(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0041295
(43) 공개일자 2023년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C01B 3/40* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/63 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0124730
(22) 출원일자 2021년09월17일
심사청구일자 2021년09월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호
김찬훈
서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4, 211호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

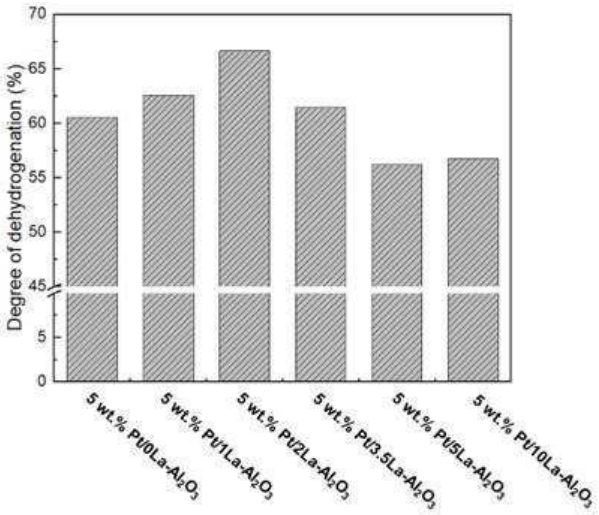
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **란타넘-알루미나 담체 기반의 수소 제조용 백금 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수소 제조용 촉매 및 이를 이용한 수소 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매는 다공성 담체; 및 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금을 포함하고, 상기 다공성 담체는 란타넘(La)과 산화알루미늄(Al_2O_3)의 혼합물로 이루어진 란타넘-알루미나 담체(La-Al_2O_3)인 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C01B 3/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131611
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
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 담체; 및

상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금을 포함하고,

상기 다공성 담체는 란타넘(La)과 산화알루미늄(Al_2O_3)의 혼합물로 이루어진 란타넘-알루미나 담체(La-Al_2O_3)인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 란타넘의 함량은 란타넘과 알루미늄의 총 mol 수에 대하여 1 내지 3.5 mol%인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 백금은 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매.

청구항 4

(a) 알루미늄 전구체와 란타넘 전구체의 혼합물을 염기성 수용액 또는 물(H_2O)과 반응시킨 후 소성하여 란타넘-알루미나 담체를 수득하는 단계;

(b) 상기 란타넘-알루미나 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계;

(c) 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 란타넘-알루미나 담체를 건조 후 소성하는 단계; 및

(d) 상기 소성된 상기 란타넘-알루미나 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 란타넘-알루미나 담체에 포함된 란타넘의 함량은 란타넘과 알루미늄의 총 mol 수에 대하여 1 내지 3.5 mol%인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 수소 제조용 촉매는 상기 백금이 상기 란타넘-알루미나 담체의 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 염기성 수용액은 탄산암모늄, 수산화칼륨, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계의 소성은 400 ~ 800℃ 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계의 건조는 100 ~ 300 ℃의 온도에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되고, 소성은 200 ~ 500℃ 온도에서 1 ~ 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 (d) 단계의 환원은 250 내지 600 ℃의 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 11

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 12

제11항에 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 13

제11항에 있어서,

상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 란타넘-알루미나 담체 기반의 수소 제조용 백금 촉매 및 이를 이용한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 에너

지를 저장하고 공급하는 기술에 대한 개발이 요구된다.

[0004] 이러한 관점에서, 수소 에너지는, 단위 질량당 가장 에너지 효율이 높고, 연소 시 유해한 부산물이 없으며, 수소의 주된 소스인 물은 자연에 풍부하며 사용 후 물로 전환되므로 재사용이 유리하다는 점 등 다양한 장점으로 인해 주목받고 있다. 더욱이, 수소는 태양에너지, 풍력 등과 같은 다른 신재생 에너지를 이용하여 생산할 수 있고, 다양한 에너지원뿐만 아니라, 석유화학 분야를 비롯한 다른 산업분야에서도 광범위하게 적용될 수 있는 등, 국내외에서 미래의 핵심 에너지원으로 부상하고 있다.

[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 량의 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 ℃에서 액화시켜 액체 수소를 보관하는 LH2 방법이 있다. 그러나 이러한 가압 또는 액화 방식은 낮은 온도를 유지해야 하며, 액상 수소의 밀도 역시 712 kg/㎥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 손쉬운 재생으로 인한 기술 구현의 장점을 가지고 있다. 또한 LOHC 기술은 액상 화석 연료가 갖는 다루기 쉬운 물리적 성질과 높은 에너지 밀도로 인해 기존 액체 연료 수송 및 저장 인프라를 이용한 효율적인 이동과 저장이 가능한 에너지 저장체로 자리매김 하고 있다.

[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℃ 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℃ 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 란타넘을 도입하여 다공성 담체의 표면 특성을 개선시킴으로써, 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 향상된 수소 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 란타넘을 도입하여 다공성 담체의 표면 특성을 개선함으로써, 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; 및 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금을 포함하고,

[0015] 상기 다공성 담체는 란타넘(La)과 산화알루미늄(Al_2O_3)의 혼합물로 이루어진 란타넘-알루미나 담체(La-Al_2O_3)인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 란타넘의 함량은 란타넘과 알루미늄의 총 mol 수에 대하여 1 내지 3.5 mol%일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 백금은 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 담지될 수 있다.

[0019] 본 발명은 또한, (a) 알루미늄 전구체와 란타넘 전구체의 혼합물을 염기성 수용액 또는 물(H_2O)과 반응시킨 후 소성하여 란타넘-알루미나 담체를 수득하는 단계; (b) 상기 란타넘-알루미나 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계; (c) 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 란타넘-알루미나 담체를 건조 후 소성하는 단계; 및 (d) 상기 소성된 상기 란타넘-알루미나 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 란타넘-알루미나 담체에 포함된 란타넘의 함량은 란타넘과 알루미늄의 총 mol 수에 대하여 1 내지 3.5 mol%일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 수소 제조용 촉매는 상기 백금이 상기 란타넘-알루미나 담체의 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 담지될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 상기 염기성 수용액은 탄산암모늄, 수산화칼륨, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계의 소성은 400 ~ 800℃ 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 수행될 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 건조는 100 ~ 300 ℃의 온도에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되고, 소성은 200 ~ 500℃ 온도에서 1 ~ 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[0025] 본 발명에 따르면, 상기 (d) 단계의 환원은 250 ~ 600 ℃의 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 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), 퍼하이드로N-에틸카바졸(perhydro-N-ethylcarbazole), 2-[(N-메틸시클로헥실)메틸]피페리딘으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0030] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.

[0032] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0033] 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

[0034] 본 발명에 따르면, 란타넘을 도입하여 다공성 담체의 표면 특성이 개선되어 낮은 온도에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 액상 유기물 수소 저장체로부터 효과적으로 수소를 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매를 X선 회절 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매를 고체 핵자기공명 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

[0038] 본 발명에서는 다공성 담체; 및 상기 다공성 담체의 세공에 담지되는 백금을 포함하고, 상기 다공성 담체는 란타넘(La)과 산화알루미늄(Al_2O_3)의 혼합물로 이루어진 란타넘-알루미나 담체(La-Al_2O_3)인 것을 특징으로 하는 수소 제조용 촉매를 제공한다.

[0039] 이때, 상기 다공성 담체는 표면에 다수의 세공을 구비한 다공성 부재로서, 백금을 수용한다. 세공은 마이크로포어(micropore), 또는 메조포어(mesopore) 크기로 형성될 수 있다. 일반적으로, 마이크로포어는 2 ㎚ 이하, 메조포어는 2 ㎚ 초과 50 ㎚ 미만 정도의 크기로 정의되는데, 본 발명에서는 반드시 이에 한정되는 것은 아니고 백금이 담지될 수 있는 크기이면 족하다.

[0040] 또한, 상기 다공성 담체는 란타넘(La)과 산화알루미늄(Al_2O_3)의 혼합물로 이루어지며, 란타넘이 구성 성분으로 포함됨으로써 다공성 담체의 표면 특성 즉, 알루미늄의 penta site가 극대화되고, 이로 인해 활성 금속인 백금과의 상호작용이 향상되어, 저온에서도 탈수소화 활성이 현저하게 향상되는바, 수소 제조에 유용하게 활용될 수 있다.

[0041] 이때, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 란타넘의 함량은 란타넘과 알루미늄의 총 mol 수에 대하여 1 내지 3.5 mol%인 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 백금은 상기 다공성 담체의 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.

[0044] 이하에서는 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법에 대해 설명한다. 여기서 수소 제조용 촉매에 관한 내용은 상술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.

[0045] 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매의 제조방법은 (a) 알루미늄 전구체와 란타넘 전구체의 혼합물을 염기성 수용액 또는 물(H_2O)과 반응시킨 후 소성하여 란타넘-알루미나 담체를 수득하는 단계; (b) 상기 란타넘-알루미나 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지하는 단계; (c) 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 란타넘-알루미나 담체를 건조 후 소성하는 단계; 및 (d) 상기 소성된 상기 란타넘-알루미나 담체를 환원시키는 단계;를 포함한다.

[0046] 본 발명에 따른 수소 제조용 촉매를 제조하기 위해서는, 먼저 알루미늄 전구체와 란타넘 전구체의 혼합물을 염기성 수용액 또는 물(H_2O)과 반응시킨 후 소성하여 란타넘-알루미나 담체를 수득한다. 이때, 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 염화물 군 및 알루미늄 질산화물 염을 지칭하며, 예를 들어 aluminum nitrate, aluminum chloride, aluminum isopropoxide 및 aluminum-tri-sec-butoxide로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 란타넘 전구체는 란타넘 염화물 군 및 란타넘 질산화물 염을 지칭하며, 예를 들어 lanthanum nitrate 및 lanthanum chloride가 사용될 수 있다. 또한, 상기 염기성 수용액은 탄산암모늄, 수산화칼륨, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 소성은 400 ~ 800℃ 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0047] 다음으로, 상기 란타넘-알루미나 담체의 세공에 백금 전구체 용액을 담지한다. 이때, 초기 젖음 담지법

(incipient wetness impregnation method) 등을 이용해 백금 전구체 용액을 다공성 담체의 세공에 담지할 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우에는 백금 전구체 용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다. 이때, 백금의 중량이 다공성 담체 총 중량에 대하여 1 ~ 5 중량%가 되도록 백금 전구체 용액을 담지할 수 있다. 백금 전구체는 백금 염화물 군 및 백금 질산화물 염을 지칭하며, 예를 들어 platinum chloride, potassium hexachloroplatinate, chloroplatinic acid 및 tetraammineplatinum nitrate로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0048] 다음으로, 상기 백금 전구체 용액이 담지된 상기 란타넘-알루미나 담체를 건조 후 소성한다. 이때, 상기 건조는 100 ~ 300 ℃의 온도에서 8 ~ 24 시간 동안 수행되고, 소성은 200 ~ 500℃ 온도에서 1 ~ 5 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0049] 마지막으로, 상기 소성된 상기 란타넘-알루미나 담체를 환원시켜 수소 제조용 촉매를 제공한다. 이때, 상기 환원은 H_2/N_2 5~20% 부피비의 기체 분위기하에 250 ~ 600 ℃의 온도에서 1 ~ 8 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 250 ~ 290 ℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에 따르면, 상기 탈수소화 반응은 2 내지 4시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0056] [실시예]

[0057] 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.

[0059] **실시예 1. Pt/2La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0060] (1) 알루미늄 및 란타넘 혼합 전구체 제조

[0061] 막자사발에 aluminum nitrate nonahydrate 22.066 g, lanthanum nitrate hydrate 0.520 g 을 함께 섞은 후 5분간 혼합하였다.

[0062] (2) 산-염기 반응을 통한 란타넘-알루미나 전구체 제조

[0063] ammonium carbonate를 14.235 g을 혼합 고체 전구체가 들어있는 막자사발에 더한 뒤 CO_2 기체가 발생하지 않을 때까지 20분간 교반하였다.

[0064] (3) 란타넘이 첨가된 γ상 알루미나 제조

[0065] 상기 (2)에서 제조된 란타넘-알루미나 전구체를 제조한 후 즉시 소성로에서 공기 분위기하에 600 ℃, 5시간 동안 열처리하였다.

[0066] (4) 백금 전구체 수용액 제조

[0067] Chloroplatinic acid 0.0158 g을 H_2O 382 ul에 용해시킨 뒤, 10분간 sonication 과정을 거쳐 균일한 백금 전구체 수용액을 제조하였다.

[0068] (5) 백금 담지를 통한 Pt/2La-Al_2O_3 촉매의 제조

[0069] 백금이 담체 총 중량에 대하여 5 중량%로 담지되도록, 상기 (3)에서 제조된 란타넘-알루미나 담체에 상기 (4)에서 제조한 백금 전구체 수용액을 incipient wetness impregnation 방법으로 담지하였다. 이후 오븐을 이용하여 120 ℃에서 12 시간 동안 건조 후 소성로에서 공기 분위기 하에 300 ℃, 2시간 동안 열처리 과정을 수행하였다. 이후 10% H_2/N_2 기체 분위기 하에 300 ℃에서 1시간 동안 환원한 후 진공 분위기하에서 보관하였다.

[0071] **비교예 1. Pt/0La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0072] 상기 실시예 1-1에서 lanthanum nitrate hydrate을 사용하지 않고, aluminum nitrate nonahydrate 22.516 g만을 사용하여 알루미나 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 Pt/0La-Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0074] **실시예 2. Pt/1La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0075] 상기 실시예 1-1에서 aluminum nitrate nonahydrate 22.291 g, lanthanum nitrate hydrate 0.260 g을 사용하여 란타넘-알루미나 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 Pt/1La-Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0077] **실시예 3. Pt/3.5La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0078] 상기 실시예 1-1에서 aluminum nitrate nonahydrate 21.728 g, lanthanum nitrate hydrate 0.910 g을 사용하여 란타넘-알루미나 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 Pt/3.5La-Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0080] **비교예 2. Pt/5La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0081] 상기 실시예 1-1에서 aluminum nitrate nonahydrate 21.390 g, lanthanum nitrate hydrate 1.30 g을 사용하여 란타넘-알루미나 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 Pt/5La-Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0083] **비교예 3. Pt/10La-Al_2O_3 촉매의 제조**

[0084] 상기 실시예 1-1에서 aluminum nitrate nonahydrate 20.266 g, lanthanum nitrate hydrate 2.60 g을 사용하여 란타넘-알루미나 담체를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 Pt/10La-Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0086] **실험예. 촉매의 탈수소화 능력 및 촉매 활성 측정**

[0087] 상기 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1, 2, 3에 따라 제조된 수소 제조용 촉매의 탈수소화 능력을 측정하였다.

[0088] 구체적으로, 100 ml 3-neck flask에 반응물인 perhydro-dibenzyltoluene을 5 g 충진하고, 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 촉매 각각을 반응물 대비 활성금속의 비율이 0.1% 몰 비율이 되도록 충진하였다. 반응장비 내부는 초고순도 질소를 이용해 30분간 퍼징(purging) 과정을 진행하였다. 반응 온도를 270

℃에 맞추기 위해 30분 동안 700 rpm으로 교반하며 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달한 뒤 3시간 동안 유지하며 탈수소화 반응을 진행하였다. 탈수소화 반응 중에 발생하는 수소의 양은 2개의 냉각기를 거쳐 25℃로 냉각된 후 mass flow meter를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 반응 종료 후 반응기는 자연냉각 방식을 이용하여 상온까지 냉각하였다. mass flow meter로 기록된 수소의 부피는 반데르발스 방정식을 이용하여 몰 수로 정량화하였으며, perhydro-dibenzyltoluene이 생성 가능한 수소의 총량에 대조하여 탈수소화도 수치를 계산하였으며, 그 결과를 하기 도 1 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0089]

	촉매					
	5 wt.% Pt/0La-Al_2O_3	5 wt.% Pt/1La-Al_2O_3	5 wt.% Pt/2La-Al_2O_3	5 wt.% Pt/3.5La-Al_2O_3	5 wt.% Pt/5La-Al_2O_3	5 wt.% Pt/10La-Al_2O_3
비표면적 (m^2/g)	289	301	303	291	283	211
기공부피 (cm^3/g)	0.382	0.386	0.396	0.385	0.377	0.321
Al^{3+}_{penta} site 비율 (%)	13.52	14.45	14.89	-	15.38	15.65
노출된 Al^{3+}_{penta} site 비율 ($*10^{-2}$ mol/g)	2.89	3.22	3.34	-	3.22	2.45
탈수소화도 (%)	60.58	62.55	66.64	61.47	56.23	56.74

[0091] 하기 도 1 및 상기 표1에 따른 결과를 통해, 란타넘이 1 내지 3.5 mol%의 비율로 첨가된 란타넘-알루미나 담체를 이용할 경우, 란타넘이 첨가되지 않거나, 란타넘이 첨가되더라도 상기 범위를 초과하여 첨가된 경우 대비 탈수소화도가 현저하게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 알루미나 담체에 란타넘을 첨가할수록 Al^{3+}_{penta} site가 증가하며, 1 내지 3.5 mol.% 비율로 란타넘을 첨가한 알루미나 담체에서 표면에 노출된 Al^{3+}_{penta} site가 극대화되기 때문이다. 이러한 결과를 통해, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 촉매는 비교예에 따른 촉매들 대비 수소 제조용 촉매로 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

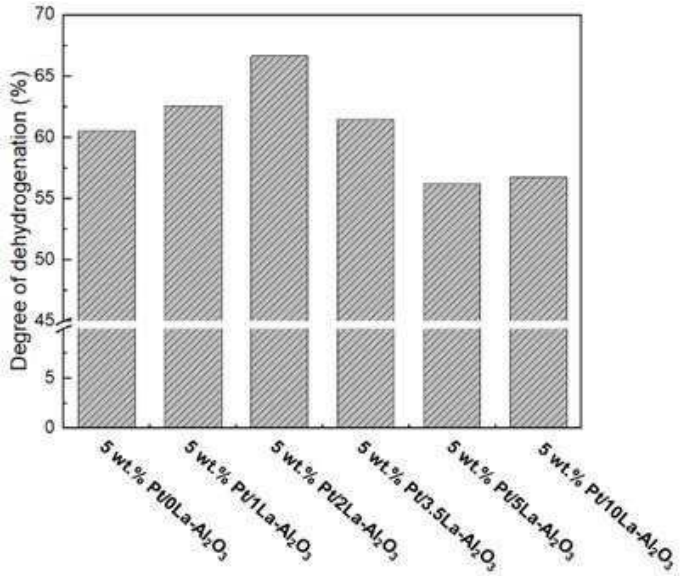
[0093] 다음으로, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매를 X선 회절 분석법으로 분석하였으며, 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다. 또한, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수소 제조용 촉매를 고체 핵자기공명 분석법으로 분석하여 전체 알루미늄 원자 중 Al^{3+}_{penta} site로 존재하는 알루미늄의 분율을 하기 도 3에 나타내었다.

[0094] 도 2에 나타난 바와 같이, 1 내지 3.5 mol.%의 란타넘이 첨가한 경우까지는 γ상 알루미나의 구조를 유지하면서 란타넘이 첨가되며, 이에 따라 원자의 크기가 큰 란타넘이 γ상 알루미나의 구조에 추가되고, 이에 따라 담체의 비표면적 및 기공부피가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 3.5 mol%를 초과하여 5.0 mol.% 이상의 란타넘이 첨가된 경우에는 γ상 알루미나의 구조가 무너지고, amorphous한 $LaAlO_3$의 구조가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 3을 통해 란타넘의 첨가도가 증가함에 따라 촉매에 존재하는 전체 Al^{3+}_{penta} site는 증가하는 경향을 보임을 확인하였다. 하지만 상기 언급된 구조적 현상으로 인하여 3.5 mol%를 초과하여 5.0 mol.% 이상으로 고함량의 란타넘이 첨가되는 경우에는 Al^{3+}_{penta} site가 증가하지만 오히려 비표면적과 기공부피가 감소하여 외부에 노출된 총 Al^{3+}_{penta} site의 절대량이 감소하는 것을 확인하였으며, 이로 인하여 하기 도 1 및 상기 표 1에 따른 결과와 같이 촉매의 활성이 극단적으로 감소하는 결과에 이른다는 것을 확인하였다.

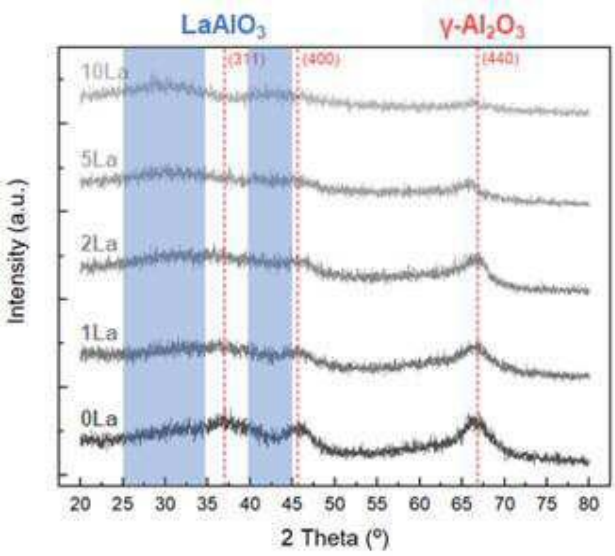
[0096] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

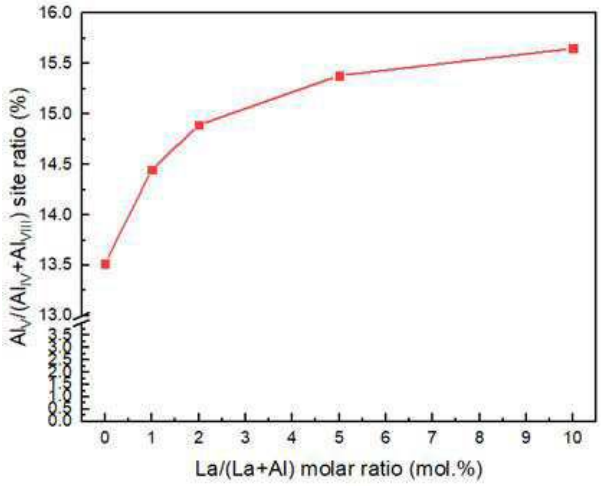
도면1



도면2



도면3


16.0
15.5
15.0
14.5
14.0
13.5
13.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
$Al_V/(Al_{IV}+Al_{VIII})$ site ratio (%)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
La/(La+Al) molar ratio (mol.%)