

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0069839

(43) 공개일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)  
B01J 23/656 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)  
B01J 37/16 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/02 (2013.01)  
B01J 21/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0159038

(22) 출원일자 2021년11월18일

심사청구일자 2021년11월18일

(30) 우선권주장

1020200156286 2020년11월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암  
동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호

김찬훈

서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4, 211호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

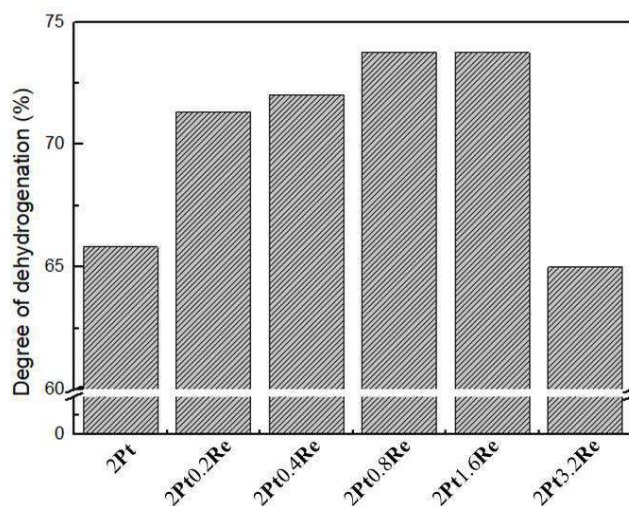
(54) 발명의 명칭 수소 제조용 백금-레늄 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 수소 제조용 백금-레늄 촉매 및 이를 이용하여 수소를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매는 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 레늄;을 포함한다.

본 발명에 따르면, 다공성 담체에 백금과 레늄이 혼재되어 담지됨으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 액상 유기물 수소저장체로부터 효과적으로 수소를 수득할 수 있다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/6567* (2013.01)

*B01J 37/08* (2013.01)

*B01J 37/16* (2013.01)

*C01B 3/40* (2013.01)

(72) 발명자

**장지수**

서울특별시 동대문구 무학로49길 33, 307호

**박태인**

서울특별시 강북구 도봉로61길 22-5, 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1711121698

과제번호

2019M3E6A1064876

부처명

과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

수소에너지혁신기술개발(R&D)

연구과제명

액상유기수소 운반체의 수소화 및 탈수소화 촉매공정 원천기술 개발

기 여 율

1/1

과제수행기관명

고려대학교 산학협력단

연구기간

2020.03.01 ~ 2020.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 담체;

상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및

상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 레늄;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 레늄은 1:0.1-1의 중량비로 담지되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.

#### 청구항 5

(a) 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 및

(b) 상기 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계; 상기 혼합 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상

기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 9

제5항에 있어서,

상기 수소 제조용 촉매는 백금과 레늄이 1:0.1-1의 중량비로 담지된 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 10

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 11

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 300 내지 600℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 12

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 13

제12항에 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 14

제12항에 있어서,

상기 탈수소화 반응은 250 ~ 300℃의 온도에서 2 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 제조용 백금-레늄 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 이러한 관점에서, 수소 에너지는, 단위 질량당 가장 에너지 효율이 높고, 연소 시 유해한 부산물이 없으며, 수

소의 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.

[0005] 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.

[0006] 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/m<sup>3</sup>으로 낮은 수준이다.

[0007] 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.

[0008] 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 순쉬운 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.

[0009] 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 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 백금이 담지된 촉매에 레늄을 조촉매로 추가 도입함으로써 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 백금이 담지된 촉매에 레늄을 조촉매로 추가 도입함으로써 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수소 제조용 촉매를 이용하여 수소를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0014] 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 레늄;을 포함하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.

- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 담체는 활성탄(activated carbon) 또는 산화알루미늄( $Al_2O_3$ )일 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 활성탄은 산화 그래핀, 카본블랙, Vulcan으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 백금과 상기 레늄은 1:0.1-1의 중량비로 담지될 수 있다.
- [0019] 본 발명은 또한, (a) 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 및 (b) 상기 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계; 상기 혼합 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따르면, 상기 수소 제조용 촉매는 백금과 레늄이 1:0.1-1의 중량비로 담지될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행될 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 300 내지 600℃에서 수행될 수 있다.
- [0027] 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.
- [0028] 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), 퍼하이드로-N-에틸카바졸(perhydro-N-ethylcarbazole), 2-[(N-메틸시클로헥실)메틸]피페리딘으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 300℃의 온도에서 2 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0032] 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

- [0033] 본 발명에 따르면, 다공성 담체에 백금과 레늄이 혼재되어 담지됨으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는데, 액상 유기물 수소저장체로부터 효과적으로 수소를 획득할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 5 내지 실시예 8 및 비교예 3 내지 비교예 5에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3, 실시예 9, 실시예 10, 비교예 1, 비교예 6 및 비교예 7에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 455nm 라만 분광(Raman spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 구면 수차보정 주사투과전자현미경(Cs corrected STEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 모노&이중수차보정 투과전자현미경(Double Cs & monochromated -TEM) 이미지에서, 촉매 입자에 대한 백금 및 레늄의 라인 프로파일링(line profiling) 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Pt 4d XPS 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Re 4f XPS 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Pt  $L_{3}$ -edge XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Re  $L_{3}$ -edge XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 수소 제조용 촉매와, 종래 보고된 촉매의 탈수소화도를 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 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.
- [0037] 본 발명에서는 백금이 담지된 촉매에 레늄을 조촉매로 추가 도입함으로써 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0039] 이를 위해 먼저 본 발명은 다공성 담체; 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금; 및 상기 세공에 상기 백금과 혼재되어 담지되는 레늄;을 포함하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.
- [0040] 이때, 상기 다공성 담체는 표면에 다수의 세공을 구비한 다공성 부재로서, 백금 및 레늄을 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 백금 및 레늄이 혼재되어 담지될 수 있는 크기이면 족하다.
- [0041] 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. 또한, 상기 산화알루미늄은  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha$ - phase를 갖는 것이 바람직하며,  $\gamma$ -phase를 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0042] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 백금과 상기 레늄은 1:0.1-1의 중량비로 담지되는 것이 바람직하다. 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 담지되는 백금과 레늄의 중량비가 상기 범위를 벗어나게 되면, 본 발명에 따른 촉매의 활성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 백금과 상기 레늄이 상기 중량비 범위로 혼재되어 다공성 담체에 담지될 경우, 백금과 레늄의 상호작용에 의해 저온에서도 탈수소화 활성이

현저하게 향상되는바, 수소 제조에 유용하게 활용될 수 있다.

[0043] 또한, 상기 백금-레늄은 상기 다공성 담체 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.

[0045] 이하에서는 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법에 대해 설명한다. 여기서 수소 제조용 촉매에 관한 내용은 상술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.

[0046] 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법은 (a) 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 및 (b) 상기 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함한다.

[0047] 본 발명에 따른 상기 수소 제조용 촉매를 제조하기 위해서는, 먼저 (a) 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액을 담지한다. 이때, 다공성 담체는 기공 내에 잔존하는 물분자를 제거하여 담체의 기공 내부로 백금과 레늄이 담지되는 효율을 높이기 위해, 100 내지 150℃의 온도에서 건조된 것을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 백금 전구체 용액과 상기 레늄 전구체 용액 담지 시 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액을 혼합하여 동시에 담지하거나, 레늄 전구체 용액을 담지한 후 백금 전구체 용액을 담지하거나, 백금 전구체 용액을 담지한 후 레늄 전구체 용액을 담지할 수 있다.

[0048] 이를 위해, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계; 상기 혼합 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계;를 포함할 수 있다. 이때, 상기 건조는 100 내지 150℃의 온도 범위에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 소성은 200 내지 400℃의 온도 범위에서 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다. 이때, 상기 건조는 100 내지 150℃의 온도 범위에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 소성은 200 내지 400℃의 온도 범위에서 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 상기 (a) 단계는, 상기 다공성 담체의 세공에 레늄 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 건조시키는 단계; 상기 건조된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다. 이때, 상기 건조는 100 내지 150℃의 온도 범위에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 소성은 200 내지 400℃의 온도 범위에서 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 상기 (a) 단계를 통해 상기 다공성 담체에 담지되는 백금과 레늄은 1:0.1-1의 중량비로 담지되는 것이 바람직하다. 또한, 담지되는 상기 백금과 레늄의 합은 상기 다공성 담체 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 담지되는 백금과 레늄의 중량비가 상기 범위를 벗어나게 되면, 본 발명에 따른 촉매의 활성이 저하될 수 있다.

[0052] 또한, 상기 (a) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행될 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우, 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다. 여기서, 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. 또한, 상기 산화알루미늄은  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha$ - phase를 갖는 것이 바람직하며,  $\gamma$ -phase를 갖는 것이 더욱 바람직할 수 있다. 또한, 상기 백금 전구체 용액은 백금 염화물 군 및 백금 질산화물 염을 지칭하며, 백금을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 platinum chloride, potassium hexachloroplatinate, chloroplatinic acid 및 tetraammineplatinum nitrate로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 레늄 전구체 용액은 레늄 염화물 군, 레늄 수산화물 및 레늄 암모늄염을 지칭하며, 레늄을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 perrhenic acid, ammonium perrhenate 및 rhenium chloride 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0053] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 상기 백금 전구체 용액과 레늄 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 수소와 질소의 혼합가스를 이용하여 환원시키며, 구체적으로는 5~20% 부피비의  $H_2/N_2$  기체 분위기 하, 300 내지 600

℃에서 30분 내지 3시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 환원 단계를 거쳐 최종적으로 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매가 제조된다.

[0055] 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.

[0056] 이때, 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 있으며, 바람직하게는 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-Dibenzyltoluene)일 수 있다.

[0057] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 300℃의 온도에서 2 내지 4시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0059] [실시예]

[0060] 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.

[0062] **실시예 1. 백금 담지 후 레늄을 담지한 2Pt0.2Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조**

[0063] (1) 백금 및 레늄 전구체 용액 제조

[0064] 5 ml 바이알에 증류수 0.399 ml, tetraammineplatinum nitrate 0.0397g 을 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하여 백금 전구체 용액을 제조하였고, 5 ml 바이알에 증류수 0.399 ml, perrhenic acid solution 1.606  $\mu$ l을 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하여 레늄 전구체 용액을 제조하였다.

[0065] (2)  $\gamma$  상 알루미나 제조

[0066] Boehmite(AlOOH) 1 내지 20 g을 공기 분위기하에서 600 ℃, 4시간 동안 소성시켜  $\gamma$  상 알루미나를 제조하였다.

[0067] (3) 백금이 담지된  $\gamma$  상 알루미나 제조

[0068] 상기 백금 전구체 용액을 상기 알루미나 1g에 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 담지하였다. 이후 120℃에서 12시간 동안 건조 후 소성로에서 공기 분위기하에 300℃, 2시간 동안 열처리하였다.

[0069] (4) 레늄이 조촉매로 첨가된 2Pt0.2Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조

[0070] 상기 백금이 담지된  $\gamma$  상 알루미나에 상기 레늄 전구체 용액을 초기 젖음 담지법으로 담지하였다. 이후 120℃에서 12시간 동안 건조 후 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 기체 분위기 하, 450℃에서 1시간 동안 환원시켜, 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매(2Pt0.2Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다. 상기 촉매는 진공 분위기하에서 보관하였다.

[0072] **실시예 2. 백금 담지 후 레늄을 담지한 2Pt0.4Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조**

[0073] perrhenic acid solution 3.211  $\mu$ l을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매(2Pt0.4Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.

- [0075] 실시예 3. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $2Pt0.8Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0076] perrhenic acid solution  $6.422 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $2Pt0.8Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0078] 실시예 4. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $2Pt1.6Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0079] perrhenic acid solution  $12.844 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $2Pt1.6Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0081] 실시예 5. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $4.8Pt0.5Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0082] tetraammineplatinum nitrate  $0.0897 g$ 을 사용하고, perrhenic acid solution  $3.848 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $4.8Pt0.5Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0084] 실시예 6. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $4.2Pt1.0Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0085] tetraammineplatinum nitrate  $0.0801 g$ 을 사용하고, perrhenic acid solution  $7.733 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $4.2Pt1.0Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0087] 실시예 7. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $3.6Pt1.8Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0088] tetraammineplatinum nitrate  $0.0672 g$ 을 사용하고, perrhenic acid solution  $12.968 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $3.6Pt1.8Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0090] 실시예 8. 백금 담지 후 레늄을 담지한  $2.7Pt2.7Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0091] tetraammineplatinum nitrate  $0.0508 g$ 을 사용하고, perrhenic acid solution  $19.603 \mu l$ 을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $2.7Pt2.7Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.
- [0093] 실시예 9. 백금과 레늄을 동시에 담지한  $co-2Pt0.8Re/Al_2O_3$  촉매의 제조
- [0094]  $5 ml$  바이알에 증류수  $0.399 ml$ , tetraammineplatinum nitrate 대신에 chloroplatinic acid  $0.0510 g$  그리고 perrhenic acid  $6.422 \mu l$ 를 함께 섞은 후 초음파 분산기를 이용하여 10분간 교반하여 백금-레늄 전구체 용액을 제조하였고,
- [0095] 상기 백금-레늄 전구체 용액을 상기 알루미나  $1g$ 에 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 담지하였다. 이후  $120^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조 후 소성로에서 공기 분위기하에  $300^\circ C$ , 2시간 동안 열처리 한 후,  $10\% H_2/N_2$  기체 분위기 하,  $450^\circ C$ 에서 1시간 동안 환원시켜, 본 발명에 따른 수소 제조용 백금-레늄 촉매( $co-2Pt0.8Re/Al_2O_3$ )를 제조하였다.

- [0097] 실시예 10. 레늄 담지 후 백금을 담지한 0.8Re-cal-2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0098] 상기 실시예 1의 (3)과 (4)의 공정 순서를 바꾸어서, 레늄이 담지된 γ 상 알루미나를 제조한 후, 텅스텐 전구체 용액을 초기 젖음법으로 담지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 레늄 담지 후 백금을 담지한 수소 제조용 레늄-백금 촉매(0.8Re-cal-2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0100] 비교예 1. 2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0101] 레늄 전구체 용액을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 레늄이 담지되지 않은 수소 제조용 백금 촉매(2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0103] 비교예 2. 백금 담지 후 레늄을 담지한 2Pt3.2Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0104] perrhenic acid solution 25.689 μl을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 수소 제조용 백금-레늄 촉매(2Pt3.2Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0106] 비교예 3. 5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0107] tetraammineplatinum nitrate 0.0992 g을 사용하되, 레늄 전구체 용액을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 레늄이 담지되지 않은 수소 제조용 백금 촉매(5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0109] 비교예 4. 백금 담지 후 레늄을 담지한 1.8Pt3.4Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0110] tetraammineplatinum nitrate 0.0341 g을 사용하고, perrhenic acid solution 26.341 μl을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 수소 제조용 백금-레늄 촉매(1.8Pt3.4Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0112] 비교예 5. 백금 담지 후 레늄을 담지한 1.4Pt3.8Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0113] tetraammineplatinum nitrate 0.0257 g을 사용하고, perrhenic acid solution 29.750 μl을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 수소 제조용 백금-레늄 촉매(1.4Pt3.8Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0115] 비교예 6. 레늄 담지 후 백금을 담지하되, 레늄 담지 시 열처리 공정을 수행하지 않은 0.8Re-dry-2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0116] tetraammineplatinum nitrate 0.0397 g을 사용하고, perrhenic acid solution 6.422 μl을 사용하되, 실시예 1의 (3)의 300℃, 2시간 동안 열처리하는 공정을 수행하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 수소 제조용 레늄-백금 촉매(0.8Re-dry-2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.
- [0118] 비교예 7. 1Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조
- [0119] 백금 전구체 용액을 사용하지 않고, 레늄 전구체 용액 perrhenic acid solution 8.028 μl을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 백금이 담지되지 않은 수소 제조용 레늄 촉매(1Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하였다.

[0121] 실험예 1. 백금과 레늄의 담지 비율에 따른 촉매의 탈수소화 능력 측정

[0122] (1) 백금과 레늄의 담지 비율에 따른 촉매 성능 확인을 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다.

[0123] 구체적으로, 100 ml 3-neck flask에 반응물인 perhydro-dibenzyltoluene을 5 g 충전하고, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 촉매 각각을 반응물 대비 활성금속의 비율이 0.10% 몰 비율이 되도록 충전하였다. 반응장비 내부는 100 sccm 초고순도 질소를 이용해 10분간 퍼징(purging) 과정을 진행하였다. 반응 온도를 270℃에 맞추기 위해 30분 동안 700 rpm으로 교반하며 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달한 뒤 3시간30분 동안 유지하며 탈수소화 반응을 진행하였다. 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 양은 2개의 냉각기를 거쳐 25℃로 냉각된 후 mass flow meter를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 반응 종료 후, 반응기는 자연냉각 방식을 이용하여 상온까지 냉각하였다. mass flow meter로 기록된 수소의 부피는 반테르발스 방정식을 이용하여 몰 수로 정량화하였으며, perhydro-dibenzyltoluene이 생성 가능한 수소의 총량에 대조하여 탈수소화도 수치를 계산하였고, 그 결과를 하기 도 1 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0124]

|          | Pt wt. % | Re wt. % | 탈수소화도(%) |
|----------|----------|----------|----------|
| 2Pt      | 2.4      | -        | 65.82    |
| 2Pt0.2Re | 2.3      | 0.26     | 71.33    |
| 2Pt0.4Re | 2.4      | 0.59     | 72.03    |
| 2Pt0.8Re | 2.3      | 1.10     | 73.75    |
| 2Pt1.6Re | 2.2      | 2.23     | 73.74    |
| 2Pt3.2Re | 2.2      | 4.23     | 65.0     |

[0125] 상기 표 1 및 하기 도 1에 나타난 바와 같이, 다공성 담체에 백금과 레늄을 1:0.1 내지 1:0.8의 중량비로 담지할 경우(실시예 1 내지 실시예 4), 레늄이 담지되지 않거나(비교예 1), 레늄이 담지되더라도 상기 함량 범위를 벗어날 경우(비교예 2) 대비 촉매의 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인하였으며, 그 중에서도 실시예 3 즉 백금과 레늄이 1:0.4의 중량비로 담지될 경우 촉매의 탈수소화도가 가장 우수함을 확인하였다. 상기 결과를 통해, 본 발명에 따라 다공성 담체에 백금과 레늄이 1:0.1 내지 1:0.8의 중량비로 담지된 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매는 다른 촉매들 대비 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

[0127] (2) 다음으로, 담지되는 금속의 중량을 약5 wt%로 고정하고, 백금과 레늄의 담지 비율에 따른 촉매 성능 확인을 위해, 상기 실시예 5 내지 실시예 8 및 비교예 3 내지 비교예 5에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다.

[0128] 구체적으로, 100 ml 3-neck flask에 반응물인 perhydro-dibenzyltoluene을 5 g 충전하고, 상기 실시예 5 내지 실시예 8 및 비교예 3 내지 비교예 5에 따른 촉매 각각을 반응물 대비 활성금속의 비율이 0.10% 몰 비율이 되도록 충전하였다. 반응장비 내부는 100 sccm 초고순도 질소를 이용해 10분간 퍼징(purging) 과정을 진행하였다. 반응 온도를 270℃에 맞추기 위해 30분 동안 700 rpm으로 교반하며 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달한 뒤 3시간30분 동안 유지하며 탈수소화 반응을 진행하였다. 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 양은 2개의 냉각기를 거쳐 25℃로 냉각된 후 mass flow meter를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 반응 종료 후, 반응기는 자연냉각 방식을 이용하여 상온까지 냉각하였다. mass flow meter로 기록된 수소의 부피는 반테르발스 방정식을 이용하여 몰 수로 정량화하였으며, perhydro-dibenzyltoluene이 생성 가능한 수소의 총량에 대조하여 탈수소화도 수치를 계산하였고, 그 결과를 하기 도 2 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0129]

|            | Pt wt. % | Re wt. % | 탈수소화도(%) |
|------------|----------|----------|----------|
| 5Pt        | 5.3      | -        | 60.4     |
| 4.8Pt0.5Re | 4.8      | 0.5      | 68.2     |
| 4.2Pt1.0Re | 4.2      | 1.0      | 74.4     |
| 3.6Pt1.8Re | 3.6      | 1.8      | 69.5     |
| 2.7Pt2.7Re | 2.7      | 2.7      | 65.0     |

|            |     |     |      |
|------------|-----|-----|------|
| 1.8Pt3.4Re | 1.8 | 3.4 | 46.8 |
| 1.4Pt3.8Re | 1.4 | 3.8 | 31.3 |

[0130] 상기 표 2 및 하기 도 2에 나타난 바와 같이, 다공성 담체에 백금과 레늄을 약 1:0.1 내지 1:1의 중량비로 담지할 경우(실시에 5 내지 실시예 8), 레늄이 담지되지 않거나(비교예 3), 레늄이 담지되더라도 상기 함량 범위를 벗어날 경우(비교예 4, 5) 대비 촉매의 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인하였으며, 그 중에서도 실시예 6에 따른 촉매의 탈수소화도가 가장 우수함을 확인하였다. 상기 결과를 통해, 본 발명에 따라 다공성 담체에 백금과 레늄이 약 1:0.1 내지 1:1의 중량비로 담지된 실시예 5 내지 실시예 8의 촉매는 다른 촉매들 대비 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

## [0132] 실험예 2. 백금과 레늄의 담지 순서 및 소성 공정 여부에 따른 촉매의 탈수소화 능력 측정

[0133] 백금과 레늄의 담지 순서 및 담지 시 소성 공정 여부에 따른 촉매 성능 확인을 위해, 상기 실시예 3, 실시예 9, 실시예 10, 비교예 1, 비교예 6 및 비교예 7에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다. 측정은 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 진행하였으며, 측정 결과는 하기 표 3 및 도 3에 나타내었다.

표 3

[0134]

|               | Pt wt. % | Re wt. % | 탈수소화도(%) |
|---------------|----------|----------|----------|
| 2Pt           | 2.4      | -        | 65.82    |
| co-2Pt0.8Re   | 2        | 0.8      | 66.96    |
| 0.8Re-cal-2Pt | 2        | 0.8      | 72.90    |
| 0.8Re-dry-2Pt | 2        | 0.8      | 22.13    |
| 2Pt-cal-0.8Re | 2        | 0.8      | 73.75    |
| 1Re           | -        | 1        | 1.82     |

[0135] 상기 표 3 및 하기 도 3에 나타난 바와 같이, 촉매 제조 시 담지 순서와 무관하게 백금과 레늄이 담지될 경우 탈수소화 능력이 백금만 담지되거나 레늄만 담지된 촉매 대비 탈수소화 능력이 현저하게 향상되었으나, 담지 시 소성 공정을 수행하지 않은 촉매의 경우(비교예 6), 다른 촉매들 대비 탈수소화 능력이 현저하게 저하됨을 확인하였다.

## [0137] 실험예 3. 라만 스펙트럼 측정

[0138] 상기 합성된 백금-레늄 촉매의 표면에 존재하는 레늄의 상을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 455 nm 라만 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0139] 도 4의 결과와 같이, 레늄의 양이 증가함에 따라  $\nu$  (Re=O) Peak가 증가하는 것으로 나타났는바, 백금-레늄 촉매에 존재하는 레늄은  $\text{ReO}_x$  monomer 종이 주류 종임을 알 수 있었으며, 또한 Stretching  $\nu$  (Re-O-Re)에 관한 peak영역( $400\text{--}800\text{cm}^{-1}$ )에서 일정하다가 실시예 3 내지 실시예 4 및 비교예 2 에서 소폭 증가하는 것으로 나타났는바, 이는  $\text{ReO}_x$  cluster의 형성에 의한 것으로 판단된다. 상기 실험예 1의 탈수소화도 실험 결과에서 레늄이 소량 첨가된 실시예 1 내지 실시예 2에서부터 촉매의 활성 증진이 일어났음을 고려해볼 때, 촉매의 활성 증진은  $\text{ReO}_x$  cluster가 형성되기 이전부터 발생한 것으로 볼 수 있고, 따라서,  $\text{ReO}_x$  cluster 보다는  $\text{ReO}_x$  monomer 형성이 촉매의 활성 증진에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

## [0141] 실험예 4. STEM 이미지 측정

[0142] 합성된 촉매 표면의 금속의 크기 및 백금과 레늄의 위치를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 표면을 주사투과전자현미경(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)을 이용하여 촬영하였으며, 그 결과를 하기 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0143] 도 5에 나타난 바와 같이, 모든 촉매에서 일반적으로 관찰되는 속 입자는 백금으로 파악되었으며, 대부분 그 크기가 비슷한 것으로 나타났다. 또한, 레늄이 첨가되지 않은 비교예 1의 촉매에서는 관찰되지 않은  $\text{ReO}_x$  monomer 종이 레늄 첨가량이 증가할 수록(실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 2) 증가하는 것으로 나타났으며, 레늄의 첨가량이 가장 많은 비교예 2의 촉매에서는 cluster를 형성한  $\text{ReO}_x$ 를 확인할 수 있었고, 이러한 결과는 라만 스펙트럼 분석 결과와 동일한 양상을 보이는 것으로 나타났다. 또한, 도 6의 결과를 통해, 본 발명의 촉매는 1 내지 2 nm 사이의 백금 입자 주변으로 레늄이 감싸고 있는 구조를 가짐을 확인하였다.

#### [0145] 실험예 5. XPS 분석

[0146] 백금 및 레늄의 표면 전자구조의 변화를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Pt 4d 및 Re 4f 영역의 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 7, 도 8, 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다.

표 4

|          | Binding Energy(eV)                |                                   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|          | Pt <sup>0</sup> 4d <sub>5/2</sub> | Pt <sup>0</sup> 4d <sub>3/2</sub> |
| 2Pt      | 314.6                             | 331.2                             |
| 2Pt0.2Re | 314.55                            | 331.19                            |
| 2Pt0.4Re | 314.52                            | 331.18                            |
| 2Pt0.8Re | 314.49                            | 331.17                            |
| 2Pt1.6Re | 314.49                            | 331.17                            |
| 2Pt3.2Re | 314.58                            | 331.2                             |

표 5

|          | Binding Energy(eV)                 |                                    |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|
|          | Re <sup>+7</sup> 4f <sub>7/2</sub> | Re <sup>+7</sup> 4f <sub>5/2</sub> |
| 2Pt      | -                                  | -                                  |
| 2Pt0.2Re | 47.49                              | 48.37                              |
| 2Pt0.4Re | 47.49                              | 48.46                              |
| 2Pt0.8Re | 47.50                              | 48.52                              |
| 2Pt1.6Re | 47.51                              | 48.61                              |
| 2Pt3.2Re | 47.52                              | 48.66                              |

[0149] 상기 표 4, 하기 도 7의 결과를 통해, Pt<sup>0</sup> 4d<sub>5/2</sub>, Pt<sup>0</sup> 4d<sub>3/2</sub>에 대한 binding energycenter value가 레늄의 첨가로 비교예 1에서부터 실시예 1 내지 실시예 4 까지 점차 감소하다가 비교예 2에서 증가함을 확인한바, 백금이 electron donating에 의해 전자가 풍부해져 low binding energy 방향으로 shift가 발생하다가 비교예 2에서 다시 전자를 잃어 high binding energy로 shift됨을 확인하였다. 또한, 상기 표 5, 하기 도 8의 결과를 통해, Re<sup>+7</sup> 4d<sub>7/2</sub>, Re<sup>+7</sup> 4d<sub>5/2</sub>에 대한 binding energycenter value가 레늄의 첨가로 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 2까지 증가함을 확인하였는바, 레늄에서 electron donating이 발생하여 전자를 잃어 high binding energy로 shift됨을 확인하였다.

[0150] 상기 결과들을 통해, 본 발명에 따라 레늄이 조촉매로 사용될 경우, 레늄으로부터 백금으로의 전자 공여가 나타나며, 이로 인해 백금 표면의 전자가 풍부한 상태가 되어 반응성이 증가하게 되고, 결과적으로 촉매의 활성이 증진된다는 점을 확인할 수 있었다.

#### [0152] 실험예 6. XANES 분석

[0153] 추가적으로 백금 및 레늄의 표면 전자구조의 변화를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1

내지 비교예 2에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 Pt  $L_3$  및 Re  $L_3$  영역의 X-ray absorption fine structure(XAFS)를 측정하였다. XAFS 데이터의 X-ray absorption near edge structure(XANES) 영역을 분석하였으며, 그 결과를 하기 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0154] 도 9를 통해, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4에서 레늄의 양이 증가함에 따라 Pt  $L_3$ -edge의 rising edge는 low binding energy 방향으로 shift하고, 비교예 2 에서 high binding energy 방향으로 shift가 발생함을 확인한바, 상기 XPS의 결과와 동일하게 백금이 전자를 얻어 전자적으로 풍부해 지는 것을 확인할 수 있었으며, 도 10을 통해, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 2에서 레늄의 양이 증가함에 따라 Re  $L_3$ -edge의 rising edge는 high binding energy 방향으로 shift가 발생함을 확인한바, 상기 XPS의 결과와 동일하게 레늄에서 백금으로 전자가 이동하는 것을 확인하였다.

[0155] 따라서, 상기 결과들을 통해 상기 실험예 5의 결과와 동일하게, 본 발명에 따라 레늄이 조촉매로 사용될 경우, 레늄으로부터 백금으로의 전자 공여가 나타나며, 이로 인해 백금 표면의 전자가 풍부한 상태가 되어 반응성이 증가하게 되고, 결과적으로 촉매의 활성이 증진된다는 점을 확인할 수 있었다.

#### [0157] 실험예 7. 종래 촉매와의 탈수소화도 비교

[0158] 종래 보고된 촉매와의 성능 비교를 위해, 상기 실시예 6에 따라 제조된 수소 제조용 촉매와, 종래 보고된 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다. 측정은 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 진행하였으며, 측정 결과는 하기 표 6 및 도 11에 나타내었다.

표 6

[0159]

| 촉매                                                        | 탈수소화도(%) |
|-----------------------------------------------------------|----------|
| 4.2Pt1.0Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 74.4     |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 wt.%) <sup>[1]</sup> | 44       |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 wt.%) <sup>[2]</sup> | 40       |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5 wt.%)              | 51       |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5 wt.%)              | 57       |
| Pt/C (5 wt.%) <sup>[2]</sup>                              | 55       |
| Pt/C (5 wt.%)                                             | 57       |
| Pt/SiO <sub>2</sub> (5 wt.%)                              | 52       |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5 wt.%)              | 8        |
| Pd/C (5 wt.%)                                             | 16       |

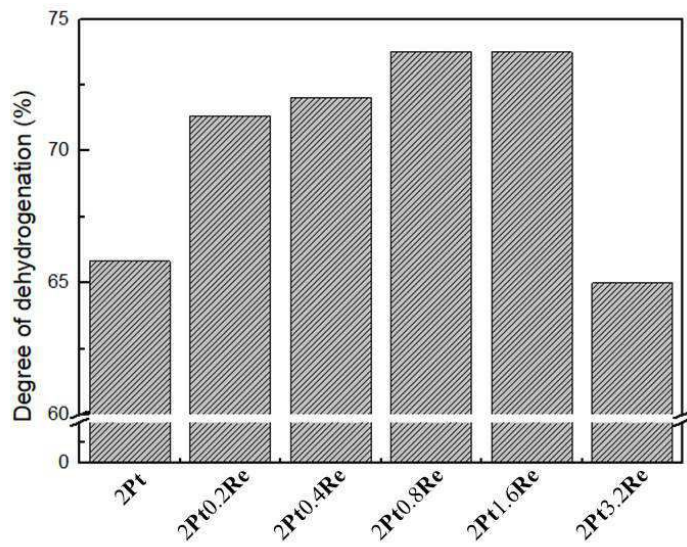
[0160] [1] L. Shi et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11) (2019) 5345 ; Reaction conditions: 0.03 mol LOHC, 0.3 mol.% catalyst (Metal/Reactant ratio), 3.5h., [2] N. Bruckner et al., *ChemSusChem*, 7 (2014) 229 ; Reaction conditions: 0.1 mol LOHC, 0.15 mol.% catalyst (Metal/Reactant ratio), 3.5h.

[0161] 상기 표 6 및 하기 도 11에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 알루미늄나 담체에 백금과 레늄을 4.2:1의 중량비로 담지한 촉매(실시예 6)의 경우 종래에 보고된 촉매들 대비 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인하였는바, 이를 통해, 본 발명에 따른 촉매가 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

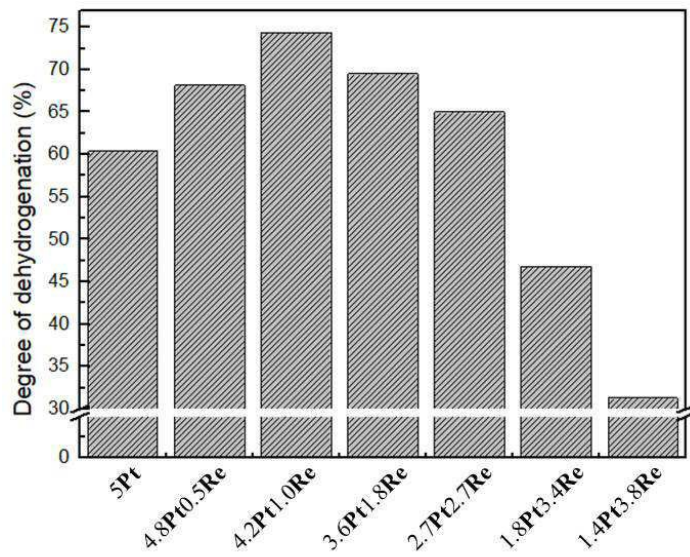
[0163] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

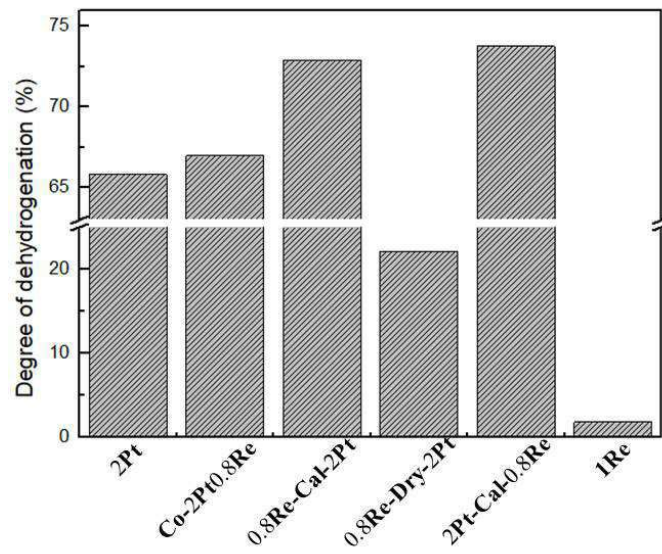
도면1



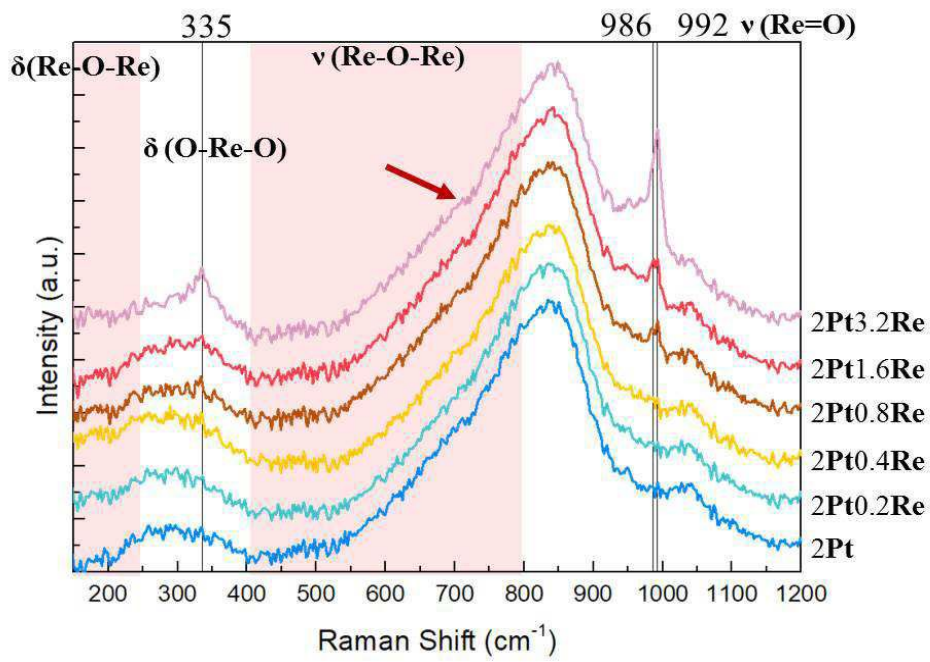
도면2



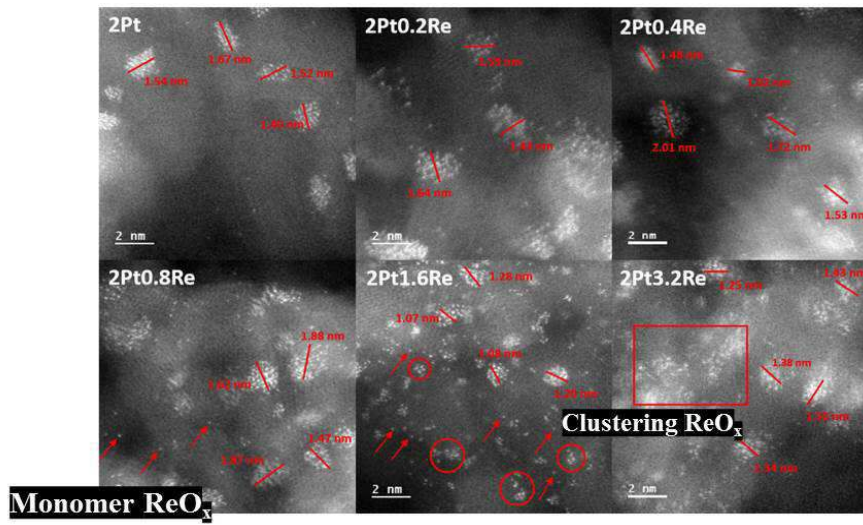
도면3



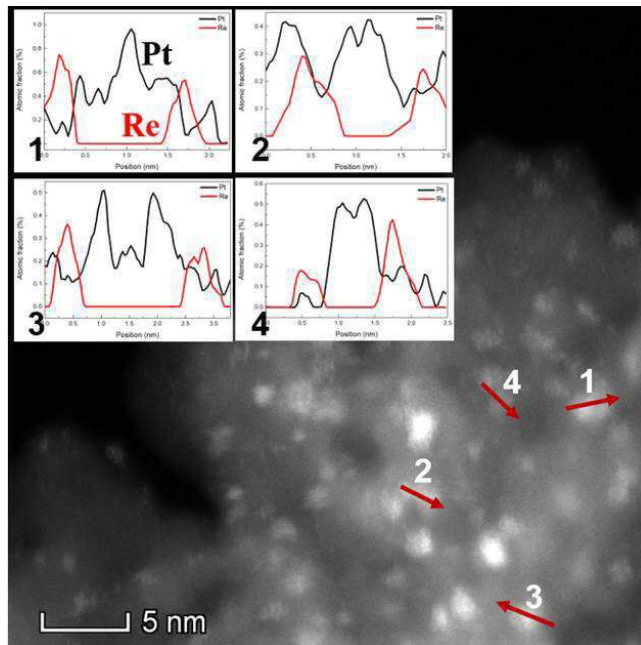
도면4



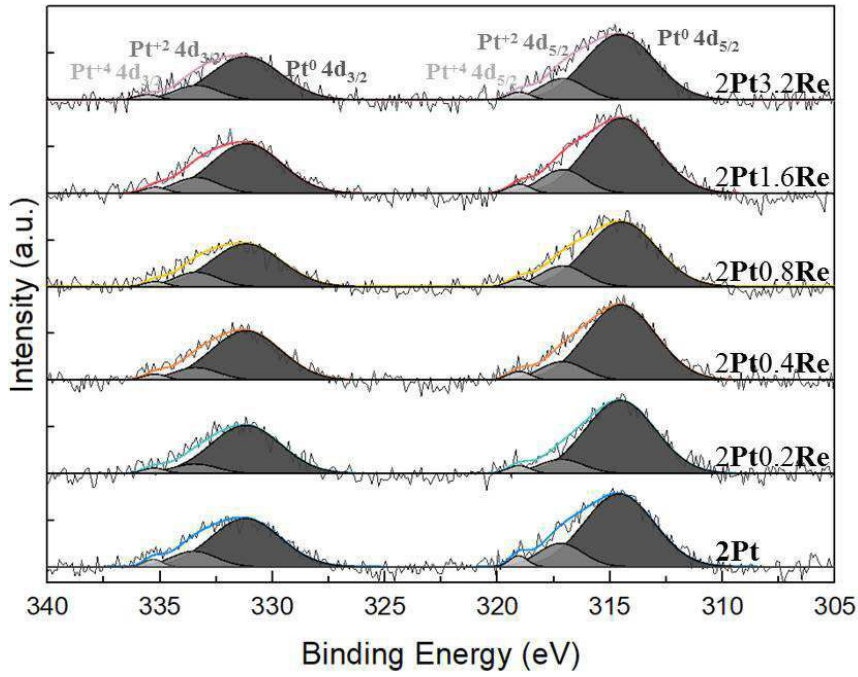
도면5



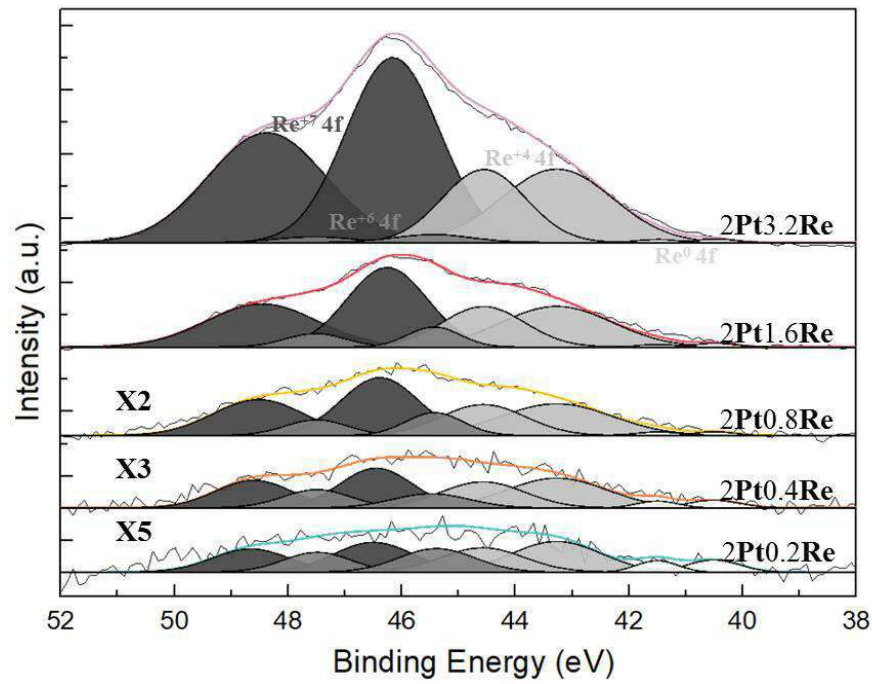
도면6



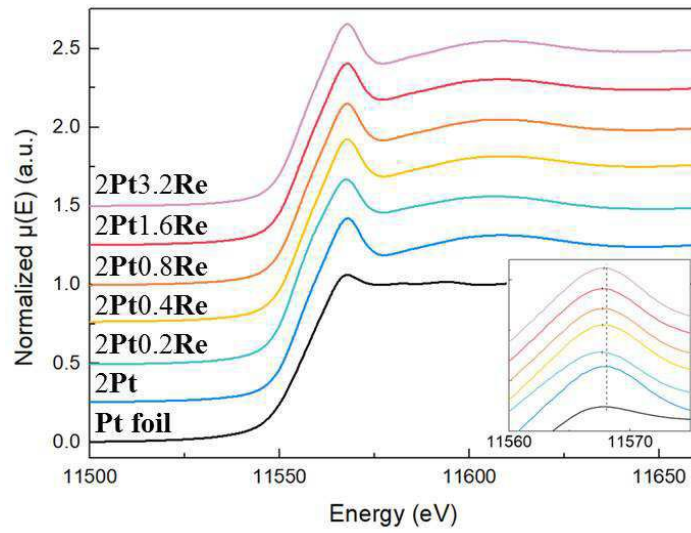
도면7



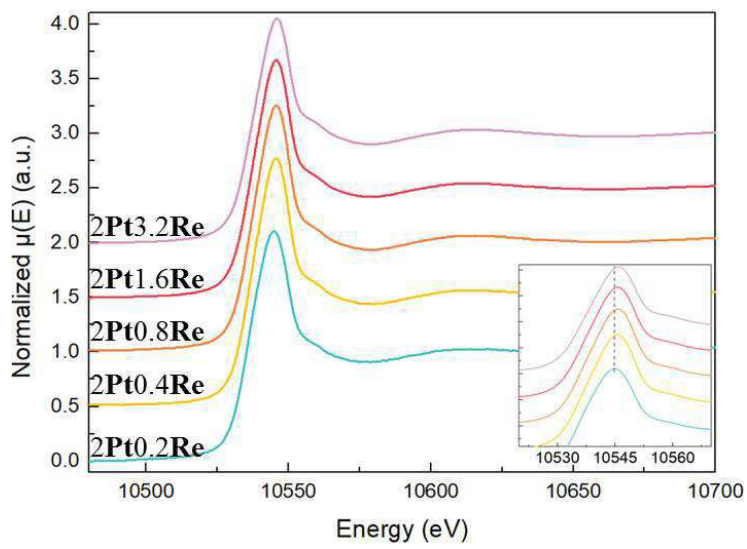
도면8



도면9



도면10



도면11

