



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0118689
(43) 공개일자 2024년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/16 (2006.01) B01J 23/63 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C01B 3/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/16 (2013.01)
B01J 23/63 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0012299

(22) 출원일자 2024년01월26일

심사청구일자 2024년01월26일

(30) 우선권주장

1020230009886 2023년01월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호

이석호

서울시 노원구 화랑로 51가길 67-17

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

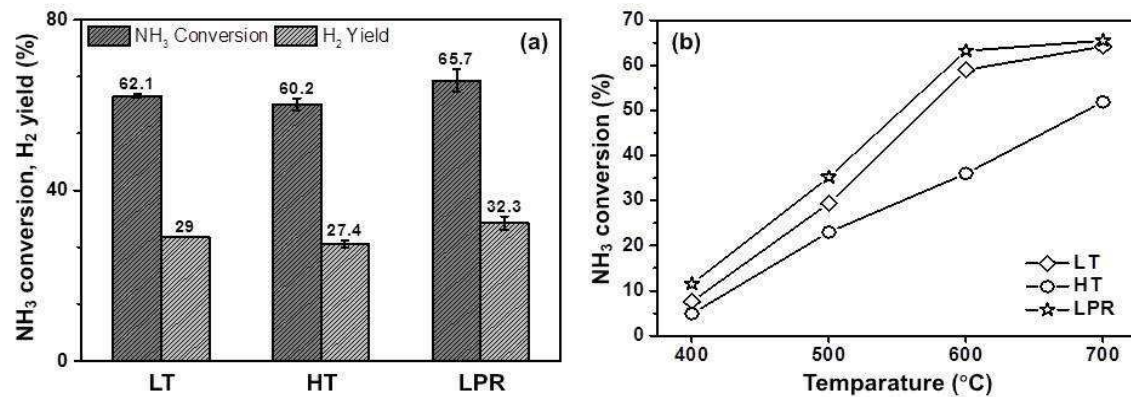
(54) 발명의 명칭 암모니아 산화적 분해용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 암모니아의 산화적 분해용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 산소 결손자리를 유발할 수 있는 세리아를 담체로 도입하고, 루테튬 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 액상 환원반응을 수행함으로써, 암모니아 분해 반응 또는 암모니아 복합 산화분해 반응에 적용시 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상된 암모니아 분해용 촉매를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 37/0236 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/047 (2013.01)
B01J 2523/3712 (2013.01)
B01J 2523/821 (2013.01)
C01B 2203/0277 (2013.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

김나영

강원특별자치도 춘천시 안마산로 133, 103동 602호
 (퇴계동, e편한세상 춘천 한숲시티)

(72) 발명자

이수항

서울특별시 영등포구 국제금융로7길 20 2동 705호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155063
과제번호	2022R1A2C3007422
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	최첨단 촉매 설계·합성을 통한 한계돌파형 알케미 나노촉매 개발 및 초고활성 수소
생산 촉매반응 연구	
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 세리아(CeO_2) 담체에 루테튬이 담지된 촉매를 제조하는 단계;
- (b) 상기 촉매를 증류수에 분산시키는 단계; 및
- (c) 상기 분산 후 환원제를 투입하고, 소정의 시간 동안 교반시켜, 상기 환원제에 의한 상기 촉매의 환원반응을 통해 상기 촉매를 환원시키는 단계;를 포함하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (d) 상기 환원된 촉매를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)인 것을 특징으로 하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수소화붕소나트륨의 농도는 2 내지 4M인 것을 특징으로 하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 교반은 9 내지 15시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 암모니아 분해용 촉매.

청구항 7

제6항에 따른 암모니아 분해용 촉매를 포함하는 반응기에 반응물인 암모니아 및 산소를 공급하여 암모니아 분해 반응을 수행하는 단계; 및

상기 반응에 따른 생성물인 수소를 수득하는 단계;를 포함하는 수소의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 암모니아 및 산소의 몰비는 1:1 내지 4:1인 것을 특징으로 하는 수소의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 암모니아 분해 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수소의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 암모니아의 산화적 분해용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 암모니아는 차세대 수소 사회의 중요한 에너지운반체인 H_2 를 운반할 수 있는 수소 운반체로서 유기액상수소운반체 (Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC)와 더불어 가장 각광받고 있다.

[0003] 또한, 암모니아는 반응과정에서 탄소를 전혀 배출하지 않으며 에너지밀도가 높고 기존 암모니아 합성시설을 그대로 이용할 수 있다는 점에서 큰 장점을 가지며, 이에 따라 암모니아를 손쉽게 합성, 분해할 수 있는 반응시스템 개발에 대한 연구가 활발히 진행중이다.

[0004] 한편, 수소를 암모니아로 전환하여 저장하는 기술은 현재 상용화 단계에 있지만, 저장된 암모니아를 다시 수소로 전환하는 기술은 미흡하고 특히 이에 사용되는 촉매에 대한 연구가 필요한 실정이다. 암모니아의 합성과 분해과정은 열역학적인 요소 등으로 인해 반응시 매우 높은 온도를 필요로 한다는 점이 상용화를 어렵게 만드는 요소이며, 이렇게 높은 반응열을 필요로 하는 경우, 촉매층의 두께가 두꺼울수록 외부에서 가해주는 열의 전달이 어려워 공정의 비효율이 유발되는 단점이 존재한다. 이를 해결할 수 있는 좀 더 복잡한 시스템의 반응기는 관리와 설치에 있어 추가적인 비용을 요구하기에, 이를 획기적으로 개선할 수 있는 반응시스템을 필요로 하는 상황이다.

[0005] 암모니아 분해 반응에서 이를 개선하기 위한 한가지 방안으로 암모니아의 복합 산화적 분해반응이 보고된바 있다(비특허문헌 1). 상기 복합 산화적 분해반응은 발열반응인 암모니아의 산화반응을 사용하여 흡열반응인 암모니아 분해반응에서 필요로 하는 열을 공급할 수 있으며, 이렇게 촉매층 내부에서 열을 공급하는 경우, 열전달 비효율의 문제가 있었던 외부 공급방법에 비해 훨씬 더 균일한 촉매층 온도를 달성할 수 있다는 장점이 있다.

[0006] 그러나 이러한 암모니아 복합 산화분해 공정은 수소를 생산할 수 있는 암모니아를 일부 연소시켜 소모하기 때문에 동일 NH_3 대비 얻을 수 있는 H_2 의 수율이 낮다는 문제점이 존재한다. 따라서, 저온에서 암모니아의 분해와 암모니아 산화가 모두 이루어지도록 함으로써 적은 NH_3 를 소모하면서도 많은 H_2 를 얻어낼 수 있는 반응시스템과 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

[0007] 진술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 암모니아 복합 산화분해 공정에 적용하기 위한 고효성 촉매를 개발하기 위해 예의 노력한 결과, 산소 결손자리(Oxygen vacancy)를 유발할 수 있는 세리아(CeO_2)를 담체로 도입하고, 루테튬(Ru) 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)를 이용하여 액상 환원반응을 수행할 경우 촉매의 암모니아 분해능 및 수소 생산능을 현저하게 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Nagaoka et al., Sci. Adv. 2017;3: e1602747

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명에서는 산소 결손자리를 유발할 수 있는 세리아를 담체로 도입하고, 루테튬 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 액상 환원반응을 수행함으로써, 암모니아 분해 반응 또는 암모니아 복합 산화분해 반응에 적용시 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상된 암모니아 분해용 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명에서는 상기 제조방법에 의해 제조된 암모니아 분해용 촉매를 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명에서는 상기 암모니아 분해용 촉매를 이용하여 수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기과제를 해결하기 위하여,
- [0013] (a) 세리아(CeO_2) 담체에 루테튬이 담지된 촉매를 제조하는 단계; (b) 상기 촉매를 증류수에 분산시키는 단계; 및 (c) 상기 분산 후 환원제를 투입하고, 소정의 시간 동안 교반시켜, 상기 환원제에 의한 상기 촉매의 환원반응을 통해 상기 촉매를 환원시키는 단계;를 포함하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 따르면, (d) 상기 환원된 촉매를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)일 수 있다.
- [0016] 이때, 상기 수소화붕소나트륨의 농도는 2 내지 4M일 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 교반은 9 내지 15시간 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 암모니아 분해용 촉매를 제공한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 암모니아 분해용 촉매를 포함하는 반응기에 반응물인 암모니아 및 산소를 공급하여 암모니아 분해 반응을 수행하는 단계; 및 상기 반응에 따른 생성물인 수소를 수득하는 단계;를 포함하는 수소의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 암모니아 및 산소의 몰비는 1:1 내지 4:1일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 상기 암모니아 분해 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 900°C 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0024] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 산소 결손자리를 유발할 수 있는 세리아를 담체로 도입하고, 루테튬 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 액상 환원반응을 수행함으로써, 암모니아 분해 반응 또는 암모니아 복합 산화분해 반응에 적용시 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상된 암모니아 분해용 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 세리아 담체에 루테튬이 담지된 Ru/CeO_2 촉매의 승온환원(temperature-programmed reduction, TPR) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 액상 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(HT)의 (a) 암모니아 산화적 분해 반응 결과 및 (b) 암모니아 분해 반응 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 액상 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(HT)에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 액상 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(HT)에 대한 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 액상 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO_2 촉매(LT)

및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 액상 환원반응 시간을 달리한 Ru/CeO₂ 촉매(LPR6: 6시간, LPR12: 12시간, LPR24: 24시간), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)의 전처리 방법 및 조건 별 암모니아 산화적 분해 반응 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0029] 본 발명에서는 산소 결손자리를 유발할 수 있는 세리아를 담체로 도입하고, 루테튬 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 액상 환원반응을 수행함으로써, 암모니아 분해 반응 또는 암모니아 복합 산화분해 반응에 적용시 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상된 암모니아 분해용 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0030] 이를 위해 본 발명은 (a) 세리아(CeO₂) 담체에 루테튬이 담지된 촉매를 제조하는 단계; (b) 상기 촉매를 증류수에 분산시키는 단계; 및 (c) 상기 분산 후 환원제를 투입하고, 소정의 시간 동안 교반시켜, 상기 환원제에 의한 상기 촉매의 환원반응을 통해 상기 촉매를 환원시키는 단계;를 포함하는 암모니아 분해용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 (d) 상기 환원된 촉매를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함한다.
- [0032] 먼저, 상기 (a) 단계에서는 세리아 담체에 루테튬이 담지된 촉매를 제조한다. 이때, 상기 (a) 단계는 세리아 담체에 루테튬 전구체 용액을 담지하는 단계; 및 상기 루테튬 전구체 용액이 담지된 세리아 담체를 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 상기 세리아 담체를 소성하는 단계;를 포함할 수 있다. 이때, 상기 건조는 50 내지 250℃의 온도 범위에서 1 ~ 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 소성은 아르곤 분위기하, 400 내지 800℃의 온도 범위에서 3 내지 7시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 상기 (a) 단계는 습식 함침법(Wet impregnation)으로 수행될 수 있다. 습식 함침법은 에탄올 용매 하에서 수행될 수 있고, 루테튬 전구체 용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 및 소성 과정을 거칠 수 있다. 또한, 상기 루테튬 전구체 용액은 루테튬 염화물 군, 루테튬 수산화물, 루테튬 암모늄 염 및 루테튬 질산화물 염 등을 지칭하며, 루테튬을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 Ruthenium nitrosyl nitrate일 수 있다.
- [0034] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 세리아 담체에 루테튬이 담지된 상기 촉매를 증류수에 분산한다. 이때, 상기 분산은 5 ~ 20℃의 온도 범위에서 5 ~ 20분 동안 강한 교반을 통해 수행될 수 있다.
- [0035] 다음으로, 상기 (c)단계에서는 상기 (b) 단계의 분산 후 환원제를 투입하고, 소정의 시간 동안 교반시켜, 상기 환원제에 의한 상기 촉매의 액상 환원반응을 통해 상기 촉매를 환원시킨다. 상기 액상 환원반응을 통해 촉매에 담지된 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시킬 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH₄)을 사용하는 것이 바람직하며, 이때, 상기 수소화붕소나트륨의 농도는 2 내지 4M인 것이 바람직하다. 수소화붕소나트륨의 농도가 상기 하한치 미만일 경우 환원반응이 불충분할 수 있다는 문제가 있으며, 수소화붕소나트륨의 농도가 상기 상한치를 초과할 경우 환원반응 정도가 더이상 증가하지 않을 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 (c) 단계의 교반을 통해 액상 환원반응이 진행되는바, 상기 교반 및 그에 따른 액상 환원반응은 9 내지 15시간 동안 진행되는 것이 바람직하다. 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 액상 환원반응이 상기 시간 범위내에서 수행될 경우(실시예에서는 12시간 수행), 암모니아의 산화적 분해 반응에 촉매 적용시 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상될 수 있다. 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 액상 환원반응 시간이 상기 하한치 미만인 경우 환원반응이 불충분하여, 촉매의 성능 향상 효과가 미미할 수 있고, 상기 상한치를 초과할 경우 촉매의 구조적 붕괴로 이어질 수 있어, 촉매의 성능에 부정적

인 영향을 미칠 수 있다.

[0038] 다음으로, 상기 (d) 단계에서는 상기 액상 환원된 촉매를 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 수행하여, 최종적으로 본 발명에 따른 암모니아 분해용 촉매를 수득한다. 이때, 원심분리 과정을 통해 촉매를 회수하고, 증류수, 에탄올 또는 이의 혼합용액, 아세톤 등을 이용하여 원심분리과정을 통해 세척 과정을 수행할 수 있고, 진공에서 12 ~ 36시간 동안 30 ~ 70℃에서 건조 과정을 수행할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 암모니아 분해용 촉매를 제공한다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 암모니아 분해용 촉매를 포함하는 반응기에 반응물인 암모니아 및 산소를 공급하여 암모니아 분해 반응을 수행하는 단계; 및 상기 반응에 따른 생성물인 수소를 수득하는 단계;를 포함하는 수소의 제조방법을 제공한다.

[0042] 반응물인 암모니아와 산소는 가스형태로서 암모니아 가스는 1 ~ 500 mL/분의 유속으로 흘려줄 수 있으며, 산소 가스는 1 ~ 500 mL/분의 유속으로 흘려주는 것이 바람직할 수 있고, 암모니아 가스는 40 ~ 100 mL/분으로, 산소 가스는 10 ~ 25 mL/분으로 유지하는 것이 더욱 바람직할 수 있다. 구체적으로, 상기 암모니아 및 산소의 몰비는 1:1 내지 4:1인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나, 암모니아의 농도가 높을 경우 복합 산화적 분해반응이 일어나지 못할 여지가 있고 산소의 농도가 높을 경우 H₂ 생산에 쓰일 수 있는 NH₃가 모두 연소되어버릴 수 있다는 문제가 발생할 수 있다.

[0043] 또한, 암모니아 가스와 산소 가스의 전체 유량과 조성은 MFC (Mass Flow Controller)을 이용하여 조절될 수 있고, 상기 암모니아 분해 반응의 반응 압력은 1 내지 40 기압, 바람직하게는 상압으로 유지하는 것이 바람직하며, 반응 온도는 0 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직할 수 있다.

[0045] [실시예]

[0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0048] **실시예 1. 액상 환원 처리(12시간 환원반응)된 5 wt% Ru/CeO₂ LPR(LPR12) 촉매의 제조**

[0049] 세리아 (CeO₂, Sigma-Aldrich) 담체 2g을 200ml Ethanol (C₂H₅OH, Sigma-Aldrich)에 분산시킨 후, 루테튬 나이트로실 질산염 (Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y, Sigma-Aldrich) 6.23 mL를 이용하여 70℃에서 교반하고 100℃에서 건조한 후, 600℃ Ar 분위기에서 5시간 동안 소성시켜, 세리아 담체에 5 wt%의 루테튬이 담지된 루테튬 세리아 촉매 (Ru/CeO₂)를 수득하였다.

[0050] 상기 수득한 촉매를 강한 교반을 통해 10℃에서 160 mL의 증류수에 10분간 분산시킨 후, 3M의 수소화붕소나트륨 (NaBH₄) 9g을 첨가하여 12시간 동안 교반하여 액상 환원반응을 진행하였다.

[0051] 상기 액상 환원반응 후, 원심분리 및 아세톤을 이용하여 액상 환원 처리된 촉매를 회수하고, 증류수와 에탄올 혼합 용액으로 세척한 후 50℃에서 하루동안 건조시켜 5 wt% Ru/CeO₂ LPR(LPR12) 촉매를 수득하였다.

[0053] **비교예 1. 저온에서 열적 환원 처리(250℃)된 5 wt% Ru/CeO₂ LT 촉매의 제조**

[0054] 세리아 (CeO₂, Sigma-Aldrich) 담체 2g을 200ml Ethanol (C₂H₅OH, Sigma-Aldrich)에 분산시킨 후, 루테튬 나이트로실 질산염 (Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y, Sigma-Aldrich) 6.23 mL를 이용하여 70℃에서 교반하고 건조한 후, 600℃ Ar 분위기에서 5시간 동안 소성시켜, 세리아 담체에 5 wt%의 루테튬이 담지된 루테튬 세리아 촉매 (Ru/CeO₂)를

수득하였다.

[0055] 상기 수득한 촉매를 10% H₂/Ar분위기에서 1시간 동안 250℃에서 열처리하여 열적 환원 처리하였다.

[0056] 상기 열적 환원 후, 원심분리 및 아세톤을 이용하여 열적 환원된 촉매를 회수하고, 증류수와 에탄올 혼합 용액으로 세척한 후 50℃에서 하루동안 건조시켜 5 wt% Ru/CeO₂ LT 촉매를 수득하였다.

[0058] **비교예 2. 고온에서 열적 환원 처리(900℃)된 5 wt% Ru/CeO₂ HT 촉매의 제조**

[0059] 열처리 온도를 900℃로 하여 열적 환원 처리한 점을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 5 wt% Ru/CeO₂ HT 촉매를 제조하였다.

[0061] **비교예 3. 액상 환원 처리(6시간 환원반응)된 5 wt% Ru/CeO₂ LPR6 촉매의 제조**

[0062] 액상 환원반응을 6시간 동안 진행한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5 wt% Ru/CeO₂ LPR6 촉매를 제조하였다.

[0064] **비교예 4. 액상 환원 처리(24시간 환원반응)된 5 wt% Ru/CeO₂ LPR6 촉매의 제조**

[0065] 액상 환원반응을 24시간 동안 진행한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5 wt% Ru/CeO₂ LPR24 촉매를 제조하였다.

[0067] **실험예 1. TPR 분석**

[0068] 열적 환원 처리 또는 액상 환원 처리 전, 세리아 담체에 루테튬이 담지된 촉매 Ru/CeO₂를 He 조건 하, 200℃에서 1시간 동안 전처리하고, 10% H₂/Ar balance, 50 ~ 900℃ 범위에서 분당 10℃ 승온 속도로 승온환원 (temperature-programmed reduction, TPR) 분석을 수행하고, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.

[0069] 도 1은 세리아 담체에 루테튬이 담지된 Ru/CeO₂ 촉매의 승온환원(temperature-programmed reduction, TPR) 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0070] 도 1의 결과에서 나타난 2개의 피크는 각각 루테튬 금속과 세리아 담체의 환원되는 온도를 나타낸다. 이를 통해, 루테튬의 환원을 위해선 100℃ 이상의 환원온도가 필요함과 동시에, 세리아의 환원을 위해서는 800℃ 이상의 환원온도가 조성되어야 함을 확인하였는바, 이러한 결과를 토대로, 열적 환원 처리된 촉매(LT, HT)의 환원 조건을 설정하였다.

[0072] **실험예 2. 암모니아 산화적 분해 반응 및 암모니아 분해 반응 실험**

[0073] **(1) 실험 방법**

[0074] 암모니아 산화적 분해 반응은 상기 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 각 제조과정에 따라 제조한 후, 고정층 연속식 반응기에 촉매 무게 50 mg에 해당하는 촉매를 넣고 3시간 동안 반응을 진행하였다. 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 (NH₃/O₂/He=8/2/0.5, 부피비)는 분당 105 mL을 일정하게 흘려주면서 촉매층의 온도를 승온하여 반응을 개시하였으며, 반응 후 생성된 H₂, N₂를 수거하였다. 반응하지 않은 암모니아는 황산 트랩 및 물 트랩을 통해서 제거하였다. 수거한 수소와 질소의 유량은 가스 크로마토그래피 (Gas chromatography)를 이용하여 얻어내었으며, NH₃ 전환율은 하기 측정된 N₂의 유량으로부터, H₂ 수율은 측정된 H₂의 유량과 몰수로부터 계산하였다.

[0075] 일반적인 암모니아 분해 반응은 상기 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 각 제조과정에 따라 제조한 후, 고정층

연속실 반응기에 촉매 무게 100 mg에 해당하는 촉매를 넣고 3시간 동안 반응을 진행하였다. 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 ($\text{NH}_3/\text{He}=50/3$, 부피비)는 분당 5 mL를 일정하게 흘려주면서 각각 400℃, 500℃, 600℃, 700℃ 온도 조건에서 반응을 진행하였다. 반응 결과에 대한 측정은 전술한 산화적 분해와 동일한 방법으로 진행하였다.

[0077] (2) 결과

[0078] 도 2는 실시예 1에 따라 액상 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 비교예 1에 따라 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 비교예 2에 따라 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)의 (a) 암모니아 산화적 분해 반응 결과 및 (b) 암모니아 분해 반응 결과를 나타낸 것이다.

[0079] 도 2의 결과를 통해, 저온에서 열적 환원 처리된 촉매(LT)가 고온에서 열적 환원 처리된 촉매(HT)보다 암모니아의 산화적 분해 반응 및 암모니아 분해 반응 모두에서 암모니아 전환율(NH_3 conversion) 및 수소 수율(H_2 yield)이 우수한 것을 확인하였다. 또한, 본 발명에 따라 액상 환원 처리된 촉매(LPR)의 경우 암모니아의 산화적 분해 반응에 적용시 암모니아 전환율과 수소 수율이 각각 65.7%와 32.3%로 저온 또는 고온에서 열적 환원 처리된 촉매(LT, HT) 대비 향상된 암모니아 전환율과 수소 수율을 보임을 확인하였다. 또한, 일반적인 암모니아 분해 반응에서도, 본 발명에 따라 액상 환원 처리된 촉매(LPR)가 열적 환원 처리된 촉매(LT, HT) 대비 향상된 수소 수율을 보임을 확인하였다(400℃: LT = 7.6%, HT = 4.9%, LPR = 11.5%, 500℃: LT = 29.4%, HT = 23.0%, LPR = 35.2%, 600℃: LT = 59.0%, HT = 36.0%, LPR = 63.2%, 700℃: LT = 64.2%, HT = 51.9%, LPR = 65.5%).

[0080] 전술한 결과를 통해, 본 발명에 따른 액상 환원반응 도입시 열적 환원 처리 대비 암모니아 분해능 및 수소 생산능이 현저하게 향상된 촉매를 제공할 수 있음을 확인하였다.

[0082] 다음으로, 촉매의 구조적 결과와 그에 따른 암모니아 산화적 분해 반응 및 분해 반응에 대한 영향을 확인하기 위해 XRD 분석 및 TEM 분석을 진행하였다.

[0083] 도 3은 액상 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0084] 도 3에 나타난 바와 같이, LT, HT, LPR 촉매 모두 같은 영역에서 CeO₂에 대한 Peak가 관찰되었고, 이를 통해 모든 전처리 과정(열적 환원 또는 액상 환원)에서 CeO₂의 결정상이 변하지 않고 안정함을 확인하였다. 또한, HT의 경우 LT와 LPR에서 보이지 않는 금속 Ru에 대한 Peak를 확인할 수 있는데, 이는 고온의 환원 환경에 노출된 HT 촉매에서는 활성 금속인 Ru의 소결 현상이 일어났음을 의미하고, 이에 따라 상기 도 2에서와 같이, 암모니아 산화적 분해 반응 및 암모니아 분해반응에서 낮은 수소 수율로 이어졌음을 확인하였다.

[0085] 도 4는 액상 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)에 대한 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0086] 도 4에 나타난 바와 같이, LT와 LPR 촉매의 경우 루테튬의 평균 입자 크기가 약 12-13 nm로 확인된 반면, HT 촉매는 루테튬의 평균 입자 크기가 약 20 nm로 확인되었다. 이는 고온의 환원 환경에 의한 Ru의 소결 현상을 재차 확인시켜주는 결과이며, 이에 따라 상기 도 2에서와 같이, 암모니아 산화적 분해 반응 및 암모니아 분해반응에서 낮은 수소 수율로 이어졌음을 확인하였다.

[0088] 다음으로, 각 촉매의 전자상태 확인을 위한 XPS 분석을 진행하였다.

[0089] 도 5는 액상 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LPR)(12시간 환원 반응), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0090] 도 5를 통해, 0 1s와 Ce3d 전자 궤도에 대한 XPS 결과에서 LPR 촉매의 경우 LT와 HT보다 월등히 높은 산소결손 자리 조성을 가짐을 확인할 수 있었고, 이를 통해 본 발명에 따른 NaBH₄를 이용한 액상 환원 처리시 금속의 소

결을 방지하면서도 산소결손자리를 효율적으로 형성하여 암모니아 산화적 분해 반응 및 분해 반응에 대한 활성 증진을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 또한, Ru 3p 전자 궤도에 대한 XPS 결과에서 실제로 LPR 촉매는 다량 생성된 산소결손자리의 전자 공여 효과에 의해서 Ru 전자 밀도가 높아졌음을 확인하였다.

[0091] 또한, Na 1s 전자 궤도에 대한 XPS 결과에서 LT와 HT 촉매와는 다르게 LPR 촉매는 Na 종을 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었는데, 확인된 Na 종은 NaBH₄를 이용한 액상 환원반응 이후에 잔류한 것으로서, 알칼리 금속인 NaBH₄는 암모니아 산화적 분해 반응과 분해 반응에서 활성 증진 효과를 가져올 수 있는 조촉매로 이용될 수 있는 바, 이 또한 LPR 촉매의 암모니아 산화적 분해 및 암모니아 분해에 대한 활성 증진에 영향을 주었음을 확인하였다.

[0093] 다음으로, 액상 환원 반응 시간에 따른 촉매의 성능 확인을 위한 암모니아 산화적 분해 반응 실험을 진행하였다.

[0094] 도 6은 액상 환원반응 시간을 달리한 Ru/CeO₂ 촉매(LPR6: 6시간, LPR12: 12시간, LPR24: 24시간), 저온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(LT) 및 고온에서 열적 환원 처리된 Ru/CeO₂ 촉매(HT)의 전처리 방법 및 조건 별 암모니아 산화적 분해 반응 결과를 나타낸 것이다.

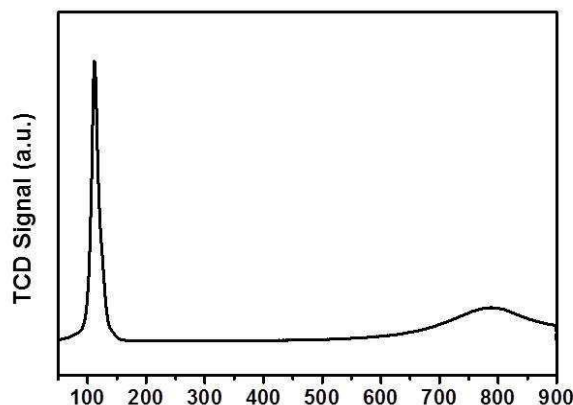
[0095] 도 6의 결과를 통해, 본 발명에 따라 9 내지 15시간 동안의 액상 환원 처리된 촉매(LPR12)가, 비교예 1, 2에 따라 열적 환원 처리된 촉매들(LT, HT), 비교예 3, 4에 따라 6시간 또는 24시간 동안 액상 환원 처리된 촉매들(LPR6, LPR24) 대비 현저하게 향상된 수소 수율을 보임을 확인하였다(LT = 28.9%, HT = 26.7%, LPR6 = 27.2%, LPR12 = 33.1%, LPR24 = 27.0%).

[0097] 진술한 결과들을 통해, 본 발명에 따라 산소 결손자리를 유발할 수 있는 세리아를 담체로 도입하고, 루테튬 담지 후, 루테튬의 소결을 방지하고 산소 결손자리의 분포를 증가시키기 위해 액상 환원반응을 통해 환원 처리할 경우, 열적 환원 처리시 대비 암모니아 분해 반응 또는 암모니아 복합 산화분해 반응에서 암모니아 분해능 및 수소 생산능을 현저하게 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

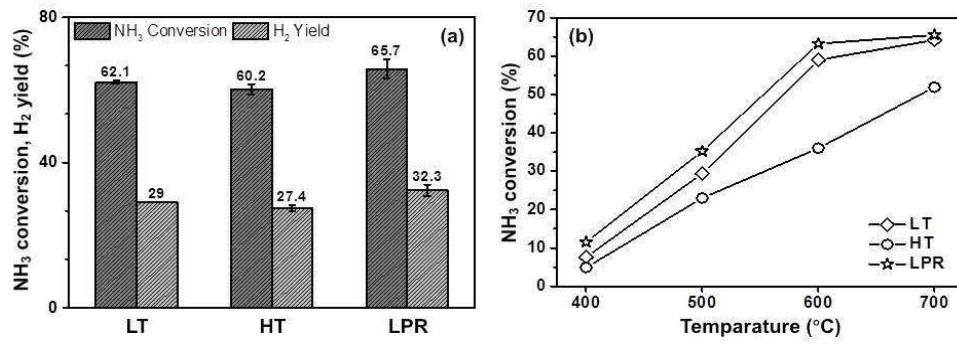
[0099] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

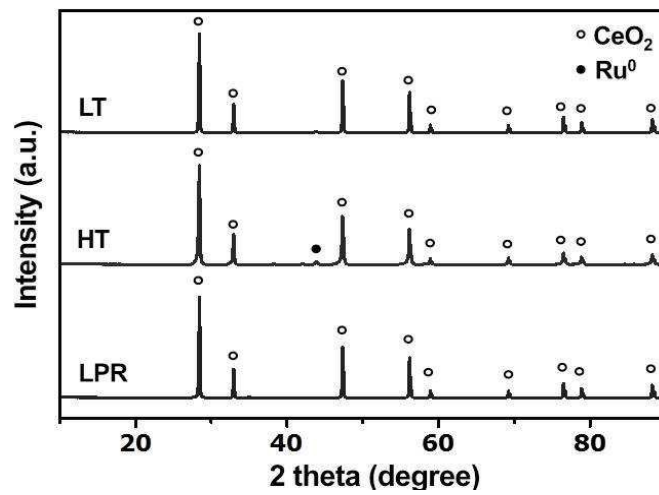
도면1



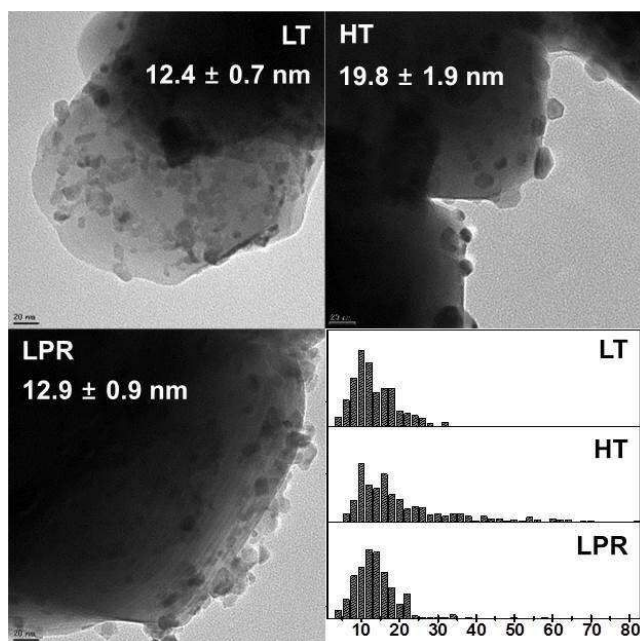
도면2



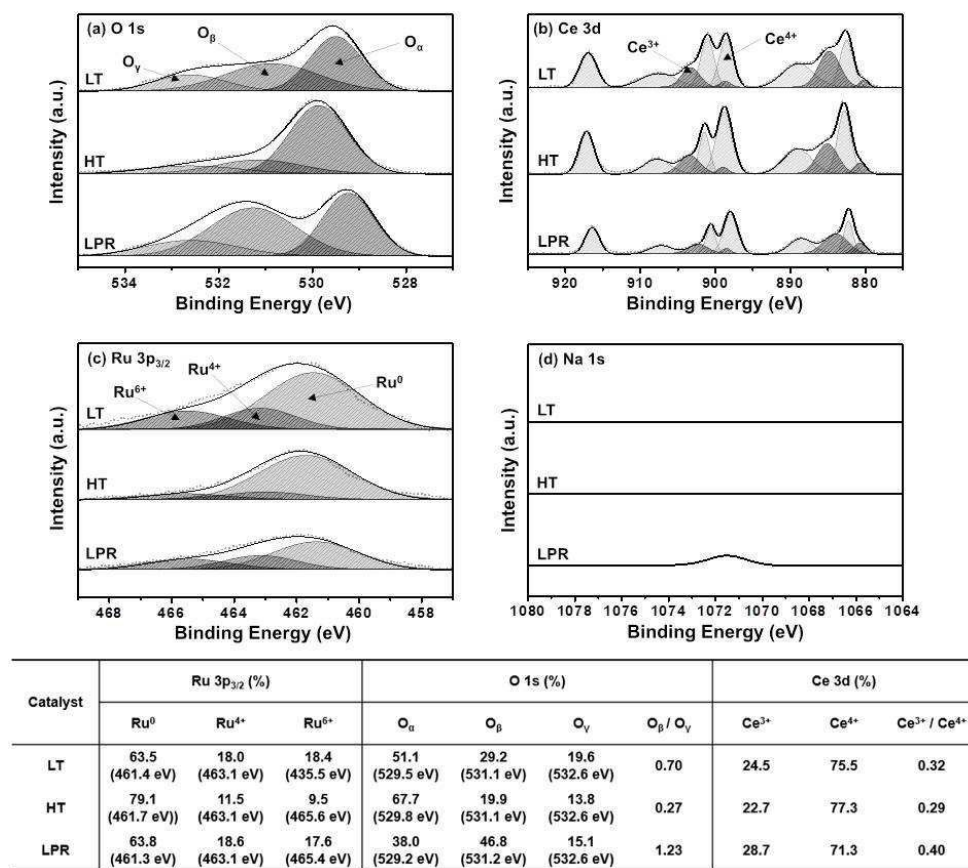
도면3



도면4



도면5



도면6

