



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0059462
(43) 공개일자 2019년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/00 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
C07C 5/10 (2006.01) C07C 5/367 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/0015 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0157088
(22) 출원일자 2017년11월23일
심사청구일자 2017년11월23일

(71) 출원인
서울여자대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 화랑로 621 (공릉동, 서울여자대학교)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강정원
서울특별시 송파구 중대로 24, 210동 303호(문정동, 올림픽훼밀리타운)
한원식
경기도 남양주시 진접읍 부평로 41, 207동 1402호(진접센트레빌시티2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백두진, 김정연, 강일신

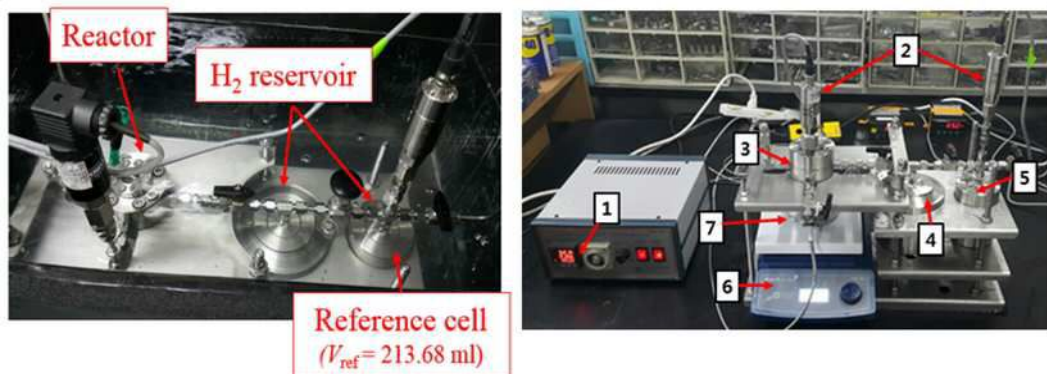
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 액상의 수소 저장 물질

(57) 요약

본 발명은 액상의 수소 저장 물질에 관한 것으로 보다 상세하게는 m-phenyltoluene(m=2, 3)이 포함되어 가역적인 탈수소화/수소화 반응이 일어나거나 또는 m-phenyltoluene(m=2, 3, 4)에서 공융혼합물로 2성분계 또는 3성분계로 이루어진 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 13/28 (2013.01)

C07C 15/14 (2013.01)

C07C 5/10 (2013.01)

C07C 5/367 (2013.01)

C07C 2523/44 (2013.01)

(72) 발명자

신병수

서울특별시 성북구 월곡로7길 29

정주리

서울특별시 양천구 신정로 293, 107동 706호(신정동, 신트리1단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415143655

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 0.5 kWh급 액상 biphenyl/carbazole 기반 가역적 수소저장 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2015.12.01 ~ 2017.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

m-phenyltoluene(m=2, 3)이 포함되어 가역적인 탈수소화/수소화 반응이 일어나는 액상의 수소 저장 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

수소화 반응시 수소화 촉매는 Ru/Al₂O₃, Ru/C 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수소화 반응은 150~180℃에서 일어나는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

탈수소화 반응시 탈수소화 촉매는 Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃ 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질.

청구항 5

m-phenyltoluene(m=2, 3, 4)에서 공융혼합물로 2성분계 또는 3성분계로 이루어진 액상의 수소 저장 물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

2성분계 중 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene의 공융혼합물은 2-phenyltoluene : 3-phenyltoluene = 0.001 ~ 0.999 : 0.999 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질.

청구항 7

제5항에 있어서,

2성분계 중 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 공융혼합물은 2-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질.

청구항 8

제5항에 있어서,

2성분계 중 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 공융혼합물은 3-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질.

청구항 9

제5항에 있어서,

3성분계 공융혼합물은 2-phenyltoluene : 3-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = a:b:c (여기서, $a+b+c = 1$ 이며, $a>0$, $b>0$, $c<0.4$ 임) 몰비인 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액상의 수소 저장 물질에 관한 것으로 보다 상세하게는 가역적인 탈수소화/수소화 반응이 일어나는 액상의 수소 저장 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 이산화탄소의 배출에 의한 지구의 온난화 등의 환경 문제나, 석유 자원의 고갈 등의 에너지 문제가 대두 되어, 친환경 대체 에너지로서 수소에너지가 주목 받고 있다. 수소에너지의 실용화를 위해서, 수소를 안전, 또한, 효율적으로 저장, 수송하는 기술의 개발이 중요해졌다. 수소의 저장 방법에는 여러 가지 방법이 있지만, 가역적으로 수소를 저장·방출할 수 있는 수소 저장 물질을 이용하는 방법이 연료전지차에 탑재하는 수소 저장 매체로서 기대되고 있다.

[0004] 수소 저장 재료로서는, 활성탄, 풀러렌, 나노 튜브 등의 탄소 재료나, LaNi_5 , TiFe 등의 수소 저장 합금이 알려져 있다. 이들 중, 수소 저장 합금은 탄소 재료에 비해 단위체적 당 수소 밀도가 높기 때문에, 수소를 저장·수송하기 위한 수소 저장 물질로서 선호된다. 그렇지만, LaNi_5 , TiFe 등의 수소 저장 합금은 La, Ni, Ti 등의 희소금속을 포함하고 있기 때문에, 그 자원 확보가 곤란하고, 비용도 높다고 하는 문제가 있다. 또한, 종래의 수소 저장 합금은 합금 자체의 중량이 크기 때문에, 대량의 수소를 저장 하기 위해 매우 무거운 합금을 필요로 하는 문제가 있다.

[0005] 또한, 이러한 수소 저장 합금 외에 고체로 활용되는 물질로 기존에 수소저장으로 사용되는 N-ethylcarbazole(NEC)의 경우 녹는점이 68°C 로 상온에서 고체인 물성이 지니고 있어서 기존 인프라에 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[0006] 또한, biphenyl은 NEC보다 상대적으로 높은 7.2wt%의 수소저장 성능을 가져 가역적 수소저장에 사용이 가능하나 상기 biphenyl은 끓는점이 225°C 이며, 상온에서 고체라는 점에서 가역적 액상 수소 저장 물질로는 부적절한 물성을 가지고 있다고 하겠다.

[0007] 또한, 액상의 수소저장물질로 활용하고 있는데, 유기화합물을 이용한 액체수소저장 물질 (Liquid Organic Hydrogen Carrier(LOHC))은 압축 수소에 비해 높은 중량 또는 부피저장밀도를 가지며, 기존의 석유 저장체계를 그대로 활용할 수 있으므로 인프라의 투자가 최소화 된다는 이점이 있다. 또한 LOHC의 수소화/탈수소화 반응의 가역성이 확보된다면, 타 공정에 비해 고효율 시스템 구성이 가능하여 수소에너지 분야에 획기적인 전기를 마련할 수 있다.

[0008] 고리형 탄화수소인 toluene과 dibenzyl-toluene은 각각 일본과 독일에서 LOHC로 이용하여 수소에너지 상용화를 위해 노력하고 있고 미국에서는 Department Of Energy (DOE)주도로 Boron-Nitrogen 이 포함된 amine-borane 계열의 물질과 N-ethylcarbazole을 LOHC 후보물질로 연구를 진행하고 있다.

[0009] Toluene, dibenzyl-toluene의 경우에는 탈수소화 반응 시 300°C 이상의 높은 온도가 필요하여 다른 물질에 비해

열역학적 측면에서 비효율적이다. 이와 반대로 B, N 과 같은 이원자 원소가 포함된 물질인 amine-borane 은 낮은 온도($\sim 80^{\circ}\text{C}$) 에서도 탈수소화 반응이 쉽게 진행되고, 수소 저장용량을 0.05 (수소화된 저장물질 질량 대비 수소 질량) 이상 수소를 저장할 수 있지만 수소화/탈수소화 반응이 비가역적인 단점이 있다.

[0010] N-ethylcarbazole의 경우 미국 AIR PRODUCTS 사에서 가장 가능성 있는 액체수소저장물질(LOHC)로 여겨 장기간 연구를 진행해 왔으며 분자내의 이종원자(heteroatom; N)에 의해 탄화수소류 물질보다 낮은 온도 ($\sim 180^{\circ}\text{C}$) 에서도 탈수소화 반응이 가능한 것을 확인하였다. 또한 수소화/탈수소화 반응이 가역적으로 진행될 수 있어 큰 주목을 받고 있다. 하지만 N-ethylcarbazole 의 수소저장용량인 (물질 대비 수소 질량; $\text{kg H}_2/\text{kg}$ 물질) 0.058는 미국 DOE에서 정한 수소저장용량 목표치 (시스템 대비 수소 질량: $\text{kg H}_2/\text{kg}$ System ; "System"이란 탱크, 저장물질, 밸브 등을 포함한 개념) 0.065에는 부족한 용량이다.

[0011] 또한, 탈수소화된 형태 (N-ethylcarbazole)의 녹는점이 68°C 이기 때문에 상온에서 고체로 존재하는 단점이 있다.

[0012] 따라서 수소저장용량이 높고, 가역적인 수소화/탈수소화 반응이 가능하며, 낮은 온도에서도 액상으로 존재할 수 있는 액상의 수소 저장 물질의 개발이 요구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 한국등록특허 제1001946호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 한국등록특허 제0870528호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 미국등록특허 제10833484호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 상기 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 목적은 가역적 액상의 수소 저장 물질로써 적합한 물성을 갖는 물질을 제공하는 데 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 목적은 톨루엔, 벤젠, dibenzyl-toluene과 같은 수소저장물질은 상온 상압에서 액상으로 존재할 수 있고 가역적인 수소 저장/방출이 가능하지만 수소방출시 열역학적으로 많은 열량이 필요로 하는 단점이 있음에 따라, 적은 열량으로도 수소화/탈수소화를 실시할 수 있는 액상의 수소 저장 물질을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 m-phenyltoluene($m=2, 3$)이 포함되어 가역적인 탈수소화/수소화 반응이 일어나는 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

[0018] 또한 본 발명에 따르면, 수소화 반응시 수소화 촉매는 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ru/C 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명에 따르면, 상기 수소화 반응은 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 에서 일어나는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

[0020] 또한 본 발명에 따르면, 탈수소화 반응시 탈수소화 촉매는 Pd/C , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/C , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

[0021] 또한 본 발명에 따르면, m-phenyltoluene($m=2, 3, 4$)에서 공융혼합물로 2성분계 또는 3성분계로 이루어진 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

[0022] 또한 본 발명에 따르면, 2성분계 중 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene의 공융혼합물은 2-phenyltoluene :

3-phenyltoluene = 0.001 ~ 0.999 : 0.999 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질을 제공한다.

[0023] 또한 본 발명에 따르면, 2성분계 중 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 공융혼합물은 2-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질을 제공한다.

[0024] 또한 본 발명에 따르면, 2성분계 중 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 공융혼합물은 3-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001 몰비인 것을 특징으로 하는 수소 저장 물질을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명에 따르면, 3성분계 공융혼합물은 2-phenyltoluene : 3-phenyltoluene : 4-phenyltoluene = a:b:c (여기서, a+b+c = 1 이며, a>0, b>0, c<0.4 임) 몰비인 것을 특징으로 하는 액상의 수소 저장 물질을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 액상의 수소 저장 물질은 실온에서 액상으로 존재하며 촉매 및 온도를 가함으로써 가역적으로 수소화 및 탈수소화가 가능한 물질이다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 액상의 수소 저장 물질은 적은 열량으로도 수소화/탈수소화가 가능하다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 액상의 수소 저장 물질은 수소저장 후 상온 상압에서 액체 상태로 존재하여 관을 이용한 수송이 가능하다. 특히 -28.85℃의 낮은 온도에서도 액상을 유지할 수 있어 추운 지방(시베리아, 극지방)에서도 액상 수소 저장 물질로서 사용이 가능하다. 또한, 수소저장용량이 6.7wt%로 DOE기준치에 부합하며, 기존 탄화수소류 물질의 경우 수소방출시 300℃ 이상의 고온이 필요하지만 본 발명의 수소 저장물질은 250℃에서도 수소 방출이 가능하여 에너지적 측면에서도 유리하다.

[0030] 또한, 본 발명은 액상 화합물을 이용한 수소의 저장 및 이송 기술의 실용화를 통한 수소연료전지자동차의 상용화, 수소스테이션 보급 및 고용량 에너지 저장기술의 발전이 가속될 것이며, 액상 화합물을 신재생에너지 연계 고용량 에너지저장(ESS) 매체로서 활용함으로써 국가전력망과 연계된 산업의 발전을 유도할 수 있으며, 신규 에너지 산업에 기여가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 수소 저장 물질을 수소화하는 수소화 반응 및 수소 저장용량 측정장치를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 수소 저장 물질을 수소화 반응 후 ^1H NMR 분석결과를 나타낸 것이다.

도 3은 수소화된 수소 저장 물질을 탈수소화 하는 탈수소화 반응장치를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 수소 저장 물질인 (가) 2-phenyltoluene의 탈수소화 반응 후 ^1H NMR 분석결과 및 (나) 시간에 따른 2-phenyltoluene의 탈수소화 반응결과를 나타낸 것이다.

도 5는 2-phenyltoluene(2-PT)과 3-phenyltoluene(3-PT) 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

도 6은 2-phenyltoluene(2-PT)과 4-phenyltoluene(4-PT)이 포함된 2성분계 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

도 7은 3-phenyltoluene과 4-phenyltoluene(4-PT)이 포함된 2성분계 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

도 8은 3성분계 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공융 혼합물의 공융점을 예측한 결과이다.

도 9는 수소화된 3-PT, 4-PT 순수물질과 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공융 혼합물 (2-PT : 3-PT : 4-PT = 0.60 : 0.25 : 0.15 몰비율)의 탈수소화 반응을 통해 얻은 반응 전환율 데이터를 그래프로 나타낸 것이다.

도 10은 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공융 혼합물(2-PT : 3-PT : 4-PT = 0.60 : 0.25 : 0.15 몰비율)의 합성 후, 수소화 반응, 탈수소화 반응 후 생성물의 구조에 대한 ^1H NMR 분석결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 본 발명에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 우선, 도면들 중, 동일한 구성요소

또는 부품들은 가능한 한 동일한 참조부호를 나타내고 있음에 유의하여야 한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

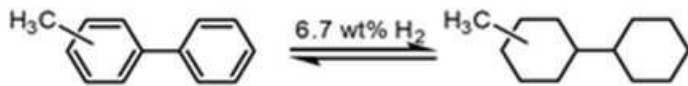
[0036] 본 발명은 m-phenyltoluene(m=2, 3)을 포함하는 수소 저장 물질인 것이 특징이다.

[0037] 2-phenyltoluene(2-PT) 및 3-phenyltoluene(3-PT)는 실온(25℃)에서 액상의 물질로 존재한다. 즉, 2-phenyltoluene(2-PT)는 녹는점이 0℃이며, 3-phenyltoluene(3-PT)는 녹는점이 4 ~ 5℃로 실온에서 액상으로 존재한다.

[0038] 또한, 2-phenyltoluene(2-PT)는 끓는점이 255℃이며, 3-phenyltoluene(3-PT)는 끓는점이 272℃로써 높은 온도에서도 액상을 유지하므로 수소를 저장할 수 있는 온도 범위의 영역이 넓음을 알 수 있다.

[0040] 본 발명의 수소 저장 물질인 m-phenyltoluene(m=2, 3)은 수소화를 통해 수소를 저장할 수 있는 데, 상기 m-phenyltoluene(m=2, 3)은 가역적인 탈수소화/수소화 반응이 일어날 수 있다.

[0041] m-phenyltoluene(m=2, 3)의 수소화/탈수소화 반응은 다음과 같이 가역적으로 일어날 수 있다.



[0042]

[0043] m-phenyltoluene(m=2, 3)가 수소화 될 때 수소 무게 용량은 6.7wt%가 가능한 데, 이는 기존에 수소 저장 물질로 사용하고 있는 NEC(N-ethylcarbazole)의 5.8wt%에 비해 높은 수소 저장용량을 갖는다.

[0045] 도 1은 본 발명의 수소 저장 물질을 수소화하는 수소화 반응 및 수소 저장용량 측정장치를 나타낸 것이다.

[0046] 수소화 반응은 반응기에 m-phenyltoluene(m=2, 3), 촉매 및 H₂를 넣어줌으로써 수소화 반응이 일어난다.

[0047] 수소화 반응시에 촉매가 필요한 데, 사용되는 수소화 촉매는 Ru/Al₂O₃, Ru/C 중 어느 하나를 이용할 수 있다. ruthenium 계열 촉매를 이용하여 수소화 촉매로 활용할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 수소 저장 물질을 이용한 수소화 반응은 150~180℃에서 일어난다.

[0049] 또한, 반응기에 들어가는 수소화 촉매의 양은 반응물인 m-phenyltoluene (m=2,3) 질량(g)의 10 ~ 20중량%가 포함되는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 수소 저장 물질을 이용하여 저장되는 수소 무게 용량은 6.7wt%인데, 이는 수소 저장 용량 측정장치를 이용하여 측정할 수 있다.

[0051] 수소화 반응 및 수소 저장 용량 측정장치는 도 1과 같이 1) Heating mantle의 온도 컨트롤러, 2) 압력계, 3) 반응기, 4) 및 5) 수소저장용기, 6) 교반기, 7) Heating mantle로 구성될 수 있다.

[0052] 1) heating mantle 온도 컨트롤러를 통해 7) heating mantle의 온도를 제어할 수 있다. heating mantle은 3) 반응기를 감싸고 있으며 원하는 온도까지 올려 반응할 수 있다. 2) 압력계는 반응기 내 수소의 압력을 측정하는데, 수소화 반응이기 때문에 반응이 진행될수록 수소 압력이 감소하게 된다. 압력에 변화가 없으면 반응이 완료되었다고 판단할 수 있다.

[0053] 수소의 질량 측정은 5) 수소저장용기(Reference cell)의 수소 압력차로 반응기에서 반응한 수소의 질량을 측정하는 원리이다.

[0054] 5) 수소저장용기(Reference cell)의 부피는 액화 이산화탄소의 질량 차이로 정확히 측정할 수 있다. 본 발명의

실험에서는 5) 수소저장용기(Reference cell)의 부피가 213.68mL이었다. ($V_{ref}=213.68\text{mL}$)

[0055] 본 발명에서 수소화 반응 실험은 다음과 같은 방법으로 진행한다.

[0056] 반응기에 반응물인 m-phenyltoluene($m=2, 3$), 촉매 및 H_2 를 주입한 후 항온수조(20°C)에서 반응기 압력($P_{\text{reac},1}$)을 70bar로 하였으며, Reference cell 압력(P_{ref})을 100bar로 하여 안정화 시켰다.

[0057] 그 다음 항온수조에서 반응기를 꺼낸 후 heating jacket을 이용하여 반응기를 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 로 하여 수소화 반응을 진행한다.

[0059] 반응이 종료한 후에 항온수조(20°C)에서 반응기의 압력($P_{\text{reac},2}$)을 안정화 시킨다.

[0060] 그 다음에 Metering valve를 이용하여 Reference cell의 수소를 반응기로 주입하여 반응기의 반응 후 압력을 반응 전 압력인 $P_{\text{reac},1}$ 을 맞춘다. ($P_{\text{reac},2} \Rightarrow P_{\text{reac},1}$)

[0061] 반응기에서 반응 후의 압력($P_{\text{reac},2}$)을 측정함으로써 반응기에서 반응한 수소량을 식 (1)을 이용하여 계산하면 수소의 질량을 구할 수 있게 된다.

$$m_{H_2} = [\rho_{H_2}(T, P_{\text{ref},1}) - \rho_{H_2}(T, P_{\text{ref},2})] \times V_{\text{ref}} \quad \text{----- 식(1)}$$

[0063] ρ : 수소의 밀도, $P_{\text{ref},1}$: 5) 수소저장용기의 수소 압력(반응 전), $P_{\text{ref},2}$: 5) 수소저장용기의 수소 압력(반응 후), V_{ref} : 5) 수소저장용기의 부피 (213.68 ml)

[0064] (여기서, 수소 질량 계산에 필요한 수소 밀도 데이터는 NIST TRC 데이터를 참조하였음)

[0066] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 수소저장물질을 수소화 반응 후 ^1H NMR 분석결과를 나타낸 것이다.

[0067] 도 2는 2-phenyltoluene(2-PT) 및 3-phenyltoluene(3-PT)를 5g 및 촉매로 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 0.5g 사용하여 160°C 에서 수소화를 진행하여 이를 ^1H NMR 분석한 결과이다.

[0068] 도 2에서 보이는 바와 같이 수소화 반응 후 ^1H NMR 분석을 통해 7~8ppm 사이의 아로마틱 링의 sp^2 -carbon에 준 재하는 양성자(H) peak가 모두 사라지고, 0~2.5ppm 사이에 sp^3 -carbon의 peak가 새로 생성되는 것으로 완전한 수소화가 진행되는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 수소화가 완전히 진행된 후에 수소가 저장되는 용량은 이상적인 용량인 6.7wt%을 나타낸다.

[0070] 이러한 결과를 아래의 표 1로 나타낸 것이다.

표 1

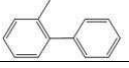
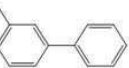
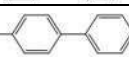
물질	촉매	반응조건	Feed(g) 물질/촉매	ideal wt%	실험상 wt%
2-phenyltoluene	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$160^\circ\text{C}/30\text{min}$	5/0.5	6.7wt%	NMR 상 모두 수소화 되었음을 확인할 수 있음
3-phenyltoluene	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$160^\circ\text{C}/30\text{min}$	5/0.5	6.7wt%	

[0073] 또한, 본 발명의 수소 저장 물질은 수소화 경우 탈수소화가 가능한 데, 가역반응이 가능하므로 반응식에서 역반응으로 탈수소화 반응이 가능하다.

- [0075] 도 3은 수소화된 수소 저장 물질을 탈수소화 하는 탈수소화 반응장치를 나타낸 것이다.
- [0076] 도 3을 참조하면, 탈수소화 반응장치는 1) heating mantle, 2) batch 반응기, 3) condenser, 4) MFM, 5) oil burette, 6) 질량계로 구성되어 있다.
- [0077] 탈수소화 반응시 상기 MFM과 질량계의 신호를 컴퓨터를 통해 실시간으로 모니터링 하여 수소 방출속도를 측정할 수 있다. 이렇게 방출되는 수소 정량 측정의 정확성을 높이기 위해서 정량의 수소를 반응기에 주입하였을 때, oil burette로 부터 나오는 oil의 질량을 비교 확인하였다.
- [0078] 탈수소화 반응은 2) 반응기 내에 수소화 반응된 물질과 촉매를 넣고 온도를 올리기 시작하면 탈수소화 반응이 진행되면서 수소가 방출된다. 수소의 방출 속도는 MFM 또는 oil burette과 질량계를 통해 측정 할 수 있다. 방출된 수소는 3) condenser, 4)MFM을 지나 5) oil burette 내의 oil을 6) 질량계 위에 있는 유리병으로 밀어내게 되게 된다. 밀려나온 oil로 인해 질량계 위에 있는 유리병의 무게가 변하게 되고 이를 컴퓨터를 이용해 실시간으로 질량 변화를 측정할 수 있다. 이러한 질량 측정을 통해 탈수소화 반응시 방출된 총 수소량을 알 수 있게 된다.
- [0079] 밀려나온 oil로 질량을 측정하게 되는데, 이 질량값이 방출된 수소의 양 (수소 부피 ml) 과 일치하지는 않는다. 밀려난 oil의 질량과 방출된 수소의 양(ml)의 상관관계를 확인하기 위해 '보정 (calibration)'을 함으로써 정확한 수소의 양을 알 수 있다.
- [0080] 즉 반응기 내에 촉매와 반응물이 없는 상태 (빈 상태)에서 실제 반응할 때와 같은 조건을 유지하고 정량의 수소를 반응기 내에 주입하고, 주입이 완료 된 후 질량에 표시된 값을 확인한다. 이를 통해 주입한 수소의 양과 oil을 통해 측정된 질량값의 상관관계를 확인하였다. 이를 통해 탈수소화 반응 실험 시 측정된 질량값을 보정하여 방출된 수소의 양을 정확히 측정할 수 있다.
- [0082] 탈수소화 반응시 탈수소화 촉매는 Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃ 중 어느 하나를 이용할 수 있다. 탈수소화시 palladium 또는 platinum 계열의 촉매를 이용한다.
- [0083] 상기 탈수소화 촉매는 반응기 내에 투입되는 물질의 10 ~ 20중량%가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0084] 탈수소화 반응시 반응온도는 250 ~ 350℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0086] 도 4는 본 발명의 수소 저장 물질인 (가) 2-phenyltoluene의 탈수소화 반응 후 ¹H NMR 분석결과 및 (나) 시간에 따른 2-phenyltoluene의 탈수소화 반응결과를 나타낸 것이다.
- [0087] 도 4는 수소화된 2-phenyltoluene(2-PT)을 촉매인 탈수소화 촉매인 Pd/C로 하여 300℃에서 약 100분간 탈수소화 반응을 진행하였다.
- [0088] 도 4의 (a)를 참조하면, 탈수소화된 2-phenyltoluene(2-PT)의 ¹H NMR 분석을 통해 7~8ppm 사이의 아로마틱 링의 sp²-carbon에 존재하는 양성자(H) peak가 다시 생성됨과 동시에 메틸기의 양성자 peak는 원래위치인 2.28ppm으로 이동하는 것을 확인함으로써 정량적인 탈수소화 반응이 진행됨을 확인할 수 있다.
- [0089] 또한, 도 4의 (b)를 참조하면, 그래프에서 검은색 선은 MFM으로 측정한 수소 방출속도를 측정한 것이며, 빨간색 선은 질량계를 통해 측정된 질량을 보정한 수소의 총량을 측정한 것이다. %의 의미는 반응 시료가 5g 일 경우 방출될 수 있는 수소의 총량(이론적인 수소 부피) 대비 실험을 통해 측정된 방출된 수소의 보정 부피값이며, 100%의 의미는 반응물 내 수소가 완전히 탈수소화 되었다는 의미이다.
- [0090] 이를 통해 탈 수소화시 30분을 경과하는 시점에서 이론적인 탈수소화 양의 90% 이상이 탈수소화됨을 알 수 있다.
- [0092] 한편, 본 발명은 m-phenyltoluene(m=2, 3, 4)에서 2성분계 또는 3성분계가 혼합된 공용 혼합물을 이용하여 수소 저장물질로 활용할 수도 있다.

[0094] 2-phenyltoluene, 3-phenyltoluene, 4-phenyltoluene의 녹는점은 아래의 [표 2]와 같이 각각 0℃, 4~5℃, 44~47℃ 이다.

표 2

구성물질	구조식	수소저장용량(wt%)	녹는점(℃)
2-phenyltoluene		6.7	0
3-phenyltoluene		6.7	4~5
4-phenyltoluene		6.7	44~47

[0097] 이 2가지 물질 또는 3가지 물질을 적절하게 혼합하면, 녹는점이 실온에서 액상을 유지할 수 있다.

[0098] 2가지 물질을 혼합한 2성분계로 하여 수소 저장 물질을 제조할 수 있다.

[0099] (1) 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene, (2) 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene, (3) 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 혼합을 통해 수소 저장물질을 제조할 수 있다.

[0100] 먼저, 2성분계 중 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene의 몰비율은 0.001 ~ 0.999 : 0.999 ~ 0.001인 것이 바람직하다. 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene은 모든 범위의 몰비율로 혼합되더라도 상온에서 액상을 유지할 수 있다.

[0101] 또한, 2-phenyltoluene 및 3-phenyltoluene이 0.53 : 0.47 몰비율일 때 가장 바람직한 데, 이때의 공융점은 -24.25℃로 온도가 아주 낮은 곳에서 액상을 유지할 수 있다.

[0103] 또한, 2성분계 중 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 몰비율은 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001인 것이 바람직하다. 상기 범위에서 상온에서 액상을 유지하게 된다. 또한, 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene이 0.77 : 0.23 몰비율일 때 가장 바람직한데, 이때의 공융점은 -10.75℃ 이다.

[0105] 또한, 2성분계 중 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene의 몰비율은 몰비율은 0.6 ~ 0.999 : 0.4 ~ 0.001인 것이 바람직하다. 상기 범위에서 상온에서 액상을 유지하게 된다. 또한, 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene이 0.74 : 0.26 몰비율일 때 가장 바람직한 데, 이때의 공융점은 -7.45℃ 이다.

[0107] 또한, 본 발명은 3가지 물질의 혼합인 3성분계로 하여 수소 저장 물질을 제조할 수도 있다.

[0108] 2-phenyltoluene, 3-phenyltoluene, 4-phenyltoluene의 공융 혼합물은 a : b : c 몰비율로 이루어지되, $a+b+c = 1$ 이며, $a>0$, $b>0$, $c<0.4$ 인 관계로 이루어질 수 있다.

[0109] 즉, 4-phenyltoluene의 몰비율이 0.4 미만인 경우 2-phenyltoluene와 3-phenyltoluene을 적절히 혼합하면 실용에서 액상으로 유지할 수 있게 된다.

[0110] 또한, 2-phenyltoluene, 3-phenyltoluene, 4-phenyltoluene을 0.47 : 0.41 : 0.12 몰비율로 혼합하는 것이 가장 바람직한 데, 상기 몰비율로 혼합하면 혼합물의 녹는점이 최대 -28.85℃까지 떨어질 수 있다. 또한 수소저장 용량이 6.7wt%로서 기존 액상수소저장물질에 비해 높으며, 가역적인 수소저장 및 방출이 가능하다.

[0112] 이러한 3성분계 또는 2성분계의 공융점 예측은 열역학 관계식을 통해 예측할 수 있다. 즉, 열역학 관계식을 통한 2-phenyltoluene, 3-phenyltoluene, 4-phenyltoluene 물질 2성분계, 3성분계 공융 혼합물 (Eutectic

mixture)의 공융점 (eutectic point) 계산으로 예측할 수 있다.

[0113] 열역학 관계식은 아래와 같다.

$$x_i^l = \exp \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}} \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \quad \text{----- 식 (2)}$$

[0115] 여기서 R 은 이상기체 상수, T_{mi} 는 각 순수 물질의 녹는점, ΔH_i^{sl} 는 각 순수 물질의 용해열이다. ΔH_i^{sl} 값은 Marrero and Gani 그룹 기여방식을 통해 예측하였다.

[0116] 도 5는 2-phenyltoluene(2-PT)과 3-phenyltoluene(3-PT) 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

[0117] 두 물질의 혼합이 2-phenyltoluene(2-PT)과 3-phenyltoluene(3-PT)이 0.53 : 0.47 몰비율인 경우 공융점은 -24.25℃로 순수물질의 녹는점에 비해 상당히 낮은 온도에서도 액상으로 존재함을 예상할 수 있다.

[0118] 또한, 모든 범위의 몰비율로 혼합하더라도 실온에서 액상의 유지가 가능함을 알 수 있다.

[0120] 도 6은 2-phenyltoluene과 4-phenyltoluene이 포함된 2성분계 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

[0121] 또한, 도 7은 3-phenyltoluene과 4-phenyltoluene이 포함된 2성분계 공융 혼합물의 공융점 예측 결과이다.

[0122] 4-phenyltoluene의 녹는점은 44~47℃이지만, 2-phenyltoluene 또는 3-phenyltoluene과 혼합할 경우 녹는점이 낮아질 수 있다.

[0123] 도 6 및 도 7을 참조하면, 2-phenyltoluene과 4-phenyltoluene 또는 3-phenyltoluene과 4-phenyltoluene을 혼합시 4-phenyltoluene의 몰비율을 0.4 이하인 경우에는 실온에서 액상으로 존재할 수 있게 된다.

[0124] 또한, 공융점이 가장 낮은 온도를 살펴보면, 2-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene이 0.77 : 0.23 몰비율일 때 공융점은 -10.75℃이며, 3-phenyltoluene 및 4-phenyltoluene이 0.74 : 0.26 몰비율일 때 공융점은 -7.45℃임을 알 수 있다.

[0125] 또한, 2-phenyltoluene(2-PT), 3-phenyltoluene(3-PT) 및 4-phenyltoluene(4-PT) 3가지 물질이 혼합된 3성분계 공융 혼합물의 경우 2-phenyltoluene과 3-phenyltoluene의 공융점보다 더 낮은 온도에서 공융점이 생성될 수 있다.

[0126] 또한, 도 6 및 도 7의 결과를 통해 4-phenyltoluene을 포함한 2성분계 공융 혼합물에서 4-phenyltoluene(4-PT)이 0.4 몰비율 미만일 경우 상온에서 액상을 유지함을 확인하였다. 이에 따라 본 발명은 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 3성분계 공융 혼합물 일 때 4-phenyltoluene(4-PT)의 몰비율이 0.4 미만인 것이 바람직하다.

[0128] 도 8은 3성분계 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공융 혼합물의 공융점을 예측한 결과이다.

[0129] 도 8을 참조하면, 초록색 선은 -19.85℃에서 공융 혼합물의 고체-액체 상평형을 나타낸 것이다. 즉 초록색 선 내부 물 조성을 갖는 혼합물의 경우에는 -19.85℃에서 액상으로 존재한다. 마찬가지로 파란색 선은 -24.85℃에서 공융 혼합물의 고체-액체 상평형을 나타낸 것이다. 파란색 삼각형 내부의 물 조성을 갖는 혼합물은 -24.85℃에서 액상으로 존재한다. 또한, 2-phenyltoluene, 3-phenyltoluene, 4-phenyltoluene을 0.47 : 0.41 : 0.12 몰비율로 혼합 (Ternary eutectic point : 3성분계 공융점)할 경우에는 -28.85℃에서 고체-액체 상평형을 나타내며, 이 온도 부근까지 액상으로 존재 가능함을 확인할 수 있다.

[0131] 한편, m-phenyltoluene(m=2, 3, 4)의 2성분계 또는 3성분계 수소저장물질도 수소화/탈수소화시 촉매가 필요한데, 이는 앞서 설명한 촉매와 동일한 물질을 사용할 수 있다.

[0132] 즉, 수소화시 사용되는 수소화 촉매는 Ru/Al₂O₃, Ru/C 중 어느 하나를 이용할 수 있다.

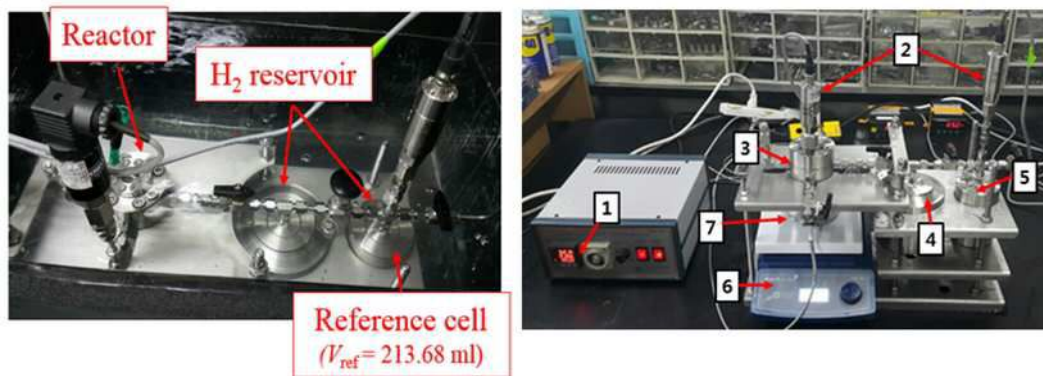
- [0133] 또한 탈수소화시 사용되는 탈수소화 촉매는 Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃ 중 어느 하나를 이용할 수 있다.
- [0135] m-phenyltoluene(m=2, 3, 4)의 3성분계 공용 혼합물의 수소화 반응은 도 1의 장치를 이용하여 진행할 수 있다.
- [0136] 예로서 수소화를 위해 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물 (2-PT : 3-PT : 4-PT = 0.60 : 0.25 : 0.15 몰 비율)과 Ru/Al₂O₃ 촉매를 반응기에 넣은 후 수소로 30분간 purge 하였다. Heating jacket을 이용하여 반응기 온도를 150℃로 올린 후 반응기 내 수소압력을 60bar로 맞추었다. 반응기내 마그네틱 스티어로 수소화 반응 동안 교반한다. 압력 변화가 없을 때 까지 반응한 후 필터를 통해 촉매와 생성물을 분리한다. 생성물은 H¹ NMR 분석을 통해 수소화 반응이 진행되었는지 판단한다.
- [0137] 또한, 탈수소화를 위해 도 3의 장치를 이용하여 진행하였다. 반응기에 Pt/C 촉매를 넣은 후 nitrogen으로 purge 하면서 heating mantle로 원하는 온도로 가열한다. 반응온도(200℃, 250℃)에 도달하면 nitrogen purge를 멈추고 반응기와 oil burette을 연결하여 안정화 시킨다. 주사기로 수소화 된 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물을 batch 반응기에 주입시킨다. 탈수소화 반응을 통해 발생하는 수소는 oil burette의 oil을 밀어내고 밀려난 oil의 질량을 질량계를 통해 실시간으로 측정한다. 밀려난 oil의 질량은 발생한 수소의 volume 으로 환산한다. 질량계의 변화가 없으면 반응을 종료하고 생성물의 구조변화를 H¹ NMR을 통해 탈수소화 반응이 진행되었는지 판단한다.
- [0139] 도 9는 수소화된 3-PT, 4-PT 순수물질과 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물 (2-PT : 3-PT : 4-PT = 0.60 : 0.25 : 0.15 몰비율)의 탈수소화 반응을 통해 얻은 반응 전환율 데이터를 그래프로 나타낸 것이다.
- [0140] 200℃에서 탈수소화 실험에서는 30분 안에 반응이 완료되며, 40~50%의 탈수소화 전환율을 보인다. 250℃ 실험에서는 20분 안에 반응이 완료되며 85~95%의 탈수소화 전환율을 확인할 수 있다. 따라서 수소화된 m-phenyltoluene (m=2,3) 또는 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물의 탈수소화 반응은 250℃ 이상의 온도에서 효과적임을 확인할 수 있다. 또한, 기존 탄화수소류의 탈수소화 반응 온도인 300℃ 이상의 온도 보다 상대적으로 낮은 250℃에서 최대 95% 탈수소화가 가능하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0142] 도 10은 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물(2-PT : 3-PT : 4-PT 0.60 : 0.25 : 0.15 몰비율)의 합성 후, 수소화 반응, 탈수소화 반응 후 생성물의 구조에 대한 ¹H NMR 분석결과를 나타낸 것이다.
- [0143] 도 10을 참조하면, 합성 후 공용 혼합물에서의 순수 성분 비율은 메틸기 peak의 면적 비교를 통해 판단할 수 있다. 2-phenyltoluene의 메틸기 peak는 2.312 ppm, 3-phenyltoluene 메틸기 peak는 2.457 ppm, 4-phenyltoluene 메틸기 peak는 2.431 ppm에서 확인할 수 있다.
- [0144] 합성된 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물을 수소화 반응 하면 7~8ppm의 aromatic proton peak가 모두 0.5~2ppm의 aliphatic proton peak로 이동하였음을 확인할 수 있으며, 이는 수소화가 100% 진행됨을 의미하는 것이다.
- [0145] 또한, 250℃에서 탈수소화 반응 후 구조분석 결과 7~8 ppm 사이의 aromatic ring의 sp²-carbon에 존재하는 proton (H) peak가 다시 생성됨과 동시에, 메틸기의 proton peak가 원래 위치인 2.28ppm으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 정량적인 탈수소화 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다.
- [0147] 이에 따라 본 발명에 따른 수소 저장 물질인 2성분계, 3성분계 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물은 낮은 온도에서 액상을 유지할 수 있으며, 특히 3성분계 공용 혼합물의 경우 최대 -28.85℃에서 공융점을 보인다.
- [0148] 또한, 6.7wt%의 높은 수소저장용량을 지니며, 가역적으로 수소화/탈수소화 반응이 가능함을 알 수 있다. 또한, 기존의 탄화수소류 물질의 탈수소화 반응은 300℃이상의 고온이 필요하였지만, 본 발명의 수소화된 m-phenyltoluene (m=2,3,4) 공용 혼합물은 250℃의 비교적 낮은 온도에서도 탈수소화 반응이 원활하게 일어나는 것을 알 수 있다.

[0149]

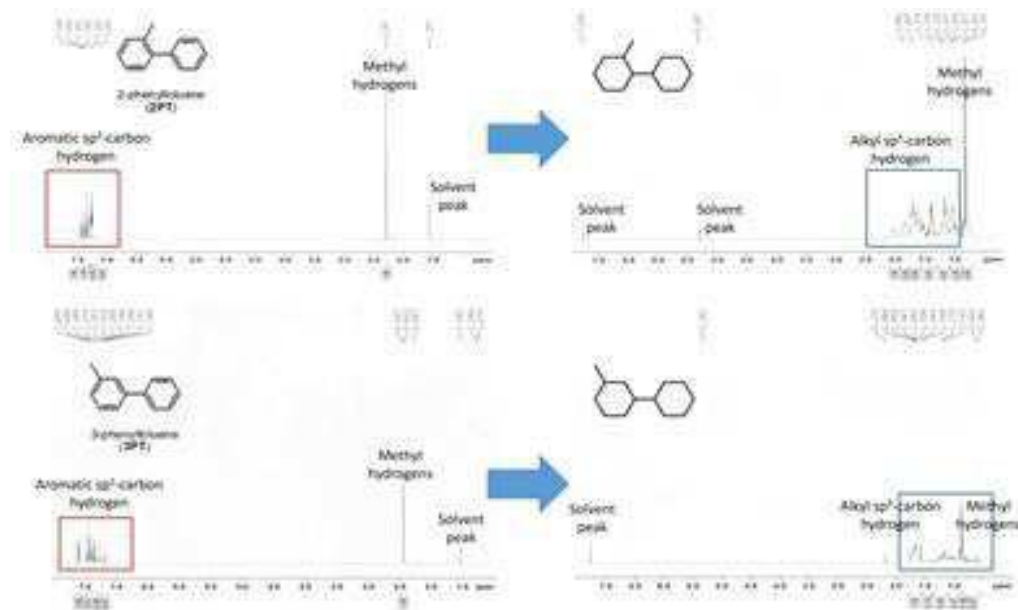
이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 명백할 것이다.

도면

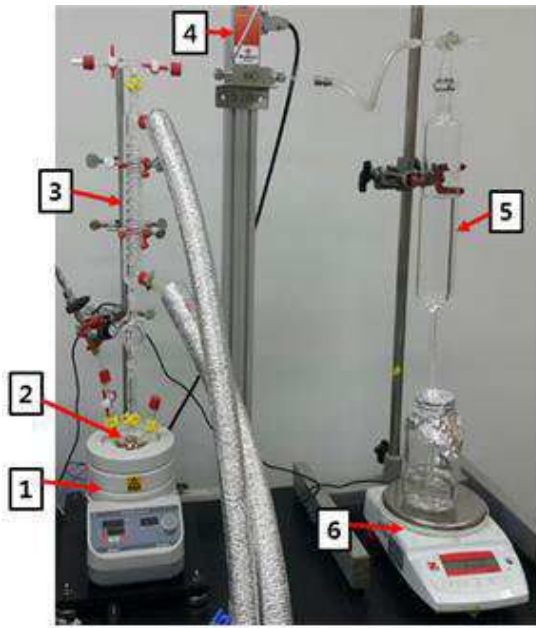
도면1



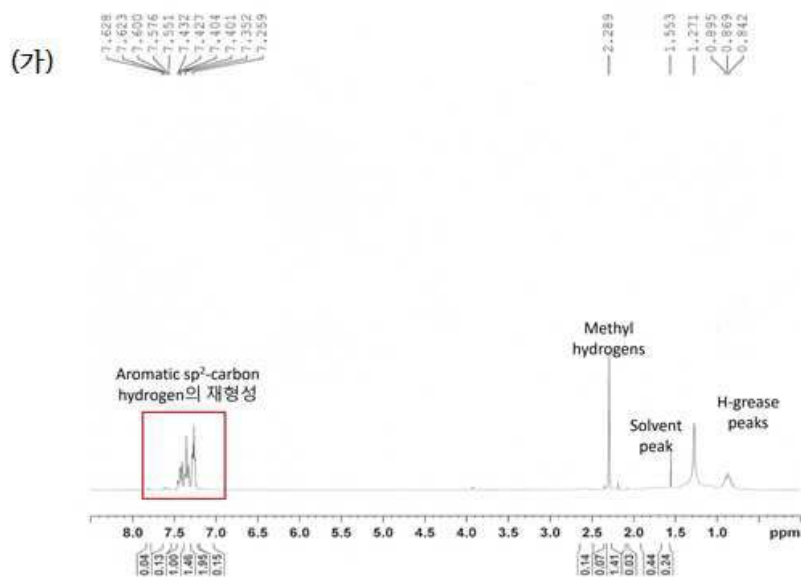
도면2



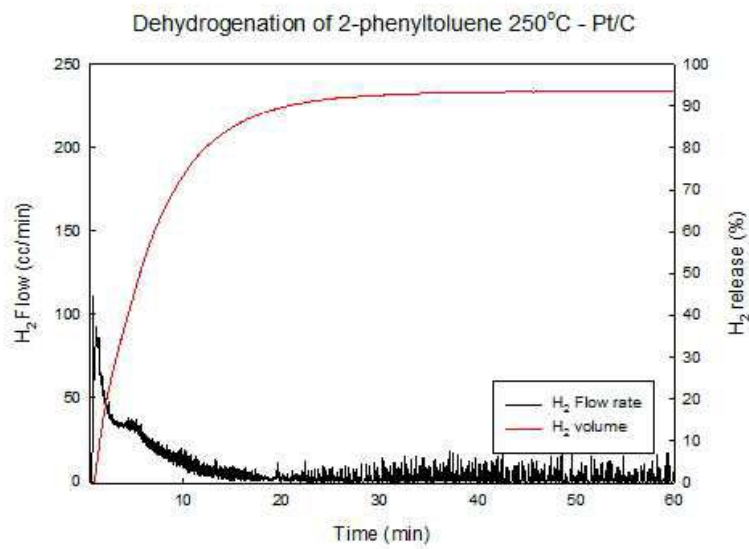
도면3



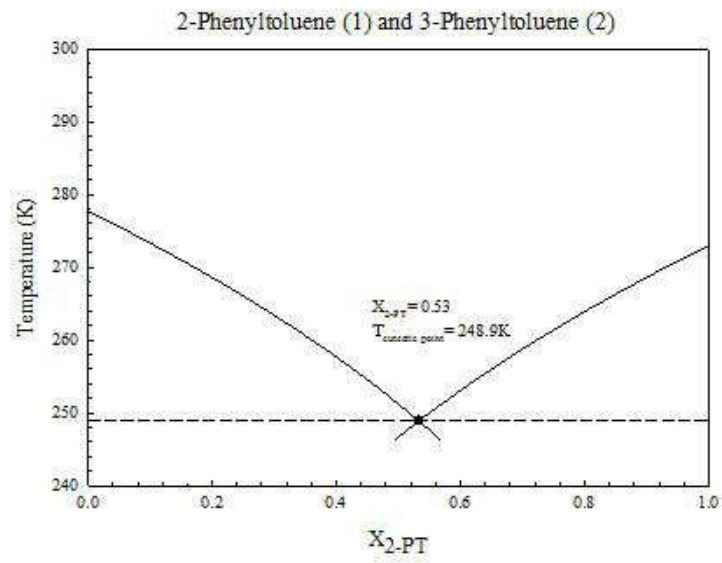
도면4



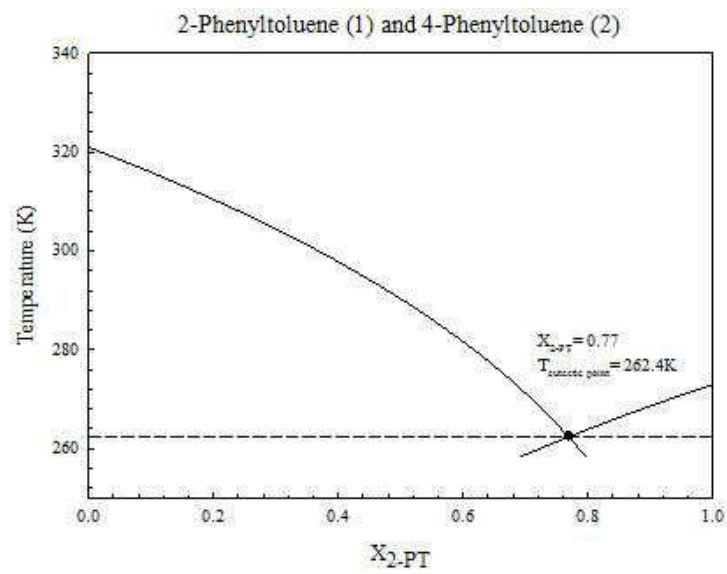
(나)



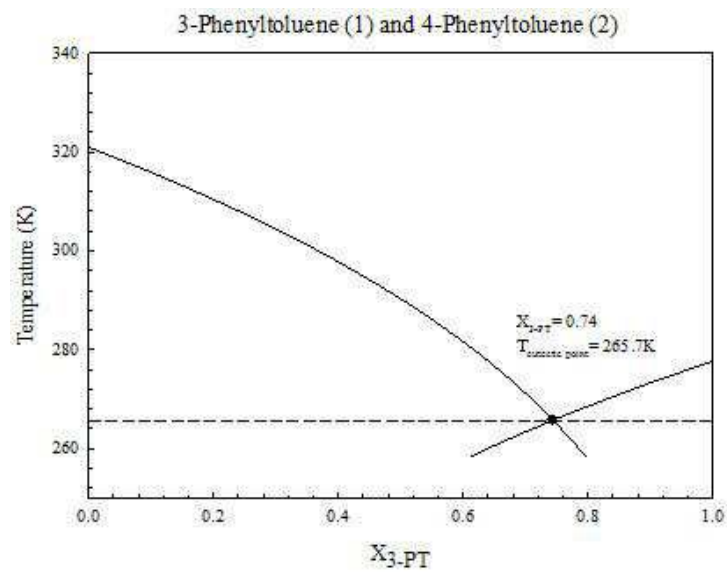
도면5



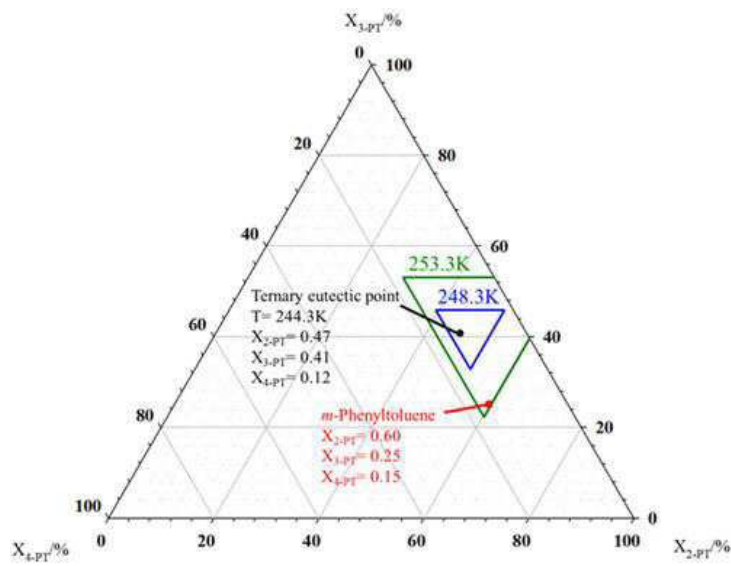
도면6



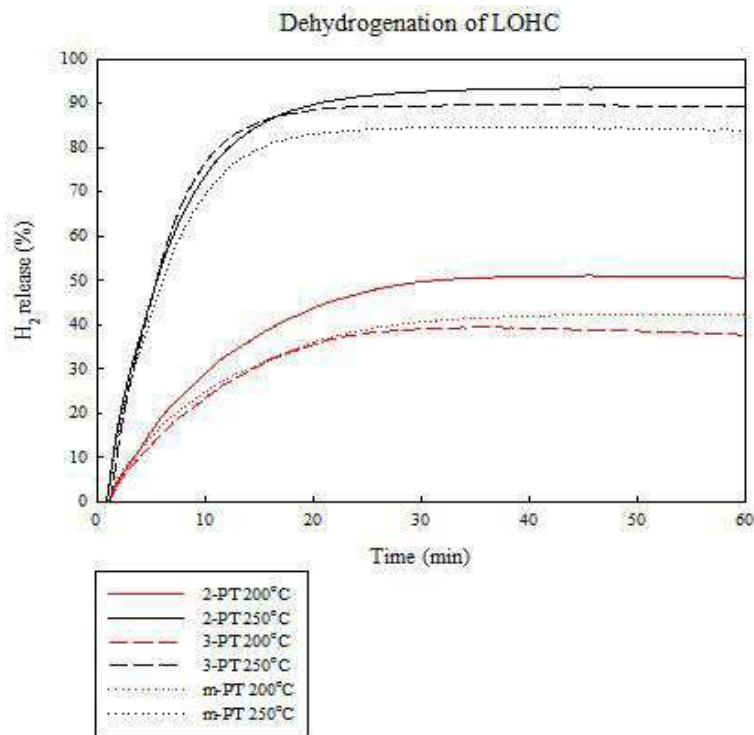
도면7



도면8



도면9



도면10

