

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0103894

(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/46 (2006.01) *C01B 21/06* (2006.01)*C07C 211/50* (2006.01) *C07D 493/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)*C01B 21/06* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0080598

(22) 출원일자 2022년06월30일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020210191938 2021년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)

양희정

경기도 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 102동 202호 (망포동, 늘푸른 벽산아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

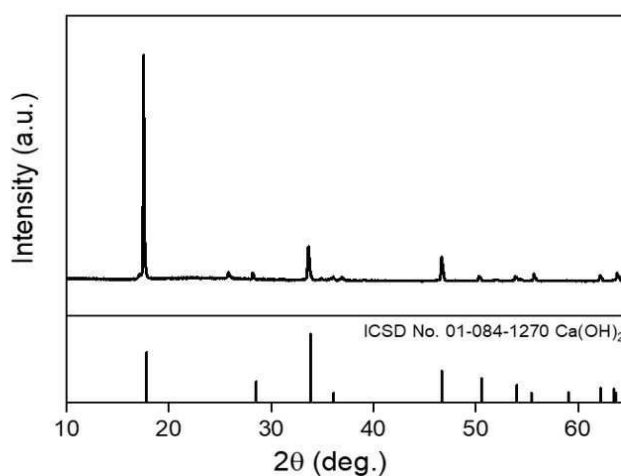
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 단사정계 루테튬 산화물 촉매 및 이를 이용하는 질산염으로부터 암모니아 제조 방법

(57) 요약

본원은 루테튬 산화물 촉매 및 이를 이용하여 질산염으로부터 암모니아를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 211/50 (2013.01)

C07D 493/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711150505
과제번호	2021-JDH-2-SB1-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성(R&D)
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166779
과제번호	2019R1A2C1003666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고반응성 전구체 기반 친환경 저에너지 고체 화학 반응의 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로서 표시되는 단사정계 루테튬 산화물을 포함하는, 촉매로서,

질소 산화물의 수소화 반응을 통한 암모니아 제조에 사용되는, 촉매:

[화학식 I]

H_xRuO_2 ;

상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단사정계 루테튬 산화물은 X 선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단사정계 루테튬 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조인 것인, 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$ 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고,

베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인, 촉매.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 및 질산염에 수소 기체를 공급하여 수소화 반응시킴으로써 암모니아를 수득하는 것을 포함하는, 암모니아 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 질산염은 금속 질산염인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 질산염의 농도는 0.1 M 내지 5 M인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
상기 질산염 100 중량부에 대하여 상기 촉매는 0.1 중량부 내지 10 중량부인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,
상기 수소 기체의 공급 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,
상기 수소 기체의 공급 압력은 0.5 MPa 내지 1.5 MPa인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,
상기 수소화 반응은 20℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서,
상기 질산염의 전환율은 40% 이상인 것인, 암모니아 제조 방법.

청구항 14

제 6 항에 있어서,

상기 수소화 반응 후의 혼합물에 무기산을 첨가하여 암모늄염을 수득하는 것을 추가 포함하는, 암모니아 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 단사정계 루테튬 산화물 촉매 및 이를 이용하여 질산염으로부터 암모니아를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 암모니아는 농약, 의약, 정밀화학, 폭약 등 질소를 함유한 화합물에 질소 공급원으로 사용되는 원천 소재이며, 반도체, 전자재료 세척 공정 또는 강판의 산세 공정 등에 널리 사용되는 질산을 제조하는데 필요한 원료이기도 하다. 현재, 암모니아는 1920년 대에 하버(Haber)와 보쉬(Bosch)가 개발한 공정에 기초하여 제조되고 있으며, 수소 및 질소를 철 기반 촉매 상에서 약 450℃ 및 20 MPa의 조건에서 반응시켜 수득된다. 하버-보쉬 공정은 고온 및 고압의 조건이 필요하기 때문에, 높은 운영 비용을 필요로 하는 에너지 집약적 공정이다. 또한, 수증기를 이용한 석탄 또는 메탄의 개질(reforming) 반응을 통하여 암모니아 제조에 필요한 수소를 수득하기 때문에, 화석 연료에 대한 의존성이 높으며, 이로 인하여 제조 과정에서 온실 가스인 이산화탄소를 다량 배출한다.

[0003] 한편, 질소 산화물(NO_x)로부터 암모니아를 제조하는 공정은 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정에 비교하여 훨씬 적은 에너지로 제조가 가능하다. 일례로서, 질산염(nitrate; NO_3^-) 이온의 수소화 반응은 발열 및 자발적 반응($\Delta H < 0$ 및 $\Delta G < 0$)으로서, 질소 또는 암모니아로의 전환이 용이하다. 질소 산화물은 각종 폐기물 용액 또는 연소 공정에서 발생하는 부생 기체에 섞여 존재하고, 인체에 유해하며 환경에 나쁜 영향을 끼치기 때문에, 무해한 질소, 산소 또는 물로 전환시켜 배출해야만 한다. 폐기물 또는 부생 가스에 존재하는 질소 산화물을 암모니아와 같은 부가가치가 있는 생성물로 변환하는 것은 환경적 및 경제적 측면 모두에서 매우 중요하다. 따라서, 질소 산화물을 촉매를 이용해서 암모니아로 전환하는 것은 전지구적 질소 순환의 불균형을 복원하는 해법을 제공함과 동시에 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정에 대한 지속 가능한 대안을 제공한다.

[0004] 이러한 맥락에서, 질산염 이온을 전기화학 촉매 환원 반응을 통해서 암모니아로 전환하는 연구가 최근 급증하고 있다. 이러한 전기 환원 방법은 강력한 대안이지만, 낮은 암모니아 생성 속도 및 수소 발생 반응과 같은 부수적인 반응으로 인하여 산업체에서 사용할 수준의 대량 생산 기술에는 아직 못 미치고 있는 실정이다. 따라서, 질소 산화물로부터 경제적이고 효율적으로 암모니아를 제조할 수 있는 공정을 구현하기 위하여, 양산 수준으로 제조가 가능하며 암모니아 생성 수율 및 선택도가 높은 수소화 화학 촉매의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 등록특허공보 제6675619호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 단사정계 루테튬 산화물 촉매 및 이를 이용하여 질산염으로부터 암모니아를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은 하기 화학식 I로서 표시되는 단사정계 루테튬 산화물을 포함하는, 촉매로서, 질소 산화물의 수소화 반응을 통한 암모니아 제조에 사용되는, 촉매를 제공한다:

[0009] [화학식 I]

[0010] H_xRuO_2 ;

[0011] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

[0012] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 촉매 및 질산염에 수소 기체를 공급하여 수소화 반응시킴으로써 암모니아를 수득하는 것을 포함하는, 암모니아 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원의 구현예들에 따른 촉매는, 반응 활성이 우수하고, 높은 수율로 암모니아를 제조할 수 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 촉매는, 산 또는 염기 조건에서 변하거나 분해되지 않으며, 장기간의 수소화 반응에 사용할 수 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 촉매는, 강한 화학적 내성을 보유하여, 루테튬이 녹거나 구조가 붕괴되는 현상을 줄일 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 촉매는, 틸새 수소를 포함하여, 수소화 반응에서 루테튬 금속으로 환원되는 반응을 방지할 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 촉매는, 수소화 반응의 생성물인 암모니아와 쉽게 분리되어 재사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은, 본원의 실시예 1에 있어서, 1차 침전물의 X-선 분말 회절 분석 그래프이다.

도 2는, 본원의 실시예 1에 있어서, 2차 침전물 (황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄))의 X-선 분말 회절 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

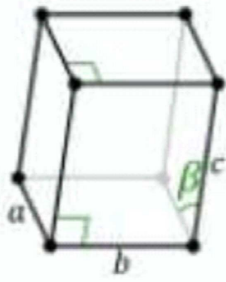
[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0026] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0028] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되는 단사정계 루테튬 산화물을 포함하는, 촉매로서, 질소 산화물의 수소화 반응을 통한 암모니아 제조에 사용되는, 촉매를 제공한다:
- [0031] [화학식 I]
- [0032] H_xRuO_2 ;
- [0033] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 약 0.1 내지 약 3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 I에서, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4이면, 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 I에서 x가 0이면, 정방정계 금홍석 (rutile) 구조의 루테튬 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테튬 산화물 (H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테튬 산화물 (RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물은 X 선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 결정되는 입사각 (2θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° , 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 하기 도면과 같이 나타낼 수 있으며, 격자 상수 a 내지 c, 및 모서리 사이의 각도는 하기와 같이 정의될 수 있다:



[0040]

[0041]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$, 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c는 각각 독립적으로, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 또는 약 $5.35 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 b는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.2 \text{ \AA}$ 또는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.1 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116° 또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[0042]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044]

본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 촉매 및 질산염에 수소 기체를 공급하여 수소화 반응시킴으로써 암모니아를 수득하는 것을 포함하는, 암모니아 제조 방법을 제공한다.

[0045]

본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0046]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 제조 방법은 상기 촉매 및 상기 질산염을 포함하는 수용액에 수소 기체를 공급하여 수소화 반응시킴으로써 암모니아를 수득하는 것일 수 있다.

[0047]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염은 금속 질산염인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 전이금속에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 Ca, Na, K, Mg, Zn, 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 질산염은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 질산염은 금속 질산염 수화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 질산염은 수용액 상태에서 금속 양이온 및 질소 산화물 음이온으로 존재하는 것일 수 있으며, 상기 질소 산화물 음이온은 NO_3^- 또는 NO_2^- 일 수 있다.

[0048]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 농도는 약 0.1 M 내지 0.5 M 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 농도는 상기 수용액 상에서의 농도를 의미하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M , 약 0.1 M 내지 약 4 M , 약 0.1 M 내지 약 3 M , 약 0.5 M 내지 약 5 M , 약 0.5 M 내지 약 4 M , 약 1 M 내지 약 3 M , 약 1 M 내지 약 5 M , 약 1 M 내지 약 4 M , 또는 약 1 M 내지 약 3 M 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우 상기 암모니아의 생성 속도가 느려지고, 상기 질산염의 농도가 약 5 M 초과인 경우 상기 반응 후 수용액 속에 존재하는 암모니아의 용해도로 인하여 암모니아의 생성량이 감소할 수 있다.

[0049]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염 100 중량부에 대하여 상기 촉매는 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염 100 중량부에 대하여

상기 촉매는 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 2 중량부 내지 약 10 중량부, 약 2 중량부 내지 약 9 중량부, 약 2 중량부 내지 약 8 중량부, 약 2 중량부 내지 약 7 중량부, 약 2 중량부 내지 약 6 중량부, 약 3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 3 중량부 내지 약 9 중량부, 약 3 중량부 내지 약 8 중량부, 약 3 중량부 내지 약 7 중량부, 또는 약 3 중량부 내지 약 6 중량부인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 0.1 중량부 미만인 경우 상기 수소화 반응의 반응 시간이 길어지거나 및/또는 반응이 완결되지 않을 수 있고, 상기 질산염 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 10 중량부 초과인 경우 상기 수소화 반응의 부산물이 생성되어 최종 생성물의 선택도가 떨어질 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 제조 방법은 상기 촉매 및 상기 질산염을 포함하는 수용액을 수열 반응기에 넣고, 상기 수열 반응기에 상기 수소 기체를 공급하여 수소화 반응시킴으로써 암모니아를 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 기체의 공급 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 2 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 1.5 MPa, 약 0.5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.5 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.5 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.5 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.5 MPa 내지 약 2 MPa, 또는 약 0.5 MPa 내지 약 1.5 MPa인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 기체의 공급 압력은 약 0.5 MPa 내지 약 1.5 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 기체의 공급 압력은 약 1 MPa 인 것이 가장 바람직하다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응은 약 20℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응은 약 20℃ 내지 약 200℃, 약 20℃ 내지 약 180℃, 약 20℃ 내지 약 160℃, 약 20℃ 내지 약 140℃, 약 20℃ 내지 약 120℃, 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 40℃ 내지 약 200℃, 약 40℃ 내지 약 180℃, 약 40℃ 내지 약 160℃, 약 40℃ 내지 약 140℃, 약 40℃ 내지 약 120℃, 약 40℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 200℃, 약 60℃ 내지 약 180℃, 약 60℃ 내지 약 160℃, 약 60℃ 내지 약 140℃, 약 60℃ 내지 약 120℃ 또는 약 60℃ 내지 약 100℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 전환율은 약 40% 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산염의 전환율은 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 40% 내지 약 90%, 약 40% 내지 약 80%, 약 40% 내지 약 70%, 약 40% 내지 약 60%, 약 40% 내지 약 50%, 약 50% 내지 약 90%, 약 50% 내지 약 80%, 약 50% 내지 약 70%, 약 50% 내지 약 60%, 약 60% 내지 약 90%, 약 60% 내지 약 80%, 약 60% 내지 약 70%, 약 70% 내지 약 90%, 약 70% 내지 약 80% 또는 약 80% 내지 약 90%인 것일 수 있다. 여기서, 전환율은 수소화 반응 후 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 남아있는 NO_3^- 또는 NO_2^- 를 측정하여 계산한 질산염의 전환율을 의미한다. 즉, 상기 전환율은 질산염이 암모늄 이온으로 전환된 비율을 나타내는 것이므로, 본원의 구현예들에 따라 질산염으로부터 암모늄 이온으로 전환되는 효과를 정량적으로 나타내는 수치일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 제조 방법은 상기 수소화 반응 후 상기 촉매를 분리하는 것을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 제조 방법은 상기 수소화 반응 후 상기 촉매 및 상기 금속 질산염에 의해 발생하는 금속 수산화물을 포함하는 침전물을 분리하는 것을 추가 포함할 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아 제조 방법은 상기 수소화 반응 후의 혼합물에 무기산을 첨가하여 암모늄염을 수득하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서 상기 무기산은 황산, 질산, 또는 아세트산일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모늄염은 황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 질산암모늄 (NH_4NO_3) 또는 아세트산암모늄 ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$)일 수 있으며, 상기 암모늄염은 상기 무기산의 종류에 따라 달라지는 것일 수 있다. 여기서, 추가적으로 무기산을 첨가하여 수득되는 상기 암모늄염의 무게를 통하여 암모늄이온의 수득률을 계산할 수 있으나, 이는 질산염으로부터 암모늄 이온을 생성한 후에 실제 암모늄 이온의 분리 및 사용을 위한 암모늄염을 수득하는 과정에서 실험적으로 확인되는 부가적인 수치일 수 있다.

[0057] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0059] [실시예]

[0060] <실시예 1>

[0061] H_xRuO_2 를 촉매로써 사용하여 질소 산화물의 수소화 반응을 수행하였다. 10 mL의 파이렉스(pyrex) 유리 용기에 H_xRuO_2 10 mg, 질산칼슘 ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 0.236 g (1 mmol) 및 증류수 2 mL을 마그네틱 바(magnetic bar)와 함께 넣고, 상기 유리 용기를 수열 반응기 내부에서 반응시켰다. 수열 반응기 내부는 수소로 3 회 환기하여 산소를 제거한 후 1.0 MPa(10 bar)의 수소 압력으로 충전하였다. 그 후, 100℃의 온도에서 600 rpm으로 교반하여 1 시간 동안 수소화 반응을 진행한 후, 반응기를 상온으로 냉각하고 원심분리기(centrifuge)를 이용하여 1 차 침전물을 분리하였다. 이때, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 및 NO_2^- 의 양을 확인하였으며, 이로부터 암모니아 (암모늄 이온) 전환율(%)을 계산한 결과 99.5%의 전환율을 확인하였다. 이어서, 암모니아 성분이 녹아 있는 상등액에 황산을 첨가하여 황산암모늄 형태를 생성한 후, 2 차 용매로서 아세톤을 첨가하여 용해도 차이를 이용해 황산암모늄(2 차 침전물)을 석출하였다. 반응 후 1 차 침전물 및 석출된 황산암모늄의 용매를 건조한 후, 각각 X-선 회절 분석으로 구조를 분석하였다. 1 차 침전물은 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)과 단사 정계 루테늄 산화물(H_xRuO_2)이고, 황산암모늄은 $(NH_4)_2SO_4$ 결정 구조를 갖는 것을 확인하였다. 생성된 황산암모늄의 양은 0.098 g이고, 질산칼슘 기준으로 계산한 수득률은 74.2%이다.

[0062] <실시예 2>

[0063] 2.0 MPa(20 bar)의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 $Ca(OH)_2$ 와 H_xRuO_2 이고, 황산 암모늄은 $(NH_4)_2SO_4$ 결정상을 갖는 것을 확인하였다. 생성된 황산암모늄의 양은 0.114 g이고, 질산칼슘 기준으로 계산한 수득률은 86.4%이다.

[0064] <실시예 3>

[0065] 0.5 MPa(5 bar)의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 $Ca(OH)_2$ 와 H_xRuO_2 이었다. 또한, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 및 NO_2^- 의 양을 확인한 결과, 질산칼슘의 전환율은 44.4%이었다. 상등액을 황산 용액으로 처리하고, 2 차 용매로서 아세톤을 첨가하여 용해도 차이를 이용해 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과 $CaSO_4$ 의 결정상을 갖는 것을 확인하였다. 이와 같이, 질산염($Ca(NO_3)_2$)의 수소화 반응 시 암모니아 전환율이 약 50% 미만으로 낮은 경우, 미반응 $Ca(NO_3)_2$ 가 용액에 여전히 녹아 있어 Ca^{2+} 이온의 $Ca(OH)_2$ 로의 침전이 적게 일어난다. 따라서, 황산을 첨가하였을 때, Ca^{2+} 이온과 황산이 반응하여 $CaSO_4$ 가 생성된다. 2 차 침전물은 $(NH_4)_2SO_4$ 및 $CaSO_4$ 를 모두 포함하지만, X-선 회절 측정시 $CaSO_4$ 피크에 의하여 $(NH_4)_2SO_4$ 의 피크가 가려지게 된다. 즉, 실시예 3에서는 암모니아를 합성하였으나 황산암모늄의 생성량을 정량적으로 확인하는 것이 어려울 뿐이다. 반응 압력이 낮은 경우 반응 시간을 충분히 늘리면 암모니아 전환율은 증가할 수 있다.

[0066] <실시예 4>

[0067] 질산칼슘 0.118 g (0.5 mmol)을 사용하여 30 분 동안 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 방법을 통하여 결정상을 분석한 결과, 1 차 침전물은 $Ca(OH)_2$ 와 H_xRuO_2 이고, 황산암모늄은 $(NH_4)_2SO_4$ 결정상을 갖는 것을 확인하였다. 생성된 황산암모늄의 양은 0.058 g이고, 질산칼슘 기준으로 계산한 수득률은 87.8%이다.

[0068] <실시예 5>

[0069] 증류수 4 mL를 넣어주고, 60℃에서 4 시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수

소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_xRuO_2 이었다. 또한, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 또는 NO_2^- 의 양을 확인한 결과, 질산칼슘의 전환율은 99.5%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리해준 후 2 차 용매로서 아세톤을 첨가하여 침전물을 수득하고, X-선 회절 분석을 수행한 결과, 황산 암모늄은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 결정상을 갖는 것을 확인하였다. 생성된 황산암모늄의 양은 0.106 g이고, 질산칼슘 기준으로 계산한 수득률은 80.2%이다.

<실시예 6>

80℃에서 1.5 시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_xRuO_2 이었고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 또는 NO_2^- 의 양을 확인한 결과, 질산칼슘의 전환율은 99.6%이었다. 황산 암모늄은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 결정상을 갖는 것을 확인하였다. 생성된 황산암모늄의 양은 0.102 g이고, 질산칼슘 기준으로 계산한 수득률은 77.2%이다.

<실시예 7>

금속 질산염으로서 질산아연 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.297 g (1 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 ZnO 와 H_xRuO_2 이고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 및 NO_2^- 의 양을 확인한 결과, 질산아연의 전환율은 49.4%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리하고, 2차 용매를 첨가하여 용해도 차이로 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과 ZnSO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결정상이 혼재되어 있는 것을 확인하였다. 이는, 금속 질산염으로서 질산아연 사용하는 경우, 질산칼슘보다 반응이 느리게 진행되는 것을 의미한다. 2 차 침전물로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이외에 ZnSO_4 이 생성되어, 2 차 침전물의 무게 측정 및 XRD 분석으로는 암모니아의 수득률을 확인하는 것은 어려우나, 자외선 가시광선 분광법(Ultraviolet-visible spectroscopy; UV-vis)으로서 상기 질산아연의 전환율을 확인할 수 있다.

<실시예 8>

금속 질산염으로서 질산나트륨 (NaNO_3) 0.170 g (2 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 H_xRuO_2 이고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 잔존하는 NO_3^- 및 NO_2^- 의 양을 확인한 결과, 질산나트륨의 전환율은 99.9%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리하고 2차 용매를 첨가하여 용해도 차이로 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과, Na_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결정상이 혼재되어 있는 것을 확인하였다. 금속 질산염으로서 질산나트륨을 사용하는 경우, 생성된 NaOH 는 침전되지 않고 물에 용해된 상태로 존재하며, 이를 황산용액으로 처리하여 Na_2SO_4 가 수득될 수 있다. 즉, 상기 질산나트륨의 전환율은 UV-vis 분광법을 통하여 확인할 수 있다.

<실시예 9>

0.5 MPa의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 H_xRuO_2 였고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액을 확인한 결과, 질산나트륨의 전환율은 93.7%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리하고, 2차 용매를 첨가하여 용해도 차이로 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과, Na_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결정상이 혼재되어 있는 것을 확인하였다.

<실시예 10>

20℃에서 10 시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 1 차 침전물은 H_xRuO_2 였고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액을 확인한 결과, 질산나트륨의 전환율은 94.0%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리하고, 2 차 용매를 첨가하여 용해도 차이로 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과 Na_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결정상이 혼재되어 있는 것을 확인하였다.

[0080] <실시예 11>

[0081] 금속 아질산염으로서 아질산나트륨 (NaNO_2) 0.138 g (2 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. X-선 회절 분석 결과, 1 차 침전물은 H_xRuO_2 였고, 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액을 확인한 결과, 아질산나트륨의 전환율은 86.8%이었다. 상등액을 황산용액으로 처리하고 2 차 용매를 첨가하여 용해도 차이로 2 차 침전물을 수득한 후 X-선 회절 분석을 수행한 결과, Na_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결정상이 혼재되어 있는 것을 확인하였다. 금속 질산염으로서 아질산나트륨을 사용하는 경우, 질산나트륨을 사용하는 경우와 마찬가지로 생성된 NaOH 는 침전되지 않고 물에 용해된 상태로 존재하며, 이를 황산용액으로 처리하여 Na_2SO_4 가 수득될 수 있다. 상기 아질산나트륨의 전환율은 UV-vis 분광법을 통하여 확인할 수 있다.

[0082] 수소화 반응 실험 결과

표 1

실시예	질산염/아질산염	농도 [M] ^a	NO_x [mmol]	P_{H_2} [MPa]	온도 [°C]	시간 [h]	NO_3^- [%]	NO_2^- [%]	전환율 [%] ^b	NH_4^+ 수득물 [%] ^c
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.0	2.0	1.0	100	1	0.38	0.1	99.5	74.2
2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.0	2.0	2.0	100	1	0.54	0.13	99.3	86.4
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.0	2.0	0.5	100	1	55.3	0.32	44.4	-
4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5	1.0	1.0	100	0.5	0.39	0.01	99.6	87.8
5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5	2.0	1.0	60	4	0.53	0.12	99.4	80.2
6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5	2.0	1.0	80	1.5	3.65	0.32	96.0	77.2
7	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0	2.0	1.0	100	1	50.8	0.4	49.4	-
8	NaNO_3	1.0	2.0	1.0	100	1	0.70	0.22	99.9	-
9	NaNO_3	1.0	2.0	0.5	100	1	6.26	0.31	93.7	-
10	NaNO_3	1.0	2.0	0.5	20	10	6.02	1.36	94.0	-
11	NaNO_2	1.0	2.0	1.0	100	1	-	13.3	86.8	-

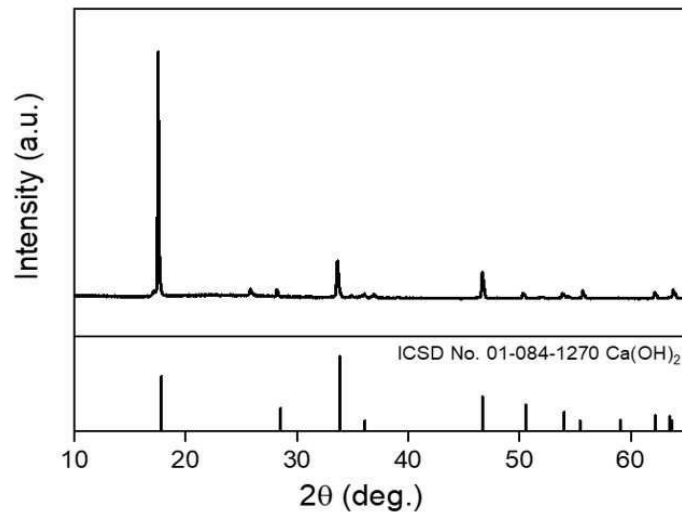
[0084] 상기 표 1은, 단사정계 루테튬 산화물(H_xRuO_2) 촉매 하에서 금속 질산염 (실시예 1 내지 10) 또는 금속 아질산염 (실시예 11)을 사용하여 반응한 수소화 반응을 통하여 암모늄염으로 변환하는 촉매 활성도를 나타낸 것이다. 농도 [M]^a는 수소화 반응 전 질산염/아질산염에 포함된 NO_x 의 농도이고, 전환율 [%]^b은 수소화 반응 후 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 상등액에 남아있는 NO_3^- 또는 NO_2^- 을 측정하여 계산한 질산염의 전환율이고, NH_4^+ 수득률 [%]^c는 수득한 황산암모늄의 무게를 통하여 계산한 질산염의 수득률이다.

[0086] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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 수도 있다.

[0087] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

