



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0169051
(43) 공개일자 2022년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/04 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01) B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 38/02 (2006.01)
B01J 38/48 (2006.01) C01B 32/40 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/04 (2013.01)
B01D 53/86 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0078845

(22) 출원일자 2021년06월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 포스코

경상북도 포항시 남구 동해안로 6261(괴동동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

윤경병

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동, 서강대학교)

정용식

서울특별시 강남구 테헤란로 440

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

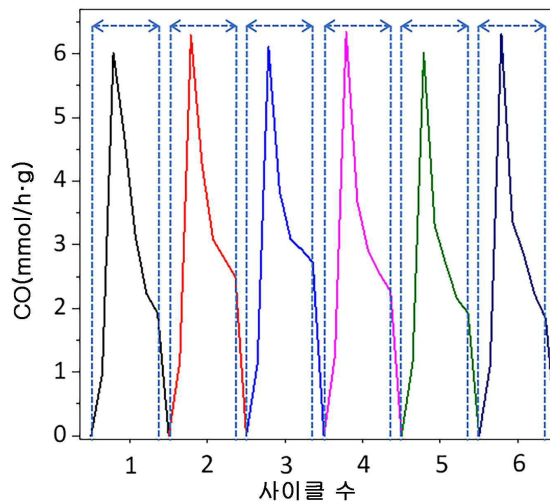
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 환원용 촉매 및 이를 사용한 이산화탄소의 환원 방법

(57) 요약

본 발명은 스테인레스 강; 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매를 제공한다. 또한, 본 발명은 스테인레스 강 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는 촉매에 이산화탄소 및 물(H₂O)이 접촉하여 이산화탄소가 환원되는 환원 단계; 및 상기 촉매를 재생하는 재생 단계를 포함하는 이산화탄소의 환원 방법을 제공한다. 본 발명에 의하면, 생산성 및 안정성이 우수하고 생성물의 부가가치가 높은 이산화탄소 환원용 촉매를 제공할 수 있으며, 상기 촉매를 사용하여 생성량이 우수하고 전체 반응 단계의 온도 변화가 비교적 적어 에너지 소비가 적은 이산화탄소의 환원 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 21/02 (2013.01)
B01J 23/28 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 38/02 (2013.01)
B01J 38/48 (2013.01)
C01B 32/40 (2017.08)
B01D 2257/504 (2013.01)

(72) 발명자

이미경

서울특별시 강남구 테헤란로 440

박성길

서울특별시 강남구 테헤란로 440

아그니 라지 코이랄라

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

응웬 후 탄

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

후사인 무하마드 사와

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

콘도가르 타스미나

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

명세서

청구범위

청구항 1

스테인레스 강; 및
알루미늄(Al) 파우더
를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 스테인레스 강은 철(Fe), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 및 이들의 산화물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 스테인레스 강은 파우더(powder), 비드(bead), 로드(rod), 와이어(wire), 튜브(tube), 메쉬(mesh), 네트(net), 거즈(gauze) 및 폼(foam)으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 형태인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 스테인레스 강은 단면의 직경이 1 내지 5000 μm 인 와이어로 형성된 메쉬(mesh) 형태인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 스테인레스 강은 메쉬 사이즈(mesh size)가 50 내지 1000 mesh인 메쉬(mesh) 형태인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 촉매는 스테인레스 강 1g 당 및 알루미늄 파우더 0.1 내지 3g을 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 파우더는 상기 스테인레스 강의 표면에 분산된, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 파우더는 입경이 1 내지 5000 μm 인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 9

스테인레스 강 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는 촉매에 이산화탄소 및 물(H_2O)이 접촉하여 이산화탄소가 환원되는 환원 단계; 및

상기 촉매를 재생하는 재생 단계

를 포함하는 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 스테인레스 강에 포함된 철(Fe), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 및 몰리브덴(Mo)이 이산화탄소의 환원 반응에 참여하는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 환원 단계는 400 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 환원 단계는 상기 촉매를 포함하는 반응기를 이산화탄소 및 수증기(H_2O)의 혼합 기체가 10 내지 1000 mL/min의 유속으로 통과하여 수행되는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 13

제9항에 있어서

상기 환원 단계로부터 일산화탄소(CO), 과산화수소(H_2O_2) 및 수소(H_2)가 생성되는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 재생 단계는 700 내지 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 재생 단계는 촉매와 물(H_2O)이 접촉하여 수행되는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

생성된 과산화수소(H_2O_2)를 포집하는 단계를 추가로 포함하는, 이산화탄소의 환원 방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 방법은 시간 당 0.5 내지 5 mmol/g의 일산화탄소를 생성하는, 이산화탄소의 환원 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 환원용 촉매 및 이산화탄소의 환원 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 생산성 및 안정성이 우수하고 생성물의 부가가치가 높은 이산화탄소 환원용 촉매 및 이산화탄소의 환원 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기 중의 이산화탄소(CO_2) 농도는 이미 1960년에 최대 허용치인 300 ppm을 넘어서 310 ppm에 도달하였고 2019년 5월엔 지금까지 관측이 시작된 이래 역사상 가장 높은 수치인 415.26 ppm에 도달하였다. 이러한 대기 중 이산화탄소 농도의 급속한 증가는 해수면의 상승을 유발하고 이로 인해 해안 저지대 국가들이 해수면 아래로 잠게 될 위험성이 있다.

[0003] 이러한 전지구적인 재앙의 발생을 예방하기 위해 1997년 11월에 채택된 교토의정서에 의하면 모든 국가가 이산화탄소 배출감축을 의무적으로 시행할 수 있도록 하였고, 2015년 12월에는 전 세계 196개국이 파리협정을 체결하였다.

[0004] 이러한 추세에 따라 이산화탄소 배출을 감축하거나 재생연료를 사용하여 배출한 이산화탄소를 다시 연료로 전환하여 재사용하는 첨단 탄소순환 기술을 많이 보유하고 있는 국가나 기업이 세계 경제에서 우위를 차지하게 될 것으로 예상된다.

[0005] 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하여 제거하기 위해 다양한 물질들이 연구되었고, 주로 CeO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 를 골격 물질로 사용하며 이를 기반으로 다양한 원소를 도핑시킨 물질들에 대한 연구가 진행되어왔으나, 촉매의 안정성이 떨어지거나 반응 공정 동안 온도를 높이고 낮추는 단계가 반복되어 시간당 생산성이 감소하는 문제점이 있다.

[0006] 특히 촉매 내부의 산소 결함(oxygen vacancy)을 야기한 후 반응을 수행하는 이산화탄소 환원용 촉매는, 촉매의 재생을 위해 1,000℃ 이상의 고온이 필요하며, 고온에서 촉매의 표면에 소결현상(sintering)이 일어나 촉매 활성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[0007] 또한, 공정에 필요한 에너지 소비량에 비해 이산화탄소 환원 공정으로부터 생성되는 산소의 양이 적어, 생성물의 양 및 생성물의 부가가치 측면에서 비경제적이다. 따라서, 산소 결함에 의존하지 않고, 단위무게당 생성되는 생성물의 양 및 생성물의 부가가치가 우수한 촉매의 개발이 필요한 시점이다.

[0008] 한편, 일본 공개특허공보 2021-045726호는 이산화탄소로 일산화탄소를 제조하기 위해 사용되는 스테인리스 강으

로 구성된 반응부와 상기 반응부를 가열하는 가열부를 구비한 장치를 개시하고 있으나, 촉매를 재생하는 구성은 개시하고 있지 않다.

[0009] 이에 촉매의 재생이 가능하고, 이산화탄소 환원 및 촉매 재생 단계가 수행되는 온도 차이가 적어 생산성이 높으며, 가격이 저렴하고 성능이 우수한 촉매가 제공되는 경우, 관련 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 한 측면은 생산성 및 안정성이 우수하고 생성물의 부가가치가 높은 이산화탄소 환원용 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 생성량이 우수하고 전체 반응 단계의 온도 변화가 비교적 적어 에너지 소비가 적은 이산화탄소의 환원 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 견지에 의하면, 스테인레스 강; 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매가 제공된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일 견지에 의하면, 스테인레스 강 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는 촉매에 이산화탄소 및 물(H₂O)이 접촉하여 이산화탄소가 환원되는 환원 단계; 및 상기 촉매를 재생하는 재생 단계를 포함하는 이산화탄소의 환원 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 스테인레스 강 및 상기 스테인레스 강의 표면에 분산된 알루미늄 파우더를 포함하는, 생산성 및 안정성이 우수하고 생성물의 부가가치가 높은 이산화탄소 환원용 촉매를 제공할 수 있으며, 상기 촉매를 사용하여 이산화탄소를 환원하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 촉매를 사용하여 이산화탄소의 환원 반응을 수행하는 반응 장치의 예시를 모식도로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 촉매를 약 130회 이상 반복 사용 시 일산화탄소의 생성량을 측정하여 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 촉매 반복 사용 시 촉매 단위 무게 당 시간에 따른 일산화탄소, 수소 및 과산화수소의 수율을 측정하여 나타낸 것으로 사이클 수가 증가하는 동안 촉매의 활성이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

도 4는 본 발명의 방법에 따라 스테인레스 강 0.1g 및 알루미늄(Al) 파우더 0.04g을 포함하는 촉매를 사용하여 6회 반복 사용하는 동안 일산화탄소의 생성량을 측정하여 나타낸 것이다. 이산화탄소의 생성량이 일정하게 유지되므로 이로부터 촉매 활성이 유지되는 것을 알 수 있다.

도 5은 물 없이 건조한 이산화탄소를 반응기에 주입하여 스테인레스 강 0.1g 및 알루미늄(Al) 파우더 0.04g을 포함하는 촉매를 사용하여 5회 반복 사용하는 동안 일산화탄소의 생성량을 측정하여 나타낸 것이다. 이산화탄소의 생성량이 감소하는 것으로부터 촉매 활성이 감소하는 것을 알 수 있다.

도 6은 본 발명의 방법에 따라 700℃에서 반응 단계, 950℃에서 재생 단계를 수행한 후 촉매에 포함된 알루미늄(Al), 철(Fe), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)의 XPS 스펙트럼(도 6a 내지 6d) 및 X-선 회절 패턴(도 6e 내지 6h)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0017] 본 발명에 의하면, 이산화탄소를 환원하여 일산화탄소를 제조할 수 있는 촉매가 제공된다. 즉, 본 발명에 의하

면 스테인레스 강 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는 촉매를 사용하여 이산화탄소를 환원시킬 수 있다.

- [0018] 보다 상세하게, 본 발명의 스테인레스 강은 철(Fe), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo) 및 이들의 산화물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 스테인레스 강은 파우더(powder), 비드(bead), 로드(rod), 와이어(wire), 튜브(tube), 메쉬(mesh), 네트(net), 거즈(gauze), 폼(foam)으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 형태일 수 있고, 바람직하게는 메쉬 형태의 스테인레스 강일 수 있다.
- [0020] 상기 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강은 단면의 직경이 1 내지 5000 μm , 바람직하게는 단면의 직경이 20 내지 80 μm 인 와이어로 형성된 것일 수 있다. 와이어의 단면의 직경이 1 μm 미만인 경우 촉매 성능이 증가하지 않으므로 비경제적이고, 5000 μm 초과인 경우 표면적이 감소하는 문제가 있다.
- [0021] 또한, 상기 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강은 메쉬 사이즈(mesh size)가 50 내지 1000 mesh 일 수 있고, 보다 바람직하게는 100 내지 500 mesh 일 수 있다. 메쉬 사이즈는 가로 1인치, 세로 1인치 공간 내에 있는 망 눈의 개수를 의미한다. 즉, 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강을 형성하는 와이어가 가늘수록 메쉬 사이즈가 증가하고, 이는 망의 구멍이 더 촘촘해지는 것을 의미한다. 메쉬 사이즈가 50 mesh 이하인 경우 표면적이 감소하는 문제가 있고, 1000 mesh 이상인 경우 비경제적이다.
- [0022] 본 발명의 상기 스테인레스 강은 시판되는 스테인레스 강을 구매하여 사용할 수 있고, 예를 들어, SUS-316 와이어로 짠 SS-316 메쉬(316 stainless steel wire mesh, Anping Shengxiu wire mesh product, Ltd.) 또는 SUS-304 와이어로 짠 SS-304 거즈(304 stainless steel wire mesh, Thermo Fisher Scientific)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0023] 상기 알루미늄(Al) 파우더는 분말 형태의 알루미늄을 의미하는 것으로, 상기 촉매는 스테인레스 강 1g 당 알루미늄 파우더 0.1 내지 3g을 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.3g 내지 0.5g 포함할 수 있다. 스테인레스 강 1g 당 알루미늄 파우더가 0.1g 미만인 경우 알루미늄 파우더가 스테인레스 와이어들과 고르게 반응하지 못해 생성물의 생성 속도가 저하되는 문제가 있고, 3g 초과인 경우 촉매의 생산성이 더 높아지지 않으므로 비경제적이다.
- [0024] 본 발명의 알루미늄 파우더는 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강의 표면에 분산될 수 있다. 예를 들어, 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강을 관 형태로 말아 넣은 반응기 내부에 알루미늄 파우더를 첨가할 수 있고, 절단한 메쉬(mesh) 형태의 스테인레스 강에 알루미늄 파우더를 첨가할 수 있으나, 스테인레스 강의 표면에 알루미늄 파우더가 고르게 분산될 수 있는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 알루미늄 파우더는 입경이 1 내지 5000 μm , 바람직하게는 10 내지 200 μm 일 수 있고, 입경이 1 μm 미만이면 알루미늄 파우더가 쉽게 자가발화하는 문제가 있고, 5000 μm 초과이면 초기 반응 속도가 느린 문제가 있다.
- [0026] 또한 본 발명은 촉매를 사용하여 이산화탄소를 환원하는 방법을 제공한다. 구체적으로, 스테인레스 강 및 알루미늄(Al) 파우더를 포함하는 촉매에 이산화탄소 및 물(H_2O)이 접촉하여 이산화탄소가 환원되는 환원 단계 및 상기 촉매를 재생하는 재생 단계를 포함하는 이산화탄소의 환원 방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명에 의하면 상기 환원 단계는 400 내지 900 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 650 내지 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 400 $^{\circ}\text{C}$ 미만에서는 반응의 진행이 느려지고, 900 $^{\circ}\text{C}$ 초과하는 경우 비경제적이다.
- [0028] 또한, 상기 재생 단계는 700 내지 1150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 900 내지 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 700 $^{\circ}\text{C}$ 미만에서는 촉매의 재생이 느려 생산성이 떨어지고, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 초과하는 경우 고온을 유지하기 위해 비용이 소모되므로 비경제적이다.
- [0029] 따라서, 본 발명은 700 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 온도가 유지되는 경우 추가적인 온도 변화 없이도 환원 단계 및 재생 단계가 수행될 수 있다. 나아가, 태양열 또는 발전소 등에서 배출되는 폐열을 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0030] 본 발명의 환원 단계로부터 일산화탄소(CO), 과산화수소(H_2O_2) 및 수소(H_2)가 생성될 수 있고, 이산화탄소가 환원되면서 상기 스테인레스 강에 포함된 성분 중 이산화탄소의 환원 반응에 참여하는 금속 및 상기 알루미늄 파우더가 산화될 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 스테인레스 강에 포함된 성분 중 이산화탄소의 환원 반응에 참여하는 금속은 철(Fe), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로, 스테인레스 강에서 Fe_3O_4 , Ni 및 MoO_2 형태로 존재할 수 있고, 이산화탄소가 환원될 때 Fe_2O_3 , NiO, MoO_3 로 산화될 수 있으며, 알루미늄(Al)은 Al_2O_3 으로 산화될 수 있다.

- [0032] 이하, 본 발명의 메커니즘을 예시적인 반응식으로 나타낼 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 $MO_{(x-n)}$ 는 Al, Fe_3O_4 , Ni 및 MoO_2 를 의미하고 MO_x 는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO 및 MoO_3 를 의미한다.
- [0034] 본 발명의 환원 단계에서 이산화탄소가 촉매($MO_{(x-n)}$)와 접촉하여 환원되면서 일산화탄소(CO)를 생성할 수 있고 (식 1), 산화되어 활성이 저하된 촉매(MO_x)를 물이 재생시켜 과산화수소(H_2O_2)를 생성할 수 있다(식 2).
- [0035] 식 1: $MO_{(x-n)} + n CO_2 \rightarrow MO_x + n CO$
- [0036] 식 2: $MO_x + n H_2O \rightarrow MO_{(x-n)} + n H_2O_2$
- [0037] 또한, 물은 촉매($MO_{(x-n)}$)와 반응하여 일정량의 수소(H_2)를 생성할 수 있고(식 3), 생성된 수소는 다시 촉매(MO_x)와 반응하여 물을 생성할 수 있다(식 4).
- [0038] 식 3: $MO_{(x-n)} + n H_2O \rightarrow MO_x + n H_2$
- [0039] 식 4: $MO_x + n H_2 \rightarrow MO_{(x-n)} + n H_2O$
- [0040] 따라서, 상기 식 3 및 4로부터 하기 식 5와 같은 가역반응이 수행되는 것을 알 수 있다.
- [0041] 식 5: $MO_{(x-n)} + n H_2O \leftrightarrow MO_x + n H_2$
- [0042] 나아가, 상기 식 1 및 2로부터 본 발명의 환원 방법에 의해 하기 식 6과 같이 이산화탄소 및 물로부터 일산화탄소 및 과산화수소를 생성하는 반응이 수행되는 것을 알 수 있다.
- [0043] 식 6: $CO_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2O_2$
- [0044] 상기 과산화수소는 연료전지의 원료로 사용될 수 있는 고부가가치 기체에 해당하고, 비점이 물보다 높아 보관 및 수송이 용이하므로, 본 발명은 생성된 과산화수소를 포집하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 접촉 단계는 상기 촉매를 포함하는 반응기를 이산화탄소 및 수증기(H_2O)의 혼합 기체가 30 내지 120 mL/min, 바람직하게는 50 내지 100 mL/min의 유속으로 통과하여 수행되는 것일 수 있다. 유속이 30mL/min 미만인 경우 시간당 이산화탄소가 환원되는 양이 감소하여 생산성이 떨어지는 문제가 있고, 120mL/min 초과인 경우 유속의 증가량에 비해 이산화탄소의 환원량이 증가하지 않는 문제가 있다.
- [0046] 한편, 본 발명의 방법은 시간 당 0.5 내지 5 mmol/g의 일산화탄소를 생성할 수 있다. 본 발명은 환원 단계 및 재생 단계가 700 내지 950℃ 온도 범위 내에서 수행될 수 있으므로, 비교적 반응 온도 변화가 적어 에너지 소모가 적고, 온도를 조절하기 위해 반응 진행에 영향을 끼치지 않으므로 시간 당 생산성이 우수한 장점이 있다.
- [0047] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예

[0050] 1. 촉매 반응 분석

- [0051] 도 1에 개시된 것과 같은 반응 장치를 사용하여, 이산화탄소의 환원 반응을 수행하였다.
- [0052] SS-316 스테인레스 메쉬(316 stainless steel wire mesh, Anping Shengxiu wire mesh product, Ltd.) 1g을 석영관 내에 튜브 형태로 말아 넣고 스테인레스 메쉬와 석영관 사이에 세라믹 울을 넣어 충전시킨 후, 알루미늄 파우더 0.4g를 스테인레스 메쉬 표면에 분산시켰다. 반응온도를 750℃로 상승시킨 후 이산화탄소 및 수증기를 혼합한 기체를 석영관 반응기 내로 50mL/min의 속도로 주입시키고, 반응기를 통과한 기체를 0.1 mM 과망간산칼륨($KMnO_4$) 및 1.0M 황산(H_2SO_4)의 혼합 용액에 통과시켰다.
- [0053] 이후 가스크로마토그래피(YL 6500GC, 영린사)를 사용하여 생성된 일산화탄소와 수소의 양을 정량하고 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Kratos Axis Ultra XPS)를 사용하여 촉매 성분의 산화 상태를 분석하여 도 6에

나타내었다.

[0054] 이를 통해, SS-316 스테인레스 메쉬의 성분 중 Fe_3O_4 , Ni, Al 및 MoO_2 이 촉매 반응에 참여하여 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MoO_3 로 산화되고, 일산화탄소, 수소 및 과산화수소가 생성되는 것을 확인하였다.

[0056] 2. 촉매 성능 평가

[0057] 상기 1과 동일한 방법으로 제조한 촉매를 사용하여 이산화탄소 환원 반응을 130회 이상 수행하고, 일산화탄소의 생성량을 측정하여 도 2에 나타내고, 촉매 단위 무게 당 시간에 따른 일산화탄소, 수소 및 과산화수소의 생성량을 도 3에 나타냈다.

[0058] 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매는 반응 초기 이후 촉매 성능이 저하되지 않고 130회 이상 일정하게 유지되는 것을 확인하였고, 도 3에 나타낸 바와 같이, 일산화탄소, 수소 및 과산화수소의 수율 또한 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

[0060] 3. 시간 당 일산화탄소 생성량 평가

[0061] SS-304 거즈(304 stainless steel wire mesh, Thermo Fisher Scientific) 0.1g 및 알루미늄 파우더 0.04g을 사용하고, 이산화탄소 및 수증기를 혼합한 기체를 석영관 반응기 내로 100mL/min의 속도로 주입시킨 것을 제외하고 상기 1과 동일한 방법으로 이산화탄소의 환원 반응을 수행하고, 시간 당 일산화탄소의 생성량을 측정하여 도 4에 나타내었다.

[0062] 그 결과, 도 4에 나타낸 바와 같이, 시간 당 3mmol/g의 일산화탄소가 생성되는 것을 확인하였다.

[0064] 비교예

[0065] 4. 건조 상태에서의 시간 당 일산화탄소 생성량 평가

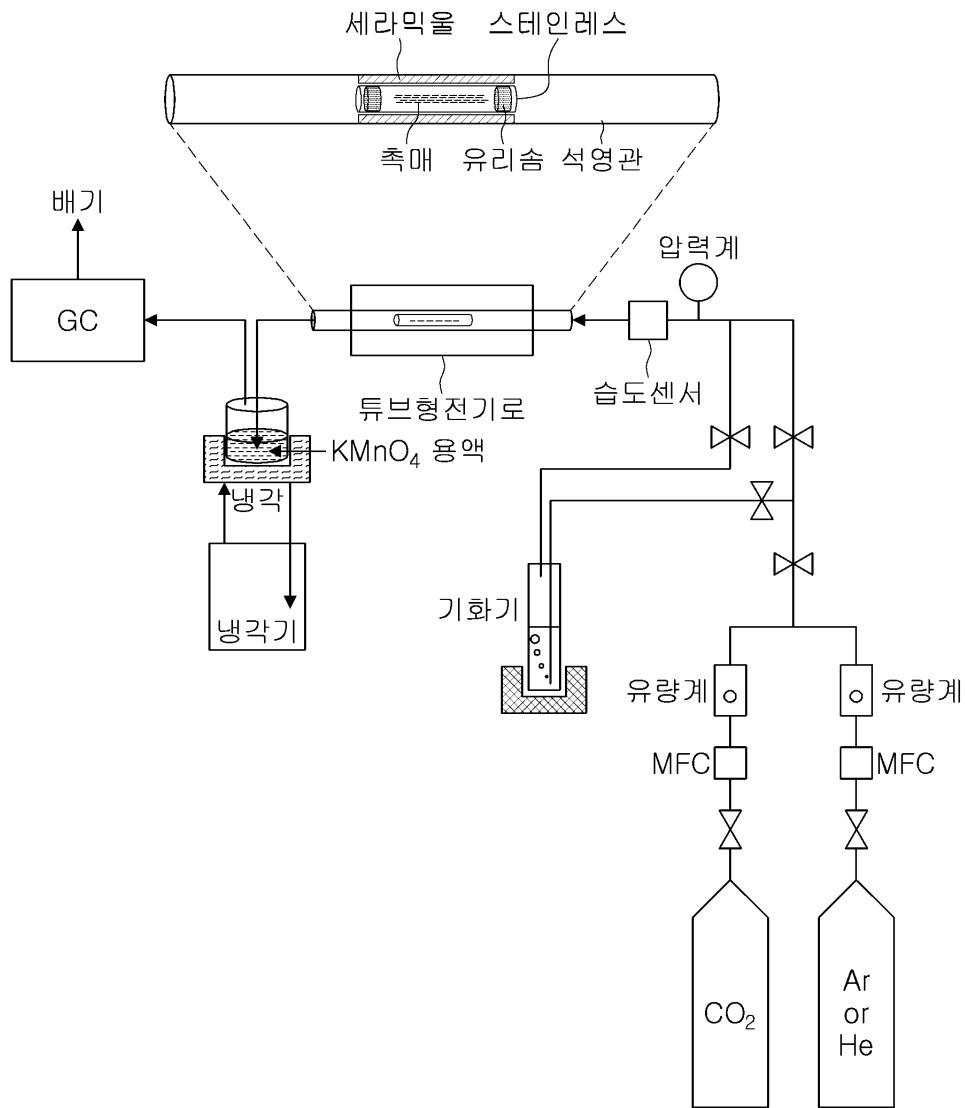
[0066] 수증기를 혼합하지 않은 것을 제외하고 상기 3과 동일한 방법으로 이산화탄소의 환원 반응을 수행하고, 시간 당 일산화탄소의 생성량을 측정하여 도 5에 나타내었다.

[0067] 그 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, 약 시간 당 1.5mmol/g의 일산화탄소가 생성되었으며, 반응을 반복 수행함에 따라 일산화탄소의 생성량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 촉매의 재생에 물이 필수적인 것을 알 수 있다.

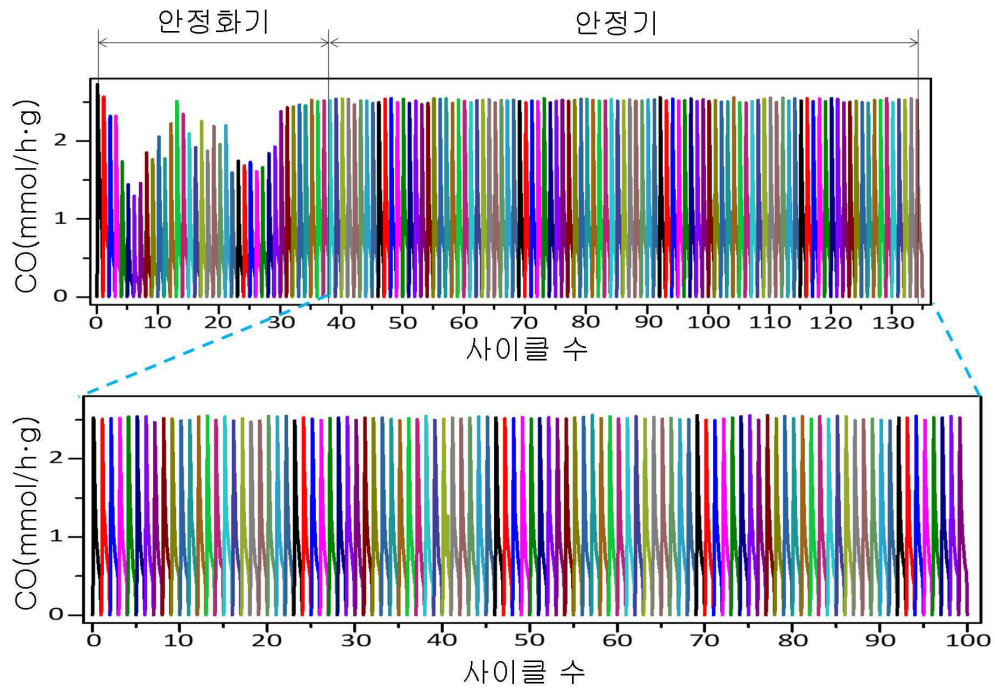
[0069] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면

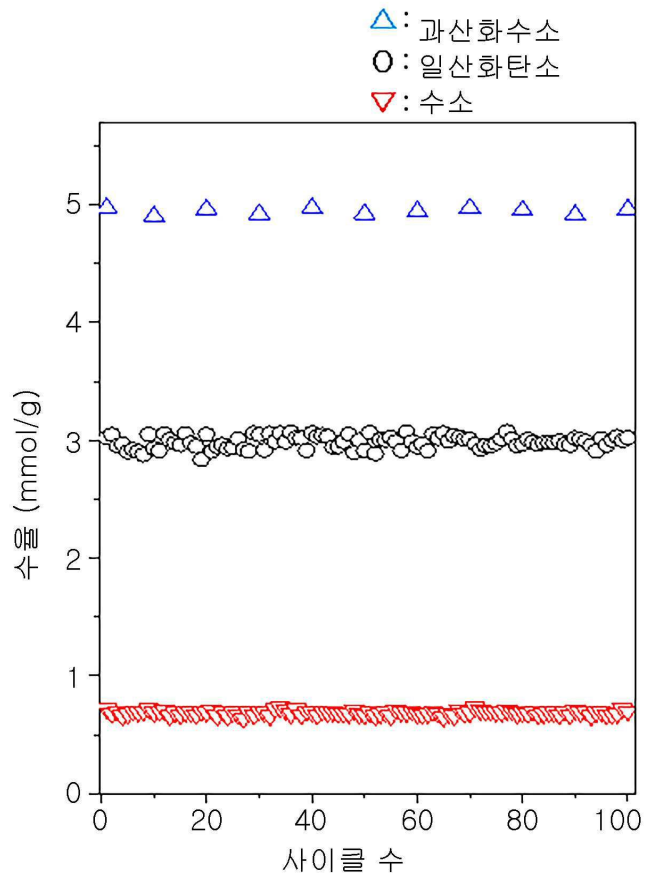
도면1



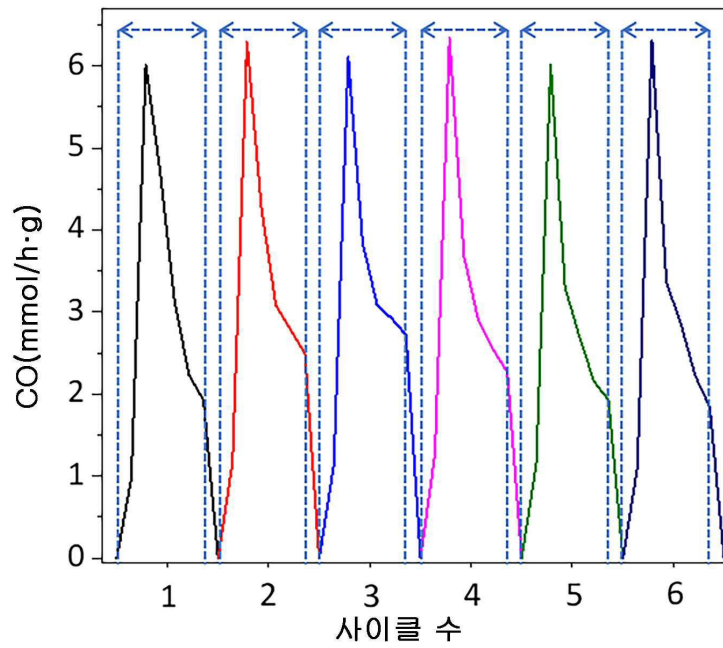
도면2



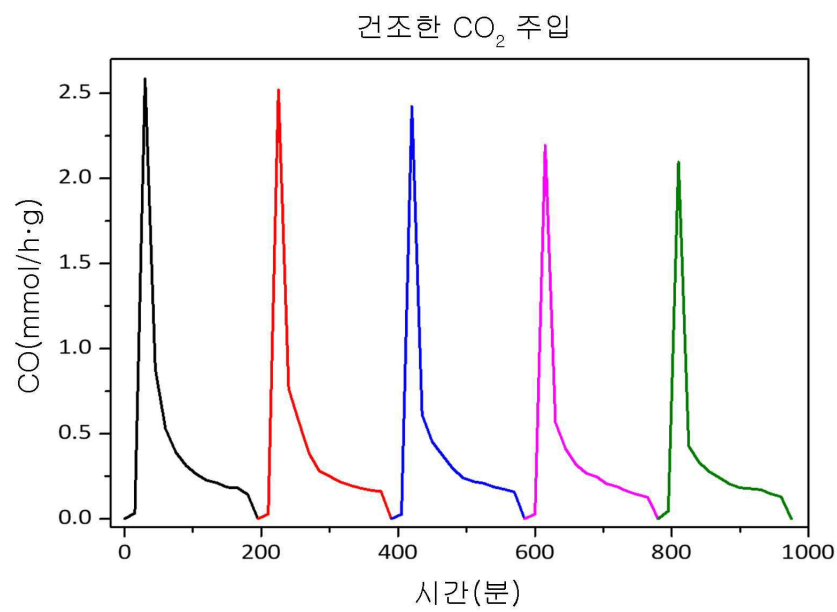
도면3



도면4



도면5



도면6

