



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096033  
(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 37/08 (2006.01) B01J 21/10 (2006.01)  
B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
C01B 3/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 37/08 (2013.01)  
B01J 21/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-0186856  
(22) 출원일자 2023년12월20일  
심사청구일자 2023년12월20일

(71) 출원인  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)  
(72) 발명자  
황해진  
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호  
김주언  
인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49, 607호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이익배

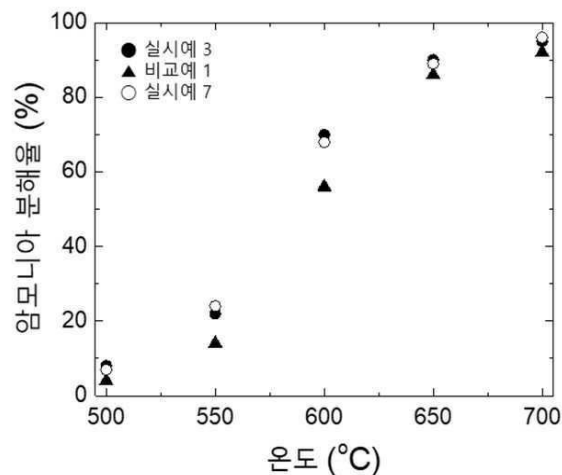
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 재생가능한 암모니아 분해촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화물 담체를 준비하고, 암모니아 분해촉매 합성을 위해 니켈과 마그네슘의 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 담체에 함침하고, 공기중에서 700 ~ 1000℃의 온도로 1 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 전구체 용액으로부터 니켈 마그네슘 산화물 고용체를 생성하여 상기 담체에 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 형성하고, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층이 형성된 담체를 환원분위기에서 500 ~ 900℃의 온도로 2 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층으로부터 금속 니켈 촉매를 석출시키는 단계를 포함하는 암모니아 분해촉매 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

**B01J 23/755** (2013.01)

**B01J 37/0201** (2013.01)

**C01B 3/047** (2013.01)

**C01B 2203/0277** (2013.01)

**Y02E 60/36** (2020.08)

(72) 발명자

**이규리**

인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 99, 405호

**이상화**

경상북도 포항시 남구 송림로89번길 8

**김경선**

경기도 성남시 분당구 판교공원로3길 18-1, 1층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

701611

과제번호

2022M3H4A1A04085322

부처명

과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

원천기술개발사업

연구과제명

암모니아 연료사용 고체산화물연료전지 열화메커니즘 규명 및 열화 억제기술 개발

기 여 율

0.5/1

과제수행기관명

인하대학교산학협력단

연구기간

2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

700701

과제번호

RS-2022-00164889

부처명

중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명

중소기업기술정보진흥원

연구사업명

수요기반기술이전

연구과제명

암모니아 연료 대응 고체산화물 연료전지 단전지 핵심소재기술 및 단전지 개발

기 여 율

0.5/1

과제수행기관명

인하대학교산학협력단

연구기간

2023.01.01 ~ 2023.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산화물 담체를 준비하고,

암모니아 분해촉매 합성을 위해 니켈과 마그네슘의 전구체 용액을 준비하고,

상기 전구체 용액을 상기 담체에 함침하고,

공기중에서 700 ~ 1000℃의 온도로 1 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 전구체 용액으로부터 니켈 마그네슘 산화물 고용체를 생성하여 상기 담체에 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 형성하고,

상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층이 형성된 담체를 환원분위기에서 500 ~ 900℃의 온도로 2 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층으로부터 금속 니켈 촉매를 석출시키는 단계를 포함하는

암모니아 분해촉매 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층은 니켈과 마그네슘의 몰비가 2:8 ~ 6:4의 범위인 것을 특징으로 하는 암모니아 분해촉매 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈과 마그네슘 전구체 용액의 함침량은 담체를 포함한 암모니아 분해촉매 총 중량의 5% 이상 30% 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 암모니아 분해촉매 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 니켈 촉매를 공기중에서 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 촉매층에 재 고용시키고, 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 환원분위기에서 재 열처리함으로써 니켈 촉매를 재 석출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 암모니아 분해촉매 제조방법.

#### 청구항 5

산화물 담체,

상기 담체 표면에 형성된 니켈 마그네슘 산화물 촉매층,

상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층 표면에 형성된 금속 니켈 촉매층을 포함하며,

상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층은 니켈과 마그네슘의 몰비가 2:8 ~ 6:4의 범위인 것을 특징으로 하는

암모니아 분해 촉매.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 암모니아를 수소와 질소로 분해하는 비귀금속 촉매, 이 분해촉매의 제조방법 및 재생방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 화석 연료의 고갈과 환경 문제로 인해 새로운 대체 에너지 기술이 요구되고 있으며, 자동차용 연료, 발전 설비, 기타 소비자용 전기제품의 동력원으로 사용될 수 있는 에너지로서 연료전지가 주목 받고 있다. 연료전지는 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시킴으로써 화학 에너지를 전기에너지로 변환시키는 것으로서, 에너지 이용 효율이 높고 배열 등을 회수하여 열병합 발전 등이 가능하여 다양한 분야에서 실용화를 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 연료전지의 수소 공급원으로는 천연 가스를 주성분으로 하는 도시 가스, 천연 가스를 원료로 하는 합성 액체 연료, 및 나프타 또는 등유 등의 석유계 탄화수소 등이 사용되고 있으며, 최근에 와서는 수소 제조 과정에서 이산화탄소를 발생하지 않으면서 고밀도로 수소를 저장할 수 있는 암모니아를 화석연료를 기반으로 하는 수소 공급원을 대체하고 있는 상황이다. 암모니아는 천연가스와의 달리 탈황 및 흡수 공정, 수성가스 전이 공정, 가스 제거 공정이 필요 없기 때문에 연료전지 시스템을 단순화할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 암모니아 분해반응을 위한 촉매 소재로는 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속을 활성 성분으로 하고 이를 세라믹 담체에 담지하여 사용하며, 최근에는 저가의 니켈을 이용한 촉매도 개발되고 있다. 암모니아 분해 촉매의 활성 성분으로서 니켈을 사용하는 경우 니켈의 우수한 촉매 활성과 함께 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속에 비하여 가격이 저렴하여 제조 비용 측면에서 유리하다는 장점이 있다.

[0006] 연료전지 시스템 중 암모니아를 분해해서 수소를 생성하는 연료처리장치인 암모니아 분해 장치는 600℃내외의 고온과 대기압 이상의 조건에서 작동하기 때문에 암모니아 분해 촉매는 고온 및 고압 등의 열악한 조건에 노출될 수 있다. 물리적 측면에서는 고온에서 촉매가 소결(입자성장)되면서 활성 면적이 감소되는 문제가 있다. 또한, 화학적 측면에서는 암모니아 분해 장치 내부에서 암모니아가 분해되는 과정에서 발생하는 질소가 촉매와 반응하여 촉매 활성이 급격하게 감소하는 현상(질화)으로 촉매의 화학적 열화가 발생된다.

[0007] 기존의 귀금속계 촉매는 높은 촉매 활성을 보이고 질화에 대한 저항성이 클 뿐만 아니라, 고온 소결에 대한 내구성이 우수한 반면, 고가의 제조 비용으로 인하여 연료전지 시스템의 가격이 상승하는 문제점이 있다. 한편, 니켈을 촉매로 사용하는 경우 제조 비용이 저렴하고 우수한 활성에도 불구하고 니켈의 질화 및 고온 소결로 인한 입자 성장으로 인하여 촉매 활성이 감소하기 때문에 촉매를 자주 교체해야 하는 기술적 한계가 있다.

[0008] 세계적으로 연료전지용 암모니아 분해장치에 사용되는 촉매 시장은 영국, 일본 등 일부 대기업이 독점하고 있는 상태이며, 촉매 국산화를 위해 촉매 원천기술 및 기업의 공정기술 인프라와의 연계를 통한 상용화 기술의 개발이 필요하다. 특히 저온 연료전지 및 암모니아 분해 장치용 고성능 촉매 제조기술은 연료전지 및 암모니아 분해 장치의 제조비용 중 30 내지 40%의 비중을 차지하고 있으며, 전세계 연료전지 시장 규모가 가파르게 상승하고 있는 것을 고려할 때 고부가가치 연료전지 촉매 및 제조기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0009] 대한민국 공개특허 10-2023-0156189에서는 암모니아 분해용 비귀금속계 촉매의 제조방법 및 이 제조방법으로 제조된 비귀금속계 촉매에 관해서 제시한 바 있다. 상기 특허에서는 비귀금속계 촉매인 니켈과 조촉매인 세륨계 금속산화물이 복합화된 촉매의 제조방법을 제시하였고, 이 기술에 따르면 니켈-세륨 복합촉매는 550℃ 이상에서 루테튬계 촉매와 동등한 성능을 나타내고 있다.

[0010] 대한민국 공개특허 10-2023-0100098에서는 알루미늄(Al2O3), 몰리브덴 질화물, 마나듐 질화물로 구성되는 암모니아 분해반응용 비귀금속계 촉매를 제시한 바 있다. 상기 특허에서는 고가의 귀금속을 대체할 수 있는 신규 조성의 암모니아 분해반응용 촉매 및 그 제조방법을 제시하고 있다.

[0011] 이와 같은 종래 기술은 귀금속을 대체하는 암모니아 분해 촉매를 제공한다는 점에서 기술적 의의가 있으나, 고온에서 촉매의 입자 성장으로 인한 촉매활성 저하 문제에 대해서는 침묵하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 암모니아 분해 반응에 대한 높은 촉매활성 및 고온소결에 대한 안정성을 가진 암모니아 분해촉매를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 고온에서 촉매의 입자 성장으로 인한 촉매활성 저하 문제를 원천적으로 차단할 수 있는 암모니아 분해 촉매의 재생(regeneration) 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화물 담체를 준비하고, 암모니아 분해촉매 합성을 위해 니켈과 마그네슘의 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 담체에 함침하고, 공기중에서 700 ~ 1000℃의 온도로 1 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 전구체 용액으로부터 니켈 마그네슘 산화물 고용체를 생성하여 상기 담체에 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 형성하고, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층이 형성된 담체를 환원분위기에서 500 ~ 900℃의 온도로 2 ~ 10시간 동안 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층으로부터 금속 니켈 촉매를 석출시키는 단계를 포함하는 암모니아 분해촉매 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층은 니켈과 마그네슘의 몰비가 2:8 ~ 6:4의 범위인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 니켈과 마그네슘 전구체 용액의 함침량은 담체를 포함한 암모니아 분해촉매 총 중량의 5% 이상 30% 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 제조 방법은 상기 금속 니켈 촉매를 공기중에서 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 촉매층에 재 고용시키고, 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 환원분위기에서 재 열처리함으로써 니켈 촉매를 재 석출시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명은 또한, 산화물 담체, 상기 담체 표면에 형성된 니켈 마그네슘 산화물 촉매층, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층 표면에 형성된 금속 니켈 촉매층을 포함하는 암모니아 분해 촉매를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 연료전지용 암모니아 분해 촉매는 활성 촉매로서 나노 사이즈의 금속 니켈 촉매를 사용함으로써 암모니아 분해반응 시 우수한 촉매활성을 가지면서, 금속 니켈 촉매가 니켈 마그네슘 산화물 촉매에 강하게 결합하고 있기 때문에 고온 소결 및 입자 성장으로 인한 촉매활성의 저하를 최소화할 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명에 따르면 니켈 촉매를 공기중에서 열처리하여 니켈 마그네슘 산화물 촉매에 고용 후 환원분위기에서 재 열처리함으로써 니켈 촉매를 재생할 수 있으며, 산화/환원 열처리를 반복함으로써 촉매를 반 영구적으로 사용하는 것이 가능하기 때문에 암모니아 촉매시스템의 가격 경쟁력 확보에 기여할 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 암모니아 분해촉매의 XRD 패턴
- 도 2는 환원분위기 열처리 시간에 따른 암모니아 분해 촉매 내 금속 니켈 활성 촉매 분율 변화를 나타내는 그래프
- 도 3a 및 3b는 실시예 3 및 비교예에 따라 제조한 암모니아 분해 촉매 미세구조를 나타내는 SEM 사진

도 4a 및 4b는 실시예 6 및 실시예 7에 따라 제조한 암모니아 분해 촉매의 미세구조를 나타내는 SEM 사진

도 5는 암모니아 분해 촉매의 온도에 따른 암모니아 분해 성능을 나타내는 그래프

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 새로운 암모니아 분해촉매 및 그 제조방법을 제안한다. 본 발명의 발명자는 나노 사이즈의 금속 니켈 촉매를 제조함과 동시에 금속 니켈 촉매의 고온 소결에 의한 입자 성장 문제를 해결하기 위한 방안으로 니켈 마그네슘 산화물 촉매로부터 금속 니켈을 석출시키는 암모니아 분해 촉매 제조공정과 촉매 재생공정을 고안하였다.
- [0028] 니켈 마그네슘 산화물 촉매로부터 금속 니켈을 석출시킴으로써 나노 사이즈의 니켈 촉매의 형성이 가능하다는 것을 확인하였고, 니켈 촉매를 공기중에서 열처리함으로써 금속 니켈을 니켈 마그네슘 산화물 촉매에 재 고용한 뒤 다시 환원분위기에서 열처리함으로써 금속 니켈을 석출시키는 것이 가능하다는 것을 확인하였다.
- [0029] 구체적으로 본 발명은, 산화물 담체를 준비하고, 암모니아 분해촉매 합성을 위해 니켈과 마그네슘의 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 상기 담체에 코팅하고, 공기중에서 열처리하여 상기 담체에 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 형성하고, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층이 형성된 담체를 환원분위기에서 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층으로부터 금속 니켈 촉매를 석출시키는 단계를 포함하는 암모니아 분해촉매 제조방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에 따라 제조된 암모니아 분해 촉매는 산화물 담체 표면에 니켈 마그네슘 산화물 촉매층이 형성되고, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매층 표면에 금속 니켈 촉매층이 형성된 구조를 갖는다.
- [0031] 본 발명은 또한, 상기 금속 니켈 촉매를 공기중에서 열처리하여 상기 니켈 마그네슘 촉매층에 재 고용시키고, 니켈 마그네슘 산화물 촉매층을 환원분위기에서 재 열처리함으로써 니켈 촉매를 재 석출시키는 단계를 포함할 수 있다. 이와 같은 재 고용 및 재 석출 과정을 통해 암모니아 분해촉매를 반복적으로 재생시키는 것이 가능하다.
- [0032] 본 발명은 산화물 담체 표면에 니켈 마그네슘 산화물 보조 촉매층이 형성되고, 보조 촉매층 상에 니켈 활성 촉매층이 형성된 암모니아 분해촉매를 제안한다.
- [0033] 본 발명의 촉매는 암모니아 분해반응에 대하여 우수한 촉매활성을 보이는 니켈을 사용함과 동시에, 보조 촉매로서 니켈 마그네슘 산화물( $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O}$ )을 사용하여 암모니아 분해효율을 향상시키며 니켈 활성 촉매가 고온에서 입자성장을 일으키지 않도록 앵커링(anchoring)하는 역할을 수행한다.
- [0034] 또한, 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매는 산화분위기에서 열처리할 경우 니켈 활성 촉매를 고용할 수 있으며, 후속 환원분위기 열처리를 통하여 니켈 촉매를 석출시킬 수 있기 때문에 니켈 활성 촉매를 재생하기 위한 구조체로서 작용할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서는 암모니아 분해 촉매를 담지하기 위한 담체로서 산화물 담체를 사용한다.
- [0036] 산화물 담체로는 높은 비표면적으로 갖는 다공성 구조의 세라믹이 사용될 수 있으며, 이러한 담체로는 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 마그네시아( $\text{MgO}$ ), 타이타니아( $\text{TiO}_2$ ), 마그네슘 알루미늄 스피넬( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 등의 산화물을 이용할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 마그네슘 알루미늄 스피넬 담체를 사용하였다. 상기 담체는 외경이 10mm, 내경이 3mm, 길이가 10mm인 원통형 형상의 담체이며, 담체의 밀도는 0.8 g/cm<sup>3</sup>, 비표면적은 10m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0037] 담체에 담지되는 촉매는 니켈 마그네슘 산화물이 사용될 수 있다. 촉매를 담체에 담지하여 코팅층을 형성하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 기존에 공지된 다양한 담지 방법이 사용될 수 있다. 가장 대표적인 방법으로는 습식 함침법을 들 수 있으며, 습식 함침을 위한 전구체 용액이 사용될 수 있는데, 예를 들어 니켈 및 마그네슘의 염화물, 질산염, 황산염, 초산염 등을 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 용매에 용해하여 사용한다. 전구체 용액은 니켈과 마그네슘 염을 용매에 용해하여 상온에서 용매의 비점 이하의 온도 범위에서 1시간 내지 5시간 동안 교반하여 형성할 수 있다.
- [0038] 니켈 마그네슘 촉매의 함침량은 담체를 포함한 암모니아 분해촉매 총 중량의 5% 이상, 30% 이하의 범위가 되도록 할 수 있다. 5% 이하인 경우 촉매의 양이 적어 충분한 암모니아 분해가 이루어지기 어렵고, 30% 이상의 경우 담체의 밀도가 증가하기 때문에 사용 중 압력손실로 인한 암모니아 분해 효율의 저하가 발생할 수 있다.

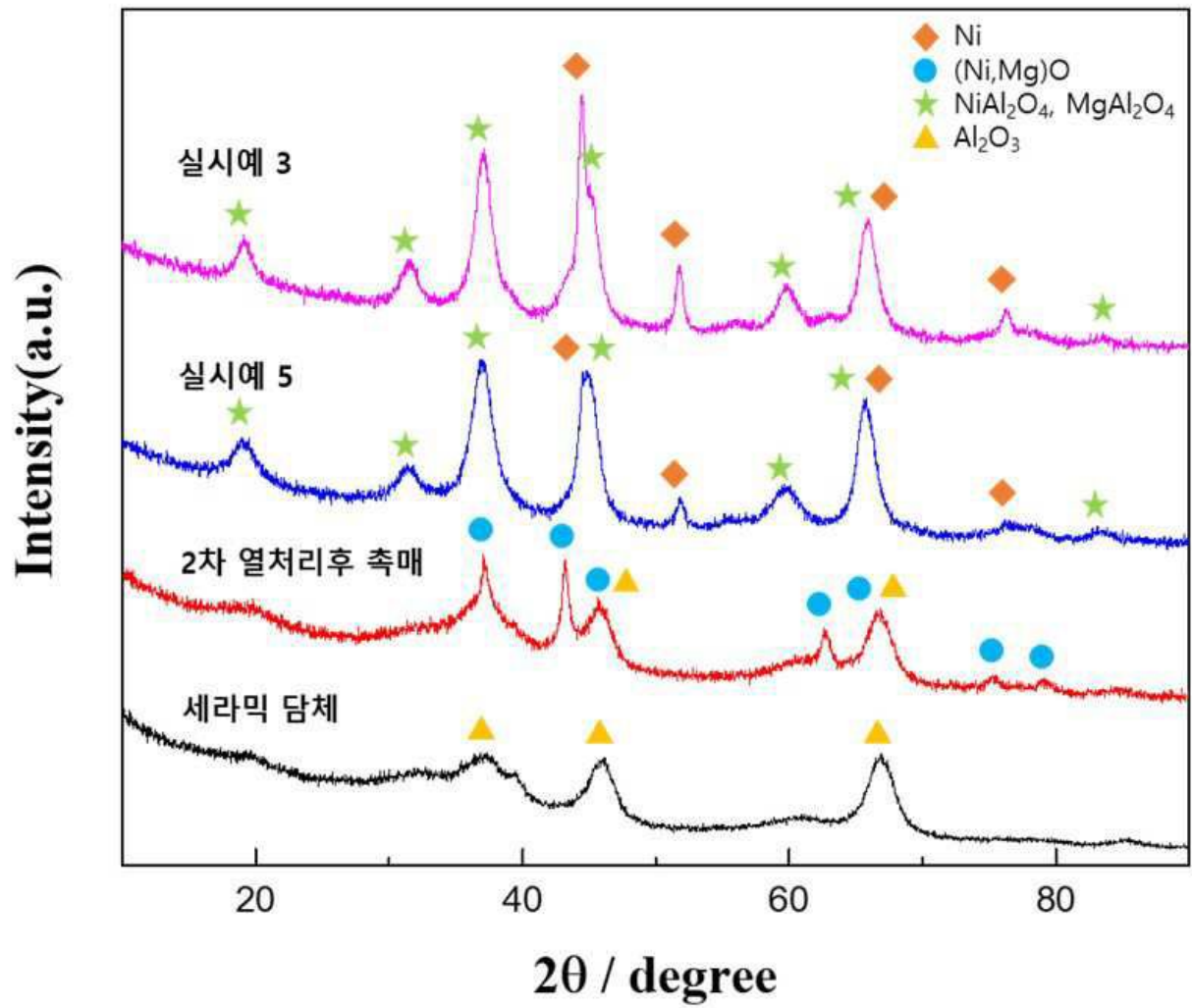
- [0039] 상기 니켈 마그네슘 산화물 촉매는 니켈과 마그네슘의 몰비가 2:8 ~ 6:4의 범위의 조성을 갖는 촉매를 사용할 수 있다. 니켈과 마그네슘의 몰비가 2:8 이하인 경우 후속되는 환원분위기 열처리를 통해 충분한 양의 니켈 촉매를 확보하기 어려우며, 6:4 이상인 경우 마그네슘 산화물의 양이 과도하게 적기 때문에 니켈 촉매를 재생하는 과정에서 니켈 마그네슘 산화물 촉매의 결정구조가 붕괴되어 재생이 원활하게 진행되지 않을 수가 있다.
- [0040] 니켈 마그네슘 촉매층의 코팅은 준비한 전구체 용액과 세라믹 담체를 혼합한 뒤, evaporator를 사용하여 감압하 50 ~ 90℃의 온도 범위에서 용매를 증발시킴으로써 수행할 수 있다.
- [0041] 습식 함침에 의해 니켈 마그네슘 촉매의 전구체 물질을 담체에 담지한 다음에는 200 ~ 300℃ 온도 범위에서 1 ~ 3시간 동안 열처리를 수행함으로써 니켈 마그네슘 전구체 물질에 존재하는 염산, 질산, 황산, 아세트산 등의 불순물을 제거하는 1차 열처리 공정을 수행할 수 있다.
- [0042] 1차 열처리 공정 이후 니켈 마그네슘 촉매 전구체층이 형성된 담체를 700 ~ 1000℃의 온도 범위에서 1 ~ 10시간 동안 2차 열처리를 수행함으로써 담체 표면에 코팅되어 있는 니켈 마그네슘 전구체 물질이 서로 반응하여 니켈 마그네슘 산화물 고용체를 형성한다. 상기 2차 열처리 온도가 700℃ 이하인 경우 산화니켈과 산화마그네슘이 완전고용체를 형성하지 못하고 각각 산화니켈과 산화마그네슘으로 존재할 수 있는데, 이로 인하여 추후 환원공정을 통해 금속 니켈 활성촉매를 석출시킬 경우 니켈 입자의 조대화 및 불균일화를 초래할 가능성이 있으며, 니켈 촉매의 재생이 불가능할 수 있다. 한편, 2차 열처리온도가 1000℃를 초과하는 경우, 산화니켈, 산화마그네슘, 또는 니켈 마그네슘 산화물 고용체가 담체와 화학반응을 일으킬 수 있으며, 니켈 마그네슘 산화물 고용체의 입자 사이즈의 조대화가 발생할 수 있다는 문제점이 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 암모니아 분해촉매의 제조방법에 있어서, 2차 열처리 후 니켈 마그네슘 산화물 고용체가 형성된 담체는 500 ~ 900℃의 범위에서 2 ~ 10시간 동안 환원분위기에서 3차 열처리를 수행함으로써 니켈 마그네슘 산화물 고용체 상에 금속 니켈 촉매를 형성한다. 상기 환원열처리가 500℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우 니켈 마그네슘 산화물 고용체로부터 금속 니켈을 석출시키기 어렵다는 문제점이 있고, 900℃를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 석출된 니켈 촉매 입자의 조대화 및 불균일화로 인하여 암모니아 분해 효율이 저하되는 문제점이 나타날 수 있다. 열처리 시간은 석출하고자 하는 니켈의 양과 목표로 하는 니켈 입자 사이즈에 따라서 적절하게 조절할 수 있지만, 2시간 미만의 경우 환원이 충분하게 이루어질 수 없고, 10시간 이상인 경우 니켈 촉매 입자의 조대화로 인한 문제점이 발생할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 암모니아 분해 촉매의 제조방법에 있어서, 환원분위기 열처리는 10 ~ 100 부피%의 수소를 포함하는 수소/불활성 기체 혼합가스 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 아르곤 가스나 질소 가스와 같은 반응성이 낮은 기체에 수소를 섞어주면 환원성 분위기가 조성되어, 상기와 같은 환원분위기에서 열처리 공정을 거치면 니켈 마그네슘 산화물 고용체 결정구조 내에 이온 상태로 존재하는 니켈이 금속 니켈로 환원되어 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매 표면에 석출된다. 이때, 수소/불활성 기체 혼합가스 내의 수소의 부피 비가 10% 미만인 경우 환원분위기가 충분히 형성되지 않아 목적으로 하는 니켈 담지량을 갖게 하기 위하여 환원공정을 수행하는 시간이 늘어날 수 있다는 문제점이 있다.
- [0045] 금속 니켈 촉매는 고온에서 장시간 사용함에 따라 금속 니켈 입자 간의 합체로 인하여 입자 성장이 발생할 수 있는데, 입자 성장은 암모니아 분해 반응을 위한 활성 면적 감소를 의미하기 때문에 촉매를 고온에서 장기간 사용할 경우 암모니아 분해율의 저하가 발생할 수 있다. 본 발명에 따른 암모니아 분해 촉매는 공기 중 열처리를 통해 재생공정을 수행하는 것이 가능하다.
- [0046] 본 발명에 따른 암모니아 분해 촉매는 니켈 촉매가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 다공성의 세라믹 담체에 코팅되어 있는 구조이다. 촉매가 형성되어 있는 담체를 공기 중에서 열처리를 수행할 경우, 금속 니켈 입자가 산화되면서 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매로 고용될 수 있다. 상기 공기중 열처리는 700 ~ 900℃의 온도 범위에서 2 ~ 5시간 동안 수행할 수 있다. 열처리 온도가 700℃ 미만의 경우 금속 니켈의 산화가 원활하게 일어나지 않을 수 있고, 900℃ 초과의 경우 촉매와 담체간의 화학반응이 발생할 수 있다. 산화되어 니켈 마그네슘 산화물 고용체에 고용된 금속 니켈은 환원분위기 열처리를 수행함으로써 다시 금속 니켈 입자로 석출시킬 수 있다.
- [0048] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [0050] 암모니아 분해촉매의 제조
- [0051] 실시예 1
- [0052] 질산 니켈(II) 옥수화물(순도 99%, Aldrich)과 질산 마그네슘 옥수화물(순도 99 %, JUNSEI)을 칭량하되, 니켈과 마그네슘의 몰 비율이 0.4:0.6가 되도록 계산하여 구한 질산 니켈(II) 옥수화물과 질산 마그네슘 옥수화물을 에탄올 100 ml가 담긴 비커에 각각 투입, 교반하여 완전히 용해하여 전구체 용액을 준비하였다.
- [0053] 니켈 마그네슘 전구체 물질의 함침은 다공성 알루미늄 담체와 상기 전구체 용액을 투입한 원형 플라스크를 rotary evaporator에 연결한 뒤 진공분위기를 유지한 채 온도를 80℃로 유지하여 수행하였다. 이때 니켈과 마그네슘의 총 함침량이 담체를 포함한 암모니아 분해촉매 총 중량의 20%가 되도록 담체의 양을 조절하여 혼합하였다. 함침이 종료된 후 원형 플라스크를 건조오븐에 넣어 5 시간 동안 건조하여 니켈 마그네슘 전구체 물질이 코팅된 담체를 제조하였다.
- [0054] 상기 담체를 300℃에서 3시간 1차 열처리 후, 900℃ 공기중 5시간 동안 2차 열처리하여 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 담체를 제조하였다.
- [0055] 상기 제조된 담체는 수소/아르곤 비율이 100 %인 분위기에서 900℃의 온도로 1 시간 동안 환원분위기에서 3차 열처리를 수행하여 최종적으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 제조하였다.
- [0057] 실시예 2
- [0058] 실시예 1에서 환원분위기 3차 열처리 시간이 3시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 제조하였다.
- [0060] 실시예 3
- [0061] 실시예 1에서 환원분위기 3차 열처리 시간이 5시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 제조하였다.
- [0063] 실시예 4
- [0064] 실시예 1에서 환원분위기 3차 열처리 시간이 10시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 제조하였다.
- [0066] 실시예 5
- [0067] 실시예 3에서 환원분위기 열처리 온도가 700℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 제조하였다.
- [0069] 비교예 1
- [0070] 질산 마그네슘 옥수화물을 사용하지 않고 질산 니켈 옥수화물만을 출발원료로 하여 실시예 3과 동일한 방법으로 금속 니켈 활성 촉매입자가 세라믹 담체 표면에 형성된 암모니아 분해 촉매를 제조하였다.
- [0072] 도 1은 암모니아 분해촉매의 XRD 패턴을 보인 것으로, 2차 열처리 후 알루미늄 세라믹 담체에 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매가 형성되었음을 알 수 있다. 실시예 3 및 실시예 5에서 환원분위기 3차 열처리를 통하여 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매로부터 금속 니켈 촉매가 형성되었음을 확인할 수 있고, 열처리 온도가 높은 실시예 3에서 금속 니켈 촉매의 석출량이 증가하는 것을 확인하였다.

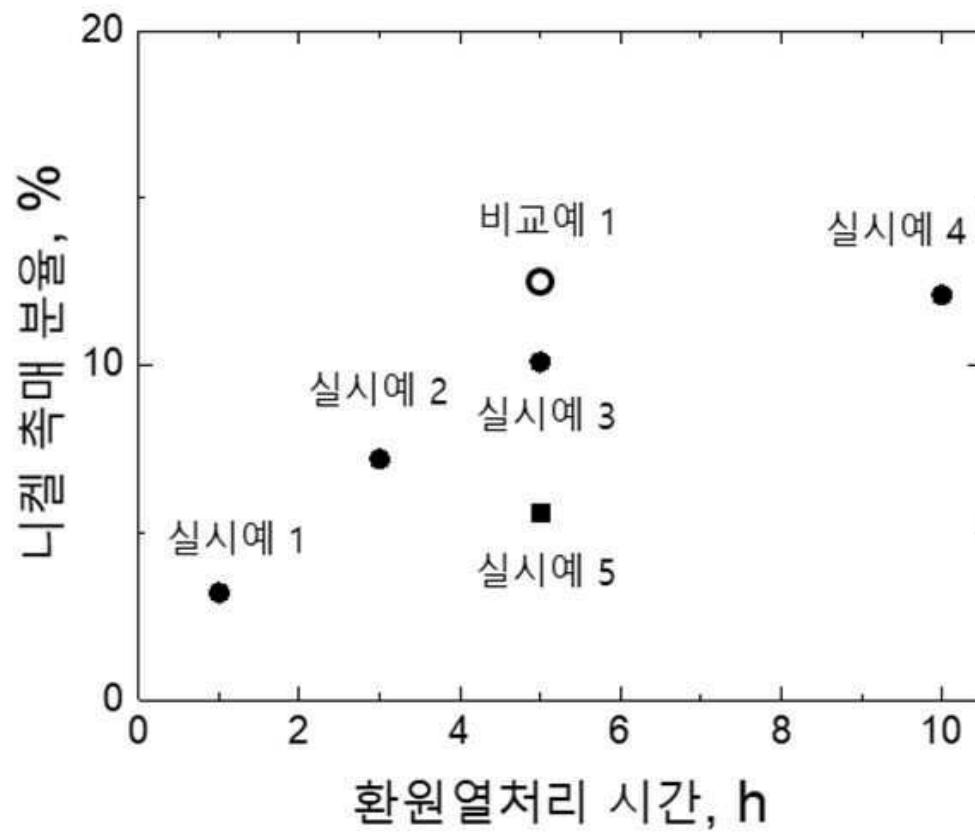
- [0073] 도 2는 환원분위기 열처리 시간에 따른 암모니아 분해촉매 내 금속 니켈 활성 촉매 분율 변화를 나타낸 것이다. 환원분위기 열처리 시간이 1시간에서 10시간으로 증가함에 따라서 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매로부터 형성되는 금속 니켈의 분율이 증가하는 것을 알 수 있다. 반면, 열처리 온도가 900℃(실시예 3)에서 700℃(실시예 5)로 낮아지면 금속 니켈 촉매의 석출량이 감소하여 금속 니켈 촉매의 분율이 감소함을 확인할 수 있다. 비교예 1은 실시예 3과 동일한 온도와 시간 조건(900℃, 5시간)에서 환원분위기 열처리한 샘플인데 실시예 3보다는 금속 니켈 촉매의 분율이 높았다.
- [0074] 도 3a는 실시예 3에 따라 제조한 암모니아 분해 촉매 미세구조를 나타내는 SEM 사진으로 활성 금속 니켈 촉매의 사이즈가 수십 나노 정도의 나노 입자를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 3b에 나타낸 비교예 1에 따라 제조한 암모니아 분해 촉매의 경우 활성 금속 니켈 촉매의 사이즈가 수백 나노정도임을 확인할 수 있다.
- [0076] 암모니아 분해촉매의 재생
- [0077] 실시예 6
- [0078] 실시예 3에서 제조한 금속 니켈 활성 촉매입자가 석출된 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 공기 중 800℃에서 3시간 동안 열처리하여 금속 니켈 활성 촉매입자를 니켈 마그네슘 산화물 고용체층에 고용시켰다.
- [0080] 실시예 7
- [0081] 실시예 6에서 제조한 니켈 마그네슘 산화물 고용체층이 코팅된 세라믹 담체를 환원분위기에서 900℃ 5시간 동안 열처리함으로써 금속 니켈 활성 촉매입자를 재생하였다.
- [0083] 도 4a 및 4b는 각각 실시예 6 및 실시예 7에 따라 제조한 암모니아 분해 촉매의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. 실시예 3에 따라 제조한 촉매를 공기중에서 열처리하여 활성 금속 니켈 촉매를 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매에 고용시켜 제조한 샘플(도 4a)은 활성 금속 니켈 입자가 완전히 사라진 것을 확인할 수 있다. 이는 금속 니켈 입자가 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매로 고용되었다는 것을 의미한다.
- [0084] 한편 실시예 7에 따라 제조한 촉매(도 4b)는 표면에 활성 금속 니켈 촉매를 관찰할 수 있으며 미세구조적으로 실시예 3과 거의 유사함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 발명에 따라 제조한 금속 니켈이 형성된 니켈 마그네슘 산화물 고용체 촉매는 산화분위기 및 환원분위기 열처리를 통해서 금속 니켈 입자를 재생하는 것이 가능함을 확인하였다.
- [0085] 도 5는 암모니아 분해 촉매의 온도에 따른 암모니아 분해 성능을 나타내는 그래프이다.
- [0086] 실시예 3은 본 발명에 따라 제조한 실시예 중에서 가장 우수한 암모니아 분해율을 나타내었으며, 금속 니켈 촉매의 분율이 더 높은 비교예 1보다 암모니아 분해율이 우수하였다. 앞서 도 2의 그래프에서 실시예 3에 따른 암모니아 분해촉매의 경우 활성 금속 니켈 촉매의 분율이 비교예1보다 낮음에도 불구하고 도 5의 결과로부터 더 높은 암모니아 분해율을 나타내는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 현상은 실시예 3의 촉매에서 금속 니켈의 사이즈가 매우 작아 암모니아 분해를 위한 활성 사이트가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.
- [0087] 또한, 실시예 7은 실시예 3에서 제조한 암모니아 분해 촉매를 재생한 암모니아 분해 촉매로서, 실시예 3에서 제조한 촉매를 공기중에서 800℃, 3시간 열처리한 후, 환원분위기에서 900℃, 5시간 열처리하여 제조한 샘플이다. 재생과정을 거쳐서 제조한 실시예 7과 실시예 3의 암모니아 분해율의 변화가 없는 것을 통해 촉매의 재생이 원활하게 이루어진 것을 확인하였다.
- [0089] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

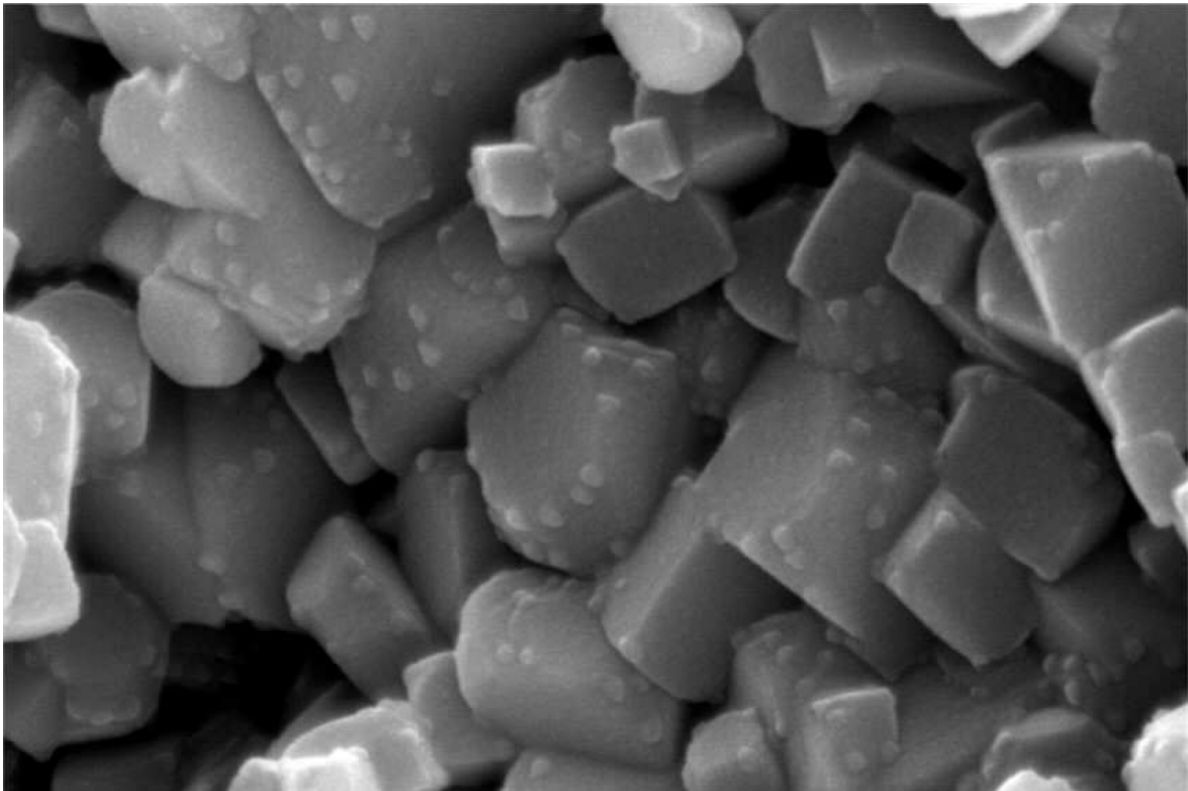
도면1



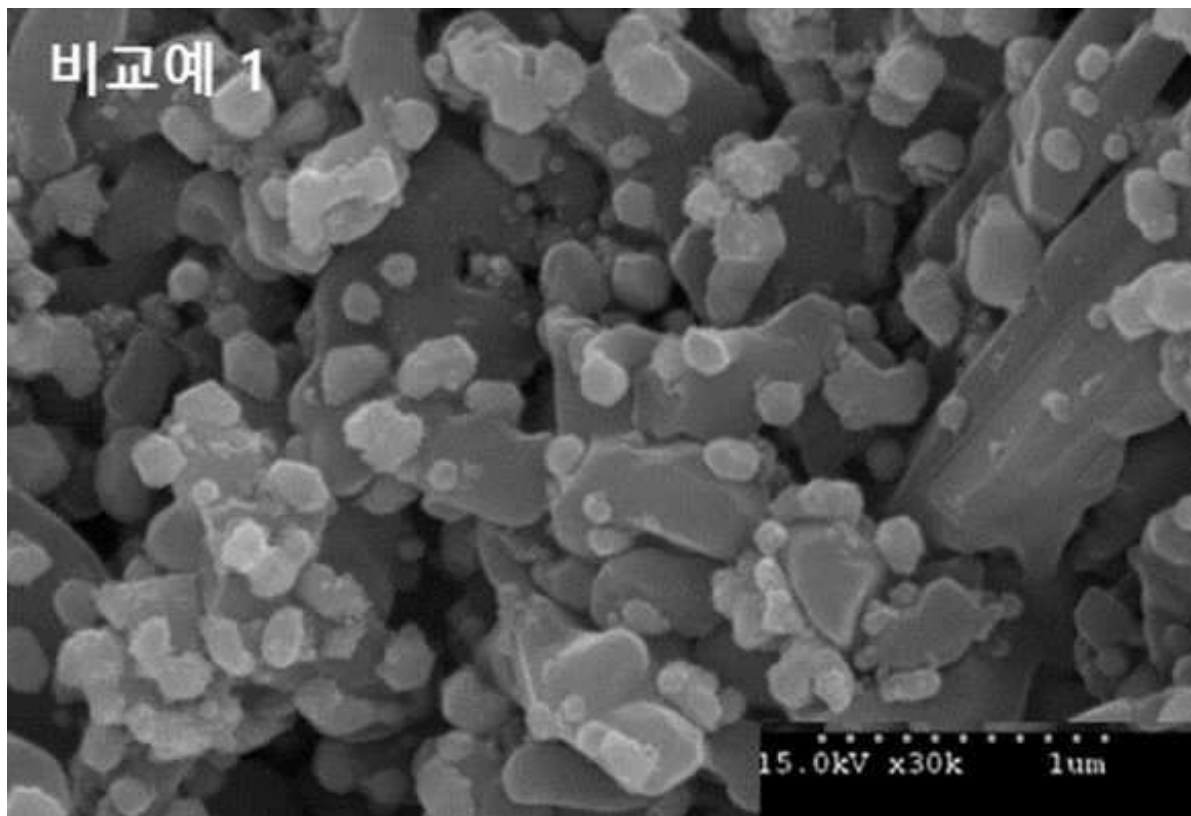
도면2



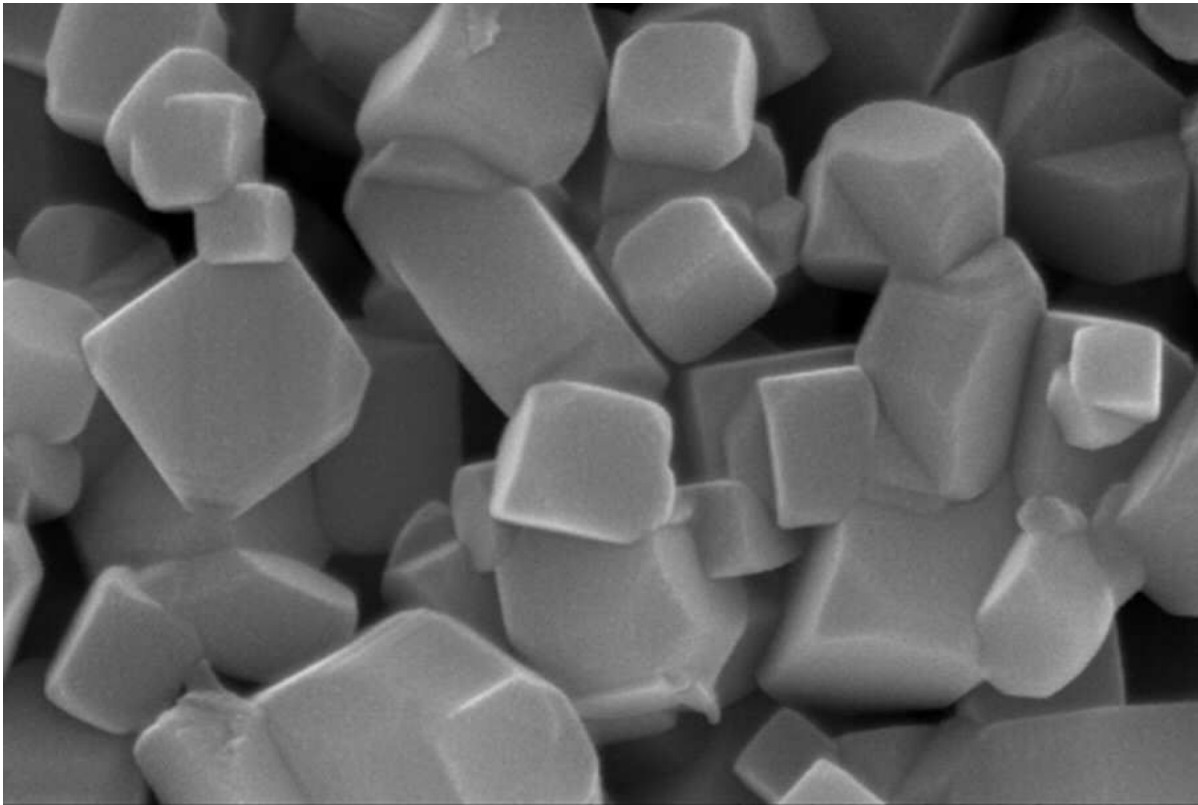
도면3a



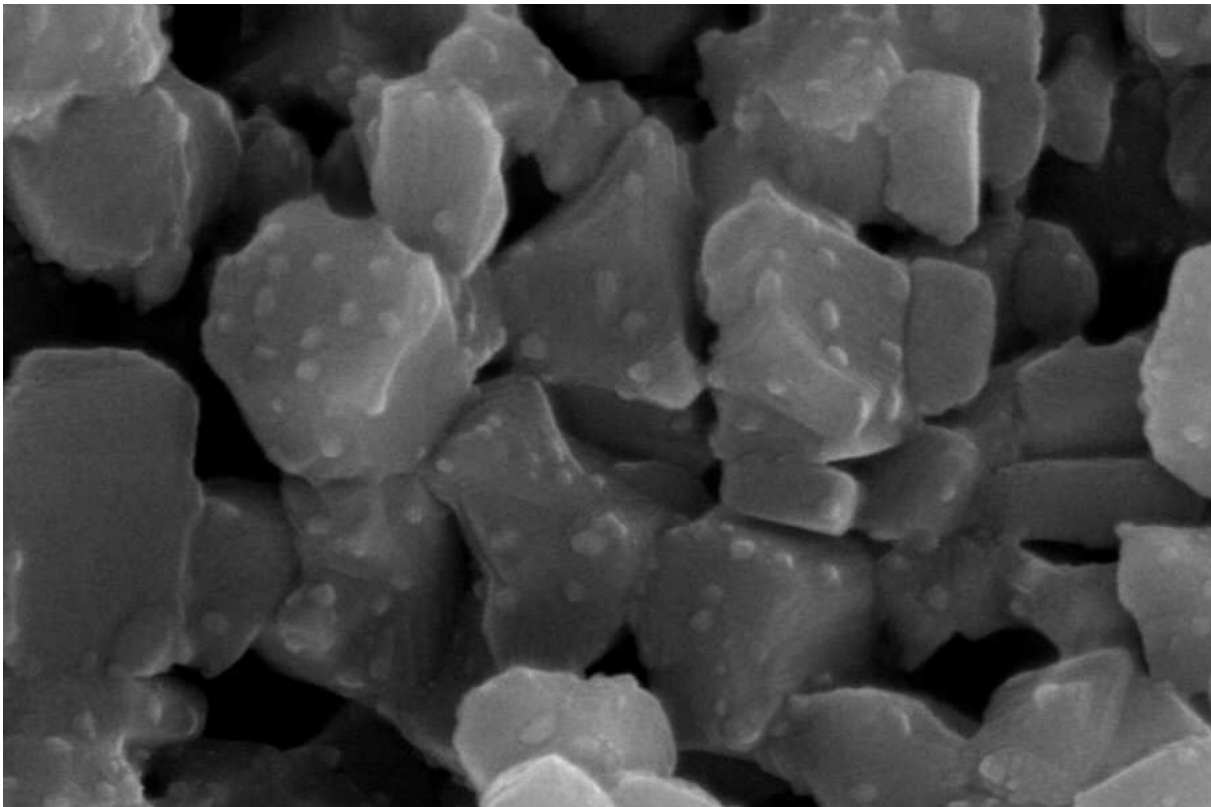
도면3b



도면4a



도면4b



도면5

