



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088033
(43) 공개일자 2024년06월20일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $B01J\ 23/652$ (2006.01) $B01J\ 37/02$ (2006.01)
 $B01J\ 37/16$ (2006.01) $C01B\ 3/00$ (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $B01J\ 23/6525$ (2013.01)
 $B01J\ 23/6527$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0173365
 (22) 출원일자 2022년12월13일
 심사청구일자 2022년12월13일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 안광진
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 박병관
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인태백</p> |
|--|--|

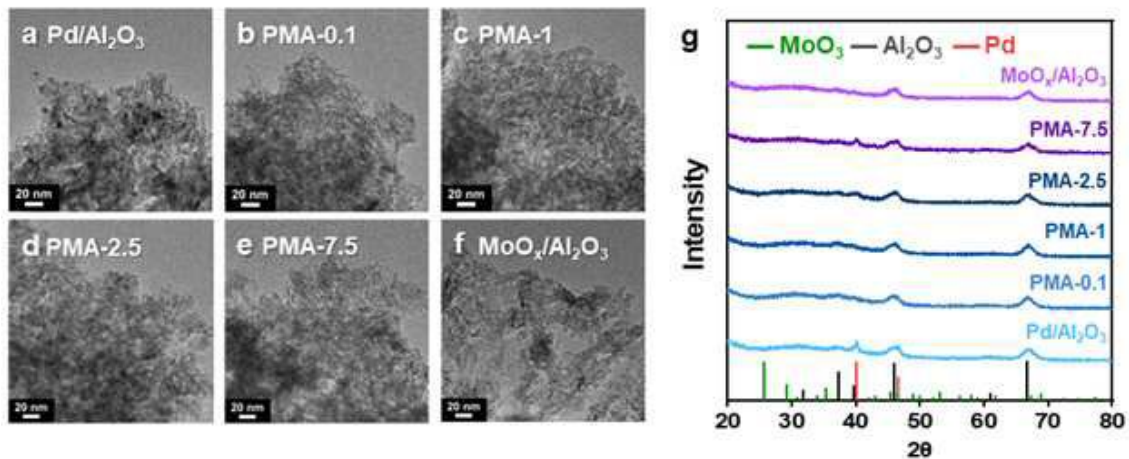
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐 기반 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 탈수소화 반응방법

(57) 요약

본 발명은 6족 원소의 산화물을 조촉매로 포함하는 팔라듐 기반 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 탈수소화 반응방법에 관한 것으로, 상기 탈수소화 반응용 촉매는 소량의 6족 원소의 산화물을 포함함으로써, 촉매의 귀금속 분산도가 증가하여 N-이종고리 화합물 기반 액상유기수소운반체(LOHC) 시스템인 8H-NMID와 12H-NEC의 탈수소화 반응 활성이 현저하게 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/16 (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

명세서

청구범위

청구항 1

알루미나를 포함하는 다공성 담지체; 및

상기 다공성 담지체의 세공에 담지된 팔라듐(Pd) 및 6족 원소의 산화물을 포함하고,

상기 6족 원소는 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐은 전체 촉매 대비 1 내지 10wt%을 포함하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 6족 원소의 산화물은 팔라듐 대비 0.1 내지 10 몰 비율로 포함하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 담지체는 감마 알루미나인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응에서 평균 수소 방출량이 3 내지 6wt%인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

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

청구항 7

알루미나를 포함하는 다공성 담지체와 팔라듐 전구체 용액을 혼합하고 제1 열처리하여 담지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계;

상기 팔라듐 입자가 담지된 담지체와 6족 원소의 산화물 전구체 용액을 혼합하고 제2 열처리하여 6족 원소의 산화물을 담지하는 단계; 및

상기 팔라듐 입자 및 6족 원소의 산화물이 담지된 담지체를 환원시키는 단계를 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐 전구체 용액은 염화팔라듐(PdCl_2), 질산팔라듐($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), 암모늄 테트라클로로팔라테이트($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$), 팔라듐 아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) 염화팔라듐 염산 용액(H_2PdCl_4)으로 이루어진 군에서 선

택된 1종 이상을 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 6족 원소의 산화물 전구체 용액은 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium heptamolybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 또는 암모늄 메타텅스테이트 하이드레이트(Ammonium metatungstate hydrate; $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 제1 열처리는 200 내지 300℃에서 1 내지 5시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 제2 열처리 500 내지 600℃에서 2 내지 7시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐 입자를 담지하는 단계는 팔라듐을 다공성 담지체 대비 1 내지 10wt%로 혼합하는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 6족 원소의 산화물을 담지하는 단계는 6족 원소의 산화물을 팔라듐 대비 0.1 내지 10 몰 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 담지체를 환원시키는 단계는 팔라듐 입자 및 6족 원소의 산화물이 담지된 담지체를 200 내지 400℃의 온도에서 1 내지 4시간 동안 환원시키는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소를 생산하는 단계를 포함하는 탈수소화 반응방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 N-이종고리 화합물은 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-dibenzyltoluene; 18H-DBT), 메틸사이클로헥산(methyl cyclohexane; MCH), 퍼하이드로-벤질톨루엔(perhydro-benzyltoluene; 12H-BT), 옥타하이드로-N-메틸인돌(octahydro-N-methylindole; 8H-NMID), 도데카하이드로-N-에틸카바졸(dodecahydro-N-ethylcarbazole; 12H-NEC) 및 퍼하이드로-2-(N-메틸벤질)피리딘(perhydro-2-(N-methylbenzyl)pyridine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 탈수소화 반응방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 수소를 생산하는 단계는 100 내지 250℃에서 5 내지 15시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 수소를 생산하는 단계는 2회 이상 반복적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 6족 원소의 산화물을 조촉매로 포함하는 팔라듐 기반 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 탈수소화 반응방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] ‘수소 경제(Hydrogen Economy)’는 수소를 에너지 수송의 매개체로 활용하는 미래 에너지 인프라 시스템 중 하나이다. 에너지 운반체로서 수소는 독성이 없는 청정물로, 현재 이용되고 있는 다른 탄화수소 연료들에 비해 세 배 이상의 높은 질량 대비 에너지 밀도(약 $142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)를 가져 범세계적으로 많은 관심을 받고 있다. 그러나 수소는 상온 및 상압 조건에서 기체 상태로 존재하여 낮은 부피 대비 에너지 밀도(1 기압에서 약 $0.08988 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)와 넓은 폭발범위(공기 중 4-75 %)를 갖기 때문에 운송 및 저장에 많은 공간적 제약이 있다. 이에 따라, 수소를 에너지 운반체로 이용하기 위해 안전하고 효율적인 수소 저장 방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 현재 산업적으로 이용되는 물리적 수소저장 방법의 대표적인 예로 700 bar 이상의 압력을 이용하여 수소를 압축한 압축가스(Compressed gaseous hydrogen; CGH₂)와 -253℃의 저온에서 수소를 액화시킨 액화수소(Liquid hydrogen; LH₂) 기술이 이용되고 있다. 물리적 수소 저장방법은 즉시 상업화할 수 있을 만큼 충분히 개발되었지만, 높은 비용, 낮은 효율 등의 단점으로 인해 장거리 및 장기간 보관 및 운송에 부적합하고 Boil-off 문제 등으로 인한 효율 및 안전상의 우려가 존재한다.

[0004] 화학적 수소 저장 방법 중 하나인 ‘액상 유기 수소 운반체(Liquid organic hydrogen carrier; LOHC)’ 기술은 수소화 및 탈수소화 반응을 통해 액체 상태의 유기화합물에 수소를 저장하고 해당 화합물을 수소 사용처까지 운반 후 수소 방출 사이클을 통해 수소를 이용하는 시스템이다. 방향족 및 탄화수소 이중결합 구조를 갖는 액상 유기 분자에 수소를 저장해 포화탄화수소를 만들고, 탈수소화 반응을 통해 원래의 액상 분자로 전환시키는 형태로 수소를 저장/배출함으로써 수소를 안전하게 저장 및 운반할 수 있다. 유기 수소 운반체는 상온에서 안정한 액체 상태로 존재하여 높은 부피 및 질량 대비 수소 저장용량 (5-7 wt%)을 가지며, 독성 부생성물이 생성되지 않는 가역적 반응을 통해 장기간동안 안전하게 수소를 저장할 수 있고, 현재 이용되는 가솔린 기반 공정 인프라를 이용할 수 있다는 장점을 가져 전도유망한 액상 수소 운반법으로 주목받고 있다. 이때 수소저장 매개체로 사용되는 유기물은 부반응이 존재하지 않는 한 재사용할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 수소 방출 단계가 진행되는 조건에서 고순도의 수소를 생산하고, 액상운반체인 LOHC 기질과 탈수소화 반응에 이용되는 촉매를 재사용하기 위해서는 부반응 등을 통한 LOHC 기질의 변질이 없어야 한다. 그러나 탈수소화 반응에는 고리구조 화합물의 강한 C-H 결합을 끊어야 하기 때문에, 일반적으로 고온의 촉매공정을 필요로 한다. 이중 디벤질톨루엔(Dibenzyltoluene)과 같은 동종고리 화합물의 경우, 300℃ 이상의 고온 탈수소화 공정을 필요로 하여 고리 화합물의 cracking과 같은 부반응의 가능성과, 촉매 표면에 생기는 코크 현상 등을 통한 촉매 성능의 저하가 일어날 수 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해 개발된 고리 구조에 질소 원자가 도입된 N-이종고리 화합물(N-heterocyclic compound)의 경우, 대표적으로 N-에틸카바졸(N-ethylcarbazole)과 N-메틸인돌(N-methylindole) 등이 있다. 이러한 화합물의 경우 고리구조에 포함된 N의 영향에 의해 약화된 C-H 결합으로 인해 약 170℃의 저온 탈수소화 반응이 진행될 수 있다. 하지만 여전히 탈수소화 반응에 이용되는 값비싼 귀금속 촉매의 경제적인 측면을 고려하자면, 높은 활성을 유지하면서도 귀금속 촉매의 이용 효율을 최대화 할 수 있는 촉매의 개발이 필수적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2249231호(2021.05.06. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 귀금속 촉매의 효율성을 증가시키기 위해 귀금속 촉매에 추가적인 활성점으로 작용할 수 있는 금속산화물인 6족 원소의 산화물을 포함하는 탈수소화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 N-이종고리 화합물 기반 액상수소유기운반체 시스템의 탈수소화 반응 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미늄을 포함하는 다공성 담지체; 및 상기 다공성 담지체의 세공에 담지된 팔라듐(Pd) 및 6족 원소의 산화물을 포함하고, 상기 6족 원소는 몰리브데넘(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 알루미늄을 포함하는 다공성 담지체와 팔라듐 전구체 용액을 혼합하고 제1 열처리하여 담지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계; 상기 팔라듐 입자가 담지된 담지체와 6족 원소의 산화물 전구체 용액을 혼합하고 제2 열처리하여 6족 원소의 산화물을 담지하는 단계; 및 상기 팔라듐 입자 및 6족 원소의 산화물이 담지된 담지체를 환원시키는 단계를 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 서술한 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소를 생산하는 단계를 포함하는 탈수소화 반응방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 소량의 6족 원소의 산화물을 포함함으로써, 촉매의 귀금속 분산도가 증가하여 N-이종고리 화합물 기반 액상유기수소운반체(LOHC) 시스템인 8H-NMID와 12H-NEC의 탈수소화 반응 활성이 현저하게 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscope) 이미지와 나노구조체의 X-레이 회절(XRD, X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 탈수소화 촉매에 대해 라만 흡수 분광법을 통해 몰리브데넘 산화물의 함량에 따라 변화하는 표면 구조를 확인한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 피리딘(Pyridine)이 흡착된 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy) 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 에너지 분산 분석(EDS, Energy disperse spectroscopy) 결과 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 팔라듐의 전자밀도를 이해하기 위한 X선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)에 관한 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 화학 흡착 장치를 이용한 수소승온환원(H₂-TPR, Temperature-programmed reduction by hydrogen) 결과를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 화학 흡착 장치를 이용한 수소승온환원 결과를 나타내는 도면으로, 각 촉매의 수소 흡착 능력을 평가하는 도면이다.

도 8은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매를 이용한 N-이종고리 화합물 기반 LOHC 시스템에서의 탈수소화 반응성을

나타낸 도면이다.

도 9은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매에서 텅스텐 산화물을 담지한 $\text{Pd-WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3-\chi$ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 텅스텐/팔라듐 몰 수 비; PWA- χ) 촉매를 이용한 옥타하이드로-N-메틸인돌 기반 LOHC 시스템에서의 탈수소화 반응성을 나타낸 도면이다. 온도 = 170℃, 압력 = 상압 Ar, 교반속도 = 700 rpm, 반응시간 = 12 h, substrate/catalyst = 300의 조건에서 수행되었으며, 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 수행되었다.

도 10은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 재사용성을 확인하기 위한 반응 결이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.
- [0015] 본 발명자들은 N-이종고리 화합물을 이용한 LOHC 시스템에서 탈수소화 반응에 안정적이며, 각 시스템의 최대수소저장용량만큼의 수소를 재생산 할 수 있는 탈수소화 반응성을 가지는 $\text{Pd-MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3-\chi$ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 몰리브데넘/팔라듐 몰 수 비; PMA- χ) 및 $\text{Pd-WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3-\chi$ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 텅스텐/팔라듐 몰 수 비; PWA- χ) 나노 촉매를 제조하였다. 또한, 상기 제조된 촉매는 몰리브데넘 산화물을 소량 첨가하였을 때 열처리 과정에서 팔라듐 입자의 응집 효과를 통한 입자 크기 성장을 방지할 수 있어 열적 안정성이 우수하며, 표면에 생성되는 몰리브데넘 산화물 화학종이 수소의 흡착 능력을 증대시키는데 도움을 주어 촉매 활성이 우수함을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0017] 본 발명은 알루미늄을 포함하는 다공성 담지체; 및 상기 다공성 담지체의 세공에 담지된 팔라듐(Pd) 및 6족 원소의 산화물을 포함하고, 상기 6족 원소는 몰리브데넘(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매 제공한다.
- [0018] 상기 다공성 담지체는 감마 알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)일 수 있다.
- [0019] 상기 팔라듐은 전체 촉매 대비 1 내지 10wt%, 1 내지 5wt% 또는 1 내지 3wt%으로 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 팔라듐은 입자 형태로 다공성 담지체의 세공에 담지된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 6족 원소의 산화물은 팔라듐 대비 0.1 내지 10 몰 비율, 0.1 내지 7.5 몰 비율 또는 0.1 내지 5 몰 비율로 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 6족 원소의 산화물은 다공성 담지체의 세공에 담지되고, 팔라듐을 덮는 형태로 형성될 수 있다.
- [0023] 상기와 같은 6족 원소의 산화물을 포함함으로써 팔라듐의 분산도가 증가하여 탈수소화 반응 활성이 향상될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응에서 평균 수소 방출량이 3 내지 6wt% 또는 4 내지 6wt%일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 탈수소화 반응용 촉매는 3회 이상 또는 3 내지 10회로 재사용이 가능할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 알루미늄을 포함하는 다공성 담지체와 팔라듐 전구체 용액을 혼합하고 제1 열처리하여 담지체에 팔라듐 입자를 담지하는 단계; 상기 팔라듐 입자가 담지된 담지체와 6족 원소의 산화물 전구체 용액을 혼합하고 제2 열처리하여 6족 원소의 산화물을 담지하는 단계; 및 상기 팔라듐 입자 및 6족 원소의 산화물이 담지된 담지체를 환원시키는 단계를 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 상기 팔라듐 전구체 용액은 염화팔라듐(PdCl_2), 질산팔라듐($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), 암모늄 테트라클로로팔라데이트($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$), 팔라듐 아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) 염화팔라듐 염산 용액(H_2PdCl_4)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 6족 원소의 산화물 전구체 용액은 암모늄 헵타몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium heptamolybdate

tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 또는 암모늄 메타텅스테이트 하이드레이트($\text{Ammonium metatungstate hydrate}$; $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.

- [0030] 상기 팔라듐 입자를 담지하는 단계는 팔라듐을 다공성 담지체 대비 1 내지 10wt%, 1 내지 5wt% 또는 1 내지 3wt%으로 혼합하여 제1 열처리할 수 있다.
- [0031] 상기 제1 열처리는 200 내지 300℃ 또는 200 내지 250℃에서 1 내지 5 시간 또는 1 내지 3 시간 동안 열처리할 수 있고, 상기 제1 열처리를 통해 팔라듐의 전자밀도를 조절할 수 있다.
- [0032] 상기 6족 원소의 산화물을 담지하는 단계는 6족 원소의 산화물을 팔라듐 대비 0.1 내지 10 몰 비율, 0.1 내지 7.5 몰 비율 또는 0.1 내지 5 몰 비율로 혼합하여 제2 열처리할 수 있다.
- [0033] 상기 제2 열처리는 500 내지 600℃ 또는 500 내지 550℃에서 2 내지 7 시간 또는 2 내지 5 시간 동안 열처리할 수 있고, 상기 제2 열처리는 6족 원소의 산화물을 형성할 수 있다.
- [0034] 상기 담지체를 환원시키는 단계는 팔라듐 입자 및 6족 원소의 산화물이 담지된 담지체를 수소 및 아르곤 가스가 혼합된 분위기 하에서 200 내지 400℃ 또는 250 내지 350℃의 온도에서 1 내지 4시간 또는 1 내지 3시간 동안 환원시킬 수 있다. 상기 담지체를 환원시키는 단계는 팔라듐 금속의 산화상태를 조절할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 상기 서술한 탈수소화 반응용 촉매와 N-이종고리 화합물을 반응시켜 수소를 생산하는 단계를 포함하는 탈수소화 반응방법을 제공한다.
- [0037] 상기 탈수소화 반응용 촉매는 상술한 내용으로 대신할 수 있다.
- [0038] 상기 탈수소화 반응방법은 비활성 가스 분위기에서 회분식 반응기에서 구동될 수 있다.
- [0039] 상기 N-이종고리 화합물은 퍼하이드로-디벤질톨루엔(perhydro-dibenzyltoluene; 18H-DBT), 메틸사이클로헥산(methyl cyclohexane; MCH), 퍼하이드로-벤질톨루엔(perhydro-benzyltoluene; 12H-BT), 옥타하이드로-N-메틸인돌(octahydro-N-methylindole; 8H-NMID), 도데카하이드로-N-에틸카바졸(dodecahydro-N-ethylcarbazole; 12H-NEC) 및 퍼하이드로-2-(N-메틸벤질)피리딘(perhydro-2-(N-methylbenzyl)pyridine)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 수소를 생산하는 단계는 100 내지 250℃ 또는 150 내지 200℃에서 5 내지 15시간 또는 10 내지 15시간 동안 수행할 수 있다.
- [0041] 상기 수소를 생산하는 단계는 2회 이상, 3회 이상 또는 3 내지 10회로 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0043] 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.

[0045] 실험방법

[0046] 1. 특성 분석

[0047] 1) N_2 물리흡착 분석

[0048] 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.

[0049] 2) ICP-OES

[0050] 촉매의 금속 함량을 확인하기 위해 Varian 700-ES 장비를 이용하여 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 분석을 진행하였다. 촉매는 질산과 염산이 1:3의 비율로 혼합된 산 용액에 일주일 동안 촉매에 함유된 금속을 완벽히 녹인 후 측정되었다.

- [0051] 3) CO-화학흡착
- [0052] 팔라듐의 분산도를 확인하기 위해 CO-화학흡착을 통한 CO-펄스 분석은 BELSORP-max II(MicrotracBEL Co.) 장비를 이용하여 진행하였다. 분석을 진행하기 전에 촉매를 500℃의 헬륨 조건에서 2시간동안 열처리하였고 이후 5% CO/He 가스를 이용한 pulse 기술을 이용하여 팔라듐 분산도를 측정하였다.
- [0053] 4) 투과 전자 현미경 (TEM)
- [0054] 촉매의 투과 전자 현미경 이미지는 JEOL JEM-2100 장비를 이용하여 얻어졌다.
- [0055] 5) X-선회절 (XRD)
- [0056] 촉매의 X-선회절 패턴은 20-80° (Cu $K\alpha$ 방사선(radiation), $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)의 2 θ 에서 Bruker AXS D8 Advance 장비를 이용하여 얻어졌다.
- [0057] 6) 라만 분광 (Raman spectrum)
- [0058] 촉매의 라만 분광 스펙트럼은 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 스펙트럼은 10초 노출, 10배 축적 CCD(charge-coupled detector)를 사용하여 얻어졌다.
- [0059] 7) 피리딘 흡착 푸리에 변환 적외선 분광 (FT-IR)
- [0060] 흡착된 푸리에 변환 적외선 분광법 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 $1 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ 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 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온속도로 온도를 200℃까지 상승시키며 피리딘 분자의 탈착을 분석하였다.
- [0061] 8) 에너지 분산 X-선 분석(EDS)
- [0062] 에너지 분산 X-선 분석 이미지는 JEOL JEM-ARM00F 장비를 이용하여 Pd L edge, Mo L edge의 이미지를 1M 배로 확대하여 관측이 진행되었다.
- [0063] 9) X-선 광전자 분광(XPS)
- [0064] Pd, Mo, O 등 화학종의 전자적 특성을 확인하기 위한 X-선 광전자 분광법은 Al $K\alpha$ 방사선을 이용하여 Thermo-Fisher 사의 ESCALAB 250XI 장비를 이용하여 측정되었다.
- [0065] 10) 수소승온환원 (H_2 -TPR)
- [0066] 수소승온환원 분석은 BELSORP-max II(MicrotracBEL Co.) 장비를 이용하여 진행하였다. 분석을 진행하기 앞서, 촉매 표면의 수분 등 불순물을 제거하기 위해 촉매 50 mg을 He 조건하에 150℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. 이후 액체 질소를 이용한 크라이오 시스템을 이용하여 샘플 셀의 온도를 -50℃까지 낮추고 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온속도로 750℃까지 열전도도 검출기(TCD, Thermal conductivity detector)를 이용하여 수소의 소모량을 관측하였다.
- [0067] 11) 수소승온탈착 H_2 -TPD
- [0068] 수소승온탈착 (H_2 -TPD, temperature programmed desorption) 분석은 BELSORP-max II(MicrotracBEL Co.) 장비를 이용하여 진행하였다. 분석을 진행하기 앞서, 촉매의 환원 정도를 충분히 하기 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°Cmin^{-1} 의 승온속도로 650℃까지 열전도도검출기를 이용하여 수소의 소모량을 관측하였다
- [0070] 2. 탈수소화 반응물 제조

- [0071] 탈수소화 반응물(옥타하이드로-N-메틸인돌, 도데카하이드로-N-에틸카바졸)을 다음과 같은 방법을 통해 제조하였다.
- [0072] 탈수소화 반응물을 제조하기 위한 수소화 촉매반응은 130℃의 일정 온도에서 실험실 규모 50 mL 배치식 촉매 반응기에서 수행되었다. 옥타하이드로-N-메틸인돌을 제조하기 위해 15 g의 N-메틸인돌(98%, Alfa-Aesar)와 1.16 g의 상용 Ru/Al₂O₃(5 wt%, Alfa-Aesar)를 반응기에 넣고 50 bar의 고순도 수소(99.999%)를 이용하여 12 시간 동안 수소화 반응을 진행하였다.
- [0073] 도데카하이드로-N-에틸카바졸을 제조하기 위해 10 g의 N-에틸카바졸(99%, Alfa-Aesar)와 0.517 g의 상용 Ru/Al₂O₃를 반응기에 넣고 50 bar의 고순도 수소를 이용하여 12시간 동안 수소화 반응을 진행하였다.
- [0074] 생성물은 가스크로마토그래피(Agilent 7820A)의 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector; FID)에 연결된 Rxi-17Si1 MS(RESTEK) 칼럼을 이용하여 검출하였다. 확인된 생성물은 원심분리를 이용해 촉매와 생성물을 분리하여 탈수소화 반응에 이용하였다.
- [0076] 3. 옥타하이드로-N-메틸인돌 탈수소화 반응
- [0077] 옥타하이드로-N-메틸인돌 기반 LOHC 시스템에서의 탈수소화 촉매반응은 170℃의 일정 온도에서 실험실 규모 아르곤이 흐르는 슈팅크라인(Schlenk line) 시스템의 50 mL 회분식 반응기 시스템에서 수행되었다. 반응에는 6 mmol의 옥타하이드로-N-메틸인돌과 106.4 mg의 PMA- χ 촉매 또는 PWA- χ 촉매가 사용되었다. 99.999 %의 고순도 아르곤을 흘리면서, 상압조건에서 12시간 동안 반응이 진행되었다. 이후 생성물은 10 mL의 에틸아세테이트(Ethyl Acetate, 99.5 %, Alfa-Aesar)와 1.362 mL의 내부표준물질인 도데칸(n-dodecane, 99 %, Alfa-Aesar)를 혼합한 용액을 이용하여 회수 후, 가스크로마토그래피의 불꽃 이온화 검출기에 연결된 Rxi-17Si1 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.
- [0079] 4. 도데카하이드로-N-에틸카바졸 탈수소화 반응
- [0080] 도데카하이드로-N-에틸카바졸 기반 LOHC 시스템에서의 수소화 촉매반응은 170℃의 일정 온도에서 실험실 규모 아르곤이 흐르는 슈팅크라인 시스템의 50 mL 회분식 반응기 시스템에서 수행되었다. 반응에는 3 mmol의 도데카하이드로-N-에틸카바졸과 53.2 mg의 PMA- χ 촉매가 사용되었다. 99.999 %의 고순도 아르곤을 흘리면서, 상압조건에서 12시간 동안 반응이 진행되었다. 이후 생성물은 5 mL의 에틸아세테이트와 0.681 mL의 내부표준물질인 도데칸을 혼합한 용액을 이용하여 회수 후, 가스크로마토그래피의 불꽃 이온화 검출기에 연결된 Rxi-17Si1 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.
- [0082] 5. 촉매 재사용 실험을 위한 촉매 회수 및 탈수소화 반응
- [0083] 촉매의 재사용 실험을 위한 촉매 회수 단계는 다음과 같이 진행되는 것이다: 촉매와 생성물을 분리하는 단계; 원심분리를 통해 촉매와 생성물 용액을 분리한다. 잔여생성물을 제거하는 단계; 회수된 촉매에 남은 잔여생성물을 확실하게 제거하기 위해 90℃의 탈이온수 1 L를 이용하여 씻어내었다. 촉매를 건조시키는 단계; 진공 조건 하의 70℃ 오븐을 이용하여 촉매를 건조시켜 재사용하였다.
- [0084] 회수된 촉매는 상기 서술한 탈수소화 방법과 동일한 방법으로 탈수소화 반응에 이용되었다. 반응 후 생성물 분석 결과, 재사용 촉매 역시 초기 촉매에 비해 현저한 반응성의 저하 없이 높은 탈수소화 반응 활성을 유지하였다.
- [0086] **<실시예 1> Pd-MoO_x/Al₂O₃- χ 나노촉매의 제조**
- [0087] 탈수소화 반응에 이용되는 Pd-MoO_x/Al₂O₃- χ 촉매를 다음과 같은 방법을 통해 Pd-MoO_x/Al₂O₃- χ (χ = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5; 몰리브데넘/팔라듐 몰 수 비; PMA- χ) 촉매는 고정된 팔라듐 양을 기준으로 일정 배율의 몰리브데넘

산화물을 담지하여 제조하였다.

[0088] γ -알루미나(SBa200, Sasol Puralox) 1.98g에 1.504 mL의 H_2PdCl_4 전구체 용액을 함침(impregnation)시켰다. 이때, 전구체 용액은 0.665 g의 $PdCl_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$)와 0.616 mL의 HCl (삼전화학, 35.0~37.0%)를 14.384 mL의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 제조하였다. 그 후, Cl^- 와 같은 이온을 제거하기 위해 머플형 전기로를 이용하여 200℃에서 2 시간 동안 공기조건에서 열처리를 진행하였다. 순차적으로, 몰리브데넘 산화물의 함침을 위해 상기 촉매에 몰리브데넘 전구체 용액을 함침시켰다. 이때, 몰리브데넘 전구체 용액은 일정 비율의 암모늄 몰리브데이트 (파라) 테트라 하이드레이트(Ammonium molybdate (para) tetra hydrate, Alfa-Aesar, 99%)를 1~5 mL의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 제조하였다. 이후 표면의 몰리브데넘 화학종을 MoO_x 의 형태로 변환시켜 주기 위해 머플형 전기로를 이용하여 500℃에서 4 시간 동안 공기 조건하에 열처리를 진행하였다. 소성시킨 촉매는 4% H_2/Ar 조건하에 300℃의 온도에서 2 시간 동안 환원시켜 팔라듐의 산화상태를 금속상태로 변환시켜 촉매를 제조하였다.

[0090] <실시예 2> $Pd-WO_x/Al_2O_3-\chi$ 나노촉매의 제조

[0091] 탈수소화 반응에 이용되는 $Pd-WO_x/Al_2O_3-\chi$ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 텅스텐/팔라듐 몰 수 비; PWA- χ) 촉매를 다음과 같은 방법을 통해 제조하였다.

[0092] γ -알루미나(SBa200, Sasol Puralox) 1.98g 에 1.504 mL의 H_2PdCl_4 전구체 용액을 함침(impregnation)시켰다. 이때, 전구체 용액은 0.665 g의 $PdCl_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$)와 0.616 mL의 HCl (삼전화학, 35.0~37.0%)를 14.384 mL의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 제조하였다. 그 후, Cl^- 와 같은 이온을 제거하기 위해 머플형 전기로를 이용하여 200℃에서 2 시간 동안 공기 조건하에 열처리를 진행하였다. 순차적으로, 텅스텐 산화물의 함침을 위해 상기 촉매에 텅스텐 전구체 용액을 함침시켰다. 이때, 텅스텐 전구체 용액은 일정 비율의 암모늄 메타 텅스테이트 테트라 하이드레이트(Ammonium metatungstate hydrate, Sigma-Aldrich, 99.99%)를 1~5 mL의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 제조하였다. 이후 표면의 텅스텐 화학종을 WO_x 의 형태로 변환시켜 주기 위해 머플형 전기로를 이용하여 500℃에서 4 시간 동안 공기 조건하에 열처리를 진행하였다. 소성시킨 촉매는 4% H_2/Ar 조건하에 300℃의 온도에서 2 시간 동안 환원시켜 팔라듐의 산화상태를 금속상태로 변환시켜 촉매를 제조하였다.

[0093] 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 106.4 mg의 PWA- χ 촉매가 사용되었다. 99.999 %의 고순도 아르곤을 흘리며, 상압조건에서 12시간동안 반응이 진행되었다. 이후 생성물은 10 mL의 에틸아세테이트와 1.362 mL의 내부표준물질인 도데칸을 혼합한 용액을 이용하여 회수 후, 가스크로마토그래피의 불꽃 이온화 검출기에 연결된 Rxi-17Si1 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.

[0095] <실험예 1> 촉매의 형태 확인

[0096] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 형태 및 물리화학적 특성을 확인하기 위해서, 상기 실시예 1에서 제조한 PMA- χ 촉매를 대상으로 투과전자현미경(TEM)으로 촬영, X선 회절분석(XRD), N₂ 물리흡착 분석, 유도결합플라즈마 분석(ICP-OES) 및 CO 화학흡착 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 표 1에 나타났다.

표 1

Sample	Surface area (m ² g ⁻¹) ^a	Pore volume (cm ³ g ⁻¹) ^b	Pore size (Å) ^b	Pd content (wt%) ^c	Mo content (wt%) ^c	Pd dispersion (%) ^d
Al ₂ O ₃	192	0.52	10.7	—	—	—
MoO _x /Al ₂ O ₃	161	0.35	9.4	—	6.50	—
Pd/Al ₂ O ₃	158	0.37	9.4	1.94	—	15.82
Pd-MoO _x /Al ₂ O ₃ -0.1	174	0.41	9.4	1.73	0.09	43.90
Pd-MoO _x /Al ₂ O ₃ -1	172	0.41	9.4	1.84	0.71	27.16
Pd-MoO _x /Al ₂ O ₃ -2.5	168	0.34	9.4	1.68	1.96	12.57
Pd-MoO _x /Al ₂ O ₃ -7.5	143	0.34	8.2	1.67	5.85	8.48

^a BET specific surface area.

^b Calculated by BJH method.

^c Analyzed by ICP-OES.

^d Calculated by pulse CO chemisorption, normalized by the amounts of Pd contents.

[0097]

[0098]

도 1 a-f와 같이 TEM 분석을 진행하였을 때, Pd/Al₂O₃ 촉매의 경우 4-6 nm의 크기를 가진 팔라듐 입자가 담지체의 표면에서 관측되었으나, 연속적인 몰리브데넘 산화물 담지의 영향으로 몰리브데넘 산화물이 연속적으로 담지된 PMA-χ 촉매의 경우, 표면에 비결정성 몰리브데넘 산화물이 담지되어 팔라듐 입자를 덮어버리기 때문에 팔라듐 입자를 식별할 수 없었다. 또한, PMA-χ 촉매 시리즈의 XRD 분석(도 1 g)을 실시한 결과, Pd/Al₂O₃ 촉매와 PMA-7.5 촉매를 제외한 나머지 촉매에서는 특별한 피크가 관측되지 않았다. 이는 Pd가 매우 고르게 분산되었거나, 혹은 표면에 덮여진 몰리브데넘 산화물의 영향으로 Pd의 피크 관측이 원활하지 않음을 의미한다. 뿐만 아니라 XRD 패턴 분석 결과에서는 몰리브데넘 산화물의 피크 역시 관측되지 않았는데 이 역시 표면의 몰리브데넘 산화물이 비결정성을 지니고 있기 때문으로 판단된다.

[0099]

표 1은 Pd-MoO_x/Al₂O₃-χ (χ = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5; 몰리브데넘/팔라듐 몰 수 비; PMA-χ) 촉매 및 그 기초가 되는 담지체인 Al₂O₃와 MoO_x/Al₂O₃의 물리화학적 특성인 표면적, 금속 담지량, 팔라듐 분산도에 관한 표이다.

[0100]

표 1을 살펴보면, PMA-χ 촉매 시리즈는 모두 담지체로 사용되는 γ-알루미나의 영향으로 IV-타입 히스테리시스 루프를 가지는 메조기공 구조를 가지고 있다. N₂ 물리흡착 분석 결과를 바탕으로 BET, BJH 방법을 통해 촉매의 비표면적과 기공구조를 분석한 결과 Pd나 MoO_x 화학종을 담지한 후 촉매의 비표면적이나 기공구조가 감소하였고, 담지된 MoO_x의 양이 증가함에 따라 더 감소하는 추세를 보였다. 합성된 촉매의 금속 함량을 확인하기 위해 ICP-OES 분석이 진행되었는데, PMA-χ 촉매에 1.67-1.94 wt%의 Pd와 각각 0.09, 0.71, 1.96, 그리고 5.85 wt%(각각 PMA-0.1, PMA-1, PMA-2.5, 그리고 PMA-7.5의 Mo 함량)의 Mo의 함량이 확인되었다. 담지된 Pd의 분산도는 CO 화학흡착 분석을 통해 측정되었다. Pd/Al₂O₃ 촉매에 MoO_x 화학종을 첨가하면 Pd의 분산이 PMA-0.1>PMA-1>Pd/Al₂O₃>PMA-2.5>PMA-7.5의 순서로 감소하였다. 특히, PMA-0.1 촉매의 분산도는 43.90%로 Pd/Al₂O₃ 촉매보다 2.77배 높다. 이는 MoO_x 화학종을 Pd/Al₂O₃ 촉매에 첨가했을 때 반응 분자가 활성 사이트 역할을 하는 Pd 사이트에 더 쉽게 접근할 수 있음을 의미한다.

[0101]

[0102]

<실험예 2> 촉매의 특성

[0103]

몰리브데넘 산화물은 담지체로 사용되는 Al₂O₃표면에 담지될 때, 소량의 경우 isolated dioxo 형태인 (O=)₂MoO₂의 형태로 존재한다. 이후 표면의 단분자층(4.6 Mo 원자/nm²)를 모두 덮기 전까지는, 담지체 표면에서의 중합반응을 일으켜 oligomeric mono-oxo (O=)MoO₄의 형태를 이루며 그 이후에는 표면에 MoO₃ 결정이 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매(PMA-χ)의 몰리브데넘 종을 특성화하고, 이러한 몰리브데넘 종이 팔라듐 금속에 미치는 영향과 탈수소화 반응성 향상의 이유를 확인하기 위해 라만 분광법, 피리딘 흡착 푸리에-

변환 적외선 분광분석(FT-IR), 에너지 분산 분광분석(EDS), X선 광전자 분광(XPS), 수소승온환원 및 수소승온탈착 실험을 수행하였으며, 그 결과는 도 2 내지 도 7에 나타났다.

[0104] 도 2는 PMA- χ 나노촉매의 라만 스펙트라를 보여주며, 824 cm^{-1} 의 영역과 987 cm^{-1} 의 영역을 통해 표면에 존재하는 몰리브데넘 산화물의 구조에 대해 분석할 수 있다. 824 cm^{-1} 의 영역은 Mo-O-Mo의 symmetrical stretching vibration을 나타내는 밴드로, 표면의 몰리브데넘 산화물이 oligomeric mono-oxo $(\text{O}=\text{Mo})\text{O}_4$ 의 형태를 가지고 있다는 것을 나타내는 영역이며, 987 cm^{-1} 의 영역은 Mo=O terminal bond의 stretching mode를 나타내는 밴드로, 표면의 몰리브데넘 산화물이 isolated dioxo 형태인 $(\text{O}=\text{Mo})_2\text{O}_2$ 의 형태로 존재하며, 몰리브데넘 산화물의 담지량을 증가시키에 따라 표면에서 몰리브데넘 산화물의 중합반응이 일어난다는 것을 확인할 수 있다.

[0105] 도 3에 따르면, 담지된 몰리브데넘 산화물의 양을 증가시키에 따라 824 cm^{-1} 의 영역의 비율이 987 cm^{-1} 의 영역의 비율보다 지배적이됨에 따라, 표면 몰리브데넘 산화물 구조가 $(\text{O}=\text{Mo})_2\text{O}_2$ 에서 $(\text{O}=\text{Mo})\text{O}_4$ 로 중합되는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 추가적으로, 피리딘 흡착 FT-IR을 통해 표면의 산점 분석 및 표면의 몰리브데넘 산화물 구조 분석을 진행하였다. 도 3을 살펴보면, B와 L 영역은 각각 브린스테드 산점과 루이스 산점 영역을 나타내는 도면으로 Pd/ Al_2O_3 촉매 소량의 몰리브데넘 산화물이 담지된 촉매(PMA-0.1, PMA-1)에 존재하는 산점은 1530 cm^{-1} 의 브린스테드 산점에 해당하는 영역에 밴드가 관측되지 않는 것으로 보아 모두 루이스 산점으로 확인되었다. 특히, $1450, 1490, 1580, 1620\text{ cm}^{-1}$ 영역의 밴드는 모두 루이스 산점을 나타내는 영역으로 담지체로 사용된 γ -알루미나 고유의 산점일 것이라 판단된다. 더 많은 양의 몰리브데넘 산화물을 담지할 경우, 브린스테드 산점을 나타내는 1540 및 1637 cm^{-1} 영역에 새로운 밴드가 형성됐을 뿐 아니라, 1480 cm^{-1} 영역의 루이스 산점과 브린스테드 산점이 혼재되어 있는 영역의 밴드 역시 더욱 큰 인텐시티를 갖게 되었다. 이는 표면의 몰리브데넘 산화물의 중합으로 인해 생성된 Mo-O-Mo 구조의 표면 산소가 표면 하이드록실로 변화하면서 브린스테드 산점으로 작용하기 때문으로 판단된다. 이를 통해, 몰리브데넘 산화물의 담지량을 증가시키면 표면의 몰리브데넘 화학종이 중합체를 이루어 생기는 표면 산소 원자가 브린스테드 산점으로 작용하기 때문임을 확인할 수 있다.

[0107] 이러한 몰리브데넘 산화물의 담지량에 따른 팔라듐 입자의 양상을 확인하기 위해 EDS 분석을 진행하였다. 도 4를 살펴보면, 각 촉매에서의 팔라듐과 몰리브데넘이 존재하는 위치 및 양을 확인할 수 있으며, 담지되는 몰리브데넘 산화물의 양을 증가시키에 따라 몰리브데넘 화학종은 담지체인 γ -알루미나 표면에 전반적으로 넓게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 몰리브데넘 산화물의 담지량이 증가함에 따라 팔라듐의 입자의 크기 역시 증가하는 것을 확인할 수 있어 도 2에서 확인할 수 있는 팔라듐의 분산도 결과와 유사함을 확인할 수 있다.

[0108] 몰리브데넘 산화물의 담지량에 따른 전자구조의 변화를 확인하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. 도 5를 살펴보면, 몰리브데넘 산화물의 담지량에 따른 팔라듐의 전자밀도 변화를 보여주는 그래프로써, 몰리브데넘 산화물의 양을 증가시키에 따라 팔라듐의 결합 에너지(binding energy)가 감소하는 방향으로 이동되었고, 이는 몰리브데넘 산화물을 담지함에 따라 팔라듐의 전자밀도가 높아진다는 것을 확인할 수 있었다. 실제로 XPS deconvolution을 진행한 결과, 몰리브데넘 산화물의 담지량이 증가함에 따라 금속성을 가지는 Pd의 비율이 증가함을 확인할 수 있었다.

[0109] 촉매와 수소 거동 사이의 관계는 수소화흡착에 의해 분석되었다. 수소 조건 하에 온도를 상승시키며 촉매의 환원 정도를 확인하는 수소승온환원(H_2 -TPR) 분석에서, 도 6을 보면 몰리브데넘 산화물의 담지량에 따른 촉매의 환원 경향을 온도별로 알 수 있는 것으로, 0°C 부근의 팔라듐 환원 피크, 120°C 부근의 산화몰리브덴(MoO_3) 표면 산소가 표면 하이드록실 작용기로 환원되는 피크, 400°C 이상의 산화몰리브덴(MoO_3) 화학종이 MoO_2 , Mo 등의 화학종으로 환원되는 피크를 가짐을 확인할 수 있었다. 몰리브데넘 산화물의 담지량이 증가함에 따라, 120°C 부근의 표면 하이드록실 작용기 생성 피크가 저온으로 이동되는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 팔라듐 금속 표면에서 분해된 수소 원자가 MoO_x 표면으로 이동하는 H-spillover 현상이 일어남을 확인할 수 있다.

[0110] 추가적으로, 수소승온탈착(H_2 -TPD) 분석을 통해 각 촉매의 수소 흡착 및 탈착 거동에 대해 분석하였다. 도 7을 살펴보면, PMA-0.1 촉매의 경우, 가장 많은 양의 수소를 흡착한 것으로 확인되었고, PMA-0.1 촉매의 경우 가장

넓은 피크 면적을 가지는 것을 통해 절대적인 수소흡착 능력이 가장 뛰어나며, 수소를 흡착할 수 있는 활성점을 가장 많이 함유하고 있음을 나타냈다. 이는 반응 중간 과정에서 수소 원자가 재결합되어 수소 분자의 형태로 촉매의 표면에서 탈착되기 전 촉매 표면에서 존재할 수 있는 양이 많아짐을 의미한다.

[0112] <실험예 3> 촉매의 탈수소화 반응 테스트

[0113] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매의 탈수소화 반응을 확인하기 위해서, 실시예 1 및 2에서 제조한 촉매를 대상으로 탈수소화 반응 테스트를 수행하였으며, 그 결과는 도 8 및 도 9에 나타났다.

[0114] $\text{Pd-MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3-\chi$ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 몰리브데넘/팔라듐 몰 수 비; PMA- χ) 촉매를 이용한 옥타하이드로-N-메틸인돌(8H-NMID)과 도데카하이드로-N-메틸인돌(12H-NEC)의 탈수소화 반응은 온도 = 170℃, 압력 = 상압 Ar, 교반속도 = 700 rpm, 반응시간 = 12 h, substrate/catalyst = 300의 조건에서 수행되었으며, 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 수행되었다.

[0115] 도 8(a)와 같이, 8H-NMID의 탈수소화 반응에는 각각 두 개와 네 개의 수소 원자를 방출하여 생성되는 6H-NMID와 4H-NMID의 두 가지 반응 중간체가 있으며, 최종 생성물인 NMID는 8개의 수소 원자를 방출하여 생성된다. 8H-NMID의 탈수소화 성능을 요약한 도 8(b)를 살펴보면, PMA- χ 촉매 시리즈 중 가장 좋은 성능을 가지는 PMA-0.1 촉매는 5.17-5.72 wt%(평균 수소 방출량: 5.57 wt%)의 수소 방출량을 나타내며 이는 NMID 기반 LOHC 시스템의 최대 수소저장 용량인 5.76 wt%에 근접한 성능이다. PMA-0.1 촉매는 몰리브데넘 산화물이 담지되지 않은 Pd/Al₂O₃ 촉매(2.89-4.12 wt%, 평균 수소 방출량: 3.65 wt%)의 탈수소화 성능에 비해 1.52배 향상된 반응성을 보였다. PMA-1 촉매는 5.10-5.60 wt%의 수소 방출량을 가지며 최대 탈수소화 성능을 나타내는 PMA-0.1 촉매와 유사한 성능을 나타내었으나, 도 8(c)를 살펴보면, 반응 중간체인 4H-NMID가 3% 남아있어 완전한 탈수소화 반응이 일어나지 않았다는 것을 확인할 수 있다. 이후 탈수소화 반응 활성은 MoO_x의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보인다. PMA-2.5 촉매는 4.31-4.63 wt%(평균 수소 방출량: 4.42 wt%)의 수소 방출량을 나타내고 PMA-7.5 촉매는 2.08-2.53 wt%(평균 수소 방출량: 2.33 wt%)를 나타낸다.

[0116] 도 8 (d) 내지 (f)를 보면, 이러한 반응성은 12H-NEC의 탈수소화 반응에서도 유사하게 나타났다. 도 8(d)를 살펴보면, 12H-NEC 탈수소화 반응에는 각각 수소원자 4개, 6개, 8개를 방출하여 생성되는 8H-NEC, 6H-NEC, 4H-NEC의 반응 중간체가 존재한다. 마찬가지로, 도 8(e) 및 (f)를 살펴보면, 12H-NEC의 탈수소화 반응에서도 역시 PMA-0.1 촉매가 최대의 성능을 나타냈는데, 5.73-5.78 wt%(평균 수소 방출량: 5.76 wt%)의 수소 방출량을 가져 NEC 기반 LOHC 시스템의 최대 수소 저장 용량인 5.79 wt%에 근접한 성능을 보였다. 이는 몰리브데넘 산화물이 담지되지 않은 Pd/Al₂O₃ 촉매(4.52-4.80 wt%, 평균 수소 방출량: 4.66 wt%)의 탈수소화 성능에 비해 1.24배 향상된 반응성을 보였다. PMA-1 촉매 역시 높은 12H-NEC 탈수소화 활성(5.58-5.71 wt%, 평균 수소 방출량: 5.64 wt%)을 보였으나, 반응 중간체인 4H-NEC가 약 7%정도 남아있음을 확인할 수 있었다. 12H-NEC의 탈수소화 반응에서도 마찬가지로, 몰리브데넘 산화물의 담지량이 늘어날수록 12H-NEC의 탈수소화 반응 활성이 감소함을 보였다. PMA-2.5 촉매는 5.16-5.40 wt%(평균 수소 방출량: 5.30 wt%)의 수소 방출량을 나타내고 PMA-7.5 촉매는 2.10-2.44 wt%(평균 수소 방출량: 2.26 wt%)를 나타냈다.

[0117] 또한, 팔라듐이 담지되지 않은 MoO_x/Al₂O₃ 촉매의 경우 8H-NMID와 12H-NEC의 탈수소화 활성이 거의 나타나지 않는 것으로 보아, 소량의 MoO_x가(Pd 대비 0.1-1배의 몰 수 비) 첨가된 촉매의 향상된 탈수소화 반응 활성은 Pd와 MoO_x 화학종 간의 시너지 효과에서 비롯된다는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 따라서 본 발명의 PMA-0.1 나노촉매는 170℃, 상압 아르곤 조건 하에서 5.57 wt%(최대 5.72 wt%)의 8H-NMID 시스템에서의 평균 수소 방출량과 5.76 wt%(최대 5.78 wt%)의 12H-NEC 시스템에서의 평균 수소방출량을 가지며 이는 소량의 몰리브데넘 산화물(Pd 대비 0.1의 몰 수 비, 0.09 wt%)을 첨가하면서도 각 시스템의 최대 수소저장 용량(8H-NMID 시스템: 5.76 wt%, 12H-NEC 시스템: 5.79 wt%)에 근접한 최상의 촉매 활성을 보여주었다.

[0120] 또한, Pd-WO_x/Al₂O₃- χ ($\chi = 0, 0.1, 1, 2.5, 7.5$; 텅스텐/팔라듐 몰 수 비; PWA- χ) 촉매를 제조하였다. 이후 이 촉매를 이용한 옥타하이드로-N-메틸인돌(8H-NMID)의 탈수소화 반응은 온도 = 170℃, 압력 = 상압 Ar, 교반속도 = 700 rpm, 반응시간 = 12 h, substrate/catalyst = 300의 조건에서 수행되었으며, 각 반응은 재현성을 위

해 3번 이상 수행되었다.

[0121] 도 9(a)와 같이, 8H-NMID의 탈수소화 반응에는 각각 두 개와 네 개의 수소 원자를 방출하여 생성되는 6H-NMID와 4H-NMID의 두 가지 반응 중간체가 있으며, 최종 생성물인 NMID는 8 개의 수소 원자를 방출하여 생성된다.

[0122] 8H-NMID의 탈수소화 성능을 요약한 도 9에 따르면, PWA- χ 촉매 시리즈 중 가장 좋은 성능을 가지는 PWA-1 촉매는 5.71-5.72 wt%(평균 수소 방출량: 5.72 wt%)의 수소 방출량을 나타내며 이는 NMID 기반 LOHC 시스템의 최대 수소저장 용량인 5.76 wt%에 근접한 성능이다. PWA-0.1 촉매는 텅스텐 산화물이 담지되지 않은 Pd/Al₂O₃ 촉매 (2.89-4.12 wt%, 평균 수소 방출량: 3.65 wt%)의 탈수소화 성능에 비해 1.57배 향상된 반응성을 보였다. PWA-0.1 촉매는 5.30-5.71 wt%의 수소 방출량을 가지며 최대 탈수소화 성능을 나타내는 PWA-1 촉매와 유사한 성능을 나타내었다. 이후 탈수소화 반응 활성은 WO_x의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. PWA-2.5 촉매는 4.74-5.62 wt%(평균 수소 방출량: 5.33 wt%)의 수소 방출량을 나타내고 PWA-7.5 촉매는 3.69-4.05 wt% (평균 수소 방출량: 3.93 wt%)를 나타낸다. 또한, 팔라듐이 담지되지 않은 WO_x/Al₂O₃ 촉매의 경우 8H-NMID의 탈수소화 활성이 거의 나타나지 않는 것으로 보아, WO_x가 첨가된 촉매의 향상된 탈수소화 반응 활성은 Pd와 WO_x와 학종 간의 시너지 효과에서 비롯된다는 것을 확인할 수 있다.

[0124] <실험예 4> 촉매의 재사용 테스트

[0125] 본 발명에 따른 촉매의 재사용성을 확인하기 위해, 최대의 탈수소화 반응 성능을 보이는 실시예 1의 Pd-MoO_x/Al₂O₃-0.1(PMA-0.1) 촉매를 이용하여 촉매의 재사용 테스트를 진행하였으며, 그 결과는 도 10에 나타났다.

[0126] 촉매의 재사용 작업은 상기 실험예 3의 방법과 같이 실시되었고 4회의 연속적인 사이클을 통해 탈수소화 반응 활성을 검증하였다.

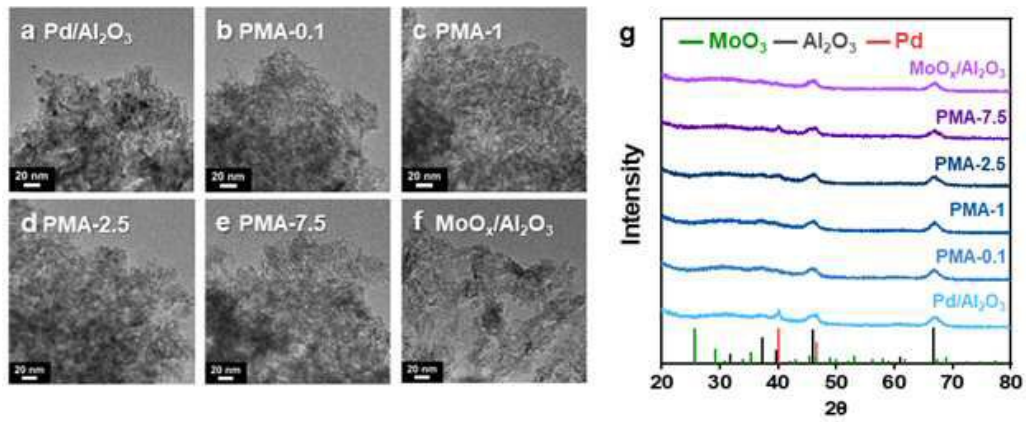
[0127] 도 10을 살펴보면, 8H-NMID의 탈수소화 반응을 진행하였을 때, 첫 번째 탈수소화 반응은 5.72 wt%의 수소 방출량을 보였고, 계속 진행하였을 경우 각각 5.45, 5.49, 5.67 wt%의 수소 방출량을 보였다. 12H-NMID의 탈수소화 반응을 진행하였을 때에는 각각 5.79, 5.79, 5.78, 5.77 wt%의 수소 방출량을 보였다. PMA-0.1 촉매의 4회 재사용 테스트를 진행하였을 때, 탈수소화 반응성의 저하가 확인되지 않는 것으로 확인되었다.

[0129] 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.

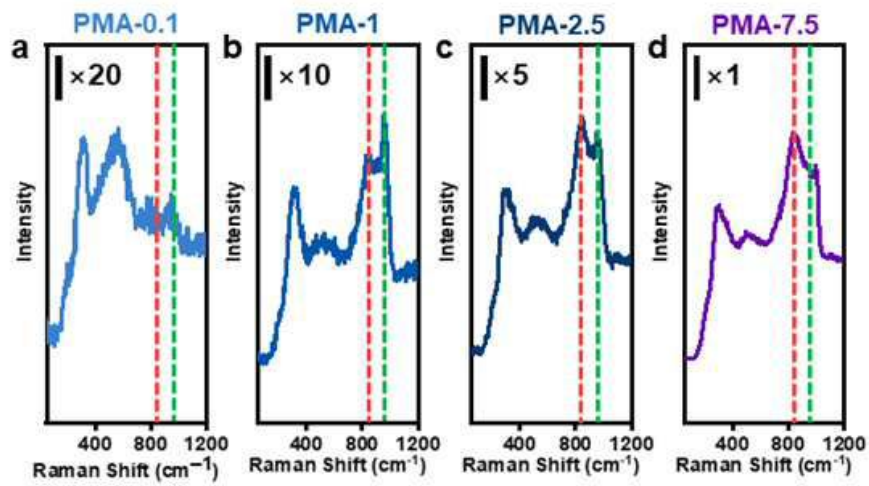
[0130] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

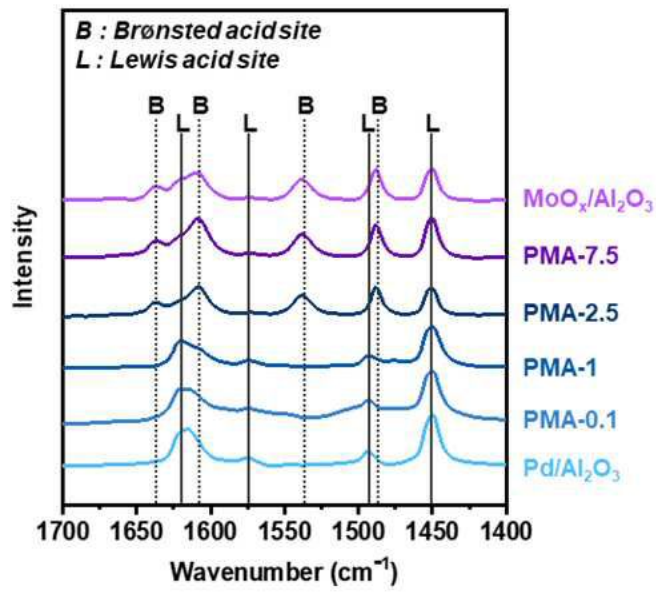
도면1



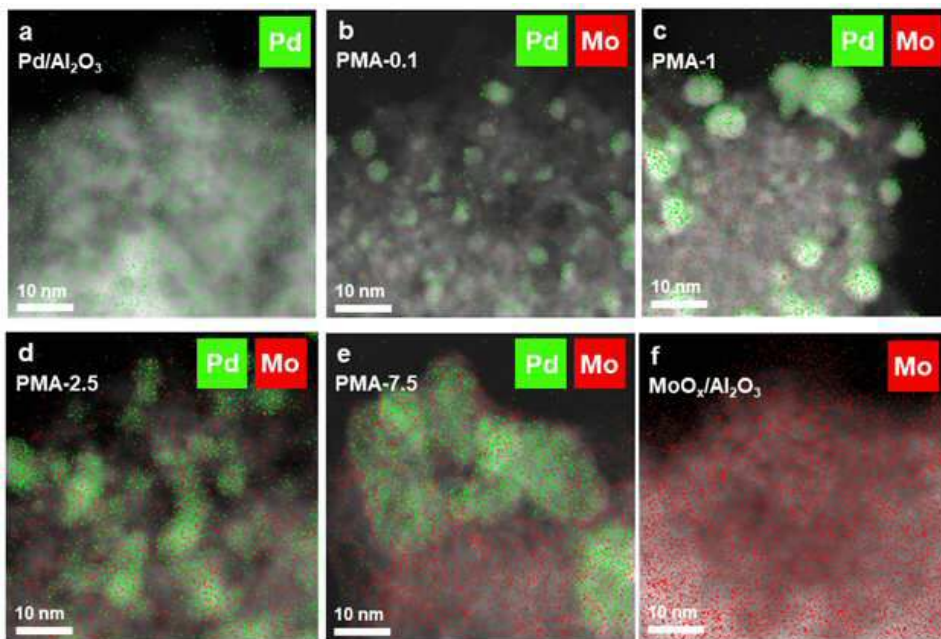
도면2



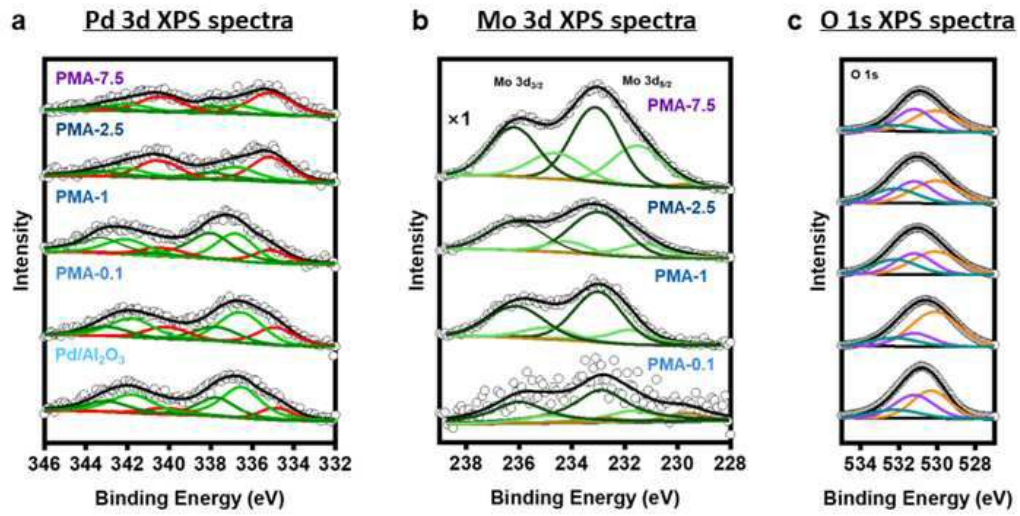
도면3



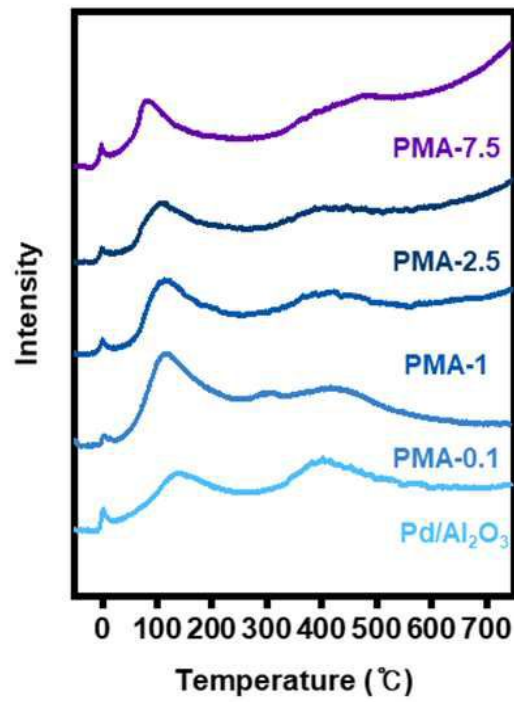
도면4



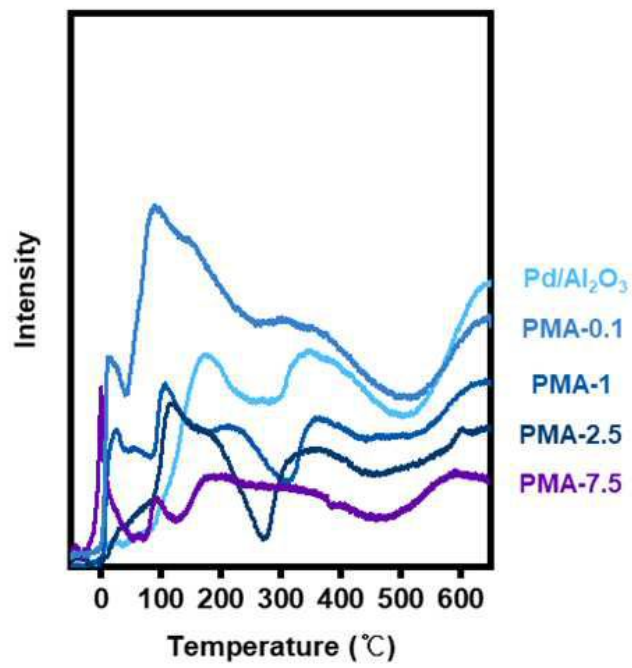
도면5



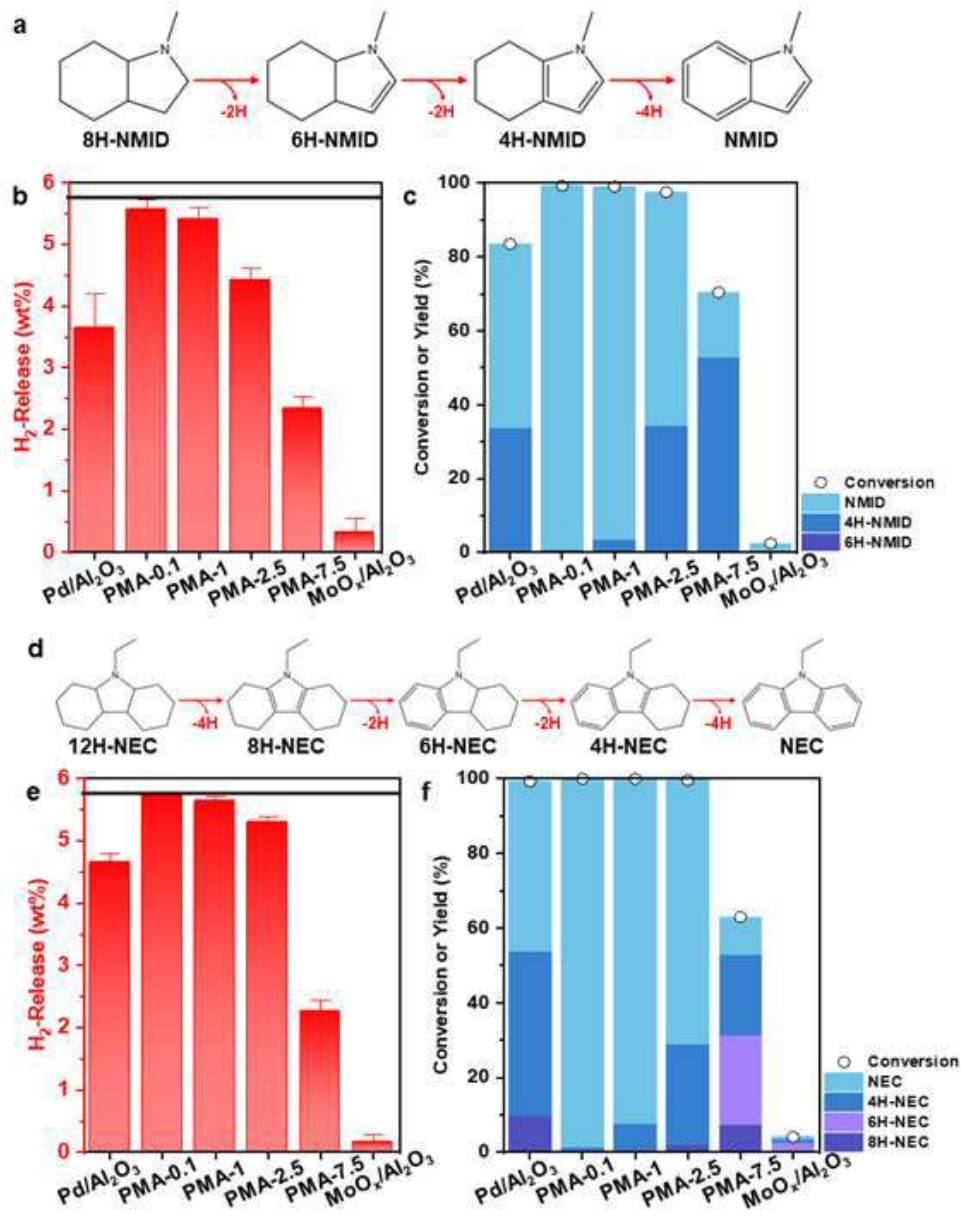
도면6



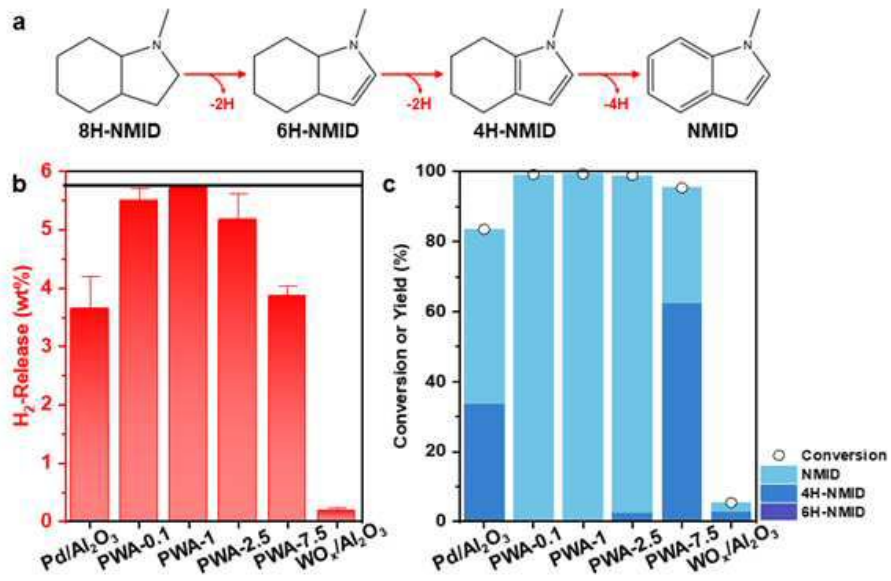
도면7



도면8



도면9



도면10

