(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0137498
(43) 공개일자 2021년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/03 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) *C22C 5/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/0325 (2013.01)
B01D 53/228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7031900
(22) 출원일자(국제) 2020년03월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/AU2020/050206
(87) 국제공개번호 WO 2020/176944
국제공개일자 2020년09월10일
(30) 우선권주장
2019900709 2019년03월05일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인
커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
오스트레일리아, 2601, 오스트레일리안 캐피탈 테리토리, 액톤, 클루니즈 로스 스트리트
(72) 발명자
기디 사르브짓 싱
오스트레일리아 2601 오스트레일리안 캐피탈 테리토리 액톤 클루니즈 로스 스트리트 커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
케네디 다니엘 프랜시스
오스트레일리아 빅토리아 3150 글렌 웨이벌리 캠브리지 드라이브 2/7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

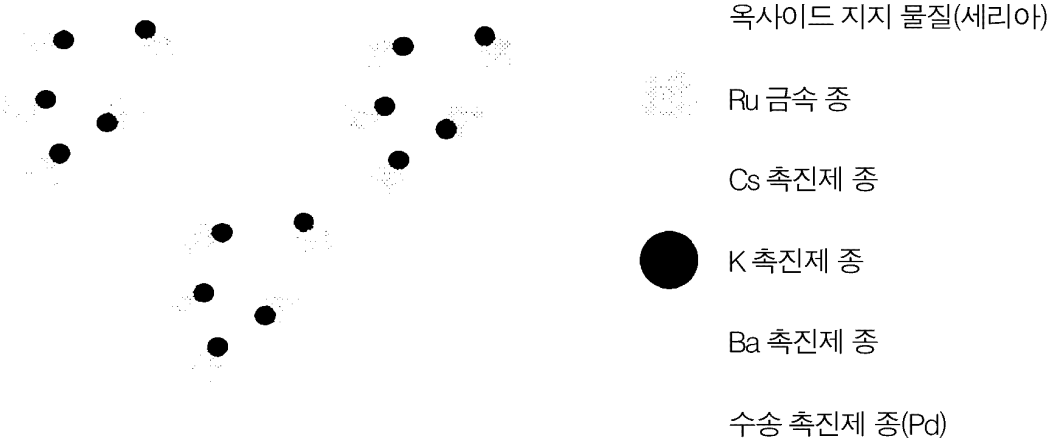
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 **루테늄 촉진제 촉매 조성물**

(57) 요 약

본 개시는 루테늄 촉진제 촉매 조성물에 관한 것이다. 루테늄 촉진제 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 및 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 촉매 촉진제 종을 포함한다. 본 개시는 또한 예를 들어, 암모니아 합성에서 루테늄 촉진제 촉매 조성물을 사용할 수 있는, 다양한 방법, 공정, 시스템, 멤브레인 및/또는 반응기에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01D 71/022 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
C01C 1/0411 (2013.01)
C22C 28/00 (2013.01)
C22C 5/04 (2013.01)
B01D 2255/1026 (2013.01)
B01D 2255/20 (2013.01)
B01D 2255/2022 (2013.01)

(72) 발명자
쿨카르니 아니루다 프라모드
오스트레일리아 2601 오스트레일리안 캐피탈 테리토리 액톤 클루니즈 로스 스트리트 커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
알렉산더 데이비드
오스트레일리아 2601 오스트레일리안 캐피탈 테리토리 액톤 클루니즈 로스 스트리트 커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
팜 코아
오스트레일리아 2601 오스트레일리안 캐피탈 테리토리 액톤 클루니즈 로스 스트리트 커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
폴 개리 마크
오스트레일리아 2601 오스트레일리안 캐피탈 테리토리 액톤 클루니즈 로스 스트리트 커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션

명 세 서

청구범위

청구항 1

루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 및 각각 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 각각 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 적어도 2개의 촉매 촉진제 종이 제공되는, 촉매 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 적어도 3개의 촉매 촉진제 종이 제공되는, 촉매 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 촉진제 종은 각각 K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 촉매 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아, 세리아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미나, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 세리아인, 촉매 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 루테늄 금속 종을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질 및 루테늄 금속 종 중 적어도 하나는 촉매 촉진제 종을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 복수의 입자 형태인, 촉매 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 하이브리드 입자를 포함하며, 각각의 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자 및 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지체 입자를 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 하이브리드 입자를 포함하며, 각각의 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자 및 둘 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지체 입자를 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 하이브리드 입자를 포함하며, 각각의 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자 및 셋 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지체 입자를 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자, 및 K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 촉매 촉진제 종을 포함하는 세리아 지지체 입자를 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 촉진제 종이 루테늄 금속 입자와 접촉하거나 매우 근접하여 있는, 촉매 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 약 5 nm 내지 약 10 μm의 평균 입자 크기를 가지는, 촉매 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 옥사이드 지지 물질은 약 10 nm 내지 약 50 nm의 평균 입자 크기를 가지는, 촉매 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질 상에, 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 1 내지 15 중량%의 양으로 제공되는, 촉매 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질 상에, 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 5 내지 10 중량%의 양으로 제공되는, 촉매 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 촉진제 종 대 루테늄 금속 종의 몰 비는 약 1:10 내지 약 1:1인, 촉매 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 촉진제 종 대 루테늄 금속 종의 몰 비는 약 1:2 내지 약 2:3인, 촉매 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 루테늄 금속 종이 루테늄 금속 나노입자인, 촉매 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 루테늄 금속 나노입자는 약 1 nm 내지 약 30 nm의 평균 입자 크기를 가지는, 촉매 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물은 수송 촉진제 종을 추가로 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 수송 촉진제 종은 몰리브덴, 텅스텐, 철, 코발트, 붕소, 크롬, 탄탈, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 니켈, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 종을 포함하는, 촉매 조성물.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 수송 촉진제 종은 팔라듐 금속 종인, 촉매 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 팔라듐 금속 종이 팔라듐 옥사이드인, 촉매 조성물.

청구항 27

제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 수송 촉진제 종이 루테늄 금속 입자, 촉매 촉진제 종 입자 및 옥사이드 지지 물질 입자로부터 선택된 입자 중 적어도 하나와 접촉하고/하거나 매우 근접하여 있는 복수의 입자 형태인, 촉매 조성물.

청구항 28

질소 투과성 물질로부터 형성된 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(nitrogen species selectively permeable solid membrane, NSPM)으로서, 멤브레인은 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물을 포함하는 이의 적어도 하나의 측면 상에 코팅을 포함하는, 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM).

청구항 29

수소 투과성 물질로부터 형성된 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(nitrogen species selectively permeable solid membrane, HSPM)으로서, 멤브레인은 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물을 포함하는 이의 적어도 하나의 측면 상에 코팅을 포함하는, 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM).

청구항 30

제28항에 따른 NSPM 또는 제29항에 따른 HSPM을 사용하는 것을 포함하여 질소 및 수소의 공급원으로부터 암모니아를 합성하는 방법.

청구항 31

암모니아의 합성을 촉매화하기 위한 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물의 용도.

청구항 32

적어도 제1 반응물과 제2 반응물의 반응에 의해 생성물을 합성하기 위한 반응기로서,

제28항 또는 제29항에 따른 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)에 의해 분리되고 제1 챔버 섹션에서 멤브레인의 질소 또는 수소 종 수용 측면 및 제2 챔버 섹션에 멤브레인의 생성물 합성 측면을 제공하도록 구성된 제1 챔버 섹션 및 제2 챔버 섹션;

제1 챔버 섹션에 수소 종의 제1 반응물 공급원을 공급하기 위한 제1 반응물 유입구;

제2 챔버 섹션에 제2 반응물 공급원을 공급하기 위한 제2 반응물 유입구; 및

적어도 반응 생성물을 얻기 위한 제1 유출구를 포함하는 반응기.

청구항 33

적어도, 질소 또는 수소 종을 포함하는 제1 반응물을 제2 반응물과 반응시킴으로써 생성물을 합성하기 위한 시스템으로서,

제32항에 따른 반응기; 및

질소 또는 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 질소 또는 수소의 농도 또는 부분압을 낮게 하도록 제어하여 생성물을 형성하기 위한 제2 반응물과의 반응을 위해 멤브레인을 통해 생성물 합성 측면으로 질소 또는 수소 종의 이동을 달성하기 위한 제어 수단을 포함하는 시스템.

청구항 34

적어도 질소 또는 수소 종을 포함하는 제1 반응물과 제2 반응물의 반응에 의한 생성물의 합성 공정으로서,

(i) 질소 또는 수소 종 수용 측면 각각 및 생성물 합성 측면을 갖는, 제28항 또는 제29항에 따른 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)을 제공하는 단계;

(ii) 질소 또는 수소 종 수용 측면 각각에 질소 또는 수소 종 공급원을 제공하는 단계;

(iii) 생성물 합성 측면에 제2 반응물 공급원을 제공하는 단계;

(iv) 질소 또는 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 질소 또는 수소의 농도가 더 낮도록, NSPM 또는 HSPM 각각을 가로질러 질소 또는 수소 종 공급원의 농도 구배 또는 부분압 차이를 제공하여, 생성물 합성 측면의 표면에 또는 부근에서 제1 반응물과 제2 반응물의 반응을 위해 NSPM 또는 HSPM 각각을 통한 질소 또는 수소 종의 이동을 달성하는 단계를 포함하는 합성 공정.

청구항 35

루테늄 촉진제 촉매를 제공하는 방법으로서,

i) 미립자 물질 상에 지지된 루테늄 및 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 극성 용매 시스템을 제공하는 단계; 및

ii) 극성 용매 시스템을 제거하여 루테늄 촉진제 촉매를 수득하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 단계 i)에서 미립자 물질 상에 지지된 루테늄이 극성 용매 시스템 중의 현탁액으로서 제공되며, 하나 이상의 촉매 촉진제 종이 극성 용매 시스템에 용해되는, 방법.

청구항 37

제35항 또는 제36항에 있어서, 단계 i)에서 2개 이상의 촉매 촉진제 종이 극성 용매 시스템에 용해되는, 방법.

청구항 38

제35항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i)에서 3개 이상의 촉매 촉진제 종이 극성 용매 시스템에 용해되는, 방법.

청구항 39

제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i)에서 미립자 물질 상에 지지된 루테늄은 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자로서 제공되며, 여기서, 각 개개 옥사이드 지지체 입자는 그 위에 분산된 복수의 루테늄 입자를 포함하는, 방법.

청구항 40

제35항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i)에서 극성 용매 시스템이 수성 용매 시스템인, 방법.

청구항 41

제35항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i)이 교반 및/또는 초음파 처리를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 42

제35항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 단계들을 포함하는 미립자 물질 상에 지지된 루테늄을 제조하는 사전 공정을 추가로 포함하는, 방법:

a. 루테늄 전구체를 포함하는 유기 용매 시스템 중 현탁액으로서 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자를 제공하는 단계;

b. 고체 조성물을 제공하기 위해 유기 용매 시스템을 제거하는 단계; 및

c. 미립자 물질 상에 지지된 루테늄을 제공하기 위해 고체 조성물을 가열하는 단계.

청구항 43

제42항에 있어서, 단계 a)에서 루테늄 전구체가 유기 용매 시스템에서 가용성인 루테늄 카보닐 화합물인, 방법.

청구항 44

제35항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 루테늄 촉진제 촉매가 각각 지지 입자 상에 분산된 루테늄 입자 및 하나 이상의 촉매 촉진제 종 입자를 포함하는 복수의 입자를 포함하는, 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자로서 수득되는, 방법.

청구항 45

제35항 내지 제44항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 루테늄 촉진제 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 루테늄 촉진제 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 개시는 또한 예를 들어, 암모니아 합성에서 루테늄 촉진제 촉매 조성물을 사용할 수 있는, 다양한 방법, 공정, 시스템, 멤브레인 및/또는 반응기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 암모니아는 전 세계에서 가장 많이 생산되고 소비되고 있는 화학물질들 중 하나이다. 매년 1억 톤 이상의 암모니아가 생산되고 있으며, 이는 전 세계 에너지 소비의 약 2%를 차지한다. 암모니아는 주로 비료 산업에서(>80%) 및 산업 공정에서(20%) 질소 공급원으로서 사용되고 있다. 암모니아는 다수의 다른 중요한 화학물질, 예를 들어, 폴리머, 다이(die) 및 폭발물의 생산에 적용되고 있다.

[0003] 암모니아는 현재 하버-보쉬 공정(Haber-Bosch process)을 통해 생산되는데, 이러한 공정은 고온(최대 500°C) 및 고압(최대 300 bar)에서 철 기반 촉매(예를 들어, 산화철) 상에서 수소 및 질소를 반응시키는 것(즉, $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$)을 필요로 하는 에너지 집약적 공정이다. 이러한 반응은 발열 반응이고, 적절한 비율로 반응을 진행시키기 위해 고온(동력학) 및 고압을 필요로 하는 음의 엔트로피 변화를 가지며, 각 스테이지에서 반응물의 전환율은 단지 10 내지 15%이다. 결과적으로, 이러한 단계는 여러 차례 반복된다. 이러한 경로에 의한 총 에너지 소비는 생산되는 암모니아 1톤 당 9500 kwh로 매우 높다(H_2가 천연 가스 개질보다 전기분해를 통해 생산되는 경우에 12000 kwh/톤임).

[0004] 암모니아를 생산하는 다른 방법은 전기화학 기반 공정을 포함한다. 암모니아의 생산을 위한 전기화학적 경로는 하버-보쉬 공정과 비교하여 소비되는 에너지의 20% 이상을 절약할 수 있지만, 여전히 비교적 고에너지 투입을 필요로 하고, 또한, 낮은 전환율로 어려움을 겪고 있다. 수소는 천연 가스 개질, 물의 전기분해로부터 얻어질 수 있거나, 물의 전기분해 또는 에탄올과 같은 유기 용매의 분해에 의해 인시튜로 생산될 수 있다. 이러한 공정은 사용되는 전해질 물질의 타입에 따라 주변 온도 하에서 또는 더 높은 온도에서 수행될 수 있다.

[0005] 현재 하버-보쉬 공정에서 철 기반 촉매, 예를 들어, 산화철이 사용되고 있다. 그러나, 철 기반 촉매는 작업하기 위해 고온(최대 500°C) 및 고압(최대 300 bar)과 같은 가혹한 조건을 필요로 한다. 결과적으로, 공정 조건의 엄격성을 감소시키고/시키거나 생산된 암모니아의 단위 당 에너지 소비를 낮추고/낮추거나 암모니아 전환율을 향상시킬 수 있는 암모니아의 합성 공정에서 사용될 수 있는 대안적인 촉매 조성물을 발견하는 것이 요구되고 있다.

[0006] 다른 산업적으로 중요한 화학적 공정은 산소 및 수소로부터의 과산화수소 합성, 및 일산화탄소 또는 이산화탄소 및 수소로부터의 탄화수소 합성을 포함한다. 이러한 공정은 통상적으로, 고온 및 고압에서 작동하는 촉매화된 반응, 또는 고에너지 투입도 필요한 직접 또는 간접 전기화학 공정을 수반한다. 현재 산업 공정은 에너지 집약적이고, 효율이 낮으며, 에너지 재활용이 열악하다. 결과적으로, 또한 감소된 에너지 투입에서 제품의 대규모

합성 공정에서 사용될 수 있는 대안적인 촉매 조성물을 식별하는 것이 요구되고 있다.

[0007] 본 명세서에 포함되어 있는 문헌, 행위, 물질, 디바이스, 물품, 등의 임의의 논의는 이러한 사항들 중 일부 또는 전부가 선행 기술 기반의 일부를 형성하거나 첨부된 청구항 각각의 우선일 이전에 존재한 것과 같이 본 개시에 관련된 분야에서 일반적인 일반 지식이라는 것을 인정하는 것으로 간주되어서는 안된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원인은 암모니아 합성에서 사용하기에 효과적인, 다양한 루테늄 촉진제 촉매 조성물을 개발하였다. 루테늄 촉진제 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 및 하나 이상의 선택된 촉매 촉진제 종을 포함한다. 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 본 개시는 또한, 루테늄 촉진제 촉매 조성물을 사용할 수 있는, 다양한 방법, 공정, 시스템, 멤브레인 및/또는 반응기에 관한 것이다.

[0009] 일 양태에서, 루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 및 각각 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

[0010] 일 구현예에서, 촉매 조성물은 각각 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 추가로 포함하거나, 이로 이루어진다. 다른 구현예에서, 촉매 조성물은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 3개 이상의 촉매 촉진제 종을 추가로 포함하거나, 이로 이루어진다.

[0011] 다른 구현예에서, 각 촉매 촉진제 종은 K, Cs 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0012] 다른 구현예에서, 촉매 조성물은 수송 촉진제 종, 예를 들어, 팔라듐 금속 입자 또는 이의 전구체를 추가로 포함하거나 이로 이루어질 수 있다.

[0013] 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아, 세리아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 알루미나, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아, 세리아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 또는 알루미나 중 하나로부터 선택된다. 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아 또는 세리아이다. 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 세리아이다. 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 루테늄 금속 종을 포함한다. 옥사이드 지지 물질 또는 루테늄 금속 종은 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 옥사이드 지지 물질 및/또는 촉매 조성물은 수송 촉진제 종을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 복수의 입자 형태이다. 옥사이드 지지체 입자 각각은 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 및 임의선택적으로, 수송 촉진제 종을 추가로 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 및 임의선택적으로, 수송 촉진제 종은 옥사이드 지지체 입자 상에 입자로서 존재할 수 있다. 이러한 입자는 또한, "하이브리드 입자"로서 지칭되는 것으로서, 다양한 추가 구현예 및 하기 실시예에 기술되어 있다.

[0014] 일부 구현예에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 하이브리드 입자를 포함할 수 있다. 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자 및 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 예를 들어, 2개 이상 또는 3개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지체 입자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자, 및 K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 세리아 지지체 입자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자, 및 K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 둘 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 세리아 지지체 입자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자, 및 K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진

군으로부터 독립적으로 선택된 셋 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 세리아 지지체 입자를 포함할 수 있다.

[0015] 다른 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 입자와 접촉하고/하거나 근접해 있다.

[0016] 옥사이드 지지 물질은 약 5 nm 내지 약 10 μm, 예를 들어, 약 5 nm 내지 약 100 nm 약 또는 10 nm 내지 약 50 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0017] 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질 상에, 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 1 내지 15 중량%, 예를 들어, 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 5 내지 10 중량%의 양으로 제공된다.

[0018] 다른 구현예에서, 촉진제 종 대 루테늄 금속 종의 몰 비는 약 1:10 내지 10:1, 예를 들어, 약 1:10 내지 약 1:1 또는 약 1:2 내지 약 2:3이다.

[0019] 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종은 루테늄 금속 나노입자의 형태이다. 루테늄 금속 나노입자는 약 1 nm 내지 약 30 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0020] 다른 구현예에서, 촉매 조성물은 수송 촉진제 종을 추가로 포함하거나 이로 이루어진다. 수송 촉진제 종은 몰리브덴, 텅스텐, 철, 코발트, 붕소, 크롬, 탄탈, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 니켈, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 종을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 수송 촉진제 종은 팔라듐 금속 종이다. 수송 촉진제 종은 금속 전구체 종, 예를 들어, 팔라듐 옥사이드일 수 있다. 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에 별개의 입자로서 존재하고/하거나 옥사이드 지지 물질(예를 들어, 옥사이드 지지체 입자) 상에 존재할 수 있다. 수송 촉진제 종은 복수의 입자 형태로 제공될 수 있다.

[0021] 다른 양태에서, 암모니아의 합성을 촉매화하기 위한 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물의 용도가 제공된다.

[0022] 다른 양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물을 사용하는 것을 포함하는 암모니아의 합성 방법이 제공된다.

[0023] 다른 양태에서, 질소 투과성 물질로부터 형성된 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(nitrogen species selectively permeable solid membrane, NSPM)으로서, 멤브레인은 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물을 포함하는 이의 적어도 하나의 측면 상에 코팅을 포함하는, 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM)이 제공된다.

[0024] 다른 양태에서, 수소 투과성 물질로부터 형성된 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(hydrogen species selectively permeable solid membrane, HSPM)으로서, 멤브레인은 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물을 포함하는 이의 적어도 하나의 측면 상에 코팅을 포함하는, 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)이 제공된다.

[0025] 다른 양태에서, 암모니아의 합성에서의, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물을 포함하는 NSPM 또는 HSPM 멤브레인의 용도가 제공된다.

[0026] 다른 양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 NSPM 또는 HSPM 멤브레인을 포함하는 암모니아의 합성 방법이 제공된다.

[0027] 다른 양태에서, 적어도 제1 반응물과 제2 반응물의 반응에 의해 생성물을 합성하기 위한 반응기로서,

[0028] 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)에 의해 분리되고 제1 챔버 섹션에서 멤브레인의 질소 또는 수소 종 수용 측면 및 제2 챔버 섹션에 멤브레인의 생성물 합성 측면을 제공하도록 구성된 제1 챔버 섹션 및 제2 챔버 섹션;

[0029] 제1 챔버 섹션에 수소 종의 제1 반응물 공급원을 공급하기 위한 제1 반응물 유입구;

[0030] 제2 챔버 섹션에 제2 반응물 공급원을 공급하기 위한 제2 반응물 유입구; 및

[0031] 적어도 반응 생성물을 얻기 위한 제1 유출구를 포함하는 반응기가 제공된다.

[0032] 다른 양태에서, 적어도, 질소 또는 수소 종을 포함하는 제1 반응물을 제2 반응물과 반응시킴으로써 생성물을 합성하기 위한 시스템으로서,

[0033] 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 반응기; 및

[0034] 질소 또는 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 질소 또는 수소의 농도 또는 부분압을 낮게 하도록 제어하여 생성물을 형성하기 위한 제2 반응물과의 반응을 위해 멤브레인을 통해 생성물 합성 측면으로 질소 또는 수소 종의 이동을 달성하기 위한 제어 수단을 포함하는 시스템이 제공된다.

[0035] 다른 양태에서, 적어도 질소 또는 수소 종을 포함하는 제1 반응물과 제2 반응물의 반응에 의한 생성물의 합성 방법으로서,

[0036] (i) 질소 또는 수소 종 수용 측면 각각 및 생성물 합성 측면을 갖는, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)을 제공하는 단계;

[0037] (ii) 질소 또는 수소 종 수용 측면 각각에 질소 또는 수소 종 공급원을 제공하는 단계;

[0038] (iii) 생성물 합성 측면에 제2 반응물 공급원을 제공하는 단계;

[0039] (iv) 질소 또는 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 질소 또는 수소의 농도가 더 낮도록, NSPM 또는 HSPM 각각을 가로질러 질소 또는 수소 종 공급원의 농도 구배 또는 부분압 차이를 제공하여, 생성물 합성 측면의 표면에 또는 부근에서 제1 반응물과 제2 반응물의 반응을 위해 NSPM 또는 HSPM 각각을 통한 질소 또는 수소 종의 이동을 달성하는 단계를 포함하는 합성 방법이 제공된다.

[0040] 다른 양태에서, 루테늄 촉진제 촉매를 제공하는 방법으로서,

[0041] i) 미립자 물질 상에 지지된 루테늄 및 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 극성 용매 시스템을 제공하는 단계; 및

[0042] ii) 극성 용매 시스템을 제거하여 루테늄 촉진제 촉매를 수득하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.

[0043] 다른 양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 공정에 의해 제조된 루테늄 촉진제 촉매가 제공된다.

[0044] 촉매 조성물에 대해 상기에 기술된 바와 같은 구현예 및 예 중 임의의 하나 이상이 또한, 본원에 기술된 바와 같이, 멤브레인, 반응기, 시스템, 공정, 용도, 또는 방법에 적용할 수 있는 것이 인식될 것이다. 본원의 임의의 구현예는 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 임의의 다른 구현예에 준용되도록 적용되어야 한다.

[0045] 본 발명은 본원에서 기재되는 특정 구현예에 의해 범위가 제한되지 않으며, 단지 예시의 목적을 위한 것이다. 기능적으로-동등한 산물, 조성물 및 방법은 본원에서 기재되는 바와 같이, 명확히 본 발명의 범위 내에 있다.

[0046] 본원에 기술된 일부 양태, 구현예 또는 예에서 확인된 루테늄 촉매 조성물, 이의 방법, 공정, 멤브레인, 반응기 또는 시스템의 일부 특징들이 본원에 기술된 모든 양태, 구현예 또는 예에서 필요한 것은 아닐 수 있으며, 본 명세서가 이러한 맥락에서 읽혀져야 하는 것이 인식될 것이다. 또한, 다양한 양태, 구현예 또는 예에서, 방법 또는 공정 단계의 순서가 필수적인 것은 아닐 수 있고, 변경될 수 있다는 것이 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0047] 본 개시의 특정 구현예는 첨부된 도면을 참조하여, 하기에서 단지 일 예로서, 추가로 기술되고 예시될 것이다.

도 1a는 촉매 조성물이 옥사이드 지지 물질(세리아), Ru 금속 종, Cs, K 및 Ba 촉진제 종, 및 수송 촉진제 종(Pd)을 포함하는, 본 개시의 일 구현예에 따른 촉매 조성물의 개략도를 제공한다.

도 1b는 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질의 표면 상에 위치되며, 촉매 촉진제 종이 루테늄 금속 종과의 계면에서 옥사이드 지지 물질의 표면 상에 및/또는 루테늄 금속 종의 표면 상에 위치된, 본 개시의 일 구현예에 따른 옥사이드 지지 물질의 표면의 개략도를 제공한다.

도 1c는 수소 종 투과성 멤브레인 표면에 위치된, 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같은 본 개시의 일 구현예에 따른 미립자 옥사이드 지지체 상에 지지된 삼중으로 촉진된 루테늄 촉매의 개략도를 제공한다.

도 2a는 옥사이드 지지 물질(세리아), Ru 금속 종, 및 Cs, K 및 Ba 촉진제 종을 포함하는 본 개시의 일 구현예에 따른 촉매 조성물로 코팅된 팔라듐 멤브레인의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 제공한다.

도 2b는 본 개시의 일 구현예에 따른 코팅된 멤브레인의 원소 조성을 나타낸 SEM 이미지의 포인트 1에서 얻어진 에너지 분산 분광(EDS) 맵을 제공한다.

도 3은 본 개시의 일부 구현예에 따른 옥사이드 지지 물질, Ru 금속 종 및 촉진제 종을 포함하는 다양한 암모니아 합성 촉매 조성물(M4, M5 및 M6)의 성능을 나타낸 것이다.

도 4는 본 개시의 일 구현예에 따른 삼중으로 촉진된 암모니아 합성 촉매 조성물(M4)의 시간(3 사이클)에 따른 성능을 나타낸 것이다.

도 5는 본 개시의 일 구현예에 따른 단일 촉진된 암모니아 합성 촉매 조성물의 시간(3 사이클)에 따른 성능을 나타낸 것이다.

도 6은 다양한 온도 및 반응 시간에 100 μm 두께의 Pd 멤브레인 상의 본 개시의 일부 구현예에 따른 3개의 암모니아 합성 촉매 조성물(M4, M5 및 M6)의 합성률 및 % H_2 전환율을 도시한 것이다.

도 7은 500℃ 및 11 bar에서 측정된 본 개시의 일 구현예에 따른 암모니아 합성 촉매 조성물(M4)의 합성률을 도시한 것이다.

도 8a는 사용하기 전 및 450℃에서 9일 동안 사용한 후에 본 개시의 일 구현예에 따른 암모니아 합성 촉매 조성물의 루테늄(Ru)에 대한 에너지 분산 분광(EDS) 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 8b는 도 8a에서 사용되지 않은 및 사용된 암모니아 합성 촉매 조성물의 오버레이된 X-선 회절(XRD) 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 9는 100 μm 및 25 μm 두께의 Pd 멤브레인을 이용하여 다양한 압력에서 본 개시의 일 구현예에 따른 암모니아 합성 촉매 조성물(M4)의 합성률 및 전환율에 대한 압력의 효과를 도시한 것이다.

도 10a, 도 10b 및 도 10c는 본 개시의 일부 구현예에 따른 촉진제 B/Cs/K(0.3:0.3:0.3)의 조합물을 갖는 Ru 10% 상의 소정 범위의 상이한 지지체에 대한 H_2 전환율을 제공한다.

도 11은 합성 측면 상의 압력에 따른 암모니아 합성률 및 수소 전환율에 대한 본 개시의 일 구현예에 따른 M4 촉매(Ru-세리아 촉진제 조성물)에 Pd 첨가(수소 수송 물질로서)의 효과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 개시의 일 예에 따른 실시예 1에 기술된 합성 방법을 이용한 M4 촉매에 대해 제조시 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미지 및 원소 맵핑을 도시한 것이다. 원소 맵은 STEM의 고각 환형 암시야(High-angle annular dark-field; HAADF)로 획득되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 개시는 하기 다양한 비제한적인 구현예로 기술되며, 이는 대안적인 촉매 조성물을 확인하기 위해 수행된 조사에 관한 것이다. 대안적인 촉매 조성물을 포함하는 촉매 조성물, 멤브레인, 반응기, 시스템 및 공정의 비제한적인 추가 구현예가 또한 기술된다. 놀랍게도, 본원에 기술된 바와 같은 루테늄 금속 종 및 촉진제 종을 포함하는 촉매 조성물이 수소 및 질소 공급원으로부터 암모니아와 같은 생성물의 합성을 위한 하나 이상의 장점을 제공한다는 것을 발견하였다.

[0049] 또한, 루테늄 촉매 조성물을 포함하는 선택적 투과성 고체 멤브레인을 사용하여 생성물을 합성하는 개선된 공정이 또한, 개발되었다. 놀랍게도, 본원에 기술된 바와 같은 생성물 합성 측면 상에 촉매 조성물로 표면 개질된 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)을 가로질러 압력 차이를 적용하는 것이 생성물의 합성, 예를 들어, 수소 및 질소 공급원으로부터 암모니아의 합성을 위한 장점을 제공한다는 것을 발견하였다. 공정은 또한, 어떠한 전기 에너지의 적용 없이 낮은 압력에서도 효과적일 수 있다. 이에 따라, 적어도 일부 구현예에 따른 본원에 기술된 바와 같은 공정은 현재 고온 및 고압을 이용하는 비교적 고에너지 공정에 의해 생산된, 산업적 화학물질의 생산 또는 합성에 대한 저에너지 대안을 제공할 수 있다.

[0050] 암모니아 생산과 관련하여, 하기 장점들 중 하나 이상은 본원에 기술된 바와 같은 구현예 또는 예 중 적어도 일부에 따른 촉매 조성물에 의해 제공될 수 있다:

[0051] ● 에너지 투입에 대한 증가된 효율 및 덜 가혹한 공정 조건에서 높은 전환율;

[0052] ● 수소는 천연 가스 개질, 석탄 가스화, 바이오매스로부터 또는 물 전기분해에 의해 얻어질 수 있음;

[0053] ● CO_2와 같은 가스를 함유한 수소 공급 원료는 추가 가스 세정을 필요로 하지 않으면서 암모니아 합성을 위해 사용될 수 있음;

[0054] ● 수소 전환율을 향상시키기 위해 멤브레인을 통한 수소 플럭스를 제어하는 데 유연성을 달성할 수 있음(온도, 멤브레인 타입 및 두께, 및 멤브레인을 가로지르는 압력 차이);

[0055] ● 압력 유도된 및 낮은 차등 압력 작동은 현 에너지 집중 공정에 대한 비교적 낮은 에너지 대안을 제공함;

[0056] ● 수소 공급 원료 비율은 천연 가스 개질기 또는 물 전기분해기로부터 수소를 얻는 것과는 상반되게, 공정에 따른 멤브레인 반응기에서 물-가스-이동 반응($H_2O + CO = H_2 + CO_2$), 수소/CO_2 가스 분리 공정을 통합함으로써 크게 감소될 수 있다.

[0057] *용어*

[0058] 본원에서 사용되는 용어 "HSPM"은 멤브레인을 통한 수소 종의 이동을 가능하게 할 수 있는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인을 지칭한다.

[0059] 본원에서 사용되는 용어 "NSPM"은 멤브레인을 통한 질소 종의 이동을 가능하게 할 수 있는 질소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인을 지칭한다.

[0060] 본원에서 사용되는 용어 "이동성 수소 종"은 수소의 양으로 또는 음으로 하전된 (하이드라이드) 종을 포함하는, 원자 수소와 같은, HSPM 멤브레인을 통해 선택적으로 이동시킬 수 있는 수소의 하나 이상의 종을 지칭한다. "이동성 수소 종"은 선택된 멤브레인 및 수행되는 공정의 타입에 따라 달라질 것이라는 것이 인식될 것이다.

[0061] 본원에서 사용되는 용어 "이동성 질소 종"은 질소의 양으로 또는 음으로 하전된 (니트라이드) 종을 포함하는, 원자 질소와 같은, NSPM 멤브레인을 통해 선택적으로 이동시킬 수 있는 질소의 하나 이상의 종을 지칭한다. "이동성 질소 종"은 선택된 멤브레인 및 수행되는 공정의 타입에 따라 달라질 것이라는 것이 인식될 것이다.

[0062] 멤브레인과 관련하여 용어 "표면 개질", "표면 개질된" 또는 유사한 용어는 반응물 종에 대해 다공성이고 반응물 종들 사이의 층 내에서의 반응을 촉진하기 위한 루테늄 금속 종을 포함하는 복수의 반응 사이트를 함유한 층을 제공하기 위해 표면의 적어도 일부의 개질 또는 처리를 지칭한다. "표면 개질"은 예를 들어, 제1 반응물과 제2 반응물 간의 촉매화된 반응을 위해 이용 가능한 실질적인 표면적을 포함하는 표면 상에 3차원 층을 형성시키는 것이다. 용어 "반응 사이트"는 층 내의 복수의 사이트를 지칭하며, 여기서, 각 사이트는 이동성 수소 종 또는 이동성 질소 종의 제1 반응물을 제공, 수행 또는 수송할 수 있는 금속 종을 포함하고, 제1 반응물과 제2 반응물 간의 층 내에서의 반응을 촉진시키기 위한 적어도 루테늄 금속 종을 추가로 포함한다.

[0063] 본원에서 사용되는 용어 "조면화된 표면" 또는 "조면화된 표면 층"은 표면의 기울기의 미세한 변화로서 규정될 수 있다. "조면화된 표면" 또는 "조면화된 표면 층"은 표면이 상승된 또는 하강된 구성요소 및 표면의 표면적을 실질적으로 상승시키도록 작용하는 이들 사이의 공간을 포함할 수 있게 한다.

[0064] 본 명세서에 걸쳐 단어 "포함한다(comprise)", 또는 변형, 예컨대 "포함하는(comprises 또는 comprising)"은 언급된 요소, 정수 또는 단계, 또는 요소, 정수 또는 단계의 그룹의 포함을 시사하지만 임의의 다른 요소, 정수 또는 단계, 또는 요소, 정수 또는 단계 그룹의 배제는 시사하지 않음이 이해될 것이다.

[0065] *촉매 조성물*

[0066] 본 개시는 루테늄 기반 촉매 조성물에 관한 것이다. 루테늄 기반 촉매 조성물은 암모니아 합성과 같은, 생성물의 합성을 위한, 다양한 방법, 공정, 투과성 멤브레인, 반응기 및 시스템에서 사용될 수 있다. 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 선택된 촉매 촉진제 종 및 지지 물질을 포함한다.

[0067] 일 구현예에서, 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종 및 옥사이드 지지 물질을 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종, 둘 이상의 세 촉매 촉진제 종 및 옥사이드 지지 물질을 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종, 셋 이상의 촉매 촉진제 종 및 옥사이드 지지 물질을 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0068] 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 수송 촉진제 종, 및 임의

선택적으로 첨가제를 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종, 둘 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로 첨가제를 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, 루테늄 금속 종, 셋 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로 첨가제를 포함하거나 이로 이루어지는 촉매 조성물이 제공되며, 각각의 촉매 촉진제 종은 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0069] 촉매 조성물의 추가 세부사항 및 구현예는 하기와 같이 기술된다:

[0070] *루테늄 금속 종*

[0071] 본원에 기술된 바와 같이, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종을 포함한다. 루테늄 금속 종은 촉매로서 작용할 수 있고, 예를 들어, 수소 삽입 또는 반응물, 예를 들어, 분자 질소의 원자 질소로의 해리를 촉진시키고, 암모니아와 같은 생성물의 형성을 도울 수 있다.

[0072] 루테늄 금속 종은 하나 이상의 루테늄 기반 전구체("루테늄 전구체"로도 지칭됨)의 분해를 통해 생성될 수 있다. 예를 들어, 루테늄 금속 종은 예를 들어, 트라이루테늄 도데카카보닐 [$Ru_3(CO)_{12}$], 다이클로로테트라키스(트라이페닐포스핀)루테늄(II) [$RuCl_2(PPh_3)_4$], 다이클로로트리스(트라이페닐포스핀)루테늄(II) [$RuCl_2(PPh_3)_3$], 트리스(아세틸아세토네이토)루테늄(III) [$Ru(acac)_3$], 루테노센 [$Ru(C_5H_5)$], 및 루테늄 클로라이드 [$RuCl_3$]를 포함하는, 열 분해에 취약할 수 있는, 무기 금속 화합물 및 유기 금속 착물과 같은 하나 이상의 화합물을 사용함으로써 생성될 수 있다. 일 예에서, 루테늄 금속 종은 예를 들어, $RuCl_3$ 또는 $Ru_3(CO)_{12}$의 분해를 통해 생성된다.

[0073] 대안적으로, 루테늄 금속 종은 루테늄을 포함한 무기 금속 화합물 또는 무기 금속 착물일 수 있다. 예를 들어, 루테늄 금속 종은 트라이루테늄 도데카카보닐 [$Ru_3(CO)_{12}$], 다이클로로테트라키스(트라이페닐포스핀) 루테늄(II) [$RuCl_2(PPh_3)_4$], 다이클로로트리스(트라이페닐포스핀)루테늄(II) [$RuCl_2(PPh_3)_3$], 트리스(아세틸아세토네이토)루테늄(III) [$Ru(acac)_3$], 루테노센 [$Ru(C_5H_5)$], 및 루테늄 클로라이드 [$RuCl_3$]로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 루테늄 금속 종은 $RuCl_3$ 또는 $Ru_3(CO)_{12}$이다. 적어도 일부 구현예에 따르면 $Ru_3(CO)_{12}$의 분해를 통해 제조된 루테늄 금속 종을 포함하는 촉매 조성물은 저온(400℃)에서 양호한 촉매 특성을 제공하는 것으로 나타났다. 적어도 일부 구현예에 따르면 $RuCl_3$의 분해를 통해 제조된 루테늄 금속 종을 포함하는 촉매 조성물은 고온에서 양호한 촉매 특성을 제공하는 것으로 나타났다. 루테늄 금속 종 또는 전구체 공급원으로서 $RuCl_3$ 및 $Ru_3(CO)_{12}$는 다른 통상적인 촉매 조성물과 비교하여 전체 양호한 촉매 특성을 갖는 루테늄 촉매 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0074] 루테늄 금속 종은 루테늄 금속 나노입자의 형태일 수 있다. 루테늄 금속 나노입자는 루테늄 금속 전구체 화합물의 분해를 통해, 예를 들어, 상기 루테늄 금속 전구체 화합물 중 하나 이상의 분해를 통해 형성될 수 있다. 그러나, 다른 루테늄 금속 전구체 화합물이 또한 루테늄 금속 나노입자를 형성하기에 적합할 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0075] 루테늄 금속 나노입자는 엑스-시튜(*ex-situ*) 또는 인-시튜로 형성될 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물은 루테늄을 포함하는 무기 금속 화합물 또는 무기 금속 착물을 포함할 수 있으며, 여기서, 촉매 조성물의 제조 및/또는 사용 동안, 루테늄을 포함하는 무기 금속 화합물 또는 무기 금속 착물은 루테늄 금속 나노입자를 포함하는 촉매 조성물을 형성하기 위해 인-시튜로 분해된다.

[0076] 루테늄 금속 나노입자는 약 0.5 nm 내지 약 100 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 루테늄 금속 나노입자는 약 1 nm 내지 약 30 nm 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm로부터 선택된 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 루테늄 금속 나노입자는 적어도 약 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 15 nm, 또는 20 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 루테늄 금속 나노입자는 약 50 nm, 40 nm, 30 nm, 20 nm, 15 nm, 10 nm, 9 nm, 8 nm, 7 nm, 6 nm, 5 nm, 5 nm, 3 nm, 2 nm 또는 1 nm

미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 루테늄 금속 나노입자는 상기 상한치 및/또는 하한치 중 임의의 2개로부터 선택된 평균 입자 크기 범위를 가질 수 있다.

[0077] 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 10 중량% 미만의 양으로 제공될 수 있다. 일부 예에서, 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 일부 예에서, 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 약 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 루테늄 금속 종은 촉매 조성물에, 이러한 상한의 양 및/또는 하한의 양 중 임의의 2개 이상에 의해 제공된 범위(촉매 조성물의 총 질량의 중량%), 예를 들어, 약 2 내지 15 중량%의 범위로 제공될 수 있다.

[0078] *촉매 촉진제 종*

[0079] 본원에서 규정된 바와 같은 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 예를 들어, 2개 이상 또는 3개 이상의 촉매 촉진제 종을 추가로 포함할 수 있다. 촉매 촉진제 종은 그 자체가 촉매는 아닐 수 있지만, 촉매 조성물에 포함될 때, 루테늄 금속 종의 효능을 증가시키는 종이다. 암모니아 합성을 위해, 촉매 촉진제 종이 질소의 해리 및 전자 공여를 돕고 이에 따라 루테늄 금속 종의 촉매 효능을 향상시켜 암모니아 합성률을 향상시킬 수 있다는 것이 확인되었다.

[0080] 예를 들어, 촉매 촉진제 종은 활성 루테늄 금속 표면으로 전자의 전달을 돕고 촉매 효능을 증가시키는 N_2 해리 장벽을 낮추는 전자 촉진제로서 작용할 수 있다. 촉매 촉진제 종은 또한, 구조적 촉진제로서 작용할 수 있고, 루테늄 금속 상에 표면 루테늄 원자의 국소 배열을 변경시켜 촉매 작용을 위한 고도의 활성 사이트(B_5 사이트로도 공지됨)를 생성시킬 수 있다.

[0081] 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 촉매 조성물은 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함한다. 하나의 특정 구현예에서, 촉매 조성물은 3개의 촉매 촉진제 종을 포함한다. 예를 들어, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종 및 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 일부 구현예에서, 루테늄 촉매 조성물에서 (삼중으로 촉진된) 3개의 촉매 촉진제 종의 존재가 암모니아 합성의 우수한 촉매 전환 빈도를 제공할 수 있다는 것이 확인되었다.

[0082] 촉매 촉진제 종은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속(예를 들어, 란타나이드), 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 하나 이상(예를 들어, 2개 이상/3개 이상)의 촉매 촉진제 종 각각은 독립적으로, La, Li, Na, Ce, Ca, Sm, Ag, Mg, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 하나 이상의 촉매 촉진제 종 각각은 독립적으로, La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 하나 이상의 촉매 촉진제 종 각각은 독립적으로, K, Cs, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 K, Cs, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 종을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 일 구현예에서, 촉매 조성물은 K 금속 종, Cs 금속 종 및 Ba 금속 종으로부터 선택된 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어진다. 하나의 특정 구현예에서, 촉매 조성물은 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어진다. 일 구현예에서, 촉매 조성물은 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어지며, 여기서, 촉매 촉진제는 독립적으로, K 금속 종, Cs 금속 종 및 Ba 금속 종이다.

[0083] 촉매 촉진제 종이 추가 원소를 포함할 수 있거나, 원소 형태로 존재할 수 있는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 원소 형태의 금속 종(즉, Cs^0, Ba^0 및 K^0)을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 무기 화합물 형태, 예를 들어, 옥사이드, 하이드록사이드, 또는 니트레이트로서의 금속 종(즉, CsOH, $Ba(NO_3)_2$ 또는 BaO)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 2개 이상의 금속 종을 포함할 수 있으며, 여기서, 적어도 하나의 금속 종은 원소 형태일 수 있으며, 적어도 하나의 금속 종은 옥사이드, 하이드록사이드, 또는 니트레이트와 같은 무기 화합물의 형태이다. 예를 들어, 촉매 촉진제 종이 바륨 금속 종을 포함하는 경우에, 바륨 금속 종은 촉매 조성물에 원소 바륨(Ba^0) 및 바륨 옥사이드(BaO) 둘 모두로서 존재할 수 있다. 예를 들어, 원소 Ba^0은 루테늄 금속 종의 전자 특성에 영향을 미칠 수 있으며(전자 촉진), BaO는

루테늄 금속 종 표면의 구조에 영향을 미칠 수 있다(구조적 촉진).

[0084] 촉매 촉진제 종 대 루테늄 금속 종의 몰 비는 약 1:10 내지 10:1, 예를 들어, 약 1:10 내지 약 1:1 또는 1:5 내지 2:1일 수 있다. 일 예에서, 촉매 촉진제 종 대 루테늄 금속 종의 몰 비는 약 1:2 내지 약 2:3일 수 있다.

[0085] 루테늄 금속 종에 대한 촉진제의 총 몰 비율은 약 0.01 내지 5, 예를 들어 약 0.1 내지 약 2일 수 있다. 루테늄 금속 종에 대한 촉진제의 총 몰 비율은 약 2, 1.5, 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 미만일 수 있다. 루테늄 금속 종에 대한 촉진제의 총 몰 비율은 약 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1 초과일 수 있다. 루테늄 금속 종에 대한 촉진제의 총 몰 비율은 약 1, 0.9, 0.8, 0.6, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 일 수 있다. 촉매 촉진제 종은 이러한 이전 상한치 및/또는 하한치 중 임의의 2개 사이의 범위에 제공된 루테늄 금속 종에 대한 촉진제의 총 몰 비를 가질 수 있다.

[0086] 일부 구현예에서, 촉매 조성물이 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 경우에, 각 촉진제 종은 동일한 양으로 또는 대략 동일한 혼합물로 제공될 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물이 2개의 촉매 촉진제 종을 포함하는 경우에, 2개의 촉매 촉진제 종은 각각 약 0.5 (즉, 약 1:1)의 전체 촉진제 종의 비율로서 제공될 수 있다. 다른 예에서, 촉매 조성물이 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하는 경우에, 3개의 촉매 촉진제 종은 각각 약 0.333(즉, 약 1:1:1)의 전체 촉진제 종의 비율로서 제공될 수 있다. 합한 촉매 촉진제 종(예를 들어, 2개 이상, 또는 3개 이상의 촉매 촉진제 종)의 총량 1 mol 당 임의의 개개 촉매 촉진제 종의 몰량은 적어도 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 또는 0.9일 수 있다. 합한 촉매 촉진제 종(예를 들어, 2개 이상, 또는 3개 이상의 촉매 촉진제 종)의 총량 1 mol 당 임의의 개개 촉매 촉진제 종의 몰량은 약 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 또는 0.1 미만일 수 있다. 합한 촉매 촉진제 종(예를 들어, 2개 이상, 또는 3개 이상의 촉매 촉진제 종)의 총량 1 mol 당 임의의 개개 촉매 촉진제 종의 몰량은 이러한 상한치 및/또는 하한치 중 임의의 2개에 의한 범위일 수 있다.

[0087] 일부 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종에 매우 근접하여 있다. 예를 들어, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종의 표면 상에 또는 이와 밀접하게 연관되게 제공될 수 있다. 예를 들어, 도 1a는 촉매 촉진제 종(즉, Cs, K 및 Ba)이 루테늄 금속 종의 표면 상에 제공된 촉매 조성물의 일 구현예를 제공한다.

[0088] 일부 예에서, 촉매 조성물에서 촉매 촉진제 종의 총량은 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 일부 예에서, 촉매 조성물에서 촉매 촉진제 종의 총량은 약 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 촉매 촉진제 종의 총량은 촉매 조성물 중에, 이러한 상한의 양 및/또는 하한의 양 중 임의의 2개 이상에 의해 제공된 범위(촉매 조성물의 총 질량의 중량%), 예를 들어, 약 1 내지 10 중량% 또는 2 내지 15 중량%의 범위로 제공될 수 있다.

[0089] *지지 물질*

[0090] 본원에 기술된 바와 같은 촉매 조성물은 또한, 지지 물질을 포함할 수 있다. 지지 물질은 더 높은 촉매 금속 종 분산 및 이에 따라 감소된 양의 촉매 금속 종을 제공하는 고표면적을 제공함으로써 감소된 양의 촉매 금속 종(즉, 루테늄 금속 종)을 사용할 수 있다. 지지 물질에 의해 비용 감소 및 촉매 효율 증가와 같은 다양한 장점이 제공될 수 있다.

[0091] 일 구현예에서, 촉매 조성물은 옥사이드 지지 물질을 포함한다. 옥사이드 지지 물질은 금속 옥사이드일 수 있다. 대안적으로, 옥사이드 지지 물질은 메탈로이드 옥사이드(예를 들어, 실리카, 실리케이트)일 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 금속 옥사이드와 메탈로이드 옥사이드의 혼합물(예를 들어, 제올라이트)일 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 알칼리 토금속 옥사이드(예를 들어, 마그네시아), 전이 금속 옥사이드(예를 들어, 티타니아), 희토류(예를 들어, 란타나이드) 금속 옥사이드(예를 들어, 세리아, 토리아), 또는 전이후 금속 옥사이드(예를 들어, 알루미나)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0092] 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아, 세리아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미나, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마그네시아, 세리아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 또는 알루미나 중 하나로부터 선택된다. 일 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 세리아(CeO_2) 또는 마그네시아(MgO)일 수 있다. 일 구체적 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 세리아이다. 추가 장점은 본 개시의 일부 구현예에 따른 암모니아 촉매 조성물에 의해 제공될 수 있으며, 여기서, 세리아 지지체는 암모니아 합성에서 사용될 때 증가된 합성률 및 % H_2 전환율을 제공할 수 있다(도 6 참조). 지

지체로서 세리아를 사용하는 경우 암모니아 합성 동안 감소된 메탄화의 결과로서 증가된 촉매 안정성과 같은 다른 추가 장점이 제공될 수 있다. 세리아는 벌크 세리아, 메소다공성 세리아 또는 나노-크기의 세리아의 형태일 수 있다.

[0093] 일부 구현예에서, 지지 물질(예를 들어, 옥사이드 지지 물질, 예를 들어, 세리아 또는 마그네시아)은 복수의 입자 형태를 갖는다. 추가 구현예 및 예에서 본원에 기술된 바와 같은 지지 물질은 또한, 입자 형태로 제공될 때 "미립자 물질"로서 지칭될 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질(예를 들어, 세리아 또는 마그네시아)은 복수의 입자 형태를 갖는다. 입자는 약 5 nm 내지 약 10 μm, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 50 nm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 약 5nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm, 500 nm, 1 μm, 2 μm, 3 μm 또는 5 μm 초과의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 약 10 μm, 5 μm, 1 μm, 500 nm, 250 nm, 100 nm, 50 nm, 20 nm, 15 nm, 또는 15 nm 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 이러한 이전 상한치 및/또는 하한치 중 임의의 둘 사이의 범위로 제공된 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일 예에서, 옥사이드 지지 물질은 약 10 μm 미만, 약 5 μm, 또는 약 1 μm 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 다른 예에서, 옥사이드 지지 물질은 약 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 40 nm, 30 nm, 20 nm, 또는 15 nm 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0094] 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 세리아이다. 세리아는 복수의 입자 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 세리아는 벌크, 메소다공성 또는 나노크기의 세리아일 수 있다. 세리아 입자는 상기 문단에 기술된 바와 같은 예들 중 임의의 하나에 따른 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0095] 옥사이드 지지 물질은 다공성이다. 옥사이드 지지 물질은 약 2 nm 미만(즉, 마이크로다공성), 약 2 nm 내지 약 50 nm(즉, 메소다공성) 및 약 50 nm 초과(즉, 마크로다공성)의 기공 직경을 갖는 하나 이상의 기공을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 마이크로다공성 세리아, 메소다공성 세리아 또는 마크로다공성 세리아일 수 있다.

[0096] 지지체의 표면적은 20 내지 100 m^2/g, 통상적으로, 30 내지 50 m^2/g일 수 있다.

[0097] 일부 구현예에서, 지지 물질은 루테늄 금속 종을 포함한다. 예를 들어, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질 상에 제공될 수 있다. 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질의 표면과 접촉하는 경우에, 본 개시의 목적을 위해, 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질 상에 제공되는 것을 고려하는 것이 인식될 것이다. 일 예로서, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질의 외부 표면(예를 들어, 외부 표면) 상에 제공되거나, 옥사이드 지지 물질의 내부 표면(예를 들어, 옥사이드 지지 물질의 기공 내의 표면) 상에 제공될 수 있다. 이와 같이, 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질 상의 임의의 특정 위치로 제한되지 않다는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 도 1a는 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질 상에 제공된 촉매 조성물의 일 예를 도시한 것이다.

[0098] 일 구현예에서, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질 상에, 촉매 조성물 중의 루테늄 금속 종에 대해 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 양으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 루테늄 금속 종은 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 1 내지 15 중량%, 예를 들어, 옥사이드 지지 물질의 중량과 비교하여 약 5 내지 10 중량%의 양으로 제공될 수 있다.

[0099] 일부 예에서, 촉매 조성물에서 지지 물질(예를 들어, 옥사이드 지지체 입자)의 총량은 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 또는 85의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 일부 예에서, 촉매 조성물에서 지지 물질(예를 들어, 옥사이드 지지체 입자)의 총량은 적어도 약 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 지지 물질(예를 들어, 옥사이드 지지체 입자)의 총량은 촉매 조성물에, 이러한 상한의 양 및/또는 하한의 양 중 임의의 둘 이상에 의해 제공된 범위(촉매 조성물의 총 질량의 중량%), 예를 들어, 약 10 내지 50 중량% 또는 20 내지 80 중량%의 범위로 제공될 수 있다.

[0100] 일부 구현예에서, 지지 물질은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 옥사이드 지지 물질은 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 예를 들어, 촉매 촉진제 종은 옥사이드 지지 물질 상에 제공될 수 있다. 촉매 촉진제 종이 옥사이드 지지 물질의 표면과 접촉하는 경우에, 본 개시의 목적을 위해, 촉매 촉진제 종이 옥사이드 지지 물질 상에 제공되는 것이 인식될 것이다. 일 예로서, 촉매 촉진제 종은 옥사이드 지지 물질의 외부 표면(예를 들어, 외부 표면) 상에 제공되거나, 옥사이드 지지 물질의 내부 표면 상에(예를 들어, 옥사이드 지지 물질의 기공 내의 표

면 상에) 제공될 수 있다. 이와 같이, 촉매 촉진제 종은 옥사이드 지지 물질 상의 특정 위치로 제한되지 않을 수 있다는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 도 1a는 촉매 촉진제 종이 옥사이드 지지 물질 상에 제공된 촉매 조성물을 도시한 것이다.

[0101] 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질은 루테늄 금속 종 및 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 일부 구현예에서, 지지 물질은 루테늄 금속 종 및 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 일부 구현예에서, 지지 물질은 루테늄 금속 종 및 적어도 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다.

[0102] 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질 또는 루테늄 금속 종은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 옥사이드 지지 물질 및 루테늄 금속 종은 각각 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있다. 예를 들어, 옥사이드 지지 물질은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있으며, 루테늄 금속 종은 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함할 수 있으며, 여기서, 옥사이드 지지 물질 및 루테늄 금속 종 각각 상의 촉매 촉진제 종은 동일하거나 상이한 종일 수 있다. 예를 들어, 도 1a는 루테늄 금속 종이 옥사이드 지지 물질 상에 제공되며 촉매 촉진제 종이 옥사이드 지지 물질 및 루테늄 금속 종 둘 모두 상에 제공된 촉매 조성물을 도시한 것이다.

[0103] 일 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종에 매우 근접하게 위치되어 있다. 예를 들어, 도 1a 내지 도 1c에 나타낸 바와 같이, 일부 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종의 표면과 옥사이드 지지 물질 사이의 계면에서와 같이, 옥사이드 지지 물질(세리아 지지체 입자 상의 Cs 촉진제)의 표면 상에 위치될 수 있다. 이러한 구현예에서, 촉매 촉진제(예를 들어, Cs)로부터의 촉진 효과가 Ru와 옥사이드 지지 물질의 표면 상에 위치된 촉매 촉진제 사이의 접촉점에서 일어나고, 일부 예에서 옥사이드 지지체 표면 상의 Ru의 베이스의 둘레에 고리(즉, "핫 고리(hot ring)"/전자 촉진)를 형성할 수 있는 것으로 사료된다. 다른 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종의 표면 상에 위치될 수 있으며, 여기서, 이는 촉매 작용을 위한 고도로 활성의 사이트를 생성하기 위해 루테늄 금속 상에 루테늄 원자의 표면의 국소 배열을 변경시킴으로써, 루테늄 표면의 구조에 영향을 미칠 수 있다(즉, 구조적 촉진). 증가된 촉매 효능 및/또는 안정성과 같은 특정의 추가 장점은 루테늄 금속 종에 매우 근접하게(예를 들어, 옥사이드 지지 물질 표면과 루테늄 금속 종 사이의 계면에 및/또는 단지 루테늄 금속 종 상에) 촉매 촉진제 종을 가짐으로써 제공될 수 있다.

[0104] 다른 구현예에서, 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 종의 10 nm 이내에 위치되어 있다. 예를 들어, 촉매 촉진제 종은 10 nm, 9 nm, 8 nm, 7 nm, 6 nm, 5 nm, 4 nm, 3 nm, 2nm 및 1 nm 미만으로 이루어진 군으로부터 선택된 루테늄 금속 종으로부터의 거리에 위치될 수 있다. 일 구현예에서, 촉매 촉진제 종 중 하나 이상은 루테늄 금속 종과 접촉되어 있다.

[0105] 일부 예에서, 루테늄 금속 종 대 지지 물질의 몰 비는 약 1:10 내지 10:1, 예를 들어, 약 1:10 내지 약 1:1 또는 1:5 내지 2:1일 수 있다. 일 예에서, 루테늄 금속 종 대 지지 물질의 몰 비는 약 1:2 내지 약 2:1이다.

[0106] *수송 촉진제 종*

[0107] 촉매 조성물은 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 수송 촉진제 종을 추가로 포함할 수 있다. 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에서 수소의 이동을 촉진시키며, 이는 암모니아의 향상된 합성률과 같은, 증가된 촉매 효율을 야기시킬 수 있다. 이에 따라, 수송 촉진제 종의 첨가는 이동성 수소 종, 예를 들어, 원자 수소를 촉매 조성물 내에서 이동시키는 경로를 확장시킴으로써 촉매 조성물에 의해 제공된 반응 구역을 확장시킬 수 있다.

[0108] 일부 구현예에서, 수송 촉진제 종은 몰리브덴, 텅스텐, 철, 코발트, 붕소, 크롬, 탄탈, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 니켈, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 실시예에서, 수송 촉진제 종은 팔라듐 금속 종이다. 다른 예에서, 수송 촉진제 종은 팔라듐 또는 팔라듐 옥사이드(PdO)이다.

[0109] 일부 구현예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물의 총 질량의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 제공된다. 일 구현예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물의 총 질량의 약 5 중량%의 양으로 제공된다.

[0110] 수송 촉진제 종은 옥사이드 지지 물질 또는 루테늄 금속 종 상에 제공될 수 있다. 일 구현예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에서 별개의 성분으로서 제공될 수 있고, 예를 들어, 촉매 조성물에서 임의의 다른 성분에 결합되거나 고정되지 않을 수 있다(개개 미립자로서 제공됨). 예를 들어, 도 1a 내지 도 1c는 수송 촉진제 물질이 촉매 조성물 내에 별개의 입자로서 제공될 수 있음을 도시한 것이다.

[0111] 일 구현예에서, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 지지 물질, 및 수송 촉진제 종을 포함하거나, 이로 이루어진다. 조성물의 이러한 성분들에 대해 기술된 바와 같은 이전 구현예 또는 예가 제공될 수 있으며, 예를 들어, 지지 물질은 루테늄 금속 종 및 2개 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지 물질일 수 있는 것이 인식될 것이다. 다른 예에서, 촉매 조성물은 루테늄 금속 나노입자, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 및 수송 촉진제 종을 포함하거나 이로 이루어지며, 여기서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에 별개의 성분(예를 들어, 하나 이상의 수송 촉진제 입자)으로서 제공된다.

[0112] 다른 예에서, 촉매 조성물은 루테늄 금속 나노입자, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 및 수송 촉진제 종을 포함하며, 여기서, 하나 이상의 촉매 촉진제 종은 루테늄 금속 나노입자 및/또는 옥사이드 지지 물질 상에 제공된다.

[0113] 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에, 촉매 조성물의 총 질량의 약 10 중량% 미만의 양으로 제공될 수 있다. 일부 예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에, 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 일부 예에서, 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에, 약 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 수송 촉진제 종은 촉매 조성물에 이러한 상한의 양 및/또는 하한의 양 중 임의의 둘 이상에 의해 제공된 범위(촉매 조성물의 총 질량의 중량%), 예를 들어, 약 2 내지 15 중량%의 범위로 제공될 수 있다.

[0114] 도 1c에 도시된 바와 같이, 수송 촉진제 종은 루테늄 지지된 촉진제 촉매 또는 이들의 조성물에 추가 장점을 제공할 수 있다. 도 1c는 수소 종 투과성 멤브레인 상의 계면에(예를 들어, 코팅으로서) 존재하는 하이브리드 입자를 포함하는 본 개시의 일 구현예에 따른 촉매 조성물을 도시한 것이다. 촉매 조성물(촉매 촉진제를 포함하는 하이브리드 Ru-세리아 입자를 포함함)은 또한, 수송 촉진제 종, 예를 들어, 수소 수송 촉진제로서의 팔라듐을 포함한다. 촉매(예를 들어, 촉매 촉진제 및 수송 촉진제 종을 포함하는 Ru-세리아 입자)와의 계면에서 멤브레인으로부터의 수소의 수송은 수송 촉진제 종의 존재에 의해 추가로 도움이 된다.

[0115] *추가 첨가제*

[0116] 본원에 기술된 바와 같은 촉매 조성물은 하나 이상의 추가 첨가제를 임의선택적으로 포함할 수 있는 것이 인식될 것이다. 추가 첨가제는 촉매 조성물 내에 반응물 종의 체류 시간을 증가시킬 수 있는 양성자 흡수/탈착 금속 종일 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물은 촉매 조성물에 수소의 체류 시간을 증가시키고/시키거나 멤브레인 표면에서 촉매로의 수소의 수송을 도움으로써 암모니아의 합성률을 향상시키는 양성자 흡수/탈착 금속 종을 임의선택적으로 포함할 수 있다.

[0117] 일부 구현예에서, 선택적 추가 첨가제는 수소 흡수 물질, 수소 탈착 물질, 또는 이들의 조합물 또는 합금일 수 있다. 예를 들어, 선택적 추가 첨가제는 지르코니아, 세리아, 니켈 옥사이드, 및 탄탈로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 선택적 추가 첨가제는 또한, 합금, 예를 들어, 지르코니아-니켈 옥사이드 합금(즉, Zr_7O-Ni_3O) 및 마그네슘-니켈 합금(즉, Mg-Ni)일 수 있다. 일 구현예에서, 선택적 추가 첨가제는 세리아이다. 세리아는 나노 세리아(즉, 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 가짐)일 수 있다.

[0118] 일부 예에서, 하나 이상의 추가 첨가제는 촉매 조성물에 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 일부 예에서, 하나 이상의 추가 첨가제는 촉매 조성물에, 약 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 양(촉매 조성물의 총 질량의 중량%)으로 제공된다. 하나 이상의 추가 첨가제는 촉매 조성물에 이러한 상한의 양 및/또는 하한의 양 중 임의의 둘 이상에 의해 제공된 범위(촉매 조성물의 총 질량의 중량%), 예를 들어, 약 2 내지 15 중량%의 범위로 제공될 수 있다.

[0119] *삼중으로 촉진된 촉매 조성물*

[0120] 일 구현예에서, 촉매 조성물은 옥사이드 지지 물질 상에 지지된 루테늄 금속 종 및 3개의 촉매 촉진제 종, 즉, 삼중으로 촉진된 촉매 조성물을 포함한다. 예를 들어, 촉매 조성물은 세리아 상에 모두 지지될 수 있는, 루테늄 금속 종 및 적어도 3개의 촉매 촉진제 종, K, Cs 및 Ba를 포함할 수 있다. 이러한 촉매 조성물은 수소 종 투과성 멤브레인, 예를 들어, 팔라듐 멤브레인에 또는 상에 제공될 수 있다. 하나의 특정 구현예에서, 삼중으로 촉

진된 촉매 조성물은 암모니아 합성에서 사용될 수 있다.

[0121] 예를 들어, 도 2a에 나타낸 바와 같이, 세리아 지지체 상에 루테늄 금속 종 및 3개의 촉진제, K, Cs, Ba를 포함하는 촉매 조성물이 제조될 수 있다. 도 2b는 포인트 1에서의 촉매 조성물의 원소 분석을 제공하며, 이는 Ru(루테늄 금속 종), K, Ba 및 Cs(촉진제), 및 Ce 및 O(세리아)에 해당하는 피크의 존재를 확인한다.

[0122] 우수한 촉매 특성과 같은 추가 장점은 본 개시의 일부 구현예에 따른 삼중으로 촉진된 촉매 조성물에 의해 제공될 수 있다. 일 예에서, 삼중으로 촉진된 촉매 조성물은 삼중으로 촉진된 암모니아 합성 촉매 조성물이다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 암모니아 촉매 조성물에 3개의 상이한 촉매 촉진제(예를 들어, Ba, K 및 Cs)를 포함하는 것이 촉매 조성물의 촉매 활성을 향상시키고/시키거나 사용하는 동안 양호한 안정성을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 촉매 촉진제 종 중 일부(예를 들어, Cs 및 K)는 활성 루테늄 금속 표면으로 전자의 전달을 돕고 촉매 효율을 증가시킬 수 있는 N_2 해리 장벽을 낮출 수 있는 전자 촉진제로서 작용할 수 있으며, 일부 다른 촉매 촉진제 종(예를 들어, Ba)은 구조적 촉진제로서 작용하고, 촉매 작용을 위한 고도의 활성 사이트(B_5 사이트로도 알려져 있음)를 생성하기 위해 루테늄 금속 상의 루테늄 원자의 표면의 국소 배열을 개질시킬 수 있다. 결론적으로, 삼중으로 촉진된 암모니아 촉매 조성물은 3가지 상이한 촉매 촉진제 종을 사용함으로써 구조적 및 전자적 촉진 둘 모두를 통해 높은 %의 그램 당 암모니아로의 H_2 전환율을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 도 3을 참조하면, 암모니아 합성에서 사용될 때, 삼중으로 촉진된 촉매 조성물(예를 들어, Ru 금속 종, 세리아 지지체, K, Cs 및 Ba 촉진제)은 우수한 암모니아로의 H_2 전환율을 제공하였다.

[0123] 추가 장점, 일부 구현예에서, 예를 들어, 촉매 조성물이 암모니아 합성에서 사용될 때 우수한 안정성이 또한 제공될 수 있다. 예를 들어, 도 4를 참조하면, 삼중으로 촉진된 촉매 조성물(예를 들어, Ru 금속 종, 세리아 지지체, 3개의 촉진제 K, Cs 및 Ba를 함유함)은 암모니아 합성에서 사용될 때, 여러 사이클에 걸쳐 높은 암모니아로의 H_2 전환율을 유지시킬 수 있다. 도 6을 참조하면, 삼중으로 촉진된 촉매 조성물(예를 들어, Ru 금속 종, 세리아 지지체, 촉진제)은 17시간의 연속 합성 후에 증가된 합성률(SR) 및 수소의 암모니아로의 전환율(CR) (2.34 x 10^{-7} mol/cm^2/s 및 3.85%)을 제공하였으며, 이는 암모니아 촉매 조성물 안정성을 강조하는 것이다.

[0124] *촉매 하이브리드 입자*

[0125] 촉매 조성물은 성분들의 혼합물, 예를 들어, 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 옥사이드 지지 물질, 임의선택적으로, 하나 이상의 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로, 하나 이상의 추가 첨가제를 포함하는 혼합물로서 존재할 수 있다. 다른 예에서, 촉매 조성물은 촉매 촉진제 종 및 수송 촉진제 종으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 물질을 추가로 포함하는 옥사이드 지지 물질 상의 루테늄 금속 종을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 및 수송 촉진제 종을 포함한다. 하나의 특정 구현예에서, 촉매 조성물은 하나 이상의 촉매 하이브리드 입자 및 임의선택적으로, 하나 이상의 수송 촉진제 종을 포함한다. 일 실시예에서, 각 촉매 하이브리드 입자는 하나 이상의 루테늄 금속 입자 및 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 예를 들어, 적어도 3개의 촉매 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지체 입자로 이루어진다.

[0126] 예를 들어, 옥사이드 지지 물질은 입자(예를 들어, 나노입자)일 수 있으며, 여기서, 루테늄 금속 종 및 촉매 촉진제 종은 옥사이드 지지 물질 입자 상에 제공된다. 이와 같이, 일부 구현예에서, 옥사이드 지지 물질, 루테늄 금속 종 및 촉매 촉진제 종이 하이브리드 입자를 형성할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 일부 구현예에서, 하이브리드 입자는 세리아-루테늄 촉매 촉진제 하이브리드 입자일 수 있다. 예를 들어, 하이브리드 입자는 단일 세리아 나노입자를 포함할 수 있으며, 여기서, 루테늄 금속 종(즉, 하나 이상의 루테늄 나노입자) 및 촉매 촉진제 종(즉, Cs, K 및/또는 Ba 중 하나 이상)은 도 1a 내지 도 1c, 도 2a 및 도 2b, 및 도 12에 나타낸 바와 같이, 세리아 나노입자의 표면 상에 제공되어, 하이브리드 입자를 형성한다. 도 2a, 도 2b 및 도 12는, 루테늄 금속 종 및 촉매 촉진제 종이 옥사이드 지지 물질 상에 지지될 수 있다는 것을 도시한 것이다. 촉매 조성물은 하이브리드 입자 중 하나 이상을 포함할 수 있는 것이 인식될 것이다. 촉매 조성물이 옥사이드 지지 물질, 루테늄 금속 종 및 촉매 촉진제 종을 포함하는 하이브리드 입자를 포함하는 경우에, 하이브리드 입자의 모폴로지는 다양할 수 있고, 임의의 특정 구조적 배열 또는 형상으로 제한되지 않는 것이 인식될 것이다.

[0127] 일부 구현예에서, 촉매 조성물은 상술된 바와 같은 하이브리드 나노입자, 및 수송 촉진제 종(예를 들어, 하이브리드 입자 이외에 독립적인 수송 촉진제 입자로서)을 포함할 수 있다. 이와 같이, 이러한 구현예에서, 수송 촉진제 종은 하이브리드 입자의 일부가 아니고 촉매 조성물의 별개 성분이라는 것이 인식될 것이다. 다른 구현예

에서, 수송 촉진제 종은 또한, 하이브리드 입자 상에 및/또는 이와 매우 근접하게 존재할 수 있다. 예를 들어, 도 1a 내지 도 1c에 나타낸 바와 같이, 촉매 조성물은 하이브리드 입자(예를 들어, 세리아/Ru/Cs, K, 및/또는 Ba, 하이브리드 입자, 및 임의선택적으로, 수송 촉진제 종(예를 들어, Pd/PdO)을 포함할 수 있다. 하이브리드 입자 및 수송 촉진제 입자를 포함하는 촉매 조성물은 수소가 촉매 조성물 내에서 이동하기 위한 경로를 연장시킴으로써 반응 구역의 연장과 같은 추가 장점을 제공할 수 있다(도 1c 참조).

[0128] *촉매 조성물 및 용도*

[0129] 제1 반응물과 제2 반응물 간의 반응을 촉진시키기 위한, 루테늄 금속 종에 의해 제공된 복수의 반응 사이트, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 지지 물질, 및 임의선택적으로 수송 촉진제 종을 포함하는 촉매 조성물이 제공될 수 있다.

[0130] 촉매 조성물은 멤브레인 표면의 표면 개질(예를 들어, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 루테늄 지지 촉매를 포함하는 코팅)의 일부로서 제공될 수 있다. 촉매 조성물은 표면 개질에 또는 표면 개질 상에 산재될 수 있다. 표면 개질은 촉매 조성물을 포함하는 코팅을 추가로 포함하는 조면화된 표면 층을 포함할 수 있다. 촉매 조성물은 조면화된 표면에 또는 조면화된 표면 상에 산재될 수 있다. 촉매 조성물은 멤브레인 표면 내에 산재되거나, 도입되거나, 임베딩될 수 있다.

[0131] 표면 개질은 루테늄 금속 종, 및 촉매 촉진제 종, 수송 촉진제 종 및 지지 물질을 포함하는 촉매 조성물을 포함하는 조면화된 표면 층 및 복수의 반응 사이트를 포함할 수 있으며, 여기서, 촉매 조성물은 제1 반응물과 제2 반응물 간의 반응을 촉진시키기 위해 조면화된 표면 층과 함께 산재된다.

[0132] 촉매 조성물은 멤브레인 표면에 적용하기 위한 코팅 조성물로서 제공될 수 있다. 이에 따라, 촉매 조성물은 멤브레인 코팅에 제공될 수 있으며, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 지지 물질, 임의선택적으로, 하나 이상의 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하거나 이로 이루어진다. 추가 첨가제, 예를 들어, 바인더는 멤브레인에 대한 촉매 조성물의 코팅을 촉진할 수 있다. 촉매 조성물 또는 이의 코팅은 멤브레인 상에 부분 코팅 또는 완전한 층으로서 제공될 수 있다. 촉매 조성물 또는 이의 코팅은 멤브레인의 하나 또는 양 측면 또는 표면 상에 제공될 수 있으며, 이는 각 측면에 대해 개별적으로 선택될 수 있다. 촉매 조성물은 합성 공정에 관련된 임의의 종의 해리, 이동 또는 반응을 촉진시키기 위해 선택될 수 있다. 촉매 조성물은 브러쉬 코팅, 페인팅, 슬러리 스프레잉, 스프레이 열분해, 스퍼터링, 화학적 또는 물리적 증기 증착 기술, 전기도금, 스크린 프린팅, 또는 테이프 캐스팅에 의해 멤브레인 상에 증착될 수 있다.

[0133] *루테늄 촉진제 촉매를 제조하는 공정*

[0134] 본원에 기술된 바와 같은 적어도 일부 예에 따른 루테늄 촉진제 촉매는 하기 공정에 따라 제조될 수 있다. 공정은 다양한 종(예를 들어, 루테늄 및/또는 촉매 촉진제 종)을 갖는 고체 미립자 및 이의 코팅을 현탁시키기 위한 액체 시스템의 사용을 포함할 수 있다.

[0135] 일 구현예에서, 루테늄 촉진제 촉매를 제조하는 방법은 하기 단계를 포함할 수 있다:

[0136] i) 미립자 물질 상에 지지된 루테늄 및 La, Rb, Y, Yb, K, Cs, 및 Ba, 또는 이의 하이드록사이드, 니트레이트 또는 옥사이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 촉매 촉진제 종을 포함하는 극성 용매 시스템을 제공하는 단계; 및

[0137] ii) 극성 용매 시스템을 제거하여 루테늄 촉진제 촉매를 수득하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.

[0138] 본원에 기술된 바와 같은 공정에서 제조된 루테늄 촉진제 촉매는 루테늄 촉진제 촉매를 포함하는 고체 조성물로서 얻어질 수 있다. 루테늄 촉진제 촉매는 각각이 위에 분산된 루테늄 입자 및 촉매 촉진제 종 입자로부터 선택된 복수의 입자를 포함하는 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자로서 얻어질 수 있다. 공정에서 제조된 루테늄 촉진제 촉매는 또한, 본원에 기술된 바와 같은 루테늄 촉진제 촉매(예를 들어, 하이브리드 입자)의 다양한 구현예 또는 예에 따라 제공될 수 있는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 도 1a 및 도 1b는 본 개시의 일 예에 따른 촉매 입자의 예시를 제공하며, 도 12에는 제조된 입자의 TEM 이미지가 도시되어 있다.

[0139] 공정(예를 들어, 단계 i)에서 사용되는 미립자 물질 상에 지지된 루테늄은 극성 용매 시스템 중 미립자 현탁액으로서 제공될 수 있다. 미립자 물질 상에 지지된 루테늄은 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자로서 제공될 수 있으며, 여기서, 각 개개 옥사이드 지지체 입자는 그 위에 분산된 복수의 루테늄 입자를 포함한다.

[0140] 단계 i)의 예에서, 하나 이상의 촉매 촉진제 종은 극성 용매 시스템에 용해될 수 있다. 다른 예에서, 2개 이상

의 촉매 촉진제 종은 극성 용매 시스템에 용해된다. 다른 예에서, 3개 이상의 촉매 촉진제 종은 극성 용매 시스템에 용해된다. 이에 따라, 극성 용매 시스템에서 미립자 물질 상에 지지된 루테늄의 현탁액이 제공될 수 있으며, 여기서, 그 안에 촉매 종이 용해되어 있다. 이러한 공정은 루테늄 지지 물질(예를 들어, Ru-세리아 입자) 사의 촉매 촉진제 종(예를 들어, 나노입자로서)의 개선된 균일성 및 분산을 제공할 수 있으며, 이는 도 12에 도시되어 있다.

[0141] 극성 용매 시스템에서 촉매 촉진제 종의 농도는 약 0.001 내지 10 M, 예를 들어, 약 0.1 내지 10 M 또는 약 0.1 내지 1.5 M일 수 있다.

[0142] 극성 용매 시스템은 수성 용매 시스템일 수 있다. 극성 또는 수성 용매 시스템은 수용성 극성 유기 화합물(예를 들어, 알코올) 및/또는 물(예를 들어, 탈이온수)을 포함할 수 있다. 다른 용매는 Ru-지지 물질의 현탁액 및 촉매 촉진제 종 또는 이의 전구체의 용액을 제공하기 위한 용매 시스템에서의 담체로서 사용될 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0143] 단계 i)에서, 공정은 교반 및/또는 초음파 처리를 추가로 포함할 수 있다. 액체 시스템을 혼합 및 교반하는 것과 관련될 수 있는 다른 방법이 제공될 수 있는 것이 인식될 것이다. 초음파 처리는 루테늄 지지 물질(예를 들어, Ru-세리아 입자) 상의 촉매 촉진제 종(예를 들어, 나노입자로서)의 개선된 균일성 및 분산을 제공하는 것으로 나타났으며, 이는 도 12에 도시되어 있다. 초음파 처리는 또한 지지 물질(예를 들어, 세리아 입자)의 응집을 감소시키는 데 특히 효과적인 것으로 확인되었다. 전체 공정은 또한, 입자의 응집의 방지 또는 감소를 촉진시킬 수 있다.

[0144] 공정은 미립자 물질 상에 지지된 루테늄을 제조하는 이전 공정을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 미립자 물질 상에 지지된 루테늄을 제조하는 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0145] a. 루테늄 전구체를 포함하는 유기 용매 시스템 중 현탁액으로서 복수의 개개 옥사이드 지지체 입자를 제공하는 단계;

[0146] b. 고체 조성물을 제공하기 위해 유기 용매 시스템을 제거하는 단계; 및

[0147] c. 미립자 물질 상에 지지된 루테늄을 제공하기 위해 고체 조성물을 가열하는 단계.

[0148] 단계 a)에서 루테늄 전구체는 본원에 기술된 바와 같은 루테늄 전구체의 임의의 구현예 또는 예에 따라 제공될 수 있다. 일 예에서, 루테늄 전구체는 루테늄 카보닐 화합물(예를 들어, $Ru_3(CO)_{12}$)에 의해 제공된다. 일 구현예에서, 루테늄 전구체는 유기 용매 시스템에서 용해 가능하다. 유기 용매 시스템 중 루테늄 전구체의 농도는 약 0.001 내지 0.1 M, 예를 들어, 약 0.005 내지 0.1 M 또는 약 0.01 M일 수 있다.

[0149] 유기 용매 시스템은 옥사이드 지지 물질을 미립자 현탁액으로서 유지하면서 루테늄 전구체를 용해하기 위해 선택될 수 있다. 이는 옥사이드 지지체 입자 상의 루테늄의 균일성 및 분산을 촉진시킬 수 있다. 유기 용매 시스템은 극성 비-양성자성 용매, 예를 들어, THF일 수 있다.

[0150] 옥사이드 지지 물질 또는 이의 입자는 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 의해 제공될 수 있다. 언급된 바와 같이, 공정은 유기 용매 시스템 중 옥사이드 지지 물질의 현탁된 슬러리를 제공할 수 있다.

[0151] 공정은 추가로, 사전결정된 기간 동안 현탁된 미립자 및 용해된 촉진제 종을 함유한 유기 용매 시스템을 접촉(예를 들어, 혼합)시키는 것을 포함할 수 있다. 사전-결정된 기간은 5, 10, 15, 30, 60, 90, 180, 360, 또는 720(분 단위)일 수 있다.

[0152] 단계 b)에서 유기 용매 시스템의 제거는 건조, 예를 들어, 진공 하에서의 건조일 수 있다.

[0153] 단계 c)에서 고체 조성물의 가열은 약 200 내지 400℃, 약 250 내지 350℃, 또는 약 300℃의 온도에서 이루어질 수 있다. 가열은 또한 진공 하에서 수행될 수 있다. 고체 조성물은 또한, 가열 단계 후에 진공 하에서 냉각되도록 할 수 있다. 가열 단계는 루테늄 전구체 물질을 루테늄 금속(예를 들어, 옥사이드 지지체 입자의 표면 상에 분산된 루테늄 입자)으로 전환시키는 것이 인식될 것이다.

[0154] 공정은 또한, 수송 촉진제 입자를 포함하는 루테늄 촉진제 촉매를 얻기 위한 수송 촉진제 종(예를 들어, 팔라듐 입자)을 첨가하는 것을 포함할 수 있다.

[0155] *멤브레인*

[0156] 본 개시에 따르면, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 이의 예에 따른 촉매 조성물을 포함하는 멤브

레인이 제조될 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물은 하나 이상의 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 하나 이상의 지지 물질, 임의선택적으로, 하나 이상의 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로, 하나 이상의 추가 첨가제를 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 멤브레인은 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM), 예를 들어, 질소 또는 수소에 대해 투과성인 고체 멤브레인일 수 있다.

[0157] 일 구현예에서, 질소 또는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(NSPM 또는 HSPM)은 팔라듐, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 탄탈, 및 은, 구리, 크롬, 철, 니켈 및 코발트 중 적어도 하나를 갖는 임의의 합금을 포함하는 이의 임의의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 또는 수소 투과성 물질로부터 형성될 수 있다. NSPM 또는 HSPM은 수소 또는 질소 종에 대해 다공성인 표면 개질(예를 들어, 코팅)을 갖는 멤브레인의 적어도 하나의 측면을 가질 수 있다. 표면 개질은 이의 임의의 코팅을 포함하는 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 표면 개질은 멤브레인의 표면에 또는 상에 적어도 일부 코팅되고/되거나 산재된 촉매 조성물을 포함할 수 있다.

[0158] *HSPM 멤브레인*

[0159] 본 개시에 따르면, 공정 및 반응은 수소 종 선택적 투과성 멤브레인(HSPM), 예를 들어, 제2 반응물과의 반응을 위해 이동성 수소 종에 대해 선택적으로 투과성인 고체 멤브레인을 이용하여 수행될 수 있다. 멤브레인은 수소 종 수용 측면 및 생성물 합성 측면을 포함한다. 이동성 수소 종을 포함하는 수소 종 공급원은 수소 종 수용 측면에 제공될 수 있으며, 제2 반응물 공급원은 멤브레인의 생성물 합성 측면에 제공될 수 있다. HSPM 멤브레인을 가로질러 표면 개질된 생성물 합성 측면으로의 수소 종의 이동이 원하는 생성물을 제공하기 위해 제2 반응물 공급원과의 효과적인 반응을 야기시킬 수 있다는 것이 확인되었다.

[0160] 수소 종 공급원은 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종의 제1 반응물의 공급원, 또는 적어도, 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종으로 인시튜 전환시킬 수 있는 공급원을 제공할 수 있다는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 수소 종 공급원은 분자 수소를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 분자 수소는 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 이동성 수소 종을 제공하기 위해 멤브레인의 표면에 또는 부근에 인시튜로 해리될 수 있다. 이동성 수소 종은 선택된 멤브레인 및 수행되는 공정의 타입에 따라 달라질 수 있는, 하이드라이드 또는 양성자와 같은 양으로 및/또는 음으로 하전된 종일 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0161] HSPM 멤브레인, 또는 이의 기판은 하기 중 적어도 하나로부터 선택된 물질로부터 형성될 수 있다:

[0162] ● 하나 이상의 수소 수송 금속, 예를 들어, 팔라듐(Pd), 티탄(Ti), 바나듐(V) 및 니켈(Ni);

[0163] ● 수소 수송 금속의 하나 이상의 합금, 예를 들어, 팔라듐-은(Pd-Ag) 합금, 팔라듐-구리(Pd-Cu) 합금, 팔라듐-철(Pd-Fe) 합금, 팔라듐-루테늄(Pd-Ru) 합금, 팔라듐-코발트-몰리브덴(Pd-Co-Mo) 합금을 포함하는 팔라듐의 합금; 또는 수소 수송 금속과 V, Nb, Ta 및 Zr을 포함하는 하나 이상의 전이 금속의 합금;

[0164] ● 상기 금속 또는 합금 및 세라믹 중 적어도 하나를 포함할 수 있는 하나 이상의 서멧, 구조적 안정성 및 향상된 수소 수송체의 장점을 제공할 수 있는 양성자 전도성 세라믹 또는 구조적 안정성의 장점을 제공할 수 있는 비-전도성 세라믹.

[0165] 일 구현예에서, HSPM 멤브레인은 팔라듐, 티탄 및 니켈, 팔라듐, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 탄탈, 및 이들의 임의의 조합물의 합금, 및 은, 구리, 크롬, 철, 니켈, 코발트, 및 이들의 임의의 조합물과 이의 임의의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서, HSPM 멤브레인은 팔라듐, 및 팔라듐과 임의의 하나 이상의 은, 구리, 크롬, 철, 니켈 및 코발트의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질로부터 형성된다.

[0166] 다른 구현예에서, 멤브레인 물질은 Pd 또는 Pd 합금, 예를 들어, Pd-Cu 합금 및 Pd-Ag 합금, 또는 V, Zr, Ta 및 Nb 중 적어도 하나로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 Pd 합금으로부터 선택된다.

[0167] 멤브레인의 두께(표면 개질이 없음)는 수행된 공정 및 반응에 따라 선택될 수 있다. 멤브레인의 두께는 하기 범위(㎛ 단위) 중 어느 하나 사이일 수 있다: 약 10 내지 500, 약 20 내지 400, 약 30 내지 300, 약 40 내지 200, 또는 약 50 내지 150. 멤브레인의 두께는 적어도 약 10 ㎛, 30 ㎛, 50 ㎛, 70 ㎛, 또는 90 ㎛일 수 있다. 멤브레인의 두께는 약 800 ㎛, 600 ㎛, 400 ㎛, 또는 200 ㎛ 미만일 수 있다.

[0168] HSPM 멤브레인은 멤브레인의 적어도 하나의 측면 상에 표면 개질을 가질 수 있다. 표면 개질은 수소 종에 대해 다공성일 수 있다.

[0169] *NSPM 멤브레인*

[0170] 본 개시에 따르면, 공정 및 반응은 질소 종 선택적 투과성 멤브레인(NSPM), 예를 들어, 제2 반응물과의 반응을 위해 이동성 질소 종과 선택적으로 투과성인 고체 멤브레인을 사용하여 수행될 수 있다. 멤브레인은 질소 종 수용 측면 및 생성물 합성 측면을 포함한다. 이동성 질소 종을 포함하는 질소 종 공급원은 질소 종 수용 측면에 제공될 수 있으며, 제2 반응물 공급원은 멤브레인의 생성물 합성 측면에 제공될 수 있다. NSPM 멤브레인을 걸쳐 표면 개질된 생성물 합성 측면으로의 질소 종의 이동이 원하는 생성물을 제공하기 위해 제2 반응물 공급원과의 효과적인 반응을 야기시킬 수 있다는 것이 확인되었다.

[0171] 질소 종 공급원은 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종의 제1 반응물의 공급원, 또는 적어도, 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종으로 인시튜로 전환할 수 있는 공급원을 제공할 수 있는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 질소 종 공급원은 분자 질소를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 분자 질소는 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 이동성 질소 종을 제공하기 위해 멤브레인의 표면에 또는 부근에 인시튜로 해리될 수 있다. 이동성 질소 종은 선택된 멤브레인 및 수행되는 공정의 타입에 따라 달리질 수 있는 니트라이드와 같은 양으로 및/또는 음으로 하전된 종일 수 있는 것이 인식될 것이다. 이동성 질소 종은 원자 질소일 것이 인식될 것이다.

[0172] NSPM 멤브레인, 또는 이의 기판은 하기 중 적어도 하나로부터 선택된 물질로부터 형성될 수 있다:

[0173] ● 하나 이상의 질소 수송 금속, 예를 들어, 바나듐, 니오븀, 및 탄탈;

[0174] ● 질소 수송 금속의 하나 이상의 합금, 예를 들어, 바나듐, 니오븀, 및 탄탈과 은, 구리, 철, 루테늄, 코발트 또는 몰리브덴의 합금;

[0175] ● 하나 이상의 질소 수송 금속, 또는 상기 금속 또는 합금 중 적어도 하나 및 2차 금속, 예를 들어, 구조적 안정성 및 향상된 질소 전달의 장점을 제공할 수 있는 철(Fe), 루테늄(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 금(Au), 및 은(Ag)으로부터 선택된 2차 금속을 포함하는 수송 금속의 합금.

[0176] 일 구현예에서, NSPM 멤브레인은 바나듐, 니오븀, 및 탄탈, 또는 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 투과성 물질로부터 형성된다.

[0177] 다른 구현예에서, NSPM 멤브레인은 바나듐, 니오븀, 및 탄탈, 또는 이들의 합금, 및 철, 루테늄, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 금 및 은과 이의 임의의 합금, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 투과성 물질로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서, NSPM 멤브레인은 바나듐, 및 바나듐과 은, 루테늄, 구리, 철, 니켈, 팔라듐, 백금 및 코발트 중 임의의 하나 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 투과성 물질로부터 형성된다. 다른 구현예에서, NSPM 멤브레인은 니오븀, 및 바나듐과 은, 루테늄, 구리, 철, 니켈 팔라듐, 백금 및 코발트 중 임의의 하나 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 투과성 물질로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서, NSPM 멤브레인은 탄탈, 및 은, 루테늄, 구리, 철, 니켈, 팔라듐, 백금 및 코발트 중 임의의 하나 이상과 바나듐의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 투과성 물질로부터 형성된다.

[0178] 멤브레인의 투과성은 1000 K(727 ℃)에서 적어도 $1x10^{-8}$ mol/(m s $Pa^{0.5}$)일 수 있다. 멤브레인의 투과성은 1000 K(727 ℃)에서 약 $1x10^{-8}$ mol/(m s $Pa^{0.5}$) 내지 약 $1x10^{-7}$ mol/(m s $Pa^{0.5}$)의 범위일 수 있다. 멤브레인의 두께(표면 개질이 없음)는 수행된 공정 및 반응에 따라 선택될 수 있다. 멤브레인의 두께는 하기 범위(μm 단위) 중 어느 하나 사이일 수 있다: 약 10 내지 500, 약 20 내지 400, 약 30 내지 300, 약 40 내지 200, 또는 약 50 내지 150. 멤브레인의 두께는 적어도 약 10 μm, 30 μm, 50 μm, 70 μm, 또는 90 μm일 수 있다. 멤브레인의 두께는 약 800 μm, 600 μm, 400 μm, 또는 200 μm 미만일 수 있다.

[0179] NSPM 멤브레인은 멤브레인의 적어도 하나의 측면 상에 표면 개질을 가질 수 있다. 표면 개질은 질소 종에 대해 다공성일 수 있다.

[0180] 코팅 또는 층은 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 예에 따른 촉매 조성물 촉매를 포함하는 NSPM 또는 HSPM 상에 제공될 수 있다(도 1c의 예 참조). 예를 들어, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 지지 물질, 임의선택적으로, 하나 이상의 수송 촉진제 종, 및 임의선택적으로, 하나 이상의 첨가제를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 일 예에서, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종, 옥사이드 지지 물질, 하나 이상의 촉매 촉진제 종, 및 수송 촉진제 종을 포함한다. 예를 들어, 촉매 조성물은 루테늄 금속 종 및 2개 이상의 촉매 촉진제(예를 들어, 3개 이상의 촉매 촉진제 종), 및 임의선택적으로, 수송 촉진제 종을 포함하는 옥사이드 지지 물질을 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 멤브레인은 하나 이상의 코팅을 포함할 수 있다.

[0181] *루테늄 촉진제 촉매를 사용하는 공정*

[0182] 상기 촉매 조성물 및/또는 멤브레인은 수소화 삽입 또는 수소화 반응에 의해 반응 생성물을 합성하기 위해 사용될 수 있다는 것이 인식될 것이며, 여기서, 하나의 예는 수소 종 공급원, 및 질소 종 공급원인 제2 반응물 공급원으로부터 암모니아를 합성하는 것이다.

[0183] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정은 수소를 소정 범위의 화합물, 예를 들어, 탄소-산소, 질소-질소, 이중 결합 탄소 및 삼중 결합 탄소(예를 들어, 알켄 및 알킨)를 포함하는 탄소-탄소, 탄소-질소, 및 산소-산소 다중 결합을 함유한 화합물에 삽입하는 방법을 제공할 수 있다.

[0184] 일 구현예에서, 팔라듐, 티탄 및 니켈, 팔라듐, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 탄탈의 합금, 또는 은, 구리, 크롬, 철, 니켈 또는 코발트와 함께 이러한 군으로부터 하나 이상의 합금, 및 이의 서멧으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질로부터 형성된 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)이 제공되며, 여기서, 멤브레인의 적어도 하나의 측면, 또는 이의 일부는 다공성인 층을 포함하는 표면 개질을 포함하고, 층 내에 적어도 루테늄 금속 종을 포함하는 복수의 반응 사이트를 함유한다.

[0185] 루테늄 금속 종이 2개 이상의 반응물 사이의 층 내에서 반응을 촉진하기 위한 촉매로서 제공되는 것이 인식될 것이다. 일 구현예에서, HSPM은 수소 종 공급원에 의해 제공된 제1 반응물과 질소 종 공급원에 의해 제공된 제2 반응물의 반응에 의해 압력 구동 시스템으로부터 암모니아를 생성하기 위한 것이며, 여기서, 표면 개질은 제2 반응물에 대해 다공성인 층을 포함하고, 생성물을 형성하기 위해 층 내에서 제1 반응물과 제2 반응물 간의 반응을 촉진시키기 위한 적어도 루테늄 금속 종을 포함하는 복수의 반응 사이트를 함유한다.

[0186] 다른 구현예에서, 팔라듐, 티탄 및 니켈, 팔라듐, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 탄탈의 합금, 또는 은, 구리, 크롬, 철, 니켈 또는 코발트와 이러한 군으로부터 하나 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질로부터 형성된 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)이 제공되며, 여기서, 멤브레인의 적어도 하나의 측면, 또는 이의 일부는 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 예에 따른 표면 개질을 포함한다.

[0187] 다른 구현예에서, 투과성 수소 종 공급원과 질소 종 공급원의 반응에 의해 압력 구동 시스템으로부터 암모니아를 생성하기 위한 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)이 제공되며, 여기서, 멤브레인은 팔라듐, 티탄 및 니켈, 팔라듐, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 탄탈의 합금, 또는 은, 구리, 크롬, 철, 니켈 또는 코발트와 이러한 군으로부터 하나 이상의 합금, 및 이의 서멧으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질로부터 형성되며, 멤브레인은 추가로, 질소 종 공급원에 대해 다공성인 층을 포함하는 표면 개질을 포함하고, 암모니아를 형성하기 위해 층 내에서 수소 종과 질소 종 간의 반응을 촉진시키기 위해 적어도 루테늄 금속 종을 포함하는 복수의 반응 사이트를 층 내에 함유한다.

[0188] 전술된 바와 같이, 반응 사이트는 표면 개질된 층 전반에 걸쳐 제공되며, 예를 들어, 반응 사이트가 층 내에 내부적으로 위치되는 것이 인식될 것이다. 반응 사이트는 본원에 기술된 바와 같은 임의의 구현예 또는 예에 따른 표면 개질, 조성물, 또는 코팅, 임의선택적으로, 하나 이상의 추가 금속 종, 임의선택적으로, 하나 이상의 촉진제, 및 임의선택적으로 하나 이상의 첨가제에 제공함으로써 추가로 향상될 수 있다.

[0189] 일 구현예에서, 압력 구동 시스템으로부터 암모니아를 생성하기 위한 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)이 제공된다. 멤브레인은 팔라듐, 티탄 및 니켈, 팔라듐, 티탄, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합물의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 투과성 물질을 포함할 수 있다. HSPM은 표면 개질, 예를 들어, 본원에 기술된 바와 같은 이들의 임의의 구현예에 따른 촉매 조성물을 포함하는 코팅을 포함할 수 있다.

[0190] 상기 공정에 대해 전술된 바와 같이, "압력 구동 시스템"이 간단하게 반응을 유도하는 부분압 차이를 제공하며, 일정한 고압을 압력 시스템에 제공하는 것을 필요로 하지 않으며, 압력과 관련한 변화가 추가 장점을 제공하기 위한 상기 양태의 구현예를 형성할 수 있다.

[0191] 반응 공정이 암모니아를 생산하는 것과 관련하고, 제2 반응물 공급원이 분자 질소와 같은 질소의 공급원을 포함할 때, 분자 질소는 멤브레인의 생성물 합성 측면 상에 흡착하고, 암모니아를 형성하기 위해 이동된 수소 종과 반응하기 위한 질소 종을 제공하기 위해 해리된다.

[0192] 상술된 바와 같이, 멤브레인을 가로질러 수소의 부분압 차이의 적용은 수소 종을 멤브레인을 통해 수소 종 수용 측면에서 생성물 합성 측면으로 이동시키는 것을 유도할 수 있다. HSPM의 수소 종 수용 측면 상의 표면 수소 농도는 멤브레인을 통해 투과되거나 이동된 수소 종의 플럭스와 관련된 하나의 인자이다. 멤브레인을 통한 수소 종의 플럭스는 농도 구배를 부여하고 멤브레인을 통한 수소 종의 이동(공급원이 가스일 때 부분압 차이)을 유도

하기 위해 멤브레인의 생성물 합성 측면에 비해 멤브레인의 수소 종 수용 측면 상에 제공된 더 높은 농도의 수소 종을 선택함으로써 제어될 수 있다. 예를 들어, 수소 종의 가스상 공급원은, 수소 종의 공급원을 제공하지 않는 제2 반응물 공급원을 제공하면서, 멤브레인의 수소 종 수용 측면에 다양한 농도 및 압력으로 제공될 수 있다. 멤브레인을 통해 이동하는 수소 종의 플럭스는 또한, 멤브레인의 특정 타입의 선택, 온도 및 압력을 포함하는 다른 인자에 의해 제어될 수 있다.

[0193] 수소 종 공급원은 제2 반응물과의 반응을 위해 고체 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 이동성 수소 종의 공급원을 제공한다. 제1 수소 종 공급원은 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종의 제1 반응물의 공급원, 또는 적어도, 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 형태 또는 종으로 인시튜로 전환할 수 있는 공급원을 제공할 수 있다. 예를 들어, 수소 종 공급원은 분자 수소를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 분자 수소는 멤브레인을 통해 이동할 수 있는 이동성 수소 종을 제공하기 위해 멤브레인의 표면에 또는 부근에 인시튜로 해리될 수 있다. 이동성 수소 종은 선택된 멤브레인 및 수행되는 공정의 타입에 따라 달라질 수 있는, 하이드라이드 또는 양성자와 같은 양으로 및/또는 음으로 하전된 종일 수 있는 것이 인식될 것이다. 이러한 투과 공정은 i) 멤브레인의 수소 종 수용 측면, ii) 멤브레인의 생성물 합성 측면, 또는 iii) 멤브레인의 양 측면 상에 하나 이상의 촉매의 사용에 의해 촉진될 수 있다.

[0194] 제2 반응물 공급원은 멤브레인을 통해 이동된 이동성 수소 종과 멤브레인의 생성물 합성 측면 상에서의 반응을 위한 제2 반응물의 공급원을 제공하는 것이 인식될 것이다. 제2 반응물 공급원은 수소 종과의 반응을 위한 제2 반응물을 제공하거나, 적어도, 수소 종과 반응할 수 있는 형태 또는 종으로 전환할 수 있는 공급원을 제공할 수 있다. 예를 들어, 제2 반응물 공급원은 분자 질소를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다. 분자 질소는 수소 종과 반응시킬 수 있는 질소 종으로 인시튜로 전환될 수 있다. 예를 들어, 분자 질소는 멤브레인의 생성물 합성 측면에 또는 부근에 반응성 종으로 전환될 수 있으며, 이는 수소 종과의 반응을 위해 멤브레인에 흡착할 수 있다. 멤브레인의 생성물 합성 측면 상에서의 반응은 또한, 하나 이상의 촉매의 사용에 의해 촉진될 수 있다.

[0195] 소정 범위의 생성물, 예를 들어, 수소 삽입 또는 수소화 반응으로부터 얻어진 생성물은 공정으로부터 얻어질 수 있는 것이 인식될 것이다. 공정은 소정 범위의 무기 화합물 및 유기 화합물의 생산을 포함할 수 있고, 예를 들어, 하기 타입의 반응 및 생성물을 포함할 수 있다:

[0196] ● 암모니아를 형성하기 위한, 질소를 포함하는 질소 종 또는 화합물로의 수소화 또는 수소 삽입, 예를 들어, 수소 종 및 질소 종의 반응;

[0197] ● 메탄올, 포름산, 다이메틸 카보네이트 및 일산화탄소와 같은 생성물을 생산하기 위한 CO_2 수소화;

[0198] ● 알켄 수소화, 예를 들어, 헥센에서 헥산으로, 또는 벤젠에서 사이클로헥산으로의 알켄 수소화;

[0199] ● 알킨 수소화, 예를 들어, 알킨에서 알켄 및/또는 알칸으로, 또는 니트릴에서 아민으로의 알킨 수소화.

[0200] 공정에서 다양한 파라미터 및 조건, 예를 들어, 온도, 압력 및 물질 및 반응물의 농도/양은 합성되는 생성물, 관여된 화학 반응 또는 메커니즘, 제2 반응물 공급원, 존재하는 경우 멤브레인 내에서 사용되거나 멤브레인 상에 코팅된 촉매(들)의 선택, 또는 사용되는 멤브레인 또는 반응기의 타입, 및 이의 구성을 포함하는 소정 범위의 변수에 따라 선택될 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0201] 공정과 관련된 온도($^{\circ}$C)는 0 내지 1000의 범위, 또는 이러한 범위 사이의 임의의 정수 또는 임의의 정수의 범위일 수 있다. 예를 들어, 온도(℃)는 적어도 약 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 또는 750 일 수 있다. 예를 들어, 온도(℃)는 약 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 또는 50 미만일 수 있다. 온도는 또한, 약 이러한 임의의 값으로 또는 이러한 임의의 값들 사이의 범위, 예를 들어, 약 100 내지 800°C, 약 150 내지 700°C, 약 200 내지 600°C, 또는 300 내지 500°C의 범위, 또는 약 400 내지 600°C 또는 450 내지 550°C, 또는 약 500°C의 범위로 제공될 수 있다.

[0202] 반응물 공급원, 즉, 수소 종 공급원 및 제2 반응물 공급원은 통상적으로, 가공 작업을 촉진하기 위해 유체로서 제공되는 것이 인식될 것이다. 유체인 반응물 공급원은 고체, 액체, 기체, 또는 이들의 혼합물 형태로 독립적으로 제공될 수 있다. 공정의 선택된 작동 파라미터에 따라, 반응물 공급원은 공정에서 상이한 스테이지에서 형태를 다양하게 할 수 있다. 예를 들어, 수소 종 공급원 또는 제2 반응물 공급원은 액체 또는 고체 공급물(예를 들어, 임의의 타입의 탄소 또는 탄화수소 기반 연료, 또는 수소 종의 공급원으로서 물)로서 유입구로부터 반응 챔버로 제공될 수 있으며, 반응 챔버에서, 작동 조건에서 상이한 형태로 반응할 수 있다.

[0203] 공정의 작동 동안 인가된 절대 압력이 수행된 반응에 따라 선택되는 것이 인식될 것이다. 중요한 것은, 조건이 수소 종을 멤브레인을 통해 수소 종 수용 측면에서 생성물 합성 측면으로 이동시킬 수 있다는 것이다. 수소 종 공급원의 부분압 차이는, 수소의 농도가 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 더 낮도록 멤브레인을 가로질러 제공되어, 제2 반응물과 반응하여 생성물을 생성시키기 위해 수소 종을 멤브레인을 통해 생성물 합성 측면으로 이동시키는 것을 달성할 수 있다. 큰 압력 차이가 필요하지 않으며, 단, (멤브레인을 통한) 수소 종을 이동시키는 양의 부분압 차이는 상술된 바와 같은 멤브레인의 측면들 사이에서 유지된다.

[0204] 단, 수소의 부분압 차이는 상술된 바와 같이 멤브레인을 걸쳐 유지되며, 절대 압력은 약 1 내지 100 bar의 범위, 또는 이들 사이의 임의의 정수 또는 임의의 정수의 범위, 예를 들어, 약 1 내지 50 bar, 약 1 내지 20 bar, 또는 약 6 bar일 수 있다. 멤브레인의 수소 종 수용 측면 상의 절대 압력은 멤브레인의 생성물 합성 측면 상의 절대 압력과 동일하거나 상이할 수 있으며, 단, 수소의 부분압 차이는 상술된 바와 같이 멤브레인을 가로질러 유지된다. 일부 구현예에서, 더 높은 압력은 예를 들어, 반응 종의 농도를 증가시킴으로써, 또는 생성물 수율을 증가시키기 위해 반응을 정방향으로 유도함으로써 추가 장점을 제공할 수 있다.

[0205] 멤브레인의 수소 종 수용 측면 의 압력은 약 1 내지 100 bar의 범위, 이들 사이의 임의의 정수 또는 임의의 정수의 범위, 예를 들어, 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 50, 또는 100, 또는 약 50, 20, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 범위일 수 있다. 멤브레인의 생성물 합성 측면의 압력은 약 1 내지 100 bar의 범위, 이들 사이의 임의의 정수 또는 임의의 정수의 범위, 예를 들어, 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 50, 또는 100, 또는 약 50, 20, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1 미만의 범위일 수 있다. 일 구현예에서, 멤브레인의 생성물 합성 측면 상의 압력은 약 20 bar 미만, 예를 들어, 약 10 bar, 9 bar, 8 bar, 7 bar, 6 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 또는 2 bar 미만의 임의의 압력일 수 있다. 다른 구현예에서, 멤브레인의 수소 종 수용 측면과 멤브레인의 생성물 합성 측면 사이의 부분압 차이는 각각 1:100 bar 내지 100:1 bar의 범위, 예를 들어, 각각 약 2:1 bar, 3:2 bar, 4:3 bar, 5:4 bar, 6:5 bar, 또는 7:6 bar, 또는 10:1 bar, 20:1 bar, 50:1 bar일 수 있다.

[0206] 공정은 예를 들어, 모듈로 적층될 수 있는, 하나 이상의 멤브레인의 사용을 포함할 수 있는 것이 인식될 것이다. 하나 이상의 멤브레인은 금속, 합금 및 서멧으로부터 선택된 하나 이상의 물질로부터 개별적으로 형성될 수 있다. 하나 이상의 멤브레인은 독립적으로 표면 개질될 수 있다.

[0207] 다른 구현예에서, 수소는 물을 전기분해함으로써 발생된 실질적으로 순수한 형태로 제공될 수 있다. 수소는 석탄 가스화 또는 천연 가스(NG) 개질, 이후 물-가스-이동(WGS) 반응(CO + H2O = CO2 + H2), 수소와 CO_2의 혼합물로부터 수소 분리, 및 임의의 불순물을 제거하기 위한 선택적 수소 가스 세정에 의해 공급될 수 있다. 탄소 함유 공급원이 수소 생산을 위해 사용될 때, 수소와 CO_2의 혼합물로부터의 수소 분리는 물 가스 이동 반응 후에 선택적일 수 있으며, 수소 및 CO_2는 멤브레인의 수소 종 수용 측면에 직접적으로 공급될 수 있다.

[0208] 수소 공급원에 대한 상기 선택은 공정에서 수소 공급원료의 전체 비용을 줄일 것이다.

[0209] *암모니아 합성*

[0210] 이러한 공정은 암모니아의 합성을 포함한다. 상기 구현예는 암모니아의 합성에 적용할 수 있는 것이 인식될 것이다. 암모니아 합성과 더욱 관련된 추가 구현예 및 양태는 하기와 같이 추가 세부사항로 기술된다.

[0211] 일 구현예에서, 적어도 수소 종과 질소 종의 반응에 의한 암모니아의 합성 공정으로서,

[0212] (i) 수소 종 수용 측면 및 생성물 합성 측면을 갖는 수소 종 선택적 투과성 고체 멤브레인(HSPM)을 제공하는 단계;

[0213] (ii) 수소 종 수용 측면에 수소 종 공급원을 제공하는 단계;

[0214] (iii) 생성물 합성 측면에 질소 종 공급원을 제공하는 단계;

[0215] (iv) 수소의 농도가 수소 종 수용 측면보다 생성물 합성 측면 상에서 더 낮도록 HSPM을 가로질러 수소 종 공급원의 농도 구배 또는 부분압 차이를 제공하여, 암모니아를 형성하기 위해 생성물 합성 측면의 표면에 또는 부근에서 질소 종과의 반응을 위해 HSPM을 통한 수소 종의 이동을 달성하는 단계를 포함하며,

[0216] 적어도 HSPM의 생성물 합성 측면이 본원에 기술된 구현예들 중 어느 하나에 따른 표면 개질을 갖는, 공정이 제공된다.

[0217] 일 구현예에서, 공정과 관련된 온도(°C)는 약 100 내지 800°C, 약 150 내지 700°C, 약 200 내지 600°C, 또는 300 내지 500°C의 범위, 또는 약 400 내지 600°C 또는 450 내지 550°C의 범위, 또는 약500°C에서 제공될 수 있다.

[0218] 다른 구현예에서, 멤브레인의 생성물 합성 측면 상의 압력은 약 20 bar 미만, 예를 들어, 약 10 bar, 9 bar, 8 bar, 7 bar, 6 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar, 또는 2 bar 미만의 임의의 압력일 수 있다. 다른 구현예에서, 멤브레인의 수소 종 수용 측면과 멤브레인의 생성물 합성 측면 사이의 부분압 차이는 각각 1:50 bar 내지 50:1 bar의 범위, 예를 들어, 각각 약 2:1 bar, 3:2 bar, 4:3 bar, 5:4 bar, 6:5 bar, 또는 7:6 bar, 또는 10:1 bar, 20:1 bar, 50:1 bar일 수 있다.

[0219] 수소 및 질소 종의 사용을 포함하는 암모니아 합성과 관련하여, 루테늄 금속 종은 놀랍게도 낮은 상대 압력 및/또는 온도에서 향상된 성능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 공정은 약 50 bar 미만의 압력에서, 예를 들어, 약 5 내지 30 bar 또는 약 7 내지 15 bar의 압력에서 작동될 수 있다. 공정은 약 600℃ 미만의 온도에서, 예를 들어, 약 300 내지 500℃의 온도에서 작동될 수 있다. 공정은 약 50 내지 200 ml/분의 수소 및 질소 유량 중 적어도 하나로 작동될 수 있으며, 이는 더 큰 표면적을 갖는 멤브레인 또는 다수의 멤브레인, 예를 들어, 멤브레인의 스택인 멤브레인에 대해 증가될 수 있다.

[0220] 다른 구현예에서, 제1 반응물은 수소 종이며, 제2 반응물은 질소 종이며, 공정은 암모니아를 합성하기 위한 것이다. 질소:수소의 몰비는 약 1:3 내지 3:1인 질소 종 및 수소 종에 의해 제공될 수 있다.

[0221] 수소의 유량은 적어도 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 또는 150 ml/분의 수소 종 흐름일 수 있다. 그러나, 이러한 유량은 더 큰 표면적을 갖는 멤브레인 또는 다수의 멤브레인, 예를 들어, 멤브레인의 스택인 멤브레인에 대해 증가될 수 있다.

[0222] 질소의 유량은 적어도 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 또는 150 ml/분의 질소 종 흐름일 수 있다. 그러나, 이러한 유량은 더 큰 표면적을 갖는 멤브레인 또는 다수의 멤브레인, 예를 들어, 멤브레인의 스택으로 존재하는 멤브레인의 경우에 증가될 수 있다.

[0223] 합성률(SR)은 적어도 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5 또는 10(x 10^{-7} mol/cm^2/s)일 수 있다.

[0224] 수소 종의 암모니아로의 전환율(CR)은 적어도 0.5, 1, 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5(수소 종의 %를 기준으로 함)일 수 있다. 예를 들어, 작동 파라미터가 500℃ 및 11 bar에서 각각 120 ml/분 및 3.1%의 수소 투과율로 달성된 것 중 하나 이상에 의해 제공된 CR이 제공될 수 있다.

[0225] 암모니아 합성을 위한 상기 구현예에 기술된 바와 같이, 멤브레인은 표면 개질된 수소 투과성 팔라듐 멤브레인이다. 표면 개질된 수소 투과성 팔라듐 멤브레인은 금속 스퍼터링된 표면 및 증착된 금속 층 중 적어도 하나로부터 선택된 표면 개질을 포함하는 기판(코어층)을 포함하거나 이로 이루어질 수 있으며, 여기서, 표면 개질된 멤브레인은 루테늄 금속 종 촉매를 포함하는 외부 코팅을 포함한다.

[0226] 암모니아 합성을 위한 상기 구현예에서 기술된 바와 같이, 멤브레인의 생성물 합성 측면은 루테늄 금속 종 형태의 암모니아 합성 촉매를 포함한다. 암모니아 합성을 위해, 촉매는 반응 사이트(예를 들어, 삼상 경계)에서 질소 종 및 수소 종의 반응을 촉진시키기 위해 다공성이다. 삼상 경계는 도 1c의 예에 도시된 바와 같이 멤브레인 또는 멤브레인 물질(예를 들어, Pd 또는 다른 수소 투과성 금속)이 촉매(예를 들어, 세리아 상에 지지된 Ru 금속 종 및 임의선택적으로, 하나 이상의 촉매 촉진제 종) 및 질소 가스와 접촉하는 경우라는 것이 인식될 것이다. 높은 암모니아 합성률 및 수소에서 암모니아로의 전환율을 촉진시키기 위해, HPSM의 외부 층에는 (멤브레인으로부터 나오는 수소 종과 다공성 촉매를 통해 나오는 질소 종의 반응을 촉진하기 위해) 수소 투과성 상과 암모니아 합성 촉매 간의 높은 수의 삼상 경계가 제공될 수 있다. 촉매가 코팅으로서 제공될 때 멤브레인에 적합하게 접착되는 것이 중요하다. 다른 암모니아 합성 촉매는 적합할 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0227] 본 개시의 일부 구현예에 따른 암모니아 촉매 조성물은 암모니아 합성에서 사용될 때 우수한 활성 및/또는 안정성을 나타낸다. 도 7을 참조하면, 팔라듐 멤브레인(즉, 수소 종 투과성 멤브레인(HSPM)) 상에 증착할 때, 본 개시의 구현예에 따른 암모니아 촉매 조성물(M4; Ru 금속 종, 세리아 지지체, K, Cs 및 Ba 촉진제)은 3 x 10^{-7} mol/cm^2/s 초과의 예상치 못하게 반복 가능한 높은 합성률(SR)을 나타내었다. 이러한 높은 합성률은 촉매 조성물 및/또는 HSPM이 재활용될 때에도 달성되었는데, 이는 촉매 조성물의 효능을 더욱 강조하는 것이다. 본 개시의 일 구현예에 따른 암모니아 촉매 조성물은 또한, 암모니아 합성에서 사용될 때, 입자 소결에 문제가 없는 것

으로 나타났으며(도 8a 및 도 8b 참조), 이에 의해, 루테늄 금속 종의 높은 표면적으로 유지하고, 결과적으로, 촉매적으로 활성 사이트의 수를 유지하며, 이는 또한, 촉매 조성물의 안정한 특성을 강조하는 것이다.

[0228] 또한, 본원에 기술된 다양한 구현예는 또한, 암모니아 합성과 관련하여 특정 구현예로서 적용할 수 있는 것이 인식될 것이다.

[0229] *화학 반응기*

[0230] 제2 반응물과 반응하기 위한 수소 종에 대해 선택적으로 투과성인 수소 투과성 고체 멤브레인을 사용하여 생성물을 합성하는 시스템은 다양한 구성의 반응기를 포함할 수 있다. 반응기는 제1 챔버 섹션에서 멤브레인의 수소 종 수용 측면 및 제2 챔버 섹션에서 멤브레인의 생성물 합성 측면을 제공하도록 구성된 선택적 수소 투과성 고체 멤브레인(HSPM)에 의해 분리되어 있는 적어도 제1 챔버 섹션 및 제2 챔버 섹션을 포함한다. 반응기는 또한, 적어도, 제1 챔버 섹션에 수소 종 공급원의 공급을 위한 수소 종 공급원 유입구, 및 적어도, 제2 챔버 섹션에 제2 반응물 공급원의 공급을 위한 제2 반응물 유입구를 포함한다. 반응기 또는 시스템은 또한, 적어도 반응 생성물을 수득하기 위한 적어도 제1 유출구를 포함한다는 것이 인식될 것이다. 시스템은 또한, 수소 종의 농도 구배 또는 부분압 차이를 부여함으로써 멤브레인을 통한 수소 종의 이동을 유도하기 위한, 제어 수단, 예를 들어, 압력 제어 수단을 포함한다.

[0231] 반응기는 단일 멤브레인, 또는 예를 들어, 모듈 형태로 적층될 수 있는 복수의 멤브레인을 포함할 수 있다. 시스템은 복수의 반응기를 포함할 수 있다. 반응기는 직렬로 또는 병렬로 작동할 수 있다. 멤브레인은 평판 구조 또는 튜브형 구조일 수 있다. 다수의 멤브레인은 평면형 또는 튜브형 구성으로 함께 적층될 수 있다. 다수의 단일 반응기는 다중-튜브 모듈을 형성하도록 결합될 수 있다.

[0232] 시스템, 반응기 또는 각 챔버 섹션은 반응물의 공급을 제공하거나, 생성물을 얻거나, 다양한 반응물 및/또는 생성물을 재순환시키기 위해 하나 이상의 유입구 및 유출구를 포함할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0233] 반응기 또는 시스템은 챔버 섹션에 제공되고 챔버 섹션에서 생성되는 다양한 반응물, 반응물 공급원, 중간 생성물 또는 원하는 생성물을 재순환시키도록 설계될 수 있다는 것이 또한 이해될 것이다. 반응기 또는 시스템은 다양한 디자인 및 형태, 예를 들어 관형 반응기의 형태로 제공될 수 있다.

[0234] 반응기에서, 제2 챔버 섹션, 제2 챔버 유입구 또는 멤브레인의 생성물 합성 측면 각각은 반응을 촉진하기 위해, 멤브레인의 표면을 가로지르는 제2 반응물 공급원의 흐름을 유도하기 위해 함께 독립적으로 설계되거나 구성될 수 있다. 예를 들어, 채널은 멤브레인의 표면에 제공될 수 있다. 채널은 질소 가스를 멤브레인 상의 활성 사이트에 매우 근접하게 스위핑하게 하는 것을 촉진하도록 설계될 수 있다. 활성 사이트는 수소 투과성 상의 표면에 또는 부근에 존재하거나, 촉매가 멤브레인 상에 코팅으로서 제공될 때, 멤브레인과 촉매의 계면에 또는 이의 부근에 존재한다는 것이 인식될 것이다. 이러한 구성 및 설계는 암모니아 합성을 위한 추가 장점을 제공하고, 덜 가혹한 공정 조건에서 수소 전환율을 증가시킬 수 있다. 채널은 다양한 구성 및 치수, 예를 들어, 병렬 채널 및 파상 채널일 수 있다.

[0235] 시스템 및 프로세스는 석탄 가스화기, 전해조 및/또는 천연 가스 개질기 등을 포함하는 시스템 및 프로세스와 같은 보다 복잡한 시스템에도 통합될 수 있다. 시스템 및 공정은 또한, 암모니아와 같은 생성물로서 저장하기 위한 개질물에 제공될 수 있는, 다른 불순물로부터 수소를 분리하기 위해 사용될 수 있다.

[0236] 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 여러 변경이 이루어질 수 있다는 것은 본 발명의 당업자에게 이해될 것이다.

[0237] 본원에 임의의 선행 기술 간행물이 언급되는 경우에, 이러한 참조문헌은, 간행물이 호주 또는 임의의 다른 국가에서, 당해 분야의 일반적인 일반 지식의 일부를 형성한다는 인정을 구성하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0238] 하기 청구범위 및 본 발명의 상기 설명에서, 문맥이 표현 언어 또는 필요한 의미로 인해 달리 요구하는 경우를 제외하고, 단어 "포함하다" 및 "포함하는"과 같은 변형은 포괄적인 의미로 사용되고, 즉, 기술된 특징의 존재를 기술하지만 본 발명의 다양한 구현예에서 추가 특징의 존재 또는 첨가를 배제하는 것은 아니다.

[0239] **실시예**

[0240] 본 발명이 더욱 명확하게 이해될 수 있도록, 본 발명의 특정 구현예는 하기 비제한적인 실험 물질, 방법 및 실시예를 참조하여 하기에서 더욱 상세히 기술된다.

[0241] **실시예 1: 삼중으로 촉진된 촉매 조성물을 갖는 Ru-세리아: 촉진제 K, Ba 및 Cs를 갖는 세리아(CeO_2) 지지체의**

합성

[0242] THF 중 루테늄 금속 종 전구체, $Ru_3(CO)_{12}$, (0.008 M $Ru_3(CO)_{12}$)의 스톡 용액(약 230 mL THF + 1.176 g의 $Ru_3(CO)_{12}$)을 3개의 촉진제 종 KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ 및 $CsNO_3$을 위한 시약과 함께 제조하였다. 1 그램의 옥사이드 지지체, CeO_2를 둥근 바닥 플라스크에 계량하고, 이후에, Ru 용액을 첨가하고, 혼합물을 2 내지 4시간 동안 교반하고, 플라스크를 시일링하였다. 이후에, 회전식 증발기를 이용하여, THF 용매를 제거하였다(200mbar @ 25℃). 용매를 제거한 직후에, 고형물을 250 내지 370℃로 설정된 온도에서 4 내지 6시간 동안, 바람직하게는, 진공 하에서 건조시켰다. 마지막으로, 얻어진 검정색 또는 회색 분말을 여전히 진공 하에서 실온까지 냉각시켜 Ru-세리아 고체 물질을 제공하였다. 별도의 플라스크에서, KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ 및 $CsNO_3$의 촉진제 용액을 혼합하고, 탈이온수로 희석하여 0.1 내지 1.5 M의 농도를 달성하였다. 이후에, 혼합된 촉진제 용액을 Ru/CeO_2(검정색 또는 회색 분말)에 첨가하고, 자석 교반 막대로 격렬하게 교반하고, 이후에 30분 동안 초음파 처리하였다. 이후에, 초음파 처리된 혼합물을 40℃까지 회전식 증발기 배쓰에서 건조시키고, 20℃까지 응축기 물을 건조시켰다. 건조를 또한, 약한 진공(70 내지 200 mbar) 하에서, 4 내지 6시간 기간에 걸쳐 지속하였다.

[0243] **실시예 2: Ru-마그네시아 촉진된 촉매 조성물: 촉진제 Cs를 갖는 마그네시아(MgO) 지지체의 합성**

[0244] MgO 상의 Ru/Cs 촉매를 문헌[Aika et al. 1992 (Journal catalysis 136, pg126)]의 변형된 방법을 이용하여 제조하였다. 마그네시아 지지체를 사용하기 전 6시간 동안 500℃에서 베이킹하였다. 이후에, 제조된 지지체를 THF 중 $Ru_3(Co)_{12}$ 용액으로 함침시켰으며, 최종 로딩은 약 2%이었다. 슬러리를 함침 동안 4시간 동안 교반하고(황색을 나타냄), 이후에, THF를 건조될 때까지(백색이 됨) 회전식 증발기에서 진공 중에서 제거하였다. 후속하여, 샘플을 진공 하, 350℃에서 2시간 동안 건조시켜 카보닐 리간드를 파괴시키고 제거하였다. Cs 촉진제를 $CsNO_3$의 용액으로서 Ru/MgO 샘플에 첨가하였다. Cs 금속 대 Ru 금속의 타겟 비는 1:1이었다. 샘플을 수 시간(4시간) 동안 정치시키고, 이후에, 반응기에서 100℃에서 건조시키고, 이후에 저장하였다.

[0245] **실시예 3: 멤브레인에서 Ru 촉진된 촉매 조성물의 사용:**

[0246] 멤브레인 반응기에서 사용하기 위해, 통상적으로, 촉매 잉크를 테르피놀 베이스 잉크 비히클로 제조하고, 몰타르 및 막자를 이용하거나 볼 밀링에 의해 혼합하였다. 고체 대 테르피놀 베이스 잉크 비히클 비를 50:50 중량%로 유지하였다. 멤브레인의 영역 상에 촉매 분말을 가압시키고, 이후에, 멤브레인을 초음파 처리에 의해 세정함으로써 멤브레인을 조면화하였다. 이후에, 촉매 작용 잉크를 조면화된 표면 상에 브러시 코팅하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 통상적인 로딩은 0.07 내지 0.12 g이었다. 로를 원하는 온도까지 가열시키면서, 촉매 환원을 위해 수소를 합성 챔버에 공급하였으며, 고정된 챔버의 산화를 방지하기 위해 불활성 가스로서 질소를 수소 챔버에 공급하였다. 샘플 온도는 4시간 내에 달성되었지만, 촉매 환원은 공정 온도에서 15시간 이상의 기간 동안 밤새 지속되었다. 두 가스 챔버 모두를 환원 동안 대기압에서 작동하였다.

[0247] 촉매 환원이 종료된 직후에, 가스를 교환하였다. 수소 챔버를 통한 수소의 투과는 두 챔버 모두에서, 역압 조절기로 유지된 부분압의 결과로서 발생하였다. 반응기의 합성 챔버로부터의 유출구 가스를 공지된 부피의 0.05M 황산으로 퍼징하고, 암모니아 프로브(HACH)를 이용하여 시간에 따른 용해된 암모니아의 ppm 수준을 결정함으로써, 암모니아 합성률을 측정하였다.

[0248] **실시예 4: 촉매 선택 및 멤브레인 성능**

[0249] 루테늄 기반 촉매의 라이브러리를 Chemspeed 로보트 툴을 이용하고 또한 통상적인 합성 수단에 의해 제조하였다. 여러 파라미터(즉, 지지체 타입, 크기, 촉매 촉진제 종)의 영향을 수소 전환율에 대해 조사하였다. 수소 전환을 전체 수소(GC에 의해 검출된 전환된 수소 및 전환되지 않은 수소의 합)에 대한 전환된 수소(GC에 의해 검출된 암모니아의 양의 3/2배)의 비율로서 계산하였다. 이러한 비율을 촉매 질량으로 나누어서 그램 당 전환율을 제공하였다.

[0250] 촉매 대 지지체 비율, 촉매 대 촉매 촉진제 전체 비율, 및 촉매 촉진제 조성과 같은 다수의 변수들 간의 상호 관계를 또한 평가하였다. 예를 들어, 지지된 촉매의 양이 증가되었을 때, 증가된 전환율은 통상적으로, 더 높은 압력에서 관찰되었다. 다른 예에서, 지지된 루테늄 금속 종 촉매에 대해 더 낮은 압력을 사용하였을 때, 약 5 중량% 내지 9 중량% 범위의 촉매는 통상적으로 더욱 향상된 전환율을 달성하였다.

[0251] 일부 예에서, 촉매 촉진제 종을 갖는 지지된 루테늄 금속 종 촉매에 대해 저압을 사용하였을 때, 약 0.5 내지 0.6(촉매에 대한 몰 비율)의 촉매 촉진제 종 수준은 더욱 향상된 전환율을 달성하였다. 약 5 bar 내지 약 30

bar의 압력을 또한 조사하였다.

[0252] 멤브레인에서 사용하기 위한 통상적인 촉매는 표 1에 요약되어 있다.

[0253] *[표 1] 합성된 루테늄 촉진된 촉매 조성물*

ID / 지지체	Ru 촉매(지지체의 중량%)	촉진제(Ru 촉매에 대한 몰 비율)				
		전체	K	Cs	Ba	기타
M4 / CeO_2	10	1	0.33	0.33	0.33	
M5 / MgO	10	0.1	0.5	0.5	0	
M6 / MgO	10	0.3162	0	1	0	
M7/ CeO_2	10	0.3162	0	1	0	
M8/OANP00140/14#10/CeO_2	9	0.7	0	0	0	Y=1
M9/OAN-KNP00132/17#44CeO_2	5	0.4	0.5	0	0	Rb=0.5
M10/OAN-KNP00127/17#39 CeO_2	5	0.4	0	0	0	Rb=1

[0254]

[0255] 10 bar 압력에서의 전환율의 측면에서 루테늄 금속 종 촉매 조성물 M4, M5 및 M6의 성능을 낮은 유량의 암모니아 합성 가스(<1ml/분)에서 높은 처리량 리그에서 측정하였다. 도 3 내지 도 5 및 도 10은 M4, M5 및 M6 촉매 포뮬레이션을 위한 Ru 촉매 조성물에 대하여 80시간에 걸쳐 NH_3으로의 % H_2 전환율에 대한 결과 및 데이터를 제공한 것이다.

[0256] 다른 실험에서, 루테늄 금속 종 촉매 조성물 M4, M5 및 M6을 또한, 400℃, 450℃, 및 500℃의 온도 및 11 bar 압력에서 100 μm 두께의 Pd 멤브레인을 이용하여 멤브레인 반응기에서 평가하였다(도 6 참조). 루테늄 금속 종 촉매는 450℃에서 최고 합성률(SR)을 나타내었다. 루테늄 금속 종 촉매 M4로 얻어진 최고 합성률(SR) 및 전환율(SR)은 각각 450℃에서 2.34 x 10^{-7} mol/cm^2/s 및 3.85%이었다. 이는 암모니아 합성에서 사용될 때, 합성 모드(SM)에서 17시간 후에도, 이러한 촉매의 우수한 촉매 특성을 나타낸다.

[0257] 수소 투과율에 대한 멤브레인 두께의 효과를 조사하기 위해, 합성률을 25 μm 두께의 멤브레인 및 촉매로서 M4를 사용하여 결정하였다. 이러한 두께의 멤브레인에 대한 투과율은 100 μm 두께의 멤브레인과 비교하여 2배 이상인 것으로 확인되었다. 도 9는 지지된 루테늄 종 촉매 조성물 M4를 갖는 25 μm(500℃에서) 및 100 μm(450℃에서) 멤브레인에 대한 합성률(SR) 및 전환율(CR)을 비교한 것이다. SR은 유사한 CR을 갖는 25 μm 멤브레인을 사용하는 경우 2배 더 크다. 25 μm 멤브레인으로 얻어진 최고 SR 및 CR은 각각 500℃에서 4.33 x 10^{-7} mol/cm^2/s 및 3.13%이었다. 25 μm 멤브레인의 경우 SR과 압력 간에, 및 CR에 대해 선형 관계가 있다. 제어된 합성 조건 하, 500℃, 11 bar 압력에서의 이러한 설정으로 측정된 SR 및 CR은 각각 0.58 및 0.75이었다.

[0258] 최고 SR은 100 μm 멤브레인에 대하여 450℃에서 관찰되었다. 25 μm 멤브레인에 대한 이러한 경향을 조사하기 위해, 상이한 온도에서 SR 및 CR을 측정하였다. SR 및 CR이 25 μm 멤브레인의 경우에 더 높은 온도에서 안정 상태를 유지하는 경향이 있다는 것이 확인되었다. 100 μm 멤브레인 및 25 μm 멤브레인에 대한 수소 투과율은 각각 40 및 80 ml/분이다. 25 μm 멤브레인의 경우에 이용 가능한 더 큰 부피의 수소는 해리와 비교하여 암모니아 형성 쪽으로 더욱 이동하는 평형상태를 야기시킨다.

[0259] 다른 실험에서, 더 높은 투과율은 멤브레인을 가로지르는 압력 및 수소 챔버로의 수소의 유량을 조정함으로써 달성되었다. 멤브레인의 두께가 100 μm에서 25 μm로 변할 때, 투과율은 수소 챔버로의 수소 유량(약 90 ml/분)의 어떠한 변화도 없이, 40 ml/분에서 80 ml/분으로 증가하였다. 예를 들어, 500℃ 및 11 bar 압력에서 유입구 수소 흐름을 150 ml/분까지 증가시킴으로써 투과율이 132 ml/분까지 증가하였다는 것이 확인되었다. 다른 예에서, 120 ml/분의 수소 투과율로 달성된 최고 SR 및 CR은 500℃ 및 11 bar 압력에서 각각 6.95 x 10^{-7}

$mol/cm^2/s$ 및 3.1%이었다.

[0260] **실시예 5: 촉매의 안정성**

[0261] 촉매의 성능의 안정성은 중요한 특성이다. 촉매 조성물 M4를 멤브레인 반응기에서의 25 μm Pd 멤브레인 상에서, 500℃, 11 bar, N_2 흐름 200 ml/분, H_2 압력 속도 130 ml/분으로 시험하였다. 도 7은 새로운 및 재활용된 촉매 조성물 및 Pd 멤브레인 둘 모두를 사용하여 4일의 기간에 걸쳐 $3x10^{-7}$ $mol/cm^2/s$보다 큰 합성률(SR)을 달성한, 안정한 특성의 촉매 조성물을 나타낸 것이다. 도 7의 M4 촉매 조성물은 동일한 조건 하에서 시험할 때 예상치 못하게 더 높은 SR을 갖는다.

[0262] 촉매 조성물의 시간에 따른 반복된 성능을 또한 평가하였다. 장기 성능의 안정성을 다양한 온도에서 3일 이상 동안 수행된 소정 범위의 촉매의 분석으로 조사하였다. 도 4는 3회 사이클에 걸쳐 암모니아 촉매 조성물 M4에 대한 NH_3으로의 % H_2 전환을 제공한다. 도 5는 암모니아 촉매 조성물 M7에 대한 NH_3으로의 % H_2 전환을 제공한다. 두 촉매 조성물 모두는 400℃ 내지 500℃에 걸쳐 안정하였다. 알 수 있는 바와 같이, 촉매 조성물 M4 및 M7 둘 모두는 3회 사이클 후에 10% 초과의 NH_3으로의 H_2 전환을 유지하며, M4는 M7과 비교하여 더 양호한 반복 측정을 제공한다. 그럼에도 불구하고, 두 촉매 모두는 안정하다는 것이 인식될 것이다.

[0263] **실시예 6: 지지체 입자 크기의 영향**

[0264] 다른 실험에서, 촉매 그램 당 수소 전환율에 대한 옥사이드 지지체의 입자 크기의 영향을 조사하였다. 도 10a, 도 10b 및 도 10c는 10% Ru 촉매 상에 3개의 촉진제, B/Cs/K(0.3:0.3:0.3 비)를 포함한 경우의 데이터를 플롯팅한 것이다. 각 점은 단일 GC 분석 포인트이고, 이에 따라, 또한, 시간에 따른 성능을 나타낸다. 이러한 데이터는 또한, 5 μm 세리아가 동일한 성능을 갖지 않으며, 즉, 50 nm 내지 5 μm의 성능의 정도가 있음을 나타내었다.

[0265] **실시예 7: 지지 물질의 비교**

[0266] 다른 실험에서, 촉매의 성능에 대한 지지 물질의 상이한 지지체 표면적의 효과를 조사하였다. 높은 표면적 물질 및/또는 높은 양의 촉매 및 촉진제가 더욱 향상된 성능을 제공할 수 있다는 것이 확인되었다. 추가 실험에서, 촉매의 성능에 대한 다양한 압력의 효과의 비교를 조사하였다. 압력이 증가함에 따라, 지지 물질의 성능이 전체 촉매 성능의 증가를 나타내었다는 것이 확인되었다.

[0267] **실시예 8: 수소 수송 촉진 물질**

[0268] 추가 첨가제를 첨가하지 않는 경우에도, 지지된 루테늄 금속 종 촉매 조성물에 대한 암모니아 합성(SR) 및 전환율(CR)은 놀랍게도 높은 것으로 확인되었다. 수소 수송 촉진제 종(예를 들어, Pd/PdO)과 같은 추가 첨가제의 첨가는 루테늄 촉매 조성물의 SR 및 CR을 더욱 향상시킬 수 있다(도 11 참조).

[0269] **실시예 9: 멤브레인 반응기**

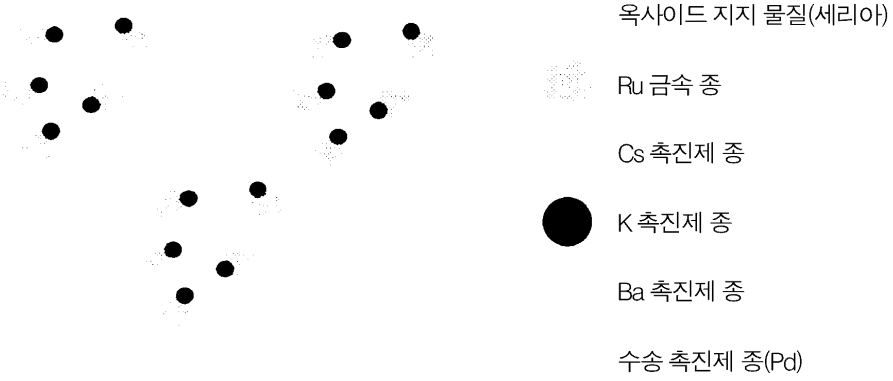
[0270] 하기 실시예를 위하여, 특정 두께의 팔라듐의 HSPM 멤브레인을 최대 600°C의 온도 및 약 10 bar 내지 약 30 bar의 멤브레인을 가로지르는 압력 차이에서 반응기의 작동을 가능하게 하는 반응기 챔버에서 어셈블링하였다. 멤브레인에 걸친 통상적인 압력 차이는 약 10 bar이었다.

[0271] 하나의 실험에서, 사용된 촉매는 루테늄 금속 종 촉매 조성물이었다. 몰타르 및 막자로 또는 볼 밀링에 의해 함유물을 혼합함으로써, 잉크 비히클, 예를 들어, 테르피놀 기반 비히클을 갖는 잉크로서 루테늄 촉매 조성물을 제조하였다. 루테늄 금속 종 촉매 잉크를 5 중량% PdO(수송 촉진제 종)로 제조하였다. 고체 대 잉크 비는 50:50 중량%이었다. 멤브레인의 원형 영역(20.5 mm 직경) 상에 상업적 불균질 철 옥사이드 기반 암모니아 합성 촉매, (150 마이크론 시브를 통해 시빙된) 촉매 분말을 가압하고 이후에 초음파 처리에 의해 멤브레인을 세정함으로써 멤브레인을 표면 조면화하였다. 이후에, 루테늄 금속 종 촉매 잉크를 조면화된 표면 상에 브러시 코팅하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 예를 들어, 루테늄 금속 종 촉매의 통상적인 로딩은 약 0.07 g 내지 약 0.12 g의 범위이었다. 일 예에서, 수소를 합성 챔버에 공급하고, 고정 챔버의 어떠한 산화도 방지하기 위해 불활성 가스로서 질소를 수소 챔버에 공급하면서, 로를 원하는 온도까지 가열하였을 때 루테늄 금속 종 촉매 환원이 달성되었다. 샘플 온도는 4시간 내에 달성되었지만, 촉매 환원은 15시간보다 긴 기간 동안 공정 온도에서 밤새 지속되었다. 두 가스 챔버 모두를 환원 동안 대기압에서 작동하였다. 루테늄 금속 종 촉매 환원이 완료된 직후에, 가스를 교환하였다. 예를 들어, 원하는 유량으로 수소를 수소 챔버로 공급하고, 질소를 합성 챔버로 공급하였다. 두 챔버

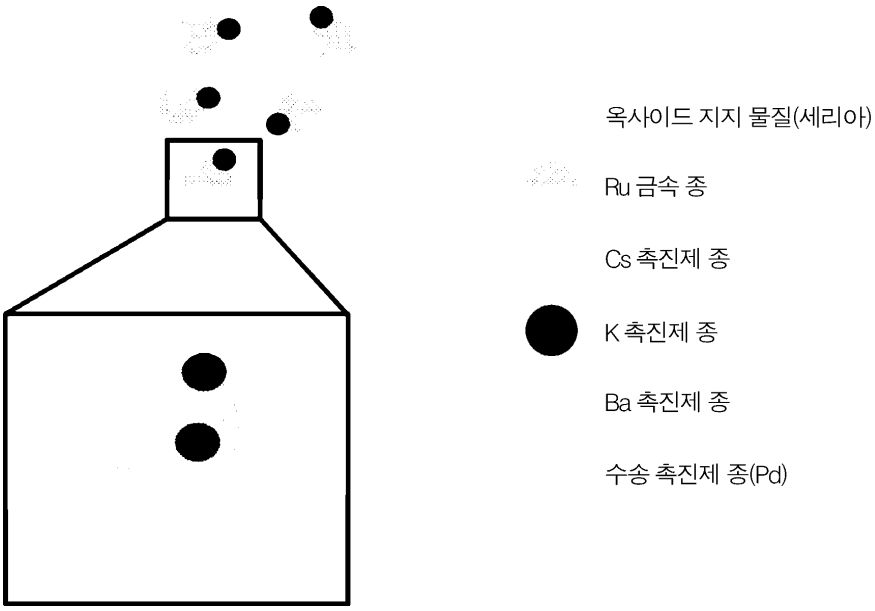
모두에서의 압력을 개개 역압 조절기로 조정하였다. 2개의 챔버에서 동일한 압력을 유지하였으며, 수소의 투과는 주로 2개의 챔버의 부분압 차이로 인해 발생한다. 반응기의 합성 챔버로부터의 유출구 가스를 공지된 부피(200 ml)의 0.05 M 황산 용액을 통해 퍼징하고 전술된 바와 같은 암모니아 프로브(HACH 암모니아 프로브)를 이용하여 1시간의 기간에 걸쳐 용해된 암모니아의 ppm 수준을 결정함으로써 암모니아 합성률을 측정하였다. 암모니아 합성률을 또한 일부 실험에서 온라인 암모니아 가스 분석기(Emerson)를 이용하여 측정하였다. 일 구현예에서, 합성 가스(조성: 75v% H_2/25v% N_2)를 합성 챔버 내의 촉매 위로 흘려 보내고, 공정 온도 및 압력에서 수소 챔버 내로 질소를 흘려 보냄으로써 반응기에서의 제어된 합성률을 측정하였다. 합성 가스 유량은 다른 챔버로 역으로 투과하는 수소를 고려하여, 투과 모드 실험에서 관찰된 수소 투과율에 상응하는 값으로 유지된다. 예를 들어, 수소 투과율이 35 ml/분인 경우에, 합성 챔버 내로의 합성 가스 유량은 93 ml/분(70 ml/분 수소과 동일함)으로 유지된다.

도면

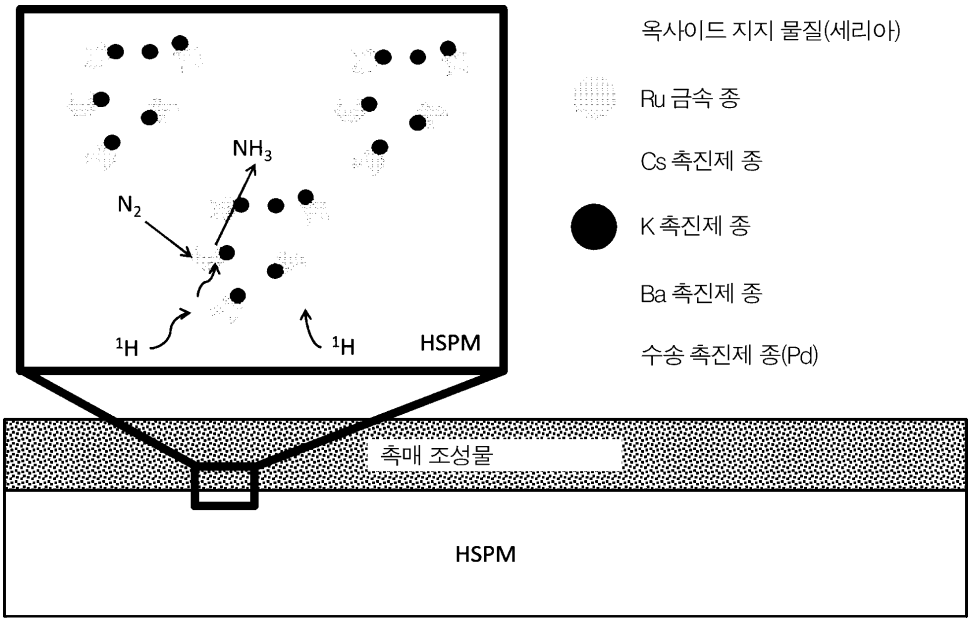
도면1a



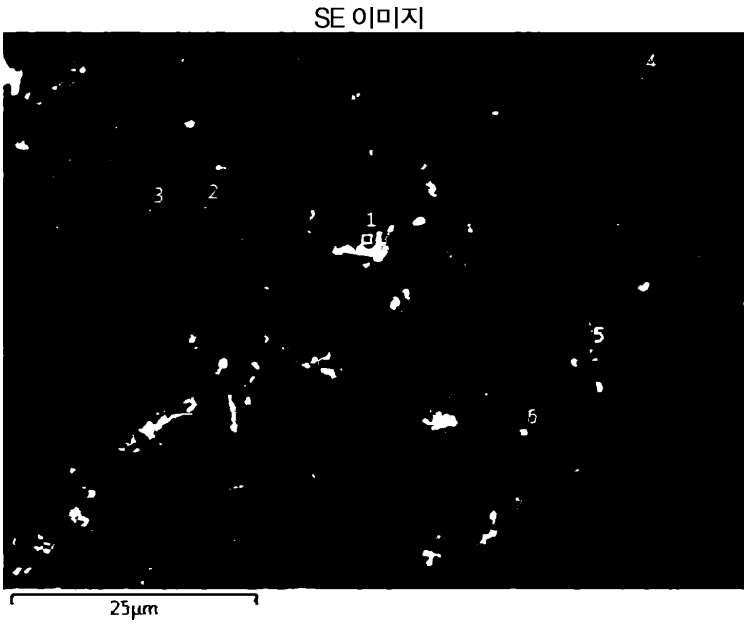
도면1b



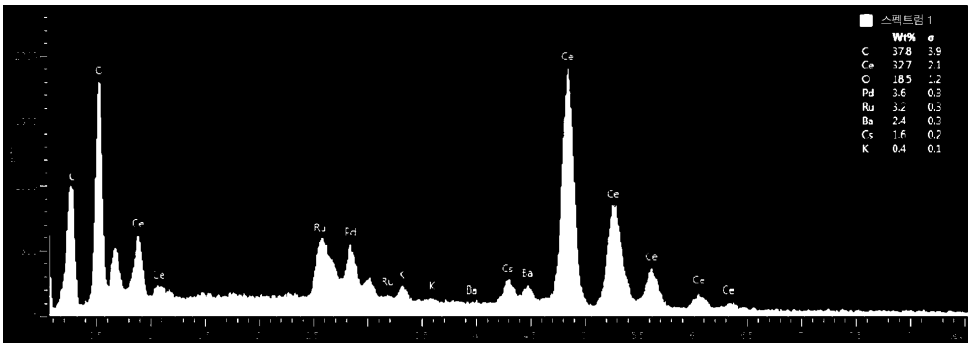
도면1c



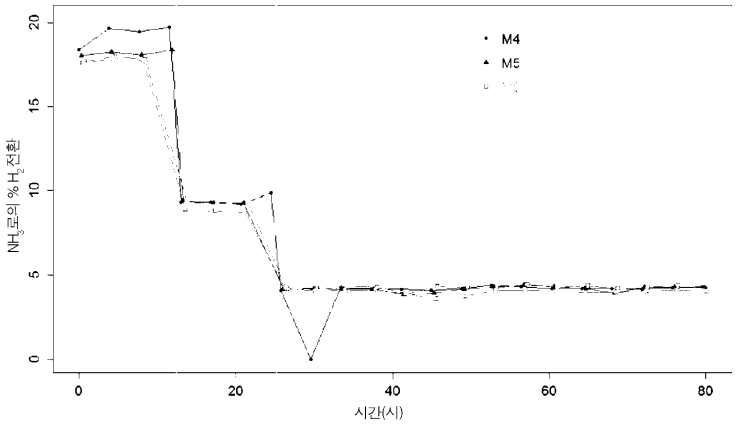
도면2a



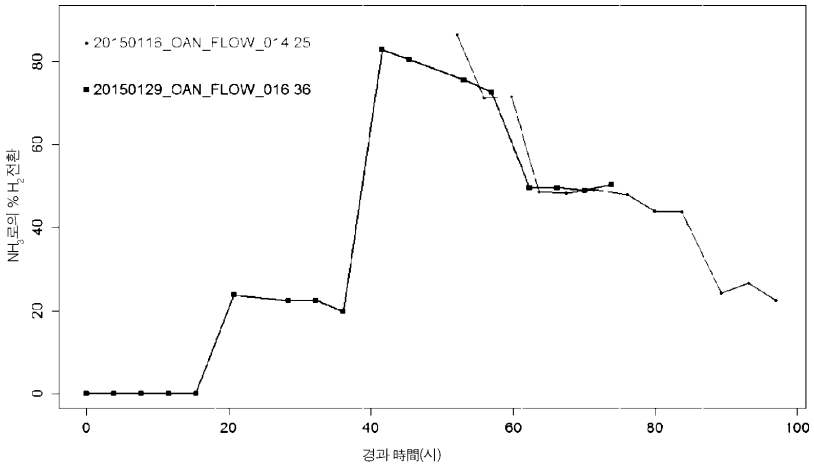
도면2b



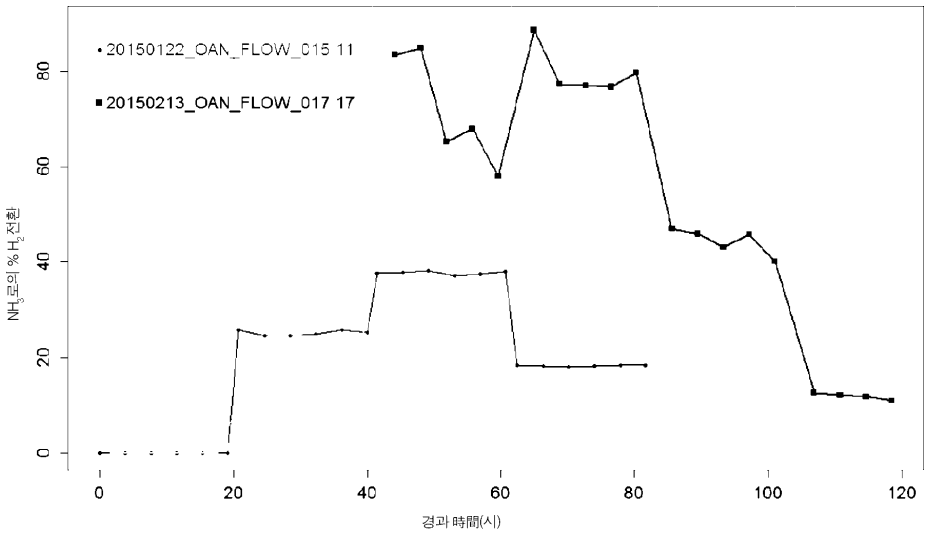
도면3


M4
M5
NH3로의 %H2전환
시간(시)

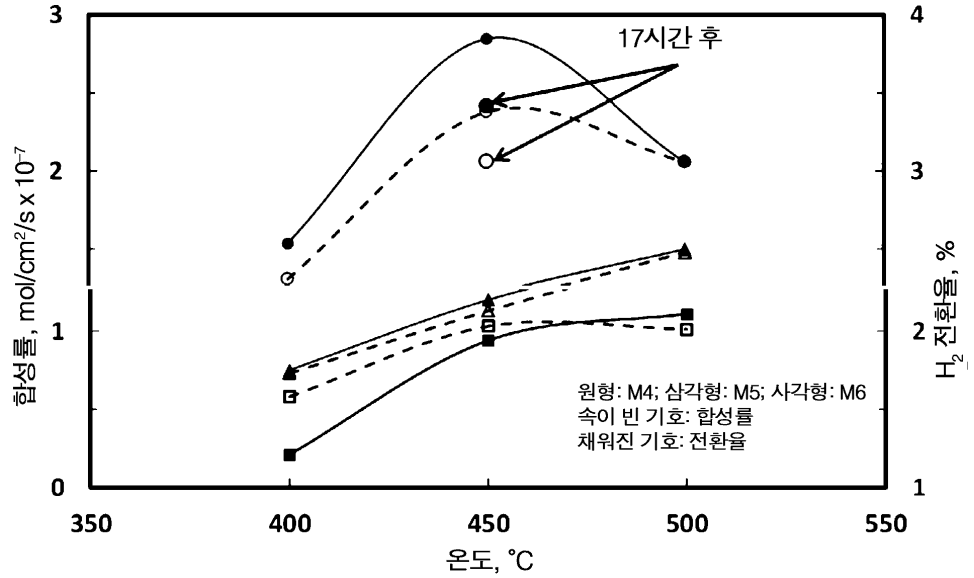
도면4


20150116_OAN_FLOW_014 25
20150129_OAN_FLOW_016 36
NH3로의 %H2전환
경과 時間(시)

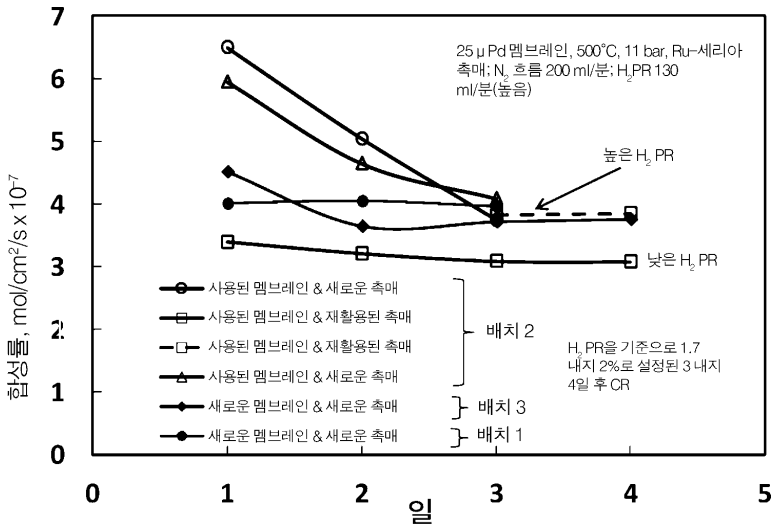
도면5


20150122_OAN_FLOW_015 11
20150213_OAN_FLOW_017 17
NH3로의 %H2전환
경과 時間(시)

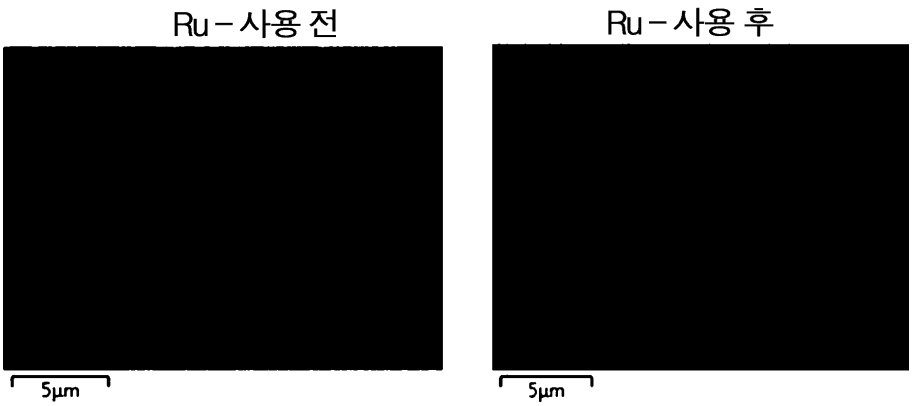
도면6


17시간 후
합성률, mol/cm²/s x 10⁻⁷
H₂ 전환율, %
온도, °C
원형: M4; 삼각형: M5; 사각형: M6
속이 빈 기호: 합성률
채워진 기호: 전환율

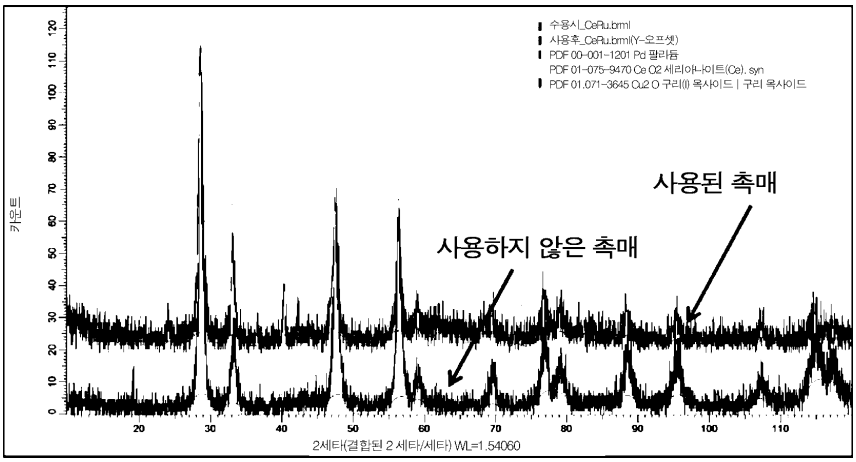
도면7


25 μ Pd 멤브레인, 500°C, 11 bar, Ru-세리아 촉매; N₂ 흐름 200 ml/분; H₂PR 130 ml/분(높음)
높은 H₂ PR
낮은 H₂ PR
사용된 멤브레인 & 새로운 촉매
사용된 멤브레인 & 재활용된 촉매
사용된 멤브레인 & 재활용된 촉매
사용된 멤브레인 & 새로운 촉매
새로운 멤브레인 & 새로운 촉매
새로운 멤브레인 & 새로운 촉매
배치 2
배치 3
배치 1
H₂ PR을 기준으로 1.7 내지 2%로 설정된 3 내지 4일 후 CR
합성률, mol/cm²/s x 10⁻⁷
일

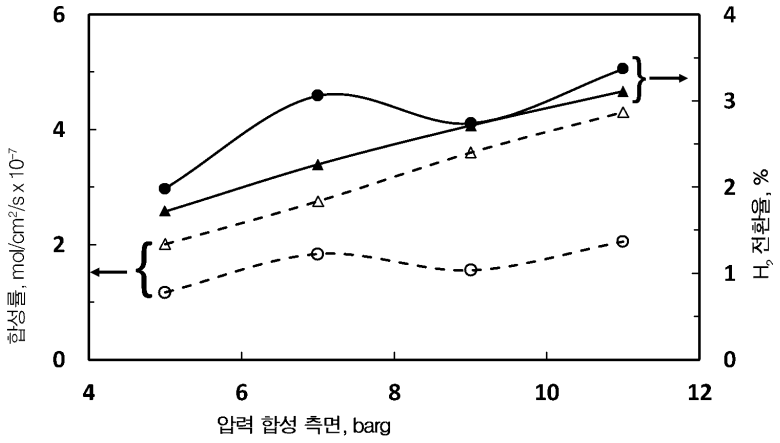
도면8a


Ru – 사용 전
Ru – 사용 후
5μm
5μm

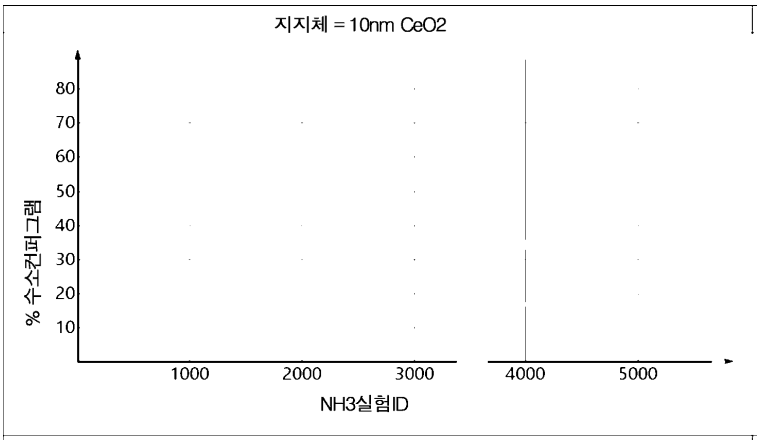
도면8b



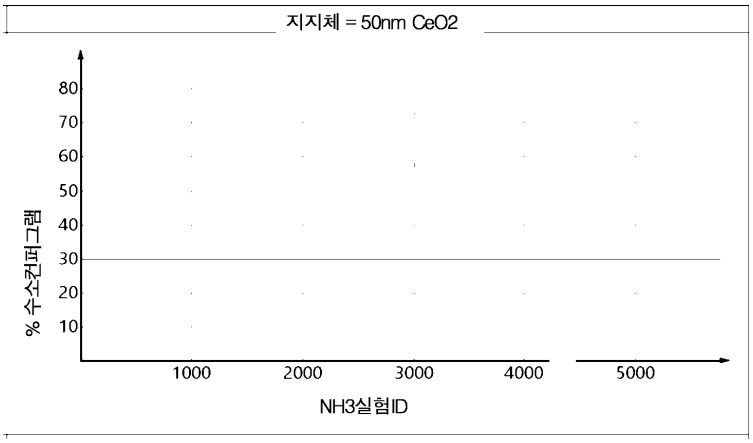
도면9



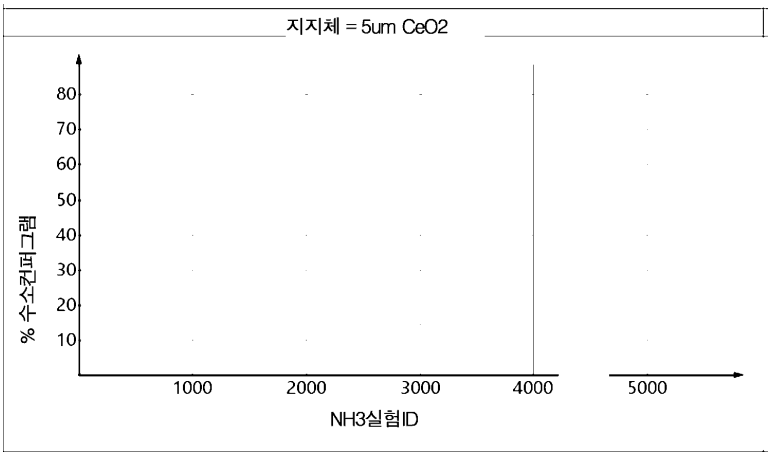
도면10a



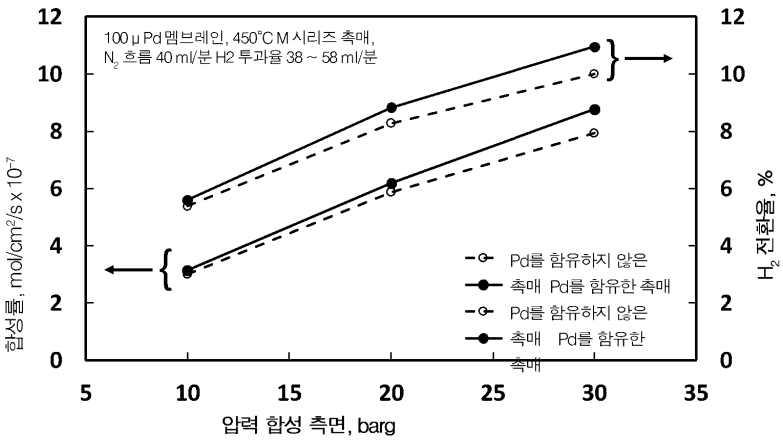
도면10b



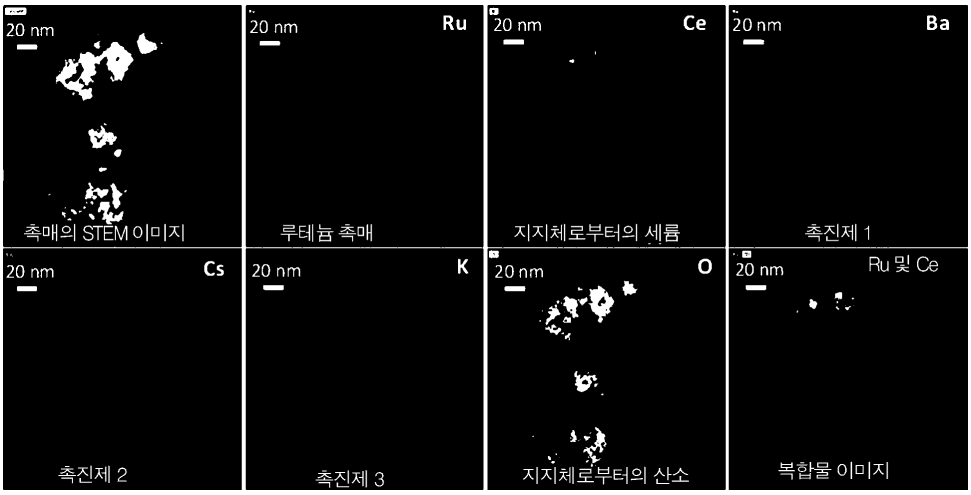
도면10c



도면11



도면12


20 nm
촉매의 STEM 이미지
20 nm
Ru
루테늄 촉매
20 nm
Ce
지지체로부터의 세륨
20 nm
Ba
촉진제 1
20 nm
Cs
촉진제 2
20 nm
K
촉진제 3
20 nm
O
지지체로부터의 산소
20 nm
Ru 및 Ce
복합물 이미지