(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088034
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 23/44* (2006.01) *B01J 35/60* (2024.01)
*B01J 37/03* (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
*C01B 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01J 23/44* (2013.01)
*B01J 35/615* (2024.01)
(21) 출원번호 10-2022-0173366
(22) 출원일자 2022년12월13일
심사청구일자 2022년12월13일

(71) 출원인
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**안광진**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**이지현**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**박병관**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
**특허법인태백**

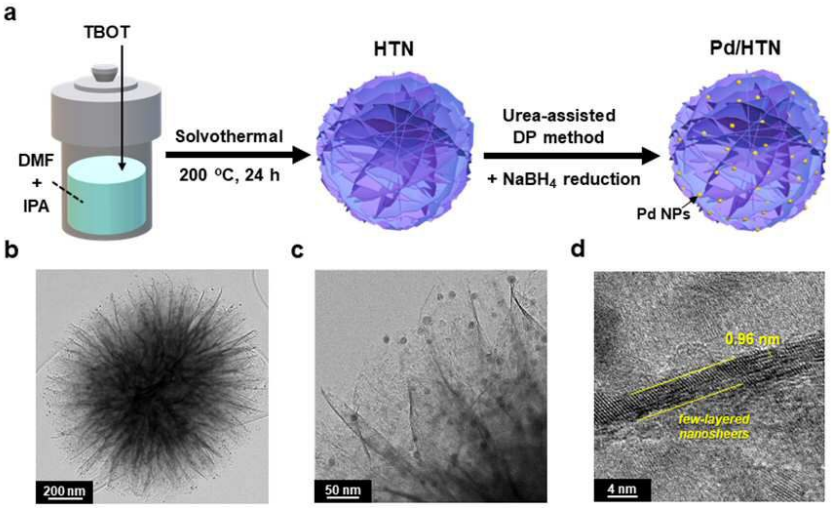
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **수소화 및 탈수소화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소화 및 탈수소화 반응방법**

## (57) 요 약

본 발명은 수소화 및 탈수소화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소화 및 탈수소화 반응방법에 관한 것으로, 상기 수소화 및 탈수소화용 촉매는 결점이 많은 티타네이트 지지체와 팔라듐 금속의 상호작용으로 인해 수소-스필오버(H-spillover) 효과와 팔라듐의 전자밀도 변화가 나타나서 액상수소유기운반체(LOHC) 시스템에서 최대 HSC(5.76wt%)에 가까운 수소화 및 탈수소화 성능을 보여 단일 반응기에서 단일 촉매를 이용한 양방향 반응을 보임에 따라 시스템의 구동비용을 낮춰 경제적 효용성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*B01J 37/035* (2013.01)
*B01J 37/08* (2013.01)
*C01B 3/0015* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711167274
과제번호 2021R1A2C2006713
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 단일반응기 기반 액상유기수소운반체(LOHC)의 수소화/탈수소화 양방향 촉매공정 기술개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179829
과제번호 20012971
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 합성가스로부터 고순도 선형알파올레핀 생산 기술개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한소 주식회사(Hanso Inc)
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179914
과제번호 20010853
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 (주)제이오
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158021
과제번호 2020R1A5A1019631
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율 10/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055000888
과제번호 2022M3J1A1052840
부처명 기획재정부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 단계도약형탄소중립기술개발
연구과제명 목질계 바이오매스내 재생가능탄소 활용 극대화를 위한 Lignin-first 기반 도약기술 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.05.24 ~ 2023.01.23
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345356236
과제번호 2021RIS-003
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율 10/100
과제수행기관명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간 2022.05.01 ~ 2023.03.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

메조기공 티타네이트 지지체; 및

상기 메조기공 티타네이트 지지체의 세공에 담지되는 팔라듐을 포함하고,

상기 메조기공 티타네이트 지지체는 복수개의 티타네이트 나노시트가 구형으로 집합된 계층구조적 티타네이트인 것을 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐은 전체 촉매 대비 1 내지 7wt%을 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 메조기공 티타네이트 지지체는 $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$의 티타네이트인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 100 내지 200 $m^2/g$의 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 평균 수소 저장량 또는 방출량이 4 내지 6wt%인 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 3회 이상 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매.

### 청구항 7

용매열 합성법을 이용하여 메조기공 티타네이트 지지체를 합성하는 단계; 및

요소의 가수분해 보조 증착-침전법을 이용하여 상기 지지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 지지체를 합성하는 단계는 티타늄 전구체 및 용매를 혼합하고 100 내지 300℃에서 20 내지 30시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 용매는 이소프로필 알코올 및 N,N-디메틸포름아마이드를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 10**

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐 입자를 담지하는 단계는 상기 지지체, 요소, 팔라듐 전구체 용액 및 환원제를 혼합하여 5 내지 20 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 팔라듐 전구체 용액은 염화팔라듐($PdCl_2$), 질산팔라듐($Pd(NO_3)_2$), 암모늄 테트라클로로팔라데이트($(NH_4)_2PdCl_4$), 팔라듐 아세틸아세토네이트($Pd(C_5H_7O_2)_2$) 및 염화팔라듐 염산용액($H_2PdCl_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,

상기 요소 및 팔라듐 전구체는 3 내지 8 : 1의 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 13**

제 10 항에 있어서,

상기 환원제 및 팔라듐 전구체는 1 내지 5: 1의 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 14**

제 10 항에 있어서,

상기 환원제는 탄산나트륨($Na_2CO_3$), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$) 및 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

상기 N-이종고리 화합물은 N-메틸인돌(N-methylindole; NMID)/옥타하이드로-N-메틸인돌(octahydro-N-methylindole; 8H-NMID), N-에틸인돌(N-ethylindole; NEID)/옥타하이드로-N-에틸인돌(octahydro-N-ethylindole; 8H-NEID), N-에틸카바졸(N-ethylcarbazole; NEC)/도데카하이드로-N-에틸카바졸(dodecahydro-N-ethylcarbazole; 12H-NEC), N-프로필카바졸(N-propylcarbazole; NPC)/도데카하이드로-N-프로필카바졸(dodecahydro-N-propylcarbazole; 12H-NPC) 및 2-(N-메틸벤질)피리딘((N-methylbenzyl)pyridine)/퍼하이드로-2-(N-메틸벤질)피리딘(perhydro-2-(N-methylbenzyl)pyridine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계에서 수소화 반응은 100 내지 200℃ 온도 및 1 내지 10 MPa의 고순도 수소 압력 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

**청구항 18**

제 15 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계에서 탈수소화 반응은 비활성 가스 흐름 하에 100 내지 250℃에서 1 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

**청구항 19**

제 15 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 수소화 반응 및 탈수소화 반응이 가역적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

**청구항 20**

제 15 항에 있어서,

상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 수소화 반응 및 탈수소화 반응이 2회 이상 반복적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 수소화 및 탈수소화 반응방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 메조기공 티타네이트 지지체 및 팔라듐 입자를 포함하는 수소화 및 탈수소화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 수소화 및 탈수소화 반응방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 신재생에너지의 변동적이고 산발적인 공급에서 파생된 잉여 에너지를 저장할 필요가 있기 때문에, 에너지 운반체로서의 수소에 대한 관심이 발생하고 있다. 이른바 '수소 경제' 라고 불리는 수소 기반 에너지 시스템 구축의 한계(1 기압에서 0.09 $g \cdot L^{-1}$의 낮은 체적 에너지 밀도)를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중, 액상유기수소운반체(LOHC; Liquid organic hydrogen carrier) 시스템은 대기 조건에서 오랜 시간 동안 유기 분자에 막대한 양의 수소를 저장할 수 있기 때문에 유망한 해결책으로 주목을 받고 있다. LOHC 시스템은 가역적인 수소 저장 및 방출을 위한 수소화 및 탈수소화 촉매 반응 사이클로 구성된다. 수소 벡터로서 대부분의 후보 유기물은 톨루엔과 같은 고리형 탄화수소를 포함하며 이러한 물질을 이용하여 석유 화학 산업의 기존 인프라를 활용할 수 있다. LOHC 유기물의 선택을 위해서는 열역학적 특성 및 수소 저장 용량(HSC; Hydrogen storage capacity)이 고려되어야 한다. 잠재적 LOHC 유기물로서 연구되고 있는 후보군에는 톨루엔(HSC : 6.18 wt%), 디벤질톨루엔(HSC : 6.20 wt%), N-에틸카바졸(HSC : 5.79 wt%), 2-(n-메틸벤질)피리딘(HSC : 6.15 wt%) 및 N-메틸인돌(HSC : 5.76 wt%)가 존재한다. 위와 같은 다양한 LOHC 후보군 중, N-메틸인돌(NMID) 기반 LOHC 시스템은 액체 상태를 유지하는 반응이며 고리구조에 이종원소가 포함되어 있어 빠른 수소화 반응 역학을 가진다는 점을 비롯한 뚜렷한 이점을 가지고 있어 효율적인 LOHC 시스템 후보군으로 간주되고 있다. 이러한 LOHC 시스템 후보군 선정에 대한 연구 외에도, 시스템 내의 수소화 및 탈수소화 반응과 관련된 촉매 공정의 개발 역시 필수적이다. 현재, 고리구조에 이종원소인 질소가 포함되어 있는 LOHC의 수소화 반응에는 루테늄(Ru) 촉매가 타 귀금속보다 더 우수한 활성을 가지며, 탈수소화 반응에는 팔라듐(Pd) 촉매가 우수한 활성을 보인다고 보고되어 있다. 그러나 상기 연구 결과는 각 반응에 대한 스크리닝을 위해 상용 귀금속 촉매를 사용하였기 때문에, 이러한 촉매 활성을 향상시키기 위한 고효율, 고성능 촉매의 개발이 필수적이다.

[0003] 대부분의 LOHC 연구는 수소화 혹은 탈수소화 반응에 대한 단방향 촉매에 대한 연구로 이루어져 있다. LOHC 시스템의 가역적 단일 촉매 개발은 수소의 활용을 온보드 및 독립형 저장 시스템으로 확장하기 위해 연구 가치가 높다. 선행 연구 결과들에 따르면, 효율적인 LOHC 촉매 공정을 위한 최대 HSC에서 수소 저장 및 방출을 완료하려

면, $H_2$ 활성화, C-H 결합 활성화 및 중간체 흡착/탈착을 포함한 촉매 표면과 반응에 이용되는 기질 사이의 강한 상호작용이 필수적이다. 이러한 반응물과 반응 중간체의 활성은 표면의 금속 부위의 전자 밀도를 조절을 통해 향상될 수 있다. 현재까지는 $Pd_2Ru$@SiCN, $PdRh_{0.6}$/γ-$Al_2O_3$, $LaNi_{5.5}$ 등 두 가지 금속이 혼재된 바이메탈 촉매를 이용하여 N-에틸카바졸 기반 LOHC 시스템에서 가역적 촉매 반응을 시도한 연구가 진행되었다. 이러한 촉매들은 경제적 효용성이 높지 않은 두 종류 이상의 귀금속 촉매를 혼합시켜 촉매를 합성하였을 뿐만 아니라, 수소화 반응 및 탈수소화 반응에 개별 반응기를 이용하여 진행되었다. 따라서 액상유기수소운반체 및 촉매의 이동 없이 두 가지 반응이 하나의 단일 반응기에서 가역적으로 수행될 수 있는 양방향 수소화/탈수소화 반응공정의 개발이 필요하다. 이는 LOHC 시스템의 효율성 향상뿐만 아니라 단일 반응기에서 완전한 수소 저장 또는 방출이 가능하게 되어 소규모의 제한적인 환경에서 LOHC를 구동하는데 유용하게 적용될 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2009-0050852호(2009.05.20. 공개)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 탈수소화 반응에 우수한 성능을 가진 팔라듐 촉매의 전자밀도를 조절하여 수소화 반응 성능까지 향상시켜 단일 반응기를 이용한 가역적 수소화/탈수소화 양방향 반응을 진행할 수 있는 수소화 및 탈수소화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 N-이종고리 화합물 기반 액상수소유기운반체 시스템의 탈수소화 반응 방법을 제공하는 데에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 메조기공 티타네이트 지지체; 및 상기 메조기공 티타네이트 지지체의 세공에 담지되는 팔라듐을 포함하고, 상기 메조기공 티타네이트 지지체는 복수개의 티타네이트 나노시트가 구형으로 집합된 계층구조적 티타네이트인 것을 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 용매열 합성법을 이용하여 메조기공 티타네이트 지지체를 합성하는 단계; 및 요소의 가수분해 보조 증착-침전법을 이용하여 상기 지지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 서술한 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화용 촉매는 결점이 많은 티타네이트 지지체와 팔라듐 금속의 상호작용으로 인해 수소-스필오버(H-spillover) 효과와 팔라듐의 전자밀도 변화가 나타나서 액상수소유기운반체(LOHC) 시스템에서 최대 HSC(5.76wt%)에 가까운 수소화 및 탈수소화 성능을 보여 단일 반응기에서 단일 촉매를 이용한 양방향 반응을 보임에 따라 시스템의 구동비용을 낮춰 경제적 효용성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법 모식도(a)와 상기 촉매의 투과전자현미경(TEM) 이미지(b-d)를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 지지체로 합성된 HTN과 HT의 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 3는 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 에너지 분산 X-선 분석(EDS)으로 각 촉매에서의 팔라듐과 티타늄, 산소 화학종이 존재하는 위치 및 대략적인 양을 확인할 수 있는 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 구조적 특성에 대해 분석한 도면으로, (a) X-선 회절(XRD) 패턴 분석, (b) 라만 분광 분석법 (c) $N_2$ 화학흡착 분석법과 관련된 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 표면 결점인 산소 빈자리(vacancy)와 각 촉매의 전자 구조에 대해 분석한 XPS 분석 결과이다. (a) Ti 3d, (b) O 1s, (c) Pd 3d 영역에 대해 분석되었다.

도 6은 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 표면의 산점/염기점에 관하여 분석한 도면이다. (a)는 피리딘 흡착 푸리에 전환 적외선 분광법(pyridine-IR)로 산점의 종류와 양에 대한 분석을 의미하며, (b)는 암모니아-승온탈착(Temperature programmed desorption, TPD) 전반적인 표면 산점의 양을 의미한다. (c)는 $CO_2$-TPD로 표면 염기점의 양을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매를 $H_2$-TPD로 분석하여 수소 흡착량을 나타내는 도면이다.

도 8은 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 수소화 및 탈수소화 성능을 나타낸 도면으로, 파란색 막대그래프는 N-메틸인돌 수소화 반응성, 빨간색 막대그래프는 옥타하이드로-N-메틸인돌 탈수소화 반응성을 나타낸다.

도 9는 본 발명에 따른 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 재사용성을 확인하기 위한 반응 결과이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0011] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0013] 본 발명자들은 다양한 종류의 결점을 갖는 지지체를 이용해 팔라듐 금속의 전자 밀도를 조절하며 금속과 지지체 사이의 강한 상호작용을 유도함으로써 팔라듐이 가지는 고유의 수소화 및 탈수소화 반응성 이상의 활성을 갖도록 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 특히 나노시트 형태의 타이타네이트 지지체가 갖는 구조적, 표면적 특징으로 인해 팔라듐 기반 촉매의 활성을 향상시키는 원인을 규명하고 이를 가역적 수소화/탈수소화 양방향 반응이 가능한 LOHC시스템에 적용함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0015] 본 발명은 메조기공 티타네이트 지지체; 및 상기 메조기공 티타네이트 지지체의 세공에 담지되는 팔라듐을 포함하고, 상기 메조기공 티타네이트 지지체는 복수개의 티타네이트 나노시트가 구형으로 집합된 계층구조적 티타네이트인 것을 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.

[0016] 상기 메조기공 티타네이트 지지체는 $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$의 티타네이트일 수 있다.

[0017] 상기 메조기공 티타네이트 지지체는 100 내지 200 $m^2/g$ 또는 130 내지 170 $m^2/g$의 표면적 및 10 내지 30 nm 또는 10 내지 20 nm의 기공 크기를 가질 수 있다. 상기와 같은 구조를 가짐으로써 팔라듐 입자가 고르게 분산되어 담지될 수 있다.

[0018] 상기 팔라듐은 전체 촉매 대비 1 내지 7wt%, 1 내지 5wt% 또는 1 내지 3wt%으로 포함할 수 있다.

[0019] 상기 팔라듐은 입자 형태로 메조기공 티타네이트 지지체의 세공에 담지된 것일 수 있다.

[0020] 상기 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 100 내지 200 $m^2/g$ 또는 120 내지 150 $m^2/g$의 표면적을 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 수소화 및 탈수소화 반응에서 평균 수소 저장량 또는 방출량이 4 내지 6wt% 또는 5 내지 6wt%일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 3회 이상 또는 3 내지 10회로 재사용이 가능할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 용매열 합성법을 이용하여 메조기공 티타네이트 지지체를 합성하는 단계; 및 요소의 가수분해 보조 증착-침전법을 이용하여 상기 지지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 지지체를 합성하는 단계는 티타늄 전구체 및 용매를 혼합하고 100 내지 300℃ 또는 150 내지 250℃에서 20 내지 30시간 또는 20 내지 25시간 동안 열처리하여 수행할 수 있다.

[0026] 상기 용매는 이소프로필 알코올 및 N,N-디메틸포름아마이드를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 지지체를 합성하는 단계는 티타늄 전구체와 이소프로필 알코올을 혼합하여 알코올 분해 반응이 수행될 수 있다.

[0028] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 n-부톡사이드, 티타늄-tert-부톡사이드, 및 티타늄 iso-프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0029] 상기 지지체를 합성하는 단계는 반응이 완료된 생성물을 원심분리하여 세척 및 회수할 수 있다.

[0030] 상기 팔라듐 입자를 담지하는 단계는 상기 지지체, 요소, 팔라듐 전구체 용액 및 환원제를 혼합하여 5 내지 20시간 또는 10 내지 15시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0031] 상기 팔라듐 입자를 담지하는 단계는 상기 지지체, 요소 및 팔라듐 전구체 용액 혼합한 혼합물을 50 내지 100℃에서 1 내지 5시간 동안 가열할 수 있다. 상기 혼합물은 1 내지 10분 동안 초음파를 처리하여 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0032] 상기 팔라듐 임자를 담지하는 단계는 상기 혼합물에 환원제를 첨가하여 팔라듐이 담지된 촉매를 환원시킬 수 있다.

[0033] 상기 팔라듐 전구체 용액은 염화팔라듐($PdCl_2$), 질산팔라듐($Pd(NO_3)_2$), 암모늄 테트라클로로팔라데이트($(NH_4)_2PdCl_4$), 팔라듐 아세틸아세토네이트($Pd(C_5H_7O_2)_2$) 및 염화팔라듐 염산용액($H_2PdCl_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 환원제는 탄산나트륨($Na_2CO_3$), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$) 및 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 요소 및 팔라듐 전구체는 3 내지 8 : 1 또는 4 내지 6 : 1의 몰 비율로 혼합할 수 있다.

[0036] 상기 환원제 및 팔라듐 전구체는 1 내지 5: 1 또는 1 내지 3: 1의 몰 비율로 혼합할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 서술한 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 수소화 및 탈수소화 반응방법을 제공한다.

[0039] 상기 수소화 및 탈수소화 반응용 촉매는 상술한 내용으로 대신할 수 있다.

[0040] 상기 수소화 및 탈수소화 반응방법은 비활성 가스 분위기에서 회분식 반응기에서 구동될 수 있다.

[0041] 상기 N-이종고리 화합물은 N-메틸인돌(N-methylindole; NMID)/옥타하이드로-N-메틸인돌(octahydro-N-methylindole; 8H-NMID), N-에틸인돌(N-ethylindole; NEID)/옥타하이드로-N-에틸인돌(octahydro-N-ethylindole; 8H-NEID), N-에틸카바졸(N-ethylcarbazole; NEC)/도데카하이드로-N-에틸카바졸(dodecahydro-N-ethylcarbazole; 12H-NEC), N-프로필카바졸(N-propylcarbazole; NPC)/도데카하이드로-N-프로필카바졸(dodecahydro-N-propylcarbazole; 12H-NPC) 및 2-(N-메틸벤질)피리딘((N-methylbenzyl)pyridine)/퍼하이드로-2-(N-메틸벤질)피리딘(perhydro-2-(N-methylbenzyl)pyridine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0042] 상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계에서 수소화 반응은 100 내지 200℃ 또는 120 내지 170℃ 온도 및 1 내지 10 MPa 또는 2 내지 7 MPa의 고순도 수소 압력 조건에서 3 내지 10시간 또는 4 내지 7시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 수소화 반응은 촉매를 0.1 내지 0.5 mol% 또는 0.1 내지 0.2 mol%로 혼합할 수 있다.

[0043] 상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계에서 탈수소화 반응은 비활성 가스 흐름 하에 100 내지 250℃ 또는 150 내지 200℃에서 1 내지 10시간 또는 1 내지 5시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 탈수소화 반응은 촉매를 0.1 내지 0.5 mol% 또는 0.1 내지 0.2 mol%로 혼합할 수 있다.

[0044] 상기 비활성 가스는 아르곤, 질소($N_2$) 및 헬륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0045] 상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 수소화 반응 및 탈수소화 반응이 가역적으로 수행될 수 있다.

[0046] 상기 수소화 반응을 통해 수소를 저장할 수 있고, 탈수소화 반응을 통해 수소를 방출(생산)할 수 있다.

[0047] 상기 수소화 및 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 수소화 반응 및 탈수소화 반응이 2회 이상, 3회 이상 또는 3 내지 10회로 반복적으로 수행될 수 있다.

[0049] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0051] **실험방법**

[0052] 1. 특성 분석

[0053] 1) $N_2$ 물리흡착 분석

[0054] $N_2$ 물리흡착 분석($N_2$ physisorption isotherm)은 BELSORP-max 장비를 이용하여 얻어졌다. 비표면적(specific surface area)는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 이용하여 얻어졌고 기공의 체적 및 크기는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법을 이용하여 측정되었다.

[0055] 2) ICP-OES

[0056] 촉매의 금속 함량을 확인하기 위해 Varian 700-ES 장비를 이용하여 유도결합 플라즈가 원자 방출 분광기 분석을 진행하였다. 촉매는 질산과 염산이 1:3의 비율로 혼합된 산 용액에 일주일 동안 촉매에 함유된 금속을 완벽히 녹인 후 측정되었다.

[0057] 3) X-선회절 (XRD)

[0058] 촉매의 X-선 회절(X-ray diffraction) 패턴은 0.5-80° (9 kW의 Cu $K\alpha$ 방사선(radiation), $\lambda$ = 1.542 Å)의 2Θ에서 Rigaku SmartLab X-ray diffractometer 장비를 이용하여 얻어졌다.

[0059] 4) 투과 전자 현미경 (TEM)

[0060] 촉매의 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지는 JEOL JEM-1400 장비를 이용하여 가속전압 120 kV에서 얻어졌다. 고해상도 투과 전자현미경(HR-TEM) 및 에너지 분산 X-선 분석(Energy dispersive spectroscopy, EDS)이미지는 주사 투과 전자 현미경(Scanning transmission electron microscopy, STEM)은 Oxford x-Max 분광계를 활용한 JEOL JEM-2100F 장비를 이용하여 200 kV의 가속전압에서 환형 암시야 검출기(High angle annular dark-field detector; HADDF)를 이용하여 STEM 모드에서 얻어졌다.

[0061] 5) 주사전자현미경(SEM)

[0062] 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 이미지는 FEI Nova NanoSEM 230 현미경을 이용하여 얻어졌다.

[0063] 6) 라만 분광 (Raman spectrum)

[0064] 촉매의 라만 분광 스펙트라는 532 nm 다이오드 레이저가 장착된 WITec alpha300 R 분광 분석기를 이용하여 얻어졌다. 레이저 파워는 0.1mW로 고정하였으며, 충분한 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)를 얻기 위해 스펙트라는 10초 노출, 10배 축적 CCD(charge-coupled detector)를 사용하여 얻어졌다.

[0065] 7) X-선 광전자 분광(XPS)

[0066] Pd, Ti, O 등 화학종의 전자적 특성을 확인하기 위한 X-선 광전자 분광법은 Al $K\alpha$ 방사선을 이용하여 Thermo-Fisher 사의 ESCALAB 250XI 장비를 이용하여 측정되었다.

[0067] 8) 화학흡착분석(온도 프로그램 탈착 분석)

[0068] 암모니아 및 이산화탄소에 의한 온도 프로그램 탈착 분석(Temperature programmed desorptionk; TPD)은

BELSORP-max Ⅱ(MicrotracBEL Co.) 장비를 이용하여 진행하였다. 구체적으로, 샘플 40 mg을 60 mL·$min^{-1}$의 He을 흘려주면서 1시간 동안 150℃에서 전처리하고, 50℃로 냉각시킨다. 이후, 흐르는 기체를 5% $NH_3$/He 혹은 10% $CO_2$/He로 전환 후 1시간 동안 흡착시킨다. Probing 기체의 표면 포화 이후 잔류 흡착물을 제거하기 위해 He 흐름으로 30분간 퍼징을 수행하였다. 각 TPD 프로파일은 5℃·$min^{-1}$의 승온 속도로 50℃에서 650℃ 범위에서 측정되었다.

[0069] 9) 피리딘 흡착 푸리에 변환 적외선 분광 (FT-IR)

[0070] 흡착된 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)은 수은-카드뮴-텔루르화합물(MCT) 검출기가 장착된 Nicolet iS10 FT-IR 분광기를 이용하여 진행하였다. 20 mg의 촉매를 Praying Mantis 확산 반사 액세서리가 설치된 셀레늄아연 윈도우(ZnSe window)가 있는 반응 챔버(Harrick Scientific)에 담았다. IR 측정 전, 모든 촉매를 1 ml·$s^{-1}$ 의 He 조건 하에서 1시간 동안 350℃로 가열하여 표면 불순물을 제거하였다. 챔버를 진공 조건 하에 실온으로 냉각시킨 후, 피리딘을 증발시켜 IR 셀에 첨가하였다. 이후 10℃·$min^{-1}$ 의 승온속도로 온도를 200℃까지 상승시키며 피리딘 분자의 탈착을 분석하였다. FT-IR 스펙트라는 4 $cm^{-1}$의 해상도에서 64번의 스캔을 평균하여 얻어졌다.

[0071] 10) 수소승온환원 ($H_2$-TPR)

[0072] $H_2$-TPD(temperature programmed desorption) 분석은 BELSORP-max Ⅱ(MicrotracBEL Co.) 장비를 이용하여 진행하였다. 분석을 진행하기 앞서, 촉매 표면의 수분 등 불순물을 제거하기 위해 촉매 100 mg을 300℃의 온도에서 4% $H_2$/He 조건 하에 2시간 동안 환원한다. 이후 액체 질소를 이용한 크라이오 시스템을 이용하여 샘플 셀의 온도를 -70℃까지 낮추고 1시간 동안 수소의 흡착과정을 진행한다. 이후 5℃$min^{-1}$의 승온속도로 650℃까지 Thermal conductivity detector(TCD)를 이용하여 수소의 소모량을 관측하였다.

[0074] 2. N-메틸인돌 수소화 반응

[0075] N-메틸인돌 기반 LOHC 시스템에서의 수소화 촉매반응은 150℃의 일정 온도에서 50 mL 스테인리스강 배치 반응기 시스템에서 수행되었다. 반응에는 6 mmol의 N-메틸인돌과 0.167 mol%의 Pd/HTN 촉매(substrate/catalyst = 600)가 사용되었다. 99.999 %의 고순도 수소를 5 MPa 가압하여 3-6시간동안 반응이 진행되었다. 이후 생성물은 10 mL의 에틸아세테이트(Ethyl Acetate, 99.5 %, Alfa-Aesar)와 1.362 mL의 내부표준물질인 n-dodecane, 99 %, Alfa-Aesar)를 혼합한 용액을 이용하여 회수 후, 가스크로마토그래피의 불꽃 이온화 검출기에 연결된 Rxi-17Sil MS 칼럼을 이용하여 검출하였다. 촉매의 탈수소화 반응성은 생성된 수소의 양과 최대로 생성되는 수소의 양을 나눠 각 시스템의 최대수소저장용량을 곱하여 측정되었으며, 각 반응은 재현성 테스트를 위해 3번 이상 분석되었다.

[0077] 3. 옥타하이드로-N-메틸인돌 탈수소화 반응

[0078] 옥타하이드로-N-메틸인돌 기반 LOHC 시스템에서의 탈수소화 촉매반응은 170℃의 일정 온도에서 실험실 규모 아르곤이 흐르는 Schlenk line 시스템의 50 mL 배치식 반응기 시스템에서 수행되었다. 반응에는 6 mmol의 옥타하이드로-N-메틸인돌과 0.167 mol%의 Pd/HTN 촉매(substrate/catalyst = 600)가 사용되었다. 99.999 %의 고순도 아르곤을 흘리며, 상압조건에서 4-8시간동안 반응이 진행되었다. 이후 생성물은 10 mL의 에틸아세테이트(Ethyl Acetate, 99.5 %, Alfa-Aesar)와 1.362 mL의 내부표준물질인 *n*-dodecane, 99 %, Alfa-Aesar)를 혼합한 용액을 이용하여 회수 후, 가스크로마토그래피의 불꽃 이온화 검출기에 연결된 Rxi-17Sil MS 칼럼을 이용하여 검출하였다. 촉매의 탈수소화 반응성은 생성된 수소의 양과 최대로 생성되는 수소의 양을 나눠 각 시스템의 최대수소저장용량을 곱하여 측정되었으며, 각 반응은 재현성 테스트를 위해 3번 이상 분석되었다.

[0080] 4. 단일 반응기를 이용한 가역적 촉매 재사용 테스트

[0081] N-메틸인돌 기반 LOHC 시스템의 가역적 수소화 및 탈수소화 반응은 50 mL 스테인리스강 배치 반응기에서 진행되었다. 반응 용기에 15.25 mmol (2 g)의 N-메틸인돌과 0.333 mol%의 Pd/HTN 촉매(substrate/catalyst = 600)를

혼합하여 반응을 시작하였다. 수소 저장을 위해 150℃에서 6시간 동안 5 MPa의 일정한 수소 압력으로 수소화 반응을 수행하였다. 냉각 후, 반응 혼합물을 꺼내 GC-FID로 생성물 분포를 확인 후, 반응기를 교반 하에 아르곤 흐름으로 퍼지하였다. 수소 재생산을 위한 탈수소화 반응은 상압 Ar 흐름 하에 170℃에서 8시간 동안 수행되었다. 동일한 방법으로 냉각 후, GC-FID를 통해 생성물을 분석하였다. 촉매의 가역성을 확인하기 위해 전체 절차를 5 사이클 동안 반복하였다.

[0083] **<실시예 1> HTN 지지체의 제조**

[0084] 촉매의 지지체로 활용되는 티타네이트 나노시트(Hierarchical titanate nanosheets, HTN)을 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

[0085] 110 mL의 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, Sigma-Aldrich, ACS Reagent, ≥ 99.5%)과 37.0 mL의 *N,N*-다이메틸포름아마이드(*N,N*-dimethylformamide, Alfa-Aesar, ACS, 99.8+%)를 혼합한 후 30분 동안 교반하였다. 이후, 3.70 mL의 티타늄 n-부톡사이드 (titanium n-butoxide, Sigma-Aldrich, reagent grade, 97%)를 혼합물 용액에 적가하였다. 상기 혼합용액을 250 mL 테플론 라이닝된 스테인리스강 오토클레이브 반응기로 옮긴 후, 200℃의 온도에서 24시간 동안 용매열 반응을 진행하였다. 반응이 진행된 후, 생성물은 원심분리를 통하여 세척 및 회수되어 이용되었다. 비교군으로 사용되는 HT(Hierarchical titanium oxide) 지지체는 이렇게 합성된 HTN을 추가적으로 450℃의 온도에서 2시간 동안 소성하여 합성하였다.

[0087] **<실시예 2> Pd/HTN 촉매의 제조**

[0088] 상기 지지체를 이용한 Pd/HTN 촉매는 요소의 가수분해 보조 증착-침전법 (Urea hydrolysis assisted deposition-precipitation method)을 통해 합성되었다. 2 wt%의 Pd 함량을 가진 Pd/HTN 촉매를 제조하기 위해 0.376 mL의 $H_2PdCl_4$ 용액(0.25M $PdCl_2$ 와 0.5M HCl 용액의 혼합용액)을 50 mL의 탈이온수에 적가한 후 1.879 mL의 요소 용액(0.25 M)을 첨가하였다([요소]:[팔라듐] = 5:1 몰 비). 이 혼합용액에 상기 합성된 HTN 지지체를 첨가한 후 잘 분산시키기 위해 5분 동안 초음파 처리를 수행하였다. 혼합 용액에 존재하는 요소의 완전한 가수분해를 위해 80℃의 온도에서 2시간 동안 가열한 후, 냉각시켰다. 팔라듐이 담지된 촉매의 환원을 위해 환원제의 역할을 하는 $NaBH_4$ 수용액을 팔라듐과 2:1의 몰 비로 적가한 후, 12시간 동안 교반하였다. 제조된 생성물을 원심분리를 통해 세척 및 수집한 후 건조하여 Pd/HTN 촉매를 얻었다. 상기 Pd/HTN 촉매의 제조방법과 동일하게 Pd/HT, Pd/$TiO_2$(Degussa, P25), Pd/C(Vulcan XC-72R) 촉매를 비교군으로 합성하였다.

[0090] **<실험예 1>**

[0091] 본 발명에 따른 Pd/HTN 촉매의 형태 및 물리화학적 특성을 확인하기 위해서, 상기 실시예 1의 HTN 지지체와 실시예 2의 Pd/HTN 촉매를 대상으로 투과전자현미경(TEM) 및 주사전자현미경(SEM)으로 촬영, 에너지 분산 X-선 분석, X선 회절분석(XRD), 라만 분광법, N2 물리흡착 분석 및 유도결합플라즈마 분석(ICP-OES)을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 도 4 및 표 1에 나타냈다.

표 1

| Sample | Pd content (wt%)[a] | Surface area ($m^2\ g^{-1}$)[b] | Pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)[c] | Pore size (nm)[c] |
|---|---|---|---|---|
| $TiO_2$ | – | 60 | 0.434 | 28.9 |
| HT | – | 104 | 0.622 | 23.9 |
| HTN | – | 145 | 0.630 | 17.4 |
| Pd/$TiO_2$ | 1.80 | 57 | 0.680 | 47.2 |
| Pd/HT | 1.84 | 73 | 0.402 | 22.1 |
| Pd/HTN | 1.99 | 127 | 0.505 | 15.9 |

[a] Analyzed by ICP-OES.

[b] BET specific surface area.

[c] Calculated by BJH analysis.

[0092]

[0093] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 용매열법을 이용한 티타늄 부톡사이드의 알코올리시스 반응을 통해 합성된 HTN을 지지체로 이용하여 실시예 2와 같은 방법으로 합성한 Pd/HTN 촉매는 요소의 가수분해 보조 증착 -침전법을 통해 합성되었다.

[0094] 도 1 (b) 내지 (d)를 살펴보면, TEM 분석을 진행하였을 때, HTN은 팔라듐이 담지된 이후에도 약 0.96 nm의 나노시트가 구형으로 집합된 계층구조적 티타네이트의 형태를 유지하였다. 이때, 담지된 팔라듐은 약 10 nm의 크기로 잘 분산되어 있으며 약 0.96 nm의 층상구조로 구성된 나노시트가 존재함을 확인할 수 있다.

[0095] 비교군으로 사용하기 위한 지지체인 HT는 상기 실시예 1에서 합성한 HTN 지지체를 450℃의 온도에서 2시간동안 소성하여 합성하였다. 도 2는 HT 및 HTN 지지체를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 2를 살펴보면, 도 2의 (a) 및 (b)는 HTN의 주사전자현미경 이미지이고, 도 2의 (c) 및 (d)는 HTN의 투과전자현미경 이미지이고, 도 2의 (e) 및 (f)는 HT의 주사전자현미경 이미지이고, 도 2의 (g) 및 (h)는 HTN의 투과전자현미경 이미지이며, HTN의 층상 나노시트 형태의 구조가 $TiO_2$ 아나타제(Anatase)로의 국소화학적 변형(topochemical transformation)을 통해 HT로 전환되었음을 확인할 수 있다.

[0096] 도 3의 (a)는 Pd/HTN 촉매의 에너지 분산 X-선 분석결과이고, (b)는 Pd/HT 촉매의 에너지 분산 X-선 분석결과이다. 도 3을 통해 HTN이 구형으로 집합된 계층적 구조를 지니는 반면 HT의 경우 소성과정을 통해 응집된 구조를 지닌다는 것을 확인하였다. 팔라듐을 담지한 후, EDS 원소분포분석 결과, Pd/HT 촉매에서 Pd/HTN 촉매보다 더 큰 입자를 가진 팔라듐이 확인되었으며, Pd/HTN이 더 고분산 팔라듐을 함유한 촉매인 것을 확인할 수 있다.

[0097] 도 4는 Pd/HTN 촉매, Pd/HT 촉매 및 Pd/$TiO_2$ 촉매의 구조를 분석하기 위해 측정한 결과로, XRD, Raman 분광법, $N_2$ 물리흡착 분석 결과이다. 도 4 (a)의 XRD 패턴에서 HTN의 결정구조는 층상 티타네이트로 알려진 $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ 구조와 일치하였으며 이는 HT와 $TiO_2$가 아나타제 형태의 $TiO_2$와 매치되는 것과 다른 형태를 보이는 것으로 확인되었다. 마찬가지로 도 4 (b)와 같이 라만 분광법을 통해 스펙트럼 분석을 진행하였을 때, HTN은 275, 385, 450 및 705 $cm^{-1}$에서 나타나는 라만 피크를 기반으로 하는 계층구조적 티타네이트로 확인되었으며, HT 및 $TiO_2$는 398($B_{1g}$), 515($A_{1g}$), 및 638($E_g$) $cm^{-1}$의 아나타제 형태의 $TiO_2$ 라만 피크를 나타내는 것을 통해 각 지지체의 구조를 정의할 수 있다. 도 4 (c)를 살펴보면, Pd/HTN 촉매 시리즈는 모두 IV-타입 히스테리시스 루프를 가지는 메조기공 구조를 가지고 있음을 $N_2$ 물리흡착 분석을 통해 확인할 수 있다.

[0098] 추가적으로, 합성된 촉매의 물리화학적 특성은 $N_2$ 물리흡착 분석 및 ICP-OES 분석을 수행하였고, 그 결과는 표 1에 나타냈다. 표 1은 Pd/HTN 촉매와 그 비교군인 Pd/HT 촉매, Pd/$TiO_2$ 촉매 및 그 기초가 되는 지지체인 $TiO_2$와 HT(Hierarchical titanium oxide), HTN(Hierarchical titanate nanosheet)의 물리화학적 특성인 표면적, 금속 담지량, 기공 구조에 관한 표이다. 촉매의 표면적은 $N_2$ 화학 흡착을 통해 BET(Brunauer Emmette Teller) 방법에 의해 분석되었다. 팔라듐 금속 함량을 ICP(Inductively coupled plasma)를 통해 확인하였다. 기공 구조(기공의 체적, 크기)는 $N_2$ 화학 흡착을 통해 BJH(Barrete Joynere Halenda) 방법에 의해 측정되었다. 표 1을 살펴보면, $N_2$ 물리흡착 분석 결과를 바탕으로 BET, BJH 방법을 통해 촉매의 비표면적과 기공구조를 분석한 결과, HTN 지지체의 표면적이 145 $m^2 \cdot g^{-1}$로 HT(104 $m^2 \cdot g^{-1}$), $TiO_2$(60 $m^2 \cdot g^{-1}$)에 비해 가장 큰 표면적을 지니고 있었으며, 가장 큰 부피를 지니는 기공 체적(0.630 $cm^3 \cdot g^{-1}$)을 가졌으나, 기공 크기는 17.4 nm로 가장 작았음을 확인할 수 있다. 이후 Pd 화학종을 담지함으로서 표면적은 감소하는 경향을 보였다. 합성된 촉매의 금속 함량을 확인하기 위해 ICP-OES 분석이 진행되었는데, 촉매의 이론적 담지량인 2 wt%와 근접한 1.80 wt%(Pd/$TiO_2$), 1.84 wt%(Pd/HT), 1.99 wt%(Pd/HTN)의 Pd가 담지되었음을 확인할 수 있다.

[0100] **<실험예 2> Pd/HTN 전자밀도 분석**

[0101] 본 발명에 따른 Pd/HTN 촉매의 전자구조적 특성 분석을 위해 X선 광전자 분광(XPS) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 5에 나타냈다.

[0102] 도 5를 살펴보면, Ti 2*p*(도 6a), O 1*s*(도 6b) XPS 분석을 통해 노출된 촉매 표면의 분석을 진행하였다. Ti 2*p* 스펙트럼에서 458.3 eV와 457.2 eV의 피크는 각각 $Ti^{4+}$와 $Ti^{3+}$를 나타냈다. Pd/HTN 촉매에서의 $Ti^{4+}$ 피크는 458.3 eV에서 458.5 eV로 더 높은 결합 에너지로 이동하였다. 이러한 결합 에너지의 이동은 양성자 레피도크로사이트(protonated lepidocrocite) 유형의 층상 티타네이트에서 팔면체 사이트의 vacancy인 불포화 $Ti^{4+}$ 사이트에 의해 형성된다. 뿐만 아니라, Pd/HTN 촉매의 $Ti^{3+}$ 피크는 Pd/HT나 Pd/$TiO_2$에 비해 더 큰 영역으로 나타났는데, 이는 O 1*s* XPS 스펙트럼에서의 표면 -OH 작용기($O_{II}$)의 양과 일치하는 경향을 보였다. O 1*s* XPS 스펙트럼에는 529.7 eV($O_I$), 531.5 eV($O_{II}$), 533.0 eV($O_{III}$)의 세 가지 피크가 나타나는데 이는 각각 금속 산화물의 격자 산소, 표면 하이드록실기, 흡착된 $H_2O$를 의미한다. 표면 하이드록실기는 금속 산화물 표면의 브릿징(bridging) 산소의 빈자리(vacancy)에서 $H_2O$의 해리 흡착으로 인해 생성되는 것으로 산소 빈자리 사이트를 의미하기도 한다. 이에 따라, 상기 Ti 2*p*, O 1*s* XPS 스펙트럼의 결과에 따라, 합성된 Pd/HTN 촉매에 불포화 $Ti^{4+}$, $Ti^{3+}$ 및 산소 vacancy 결점으로 인한 표면 -OH 작용기와 같은 결점 부위가 다수 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 도 6 (c)는 수소화 및 탈수소화 반응의 활성점으로 작용하는 Pd 3*d* XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 334.4 eV, 335.8 eV, 및 337.8 eV에 해당하는 Pd $3d_{5/2}$ 피크는 각각 $Pd^0$, $Pd^{\delta+}$($0<\delta<2$) 및 $Pd^{2+}$ 화학종에 기인하는 피크이다. 일반적으로, 촉매의 환원 단계에서 $NaBH_4$를 이용한 화학적 환원을 이용하여 Pd가 완전히 환원되지 않거나 완전히 환원된 Pd 나노입자의 재산화로 인해 $PdO_x$ 형태의 화학종이 존재하는 것으로 확인된다. Pd 3*d* XPS 스펙트럼에 따르면, Pd/HTN 촉매는 Pd/HT와 Pd/$TiO_2$ 촉매에 비해 산화 상태가 더 높았으며, 이러한 산화 상태는 루이스 산점으로 작용하는 Pd 나노입자와 지지체로 이용되는 HTN의 표면에 존재하는 산소 vacancy 사이의 금속-지지체 상호작용의 효과로 인해 나타나는 것으로 판단된다. Pd/HTN 촉매는 Pd/HT와 Pd/$TiO_2$ 촉매와 비교하여 약 0.18 eV 정도의 화학적 upshift 현상이 발견되었으며, 이 결과는 지지체로 사용된 HTN과 Pd 종 사이의 금속-지지체 상호작용에 의해 Pd 화학종의 전자 구조가 변경되었음을 의미한다.

[0104] **<실험예 3> Pd/HTN 촉매 표면 분석**

[0105] 본 발명에 따른 Pd/HTN 촉매의 표면 분석을 위해 산점/염기점에 관하여 분석 및 $H_2$-TPD(temperature programmed desorption) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 6 및 도 7에 나타냈다.

[0106] 촉매 표면의 산점 및 염기점은 분자 수소의 활성화에 영향을 미쳐 이를 이용하는 촉매 반응 활성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 피리딘과 암모니아($NH_3$) 분자는 촉매 표면의 산점을 식별하기 위한 probe 분자로 이용되어 FT-IR과 화학 흡착을 이용한 TPD(Temperature programmed desorption)를 통해 조사되었다. 피리딘 흡착 FT-IR(Py-FTIR)의 각 밴드는 피리딘으로 표면을 포화시킨 후 루이스 및 브뢴스테드 산점을 식별할 수 있는 툴로, 도 6 (a)에 나타냈다. 423 K에서 Py-FTIR 스펙트럼에 따르면, 1450과 1640 $cm^{-1}$의 밴드는 사용된 모든 Pd 촉매에서 전반적으로 확인되었으며, 이는 불포화 $Ti^{4+}$에서 파생된 루이스 산 부위에 배위된 피리딘으로 확인되었다. 1490 $cm^{-1}$에 나타나는 밴드는 브뢴스테드 산점과 루이스 산점의 혼합밴드에 해당하는데, 세 촉매에서 모두 1540 $cm^{-1}$의 브뢴스테드 산점에 할당되는 밴드가 존재하지 않기 때문에 온전히 루이스 산점으로부터 할당되는 밴드라고 판단할 수 있다. 이를 통해, 정량적으로 Pd/HTN 촉매가 Pd/HT나 Pd/$TiO_2$ 촉매보다 표면 루이스 산점이 더 많다는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 이러한 경향은 도 6 (b)의 $NH_3$-TPD를 통해서도 확인할 수 있었는데, 프로파일에 따르면, Pd/HTN 촉매가 타 촉매들에 비해 $NH_3$의 탈착량이 상대적으로 많은 것을 확인할 수 있다. 도 5 (a)의 Ti 2*p* XPS 스펙트럼과 연관되어, 티타네이트 구조는 아나타제 상의 $TiO_2$에 비해 더 많은 불포화 $Ti^{4+}$ 사이트를 가지고 있어, Pd/HTN 촉매의 표면 루이스 산점과 관련이 있음을 확인할 수 있다.

[0108] 또한, 촉매 표면의 표면 염기점을 파악하기 위해 도 6 (c)와 같이 $CO_2$ 흡착 TPD($CO_2$-TPD)를 수행하였다. $CO_2$-TPD

프로파일에 따르면, Pd/HTN은 다른 촉매보다 더 큰 $CO_2$ 탈착 피크를 가지는 것으로 판단되었다. 마찬가지로, 도 5 (a)의 Ti 2*p* XPS 스펙트럼과 연관하여, Pd/HTN은 다른 촉매보다 더 많은 $Ti^{3+}$ 사이트와 산소 vacancy를 함유하는 것을 통해 불포화 4배위 산소 원자, 즉 산소 vacancy로 인해 형성된 $Ti^{3+}$ 사이트는 루이스 염기점의 역할을 하는 것으로 판단되었다.

[0109] 촉매 표면의 산점 및 염기점은 분자 수소의 활성화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 촉매 표면의 수소 활성을 확인하기 위해 $H_2$-TPD 분석을 진행하여 도 7에 나타내었다. Pd/HT와 Pd/$TiO_2$ 촉매에는 미미한 양의 수소 탈착 피크를 가지는 것에 비해, Pd/HTN의 경우 200-400℃의 넓은 온도 범위에 걸쳐 매우 큰 수소 탈착 피크를 가지는 것이 확인되었다. 즉, 상기 도 6의 산점 및 염기점이 수소의 활성화에 영향을 미치고, 이에 따라 가장 많은 산점/염기점을 지니고 있는 Pd/HTN 촉매의 수소 활성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.

[0110] 따라서 Pd/HTN의 표면에는 풍부한 양의 루이스 산점/염기점이 존재하는 것으로 확인되었으며, 이러한 산/염기 부위는 반응물의 흡착 및 수소 활성화를 촉진하여 촉매 성능을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

[0112] **<실험예 4> N-메틸인돌 수소화 반응을 통한 수소 저장**

[0113] 본 발명에 따른 Pd/HTN 촉매의 수소화 반응을 통한 수소 저장을 확인하기 위해 수소화 및 탈수소화 성능 실험을 수행하였으며, 그 결과는 도 8 및 표 2에 나타냈다.

*표 2*

[0114]

| catalyst | $Conversion_{NMID}$ (%) | $H_2$-uptake (wt%) | $Conversion_{8H\text{-}NMID}$ (%) | $H_2$-release (wt%) |
|---|---|---|---|---|
| Pd/C[a] | 5.3 | 0.24 | 24.7 | 0.70 |
| Pd/$TiO_2$[a] | 22.9 | 1.10 | 40.7 | 1.67 |
| Pd/HT[a] | 32.1 | 1.57 | 62.5 | 2.76 |
| Pd/HTN[a] | 87.5 | 4.73 | 91.0 | 4.14 |
| Pd/HT[b] | 55.4 | 2.90 | 97.1 | 4.91 |
| Pd/HTN[b] | 99.0 | 5.65 | 98.9 | 5.46 |

[a] Hydrogenation: NMID 6 mmol, Pd 0.167 mol%, 150 °C, $H_2$ 5 MPa, 3 h. Dehydrogenation: 8H-NMID 6 mmol, Pd 0.167 mol%, 170 °C, Ar flow, 4 h.
[b] Hydrogenation: NMID 6 mmol, Pd 0.333 mol%, 150 °C, $H_2$ 5 MPa, 6 h. Dehydrogenation: 8H-NMID 6 mmol, Pd 0.333 mol%, 170 °C, Ar flow, 8 h.

[0115] 표 2는 도 8의 반응성 결과를 표로 나타내었으며, 각각 반응의 전환율(Conversion)과 수소 저장($H_2$-uptake), 수소 방출($H_2$-release) 성능, 반응 조건을 나타낸 것이다.

[0116] Pd/HTN, Pd/HT, Pd/$TiO_2$ 및 Pd/C 촉매들을 이용한 N-메틸인돌(NMID) 수소화 반응을 수행하였다. NMID 수소화 반응은 50 mL 배치 반응기에서 150℃, 5 MPa의 수소 압력 하에서 3시간 동안 수행하였고, substrate/catalyst 비율은 Pd 0.167 mol%로 고정하였다. 도 8 및 표 2에서 확인할 수 있듯이, NMID의 수소화 반응에서 Pd/HTN(4.73 wt%) 및 Pd/HT(1.57 wt%) 촉매는 물리적 특성으로 인해 Pd/$TiO_2$(1.10 wt%)보다 높은 수소화 활성을 나타낸다. 이러한 수소화 반응성 향상은 계측적 구조와 더 넓은 표면적으로 인한 반응 중 질량 확산의 용이성과 잘 분산된 금속 나노입자의 영향으로 판단된다. Pd 0.333 mol%를 사용하여 6시간 동안 수소화 반응을 진행하였을 때, 반응성의 차이가 더 뚜렷하게 나타난다. Pd/HT 촉매는 6시간 동안 2.90 wt%의 수소를 저장하였지만, Pd/HTN 촉매는 99.9%의 NMID 전환율과 함께 5.70 wt%(최대 5.79 wt%)의 수소를 저장하였다. Pd/HTN 촉매의 우수한 수소화 반응 활성은 HTN의 표면 특성을 통해 설명된다. 루이스 염기점은 H-스필오버(H-spillover) 현상을 촉진하여 수소의 활성화에 기여하는 것으로 보고되었다. 더욱이 루이스 산점과 산소 빈자리와 같은 사이트는 반응물의 강한 흡착을 유발하여 수소화 활성에 영향을 미친다. 상기 실험예 4에서 설명한 바와 같이 HTN 지지체는 산소 빈자리와 루이스 산점/염기점과 같은 다양한 표면 결점을 함유하고 있어 NMID 수소화 반응에서 최대 HSC(5.79 wt%)에 근접한 수소 저장 능력을 보였다.

[0118] **<실험예 5> 옥타하이드로-N-메틸인돌 탈수소화 반응을 통한 수소 재생산**

[0119] 상기 실험예 4의 방법과 같이, Pd/HTN, Pd/HT, Pd/$TiO_2$ 및 Pd/C 촉매들을 이용한 옥타하이드로-N-메틸인돌(8H-NMID) 탈수소화 반응을 수행하였다. 8H-NMID 탈수소화 반응은 50 mL 배치 방식의 반응기 시스템에서 170℃, 상압의 아르곤 압력 하에서 4시간 동안 수행하였고, 기질/촉매(substrate/catalyst) 비율은 Pd 0.167 mol%로 고정하였다. 도 8에서 확인할 수 있듯이, Pd 촉매를 이용한 8H-NMID 탈수소화 반응 결과는 NMID 수소화 반응 결과와 유사한 경향을 나타냈다. Pd/HTN 촉매의 경우 4.14 wt%의 수소를 방출하여 Pd/HT(2.76 wt%), Pd/$TiO_2$(1.94 wt%)에 비해 뛰어난 탈수소화 반응성을 보였다. 특히 사용한 촉매 비율을 늘려 Pd 0.333 mol%로 8시간 동안 반응을 진행할 경우, Pd/HTN* 및 Pd/HT* 촉매 모두 각각 5.46 wt% 및 4.91 wt%로 향상된 수소 재생산 성능을 보였다. Pd 화학종은 8H-NMID의 탈수소화 반응에 대해 지배적인 인자로 입증되어 있어 이러한 탈수소화 성능의 향상은 HTN의 다공성 구조에 의한 높은 표면적과 높은 Pd 분산에 의한 것으로 판단된다. 추가적으로 Pd/HTN과 Pd/HT의 탈수소화 반응성의 차이는 전자 밀도가 낮은 $Pd^{\delta+}$($0<\delta<2$) 화학종이 전자가 풍부한 N 원자 또는 방향족 고리의 흡착에 더 효율적으로 작용했기 때문임을 알 수 있다.

[0121] **<실험예 6> Pd/HTN 나노촉매의 단일 반응기를 이용한 가역적 수소화/탈수소화 반응 및 재활용성 테스트**

[0122] 본 발명에 따른 Pd/HTN 촉매의 가역적 수소화/탈수소화 반응 및 재활용성을 확인하기 위해 단일 반응기를 이용한 가역적 촉매 재사용 테스트를 수행하였으며, 그 결과는 도 9에 나타냈다.

[0123] Pd/HTN 촉매의 단일 반응기를 이용한 가역적 수소화/탈수소화 반응 및 재사용 테스트는 50 mL의 단일 배치 반응기를 이용하여 5회 동안 검증되었다. 수소화 반응은 0.333 mol%의 Pd/HTN 촉매를 이용하여 150℃, 5MPa의 수소 압력 하에 6시간 동안 진행되었고, 탈수소화 반응은 170℃, 상압 Ar을 흘려주며 8시간 동안 진행되었다.

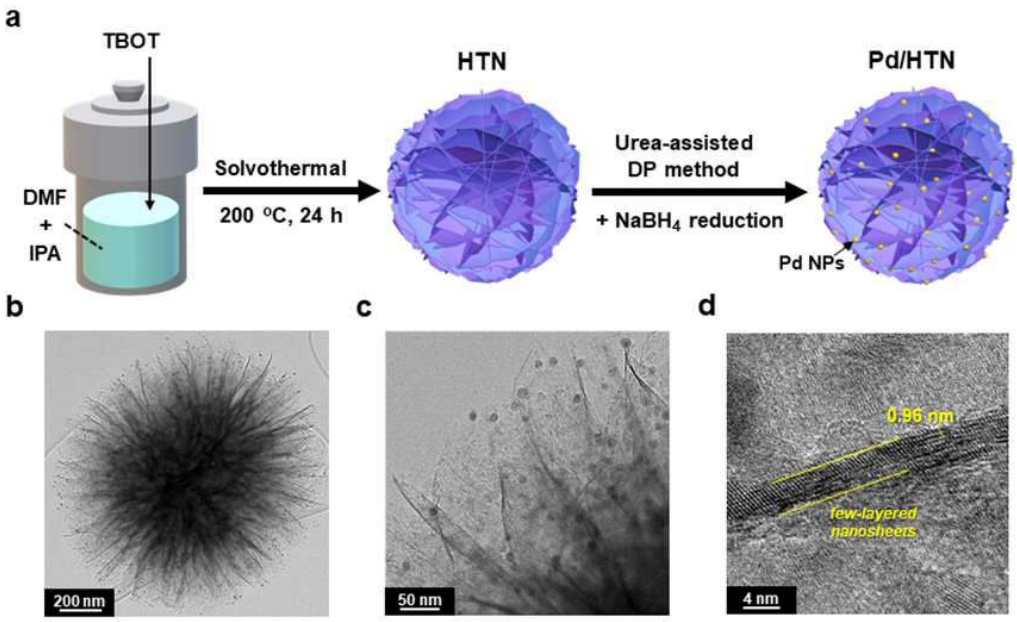
[0124] 도 9를 살펴보면, NMID의 수소화 반응을 통해 5.70 wt%의 수소가 저장되었으며, 생성된 8H-NMID의 탈수소화 반응을 통해 5.16 wt%의 수소가 재생산되었다. 이렇게 수소화 반응과 탈수소화 반응을 모두 진행시킨 것을 1 사이클로 정의하고 5 사이클 동안 특별한 반응성의 저하 없이 촉매 성능이 유지되었다. 이를 통해 NMID 기반 LOHC 시스템에서 단일 반응기를 이용하여 반복적인 수소의 저장/재생산 단계에서 반복적으로 수소를 저장 및 재생산하기 위한 가역적인 수소화/탈수소화 반응에 Pd/HTN 촉매가 우수한 성능을 보임이 입증되었다.

[0126] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

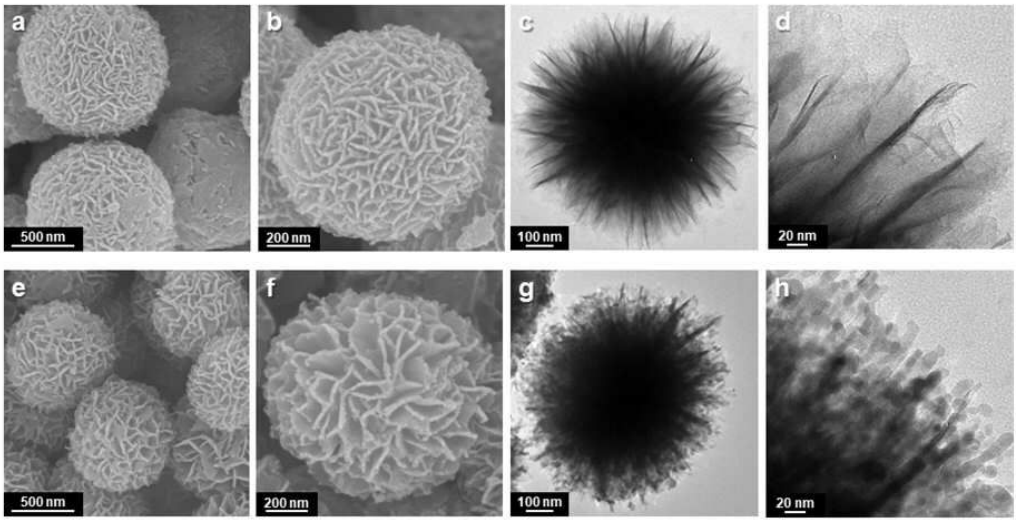
[0127] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

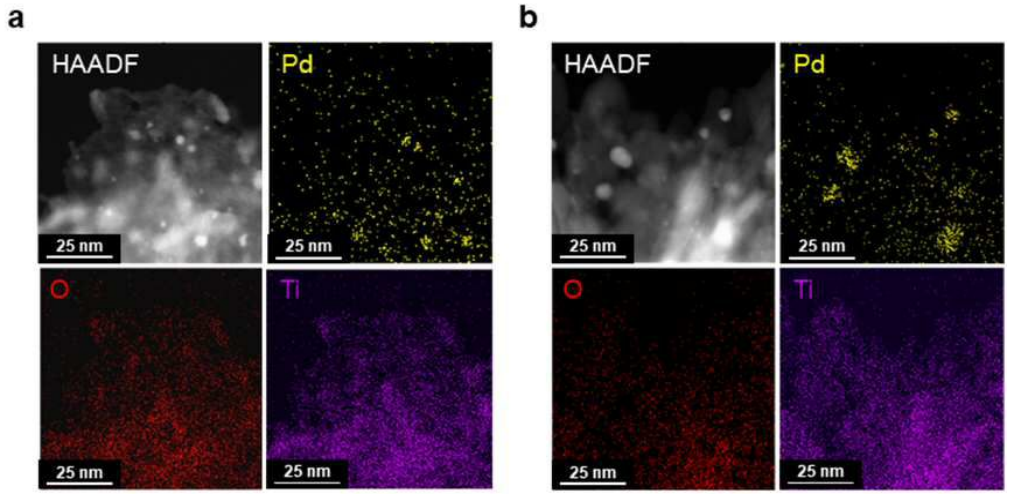
도면1


a
TBOT
DMF
+
IPA
Solvothermal
200 °C, 24 h
HTN
Urea-assisted
DP method
+ NaBH4 reduction
Pd/HTN
Pd NPs
b
200 nm
c
50 nm
d
0.96 nm
few-layered
nanosheets
4 nm

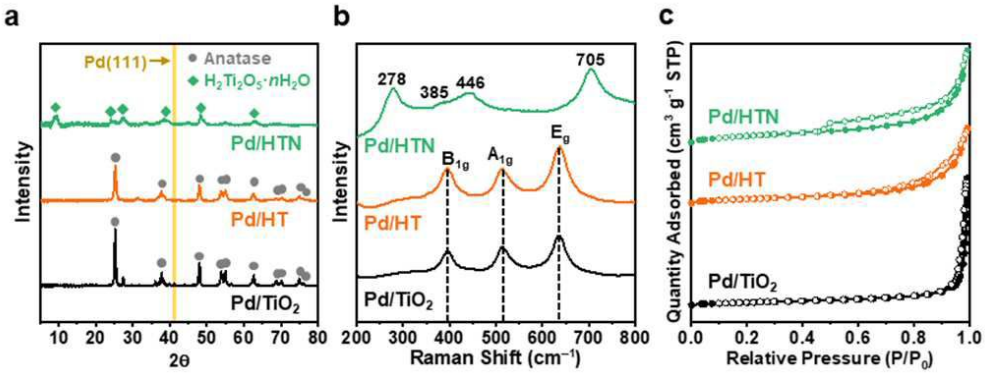
도면2


a
500 nm
b
200 nm
c
100 nm
d
20 nm
e
500 nm
f
200 nm
g
100 nm
h
20 nm

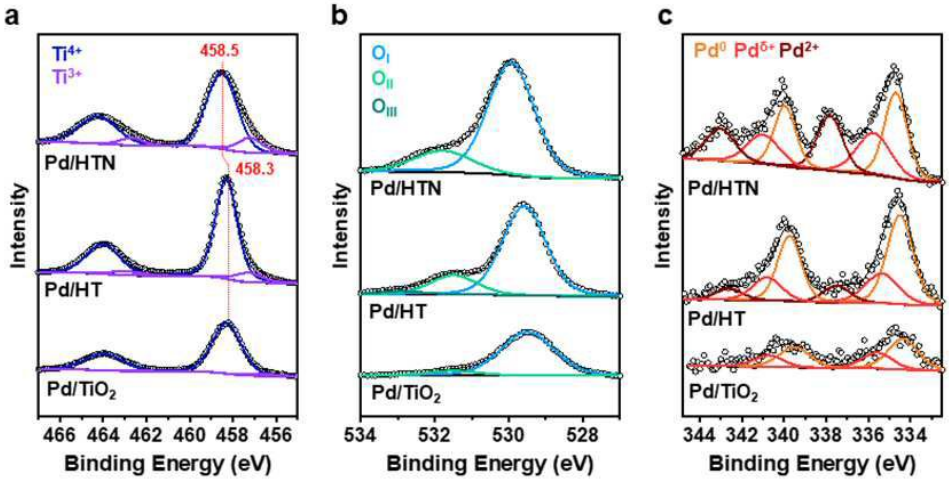
도면3


a
HAADF
Pd
O
Ti
25 nm
b
HAADF
Pd
O
Ti
25 nm

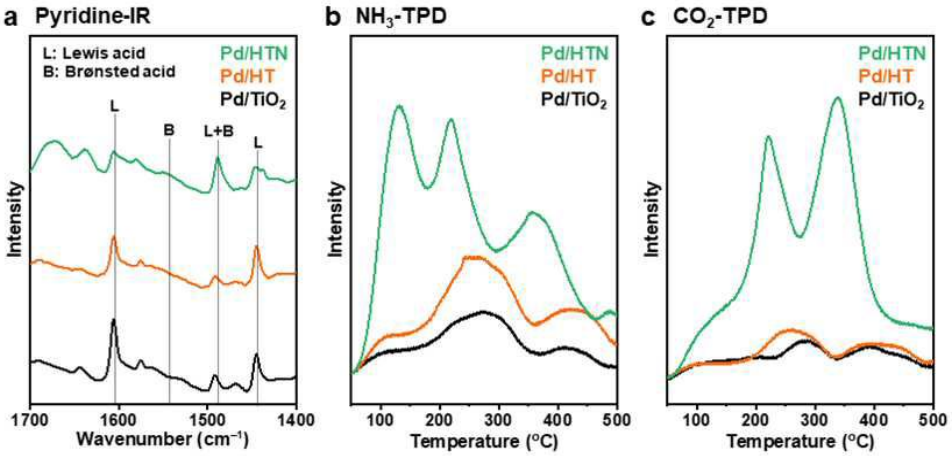
도면4


a
Pd(111)
Anatase
$H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
Intensity
2θ
b
278
385
446
705
$B_{1g}$
$A_{1g}$
$E_g$
Raman Shift ($cm^{-1}$)
c
Quantity Adsorbed ($cm^3$ $g^{-1}$ STP)
Relative Pressure ($P/P_0$)

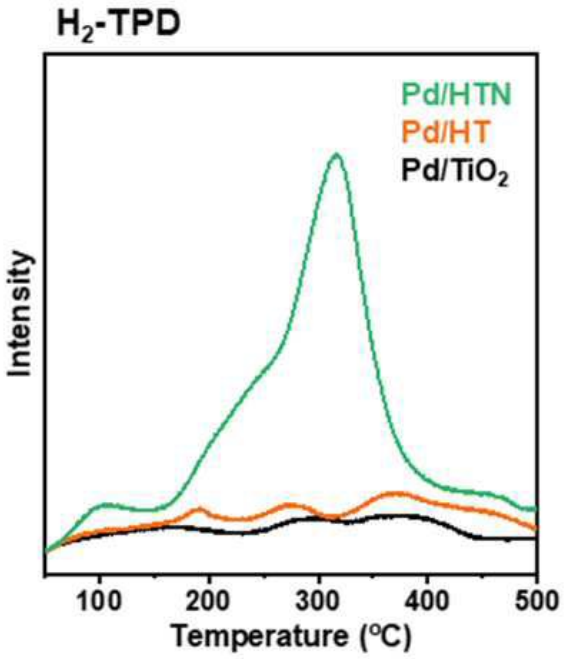
도면5


a
$Ti^{4+}$
$Ti^{3+}$
458.5
458.3
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
Intensity
Binding Energy (eV)
b
$O_I$
$O_{II}$
$O_{III}$
Binding Energy (eV)
c
$Pd^0$ $Pd^{\delta+}$ $Pd^{2+}$
Binding Energy (eV)

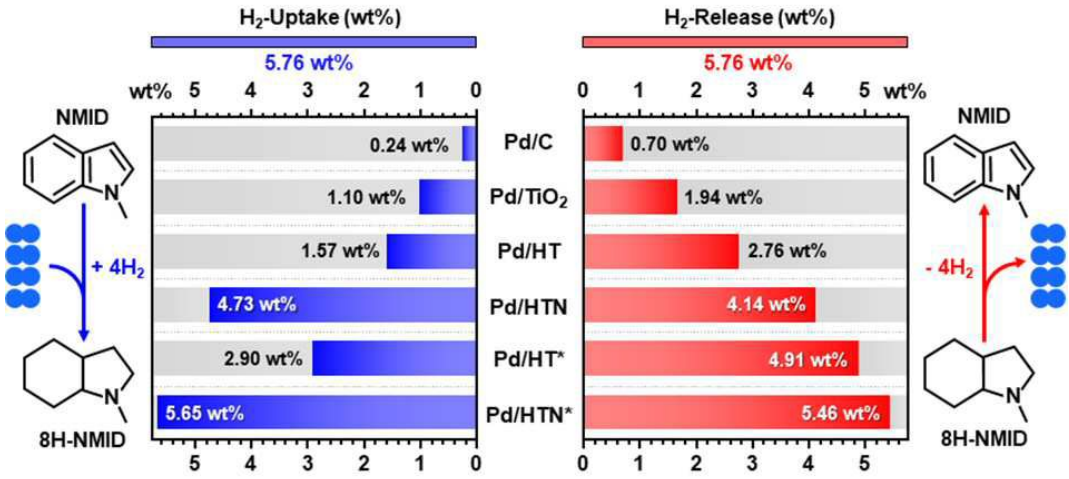
도면6


a Pyridine-IR
L: Lewis acid
B: Brønsted acid
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
L
B
L+B
L
Intensity
1700
1600
1500
1400
Wavenumber (cm-1)
b NH3-TPD
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
Intensity
100
200
300
400
500
Temperature (°C)
c CO2-TPD
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
Intensity
100
200
300
400
500
Temperature (°C)

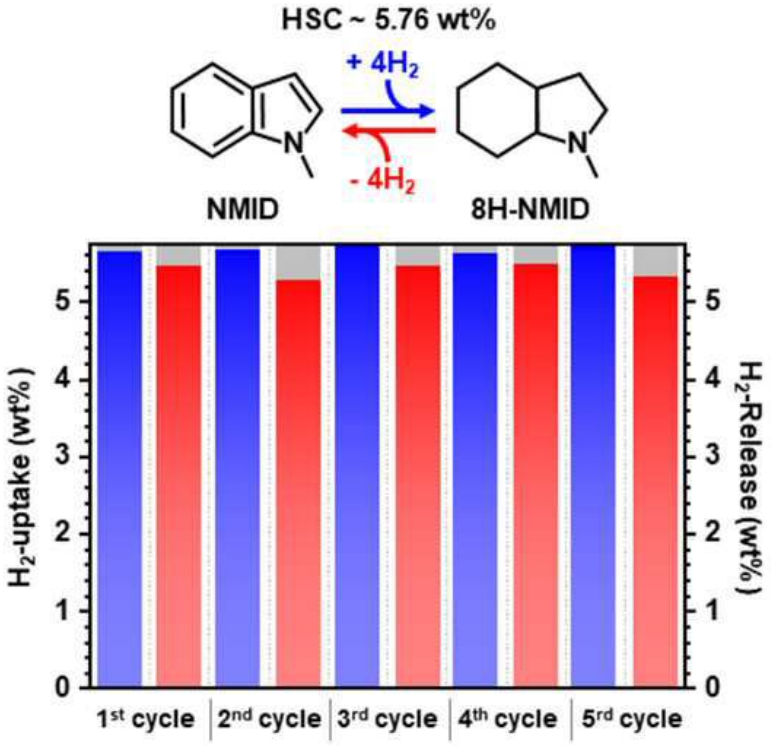
도면7


H2-TPD
Pd/HTN
Pd/HT
Pd/TiO2
Intensity
100
200
300
400
500
Temperature (°C)

도면8


H2-Uptake (wt%)
H2-Release (wt%)
5.76 wt%
5.76 wt%
wt% 5 4 3 2 1 0
0 1 2 3 4 5 wt%
NMID
NMID
+ 4H2
- 4H2
8H-NMID
8H-NMID
0.24 wt%
1.10 wt%
1.57 wt%
4.73 wt%
2.90 wt%
5.65 wt%
Pd/C
Pd/TiO2
Pd/HT
Pd/HTN
Pd/HT*
Pd/HTN*
0.70 wt%
1.94 wt%
2.76 wt%
4.14 wt%
4.91 wt%
5.46 wt%

도면9


HSC ~ 5.76 wt%
+ 4H2
- 4H2
NMID
8H-NMID
H2-uptake (wt%)
H2-Release (wt%)
0 1 2 3 4 5
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
4th cycle
5rd cycle