

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: 메탄 개질용 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 10월 21일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2021-0141052호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 메탄 개질용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 지구온난화로 인한 온실가스 저감 활동 중의 일부로 이산화탄소 전환 기술에 대한 연구가 많이 진행 중에 있다. 이산화탄소 전환 기술 중 하나인 이산화탄소 개질 반응은 메탄과 이산화탄소를 반응시켜 수소와 일산화탄소로 이루어진 합성가스를 얻는 기술이다.
- [4] 합성가스는 다양한 다운스트림의 원료로 개발 가치가 높은 물질이다. 합성가스(H_2/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로서, 천연가스의 개질반응은 크게 하기 반응식 1 내지 5와 같은 수증기 개질공정(steam reforming), 이산화탄소 개질공정(CO_2 reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation), 자열개질공정(autothermal reforming), 삼중개질공정(tri-reforming) 등으로 분류할 수 있다.
- [5] [반응식 1]
- [6] $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \Delta H = 226 \text{ kJ/mol}$
- [7] [반응식 2]
- [8] $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \Delta H = 261 \text{ kJ/mol}$
- [9] [반응식 3]
- [10] $CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow 2H_2 + CO \Delta H = -44 \text{ kJ/mol}$
- [11] [반응식 4]
- [12] autothermal reforming: 반응식 1 + 반응식 3
- [13] [반응식 5]
- [14] tri-reforming: 반응식 1 + 반응식 2 + 반응식 3
- [15] 한편, 상기 개질공정에는 개질 활성을 위하여 여러 가지 촉매가 사용될 수 있다. 이 중, 개질공정에 귀금속 촉매를 사용하는 경우, 니켈 기반 촉매에 비해 상대적으로 탄소 침적이 덜 발생하여 반응 효율이 높다는 장점이 있지만, 귀금속 촉매가 고가임에 따라, 경제성이 저하되는 문제가 있다.
- [16] 이에 따라, 개질공정에 가격이 비교적 저렴한 니켈 촉매가 주로 사용되고 있다. 특히, 상기 니켈 촉매로서 알루미나와 같은 지지체에 니켈 금속을 담지시킨 촉매가 상용촉매로 많이 쓰이고 있으나, 이러한 경우에는 니켈 촉매의 표면에 필연적으로 생성되는 탄소에 의해 니켈 촉매가 비활성화되는 문제가 있다.

- [17] 따라서, 당 기술분야에서는 탄소 침적에 저항성을 가지고, 메탄의 개질공정에 효과적으로 적용할 수 있는 촉매의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 출원은 메탄 개질용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [19] 본 출원의 일 실시상태는,
 [20] 다공성 금속 지지체; 및
 [21] 상기 다공성 금속 지지체에 담지되고, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분
 [22] 으로 이루어진 메탄 개질용 촉매를 제공한다.
 [23] [화학식 1]
 [24] $Sr_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_{3-\delta}$
 [25] 상기 화학식 1에서,
 [26] A는 Y, La 또는 Ba 이며,
 [27] B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
 [28] x는 0 이상 1 미만의 실수이며,
 [29] y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 [30] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
 [31] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,
 [32] 다공성 금속 지지체; 및
 [33] 상기 다공성 금속 지지체에 담지된 금속 산화물 촉매를 포함하고,
 [34] 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 것인 촉매를 제공한다.
 [35] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,
 [36] 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계;
 [37] 다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계; 및
 [38] 건조 및 소성하는 단계
 [39] 를 포함하는 메탄 개질용 촉매의 제조방법을 제공한다.
 [40] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,
 [41] 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 준비하는 단계;
 [42] 다공성 금속 지지체에 상기 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 코팅하는 단계;
 및
 [43] 건조 및 소성하여, 상기 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매가 담지된 촉매를 제조하는 단계를 포함하고,

- [44] 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 것인 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [45] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분을 별도의 바인더 없이 직접 다공성 금속 지지체 상에 코팅하여 페로브스카이트 나노 입자 형태로 형성될 수 있다. 이에 따라, 메탄 개질용 촉매의 활성 표면적이 증가할 수 있는 특징이 있다.
- [46] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 열전도도가 높은 다공성 금속 지지체에 촉매 성분을 직접 담지시키므로, 메탄 개질반응시 높은 공간속도에서도 좋은 활성을 나타낼 수 있고, 탄소침적이나 소결 현상 없이 장시간 안정적인 구동이 가능하다는 특징이 있다.
- [47] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값이 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 특성을 가짐으로써, 별도의 첨가제 없이 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매를 직접 담지시킬 수 있다. 따라서, 고온의 탄화수소 반응에서도 촉매의 활성 감소 없이 장시간 운전이 가능하며, 높은 공간속도에서도 코크의 침적이나 촉매 성분의 소결 현상 없이 안정적인 운전이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 본 출원의 실시예 1에 따른 메탄 개질용 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 나타낸 도이다.
- [49] 도 2는 본 출원의 실시예 1에 따른 메탄 개질용 촉매의 단면의 전자현미경 사진을 나타낸 도이다.
- [50] 도 3은 본 출원의 실시예 22에 따른 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 나타낸 도이다.
- [51] 도 4는 본 출원의 비교예 12에 따른 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [52] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [53] 본 명세서에 있어서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [54] 본 명세서에서, 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.
- [55] 현재, 개질기 분야에서 많이 쓰이고 있는 촉매의 경우, 일반적으로

분말형(powder) 촉매와 펠렛형(pellet) 지지체 촉매가 주를 이루고 있다. 상기 분말형 촉매의 경우에는, 촉매의 분산도가 우수하여 성능이 우수할 수 있으나, 이를 직접적으로 산업에 사용하기에는 어려움이 있다. 예컨대, 상기 분말형 촉매를 사용하여 개질기를 구동시킬 경우에는 촉매가 반응 후 생성되는 물질과 함께 나오게 되는데, 이 때 출구 부분의 유관을 분말 형태의 촉매가 점차 누적되어 최종적으로는 관 전체를 막아버리는 현상이 발생할 수가 있다. 따라서, 산업에 사용되는 상용화된 개질기에는 분말형 촉매를 사용할 수 없다는 단점이 있다.

[56] 또한, 상기 펠렛형 지지체 촉매의 경우에는, 현재 산업용 개질기에 많이 사용되고 있다. 물질 전달속도의 한계로 인하여, 촉매 성능만으로 따진다면 분말형 촉매보다 성능은 떨어지나 지지체를 사용하였기 때문에 장시간 사용이 가능하다는 장점이 존재한다. 그러나, 상기 펠렛형 지지체 촉매로서 많이 쓰이는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 펠렛의 경우에는, 구조적 강도가 약해서 잘 부서질 수 있고, 이에 따라 반응기 내 차압을 발생시키는 단점이 있다. 또한, 상기 펠렛형 지지체 촉매의 특성상 부피가 커서 고용량의 개질기에 사용할 경우에는 그 부피가 상당히 커지게 된다. 또한, 모든 개질반응은 반응온도에 민감하게 되는데, 기존의 펠렛형 촉매의 경우에는 열전도도가 많이 떨어져 반응기 전반에 골고루 열이 분포가 되지 않는다는 단점이 있다.

[57] 이에, 본 출원에서는 열 및 물질 전달속도가 높은 다공성 금속 지지체에 촉매를 코팅하는 방법을 통해 분말형의 단점인 유관을 막아버림 현상뿐만 아니라 분말형과 펠렛형의 공통적인 단점인 열 및 물질 전달속도를 개선하고자 하였다.

[58] 이에, 본 출원에서는 장시간 안정적으로 높은 활성을 유지할 수 있는 메탄 개질용 촉매를 제공하고자 한다.

[59] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 다공성 금속 지지체; 및 상기 다공성 금속 지지체에 담지되고, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분으로 이루어진다.

[60] [화학식 1]

[61] $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$

[62] 상기 화학식 1에서,

[63] A는 Y, La 또는 Ba 이며,

[64] B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,

[65] x는 0 이상 1 미만의 실수이며,

[66] y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,

[67] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.

[68] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[69] [화학식 2]

[70] $\text{SrTi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$

- [71] 상기 화학식 2에서,
- [72] B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
- [73] y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
- [74] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [75] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 4로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [76] [화학식 3]
- [77] $\text{SrTi}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [78] [화학식 4]
- [79] $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [80] 상기 화학식 3 및 4에서,
- [81] x는 0 초과 1 미만의 실수이며,
- [82] y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
- [83] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [84] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체는 800°C 이상의 고온에서 열적안정성을 유지할 수 있는 재료로 구성될 수 있다.
- [85] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체는 NiFeCrAl, NiCrAl, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 인코넬(inconel) 중에서 선택되는 1종 이상으로 구성될 수 있다.
- [86] 상기 다공성 금속 지지체는 다양한 형상을 가진 지지체로서, 열용량이 작고 열전달 능력이 우수하여 원하는 모양으로 성형하여 사용할 수 있다. 상기 다공성 금속 지지체의 형태, 크기 등은 특별히 제한되지 않으며, 상기 다공성 금속 지지체의 기공도는 10% 내지 99% 일 수 있고, 바람직하게는 50% 내지 96% 일 수 있다. 또한, 상기 다공성 금속 지지체의 평균 기공 크기는 150 μm 내지 3,000 μm 일 수 있고, 400 μm 내지 2,000 μm 일 수 있으며, 600 μm 내지 1,700 μm 일 수 있다. 상기 다공성 금속 지지체는 전술한 다공성 금속 지지체의 재료, 기공 크기, 기공도 등을 고려하여, 당 기술분야에 알려진 방법을 이용하여 당업자가 적절하게 제조할 수 있다. 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 후술하는 실시예와 같이 다양한 재료, 기공 크기 등을 갖는 다공성 금속 지지체를 적용할 수 있다.
- [87] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 메탄 개질용 촉매의 총중량을 기준으로, 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 함량은 3 중량% 내지 40 중량% 일 수 있고, 6 중량% 내지 35 중량% 일 수 있으며, 7 중량% 내지 30 중량% 일 수 있다. 상기 메탄 개질용 촉매의 총중량을 기준으로, 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 함량이 3 중량% 미만인 경우에는 촉매 표면에 활성점이 상대적으로 적은 이유로 반응성이 떨어질 수 있어서 바람직하지 않다. 또한, 상기 촉매 성분의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 상기 다공성 금속 지지체에 대비하여 상대적으로 다량의 촉매 성분을 함유하게 되어 기공 구조를 유지하기 힘들고, 촉매 성분과 다공성 금속 지지체와의 결합이 용이하지 않을 수 있으며, 이에 따라 메탄 개질

- 반응의 실익이 적어질 수 있다.
- [88] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분을 별도의 바인더 없이 직접 다공성 금속 지지체 상에 코팅하여 페로브스카이트 나노 입자 형태로 형성될 수 있다. 이에 따라, 메탄 개질용 촉매의 활성 표면적이 증가할 수 있는 특징이 있다.
- [89] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 메탄 개질용 촉매는 수증기 개질공정(steam reforming), 이산화탄소 개질공정(CO₂ reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation), 자열개질공정(autothermal reforming), 삼중개질공정(tri-reforming) 또는 혼합개질공정(mixed reforming)에 적용될 수 있고, 메탄 개질공정이 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [90] 또한, 본 출원에서는 고온의 촉매반응에 적용할 수 있도록, 허니컴이나 펠릿 담체와 같은 기계적 강도를 갖고 겔보기밀도가 낮아 중량 증대의 문제도 없으며 기공도가 우수하여 압력 손실이 작은 금속 발포체와 같은 다공성 금속 지지체를 촉매의 담체로 적용하였다. 또한, 상기 다공성 금속 지지체에 촉매 성분의 안정적인 도입을 위하여, 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값과 유사한 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE) 값을 갖는 금속 산화물 촉매를 담지시켰다.
- [91] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 다공성 금속 지지체; 및 상기 다공성 금속 지지체에 담지된 금속 산화물 촉매를 포함하고, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100% 이다.
- [92] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체에 대한 내용은 전술한 바와 같다.
- [93] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100% 이다. 특히, 800°C 내지 900°C의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 86% 내지 100% 일 수 있다. 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값이 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 미만이거나 100%를 초과하는 경우에는, 상기 다공성 금속 지지체와 금속 산화물 촉매 간의 열팽창계수 값이 차이가 커서 냉각/가열과정에서 금속 산화물 촉매가 다공성 금속 지지체로부터 떨어져나갈 수 있다. 또한, 상기 다공성 금속 지지체와 금속 산화물 촉매 간의 열팽창계수 값이 차이가 커서, 촉매 내에 크랙이 발생할 수 있고, 이에 따라 촉매의 안정적인 구조를 유지할 수 없다.
- [94] 상기 열팽창계수 값은 당 기술분야에 알려진 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 열팽창계수 값은 열기계 분석장치(Thermal Mechanical Analyzer, TMA), 딜라토미터(dilatometer) 등을 이용하여 측정할 수 있다. TMA 또는 딜라토미터는 시료의 크기 변화, 부피 변화를 시간, 온도, 및 힘에 대한

함수로 측정하는 기기이다.

- [95] 전술한 바와 같이, 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값이 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 특성을 가짐으로써, 별도의 첨가제 없이 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매를 직접 담지시킬 수 있다. 따라서, 상기 촉매는 상기 다공성 금속 지지체; 및 상기 다공성 금속 지지체에 직접 담지된 금속 산화물 촉매만으로 이루어질 수 있고, 별도의 첨가제를 포함하지 않을 수 있다.
- [96] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.
- [97] [화학식 5]
- [98] $A_xB_yO_{3-\delta}$
- [99] 상기 화학식 5에서,
- [100] A는 Y, La, Ba 및 Sr 중에서 선택되는 1종 이상이고,
- [101] B는 Ni, Co, Fe, Ti, Mn, Cr, Mo, Ru 및 Rh 중에서 선택되는 1종 이상이며,
- [102] x는 0 초과 1 이하의 실수이고,
- [103] y는 0 초과 1 이하의 실수이며,
- [104] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [105] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 5는 하기 화학식 6으로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [106] [화학식 6]
- [107] $Sr_{1-x}A'_xTi_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$
- [108] 상기 화학식 6에서,
- [109] A'는 Y, La 또는 Ba 이며,
- [110] B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
- [111] x'는 0 이상 1 미만의 실수이며,
- [112] y'는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
- [113] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [114] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 5는 하기 화학식 7로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [115] [화학식 7]
- [116] $SrTi_{1-y}B_yO_{3-\delta}$
- [117] 상기 화학식 7에서,
- [118] B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
- [119] y'는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
- [120] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [121] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 5는 하기 화학식 8 또는 9로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [122] [화학식 8]
- [123] $\text{SrTi}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [124] [화학식 9]
- [125] $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [126] 상기 화학식 8 및 9에서,
- [127] x'는 0 이상 1 미만의 실수이며,
- [128] y'는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
- [129] δ 는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [130] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매의 총중량을 기준으로, 상기 금속 산화물 촉매의 함량은 3 중량% 내지 40 중량% 일 수 있고, 6 중량% 내지 35 중량% 일 수 있으며, 7 중량% 내지 30 중량% 일 수 있다. 상기 촉매의 총중량을 기준으로, 상기 금속 산화물 촉매의 함량이 3 중량% 미만인 경우에는 촉매 표면에 활성점이 상대적으로 적은 이유로 반응성이 떨어질 수 있어서 바람직하지 않다. 또한, 상기 금속 산화물 촉매의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 상기 다공성 금속 지지체에 대비하여 상대적으로 다량의 촉매 성분을 함유하게 되어 기공 구조를 유지하기 힘들고, 촉매 성분과 다공성 금속 지지체와의 결합이 용이하지 않을 수 있으며, 이에 따라 탄화수소의 반응의 실익이 적어질 수 있다.
- [131] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 탄화수소의 개질반응, 크래킹반응, 산화반응, 부분산화반응 또는 수소화반응에 적용될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [132] 특히, 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는 메탄의 개질반응에 적용될 수 있고, 상기 메탄의 개질반응은 수증기 개질공정(steam reforming), 이산화탄소 개질공정(CO_2 reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation), 자열개질공정(autothermal reforming), 삼중개질공정(tri-reforming) 또는 혼합개질공정(mixed reforming)을 포함할 수 있다.
- [133] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법은, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계; 및 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.
- [134] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법에 있어서, 다공성 금속 지지체, 페로브스카이트계 촉매 성분 등에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [135] 특히, 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법에서는, 별도의 바인더 없이 다공성 금속 지지체에 페로브스카이트계 촉매 성분을 직접 코팅시킬 수 있다.
- [136] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법은, 상기 화학식

1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계를 포함한다.

- [137] 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분을 구성하는 금속의 전구체로서, 이의 함량을 조절하여 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분의 금속 몰비를 조절할 수 있다. 또한, 상기 금속의 전구체로는 특별한 제한이 없으며, 상기 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 탄산염, 염화물, 또는 이들의 혼합물을 조합하여 적용할 수 있다.
- [138] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법은, 다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계를 포함한다. 상기 코팅방법은 당 기술분야에 알려진 방법을 이용할 수 있고, 예컨대 dip-coating, wash-coating 등을 이용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [139] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매의 제조방법은, 다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계 이후에, 건조 및 소성하는 단계를 포함한다. 상기 건조는 50°C 내지 200°C의 온도에서 1시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있고, 60°C 내지 150°C의 온도에서 5시간 내지 36시간 동안 수행될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 소성은 공기 분위기 하에서 350°C 내지 1,100°C의 온도에서 1시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있고, 공기 분위기 하에서 500°C 내지 1,000°C의 온도에서 1.5시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [140] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 건조 및 소성하는 단계 이후에 다공성 금속 지지체에 담지된 촉매의 무게를 측정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 다공성 금속 지지체에 담지된 촉매의 무게를 측정함으로써, 원하는 촉매의 양이 다공성 금속 지지체에 담지될 때까지 전술한 다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계; 및 건조 및 소성하는 단계를 1회 내지 20회 반복하여 수행될 수 있다.
- [141] 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 열전도도가 높은 다공성 금속 지지체에 촉매 성분을 담지시키므로, 메탄 개질반응시 높은 공간속도에서도 좋은 활성을 나타낼 수 있고, 탄소침적이나 소결 현상 없이 장시간 안정적인 구동이 가능하다는 특징이 있다.
- [142] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매의 제조방법은, 상기 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 준비하는 단계; 다공성 금속 지지체에 상기 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및 건조 및 소성하여, 상기 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매가 담지된 촉매를 제조하는 단계를 포함하고, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100% 이다.

- [143] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 다공성 금속 지지체, 금속 산화물 촉매, 건조 및 소성 등에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [144] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체에 상기 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 코팅하는 단계는 졸-겔(sol-gel) 코팅공정으로 수행될 수 있다.
- [145] 상기 금속 산화물 촉매의 전구체는 상기 금속 산화물 촉매를 구성하는 금속의 전구체로서, 이의 함량을 조절하여 금속 산화물 촉매의 금속 물비를 조절할 수 있다. 또한, 상기 금속의 전구체로는 특별한 제한이 없으며, 상기 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 탄산염, 염화물, 또는 이들의 혼합물을 조합하여 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [146] 이하, 본 출원을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 출원에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 출원을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [147] <실시예>
- [148] <실시예 1> $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3.8}$ / NiCrAl
- [149] 페로브스카이트 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액은 구연산법을 통해 제조하였다. 질산 스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 구연산, 에틸렌 글라이콜과 함께 증류수에 용해시켰다. 티타늄 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)를 에탄올에 용해시킨 후 두 용액을 70°C 에서 혼합하였다. 이 후, 3시간 교반 후 상온으로 냉각하여 보관하였다. 이 때, 상기 용액의 농도는 0.1M 이었고, 니켈은 티타늄 대비 $3\text{ mol}\%$ 포함되어 있다.
- [150] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, 평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$)에 상기 제조한 페로브스카이트 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액이 담지될 수 있도록 딥 코팅을 수행하였고, 그 후 150°C 에서 24시간 건조하고, 900°C , air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 이 과정을 수회 반복하여 최종적으로 다공성 금속 지지체에 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3.8}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3.8}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 $10\text{ 중량}\%$ 이었다.
- [151] 본 출원의 실시예 1에 따른 메탄 개질용 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 하기도 1에 나타내었다. 또한, 본 출원의 실시예 1에 따른 메탄 개질용 촉매의 단면의 전자현미경 사진을 하기도 2에 나타내었다.
- [152] 상기 촉매 담지량은 하기 수학적 식 1로 계산될 수 있다.
- [153] [수학적 식 1]
- [154] 촉매 담지량(중량%) = (촉매 총중량 - 다공성 금속 지지체 중량) / (촉매 총중량) $\times 100$

- [155] <실시예 2> $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [156] 니켈 함량을 티타늄 대비 5 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [157] <실시예 3> $\text{SrTi}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [158] 니켈 함량을 티타늄 대비 10 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{SrTi}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [159] <실시예 4> $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [160] 니켈 함량을 티타늄 대비 15 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [161] <실시예 5> $\text{SrTi}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [162] 니켈 함량을 티타늄 대비 20 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{SrTi}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [163] <실시예 6> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [164] 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)을 스트론튬 대비 8 mol% 추가하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [165] <실시예 7> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [166] 니켈 함량을 티타늄 대비 5 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [167] <실시예 8> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [168] 니켈 함량을 티타늄 대비 10 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [169] <실시예 9> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl
- [170] 니켈 함량을 티타늄 대비 15 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 <$

$\delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[171] <실시예 10> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[172] 니켈 함량을 티타늄 대비 20 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[173] <실시예 11> $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[174] 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)을 스트론튬 대비 4 mol% 추가하고 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[175] <실시예 12> $\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[176] 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)을 스트론튬 대비 12 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[177] <실시예 13> $\text{Sr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[178] 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)을 스트론튬 대비 16 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[179] <실시예 14> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[180] 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 대신에 루테늄 클로라이드(RuCl_3)을 티타늄 대비 10 mol%로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.90}\text{Ru}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[181] <실시예 15> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[182] 루테늄 클로라이드(RuCl_3)을 티타늄 대비 15 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 14와 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

[183] <실시예 16> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl

[184] 루테늄 클로라이드(RuCl_3)을 티타늄 대비 20 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 14와 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.

- [185] <실시예 17> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl_800
- [186] 다공성 금속 지지체로서 NiCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$) 대신에 NiCrAl_800(평균 기공 크기: $800\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [187] <실시예 18> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiCrAl_1500
- [188] 다공성 금속 지지체로서 NiCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$) 대신에 NiCrAl_1500(평균 기공 크기: $1,500\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [189] <실시예 19> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiFeCrAl
- [190] 다공성 금속 지지체로서 NiCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$) 대신에 NiFeCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 10과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [191] <실시예 20> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ / NiFeCrAl
- [192] 다공성 금속 지지체로서 NiCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$) 대신에 NiFeCrAl(평균 기공 크기: $1,200\mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 16과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [193] <비교예 1> $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ / Al_2O_3
- [194] 지지체로서 다공성 금속 지지체(NiCrAl) 대신에 Al_2O_3 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, Al_2O_3 에 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [195] <비교예 2> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ / Al_2O_3
- [196] 지지체로서 다공성 금속 지지체(NiCrAl) 대신에 Al_2O_3 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여, Al_2O_3 에 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [197] <비교예 3> $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (powder)
- [198] 질산 스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)을 구연산, 에틸렌 글라이콜과 함께 증류수에 용해시켰다. 티타늄 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)를 에탄올에 용해시킨 후 두 용액을 70°C 에서 혼합하였다. 30분 교반 후

100°C로 승온하여 3시간 교반하였다. 이 때, 상기 용액의 농도는 0.1M 이었고, 니켈은 티타늄 대비 3 mol% 포함되어 있다. 이후 150°C로 승온하여 24시간 건조하였다. 건조체는 350°C, air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 수행한 후 그라인딩을 진행하였다. 이후 다시 900°C, air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 최종적으로 powder 형태의 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) 촉매를 제조하였다.

- [199] <비교예 4> $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (powder)
- [200] 질산 이트륨($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)을 스트론튬 대비 8 mol% 추가하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 동일하게 수행하여, 최종적으로 powder 형태의 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) 촉매를 제조하였다.
- [201] <비교예 5>
- [202] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, 평균 기공 크기: 1,200 μm) 단독을 비교예 5로 사용하였다.
- [203] <비교예 6>
- [204] 다공성 금속 지지체(NiFeCrAl, 평균 기공 크기: 1,200 μm) 단독을 비교예 6으로 사용하였다.
- [205] <비교예 7> $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ / Al_2O_3 / NiCrAl
- [206] Al_2O_3 분산용액을 사용하여 Al_2O_3 가 15 중량%가 되도록 제1 용액을 제조하였다.
- [207] 페로브스카이트 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액은 실시예 1과 동일하게 제조하였고, 제2 용액이라 명명하였다.
- [208] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, 평균 기공 크기: 1,200 μm)에 상기 제1 용액이 담지될 수 있도록 딥 코팅을 수행하였고, 그 후 150°C에서 24시간 건조하고, 900°C, air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 이후, 상기 제1 용액의 Al_2O_3 가 담지된 다공성 금속 지지체에 상기 제2 용액이 담지될 수 있도록 딥 코팅을 수행하였고, 그 후 150°C에서 24시간 건조하고, 900°C, air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 이 과정을 수회 반복하여 최종적으로 다공성 금속 지지체에 Al_2O_3 및 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 담지량은 10 중량% 이었다.
- [209] <비교예 8> $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ / Methyl Cellulose / NiCrAl
- [210] 상기 제1 용액 제조시 Al_2O_3 대신에 Methyl Cellulose를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 7과 동일하게 수행하였다.
- [211] <실험예 1> 메탄의 개질반응 평가
- [212] 메탄의 건식 개질반응을 수행하기 위해 고정층 반응시스템을 도입하였다. Quartz tube 반응기(내부 직경 = 1/2 inch, 길이 = 50cm)를 사용하여 실시예 및 비교예 각각의 촉매(약 2.5g)를 충전시켰다. 먼저 10% H_2/N_2 조건하에서 800°C에서 2시간 동안 환원과정을 거친 후 100시간 동안 촉매 반응을

진행하였다.

- [213] 가스 조성: $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1.2 : 0.96$
- [214] 유량: $\text{WHSV}(\text{Weight Hour Space Velocity}) = 30,000 \text{ h}^{-1}$
- [215] 반응온도: 800°C
- [216] 반응압력: 1 bar
- [217] 가스 크로마토그래피(GC)를 이용해 생성 가스 조성을 분석하여 100시간 반응 이후 반응 전환율을 계산하였고, 하기 표 1에 나타내었다.
- [218] 전환율 ($X_i, \%$) = $[(F_{i_{in}} - F_{i_{out}}) / F_{i_{in}}] \times 100$ (F_i = flow rate of i)
- [219] <GC 분석 조건>
- [220] 1) GC model: Agilent 6890
- [221] 2) Oven temp.: $40^\circ\text{C}/7\text{min}-90^\circ\text{C}/5\text{min}-180^\circ\text{C}/6\text{min}$
- [222] 3) Detector: TCD, 250°C
- [223] 4) Sample loop: 0.25 mL
- [224] 5) Valve box Temp.: 150°C
- [225] [표 1]

[226]

측매 종류	CH ₄ 전환율(%)	CO ₂ 전환율(%)	H ₂ /CO 비율
실시예 1	88	89.2	0.87
실시예 2	89	90.3	0.87
실시예 3	90.2	90.3	0.89
실시예 4	94.1	92.8	0.91
실시예 5	92.1	90.9	0.89
실시예 6	61.3	71.5	0.76
실시예 7	68.3	78.3	0.76
실시예 8	82.7	87.5	0.87
실시예 9	92.3	90.8	0.89
실시예 10	93.9	92	0.91
실시예 11	90.5	89.9	0.88
실시예 12	93.5	91	0.89
실시예 13	88.7	89.2	0.87
실시예 14	89.7	88.9	0.88
실시예 15	92.5	88.9	0.92
실시예 16	93.2	90.8	0.92
실시예 17	90.9	90.1	0.89
실시예 18	92.8	91.1	0.90
실시예 19	88.4	89.1	0.87
실시예 20	87.8	89.8	0.88

[227]

비교예 1	44	61.2	0.64
비교예 2	40.9	58	0.6
비교예 3	43.5	45.2	0.69
비교예 4	37.2	42.3	0.67
비교예 5	56	65	0.79
비교예 6	41	53	0.65
비교예 7	44	61	0.64
비교예 8	40.2	54	0.62

[228] 상기 결과와 같이, 실시예 및 비교예를 비교할 때, 본원발명에 따른 다공성 금속 지지체 및 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분으로 이루어진 메탄 개질용 촉매는 종래의 Al_2O_3 를 지지체로 적용한 촉매(비교예 1~2),

페로브스카이트계 촉매 성분을 단독으로 적용한 촉매(비교예 3~4) 및 다공성 금속 지지체를 단독으로 적용한 촉매(비교예 5~6) 대비하여 CH_4 전환율 및 CO_2 전환율이 모두 우수함을 확인할 수 있다. 다공성 금속 지지체를 활용하여 활성 표면을 극대화하고 페로브스카이트계 촉매 성분을 담지하여 탄소 침적을 최소화한 효과로 볼 수 있다.

[229] 또한, 종래의 Al_2O_3 를 지지체로 적용한 촉매를 다공성 금속 지지체에 추가로 담지한 촉매(비교예 7)와 Methyl Cellulose와 같은 유기바인더를 이용하여 다공성 금속 지지체에 페로브스카이트계 촉매 성분을 담지시킨 촉매(비교예 8)의 경우에도, 본원발명에 따른 메탄 개질용 촉매보다 CH_4 전환율 및 CO_2 전환율이 현저히 낮음을 확인할 수 있다.

[230] 따라서, 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분을 별도의 바인더 없이 직접 다공성 금속 지지체 상에 코팅하여 페로브스카이트 나노 입자 형태로 형성될 수 있다. 이에 따라, 메탄 개질용 촉매의 활성 표면적이 증가할 수 있는 특징이 있다.

[231] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 메탄 개질용 촉매는, 열전도도가 높은 다공성 금속 지지체에 촉매 성분을 담지시키므로, 메탄 개질반응시 높은 공간속도에서도 좋은 활성을 나타낼 수 있고, 탄소침적이나 소결 현상 없이 장시간 안정적인 구동이 가능하다는 특징이 있다.

[232] <실시예 21> $SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3.8} / NiCrAl$

[233] 금속 산화물 촉매의 전구체 용액은 구연산법(Pechini method)을 통해 제조하였다. 질산 스트론튬($Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)과 질산 니켈($Ni(NO_3)_2$)을 구연산과 함께 증류수에 용해시켰다. 티타늄 이소프로폭사이드($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$)를 에틸렌 글라이콜에 용해시킨 후 두 용액을 $70^\circ C \sim 90^\circ C$ 에서 혼합하였다. 이후, 투명한

용액을 얻은 후 상온으로 냉각하여 보관하였다. 이 때, 상기 용액의 농도는 0.1M 이었고, 니켈은 티타늄 대비 3 mol% 포함되어 있다.

- [234] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, Cell size: 1,200 μ m)에 상기 제조한 금속 산화물 촉매의 전구체 용액이 담지될 수 있도록 코팅을 수행하였고, 그 후 70°C에서 24시간 건조하고, 900°C, air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 이 과정을 수회 반복하여 최종적으로 다공성 금속 지지체에 SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3- δ} (0 < δ < 1)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3- δ} (0 < δ < 1)의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [235] 상기 촉매 담지량은 하기 수학적 식 1로 계산될 수 있다.
- [236] [수학적 식 1]
- [237] 촉매 담지량(중량%) = (촉매 총중량 - 다공성 금속 지지체 중량) / (촉매 총중량) × 100
- [238] <실시예 22> Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} / NiCrAl
- [239] 질산 이트륨(Y(NO₃)₂)을 스트론튬 대비 8 mol% 추가하고 니켈 함량을 티타늄 대비 15 mol%로 증가시켜 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 21과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [240] 상기 실시예 22에 따른 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 하기 도 3에 나타내었다.
- [241] <실시예 23> Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ru_{0.15}O_{3- δ} / NiCrAl
- [242] 질산 이트륨(Y(NO₃)₂)을 스트론튬 대비 8 mol% 추가하고, 질산 니켈(Ni(NO₃)₂) 대신에 루테늄 클로라이드(RuCl₃)을 티타늄 대비 15 mol%로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 21과 동일하게 수행하여, 다공성 금속 지지체에 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ru_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ru_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [243] <비교예 9> SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3- δ} / Al₂O₃
- [244] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, Cell size: 1,200 μ m) 대신에 Al₂O₃를 지지체로 적용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 21과 동일하게 수행하여, Al₂O₃에 SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3- δ} (0 < δ < 1)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 SrTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{3- δ} (0 < δ < 1)의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [245] <비교예 10> Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} / Al₂O₃
- [246] 다공성 금속 지지체(NiCrAl, Cell size: 1,200 μ m) 대신에 Al₂O₃를 지지체로 적용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 22와 동일하게 수행하여, Al₂O₃에 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3- δ} (0 < δ < 1)의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [247] <비교예 11> SrTiO₃ / NiCrAl
- [248] 금속 산화물 촉매의 전구체 용액은 구연산법을 통해 제조하였다. 질산

스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 구연산, 에틸렌 글라이콜과 함께 증류수에 용해시켰다. 티타늄 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)를 에탄올에 용해시킨 후, 두 용액을 70°C 에서 혼합하였다. 이 후, 3시간 교반 후 상온으로 냉각하여 보관하였다. 이 때, 상기 용액의 농도는 0.1M 이었다.

- [249] 다공성 금속 지지체(NiCrAl , Cell size: $1,200\mu\text{m}$)에 상기 제조한 금속 산화물 촉매의 전구체 용액이 담지될 수 있도록 코팅을 수행하였고, 그 후 70°C 에서 24시간 건조하고, 900°C , air 분위기에서 3시간 동안 열처리를 진행하였다. 이 과정을 수회 반복하여 최종적으로 다공성 금속 지지체에 SrTiO_3 가 담지된 촉매를 제조하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 SrTiO_3 의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [250] <비교예 12> $\text{NiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$
- [251] 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)을 증류수에 용해시킨 후, incipient wetness 방법을 이용하여 Al_2O_3 지지체에 NiO_2 를 담지하였다. 이 때, 촉매 총중량을 기준으로 NiO_2 의 담지량은 15 중량% 이었다.
- [252] 상기 비교예 12에 따른 촉매의 표면의 전자현미경 사진을 하기 도 4에 나타내었다.
- [253] <비교예 13>
- [254] 다공성 금속 지지체(NiCrAl , Cell size: $1,200\mu\text{m}$) 단독을 비교예 13으로 사용하였다.
- [255] <실험예 2> 열팽창계수 값 평가
- [256] 실시예 21~23 및 비교예 9~11에 적용된 지지체와 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.
- [257] 상기 열팽창계수 값은 TMA 장비(TA Instrument, Q400)를 이용하고, 하중 0.1N , N_2 flow 100 ml/min 의 측정 조건 하에서 측정하였다.
- [258] [표 2]

[259]

	열팽창계수 값 ($10^{-6} / K$)								
	600°C			800°C			900°C		
	지지체	촉매	백분율	지지체	촉매	백분율	지지체	촉매	백분율
실시예 21	14.4	12.3	85%	15.0	13.2	88%	15.4	13.3	86%
실시예 22	14.4	12.3	85%	15.0	13.4	89%	15.4	13.5	88%
실시예 23	14.4	12.4	86%	15.0	13.3	89%	15.4	13.4	87%
비교예 9	9.5	12.3	129%	9.6	13.2	138%	9.8	13.3	136%
비교예 10	9.5	12.3	129%	9.6	13.4	140%	9.8	13.5	138%
비교예 11	14.4	11.1	77%	15.0	12.2	81%	15.4	12.7	82%

[260] 백분율: 촉매의 열팽창계수 값 / 지지체의 열팽창계수 값 × 100

[261] <실험예 3> 메탄의 개질반응 평가

[262] 메탄의 건식 개질반응을 수행하기 위해 고정층 반응시스템을 도입하였다. Quartz tube 반응기(내부 직경 = 1/2 inch, 길이 = 50cm)를 사용하여 실시예 및 비교예 각각의 촉매(약 2.5g)를 충전시켰다. 먼저 10% H₂/N₂ 조건하에서 800°C에서 2시간 동안 환원과정을 거친 후 100시간 동안 촉매 반응을 진행하였다.

[263] 가스 조성: CH₄ : CO₂ : N₂ = 1 : 1.12 : 0.96[264] 유량: GHSV(Gas Hour Space Velocity, CH₄ 기준) = 1,000 hr⁻¹ ~ 3,150 hr⁻¹

[265] 반응온도: 800°C

[266] 반응압력: 1 bar

[267] 가스 크로마토그래피(GC)를 이용해 생성 가스 조성을 분석하여 24시간 반응 이후 반응 전환율을 계산하였고, 하기 표 3에 나타내었다.

[268] 전환율 (Xi, %) = [(Fi_{in} - Fi_{out}) / Fi_{in}] × 100 (Fi = flow rate of i)

[269] <GC 분석 조건>

[270] 1) GC model: Agilent 6890

[271] 2) Oven temp.: 40°C/7min-90°C/5min-180°C/6min

[272] 3) Detector: TCD, 250°C

[273] 4) Sample loop: 0.25 mL

[274] 5) Valve box Temp.: 150°C

[275] [표 3]

[276]

촉매 종류	GHSV(h ⁻¹)	CH ₄ 전환율(%)	CO ₂ 전환율(%)
실시예 21	1,000	85.9	87.2
실시예 21	1,500	78.3	82.7
실시예 22	1,000	94.6	92.4
실시예 22	1,500	91.3	92.9
실시예 23	1,000	93.8	91.0
실시예 23	1,500	87.2	86.8
비교예 9	1,480	43.3	60.4
비교예 10	1,450	72.1	78.3
비교예 11	3,000	10.0	11.0
비교예 12	3,150	53.6	58.0
비교예 13	1,400	32.3	42.3

[277] 상기 결과와 같이, 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 메탄의 개질반응시 메탄 전환율 및 CO₂ 전환율이 모두 우수함을 확인할 수 있다.

[278] 본 출원의 일 실시상태에 따른 촉매는, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값이 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 특성을 가짐으로써, 별도의 첨가제 없이 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매를 직접 담지시킬 수 있다.

[279] 따라서, 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 고온의 탄화수소 반응에서도 촉매의 활성 감소 없이 장시간 운전이 가능하며, 높은 공간속도에서도 코크의 침적이나 촉매 성분의 소결 현상 없이 안정적인 운전이 가능하다.

청구범위

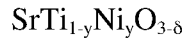
- [청구항 1] 다공성 금속 지지체; 및
 상기 다공성 금속 지지체에 담지되고, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분
 으로 이루어진 메탄 개질용 촉매:
 [화학식 1]
 $Sr_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_{3-\delta}$
 상기 화학식 1에서,
 A는 Y, La 또는 Ba 이며,
 B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
 x는 0 이상 1 미만의 실수이며,
 y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 메탄 개질용 촉매:
 [화학식 2]
 $SrTi_{1-y}B_yO_{3-\delta}$
 상기 화학식 2에서,
 B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
 y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 메탄 개질용 촉매:
 [화학식 3]
 $SrTi_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$
 [화학식 4]
 $Sr_{1-x}Y_xTi_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$
 상기 화학식 3 및 4에서,
 x는 0 초과 1 미만의 실수이며,
 y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체는 NiFeCrAl, NiCrAl, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 인코넬(inconel) 중에서 선택되는 1종 이상으로 구성되는 것인 메탄 개질용 촉매.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 메탄 개질용 촉매의 총중량을 기준으로, 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 함량은 3 중량% 내지 40 중량%인 것인 메탄 개질용 촉매.

- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 메탄 개질용 촉매는 수증기 개질공정(steam reforming), 이산화탄소 개질공정(CO₂ reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation), 자열개질공정(autothermal reforming), 삼중개질공정(tri-reforming) 또는 혼합개질공정(mixed reforming)에 적용되는 것인 메탄 개질용 촉매.
- [청구항 7] 다공성 금속 지지체; 및
상기 다공성 금속 지지체에 담지된 금속 산화물 촉매를 포함하고, 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 것인 촉매.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 촉매:
[화학식 5]
 $A_xB_yO_{3.δ}$
상기 화학식 5에서,
A는 Y, La, Ba 및 Sr 중에서 선택되는 1종 이상이고,
B는 Ni, Co, Fe, Ti, Mn, Cr, Mo, Ru 및 Rh 중에서 선택되는 1종 이상이며,
x는 0 초과 1 이하의 실수이고,
y는 0 초과 1 이하의 실수이며,
δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [청구항 9] 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계;
다공성 금속 지지체에 상기 페로브스카이트계 촉매 성분의 전구체를 포함하는 용액을 코팅하는 단계; 및
건조 및 소성하는 단계
를 포함하는 메탄 개질용 촉매의 제조방법:
[화학식 1]
 $Sr_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO_{3.δ}$
상기 화학식 1에서,
A는 Y, La 또는 Ba 이며,
B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
x는 0 이상 1 미만의 실수이며,
y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 메탄 개질용 촉매의 제조방법:
[화학식 2]
 $SrTi_{1-y}B_yO_{3.δ}$
상기 화학식 2에서,

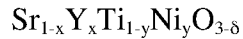
B는 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ru 또는 Rh 이고,
 y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.

[청구항 11] 청구항 9에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 메탄 개질용 촉매의 제조방법:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 4에서,
 x는 0 초과 1 미만의 실수이며,
 y는 0 초과 0.5 미만의 실수이고,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.

[청구항 12] 청구항 9에 있어서, 상기 다공성 금속 지지체는 NiFeCrAl, NiCrAl, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 인코넬(inconel) 중에서 선택되는 1종 이상으로 구성되는 것인 메탄 개질용 촉매의 제조방법.

[청구항 13] 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 준비하는 단계;
 다공성 금속 지지체에 상기 금속 산화물 촉매의 전구체 용액을 코팅하는 단계; 및
 건조 및 소성하여, 상기 다공성 금속 지지체에 금속 산화물 촉매가 담지된 촉매를 제조하는 단계를 포함하고,
 600°C 이상의 온도에서, 상기 금속 산화물 촉매의 열팽창계수 값은 상기 다공성 금속 지지체의 열팽창계수 값의 84% 내지 100%인 것인 촉매의 제조방법.

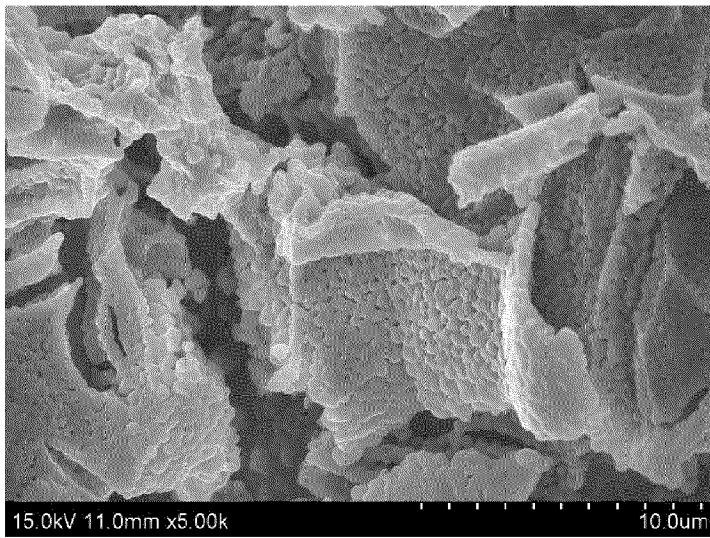
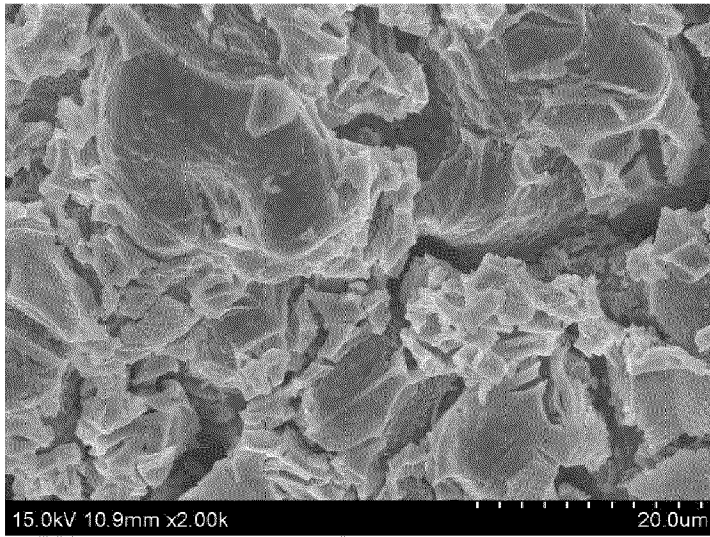
[청구항 14] 청구항 13에 있어서, 상기 금속 산화물 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 촉매의 제조방법:

[화학식 5]

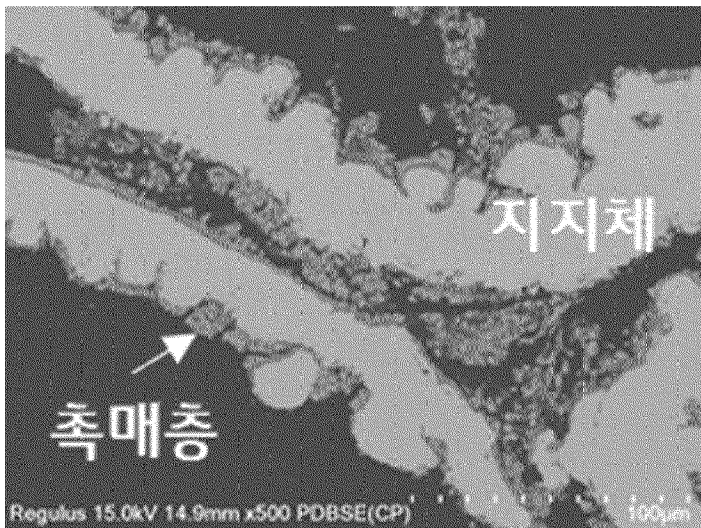


상기 화학식 5에서,
 A는 Y, La, Ba 및 Sr 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 B는 Ni, Co, Fe, Ti, Mn, Cr, Mo, Ru 및 Rh 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 x는 0 초과 1 이하의 실수이고,
 y는 0 초과 1 이하의 실수이며,
 δ는 0 초과 1 미만의 실수이다.

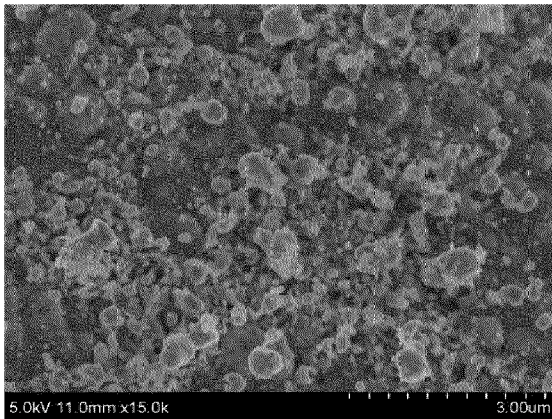
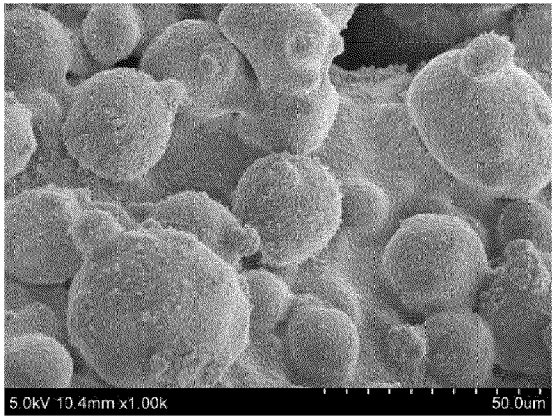
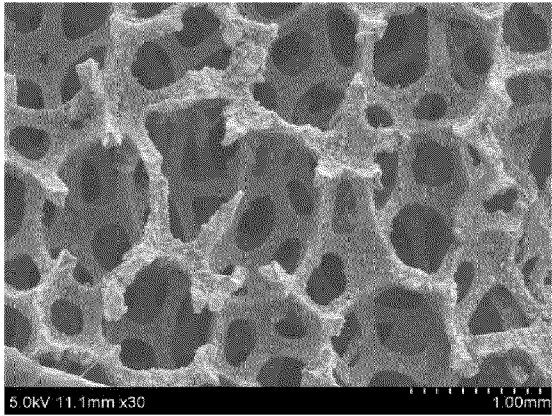
[도1]



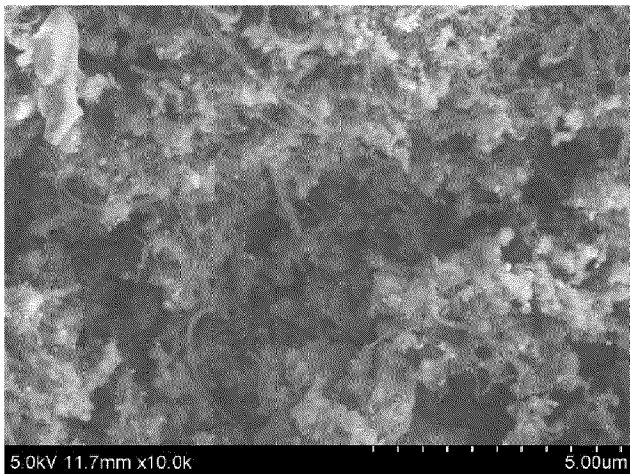
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J 23/00(2006.01)i; B01J 23/02(2006.01)i; B01J 21/06(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 3/40(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(2006.01); B01J 21/06(2006.01); B01J 21/08(2006.01); B01J 21/18(2006.01); B01J 23/32(2006.01); B01J 23/63(2006.01); B01J 23/652(2006.01); B01J 35/04(2006.01); B01J 35/10(2006.01); B01J 37/04(2006.01)		
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: 다공성 금속 지지체(porous metal support), 페로브스카이트(perovskite), 촉매(catalyst), 메탄 개질(methane reforming)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0136701 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 December 2018 (2018-12-26) See abstract; paragraphs [0044], [0063]-[0068] and [0072]-[0074]; claims 1 and 6; and figure 1.	1-14
Y	KR 10-2002-0080387 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 23 October 2002 (2002-10-23) See abstract; page 4; and claims 1, 9 and 10.	1-14
A	CN 107930626 B (SHANGHAI LANKE PETROCHEMICAL ENGINEERING & TECH. CO., LTD.) 23 April 2021 (2021-04-23) See abstract; and claim 1.	1-14
A	US 2009-0286677 A1 (TAKESHIMA, S. et al.) 19 November 2009 (2009-11-19) See abstract; and claims 1-7.	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 November 2022		Date of mailing of the international search report 18 November 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011080

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006-0293173 A1 (ZHANG, Q. et al.) 28 December 2006 (2006-12-28) See abstract; paragraph [0020]; and claims 1 and 28.	1-14
A	KR 10-2018-0127267 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 28 November 2018 (2018-11-28) See abstract; and claims 1-7.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/011080

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0136701	A	26 December 2018	KR	10-2015299	B1	28 August 2019
KR	10-2002-0080387	A	23 October 2002	AT	303866	T	15 September 2005
				AU	2005-200598	A1	10 March 2005
				AU	2005-200598	B2	20 December 2007
				AU	3466601	A	07 August 2001
				AU	778052	B2	11 November 2004
				AU	778052	C	01 September 2005
				CA	2338815	A1	10 February 2000
				CA	2338815	C	18 December 2007
				CA	2396144	A1	02 August 2001
				CA	2396144	C	19 November 2013
				CN	1211162	C	20 July 2005
				CN	1400923	A	05 March 2003
				DE	69927162	T2	08 June 2006
				DK	1100618	T3	09 January 2006
				EP	1100618	A1	23 May 2001
				EP	1100618	B1	07 September 2005
				EP	1257362	A1	20 November 2002
				EP	1257362	B1	08 May 2013
				EP	2295140	A1	16 March 2011
				HK	1053996	A1	14 November 2003
				JP	2003-512143	A	02 April 2003
				JP	2003-520675	A	08 July 2003
				JP	2012-110894	A	14 June 2012
				JP	4601822	B2	22 December 2010
				JP	4982717	B2	25 July 2012
				JP	5964594	B2	03 August 2016
				NO	20010374	L	23 March 2001
				NO	20023080	L	13 September 2002
				RU	2002120794	A	10 January 2004
				RU	2257955	C2	10 August 2005
				US	2003-0007904	A1	09 January 2003
				US	2004-0188326	A1	30 September 2004
				US	6440895	B1	27 August 2002
				US	6479428	B1	12 November 2002
				US	6762149	B2	13 July 2004
				US	7498001	B2	03 March 2009
				WO	00-06301	A1	10 February 2000
				WO	01-54812	A1	02 August 2001
				WO	01-54812	B1	29 November 2001
CN	107930626	B	23 April 2021	None			
US	2009-0286677	A1	19 November 2009	CN	101484241	A	15 July 2009
				CN	101484241	B	04 April 2012
				EP	2050497	A1	22 April 2009
				EP	2050497	B1	13 February 2019
				JP	2008-012382	A	24 January 2008
				JP	5076377	B2	21 November 2012
				US	8999878	B2	07 April 2015
				WO	2008-004687	A1	10 January 2008
US	2006-0293173	A1	28 December 2006	EP	1899264	A2	19 March 2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/011080

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		JP 2008-546533 A	25 December 2008
		KR 10-2008-0034443 A	21 April 2008
		US 2006-0292067 A1	28 December 2006
		US 2007-0172417 A1	26 July 2007
		WO 2007-002357 A2	04 January 2007
		WO 2007-002357 A3	01 March 2007
		WO 2008-082491 A1	10 July 2008
-----			-----
KR 10-2018-0127267 A	28 November 2018	KR 10-2021-0072101 A	16 June 2021
		WO 2020-085875 A1	30 April 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 23/00(2006.01)i; B01J 23/02(2006.01)i; B01J 21/06(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/00(2006.01); B01J 21/06(2006.01); B01J 21/08(2006.01); B01J 21/18(2006.01); B01J 23/32(2006.01); B01J 23/63(2006.01); B01J 23/652(2006.01); B01J 35/04(2006.01); B01J 35/10(2006.01); B01J 37/04(2006.01)		
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: 다공성 금속 지지체(porous metal support), 페로브스카이트(perovskite), 촉매(catalyst), 메탄 개질(methane reforming)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0136701 A (한국과학기술연구원) 2018.12.26 요약; 단락 [0044], [0063]-[0068], [0072]-[0074]; 청구항 1, 6; 도면 1	1-14
Y	KR 10-2002-0080387 A (바텔리 메모리얼 인스티튜트) 2002.10.23 요약; 페이지 4; 청구항 1, 9, 10	1-14
A	CN 107930626 B (SHANGHAI LANKE PETROCHEMICAL ENGINEERING & TECH. CO., LTD.) 2021.04.23 요약; 청구항 1	1-14
A	US 2009-0286677 A1 (TAKESHIMA, S. 등) 2009.11.19 요약; 청구항 1-7	1-14
A	US 2006-0293173 A1 (ZHANG, Q. 등) 2006.12.28 요약; 단락 [0020]; 청구항 1, 28	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 이후에 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	국제조사보고서 발송일	
2022년11월17일 (17.11.2022)	2022년11월18일 (18.11.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2018-0127267 A (전남대학교산학협력단) 2018.11.28 요약; 청구항 1-7	1-14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0136701 A	2018/12/26	KR 10-2015299 B1	2019/08/28
KR 10-2002-0080387 A	2002/10/23	AT 303866 T	2005/09/15
		AU 2005-200598 A1	2005/03/10
		AU 2005-200598 B2	2007/12/20
		AU 3466601 A	2001/08/07
		AU 778052 B2	2004/11/11
		AU 778052 C	2005/09/01
		CA 2338815 A1	2000/02/10
		CA 2338815 C	2007/12/18
		CA 2396144 A1	2001/08/02
		CA 2396144 C	2013/11/19
		CN 1211162 C	2005/07/20
		CN 1400923 A	2003/03/05
		DE 69927162 T2	2006/06/08
		DK 1100618 T3	2006/01/09
		EP 1100618 A1	2001/05/23
		EP 1100618 B1	2005/09/07
		EP 1257362 A1	2002/11/20
		EP 1257362 B1	2013/05/08
		EP 2295140 A1	2011/03/16
		HK 1053996 A1	2003/11/14
		JP 2003-512143 A	2003/04/02
		JP 2003-520675 A	2003/07/08
		JP 2012-110894 A	2012/06/14
		JP 4601822 B2	2010/12/22
		JP 4982717 B2	2012/07/25
		JP 5964594 B2	2016/08/03
		NO 20010374 L	2001/03/23
		NO 20023080 L	2002/09/13
		RU 2002120794 A	2004/01/10
		RU 2257955 C2	2005/08/10
		US 2003-0007904 A1	2003/01/09
		US 2004-0188326 A1	2004/09/30
		US 6440895 B1	2002/08/27
		US 6479428 B1	2002/11/12
		US 6762149 B2	2004/07/13
		US 7498001 B2	2009/03/03
		WO 00-06301 A1	2000/02/10
		WO 01-54812 A1	2001/08/02
		WO 01-54812 B1	2001/11/29
CN 107930626 B	2021/04/23	없음	
US 2009-0286677 A1	2009/11/19	CN 101484241 A	2009/07/15
		CN 101484241 B	2012/04/04
		EP 2050497 A1	2009/04/22
		EP 2050497 B1	2019/02/13
		JP 2008-012382 A	2008/01/24
		JP 5076377 B2	2012/11/21
		US 8999878 B2	2015/04/07
		WO 2008-004687 A1	2008/01/10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2006-0293173 A1	2006/12/28	EP 1899264 A2	2008/03/19
		JP 2008-546533 A	2008/12/25
		KR 10-2008-0034443 A	2008/04/21
		US 2006-0292067 A1	2006/12/28
		US 2007-0172417 A1	2007/07/26
		WO 2007-002357 A2	2007/01/04
		WO 2007-002357 A3	2007/03/01
		WO 2008-082491 A1	2008/07/10
KR 10-2018-0127267 A	2018/11/28	KR 10-2021-0072101 A	2021/06/16
		WO 2020-085875 A1	2020/04/30