

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 4 월 30 일 (30.04.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/085875 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/00 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/014218

(22) 국제출원일:

2019 년 10 월 25 일 (25.10.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0128370 2018 년 10 월 25 일 (25.10.2018) KR

(71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 61186 광주시 북구 용봉로 77 (용봉동), Gwangju (KR).

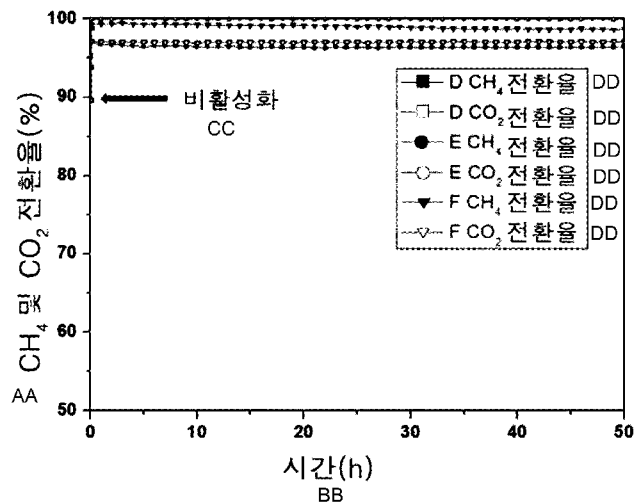
(72) 발명자: 고창현 (KO, Changhyun); 35247 대전시 서구 둔산북로 160, 5동 706호(둔산동, 한마루아파트), Daejeon (KR). 전지윤 (JEON, Jiyeon); 50004 경상남도 함양군 서하면 봉진길 26-14, Gyeongsangnam-do (KR). 김영지 (KIM, Yongji); 61186 광주시 북구 용봉로 77 전남대학교 생활관 9C동, Gwangju (KR). 조은경 (CHO, Eunyoung); 61139 광주시 북구 각화대로 33, 3동 1502호(각화동, 금호타운), Gwangju (KR).

(74) 대리인: 오위환 (OH, Wihwan); 06542 서울시 서초구 강남대로79길 59, 4층 (반포동, 새로나빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,

(54) Title: PEROVSKITE METAL OXIDE CATALYST FOR REFORMING HIGH-NI-CONTAINING HYDROCARBON AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고니켈 함유 탄화수소 개질반응용 페로브스카이트 금속산화물 촉매 및 이의 제조방법



AA ... CH4 and CO2 conversion rates (%)

BB ... Time (h)

CC ... Non-activated

DD ... Conversion rate

(57) Abstract: The present invention relates to a perovskite metal oxide catalyst for a methane dry reforming reaction for suppressing coke deposition according to an increase in nickel content and a preparation method therefor and, more specifically, to a perovskite metal oxide (SrTiO₃) catalyst in which Ti is substituted with Ni and Sr is substituted with Y, thereby being capable of suppressing coke deposition and improving stability, and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈 함유량 증가에 따른 탄소 침적을 억제하기 위한 메탄 건식개질반응용 페로브스카이트 금속산화물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페로브스카이트 금속산화물 촉매(SrTiO₃)의 Ti를 Ni로 치환하고, Sr을 Y로 치환하여 탄소 침적 억제 및 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 고니켈 함유 탄화수소 개질반응용 페로브스카이트 금속산화물 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 페로브스카이트 금속산화물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 SrTiO_3 계 페로브스카이트 금속 산화물내 티타늄과 스트론튬 중 일부를 니켈과 이트륨으로 각각 치환한 탄화수소 개질용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 탄화수소는 탄소의 개수가 4개 이하의 화합물을 의미하며, 메테인, 에테인, 에텐, 프로페인, 프로필렌, 부테인, 부타디엔, 아이소부테인 등이 있다.

배경기술

- [2] 탄화수소의 개질 반응, 특히 메탄(CH_4)을 이용해서 수소(H_2)와 일산화탄소(CO)가 혼합된 합성가스(synthetic gas)를 생산하는 메탄개질반응은 사용되는 산화제에 따라서 분류할 수 있다.
- [3] 첫 번째 메탄개질반응은 수증기(H_2O , steam)를 산화제로 사용하는 수증기 메탄 개질반응(Steam Methane Reforming, SMR)으로, 가장 널리 보급되어있다. 반응식은 아래 반응식 1과 같으며 매우 큰 흡열반응이므로, 반응을 유지하기 위해서는 계속적으로 열이 공급되어야 하므로 반응기의 설계에 제약이 있다.
- [4] [반응식 1]
- [5] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} \Delta H_{1173} = 225.7 \text{ kJ/mol}$
- [6] 수증기 메탄 개질반응에서는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등이 단독 또는 혼합되어 첨가된 알루미늄 지지체에 활성점인 금속상태의 니켈이 담지된 촉매를 사용한다. 상기 촉매가 장시간 활성을 유지하기 위해서는 탄소침적(coke deposition)이 억제되어야 하므로 위의 반응식 1과 달리 CH_4 에 비해서 과량의 수증기를 공급해서($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=3$) 상업운전을 실시한다. 이미 많은 상용화 공정들이 산업전반에서 널리 사용되고 있다. 하지만 과량의 수증기를 공급해야 하므로 SMR 공정은 에너지 효율에서 문제점을 내포하고 있다. SMR 공정을 통해서 생성된 고온의 steam을 효과적으로 이용하지 못할 경우, 수소생산을 위한 에너지 효율(HHV, high heating value)이 70% 이하로 낮아질 수 있으며, 이 경우 CH_4 을 직접 연소해서 사용하는 방식에 비해서 에너지 효율 관점에서 이득이 없다. 따라서, 현재까지 SMR 공정은 주변에서 고온의 steam을 이용할 수 있는 정유/석유화학단지 내부에 설치되어 있다. 향후 SMR 공정을 바탕으로 독립적인 수소충전소들을 널리 보급하기 위해서는 기존 상용촉매의 획기적인 개선을 통한 과량의 수증기 공급을 줄이거나 SMR 공정 전반적으로 열효율 향상을 위해서 노력해야 한다.
- [7] 두 번째 메탄개질반응은 산소(O_2)를 산화제로 사용하는

부분산화개질반응(Partial Oxidation of Metahne, POM)이다. 반응식은 아래 반응식 2와 같다.

[8] [반응식 2]

[9] $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} \Delta H_{1173} = -23.1 \text{ kJ/mol}$

[10] 부분산화개질반응(Partial Oxidation of Metahne, POM)은 산소를 산화제로 사용하므로 약한 발열반응이다. 따라서 반응을 유지하기 위한 열 공급은 SMR 반응에 비해서 제약이 덜 하다. 생성물을 보면 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 의 비율을 지닌 합성가스가 생산되므로 탄화수소 생성반응인 피셔-트로프슈 합성(Fischer Tropsch Synthesis) 반응에 적합하다. 하지만 장시간 운전에 의해서 촉매의 합성가스에 대한 선택성이 떨어지면 완전연소반응($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)이 일어나 폭발의 가능성이 있어 안정성에 대한 문제가 있다. 이 때문에 상용화를 위해서는 촉매의 선택성, 장시간 안정성에 대한 확인이 필요하다. 따라서 촉매 없이 고온에서 부분산화반응을 일으키는 자기열형 개질(autothermal reforming, ATR)에 대해 상용화를 고려하기도 한다. 촉매를 이용한 부분산화개질반응이 상용화되기 위해서는 안정적이고 선택도가 높은 촉매의 개발이 절실히 필요하다.

[11] 세 번째 메탄개질반응은 이산화탄소(CO_2)를 산화제로 사용하는 건식개질반응(Dry Reforming of Methane, DRM)이며, 반응식은 아래 반응식 3과 같다.

[12] [반응식 3]

[13] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO} \Delta H_{1173} = 258.8 \text{ kJ/mol}$

[14] 탄화수소의 건식 개질 반응(Dry Reforming)은 이산화탄소(CO_2)를 산화제로 사용하는 매우 강한 흡열반응이다. 산화제로 매우 안정한 CO_2 를 공급하므로 공정의 안정성은 매우 높으나, SMR 반응과 같이 흡열반응이므로 외부에서 효과적으로 열을 공급해야 하기 때문에 반응기 설계에서 제약이 있다. SMR 반응기가 상용화되어 있으므로 DRM 반응기의 상용화에는 큰 어려움이 없을 것으로 판단된다. 하지만 DRM 반응이 아직 상용화되지 않은 것은 DRM 반응용 촉매가 아직 개발되지 않았기 때문이다. 즉 DRM 반응의 가장 큰 문제점은 촉매의 낮은 합성가스 선택성에 의한 탄소침적이다. DRM 반응을 진행하면 촉매 표면에 탄소 침적이 매우 심하게 일어나므로 촉매의 수명이 매우 짧아진다.

[15] 본 발명의 동일 발명자에 의해 출원된 특허(출원번호 제10-2017-0119442호)에 의하면, 페로브스카이트 구조의 금속산화물 SrTiO_3 에 Ni^{2+} 을 Ti^{4+} 대신에 5% 미만으로 치환시키면 SrTiO_3 격자 구조 내부에 Ni^{2+} 이 치환되어있고, DRM 반응에 촉매로 사용할 경우 탄소 침적없이 반응이 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다. 페로브스카이트 SrTiO_3 의 격자 구조에 치환된 Ni^{2+} 이 DRM 반응의 활성점이다.

[16] 그러나, Ni^{2+} 을 Ti^{4+} 대신에 5% 이상 치환시킬 경우 SrTiO_3 격자 구조 외부에 Ni^{2+} 의 일부가 니켈산화물 (NiO)을 형성하였다. 상기 NiO 의 형성은 DRM

반응조건에서 금속상태 Ni를 형성하고 이를 통해서 소량이지만 탄소가 침적되는 것을 확인하였다. 촉매의 활성만을 고려하면 Ni^{2+} 의 함량을 늘리는 것이 격자 구조에 포함된 Ni^{2+} 과 금속상태 Ni를 형성하므로 유리하지만, 탄소침적에 의한 점진적인 촉매활성 저하를 고려할 때 적절한 Ni^{2+} 의 함량은 5% 미만인 것이 바람직하다. Ni^{2+} 치환량을 5% 미만으로 낮추면, 탄소침적 없이 DRM 반응이 장시간 안정적으로 유지되나 촉매의 활성점인 Ni^{2+} 의 개수를 늘리는 데 한계가 있다.

- [17] 니켈이 적게 치환된 촉매는 활성점의 개수가 적으므로 낮은 공간속도에서는 높은 전환율을 나타낼 수 있지만 높은 공간속도에서는 전환율이 낮아지므로 촉매가 단위시간당 생산할 수 있는 생성물에 제한이 생긴다. 전환율이 낮아져서 반응물이 생성물과 많이 섞일 경우 반응물과 생성물의 분리를 위해서 부가적으로 많은 운전비용이 필요하므로 가능하면 높은 전환율을 높은 공간속도에서 유지해야 이러한 촉매를 이용한 공정의 경제성을 높일 수 있다. 이를 위해서는 촉매활성점의 개수를 늘리는 방법이 필요하다.

- [18] 종합하면 DRM 반응기의 상용화를 위해서는 탄소침적이 억제된 촉매를 개발하여야 하며 해당 촉매의 생산성을 높이기 위해서는 촉매의 활성점으로 이용되는 니켈의 치환 개수를 늘리면서도 격자 외부에 형성된 니켈산화물의 탄소침적을 억제하는 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명의 과제는 탄소 침적이 줄어든 탄화수소 개질 반응용 페로브스카이트 금속산화물 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것으로서, 본 발명자들은 $SrTiO_3$ 계 페로브스카이트 금속산화물($SrTiO_3$) 촉매 내 스트론튬(Sr)을 이트륨(Y)으로 일부 치환하는 경우 반응의 활성점인 Ni^{2+} 의 개수를 늘리면서도 탄소 침적 없이 DRM 반응을 비롯한 탄화수소 개질 반응을 장시간 안정적으로 유지할 수 있는 촉매를 얻을 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

- [20] 따라서, 본 발명의 목적은 스트론튬(Sr)의 일부를 이트륨(Y)으로 치환하여 촉매의 활성점으로 이용되는 니켈의 치환 개수를 늘리거나 격자 외부에 형성된 니켈산화물의 탄소침적을 억제할 수 있는 촉매 및 이를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명의 한 실시 형태에서는 $SrTiO_3$ 계 페로브스카이트(perovskite) 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매로서, 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 1로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.

- [22] [화학식 1]

- [23] $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$

- [24] 상기 식에서,
 [25] y 는 $0.04 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,
 [26] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
 [27] 본 발명의 다른 한 실시 형태에서는 SrTiO_3 계 페로브스카이트 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매로서, 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 2로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.
- [28] [화학식 2]
 [29] $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$
 [30] 상기 식에서, $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이고,
 [31] y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이면서, $(x-0.03)/y < 1.5$ 를 만족하며,
 [32] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
 [33] 본 발명의 또 다른 한 실시 형태에서는 SrTiO_3 계 페로브스카이트 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매로서, 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 3으로 표시되는 조성을 지니며, 기준 탄소 침적도가 반응 전의 촉매 중량 기준으로 0.3 중량% 이하인 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.
- [34] [화학식 3]
 [35] $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$
 [36] 상기 식에서,
 [37] y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,
 [38] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
 [39] 다른 한편으로, 본 발명은 전술한 화학식 1의 금속산화물 촉매의 제조 방법으로서,
 [40] i) 50 내지 90°C에서 스트론튬 전구체와 이트륨 전구체, 시트르산과 에틸렌 글리콜을 증류수에 녹여서 물비 1.00 ~ 0.85: 0 ~ 0.15 : 3.6 ~ 4.4 : 8 ~ 10인 제1용액을 제조하는 단계;
 [41] ii) 티타늄 전구체 농도 0.75~0.95 몰%, 니켈 전구체 농도 0.05~0.25 몰%인 저가 알코올 용액인 제2용액을 제조한 후 상기 제 1용액의 (스트론튬+이트륨)농도와 제2용액의 (티타늄+니켈)농도를 동일하게 만든 후 부피비 1 : 1의 비율로 혼합하고 50 내지 90°C에서 반응시키는 단계;
 [42] iii) 상기 반응 혼합물을 300 내지 400 °C의 산소 분위기 하에서 1차 소성하는 단계; 및
 [43] iv) 상기 1차 소성물을 800 내지 1200 °C의 산소 분위기 하에서 2차 소성하는 단계;를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [44] 본 발명에 따르면, 메탄을 비롯한 탄화수소의 개질 반응, 특히 건식 개질

반응에서의 탄소 침적에 의한 성능 저하를 우려할 필요가 없는 긴 수명의 SrTiO_3 계 페로브스카이트 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 본 발명에 따른 SrTiO_3 의 격자 구조 내에서 B site에 위치한 Ti^{4+} 일부를 Ni^{2+} 로 치환한 촉매들의 X선 회절 패턴들을 회절각의 크기에 따라 관찰된 결과를 도시한 것이다. (A: SrTiO_3 , B: $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$, C: $\text{SrTi}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$, D: $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$)
- [46] 도 2는 본 발명에 따른 촉매들의 X선 회절 패턴들을 회절각의 크기에 따라 관찰된 결과를 도시한 것이다. (D: $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, E: $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, F: $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$)
- [47] 도 3은 본 발명에 따른 촉매들을 사용하여 DRM 반응을 수행하였을 때, 시간에 따른 CH_4 및 CO_2 전환율 변화를 관찰한 결과이다. (D: $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, E: $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, F: $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$)
- [48] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예 촉매들을 사용하여 Ni 치환량과 공간속도의 상관성을 측정한 것이다. (B: $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$, F: $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$)
- [49] 도 5는 본 발명에서 제조된 촉매들을 사용하여 POM 반응을 수행하였을 때, CH_4 전환율 및 H_2/CO 비율 변화를 측정한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [50] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [51] 본 발명의 한 측면에서는 SrTiO_3 계 페로브스카이트(perovskite) 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매로서, 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.
- [52] 종래기술(등록특허 10-1457098호)에서 본 발명처럼 페로브스카이트 구조의 A site 자리인 Sr^{2+} 위치에 Y^{3+} 를 일부 치환시킨 촉매를 사용한 것이 있으나 이러한 종래기술에서는 촉매의 활성점으로 작용하는 B site 자리에 Ru를 일부 치환시킨 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 촉매를 사용하였다. 귀금속인 Ru는 원래 탄소침적이 잘 일어나지 않는 우수한 촉매활성을 지닌 물질이다. 종래기술은 고가의 귀금속이며 촉매활성이 우수한 루테튬(Ru)을 촉매활성점으로 사용하여 이산화탄소 개질 반응용 금속산화물 촉매를 제조하였으나, 본 발명에서는 탄소침적이 일어나기 쉬우나 경제성이 우수한 니켈(Ni)을 사용하여 촉매를 제조할 수 있다.
- [53] 또한 본 발명의 주요한 효과는 Y^{3+} 치환에 의해서 5% 미만으로 제한적이던 Ni $^{2+}$ 치환량을 증가시키는 것이다. 종래기술에서는 Y^{3+} 도핑에 의해서 균일하게 도핑된 Ru의 치환량이 늘어나는 효과를 확인하지 못하였다. 즉, Y^{3+} 도핑이 없는 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 촉매에 비해서 Y^{3+} 를 Sr^{2+} 대신에 8% 치환하였을 때 높은 활성을 나타내면서 탄소침적이 발생하지 않는 안정적인 활성점(Ru)의 개수가

증가했다는 구체적인 data를 제시하고 있지 않다. 하지만 본 발명에서는 Y^{3+} 치환량을 늘려서 Ti^{4+} 에 치환되는 촉매활성점 Ni^{2+} 의 치환량을 늘릴 수 있음을 데이터를 통해 명확히 제시한다.

[54] $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ 의 조성을 지니는 본 발명의 촉매에서 산소의 화학식 계수 3- δ 를 정의하는 변수 δ 는 페로브스카이트 구조의 전기적 중성을 유지하기 위한 수치이다. 본 발명 촉매의 구조에서 δ 는 니켈과 이트륨의 치환 정도에 따라서 $x - 0.5y$ 로 결정된다.

[55] 본 발명의 한 실시 형태에서 상기 탄화수소용 개질용 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 것으로서 메탄 건식 개질 반응 등의 탄화수소 개질 반응에 쓰일 수 있다. 이 촉매는 $SrTiO_3$ 계 페로브스카이트 격자 구조에서, 티타늄(Ti) 중 일부를 니켈(Ni)로 치환하고, 스트론튬(Sr) 중 일부를 이트륨(Y)으로 치환한 다음과 같은 조성이다.

[56] [화학식 1]

[57] $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$

[58] 상기 식에서,

[59] y 는 $0.04 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,

[60] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.

[61] 메탄을 비롯한 탄화수소의 개질 반응, 특히 건식 개질 반응의 경우에는 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화가 매우 심하게 나타나는데, 개질 반응 촉매를 장시간 사용하기 위해서는 탄소 침적 방지가 필수적이다.

[62] 한편 촉매의 반응 전환율을 높게 하려면 촉매 내 활성점인 Ni(II)를 증가시키기 위해서는 합성할 때에 Ni(II)의 함량을 높여야 하는데, 페로브스카이트 구조를 지닌 금속 산화물인 $SrTiO_3$ 의 Ti(IV) 중 5% 이상이 Ni(II)로 첨가되면 산화니켈 또는 니켈산화물(NiO)이 페로브스카이트 구조의 $SrTiO_3$ 와 분리되어서 형성되고 이는 메탄 개질 반응 조건에서 금속 상태의 니켈(Ni(0))로 전환되며 이를 통해서 탄소 침적이 발생하게 되어 촉매의 장시간 안정성을 저해하게 된다. 그러므로, 페로브스카이트 구조의 격자(lattice)에 치환될 수 있는 Ni(II) 개수를 격자내 Ti(IV)의 개수의 5% 미만으로 하면 촉매의 운전 안전성을 담보할 수 있다.

[63] 그러나, 이렇게 하면 촉매의 활성점인 Ni(II)의 함유량이 적어 촉매 반응의 활성이 낮은데 머무른다는 한계가 있다. 니켈이 적게 치환된 촉매는 활성점의 개수가 적으므로 공간 속도를 높이면 전환율이 낮아지므로 촉매가 단위 시간당 생산할 수 있는 생성물의 양에 한계가 있다. 또한 전환율이 낮아지면 반응물이 생성물과 많이 섞인 혼합물이 생성되므로 반응물과 생성물의 분리를 위해서 부가적으로 운전 비용이 필요하다. 따라서 해당 공정의 경제성을 향상시키려면 공간 속도를 높여도 반응물의 전환율이 높게 유지되는 촉매의 개발이 필요하므로 단위 질량 혹은 단위 부피에 대한 촉매 활성점의 개수를 늘리는 방법이 필요하다. 또한 촉매 활성점의 개수를 늘리더라도 탄소 침적과 같은 부반응은 억제되어야 한다.

- [64] 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 SrTiO_3 구조에서 B 자리(site)인 Ti^{4+} 위치에 치환될 수 있는 Ni^{2+} 의 비율이 증가하더라도 페로브스카이트 구조의 금속 산화물 SrTiO_3 의 A 자리(site)에 Sr^{2+} 대신에 Y^{3+} 를 일부 치환하여 탄소 침적을 억제할 수 있다. 반면에 페로브스카이트 구조의 A 자리의 Sr 이 Y 로 치환이 없는 경우에는 Ni 의 치환이 3% 이하로 이루어지지 않으면 탄소 침적을 완전히 억제할 수 있다. 만일, Sr 이 Y 로 치환이 없는 경우에 Ni 의 치환이 5% 이상인 경우에는 소량의 탄소 침적이 일어날 수 있으므로, 종래 기술의 촉매에서 Ni 의 치환은 5% 미만인 것이 바람직하고, 3% 미만인 것이 촉매의 안정성과 수명을 위하여 보다 바람직하였다.
- [65] 본 발명의 SrTiO_3 계 페로브스카이트 촉매는 Ti 자리(site)의 5% 이상이 Ni 로 치환된 고니켈 함량 촉매이다. 본 발명의 SrTiO_3 계 페로브스카이트 촉매에서 Ti 자리의 Ni 치환은 5% 이상이고 25% 이하인 것이 페로브스카이트 구조를 유지하면서도 높은 탄화수소 개질 반응 촉매 활성을 달성할 수 있어서 적당하다.
- [66] 본 발명의 SrTiO_3 계 페로브스카이트 촉매의 전술한 한 실시 형태에서는 이와 같은 고니켈 함량에 대응하여 페로브스카이트 격자 구조내 스트론튬 자리 중 4% 이상 내지 15% 이하를 이트륨으로 치환함으로써 탄소 침적을 억제할 수 있다.
- [67] 본 발명의 한 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 이다.
- [68] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.07 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다. 본 발명의 더욱 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다.
- [69] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 δ 가 $0.03 \leq \delta \leq 0.23$ 이다.
- [70] 본 발명의 다른 한 실시 형태에서는 SrTiO_3 계 페로브스카이트 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매로서, 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환되며, 하기 화학식 2로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 고니켈 함량 촉매를 제공한다.
- [71] [화학식 2]
- [72] $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$
- [73] 상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이고,
- [74] y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이면서, $(x-0.03)/y \leq 1.5$ 를 만족하며,
- [75] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
- [76] 본 발명의 SrTiO_3 계 페로브스카이트 고니켈 함량 촉매의 전술한 실시 형태에서는 고니켈 함량에 대응하여 페로브스카이트 격자 구조내 스트론튬 자리를 니켈 함량과 연동하여 이트륨으로 치환함으로써 탄소 침적을 억제할 수 있다. 구체적으로 니켈의 화학식 계수를 x 라고 할 때, 이트륨의 화학식 계수 y 를 $0 < y \leq 0.15$ 이면서, $(x-0.03)/y \leq 1.5$ 를 만족하도록 설정한다. 이트륨에 대한 니켈의 화학식 계수 비 $(x-0.03)/y$ 가 1.5 이하이면 페로브스카이트 격자구조

외부에 형성된 산화니켈의 의한 탄소 침적을 이트륨이 억제한다. 한 구체적인 실시형태에서는 $(x-0.03)/y$ 비율이 1.1 이하이다. 나아가 더욱 구체적인 실시 형태에서는 $(x-0.03)/y$ 비율이 1.0 이하이다.

[77] 본 발명 촉매의 작용에 관하여 이를 어떠한 이론의 틀에 맞추거나 그에 얽매하고자 하는 의도가 아니라 오로지 본 발명의 이해를 돕고자 하는 목적으로 설명을 제공하여 보자면, 전술한 본 발명자의 선행 특허 등에 비추어 볼 때, 다른 변화가 없이 SrTiO_3 계 페로브스카이트 구조에 니켈만 치환이 있는 경우, 첨가된 니켈 중에서 티타늄 자리의 3% ($x = 0.03$)까지에 해당하는 양은 페로브스카이트 격자 구조 티타늄 위치에 니켈 이온으로서 포함되어 자리를 잡고 이를 넘어서는 나머지 니켈들이 격자 구조 외부 또는 표면에서 산화니켈로 형성된다고 생각된다. 상기 페로브스카이트 구조를 갖는 다성분계 금속산화물인 STiO_3 에서 격자구조의 B 사이트에 자리 잡고 있는 +4가인 티타늄 이온(Ti^{4+})의 일부를 +2가인 니켈 이온(Ni^{2+})으로 치환시킬 경우, 전하 중성을 유지하기 위해서 음이온인 산소 이온(O^{2-})의 일부가 격자를 이탈해야 한다. 따라서 본 발명에 따른 촉매 내에서 Ni^{2+} 는 6개의 산소 이온과 결합하는 전형적인 B 사이트에 자리잡는 양이온이 아니라, 6 배위보다 낮은 결합수를 갖는 상태로 유지되며, 격자에 위치한 Ni^{2+} 는 포화되지 않고 6 배위보다 낮은 배위수를 유지하므로 촉매 활성을 나타내는 것으로 여겨진다. 앞에서 기술한 바와 같이 격자 구조 내부에 포함된 니켈 이온들은 탄소 침적을 일으키지 않고 메탄을 비롯한 탄화수소의 개질 반응을 일으켜서 CO 와 H_2 의 혼합물인 합성 가스를 원활하게 생성하는데 기여하지만 페로브스카이트 격자 구조 외부에 형성된 니켈산화물(NiO)은 탄소 침적을 유발한다. 본 발명자들은 3%를 넘는 과량의 니켈 치환으로 형성된 NiO 의에 해당하는 니켈 원자의 몰 비율($x-0.03$)마다 이트륨(Y)을 그의 67% 이상으로 페로브스카이트 격자에 첨가하여 주면 탄소 침적을 억제함을 발견하였다. 즉, 격자 외부에 (산화니켈로 존재하는 니켈(NiO)의 몰 수)를 (첨가된 이트륨(Y) 몰 수)로 나눈 비가 1.5 이하가 되면 탄소 침적을 억제할 수 있었다.

[78] 본 발명의 한 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 이다.

[79] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.07 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다. 본 발명의 더욱 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다.

[80] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 δ 가 $0.05 \leq \delta \leq 0.25$ 이다.

[81] 본 발명의 또 다른 한 실시 형태에서는 SrTiO_3 계 페로브스카이트 격자 구조를 갖는 다성분계 금속 산화물 촉매로서, 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 3으로 표시되는 조성을 지니며, 기준 탄소 침적도가 반응 전의 촉매 중량 기준으로 0.3

중량% 이하인 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.

[82] [화학식 3]

[83] $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

[84] 상기 식에서,

[85] y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,

[86] δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.

[87] 본 발명에서 촉매의 기준 탄소 침적도란 이산화탄소를 이용한 메탄의 건식 개질 반응을 촉매한 뒤 해당 촉매에 탄소가 침적한 정도에 따른 중량 변화값을 반응 전 촉매의 중량을 기준으로 나타낸 상대값이다. 구체적으로 기준 탄소 침적도는 펠렛 평균 지름이 100~200 μm 범위에 있는 Y/Ni-치환된 SrTiO_3 계 페로브스카이트 촉매 펠렛에 몰 비 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1.0:1.1:1.0$ 의 비율의 반응 혼합 기체를 촉매 단위 중량당 6,000 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 의 공간 속도(SV)로 공급하여 800°C에서 50 시간 반응시킨 후 일어난 촉매의 중량 변화를 열중량 분석(thermogravimetric analysis)으로 측정하여 이를 반응 전 촉매 중량의 백분율로 나타낸 값이다. 촉매의 열중량 분석은 이 분야에서 알려진 방법, 예컨대 촉매에 침적된 탄소를 정량하는 방법으로 이루어질 수 있다.

[88] 기준 탄소 침적도를 측정할 때 장비는 Mettler Toledo사의 'TGA 2'라는 장비를 사용하였다. 가급적 촉매 반응이 종료된 후 1일 이내에 시료를 회수한 후 기준 탄소 침적도를 측정한다. 사용된 시료의 양은 정확한 비교를 위해서 50 mg을 사용하는 것을 원칙으로 하지만 시료 무게를 정확하게 달아서 옮기는 것이 매우 어려우므로 45 mg 이상 55 mg 이하를 사용하는 것을 허용할 수 있다. 시료가 장비에 탑재되면 공기를 60 mL/분의 속도로 흘리면서 분당 10도씩 승온시키면서 시료 무게의 변화를 기록하여서 기준 탄소 침적도를 측정한다. 촉매 반응이 종료된 시료의 양이 충분할 경우 보다 정확한 측정을 위해서 동일한 시료에 대해서 기준 탄소 침적도 실험을 3회 반복해서 얻어진 값을 평균한다.

[89] 기준 탄소 침적도가 0.3 중량% 이하이면 열중량 분석법으로 측정하는 한계 하한선이므로 사실상 탄소 침적이 일어나지 않았다는 것을 의미한다. 탄소 침적도가 0.3 중량% 이상이라는 것은 일단 촉매에 탄소 침적이 확실하게 발견되었다는 것을 의미한다. 탄화수소 개질반응의 운전시간이 최소 2년 이상이므로 탄소침적이 일단 발생하면 탄소 누적으로 촉매의 반응조건이 저하되며 이러한 현상은 탄소의 기하급수적인 누적을 초래한다. 따라서 미량의 탄소라도 발생하지 않아야만 촉매 활성을 오래 유지할 수 있다.

[90] 본 발명의 한 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 이다.

[91] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.07 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다. 본 발명의 더욱 구체적인 실시 형태에서는 전술한 촉매의 니켈 화학식 계수 x 가 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 이고, 이트륨 화학식 계수 y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 이다.

- [92] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태에서는 δ 가 $0.05 \leq \delta \leq 0.25$ 이다.
- [93] 가장 구체적인 한 실시 형태에서 본 발명에 따른 촉매는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [94] [화학식 4]
- [95] $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$
- [96] 가장 구체적인 다른 한 실시 형태에서 본 발명에 따른 촉매는 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.
- [97] [화학식 5]
- [98] $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
- [99] 상기 화학식 4와 5에서, δ 는 각각 0.05, 0.11이다.
- [100]
- [101] 다른 또 하나의 측면에서 본 발명은 전술한 메탄 건식개질반응용 다성분계 금속 산화물 촉매의 제조 방법에 관한 것으로,
- [102] i) 50 내지 90°C에서 스트론튬 전구체와 이트륨 전구체, 시트르산과 에틸렌 글리콜을 증류수에 녹여서 몰비 1.00 ~ 0.85 : 0 ~ 0.15 : 3.6 ~ 4.4 : 8 ~ 10인 제1용액을 제조하는 단계;
- [103] ii) 티타늄 전구체 농도 0.75~0.95 몰%, 니켈 전구체 농도 0.05~0.25 몰%인 저가 알코올 용액인 제2용액을 제조한 후 상기 제 1용액의 (스트론튬+이트륨)농도와 제2용액의 (티타늄+니켈)농도를 동일하게 만든 후 부피비 1 : 1의 비율로 혼합하고 50 내지 90°C에서 반응시키는 단계;
- [104] iii) 상기 반응 혼합물을 300 내지 400 °C의 산소 분위기 하에서 1차 소성하는 단계; 및
- [105] iv) 상기 1차 소성물을 800 내지 1200°C의 산소 분위기 하에서 2차 소성하는 단계;를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [106] 본 발명의 제조 방법의 한 구체적인 실시 형태에서는 2차 소성 후 700 내지 900°C의 환원성 분위기 하에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예컨대 이러한 환원성 분위기는 수소, 일산화탄소 및 이들의 혼합 기체에서 택일할 수 있다. 한편으로 전술한 환원성 기체와 불활성 기체의 혼합 기체를 열처리 단계에 사용할 수도 있다. 불활성 기체의 예로는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 혼합 기체를 들 수 있지만 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [107] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 스트론튬 전구체는 질산스트론튬(Strontium nitrate)이고, 상기 이트륨 전구체는 질산이트륨 6수화물(Yttrium(III) nitrate hexahydrate)이며, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) isopropoxide)이고, 상기 니켈 전구체는 질산니켈 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate)인 것을 특징으로 한다.
- [108] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 1차 소성은, 승온 시간 1시간 10분, 5시간의 최고 온도 유지 시간의 소성 조건으로 수행되고, 상기 2차 소성은, 승온 시간 4시간, 5시간의 최고 온도 유지 시간의 소성 조건으로 수행된다.

- [109] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- [110] 아래 실시예 1에서 Strontium titanium oxide (SrTiO_3 , STO)의 A site인 Sr^{2+} 자리에 Y^{3+} 을 치환하고, B site인 Ti^{4+} 자리에 Ni^{2+} 을 일부 치환한 페로브스카이트 구조 금속산화물 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 를 제조하였다.
- [111] 실시예 1: 페로브스카이트(ABO_3)구조의 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매 합성(시료 F)
- [112] 1) 70°C에서 교반하면서 증류수 200 mL에 Strontium nitrate (Sigma aldrich, 99.0%) 0.092 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate (Sigma aldrich, 99.8%) 0.008 mol을 넣고, 완전히 용해되면 Citric acid (Sigma aldrich, 99%) 0.4mol, Ethylene glycol (99%) 0.9mol을 넣고 완전 용해하였다.
- [113] 2) 70°C에서 교반하면서 Ethyl alcohol anhydrous 200 mL (Daejung, 99.9%)에 Titanium(IV) isopropoxide (Sigma aldrich, 97%) 0.085 mol, Nickel(II) nitrate hexahydrate (97%) 0.015 mol을 넣고 완전히 용해하였다.
- [114] 3) 1)의 용액을 2)의 용액에 천천히 붓고 70°C에서 24 h 동안 교반하였다.
- [115] 4) 그 후 100°C에서 24 h 동안 유지시켜주었다.
- [116] 5) 350°C (승온 1 h 10 min, 유지 5 h)에서 산소분위기하에 1차 소성시켰다.
- [117] 6) 900°C (승온 4 h, 유지 5 h)에서 산소분위기 하에 2차 소성시켜 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매를 합성하였다.
- [118] 비교예 1: SrTiO_3 촉매의 합성(시료 A)
- [119] 1) 단계에서 Strontium nitrate 0.1 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate은 사용하지 않고, 2) 단계에서 Titanium(IV) isopropoxide 0.1 mol, Nickel(II) nitrate hexahydrate은 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 SrTiO_3 촉매를 제조하였다.
- [120] 비교예 2: 페로브스카이트(ABO_3)구조의 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매 합성(시료 B)
- [121] 1) 단계에서 Strontium nitrate 0.1 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate은 사용하지 않고, 2) 단계에서 Titanium(IV) isopropoxide 0.097 mol, Nickel(II) nitrate hexahydrate 0.003 mol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매를 제조하였다.
- [122] 비교예 3: 페로브스카이트(ABO_3)구조의 $\text{SrTi}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매 합성(시료 C)
- [123] 1) 단계에서 Strontium nitrate 0.1 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate은 사용하지 않고, 2) 단계에서 Titanium(IV) isopropoxide 0.093 mol, Nickel(II) nitrate hexahydrate 0.007 mol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{SrTi}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매를 제조하였다.
- [124] 비교예 4: 페로브스카이트(ABO_3)구조의 $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매 합성(시료 D)
- [125] 1) 단계에서 Strontium nitrate 0.1 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate은 사용하지 않고, 2) 단계에서 Titanium(IV) isopropoxide 0.085 mol, Nickel(II) nitrate

hexahydrate 0.015 mol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매를 제조하였다.

[126] 비교예 5: 페로브스카이트(ABO_3)구조의 $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매 합성(시료 E)

[127] 1) 단계에서 Strontium nitrate 0.096 mol, Yttrium(III) nitrate hexahydrate 0.004mol, 2) 단계에서 Titanium(IV) isopropoxide 0.085 mol, Nickel(II) nitrate hexahydrate (97%) 0.015 mol을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 촉매를 제조하였다.

[128] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 5에서 제조된 촉매 시료를 시료명 A 내지 F로 각각 분류하여 아래 실험예를 수행하였다. 각각 분류된 시료는 아래 표 1과 같다.

[129] [표1]

구분	시료명	조성비	비고
비교예 1	시료 A	SrTiO_3	기준 시료
비교예 2	시료 B	$\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$	Ni 치환 3%
비교예 3	시료 C	$\text{SrTi}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$	Ni 치환 7%
비교예 4	시료 D	$\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	Ni 치환 15%
비교예 5	시료 E	$\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	Y 치환 4%, Ni 치환 15%
실시예 1	시료 F	$\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	Y 치환 8%, Ni 치환 15%

[130] 실험예 1: XRD를 통한 구조 분석

[131] 상기 실시예 1 (시료 F), 비교예 1 내지 5(시료 A 내지 E)를 통해서 제조된 촉매 시료들을 X-선 회절분석을 통해서 구조를 파악하였다.

[132] 도 1은 제조된 촉매 시료들의 X-선 회절도들이다. 제조된 촉매 시료들이 페로브스카이트 구조의 SrTiO_3 임을 도 1-a를 통해서 확인하였다. 도 1-b, 도 1-c, 도 1-d는 NiO에 해당하는 피크위치들을 확대해서 보여주고 있다. 시료 A (SrTiO_3) 와 B ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.03$)의 경우 니켈산화물 (NiO)에 해당하는 피크가 발견되지 않았지만 시료 C ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.07$)와 시료 D ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.15$)의 경우 NiO에 해당하는 피크가 발견되었으며 시료 C에 비해서 시료 D의 NiO 피크강도가 더 커졌다.

[133] 이러한 실험결과는 합성 시에 첨가하는 Ni^{2+} 의 함량과 관련이 있다. 시료를 합성할 때에 B site에 Ti^{4+} 대신에 치환될 수 있는 Ni^{2+} 를 늘리기 위해서 Ti^{4+} 전체 개수에 비해서 Ni^{2+} 의 개수를 비율로 해서 5%를 초과해서 증가시키면 NiO 피크가 관찰되었다. 이는 페로브스카이트 SrTiO_3 구조에서 B site인 Ti^{4+} 자리에 치환될 수 있는 Ni^{2+} 의 비율은 5% 미만임을 의미한다.

[134] 도 2-a의 X-선 회절도에서 시료 D ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.15$)의 경우 Ni^{2+} 가 과량 첨가되어서 NiO가 형성되었다. 하지만 시료 E ($\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $y = 0.04$, $x =$

0.15)와 시료 F ($\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $y = 0.08$, $x = 0.15$)와 같이 A site에 Sr^{2+} 의 개수에 비해서 4%, 8% Y^{3+} 가 치환된 시료들의 경우 NiO 피크의 크기가 감소하였다.

- [135] 도 2-b는 NiO에 해당하는 $37.0 \sim 37.5^\circ$ 사이의 피크만 확대해서 확인한 것인데 역시 Y^{3+} 치환첨가 비율이 0 %에서 4 %, 8 %로 증가하면 NiO 피크의 강도가 낮아진 것을 확인하였다. 이는 Y^{3+} 치환첨가에 의해서 과량의 Ni^{2+} 첨가에 의한 NiO 형성을 Y^{3+} 가 억제하는 것을 의미한다.
- [136] 실험예 2: 메탄의 개질반응실험 - Dry Reforming of Methane 반응
- [137] 상기 실시예 1에서 합성한 촉매 시료 F는 10 vol.% H_2/N_2 조건하에 (공간속도, $\text{SV} = 30,000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 800°C (승온 2시간 40분, 유지 2시간) 환원과정을 거친 후 DRM 반응을 진행하였다(반응온도 800°C , $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 1.1 : 1.0$, $\text{SV} = 6,000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, pellet size = 100~200 μm).
- [138] 도 1과 같은 X선 회절분석을 바탕으로, 시료 D, E, F에 대해서 도 3과 같이 DRM 반응을 실시하였다. 해당 시료별로 반응시간 경과에 따른 CH_4 전환율, CO_2 전환율을 나타냈다. 3가지 시료 모두 Ti^{4+} 에 대한 Ni^{2+} 치환첨가 비율은 15 %이다. DRM 반응의 활성점이 니켈이지만 각 시료들은 반응성에서 많은 차이를 나타냈다. SrTiO_3 의 경우 Ni^{2+} 가 페로브스카이트 격자구조의 B site에 치환되기 위한 최대 비율이 5% 미만이므로 시료 D, E, F의 경우 DRM 반응에서 탄소침적을 일으킬 것으로 예상되는 NiO는 형성될 수밖에 없다.
- [139] 시료 D ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.15$)를 DRM 반응의 촉매로 사용한 경우 형성된 NiO에 의해서 금속상태의 Ni이 형성되고 이로 인해서 탄소침적이 급격하게 일어나서 반응기를 막았다. 따라서 CH_4 전환율, CO_2 전환율이 반응이 시작한 후 1시간 이내에 급격하게 감소했다. 즉, 시료 D의 경우 DRM 반응에 적합하지 않았다. 하지만 시료 D와 동일한 Ni^{2+} 치환첨가 비율 (15 %)을 지닌 시료 E ($\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $y = 0.04$, $x = 0.15$)와 시료 F ($\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $y = 0.08$, $x = 0.15$)의 경우 50시간의 반응시간동안 촉매활성의 저하 없이 매우 안정적으로 반응이 진행되었다.
- [140] 촉매에 탄소가 침적되는 정도를 알아보기 위해서, 시료 D, E 및 F 각각에 대해 DRM 반응을 50시간 실시한 후 회수해서 시료에 침적된 탄소의 함량을 열중량분석법으로 측정하였다 (공기를 흘려주면서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 50°C 부터 900°C 까지 무게변화를 측정). 시료 D의 경우 DRM 반응 50시간 진행 후 다량의 탄소(탄소 함량 30 wt.% 이상)가 침적되었다. 하지만 시료 E의 경우 Y^{3+} 치환 비율이 시료 D의 0 %에 비해서 4%로 증가했더니 탄소침적량이 3 wt.% 이하로 매우 낮아졌으며 시료 F와 같이 Y^{3+} 치환 비율이 8 %로 증가하자 도 2에 나타난 바와 같이 NiO가 형성되었지만 탄소침적이 측정되지 않았다.
- [141] 이러한 실험결과를 통해서 Sr^{2+} 대신에 Y^{3+} 를 적정량 치환시키면 DRM 반응수행시 촉매에 탄소침적이 매우 심하게 일어나는 조건에서도 본 발명에 따른 촉매들은 탄소침적을 억제할 수 있다는 사실을 확인하였다.

- [142] 이를 더욱 구체화시키기 위해서 페로브스카이트 구조의 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 촉매의 B site에서의 Ni^{2+} 치환비율 ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.11, 0.15$)과 A site에서의 Y^{3+} 치환비율에 따른 coke 형성 정도를 해당 조성의 시료들에 대해서 DRM 반응 (반응온도 800°C , $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 1.1 : 1.0$, $\text{SV} = 6,000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, pellet size = $100 \sim 200 \mu\text{m}$, 반응시간 50 시간)을 실시하였으며 반응 후에 탄소침적 정도를 측정하였다.
- [143] 페로브스카이트 구조의 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 시료들 ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.11, 0.15$)에 대해서 DRM 반응을 적용하고 탄소침적 정도를 정리한 것이 아래 표 2이다.
- [144]

[표2]

구분		Ni											
		0%		3%		5%		7%		11%		15%	
Y	0%	NiOp eakX	반응 X	NiOp eakX	No coke	NiOp eakO	Smal lcoke	NiOp eakO	Coke	NiOp eakO	Coke	NiOp eakO	Coke
		-	-	(x-0.03)/y= ∞	(x-0.03)/y= ∞	(x-0.03)/y= ∞	(x-0.03)/y= ∞						
	2%	NiOp eakX	반응 X	NiOp eakX	No coke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Smal lcoke	NiOp eakO	Coke	NiOp eakO	Coke
		-	(x-0.03)/y= 0	(x-0.03)/y= 1	(x-0.03)/y= 2	(x-0.03)/y= 4	(x-0.03)/y= 6						
	4%	NiOp eakX	반응 X	NiOp eakX	No coke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Smal lcoke	NiOp eakO	Coke
		-	(x-0.03)/y= 0	(x-0.03)/y= 0.5	(x-0.03)/y= 1	(x-0.03)/y= 2	(x-0.03)/y= 3						
	6%	NiOp eakX	반응 X	NiOp eakX	No coke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Smal lcoke
		-	(x-0.03)/y= 0	(x-0.03)/y= 0.33	(x-0.03)/y= 0.67	(x-0.03)/y= 1.5	(x-0.03)/y= 2						
	8%	NiOp eakX	반응 X	NiOp eakX	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke	NiOp eakO	Noco ke
		-	(x-0.03)/y= 0	(x-0.03)/y= 0.25	(x-0.03)/y= 0.5	(x-0.03)/y= 1.1	(x-0.03)/y= 1.5						

[145] 표 2는 위에서 제시한 조건으로 50시간 반응 후 해당 촉매를 회수해서 촉매 내부에 침적된 탄소의 함량을 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA)를 통해서 측정한 결과들이다. “No coke”의 경우 촉매 무게당 0.3 wt% 이내의 탄소 침적도를 의미하며 ‘small coke’의 경우 촉매 무게당 0.3 wt% 초과, 3 wt% 이내의 탄소 침적도를 의미하며 ‘coke’은 촉매 무게당 3 wt% 초과, 35 wt% 이하의 탄소침적도를 의미한다. Ni²⁺ 치환비율이 0 % 인 경우 DRM 반응에 대한 촉매

활성점이 존재하지 않으므로 무촉매 반응 (blank test)과 동일한 결과를 나타냈다. 따라서 DRM 반응에 대한 활성이 없었다. 니켈이 첨가된 촉매들의 경우 모두 CH_4 전환율 95% 이상, CO_2 전환율 90% 이상의 우수한 촉매활성을 나타냈다. 촉매활성은 매우 우수하므로 해당 촉매들의 장시간 안정성을 확인하기 위해서 탄소침적량을 측정하였다. Ni^{2+} 치환비율이 3 % 인 경우 Y^{3+} 첨가비율에 상관없이 탄소침적이 발생하지 않고 DRM 반응이 안정적으로 50 시간 이상 유지되었다. Ni^{2+} 치환비율이 5 % 인 경우 Y^{3+} 첨가비율이 0 % 이면 (Y^{3+} 첨가가 없으면) 형성된 NiO 에 의해서 탄소침적이 약간 발생하였다 (small coke, 탄소 침적 2 wt%). 하지만 Y^{3+} 첨가비율이 2, 4, 6, 8 %로 증가하자 탄소침적이 일어나지 않았다 (No coke, 탄소침적 0.3 wt% 이내). Ni^{2+} 치환비율이 7 %인 경우 Y^{3+} 첨가비율이 0 % 이면 (Y^{3+} 첨가가 없으면) 탄소침적이 발생하였다 (Coke, 탄소 침적 15 wt%). 하지만 Y^{3+} 첨가비율이 2 %인 경우 탄소침적이 약간 일어났고 (Small coke, 탄소침적 3 wt%), Y^{3+} 첨가비율이 4, 6, 8 %인 경우 탄소침적이 발생하지 않았다 (No coke, 탄소침적 0.3 wt% 이내). Ni^{2+} 치환비율이 11 %인 경우 Y^{3+} 첨가비율이 0, 2 % 이면 탄소침적이 발생하였다 (Coke, 탄소 침적 각각 27, 8 wt%). 하지만 Y^{3+} 첨가비율이 4 %인 경우 탄소침적이 약간 일어났고 (Small coke, 탄소침적 3 wt%) Y^{3+} 첨가비율이 6, 8 %인 경우 탄소침적이 발생하지 않았다 (No coke, 탄소침적 0.3 wt% 이내). Ni^{2+} 치환비율이 15 %인 경우 Y^{3+} 첨가비율이 0, 2, 4 % 이면 탄소침적이 발생하였다 (Coke, 탄소 침적 각각 35, 25, 10 wt%). 하지만 Y^{3+} 첨가비율이 6 %인 경우 탄소침적이 약간 일어났고 (Small coke, 탄소침적 3 wt%) Y^{3+} 첨가비율이 8 %인 경우 탄소침적이 발생하지 않았다 (No coke, 탄소침적 0.3 wt% 이내). Ni^{2+} 치환량이 늘어나더라도 Y^{3+} 치환량을 함께 늘려주면 탄소침적이 억제되는 것을 확인하였다.

- [146] 보다 구체적인 예로 Ni^{2+} 치환비율이 7 %, 11 %, 15 %로 증가하자 Y^{3+} 첨가비율이 높아져야만 탄소침적이 억제되었다. Ni^{2+} 치환비율이 15 % 인 경우 Y^{3+} 첨가비율은 8 % 이면 탄소침적을 억제하였다 (실시예 1).
- [147] Y^{3+} 치환량을 기준으로 해서 정리하면 다음과 같다. Y^{3+} 치환량이 2 %인 경우 탄소침적이 일어나지 않는 Ni^{2+} 치환량은 5 % 이하이며 (No coke, 탄소침적량 0.3 wt% 이하), Ni^{2+} 치환량이 7 %인 경우 탄소침적이 약간 발생하였고 (small coke, 탄소침적량 3 wt%), Ni^{2+} 치환량이 11, 15 %인 경우 탄소침적이 다량 발생하였다 (Coke, 탄소침적량 각각 8, 25 wt%). Y^{3+} 치환량이 4 %인 경우 탄소침적이 일어나지 않는 Ni^{2+} 치환량은 7 % 이하이며 (No coke, 탄소침적량 0.3 wt% 이하), Ni^{2+} 치환량이 11 %인 경우 탄소침적이 약간 발생하였고 (small coke, 탄소침적량 3 wt%), Ni^{2+} 치환량이 15 %인 경우 탄소침적이 다량 발생하였다 (Coke, 탄소침적량 각각 10 wt%). Y^{3+} 치환량이 6 %인 경우 탄소침적이 일어나지 않는 Ni^{2+} 치환량은 11 % 이하이며 (No coke, 탄소침적량 0.3 wt% 이하), Ni^{2+} 치환량이 15 %인 경우 탄소침적이 약간 발생하였다 (small coke, 탄소침적량 3 wt%). Y^{3+} 치환량이 8 %인 경우 본 발명에서 실시한 Ni^{2+}

치환량 범위 (3 ~ 15 %)에서는 탄소침적이 발생하지 않았다(No coke, 탄소침적량 0.3 wt% 이하). 이를 통해서 페로브스카이트 구조의 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 시료들에서 Sr^{2+} 에 대한 Y^{3+} 치환이 DRM 반응에서의 탄소침적을 억제함을 확인하였다.

[148] 실험예 3: 메탄의 개질반응실험 - 니켈 치환량과 공간속도의 상관성

[149] 상기 실시예 1에서 합성한 촉매 시료 F와 상기 비교예 2에서 합성한 촉매 시료 B를 10 vol.% H_2/N_2 조건하에 (공간속도, $\text{SV} = 30,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 800°C (승온 2시간 40분, 유지 2시간) 환원과정을 거친 후 DRM 반응을 진행하였다. (반응온도 800°C , $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 1.0 : 1.1 : 1.0$, $\text{SV} = 6,000 \sim 30,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, pellet size = $100\sim 200 \mu\text{m}$)

[150] A site인 Sr^{2+} 위치에 Y^{3+} 치환되면서 B site인 Ti^{4+} 위치에 Ni^{2+} 의 치환량이 15%까지 증가시킨 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 시료(실시예 1, 시료 F)가 A site인 Sr^{2+} 위치에 Y^{3+} 치환이 없어서 Ni^{2+} 치환량이 3%로 제한된 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 시료(비교예 2, 시료 B)에 비해 우수한 점을 도 4와 같이 나타냈다. 공간속도가 낮은 경우 ($\text{SV} = 6,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 시료 B와 시료 F간의 CH_4 및 CO_2 의 전환율 차이는 없었다. 하지만 촉매활성점인 치환된 니켈이 부족한 시료 B의 경우 공간속도가 증가할수록 전환율들이 급격하게 감소하였다. 하지만 촉매활성점이 5배가량 많은 시료 F의 경우 공간속도가 증가하더라도 전환율들은 거의 비슷하거나 약간 감소하였다. 공간속도가 증가하더라도 전환율이 유지되면 DRM 공정에서 단위시간당 동일한 반응기 부피로 생산할 수 있는 생성물의 양이 증가하므로 생산성을 높일 수 있지만 촉매활성점의 개수가 부족한 경우 생산성을 높이는데 한계가 있다. 따라서 Y^{3+} 첨가를 통해서 Ni^{2+} 치환량을 늘린 촉매를 제조하면 탄소침적이 없이 해당 공정의 생산성을 높일 수 있음을 알 수 있었다.

[151] 실험예 4: 메탄의 개질반응실험 - Partial Oxidation of Methane 반응

[152] 합성한 시료들은 10 vol.% $\text{H}_2/90 \text{ vol.}\% \text{N}_2$ 조건하에(공간속도, $\text{SV} = 30,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 800°C (승온 2시간 40분, 유지 2시간)의 환원과정을 거친 후 POM 반응을 진행하였다. (반응온도 : 850°C , $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0.5$, 공간속도 = $20,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, pellet size = $100\sim 200 \mu\text{m}$)

[153] 위에서 제시한 조건에서 50시간 이상 POM 반응을 진행하면서 안정적으로 촉매활성이 유지되는 것을 도 5와 같이 확인하였다. 생성물의 조성을 분석한 결과 H_2/CO 비율이 2.0에 가까운 결과를 보여 주었는데, 이는 완전연소반응이 배제되고 POM 반응이 주를 이루었기 때문인 것으로 판단된다.

[154] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

- [155] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [156] 본 발명에 따른 페로브스카이트 금속산화물 촉매는 메탄 건식개질반응용 촉매로 사용하여 탄소 침적에 의한 성능 저하를 우려할 필요없이 장시간 사용 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] SrTiO₃계 페로브스카이트(perovskite) 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매에 있어서,
상기 촉매는 상기 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 1로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 촉매:
[화학식 1]
$$\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$$

상기 식에서,
 y 는 $0.04 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이고,
 δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
- [청구항 2] SrTiO₃계 페로브스카이트 격자 구조를 갖는 다성분계 금속산화물 촉매에 있어서,
상기 촉매는 상기 페로브스카이트 격자 구조 내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 2로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 촉매:
[화학식 2]
$$\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$$

상기 식에서 x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이고,
 y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이면서, $(x-0.03)/y < 1.5$ 를 만족하며,
 δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
- [청구항 3] SrTiO₃계 페로브스카이트 격자 구조를 지닌 탄화수소 개질용 촉매에 있어서,
상기 촉매는 페로브스카이트 격자 구조내의 스트론튬과 티타늄의 일부가 각각 이트륨과 니켈로 치환된 하기 화학식 3로 표시되는 조성이며,
상기 촉매의 기준 탄소 침적도는 반응 전 상기 촉매 중량 기준으로 0.3 중량% 이하인 탄화수소 개질용 촉매:
[화학식 3]
$$\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$$

상기 식에서,
 y 는 $0 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,
 δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 5] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, x 가 $0.07 \leq x \leq 0.25$ 이고, y 는 $0.08 \leq y \leq 0.15$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, x 가 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소

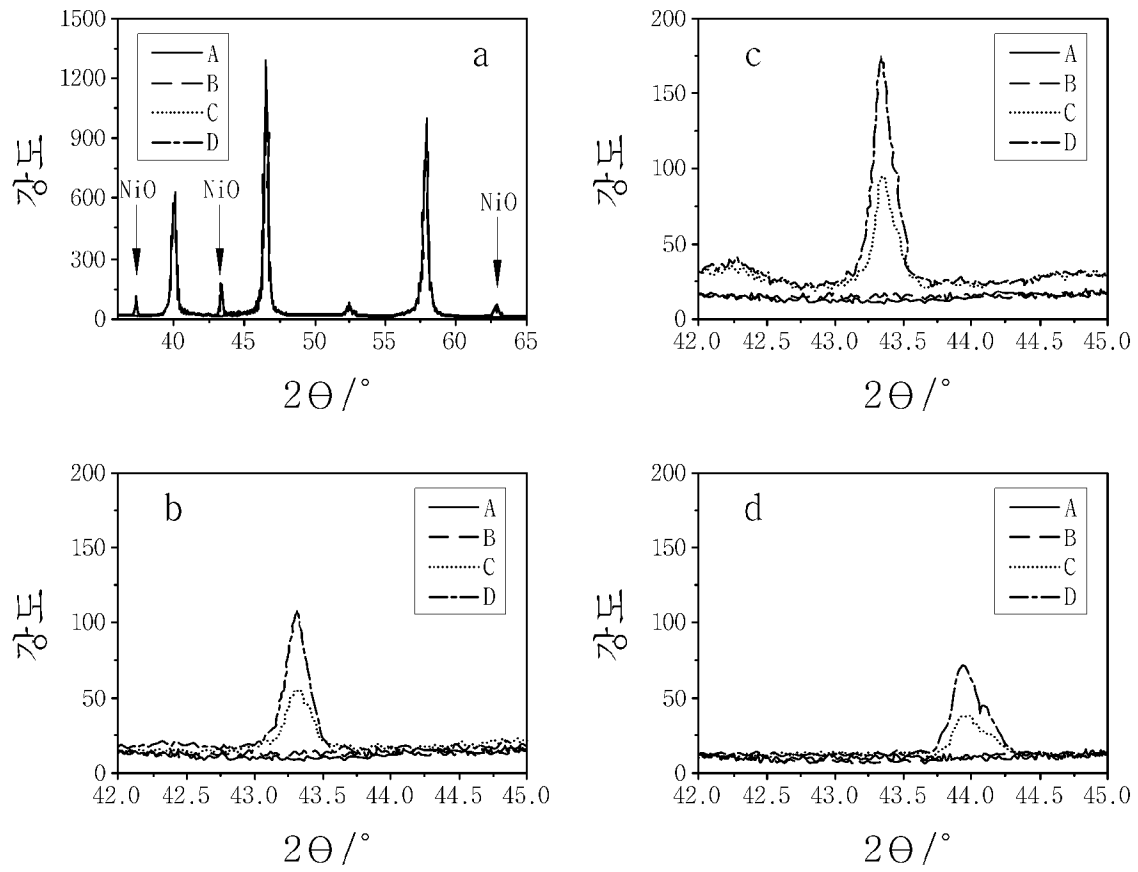
- 개질용 촉매.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, $(x-0.03)/y \leq 1.1$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, δ 는 $0.03 \leq \delta \leq 0.23$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 9] 제2항 또는 제3항에 있어서, δ 는 $0.05 \leq \delta \leq 0.25$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 10] 제2항에 있어서, $(x-0.03)/y < 1.0$ 인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매.
- [청구항 11] 하기 화학식 4로 표시되는 탄화수소 개질용 촉매:
[화학식 4]
 $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$
상기 식에서, δ 는 0.05이다.
- [청구항 12] 하기 화학식 5으로 표시되는 탄화수소 개질용 촉매:
[화학식 5]
 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
상기 식에서, δ 는 0.11이다.
- [청구항 13] (i) 50 내지 90°C에서 스트론튬 전구체와 이트륨 전구체의 수용액, 시트르산과 에틸렌 글리콜을 증류수에 녹여서 물 비 1.00 ~ 0.85: 0.00 ~ 0.15: 3.6 ~ 4.4 : 8 ~ 10의 비율로 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계;
(ii) 티타늄 전구체 농도 0.75~0.95 몰%, 니켈 전구체 농도 0.05~0.25 몰%인 저가 알코올 용액인 제2용액을 제조한 후 상기 제 1용액의 (스트론튬+이트륨)농도와 제2용액의 (티타늄+니켈)농도를 동일하게 만든 후 부피비 1 : 1의 비율로 혼합하고 50 내지 90°C에서 반응시키는 단계;
iii) 상기 반응 혼합물을 300 내지 400 °C의 산소 분위기 하에서 1차 소성하는 단계; 및
iv) 상기 1차 소성물을 800 내지 1200 °C의 산소 분위기 하에서 2차 소성하는 단계;를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 조성의 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법:
[화학식 1]
 $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$
상기 식에서,
 y 는 $0.04 < y \leq 0.15$ 이고, x 는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이며,
 δ 는 $x - 0.5y$ 로 정해지는 값이다.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 2차 소성 후 700 내지 800°C의 환원성 분위기 하에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 환원성 분위기는 수소, 일산화탄소 및 이들의 혼합

기체에서 택일하는 환원성 기체이거나, 상기 환원성 기체와 불활성 기체의 혼합 기체인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법.

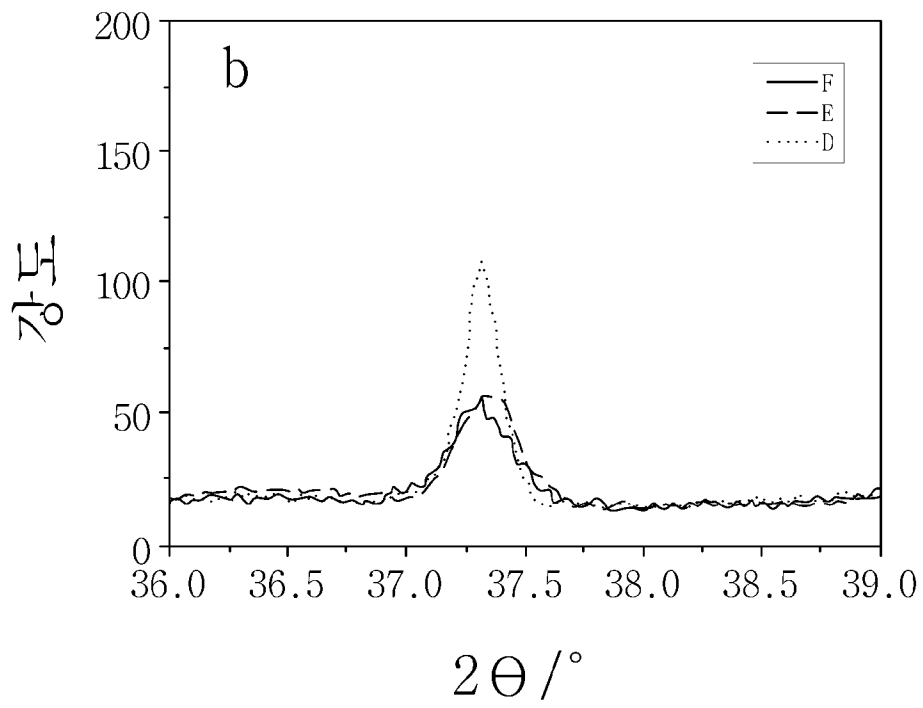
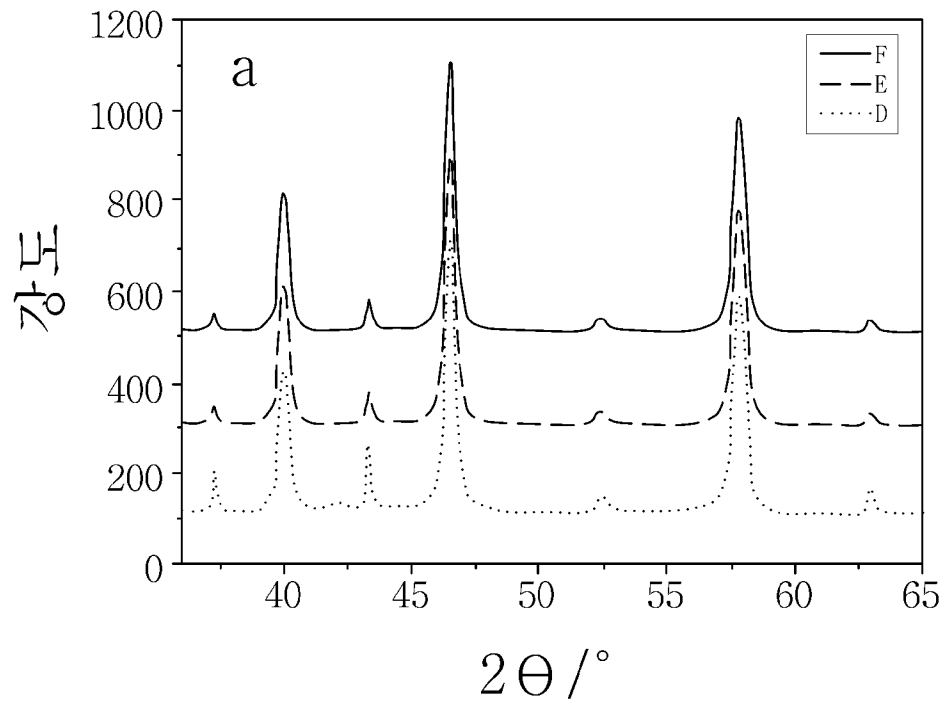
[청구항 16] 제13항에 있어서,
상기 스트론튬 전구체는 질산스트론튬(Strontium nitrate)이고,
상기 이트륨 전구체는 질산이트륨(III) 6수화물(Yttrium(III) nitrate hexahydrate)이며,
상기 티타늄 전구체는 티타늄(IV) 이소프로폭사이드(Titanium(IV) isopropoxide)이고,
상기 니켈 전구체는 질산니켈(II) 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate)인 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법.

[청구항 17] 제13항에 있어서,
상기 1차 소성은, 승온 시간 1시간 10분, 5시간의 최고 온도 유지 시간의 소성 조건으로 수행되고,
상기 2차 소성은, 승온 시간 4시간, 5시간의 최고 온도 유지 시간의 소성 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법.

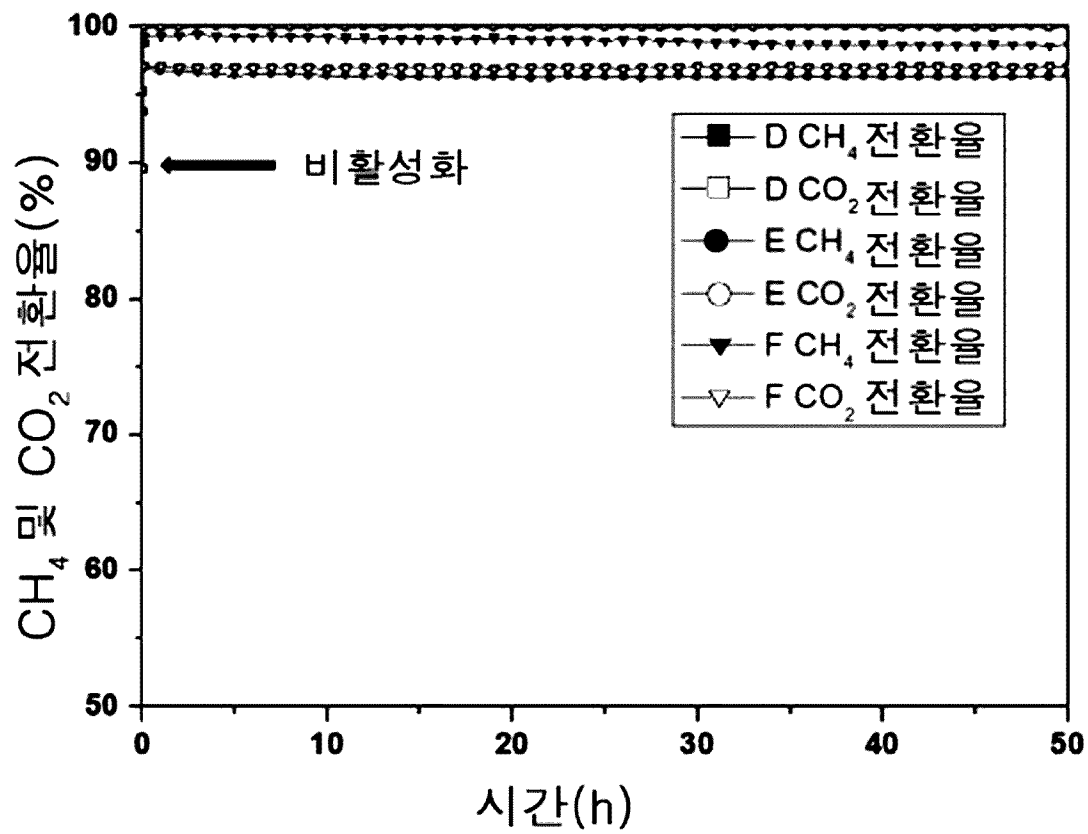
[도1]



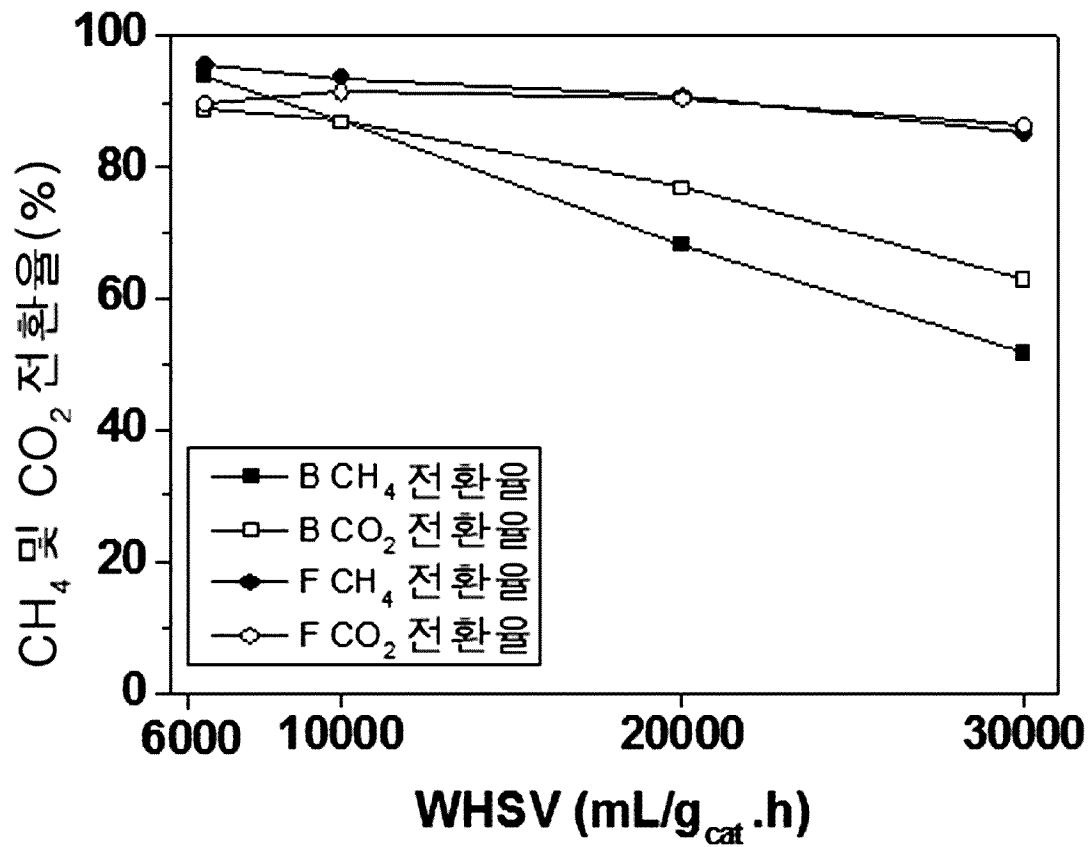
[도2]



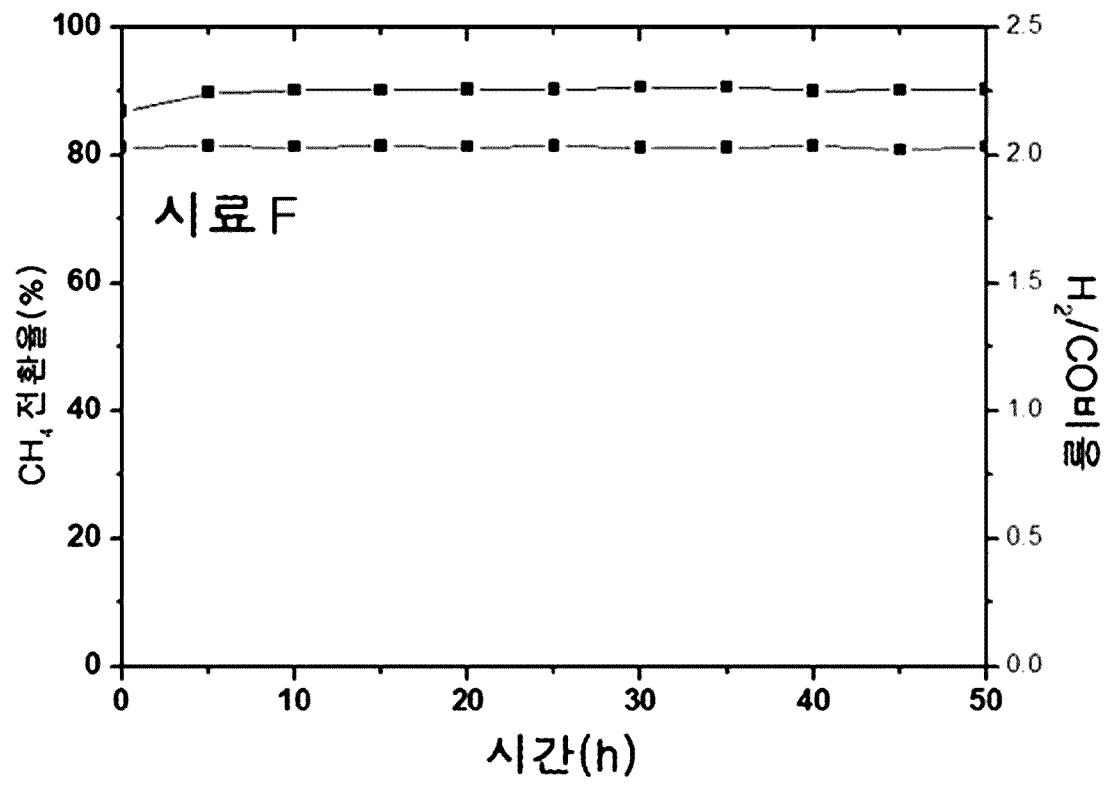
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/00(2006.01)i, C01B 3/40(2006.01)i, C01B 3/38(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/00; B01J 21/06; B01J 23/755; B01J 23/78; B01J 23/83; B01J 37/04; C01B 32/50; C01G 53/00; C01B 3/40; C01B 3/38; B01J 37/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perovskite, yttrium, nickel, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0029369 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 March 2018 See claims 1, 3, 4, 8, 10; paragraphs [0006]-[0011], [0017]-[0019], [0050], [0054], [0060], [0061], [0071], [0087], [0088].	1-17
A	KR 10-2014-0067676 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 June 2014 See claims 1-5.	1-17
A	KR 10-2015-0133574 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 November 2015 See claims 1-10.	1-17
A	KR 10-2007-0043304 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 April 2007 See claims 1-6.	1-17
DA	KR 10-1457098 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 November 2014 See claims 1-10.	1-17
PX	KR 10-2018-0127267 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 28 November 2018 See the entire document.	1-17
*The above document is the registered document for the priority of the present PCT application.		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

Date of mailing of the international search report

07 FEBRUARY 2020 (07.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014218

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0029369 A	21/03/2018	KR 10-1917104 B1	09/11/2018
KR 10-2014-0067676 A	05/06/2014	KR 10-1447683 B1	07/10/2014
		US 2014-0145116 A1	29/05/2014
		US 8946113 B2	03/02/2015
KR 10-2015-0133574 A	30/11/2015	KR 10-1579776 B1	23/12/2015
KR 10-2007-0043304 A	25/04/2007	KR 10-0732729 B1	27/06/2007
KR 10-1457098 B1	04/11/2014	None	
KR 10-2018-0127267 A	28/11/2018	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/00(2006.01)i, C01B 3/40(2006.01)i, C01B 3/38(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/00; B01J 21/06; B01J 23/755; B01J 23/78; B01J 23/83; B01J 37/04; C01B 32/50; C01G 53/00; C01B 3/40; C01B 3/38; B01J 37/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트(perovskite), 이트륨(yttrium), 니켈(nickel), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0029369 A (한국과학기술연구원) 2018.03.21 청구항 1, 3, 4, 8, 10; 단락 [0006]-[0011], [0017]-[0019], [0050], [0054], [0060], [0061], [0071], [0087], [0088]	1-17
A	KR 10-2014-0067676 A (한국과학기술연구원) 2014.06.05 청구항 1-5	1-17
A	KR 10-2015-0133574 A (한국과학기술연구원) 2015.11.30 청구항 1-10	1-17
A	KR 10-2007-0043304 A (한국과학기술연구원) 2007.04.25 청구항 1-6	1-17
DA	KR 10-1457098 B1 (한국과학기술연구원) 2014.11.04 청구항 1-10	1-17
PX	KR 10-2018-0127267 A (전남대학교산학협력단) 2018.11.28 전체 문헌 참조 * 본 PCT 출원의 우선권 출원의 공개 공보임	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 02월 07일 (07.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 07일 (07.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

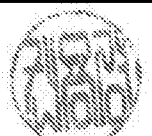
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0029369 A	2018/03/21	KR 10-1917104 B1	2018/11/09
KR 10-2014-0067676 A	2014/06/05	KR 10-1447683 B1	2014/10/07
		US 2014-0145116 A1	2014/05/29
		US 8946113 B2	2015/02/03
KR 10-2015-0133574 A	2015/11/30	KR 10-1579776 B1	2015/12/23
KR 10-2007-0043304 A	2007/04/25	KR 10-0732729 B1	2007/06/27
KR 10-1457098 B1	2014/11/04	없음	
KR 10-2018-0127267 A	2018/11/28	없음	