



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월19일  
(11) 등록번호 10-2241516  
(24) 등록일자 2021년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/46 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 23/462 (2013.01)  
B01J 37/0201 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0165486  
(22) 출원일자 2018년12월19일  
심사청구일자 2018년12월19일  
(65) 공개번호 10-2020-0076404  
(43) 공개일자 2020년06월29일  
(56) 선행기술조사문헌  
Journal of Catalysis, 236, 2005, 181~189  
(2005. 10. 28.)  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
(72) 발명자  
윤창원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5  
손현태  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 9 항

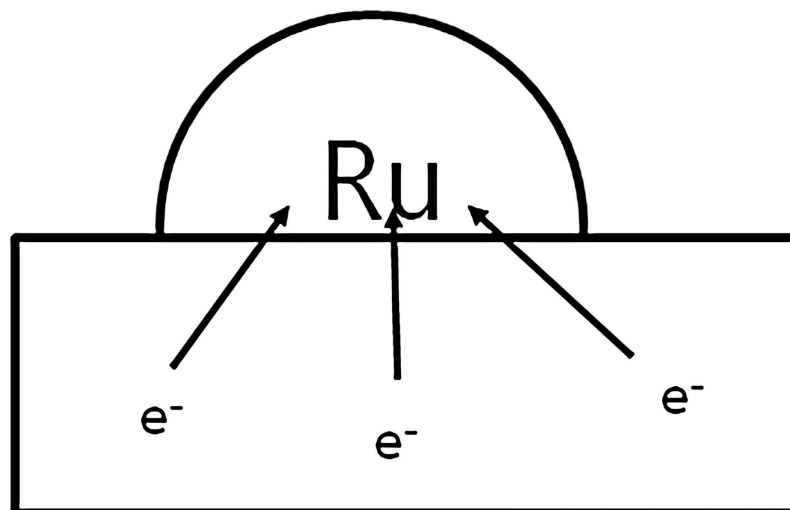
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 루테튬 기반 암모니아 탈수소용 촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법

(57) 요약

루테튬(Ru) 기반의 암모니아 탈수소용 촉매로서, 금속 산화물 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru)를 포함하는, 암모니아 탈수소용 촉매가 제공된다. 해당 암모니아 탈수소용 촉매는 높은 암모니아 변환율을 보일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 37/08** (2013.01)  
**C01B 3/047** (2013.01)  
**C01B 2203/0277** (2013.01)  
**C01B 2203/1064** (2013.01)

(72) 발명자

**차준영**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**조영석**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**정향수**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**남석우**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**한중희**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**함형철**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**윤성필**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

**최선희**

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

(56) 선행기술조사문헌

Topics in catalyst, 2018, 1~9 (2018. 11. 10.)  
 JP2012223768 A  
 JP2018134628 A\*  
 KR101768078 B1  
 KR1020160142135 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415159445
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발
연구과제명	암모니아(NH3) 분해 수소 생산/정제 시스템 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	(주)씨이에스
연구기간	2018.06.01 ~ 2018.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

루테늄(Ru) 기반의 암모니아 탈수소용 촉매로서,

금속 산화물 지지체 상에 담지된 루테늄(Ru)를 포함하며,

상기 금속 산화물 지지체는 세륨 산화물( $CeO_2$ ) 지지체, 실리콘 산화물( $SiO_2$ ) 지지체, 또는 란타넘 산화물( $La_2O_3$ ) 지지체이고, 상기 금속 산화물 지지체는 담지된 루테늄(Ru)의 전자 밀도를 향상시키는 것이고,

상기 암모니아 탈수소용 촉매는 0.5nm 내지 20nm의 크기를 갖는, 암모니아 탈수소용 촉매.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 루테늄은 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지된, 암모니아 탈수소용 촉매.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는 450 내지 550℃ 범위의 온도에서 31 내지 76%의 암모니아 변환율을 나타내는, 암모니아 탈수소용 촉매.

#### 청구항 7

금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 담지시키는 단계;

상기 루테늄이 담지된 금속 산화물 지지체를 건조하는 단계; 및

상기 건조된 루테늄이 담지된 금속 산화물 지지체에 하소 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 금속 산화물 지지체는 세륨 산화물( $CeO_2$ ) 지지체, 실리콘 산화물( $SiO_2$ ) 지지체, 또는 란타넘 산화물( $La_2O_3$ ) 지지체이고, 상기 금속 산화물 지지체는 담지된 루테늄(Ru)의 전자 밀도를 향상시키는 것이고,

상기 암모니아 탈수소용 촉매는 0.5nm 내지 20nm의 크기를 갖는, 암모니아 탈수소용 촉매 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 루테늄 담지 단계는 루테늄 전구체 수용액을 금속 산화물 지지체에 건식 함침하여 상기 금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 담지시키는 것인, 암모니아 탈수소용 촉매 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 루테튬 전구체 수용액은  $Ru(Cl)_3 \cdot xH_2O$ , 및  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  중 하나 이상을 포함하는, 암모니아 탈수소용 촉매 제조 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 루테튬 담지 단계는 금속 산화물 지지체 상에 루테튬을 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지시키는 것인, 암모니아 탈수소용 촉매 제조 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 하소 공정은 400 - 600 °C 범위의 온도에서 수행되는 것인, 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법.

**청구항 12**

제1항 및 제5항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 암모니아 탈수소용 촉매를 이용한 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 루테튬 기반의 암모니아 탈수소용 촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 향상된 활성을 갖는 암모니아 탈수소용 촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 암모니아 분해 반응은 2개의 암모니아 분자가 1개의 질소 분자 그리고 3개의 수소 분자로 분해되는 반응이며, 흡열반응으로써 약 46 kJ/mol의 열량을 필요로 한다.

[0003]  $NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

[0004] 열역학적 암모니아 전환율은 400 °C, 1기압 조건에서 99.1%에 달하지만 하지만 실제로는 반응 속도론적 에너지 장벽으로 인하여 이보다 매우 낮은 전환율을 보인다.

[0005] 암모니아 분해 반응기 뒤에 연결되는 잔류 암모니아 흡착탑의 효율성을 극대화하기 위해서는 잔류 암모니아 농도를 ppm 단위로 유지시켜 주어야 하기 때문에, 100% 암모니아 전환율을 달성할 수 있는 고성능 촉매의 개발이 중요하다.

[0006] 지금까지 발표된 논문들로부터 귀금속 촉매가 비귀금속 촉매보다 훨씬 높은 촉매 활성도를 보인다는 것을 알 수 있었는데, 특히, Ganley et al. (Catalysis Letters, 96 (2004) 117-122) 연구팀은 13개의 서로 다른 금속 입자를 활성 알루미늄(activated alumina) 지지체에 담지시켜 암모니아 분해반응에 대한 촉매 활성도를 조사하였는데, 그 결과  $Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe \gg Pt > Cr > Pd > Cu \gg Te, Se, Pb$  순서를 따라 Ru 이 가장 높은 암모니아 전환율을 나타낸다는 사실을 밝혀냈다.

[0007] 뿐만 아니라 Ru 기반 금속 촉매가 높은 활성도를 갖는다는 계산결과 및 실험결과가 세계적으로 보고되고 있다 (Applied Catalysis A: General, 277 (2004) 1-9, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 162-181).

[0008] 하지만, 국내에서는 암모니아 탈수소화용 촉매로서 다양한 금속 산화물을 조사하여 촉매 활성도를 보고한 경우는 없고, 특히 루테튬을 담지하여 그 합성 방식과 수소를 생산시키는 방법에 대해서는 전혀 알려진 바 없다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명의 구현예들에서는 촉매 활성이 우수한 암모니아 탈수소용 촉매를 제공하고자 한다.
- [0010] 본 발명의 다른 구현예들에서는 경제적인 비용으로 대량생산을 할 수 있는 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 구현예들에서는 상기 암모니아 탈수소용 촉매를 이용하여 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법으로서, 높은 암모니아 전환율을 보이는 수소를 생산하는 방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명의 일 구현예에서, 루테튬(Ru) 기반의 암모니아 탈수소용 촉매로서, 금속 산화물 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru)를 포함하는, 암모니아 탈수소용 촉매가 제공된다.
- [0013] 예시적인 구현예에서, 상기 금속은 세륨(Ce), 실리콘(Si), 란타넘(La), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 및 지르코늄(Zr)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 예시적인 구현예에서, 상기 금속은 세륨(Ce), 실리콘(Si), 또는 란타넘(La)일 수 있다.
- [0015] 예시적인 구현예에서, 상기 금속은 상기 루테튬(Ru)의 전자 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0016] 예시적인 구현예에서, 상기 루테튬은 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지될 수 있다.
- [0017] 예시적인 구현예에서, 상기 촉매는 450 내지 550℃ 범위의 온도에서 31 내지 76%의 암모니아 전환율을 나타낼 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 구현예에서, 금속 산화물 지지체 상에 루테튬을 담지시키는 단계; 상기 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체에 하소 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는, 암모니아 탈수소용 촉매 제조 방법이 제공된다..
- [0019] 예시적인 구현예에서, 상기 루테튬 담지 단계는 루테튬 전구체 수용액을 금속 산화물 지지체에 건식 함침하여 상기 금속 산화물 지지체 상에 루테튬을 담지시킬 수 있다.
- [0020] 예시적인 구현예에서, 상기 루테튬 전구체 수용액은 Ru(C1)3 · xH2O를 포함할 수 있다.
- [0021] 예시적인 구현예에서, 상기 루테튬 담지 단계는 금속 산화물 지지체 상에 루테튬을 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지시킬 수 있다.
- [0022] 예시적인 구현예에서, 상기 하소 공정은 400 - 600 ℃범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 암모니아 탈수소용 촉매를 이용한 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법이 제공된다.

**발명의 효과**

- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 암모니아 탈수소용 촉매는 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법에 의하면, 경제적인 비용으로 암모니아 탈수소용 촉매를 대량으로 생산할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 암모니아 탈수소용 촉매를 이용한 암모니아로부터 수소를 생산하는 방법에 따르면, 높은 암모니아 전환율을 보일 수 있으며, 높은 온도 및 오랜 시간 후에도 안정성을 보일 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된, 암모니아 탈수소용 촉매의 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 암모니아 탈수소용 촉매의 제조방법을 도시한다.

도 3는 본 발명의 일 구현예들에 따라 제조된, 암모니아 탈수소용 촉매의 온도 변화에 따른 암모니아 전환율로서, GHSV가 20,000 mL<sub>NH3</sub>/g<sub>cat</sub>·h일때의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4은 본 발명의 일 구현예들에 따라 제조된, 암모니아 탈수소용 촉매의 온도 변화에 따른 암모니아 전환율로서, GHSV가 30,000 mL<sub>NH3</sub>/g<sub>cat</sub>·h일때의 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 이하, 본 발명의 구현예들을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명의 구현예들이 첨부된 도면을 참고로 설명되었으나 이는 예시를 위하여 설명되는 것이며, 이것에 의해 본 발명의 기술적 사상과 그 구성 및 적용이 제한되지 않는다.
- [0030] 암모니아 탈수소용 촉매
- [0031] 본 발명은 암모니아 탈수소용 촉매로서, 금속 산화물 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru)을 포함하는 암모니아 탈수소용 촉매를 제공한다(도 1).
- [0032] 일반적으로 금속의 D-band에 전자가 채워진 정도와 질소와 금속의 흡착에너지와 일정한 경향성을 가지고 있으며, 이는 암모니아 탈 수소화의 효율과도 경향성을 가진다. 구체적으로, D-band에 전자가 많이 채워져있을 수록 촉매(금속)과 질소와의 흡착에너지가 낮아지고 전자가 조금 채워져있을 수록 촉매(금속)과 질소의 흡착에너지가 강해진다. 이중에서도 Ru를 촉매로서 사용한 경우 최소의 질소흡착에너지를 갖고 있으나 최적은 아니라고 할 것이다. 이에 따라, 본 발명에서는 Ru의 D-band에 일정 금속 산화물을 지지체로 이용하여 전자를 채워서 최적의 질소바인딩 에너지를 갖도록 하고 이를 통하여 암모니아 탈수소화 활성을 높이고자 한다.
- [0033] 즉, 본 발명에서는 루테튬에 비해 전기 음성도가 상대적으로 낮은 금속 산화물을 지지체로 하여 루테튬에 전자를 용이하게 제공하고자 한다(도 1). 이에 따라, 암모니아의 탈수소화반응에 이용 시 효율이 보다 극대화 될 수 있다.
- [0034] 일 구현예에서, 상기 금속은 세륨(Ce), 실리콘(Si), 란타넘(La), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 및 지르코늄(Zr)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 금속은 0.5 내지 1 범위의 전기 음성도를 보일 수 있다. 상기 금속 산화물에서 금속의 종류에 따라 화학적, 물리적 특성이 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물의 종류에 따라서 산-염기 성질이 달라질 수 있으며, 특히 암모니아 탈수소화에서 촉매가 염기성을 띠수록 촉매 활성도가 더 높아질 수 있다.
- [0035] 일 구현예에서, 상기 금속은 상기 루테튬(Ru)의 전자 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0036] 한편, 금속 산화물에는 격자산소가 존재하는데 이런 격자산소는 그 종류에 따라 매우 반응성이 높고 격자 구조 내의 산소의 이동이나 전자의 이동으로 인해 촉매의 전기 전도도에 영향을 미칠 수 있다.
- [0037] 상기 암모니아 탈수소용 촉매는 아래와 같은 화학식으로 표시될 수 있다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] Ru/MO
- [0040] 여기서, MO는 CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 및 MgO로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0041] 일 구현예에서, 상기 금속은 상기 금속은 세륨(Ce), 실리콘(Si), 또는 란타넘(La)일 수 있으며, 이 때 상기 화학식 1에서 MO는 CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, 또는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일 수 있다. 특히 세륨(Ce), 실리콘(Si), 또는 란타넘(La)의 산화물은 본 발명에 따른 루테튬 기반 암모니아 탈수소용 촉매에 적용되는 경우 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다. 예를 들어, 세륨(Ce), 실리콘(Si), 또는 란타넘(La)의 산화물의 경우, 고온의 암모니아 탈수소화 반응에서 강한 금속-지지체 상호작용으로 인해루테튬 입자의 응집효과를 제한할 수 있고, 합성 시 루테튬의 분산도가 매우 높을 수 있다. 특히, 세륨(Ce)과 란타넘(La)은 유일한 희토류 금속이며, 이들은 높은 전기 전도도를 가진다.
- [0042] 한편, 상기 금속 산화물 지지체는 촉매의 분산을 위하여 루테튬(Ru)를 분산하고, 소결을 방지하기 위한 촉매의 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0043] 한편, Ru는 금속 산화물 지지체와 루테튬 전구체를 반응시킨 후 열처리하여 상기 금속 산화물 지지체 상에 담지될 수 있다. 예를 들어 루테튬 전구체 수용액을 금속 산화물 지지체에 건식 함침하여 상기 금속 산화물 지지체

상에 루테늄을 담지시킨 것일 수 있다.

- [0044] 예시적인 구현예에서, 상기 루테늄 전구체는 루테늄 염화물을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 루테늄 전구체는  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  등의 구조를 가질 수 있다.
- [0045] 예시적인 구현예에서, 상기 루테늄은 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지될 수 있으며, 예를 들어 3 - 7 중량%의 비율로 담지될 수 있다. 루테늄이 0.1% 비율 미만으로 담지되는 경우 성능 향상을 기대하기 어려우며, 10%를 초과하여 담지되는 경우, 루테늄 간에 응집현상이 발생하여 오히려 촉매 성능이 저하될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따른 암모니아 탈수소용 촉매는 0.5nm 내지 20nm의 크기를 가질 수 있으며, 구체적으로는 약 1nm 내지 10 nm의 크기를 가질 수 있다. 상기 범위 내의 크기를 갖는 경우 촉매 활성이 가장 우수할 수 있다.
- [0047] 상술한 바와 같이 본 발명의 암모니아 탈수소용 촉매에 따르면, 금속이 루테늄에 충분한 전자밀도를 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 암모니아 탈수소용 촉매 중 루테늄의 활성영역에 전자를 제공할 수 있다. 이에 따라, 루테늄의 활성영역의 전자 밀도가 증가될 수 있어 이를 포함하는 상기 암모니아 탈수소용 촉매의 촉매활성을 향상시킬 수 있으며, 열적 안정성 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 예컨대, 상기 암모니아 탈수소용 촉매는 약 31 내지 76% 범위의 암모니아 변환율을 보일 수 있다. 구체적으로, 상기 암모니아 탈수소용 촉매는 GHSV가 20,000 mL/g<sub>cat</sub> · h 일 때 450 내지 550℃ 범위의 온도에서 31 내지 76%의 암모니아 변환율을 나타낼 수 있으며, 보다 구체적으로, 500 내지 550℃ 범위의 온도에서 54 내지 76%의 암모니아 변환율을 보일 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명의 암모니아 탈수소용 촉매의 제조에 사용되는 루테늄 전구체, 금속 산화물 등은 저가로 구입할 수 있다. 이에 따라, 상기 루테늄 전구체, 금속 산화물 등을 이용하여 암모니아 탈수소용 촉매를 형성하는 경우, 경제적인 비용으로 암모니아 탈수소용 촉매를 생산할 수 있을 뿐만 아니라, 대량으로 생산할 수 있다. 이에 따라, 공정의 생산 단가를 낮출 수 있다.
- [0051] 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법
- [0052] 본 발명에 따른 암모니아 탈수소용 촉매는 하기의 제조방법으로 제조될 수 있다. 즉, 본 발명의 암모니아 탈수소용 촉매의 제조방법은 금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 담지시키는 단계; 상기 루테늄이 담지된 금속 산화물 지지체를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 루테늄이 담지된 금속 산화물 지지체에 하소 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법은 전술한 암모니아 탈수소용 촉매의 제조 방법과 실질적으로 중복되는 구성을 포함할 수 있고, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0054] 먼저, 금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 담지시킨다. 구체적으로, 금속 산화물 지지체와 루테늄 전구체를 반응시킨 후 열처리하여, 루테늄을 금속 산화물 지지체 상에 담지할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에서, 상기 루테늄 담지 단계는 루테늄 전구체 수용액을 금속 산화물 지지체에 건식 함침하여 상기 금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 담지시키는 것일 수 있다. 건식 함침법은 습식 함침법 또는 그 외의 방법에 비하여 지지체의 총 기공 부피만큼만의 금속 전구체 용액을 넣어주기 때문에 금속의 지지체 담지가 확실하여 마지막 금속 담지량을 정확하게 예측할 수 있다. 또한 합성방법이 매우 쉽고 경제적이며 높은 금속 분산도를 얻을 수 있다고 보고 된다.
- [0056] 예시적인 구현예에서, 상기 루테늄 전구체 수용액은 루테늄 염화물을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 이상의 루테늄 전구체를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 루테늄 전구체 수용액은  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  등의 구조를 가질 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 루테늄 담지 단계에서 금속 산화물 지지체 상에 루테늄을 금속 산화물 지지체 전체 중량에 대해 0.1 - 10 중량% 비율로 담지시킬 수 있다. 루테늄을 0.1 중량% 비율 미만으로 담지시키는 경우 성능 향상을 기대하기 어려우며, 10 중량%를 초과하여 담지시키는 경우, 루테늄 간의 응집현상이 발생하여 오히려 촉매 성능이 저하될 수 있다.
- [0058] 예시적인 구현예에서, 상기 루테늄 전구체를 반응시킨 후 열처리하는 공정은 100 내지 140℃ 범위의 온도에서

수행될 수 있다.

- [0059] 이후, 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체를 건조한다.
- [0060] 예시적인 구현예에서, 상기 건조 단계는 10 내지 20 시간 동안 100 내지 140℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0061] 이후, 건조된 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체에 하소 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조한다. 구체적으로, 상기 하소 공정을 통하여 루테튬 전구체를 구성하던 유기물들을 제거할 수 있으며, 이를 통하여 산화된 루테튬 금속 입자를 얻을 수 있다. 또한, 상기 하소 공정은 루테튬과 지지체의 상호작용을 강하게 해주어 루테튬의 입자가 지지체에 고정되어 높은 온도에서도 촉매의 안정성을 높이는데 일조한다.
- [0062] 예시적인 구현예에서, 상기 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체에 공기 또는 불활성 분위기 하에서 하소 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 형성할 수 있다. 이때, 상기 불활성 분위기를 조성하기 위해 N<sub>2</sub> 가스 등이 주입될 수 있다.
- [0063] 예시적인 구현예에서, 상기 하소 공정은 약 3내지 5 시간 동안 400 내지 600 ℃범위의 온도에서 수행될 수 있다. 온도가 400℃ 미만일 경우 루테튬 금속이 금속 산화물 지지체 표면 위 고정되어 이루어지지 않을 수 있으며, 600℃ 초과일 경우 루테튬 금속간 응집현상으로 인해 활성이 저하될 수 있다
- [0064] 상술한 제조 방법을 통해 촉매활성, 열적 안전성 및 내구성이 모두 향상된 암모니아 탈수소용 촉매가 제조될 수 있다.
- [0066] 실시예
- [0067] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예들에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0069] **실시예 1**
- [0070] 금속 산화물 지지체로 CeO<sub>2</sub>(Cerium(IV) oxide 99.95%, sigma aldrich(700290))를 사용하였으며, 상기 CeO<sub>2</sub> 지지체와 루테튬 전구체 수용액(Ru(Cl)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O)를 반응시켜, CeO<sub>2</sub> 지지체 상에 루테튬을 약 2 중량%(지지체 중량 대비) 담지시켰다. 이후, 생성물을 약 120 ℃ 온도에서 약 18시간 동안 건조시킨 후, 약 500℃ 상압 조건하에서 하소하여 루테튬이 담지된 금속 산화물 지지체를 포함하는 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.
- [0072] **실시예 2**
- [0073] 실시예 1에서, 지지체로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Lanthanum(III) oxide 99.99%, sigma aldrich(79923))를 사용한 점을 제외하고, 동일한 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.
- [0075] **실시예 3**
- [0076] 실시예 1에서, 지지체로 ZrO<sub>2</sub>(Zirconium(IV) oxide, powder, 99%, <5 micron, Sigma aldrich(1404376))를 사용한 점을 제외하고, 동일한 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.
- [0078] **실시예 4**
- [0079] 실시예 1에서, 지지체로 TiO<sub>2</sub>(Titanium(IV) oxide 99.5% 21nm nano-powder, sigma aldrich(718467))를 사용한 점을 제외하고, 동일한 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.
- [0081] **실시예 5**
- [0082] 실시예 1에서, 지지체로 SiO<sub>2</sub>(Silicon dioxide 99%, junsei(23120-1201))를 사용한 점을 제외하고, 동일한 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.
- [0084] **실시예 6**
- [0085] 실시예 1에서, 지지체로 MgO(Magnesium oxide, fused 99.95% pieces 3-12mm, sigma aldrich(342985))를 사용한 점을 제외하고, 동일한 공정을 수행하여 암모니아 탈수소용 촉매를 제조하였다.

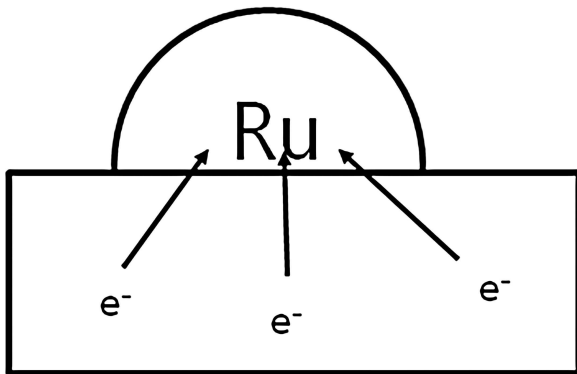


[0087] **실험예 1: 온도에 따른 암모니아 전환율 분석 실험**

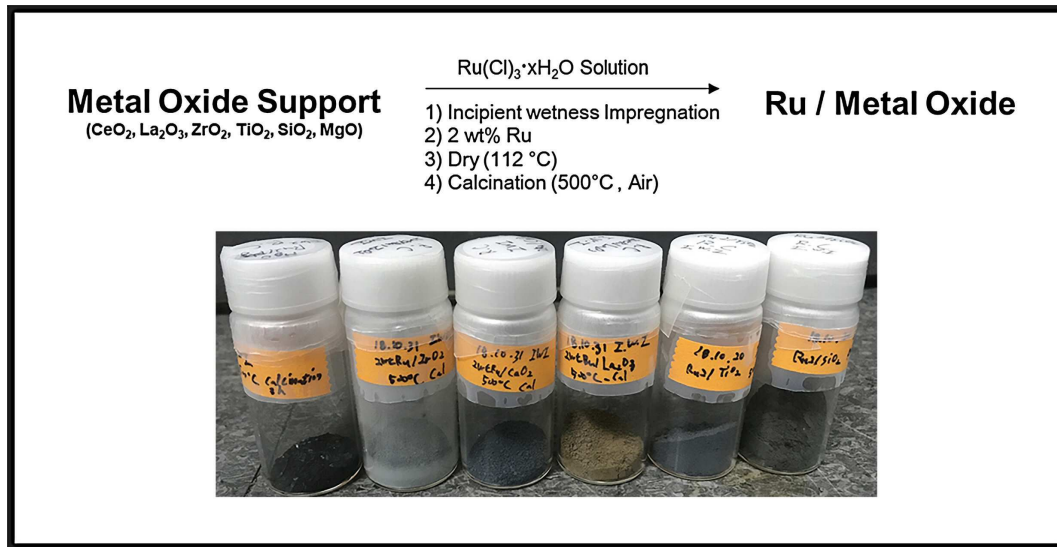
[0088] 고정층 퀵츠 반응기(fixed bed)에서 실시예 1-6에 따른 촉매 3g을 분말 형태로 제조하였으며, 촉매 80mg을 외경 3/8인치 원형 석영관에 유리섬유로 만든 촉매지지대 위에 촉매를 위치시킨 후 원형 석영관을 전기로 안에 넣고 Mass Flow Controller와 Temperature Controller를 통하여 원하는 온도 (350 ° C, 400 ° C, 450 ° C, 500 ° C, 550 ° C)와 원하는 반응물의 유량 (GHSV<sub>NH3</sub> = 20,000 mL/gcat · h; 26.7mL/min, GHSV<sub>NH3</sub> = 30,000 mL/gcat · h; 40mL/min)을 조절하였다. 촉매평가에 앞서 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (1:1) 혼합가스를 사용하여 550 ° C에서 2시간 동안 환원시켜 주었으며, 반응 후 생성가스를 질소로 희석시킨 후 암모니아 분석기(Airwell1+7, KINSCO technology)로 미 반응 암모니아의 농도를 실시간 측정하였고 측정된 농도를 역산하여 촉매의 암모니아 탈수소화 활성도를 평가하였다. 도 3과 도4의 결과를 참조하면, 전체적으로는 전 온도범위에서 온도가 증가함에 따라서 암모니아의 전환율이 증가하였는데, 이는 암모니아 탈수소화반응의 흡열반응 특성과 일치한다. 또한 전 구간에서 공간속도가 증가함에 따라서 전환율이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 조사된 촉매 활성도의 순서는 다음과 같다: Ru/CeO<sub>2</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>, Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub> > Ru/MgO > Ru/ZrO<sub>2</sub>. 촉매의 활성점/활성도를 깊게 이해하기 위해서는 그 반응의 반응속도 결정단계의 파악이 필수적이다. 암모니아 분해 반응의 경우, 첫 번째 N-H 결합의 분해 또는 암모니아 분해 이후 질소 재결합 과정이 반응속도 결정단계로 보고되었다. Ru의 경우 다양한 의견이 나오고 있지만 저온에서 암모니아를 분해할 경우 대부분의 의견이 질소 재결합이 반응속도 결정단계라고 보고되고 있다. 따라서, Ru 귀금속 촉매의 활성도를 더욱 높여주기 위해서는 질소 재결합 후 탈착에 필요한 에너지를 낮춰주는 것이 핵심이다. 이와 관련하여 좋은 지지체로는 1) 표면성질이 염기성, 2) 넓은 비표면적, 3) 높은 열적 안정성, 4) 물리적 강도, 5) 높은 전기 전도도 6) Ru의 고 분산 유도 등을 내포하여야 한다. 상기 금속 산화물에서 희토류 금속이 포함된 CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 SiO<sub>2</sub> 는 이러한 물리적 또는 화학적 특성들을 전부 혹은 일부 내포하고 있으며 이는 궁극적으로 질소 재결합 후 탈착에 필요한 에너지에 큰 영향을 미친 것으로 추측된다.

**도면**

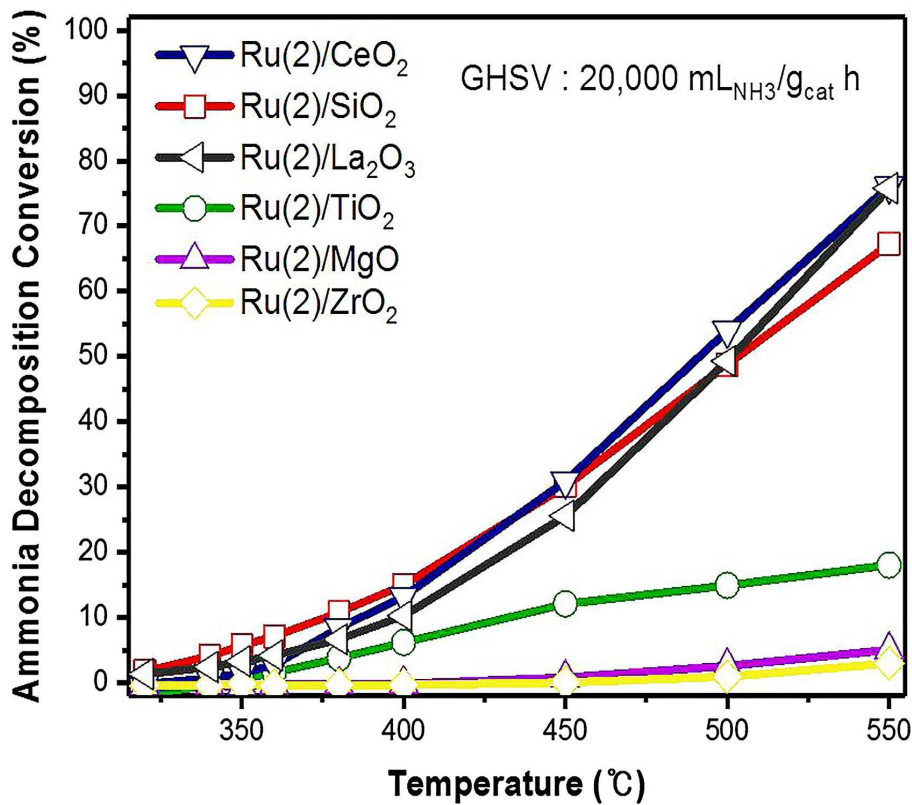
**도면1**



도면2



도면3



도면4

