



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월26일
(11) 등록번호 10-1790291
(24) 등록일자 2017년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 3/02 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 3/02 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051033
(22) 출원일자 2016년04월26일
심사청구일자 2016년04월26일
(56) 선행기술조사문헌
토론토대학 박사 논문*
J MATER SCI: MATER ELECTRON (2014)
25:1798-1803*
CHEM. COMMUN., 2012, 48, 7365-7367*
WO2012052624 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최요한
전라남도 장흥군 장흥읍 칠거리예양로 49 (예양리)
장윤정
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 308동 703호(울산과학기술원 기숙사)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강민구

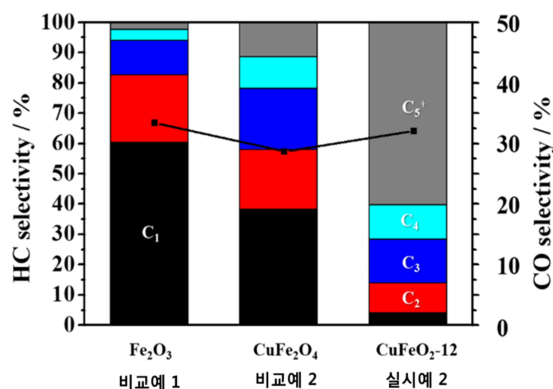
(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체, 이의 제조방법, 이산화탄소의 수소화 반응 촉매, 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체, 이의 제조방법, 이산화탄소의 수소화 반응 촉매, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 구현예는 CuFeO₂를 포함하는 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체를 제공한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B01J 23/745 (2013.01)

B01J 35/026 (2013.01)

B01J 35/1014 (2013.01)

C01P 2004/39 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

Cu 및 Fe를 포함하고,

삼방정계 형태이며,

비표면적 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 촉매이되,

상기 촉매는 이산화탄소의 수소화 반응에 이용되고,

상기 반응에 의한 생성물은 탄화수소를 포함하고,

상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C5 이상인 탄화수소는 60중량% 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C1인 탄화수소는 4중량% 이하인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 13

Cu 및 Fe를 포함하고,

삼방정계 형태이며,

비표면적 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매이되,

상기 촉매의 기공율은 0.12 내지 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 14

삭제

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 촉매의 Fe에 대한 Cu의 중량비(Cu/Fe)는 0.594 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 촉매의 Fe 금속 (110) 격자면의 거리는 0.2nm 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 촉매의 표면에 구형의 Cu 입자가 위치하는 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 촉매의 단위 철 당, 단위 시간 당, 이산화탄소의 변화량(FTY) 값은 $2.0 \times 10^{-6} \text{molCO}_2\text{g}_{\text{Fe}}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 촉매의 올레핀 대비 파라핀의 비율(O/P) 값은 7.0 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계;

상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계;

상기 용액에 환원제를 투입하는 단계;

상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;를 포함하고,

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;는

상기 촉매 전구체를 수소 가스 분위기 하에서 환원하는 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에서,

상기 촉매 전구체는 180 내지 200℃ 온도 범위에서 환원되는 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에서,

상기 촉매 전구체는 1 내지 2시간 동안 환원되는 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에서,

상기 촉매 전구체는 수소 가스 분위기 하에서 환원되고,

상기 수소 가스의 유량은 50 내지 100sccm 인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에 의해,

수득된 촉매는 Cu 및 Fe를 포함하고,

삼방정계 형태이며,

비표면적 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 27

제22항에 있어서,

상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해,

상기 제조된 촉매 전구체는 CuFeO_2 를 포함하는 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해,

상기 제조된 촉매 전구체는 삼방정계 형태인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체, 이의 제조방법, 이산화탄소의 수소화 반응 촉매, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 기후 변화의 주범 중 하나인 이산화탄소 가스를 화학 연료 또는 고부가가치 물질로 전환시키려는 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 이에 따라, 이산화탄소 수소화 반응을 위한 촉매에 대한 투자도 활발하게 이루어지고 있다.

[0004] 그러나 이산화탄소 수소화 반응에서 촉매에 의해 생성되는 물질은 분자량이 작은 탄화수소 가스에 한정되는 실정이다. 보다 구체적으로, 운반에 적절한 액체 연료 또는 더 높은 가치의 올레핀과 같은 분자량이 큰 탄화수소 가스 생성에 어려움이 있는 상황이다.

[0005] 이에, 본 발명의 일 구현예에서는 이산화탄소 수소화 반응으로부터 액체 탄화수소 및 올레핀과 같은 물질을 생성시킬 수 있는 촉매, 촉매의 전구체 및 이의 제조방법에 대해 후술할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체, 이의 제조방법, 이산화탄소의 수소화 반응 촉매, 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체는, CuFeO_2 를 포함할 수 있다. 상기 전구체는 삼방정계 형태일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체의 제조방법은, 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계; 상기 철 및 구리 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계; 및 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해, 상기 용액은 180 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 수열 합성될 수 있다.

- [0012] 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해, 상기 용액은 6 내지 24시간 동안 수열 합성될 수 있다.
- [0013] 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계;에서, 상기 철 원료 물질은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 구리 원료 물질은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0014] 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 원료 물질은 상기 용매 100중량부에 대해 5 내지 10 중량부로 투입될 수 있다.
- [0015] 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계;에서, 0.05 내지 0.1 mol 농도의 수산화나트륨(NaOH) 이 더 투입될 수 있다.
- [0016] 보다 구체적으로, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 수산화나트륨은 6 내지 11 중량부로 더 투입될 수 있다.
- [0017] 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계;에서, 상기 환원제는 프로피온알데히드(propionaldehyde), 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0018] 보다 구체적으로, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 환원제는 0 초과 및 3중량부 이하로 투입될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매는 Cu 및 Fe를 포함하고, 삼방정계 형태이며, 비표면적 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 촉매의 기공율은 0.12 내지 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0021] 상기 촉매의 Fe에 대한 Cu의 중량비(Cu/Fe)는 0.594 이상일 수 있다.
- [0022] 상기 촉매의 Fe 금속 (110) 격자면의 거리는 0.2nm 이상일 수 있다.
- [0023] 상기 촉매의 표면에 구형의 Cu 입자가 위치할 수 있다.
- [0024] 상기 촉매의 FTY 값은 $2.0 \times 10^{-6} \text{molCO}_2\text{gFe}^{-1} \text{s}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0025] 상기 촉매의 O/P 값은 7.0 이상일 수 있다.
- [0026] 상기 촉매는 이산화탄소의 수소화 반응에 이용되고, 상기 반응에 의한 생성물은 탄화수소를 포함하고, 상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C5 이상인 탄화수소는 60중량% 이상일 수 있다.
- [0027] 상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C1인 탄화수소는 4중량% 이하일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 제조방법은, 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계; 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계; 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에서, 상기 촉매 전구체는 180 내지 200°C 온도 범위에서 환원될 수 있다. 또한, 상기 촉매 전구체는 1 내지 2시간 동안 환원될 수 있다. 상기 촉매 전구체는 수소 가스 분위기 하에서 환원되고, 상기 수소 가스의 유량은 50 내지 100sccm 일 수 있다.
- [0030] 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에 의해, 수득된 촉매는 Cu 및 Fe를 포함하고, 삼방정계 형태이며, 비표면적 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0031] 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해, 상기 제조된 촉매 전구체는 CuFeO_2 를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 의해, 상기 제조된 촉매 전구체는 삼방정계 형태일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 델라포사이트 전구체를 이용하여 저온에서 용이하게 촉매를 제조할 수 있다. 또

한, 제조된 촉매는 이산화탄소 수소화 반응에 이용할 수 있다. 아울러, 상기 촉매는 분자량이 큰 탄화수소의 생성을 우수하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 수열 합성 시간에 따른 텔라포사이트 전구체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 텔라포사이트 전구체를 SEM으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에서 환원에 의해 제조된 촉매의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 의해 제조된 촉매의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 시간에 따른 Fe 금속의 수율을 그래프로 개시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

본 발명의 일 구현예는 CuFeO_2 를 포함하는 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전구체는 텔라포사이트일 수 있다. 또한, 상기 전구체는 삼방정계 형태일 수 있다. 아울러, 상기 전구체는 Cu_2O 및 Fe_2O_3 불순물을 포함하는 것일 수 있다.

이는, 본원 도 1에도 개시되어 있다. 본원 도 1은 수열 합성 시간에 따른 텔라포사이트 전구체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

보다 구체적으로, 본원 도 1에 개시된 바와 같이, 텔라포사이트 전구체는 CuFeO_2 이외에도 Cu_2O 및 Fe_2O_3 해당 지점에서 피크값을 확인할 수 있다. 이로부터, 상기 전구체는 Cu_2O 및 Fe_2O_3 불순물을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매의 전구체의 제조방법은, 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계; 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계; 및 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

먼저, 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계;를 실시할 수 있다.

상기 철 원료 물질은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 상기 구리 원료 물질은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

이후, 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계;를 실시할 수 있다.

상기 원료 물질은 상기 용매 100중량부에 대해 5 내지 10 중량부로 투입될 수 있다. 보다 구체적으로, 6 내지 9 중량부, 또는 7 내지 9 중량부로 투입될 수 있다. 보다 구체적으로, 8 내지 9 중량부 또는 8.03 내지 8.06 중량부로 투입될 수 있다. 상기 중량부만큼 투입함으로써, 불순물의 양이 줄어들 수 있다. 이때, 상기 불순물은 Fe_2O_3 , Cu_2O , 또는 이들의 조합일 수 있다.

또한, 상기 용액에 0.05 내지 0.1 mol의 수산화나트륨(NaOH)이 더 투입될 수 있다.

- [0054] 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 수산화나트륨은 6 내지 11 중량부로 더 투입될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 수산화나트륨은 8 내지 11중량부로 더 투입될 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 수산화나트륨은 9 내지 11중량부로 더 투입될 수 있다.
- [0056] 이는 용액의 염기도를 pH 11내지 13 범위로 제어하기 위함이며, 용액의 염기도를 제어함으로써 능면체 구조(rhombohedral structure)를 가질 수 있다.
- [0057] 이후, 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계;를 실시할 수 있다.
- [0058] 보다 구체적으로, 상기 환원제는 프로피온알데히드(propionaldehyde), 에틸렌글라이콜(Ethylene glycol) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 환원제는 0 초과 및 3중량부 이하로 투입될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 환원제는 1 내지 3중량부로 투입될 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 상기 용액 100중량부에 대해, 상기 환원제는 2 내지 3 중량부로 투입될 수 있다.
- [0061] 보다 더 구체적으로, 상기와 같은 환원제를 투입하는 이유는 구리 이온이 1가로 환원되는 효과를 도출하기 위함이다.
- [0063] 마지막으로, 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;를 실시할 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 용액은 180 내지 200 °C 온도 범위에서 수열 합성될 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 용액은 6 내지 24시간 동안 수열 합성될 수 있다.
- [0066] 보다 구체적으로, 용액을 상기 온도 및 시간 동안 수열 합성함으로써, 저온에서 텔라포사이트를 합성할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매는, Cu 및 Fe를 포함하고, 삼방정계 형태이며, 비표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것인 이산화탄소의 수소화 반응 촉매를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 촉매의 비표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 10 내지 $15\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0069] 보다 구체적으로, 상기 Cu 및 Fe를 포함하는 상기 촉매는 전술한 텔라포사이트 전구체에서 기인한 것일 수 있다. 따라서, 상기 촉매도 전술한 전구체와 같이 삼방정계 형태일 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 촉매는 전술한 전구체가 환원된 형태임에 따라, 전술한 전구체보다 표면 기공이 많을 수 있다.
- [0072] 상기 촉매의 기공율은 0.1 내지 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 촉매의 기공율은 0.1 내지 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 0.12 내지 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0073] 보다 더 구체적으로, 환원에 의해 제조된 촉매의 비표면적과 기공율이 상기 범위일 경우, 반응 속도를 향상시킬 수 있다. 또한, 액체탄화수소가 손쉽게 탈착되는 효과가 있을 수 있다.
- [0074] 이는, 본원 도 2에 개시된 바와 같다. 본원 도 2는 텔라포사이트 전구체를 SEM으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 보다 구체적으로, 전술한 촉매의 전구체 제조 방법에서 수열 합성 시간이 6시간, 12시간 24시간에 따른 전구체의 SEM 이미지가 각각 a, b, c에 해당되고, 상기 12시간 수열 합성된 전구체를 환원하여 제조된 촉매의 SEM 이미지가 d에 해당된다.
- [0075] 이와 같이, 도 2a, 2b, 및 2c에 개시된 바와 같이, 촉매의 전구체는 삼방정계임을 확인할 수 있고, 삼방정계 주변의 작은 입자들은 전술한 불순물임을 확인할 수 있다.
- [0076] 뿐만 아니라, 도 2d에 개시된 바와 같이, 촉매 전구체가 환원되어 제조된 촉매는 환원으로 인해 상기 삼방면체 표면에 많은 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 촉매의 Fe에 대한 Cu의 중량비(Cu/Fe)는 0.59 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 촉매의 Fe에 대한 Cu의 중량비(Cu/Fe)는 0.594이상일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 촉매의 Fe에 대한 Cu의 중량비(Cu/Fe)는 0.591 내지 0.595 일 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 0.594 내지 0.5941 일 수 있다.
- [0079] 이는 본원 도 3에 개시된 바와 같다. 본원 도 3은 본 발명의 일 구현예에서 환원에 의해 제조된 촉매의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

- [0080] 보다 구체적으로, 상기 도 3에 개시된 바와 같이, 환원에 의해 제조된 촉매에서는 Cu 및 Fe 금속의 피크값을 확인할 수 있다. 더해서, 본 발명의 일 구현예는 상기 Fe에 대한 Cu의 중량비가 0.594 이상으로써, 비교예에 비해 우수함을 알 수 있으며, 이는 철의 완전한 환원효과를 예상할 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 촉매의 표면에 구형의 Cu 입자가 위치하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 전체 Cu 입자 중 일부 또는 전부가 상기 촉매의 표면에 구형으로 위치할 수 있다. 촉매 표면에 존재하는 Cu 입자의 비율은 전체 Cu 입자 100중량% 중 50 내지 80중량%일 수 있다. 표면에 Cu가 있으면 Fe가 손쉽게 완전하게 환원될 수 있다.
- [0083] 상기 촉매의 Fe 금속 (110) 격자면의 거리는 0.2nm 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 촉매의 Fe 금속 (110) 격자면의 거리는 0.2nm 내지 0.21nm 일 수 있다. 보다 구체적으로는, 0.2 내지 0.201nm일 수 있다.
- [0084] 이는, 본원 도 4에 개시된 바와 같다. 본원 도 4는 본 발명의 일 구현예에 의해 제조된 촉매의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0085] 보다 구체적으로, Fe 금속 격자면의 거리가 0.2nm 이상임으로써, Fe이 완전하게 환원될 수 있다.
- [0087] 상기 촉매의 FTY(Fe time yield) 값은 $2.0 \times 10^{-6} \text{ molCO}_2\text{g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, $2.6 \times 10^{-6} \text{ molCO}_2\text{g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0088] 상기 촉매의 O/P (olefin-to-paraffin ratio)값은 7.0 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 7.6 이상일 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로, 상기 촉매의 FTY(Fe time yield) 값은 단위 철 당, 단위 시간 당, 이산화탄소의 변화량을 의미한다. 또한, 상기 촉매의 O/P (olefin-to-paraffin) 값은 올레핀 대비 파라핀의 비율을 의미한다. 보다 더 구체적으로, FTY값 및 O/P값이 상기 범위를 가질 경우, 액체탄화수소의 선택도가 증가하는 효과가 있을 수 있다.
- [0090] 이는, 본원 도 5에 개시된 바와 같다. 보다 구체적으로, 본원 도 5는 시간에 따른 Fe 금속의 수율을 그래프로 개시한 것이다. 보다 더 구체적으로, 후술하는 실시예에서 제조되는 본원 실시예 2의 경우, 비교예 1 및 비교예 2에 비해 단위 철 당, 단위 시간 당, 이산화탄소의 변화량이 많은 것을 알 수 있다. 이에 따라, Fe 금속의 수율이 높음을 알 수 있다.
- [0092] 상기 촉매는 이산화탄소의 수소화 반응에 이용될 수 있고, 상기 반응에 의한 생성물은 탄화수소를 포함할 수 있다.
- [0093] 보다 구체적으로, 상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C5 이상인 탄화수소는 60 중량% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 64.9 중량% 이상일 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 66.3 중량% 이상일 수 있다. 상기 범위는 변환율이 높을수록 좋으나, 이론적으로 100중량%, 또는 99중량% 이하일 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 생성물 내 탄화수소 100 중량%에 대해, 탄소수 C1인 탄화수소는 4중량% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 3.9중량% 이하일 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 2.4중량% 이하일 수 있다.
- [0096] 이는, 본원 도 6에 개시된 바와 같다. 본원 도 6은 전구체에 따른 생성물의 선택도(생성물)를 그래프로 나타낸 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 의한 실시예 2와 같은 촉매를 이용하는 경우, 분자량이 큰 탄화수소의 선택도가 높을 수 있다. 따라서, 가솔린, 디젤과 같이 고부가가치의 액체탄화수소 물질로 이산화탄소를 전환할 수 있다.
- [0098] 마지막으로, 본 발명의 다른 일 구현예인 이산화탄소 수소화 반응 촉매의 제조방법은, 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계; 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계; 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0100] 먼저, 상기 철 원료 물질 및 구리 원료물질을 준비하는 단계; 상기 원료 물질을 용매에 투입하여 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 환원제를 투입하는 단계; 및 상기 환원제가 투입된 용액을 수열 합성하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;는, 전술한 촉매의 전구체 제조 방법 및 조건과 동일하므로, 이하 자세한 설명은 생략한다.
- [0102] 이후, 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;를 더 실시할 수 있다.
- [0103] 상기 촉매 전구체는 300 내지 400℃ 온도 범위에서 환원될 수 있다.
- [0104] 상기 촉매 전구체는 1 내지 2시간 동안 환원될 수 있다.

[0105] 보다 구체적으로, 상기 촉매 전구체가 상기 온도 범위 및 상기 시간 동안 환원됨으로써, 활성점인 Fe 금속으로 완전히 전환될 수 있다.

[0107] 또한, 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에서, 상기 촉매 전구체는 수소 가스 분위기 하에서 환원될 수 있다. 이때, 상기 수소 가스의 유량은 50 내지 100sccm 일 수 있다. 수소 가스의 유량을 상기와 같이 한정함으로써, 텔라포사이트가 Fe 금속으로 완전하게 환원될 수 있다.

[0109] 보다 구체적으로, 상기 제조된 촉매 전구체를 환원하는 단계;에 의해 이산화탄소 수소화 반응 촉매를 수득할 수 있다.

[0110] 상기 수득된 촉매는 Cu 및 Fe를 포함하고, 삼방정계 형태이며, 비표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로는, $15\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.

[0112] 실시예 및 비교예

[0113] 촉매 제조 방법

[0114] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.02g 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.2g을 증류수 40ml에 용해하여 용액을 준비하였다. 이후, 상기 용액에 0.1mol의 NaOH을 4g 첨가한 후, 30분동안 교반하였다. 또한, 상기 용액에 0.5ml의 프로피온알데히드(propionaldehyde)를 첨가하여 혼합물을 제조하였다.

[0115] 상기 혼합물은 100ml의 테플론 스테인리스강 오토클레이브(Teflon-lined stainless steel autoclave)로 이송된 후, 180°C 에서 6 내지 24시간 동안 수열작용(hydrothermal)을 수행하였다. 그 결과, 6시간, 12시간, 및 24시간 수열작용에 의해 합성된 $\text{CuFeO}_2\text{-6}$, $\text{CuFeO}_2\text{-12}$, 및 $\text{CuFeO}_2\text{-24}$ 촉매를 준비하였다.

[0116] 또한, 스피넬 구조의 나노 파우더(100nm 미만)인 CuFe_2O_4 촉매를 Sigma-Aldrich 에서 구입하여 비교예 1로 준비하였다. 또한, Kanto로부터 순수한 Fe_2O_3 을 구입하여 비교예 2로 준비하였다. 또한, $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 를 각각 1:1의 중량비로 혼합한 혼합물을 비교예 3으로 준비하였다.

[0118] 촉매를 이용한 이산화탄소 수소화 반응

[0119] 촉매에 의한 이산화탄소 수소화 반응은 $\text{CO}_2/\text{H}_2=1:3$ 인 스테인리스강 반응기의 고정층에서 수행되었다.

[0120] 먼저, 400°C 에서 2시간동안 순수한 H_2 가스 100sccm 분위기 하에서 예비 환원을 수행하였다. 촉매 반응을 위해, CO_2 및 H_2 가스를 질소가스와 함께 반응기 내로 공급하였다. 이때, 환원 조건은 300°C , 10bar 및 시간당 기체 공간 속도 $1800\text{mlg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 였다.

[0122] 또한, CO_2 , CO 생성물과 질소의 농도는 an on-lined Agilent 7890A gas chromatograph with a thermal conductivity detector and a Carboxen 1000 packed column에 의해 측정되었다. $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 탄화수소는 a flame ionization detector and an Alumina Sulfate PLOT Capillary column와 같은 가스크로마토그래피(GC)로 분석되었다.

[0124] 그 결과, 분자량이 큰 탄화수소 생성물은 냉각 트랩에 수집되었다. 또한, 상기 분자량이 큰 탄화수소의 조성은 모의 증류(simulated distillation, SIMDIS) 분석을 사용하여, 탄소수의 중량%로 계산되었다.

[0126] 실험예

표 1

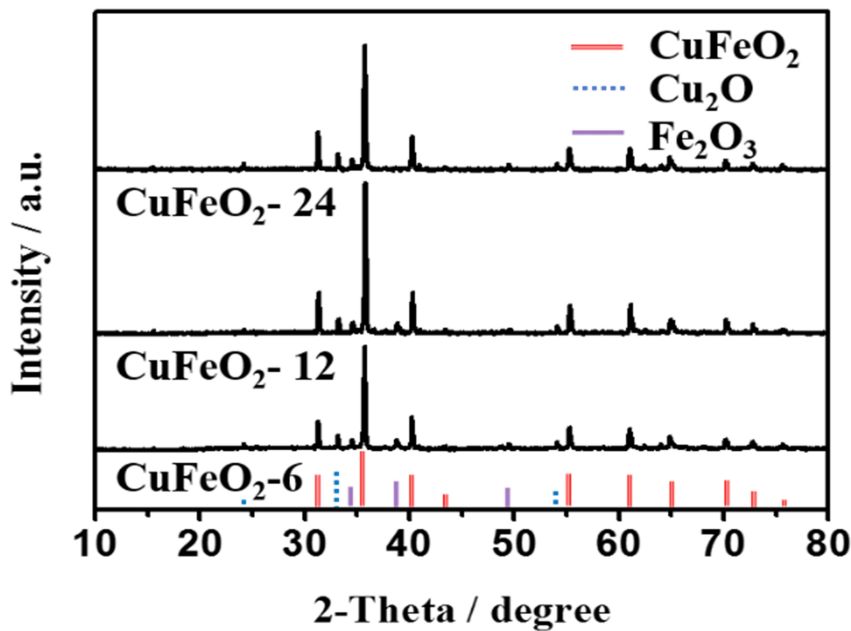
촉매		이산화탄소 변환율, %	일산화탄소 선택도, %	탄화수소 선택도(일산화탄소 제외), %					O/P
				C1	C2	C3	C4	C5+	
비교예 1	Fe_2O_3	14.3	33.2	60.2	22.5	11.3	3.7	2.3	0.03
실시예 1	$\text{CuFeO}_2\text{-6}$	17.3	31.7	2.7	8.3	12.6	10.1	66.3	7.3
실시예 2	$\text{CuFeO}_2\text{-12}$	18.1	31.9	3.9	10	14.5	11.3	60.3	7
실시예 3	$\text{CuFeO}_2\text{-24}$	16.7	31.4	2.4	8.7	13.3	10.7	64.9	7.7

비교예 2	CuFe_2O_4	13.3	28.4	38.3	19.7	20.1	10.5	11.4	0.02
비교예 3	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	15.7	28.9	57.6	22.8	12.6	4.4	2.6	0.03

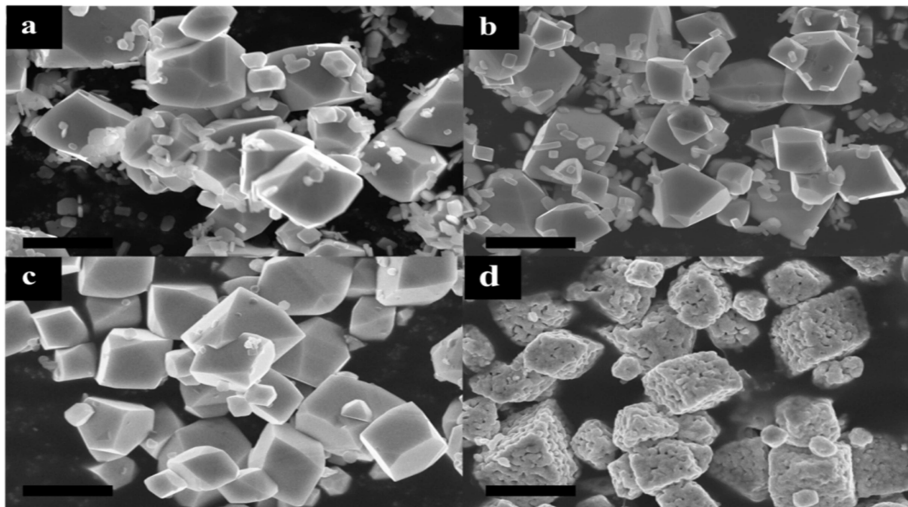
- [0129] 상기 표 1에 개시된 바와 같이, 본원 실시예 1 내지 3은 비교예 1 내지 3에 비해 이산화탄소 변환율이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0130] 더해서, 탄소수 C5 이상인 분자량이 큰 탄소수의 선택도가 비교예와 비교하여 현저하게 차이나는 것을 알 수 있다. 또한, 본원 실시예 1 내지 3은 파라핀에 대한 올레핀의 비율도 7.0 이상인 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 따라서, 전술한 바와 같이, 본원은 분자량이 큰 탄화수소의 높은 선택도로 인해 이산화탄소를 디젤, 가솔린과 같은 고부가가치 물질로 용이하게 전환할 수 있음을 확인하였다.
- [0133] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0134] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

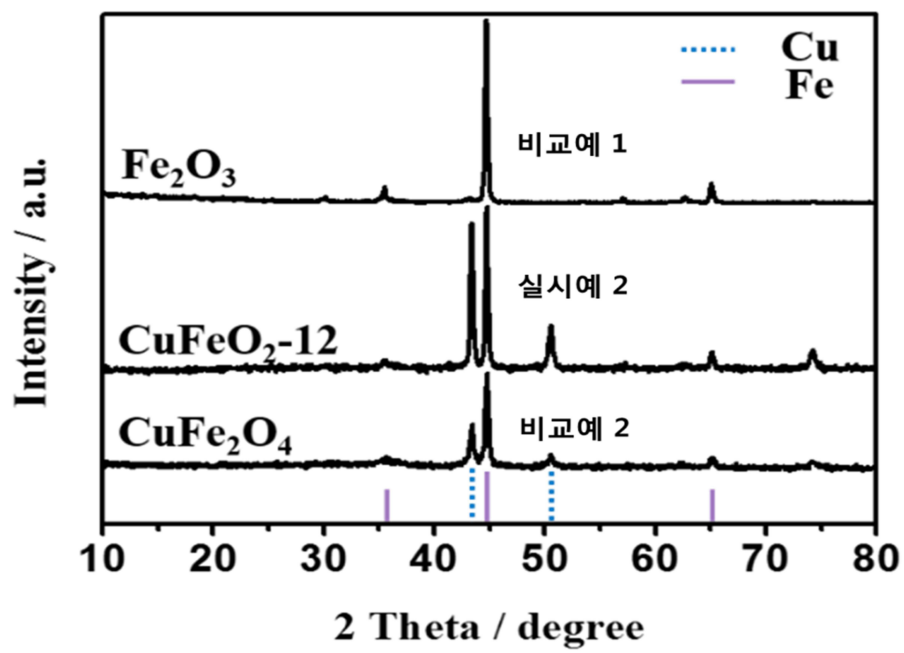
도면1



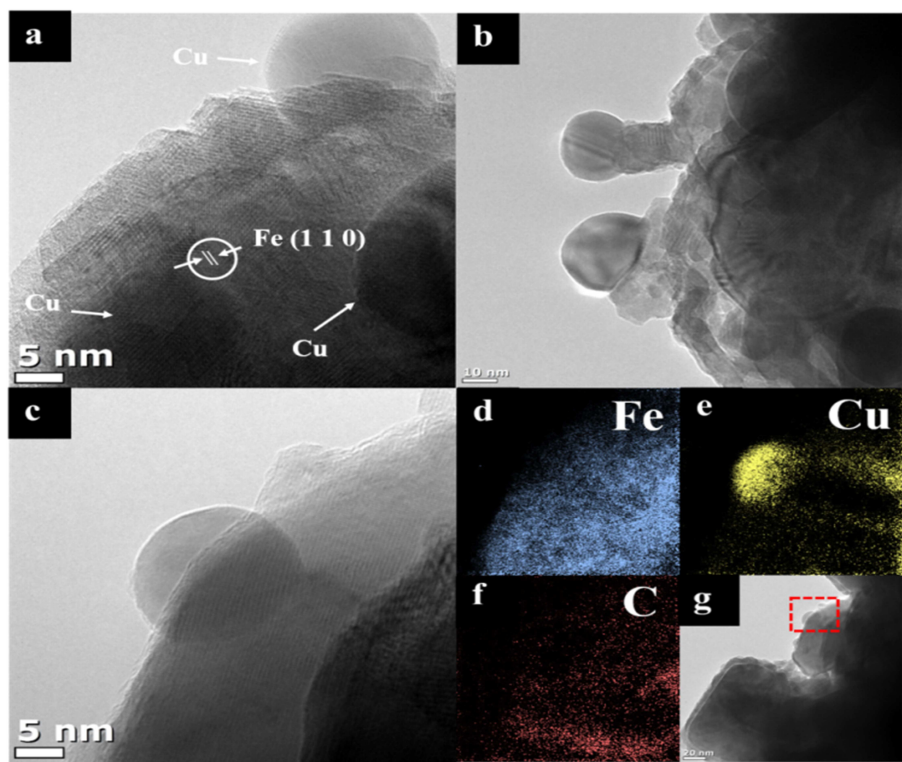
도면2



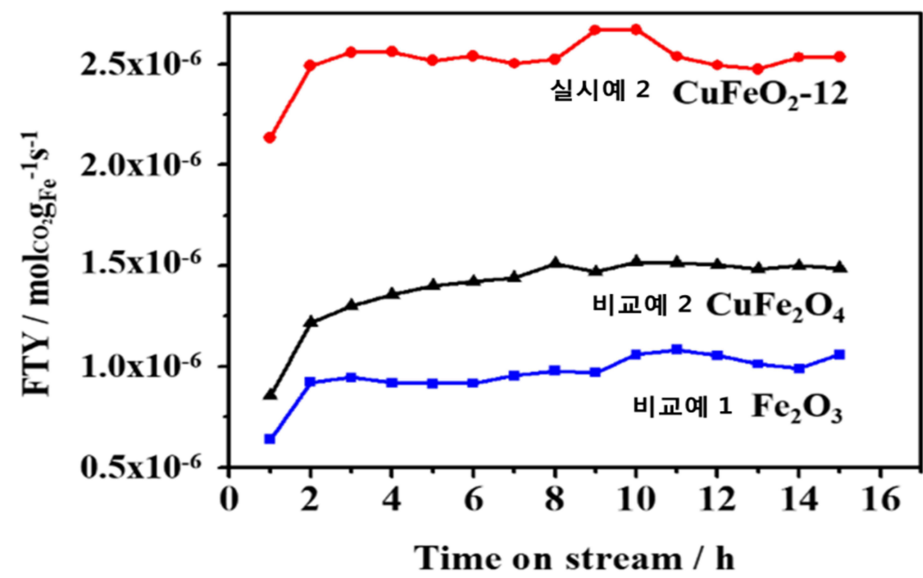
도면3



도면4



도면5



도면6

