

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0051263 (43) 공개일자 2018년05월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01F 7/00</i> (2006.01) <i>B01J 13/00</i> (2018.01) <i>B01J 19/10</i> (2018.01) <i>B01J 2/02</i> (2015.01) <i>B01J 21/02</i> (2006.01) <i>B01J 32/00</i> (2006.01) <i>B01J 6/00</i> (2006.01) <i>C01F 7/02</i> (2006.01)		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(52) CPC특허분류 <i>C01F 7/002</i> (2013.01) <i>B01J 13/0004</i> (2013.01)		(72) 발명자 김진수 경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)
(21) 출원번호	10-2016-0148344	임경민 경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호 (상현동, 만현마을동보2차아파트)
(22) 출원일자	2016년11월08일	(74) 대리인 특허법인 하나
심사청구일자	2016년11월08일	

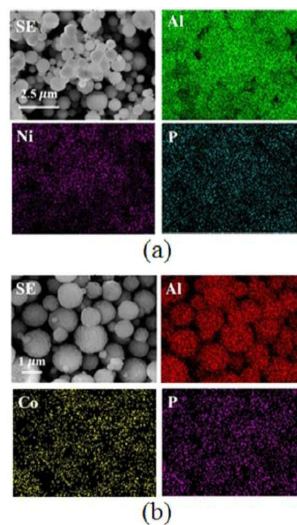
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 무기 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 솔-젤법을 이용하여 보마이트 솔(boehmite sol)을 합성하는 단계; (b) 상기 보마이트 솔에 금속 염을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (d) 상기 액적을 열분해하여 입자를 수득하는 단계를 포함하는, 무기 입자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 19/10 (2018.01)

B01J 2/02 (2013.01)

B01J 21/02 (2013.01)

B01J 32/00 (2013.01)

B01J 6/008 (2013.01)

C01F 7/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 국제캠퍼스

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 솔-젤법을 이용하여 뵤마이트 솔(boehmite sol)을 합성하는 단계;
- (b) 상기 뵤마이트 솔에 금속 염을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (c) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및
- (d) 상기 액적을 열분해하여 입자를 수득하는 단계;를 포함하는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계가,

알루미늄 염 및 알루미늄 알콕사이드 중 하나 이상의 알루미늄 전구체를 물 존재 하에 가수분해 및 중축합하여 뵤마이트 입자를 형성하는 단계; 및

상기 뵤마이트 입자에 산을 첨가하여 상기 뵤마이트 입자를 해교하는(peptizing) 단계;를 포함하는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알루미늄 염이 알루미늄 질산염, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 인화알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 알루미늄알콕사이드가 알루미늄에톡사이드, 알루미늄이소프로폭사이드, 알루미늄세크부톡사이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 물의 양이 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 50 내지 200몰인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 산이 질산(HNO_3), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 초산(CH_3COOH), 인산(H_3PO_4) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 산의 양이 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 0.01 내지 0.1몰인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 금속 염이 니켈(Ni), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au) 및 은(Ag)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 염인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 염이 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 입자 중 금속 성분의 함량이 1 내지 30중량%인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 운반 가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 열분해가 500 내지 1,000℃에서 수행되는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계 이후에,

(e) 상기 입자를 하소하는 단계를 더 포함하는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 하소가 500 내지 1,000℃에서 수행되는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계가,

금속 염을 용매에 용해시켜 금속 염 용액을 제조하는 단계; 및

인산암모늄 존재 하에 상기 비마이트 솔과 상기 금속 염 용액을 혼합하는 단계;를 포함하는, 무기 입자의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 인산암모늄이 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 무기 입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무기 입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분무 열분해 방법을 이용한 무기 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지지 촉매, 특히 지지된 금속 또는 금속 산화물 촉매는 당업계에서 널리 알려져 있다. 관련하여, 지지 촉매 제조 시 작은 입자 크기를 갖는 금속 촉매 및 지지체에 균일하게 분포된 금속 입자를 제조하는 것이 필요하다.

[0003] 다만, 금속 촉매는 지지체 상의 국소화된 영역에서 밀집된 큰 금속 입자(>10nm)를 가진다. 일반적으로, 촉매 활성이 지지체 표면에서 활성을 가지는 금속 촉매 영역의 면적 또는 그 비율에 관련되기 때문에, 금속 촉매의 분산도가 우수한 촉매를 제조할 필요가 있다. 다공성 지지체에 의해 지지된 촉매의 제조방법 및 이러한 촉매를 적용하는 공정은 국제특허출원 제2004-045767호 등에 개시된다.

[0004] 알루미늄과 같은 다공성 지지체에 금속 촉매를 열적으로 부착, 고정시키기 위한 방법으로, 촉매 지지체 및 금속 촉매의 전구체를 일정 매질 중에서 혼합, 함침하고, 함수율 30% 정도의 반-건조상태의 함침 파우더를 소성하여 고정시키는 방식이 제안되었다. 다만, 직접 가열에 의한 소성 시 미세 파우더($5\mu\text{m}$ 이하)를 형성하여 백-필터를 오염시키고, 금속 촉매의 지지체 고정 반응이 지연되는 등의 문제가 있다.

[0005] 또한, 상기 방식에 따르면, 금속 촉매가 다공성 지지체의 표면을 중심으로 분포하고, 그 외 다공성 지지체의 내부에 위치한 공극에는 부착, 고정될 수 없어 금속 촉매의 활성이 지지 촉매의 전 영역에서 고르게 구현될 수 없는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 다양한 금속을 활용할 수 있고, 원하는 조성의 금속을 사용하여 금속 입자의 분포가 균일하고, 분산성이 우수하며, 비표면적이 큰 구형의 무기 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은 (a) 솔-젤법을 이용하여 보마이트 솔(boehmite sol)을 합성하는 단계; (b) 상기 보마이트 솔에 금속 염을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (d) 상기 액적을 열분해하여 입자를 수득하는 단계; 를 포함하는, 무기 입자의 제조방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계가, 알루미늄 염 및 알루미늄 알콕사이드 중 하나 이상의 알루미늄 전구체를 물 존재 하에 가수분해 및 중축합하여 보마이트 입자를 형성하는 단계; 및 상기 보마이트 입자에 산을 첨가하여 상기 보마이트 입자를 해교하는(peptizing) 단계; 를 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 알루미늄 염이 알루미늄 질산염, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 인화알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 알루미늄알콕사이드가 알루미늄에톡사이드, 알루미늄이소프로폭사이드, 알루미늄세크부톡사이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 물의 양이 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 50 내지 200몰일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 산이 질산(HNO_3), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 초산(CH_3COOH), 인산(H_3PO_4) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 산의 양이 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 0.01 내지 0.1몰일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 금속 염이 니켈(Ni), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au) 및 은(Ag)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 염이 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 상기 입자 중 금속 성분의 함량이 1 내지 30중량%일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 운반 가스가 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 상기 열분해가 500 내지 1,000℃에서 수행될 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계 이후에, (e) 상기 입자를 하소하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 하소가 500 내지 1,000℃에서 수행될 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계가, 금속 염을 용매에 용해시켜 금속 염 용액을 제조하는 단계; 및 인산암모늄 존재 하에 상기 보마이트 솔과 상기 금속 염 용액을 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 인산암모늄이 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 솔-젤법을 이용하여 합성된 보마이트(boehmite) 솔 및 금속 염을 포함하는 전구체 용액을 분무 및 열분해함으로써, 금속 입자의 분포 및 형상이 균일하고, 분산성이 우수하며, 비표면적이 큰 무기 입자를 제조할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 SEM 및 금속 별 EDX mapping 분석 결과를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 활성 평가를 위한 탈산소화 반응 시 사용하는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 도식화한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 FE-SEM 분석 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자 및 γ - Al_2O_3 지지체의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 TPR 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 본 발명의 일 측면은, (a) 솔-젤법을 이용하여 보마이트 솔(boehmite sol)을 합성하는 단계; (b) 상기 보마이트 솔에 금속 염을 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (d) 상기 액적을 열분해하여 입자를 수득하는 단계; 를 포함하는, 무기 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 상기 (a) 단계에서 솔-젤법을 이용하여 보마이트 솔(boehmite sol)을 합성할 수 있다.

- [0031] 상기 솔-젤법은 알루미늄 염 및 알루미늄알콕사이드 중 하나 이상의 알루미늄 전구체를 물 존재 하에 가수분해(hydrolysis) 및 중축합(condensation)하여 비마이트 입자를 형성하는 단계; 및 상기 비마이트 입자에 산을 첨가하여 상기 비마이트 입자를 해교하는(peptizing) 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 알루미늄 염이 알루미늄 질산염, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 인화알루미늄 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 알루미늄알콕사이드가 알루미늄에톡사이드, 알루미늄이소프로폭사이드, 알루미늄세크부톡사이드 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 알루미늄알콕사이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 물의 양이 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 50 내지 200몰일 수 있다. 상기 물의 양이 50몰 미만이면 용매의 양이 충분하지 않아 상기 비마이트 솔이 형성되기 어렵고 점성이 높아 상기 금속 염과의 혼합이 균일하게 이루어지지 않을 수 있으며, 200몰 초과이면 상기 비마이트 솔과 상기 금속 염의 상대적인 거리가 멀어져 상기 비마이트 솔의 내부까지 상기 금속 염이 침투하기 어렵고, 그에 따라 균일한 금속 분포를 갖는 무기 입자를 얻기 어렵다.
- [0035] 상기 산은 질산(HNO_3), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 초산(CH_3COOH), 인산(H_3PO_4) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 질산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 산의 양은 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 0.01 내지 0.1몰일 수 있고, 바람직하게는, 0.07몰일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산은 솔의 해교(peptizing) 시 첨가되어 질산 등의 전해질 이온들이 입자 표면에 강하게 흡착됨으로써 입자들 상호 간에 반발력을 발생시켜 입자들을 분산시킬 수 있다.
- [0037] 상기 알루미늄 전구체 1몰 당 상기 산이 0.01몰 미만이면 비마이트 솔의 입자 분산도가 낮아져 금속 염과 균일하게 혼합될 수 없고, 0.1몰 초과이면 질산 등 과량의 전해질 이온이 입자 표면에 흡착되어 상기 금속 염이 비마이트 솔 내부에 침투되는 것을 방해하여 균일한 금속 입자 분포를 가지는 무기 입자를 얻기 어렵다.
- [0038] 상기 (b) 단계에서 상기 비마이트 솔에 금속 염을 직접 혼합하여 전구체 용액을 제조할 수 있다. 상기 "직접 혼합"은 상기 금속 염을 상기 비마이트 솔에 직접 부가, 혼합하는 방식을 의미하며, 그 외 용매 등에 용해시켜 혼합하는 방식까지 포함하는 것은 아니다.
- [0039] 상기 금속 염이 니켈(Ni), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au) 및 은(Ag)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 염일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 염이 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 초산염 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.
- [0041] 한편, 상기 (b) 단계가, 금속 염을 용매에 용해시켜 금속 염 용액을 제조하는 단계; 및 인산암모늄 존재 하에 상기 비마이트 솔과 상기 금속 염 용액을 혼합하는 단계;를 포함하여 수행되는 경우, 알루미늄 지지체에 금속인 화물이 지지된 무기 입자를 얻을 수 있다.
- [0042] 전술한 것과 같이, 상기 비마이트 솔에 금속 염을 직접 혼합함으로써 알루미늄 지지체에 하나 이상의 단일 금속 성분을 도입할 수 있고, 인산암모늄 존재 하에 상기 비마이트 솔 및 용액 상의 금속 염을 혼합함으로써 알루미늄 지지체 상에 금속인화물을 도입할 수도 있다.
- [0043] 상기 인산암모늄이 인산일암모늄($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$), 인산이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 인산삼암모늄($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 인산이암모늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 용매는 극성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 극성 용매는, 증류수(물), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 에틸렌글리콜, 락톤, 아세토니트릴, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 디메틸포름아마이드, 디메틸술폰 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 (c) 단계에서 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무할 수 있다.

- [0046] 상기 전구체 용액을 담지한 용기는 일정 주파수를 가지는 복수의 진동자를 구비하므로, 상기 진동자에 의해 상기 전구체 용액의 표면에서 액적(또는 에어로솔)이 생성될 수 있다. 상기 액적은 운반 가스에 의해 배관 등을 따라 이동하여 반응기 내부로 분무될 수 있다.
- [0047] 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 질소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 운반 가스의 유속에 따라 반응물인 상기 액적의 반응기 내 체류 시간이 결정되므로, 생산성을 고려하여 상기 체류 시간이 약 2초가 되도록 상기 운반 가스의 유속을 조절할 수 있다.
- [0048] 상기 (d) 단계에서 상기 액적을 열분해하여 무기 입자를 수득할 수 있다. 상기 열분해를 통해 상기 전구체 용액 중 상기 비마이트 솔이 γ -알루미나 지지체로 전환될 수 있고, 상기 γ -알루미나 지지체의 표면 영역 및 내부 영역에 하나 이상의 단일 금속 성분 또는 금속인화물이 고정, 지지될 수 있다.
- [0049] 상기 열분해는 500 내지 1,000℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 800℃에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 열분해 온도가 500℃ 미만이면 상기 액적 내 용매가 충분히 제거되지 않아 불순물로 잔류할 수 있고, 1,000℃ 초과이면 상기 무기 입자의 형태가 구형에서 벗어나 불균일해질 수 있다.
- [0050] 또한, 알루미나는 주변 온도가 높아짐에 따라 γ -, δ -, Θ -, α -알루미나로의 상전이(phase transition)가 발생하는데, 이에 따라 입자 비표면적의 변화가 수반될 수 있다. 구체적으로, 감마(γ) 상에서 알파(α)상으로 전이될수록 비표면적은 급격히 감소하므로, 1000℃ 초과인 조건에서 열분해 시 상기 무기 입자의 비표면적이 급격히 감소하여 촉매의 활성이 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 무기 입자는 상기 입자 중 금속 성분의 함량이 1 내지 30중량%일 수 있고, 바람직하게는, 5 내지 15중량%일 수 있으며, 더 바람직하게는, 10중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 방법으로 제조된 무기 입자는 바이오연료의 수첨탈산소(hydrodewoxygenation, HDO) 반응에 대한 촉매로 사용될 수 있을뿐만 아니라, 반도체 재료, 전계 방출재, 통전 변색성 재료, 광변색 재료, 가스 센서, 전지 양극재 등 그 적용 범위가 매우 넓다.
- [0053] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0054] 실시예 1
- [0055] 알루미늄이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide(AIP): $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)를 충분한 양의 증류수(AIP 1몰 당 증류수 100몰)에 넣고 80~85℃에서 1시간 동안 교반하여 가수분해 시킨다. A100H로 침전된 슬러리에 1M 질산을 AIP 1몰 당 0.07몰 투입하여 해교(peptizing)시킨다. 해교되어 만들어진 솔을 95~100℃에서 12시간 동안 환류하여 비마이트 솔을 제조하였다.
- [0056] 질산코발트수화물(Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich) 또는 질산니켈수화물(Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)로부터 원하는 금속 함유량(5wt%, 10wt%, 15wt%)을 계산하여 소분한다. 소분된 시료를 150ml의 0.4M 비마이트 솔이 담긴 비커에 넣은 뒤 30분 간 200rpm으로 교반하여 전구체 용액을 제조하였다.
- [0057] 1.7MHz의 6개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 상기 전구체 용액으로부터 액적을 생성하고, 이를 질소 가스를 이용하여 800℃로 가열된 석영관 반응기 내로 주입, 분무하였다. 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 무기 입자를 포집한 후, 포집된 무기 입자를 500℃ 또는 800℃에서 3시간 동안 하소하여 무기 입자를 수득하였다.
- [0058] 실시예 2
- [0059] 알루미늄이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide(AIP): $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)를 충분한 양의 증류수(AIP 1몰 당 증류수 100몰)에 넣고 80~85℃에서 1시간 동안 교반하여 가수분해 시킨다. A100H로 침전된 슬러리에 1M 질산을 AIP 1몰 당 0.07몰 투입하여 해교(peptizing)시킨다. 해교되어 만들어진 솔을 95~100℃에서 12시간 동안 환류하여 비마이트 솔을 제조하였다.
- [0060] 질산코발트수화물(Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich), 또는 질산니켈수화물(Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)로부터 원하는 금속 함유량(5%, 10%, 15%)

을 계산하여 소분한다. 탈이온수에 인산이암모늄(ammonium phosphate dibasic, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 98%, Sigma-Aldrich)을 적가하면서 소분된 시료를 용해시켜 금속 염 용액을 제조하였다.

[0061] 제조된 금속 염 용액을 150ml의 0.4M 비마이트 술이 담긴 비커에 넣은 뒤 30분 간 200rpm으로 교반하여 전구체 용액을 제조하였다.

[0062] 1.7MHz의 6개의 진동자를 가진 초음파 분무기로 상기 전구체 용액으로부터 액적을 생성하고, 이를 질소 가스를 이용하여 800℃로 가열된 석영관 반응기 내로 주입, 분무하였다. 상기 석영관 반응기의 후단에서 테플론 필터를 사용하여 무기 입자를 포집한 후, 포집된 무기 입자를 500℃ 또는 800℃에서 3시간 동안 하소하여 무기 입자를 수득하였다.

[0063] 비교예 1

[0064] 종래의 함침법(incipient wetness impregnation, WI technique)을 사용하여 무기 입자를 합성하였다. 시중에서 판매되고 있는 γ - Al_2O_3 지지체(γ - Al_2O_3 support, 97%, Strem Chemicals)를 사용하였다.

[0065] 질산코발트수화물(Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich) 또는 질산니켈수화물(Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)로부터 원하는 금속 함유량(5%, 10%, 15%)을 계산하여 소분한다.

[0066] 탈이온수에 소분된 시료를 용해시킨 후, 격렬히 교반하여 금속 염 용액을 제조하였다. 상기 금속 염 용액을 γ - Al_2O_3 지지체에 함침하고 120℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다. 건조된 무기 입자를 500℃ 또는 800℃에서 3시간 동안 하소하여 최종적으로 무기 입자를 수득하였다.

[0067] 비교예 2

[0068] 종래의 함침법(incipient wetness impregnation, WI technique)을 사용하여 무기 입자를 합성하였다. 시중에서 판매되고 있는 γ - Al_2O_3 지지체(γ - Al_2O_3 support, 97%, Strem Chemicals)를 사용하였다.

[0069] 질산코발트수화물(Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich) 또는 질산니켈수화물(Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)로부터 원하는 금속 함유량(5wt%, 10wt%, 15wt%)을 계산하여 소분한다.

[0070] 탈이온수에 인산이암모늄(ammonium phosphate dibasic, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 98%, Sigma-Aldrich)을 적가하면서 소분된 시료를 용해시킨 후, 시트르산(citric acid, CA, 90.0%, Sigma-Aldrich)을 금속 함유량 1몰 당 2몰 투입하고 격렬히 교반하여 금속 염 용액을 제조하였다.

[0071] 상기 금속 염 용액을 γ - Al_2O_3 지지체에 함침하고 120℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다. 건조된 무기 입자를 500℃ 또는 800℃에서 3시간 동안 하소하여 최종적으로 무기 입자를 수득하였다.

[0072] 실험예

[0073] 실시예 및 상기 비교예에서 수득된 무기 입자의 활성을 평가한 방법은 다음과 같다.

[0074] -무기 입자 활용 분야: 촉매

[0075] -환원 용이도 평가를 위한 TPR(Temperature Programmed Reduction) 분석: TPR 분석 시 반응기의 온도는 분당 2℃씩 증가시켜 850℃까지 가열하였으며, 수소 가스 분위기 아래에서 수행하였다. 수소 가스 소비량은 가스크로마토그래피(6500GC, YL Instruent, Korea)로 열전도 검출기(GC-TCD)와 함께 측정하였다.

[0076] -내부 구조 확인: X선 회절 장치(XRD)로, 방사선 소스는 Cu-K α (K=1.54 Å)를 사용, 분당 5°의 주사 속도로 2 θ =10~90° 사이에서 분석하였다.

[0077] -입형 확인: 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 무기 입자의 입형을 확인하였다.

[0078] -BET(Brunauer-Emmett-teller method) 비표면적 측정: 상대 압력(P/P₀) 0.05~0.25 범위 내에서 질소 기체 탈착 등온선에 의해 비표면적을 측정하였다.

[0079] -FMK(2-furyl methyl ketone)의 수첨탈산소(hydrodeoxygenation, HDO) 반응 고찰: 도 2는 본 발명의 실시예에

따라 제조된 무기 입자의 활성 평가를 위한 탈산소화 반응 시 사용하는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 도식화한 것이다. 석영 유리로 제조된 고정층 반응기는 내부 지름이 5mm이고 길이는 550mm이다. 예열기는 주입되는 가스를 120℃까지 가열하기 위해 사용되며, 반응기에 들어가기 전에 FMK 용액을 기화시켰다. 각 실험에서는 실시예 및 비교예에서 수득된 무기 입자 0.2g을 고정층 반응기에 적재하였다. 산화물 촉매는 탈산소화 반응에 들어가기 앞서 720℃에서 2시간 동안 수소 : 아르곤 = 1 : 4 비율의 혼합 가스 분위기 아래 금속 또는 인화 금속 촉매로 환원시키며 바로 아르곤 가스로 냉각시킨다. 반응 온도는 300℃, 350℃ 및 400℃로 설정한다. 1.1 의 FMK(99.0%, Sigma-Aldrich)를 50ml n-헵탄(n-heptane)에 용해시키고, 이를 분당 0.2ml씩 수소 : 아르곤 = 1 : 4 비율의 혼합 가스와 함께 반응기 내부로 지속적으로 주입시킨다. 마지막으로 액상 생성물을 수집하여 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 메탄(CH₄)을 분석한다. 다음과 같이 정의된 FMK의 전환률(C_{FMK})과 선택도(S_p: products selectivity)로 촉매의 활성을 평가하였다.

<식 1>

$$C_{FMK} = \left(1 - \frac{n_{FMK}}{n_{FMK}^0}\right) \times 100\%$$

<식 2>

$$S_p = \left(\frac{n_p}{n_{FMK}^0 - n_{FMK}}\right) \times 100\%$$

n_{FMK}^0 : 초기 주입 된 FMK 몰수

n_{FMK} : 반응 후 잔존하는 FMK 몰수

n_p : 생성물의 몰수 (GC로부터 직접 구함)

순수한 γ -Al₂O₃와 상기 실시예 및 상기 비교예를 통해 제조된 무기 입자 중의 금속 성분의 종류와 그 함량, 및 하소 온도에 따른 비표면적을 측정된 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

구분	무기 입자	하소온도	비표면적 (m ² /g)	세공용적 (cm ³ /g)	평균 기공 크기 (nm)
분무열분해	γ -Al ₂ O ₃	-	162.78	0.15	3.36
실시예 1-1	10wt% Ni	500	156.46	0.23	3.92
실시예 1-2	10wt% Co	500	154.4	0.17	3.66
실시예 2-1	10wt% Ni ₂ P	500	198.42	0.23	3.29
실시예 2-2	10wt% CoP	500	146.79	0.17	3.84
실시예 1-3	10wt% Ni	800	155.31	0.20	3.92
실시예 1-4	10wt% Co	800	132.73	0.16	3.80
실시예 2-3	10wt% Ni ₂ P	800	172.88	0.19	3.61
실시예 2-4	10wt% CoP	800	138.41	0.16	3.87
실시예 1-5	5wt% Ni	800	160.58	0.25	4.01
실시예 1-6	15wt% Ni	800	147.71	0.19	3.78
함침	γ -Al ₂ O ₃	-	256.40	0.59	8.69
비교예 1-1	10wt% Ni	500	220.43	0.41	5.88
비교예 1-2	10wt% Co	500	218.18	0.48	5.81
비교예 2-1	10wt% Ni ₂ P	500	211.69	0.26	5.97
비교예 2-2	10wt% CoP	500	214.53	0.29	5.90
비교예 1-3	10wt% Ni	800	205.87	0.49	6.73
비교예 1-4	10wt% Co	800	208.06	0.46	6.21
비교예 2-3	10wt% Ni ₂ P	800	199.69	0.31	6.79
비교예 2-4	10wt% CoP	800	203.96	0.31	6.75

- [0090] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 SEM 및 금속 별 EDX mapping 분석 결과를 나타낸다. 도 1을 참고하면, 실시예 2-3(도 1(a)) 및 실시예 2-4(도 1(b))의 무기 입자 모두 입자의 표면뿐만 아니라 입자의 내부에도 각각 Ni, Co, P와 같은 금속 성분이 위치하고, 이들이 균일하게 분산, 분포함을 알 수 있다.
- [0091] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 FE-SEM 분석 결과를 나타낸다. 구체적으로, 도 3(a) 내지 3(d)는 각각 실시예 1-3, 1-4, 2-3, 2-4의 무기 입자에 대한 FE-SEM 이미지이다. 도 3을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 초음파 분무 열분해 방법에 따라 구형(완전한 구형 및 약간의 변형을 포함하는 실질적인 구형 포함함)의 무기 입자가 생성되며, 상기 입자의 평균 입도 또한 약 0.5~2.0 μ m 범위에서 균일하게 분포함을 알 수 있다.
- [0092] 하소는 표면 밀도를 다양하게 조절하기 위해 잘 알려진 방법 중 하나이다. 일반적으로, 하소 온도를 올리면 비 표면적뿐만 아니라 세공 용적이 감소하고, 결정 성장에 기여하는 기공 직경의 증가를 초래한다.
- [0093] 이러한 현상은 본 발명에서도 나타난다. 기공 직경은 금속과 지지체와의 접촉에 영향을 주어 촉매 활성을 강화시킨다. 다만, 기공 직경이 커지면 코킹 생성(coke formation)으로 인한 기공 차단으로 인해 촉매 활성이 저하된다.
- [0094] 상기 표 1을 참고하면, 상기 비교예에서 제조된 무기 입자의 경우 평균 기공 크기가 지지체인 γ -Al₂O₃의 기공 크기보다 작고, 이는 금속의 성장 또는 함침 및/또는 하소 과정 시 금속산화물의 형성으로 인한 기공 막힘 때문인 것으로 분석된다. 반면, 실시예에서 제조된 무기 입자의 기공 크기는 지지체인 γ -Al₂O₃와 유사하고, 이는 촉매의 활성 영역 또는 활성 지점을 현저히 증가시켰음을 의미한다.
- [0095] 또한, 상기 실시예에서는 금속 염을 베타이트 솔과 직접 혼합한 후 이를 분무 열분해한다. 일반적으로, 베타이트 솔에서 γ -Al₂O₃로의 전환은 300℃ 보다 높은 온도에서 이루어진다. 분무 열분해 중 베타이트 솔 상(phase)의 액적은 아래 반응식에 의해 탈수산화 된다.
- [0096] <식 3>
- [0097] $2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [0098] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자 및 γ -Al₂O₃ 지지체의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸다. 도 4에 표기된 무기 입자들은 모두 800℃에서 하소되었다. 도 4를 참고하면, γ -Al₂O₃ 지지체의 2 θ 값은 37.62°, 46.1° 및 66.5°에서 확인된다. 실시예 1-3의 무기 입자 중 NiO 상은 2 θ 값이 37.1°, 43.5° 및 62.8°이며, Ni의 피크는 2 θ 값이 44.5°, 52.07° 및 75.4°이다. 또한, 실시예 2-4의 무기 입자 중CoP 상의 2 θ 값이 31.6°, 48.1° 및 56.7°이며, 실시예 1-4의 무기 입자 중 Co의 피크는 2 θ 값이 42.39°에서 나타났고, Co₃O₄의 피크는 2 θ 값이 31.9°, 37.2°, 45.23° 및 59.6°에서 나타난다. 실시예 2-3의 무기 입자 중 Ni₂P 피크는 38.6°, 44.7°, 54.2°에서 관측되었다.
- [0099] TPR 분석은 금속 산화물 또는 금속/인산금속산화물이 금속 또는 인산금속으로 환원되는 공정에서 반응 물질과 지지체 간의 상호작용을 반영한다. TPR 그래프에 기초하여 촉매의 최적 환원 온도를 HDO(Hydrodeoxygenation) 반응에 사용하기 전에 결정할 수 있다.
- [0100] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기 입자의 TPR 분석 결과를 나타낸다. 도 5를 참고하면, 본 발명에서 사용된 각각 촉매의 TPR 그래프는 400~750℃ 범위 내에서 피크가 나타난다.
- [0101] 650℃ 보다 낮은 온도에서 나온 곡선은 금속 산화물이 금속으로의 환원을 반영한 것이다. 그 범위 내에서 금속은 양호하게 분산되어 있고, 지지체와 강하게 결합되어 있다. 또한, 인산금속산화물(metal oxide phosphate) 또는 인산금속(metal phosphate)의 인화금속(metal phosphide)으로의 환원은 650 내지 750℃의 범위에서 이루어진다. 상기 전구체 용액이 인 성분을 포함하는지 여부에 따라 인을 포함하지 않으면 최대 환원 온도가 낮은 값으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이런 경향은 금속산화물이 큰 덩어리를 생성하여 금속과 지지체 간의 접촉, 연결 빈도가 낮아졌기 때문인 것으로 분석된다.
- [0102] 한편, 상기 실시예 및 상기 비교예를 통해 제조된 무기 입자를 FMK의 HDO 반응에 촉매로 사용하여 그 활성을 평

가하였다. 반응 온도는 400℃이고, 상압에서 수행하였다. 금속 염의 종류와 하소 온도에 따른 FMK의 전환율과 생성물 수율을 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

구분	전환율 (C _{FMK})	제품 선택성(S _p)		수율(%)		
		2-Allyl furan	Methyl cyclohexane	2-Allyl furan	Methyl cyclohexane	FMK
실시예 1-1	75.88	80.94	19.06	61.42	14.46	24.12
실시예 1-2	65.86	82.75	17.25	54.50	11.36	34.14
실시예 2-1	66.97	90.97	9.03	60.93	6.05	33.02
실시예 2-2	69.45	80.94	19.06	55.36	14.09	30.55
실시예 1-3	83.02	90.20	9.80	74.89	8.13	16.98
실시예 1-4	72.87	80.16	19.84	58.41	14.46	27.13
실시예 2-3	69.93	92.25	7.75	64.51	5.42	30.07
실시예 2-4	75.57	86.33	13.67	65.19	10.32	24.49
비교예 1-1	72.36	74.16	25.84	53.66	18.69	27.65
비교예 1-2	53.53	90.91	9.09	48.66	4.87	46.47
비교예 2-1	46.33	74.35	25.65	34.45	11.88	53.67
비교예 2-2	48.85	85.85	14.15	41.94	6.91	51.15
비교예 1-3	75.13	75.42	24.58	56.66	18.47	24.87
비교예 1-4	79.40	93.38	6.62	74.15	5.25	20.6
비교예 2-3	57.07	78.48	21.52	44.79	12.29	42.92
비교예 2-4	63.47	95.45	4.55	60.58	2.89	36.53

상기 표 2를 참고하면, 상기 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2의 무기 입자를 사용한 경우, FMK의 전환율은 각각 75.88%, 65.86%, 66.97% 및 69.45%로 측정되었다. 또한, 상기 실시예 1-3, 1-4, 2-3, 2-4의 무기 입자를 사용한 경우, FMK의 전환율은 각각 83.02%, 72.87%, 69.93% 및 75.57%로, 500℃에서 하소한 무기 입자보다 FMK의 전환율이 높았다.

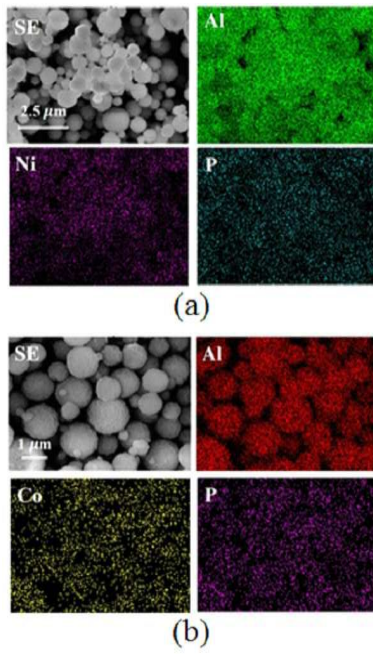
한편, 비교예의 무기 입자를 사용한 경우에도 이와 유사한 경향을 나타낸다. 다만, 분무 열분해, 함침 여부만 상이하고 그 외 제조 조건이 동일한 실시예 및 비교예의 무기 입자를 사용한 경우의 전환율을 각각 비교해보면, 실시예의 무기 입자가 비교예의 그것에 비해 향상된 전환율을 나타낸다. 특히, 실시예 1-3의 무기 입자의 FMK 전환율은 83.02%로 가장 높으며, 이는 금속 성분이 알루미늄이나 지지체의 표면뿐만 아니라 내부 영역에도 균일하게 분포하여 활성 부위(active sites)가 증가하였고, 그에 따라 촉매의 활성이 현저히 증가했기 때문인 것으로 분석된다.

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

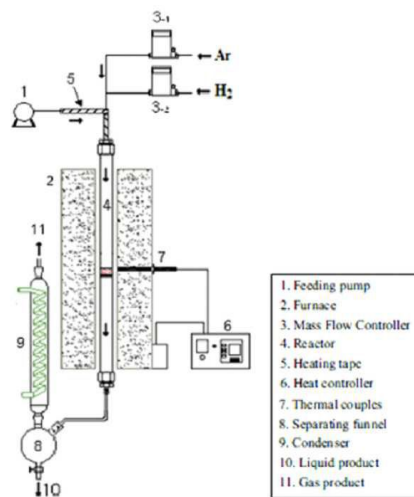
본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

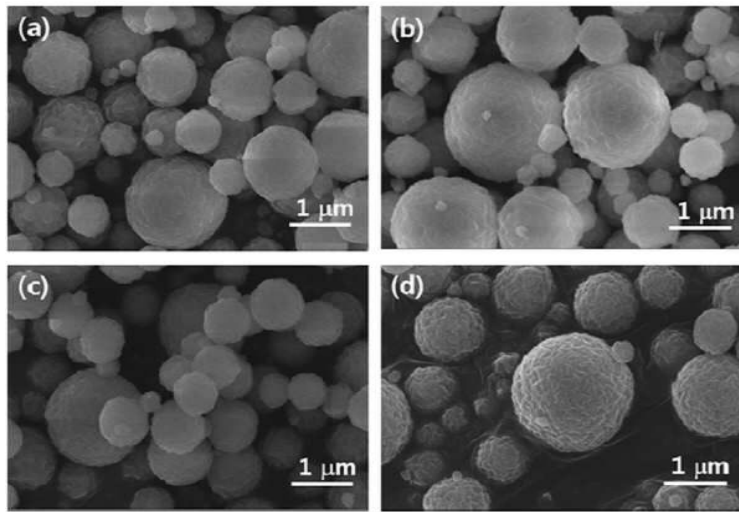
도면1



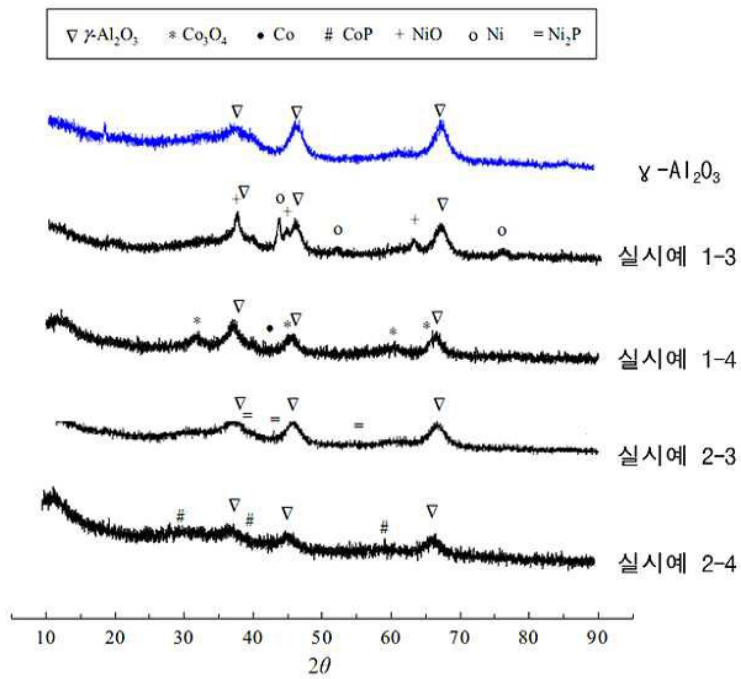
도면2



도면3



도면4



도면5

