



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0138583
(43) 공개일자 2023년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 31/26 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)
B01J 23/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0036170

(22) 출원일자 2022년03월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이규복

대전광역시 유성구 어은로 57, 123-605

김동현

대전광역시 유성구 장대로 89-2 리엔빌206호

(74) 대리인

특허법인아주

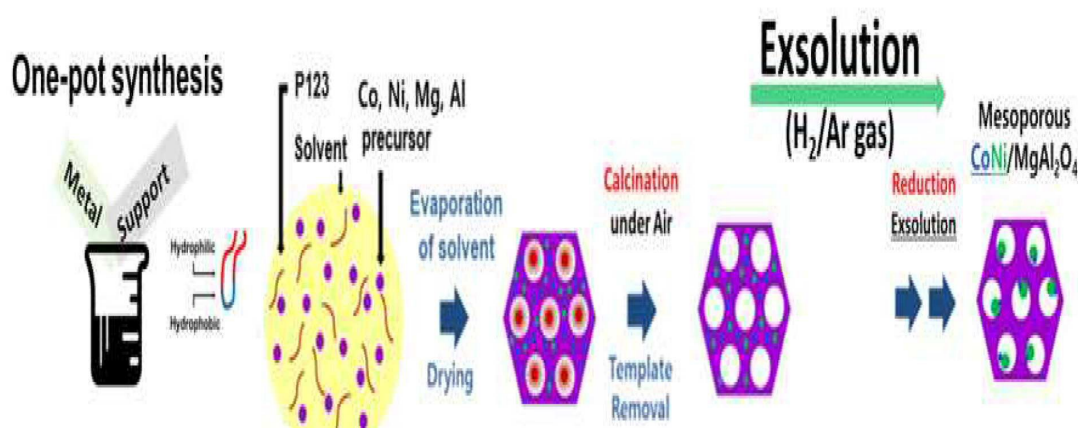
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 스피넬형 담체를 포함하는 촉매 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매

(57) 요약

본 발명은 스피넬형 담체를 포함하는 촉매 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 제조방법은 양친성 블록공중합체, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 2 이상의 활성 금속을 포함하는 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하는 단계; 상기 구조체를 하소(calcination)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하는 단계; 및 상기 복합산화물을 환원 분위기에서 열처리하여, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 담체의 기공 및 표면에 입자상의 활성금속이 석출된 촉매를 제조하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 23/464 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 31/26 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1061 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양친성 블록공중합체, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 2 이상의 활성금속을 포함하는 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하는 단계;

상기 구조체를 하소(calcination)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하는 단계; 및

상기 복합산화물을 환원 분위기에서 열처리하여, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 담체의 기공 및 표면에 입자상의 활성금속이 석출된 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 활성금속은 크기가 1~20 nm인 촉매 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하며,

상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 1:0.1~1:2 원자비로 포함되는 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 하소는 400~1100℃에서 실시되는 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열처리는 환원가스 분위기에서 500~1200℃에서 실시되는 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 열처리시 상기 활성금속은 격자 확산(lattice diffusion)에 의해 상기 담체의 기공 및 표면에 용출되어 입자상으로 석출되는 것인 촉매 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 상기 친수성 담체 전구체 100 중량부, 친수성 활성금속 전구체 1~50 중량부, 양친성 블록공중합체 0.1~50 중량부 및 용제 50~1500 중량부를 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함하고,

상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 친수성 담체 전구체는 제1 금속 전구체 화합물 및 제2 금속 전구체 화합물을 포함하며,

상기 제1 금속 전구체 화합물 및 제2 금속 전구체 화합물은, 상기 제1 금속 또는 제2 금속을 포함하는 금속 아이소프로폭사이드, 금속 나이트레이트 하이드레이트, 금속 클로라이드 하이드레이트, 금속 플루오라이드 하이드레이트, 금속 설페이트 하이드레이트, 금속 포스페이트 하이드레이트 및 금속 하이드록사이드 중 하나 이상을 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 친수성 활성금속 전구체 및 친수성 담체 전구체는 1:0.01~1:0.4 중량비로 포함되는 촉매 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시되는 촉매 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 촉매 제조방법에 따라 제조된 촉매.

청구항 15

메조(meso) 기공을 포함하며, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 스피넬(spinel) 구조의 담체; 및 상기 담체의 기공 내부 및 표면에 고정되며, 2 이상의 금속을 포함하는 활성금속;을 포함하는 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 담체는 비표면적 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 및 평균 기공크기 2~50nm 이며, 상기 활성금속은 크기가 1~20 nm인 촉매.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함하는 촉매.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하며,

상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함하는 촉매.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시되는 촉매:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함하고,

상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함하는 촉매.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 촉매는 메탄 개질 반응용 또는 수소발생 반응용인 촉매.

청구항 22

제15항 내지 제21항 중 어느 한 항의 촉매 존재 하에 이산화탄소 및 메탄을 반응시키는 단계;를 포함하는 건식 개질 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스피넬형 담체를 포함하는 촉매 제조방법 및 이에 의해 제조된 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 메탄 건식 개질(Dry reforming) 반응은 온실가스인 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)를 직접 반응물로 이용하는 고온의 흡열 반응으로 수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성가스를 $H_2/CO=1$ 의 몰 비율로 생산하는 반응으로 Fischer-Tropsch (F-T) 반응을 통해서 메탄올이나 디메틸에테르(DME) 등 산업적으로 유용한 물질을 제조하는데 적합하다.

- [0004] 종래의 메탄 건식 개질 반응시 니켈(Ni) 등의 금속이 지지체에 담지된 구조의 금속담지 촉매가 사용되었다. 이때, 지지체에 담지된 활성 금속 나노입자의 고분산도, 작은 크기 및 지지체와의 높은 결합력 등이 촉매반응에 영향을 주는 주요 인자로 알려져 있다.
- [0005] 특히 금속담지 촉매는 높은 활성 및 지속적인 반응을 유도하기 위해, 고효성을 가진 금속 나노입자와 높은 비표면적을 가지는 금속산화물 지지체가 필수적으로 요구된다.
- [0006] 종래 대표적인 금속담지 촉매의 합성법인 함침법은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 및 CeO_2 등의 촉매 지지체를 일차적으로 합성한 다음, 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 등의 활성 금속을 상기 촉매 지지체에 함침하여 활성 금속을 지지체에 담지시키는 방법이다. 이러한 함침법에서는 합성 시마다 일관되게 활성 금속을 작고 균일하게 지지체에 담지시키는 것과, 담지된 금속이 고온의 반응에서 높은 소결 저항성을 유지하게 하는 것이 매우 어려우며, 이를 개선하기 위한 연구가 요구되고 있다.
- [0007] 촉매 분야에서 메조기공을 포함하는 금속산화물은 높은 표면적과 넓은 기공 구조를 갖고 화학적으로 안정하여 고온 반응에서의 활성금속을 담지하는 담체로서 그 활용도가 높아지고 있다.
- [0008] 특히, 석유화학 공정에서의 수소처리, 수소화, 탈수소화, 개질 분야 뿐만 아니라, 이산화탄소 전환 분야까지 아우르는 그 응용범위가 확대되고 있으며, 메조기공을 포함하는 금속산화물을 담체로 하여 단일 또는 복수의 활성 금속이 담지된 복합 구조를 갖는 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0009] 이와 같이, 활성금속은 금속산화물 담체에 증착침전법, 공침법, 습식 함침법, 스퍼터링 공정 등의 방법으로 담지될 수 있는데 이러한 방법은 복합 구조를 갖는 촉매 합성 시, 재현성 유지가 어려우며, 활성금속과 담체의 우수한 결합력에 기반한 고온 반응에서 높은 소결 저항성을 유지하는 것이 어렵다.
- [0010] 이러한 문제를 해결하기 위해 대한민국 공개특허 10-2013-0013568호에서는 용융 함침법을 이용하여 다공성의 담체에 활성금속을 담지하는 방법을 제공하고 있으나, 이 방법 또한 금속산화물 담체의 표면에 활성금속 전구체를 용융시켜 분산시키는 것으로 금속 산화물 담체에 담지된 균일하고 작은 크기의 활성금속의 분산도를 향상시키기에는 한계가 있으며, 활성금속과 담체의 결합력에 기반한 안정성도 미미하게 향상되는 수준이다.
- [0011] 이에, 금속산화물 담체에 균일하고 작은 크기의 활성금속을 균일하게 분산시켜 보다 많은 활성점(active site)을 확보할 수 있고, 담체 및 활성금속이 우수한 결합력을 가져 고온 반응에서 열안정성을 가질 수 있는 촉매의 제조방법이 개발될 필요성이 있다.
- [0012] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2013-0013568호(2013.02.06. 공개, 발명의 명칭: 수화된 금속염의 용융함침을 이용한 금속 또는 산화금속 담지 촉매의 제조 방법 및 그 금속 또는 산화금속 담지 촉매)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 하나의 목적은 메탄 건식 개질 반응시 반응 활성 및 반응 안정성이 우수한 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 활성금속의 분산성이 우수하고, 높은 비표면적을 갖는 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 지지체와 활성금속 사이의 결합력 및 촉매 내구성이 우수한 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 카본 침적 저항성 및 촉매 비활성화 방지효과가 우수한 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 담체와의 우수한 결합력을 가지는 촉매를 원-포트(one-pot) 공정으로 제조하여 공정 단순화가 가능하며 생산성 및 경제성이 우수한 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매 제조방법에 의해 제조된 촉매를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매를 이용한 건식 개질 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명의 하나의 관점은 촉매 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 제조방법은 양친성 블록공중합체, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 2 이상의 활성금속을 포함하는 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하는 단계; 상기 구조체를 하소(calcination)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하는 단계; 및 상기 복합산화물을 환원 분위기에서 열처리하여, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 담체의 기공 및 표면에 입자상의 활성금속이 석출된 촉매를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0023] 한 구체예에서 상기 활성금속은 크기가 1~20 nm 일 수 있다.
- [0024] 한 구체예에서 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함할 수 있다.
- [0025] 한 구체예에서 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하며, 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0026] 한 구체예에서 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 1:0.1~1:2 원자비로 포함될 수 있다.
- [0027] 한 구체예에서 상기 하소는 400~1100℃에서 실시될 수 있다.
- [0028] 한 구체예에서 상기 열처리는 환원가스 분위기에서 500~1200℃에서 실시될 수 있다.
- [0029] 한 구체예에서 상기 열처리시 상기 활성금속은 격자 확산(lattice diffusion)에 의해 상기 담체의 기공 및 표면에 용출되어 입자상으로 석출되는 것일 수 있다.
- [0030] 한 구체예에서 상기 혼합물은 상기 친수성 담체 전구체 100 중량부, 친수성 활성금속 전구체 1~50 중량부, 양친성 블록공중합체 0.1~50 중량부 및 용제 50~1500 중량부를 포함할 수 있다.
- [0031] 한 구체예에서 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함하고, 상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함할 수 있다.
- [0032] 한 구체예에서 상기 친수성 담체 전구체는 제1 금속 전구체 화합물 및 제2 금속 전구체 화합물을 포함하며, 상기 제1 금속 전구체 화합물 및 제2 금속 전구체 화합물은, 상기 제1 금속 또는 제2 금속을 포함하는 금속 아이소프로폭사이드, 금속 나이트레이트 하이드레이트, 금속 클로라이드 하이드레이트, 금속 플루오라이드 하이드레이트, 금속 셀페이트 하이드레이트, 금속 포스페이트 하이드레이트 및 금속 하이드록사이드 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0033] 한 구체예에서 상기 친수성 담체 전구체 및 친수성 활성금속 전구체는 1:0.01~1:0.4 중량비로 포함될 수 있다.
- [0034] 한 구체예에서 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0035] [화학식 1]
- [0036] AB_2O_4
- [0037] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).
- [0038] 본 발명의 다른 관점은 상기 촉매 제조방법에 따라 제조된 촉매에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매는 메조(meso) 기공을 포함하며, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 스피넬(spinel) 구조의 담체; 및 상기 담체의 기공 내부 및 표면에 고정되며, 2 이상의 금속을 포함하는 활성금속;을 포함한다.
- [0039] 한 구체예에서 상기 담체는 비표면적 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 및 평균 기공크기 2~50nm 이며, 상기 활성금속은 크기가 1~20 nm 일 수 있다.
- [0040] 한 구체예에서 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함할 수 있다.
- [0041] 한 구체예에서 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하며, 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0042] 한 구체예에서 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

- [0043] [화학식 1]
- [0044] AB_2O_4
- [0045] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).
- [0046] 한 구체예에서 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함하고, 상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함할 수 있다.
- [0047] 한 구체예에서 상기 촉매는 메탄 개질 반응용 또는 수소발생 반응용일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 촉매를 이용한 건식 개질 방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 건식 개질 방법은 상기 촉매 존재 하에 이산화탄소 및 메탄을 반응시키는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명에 따른 촉매는 메탄 건식 개질 반응시 반응 활성과 반응 안정성이 우수하고, 활성금속의 분산성이 우수하며 높은 비표면적을 가지며, 지지체와 활성금속 사이의 결합력 및 촉매 내구성이 우수하고, 소결 방지 효과가 우수하여, 카본 침적 저항성 및 촉매 비활성화 방지효과가 우수하며, 원-포트(one-pot) 공정으로 제조하여 활성금속의 용출(exsolution) 또는 용리를 이용하여 종래 촉매 제조시 활성금속을 지지체에 담지하고 소성하는 공정을 배제하여 공정 단순화가 가능하며 생산성 및 경제성이 우수할 수 있다.
- [0051] 본 발명은 상기 혼합물로부터 증발유도 자기조립에 의한 2종 이상의 활성금속 및 담체 전구체로부터 유도된 스피넬 구조의 메조 다공성 복합산화물을 형성한 후, 메조 다공성 복합산화물로부터 활성금속을 용출시켜 입자상으로 석출시킴에 따라, 제조된 스피넬형 담체에 담지된 활성금속은 담체의 기공면 뿐만 아니라 담체 전반에 걸쳐 담체 표면으로부터 석출되어 현저히 많은 활성점(active site)을 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0052] 또한, 활성금속은 메조 다공성 복합산화물의 내부로부터 용출되어 표면에서 석출되기 때문에 작고 균일한 크기의 활성금속이 고분산되어 담체에 담지될 수 있고, 담체와의 우수한 결합력을 가져 고온 반응에서의 우수한 안정성이 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 촉매 제조 공정을 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 1~3 및 비교예 1의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 1~3 및 비교예 1 촉매 중 활성금속의 입자크기 분석 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1~3의 주사전자현미경-에너지분산형 X선 분광분석(TEM-EDS)을 이용하여 측정된 금속 원소의 분석 사진이다.
- 도 5는 본 발명 촉매의 활성금속 중 니켈/코발트 원자비의 EDS 라인스캔 분석값과 이론적 계산값을 비교한 그래프이다.
- 도 6은 실시예 2의 환원 열처리 온도에 따른 촉매 결정상 변화를 도시한 것이다.
- 도 7(a)는 실시예 1~3 및 비교예 1의 하소 후 X선 회절 패턴이며, 도 7(b)는 환원 열처리된 실시예 1~3 및 비교예 1의 X선 회절 패턴이고, 도 7(c)는 상기 도 7(b)의 X선 회절 패턴을 확대한 것이다.
- 도 8(a)는 실시예 및 비교예 촉매를 이용한 메탄건식반응시 이산화탄소 전환효율을 나타낸 것이고, 도 8(b)는 메탄 전환효율을 나타낸 것이며, 도 8(c)는 수소/일산화탄소 비를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0056] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [0057] 본 발명에서 "메조 다공성 복합산화물"은 스피넬 구조의 금속산화물 및 활성금속(이온)을 포함할 수 있다. 또한 "스피넬 담체"는 스피넬 구조의 금속산화물을 지칭하는 것일 수 있다.
- [0058] 종래의 복합구조를 갖는 촉매는 담체를 제조한 후, 함침법을 이용하여 담체 상에 활성금속을 담지 시켜 제조되었으나, 담체의 표면 전반에 걸쳐 활성금속을 고르게 분산시키기에는 한계가 있고, 고온 반응에서 담체와 활성금속간의 약한 결합에 의해 취약한 소결 저항성을 가져 촉매반응에 대한 활성이 급격히 저하되는 단점이 있다.
- [0059] 반면에, 본 발명에 따른 촉매 제조방법은 양친성 블록공중합체, 담체 소스로 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 촉매(활성금속) 소스로 2종 이상의 친수성 활성금속 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물로부터 증발유도 자기조립시켜 구조체를 제조한 후, 하소 공정 및 환원 분위기에서 열처리를 통해 스피넬 구조의 메조 다공성 복합산화물로부터 활성금속이 용출되어 입자상으로 석출되어 제조되기 때문에, 메조 기공을 포함하는 스피넬형 담체에 균일하게 분포된 활성금속이 담체와의 우수한 결합력을 가지고 고르게 담지될 수 있는 장점이 있다.
- [0060] 구체적으로 전술한 혼합물을 증발유도 자기조립 시켜 혼합물에 포함되는 양친성 블록공중합체의 친수성 블록에 친수성 담체 전구체 및 친수성 활성금속 전구체가 선택적으로 결합된 구조체가 제조될 수 있고, 양친성 블록공중합체의 소수성 블록은 하소 공정을 통하여 메조 기공이 형성된 메조 다공성 복합산화물을 형성 시키는데 기여할 수 있다.
- [0061] 이 때, 메조 다공성 복합산화물은 활성금속이 이온의 형태로 담체 전구체로부터 유도된 스피넬 구조의 금속산화물 내에 포함된 것일 수 있다.
- [0062] 이후, 환원분위기에서 열처리를 통해 활성금속은 스피넬 구조의 메조 다공성 복합산화물로부터 용출되어 표면에 석출되는 것으로 스피넬형 담체 전반에 걸쳐 고르게 분산된 활성금속이 담체와의 우수한 결합력을 가질 수 있는 것이다.
- [0064] **촉매 제조방법**
- [0065] 본 발명의 하나의 관점은 촉매 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 제조방법은 (S10) 혼합물 제조단계; (S20) 구조체 제조단계; (S30) 하소 단계; 및 (S40) 환원 열처리 단계;를 포함한다.
- [0066] 보다 구체적으로 상기 촉매 제조방법은 (S10) 양친성 블록공중합체, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 2 이상의 활성금속을 포함하는 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; (S20) 상기 혼합물을 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하는 단계; (S30) 상기 구조체를 하소(calcination)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하는 단계; 및 (S40) 상기 복합산화물을 환원 분위기에서 열처리하여, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 담체의 기공 및 표면에 입자상의 활성금속이 석출된 촉매를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0067] 이하, 본 발명에 따른 촉매 제조방법을 단계별로 상세히 설명하도록 한다.
- [0068] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 촉매 제조 공정을 나타낸 것이다. 상기 도 1를 참조하면, 본 발명은 양친성 블록공중합체, 담체 소스로 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 활성금속 소스인 2종 이상의 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조한 후, 순차적으로 증발유도 자기조립, 하소 및 환원 분위기에서 열처리 공정을 통하여 복합구조의 촉매를 제조할 수 있는데 전술한 모든 공정이 원-포트(one-pot) 공정으로 수행될 수 있다.
- [0070] **(S10) 혼합물 제조단계**
- [0071] 상기 단계는 양친성 블록공중합체, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 2 이상의 활성금속을 포함하는 친수성 활성금속 전구체 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계이다.
- [0072] 이하, 상기 혼합물 구성성분을 상세히 설명하도록 한다.
- [0074] **친수성 담체 전구체**
- [0075] 상기 친수성 담체 전구체는 담체 소스로 제1 금속 및 제2 금속을 포함한다.
- [0076] 한 구체예에서 상기 제1 금속은 알칼리 토금속을 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 조건에서 스피넬 구조의 담체가 용이하게 형성될 수 있다.

- [0077] 한 구체예에서 상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함할 수 있다. 상기 조건에서 스피넬 구조의 담체가 용이하게 형성될 수 있다.
- [0078] 한 구체예에서 상기 친수성 담체 전구체는 친수성의 제1 금속 전구체 화합물 및 친수성의 제2 금속 전구체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0079] 예를 들면 상기 제1 금속 전구체 화합물 및 제2 금속 전구체 화합물은, 상기 제1 금속 또는 제2 금속을 포함하는 금속 아이소프로폭사이드(isopropoxide), 금속 나이트레이트 헥사하이드레이트(nitrate hexahydrate), 금속 나이트레이트 노나하이드레이트(nitrate nonahydrate), 금속 클로라이드 헥사하이드레이트(chloride hexahydrate), 금속 플루오라이드 트리하이드레이트(fluoride trihydrate), 금속 설페이트 하이드레이트(sulphate hydrate), 금속 포스페이트 하이드레이트(phosphate hydrate) 및 금속 하이드록사이드(hydroxide) 중 1 이상 포함할 수 있다.
- [0080] 예를 들면 상기 제1 금속 전구체 화합물은 제1 금속으로 마그네슘을 포함하며, 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 또는 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)를 포함할 수 있다.
- [0081] 예를 들면 상기 제2 금속 전구체 화합물은 제2 금속으로 알루미늄을 포함하고, 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 또는 알루미늄 설페이트 하이드레이트($Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$)(x는 14 내지 18)를 포함할 수 있다.
- [0082] 한 구체예에서 상기 제1 금속 및 제2 금속은 1:2~1:20의 몰 비로 상기 친수성 담체 전구체에 포함될 수 있다. 상기 조건으로 포함시 상기 혼합물의 혼합성과 분산성이 우수하면서, 스피넬 구조의 담체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 1:2.5~5 몰 비로 포함될 수 있다.
- [0084] **친수성 활성금속 전구체**
- [0085] 상기 친수성 활성금속 전구체는 활성금속 소스로, 2 이상의 활성금속을 포함한다. 상기 2 이상의 활성금속을 포함시, 촉매 활성, 내구성 및 안정성이 우수하며, 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다.
- [0086] 한 구체예에서 상기 활성금속은 크기가 1~20nm 일 수 있다. 상기 크기는 상기 활성금속의 최대길이 또는 입경을 의미할 수 있다.
- [0087] 한 구체예에서 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함할 수 있다. 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속 사이의 강한 결합 및 전하 전달 등에 의해 1개의 금속 입자에, 2개의 금속 원자가 균일하게 분포되어 형성되는 형태일 수 있다. 상기 바이메탈을 포함시 촉매 활성과 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다.
- [0088] 한 구체예에서 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은, 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함시 촉매 활성, 내구성 및 안정성이 우수하며, 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다.
- [0089] 예를 들면 상기 제1 활성금속은 니켈을 포함하고, 상기 제2 활성금속은 코발트를 포함할 수 있다.
- [0090] 예를 들면, 상기 친수성 활성금속 전구체는 친수성의 제1 활성금속 전구체 화합물 및 친수성의 제2 활성금속 전구체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0091] 예를 들면 상기 제1 활성금속 전구체 화합물 및 제2 활성금속 전구체 화합물은, 각각 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하는 금속 아이소프로폭사이드(isopropoxide), 금속 나이트레이트 헥사하이드레이트(nitrate hexahydrate), 금속 나이트레이트 노나하이드레이트(nitrate nonahydrate), 금속 클로라이드 헥사하이드레이트(chloride hexahydrate), 금속 플루오라이드 트리하이드레이트(fluoride trihydrate), 금속 설페이트 하이드레이트(sulphate hydrate), 금속 포스페이트 하이드레이트(phosphate hydrate) 및 금속 하이드록사이드(hydroxide) 중 1 이상 포함할 수 있다.
- [0092] 예를 들면 상기 제1 활성금속은 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트를 포함하고, 상기 제2 활성금속은 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트를 포함할 수 있다.
- [0093] 한 구체예에서 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 1:0.1~1:2 원자비로 포함될 수 있다. 상기 원자비 범위로 포함시 촉매 활성, 내구성 및 안정성이 우수하며, 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다. 예를 들면 1:0.2~1:1, 다른 예를 들면 1:0.25~1:0.5 원자비로 포함될 수 있다.

- [0094] 한 구체예에서 상기 친수성 담체 전구체 및 친수성 활성금속 전구체는 1:0.01~1:0.4 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 혼합물의 혼합성 및 분산성이 우수하며, 촉매 활성, 내구성 및 안정성이 우수하며, 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다. 예를 들면 1:0.04~1:0.25 중량비로 포함될 수 있다.
- [0095] 한 구체예에서 상기 친수성 활성금속 전구체는 상기 친수성 담체 전구체 100 중량부에 대하여 1~50 중량부 포함될 수 있다. 상기 조건으로 포함시 상기 혼합물의 혼합성과 분산성이 우수하면서, 스피넬 구조의 담체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 상기 친수성 활성금속 전구체는 5~35 중량부 포함될 수 있다.
- [0097] **양친성 블록공중합체**
- [0098] 상기 양친성 블록공중합체는 친수성 블록과 소수성 블록을 포함하는 블록공중합체로 이원 블록공중합체 또는 삼원 블록공중합체를 포함할 수 있다.
- [0099] 예를 들면 상기 양친성 블록공중합체의 친수성 블록은 상기 혼합물 중의 담체 소스인 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체, 및 촉매(활성금속) 소스인 2종 이상의 친수성 활성금속 전구체와 선택적으로 결합되며, 상기 양친성 블록공중합체의 소수성 블록은 후술할 하소 공정을 통하여 메조 다공성 복합산화물에 포함되는 메조 사이즈의 기공으로 형성될 수 있다.
- [0100] 예를 들면 친수성을 띠는 폴리에틸렌옥사이드 블록과 소수성을 띠는 폴리프로필렌옥사이드 블록을 포함하는 폴리알킬렌옥사이드계 블록공중합체를 포함할 수 있다.
- [0101] 한 구체예에서 상기 양친성 블록공중합체는 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스타이렌 블록공중합체, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체, 폴리아이소프렌-블록-폴리에틸렌옥사이드 블록공중합체, 폴리아이소프렌-블록-폴레스타이렌-블록-폴리에틸렌옥사이드 블록공중합체 및 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리프로필렌옥사이드-블록-폴리에틸렌옥사이드 블록 공중합체 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0102] 예를 들면 상기 양친성 블록공중합체는, 상기 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리프로필렌옥사이드-블록-폴리에틸렌옥사이드 블록공중합체로 플루로닉(fluronic)계 상용 블록공중합체(P123 및 F127)를 포함할 수 있다. 상기 양친성 블록공중합체를 포함시 메조 다공성 복합산화물에 포함되는 기공의 크기 및 형상 제어가 용이할 수 있다.
- [0103] 한 구체예에서 상기 양친성 블록공중합체는 상기 친수성 담체 전구체 100 중량부에 대하여 0.1~50 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 혼합물의 혼합성 및 분산성이 우수하고, 상기 메조 다공성 복합산화물에 포함되는 기공의 크기 및 형상 제어가 용이할 수 있다. 예를 들면 30~45 중량부 포함될 수 있다.
- [0105] **용제**
- [0106] 상기 용제는 친수성 용제를 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 용제는 알코올 및 물(water) 중 하나 이상 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 일 예로, 상기 알코올로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-부탄올(1-butanol) 및 2-부탄올(2-butanol) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 물은 탈이온수(deionized water) 및 증류수 등을 사용할 수 있다.
- [0108] 한 구체예에서 상기 용제는 산을 더 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 산으로는 질산, 염산 및 아세트산 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0109] 한 구체예에서 상기 용제는 상기 친수성 담체 전구체 100 중량부 기준 50~1500 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 혼합물의 혼합성 및 분산성이 우수하며, 내구성과 구조적 안정성이 우수한 구조체가 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들면 500~1000 중량부 포함될 수 있다.
- [0111] **(S20) 구조체 제조단계**
- [0112] 상기 단계는 상기 혼합물을 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하는 단계이다.
- [0113] 한 구체예에서 상기 증발유도 자기조립은 30~80℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건으로 증발유도 자기조립시 용체가 용이하게 제거되어 구조체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 상기 증발유도 자기조립은 40~70℃의 온도에서 1~60 시간 동안 실시할 수 있다.
- [0114] 상기 증발유도 자기조립된 구조체의 형상은 전술한 상기 양친성 블록공중합체의 종류, 서로 상이한 블록 간의 분자량 비율 및 혼합물에 포함된 용매의 제거(증발) 조건에 따라 상이하게 나타날 수 있다. 예를 들면 상기 구

조체는 구형, 실린더형, 하니컴형, 라멜라형 또는 무정형 형상으로 자기조립 될 수 있다. 예를 들면 실린더형 구조를 가질 수 있다.

[0115] 상기 자기조립된 구조체의 형상은 후술할 하소 공정을 통하여 메조 다공성 복합산화물에 포함되는 기공의 형상에 영향을 미칠 수 있고, 이는 또한 활성금속이 담지될 수 있는 담체의 골격을 제공하는 것으로 활성금속이 균일하게 분산되어 최종적으로 제조되는 촉매가 균일하게 분포된 더 많은 활성점을 포함할 수 있는 장점이 있다.

[0117] (S30) 하소 단계

[0118] 상기 단계는 상기 구조체를 하소(calcination)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하는 단계이다. 상기 하소시, 상기 혼합물 중 활성금속 전구체 및 담체 전구체로부터 유도된 스피넬 구조의 메조 다공성 복합산화물이 형성될 수 있다.

[0119] 한 구체예에서 상기 하소는 400~1100℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건에서 구조적 안정성이 우수한 복합산화물이 형성될 수 있다.

[0120] 예를 들면 상기 하소는 상기 구조체를 400~1100℃까지 0.1~5℃/min의 승온 속도로 가열하면서 실시할 수 있다. 상기 조건에서 구조적 안정성이 우수한 복합산화물이 형성될 수 있다. 예를 들면 상기 하소는 상기 구조체를 0.1~5℃/min의 승온 속도로 400~1100℃까지 1~50 시간 동안 가열하여 실시할 수 있다.

[0121] 상기 하소 시 상기 증발유도 자기조립에 의해 형성된 구조체의 골격을 유지하면서, 상기 친수성 담체 전구체의 결정화를 통해 형성된 스피넬형 금속산화물 내에 친수성 활성금속 전구체 중 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 AB₂O₄로 표기되는 스피넬 구조의 담체 중 제1 금속이 위치하는 사면체형 사이트에 위치될 수 있다.

[0122] 예를 들면 상기 하소 과정에서 상기 구조체 중의 양친성 블록공중합체가 분해되면서, 소수성 블록이 기공으로 형성되고, 친수성 블록과 선택적으로 결합된 담체 소스인 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 친수성 담체 전구체는 결정화되어 스피넬 구조의 금속산화물을 포함하는 메조 다공성 복합산화물이 형성될 수 있다.

[0123] 한 구체예에서 상기 활성금속(촉매) 소스인 2 이상의 친수성 활성금속 전구체 중의 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 스피넬 구조의 금속산화물 내부에 금속이온의 형태로 포함될 수 있다.

[0124] 한 구체예에서 상기 복합산화물에 포함되는 기공은 규칙적으로 배열될 수 있다. 예를 들면 상기 기공은 평균 크기가 2~50 nm, 구체적으로 5~50 nm, 보다 구체적으로 10~50 nm일 수 있다.

[0126] (S40) 환원 열처리 단계

[0127] 상기 단계는 상기 복합산화물을 환원 분위기에서 열처리하여, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 담체의 기공 및 표면에 입자상의 활성금속이 석출된 촉매를 제조하는 단계이다.

[0128] 한 구체예에서 상기 열처리는 환원가스 분위기에서 500~1200℃에서 실시될 수 있다. 상기 조건에서 환원에 의해 상기 복합산화물 중 이온 형태의 활성금속이 용이하게 용출되어 입자상으로 석출될 수 있다.

[0129] 한 구체예에서 상기 환원가스는 수소(H₂), 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 환원가스는 전술한 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 중 하나 이상; 및 불활성가스;를 포함할 수 있다. 상기 불활성가스는 헬륨(He), 네온(Ne) 및 아르곤(Ar) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 환원가스 분위기는 수소 분위기일 수 있다. 상기 수소 분위기는 수소 0.1~10 부피% 및 아르곤 90~99.9 부피%를 포함할 수 있다.

[0130] 예를 들면 상기 환원 열처리 단계는 상기 메조 다공성 복합산화물을 수소 분위기에서 500~1,200℃로 가열하여 수행될 수 있다. 상기 조건에서 환원에 의해 상기 복합산화물 중 이온 형태의 활성금속이 용이하게 용출되어 입자상으로 석출될 수 있다. 예를 들면 600~1,000℃, 다른 예를 들면 700~900℃의 온도범위에서 열처리하여 수행될 수 있다.

[0131] 상기 환원 열처리는 0.1~5℃/min의 승온 속도로 500~1,200℃까지 가열하여 실시할 수 있다. 상기 조건에서 환원에 의해 상기 복합산화물 중 이온 형태의 활성금속이 용이하게 용출되어 입자상으로 석출될 수 있다.

[0132] 상기 환원 열처리는 전술한 환원가스 분위기에서 1~10 시간, 예를 들면 3~6 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 조건에서 환원에 의해 상기 복합산화물 중 이온 형태의 활성금속이 용이하게 용출되어 입자상으로 석출될 수 있다.

- [0133] 한 구체예에서 상기 열처리시 상기 활성금속은 격자 확산(lattice diffusion)에 의해 상기 담체의 기공 및 표면에 용출되어 입자상으로 석출되는 것일 수 있다.
- [0134] 한 구체예에서 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0135] [화학식 1]
- [0136] AB_2O_4
- [0137] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).
- [0138] 상기 스피넬 구조는 담체에 포함되는 O는 산소 원자로서 입방 최밀 충전으로 배열되며, 팔면체형의 빈틈에 상기 B (제2 금속) 금속이 위치되며, 사면체형의 빈틈에 A 금속(제1 금속)이 위치한 구조를 의미하는 것일 수 있다.
- [0139] 한 구체예에서 상기 스피넬 구조의 담체는 구리-알루미늄 스피넬($CuAl_2O_4$), 아연-알루미늄 스피넬($ZnAl_2O_4$) 및 마그네슘-알루미늄 스피넬($MgAl_2O_4$) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들면 마그네슘-알루미늄 스피넬($MgAl_2O_4$)을 포함할 수 있다.
- [0140] 예를 들면 상기 환원 열처리 전 제1 활성금속 및 제2 활성금속의 금속이온은 상기 스피넬 구조의 복합산화물 내에서 A 금속(제1 금속)이 위치하는 사면체형의 내부 공간 및/또는 근처에 위치할 수 있다.
- [0141] 상기 환원 열처리된 복합산화물 중의 금속이온 상의 제1 활성금속 및 제2 활성금속과 A 금속(제1 금속) 원자의 크기에 기반하여 제1 활성금속 및 제2 활성금속 원자가 치환되어 위치하는 것일 수 있다.
- [0142] 일 구체예에 있어, 상기 활성금속(제1 활성금속 및 제2 활성금속) 및 담체 중 포함되는 제1 금속 원자는 1:0.7~1.3의 크기 비율로 포함될 수 있다. 예를 들면 1:0.75~1.2 일 수 있다. 다른 예를 들면 1:0.8~1.1의 크기 비로 포함될 수 있다.
- [0143] 이와 같이, 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하는 활성금속이 이온의 형태로 스피넬 구조의 금속산화물 내 A 금속이 위치하는 사면체형 사이트에 위치하여 포함됨에 따라, 상기 환원 열처리 공정을 통해 용출된 후 담체의 표면에서 입자상의 활성금속으로 석출되기 때문에 상기 활성금속은 스피넬형 담체에 매우 균일한 분산성을 가질 수 있는 것이다.
- [0144] 예를 들면 상기 메조 다공성 복합산화물에 포함된 제1 활성금속 및 제2 활성금속의 금속이온이 환원분위기에 열처리 공정을 통하여 환원됨과 동시에 상기 격자 확산 메커니즘에 의해 메조 기공의 기공면을 포함하는 표면으로 용출되어 입자상으로 석출될 수 있다.
- [0145] 이 때 상기 입자상으로 석출되는 활성금속은 담체에 형성된 메조 기공의 기공면의 표면뿐 아니라, 상기 담체 표면 전체에서 입자상으로 석출되는 것일 수 있다. 따라서 상기 활성금속은 스피넬형 담체 내에서 매우 균일한 분포를 가지고 담지될 수 있고, 상기 용출되어 석출된 입자상의 활성금속은 스피넬형 담체와의 물리적 결합력이 향상되어 매우 우수한 구조적 안정성을 제공할 수 있기 때문에 고온 반응에서도 활성금속은 담체와의 강한 결합력에 기반하여 우수한 소결 저항성을 가질 수 있다.
- [0146] 상기 스피넬형 담체에 활성금속이 담지된 촉매는 바이메탈인 활성금속이 메조 다공성 복합산화물로부터 용출되어 석출되기 때문에 작고 균일한 크기의 활성금속이 스피넬형 담체와의 우수한 결합력을 가지고 고르게 분산되어 담지될 수 있는 장점이 있다.
- [0147] 또한, 스피넬형 담체는 증발유도 자기조립에 의한 구조체로부터 기인한 메조 다공성 복합산화물로부터 유도되어 형성된 것으로 균일한 메조 기공을 포함함에 따라 활성점을 더 많이 포함할 수 있고, 활성금속인 바이메탈에 포함되는 서로 상이한 금속의 원자비를 용이하게 조절할 수 있기 때문에 다양한 화학반응의 촉매물질로 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0148] 상기 촉매의 제조방법으로 제조되는 촉매는 특히 고온 반응에서 구조적 안정성에 기반하여 촉매 활성을 유지할 수 있고, 전술한 모든 공정이 원-포트(one-pot) 공정으로 제조될 수 있기 때문에 간단한 공정으로 촉매를 제조할 수 있다.
- [0149] 본 발명은 용리 혹은 용출(exsolution) 현상을 이용해서 작은 크기로 고분산도를 가지며, 지지체와 높은 결합력을 갖는 활성금속이 담지된 촉매 제조법에 관한 것이다.

- [0150] 상기 용리(용출) 현상이란, 환원분위기에서 소재(촉매의 경우 지지체) 매트릭스내 포함되어 있는 금속이 환원(reduction)력과, 분리(segregation) 정도에 따라 소재 매트릭스 표면으로 석출되는 현상을 말한다.
- [0151] 이렇게 활성금속을 용리시켜 얻은 금속담지 촉매의 경우 용리 조건에 따라서 작은 크기로 고분산된 금속이 담지된 촉매를 합성할 수 있고 특히 금속과 지지체의 결합력이 우수하여 고온 촉매 반응에서 발생하는 금속 신터링 문제와 코크가 쉽게 형성되는 반응의 경우 코크형성 저항성이 우수한 촉매를 합성할 수 있다. 또한 종래 함침법은 지지체에 활성금속을 담지하고 소성하는 절차를 필요로 하는데 본 발명은 이 절차가 생략되어 공정 단순화가 가능할 수 있다.
- [0152] 특히, 기존의 페로브 스카이트(perovskite)형 촉매에서는 용리현상을 이용한 촉매합성법이 보고된 바 있지만 본 발명에서는 더욱 다양한 반응에서 활용되는 스피넬형 촉매를 용리현상을 이용하여 합성할 수 있음을 보여준다.
- [0154] **촉매 제조방법에 따라 제조된 촉매**
- [0155] 본 발명의 다른 관점은 상기 촉매 제조방법에 따라 제조된 촉매에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매는 메조(meso) 기공을 포함하며, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 스피넬(spinel) 구조의 담체; 및 상기 담체의 기공 내부 및 표면에 고정되며, 2 이상의 금속을 포함하는 활성금속;을 포함한다.
- [0156] 한 구체예에서 상기 담체는 비표면적 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 및 평균 기공크기 $2\sim 50\text{nm}$ 이며, 상기 활성금속은 크기가 $1\sim 20\text{nm}$ 일 수 있다. 상기 조건에서 촉매의 내구성, 구조적 안정성과 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 담체는 비표면적 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 및 평균 기공크기 $2\sim 50\text{nm}$ 일 수 있다.
- [0157] 한 구체예에서 상기 담체는 기공부피가 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있다. 예를 들면 기공부피가 $0.5\sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0158] 한 구체예에서 상기 활성금속은 바이메탈(bimetal)을 포함할 수 있다.
- [0159] 한 구체예에서 상기 바이메탈은 제1 활성금속 및 제2 활성금속을 포함하며, 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 각각 니켈(Ni), 철(Fe), 로듐(Rh), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 코발트(Co), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 몰리브덴(Mo) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0160] 한 구체예에서 상기 제1 활성금속 및 제2 활성금속은 $1:0.1\sim 1:2$ 원자비로 포함될 수 있다. 상기 원자비 범위로 포함시 촉매 활성, 내구성 및 안정성이 우수하며, 탄소 침적 저항성이 우수할 수 있다. 예를 들면 $1:0.2\sim 1:1$, 다른 예를 들면 $1:0.25\sim 1:0.5$ 원자비로 포함될 수 있다.
- [0161] 한 구체예에서 상기 스피넬 구조의 담체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0162] [화학식 1]
- [0163] AB_2O_4
- [0164] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 제1 금속이며, B는 제2 금속이다).
- [0165] 한 구체예에서 상기 제1 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra) 중 하나 이상 포함하고, 상기 제2 금속은 알루미늄(Al)을 포함할 수 있다.
- [0166] 한 구체예에서 상기 제1 금속 및 제2 금속은 $1:2\sim 1:20$ 의 몰 비로 포함될 수 있다. 상기 조건으로 포함시, 스피넬 구조의 담체가 용이하게 형성되며, 내구성과 구조적 안정성이 우수할 수 있다. 예를 들면 $1:2.5\sim 5$ 몰 비로 포함될 수 있다.
- [0167] 한 구체예에서 상기 촉매는 메탄 개질 반응용 또는 수소발생 반응용일 수 있다.
- [0169] **촉매를 이용한 건식 개질 방법**
- [0170] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 촉매를 이용한 건식 개질 방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 건식 개질 방법은 상기 촉매 존재 하에 이산화탄소 및 메탄을 반응시키는 단계;를 포함한다.
- [0172] 종래 촉매를 함침법으로 합성하였을 경우 활성 금속과 촉매 지지체 간의 약한 결합이 종종 문제가 되어 왔으며, 활성 금속 입자 크기 및 분산도를 정확히 제어 할 수 없어 촉매의 비활성화가 쉽게 발생하는 단점이 있었다.
- [0173] 반면 본 발명의 촉매 제조방법을 적용하면 촉매를 단일 과정으로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 더 작고 고른 크

기의 활성금속을 고분산도로 담체에 분포시킬 수 있고 담체와 활성 금속의 결합력을 높여서 고온 반응에서의 촉매 비활성화를 최소화 할 수 있다.

[0174] 본 발명의 촉매는 수소경제의 중요한 수소생산 방법인 추출수소생산을 위한 메탄 수증기 개질반응에 활용할 수 있고, 탄소중립을 위해 화력발전소에서 배출 혹은 포집되는 CO₂를 메탄과 반응 및 전환하는 메탄건식개질 촉매로 활용될 수 있다.

[0175] 상기 메탄건식개질 공정은 우리나라처럼 천연가스 배관망 등 인프라가 잘 갖춰진 여건에서 석탄화력발전소에서 발생하는 이산화탄소를 원료로 하여 산업적으로 유용한 합성가스인 일산화탄소와 수소를 생산하는 것은 산업적으로나 환경적으로 매우 중요한 기술이다.

[0176] 특히 본 발명을 통해 개발되는 촉매는 대량 CO₂ 개질 수소 및 CO 생산기술 개발을 위한, 메탄 수증기 개질반응과 메탄 건식 개질반응을 동시에 진행하는 CO₂ 수증기 복합개질반응에 활용될 수 있어 향후 발전소 포집 CO₂의 경제적 대량 활용 및 배출 감축을 달성에 기여할 수 있다.

[0178] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0180] 실시예 및 비교예

[0181] 상기 실시예 및 비교예에 사용된 성분은 하기와 같다.

[0182] (A) 양친성 블록공중합체: 플루로닉 P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, 중량평균분자량 5800 g/mol, Sigma-Aldrich사)을 준비하였다.

[0183] (B) 친수성 담체 전구체: 제1 금속 담체 전구체(마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트(Mg(NO₃)₂ · 6H₂O)와 제2 금속 담체 전구체(알루미늄 이소프로폭사이드(Al(OiPr)₃))를 준비하였다.

[0184] (C) 친수성 활성금속 전구체: 제1 활성금속 전구체(니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)와 제2 활성금속 전구체(코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 준비하였다.

[0185] (D) 용제: 무수 에탄올 및 질산(60%의 HNO₃)을 혼합하여 준비하였다.

[0187] 실시예 1

[0188] (1) 혼합물 제조: 1.0g의 양친성 블록공중합체(A)를 용제(무수에탄올 20 mL 및 질산 1.6mL)에 투입하고 혼합한 다음, 제1 금속 담체 전구체(마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트(Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) 1.5mmol과 제2 금속 담체 전구체(알루미늄 이소프로폭사이드(Al(OiPr)₃)) 10mmol을 투입하여 혼합하고, 그 다음에 제1 활성금속 전구체(니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)과 제2 활성금속 전구체(코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 투입하고 5 시간 동안 교반하여 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0189] 상기 혼합물은 친수성 담체 전구체 100 중량부, 친수성 활성금속 전구체 5~35 중량부, 양친성 블록공중합체 30~45 중량부, 용제 500~1000 중량부를 포함하였다.

[0190] (2) 구조체 제조: 상기 혼합물을 컨백션 오븐에 투입하고, 60℃에서 48 시간 동안 증발유도 자기조립하여 구조체를 제조하였다.

[0191] (3) 하소: 상기 구조체를 550℃에서 5시간 동안 하소(승온속도 1℃/min)하여 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 복합산화물을 형성하였다.

[0192] (4) 환원열처리: 상기 복합산화물을 수소 가스 분위기(H₂ 4 부피% 및 Ar 96 부피%)에서 800℃에서 2시간 동안 열처리(1.5℃/min)하였다.

[0193] 상기 열처리시 상기 활성금속은 격자 확산(lattice diffusion)에 의해 상기 담체의 기공 및 표면에 용출되어 입자상으로 석출되었다. 상기 촉매는, 스피넬 구조의 메조 기공을 포함하는 MgAl₂O₄ 담체의 기공 및 표면에 입자상

의 바이메탈 형태의 활성금속이 석출되었다. 상기 활성금속은 니켈:코발트의 원자비가 1:0.5 이었다. (Ni:Co=2:1 원자비)

[0195] 실시예 2

[0196] 상기 활성금속 중 니켈:코발트의 원자비가 1:0.25로 형성된 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. (Ni:Co=4:1 원자비)

[0198] 실시예 3

[0199] 상기 활성금속 중 니켈:코발트의 원자비가 1:0.2로 형성된 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다. (Ni:Co=5:1 원자비)

[0201] 비교예 1

[0202] 상기 활성금속 전구체로 제1 활성금속 전구체 만을 적용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[0204] 실험예

[0205] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1의 촉매에 대하여 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0206] (1) 비표면적(m^2/g): Brunauer-Emmett-Teller 법을 이용하여 비표면적을 측정하였다.

[0207] (2) 기공크기 분포 및 기공 부피(cm^3/g): 기공 크기 분포는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 이용하여 측정하였으며, 기공부피는 상대압(P/P_0): 0.990 조건에서 흡착된 질소 부피를 이용하여 계산하였다. 실시예 및 비교예 촉매는 진공 조건에서 300℃에서 3시간 동안 전처리 후 기공크기 분포 분석 및 기공부피를 측정하였다.

[0208] (3) X선 회절 분석: 실시예 및 비교예의 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)은 니켈(Ni) 필터링된 Cu-K α 방사선으로 40kV/40mA에서 X선 회절 분석장비(Ultima IV diffractometer, Rigaku)를 이용하여 실시하여 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다. 광범위 스캔의 경우, 20~90°의 2 θ 범위를 0.01°/s의 속도로 스캔하였다.

표 1

구분	촉매표면적(m^2/g)		기공부피(cm^3/g)	
	하소 후	환원열처리	하소 후	환원열처리
실시예 1	239.12	146.85	0.8157	0.530
실시예 2	261.96	175.96	0.8629	0.6021
실시예 3	208.03	177.3	0.7329	0.6471
비교예 1	307.33	253.07	0.7605	0.5987

[0210] 도 2는 실시예 1~3 및 비교예 1의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 상기 도 2의 어두운 점(dark dot)은, 활성금속을 나타낸다. 상기 도 2 및 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1~3 및 비교예 1은 평균입경이 10~12nm인 활성금속이 담체 기공 내표면과 담체 표면에 분산되어 고정된 것을 알 수 있었다.

[0211] 도 3은 실시예 1~3 및 비교예 1의 촉매 중 활성금속의 입자크기 분석 그래프이다. 상기 실시예 1~3 및 비교예 1 활성금속의 입자 크기는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 것이다. 상기 표 1 및 도 3 결과를 참조하면, 실시예 1~3 및 비교예 1의 활성금속은 평균입경이 10~12nm 이었으며, 실시예 1~3은 환원 열처리 후 모든 촉매에 대한 기공 부피가 감소하였다. 이는 환원 열처리 공정에서 활성금속 입자가 성공적으로 용출되어 기공 내표면에 고정되었음을 알 수 있었다.

[0212] 또한, 실시예 1~3은 고온의 환원 열처리 공정 후에도 촉매 담체의 메조 다공성 구조와 세공 크기 분포는 하소된 복합산화물과 유사하였으며 이를 통해 본 발명의 촉매는 열 안정성이 우수함을 알 수 있다. 따라서, 나노 크기의 활성금속이 부착된 메조 다공성 촉매는 소결 방지 효과(anti-sintering effect)가 우수하여 코크 침적을 억

제하므로, 지속적인 메탄 건식 개질(DRM) 반응을 기대할 수 있다.

- [0213] 도 4는 실시예 1~3의 주사전자현미경-에너지분산형 X선 분광분석(TEM-EDS)을 이용하여 측정된 금속 원소의 분석(맵핑) 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 실시예 1~3은 니켈(Ni), 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)의 모든 원소가 촉매 전체에 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있었다. 상기 실시예 1~3은, EDS 맵핑(mapping) 및 라인-스캔(line scan) 결과 활성금속인 니켈 및 코발트가 동일한 위치에서 강한 신호를 가지며, 이를 통해 실시예 1~3은 니켈 및 코발트가 바이메탈 합금 형태로 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0214] 도 5는 본 발명 촉매의 활성금속 중 니켈/코발트 원자비의 EDS 라인스캔 분석값과 이론적 계산값을 비교한 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 본 발명의 환원 열처리시 담체 표면으로 석출되는 활성금속 중 니켈/코발트 원자비는, 혼합물 중 활성금속 전구체의 니켈/코발트 비율과 석출되는 활성금속 중 니켈/코발트 원자비가 거의 동일함을 알 수 있다. 이는 바이메탈인 활성금속에 포함되는 니켈/코발트 원자비가 상기 혼합물 중 활성금속 전구체의 니켈/코발트 원자비에 따라 결정되는 것으로, 목적하는 바이메탈인 활성금속을 스피넬형 담체에 담지하는 과정에서 바이메탈에 포함되는 니켈/코발트 원자비를 용이하게 조절 가능함을 알 수 있다.
- [0215] 도 6은 실시예 2의 환원 열처리 온도에 따른 촉매 결정상 변화를 도시한 것이다. 상기 도 6을 참조하면, 500℃ 이상에서 환원 열처리시, 활성금속 전구체 중 니켈 및 코발트는 스피넬 구조 형성에 기여하여, NiAl_2O_4 또는 CoAl_2O_4 스피넬 구조가 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0216] 도 7(a)는 실시예 1~3 및 비교예 1의 하소 후 복합산화물의 X선 회절 패턴이며, 도 7(b)는 환원 열처리된 실시예 1~3 및 비교예 1의 X선 회절 패턴이고, 도 7(c)는 상기 도 7(b)의 X선 회절 패턴을 확대한 것이다. 상기 도 7을 참조하면, 실시예 및 비교예의 하소된 복합산화물 모두에서 3개의 회절 피크(diffraction peak)가 관찰되었으며, 이는 각각 NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 및 MgAl_2O_4 스피넬 상(spinel phase)를 나타낸다.
- [0217] 상기 도 7(a)에서 37° 및 44.9° 근처의 강한 피크는 NiAl_2O_4 피크이며, 니켈 함량이 증가함에 따라 NiAl_2O_4 피크의 강도가 증가하고, 이는 스피넬(AB_2O_4) 구조의 A 사이트의 니켈 함량이 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 도 7(a)에서 실시예 1~3은 모두 NiO , CoO , MgO 에 해당하는 회절 패턴이 없는데, 이는 본 발명의 제조방법을 적용시, 메조 다공성의 Mg-Al 프레임워크에 니켈 및 코발트가 고분산되기 때문인 것으로 판단된다.
- [0218] 도 7(b)를 참조하면, 실시예 1~3에서 활성금속인 니켈 및 코발트 피크가 관찰되는 것을 알 수 있었다. 니켈과 코발트는 유사한 격자 파라미터(lattice parameter, 니켈 2.651 Å 및 코발트 2.650 Å) 및 원자 반지름(atomic radius, 니켈 1.26 Å 및 코발트 1.24 Å)을 가지는데, 이는 2종의 활성금속이 용이하게 고용체(solid solution)를 형성할 수 있음을 보여준다. 환원 열처리 공정에서 스피넬 구조의 복합산화물의 A 사이트 내부의 니켈 및 코발트가 동시에 니켈-코발트 합금을 형성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0219] 도 7의 결과는 활성금속이 다공성 프레임워크로부터 성공적으로 용출된 것을 보여준다. 또한 상기 도 7(c)를 참조하면, 실시예 1~3의 경우 그래프 중간에 니켈 및 코발트 활성금속 피크를 통해 NiCo 합금이 형성된 것을 알 수 있었다. 니켈 함량이 증가할수록, 금속 니켈 피크에 가까워졌으며, 코발트를 미포함하는 비교예 1은 금속 니켈 피크만 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1~3의 복합산화물을 환원 열처리하여, 스피넬 구조 복합산화물 A 사이트의 원소가 용출되어 형성된 담체는 최종적으로 MgAl_2O_4 상을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0220] (4) 촉매 장기성능 평가: 실시예 및 비교예 촉매를 각각 펠릿화하여 메탄건식 개질반응 1/4 인치 고정 베드 석영 반응기에 3mm의 석영 울 상에 로딩하였다. 메탄건식개질 반응시 온도는 촉매 베드 중앙의 열전대(thermocouple)를 이용하여 측정 및 조절 되었다. 메탄건식 반응은 반응가스($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=3:3:1$ 부피비)를 공간속도(gas hourly space velocity GHSV): 36000h^{-1} 조건으로 800℃에서 100 시간 동안 실시하였다. 생성가스는 열전도도(TCD) 검출기가 구비된 마이크로 GC 시스템(Agilent Technologies Inc., USA)을 사용하여 7분 마다 분석하였다.
- [0221] 실시예 및 비교예 촉매의 전환효율과 생성가스(H_2/CO)의 부피비는 상기 마이크로 GC 시스템을 이용하여 측정하여, 하기 식 1 내지 식 3을 이용하여 도출하여 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다:
- [0222] (식 1)
- [0223] 이산화탄소(CO_2) 전환효율 = $((\text{CO}_2)_{\text{in}} - (\text{CO}_2)_{\text{out}})/(\text{CO}_2)_{\text{in}}$

[0224] (식 2)

[0225] 메탄(CH_4) 전환효율 = $((\text{CH}_4)_{\text{in}} - (\text{CH}_4)_{\text{out}})/(\text{CH}_4)_{\text{in}}$

[0226] (식 3)

[0227] H_2/CO 비 = $(\text{H}_2)_{\text{out}}/(\text{CO})_{\text{out}}$

[0228] 하기 도 8(a)는 실시예 및 비교예 촉매를 이용한 메탄건식반응시 이산화탄소 전환효율을 나타낸 것이고, 도 8(b)는 메탄 전환효율을 나타낸 것이며, 도 8(c)는 수소/일산화탄소의 비를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 실시예 1~3은 비교예 1에 비해 100 시간 운전시에도 메탄건식개질(DRM) 반응의 전환 효율이 우수하여 장기 성능이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0229] (5) 촉매 탄소 침적저항평가: 상기 실험예(4)의 촉매 장기성능 평가된 실시예 1~2 및 비교예 1 촉매 표면의 탄소(코크) 침적량을 TGA(열중량 분석)를 이용하여 분석하였다. 상기 탄소 침적량은, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1 촉매를 1200℃까지 가열하여 촉매 질량 감소율을 TGA 분석하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	질량감소율(%)
실시예 1	2.53
실시예 2	2.95
비교예 1	27.8

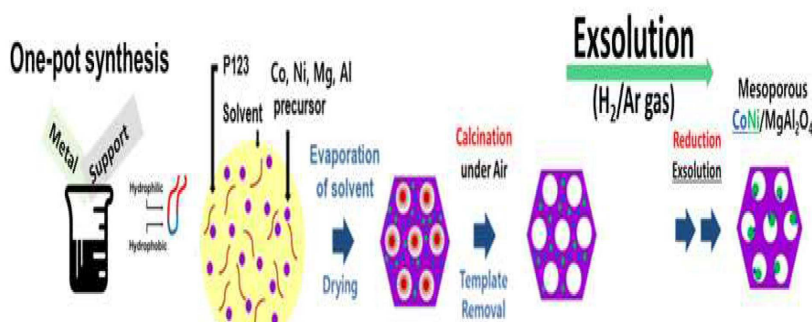
[0230]

[0231] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1~2는 비교예 1에 비해 질량 감소율이 낮았으며, 이를 통해 촉매의 탄소(코크) 침적 저항성이 우수한 것을 알 수 있었다.

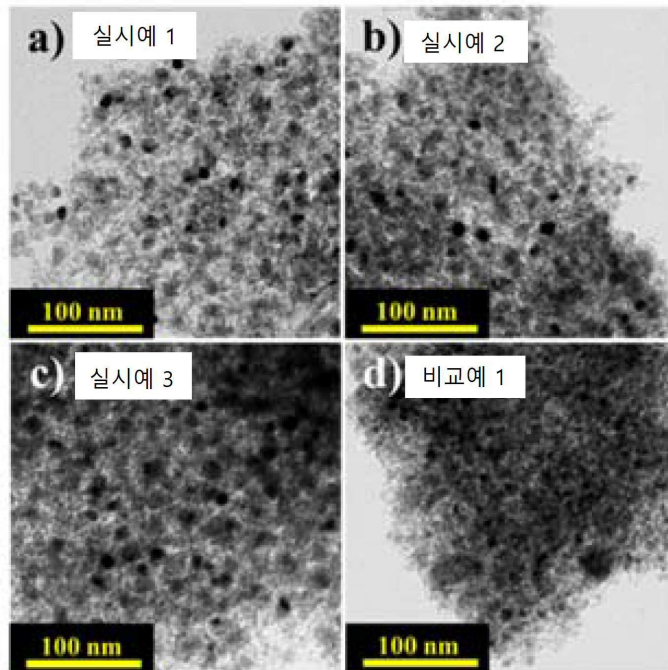
[0233] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

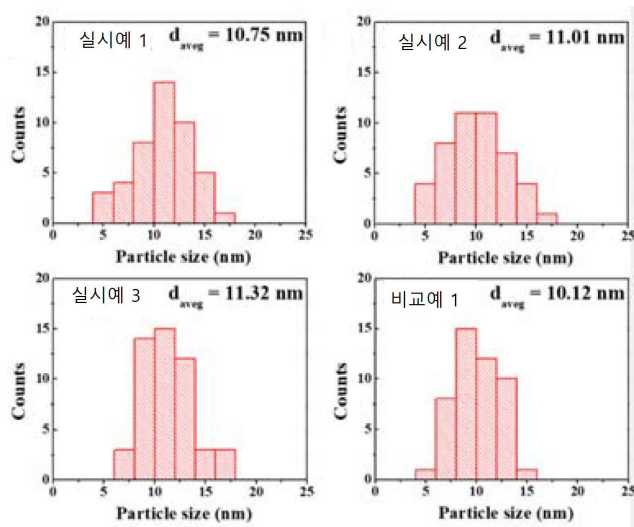
도면1



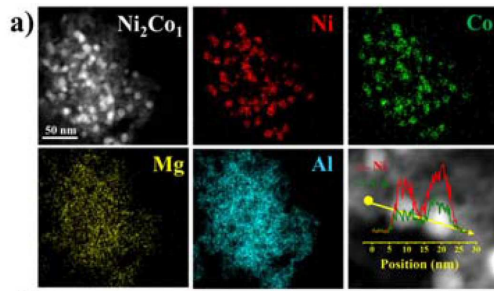
도면2



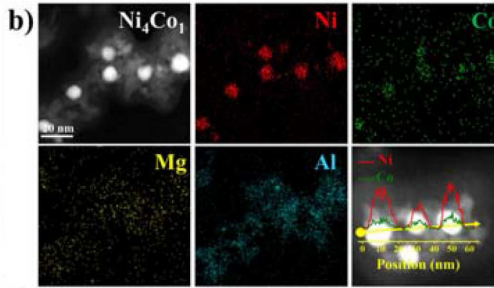
도면3



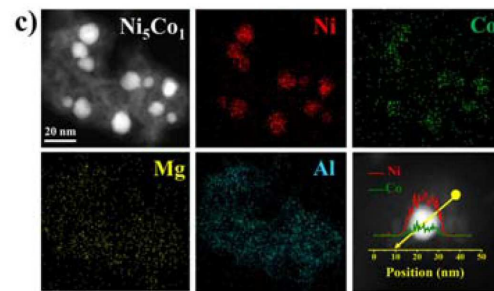
도면4



실시예 1

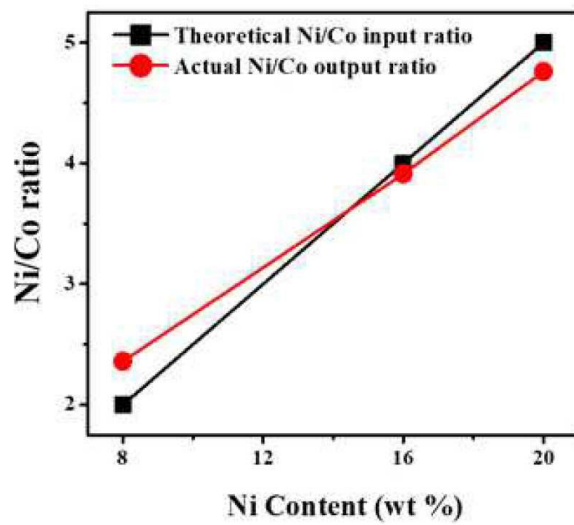


실시예 2

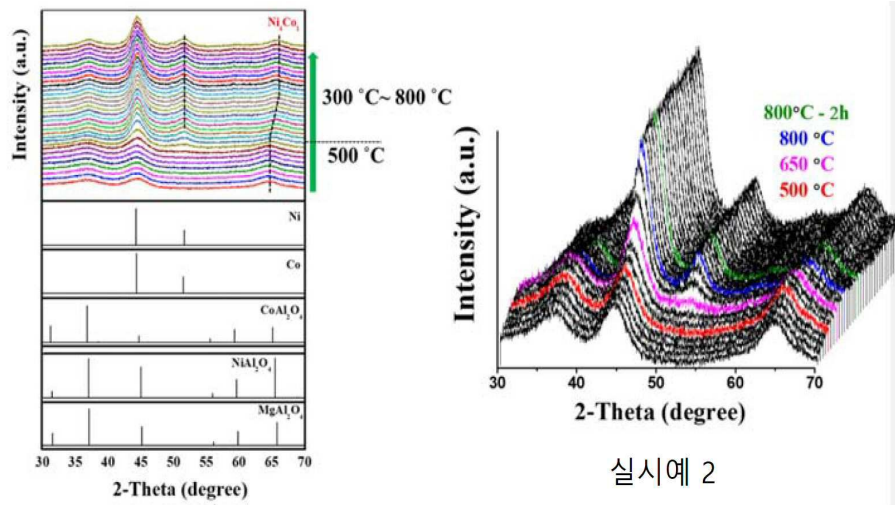


실시예 3

도면5

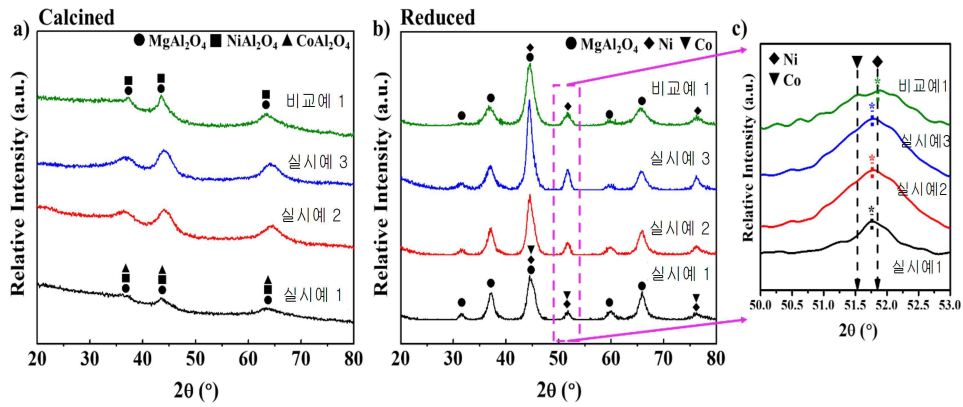


도면6



실시예 2

도면7



도면8

