

코발트 촉매의 환원온도 조절을 통한 CO₂ 전환 공정조한태¹, 김재훈^{1,2,3*}

¹성균관대학교 기계공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
²성균관대학교 화학공학부
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
³성균나노과학기술원
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2024년 6월 1일 투고; 2024년 7월 16일 수정본 접수; 2024년 7월 16일 채택)

CO₂ Conversion by Controlling the Reduction Temperature of Cobalt CatalystHeuntae Jo¹ and Jaehoon Kim^{1,2,3*}

¹School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University
2066, Seobu-Ro, Jangan-Gu, Suwon, Gyeong Gi-Do 16419, Republic of Korea
²School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
2066, Seobu-Ro, Jangan-Gu, Suwon, Gyeong Gi-Do 16419, Republic of Korea
³SKKU Advanced Institute of Nano Technology
2066, Seobu-Ro, Jangan-Gu, Suwon, Gyeong Gi-Do 16419, Republic of Korea

(Received for review June 1, 2024; Revision received July 16, 2024; Accepted July 16, 2024)

요 약

이 연구는 환원 온도 변화가 코발트-망간(CM) 기반 촉매의 구조와 성능에 미치는 영향을 조사하며, 이산화탄소(CO₂)의 직접 수소화 반응에서 촉매의 역할에 중점을 두고 있다. CM 촉매는 350 °C의 환원 온도에서 CO₂를 장쇄 탄화수소로 성공적으로 전환하는 것으로 관찰되었다. 이러한 효율은 촉매의 코어-셸 구조가 제공하는 최적의 조건에 기인하며, 이는 역수성가스전환(Reverse Water-Gas Shift, RWGS)과 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch, FT) 반응을 모두 효과적으로 반응한다. 그러나 환원 온도가 섭씨 600 °C까지 상승하면 이러한 효과적인 반응 과정이 방해받아 메탄으로 선택성이 전환된다. 이러한 변화는 고온에서 촉매의 표면이 과도하게 환원되어 RWGS 부위가 감소하고 결과적으로 CO 생성이 억제되기 때문에 발생한다. 이러한 연구 결과는 코발트 기반 촉매의 설계 및 최적화에서 환원 온도를 제어하는 것이 중요하다는 점을 강조하며 환원 온도조절을 통한 RWGS와 FT 반응 간의 균형 잡힌 상호 작용을 유지하는 것이 중요하다.

주제어 : 이산화탄소, 코발트, 역 수성 가스전환, 피셔-트로프쉬, 환원

Abstract : This study investigates the impact of reduction temperature on the structure and performance of cobalt-manganese (CM) based catalysts in the direct hydrogenation reaction of carbon dioxide (CO₂). It was observed that at a reduction temperature of 350 °C, these catalysts could successfully facilitate the conversion of CO₂ into long-chain hydrocarbons. This efficiency is attributed to the optimal conditions provided by the core-shell structure of the catalysts, which effectively catalyzes both the reverse water-gas shift (RWGS) and Fischer-Tropsch (FT) reactions. However, as the reduction temperature increased to 600 °C, the effectiveness of the reaction process was hindered, and there was a shift in selectivity towards methane. This shift is due to the excessive reduction of the catalyst's outer shell, which reduces the number of RWGS sites and subsequently suppresses the production of CO. These findings highlight the importance of carefully controlling the reduction temperature in the design and optimization of cobalt-based catalysts. Maintaining a balance between the RWGS and FT reactions is crucial. This emphasizes that the reduction temperature is a key factor in efficiently generating long-chain hydrocarbons from CO₂.

Keywords : CO₂, Cobalt, RWGS, FT, Reduction

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaehoonkim@skku.edu, Tel: +82-31-299-4843, Fax: +82-31-290-5889

<https://doi.org/10.7464/ksct.2024.30.3.188> pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

지난 수십 년 동안 엄청난 양의 인위적인 온실가스가 발생했으며, 그 중 이산화탄소(CO₂)는 주요 성분 중 하나이다. 이러한 온실가스의 축적은 지구 온난화, 해양 산성화, 돌이킬 수 없는 생태적 변화를 유발하고 있다[1,2]. 글로벌 조직들은 환경에 대한 이러한 악영향을 늦추기 위해 CO₂ 배출 수준을 완화하고 지속 가능한 새로운 CO₂ 감축 기술을 찾기 위해 노력하고 있다.

최근 연구에서 CO₂를 귀중한 제품의 원료로 사용하는 화학적 변환이 주목받고 있다. 축적된 CO₂ 수준을 완화하고, CO₂를 여러 산업 활동의 전구체로 재활용하고[3], 탄소 중립 에너지원을 활용할 수 있는 새로운 기회가 있다[4]. CO₂ 활용에는 전기 촉매[5,6], 광촉매[7,8], 열역학적 전환[3,9-11]과 같은 여러 경로가 있으며 이러한 경로 중 수정된 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch, FT) 반응을 이용한 열역학적 CO₂ 전환은 CO₂를 귀중한 화학 물질로 전환하는 유망한 방법으로 부상하였다. 알칼리 프로모터는 촉매 활성, 올레핀/파라핀 비율 및 제품 분포를 향상시킬 수 있다. 알칼리 프로모터는 전자를 기증하여 2π* 반결합[12]에 대한 전자 역공여를 유도하고 CO 결합을 약화시킨다.

이전 연구에서는 직접 CO₂ 수소화를 위해 코발트 기반 촉매를 사용하여 C₅₊ 21.1% 수율을 생산하였으며[13] 기존의 코발트 기반 촉매에 비해 높은 C₅₊ 수율을 나타낸다 (0 ~ 5%)[14-19]. 코발트 촉매연구에서 Co/SiO₂ 기반이나 TiO₂ 담지체 등을 사용하였으나 FT 반응과는 달리 CO₂ 직접 수소화에는 C₅₊ 장쇄탄화수소 수율이 떨어진다. 본 연구에서는 기존 촉매에 환원 온도를 변화시키며 반응시킨 후 표면 화학환경을 조사하여 메커니즘과 화학환경의 관계를 밝히고자 한다. 환원온도에 따라 표면의 코발트 산화물의 종류와 양이 변화하며 역수산화 가스 반응(Reverse Water-Gas shift, RWGS) 반응이 줄어들어 CO가 부족해지고 반응이 메탄으로 가는 것을 확인할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 촉매합성

공동 침전법을 사용하여 CM (Co 90 mol%, Mn 10 mol%)을 합성하였다. 실험적으로 원하는 양의 질산코발트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O, ≥98%, 미국 Sigma-Aldrich)와 질산망간(Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, ≥97%, 미국 Sigma-Aldrich)을 증류 및 탈이온수(DDI)에 용해하여 2 mol L⁻¹ 농도로 제조하였다(한국비바젠(주), 대한민국). 탄산암모늄 ((NH₄)₂CO₃, ≥99.5%, 미국 Sigma-Aldrich)을 2 mol L⁻¹ 농도로 DDI에 용해하여 침전제로 사용하였다. 그런 다음 용액 혼합물의 pH를 8.0±0.1로 유지하면서 25 °C에서 격렬하게 교반 하면서 40 mL의 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 및 Mn(NO₃)₂ · 4H₂O 용액과 40 mL의 (NH₄)₂CO₃ 용액을 50 mL DDI 물에 한방울씩 첨가하였다. 밀폐 병에서 6시간 동안 교반한 후, 용액을 25 °C에서 교반하지

않고 6시간 동안 숙성하였다. 그런 다음 숙성된 현탁액을 DDI 물로 4,000 rpm에서 4회 원심분리하고 여과한 후 DDI 물로 세척하고, 수집된 분말을 100 °C에서 12시간 동안 건조하였다. 마지막으로 건조된 분말을 330 °C에서 공기 흐름 조건(유속 100 mL h⁻¹)으로 3시간 동안 하소하였다. 습윤 함침법을 사용하여 CM (0.2 wt% Na)을 합성하였다. 알칼리 프로모터를 용해시킨 적정량의 DDI 용액을 상기 CM에 첨가하고 1시간 동안 교반한 후, 판 온도를 110 °C로 높여 12시간 동안 교반하고 330 °C에서 공기 흐름 조건(유량 100 mL h⁻¹)으로 3시간 동안 하소하였다.

2.2 이산화탄소 직접 수소화 반응

CO₂ 전환은 연속 고정층 반응기에서 평가하였다. 반응기 시스템에 대한 자세한 설명은 이전 논문[20]에 간략한 설명이 되어있다. 내경이 10 mm인 스테인리스강 관형 반응기에 촉매 1 g을 열 희석제로 실리카 3 g과 혼합하고(Fischer Chemicals, S/0365/60), 혼합물을 석영솜을 사용하여 반응기 중앙에 고정하였다. 촉매는 350 °C, 4.0 MPa, 2.5 °C/min⁻¹의 램핑 속도에서 6시간 동안 H₂ 50 mL/min⁻¹의 유량으로 사전 환원하였다. 촉매 사전 환원 후, 반응기의 온도를 실험적으로 원하는 온도인 270 °C로 낮추고 가스 흐름을 H₂에서 CO₂/H₂ 혼합물로 전환하였다. CO₂ 수소화 과정에서 생성물 스트림은 온도가 75 °C로 유지되는 응축기를 통과하여 액체 생성물을 수집하고, 응축되지 않은 기체 생성물 스트림은 반응기 시스템에 온라인으로 연결된 정제 가스 분석기 가스 크로마토그래프(RGA-GC, PerkinElmer Clarus 580 GC-Model Arnel 1115PPC, PerkinElmer, USA)로 분석하였다. RGA-GC 사양에 대한 자세한 설명은 다른 곳에 설명 되어있다[21]. RGA-GC를 사용하여 C1-C5 탄화수소를 정량화하고 액체 생성물은 디클로로메탄(DCM, >99.9%, 미국 시그마-알드리치)을 첨가하고 액체-액체 분리를 진행하여 수집하였다. DCM 상에 용해된 액체 탄화수소 및 일부 산소화 종과 수상에 용해된 다른 산소화 종은 각각 기체 크로마토그래피 비행시간 질량 분석법(GC-TOF/MS)과 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 분석하였다. GC 및 TOF/MS 기기는 각각 Agilent Technologies(모델 7890A, 미국)와 LECO Corporation(모델 Pegasus HT, 미국)에서 제조하였다. GC-TOF/MS 시스템에는 Rxi-5sil MS 컬럼(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, RESTEK, 미국)이 장착 되어있다. GC-TOF/MS 및 분석 조건은 이전 논문[22]에 자세히 설명 되어 있다. 액체 생성물은 Rxi-5 sil-MS 컬럼(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, RESTEK, USA)과 화염 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC 장비를 사용하여 정량화 하였다. 표준 화합물(n-데칸)을 사용하여 검량선을 구성하여 C5(액상에 남아있는)에서 C19 범위의 액체 제품을 정량하는데 유효 탄소 수(ECN) 방법을 사용하였다. 온 컬럼 주입기, FID 및 SimDis 모세관 컬럼(polymethyl siloxane, 크기 = 10 m × 0.53 mm × 1.0 μm)이 장

착된 PerkinElmer 모델 Clarus 600 GC를 사용하여 헤비 왁스를 분석하였다. SimDis 결과는 액체 제품에서 알려진 n-데칸 농도(GC-FID로 측정됨)로 보정되었다. GC-FID로 측정된 n-데칸 함량은 다른 장쇄 탄화수소(C₂₀-C₆₀)인 SimDis로 측정된 n-데칸 함량과 동일해야 한다는 가정 하에, 수상을 분석하였다. 탄화수소는 모든 테스트 촉매에 대해 탄소 몰 %(C-mol %)를 기준으로 정량화하였다. 기체 및 액체 생성물을 정량화한 후 촉매 성능 테스트에서 얻은 탄소 균형은 95% 이상이다. 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(일본, Rigaku) Cu-K α 방사선을 이용하여 5 ~ 90도 범위에서 scanning step 0.02° 및 스캔 속도 2°/분으로 측정하였다. Synchrotron XRD는 포항 가속기 연구소 9B 빔라인에서 측정하였으며, 5 ~ 90도 범위에서 scanning step 0.02°이고, X-선 파장은 1.5298 Å이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이산화탄소 직접 수소화 반응

이 연구에서는 이산화탄소 직접 전환 공정에서 코발트-망

간 (CM) 촉매를 활용하여 높은 장쇄 탄화수소의 생산 가능성을 탐구하였다. 이전 연구 결과를 바탕으로, CM 촉매의 코발트 상 변화에 따른 성능 변화를 조사하기 위해 환원 온도를 350, 450, 600 °C로 다양화하여 실험을 진행하였다. Figure 1에서 볼 수 있듯이, 350 °C에서 높은 장쇄 탄화수소 수율을 얻을 수 있었으나, 환원 온도가 450 °C로 증가함에 따라 이산화탄소 전환율이 감소하고 장쇄 탄화수소 수율이 줄어들기 시작하였다. 특히 600 °C까지 환원 온도를 올릴 경우 메탄 선택성이 급증하면서 장쇄 탄화수소는 거의 생성되지 않았다. 이산화탄소 전환율은 350 °C의 환원 온도 조건에서 약 40%였으나 600 °C에서는 약 20%로 급격히 감소하였다. 이는 높은 환원 온도가 장쇄 탄화수소 수율에 부정적인 영향을 미치는 것을 나타낸다. Figure 2의 탄화수소 생성물 분포도 분석에서도 환원 온도가 450 °C까지는 장쇄 탄화수소의 사슬 성장 확률이 비슷하게 유지되었지만, 600 °C에서는 급격히 감소하는 경향을 보여준다. Figure 3에서 보듯이 반응 전 후 촉매변화를 X선 회절 분석기(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 변화를 확인해 보았지만 MnCO₃ 결정성이 사라지는 것 외에 코발트 상에서는 큰

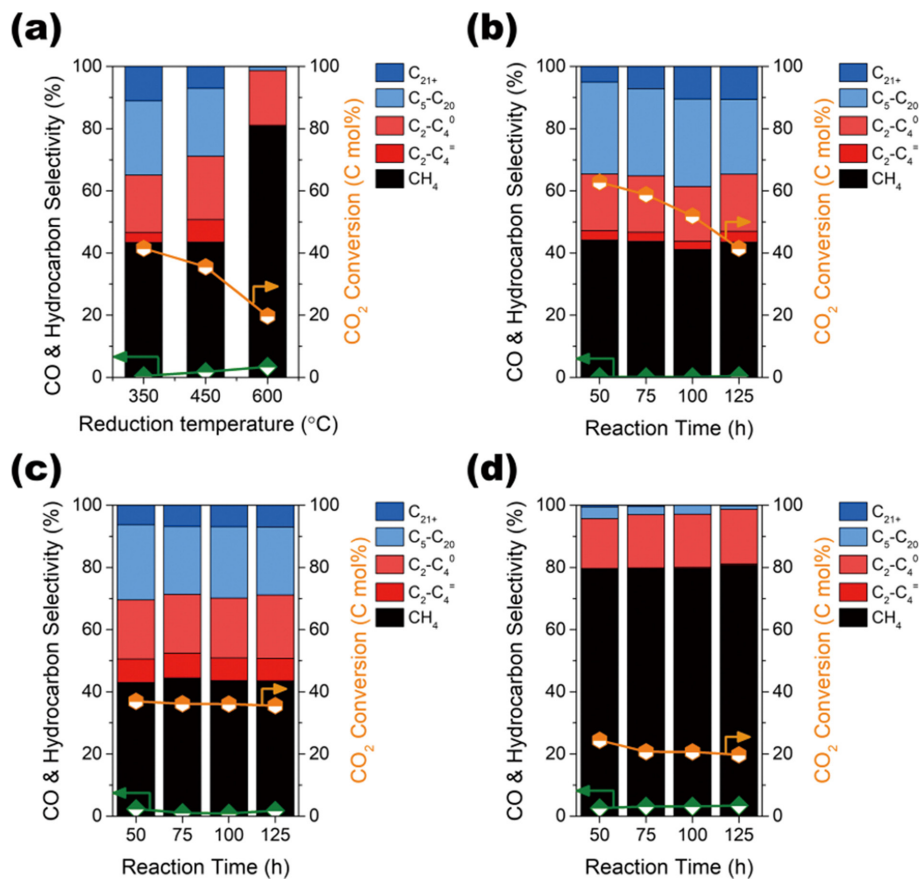


Figure 1. (a) CO₂ conversion and CO & hydrocarbon selectivity of CM (varying reduction temperature), (b) CO₂ conversion and CO & hydrocarbon selectivity of 350 °C reduced CM, (c) CO₂ conversion and CO & hydrocarbon selectivity of 450 °C reduced CM and (d) CO₂ conversion and CO & hydrocarbon selectivity of 600 °C reduced CM. Pretreatment conditions: 350, 450 and 600 °C, 4.0 MPa, H₂ flow rate of 50 mL min⁻¹ for 6 hours. Reaction conditions: 270 °C, 4.0 MPa, H₂/CO₂ = 3:1, and 4,000 mL g⁻¹ h⁻¹ (CO₂ = 1,000 mL g⁻¹ h⁻¹; H₂ = 3,000 mL g⁻¹ h⁻¹) for 125 h-on stream.

변화는 없는 것을 보여준다. 반응 후 사용한 촉매의 결정상 구조를 정확하게 확인하기 위해 Synchrotron X선 회절 분석기를 통해 촉매의 결정상 구조 변화를 관찰한 결과, 낮은 환원

온도에서는 fcc-hcp 코발트 상이 공존하며 hcp가 주된 결정상을 이루었으나, 600 °C까지 환원 온도가 증가함에 따라 hcp 상이 사라지고 fcc 상만 남게 되었다. 또한 36.6도 근처의 Co₃O₄

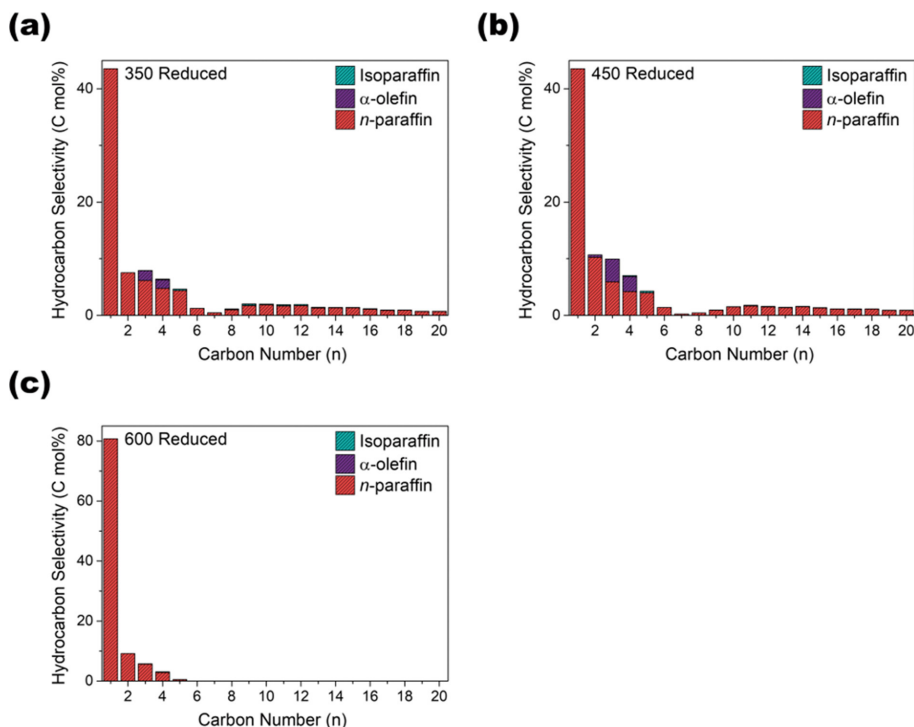


Figure 2. (a) Hydrocarbon distribution with respect to carbon number (n) of CM, detailed hydrocarbon distribution of (a) 350 °C reduced CM, (b) 450 °C reduced CM and (c) 600 °C reduced CM.

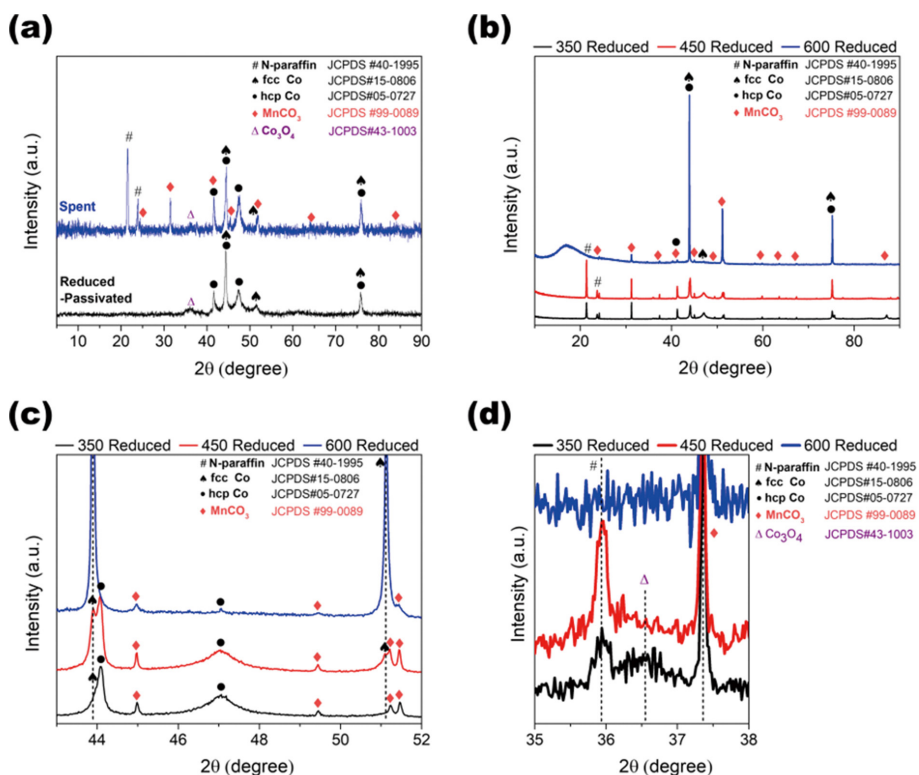


Figure 3. (a) XRD profiles with reduced and spent CM catalyst at 350 °C. (b, c and d) Synchrotron XRD profiles of spent CM with varying reduction temperature (350, 450 and 600 °C reduced CM). Calibrated wavelength = 1.5298 Å.

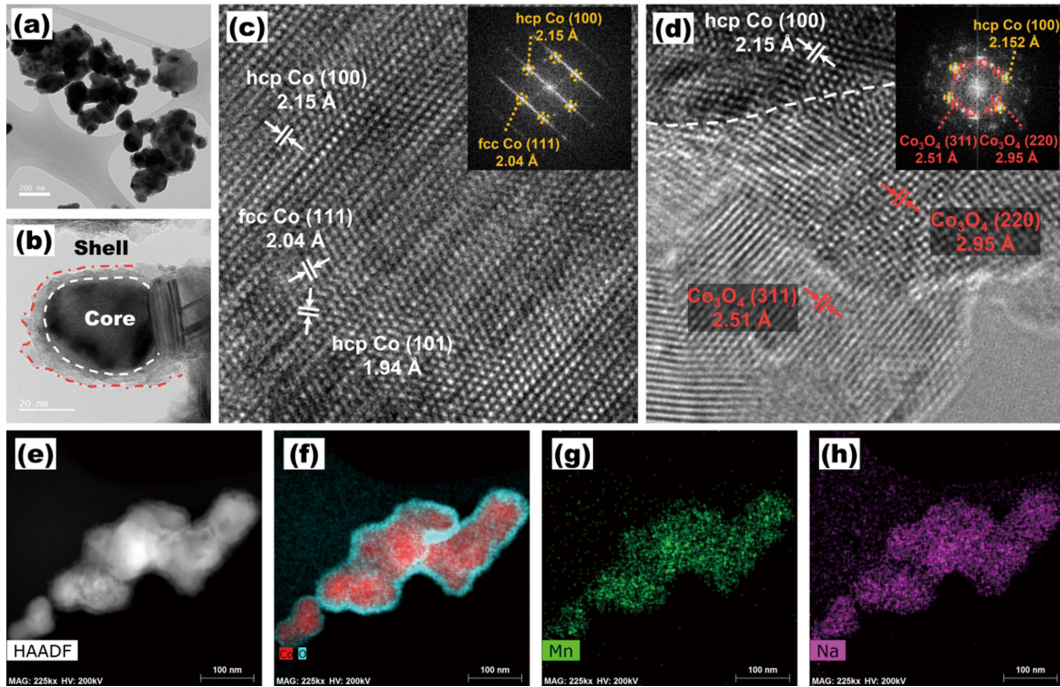


Figure 4. (a and b) HR-TEM image of spent CM with 350 °C reduction, (c) core part HR-TEM with FFT, and (d) shell part HR-TEM with FFT. (e) HAADF-STEM profiles of spent CM with 350 °C reduction. EDS mapping images of (f) Co and O, (g) Mn, and (h) Na.

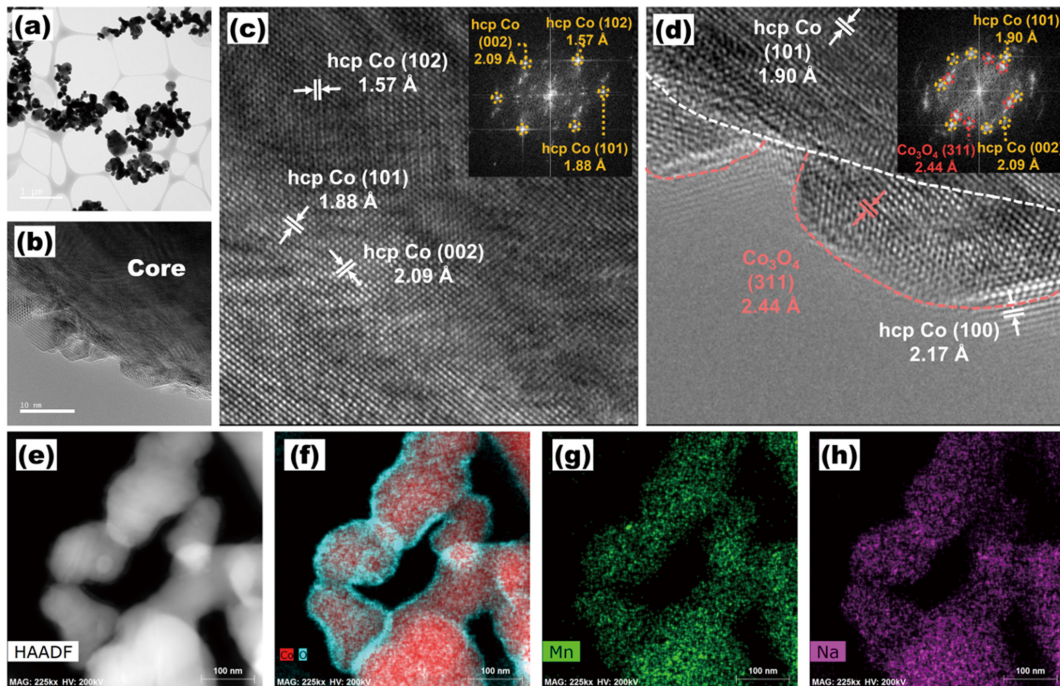


Figure 5. (a and b) HR-TEM image of spent CM with 450 °C reduction, (c) core part HR-TEM with FFT, and (d) shell part HR-TEM with FFT. (e) HAADF-STEM profiles of spent CM with 450 °C reduction. EDS mapping images of (f) Co and O, (g) Mn, and (h) Na.

(311) 결정면은 350 °C 환원 조건에서는 미세하게 존재하지만 600 °C까지 갈 경우 거의 사라지게 된다. Figure 4-6에서는 고 해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 이미지 분석을 통해, 350 °C 환원 조건에서 코어 부분에 hcp와 fcc 구조가 함께 존재하는 것을 확인

할 수 있으며 셸 부분에는 Co₃O₄가 풍부하게 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 Figure 5(f)의 에너지분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)에서도 볼 수 있듯이 Co가 풍부한 코어 부분과 산소가 많이 검출되는 셸의 형태로 나타나며, Mn과 Na는 분산이 잘 되어 뭉친 형태 없이 Co와 같은 위치에

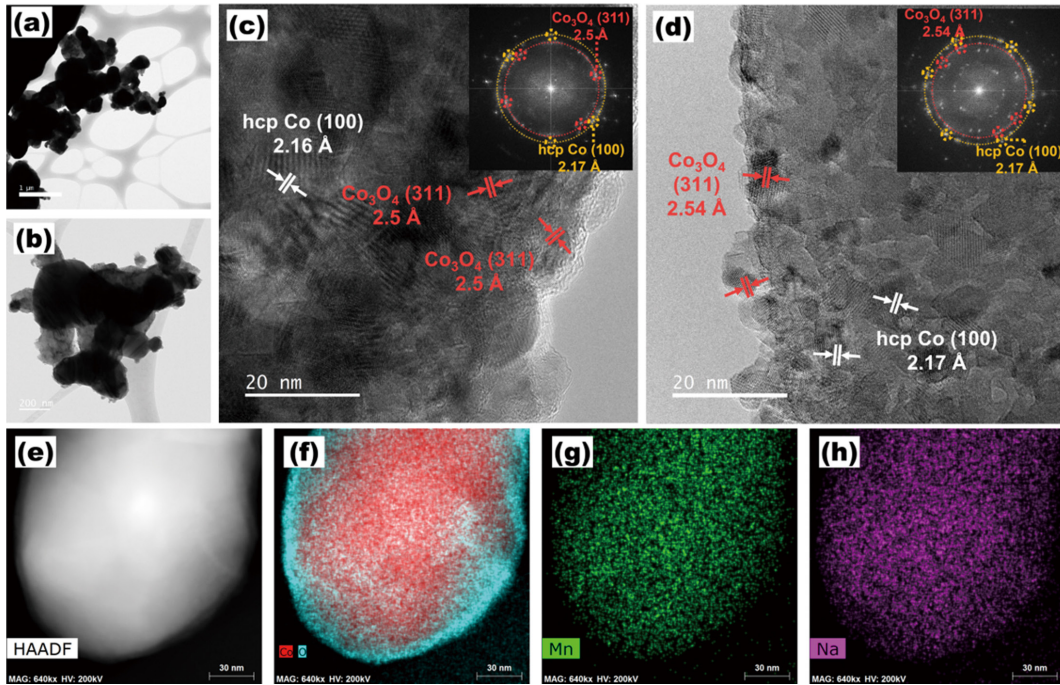


Figure 6. (a and b) HR-TEM image of spent CM with 600 °C reduction, (c) core part HR-TEM with FFT, and (d) shell part HR-TEM with FFT. (e) HAADF-STEM profiles of spent CM with 600 °C reduction. EDS mapping images of (f) Co and O, (g) Mn, and (h) Na.

잘 분포되어 있다. 450 °C까지 환원 온도를 올릴 경우 셸 부분은 아직 존재하지만 환원되어 더욱 얇아지고, 600 °C 환원 조건에서는 코어 부분이 fcc 구조로만 구성되어 있으며, 얇은 셸 부분은 매우 작은 Co₃O₄ 입자들이 얇게만 존재하여 RWGS 반응의 활성화 사이트가 감소하는 것으로 추측할 수 있다.

3.2 Discussion

이산화탄소로부터 직접 수소화 반응을 통해 장쇄 탄화수소를 생성하는 과정은 크게 두 단계로 구성된다. 첫 번째는 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 RWGS 반응이고, 두 번째는 생성된 일산화탄소를 탄화수소로 전환하는 FT 반응이다. 코발트 촉매는 이산화탄소로부터 직접 수소화 반응을 진행할 때 RWGS 반응 사이트의 부족으로 주로 메탄만을 생성하는 한계를 갖고 있지만, CM 촉매는 이를 극복할 수 있는 잠재력을 보여준다. 이 촉매의 코어-셸 구조에서 외부의 CoO_x(CoO + Co₃O₄) 구조가 RWGS 반응을 통해 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키고, 이후 코어 부분의 Co⁰ 부분에서 FT 반응이 일어나 장쇄 탄화수소를 생성할 수 있다. 환원 온도 변화와 사용한 촉매를 분석한 결과, 높은 환원 온도에서는 바깥쪽 셸 부분이 줄어들고 분리되면서 이산화탄소 반응의 RWGS 역할을 하지 못한다는 것을 확인했다. 이로 인해 기존의 코발트 기반 촉매와 같이 메탄을 생성하는 경향을 보여준다. 분석에서도 확인할 수 있듯이, 높은 환원 온도에서 셸 부분이 Co₃O₄ 형태에서 Co⁰에 가까워지는 것이 관찰된다. 이러한 촉매의 변화는 RWGS 사이트의 부족으로 이어지며, 촉매 표면의 높은 수소/탄소 비율(H/C ratio)에 따라 높은 메탄 선택성을 보여준다. 이

러한 발견은 코발트 기반 촉매의 설계 및 최적화에 중요한 시사점을 제공하며, 이산화탄소로부터 장쇄 탄화수소를 효율적으로 생산하기 위한 촉매 설계 접근 방법을 제시한다.

4. 결 론

이 연구는 코발트-망간(CM) 기반 촉매의 환원 온도 변화가 촉매의 구조와 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 환원 온도가 촉매의 성능, 특히 이산화탄소(CO₂) 직접 수소화 반응에 어떻게 영향을 미치는지에 중점을 두었는데 350 °C의 환원 온도에서는 CO₂로부터 직접 장쇄 탄화수소를 성공적으로 생성할 수 있었다. 이는 촉매의 코어-셸 구조가 RWGS 반응과 FT 반응을 효과적으로 촉진할 수 있는 최적의 조건을 제공하기 때문이다. 그러나 환원 온도가 600 °C까지 높아질 경우, 이러한 효율적인 반응 과정이 방해받고 메탄으로 선택도가 변한다. 이는 고온에서 촉매의 바깥쪽 셸 부분이 과도하게 환원되면서 RWGS 사이트가 감소하고, 결과적으로 CO의 생성이 억제되기 때문이다. 이러한 결과는 코발트 기반 촉매의 설계와 최적화 과정에서 환원 온도의 중요성을 강조한다. 즉, RWGS 반응과 FT 반응의 균형을 적절히 유지하기 위해 적절한 환원 온도를 설정하는 것이 필수적이며 이는 CO₂로부터 장쇄 탄화수소를 효율적으로 생성하는 데 있어 핵심적인 요소로 작용한다.

감 사

This study was funded by the National Research Foundation

of Korea (NRF) grant funded by the MSIT, South Korea (No. 2022R1A6A3A01087079).

References

- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lo, K., Lea, D. W., and Medina-Elizade, M., "Global Temperature Change," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 14288-14293 (2006).
- Hoegh-Guldberg, O. and Bruno, J. F., "The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems," *Science*, **328**, 1523-1528 (2010).
- Porosoff, M. D., Yan, B., and Chen, J. G., "Catalytic Reduction of CO₂ by H₂ for Synthesis of CO, Methanol and Hydrocarbons: Challenges and Opportunities," *Energy Environ. Sci.*, **9**, 62-73 (2016).
- Chu, S. and Majumdar, A., "Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future," *Nature*, **488**, 294-303 (2012).
- Qiao, J., Liu, Y., Hong, F., and Zhang, J., "A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels," *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 631-675 (2014).
- Lim, R. J., Xie, M., Sk, M. A., Lee, J.-M., Fisher, A., Wang, X., and Lim, K. H., "A Review on the Electrochemical Reduction of CO₂ in Fuel Cells, Metal Electrodes and Molecular Catalysts," *Catal. Today*, **233**, 169-180 (2014).
- Jang, Y. J., Jang, J.-W., Lee, J., Kim, J. H., Kumagai, H., Lee, J., Minegishi, T., Kubota, J., Domen, K., and Lee, J. S., "Selective CO Production by Au Coupled ZnTe/ZnO in the Photoelectrochemical CO₂ Reduction System," *Energy Environ. Sci.*, **8**, 3597-3604 (2015).
- Chang, X., Wang, T., and Gong, J., "CO₂ Photo-Reduction: Insights into CO₂ Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts," *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2177-2196 (2016).
- Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., and Song, C., "A Short Review of Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts," *RSC. Adv.*, **8**, 7651-7669 (2018).
- Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Wei, W., and Sun, Y., "A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons," *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 4580-4598 (2017).
- Yoon, W., Lee, J., and Kim, J., "Advancing the Frontier in Alkaline Promoter Performance Evaluation: Exploring Simplified Adoption Methods," *Clean Technol.*, **30**(1), 62-67 (2024).
- Johnson, G. R., Werner, S., and Bell, A. T., "An Investigation into the Effects of Mn Promotion on the Activity and Selectivity of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis: Evidence for Enhanced CO Adsorption and Dissociation," *ACS Catal.*, **5**, 5888-5903 (2015).
- Jo, H., Khan, M. K., Irshad, M., Arshad, M. W., Kim, S. K., and Kim, J., "Unraveling the Role of Cobalt in the Direct Conversion of CO₂ to High-Yield Liquid Fuels and Lube Base Oil," *Appl. Catal. B*, **305**, 121041 (2022).
- Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., and Finocchio, E., "Fischer-Tropsch Synthesis on a Co/Al₂O₃ Catalyst with CO₂ Containing Syngas," *Appl. Catal. A*, **355**, 61-68 (2009).
- Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., Davis, B. H., and Willauer, H. D., "Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO₂ to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalyst," *Energy Fuel*, **23**, 4190-4195 (2009).
- Gnanamani, M. K., Shafer, W. D., Sparks, D. E., and Davis, B. H., "Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of CO₂ Containing Syngas over Pt Promoted Co/ γ -Al₂O₃ and K-promoted Fe Catalysts," *Catal. Commun.*, **12**, 936-939 (2011).
- Owen, R. E., O'Byrne, J. P., Mattia, D., Plucinski, P., Pascu, S. I., and Jones, M. D., "Cobalt Catalysts for the Conversion of CO₂ to Light Hydrocarbons at Atmospheric Pressure," *Chem. Commun.*, **49**, 11683-11685 (2013).
- Owen, R. E., Plucinski, P., Mattia, D., Torrente-Murciano, L., Ting, V. P., and Jones, M. D., "Effect of Support of Co-Na-Mo Catalysts on the Direct Conversion of CO₂ to Hydrocarbons," *J. CO₂ Util.*, **16**, 97-103 (2016).
- Shi, Z., Yang, H., Gao, P., Li, X., Zhong, L., Wang, H., Liu, H., Wei, W., and Sun, Y., "Direct Conversion of CO₂ to Long-Chain Hydrocarbon Fuels over K-promoted CoCu/TiO₂ Catalysts," *Catal. Today*, **311**, 65-73 (2018).
- Khan, M. K., Butolia, P., Jo, H., Irshad, M., Han, D., Nam, K.-W., and Kim, J., "Selective Conversion of Carbon Dioxide into Liquid Hydrocarbons and Long-Chain α -Olefins over Fe-Amorphous AlO_x Bifunctional Catalysts," *ACS Catal.*, **10**, 10325-10338 (2020).
- Susanti, R. F., Dianningrum, L. W., Yum, T., Kim, Y., Lee, B. G., and Kim, J., "High-Yield Hydrogen Production from Glucose by Supercritical Water Gasification Without Added Catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 11677-11690 (2012).
- Khan, M. K., Insyani, R., Lee, J., Yi, M., Lee, J. W., and Kim, J., "A Non-Catalytic, Supercritical Methanol Route for Effective Deacidification of Naphthenic Acids," *Fuel*, **182**, 650-659 (2016).