

반응표면분석법을 이용한 루테늄 알루미나 메탈모노리스 코팅촉매의 암모니아 분해 최적화

최재형, 이성찬, 이준혁, 김경민, 임동하*

¹한국생산기술연구원 친환경재료공정연구그룹
울산 중구 중가로 55

(2022년 4월 15일 접수; 2022년 5월 26일 수정본 접수; 2022년 6월 13일 채택)

Optimization for Ammonia Decomposition over Ruthenium Alumina Catalyst Coated on Metallic Monolith Using Response Surface Methodology

Jae Hyung Choi, Sung-Chan Lee, Junhyeok Lee, Gyeong-Min Kim, Dong-Ha Lim*

Green Materials & Process R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology
55 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan, 44413, South Korea

(Received for review April 15, 2022; Revision received May 26, 2022; Accepted June 13, 2022)

요 약

최근 선진국들은 수소경제 및 탄소중립 사회로의 전환을 위해 수소에너지의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이산화탄소(CO₂)를 배출이 없는 친환경적인 수소(H₂) 생산 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 암모니아(NH₃) 분해 수소 제조를 위해 루테늄 알루미나(Ru/Al₂O₃) 분말 촉매와 함께 알루미나 졸(alumina sol)의 무기바인더(inorganic binder)와 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose)의 유기바인더(organic binder)를 사용하여 딥 코팅(dip coating) 방법으로 루테늄 알루미나 메탈 모노리스 코팅 촉매를 제조하였다. 딥 코팅을 위한 촉매 슬러리의 최적 비율로 촉매와 무기바인더의 중량 비율을 1:1로 고정하여 유기바인더 0.1일 때 1회 딥 코팅 시 촉매 코팅량은 61.6 g L⁻¹이다. 이때 메탈모노리스 표면에 코팅된 촉매 층의 균일한 두께(약 42 μm)와 결정상을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 X-ray 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 확인하였다. 또한, 암모니아 분해 수소 제조의 최적 공정조건을 찾고자 반응표면분석법(Response Surface Method, RSM)을 이용하여 반응온도와 공간속도의 독립변수에 따른 암모니아 전환율에 대한 수치 최적화 회귀식 모델을 계산하였다. 이러한 결과로부터 암모니아 분해 수소생산을 위한 상업적 규모의 공정운전 기본설계 자료로 활용이 가능하다.

주제어 : 암모니아 분해, 수소, 루테늄 알루미나, 메탈모노리스, 반응표면분석법

Abstract : As a result of the recent social transformation towards a hydrogen economy and carbon-neutrality, the demands for hydrogen energy have been increasing rapidly worldwide. As such, eco-friendly hydrogen production technologies that do not produce carbon dioxide (CO₂) emissions are being focused on. Among them, ammonia (NH₃) is an economical hydrogen carrier that can easily produce hydrogen (H₂). In this study, Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith for hydrogen production from ammonia was prepared by a dip-coating method using a catalyst slurry mixture composed of Ru/Al₂O₃ catalyst, inorganic binder (alumina sol) and organic binder (methyl cellulose). At the optimized 1:1:0.1 weight ratio of catalyst/inorganic binder/organic binder, the amount of catalyst coated on the metallic monolith after one cycle coating was about 61.6 g L⁻¹. The uniform thickness (about 42 μm) and crystal structure of the catalyst coated on the metallic monolith surface were confirmed through scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Also, a numerical optimization regression equation for NH₃ conversion according to the independent variables of reaction temperature (400-600 °C) and gas hourly space velocity (1,000-5,000 h⁻¹) was calculated by response surface methodology (RSM). This model indicated a determination coefficient

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dongha4u@kitech.re.kr; Tel: +82-52-980-6714; Fax: +82-52-980-6669

doi: 10.7464/ksct.2022.28.3.218 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

우희철 교수님 정년퇴임 기념 논문입니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

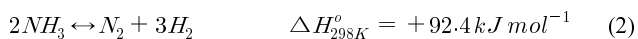
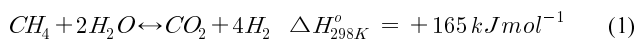
(R^2) of 0.991 and had statistically significant predictors. This regression model could contribute to the commercial process design of hydrogen production by ammonia decomposition.

Keywords : Ammonia decomposition, Hydrogen, Ruthenium alumina, Metallic monolith, Response surface methodology

1. 서 론

현재 대기 중의 온실가스(Green House Gas, GHG) 농도가 증가하며, 지구 표면의 온도가 점차 상승하는 지구온난화가 일어나고 있다. 주요 선진국 및 개도국 등에서 신 기후체제 대응을 위해 온실가스 감축을 목표로 대체에너지의 수요가 급격히 늘고 있는데, 그 중 수소에너지는 탈탄소 에너지 생태계에서 중요한 역할을 할 수 있다. 수소(hydrogen, H_2)는 친환경성, 저장·운반 가능성, 생산 및 소비의 유연성을 갖추었으며 부산물로 물만 깨끗하게 생성하여 연소 되는 장점이 있어, 환경 문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래에너지로 각광받고 있다 [1,2]. 따라서 최근 우리나라를 비롯한 선진국들은 국가가 주도해 수소 경제 체제에 대응하기 위한 경제적 노력의 가속화가 진행되고 있다.

지구상에 존재하는 수소는 다른 원소와의 화합물 형태로만 존재하기 때문에 수소를 만들기 위해서는 다른 에너지원을 통해 생산하는 방식으로 진행이 되는데, 현재 수소 제조 방법 중 가장 일반적인 방법은 탄화수소인 메탄(methane, CH_4)을 개질(Equation (1))하거나 화학산업 부생가스인 납사를 이용한 크래킹(cracking)에 의해 수소가 제조되고 있다[1,2]. 연료전지용 수소의 경우 개질기(reformer)를 이용하는데 스팀 공급을 위해 많은 열량 공급이 필요하며, 또한 일산화탄소(CO)를 극소량으로 제한하기 때문에 수성가스전환공정(Water Gas Shift Reaction, WGSR)이나 선택적 산화공정(Partial Oxidation, PrOx)과 같은 복잡한 공정이 요구되며, 부산물로 이산화탄소(CO_2)가 발생된다[3,4]. 그러나 최근 주목받고 있는 암모니아(ammonia, NH_3) 분해는 암모니아가 질소(N_2)와 수소로 분해되는 반응(Equation (2))으로 탄화수소를 이용한 수소생산 공정과 비교해 볼 때 부산물로 CO_2 배출이 없어 친환경적인 공정이다[5]. 또한, 암모니아 분해 수소 생산은 기존 암모니아 산업의 인프라를 활용하여 액화 암모니아로 이송이 편리하며, 천연가스 배관망이 없는 곳에도 암모니아 분해 시스템을 통해 원료를 쉽게 공급하여 수소 생산이 가능하다[6].



암모니아 분해 반응은 흡열반응이므로 열역학적으로 같은 압력조건에서 온도가 높을수록 평형전환율이 높아진다. 또한, 반응 후 생성물의 몰 증가 반응으로 르 샤틀리에 원리(Le Chatelier's principle)에 의해 압력이 증가할수록 평형전환율이 낮아진다고 보고되고 있다[7]. 이러한 암모니아 분해 반응 특성을 고려하여

경제적인 공정 조건에서 운전하기 위해서는 저온에서 빠른 분해 반응속도를 위해 적절한 촉매 개발이 필요하다[7]. 암모니아 분해 반응의 메커니즘(mechanism)은 촉매 표면의 암모니아 화학흡착 단계, 암모니아의 탈수소화 표면반응 단계, 질소 및 수소의 재결합 및 탈착 단계로 이루어진다[8]. 암모니아 분해 반응 메커니즘의 속도결정단계는 귀금속(Ru, Rh, Ir, Pt, Pd 등)과 전이금속(Fe, Co, Ni 등)에 따라 각각 N-H 결합의 해리와 N_2 탈착의 속도결정단계로 보고되고 있으며, 촉매의 특성, 활성점의 구조, 지지체(support)와 첨가제(promoter)의 특성에 따라 달라질 수 있다[8,9].

일반적으로 암모니아 분해 수소생산을 위한 상업적 규모의 반응기는 버너형(burner type) 열원 공급 반응관 내 펠릿 촉매 형태로 충전탑 반응기에서 채워 운전한다. 그 펠릿의 세라믹(ceramic) 촉매는 메탈모노리스 촉매에 비하여 열전달 속도가 느려 흡열반응 동안 반응관 내 큰 온도편차를 초래해 촉매의 소결 현상이 빠르게 진행되어 촉매 효율이 떨어지게 되고 채널링(channeling)의 문제점을 발생시킨다[17]. 이러한 문제를 극복하고자 최근 열전달 및 기계적 강도가 우수한 메탈모노리스 담체에 촉매를 코팅하여 부착력을 향상시키는 연구가 진행되고 있다 [16,18,19]. 메탈모노리스의 채널 구조는 허니컴(honeycomb), 콜게이트(corrugate) 등의 형태로 제작이 가능하며, 촉매가 코팅된 모노리스 채널 표면을 통해 반응 유체가 흘러 채널링 및 압력강하 문제를 극복할 수 있다. 하지만 메탈모노리스 코팅촉매는 고온반응 시 세라믹 촉매입자와 메탈모노리스 간의 열팽창계수 차이로 인해 촉매의 탈리가 쉽게 일어나는 문제가 있어 이를 극복하고자 메탈모노리스 표면과 알루미늄 담체 촉매간의 부착력을 향상시키기 위해 금속표면 열처리 및 다양한 유기바인더와 무기바인더(organic and inorganic binders)에 관한 연구가 수행되고 있다 [20,21].

암모니아 분해 반응을 위한 촉매 활성점(active site)을 갖는 금속 물질에 대해 $Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe > Pt > Cr > Pd > Cu \gg Te, Se, Pb$ 순으로 촉매 활성도에 관한 결과가 보고된 바 있으며[10], 특히, 루테늄(Ruthenium, Ru)이 암모니아 분해반응에서 가장 큰 전환수(Turn Over Frequency, TOF)를 보인다고 알려져 있으며[11], 최근 가장 많은 연구결과 문헌들이 보고되고 있다[7]. Jacobsen et al.[12]와 Mukherjee et al.[13]은 Ru 입자 크기가 7 nm일 때 Ru(1110)의 결정학적 면이 많이 분포하며 가장 우수한 TOF 값을 나타낸다고 보고하였다. 일반적으로 Ru 활성 금속의 균일한 입자의 고분산을 위해 감마-알루미늄($\gamma-Al_2O_3$) 지지체가 많이 사용되고 있으며, Ru와 $\gamma-Al_2O_3$ 지지체간의 강한 상호작용(interaction)을 가지고 있어 장시간 반응 동안에도 소결(sintering)과 같은 촉매 비활성화가 일어나지 않는 장점을 가지고 있다. Lucentini et al. [14]는 암모니아

분해 반응은 2 wt% Ru 담지된 Al_2O_3 지지체 보다 CeO_2 지지체에서 우수한 활성을 보였지만 상대적으로 장기간 노출된 Ru의 손실로 인한 소결 문제로 더 빠른 비활성화가 이루어졌다. 초기 활성도 측면에서는 CeO_2 지지체가 우수하지만 비용과 안정성 측면에서 Al_2O_3 가 바람직하다고 언급하였다. 암모니아 분해 반응에서 Ru가 가장 우수한 활성금속으로 알려져 있지만, 희소한 귀금속 중 하나로 가격이 비싸다는 단점으로 Ni과 Co와 같은 전이금속으로 저온 암모니아 분해 반응에 관한 연구가 보고되고 있다[15]. 이를 위한 대안으로 메탈모노리스(metallic monolith) 담체에 Ru계 촉매를 코팅하여 사용하게 되면 펠릿(pellet)형 촉매의 양보다 1/10에서 1/5까지 촉매 소요량을 감소시킬 수 있는 장점이 있다[16].

본 연구에서는 메탈모노리스 담체에 루테늄 알루미늄($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 촉매를 코팅하기 위해 알루미늄 졸(alumina sol, Al-sol)의 무기바인더와 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose)의 유기 바인더(organic binder)를 이용하여 메탈모노리스 코팅촉매를 제조하였다. 또한 액화 암모니아로부터 수소를 추출하기 위해 상기 제조된 코팅촉매를 이용하여 암모니아 분해반응에 대한 반응온도와 공간속도의 공정변수 최적조건을 도출하고자 반응표면분석법(Response Surface Methodology, RSM)을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매 제조

SUS400계열 재질로 주름 잡힌 포일(foil)과 평평한 $30\ \mu\text{m}$ 두께의 포일(foil)을 서로 겹쳐 원형으로 말아 직경 25.4 mm, 높이 10 mm인 크기의 메탈모노리스를 (주)아모그린텍으로부터 제공받았으며 제작된 모노리스의 셀 밀도(cell density)는 200 CPSI(Cell per Square Inch)이다. 메탈모노리스 표면의 불순물 제거를 위해 세척액으로 초음파 세척을 수행하였다.

코팅촉매 슬러리는 $150\ \mu\text{m}$ 이하의 루테늄 알루미늄(2% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Alfa Aesar 분말(powder)과 10 wt% Al-sol 용액을 혼합하여 제조하였다[22]. 메탈모노리스에 코팅되는 촉매량을 조절하기 위해 슬러리에 유기바인더를 첨가해 점도를 조절했다. 그 코팅촉매 슬러리에 메탈모노리스를 딥 코팅(dip coating) 방법으로 코팅한 후 에어나이프(air knife)로 일정하게 붙여주어 잔존 슬러리를 제거한 다음 적외선(Infrared Radiation, IR) 오븐기(oven)에서 충분히 건조하였다. 소성된 촉매의 코팅량을 $150\ \text{g L}^{-1}$ 가 될 때까지 반복 코팅을 실시하였으며, $700\ ^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소성하여 제조하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매의 표면은 주사전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Hitachi SU8020, Hitachi)을 통해 코팅된 촉매 표면의 루테늄 활성 금속 및 알루미늄의 형태 및 성상을 확인하였다. 루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매 표면의 결정 구조는 X-선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD, MiniFlex 600, Rigaku Corporation)을 통해 얻었으며, 회절 패턴의 경우 0.1° 단계 크기로 10° 에서

90° 까지 수집하였다.

2.3. 암모니아 분해 반응

암모니아 분해 반응은 2 inch 관형 SUS 반응기 안에 1 inch 메탈모노리스 촉매 홀더를 고정하여 촉매 활성 실험을 수행하였다. 암모니아 분해 반응 전에 루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매를 20% H_2/N_2 가스를 $100\ \text{mL min}^{-1}$ 로 흘려 $300\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 환원시켰다. 암모니아 기체의 공급은 99.5%의 액화 암모니아를 기화시켜 질량유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 통해 공급되었다. 반응기 출구 생성물은 냉각기를 거쳐 건식 가스미터(dry gas meter)에 의해 총 가스유량을 측정 후 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, ACME 6500, Younglin)를 통해 실시간으로 10분 간격으로 분석하였다. 또한 NH_3 전환율은 Equation (3)의 방정식을 통하여 계산하였다. 이것은 반응물과 미반응된 반응물의 몰 비에 대한 전환율로 정의된다.

$$X = 1 - \frac{F_{\text{NH}_3, \text{out}}}{F_{\text{NH}_3, \text{in}}} \quad (3)$$

2.4. 실험계획 및 통계분석

암모니아 분해 반응의 암모니아 전환율 모델을 만들기 위한 반응표면분석법 실험 계획은 5-수준-3-인자의 중심합성설계(Central Composite Design, CCD)를 적용하였다. 반응온도와 공간속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)를 반응인자로 도입하여 4개의 실험점($\pm 1, \pm 1$), 4개의 축점($\pm \alpha, 0$), $(0, \pm \alpha)$), 5개의 중심점(0,0)이 포함된 13가지의 실험을 계획하였다. 암모니아 분해 반응에 관련된 인자들의 상관관계를 평가하기 위한 변수들은 $550 \sim 600\ ^\circ\text{C}$ 의 반응온도와 $1,500 \sim 2,500\ \text{h}^{-1}$ 의 공간속도로

Table 1. Central composite design (CCD) and observed NH_3 conversion

Run Order	Independent variables		Dependent variable
	Temperature ($^\circ\text{C}$)	GHSV (h^{-1})	NH_3 Conversion (%)
	X_1	X_2	Y
1	550	1500	91.7
2	600	1500	95.0
3	550	2500	87.6
4	600	2500	94.0
5	540	2000	87.9
6	610	2000	93.6
7	575	1293	93.6
8	575	2707	90.2
9	575	2000	92.5
10	575	2000	92.3
11	575	2000	92.2
12	575	2000	92.3
13	575	2000	92.6

Table 2. ANOVA for NH₃ conversion

Term	Coefficient	SE Coef.	T	P
Constant	92.38	0.09564	965.94	0
Temperature (X ₁)	2.4146	0.07561	31.936	0
GHSV (X ₂)	-1.2739	0.07561	-16.849	0
Temperature*Temperature (X ₁ X ₁)	-0.4087	0.08108	-5.041	0.001
GHSV*GHSV (X ₂ X ₂)	-0.1087	0.08108	-1.341	0.222
Temperature*GHSV (X ₁ X ₂)	0.825	0.10693	7.716	0

Note. SE Coef. = standard error of the coefficient.

설정하였다. Table 1과 2에 독립 인자, 수준, 그리고 실험계획을 나타내었다.

중심합성설계법에 의한 실험조건의 결과는 Minitab software version 14 (Minitab Inc. USA)의 반응표면분석법을 사용하여 분석하였다. 반응온도(X₁)과 공간속도(X₂)의 2개의 독립변수의 영향을 받는 종속변수(Y) 암모니아 전환율에 대한 2차 회귀 방정식은 Equation (4)와 같다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Y는 종속변수(암모니아 전환율), β_0 는 절편, β_i 는 선형(leaner) 모델 계수이며 β_{ii} 는 이차(quadratic) 모델계수, β_{ij} 는 상호작용(interaction) 모델계수이다. 암모니아 분해 전환율의 최적화는 Minitab software version 14를 이용하여 각각의 반응변수에 대한 목표 값을 설정하여 회귀분석을 통하여 분석하였다. 측정계수(R₂)와 변이분석(ANOVA)으로부터 모델의 질을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매의 특성분석

메탈모노리스는 열전도성과 기계적 강도가 우수한 장점이 있지만, 압연금속 종류에 따라 열팽창계수가 달라서 그 차이가 클 경우 세라믹의 코팅된 촉매층이 쉽게 탈리되는 문제가 있다. 본 연구 사용된 SUS400계열의 메탈모노리스는 700 °C에서 고온 산화 시험을 통해 메탈모노리스가 가지는 열적 안정성 및 기계적 강도를 확인한 바 있다[23,24]. 그 결과 20회 열 충격(thermal shock)을 통해 메탈모노리스 무게 변화는 약 0.07%로 거의 변화가 없어 표면산화가 거의 일어나지 않았다. 상기 메탈모노리스에 루테늄 알루미늄(2% Ru/γ-Al₂O₃) 촉매와 10 wt% 알루미늄 졸 코팅슬러리를 제조하여 유기바인더 첨가에 따른 촉매 코팅량에 대한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 촉매와 무기바인더의 중량 비율을 1:1로 고정하여 유기바인더 중량 비율을 0.1, 0.2, 0.3 비율에 따라 1차 코팅 후 건조한 촉매량을 확인한 결과 각각 61.6 g L⁻¹, 68.4 g L⁻¹, 70.0 g L⁻¹로 증가하였다. 또한, 2차 코팅 후 건조한 촉매량을 확인한 결과 각각 132.2 g L⁻¹, 148.0 g L⁻¹, 152 g L⁻¹로 코팅 무게가 증가함을 보였다. 최종적으로 촉매가

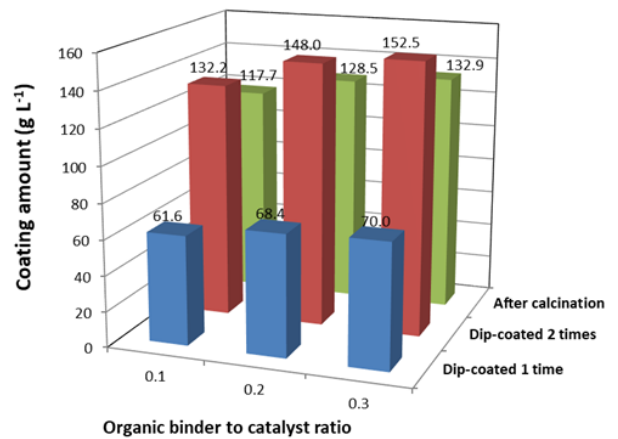


Figure 1. Effect of catalyst loading on organic binder to catalyst ratio for Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith.

2회 코팅된 메탈모노리스를 건조 후 소성하여 코팅된 무게를 측정할 결과 각각 117.7 g L⁻¹, 128.5 g L⁻¹, 132.9 g L⁻¹의 촉매 코팅량을 나타내었다. 하지만 유기바인더를 첨가하지 않은 경우 소성하여 코팅된 촉매 무게는 약 30 g L⁻¹ 이하이며, 코팅된 촉매 표면이 갈라지거나 쉽게 탈리되었다. 촉매 슬러리는 건조 및 소성 동안에 물이 수증기로 서서히 증발하여 배출이 되며, 유기바인더는 슬러리 내 존재하여 물이 증발하는 동안에 촉매 입자간 또는 금속모노리스 사이에 잔류하여 고정하는 역할을 한다[25]. Figure 2는 유기바인더 0.1, 0.2, 0.3 비율에 따라 2차 코팅 후 소성된 메탈모노리스 Ru/γ-Al₂O₃ 코팅촉매 표면을 관찰한 결과이다. 유기바인더가 0.1 비율일 때 코팅된 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매가 메탈모노리스 표면에 갈라짐과 뭉침의 현상이 나타나지 않고 균일하게 코팅되었다. 반면에 0.2 비율의 경우 미세한 갈라짐 현상이 관찰되며, 0.3 비율의 경우 미세한 갈라짐과 촉매 뭉침 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 메탈모노리스 표면에 촉매를 균일하고 강한 부착력으로 코팅하기 위하여 유기바인더 역할이 중요한 인자임을 알 수 있다. 유기바인더는 촉매코팅 슬러리의 점도를 조절하여 적절한 촉매 코팅량을 조절할 수 있으며, 건조 및 소성 과정 전까지 슬러리 내 잔류하여 촉매 입자의 표면 전화를 중성화시켜 표면장력의 감소 및 슬러리 안정화에 기여한다고 보고된 바 있다[25-27]. 하지만, 과량의 유기바인더는 소성하는 동안 산화되어 촉매 입자 간에 고정하는 역할을 못해 접착 내구성을 감소시키는 것으로 알려져 있다[28,29]. 유기바인더 0.1 비율을

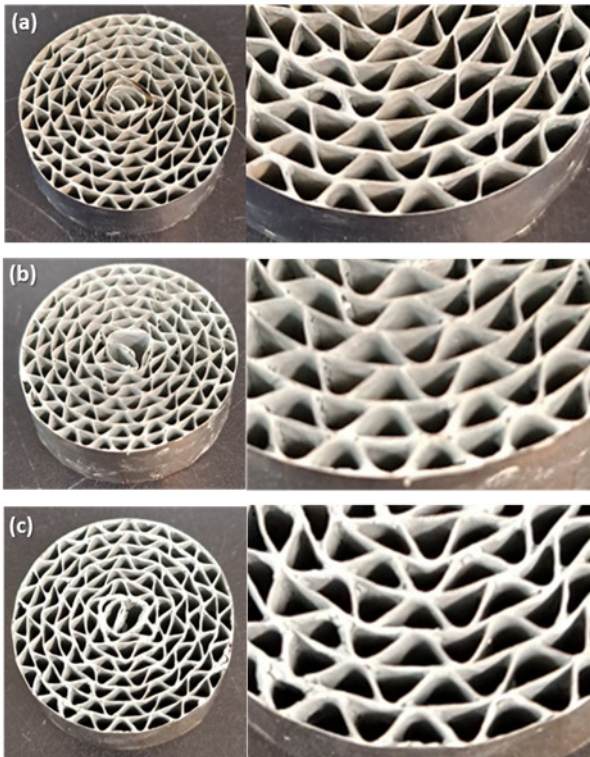


Figure 2. Pictures images of Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith by organic binder to catalyst ratio of (a) 0.1, (b) 0.2 and (c) 0.3.

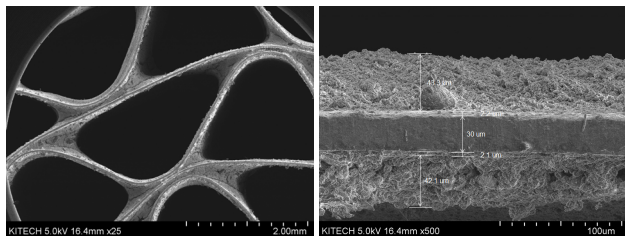


Figure 3. SEM images of Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith.

첨가한 메탈모노리스 표면의 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매 코팅두께를 SEM 분석을 통해 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그 결과 메탈모노리스 포일의 두께는 34 μm로 관찰되었으며, 실제 사용된 포일의 두께는 30 μm이나 코팅 후 소성과정에서 표면의 산화물 생성으로 약 4 μm 증가하였다. Joseffsson et al.[24]는 700 ~ 900 °C의 건조 산소분위기에서 상업용 FeCrAl 합금 표면에 대한 산화도를 관찰한 결과 SEM에서 1 ~ 3 μm 산화입자를 관찰하였으며, 700 °C에서 산화 노출시간에 따른 약 0.01 mg cm⁻² 무게 증가를 확인한 결과와 일치하였다. 메탈모노리스 포일의 양쪽 면에 코팅된 촉매의 두께는 약 42 ~ 43 μm로 균일한 두께로 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 메탈모노리스 셀 밀도는 200 CPSI로 포일 두께와 메탈모노리스 부피로부터 약 30.2 cm² cm⁻³의 GSA(Geometric Surface Area)를 가지며, 이는 400 CPSI의 세라믹과 비슷한 값을 가진다. 이러한 GSA의 값은 다양한 CPSI를 가진 메탈모노리스에 코팅된 촉매 면적을 정량적으로 비교될 수 있다.

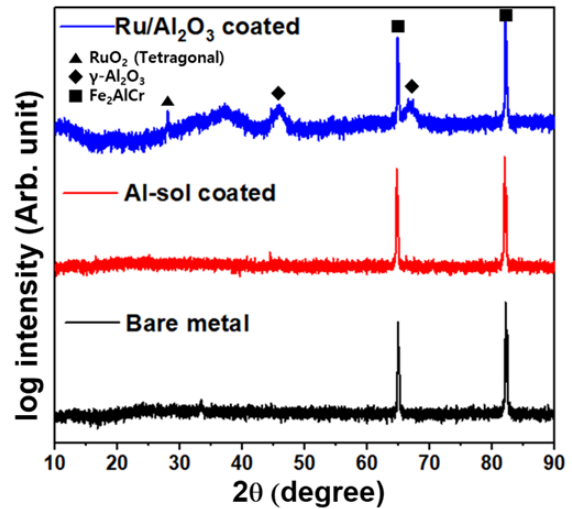


Figure 4. XRD curves of bare metal, Al-sol and Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith.

메탈모노리스 표면에 Ru/γ-Al₂O₃ 코팅촉매의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하여 Figure 4에 나타냈었다. 코팅되지 않은 메탈모노리스 베어메탈(bare metal)의 경우 64.6° 및 81.8°에서 강한 intensity를 갖는 회절피크를 가진 FeCrAl 금속 합금의 결정상을 확인하였다[30]. 이는 FeCrAl 합금이 고온에 노출되었을 때 표면에 우선적으로 형성되는 산화피막에 의한 결과이며, 이러한 산화피막은 FeCrAl 합금 위에 형성되는 산화층의 급속한 성장을 억제하여 고온에서의 내열 및 내산화성을 향상시키는 역할을 한다[30]. 실제로 FeCrAl 합금은 1,400 °C까지 활용이 가능한 소재로, 발열체, 전열선 등 장기간 고온 분위기가 지속되는 응용 분야에서 많이 사용되고 있다. 한편 Al-sol을 코팅한 FeCrAl 합금 메탈모노리스 표면에서는 Al₂O₃ 상의 회절피크가 관찰되지 않았다. 이는 샘플 내 FeCrAl 금속 합금표면에 Al₂O₃ 상들이 비교적 소량 포함되어 관찰이 어려운 것으로 판단된다. 메탈모노리스에 코팅된 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우 감마상의 알루미나 피크가 뚜렷하게 나타나지 않고 완만하게 나타났다. 이는 히드록실기가 풍부한 알루미나의 메조기공의 효과로 보고되고 있으며, 이러한 비정질 알루미나는 결합 부위를 제공하여 불균일 촉매의 루테튬과 니켈 등과 같은 금속입자를 안정화 시키는데 유리하다고 알려져 있다[31]. 또한, 28.10°에서 tetragonal의 RuO₂ 상의 회절피크가 관찰되었으며, 이는 메탈모노리스 표면에 감마 알루미나 지지체와 함께 루테튬 활성금속이 잘 코팅되어 있음을 확인하였다[32]. 메탈모노리스 베어메탈 위에 코팅된 Al-sol 산화물 층과 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매 입자 및 원소 분포를 관찰하기 위해 SEM EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. 거친 표면의 베어메탈에 Al-sol 코팅 후 표면을 관찰한 결과 알루미나 산화물 층이 형성되어 있음을 확인하였고 FeCrAl 합금 원소 성분들이 분포되어 있음을 관찰하였다. 메탈모노리스에 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매를 코팅한 경우는 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매 입자에 루테튬 활성금속과 산화알루미늄 성분이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

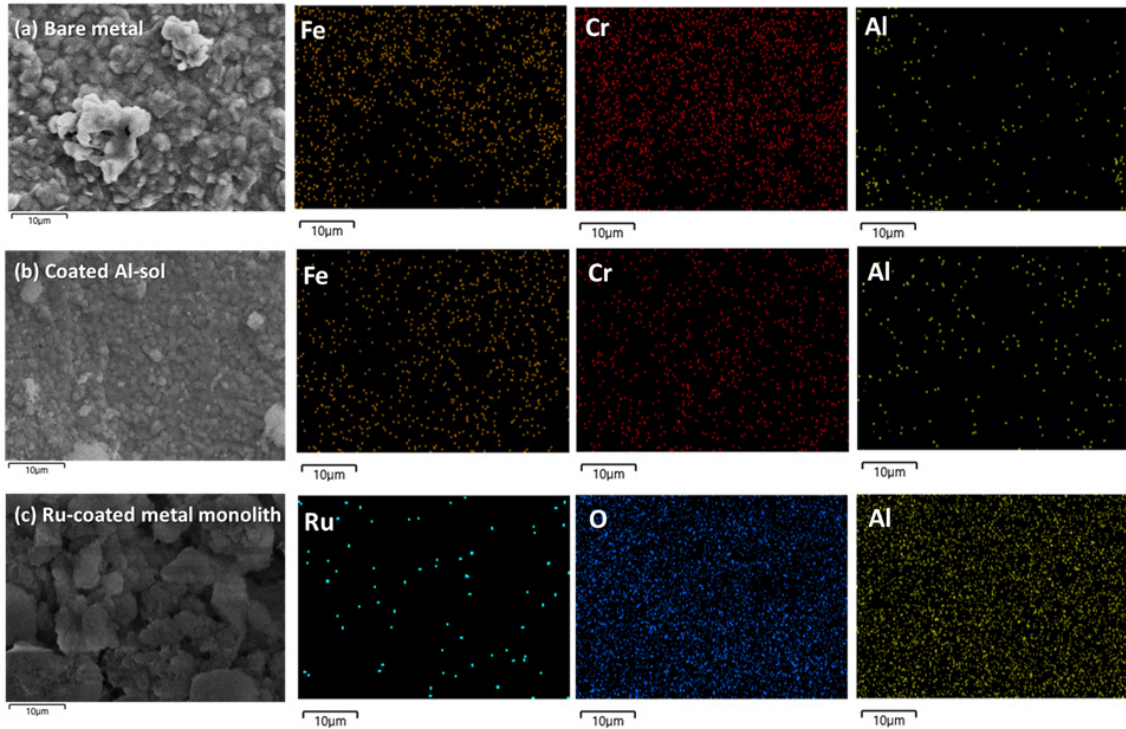


Figure 5. SEM-EDS images of (a) bare metal, (b) Al-sol and (c) Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith.

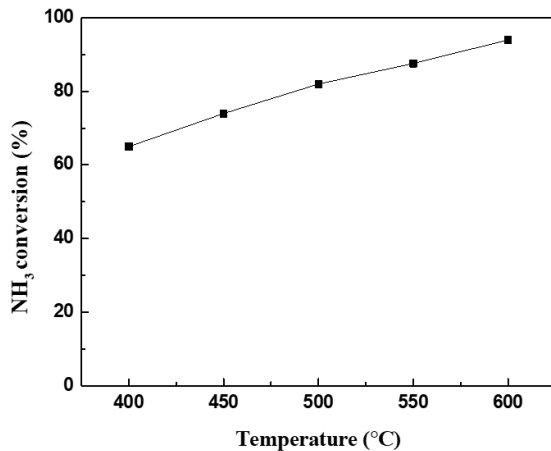


Figure 6. Effect of reaction temperature on NH₃ decomposition over Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith (reaction conditions: T=400-600 °C, GHSV=2,500 h⁻¹).

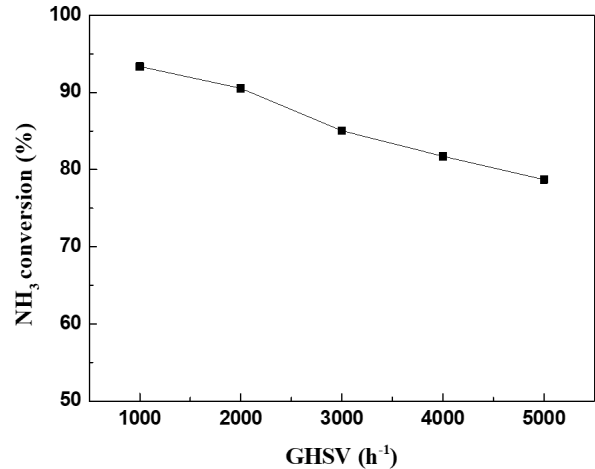


Figure 7. Effect of gas hourly space velocity on NH₃ decomposition over Ru/Al₂O₃ catalyst coated on metallic monolith (reaction conditions: T=550 °C, GHSV=1,000-5,000 h⁻¹).

3.2. 암모니아 분해반응

본 연구에서는 99.5% 순도의 액화 암모니아로부터 루테늄 알루미나 메탈모노리스 코팅촉매를 이용하여 상업적 수소제조 공정조건을 조사하고자 암모니아 분해반응을 수행하였다. Figure 6은 암모니아 분해반응에 대한 온도 효과를 나타낸 결과이며, 반응온도가 400 °C에서 600 °C까지 증가할수록 암모니아 전환율이 약 65%에서 94%까지 증가함을 보였다. 이러한 결과는 암모니아 분해반응이 흡열반응이므로 열역학적으로 같은 상압의 압력 조건에서 반응온도가 높을수록 평형전환율이 높아지는 경향과 같은 결과를 보였다. Figure 7은 암모니아 분해반응에 대한 공간속도(GHSV) 효과를 나타낸 결과이며, 공간속도가

1,000 h⁻¹에서 5,000 h⁻¹까지 증가할수록 암모니아 전환율이 약 93%에서 79%까지 감소함을 보였다. 5,000 h⁻¹의 공간속도는 단위시간 당 반응기 부피의 5,000배만큼의 암모니아 공급유량을 처리되는 것을 의미한다. 이러한 결과는 공간속도가 감소할수록 암모니아와 촉매의 접촉시간이 증가되어 질소와 수소로 분해되는 수율이 증가한다. Ogura et al.[33]은 4.6 wt% Ru/Al₂O₃ 분말 촉매를 이용한 경우 반응온도 450 °C와 공간속도 30,000 h⁻¹ 조건에서 암모니아 전환율이 34.8%임을 보고하였으며, 본 연구에서도 5,000 h⁻¹의 공간속도 대비 6배 더 빠른 공간속도를 고려할 때 상당히 낮은 수율을 보일 것으로 예측될 수 있다. Cha et al.[6]은 상업적 공정조건을 고려하여 공간속도 5,000 h⁻¹

Table 3. ANOVA of response surface quadratic model for NH₃ conversion

Source	DF	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F	P
Regression	5	63.5306	63.5306	12.7061	277.84	0
Linear	2	59.6241	59.6241	29.8121	651.88	0
Square	2	1.184	1.184	0.592	12.95	0.004
Interaction	1	2.7225	2.7225	2.7225	59.53	0
Residual Error	7	0.3201	0.3201	0.0457		
Lack-of-Fit	3	0.2121	0.2121	0.0707	2.62	0.188
Pure error	4	0.108	0.108	0.027		
Total	12	63.8508				

Note. DF = Degree of Freedom; SS = Sum of Square; MS = Mean Square.

와 반응온도 450 °C일 때 암모니아 전환율이 81%임을 보고하였다. 이때 사용된 촉매는 1.1 wt% Ru/La(20)-Al₂O₃ 펠릿형 촉매로 Al₂O₃ 지지체에 란타늄(La) 첨가제(promoter)를 첨가함으로써 나노입자의 Ru를 고분산시키며, 강한 산성을 가진 Al₂O₃ 표면에 염기도를 증가시켜 질소의 탈착 속도결정단계를 촉진시키는 효과로 암모니아 전환율 증가에 기여한 것으로 확인되었다.

앞서 루테튬 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매의 암모니아 분해반응에 대한 반응온도 및 공간속도에 따른 암모니아 전환율을 확인하였으며, 이러한 결과를 바탕으로 반응표면분석법(RSM)에 근거한 중심합성설계(CCD)를 이용하여 반응온도와 공간속도에 대한 실험 매트릭스를 구성하여 실험 조건에 대한 실제 반응실험 수행한 결과 값을 Table 1에 나타내었다. 총 13개의 RSM 실험 후 Minitab software 14 version 프로그램을 이용하여 통계 분석을 통해 암모니아 분해 전환율을 구하기 위한 반응온도와 공간속도에 대한 2차 다항식 함수 Equation (5)를 도출하였다.

$$Y = 92.38 + 2.4146X_1 - 1.2739X_2 - 0.4087X_1^2 - 0.1087X_2^2 + 0.825X_1X_2 \quad (5)$$

이때, Y는 암모니아 전환율(NH₃ Conversion, %), X₁는 반응온도(Temperature, °C), X₂는 공간속도(GHSV, h⁻¹)이다.

분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 수행하여 얻은 결과를 Table 2와 3에 나타내었다. 모델의 2차 계수는 인자의 소거 없이 회귀분석을 통하여 분석하였고, 계수를 계산한 후에 p-values를 이용하여 인자의 중요성을 확인하였다. 각 항에 대한 p-values가 0.01보다 작으면 중요인자로 판단하였으며, 0.01 이상의 경우 중요성이 낮다고 판단하였다. 결정계수(R²)는 일반적으로 촉매반응 실험의 경우 R²값이 최소 0.95 이상일 경우 적합한 모델이라고 할 수 있으며, 본 실험의 경우 R²값은 0.991로 반응표면분석법으로 도출된 다항식은 반응온도와 공간속도에 대한 암모니아 분해에 대한 설명이 적합한 모델이라고 할 수 있다[34]. 2차 다항식에서 반응온도에 대한 1차 항, 2차 항, 공간속도에 대한 1차 항, 그리고 공간속도와 반응온도의 상호작용항에 대한 P값은 0.000 ~ 0.001로 유의수준 1% 이내에 포함되어 중요인자로 나타났으며, 공간속도에 대한 2차 항은 P값이 0.222로 유의수준 5%를 넘어 부적합한 항으로 확인되었다. 그

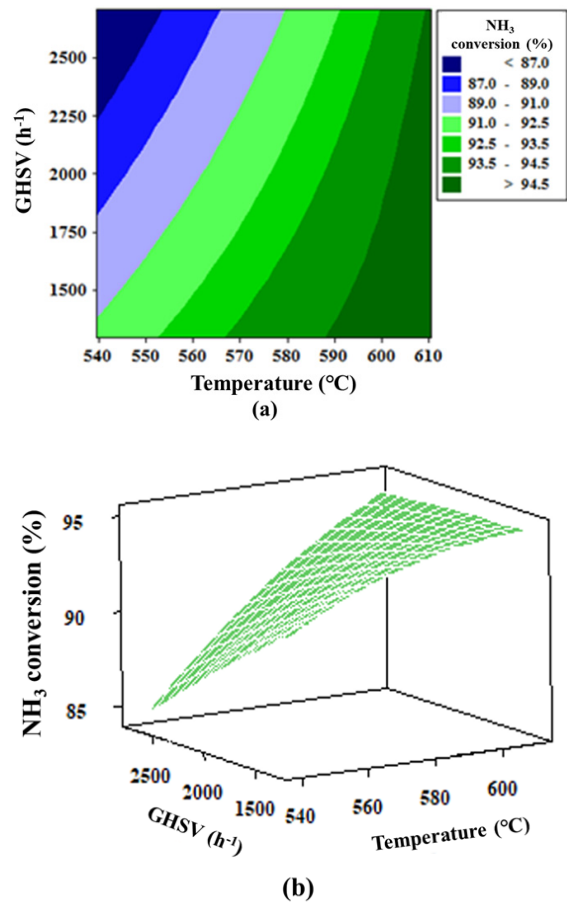


Figure 8. (a) 2 and (b) 3 dimensional contour plot of the quadratic model for NH₃ conversion with the respect to temperature and GHSV within the design boundary.

리고 선형(linear), 이차(quadratic) 그리고 상호작용(interaction)에 대한 모델의 P값은 0.000 ~ 0.004범위로 1% 유의수준 이내에 포함되어 본 실험결과로부터 도출된 2차 다항식은 반응온도 및 공간속도에 대한 암모니아 분해 반응에 대하여 매우 적합한 모델임을 확인하였다[35]. 또한, 적합성 결여 (lack of fit)는 아래의 2차 다항식이 변수와 실험 요인의 함수 관계가 적합하지 않으면 p값이 0.05보다 작은 값을 나타내며, 적합한 모델일 경우 0.05보다 큰 값을 갖는다. 본 실험에서는 적합성 결여의 p값이

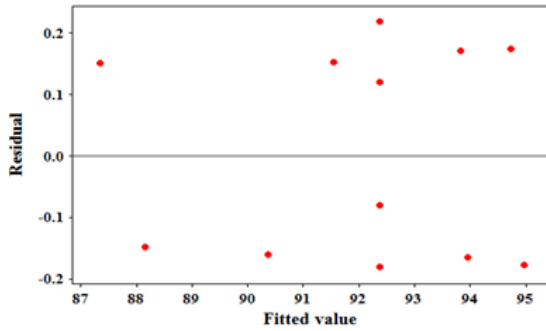


Figure 9. Residual plots of the quadratic model for the NH_3 conversion(%). Each residual was calculated using Eq. (5).

0.188로 ANOVA 분석으로부터 도출된 모델이 적절함을 보여준다[34,35].

이 도출된 함수로부터 암모니아 분해반응 시 반응온도와 공간속도가 암모니아 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해 Minitab을 사용하여 2차원과 3차원 반응표면도 그래프를 Figure 8에 나타내었다. 반응온도가 540 °C에서 610 °C까지 증가할수록 암모니아 전환율도 함께 증가하는 경향을 보였으며, 공간속도 역시 1,250 h^{-1} 에서 2,750 h^{-1} 까지 증가할수록 암모니아 전환율도 함께 증가하였다. 암모니아 전환율이 최대 94%가 되는 공정 조건 범위는 반응온도 587 °C와 공간속도 1,250 h^{-1} 에서부터 반응온도 608 °C와 공간속도 2,750 h^{-1} 에 구간으로 확인되었다. 암모니아 분해 전환율 모델링 식의 계산값과 실험값의 잔차(residual)를 Figure 9에 나타내었다. x축은 다항식으로부터 계산된 암모니아 전환율이고, y축은 암모니아 전환율 계산값과 실험값의 잔차를 보여준다. y축 값이 0에 가까울수록 두 값이 같다는 것을 나타내며, 잔차가 ± 0.25 범위 내에 실험값들이 모두 분포하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 암모니아 분해 전환율의 실험값과 계산값이 0.5% 이내의 오차 범위로 암모니아 분해 전환율 모델링 식이 적합함을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 암모니아 분해반응을 수행하기 위해 메탈모노리스 위에 루테늄 알루미늄 촉매가 안정적으로 부착력 있게 코팅되어졌다. 사용된 10 wt% 알루미늄 졸은 SUS400계열 금속표면에 강한 부착력을 가지며, 동시에 루테늄 활성금속 촉매를 균일하게 분산시켜 메탈모노리스 표면에 코팅하는 무기바인더 역할을 하였다. 제조된 루테늄 알루미늄 메탈모노리스 코팅촉매를 이용하여 상업적인 암모니아 분해 공정조건을 최적화 하고자 반응표면분석법을 적용하여 암모니아 전환율에 대한 모델식을 수립하였다. 이러한 수치최적화 모델식을 통해 암모니아 전환율에 대한 반응온도와 공간속도 조건을 수치적으로 예측 및 관리하는데 기여한다.

감사

본 연구는 한국생산기술연구원 기관주요사업 “전주기적 자

원 순환 대응 친환경 생산시스템 기술개발(3/6) (KITECH EO-22-0007)”과 “IMO 2020/2050 환경규제 대응을 위한 친환경선박 AI 기반 슈퍼클린 모듈화 플랫폼 기술 개발(1/5) (KITECH EH-22-0014)”의 지원으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- Nikolaïdis, P., and Poullikkas, A., “A Comparative Overview of Hydrogen Production Process,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **67**, 597-611 (2017).
- Ryi, S. K., Han, J. Y., Kim, C. H., Lim, H. K., and Jung, H. Y., “Technical Trends of Hydrogen Production,” *Clean Technol.*, **23**, 121-132 (2017).
- Ahmed, K., and Foger, K., “Kinetics of Internal Steam Reforming of Methane on Ni/YSZ-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells,” *Catal. Today*, **63**, 479-487 (2000).
- Levalley, T. L., Richard, A. R., and Fan, M., “The Progress in Water Gas Shift and Steam Reforming Hydrogen Production Technologies - A review,” *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 16983-17000 (2014).
- Lee, H., Woo, Y., and Lee, M. J., “The Needs for R&D of Ammonia Combustion Technology for Carbon Neutrality - Part I Background and Economic Feasibility of Expanding the Supply of Fuel Ammonia,” *J. Korean Soc. Combust.*, **26**(1), 59-83 (2021).
- Cha, J., Jo, Y. S., Jeong, H., Han, J., Nam, S. W., Song, K. H., and Yoon, C. W., “Ammonia as an Efficient CO_x -free Hydrogen Carrier: Fundamentals and Feasibility Analyses for Fuel Cell Applications,” *Appl. Energy*, **224**, 194-204 (2018).
- Le, T. A., Do, Q. C., Kim, Y., Kim, T.-W., and Chae, H.-J., “A Review on the Recent Developments of Ru and Ni Catalysts for NH_3 Decomposition,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(6), 1087-1103 (2021).
- Bradford, M. C., Fanning, P. E., and Vannice, M. A., “Kinetics of NH_3 Decomposition over Well Dispersed Ru,” *J. Catal.*, **172**(2), 479-484 (1997).
- Zhang, J., Xu, H., and Li, W., “Kinetic Study of NH_3 Decomposition over Ni Nanoparticles: The Role of La Promoter, Structure Sensitivity and Compensation Effect,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **296**(2), 257-267 (2005).
- Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G., and Masel, R. I., “A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia,” *Catal. Letters*, **96**(3), 117-122 (2004).
- Yin, S. -F., Zhang, Q. -H., Xu, B. -Q., Zhu, W. -X., Ng, C. -F., and Au, C. -T., “Investigation on the Catalysis of CO_x -free Hydrogen Generation from Ammonia,” *J. Catal.*, **224**(2), 384-396 (2004).
- Jacobsen, C. J. H., Dahl, S., Hansen, P. L., Törnqvist, E., Jensen, L., Topsøe, H., Prip, D. V., Møenshaug, P. B., and Chorkendorff, I., “Structure Sensitivity of Supported Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis,” *J. Mol. Catal.*

- A: Chem.*, **163**(1), 19-26 (2000).
13. Mukherjee, S., Devaguptapu, S. V., Sviripa, A., Lund, C. R. F., and Wu, G., "Low-temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation," *Appl. Catal. B*, **226**, 162-181 (2018).
 14. Lucentini, I., Casanovas, A., and Llorca, J., "Catalytic Ammonia Decomposition for Hydrogen Production on Ni, Ru and NiRu Supported on CeO₂," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(25), 12693-12707 (2019).
 15. Lee, H. J., and Park, E. D., "Research Trends in Ammonia Decomposition Catalysts for H₂ Synthesis," *J. Energy Eng.*, **30**(2), 8-19 (2021).
 16. Ryu, J. -H., Lee, K. -Y., La, H., and Kim, H. -J., "Ni Catalyst Wash-coated on Metal Monolith with Enhanced Heat-transfer Capability for Steam Reforming," *J. Power Sources*, **171**(2), 499-505 (2007).
 17. Xu, J., and Froment, G. F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift I. Intrinsic Kinetics," *AIChE J.*, **35**, 88-89 (1989).
 18. Xu, Y., Ma, Y., Demura, M., and Hirano, T., "Enhanced Catalytic Activity of Ni₃Al Foils towards Methane Steam Reforming by Water Vapor and Hydrogen Pretreatments," *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**(18), 7352-7362 (2016).
 19. Palma, V., Ricca, A., Martino, M., and Meloni, E., "Innovative Structured Catalytic Systems for Methane Steam Reforming Intensification," *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **120**, 207-215 (2017).
 20. Avila, P., Montes, M., and Miró, E. E., "Monolithic Reactors for Environmental Applications: A Review on Preparation Technologies," *Chem. Eng. J.*, **109**(1), 11-36 (2005).
 21. Jia, J., Zhou, J., Zhang, J., and Yuan, Z., "The Influence of Preparative Parameters on the Adhesion of Alumina Washcoats Deposited on Metallic Supports," *Appl. Surf. Sci.*, **253**(23), 9099-9104 (2007).
 22. Valentini, M., G. Groppi, Cristiani, C., and Levi, M., "The Deposition of γ -Al₂O₃ Layers on Ceramic and Metallic Supports for the Preparation of Structured Catalysts," *Catal. Today*, **69**(1), 307-314 (2001).
 23. Lee, C. -H., Choi, J. H., Kim, M. S., Seo, B. H., Kang, C. H., and Lim D. -H., "An Optimization Study on a Low-temperature De-NO_x Catalyst Coated on Metallic Monolith for Steel Plant Applications," *Clean Technol.*, **27**(4), 332-340 (2021).
 24. Josefsson, H., Liu, F., Svensson, J. -E., Halvarsson, M., and Johansson, L. -G., "Oxidation of FeCrAl Alloys at 500 - 900 °C in Dry O₂," *Mater. Corros.*, **56**(11), 801-805 (2005).
 25. Jeong, H., Kim, T., Im, E., and Lim, D. -H., "Optimum Synthesis Conditions of Coating Slurry for Metallic Structured De-NO_x Catalyst by Coating Process on Ship Exhaust Gas," *Clean Technol.*, **24**(2), 127-134 (2018).
 26. Jeong, H., Jung, K., Hwang, S., and Lim, D. -H., "A New Feature of Metallic Foam Structured Catalyst Prepared by Slurry Coating for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia," *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **10**(9), 1257-1261 (2018).
 27. Montebelli, A., Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Cristiani, C., Ferreira, C., and Kohler, S., "Methods for the Catalytic Activation of Metallic Structured Substrates," *Catal. Sci. Technol.*, **4**(9), 2846-2870 (2014).
 28. Germani, G., Stefanescu, A., Schuurman, Y., and Veen, A., "Preparation and Characterization of Porous Alumina-based Catalyst Coatings in Microchannels," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5084-5091 (2007).
 29. Katheria, S., G. Deo, G., and Kunzru, D., "Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst on FeCrAlloy Monoliths for Steam Reforming of Methane," *Energy Fuels*, **31**(3), 3143-3153 (2017).
 30. Li, H., Wang, Y., Chen, X., Liu, S., Zhou, Y., Zhu, Q., Chen, Y., and Lu, H., "Preparation of Metallic Monolithic Pt/FeCrAl Fiber Catalyst by Suspension Spraying for VOCs Combustion," *RSC Adv.*, **8**(27), 14806-14811 (2018).
 31. John, C. S., Alma, N. C. M., and Hays, G. R., "Characterization of Transitional Alumina by Solid-state Magic Angle Spinning Aluminium NMR," *Appl. Catal.*, **6**, 341-346 (1983).
 32. Nagaoka, K., Eboshi, T., Takeishi, Y., Tasaki, R., Honda, K., Imamura, K., and Sato, K., "Carbon-free H₂ Production from Ammonia Triggered at Room Temperature with an Acidic RuO₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *Sci. Adv.*, **3**(4), e1602747 (2017).
 33. Ogura, Y., Sato, K., Miyahara, S. I., Kawano, Y., Toriyama, T., Yamamoto, T., and Nagaoka, K., "Efficient Ammonia Synthesis over a Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} Catalyst Pre-reduced at High Temperature," *Chem. Sci.*, **9**(8), 2230-2237 (2018).
 34. Kim, Y. H., Kim, W. S., Kim, J. M., Choi, S., Jung, T. D., Lee, J. H., Kim, J. D., and Lee, O. H., "Optimization of Extraction Conditions for Mixture of Camellia sinensis L. and Artemisia argyi by Response Surface Methodology," *J. Food Hyg. Saf.*, **31**(4), 278-285 (2016).
 35. Pham, H. D., Seon, J., Lee, S. C., Song, M., and Woo, H. C., "Maximization of Volatile Fatty Acids Production from Alginate in Acidogenesis," *Bioresour. Technol.*, **148**, 601-604 (2013).