

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 9월 15일 (15.09.2022) WIPO | PCT

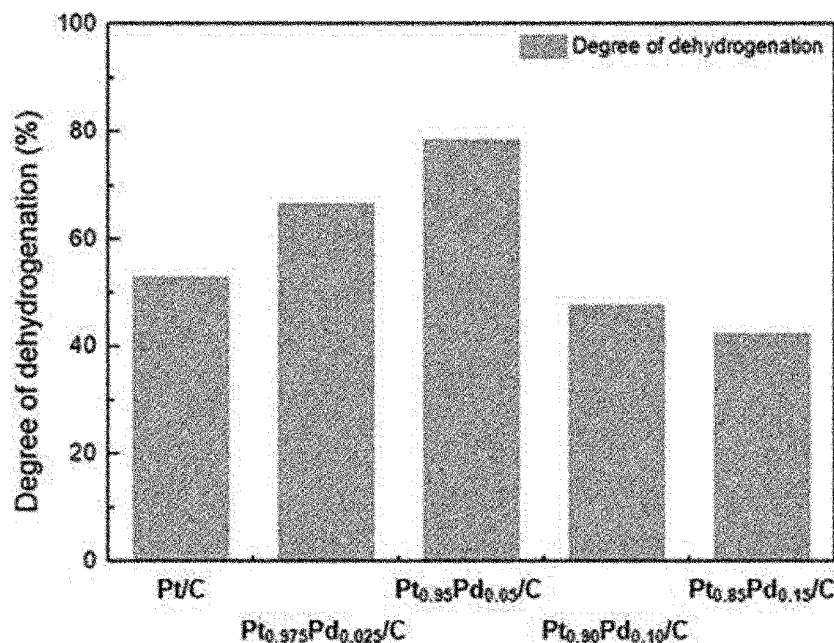


(10) 국제공개번호
WO 2022/191522 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *C01B 3/40* (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/003091
- (22) 국제출원일: 2022년 3월 4일 (04.03.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0032069 2021년 3월 11일 (11.03.2021) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이관영 (LEE, Kwan-Young); 07034 서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호, Seoul (KR). 김찬훈 (KIM, Chan Hun); 02474 서울특별시 동대문구 제기로 2길 7-4, 211호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 정은열 등 (JUNG, Eun Youl et al.); 06149 서울특별시 강남구 테헤란로55길 21, 402호 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PT-PD CATALYST FOR SYNTHESIS OF HYDROGEN AND METHOD OF PREPARING HYDROGEN USING SAME

(54) 발명의 명칭: 수소 제조용 백금-팔라듐 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for synthesis of hydrogen and a method of preparing hydrogen using same, and the catalyst for synthesis of hydrogen according to the present invention comprises: a porous support; platinum supported in pores of the porous support; and palladium mixed with the platinum and supported in the pores. According to the present invention, platinum and palladium are mixed and supported in the porous support, thereby significantly improving dehydrogenation activity even at a low temperature, so that hydrogen can be effectively obtained from a liquid organic hydrogen storage.



WO 2022/191522 A1



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 수소 제조용 촉매 및 이를 이용한 수소 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매는 다공성 담체, 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 팔라듐을 포함한다. 본 발명에 따르면, 다공성 담체에 백금과 팔라듐이 혼재되어 담지됨으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 액상 유기물 수소 저장체로부터 효과적으로 수소를 수득할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수소 제조용 백금-팔라듐 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수소 제조용 백금-팔라듐 촉매 및 이를 이용하여 수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화석연료의 매장량 감소, 연소 시 발생하는 오염 물질 및 이산화탄소로 인한 지구 온난화 등의 환경오염 문제가 심각하게 대두됨에 따라 대체 에너지 개발에 대한 전 세계적인 관심 및 수요가 폭발적으로 증가하고 있다.
- [3] 대체 에너지원으로는 풍력, 조력, 지열, 수소 에너지, 태양 에너지 등과 같은 신재생 에너지가 각광받고 있으나, 신재생 에너지는 시간 및 자연 환경에 따른 에너지원의 불안정성으로 인하여 원활한 수요 및 공급이 곤란하므로, 종래의 화석연료를 효과적으로 대체하기 위하여는 안정적으로 에너지를 공급할 수 있도록 잉여 에너지를 저장하고 공급하는 기술에 대한 개발이 요구된다.
- [4] 이러한 관점에서, 수소 에너지는, 단위 질량당 가장 에너지 효율이 높고, 연소 시 유해한 부산물이 없으며, 수소의 주된 소스인 물은 자연에 풍부하며 사용 후 물로 전환되므로 재사용이 유리하다는 점 등 다양한 장점으로 인해 주목받고 있다. 더욱이, 수소는 태양에너지, 풍력 등과 같은 다른 신재생 에너지를 이용하여 생산할 수 있고, 다양한 에너지원뿐만 아니라, 석유화학 분야를 비롯한 다른 산업분야에서도 광범위하게 적용될 수 있는 등, 국내외에서 미래의 핵심 에너지원으로 부상하고 있다.
- [5] 일반적으로 수소 에너지의 연구 개발은 크게 수소의 제조 분야, 운반(수송) 분야, 및 저장 분야로 구분되는데, 수소는 질량 대비 에너지 저장 능력이 우수한 반면, 체적 대비 에너지 저장 능력은 낮기 때문에 수소를 효율적으로 저장하는 기술이 수소 에너지의 실용화에 가장 큰 장애 요인으로 작용하고 있다. 예를 들면, 77 K 조건에서 10 중량% 이상의 질량 저장밀도를 갖는 물질이 알려졌으나, 이러한 물질들의 부피저장 밀도는 40 g/L로서 실제 수소 저장 물질로 사용하기 위하여는 체적 저장밀도가 낮은 편이다. 따라서, 최대한 가볍고 부피가 작은 저장 매체에 가급적 많은 양의 수소를 저장하는 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 이를 해결하기 위하여, 각국은 수년간 많은 연구 개발비를 투자하였고, 지금까지 연구 개발된 수소의 효율적인 저장 방법은 700 bar의 압력을 이용해 수소를 압축하는 CGH2 방법 및 영하 253 °C에서 액화시켜 액체 수소를 보관하는 LH2 방법이 있다. 그러나 이러한 가압 또는 액화 방식은 낮은 온도를 유지해야 하며, 액상 수소의 밀도 역시 712 kg/m³으로 낮은 수준이다.

- [7] 이에 대한 대안으로서 수소 저장능을 갖는 물질, 예를 들면 무기-유기 골격구조체(Metal-organic frameworks; MOFs), 탄소나노튜브, 제올라이트, 활성탄 등의 다공성 유기 또는 무기 나노소재, 메탈하이드라이드 등이 수소 에너지를 효과적으로 저장하는 물질로 연구되고 있으나, MOFs, 다공성 나노 소재의 물리적 흡수에 의한 상온 기상 수소 저장 기술의 경우, 에너지 저장 밀도가 상대적으로 낮고, 수소의 저장 및 탈착 시 요구되는 에너지가 비교적 크기 때문에 소형화 및 모듈화가 곤란하다는 단점이 있다.
- [8] 이러한 이유로 최근에는 액체 유기 수소 운반체 (LOHCs; Liquid Organic Hydrogen Carrier)를 이용한 가역적 촉매 수소화/탈수소화 반응에 의한 수소 저장 기술이 주목받고 있으며, LOHC 기술은 미국 에너지부 (DOE)의 권고안인 5 중량% 이상의 수소를 저장할 수 있으며, 낮은 압력 가동 범위와 저장 물질의 손쉬운 재생으로 인한 기술 구현의 장점을 가지고 있다. 또한 LOHC 기술은 액상 화석 연료가 갖는 다루기 쉬운 물리적 성질과 높은 에너지 밀도로 인해 기존 액체 연료 수송 및 저장 인프라를 이용한 효율적인 이동과 저장이 가능한 에너지 저장체로 자리매김 하고 있다.
- [9] 한편, LOHC는 수소를 전달하는 전달체로, 수소를 공급하는 과정에서 전혀 변질되지 않아야 한다는 단점을 가지고 있다. 고온의 촉매공정에서 LOHC가 변질되면, 그 과정에서 발생하는 부산물로 인하여 수소의 순도가 저하될 수 있으며 촉매 또한 활성을 잃어버릴 수 있다. Dibenzyltoluene은 toluene 분자 3개가 뭉쳐진 형태로, 6.3 wt.%의 수소를 분자내에 저장할 수 있는 우수한 성질을 가지고 있다. 하지만 massive molecule은 탈수소화 공정에 높은 온도를 요구하기 때문에, perhydro-dibenzyltoluene은 일반적으로 300°C 이상의 매우 높은 온도에서 탈수소화 공정을 거치게 된다. 따라서 재활용을 거치면서 열화되거나 코크가 발생할 수 있는데, 이러한 점을 예방하기 위해서는 낮은 온도에서도 높은 탈수소화 활성을 보이는 촉매가 필요하지만, 현재 알려진 촉매들의 경우 270°C 미만에서의 perhydro-dibenzyltoluene의 탈수소화율이 매우 낮은 수준을 나타내고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 백금이 담지된 촉매에 팔라듐을 추가 도입함으로써 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매 및 이를 이용하여 수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [12] 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 팔라듐;을 포함하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.

- [13] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 담체는 활성탄(activated carbon) 또는 산화알루미늄(Al_2O_3)일 수 있다.
- [14] 본 발명에 따르면, 상기 활성탄은 산화 그래핀, 카본블랙, Vulcan으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [15] 본 발명에 따르면, 상기 백금과 상기 팔라듐은 0.95:0.05 내지 0.975:0.025의 중량비로 담지될 수 있다.
- [16]
- [17] 본 발명은 또한, 상기 수소 제조용 촉매, 및 액상 유기물 수소 저장체(Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC)를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 후 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소 제조방법을 제공한다.
- [18] 본 발명에 따르면, 상기 액상 유기물 수소 저장체는 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-Dibenzyltoluene), 시클로헥산(cyclohexane), 메틸시클로헥산(methyl cyclohexane), 데칼린(decalin), 벤질톨루엔(benzyl toluene), 디벤질톨루엔(dibenzyl toluene), 퍼하이드로N-에틸카바졸(perhydro-N-ethylcarbazole), 2-[(N-메틸시클로헥실)메틸]피페리딘으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [19] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [20] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [21]
- [22] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [23] 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

- [24] 본 발명에 따르면, 다공성 담체에 백금과 팔라듐이 혼재되어 담지됨으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 액상 유기물 수소 저장체로부터 효과적으로 수소를 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 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.
- [28]
- [29] 본 발명에서는 백금이 담지된 촉매에 팔라듐을 추가 도입함으로써 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매 및 이를 이용하여 수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [30]
- [31] 이를 위해 먼저 본 발명은 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 팔라듐;을 포함하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.
- [32] 이때, 상기 다공성 담체는 표면에 다수의 세공을 구비한 다공성 부재로서, 백금 및 팔라듐을 수용한다. 세공은 마이크로포어(micropore), 또는 메조포어(mesopore) 크기로 형성될 수 있다. 일반적으로, 마이크로포어는 2 nm 이하, 메조포어는 2 nm 초과 50 nm 미만 정도의 크기로 정의되는데, 본 발명에서는 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 철 산화물 및 백금이 혼재되어 담지될 수 있는 크기이면 족하다.
- [33] 또한, 상기 다공성 담체는 활성탄(activated carbon) 또는 산화알루미늄(Al_2O_3)인 것이 바람직하며, 상기 활성탄은 산화 그래핀, 카본블랙, Vulcan으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [34] 상기 백금과 상기 팔라듐은 상호 혼재되어 다공성 담체에 담지되며, 백금과 팔라듐의 상호작용에 의해 저온에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 수소 제조에 유용하게 활용될 수 있다.
- [35] 이때, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 백금과 상기 팔라듐은 0.95:0.05 내지 0.975:0.025의 중량비로 담지되는 것이 바람직하다.
- [36]
- [37] 이하에서는 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법에 대해 설명한다. 여기서 수소 제조용 촉매에 관한 내용은 상술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.
- [38] 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법은 (a) 백금 전구체 및 팔라듐 전구체를 유기 용매 또는 증류수에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합 용액을 다공성 담체에 담지하는 단계;를 포함한다.
- [39] 본 발명에 따른 상기 수소 제조용 촉매를 제조하기 위해서는, 먼저 백금 전구체 및 팔라듐 전구체를 유기 용매 또는 증류수에 용해시켜 혼합 용액을 제조한다. 이때, 상기 백금 전구체는 백금 염화물 군 및 백금 질산화물 염을 지칭하며, 예를 들어 platinum chloride, potassium hexachloroplatinate, chloroplatinic acid 및 tetraammineplatinum nitrate로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

또한, 상기 팔라듐 전구체는 팔라듐 염화물 군 및 팔라듐 질산화물 염을 지칭하며, 예를 들어 palladium chloride, potassium hexachloropalladate 및 tetraamminepalladium nitrate로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[40] 또한, 상기 백금 및 팔라듐 전구체의 양은, 금속 전구체의 총량/활성탄 담체의 비율이 2.5 wt.% 에서 10 wt.% 사이가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.

[41]

[42] 다음으로, 상기 제조된 혼합 용액을 다공성 담체에 담지하여 수소 제조용 촉매를 제조한다. 이때, 상기 다공성 담체는 활성탄(activated carbon) 또는 산화알루미늄(Al_2O_3)인 것이 바람직하며, 상기 활성탄은 산화 그래핀, 카본블랙, Vulcan으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[43] 다음으로, 제조된 수소 제조용 촉매 입자는 오븐에서 110 °C, 12 시간 이상 건조된 후 보관하며, 사용시 H_2/N_2 5~20% 부피비의 기체 분위기하에 100 °C 이상 300 °C 미만의 온도에서 열처리 및 환원하는 단계를 거치게 된다.

[44]

[45] 본 발명은 또한, 상기 수소 제조용 촉매, 및 액상 유기물 수소 저장체(Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC)를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 후 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소 제조방법을 제공한다.

[46] 이때, 상기 액상 유기물 수소 저장체는 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-Dibenzyltoluene), 시클로헥산(cyclohexane), 메틸시클로헥산(methyl cyclohexane), 데칼린(decalin), 벤질톨루엔(benzyl toluene), 디벤질톨루엔(dibenzyl toluene),

퍼하이드로-N-에틸카바졸(perhydro-N-ethylcarbazole), 2-[(N-메틸시클로헥실)메틸]피페리딘으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-Dibenzyltoluene)일 수 있다.

[47] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 °C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[48] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[49] [실시예]

[50] 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.

[51]

[52] 실시예 1. $Pt_{0.95}Pd_{0.05}/C$ 촉매의 제조

- [53] 5 ml 바이알에 증류수 0.38 ml, chloroplatinic acid 0.122 g, 및 5 wt.% palladium chloride solution 0.0517 ml를 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하고, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 Vulcan 활성탄 담체 1 g에 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 110 °C에서 12 시간 동안 건조 후 10% H₂/N₂ 기체 분위기 하에 200 °C에서 1시간 동안 환원시켰으며, 진공 분위기 하에서 보관하였다.
- [54]
- [55] 실시예 2. Pt_{0.975}Pd_{0.025}/C 촉매의 제조
- [56] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하되, 팔라듐 전구체의 비율을 달리하여 촉매를 제조하였다. 구체적으로, 5 ml 바이알에 증류수 0.4 ml, chloroplatinic acid 0.124 g, 및 5 wt.% palladium chloride solution 0.0255 ml를 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하고, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 Vulcan 활성탄 담체 1 g에 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 110 °C에서 12 시간 동안 건조 후 10% H₂/N₂ 기체 분위기 하에 200 °C에서 1시간 동안 환원시켰으며, 진공 분위기 하에서 보관하였다.
- [57]
- [58] 실시예 3. Pt_{0.95}Pd_{0.05}/Al₂O₃ 촉매의 제조
- [59] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하되, 담지체로 산화알루미늄(Al₂O₃)을 이용하여 촉매를 제조하였다. 구체적으로, 5 ml 바이알에 증류수 0.43 ml, chloroplatinic acid 0.122 g, 및 5 wt.% palladium chloride solution 0.0517 ml를 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하고, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 알루미나 담체 1 g에 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 110 °C에서 12 시간 동안 건조 후 10% H₂/N₂ 기체 분위기 하에 200 °C에서 1시간 동안 환원시켰으며, 진공 분위기 하에서 보관하였다.
- [60]
- [61] 비교예 1. Pt_{0.85}Pd_{0.15}/C 촉매의 제조
- [62] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하되, 팔라듐 전구체의 비율을 달리하여 촉매를 제조하였다. 구체적으로, 5 ml 바이알에 증류수 0.285 ml, chloroplatinic acid 0.114 g, 및 5 wt.% palladium chloride solution 0.163 ml를 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하고, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 Vulcan 활성탄 담체 1 g에 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 110 °C에서 12 시간 동안 건조 후 10% H₂/N₂ 기체 분위기 하에 200 °C에서 1시간 동안 환원시켰으며, 진공 분위기 하에서 보관하였다.
- [63]
- [64] 비교예 2. Pt_{0.90}Pd_{0.10}/C 촉매의 제조
- [65] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하되, 팔라듐 전구체의 비율을 달리하여 촉매를 제조하였다. 구체적으로, 5 ml 바이알에 증류수 0.356 ml, chloroplatinic acid 0.118 g, 및 5 wt.% palladium chloride solution 0.106 ml를 함께 섞은 후 초음파 분산기를

이용하여 10분간 교반하고, 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 Vulcan 활성탄 담체 1 g에 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 110 °C에서 12 시간 동안 건조 후 10% H₂/N₂ 기체 분위기 하에 200 °C에서 1시간 동안 환원시켰으며, 진공 분위기 하에서 보관하였다.

[66]

[67] 비교예 3. Pt/C 촉매의 제조

[68] 팔라듐 전구체를 사용하지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 촉매를 제조하였다.

[69]

[70] 비교예 4. Pt/Al₂O₃ 촉매의 제조

[71] 팔라듐 전구체를 사용하지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법을 이용하여 촉매를 제조하였다.

[72]

[73] 실험예 1. 백금과 팔라듐의 담지 비율에 따른 촉매의 탈수소화 능력 측정

[74] 백금과 팔라듐의 담지 비율에 따른 촉매 성능 확인을 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다.

[75] 구체적으로, 100 ml 3-neck flask에 반응물인 perhydro-dibenzyltoluene을 5 g 충전하고, 상기 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 촉매 각각을 반응물 대비 활성금속의 비율이 0.1% 몰 비율이 되도록 충전하였다. 반응장치 내부는 초고순도 질소를 이용해 30분간 퍼징(purging) 과정을 진행하였다. 반응 온도를 270 °C에 맞추기 위해 30분 동안 700 rpm으로 교반하며 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달한 뒤 3시간 동안 유지하며 탈수소화 반응을 진행하였다. 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 양은 2개의 냉각기를 거쳐 25 °C로 냉각된 후 mass flow meter를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 반응 종료 후 반응기는 자연냉각 방식을 이용하여 상온까지 냉각하였다. mass flow meter로 기록된 수소의 부피는 반데르발스 방정식을 이용하여 몰 수로 정량화하였으며, perhydro-dibenzyltoluene이 생성 가능한 수소의 총량에 대조하여 탈수소화도 수치를 계산하고, 그 결과를 하기 도 1 및 표 1에 나타내었다.

[76] [표 1]

	촉매				
	Pt/C	Pt _{0.975} Pd _{0.025} /C	Pt _{0.95} Pd _{0.050} /C	Pt _{0.90} Pd _{0.10} /C	Pt _{0.85} Pd _{0.15} /C
탈수소화도 (%)	52.9	66.6	78.5	47.6	42.4

[77] 하기 도 1 및 상기 표 1에 따른 결과를 통해, 활성탄 담체에 백금과 팔라듐을

0.95:0.05 내지 0.975:0.025의 중량비로 담지할 경우, 팔라듐이 담지되지 않거나, 팔라듐이 담지되더라도 상기 함량 범위를 벗어날 경우 대비 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인하였으며, 이를 통해 본 발명의 실시예 1, 2의 촉매는 다른 촉매들 대비 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

[78] 실험예 2. 담체의 종류에 따른 촉매의 탈수소화 능력 측정

[79] 담체의 종류에 따른 촉매 성능 확인을 위해, 상기 실시예 1, 실시예 3, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다.

[80] 구체적으로, 100 ml 3-neck flask에 반응물인 perhydro-dibenzyltoluene을 5 g 충전하고, 상기 실시예 1, 실시예 3, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 촉매 각각을 반응물 대비 활성금속의 비율이 0.1% 몰 비율이 되도록 충전하였다. 반응장비 내부는 초고순도 질소를 이용해 30분간 퍼징(purging) 과정을 진행하였다. 반응 온도를 270 °C에 맞추기 위해 30분 동안 700 rpm으로 교반하며 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달한 뒤 3시간 동안 유지하며 탈수소화 반응을 진행하였다. 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 양은 2개의 냉각기를 거쳐 25 °C로 냉각된 후 mass flow meter를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 반응 종료 후 반응기는 자연냉각 방식을 이용하여 상온까지 냉각하였다. mass flow meter로 기록된 수소의 부피는 반데르발스 방정식을 이용하여 몰 수로 정량화하였으며, perhydro-dibenzyltoluene이 생성 가능한 수소의 총량에 대조하여 탈수소화도 수치를 계산하고, 그 결과를 하기 도 2 및 표 2에 나타내었다.

[81] [표2]

	촉매			
	Pt/C	Pt _{0.95} Pd _{0.050} /C	Pt/Al ₂ O ₃	Pt _{0.95} Pd _{0.05} /Al ₂ O ₃
탈수소화 도 (%)	52.9	78.5	60.0	76.1

[82] 하기 도 2 및 상기 표 2에 따른 결과를 통해, 다공성 담체로 산화알루미늄을 사용하는 경우에도 담지되는 백금과 팔라듐의 담지 비율을 조절할 경우 탈수소화 능력이 현저하게 향상될 수 있음을 확인하였다. 구체적으로, 활성탄 담체 또는 산화알루미늄에 백금과 팔라듐을 0.95:0.05의 중량비로 담지할 경우, 팔라듐이 담지되지 않은 Pt/C 촉매 또는 Pt/Al₂O₃ 촉매 대비 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인하였으며, 이를 통해 본 발명의 실시예 1, 3의 촉매는 다른 촉매들 대비 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

[83] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 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.

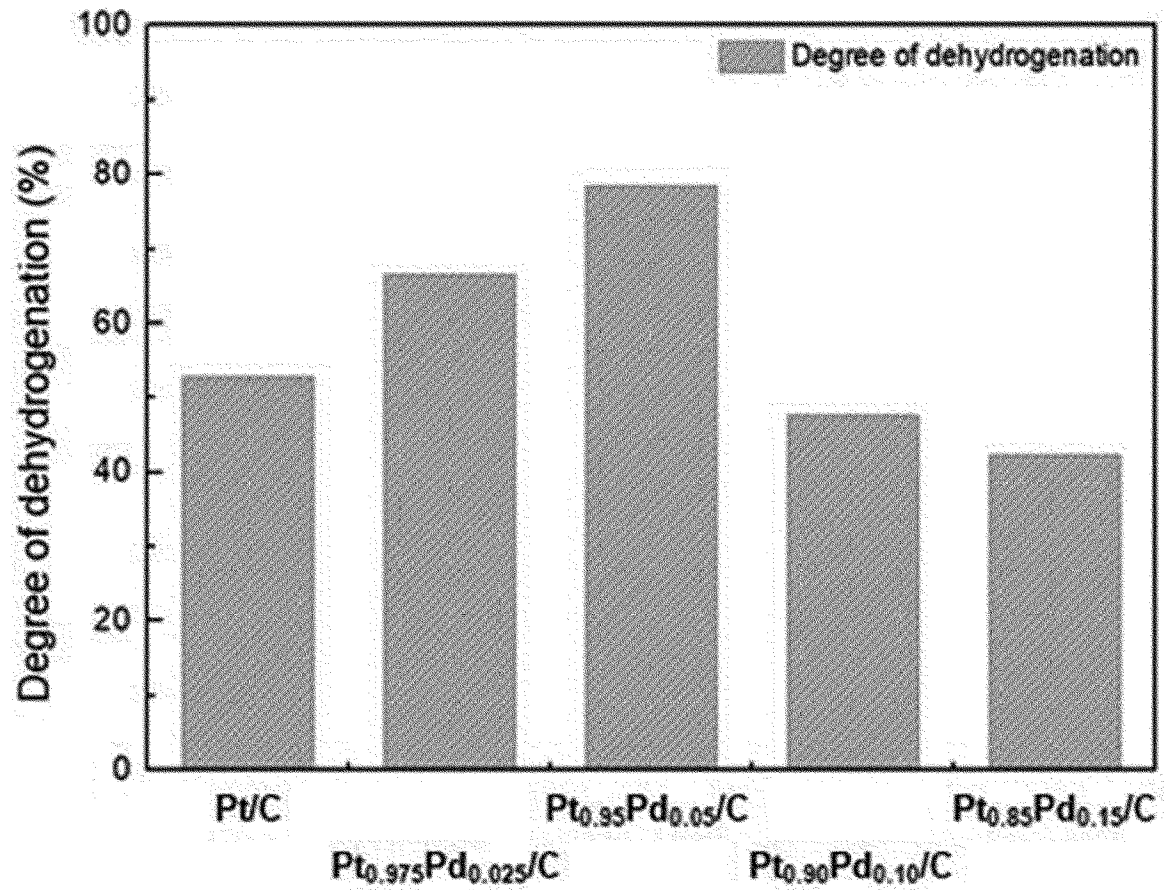
산업상 이용가능성

- [84] 본 발명의 촉매는 다공성 담체에 백금과 팔라듐이 혼재되어 담지됨으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 액상 유기물 수소 저장체로부터 수소를 생산하는 공정 및 관련 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

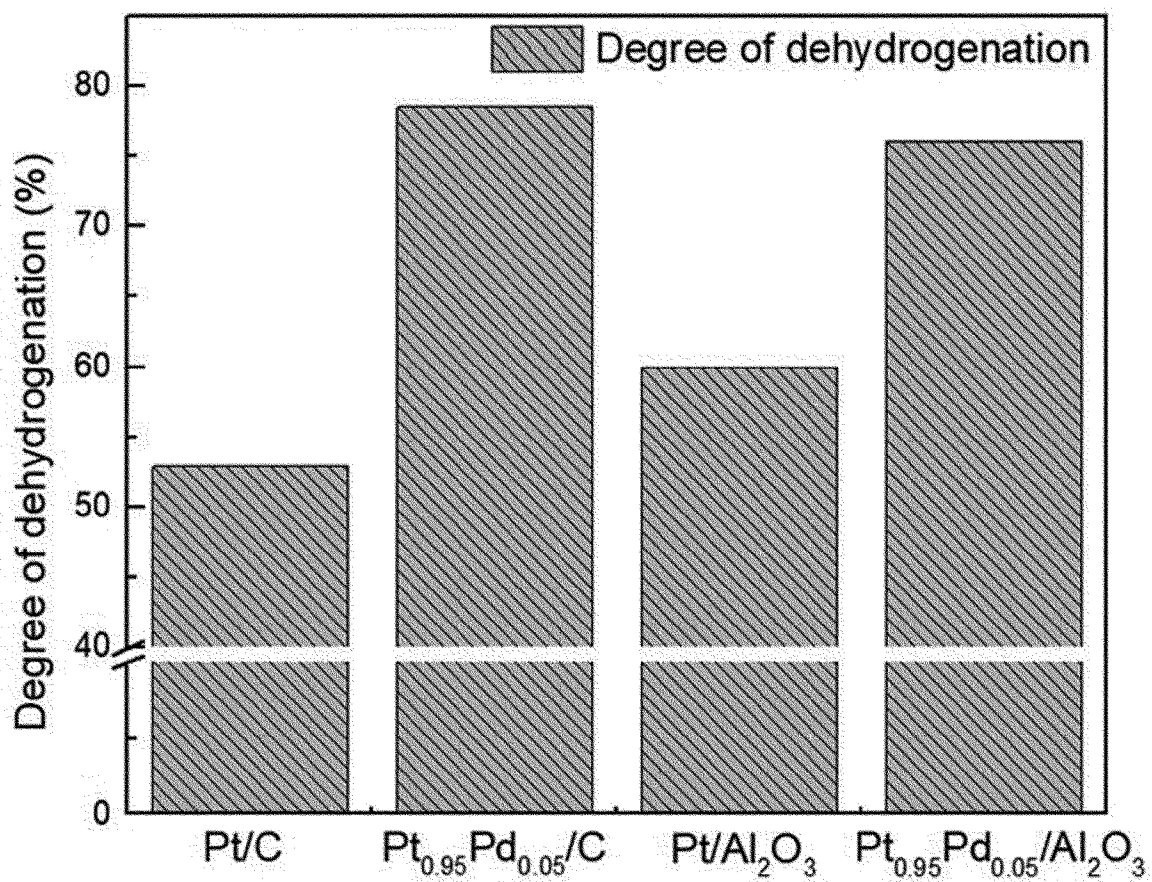
청구범위

- [청구항 1] 다공성 담체;
상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및
상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 팔라듐;을 포함하는 수소
제조용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 담체는 활성탄(activated carbon) 또는 산화알루미늄(Al_2O_3)인
것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 활성탄은 산화 그래핀, 카본블랙, Vulcan으로 이루어진 군에서
선택되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 백금과 상기 팔라듐은 0.95:0.05 내지 0.975:0.025의 중량비로
담지되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 따른 수소 제조용 촉매, 및 액상 유기물 수소 저장체(Liquid
Organic Hydrogen Carrier, LOHC)를 혼합하는 단계; 및
상기 혼합 후 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 액상 유기물 수소 저장체는
퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-Dibenzyltoluene),
시클로헥산(cyclohexane), 메틸시클로헥산(methyl cyclohexane),
데칼린(decalin), 벤질톨루엔(benzyl toluene), 디벤질톨루엔(dibenzyl
toluene), 퍼하이드로N-에틸카바졸(perhydro-N-ethylcarbazole),
2-[(N-메틸시클로헥실)메틸]피페리딘으로 이루어진 군에서 선택되는
것을 특징으로 하는 수소 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로
하는 수소 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는
수소 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/003091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/42(2006.01)i; B01J 23/44(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; B01J 21/02(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 23/42(2006.01); B01J 23/40(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/74(2006.01); C01B 3/26(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 수소 (hydrogen), 백금 (platinum), 팔라듐 (palladium), 촉매 (catalyst)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-299958 A (SEKISUI CHEM CO., LTD. et al.) 21 October 2003 (2003-10-21) See claim 1; and paragraphs [0024], [0044], [0083] and [0091].</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>MODISHA, P et al. Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 44, no. 39, 22 July 2019, pp. 21926-21935. See page 21928.</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-226872 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17) See entire document.</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>IMADA, T. et al. Electrochemical Toluene Hydrogenation Using Binary Platinum-Based Alloy Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts. Catalysts 2021. vol. 11, thesis no. 318, pp. 1-14. See pages 19-22.</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0129394 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) See entire document.</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2003-299958 A (SEKISUI CHEM CO., LTD. et al.) 21 October 2003 (2003-10-21) See claim 1; and paragraphs [0024], [0044], [0083] and [0091].	1-8	X	MODISHA, P et al. Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 44, no. 39, 22 July 2019, pp. 21926-21935. See page 21928.	1	A	JP 2015-226872 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17) See entire document.	1-8	A	IMADA, T. et al. Electrochemical Toluene Hydrogenation Using Binary Platinum-Based Alloy Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts. Catalysts 2021. vol. 11, thesis no. 318, pp. 1-14. See pages 19-22.	1-8	A	KR 10-2011-0129394 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) See entire document.	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2003-299958 A (SEKISUI CHEM CO., LTD. et al.) 21 October 2003 (2003-10-21) See claim 1; and paragraphs [0024], [0044], [0083] and [0091].	1-8																		
X	MODISHA, P et al. Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 44, no. 39, 22 July 2019, pp. 21926-21935. See page 21928.	1																		
A	JP 2015-226872 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17) See entire document.	1-8																		
A	IMADA, T. et al. Electrochemical Toluene Hydrogenation Using Binary Platinum-Based Alloy Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts. Catalysts 2021. vol. 11, thesis no. 318, pp. 1-14. See pages 19-22.	1-8																		
A	KR 10-2011-0129394 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) See entire document.	1-8																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 27 June 2022		Date of mailing of the international search report 27 June 2022																		
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/003091

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2003-299958	A	21 October 2003	None			
JP	2015-226872	A	17 December 2015	None			
KR	10-2011-0129394	A	01 December 2011	CN	102348504	A	08 February 2012
				CN	102348504	B	18 March 2015
				CN	103877983	A	25 June 2014
				EP	2409761	A1	25 January 2012
				EP	2409761	B1	02 October 2019
				JP	2010-240644	A	28 October 2010
				JP	2010-240645	A	28 October 2010
				JP	2010-240646	A	28 October 2010
				JP	2010-241675	A	28 October 2010
				JP	2014-159031	A	04 September 2014
				JP	5483705	B2	07 May 2014
				JP	5624343	B2	12 November 2014
				JP	5763890	B2	12 August 2015
				JP	5778309	B2	16 September 2015
				US	10857523	B2	08 December 2020
				US	2012-0015802	A1	19 January 2012
				US	2014-0234204	A1	21 August 2014
				US	2019-0210009	A1	11 July 2019
				US	8962518	B2	24 February 2015
				WO	2010-107065	A1	23 September 2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 23/42(2006.01)i; B01J 23/44(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; B01J 21/02(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/42(2006.01); B01J 23/40(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/74(2006.01); C01B 3/26(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수소 (hydrogen), 백금 (platinum), 팔라듐 (palladium), 촉매 (catalyst)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2003-299958 A (SEKISUI CHEM CO., LTD. 등) 2003.10.21 청구항 1; 단락[0024], [0044], [0083], [0091]	1-8
X	MODISHA, P, 등, "Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers", International Journal of Hydrogen Energy, 44권, 39호, 2019.07.22., 페이지 21926-21935 페이지 21928	1
A	JP 2015-226872 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 2015.12.17 전문	1-8
A	IMADA, T, 등, "Electrochemical Toluene Hydrogenation Using Binary Platinum-Based Alloy Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts", Catalysts 2021, 11권, 논문번호 318, 페이지 1-14 페이지 19-22	1-8
A	KR 10-2011-0129394 A (니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드) 2011.12.01 전문	1-8
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년06월27일(27.06.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년06월27일(27.06.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-299958 A	2003/10/21	없음	
JP 2015-226872 A	2015/12/17	없음	
KR 10-2011-0129394 A	2011/12/01	CN 102348504 A	2012/02/08
		CN 102348504 B	2015/03/18
		CN 103877983 A	2014/06/25
		EP 2409761 A1	2012/01/25
		EP 2409761 B1	2019/10/02
		JP 2010-240644 A	2010/10/28
		JP 2010-240645 A	2010/10/28
		JP 2010-240646 A	2010/10/28
		JP 2010-241675 A	2010/10/28
		JP 2014-159031 A	2014/09/04
		JP 5483705 B2	2014/05/07
		JP 5624343 B2	2014/11/12
		JP 5763890 B2	2015/08/12
		JP 5778309 B2	2015/09/16
		US 10857523 B2	2020/12/08
		US 2012-0015802 A1	2012/01/19
		US 2014-0234204 A1	2014/08/21
		US 2019-0210009 A1	2019/07/11
		US 8962518 B2	2015/02/24
		WO 2010-107065 A1	2010/09/23