



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월12일

(11) 등록번호 10-2349738

(24) 등록일자 2022년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 21/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0029654

(22) 출원일자 2020년03월10일

심사청구일자 2020년03월10일

(65) 공개번호 10-2021-0114229

(43) 공개일자 2021년09월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP11244656 A\*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 글로벌스탠다드테크놀로지

경기도 화성시 동탄면 동탄산단6길 15-13

경기대학교 산학협력단

경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42 (이의동, 경기대학교)

(72) 발명자

정중국

경기도 오산시 운암로 14, 104동 1402호 (원동, 운암청구아파트)

오주형

경기도 화성시 노작로4길 22-19, 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 9 항

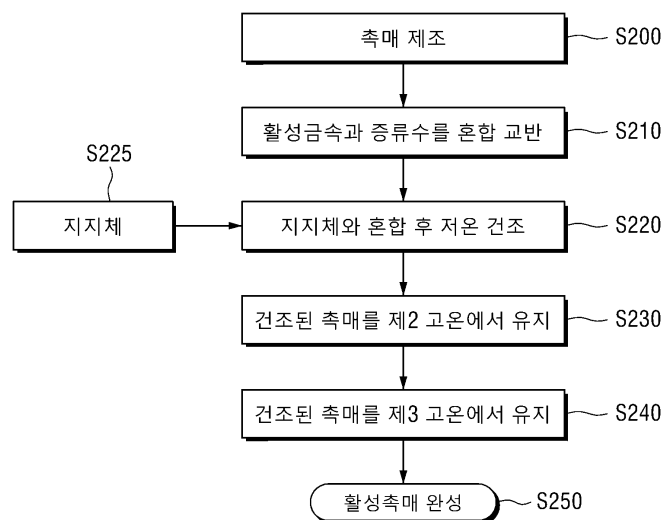
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 니켈계 활성 촉매 제조방법

## (57) 요약

니켈계 활성금속과 증류수를 혼합 교반하는 단계(S210); Zr-Al 지지체를 혼합하여 60 ~ 70℃의 저온에서 건조하는 단계(S220); 건조된 촉매를 저온 보다 높은 제 2 고온에서 유지하는 단계(S230); 및 건조된 촉매를 제 2 고온 보다 높은 제 3 고온에서 유지하는 단계(S240);를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

**B01J 23/755** (2013.01)

**B01J 32/00** (2013.01)

**B01J 37/0207** (2013.01)

(72) 발명자

**이상문**

용인시 기흥구 흥덕2로 126, 706동 801호

**김성수**

경기도 수원시 장안구 화산로 285번길 12, 화남아파트 101동 207호

**장영희**

경기도 안산시 단원구 선삼로5길 33, 201호

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170101160 A\*

KR101839778 B1

KR1020010067078 A

KR1020200086983 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2525348

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 WC300 R&D

연구과제명 과불화합물 배출 규제 대응을 위한 1000LPM급, 처리 효율 98%, 전력 20kW 이하의 플라즈마와 촉매의 하이브리드 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 주식회사 글로벌스탠다드테크놀로지

연구기간 2017.06.01 ~ 2021.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

CF<sub>4</sub> 전환 반응에 사용되는 니켈계 활성 촉매의 제조방법에 있어서,

니켈계 활성금속과 증류수를 혼합 교반하는 단계(S210);

Zr-Al 지지체를 혼합하여 60 ~ 70℃의 저온에서 건조하는 단계(S220);

건조된 촉매를 상기 저온 보다 높은 제 2 고온의 온도로 2시간 동안 유지하는 단계(S230); 및

건조된 촉매를 상기 제 2 고온 보다 높은 제 3 고온의 온도로 2시간 동안 유지하는 단계(S240);를 포함하고,

상기 교반단계(S210)는,

상기 활성금속 10 ~ 30 wt%와 상기 증류수 30 ~ 40 ml의 비율로 혼합하며,

상기 Zr-Al 지지체는,

3 ~ 15 wt%의 옥시질산 지르코늄 용액 및 베마이트 용액을 각각 준비하는 단계(S110, S120);

상기 옥시질산 지르코늄 용액과 상기 베마이트 용액을 교반하는 단계(S140);

교반되어 겔 형태인 지지체를 항온 암실에서 숙성하는 단계(S150);

숙성된 상기 지지체를 상기 저온과 상기 제 2 고온 사이의 온도인 제 1 고온상태에서 건조하는 단계(S160); 및

건조된 상기 지지체를 체거름한 뒤, 상기 제 2 고온에서 유지하는 단계(S170);에 의해 제조되고,

상기 제 1 고온은 90℃ ~ 110℃ 범위이며, 상기 제 2 고온은 450℃ ~ 550℃ 범위이고, 상기 제 3 고온은 650℃ ~ 750℃ 범위인 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 니켈계 활성 촉매는,

상기 Zr-Al 지지체의 열적 내구성 또는 산점 증진을 위하여 CF<sub>4</sub> 활성 성능을 보이는 조촉매인 3 %의 텅스텐(W)이 첨가되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 니켈계 활성 촉매는,

상기 조촉매와 상기 Zr-Al 지지체를 함께 혼합해 열처리한 다음, 상기 니켈계 활성금속이 혼합된 후 열처리되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 지지체의 교반단계(S140)는, 3시간 ~ 5시간 동안 교반되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 지지체의 교반단계(S140)에서 교반된 용액은 pH 3인 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 숙성단계(S150)는, 36시간 내지 60시간 동안 숙성되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 지지체의 준비단계(S110, S120)는,

니켈계 활성금속의 용액을 준비하는 단계(S130)를 더 포함하고,

상기 지지체의 교반단계(S140)에서 상기 니켈계 활성금속의 용액이 함께 교반되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

제조된 상기 Zr-Al 지지체와 니켈계 활성금속의 용액을 혼합하여 상기 저온에서 건조하는 단계(S180); 및 상기 제 2 고온에서 유지하는 단계(S190);를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

제 1 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 10 항 및 제 11 항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 활성금속을 포함하는 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈계 활성 촉매 제조방법과 그 촉매에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체 제조공정에서 배출되는 유해 폐가스는 각 공정에 따라 매우 다양한 종류가 배출되고 있으며, 대부분 휘발성이 강하며 인체에 유해하거나 지구온난화 지수가 높은 성분들로 구성되어 있어 제거가 요구되고 있다. 그중 반도체 공정의 식각(etching) 및 증착(CVD) 공정에서 주로 배출되는 과불화 화합물인 PFC(perfluorocompound)는 매우 안정하여 제거가 용이하지 않다. PFC 들은 냉매로 사용하는 CFC(chlorofluorocompound) 보다는 안정하며, 지구온난화지수가 클 뿐만 아니라, 분해시간도 매우 길기 때문에 방출될 경우 대기 중에 축적되는 문제점

을 갖고 있다. 반도체 공정에서 배출되는 PFC는 해마다 높은 증가율로 증가하고 있다.

[0003] 따라서 PFC 발생이 지구 온난화에 미치는 영향이 증가하고 있기 때문에, 각국에서는 PFC에 대한 규제를 점진적으로 강화하고 있다. PFC 배출량을 감축하기 위하여 새로운 대체가스를 개발하려는 시도가 있어 왔으나, 아직까지 반도체 제조공정 중 실리콘기판 식각에 사용하는 가스로서  $CF_4$  보다 효율이 높고 제품성이 뛰어난 대체가스는 제시되지 않았다. 이에 따라 대부분의 반도체 제조공정에  $CF_4$ 가 사용 중이다.

[0004] PFC들, 특히 탄소계 PFC들을 제거하기 위한 여러 기술들이 개발 중에 있는데, PSA 및 분리막을 이용한 분리회수 분야와 플라즈마, 연소 또는 촉매를 이용한 분해제거 분야로 나누어 볼 수 있다.

[0005] 촉매적 분해법은 난분해성인 PFC를 촉매 및 수증기를 사용하여  $800^{\circ}C$  이하의 낮은 온도에서 분해하는 기술로서, 촉매적 방법을 사용하면 분해온도를 현격하게 낮출 수 있으므로, 많은 장점을 가져오게 된다. 예컨대,  $800^{\circ}C$  이하의 낮은 온도에서 분해를 하게 되면, 연속 운전에 따르는 운전비 감소 및 시스템의 내구성 확보가 용이해진다는 장점과 배가스 중에 존재하는  $N_2$ 로부터 기인되는 열적(thermal)  $NO_x$ 의 발생을 억제하고 장치 부식을 크게 낮출 수 있다는 장점을 갖고 있다. 한편, 촉매의 반응활성을 높임으로 인하여 스크러버의 크기를 크게 줄여, 소형화 할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 그러나, 촉매적 분해법은 반응 후에 생성되는  $HF$ ,  $F_2$  등의 할로젠 화합물들이 촉매의 성능을 급격히 저하시키기 때문에 촉매를 주기적으로 교체해야 하는 문제점이 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 할로젠 화합물에 의하여 비활성화된 촉매를 수증기와 접촉시켜 원래의 촉매상태로 되돌리거나, 촉매 표면에 피막을 형성시키는 등 다양한 연구가 진행되었다.

[0007] 종래 일본특허공개 평11-70332 및 평10-46824에서는 알루미늄 산화물 내부에  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Ti$ ,  $Fe$  등과 같은 여러 가지 전이금속을 적어도 한 가지 이상 포함하는 금속성분과 알루미늄의 복합 산화물 형태로 촉매를 제조하여 과불화 화합물을 분해할 수 있음을 개시하고 있고, 미국특허 제6,023,007호 및 제6,162,957호에서는 다양한 종류의 금속포스페이트 촉매가 과불화 화합물을 분해하는 촉매로 사용될 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기와 같이 금속 성분이 별도로 첨가된 다성분 복합산화물 형태의 알루미늄포스페이트는 제조 과정이 복잡할 뿐만 아니라 경제성 면에서도 불리하며 장기간의 사용 가능성도 불투명하여, 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 내구성을 지닌 촉매를 간단하고, 경제적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 여전히 요구되고 있는 상황이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 특허출원 제 10-1998-0023130 호(불소함유화합물의 분해처리 방법, 촉매 및 분해처리 장치),
- (특허문헌 0002) 2. 대한민국 특허출원 제 10-2017-0025748 호(과불화 화합물 분해용 내산성 촉매 및 이의 용도),
- (특허문헌 0003) 3. 일본국 특허출원 제 2002-247952 호(퍼플루오로 화합물 분해 방법, 분해 촉매 및 처리 장치).

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 PFCs 활성촉매에 있어서 활성점으로 작용하는 니켈을 10% 담지하는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 다만, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여, 니켈계 활성금속과 증류수를 혼합 교반하는 단계(S210); Zr-Al 지지체를 혼합하여 60 ~ 70℃의 저온에서 건조하는 단계(S220); 건조된 촉매를 저온 보다 높은 제 2 고온에서 유지하는 단계(S230); 및 건조된 촉매를 상기 제 2 고온 보다 높은 제 3 고온에서 유지하는 단계(S240);를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈계 활성 촉매 제조방법이 제공된다
- [0012] 또한, 교반단계(S210)는, 활성금속 10 ~ 30 wt%와 상기 증류수 30 ~ 40 ml의 비율로 혼합한다.
- [0013] 또한, 제 2 고온은 450℃ ~ 550℃ 범위이고, 제 3 고온은 650℃ ~ 750℃범위이다.
- [0014] 또한, Zr-Al 지지체는, 3 ~ 15 wt%의 옥시질산 지르코늄 용액 및 베마이트 용액을 각각 준비하는 단계(S110, S120); 옥시질산 지르코늄 용액과 상기 베마이트 용액을 교반하는 단계(S140); 교반되어 겔 형태인 지지체를 항온 암실에서 숙성하는 단계(S150); 숙성된 지지체를 상기 저온과 제 2 고온 사이의 온도인 제 1 고온상태에서 건조하는 단계(S160); 및 건조된 지지체를 체거름한 뒤, 제 2 고온에서 유지하는 단계(S170);에 의해 제조될 수 있다.
- [0015] 또한, 지지체의 교반단계(S140)는, 3시간 ~ 5시간 동안 교반된다.
- [0016] 또한, 지지체의 교반단계(S140)에서 교반된 용액은 pH 3이다.
- [0017] 또한, 숙성단계(S150)는, 36시간 내지 60시간 동안 숙성된다.
- [0018] 또한, 제 1 고온은 90℃ ~ 110℃ 범위이다.
- [0019] 또한, 지지체의 준비단계(S110, S120)는, 니켈계 활성금속의 용액을 준비하는 단계(S130)를 더 포함하고, 지지체의 교반단계(S140)에서 니켈계 활성금속의 용액이 함께 교반될 수 있다.
- [0020] 또한, 제조된 Zr-Al 지지체와 니켈계 활성금속의 용액을 혼합하여 저온에서 건조하는 단계(S180); 및 제 2 고온에서 유지하는 단계(S190);를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 전술한 제조방법에 의해 제조되는 Zr-Al 지지체에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0022] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 전술한 제조방법에 의해 제조되는 니켈계 활성 촉매에 의해서도 달성될 수 있다.

## 발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일실시예에 따르면, 제조공정이 단순하고, 경제성이 있으며 장기간 사용이 가능한 장점이 있다.
- [0024] 또한 니켈계 활성 촉매로 인해, 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 내구성을 지닌 촉매인 효과가 있다.
- [0025] 다만, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 도면의 간단한 설명

- [0026] 본 명세서에서 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어서 해석되어서는 아니된다.

도 1은 본 발명의 일실시예에서, 지지체내의  $ZrO_2$ 의 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프,

도 2는 본 발명의 일실시예에서, 활성금속 Nidml 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프,

도 3은 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 종류별 성능 결과를 나타내는 그래프

도 4는 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프,

도 5는 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 담지 방법별 성능 결과를 나타내는 그래프,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 공간속도 변화에 따른 성능 결과를 나타내는 그래프

프,

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 수분함량에 따른 성능 결과를 나타내는 그래프,

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 장시간 내구성 평가 결과를 나타내는 그래프,

도 9는 본 발명에서 사용되는 Zr-Al 지지체의 제조방법을 나타내는 흐름도,

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 니켈계 활성 촉매 제조방법의 나타내는 흐름도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명에 관한 설명은 구조적 내지 기능적 설명을 위한 실시예에 불과하므로, 본 발명의 권리범위는 본문에 설명된 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 즉, 실시예는 다양한 변경이 가능하고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 본 발명의 권리범위는 기술적 사상을 실현할 수 있는 균등물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명에서 제시된 목적 또는 효과는 특정 실시예가 이를 전부 포함하여야 한다거나 그러한 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 본 발명의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.
- [0028] 본 발명에서 서술되는 용어의 의미는 다음과 같이 이해되어야 할 것이다.
- [0029] "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위한 것으로, 이들 용어들에 의해 권리범위가 한정되어서는 아니 된다. 예를 들어, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결될 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다고 언급된 때에는 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 한편, 구성요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.
- [0030] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 여기서 사용되는 모든 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미를 지니는 것으로 해석될 수 없다.
- [0032] **지지체의 제조**
- [0033] 도 9는 본 발명에서 사용되는 Zr-Al 지지체의 제조방법을 나타내는 흐름도이다. 도 9에 도시된 바와 같이, 먼저, 옥시질산지르코늄(Zirconium oxynitrate) 시약을 목표로 하는 함량(본발명에서는 3 ~ 15 wt% ZrO<sub>2</sub>, 바람직하게는 7 ~ 8 wt% ZrO<sub>2</sub>이고, 더욱 바람직하게는 7.5 wt% ZrO<sub>2</sub> 임) 만큼 증류수 40~60 ml의 비율로 교반하여 용해시킨다(S110). 이 때, 첨가하고자 하는 활성금속(예 니켈)이 있을 경우 함께 용해하며(S130), 충분히 용해되지 않는 물의 양일 경우 약 40 ml의 증류수를 이용하여 따로 활성금속을 용해한 후 S140단계에서 함께 첨가한다.
- [0034] 또한, 베마이트(boehmite)를 증류수와 함께 임펠러 교반기를 이용하여 혼합하며, 이 때 베마이트가 뭉쳐져 있는 부분 없이 풀어질 때까지 충분히 교반하여 준비한다(S120).
- [0035] 그 다음, 이온화되어 있는 옥시질산지르코늄 용액과 베마이트 용액을 천천히 부어 4시간 혼합한다(S140). 이 때, 임펠러 교반은 격렬히 이루어져야 하며, 본 실시예에서는 400 rpm으로 교반하였다. 또한 용액의 pH는 약 3.0을 유지하였다. 그리고, S130단계에서 준비된 활성금속의 용액도 함께 교반될 수 있다.
- [0036] 그 다음, 교반 후 겔(gel) 형태로 굳은 지지체를 약 48시간 동안 온도의 변화가 없는(직사광선을 피해서 또는 암실) 데시케이터에 보관하여 숙성한다(S150).



[0037] 그 다음, 숙성된 지지체를 제 1 온도(105 ℃)의 오븐에서 충분히 건조하여 지지체 내부에 수분이 존재하지 않도록 한다(S160)..

[0038] 그 다음, 건조된 지지체의 균일한 열처리를 위하여 12 ~ 25 메쉬 크기로 체거름한 후, 제 2 고온(500 ℃)에서 약 3시간 유지한다(S170).

[0039] 그 다음, 선택적으로, 제조된 Zr-Al 지지체에 활성금속을 따로 코팅하고자 할 때에는, S130단계에서 준비된 활성금속 용액 40ml를 Zr-Al 지지체와 함께 둥근플라스크에 혼합한 후, 저온(65 ℃)의 워터베스(water bath)와 에바퍼레이터(evaporator)를 사용하여 증발시킨다(S180).

[0040] 그 다음, 제 2 고온(500 ℃)에서 약 3시간 유지(S190)하여 Zr-Al 지지체를 완성한다(S195).

#### [0041] 활성 촉매의 제조

[0042] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 니켈계 활성 촉매 제조방법의 나타내는 흐름도이다. 도 10에 도시된 바와 같이, 먼저, 함침법을 사용한다, 즉, 활성금속 10~30 wt% 과 30~40 ml 증류수에 혼합하여 교반시킨다(S210).

[0043] 그 다음, 활성금속이 충분히 용해되었을 때, 둥근 플라스크에 Zr-Al 지지체와 활성금속 용액을 혼합한 후 저온(65 ℃)의 워터베스(water bath)와 에바퍼레이터(evaporator)를 사용하여 건조 증발시킨다(S220). 이 때, 활성금속은 1개 이상으로 혼합하여 제조할 수 있다.

[0044] 그 다음, 건조된 그래놀(granular) 형태의 촉매를 사각소성로에서 제 2 고온(500 ℃)의 온도로 약 2시간 동안 유지한다(S230).

[0045] 그 다음, 연속하여 제 3 고온(700 ℃)의 온도로 약 2시간 동안 유지하여 최종적인 니켈계 활성촉매를 완성한다(S250).

#### [0046] 촉매 활성의 실험

[0047] 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 니켈계 활성 촉매를 공간속도 (4000, 6000, 8000 h<sup>-1</sup>)에 맞춰 함량을 고정 한 후, 인코넬 반응기에 넣고 550℃ ~ 700℃ 온도구간에서 GC-TCD로 배출된 미반응 CF<sub>4</sub>를 측정하였다. 이때, CF<sub>4</sub> 전환율은 {1-(미반응 CF<sub>4</sub> 농도/초기 CF<sub>4</sub> 농도)}\*100로 계산하였다.

#### [0048] (1) 지지체내 ZrO<sub>2</sub> 함량의 영향

[0049] 본 발명의 니켈계 활성 촉매의 제조에 사용된 Zr-Al 지지체의 함량에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 실험조건은, 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>이다.

[0050] 여기서, Zr-Al로 명명하였으나, 실제 함량의 기준은 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 계산되었다. 줄-겔법을 이용해 지지체를 제조할 때 반드시 필요한 ZrO<sub>2</sub>을 다양한 함량별로 혼합한 결과는 [표 1]과 같다. 그리고, 도 1은 본 발명의 일실시예에서, 지지체내의 ZrO<sub>2</sub>의 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

**표 1**

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3% Zr-Al	7.5% Zr-Al	12% Zr-Al	15% Zr-Al
550	38.15	50.45	53.3083	45.52	32.90
600	37.57	72.52	83.7025	67.88	39.16
650	43.92	100.00	100.00	88.17	57.99
700	49.20	100.00	100.00	100.00	70.05

[0052] [표 1] 및 도 1에 도시된 바와 같이, 7.0% ~ 8.0%, 가장 바람직하게는 7.5%의 ZrO<sub>2</sub>인 경우 가장 우수한 CF<sub>4</sub> 활성을 보였다. 이후 실험한 모든 촉매는 7.5% Zr-Al 지지체를 이용하여 제조하였다.

#### [0054] (2) 활성금속 함량의 영향

[0055] 본 발명의 니켈계 활성 촉매의 제조에 사용된 활성금속(Ni)의 함량에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은



조건으로 실험을 하였다. 실험조건은 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, support: 7.5% Zr-Al이다. 활성금속의 함량 변화에 따른 실험결과는 [표 2]와 도 2에 도시된다. 도 2는 본 발명의 일실시예에서, 활성금속 Ni 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

표 2

	0% Ni	5% Ni	10% Ni	20% Ni	30% Ni
550	36.4100	46.4510	53.3083	41.2500	26.4723
600	79.3625	79.4193	83.7025	85.5803	59.9580
650	100.00	100.00	100.00	100.00	87.0050
700	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[표 2] 및 도 2에 도시된 바와 같이, 활성점으로 작용하는 니켈을 다양한 함량별로 담지한 결과 많은 양을 담지하였을 때 성능의 감소가 이루어졌으며, 그 외에 0 ~ 20% 니켈 담지 중 성능의 차이는 미비하였으나 그 중 10%를 담지하였을 때 600℃에서 92.1%로 10%의 성능 증진이 이루어짐을 확인하였다.

### (3) 조촉매의 영향

본 발명의 니켈계 활성 촉매의 제조에 사용된 조촉매 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 실험조건은, 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, 지지체는 3% Me - 7.5% Zr-Al이다. 조촉매의 종류에 따른 실험결과는 [표 3]과 도 3에 도시된다. 도 3은 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 종류별 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

표 3

	Cu	P	Mo	W	Ce
550	54.17	48.62	30.13	49.12	51.60
600	70.73	73.13	68.36	92.10	66.84
650	100.00	84.71	96.67	100.00	100.00
700	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[표 3] 및 도 3에 도시된 바와 같이, 지지체의 열적 내구성 또는 산점 증진을 위하여 지지체 내에 다양한 활성금속을 첨가하였다. 이들 중, 텅스텐(W)을 첨가한 촉매의 경우 600℃에서 92%의 우수한 CF<sub>4</sub> 활성을 보였다.

### (4) 조촉매 함량의 영향

본 발명의 니켈계 활성 촉매의 제조에 사용된 조촉매를 W로 한정하고, 조촉매의 함량에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 실험조건은, 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, 지지체: X% W - 7.5% Zr-Al 이다. W를 조촉매로 사용하였을 때, 조촉매의 함량 변화에 따른 실험결과는 [표 4]와 도 4에 도시된다. 도 4는 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 함량별 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

표 4

	0% W	0.5% W	3% W	5% W	10% W
550	53.31	49.64	49.12	50.50	25.00
600	83.70	83.87	92.10	86.00	70.00
650	100.00	100.00	100.00	100.00	93.00
700	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[표 4] 및 도 4에 도시된 바와 같이, 가장 우수한 촉매 활성을 보인 W를 다양한 함량별로 첨가한 결과, 3%를 첨가한 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었으며, 이 때 과량의 W가 함유된 Ni/10% W-Zr-Al 촉매를 제외한 0.5% ~ 5% W 첨가촉매의 경우 성능의 차이는 미비하였음을 확인하였다.

**(5) 조촉매 담지 방법의 영향**

본 발명의 니켈계 활성 촉매의 제조에 사용된 조촉매의 담지 방법에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 실험조건은, 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, 지지체: 7.5% Zr-Al 이다.

본 발명에서 사용된 촉매는 다음과 같이 지지체 제조단계와 활성금속 코팅 단계로 나뉘어져 있으며, 열처리를 진행할 때마다 “/” 를 이용하여 단계를 분리한다.

ex1) M1/M2-지지체 (M2와 지지체를 함께 혼합해 열처리한 후 M1을 혼합해 열처리)

ex2) M1-M2/지지체 (지지체를 따로 열처리한 후 M1과 M2를 열처리한 지지체와 혼합해 열처리)

ex3) M1/M2/지지체 (지지체를 열처리한 후 M2와 혼합해 열처리, 그 후 다시 M1과 혼합해 열처리)

실험 결과는 [표 5]와 도 5에 도시된다. 도 5는 본 발명의 일실시예에서, 조촉매의 담지 방법별 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

**표 5**

	Ni / W-Zr-Al	Ni-W / Zr-Al	Ni/ W / Zr-Al
600	92.0983	87.6667	61.2004
650	100	91.5	87.7325
700	100	100	93.984

[표 5]와 도 5에 도시된 바와 같이, 담지방법에 따라 형성되는 결합 상태가 변화할 것으로 판단하였으며, 그 결과 활성금속을 지지체에 함께 혼합한 경우 가장 우수한 활성을 보였다. 또한 표면 니켈과 함께 혼합한 경우 가장 낮은 활성을 보였으며, 단독으로 열처리된 경우 약 10%의 성능 감소를 확인하였다.

**(6) 조업조건(공간속도, 수분함량)의 영향**

본 발명의 니켈계 활성 촉매의 조업조건에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 촉매의 고유 성질이 아닌 시스템을 운영하는 조업조건에 따라 접촉 시간 등의 변화가 이루어져 성능이 증감할 수 있으므로, 대표적인 조업조건인 공간속도, 수분 함량에 따라 성능을 비교하였다. 제 1 실험조건(공간속도의 변화)은 550℃ ~ 700℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 2,000 ~ 8,000 h<sup>-1</sup>, 촉매 : 10% Ni/3% W - 7.5% Zr-Al 이다. 제 1 실험조건의 실험 결과는 [표 6]과 도 6에 도시된다. 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 공간속도 변화에 따른 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

**표 6**

	2000 h <sup>-1</sup>	4000 h <sup>-1</sup>	8000 h <sup>-1</sup>
550	93.18	49.12	18.38
600	100	92.10	52.60
650	100	100	75.13
700	100	100	90

제 2 실험조건(수분함량의 변화)은 600℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 1~8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, 촉매 : 10% Ni / 3% W - 7.5% Zr-Al 이다. 제 2 실험조건의 실험 결과는 [표 7]과 도 7에 도시된다. 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 수분함량에 따른 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

**표 7**

	1 v/v%	5 v/v%	8 v/v%
600	66.42	78.75	92.10

[0085] [표 6]과 도 6 및 [표 7]과 도 7에 도시된 바와 같이, 조업조건이 변화함에 따라 600 ℃에서의 성능이 100%에서 52.6%까지 매우 다양하게 나타났으며, 수분의 함량이 8 v/v%까지 증가하였을 때 성능이 증진됨을 확인하였다.

[0087] **(7) 니켈계 활성 촉매의 내구성 평가(100 h 장시간 노출)**

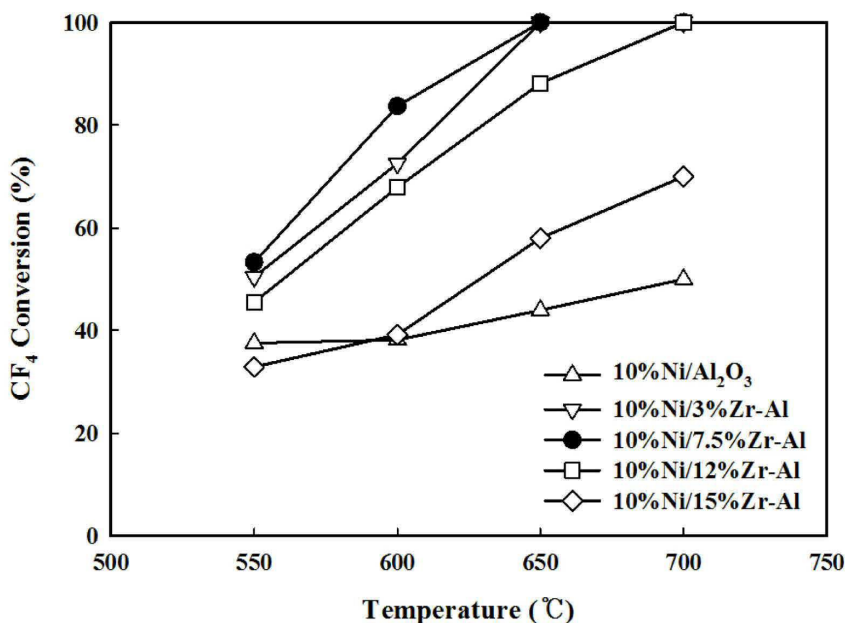
[0088] 본 발명의 니켈계 활성 촉매의 내구성을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 하였다. 실험조건은, 650 ℃, 300 cc/min flow, 1,000 ppm CF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> balance, 8 v/v% H<sub>2</sub>O, 공간속도 4,000 h<sup>-1</sup>, 촉매: 10% Ni/3% W - 7.5% Zr-Al이다. 실험결과는 도 8에 도시된다. 도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 Ni계 활성 촉매의 장시간 내구성 평가 결과를 나타내는 그래프이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 개발된 촉매는 4000 h<sup>-1</sup> 공간속도에서 100 h 이상 100%의 활성을 유지하였음을 확인하였다.

[0089] 상술한 바와 같이 개시된 본 발명의 바람직한 실시예들에 대한 상세한 설명은 당업자가 본 발명을 구현하고 실시할 수 있도록 제공되었다. 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 본 발명의 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 예를 들어, 당업자는 상술한 실시예들에 기재된 각 구성을 서로 조합하는 방식으로 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 여기에 나타난 실시형태들에 제한되려는 것이 아니라, 여기서 개시된 원리들 및 신규한 특징들과 일치하는 최광의 범위를 부여하려는 것이다.

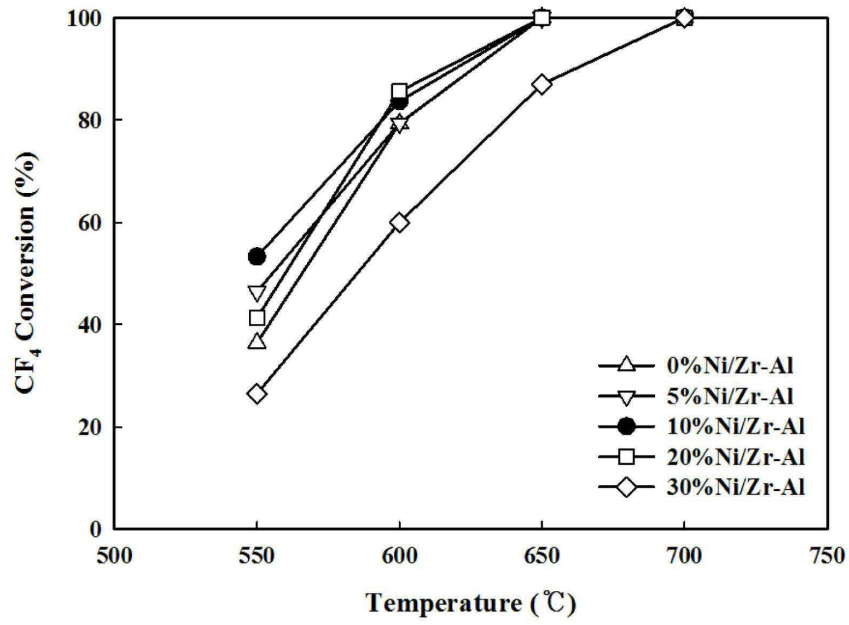
[0090] 본 발명은 본 발명의 정신 및 필수적 특징을 벗어나지 않는 범위에서 다른 특정한 형태로 구체화될 수 있다. 따라서, 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니 되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다. 본 발명은 여기에 나타난 실시형태들에 제한되려는 것이 아니라, 여기서 개시된 원리들 및 신규한 특징들과 일치하는 최광의 범위를 부여하려는 것이다. 또한, 특허청구범위에서 명시적인 인용 관계가 있지 않은 청구항들을 결합하여 실시예를 구성하거나 출원 후의 보정에 의해 새로운 청구항으로 포함할 수 있다.

**도면**

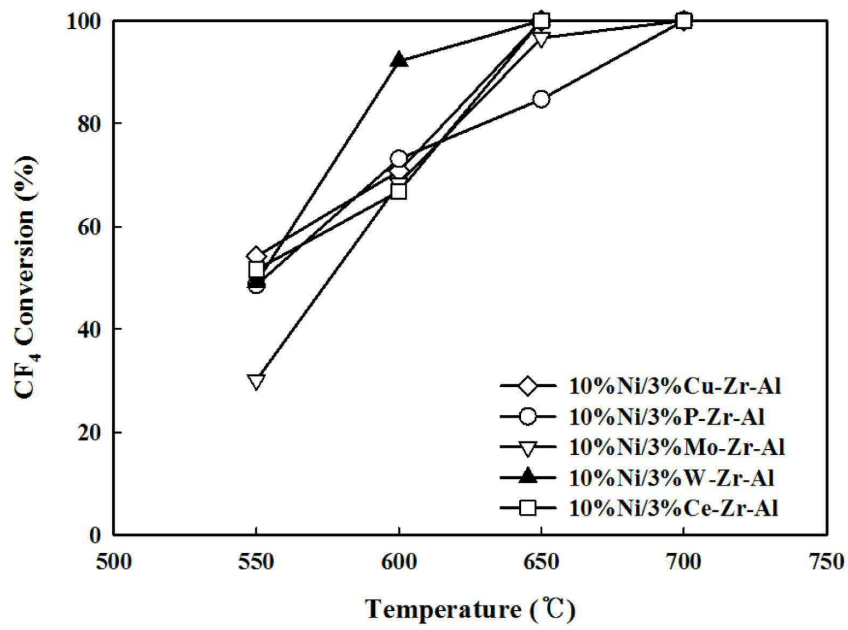
**도면1**



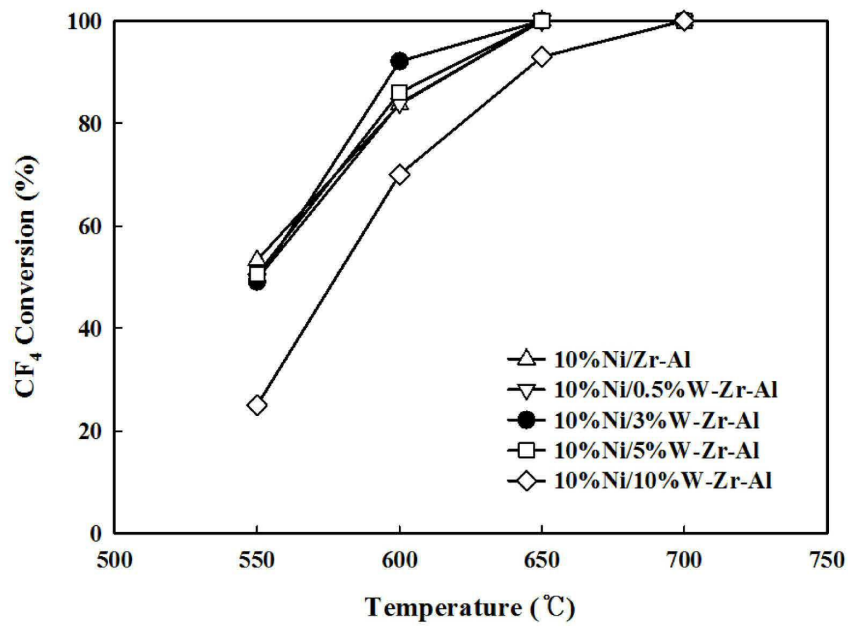
도면2



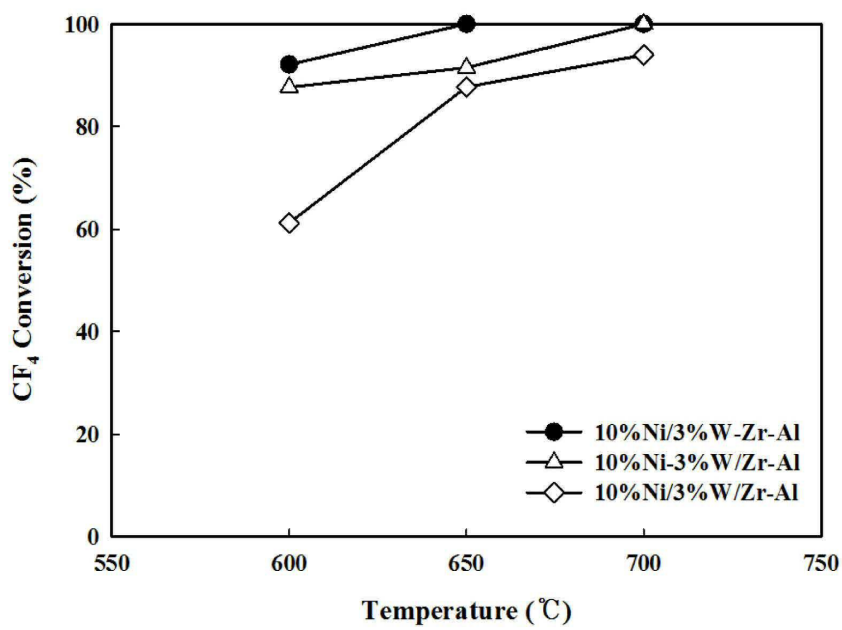
도면3



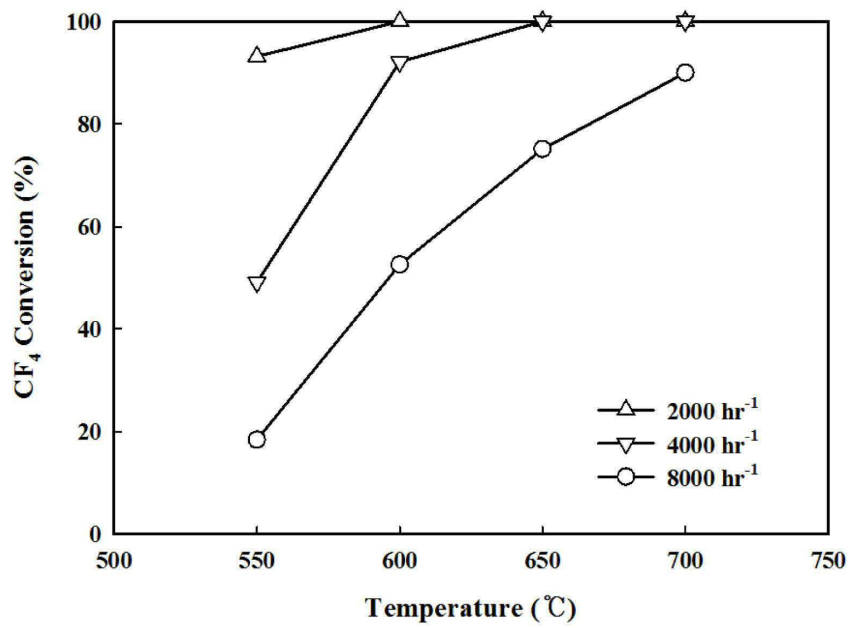
도면4



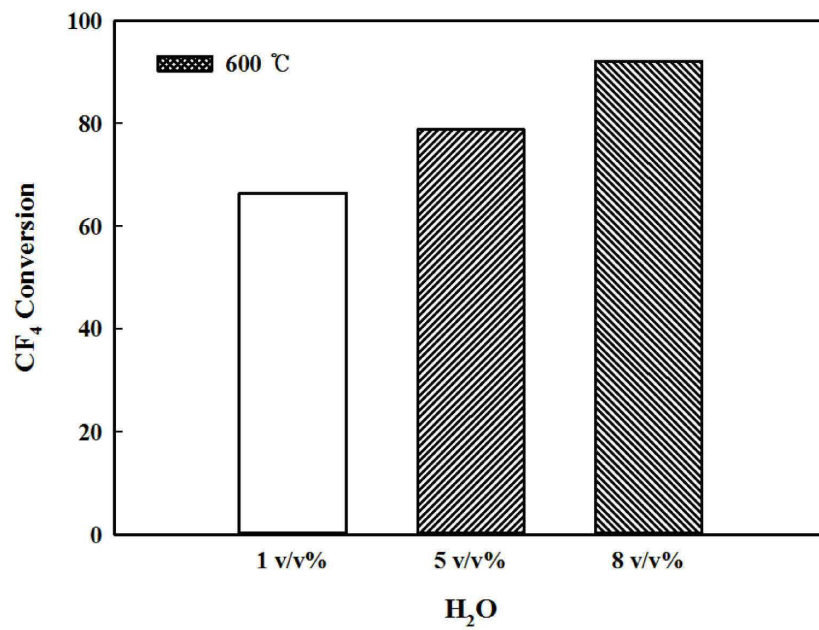
도면5



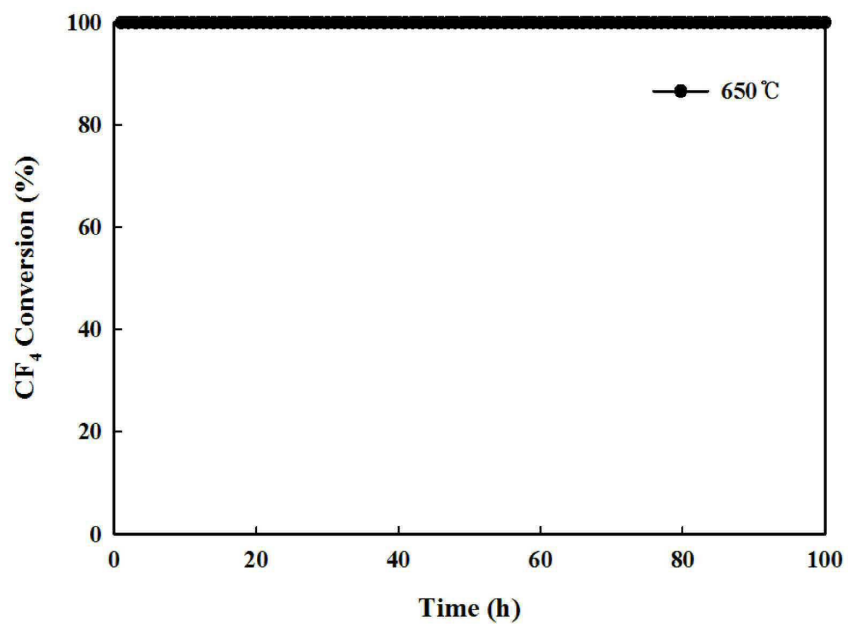
도면6



도면7

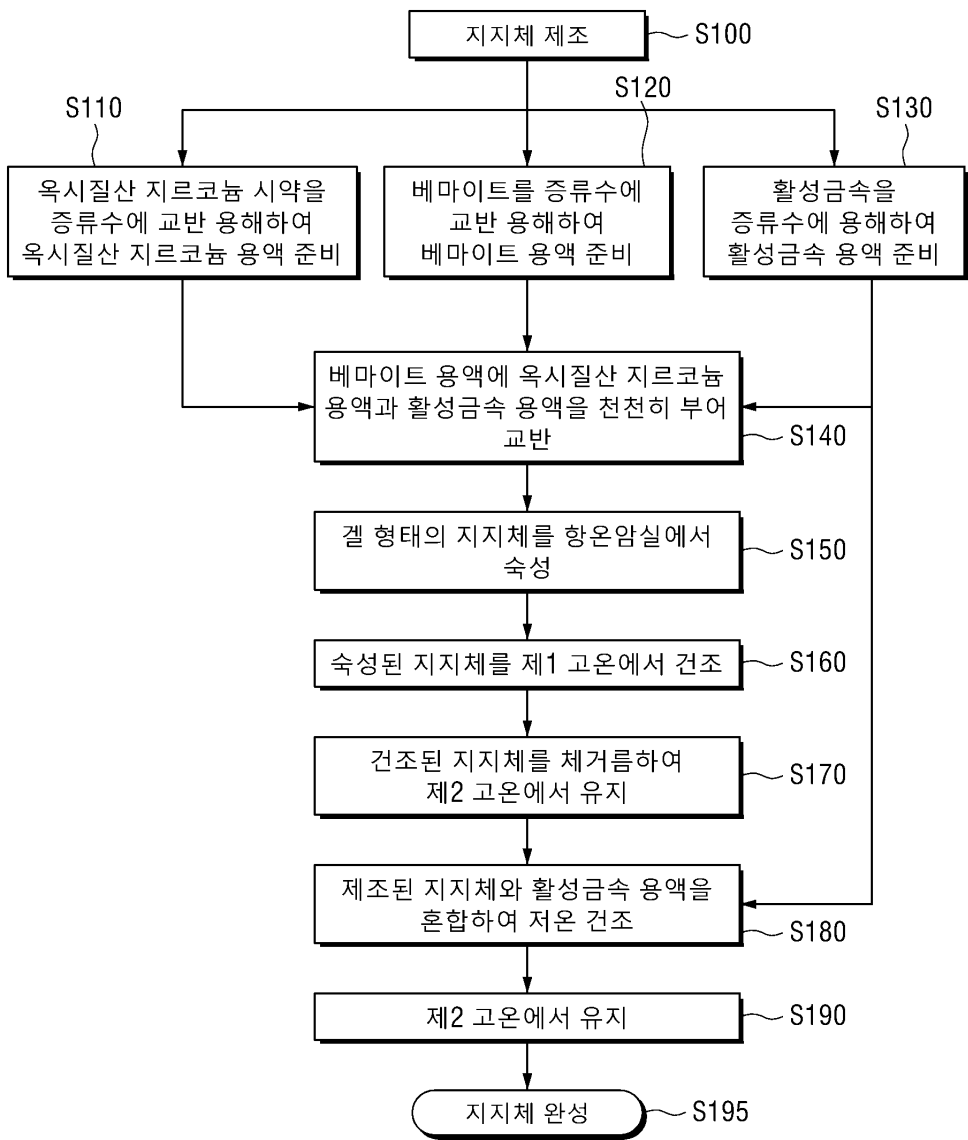


도면8





도면9



도면10

