(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0116734
(43) 공개일자 2020년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/56* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C01B 15/029 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 23/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0038517
(22) 출원일자 2019년04월02일
심사청구일자 2019년04월02일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
한근호
서울특별시 성북구 인촌로24가길 22, 303호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 14 항

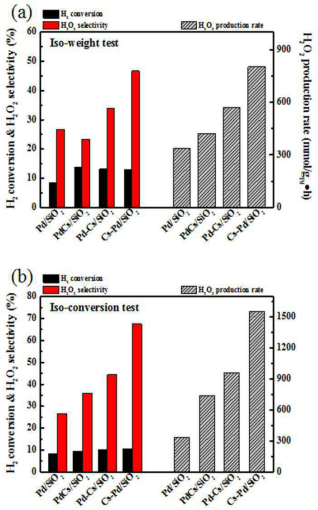
(54) 발명의 명칭 **과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법 및 상기 제조된 세슘-팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 다공성 담체에 세슘과 팔라듐이 담지되어 과산화수소 생산성이 향상된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 제조된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조할 경우 과산화수소 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C01B 15/029 (2013.01)
(72) 발명자
한상수
서울특별시 성북구 화랑로14길 5
서명기
서울특별시 성북구 안암로9가길 2, 304호

윤지환
제주특별자치도 서귀포시 중문관광로 305, 2층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711064804
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 (3세부)프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템 개발 및 반응 메커니즘 분석
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2019.02.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계;

(b) 상기 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및

(c) 상기 소성된 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계;

상기 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및

상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계;

상기 팔라듐 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및

상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매는 세슘과 팔라듐이 1:1 내지 1:20의 중량비로 담지된 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소성은 300 내지 500 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

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

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 50 내지 500 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이태니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매.

청구항 9

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매.

청구항 10

제9항에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 내지 1:15인 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 30 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법 및 상기 제조된 세슘-팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 과산화수소는 펄프 및 섬유의 표백제, 소독 살균제, 반도체 세정액, 수처리 공정의 산화제, 화학 반응의 친환경 산화제(프로필렌 옥사이드 합성)로 사용되고 있다. 2009년 기준 연간 220만 톤의 과산화수소가 제조되고 있으며 프로필렌 옥사이드 수요의 증가와 함께 과산화수소의 수요 증가가 기대된다.

[0003] 현재 과산화수소는 안트라퀴논(anthraquinone) 계열 화합물을 시작으로 연속적인 산화, 수소화 공정을 거쳐 생성되는데, 이때 많은 양의 유기 용매가 사용되고 폐기물로 발생하여 인체에 해로운 영향을 끼칠 수 있다는 문제점이 있다. 또한, 과산화수소의 제조가 다단의 연속 공정과 제조 후 정제 및 농축 과정을 거치며 많은 에너지의

소비가 필요하다는 문제점도 있다.

[0004] 이에 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접 제조 공정이 주목받고 있으며, 이러한 직접 제조 공정은 반응 부산물로 물이 생산되며 유기 용매의 사용이 적어 상용 공정의 대체 공정으로 많은 연구가 되어 왔다. 상기 직접 제조 공정은 구성이 간단해 과산화수소를 필요로 하는 곳에서 제조할 수 있어 과산화수소의 보관 및 운반시 폭발의 위험성을 크게 줄일 수 있다(대한민국 공개특허 2002-0032225호).

[0005] 과산화수소 직접생산 반응은 수소와 산소가 만나 과산화수소가 생성되는 반응 이외에도 물이 생성되는 부반응이 존재한다. 이러한 부반응 또한 자발적인 반응이므로 촉매를 사용하여 과산화수소 선택도를 높이는 연구가 진행중이다. 과산화수소 직접 생산용 촉매는 주로 팔라듐(Pd) 혹은 Pd의 합금(Pd-Au, Pd-Pt)이 사용되고 있는데, 팔라듐 촉매의 경우 과산화수소의 선택도를 높이기 위해서 용매에 산과 할로겐 음이온을 첨가하여 과산화수소 선택도를 높이는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 전술한 기술적 배경하에서, 본 발명자들은 과산화수소 제조용 촉매에 대해 연구 개발 중, 다공성 담체에 세슘과 팔라듐을 담지할 경우 과산화수소의 생산성이 크게 향상되며, 특히 다공성 담체에 세슘을 먼저 담지하고, 팔라듐을 담지할 경우 과산화수소의 생산성이 크게 향상된다는 점을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 다공성 담체에 세슘과 팔라듐이 담지되어 과산화수소 생산성이 향상된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명에서는 상기 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0010] (a) 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계; (b) 상기 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 (c) 상기 소성된 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는, 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 팔라듐 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매는 세슘과 팔라듐이 1:1 내지 1:20의 중량비로 담지될 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 소성은 300 내지 500 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 50 내지 500 ℃에서 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이태니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산을 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 내지 1:15일 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 30 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 다공성 담체에 세슘과 팔라듐이 담지되어 과산화수소 생산성이 향상된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 제조된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조할 경우 과산화수소 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 X선 회절 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 TEM 장비로 관찰하고 Pd와 Cs 원소를 매핑한 이미지이다.

도 3는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매의 승온 환원분석(TPR) 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 X선 광전자 분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 분석한 Pd 와 O 원소의 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2 및 비교예 4에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 암모니아 승온 탈착 분석에 사용했을 때 얻어진 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 생산성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3 내지 6 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 생산성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 3, 실시예 7, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 생산성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 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.

[0028] 본 발명에서는 (a) 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계; (b) 상기 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 (c) 상기 소성된 다공성 담체를 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 (a) 단계에 사용되는 다공성 담체는 기공 내에 잔존하는 물분자를 제거하여 담체의 기공 내부로 팔라듐과 세슘이 담지되는 효율을 높이기 위해, 100 내지 150℃의 온도에서 건조된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 (a) 단계는 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액의 혼합 용액을 담지하는 단계로서, 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체를 혼합하여 동시에 담지하거나, 세슘 전구체 용액을 담지한 후 팔라듐 전구체 용액을 담지하거나, 팔라듐 전구체 용액을 담지한 후 세슘 전구체 용액을 담지할 수 있다.

[0031] 이때, 세슘 전구체 용액을 담지한 후 팔라듐 전구체 용액을 담지할 경우 상기 (a) 단계는, 다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0032] 또한, 팔라듐 전구체 용액을 담지한 후 세슘 전구체 용액을 담지할 경우 상기 상기 (a) 단계는, 다공성 담체의 세공에 팔라듐 전구체 용액을 담지하는 단계; 상기 팔라듐 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 상기 소성된 상기 다공성 담체의 세공에 세슘 전구체 용액을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0033] 이때, 상기 (a) 단계를 통해 제조되는 세슘과 팔라듐은 1:1 내지 1:20의 중량비로 담지되는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 세슘은 다공성 담체 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.5 wt% 내외로, 상기 팔라듐은 다공성 담체 총 중량에 대하여 0.5 내지 2 wt% 내외로 담지되는 것이 바람직하다. 하기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이 담지되는 세슘과 팔라듐의 중량비가 상기 범위를 벗어나게 되면, 본 발명에 따른 촉매의 활성이 저하된다.

[0034] 또한, 상기 (a) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation method)으로 수행될 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우, 팔라듐 전구체 용액와 세슘 전구체 용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다. 여기서, 상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이태니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 담체를 사용할 수 있다. 또한, 상기 팔라듐 전구체 용액 또는 세슘 전구체 용액은 팔라듐 또는 세슘을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 안정되지 않고, 일례로는 질산팔라듐, 염화팔라듐, 질산세슘 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 초기 젖음 담지법을 이용한 담지의 경우에는, 팔라듐 전구체 용액 또는 세슘 전구체 용액이 담지된 다공성 담체를 80 ~ 120℃에서 12 ~ 24 시간 동안 건조할 수 있다.

[0035] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 상기 팔라듐 전구체 용액과 세슘 전구체 용액이 담지된 상기 다공성 담체를 소성하는 단계를 진행한다. 이때, 상기 소성 공정은 300 내지 500 ℃의 온도에서 2 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.

[0036] 마지막으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 다공성 담체를 수소와 질소의 혼합가스를 이용하여 환원시키며, 이때, 환원 온도는 50 내지 500 ℃, 환원 시간은 1 내지 8시간인 것이 바람직하다. 상기 환원 단계를 거쳐 최종적으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매가 제조된다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 실리카 지지체에 담지된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 제공한다.

[0039] 본 발명에 따른 세슘-팔라듐 촉매는 소량의 세슘을 첨가하였음에도 불구하고 팔라듐 단일금속 촉매 대비 현저히 향상된 과산화수소 직접합성 생산 속도를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 세슘-팔라듐 촉매들은 다공성 담체의 표면적을 공유해야 하는 이유로 팔라듐 단일금속 대비 더 큰 팔라듐 입자 크기를 나타내었지만(도 2 및 표 1) 더 높은 수소 전환능력을 나타내었다. 이는, 세슘-다공성 담체(실리카) 결합에서 형성된 새로운 강산점(500 ℃ 피크)에 의한 향상효과로 추정된다(도 5). 또한, 과산화수소 선택도 또한, 세슘 첨가에 따라 증가하였으며 특히 세슘을 먼저 담지하고 팔라듐을 담지한 촉매의 경우 가장 높은 과산화수소 선택도와 생산 속도가 관찰되었으며, 하기 도 5에서 관찰된 강산점의 비율이 높게 측정됨을 확인하였다.

[0040] 또한, 본 발명에 따라 제조된 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매를 과산화수소 직접 합성 반응에 적용할 경우 수소 전환율, 과산화수소 선택도의 향상을 통해 과산화수소의 생산량이 현저히 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0042] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법을 제공한다.

[0043] 상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다. 구체적으로는 메탄올, 에탄올 또는 상기 알코올과 물의 혼합 용매일 수 있으며, 바람직하게는 에탄올과 물의 혼합용매일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 용매는 산을 더 포함할 수 있다. 산을 첨가할 경우, 생성된 과산화수소의 분해를 억제하여 과산화수소 수율을 크게 증가시킬 수 있다. 상기 산으로는 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4) 및 질산(HNO_3) 등일 수 있으며, 바람직하게는 인산일 수 있다.

[0045] 상기 산의 용매 내에서의 농도는 0.01 내지 1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 M일 수 있다.

[0046] 반응물인 수소와 산소는 가스형태로서 용매에 대한 용해도를 향상시키기 위하여 용매에 담길 수 있는 관(Dip Tube)을 이용하여 용매에 직접 공급하는 것이 바람직할 수 있다. 수소 가스는 1 ~ 4 mL/분의 유속으로 흘려줄 수 있으며, 산소 가스는 10 ~ 40 mL/분의 유속으로 흘려주는 것이 바람직할 수 있다. 더욱 바람직하게는 수소 가스는 1.5 ~ 2.5 mL/분으로, 산소 가스는 15 ~ 25 mL/분으로 유지하여, 수소:산소 몰 비가 1:5 ~ 1:15일 수 있다. 산소와 수소의 비율이 1:1로 반응하지만, 수소와 산소의 비율이 1:5보다 비율이 낮을 경우 폭발의 위험성이 있으며, 1:15보다 산소의 양이 많을 경우는 공급하는 수소의 농도가 낮아 효율적이지 못하기 때문에 상기 수소:산소 몰 비의 범위가 바람직하다.

[0047] 바람직하게는, 상기 반응기에 반응물로 질소를 더 공급하여 반응시킬 수 있다. 질소를 사용할 경우 수소와 산소의 비율을 1:1로 맞추어도 폭발 범위를 벗어나는 것이 가능하며, 추후 공기 중의 산소를 사용할 때, 추가적인 질소의 분리가 필요 없이 사용 가능한 장점이 있다.

[0048] 수소 가스와 산소 가스를 일정한 유속으로 흘려주면서 BPR (Back Pressure Regulator)을 사용하여 전체 반응압력을 조절하게 되며, 반응압력은 반응기에 연결 되어 있는 압력계를 통하여 측정될 수 있다. 반응 압력은 1 내지 40 기압, 바람직하게는 상압으로 유지하는 것이 바람직하며, 반응 온도는 0 내지 30 ℃로 유지하면서 반응을 진행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0050] 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.

[0052] **실시예 1. 팔라듐과 세슘을 동시에 담지한 $PdCs/SiO_2$ 촉매 제조**

[0053] 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트($Pd(NO_3)*xH_2O$, Sigma-Aldrich) 0.0217 g 과 세슘 나이트레이트($CsNO_3$) 0.0147 g을 함께 DI water에 용해시킨 후 1 g의 실리카(SiO_2, Sigma-Aldrich)에 초기 젖음법으로 담지하였다. 이후, 110℃에서 12시간 동안 건조하고 400℃에서 3시간 동안 소성한 후 수소와 질소의 혼합가스(수소:질소=1:9, 부피 비율)를 사용하여 150℃에서 1시간 30분 환원시켜, 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.1 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0055] **실시예 2. 팔라듐 담지 후 세슘을 담지한 $Pd-Cs/SiO_2$ 촉매 제조**

[0056] 0.0217 g의 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트를 1 g의 실리카에 초기 젖음법으로 담지한 후 12시간 동안 110℃에서 건조하고 400℃에서 3시간 동안 소성하였다. 이후, 0.0147 g의 세슘 나이트레이트를 동일한 방법으로 추가 담지하고 동일한 건조 및 소성과정을 수행하여, 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.1 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0058] **실시예 3. 세슘 담지 후 팔라듐을 담지한 $0.1Cs-Pd/SiO_2$ 촉매 제조**

[0059] 세슘 나이트레이트를 담지한 후, 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트를 담지하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 통해 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.1 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0061] **실시예 4. 세슘 담지 후 팔라듐을 담지한 0.25Cs-Pd/SiO_2 촉매 제조**

[0062] 세슘 함량을 0.25 wt.%로 담지한 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.25 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0064] **실시예 5. 세슘 담지 후 팔라듐을 담지한 0.5Cs-Pd/SiO_2 촉매 제조**

[0065] 세슘 함량을 0.5 wt.%로 담지한 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.5 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0067] **실시예 6. 세슘 담지 후 팔라듐을 담지한 1.0Cs-Pd/SiO_2(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조**

[0068] 세슘 함량을 1.0 wt.%로 담지한 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 1 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0070] **실시예 7. 세슘 담지 후 팔라듐을 담지한 Cs-Pd/TiO_2 촉매 제조**

[0071] 다공성 담체로 실리카(SiO_2) 대신 타이태니아(TiO_2)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 세슘-팔라듐 촉매(세슘 0.1 wt%, 팔라듐 1 wt%)를 제조하였다.

[0073] **비교예 1. Pd/SiO_2 촉매 제조**

[0074] 세슘을 담지하지 않는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0076] **비교예 2. Cs/SiO_2 촉매 제조**

[0077] 팔라듐을 담지하지 않는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 세슘 촉매를 제조하였다.

[0079] **비교예 3. Pd/TiO_2 촉매 제조**

[0080] 다공성 담체로 실리카(SiO_2) 대신 타이태니아(TiO_2)를 사용한 점을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0082] **비교예 4. SiO_2 촉매 제조**

[0083] Sigma-Aldirch에서 SiO_2 담체를 구매한 후, 110℃에서 12시간 동안 건조하여 팔라듐 또는 세슘이 담지되지 않은 과산화수소 제조용 촉매를 제조하였다.

[0085] **실험예 1. X선 회절 분석기(X-ray Diffraction)를 이용한 촉매의 결정 분석**

[0086] XRD 분석을 통하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 촉매 상 결정 정보를 분석하여 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 측정 결과, 비결정질의 실리카가 나타내는 넓은 피크가 two-theta = 22° 전후에서 관찰되었다. 완성된 촉매는 주로 metallic 한 팔라듐 결정성을 나타낸바, 환원 후 팔라듐의 활성종은 금속형태임을 확인하였다. 세슘은 여러 가지 결정성에 대한 피크를 확인할 수 없었으며, 이는 세슘의 함량이 0.1 wt.% 정도로 매우 작기 때

문으로 추정된다.

[0088] **실험예 2. 투과 전자현미경 관찰(Transmission Electron Microscope)**

[0089] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 촉매를 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰하여 하기 도 2에 나타내었다. 회색을 띄는 실리카 지지체 표면에 존재하는 검은색의 팔라듐 나노입자들은 3 내지 4 nm 크기의 평균 크기를 나타내었다(표 1). 도 2의 (e) 이미지는 실시예 3(Cs-Pd/SiO_2)의 주사 투과 전자현미경(STEM) 분석 결과로, 밝게 빛나는 흰색 입자가 팔라듐 입자를 나타낸다. 해당 영역을 원소 매핑하여 도 2의 (f)의 결과를 수득하였다. 이때, 붉은색이 팔라듐 원소이고, 밝게 빛나는 흰색 입자와 영역이 일치한 반면, 초록색의 세슘 원소는 실리카 지지체 전반에 걸쳐 넓게 원자단위로 분산되어 있음을 확인하였다.

[0091] **실험예 3. 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)를 이용한 팔라듐 함량측정 및 일산화탄소 화학흡착(CO-Chemisorption)을 이용한 노출된 Pd의 면적 측정**

[0092] ICP-OES분석을 통하여 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 팔라듐 함량을 측정하였고 과산화수소 생산 속도와, CO-Chemisorption 분석에 적용하였다. CO-chemisorption 분석으로 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 평균 팔라듐 크기를 측정해 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 과산화수소 합성반응은 노출된 팔라듐 표면에서 일어나므로, 노출된 팔라듐 면적에 의해 과산화수소 합성반응의 결과 중 특히 수소 전환율이 달라질 수 있다.

표 1

[0093]

구분	촉매	Pd loading (wt. %)	Average Pd $size_{TEM}$ (nm)	Average Pd $size_{CO\text{-}chemisorption}$ (nm)
비교예 1	Pd/SiO_2	0.7	3.29 ± 0.29	9.9
비교예 2	Cs/SiO_2	-	-	-
실시예 1	$PdCs/SiO_2$	0.8	2.97 ± 0.29	10.5
실시예 2	$Pd\text{-}Cs/SiO_2$	0.8	3.58 ± 0.36	12.4
실시예 3	$Cs\text{-}Pd/SiO_2$	0.8	4.07 ± 0.30	17.6

[0094] 구체적으로, 상기 표 2에 나타난 바와 같이 팔라듐 평균 크기는 TEM 분석과 CO-chemisorption 분석에서 모두 실시예 3 > 실시예 2 > 실시예 1 의 순서를 나타냈다. 두 분석에서 동일한 경향과 비율을 나타낸바 팔라듐 입자의 크기가 커지는 현상은 신뢰성 있는 결과로 보인다. 두 분석 사이의 팔라듐 평균크기의 절대값 차이는 하기 실시예 5에서 분석한 X선 광전자 분광법에서 유추할 수 있다. 제조된 촉매의 팔라듐 전자상태는 Pd^{2+}와 Pd^{0}이 혼재되어 있는 상태이므로 Pd^{0}에 흡착하는 CO의 양을 측정하는 CO-chemisorption 분석이 상대적으로 큰 팔라듐 평균 크기를 나타낼 수 있다. 또한, 세슘은 CO를 흡착하지 않는바 팔라듐 표면에 세슘이 존재하는 실시예 1 내지 3에 따른 촉매에서는 팔라듐 평균 크기가 더 크게 나타남을 확인하였다.

[0096] **실험예 4. 승온 환원 분석(Temperature programmed reduction)**

[0097] 승온 환원 분석(TPR)을 위해, 촉매 제조 중 본 발명에 따른 (c) 단계의 환원과정을 거치지 않은 촉매에 대하여 수소와 아르곤 가스의 혼합 기체 조건에서 승온하며 수소의 흡수와 탈착을 관찰하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 촉매에 대하여 분석을 진행하였고, 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다. 세슘이 첨가된 실시예 1 내지 3은 비교예 1 대비 수소를 흡수 또는 흡착하는 온도가 50℃ 전후로 상승하였으며, 100℃에서 새로운 수소 흡수 또는 흡착 피크가 관찰되었다. 이는 세슘과 팔라듐 사이에 새로운 결합이 형성되어서 팔라듐이 환원(수소 흡수)될 때 더 많은 에너지가 필요하기 때문으로 추정된다. 이러한 분석을 통해, 팔라듐 소결현상은 최소화하되 소성된 팔라듐 산화물을 충분히 환원시키기 위해 수소 흡수 또는 흡착 피크를 모두 함유할 수 있는 150℃를 최

적 환원 조건으로 선정하였다.

[0099] **실험예 5. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)**

[0100] 촉매 제조 후 팔라듐과 담체 사이의 전자교환 현상을 확인하고, 팔라듐의 전자상태를 비교하기 위해 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석하였으며 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다. X축인 binding energy (eV)는 낮은 값을 나타낼수록 팔라듐의 전자가 상대적으로 풍부함을 나타낸다.

[0101] 팔라듐의 전자분석 결과는 도 4의 a에 나타내었다. 비교예 1에 따른 촉매의 팔라듐은 대부분 Pd^0에 해당하는 전자상태를 나타낸 반면, 실시예 1 내지 3에 따른 촉매는 Pd^{2+}에 해당하는 전자상태도 함께 관찰되었다. 특히, 제조 순서에 따라 팔라듐의 binding energy가 달라졌으며, 실시예 3의 팔라듐 전자상태는 가장 낮은 binding energy를 나타내었는바, 상대적으로 전자가 풍부한 상태로 확인되었다. 상기 전자상태는 세슘이 포함된 촉매에서 세슘으로부터 전자를 공급받은 결과로 추정된다.

[0102] 도 4의 b는 산소의 전자분석 결과로, 세슘이 담지된 실시예 1 내지 3에 따른 촉매는 비교예 1에 따른 촉매에서 관찰되지 않은 tail 피크가 낮은 binding energy에서 관찰되었다. 이는 O_2^- 종으로 보고된바, Cs-O 결합에서 나타난 전자상태이다. 이를 통해, 세슘은 실리카 표면에서 원자단위로 분산되어 있으며 산소와 결합을 통해 Cs-O bond를 형성함을 확인하였다.

[0104] **실험예 6. 암모니아 승온 탈착 분석법 (ammonia temperature programmed desorption)**

[0105] 실리카 지지체는 산점을 갖는 고체산이며, 과산화수소 직접합성에 산성과 고체산 담체는 활성향상을 유발할 수 있다. 암모니아 승온 탈착 분석법은 촉매 표면에 존재하는 산점의 수와 산의 세기를 측정하는 분석법으로, 본 발명에서는 본 발명의 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2 및 비교예 5에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 암모니아 승온 탈착 분석에 적용하여 수득한 스펙트럼을 하기 도 5에 나타내었다.

[0106] 측정 결과, SiO_2 지지체에 팔라듐 또는 세슘이 담지되었을 때 표면의 총 산량은 모두 감소하는 경향을 나타내었다. PdCs, Pd-Cs, Cs-Pd (실시예 1 내지 3)의 결과를 도 5의 b에 자세히 나타내었는데, 300℃(약산점) 피크와 500℃(강산점) 피크의 비율이 달라짐이 확인되었다. 실시예 1은 약산점의 비율이 높으며, 실시예 3은 강산점의 비율이 높게 측정되었다. 또한, 도 5의 a에서 비교예 2와 실시예 3이 거의 동일한 암모니아 탈착곡선 경향을 나타낸바, 이를 통해 세슘이 우선 담지된 실시예 3의 경우 실시예 1 내지 3 중 가장 높은 세슘 분산도를 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0108] **실험예 7. 과산화수소 제조**

[0109] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 150℃에서 1시간 30분 동안 환원시킨 후, 이중 자켓 반응기에 반응 용매 (초순수물, 120 mL; 에탄올(ethanol) 30 mL; 및 인산(H_3PO_4) 0.03 M)와 팔라듐 무게 0.3 mg에 해당하는 촉매를 넣고 30분 동안 반응을 진행하였다. 첨가물로 사용되는 KBr은 농도를 변화시키며 0 mM, 0.05 mM, 0.1 mM, 0.2 mM에서 각각 수행하였다. 반응 온도는 20℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 (H_2/O_2 =1/10, 부피비)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 생성된 과산화수소를 수거하였다.

[0110] 수거한 과산화수소의 농도는 요오드 적정법을 이용하여 하기 수학식 1로 측정하였으며, 수소 전환율은 하기 수학식 2, 생성된 과산화수소 수율은 하기 수학식 3, 수소 전환율과 생성된 과산화수소 수율을 사용하여 생성된 과산화수소 선택도를 하기 수학식 4로 계산하였다. 과산화수소 생산 속도는 하기 수학식 5로 계산하였다. 과산화수소 직접 제조반응의 결과는 도 6과 도 7에 나타내었다.

[0111] [수학식 1]

[0112]
$$H_2O_2\ (\text{wt.}\%) = \frac{17.007 \times 0.01 \times Na_2SO_3(\mu L)}{\text{weight of product (g)} \times 1000} \times 100$$

[0113] [수학식 2]

$$H_2O_2\ \text{conversion}\ (\%) = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ reacted}}{\text{moles of } H_2 \text{ supplied}} \times 100$$

[0114]

[0115] [수학식 3]

$$H_2O_2\ \text{yield}\ (\%) = \frac{\text{moles of } H_2O_2 \text{ formed}}{\text{moles of } H_2 \text{ supplied}} \times 100$$

[0116]

[0117] [수학식 4]

$$H_2O_2\ \text{selectivity}\ (\%) = \frac{\text{moles of } H_2O_2 \text{ formed}}{\text{moles of } H_2 \text{ reacted}} \times 100$$

[0118]

[0119] [수학식 5]

$$H_2O_2\ \text{production rate}\ (\text{mmol}/g_{Pd} \cdot h) = \frac{\text{mmoles of } H_2O_2 \text{ formed}}{\text{weight of Pd (g) in catalyst} \times \text{reaction time (h)}} \times 100$$

[0120]

[0121] 도 6의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 담지 순서를 달리했을 때 동일한 팔라듐과 세슘 함량을 가짐에도 과산화수소 직접합성 반응결과가 상이하게 관찰되었다. Pd/SiO_2(비교예 1) 대비, 세슘이 더 첨가된 실시예 1 내지 3에 따른 촉매는 모두 약 1.6 배 향상된 수소 전환율(13% 이상)을 나타내었다. 이는 팔라듐 입자의 고분산에 따른 효과가 아니라, 실험예 2(도 2)와 3(표 1)을 통해 확인된 세슘과 팔라듐의 시너지 효과에 따른 것으로 판단된다.

[0122] 또한, 세슘과 팔라듐의 담지 순서에 따라, 과산화수소의 선택도가 다르게 관찰되었는데, 구체적으로, 세슘을 먼저 담지하고 팔라듐을 담지한 $Cs-Pd/SiO_2$(실시예 3)에서 가장 높은 과산화수소 선택도(47%)가 관찰되었다. 정확한 선택도 검증을 위해 도 6의 (b)에 해당하는 동일 전환율 실험(iso-conversion test)를 수행했으며, 9-10% 내외의 수소 전환율에서 세슘이 첨가된 모든 촉매군은 Pd/SiO_2 대비 높은 과산화수소 선택도를 나타내었고 그 중에서도 실시예 3에 따른 $Cs-Pd/SiO_2$는 가장 높은 70% 정도의 과산화수소 선택도를 나타내는 것으로 나타났다.

[0123] 이러한 향상된 수소전환 능력과 높은 과산화수소 선택도를 토대로 과산화수소 생산 속도를 비교한 결과, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에 따른 촉매는 비교예 1에 따른 촉매 대비 2 내지 5배 이상의 향상된 과산화수소 생산 속도를 나타내었으며, 특히 본 발명에 따른 실시예 3에 따른 $Cs-Pd/SiO_2$는 비교예 1 대비 5배 이상의 향상된 과산화수소 생산 속도를 나타냄을 확인하였다.

[0125] 다음으로, 과산화수소 직접합성 능력을 극대화하고자, 세슘의 함량을 달리하여 제조된 본 발명의 실시예 3 내지 6 및 비교예 1에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 생산성을 측정하였으며 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다. 측정 결과, 동일한 중량의 팔라듐을 담지하였을 때, 첨가되는 세슘의 함량이 증가할수록, 수소 전환능력이 점진적으로 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매 표면에 세슘이 많이 존재할 때 수소 전환능력이 향상될 수 있음을 의미한다. 반면, 과산화수소 선택도는 세슘이 소량 들어간 실시예 3 내지 4에서 가장 높은 70% 정도를 달성하였고, 세슘 담지량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

[0126] 세슘함량의 증가에 따른 수소 전환율 증가 폭 대비 과산화수소 선택도의 변화폭이 더 크게 나타난바, 과산화수소 생산 속도는 실시예 3-4에 따른 촉매에서 가장 높게 측정되었다(1264 내지 1555 $mmol H_2O_2/g_{Pd}.h$). 이를 통해, 세슘 담지량은 팔라듐 대비 1/10 내지 1/4 범위에서 효율적임을 확인하였으며, 특히 실시예 3-4에 따라 세슘이 0.1-0.25 wt.%로 담지될 경우 가장 효율적임을 확인하였다.

[0128] 다음으로, 실리카 지지체 대신 타이타니아 담체를 사용하여 실시예 7 및 비교예 3에 따른 촉매를 제조한 후, 본 발명의 실시예 3, 실시예 7, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 사용하여 수소 및

산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 생산성을 측정하여 하기 도 8에 나타내었다.

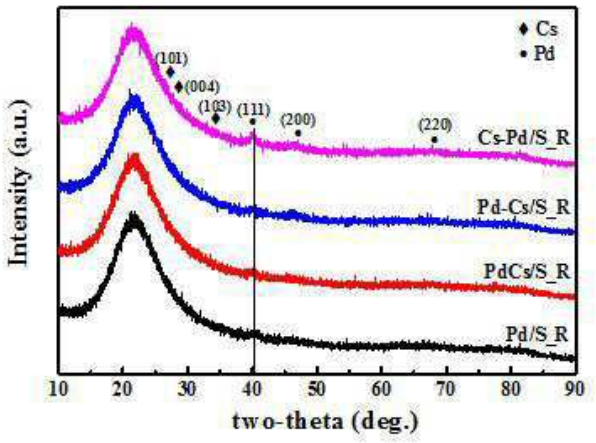
[0129] 측정 결과, 타이태니아 지지체와 실리카 지지체에서 모두 세슘 첨가에 따라 수소 전환율과 과산화수소 선택도가 동시에 향상되는 것으로 나타났다. 비교예 3의 Pd/TiO_2는 비교예 1의 Pd/SiO_2 대비 높은 과산화수소 선택도를 통해 높은 과산화수소 생성속도를 나타내었지만, 세슘이 담지된 실시예 3의 $Cs-Pd/SiO_2$는 급격한 선택도 증가를 바탕으로 실시예 7의 $Cs-Pd/TiO_2$ 보다 더 높은 과산화수소 생성속도를 나타냄을 확인하였다.

[0130] 도 8의 b에 나타난 바와 같이, 동일 수소 전환율에서 과산화수소 선택도는 타이태니아 지지체를 사용한 실시예 7에서 10% 정도 높게 측정되었다. 하지만, 10%의 수소 전환율을 나타낼 때 필요한 촉매 무게는 실시예 3에서 훨씬 적었던바, 팔라듐 무게당 효율성을 평가하는 과산화수소 생성 속도는 실시예 3이 약 2.5배 가량 높게 측정되었다. 이를 통해, 세슘과 팔라듐의 과산화수소 합성능력 향상 시너지효과는 타이태니아와 실리카 지지체에서 모두 나타나며, 다만 실리카 지지체에서 그 효과가 더욱 극명하게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

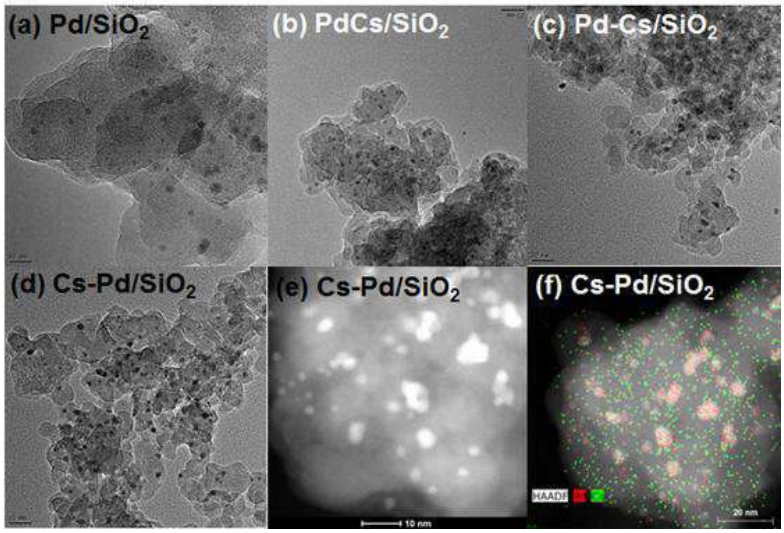
[0132] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

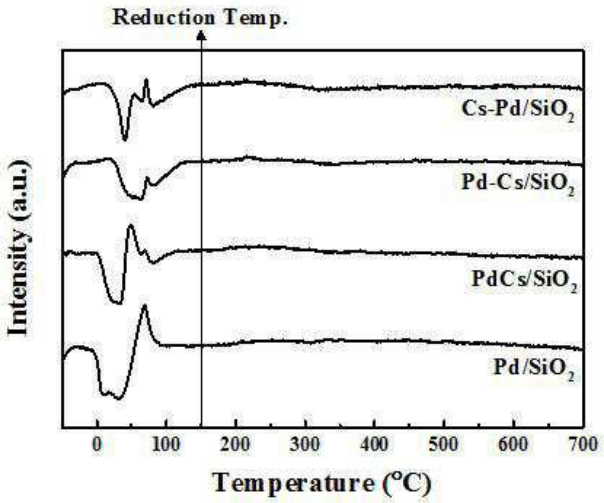
도면1



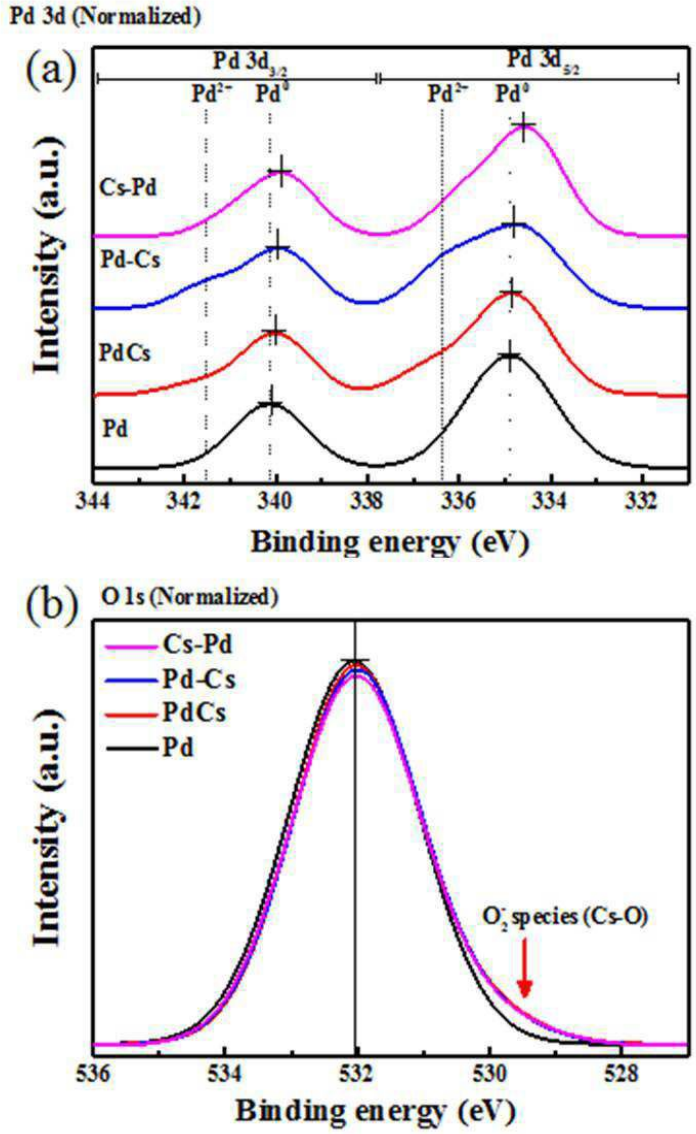
도면2


(a) Pd/SiO2
(b) PdCs/SiO2
(c) Pd-Cs/SiO2
(d) Cs-Pd/SiO2
(e) Cs-Pd/SiO2
(f) Cs-Pd/SiO2

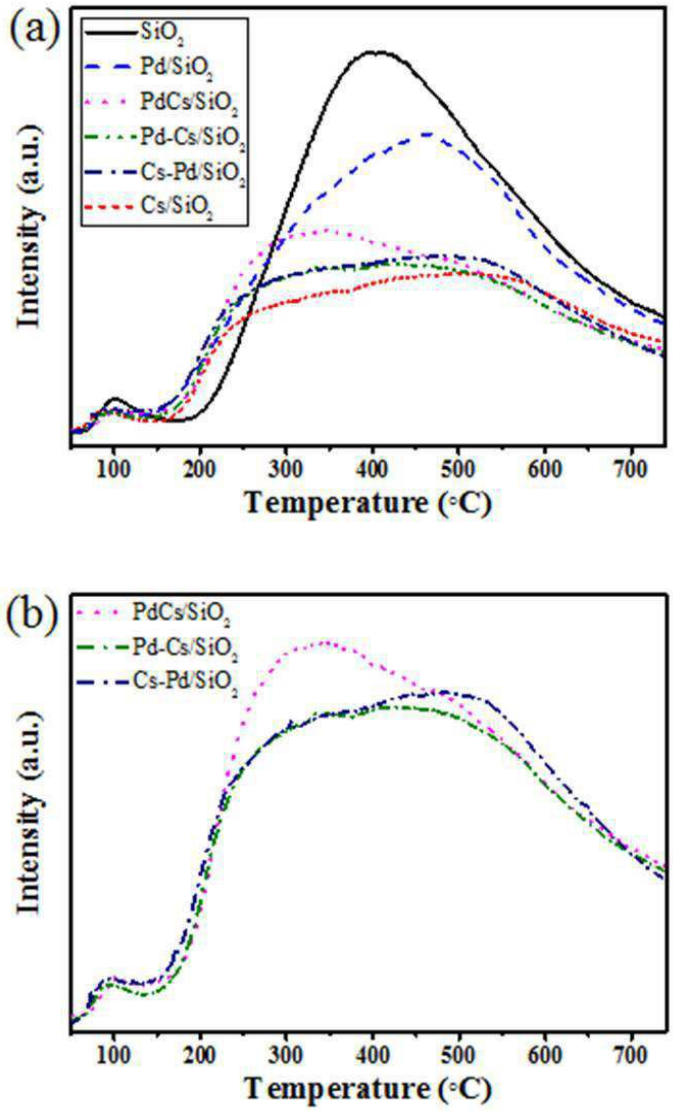
도면3


Reduction Temp.
Cs-Pd/SiO2
Pd-Cs/SiO2
PdCs/SiO2
Pd/SiO2
Intensity (a.u.)
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)

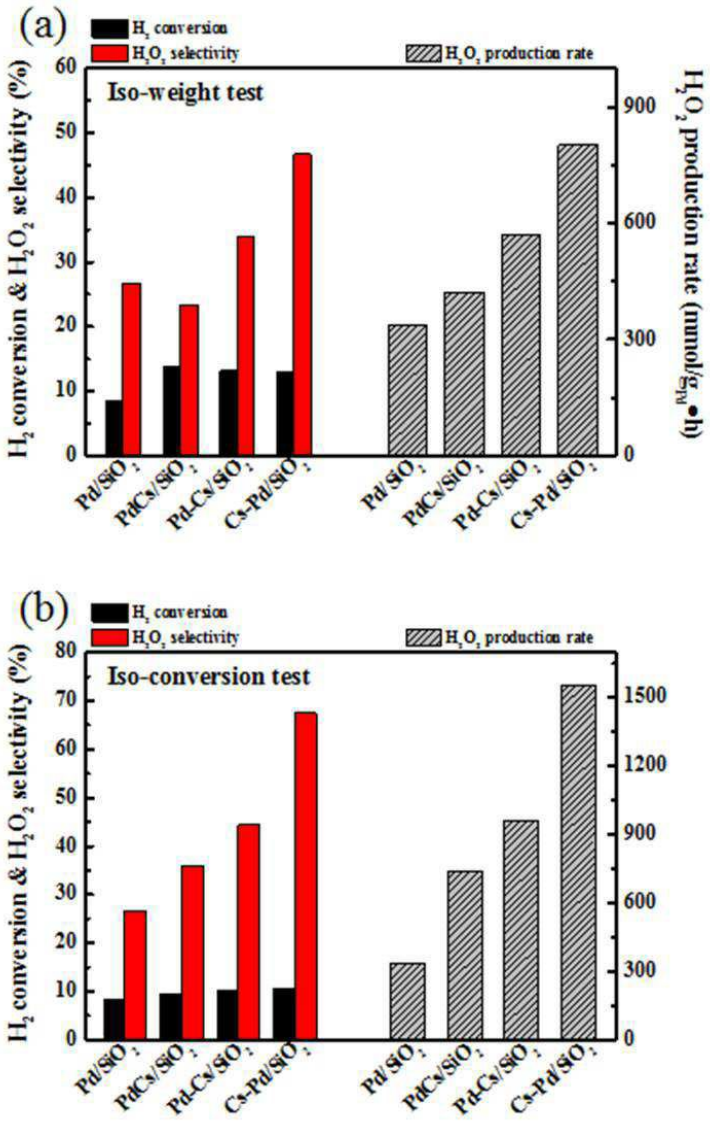
도면4


Pd 3d (Normalized)
(a)
Pd 3d3/2
Pd 3d5/2
Pd2+
Pd0
Pd2+
Pd0
Cs-Pd
Pd-Cs
PdCs
Pd
Intensity (a.u.)
344
342
340
338
336
334
332
Binding energy (eV)
(b)
O 1s (Normalized)
Cs-Pd
Pd-Cs
PdCs
Pd
O2- species (Cs-O)
Intensity (a.u.)
536
534
532
530
528
Binding energy (eV)

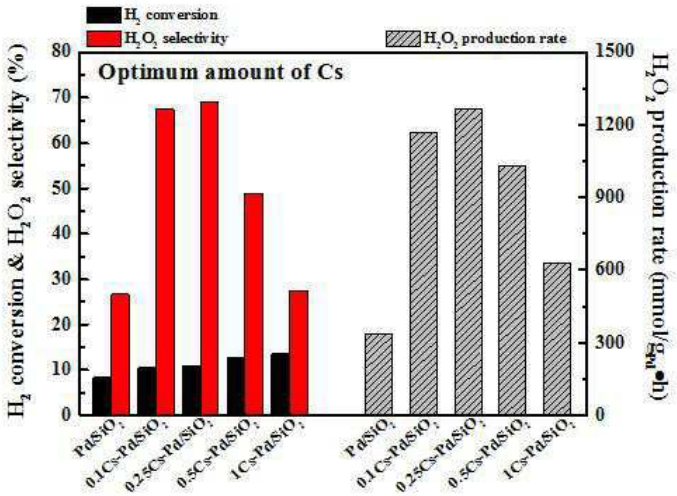
도면5


(a)
SiO2
Pd/SiO2
PdCs/SiO2
Pd-Cs/SiO2
Cs-Pd/SiO2
Cs/SiO2
Intensity (a.u.)
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)
(b)
PdCs/SiO2
Pd-Cs/SiO2
Cs-Pd/SiO2
Intensity (a.u.)
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)

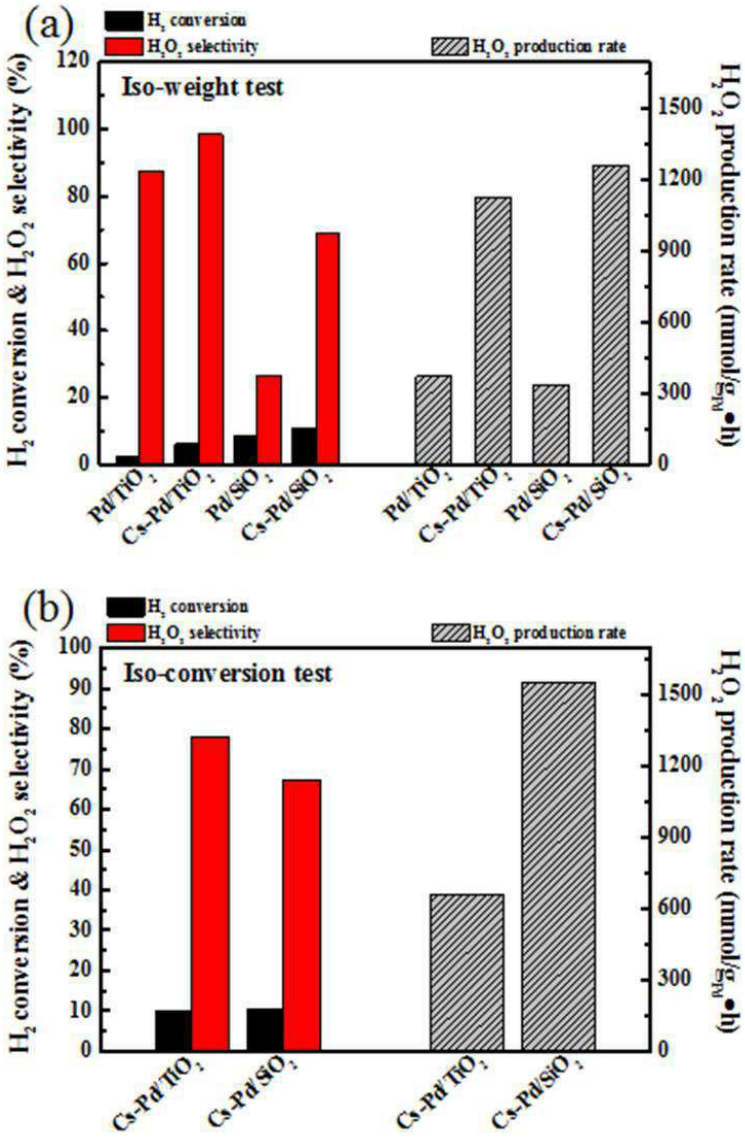
도면6


(a)
H2 conversion
H2O2 selectivity
H2O2 production rate
Iso-weight test
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
H2O2 production rate (mmol/gPd•h)
Pd/SiO2
PdCs/SiO2
Pd-Cs/SiO2
Cs-Pd/SiO2
(b)
H2 conversion
H2O2 selectivity
H2O2 production rate
Iso-conversion test
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
Pd/SiO2
PdCs/SiO2
Pd-Cs/SiO2
Cs-Pd/SiO2

도면7


H2 conversion
H2O2 selectivity
H2O2 production rate
Optimum amount of Cs
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
H2O2 production rate (mmol/gPd•h)
Pd/SiO2
0.1Cs-Pd/SiO2
0.25Cs-Pd/SiO2
0.5Cs-Pd/SiO2
1Cs-Pd/SiO2

도면8


(a)
H2 conversion
H2O2 selectivity
H2O2 production rate
Iso-weight test
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
H2O2 production rate (mmol/gPd•h)
Pd/TiO2
Cs-Pd/TiO2
Pd/SiO2
Cs-Pd/SiO2
(b)
H2 conversion
H2O2 selectivity
H2O2 production rate
Iso-conversion test
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
H2O2 production rate (mmol/gPd•h)
Cs-Pd/TiO2
Cs-Pd/SiO2