

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/257923 A1

2024년 12월 19일 (19.12.2024) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/74 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 32/162 (2017.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/008347

(22) 국제출원일:

2023년 6월 16일 (16.06.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전광역시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 조강희 (CHO, Kanghee); 34195 대전광역시 유성구 동서대로 725, 1205-1401, Daejeon (KR). 윤형철

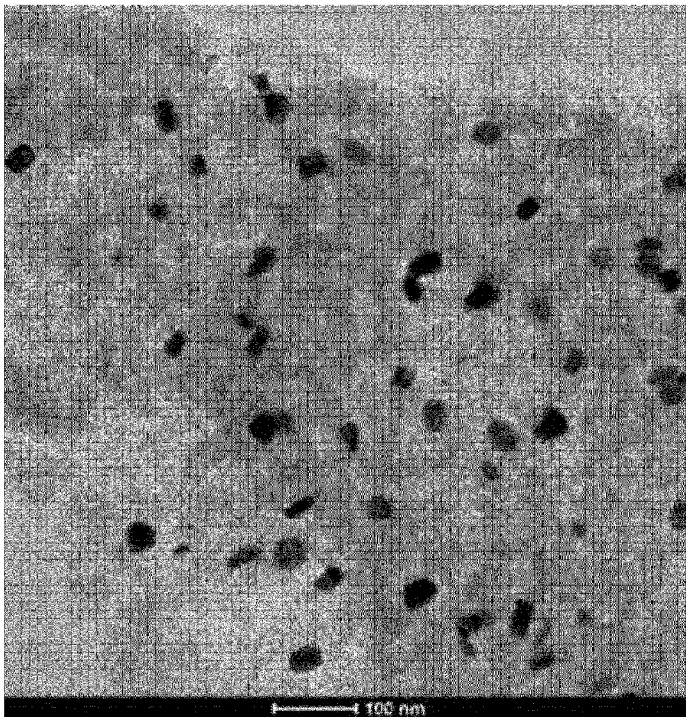
(YOON, Hyung-chul); 34071 대전광역시 유성구 지족로 343, 204-503, Daejeon (KR). 김선형 (KIM, Sun Hyung); 34191 대전광역시 유성구 봉명로 94, 707-1502, Daejeon (KR). 주형국 (JU, Hyung Kuk); 54828 전라북도 전주시 덕진구 붓대3길 29, 131-103, Jeollabuk-do (KR). 범희태 (BEUM, Hee-tae); 34023 대전광역시 유성구 배울2로 42, 503-1301, Daejeon (KR). 전상구 (JEON, Sang-goo); 34200 대전광역시 유성구 상대남로 26, 912-102, Daejeon (KR). 이기봉 (LEE, Ki Bong); 02828 서울특별시 성북구 북악산로 844, 110-1203, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: CARBON-BASED CATALYST, FOR AMMONIA SYNTHESIS, WHICH EXHIBITS HIGH ACTIVITY UNDER LOW-PRESSURE AND LOW-TEMPERATURE CONDITIONS, AND AMMONIA SYNTHESIS METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 저압, 저온 조건에서 높은 활성을 보이는 암모니아 합성용 탄소계 촉매 및 이를 이용한 암모니아의 합성 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a promoter-containing catalyst for ammonia synthesis, and an ammonia synthesis method using same. According to the catalyst material of the present invention, and the method for preparing same, ammonia can be highly-efficiently synthesized at a lower temperature and pressure than in the conventional commercial Haber-Bosch process, and thus the present invention has the benefits of significantly reducing the process energy consumption and carbon dioxide emissions.

(57) 요약서: 본 발명은 조촉매를 포함하는 암모니아 합성용 촉매 및 이를 이용한 암모니아의 합성 방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 소재 및 이를 제조하는 방법에 따르면, 기존 상용 하버-보슈 공정에 비해 낮은 온도, 압력에서 암모니아를 고효율로 합성할 수 있어, 공정 에너지 소비량, 이산화탄소 배출량을 크게 낮출 수 있는 효과가 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2024/257923 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 저압, 저온 조건에서 높은 활성을 보이는 암모니아 합성용 탄소계 촉매 및 이를 이용한 암모니아의 합성 방법 기술분야

[1] 본 발명은 저압, 저온 조건에서 높은 활성을 보이는 암모니아 합성용 탄소계 촉매 및 이를 이용한 암모니아의 합성 방법에 관한 것이다.

[2]

### 배경기술

[3] 암모니아는 질소와 산소로 이루어진 화합물로, 분자식은  $\text{NH}_3$ 이고 상온에서 자극적인 냄새가 나는 기체상태로 존재한다. 대기 중에 소량이 포함되어 있으며, 천연수에도 미량 함유되어 있고, 토양 중에도 세균의 질소 유기물을 분해하는 과정에서 생성되어 존재할 수 있다. 암모니아는 각종 화학공업의 원료, 암모니아수의 제조, 그리고 이온성 물질에 대한 용매로 사용된다.

[4] 암모니아를 생산하는 가장 일반적인 방법은 수소와 질소로부터 합성하는 하버-보슈 공정으로 철 또는 루테튬 촉매의 존재 하에 고압(200기압 이상), 고온(400~500°C)에서 수행된다. 이러한 반응은 약 30 GJ/ton  $\text{NH}_3$ 의 막대한 양의 에너지를 소모하고 있으며, 이러한 에너지의 공급을 위해 사용되는 화석연료로 인해 1.8 ton  $\text{CO}_2$ /ton  $\text{NH}_3$ 에 해당하는 다량의 온실가스를 배출하는 문제점을 갖는다. 또한 촉매 표면에 질소와 수소 분자가 경쟁적으로 촉매 표면에 흡착하려는 특성에 의해 촉매 활성이 저해될 수 있으며 반응물 중 질소는 삼중 결합의 매우 안정적인 구조를 가지므로 촉매 반응을 통한 암모니아 합성률은 일반적으로 20%에 불과하다.

[5] 또한, 수소 경제 사회 이행을 위해 정부가 2040년 목표로 한 수소 공급량(526만 톤/년)을 충족하고자 2030년 이후부터 그린수소 목표 공급량의 최소 10~50%를 해외에서 값 싸게 조달하는 계획을 세우고 있는데, 그린수소를 장거리 운송하기 위해 가압, 액화시킬 경우 여전히 에너지 밀도가 낮으며, 운송 중 수소 손실과 에너지 소모가 높아 가격 경쟁력 확보가 어려운 문제가 있다. 반면 암모니아는 수소 저장 밀도가 높고 쉽게 액화가 가능하여 가장 적합한 수소 저장, 운송 매개체로 평가되고 있어, 해외 그린 수소를 암모니아로 전환하여 저장운송하는 기술이 필요하다.

[6] 이에, 그동안 많은 기술 개발과 하버-보슈 공정의 최적화를 통해 에너지 소비량을 이론값에 근접한 28 GJ/ton  $\text{NH}_3$  수준까지 줄였다. 그러나, 생산 단가 절감을 위해 암모니아 합성 시 필요한 에너지를 더욱 절감하고, 기존 상용 촉매들은 고온, 고압 조건에서 작동되도록 설계되어 있어 우리가 원하는 저압, 저온 조건에서는 암모니아 합성 성능이 매우 낮기 때문에, 기존 공정 조건(400~500°C 200기압 이

상)보다 훨씬 더 낮은 압력(100기압 이하), 온도(400°C이하)에서 암모니아 합성이 충분히 가능한 획기적인 촉매를 반드시 개발하여 사용해야 하는 실정이다.

[7]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 기존 암모니아를 생산하는 하버-보슈 공정에 비해서, 더 낮은 압력(100기압 미만), 더 낮은 온도(400°C)에서 기존 상용 암모니아 합성 촉매들보다 훨씬 높은 암모니아 합성률을 보이는 신규 촉매 소재 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[9]

### 과제 해결 수단

[10] 본 발명은 제1금속 촉매가 담지된 탄소계 지지체; 및 상기 제1금속 촉매가 담지된 탄소계 지지체에 제2금속 조촉매가 추가적으로 담지된 암모니아 합성용 촉매를 제공한다.

[11] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매에 있어서, 상기 탄소계 지지체는 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 바이오차, 활성탄, 활성탄소섬유, 카본나노튜브 및 케천블랙등으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 탄소계 지지체에 질소 또는 산소가 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 10 질량% 포함될 수 있다.

[12] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매에 있어서, 상기 제1금속은 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 오스뮴(Os)등으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 제1금속 촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함될 수 있다.

[13] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매에 있어서, 상기 제2금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 제2금속 조촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 0.1 내지 3 mmol/g 포함될 수 있다.

[14] 본 발명은 상기 암모니아 합성용 촉매를 사용하여 300 내지 500°C의 온도 및 10 내지 100 기압에서 암모니아를 합성하는 방법을 제공한다.

[15] 본 발명은 (a) 탄소계 지지체에 제1금속 촉매 및 제2금속 조촉매를 담지하는 단계; 및 (b) 상기 탄소계 지지체를 산처리하는 단계를 포함하는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[16] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 탄소계 지지체는 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 바이오차, 활성탄, 활성탄소섬유, 카본나노튜브 및 케천블랙등으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[17] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 제1금속은 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 오스뮴(Os) 등으로 이루어지는 군으로부터

선택될 수 있고, 상기 제1금속 촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함될 수 있다.

[18] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 제2금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 제2금속 조촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 0.1 내지 3 mmol/g 포함될 수 있다.

[19] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 상기 산처리는 20 내지 100°C에서 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산을 이용하는 것일 수 있다.

[20]

### 발명의 효과

[21] 본 발명의 촉매 소재 및 이를 제조하는 방법에 따르면, 기존 상용 하버-보슈 공정에 비해 낮은 온도, 압력에서 암모니아를 고효율로 합성할 수 있어, 공정 에너지 소비량, 이산화탄소 배출량을 크게 낮출 수 있는 효과가 있다.

[22]

### 도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 암모니아 합성용 촉매의 TEM 이미지이다.

[24] 도 2는 본 발명의 실시예 5에 따른 암모니아 합성용 촉매의 XRD 그래프이다.

[25]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 암모니아 합성용 촉매를 상세히 설명한다.

[27] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[28] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.

[29] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[30] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[31] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한

정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

- [32] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [33]
- [34] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매는 제1금속 촉매가 담지된 탄소계 지지체; 및 상기 제1금속 촉매가 담지된 지지체에 제2금속 조촉매가 추가적으로 담지된 것을 특징으로 한다.
- [35]
- [36] 일 구체예에 있어, 상기 탄소계 지지체는 1차원 탄소계 물질 또는 그 밖의 탄소계 물질을 포함할 수 있고, 바람직하게는 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 천연 식물에서 유래된 바이오차(biochar), 활성탄, 활성탄소섬유, 카본나노튜브 및 케천블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는 질소가 함유된 카본블랙, 카본블랙 또는 카본나노튜브를 포함할 수 있다.
- [37] 보다 구체적으로, 상기 1차원 탄소계 물질은 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀 나노리본(graphene nanoribbon, GNR), 탄소나노섬유(carbon nanofiber) 및 탄소나노와이어(carbon nanowire)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotube, SWNT) 또는 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MWNT) 일 수 있으며, 바람직하게는 1차원 탄소계 물질로 다중벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 등의 탄소나노튜브에 비해 기계적 강도가 우수하고, 인장의 반복에 따른 구조 유지성이 우수하며, 인장 범위가 넓어 지지체로 사용되는데 장점이 있다.
- [38] 또한, 상기 1차원 탄소계 물질은 지름이 10 내지 200 nm 일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 150 nm 일 수 있으며, 길이가 10 내지 100  $\mu\text{m}$  일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 80  $\mu\text{m}$  일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [39] 상기 그 밖의 탄소계 물질은 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 바이오차, 활성탄, 활성탄소섬유 및 케천블랙으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [40] 상기 탄소계 지지체에 질소 또는 산소가 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 10 질량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 2 내지 9 질량% 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 질량% 포함될 수 있다.
- [41] 상기 탄소계 지지체를 사용함으로써 인하여, 탄소계 지지체의 비표면적이 커지기 때문에 금속 촉매를 작고 균일하게 고분산시켜 촉매 단가를 절감하고, 장시간 사용시 금속 촉매와 조촉매의 소결 현성을 방지할 수 있다. 또한, 탄소계 지지체의 높은 전기 전도도를 이용하여 질소 분자에 전자를 빠르게 공급해줌으로써 질소

해리 단계를 증진시키고, 해리된 질소 원자와 잘 결합하고 있어 수침 반응이 진행되어 암모니아가 생성되는 단계를 증진시킬 수 있는 장점이 있다.

[42]

[43] 일 구체예에 있어, 상기 제1금속의 비한정적인 예로 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo) 및 오스뮴(Os)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 들 수 있고, 바람직하게는 루테튬일 수 있다.

[44] 상기 제1금속 촉매는 지지체 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 2 내지 15 질량% 포함될 수 있고, 가장 바람직하게는 3 내지 8 질량% 포함될 수 있다.

[45] 상기 제1금속 촉매의 평균 입경은 0.1 내지 50 nm 일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 20 nm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 nm 일 수 있다. 상기 범위의 평균 입경을 제1금속 촉매가 가질 경우, 표면적에 노출되는 반응점이 증가하여 제1금속의 단위 질량당 합성 성능이 증가하고, 합성 성능이 증가하는 만큼 제1금속의 사용량을 줄여 촉매의 단가를 줄일 수 있는 장점이 있다.

[46]

[47] 일 구체예에 있어, 상기 제2금속은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속일 수 있고, 상기 제2금속의 비한정적인 예로 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 들 수 있고, 바람직하게는 바륨일 수 있다.

[48] 상기 제2금속 조촉매는 지지체 질량 대비 0.1 내지 3.0 mmol/g 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 mmol/g 포함될 수 있고, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 mmol/g 포함될 수 있다.

[49] 상기 제2금속 조촉매의 추가적인 담지로 인하여 암모니아 합성 반응의 반응물인 질소에 전자를 공급해줌으로써(Lewis base) 질소 결합력을 약하게 해주고 질소를 해리하는 단계(전체 반응의 속도 결정 단계)의 반응 속도를 빠르게 해주어 반응이 정방향으로 진행되게 하는 장점이 있다.

[50]

[51] 일 구체예에 있어, 상기 암모니아 합성용 촉매의 평균 입경은 1 내지 1,000  $\mu\text{m}$  일 수 있고, 바람직하게는 2 내지 900  $\mu\text{m}$  일 수 있고, 가장 바람직하게는 3 내지 800  $\mu\text{m}$  일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[52] 또한, 상기 암모니아 합성용 촉매의 BET 측정법을 통한 비표면적은 10 내지 2,000  $\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 1,500  $\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있고, 가장 바람직하게는 30 내지 1,000  $\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 상기 평균 입경 및 비표면적을 가지는 암모니아 합성용 촉매에 의하여 질소 분자가 촉매의 표면에 용이하게 흡착될 수 있는 장점이 있다.

[53]

- [54] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매를 사용하여 암모니아를 합성하는 방법은 300 내지 500°C의 온도에서 진행될 수 있고, 바람직하게는 350 내지 450°C의 온도에서 암모니아를 합성할 수 있다. 또한, 10 내지 100기압에서 진행될 수 있고, 바람직하게는 30 내지 80기압에서 암모니아를 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [55] 암모니아를 생산하는 가장 일반적인 방법은 수소와 질소로부터 합성하는 하버-보슈 공정으로 촉매의 존재 하에 고압(200기압 이상), 고온(400~500°C에서 수행된다. 이러한 반응은 막대한 양의 에너지를 소모하고 있으며, 다량의 온실가스를 배출하며, 촉매 표면에 질소와 수소 분자가 경쟁적으로 촉매 표면에 흡착하려는 특성에 의해 촉매 활성이 저해될 수 있으며 반응물 중 질소는 삼중 결합의 매우 안정적인 구조를 가지므로 촉매 반응을 통한 암모니아 합성률은 일반적으로 20%에 불과하다.
- [56] 그러나, 본 발명의 암모니아 합성용 촉매를 사용하여 암모니아를 합성하는 방법은 하버-보슈 공정에 비해서, 더 낮은 압력, 더 낮은 온도에서 기존 상용 암모니아 합성 촉매들보다 높은 암모니아 합성률을 보이기 때문에 공정 에너지 소비량, 이산화탄소 배출량을 크게 낮출 수 있는 효과가 있다.
- [57]
- [58] 본 발명의 암모니아 합성용 촉매의 제조방법은 (a) 탄소계 지지체에 제1금속 촉매 및 제2금속 조촉매를 담지하는 단계; 및 (b) 상기 탄소계 지지체를 산처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [59] 일 구체예에 있어, 상기 제1금속 촉매를 담지하는 방법은 제1금속 촉매 전구체를 적합한 용매(물, 알코올류, 아세톤, THF, DMF)에 용해 후, 단순 습윤 함침법(incipient wetness impregnation), 습윤 함침법(wetness impregnation)을 통해 지지체에 함침 후 용매를 건조하고 환원 처리하는 방법을 사용할 수 있고, 기상 증착법을 사용할 수 있으나, 일반적인 담지 방법이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [60] 일 구체예에 있어, 상기 제1금속 촉매를 담지하는 방법에 있어서, 상기 제1금속은 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo) 및 오스뮴(Os)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 루테튬일 수 있으며, 이 때 루테튬 촉매의 전구체로는 루테튬 금속, 산화루테튬( $\text{RuO}_2$ ; ruthenium oxide), 루테튬레드(ruthenium red), 루테튬 아세틸아세토네이트( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ; ruthenium acetylacetonate), 염화루테튬( $\text{RuCl}_3$ ; ruthenium chloride), 루테노센(Bis(cyclopentadienyl) ruthenium), 질산 니트로실 루테튬(ruthenium nitrosyl nitrate), 요오드화루테튬( $\text{RuI}_3$ ; ruthenium iodide), 트리루테튬 도데카카르보닐( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ; triruthenium dodecacarbonyl), 질산루테튬( $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ ; ruthenium nitrate) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한받지 않는다. 이 때, 상기 제1금속 촉매는 지지체 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 2 내지 15 질량% 포함될 수 있고, 가장 바람직하게는 3 내지 8 질량% 포함될 수 있다.

- [61] 일 구체예에 있어, 상기 제1금속 촉매를 담지하는 단계 전에, 제1금속 촉매를 추가적으로 전처리할 수 있다. 상기 전처리 단계는 질소, 아르곤, 헬륨 등의 비활성 기체나 암모니아 반응 합성 가스( $H_2+N_2$ ), 수소, 희석된 수소(balance gas: 질소, 아르곤, 수소 등의 비활성 기체), 일산화탄소, 희석된 일산화탄소(balance gas: 질소, 아르곤, 수소 등의 비활성 기체) 등의 환원 가스를 흘려주며 가열 소성하는 단계로, 가열 온도는 제1금속의 성분에 따라 다르지만, 250 내지 700°C로 가열하는 것이 바람직하다.
- [62]
- [63] 일 구체예에 있어, 제2금속 조촉매를 담지하는 방법은 제2금속 조촉매 전구체를 적합한 용매(물, 알코올류, acetone, THF, DMF)에 용해 후, 단순 습윤 함침법(incipient wetness impregnation), 습윤 함침법(wetness impregnation)을 통해 지지체에 함침 후 용매를 건조하고 환원 처리하는 방법을 사용할 수 있고, 기상 증착법을 사용할 수 있으나, 일반적인 담지 방법이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [64] 일 구체예에 있어, 상기 제2금속 조촉매를 담지하는 방법에 있어서, 상기 제2금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 바륨일 수 있으며, 이 때 바륨 조촉매 전구체로는 질산바륨( $Ba(NO_3)_2$ ; barium nitrate), 수산화바륨( $Ba(OH)_2$ ; barium hydroxide), 과염소산바륨( $Ba(ClO_4)_2$ ; barium perchlorate), 바륨이소프로폭사이드( $Ba(OCH(CH_3)_2)_2$ ; barium isopropoxide), 플루오르화바륨( $BaF_2$ ; barium fluoride), 산화바륨( $BaO$ ; barium oxide), 브롬화바륨( $BaBr_2$ ; barium bromide), 염화바륨( $BaCl_2$ ; barium chloride), 요오드화바륨( $BaI_2$ ; barium iodide), 아세트산바륨( $Ba(CH_3COO)_2$ ; barium acetate), 탄산바륨( $BaCO_3$ ; barium carbonate), 황산바륨( $BaSO_4$ ; barium sulfate) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한받지 않는다. 이 때, 상기 제2금속 조촉매는 지지체 질량 대비 0.1 내지 3.0 mmol/g 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 mmol/g 포함될 수 있고, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 mmol/g 포함될 수 있다.
- [65] 일 구체예에 있어, 상기 제2금속 조촉매를 담지하는 단계 전에, 제2금속 조촉매를 추가적으로 전처리할 수 있다. 상기 전처리 단계는 질소, 아르곤, 헬륨 등의 비활성 기체나 암모니아 반응 합성 가스( $H_2+N_2$ ), 수소, 희석된 수소(balance gas: 질소, 아르곤, 수소 등의 비활성 기체), 일산화탄소, 희석된 일산화탄소(balance gas: 질소, 아르곤, 수소 등의 비활성 기체) 등의 환원 가스를 흘려주며 가열 소성하는 단계로, 가열 온도는 제1금속의 성분에 따라 다르지만, 250 내지 700°C로 가열하는 것이 바람직하다.
- [66]
- [67] 일 구체예에 있어, 상기 (b) 단계에서의 산처리는 20 내지 100°C에서 강산을 이용할 수 있고, 바람직하게는 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산을 이용하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 강산의 농도는 0.05 내지 1.0 M

일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.9 M 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.8 M 일 수 있다. 상기 범위의 농도를 가지는 강산을 사용할 경우, 촉매 자체에 손상을 가하지 않으면서도 촉매 표면에 잔존하는 불순물을 제거할 수 있으며, 분산도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

[68]

[69] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[70]

[71] <실시예 1> 암모니아 합성용 촉매의 제조

[72] 0.27g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 3 mL의 물에 완전히 녹인 후 2g의 카본블랙을 첨가하여 슬러리를 제조한다. 상기 염화루테늄 및 카본블랙을 포함하는 슬러리를 상온 내지 50°C의 온도에서 공기 중에 20분 방치한 뒤, 0.54g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 2 mL의 증류수에 녹인 용액을 혼합한다. 그 후, 상온에서 20분 방치하고 100°C의 오븐에서 15시간 건조한 후, 0.6 M 황산 용액에서 산 처리하여 최종 촉매를 제조하였다.

[73]

[74] <실시예 2> 루테늄 함량이 9 wt%인 촉매의 제조

[75] 0.27 g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 대신하여 0.486g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[76]

[77] <실시예 3> 루테늄 함량이 3 wt%인 촉매의 제조

[78] 0.27 g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 대신하여 0.16g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 사용하였으며 0.54g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 대신하여 0.27g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[79]

[80] <실시예 4> 바륨 함량이 0.5 mmol/g인 촉매의 제조

[81] 0.54g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 대신하여 0.27g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[82]

[83] <실시예 5> 바륨 함량이 2.0 mmol/g인 촉매의 제조

[84] 0.54g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 대신하여 1.08g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[85]

[86] <실시예 6> 콩대 (Soybean stover)를 원료로 제조한 바이오차 (biochar)지지체 촉매의 제조

[87] 카본블랙을 대신하여 콩대로 제조된 바이오차를 지지체로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[88]

[89] <실시예 7> 질소가 첨가된 카본블랙 지지체 촉매의 제조

[90] 기존 카본블랙을 대신하여 질소가 2 wt% 도핑된 카본블랙을 지지체로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[91]

[92] <실시예 8> 지지체로 카본 나노튜브를 사용한 촉매의 제조

[93] 0.069g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 38% Ru)를 2 mL의 아세톤에 완전히 녹인 후 0.5g의 카본나노튜브를 첨가하여 슬러리를 제조한다. 상기 슬러리를 상온 내지 50°C의 온도에서 공기 중에 12시간 방치하여 용매를 제거한 후, 소성로로 옮겨 수소를 흘려주며 200°C에서 2시간 동안 열처리한다. 그 후, 질소 가스를 흘려주며 350°C로 승온한 후, 3시간 동안 열처리한다. 열처리가 끝난 분말에 0.14g의 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 2 mL의 증류수에 녹인 용액을 함침한 후 동일한 방법으로 공기 중에 노출시켜 용매를 제거한다. 상기 분말을 0.6 M 황산 용액에서 산 처리하여 최종 촉매를 제조하였다.

[94]

[95] <비교예 1> 루테늄을 포함하지 않는 촉매의 제조

[96] 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[97]

[98] <비교예 2> 바륨을 포함하지 않는 촉매의 제조

[99] 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[100]

[101] <비교예 3> 루테늄 함량이 2 wt%인 촉매의 제조

[102] 0.27 g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 대신하여 0.108g의 염화루테늄 전구체( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 37% Ru)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

[103]

[104] <비교예 4> 조촉매로 세슘을 포함하는 촉매의 제조

- [105] 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 대신하여 질산세슘( $\text{CsNO}_3$ )을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.
- [106]
- [107] <비교예 5> 조촉매로 칼륨을 포함하는 촉매의 제조
- [108] 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )을 대신하여 질산칼륨( $\text{KNO}_3$ )을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.
- [109]
- [110] <비교예 6> 지지체로  $\text{MgO}$ 를 사용한 촉매의 제조
- [111] 카본블랙을 대신하여  $\text{MgO}$  계열 지지체(실리카)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.
- [112]
- [113] <비교예 7> 지지체로  $\text{CeO}_2$ 를 사용한 촉매의 제조
- [114] 카본블랙을 대신하여  $\text{CeO}_2$  계열 지지체(세리아)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조한 암모니아 합성용 촉매와 동일한 제조방법으로 제조하였다.
- [115]
- [116] <실험예 1> 암모니아 합성용 촉매의 구조 분석
- [117] 먼저, 실시예 1의 제조방법을 통하여 제조된 암모니아 합성용 촉매의 구조를 투과전자현미경(TEM)을 이용해 관찰하였다.
- [118] 도 1을 참조하면, 촉매, 조촉매 성분이 작게 잘 분산된 것을 알 수 있다.
- [119]
- [120] 다음으로, 실시예 5의 제조방법을 통하여 제조된 암모니아 합성용 촉매의 구조를 X선 회절 분석을 통하여 관찰하였다.
- [121] 도 2를 참조하면, 카본나노튜브, 조촉매 성분에 의한 회절픽들만 분석되고 루테튬 촉매 성분에 대한 회절픽은 보이지 않았는데 이는 촉매 성분이 매우 작게 고분산 되었다는 점을 의미한다.
- [122]
- [123] <실험예 2> 암모니아 합성용 촉매를 사용한 암모니아 합성률 분석
- [124] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 7의 제조방법을 통하여 합성된 촉매를 사용하여 암모니아를 합성한 후, 암모니아 합성률을 평가하였다. 고압 기상 고정층 반응기에  $\text{H}_2/\text{N}_2=3$  (몰비)의 혼합가스를 Top-down 주입하였다. 50기압,  $400^\circ\text{C}$ 에서 반응을 진행하였고,  $5,000 \text{ h}^{-1}$ 의 반응 유량(GHSV)으로 반응을 진행하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [125]
- [126] [표1]

	촉매 성분	촉매 함량 (wt%)	조촉매 성분	조촉매 함량 (mmol/g)	지지체 종류	암모니아 합성률

						(g-NH <sub>3</sub> / g-cat·hr)
실시예 1	Ru	5	Ba	1	카본블랙	1.0
실시예 2	Ru	9	Ba	1	카본블랙	0.92
실시예 3	Ru	3	Ba	0.5	카본블랙	1.0
실시예 4	Ru	5	Ba	0.5	카본블랙	0.65
실시예 5	Ru	5	Ba	2	카본블랙	0.85
실시예 6	Ru	5	Ba	1	콩대 바이오차	0.8
실시예 7	Ru	5	Ba	1	질소 도핑된 카본블랙	1.2
실시예 8	Ru	5	Ba	1	카본 나노튜브	1.35
비교예 1	Ru	0	Ba	1	카본블랙	~0
비교예 2	Ru	5	Ba	0	카본블랙	0.12
비교예 3	Ru	2	Ba	1	카본블랙	0.25
비교예 4	Ru	5	Cs	1	카본블랙	0.3
비교예 5	Ru	5	K	1	카본블랙	0.2
비교예 6	Ru	5	Ba	1	MgO	0.8
비교예 7	Ru	5	Ba	1	CeO <sub>2</sub>	0.25

[127] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 5의 제조방법을 통하여 제조된 촉매(지지체 종류: 탄소계 물질, 제1금속 촉매 성분: Ru, 제2금속 조촉매 성분: Ba)를 사용하여 암모니아를 합성한 경우, 비교예 1 내지 비교예 7의 제조방법을 통하여 제조된 촉매와 비교하여 암모니아 합성률이 매우 우수한 것을 알 수 있었다. 특히, 제1금속 촉매의 함량이 3 내지 8 wt%이고, 제2금속 조촉매 함량이 0.7 내지 1.5 mol/g 포함된 촉매(실시예 1, 실시예 2 및 실시예 5)의 경우에는 약 0.85 g-NH<sub>3</sub>/g-cat·hr 이상의 암모니아 합성률을 나타냈는데, 일반적으로, 0.3 g-NH<sub>3</sub>/g-cat·hr 이상의 암모니아 합성률 나타내는 경우, 동일 저압 조건에서 기존 상용 촉매 성능보다 높은 수준으로 볼 수 있으므로, 암모니아 합성률이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

[128] 이와 비교하여, 비교예 1과 같이 제1금속 촉매를 포함하지 않거나, 비교예 2와 같이 제2금속 조촉매를 포함하지 않은 촉매의 경우에는 50기압, 400°C의 조건에서 암모니아가 거의 합성되지 않음을 알 수 있었다.

[129] 또한, 비교예 3과 같이 제1금속 촉매의 함량이 다른 촉매의 경우에는 실시예 1 및 실시예 2의 촉매와 비교하여 암모니아 합성률이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[130] 또한, 비교예 4 및 비교예 5와 같이 조촉매의 성분이 다르거나, 비교예 6 및 비교예 7과 같이 지지체의 종류가 다른 경우에도 암모니아 합성률이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 비교예 6과 같이 지지체로 MgO를 사용한 경우와 비교하여 카본블랙이나 카본 나노튜브와 같은 탄소계 지지체를 사용하는 경우 암모니아 합성률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[131]

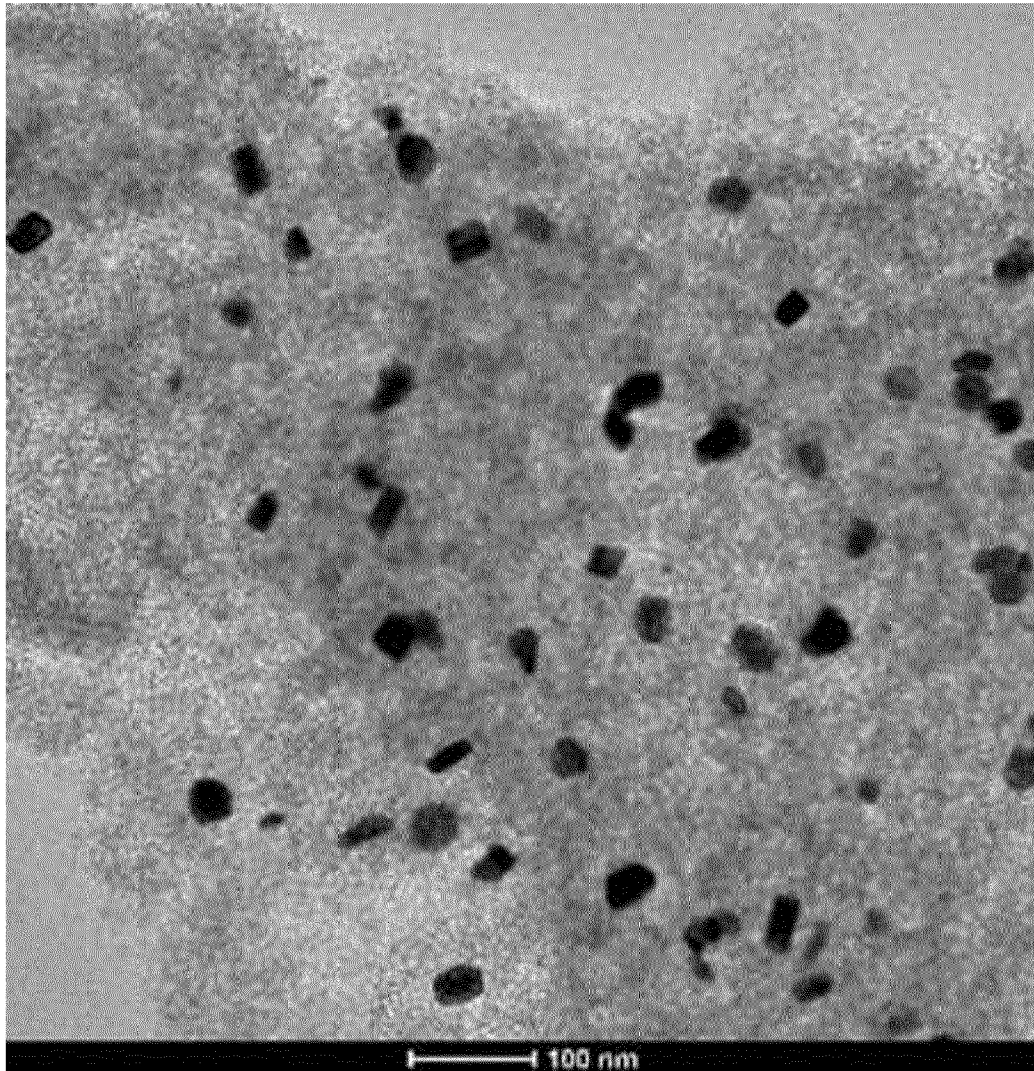
[132] 상기 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 암모니아 합성용 촉매는 특정 지지체, 촉매 및 조촉매를 사용함으로써 인하여 일반적인 하버-보슈 방법에 따른 암모니아 합성과 달리 낮은 온도와 낮은 압력 조건에서도 암모니아 합성률이 우수한 효과를 나타내고 있다.

## 청구범위

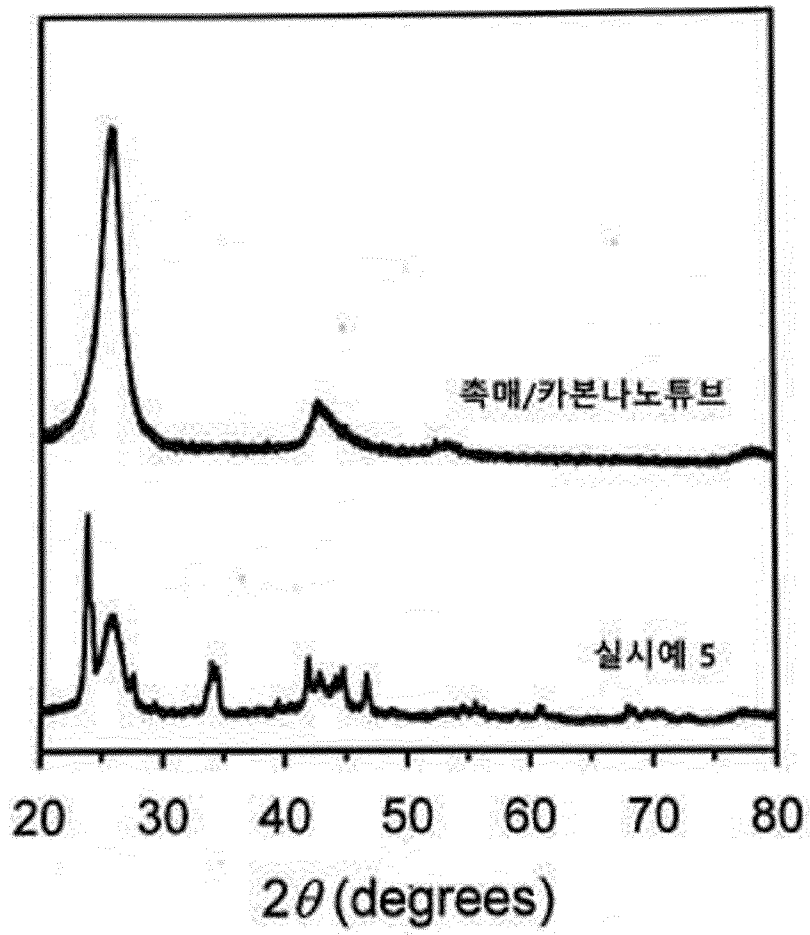
- [청구항 1] 제1금속 촉매가 담지된 탄소계 지지체; 및  
상기 제1금속 촉매가 담지된 탄소계 지지체에 제2금속 조촉매가 추가적으로 담지된, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 탄소계 지지체는 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 바이오차, 활성탄, 활성탄소섬유, 카본나노튜브 및 케천블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 탄소계 지지체에 질소 또는 산소가 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 10 질량% 포함되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 제1금속은 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 오스뮴(Os)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 제1금속 촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 제2금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 제2금속 조촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 0.1 내지 3 mmol/g 포함되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 암모니아 합성용 촉매를 사용하여 300 내지 500°C의 온도 및 10 내지 100 기압에서 암모니아를 합성하는 방법.
- [청구항 9] (a) 탄소계 지지체에 제1금속 촉매 및 제2금속 조촉매를 담지하는 단계; 및  
(b) 상기 탄소계 지지체를 산처리하는 단계;를 포함하는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,  
상기 탄소계 지지체는 저등급석탄, 카본블랙, 나노셀룰로오스, 바이오차, 활성탄, 활성탄소섬유, 카본나노튜브 및 케천블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,  
상기 제1금속은 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 오스뮴(Os)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.

- [청구항 12] 제9항에 있어서,  
상기 제1금속 촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 1 내지 20 질량% 포함되는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,  
상기 제2금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,  
상기 제2금속 조촉매는 탄소계 지지체의 질량 대비 0.1 내지 3 mmol/g 포함되는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 제9항에 있어서,  
상기 산처리는 20 내지 100°C에서 황산, 염산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산을 이용하는, 암모니아 합성용 촉매의 제조방법.

[도 1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/008347**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>B01J 21/18(2006.01)i; B01J 23/74(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 35/00(2006.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; C01B 32/162(2017.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 21/18(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/58(2006.01); B01J 27/24(2006.01); B01J 32/00(2006.01); B01J 37/18(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 암모니아 합성(ammonia synthesis), 촉매(catalyst), 루테늄(ruthenium), 탄소계 지지체(carbon-based support), 조촉매(cocatalyst)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1389295 A (DALIAN INST. OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 January 2003 (2003-01-08) See claims 1-12; and examples 1 and 3.	1-2,4-8
Y		3,9-15
Y	CN 110038615 A (FUZHOU UNIVERSITY) 23 July 2019 (2019-07-23) See claim 1; and paragraphs [0001] and [0012].	3
Y	JAFARI, A. et al. Influence of chemical treatments of activated carbon support on the performance and deactivation behavior of promoted Ru catalyst in ammonia synthesis. International Journal of Hydrogen Energy. 2015, vol. 40, pp. 3659-3671. See pages 3661 and 3669.	9-15
A	US 2005-0053541 A1 (FORNI, L. et al.) 10 March 2005 (2005-03-10) See entire document.	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>14 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 March 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/008347**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018-215202 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 29 November 2018 (2018-11-29) See entire document.	1-15
E	KR 10-2023-0102614 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 07 July 2023 (2023-07-07) See entire document.	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2023/008347**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1389295	A	08 January 2003	CN	104333149	A	04 February 2015
				CN	104333149	B	01 March 2017
				CN	1131101	C	17 December 2003
-----							
CN	110038615	A	23 July 2019	None			
-----							
US	2005-0053541	A1	10 March 2005	AU	2002-346948	A1	17 June 2003
				AU	2002-346948	A2	17 June 2003
				AU	2002-346948	B2	09 August 2007
				BR	0214722	A	31 August 2004
				BR	0214722	B1	16 November 2011
				CA	2468909	A1	12 June 2003
				CA	2468909	C	03 January 2012
				CN	1387521	C	14 May 2008
				CN	1599696	A	23 March 2005
				DK	1451107	T3	04 May 2009
				EP	1451107	A2	01 September 2004
				EP	1451107	B1	31 December 2008
				IT	MI20012565	A1	05 June 2003
				JP	2005-511278	A	28 April 2005
				JP	4522704	B2	11 August 2010
				MX	PA04005402	A	20 June 2005
				PL	213569	B1	29 March 2013
				PL	370347	A1	16 May 2005
				RU	2004117172	A	20 May 2005
				RU	2288891	C2	10 December 2006
				UA	79099	C2	25 May 2007
				US	7115239	B2	03 October 2006
				WO	03-048045	A2	12 June 2003
				WO	03-048045	A3	09 October 2003
-----							
WO	2018-215202	A1	29 November 2018	None			
-----							
KR	10-2023-0102614	A	07 July 2023	None			
-----							

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>B01J 21/18(2006.01)i; B01J 23/74(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i; B01J 35/00(2006.01)i;</b> <b>C01B 32/05(2017.01)i; C01B 32/162(2017.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 21/18(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/58(2006.01); B01J 27/24(2006.01); B01J 32/00(2006.01); B01J 37/18(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 암모니아 합성(ammonia synthesis), 촉매(catalyst), 루테늄(ruthenium), 탄소계 지지체(carbon-based support), 조촉매(cocatalyst)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 1389295 A (DALIAN INST. OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2003.01.08 청구항 1-12; 실시예 1, 3	1-2,4-8
Y		3,9-15
Y	CN 110038615 A (FUZHOU UNIVERSITY) 2019.07.23 청구항 1; 단락 [0001], [0012]	3
Y	JAFARI, A. 등, "Influence of chemical treatments of activated carbon support on the performance and deactivation behavior of promoted Ru catalyst in ammonia synthesis", International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 제40권, 페이지 3659-3671 페이지 3661, 3669	9-15
A	US 2005-0053541 A1 (FORNI, L. 등) 2005.03.10 전체 문헌	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년03월14일 (14.03.2024)	2024년03월15일 (15.03.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	권용경	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3371	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2018-215202 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 2018.11.29 전체 문헌	1-15
E	KR 10-2023-0102614 A (한국에너지기술연구원) 2023.07.07 전체 문헌	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 1389295 A	2003/01/08	CN 104333149 A	2015/02/04
		CN 104333149 B	2017/03/01
		CN 1131101 C	2003/12/17
-----	-----	-----	-----
CN 110038615 A	2019/07/23	없음	
-----	-----	-----	-----
US 2005-0053541 A1	2005/03/10	AU 2002-346948 A1	2003/06/17
		AU 2002-346948 A2	2003/06/17
		AU 2002-346948 B2	2007/08/09
		BR 0214722 A	2004/08/31
		BR 0214722 B1	2011/11/16
		CA 2468909 A1	2003/06/12
		CA 2468909 C	2012/01/03
		CN 1387521 C	2008/05/14
		CN 1599696 A	2005/03/23
		DK 1451107 T3	2009/05/04
		EP 1451107 A2	2004/09/01
		EP 1451107 B1	2008/12/31
		IT MI20012565 A1	2003/06/05
		JP 2005-511278 A	2005/04/28
		JP 4522704 B2	2010/08/11
		MX PA04005402 A	2005/06/20
		PL 213569 B1	2013/03/29
PL 370347 A1	2005/05/16		
RU 2004117172 A	2005/05/20		
RU 2288891 C2	2006/12/10		
UA 79099 C2	2007/05/25		
US 7115239 B2	2006/10/03		
WO 03-048045 A2	2003/06/12		
WO 03-048045 A3	2003/10/09		
-----	-----	-----	-----
WO 2018-215202 A1	2018/11/29	없음	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2023-0102614 A	2023/07/07	없음	
-----	-----	-----	-----