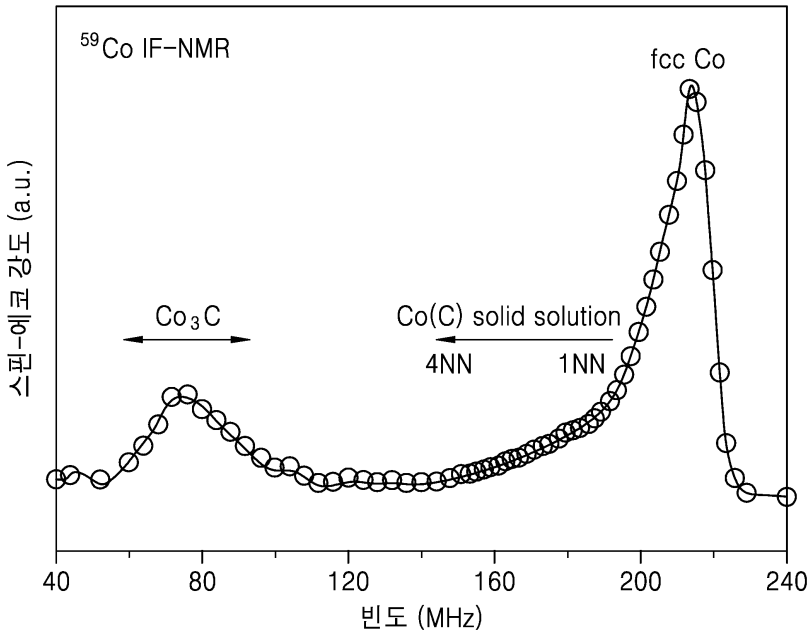
도면12


C K-edge
e_g (Co 3d + C 2pσ)
(Co 4sp + C 2p)
t_{2g} (Co 3d + C 2pπ)
강도 (a.u.)
275
280
285
290
295
300
305
광자 에너지 (eV)

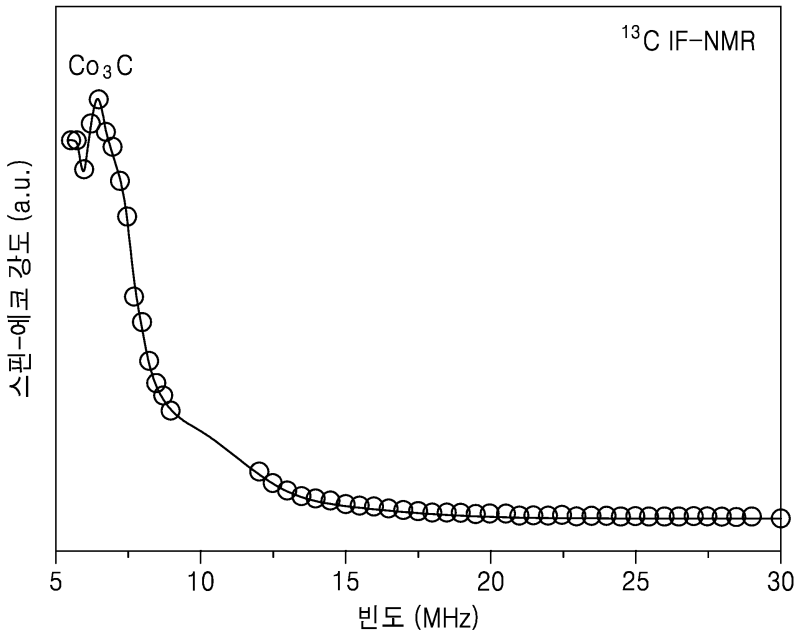
도면13


XRD
hcp Co (05-0727)
fcc Co (15-0806)
Co_3C (26-0450)
강도 (a.u.)
36
40
44
48
52
56
60
2θ (°)

도면14


59Co IF-NMR
fcc Co
Co3C
Co(C) solid solution
4NN
1NN
스핀-에코 강도 (a.u.)
40
80
120
160
200
240
빈도 (MHz)

도면15


13C IF-NMR
Co3C
스핀-에코 강도 (a.u.)
5
10
15
20
25
30
빈도 (MHz)