(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0078510
(43) 공개일자 2022년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/08* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C01B 15/027* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0221 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0171570
(22) 출원일자 2021년12월03일
심사청구일자 2021년12월03일
(30) 우선권주장
1020200167826 2020년12월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호
한근호
서울특별시 성북구 고려대로24가길 22, 303호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

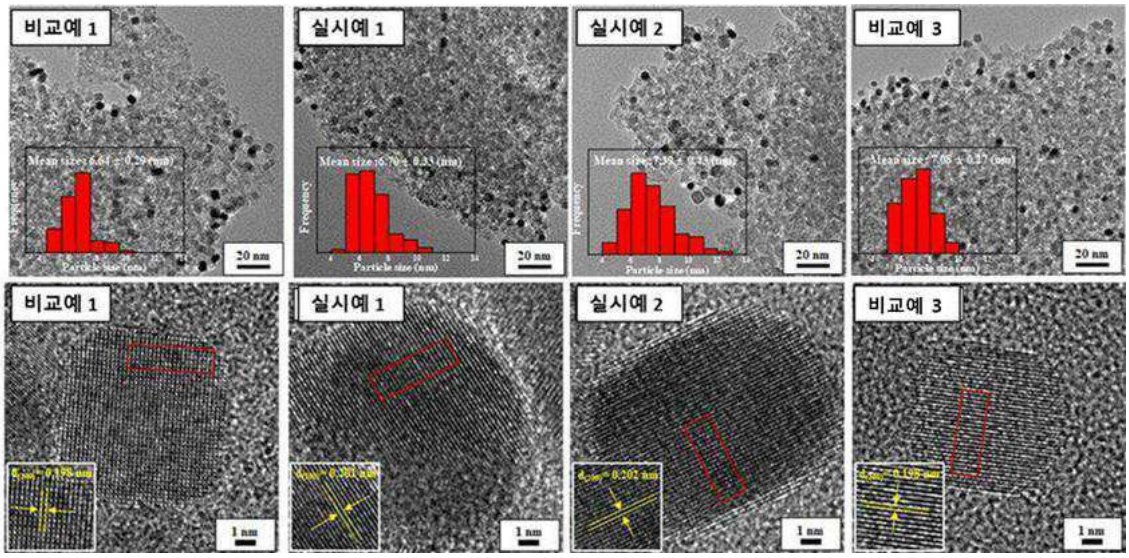
(54) 발명의 명칭 **과산화수소 제조용 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법에 관한 것이다.

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

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C01B 15/027 (2013.01)
(72) 발명자
윤지환
제주특별자치도 서귀포시 중문관광로 305, 2층
이석호
서울특별시 노원구 화랑로51가길 67-17
황승연
서울특별시 동대문구 왕산로 86, 102동 1211호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711064804
과제번호 2016M3D1A1021143
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템 개발 및 반응 메커니즘 분석
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 다공성 담체에 알콕시 실란(alkoxysilane)을 처리하여 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 제조하는 단계;

(b) 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체의 세공에 팔라듐 용액을 담지하는 단계;

(c) 상기 팔라듐 용액이 담지된 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 소성하는 단계; 및

(d) 상기 소성 후 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알콕시 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES) 또는 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS)인 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알콕시 실란을 상기 다공성 담체 1g당 1 내지 3㎖ 처리하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 용액은 팔라듐 큐브 나노입자가 분산된 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 용액은 팔라듐 전구체가 분산된 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소성은 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 환원은 100 내지 300 ℃의 온도에서 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이타니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 촉매.

청구항 10

제9항에 따른 과산화수소 제조용 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

제10항에 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 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 과산화수소는 강력한 산화제로 화학물질의 합성, 폐수 처리 약품, 종이 펄프의 표백과 섬유의 염색 등의 여러 분야에서 쓰이는 화학물질이다. 특히 과산화수소는 분해되면 물 분자만을 형성하기 때문에, 염소(Chlorine) 계 산화제 비해 환경적으로 친화적이어서 이러한 과산화수소는 염소계 물질을 대체할 물질로 평가된다. 종이 펄프의 표백에서는 과산화수소의 강력한 표백력으로 인하여 고지의 탈묵 및 각종 펄프의 표백에 널리 쓰일 수 있고, 섬유 표백에서는 풍부한 표백력으로 섬유질을 손상시키지 않고 섬유의 강도를 유지시키면서 영구적인 표백 효과를 보일 수 있다.

[0003] 아울러, 과산화수소는 BOD (Biochemical Oxygen Demand), COD (chemical oxygen demand) 등을 감소시켜 주고, 황화수소계 탈황처리 및 탈색처리, 페놀 처리 등에 사용될 수 있어 폐수 처리에 유용하게 사용될 수 있다.

[0004] 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.

[0005] 전술한 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접합성법(Direct synthesis of Hydrogen Peroxide, DSHP)이 주목받고 있다. 상기 직접합성법은 물 기반의 용매를 사용할 뿐만 아니라, 물이 반응 부산물로 나와 상용공정 대비 환경 친화도가 우수할 뿐만 아니라, 공정의 구성이 간단하여 중·소 규모의 On-site Production이 가능하므로 과산화수소의 보관 및 운반 시 발생하는 폭발 위험성을

낮추고 비용 또한 절감할 수 있다는 장점이 있다(대한민국 공개특허 2002-0032225호).

[0006] 상기 과산화수소 직접합성법에 적용되는 촉매는 주로 Pd 혹은 Pd의 합금(Pd-Au, Pd-Pt)이 사용되고 있고, 현재까지 상기 직접합성법은 낮은 H_2O_2 선택도와 생산성으로 인해 실용화단계에 어려움이 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위해 고활성 촉매 개발과 반응조건의 최적화에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다.

[0007] 전술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 과산화수소 직접합성법에 적용하기 위한 고활성 촉매를 개발하기 위해 예의 노력한 결과, 다공성 담체의 표면을 아민 작용기로 치환한 후 팔라듐을 담지시키되, 아민 작용기의 표면 농도 및 열처리 조건을 조절할 경우 촉매의 성능을 현저하게 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서는, 표면이 아민 작용기로 치환된 다공성 담체에 팔라듐이 담지되어 과산화수소 생산성이 향상된 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명에서는 상기 과산화수소 제조용 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0011] (a) 다공성 담체에 알콕시 실란(alkoxysilane)을 처리하여 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 제조하는 단계; (b) 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체의 세공에 팔라듐 용액을 담지하는 단계; (c) 상기 팔라듐 용액이 담지된 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 (d) 상기 소성 후 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 알콕시 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES) 또는 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS)일 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 알콕시 실란을 상기 다공성 담체 1g당 1 내지 3㎖ 처리할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 팔라듐 용액은 팔라듐 큐브 나노입자가 분산된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 팔라듐 용액은 팔라듐 전구체가 분산된 것일 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 소성은 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 환원은 100 내지 300 ℃의 온도에서 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이타니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산을 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 내지 1:15일 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 30 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 표면이 아민 작용기로 치환된 다공성 담체에 팔라듐이 담지되어 과산화수소 생산성이 향상된

과산화수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조할 경우 과산화수소 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 촉매의 TEM 및 HRTEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 촉매의 XRD 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 촉매의 XPS 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 촉매의 과산화수소 직접합성 반응의 활성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3 내지 5, 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 TEM 및 팔라듐 입자 크기 분포도를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3 내지 5, 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 XPS 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3 내지 5, 비교예 2 및 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 과산화수소 직접합성 반응의 활성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 3 내지 5, 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 DRIFT 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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.

[0029] 본 발명은 다공성 담체의 표면을 아민 작용기로 치환한 후 팔라듐을 담지함으로써 과산화수소 생산성이 향상된 과산화수소 제조용 촉매를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0030] 구체적으로 본 발명은 (a) 다공성 담체에 알콕시 실란(alkoxysilane)을 처리하여 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 제조하는 단계; (b) 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체의 세공에 팔라듐 용액을 담지하는 단계; (c) 상기 팔라듐 용액이 담지된 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 소성하는 단계; 및 (d) 상기 소성 후 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0031] 먼저, 상기 (a) 단계에서는 다공성 담체에 알콕시 실란(alkoxysilane)을 처리하여 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 제조한다. 이때, 상기 알콕시 실란으로 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES) 또는 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS)을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 알콕시 실란은 상기 다공성 담체 1g당 1 내지 3㎖ 처리하는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어날 경우, 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 촉매의 활성이 저하될 수 있다.

[0032] 또한, 상기 (a) 단계에서 사용되는 다공성 담체는 기공 내에 잔존하는 물분자를 제거하여 담체의 기공 내부로 팔라듐이 담지되는 효율을 높이기 위해, 100 내지 150℃의 온도에서 건조된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 다음으로, 상기 (b) 단계는 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체의 세공에 팔라듐 용액을 담지하는 단계이다.

[0034] 이때, 상기 (b) 단계는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation method)으로 수행될 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우, 팔라듐 용액이 충분이 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다. 여기서, 상기 다공성 담체는 실리카(silica), 타이타니아(titania), 제올라이트(zeolite), 및 액티베이티드 카본(activated carbon)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상으로 이루어진 담체를 사용할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 팔라듐 용액은 팔라듐 큐브 나노입자가 분산된 것일 수 있다. 이때, 상기 팔라듐 큐브 나노입자는 팔라듐 전구체인 Na_2PdCl_4, 환원제인 L-ascorbic acid, 결정면 제어용 capping agent인 KBr, 계면활성제인 Polyvinylpyrrolidone (PVP)을 초순수물에 용해 및 분산시킨 후 60-90℃의 온도에서 열처리하고, 같은 온도에

서 2-4시간 동안 교반을 수행하여 합성될 수 있다.

[0036] 또한, 상기 팔라듐 용액은 팔라듐 전구체가 분산된 것일 수 있다. 상기 팔라듐 전구체는 팔라듐을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않고, 일례로는 질산팔라듐, 염화팔라듐 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 초기 젖음 담지법을 이용한 담지의 경우에는, 팔라듐 전구체 용액이 담지된 다공성 담체를 80 ~ 120℃에서 12 ~ 24시간 동안 건조할 수 있다.

[0037] 다음으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 팔라듐 용액이 담지된 상기 표면이 아민기로 치환된 다공성 담체를 소성하는 단계를 진행한다. 이때, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 소성은 50 내지 150 ℃의 온도에서 6 내지 24시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 소성 온도가 상기 범위를 벗어나게 되면 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 촉매의 활성이 저하될 수 있다.

[0038] 다음으로, 상기 (d) 단계에서는 상기 소성 후 환원시키는 단계를 진행한다. 이때, 상기 환원은 H_2 기체를 이용하여 100 내지 300℃의 범위에서 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 또한, 상기 환원은 H_2 기체와 함께 N_2 또는 Ar 등의 불활성 기체를 함께 주입하여 수행될 수 있다. 상기 환원 단계를 거쳐 최종적으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 촉매가 제조된다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 촉매를 제공한다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법을 제공한다.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 상기 산의 용매 내에서의 농도는 0.01 내지 1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 M일 수 있다.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0049] [실시예]

[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 등가물

에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0052] 실시예 1. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐 큐브 나노입자가 담지된 Pd cube/SiO_2-NH_2 1 (Pd/S-N 1) 촉매 제조

[0053] 팔라듐 전구체 Na_2PdCl_4를 초순수물에 용해시켜 64 mM 농도의 전구체 수용액을 제조하였다. 16 mL의 초순수물에 0.212 g의 PVP와 0.13 g의 L-ascorbic acid를 분산 및 용해 시킨 후 80 ℃로 용액을 가열하였다. 이후, 상기 제조된 팔라듐 전구체 수용액을 6 mL 주입하고 3시간 동안 80 ℃, 400 rpm 조건으로 교반하여 팔라듐 큐브 나노입자를 합성하였다.

[0054] 다음으로, 2-프로판올 280 mL를 1구 둥근바닥 플라스크에 넣은 후 실리카 (SiO_2, Sigma-Aldrich) 1 g을 투입하고 소니케이션으로 분산시켰다. 이후 80 ℃까지 가열하고 1000 rpm의 교반속도를 유지하면서 1 mL의 APTES (Sigma-Aldrich)를 주입하였다. 이후 2시간 동안 온도를 유지하며 교반하여 아민 작용기의 치환을 완료하고, 원심분리기를 이용해 수집하고, 세척하였다.

[0055] 다음으로, 상기 팔라듐 큐브 나노입자와 아민 작용기가 치환된 실리카 담체를 초순수물에 함께 넣고 분산시켰다. 24시간 동안 교반 후 원심분리기를 이용해 회수하고, 50 ℃의 온도에서 24시간 소성(열처리) 및 150 ℃ 온도에서 1시간 환원처리를 거쳐 고체상태의 Pd cube/SiO_2-NH_2 1 (Pd/S-N 1) 촉매를 제조하였다.

[0057] 실시예 2. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐 큐브 나노입자가 담지된 Pd cube/SiO_2-NH_2 2 (Pd/S-N 2) 촉매의 제조

[0058] APTES를 2 mL 주입한다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd cube/SiO_2-NH_2 2 (Pd/S-N 2) 촉매를 제조하였다.

[0060] 실시예 3. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐이 담지된 촉매 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 50 ℃) 촉매의 제조

[0061] 팔라듐 큐브 나노입자 대신 팔라듐 전구체 $Pd(NO_3)_2$를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 50 ℃) 촉매를 제조하였다.

[0063] 실시예 4. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐이 담지된 촉매 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 100 ℃) 촉매의 제조

[0064] 팔라듐 큐브 나노입자 대신 팔라듐 전구체 $Pd(NO_3)_2$를 사용하고, 소성 온도를 100 ℃로 조절한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 100 ℃) 촉매를 제조하였다.

[0066] 실시예 5. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐이 담지된 촉매 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 150 ℃) 촉매의 제조

[0067] 팔라듐 큐브 나노입자 대신 팔라듐 전구체 $Pd(NO_3)_2$를 사용하고, 소성 온도를 150 ℃로 조절한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 150 ℃) 촉매를 제조하였다.

[0069] 비교예 1. Pd cube/SiO_2 촉매 제조

[0070] 표면을 아민 작용기로 치환하지 않은 실리카를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd

cube/SiO_2 촉매를 제조하였다.

[0072] 비교예 2. Pd/SiO_2 촉매 제조

[0073] 표면을 아민 작용기로 치환하지 않은 실리카를 사용하고, 팔라듐 큐브 나노입자 대신 팔라듐 전구체 $Pd(NO_3)_2$를 사용하여 촉매를 제조하였다. 구체적으로, 팔라듐 질산화물 ($Pd(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich) 0.2165 g을 8 ml DI water에 용해시킨 후 10 g의 실리카(SiO_2, Sigma-Aldrich)에 젖음법으로 담지하고, 100 ℃에서 12시간 동안 건조하고 500 ℃에서 2시간 동안 소성하여 Pd/SiO_2 촉매를 제조하였다.

[0075] 비교예 3. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐 큐브 나노입자가 담지된 Pd cube/SiO_2-NH_2 4 (Pd/S-N 4) 촉매의 제조

[0076] APTES를 4 mL 주입한다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd cube/SiO_2-NH_2 4 (Pd/S-N 4) 촉매를 제조하였다.

[0078] 비교예 4. 아민 작용기가 치환된 실리카 담체에 팔라듐이 담지된 촉매 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 200 ℃) 촉매의 제조

[0079] 팔라듐 큐브 나노입자 대신 팔라듐 전구체 $Pd(NO_3)_2$를 사용하고, 소성 온도를 200 ℃로 조절한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd/SiO_2-NH_2(소성 온도: 200 ℃) 촉매를 제조하였다.

[0081] 실험예 1. 산을 이용한 아민 작용기의 역-적정법 (Back-titration)

[0082] 역-적정법을 통하여 실리카 표면에 치환된 아민 작용기에 대한 정량적 분석을 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0083]

Catalyst	Amount of $-NH_2$ group (mol/g_{SiO2})
SiO_2	0
실시예 1	6.0×10^{-5}
실시예 2	1.3×10^{-4}
비교예 3	2.8×10^{-4}

[0084] 측정 결과, 아민 전구체인 APTES 양을 늘려감에 따라 투입한 양과 비례하는 2배 정도의 비율로 표면에 존재하는 아민 작용기의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0086] 실험예 2. 투과 전자현미경 관찰(Transmission Electron Microscope)

[0087] 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3의 촉매에 대한 TEM 및 HRTEM 이미지를 하기 도 1에 나타내었고, 실시예 3 내지 5, 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 TEM 및 팔라듐 입자 크기 분포도를 하기 도 5에 나타내었다.

[0088] 도 1을 통해, 촉매에 담지된 팔라듐 큐브 나노입자가 실리카 표면에 고루 분포하고, 약 7 nm의 크기를 유지하고 있음을 확인하였으며, 본 발명의 실시예 1 내지 2의 촉매의 경우 팔라듐 큐브 나노입자의 결정 간격이 팽창하는 현상을 관찰할 수 있었다.

[0089] 또한, 도 5를 통해 본 발명의 실시예 3 내지 5의 및 비교예 4의 경우 약 2 nm 전후의 팔라듐 입자 및 단일원자 팔라듐을 동시에 관찰할 수 있었고, 팔라듐이 고분산되어 있음을 확인하였다.

[0091] 실험예 3. X선 회절 분석기(X-ray Diffraction)을 이용한 촉매의 결정분석

[0092] 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 3의 촉매에 대한 XRD 분석을 진행하였으며, 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0093] 도 2를 통해, 아민 작용기가 치환됨에 따라 팔라듐 피크가 낮은 2-theta 범위로 이동함을 확인하였으며, 이를 통해, 도 1의 미소 범위에서 관찰되었던 팔라듐 결의 팽창 및 수축을 벌크 범위에서 재차 확인할 수 있었다.

[0095] 실험예 4. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 이용한 촉매의 전자상태 분석

[0096] XPS 분석을 통하여 과산화수소 직접제조 성능이 우수한 중간 전자상태의 팔라듐($Pd^{\delta+}$) 종의 비율을 분석하였으며, 해당 스펙트럼 및 팔라듐 종에 대한 정량정보를 각각 하기 표 2, 도 3, 및 도 6에 나타내었다.

표 2

[0097]

Catalyst	Pd^{0} (%)	$Pd^{\delta+}$ (%)	Pd^{2+} (%)
SiO_2	86.5	7.1	6.4
실시예 1	77.2	13.1	9.7
실시예 2	76.7	16.0	7.4
비교예 3	79.9	9.4	10.7

[0098] 상기 표 2 및 하기 도 3을 통해 일반적인 팔라듐 전자상태인 0가 또는 2가의 중간에 해당하는 전자상태를 나타내는 붉은 피크가, 치환된 아민 작용기의 양이 많을수록 증가함을 확인하였으며, 이는 도 1 및 도 2에 관찰된 격자팽창 경향과 일치함을 확인할 수 있었다.

[0099] 또한, 하기 도 6을 통해, 팔라듐 중간 전자상태인 Pdδ+의 양을 분석한 결과, 336.0 eV에서 관찰된 해당 피크의 양이 도 3 대비 극명하게 증대됨을 확인하였다. 또한, $Pd(NH_3)_4Cl_2$의 팔라듐 종에서 관찰될 수 있는 피크(338.5 eV)를 새롭게 관찰할 수 있었다. 또한, 피크 개형이 소성(열처리) 온도에 따라 변화되고, 소성 온도가 올라감에 따라 단원자 촉매 및 중간 전자상태의 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있었고, 비교예 4의 경우 순수한 팔라듐 금속의 전자상태를 나타냄을 확인하였다.

[0101] 실험예 5. 과산화수소 제조

[0102] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4의 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 0.5 mg에 해당하는 촉매를 넣고 1 내지 5시간 동안 반응을 진행하였다. 반응온도는 10 ℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응 가스 (H_2/O_2 =1/10, 부피비)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 생성된 과산화수소를 수거하였다.

[0103] 수거한 과산화수소의 농도는 요오드 적정법을 이용해, 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 생산속도는 하기 수학식 5로 계산하였다. 과산화수소 직접합성 반응의 결과를 도 4 및 도 7에 나타내었다.

[0104] [수학식 1]

[0105]
$$H_2O_2\ (wt.\%) = \frac{17.007 \times 0.01 \times Na_2SO_3(\mu L)}{\text{weight of product (g)} \times 1000} \times 100$$

[0106] [수학식 2]

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

[0107]

[0108] [수학식 3]

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

[0109]

[0110] [수학식 4]

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

[0111]

[0112] [수학식 5]

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

[0113]

[0115] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예1-2와 같이 아민 작용기가 치환될 경우 과산화수소의 선택도가 증가하는 경향을 보임을 확인하였으며, 다만 비교예 3과 같이 치환되는 아민 작용기가 과도할 경우 선택도가 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다(도 4의 좌측 도면). 또한, 치환된 아민 작용기에서 기인한 중간 전자상태인 $Pd^{\delta+}$의 양이 많을수록 과산화수소 선택도가 높게 나타나며, 해당 전자상태가 가장 많은 실시예 2의 촉매의 경우 비교예 1 대비 2배 정도 높은 과산화수소 선택도를 나타냄을 확인하였다(도 4의 좌측 도면). 또한, 과산화수소 선택도의 증가로 인해 과산화수소 생산 속도 역시 본 발명의 실시예1 및 2에 따른 촉매에서 현저하게 향상됨을 확인하였으며, 특히 실시예 2의 촉매의 경우 비교예 1 대비 2배 정도 증가한 과산화수소 생산 속도를 보임을 확인하였다(도 4의 우측 도면).

[0116] 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 3 내지 5와 같이 아민 작용기로 치환하되, 소성 온도를 50 내지 150 ℃로 조절할 경우, 비교예 2의 촉매 대비 현저하게 향상된 과산화수소 제조 능력을 보임을 확인하였다. 특히, 100 ℃의 온도에서 소성을 진행한 실시예 4의 촉매의 경우 비교예 2 대비 6배 이상 높은 과산화수소 누적 농도 (0.18 wt.%)를 보였으며, 누적 속도의 유지능력(과산화수소 농도 누적 기울기) 또한 우수하여 반응시간이 길어져도 촉매의 우수한 성능을 유지할 수 있음을 확인하였다.

[0118] <u>실험예 6. 현지내 산란반사 (In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS))와 CO 분자를 이용한 촉매표면의 구조 분석</u>

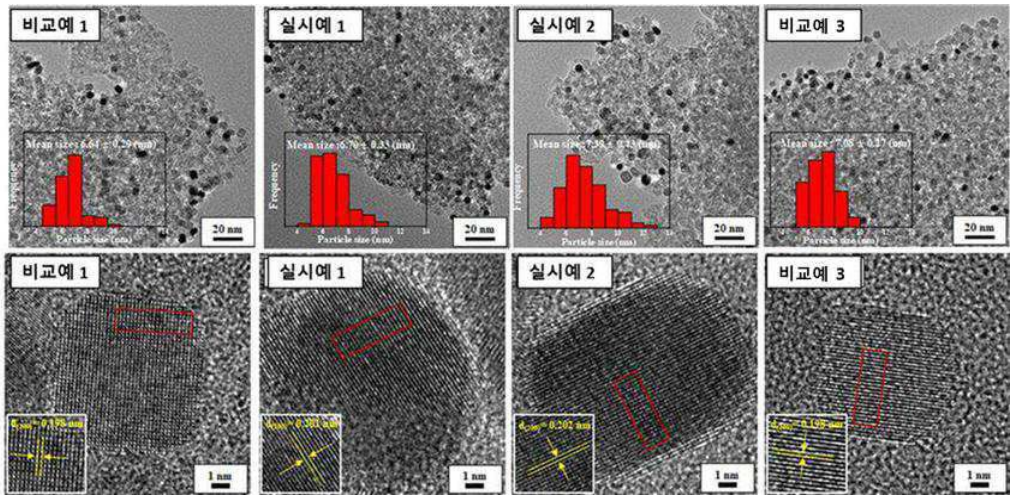
[0119] 팔라듐 원자에 흡착하는 CO 분자의 스펙트럼을 분석하여 아민 작용기가 치환된 실리카 담체 표면의 팔라듐 구조를 분석하였다.

[0120] 전술한 바와 같이, 본 발명의 실시예 3 내지 5의 촉매는 모두 비교예 촉매 대비 우수한 과산화수소 합성 능력을 보였다. 다만, 도 5 내지 6에 나타난 바와 같이 실시예 3 내지 4의 촉매가 분산도 및 전자적 특성이 유사하게 관찰되었지만, 도 7을 통해 100 ℃의 온도에서 소성을 진행한 실시예 4의 촉매가 50 ℃의 온도에서 소성을 진행한 실시예 3의 촉매 대비 50% 높은 활성을 나타냄을 알 수 있었다. 이와 관련하여, 도 8의 CO 분자를 이용한 DRIFT 분석결과, 실시예 3의 촉매는 단원자 팔라듐에 붙었을 때 나타나는 CO top 흡착 피크(XX cm^{-1})가 가장 크게 관찰된 반면, 실시예 4의 촉매는 단원자 팔라듐에 붙는 CO top 흡착 피크가 감소하고, CO bridge 흡착 피크(1970 cm^{-1})의 비율이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 아민 작용기와 일대일로 결합한 팔라듐 단원자들이 적절히 소결된 결과로, 팔라듐 앙상블(2개의 팔라듐이 결합한 이원자 상태)이 실시예 4의 촉매에서 가장 많이 형성되었음을 의미한다. 결과적으로, 전술한 Pd의 중간 전자상태와 더불어 소성 온도를 정밀하게 제어할 경우, 과산화수소 선택성이 우수한 팔라듐 앙상블 종을 생성하여 과산화수소 합성 능력이 향상될 수 있음을 확인하였다.

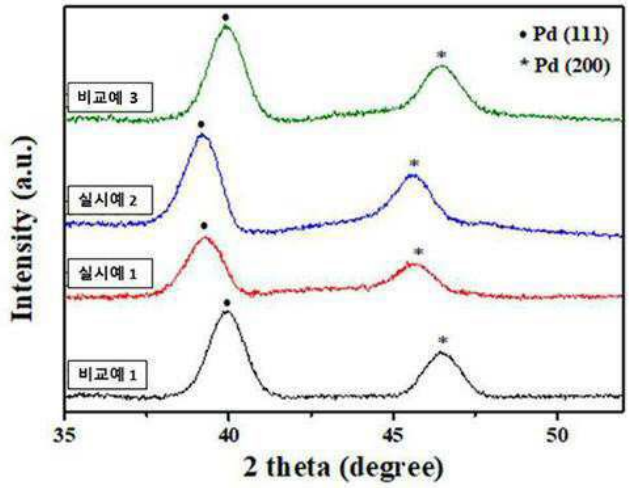
[0122] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

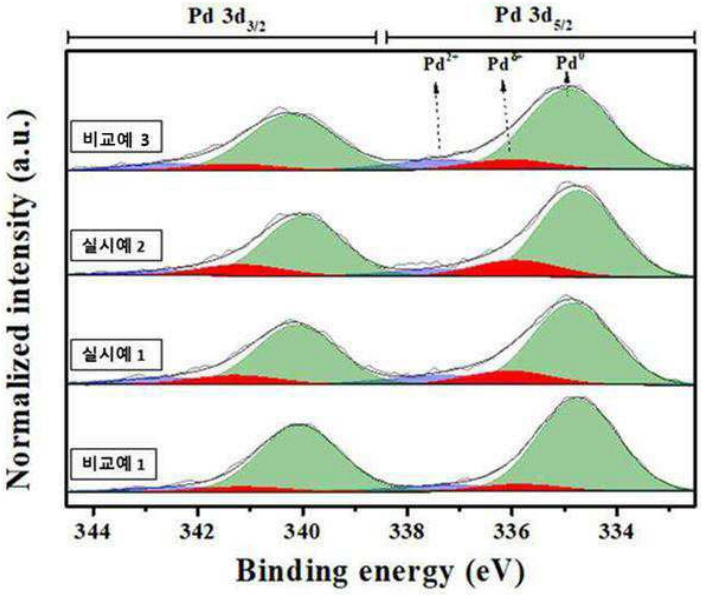
도면1



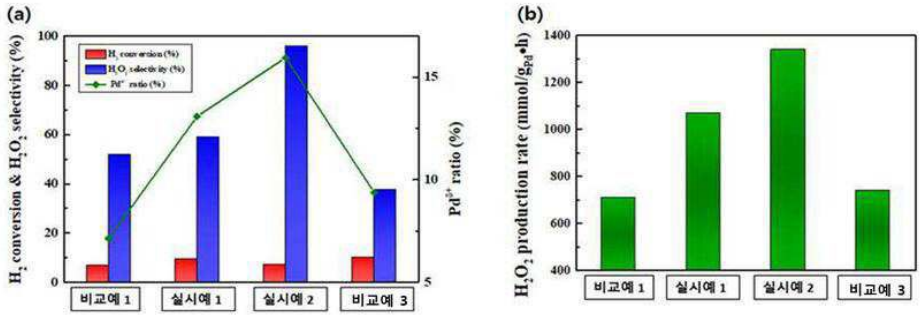
도면2



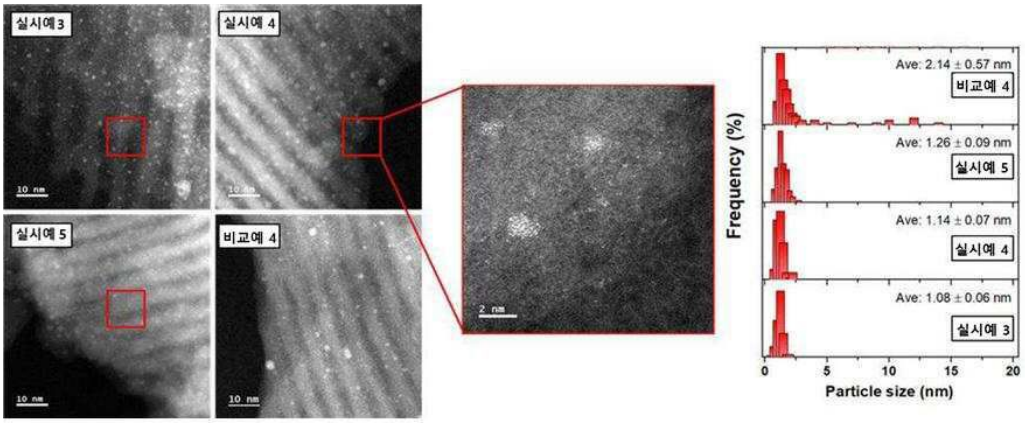
도면3


Pd 3d3/2
Pd 3d5/2
Pd2+
Pd δ+
Pd0
비교예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
Normalized intensity (a.u.)
344
342
340
338
336
334
Binding energy (eV)

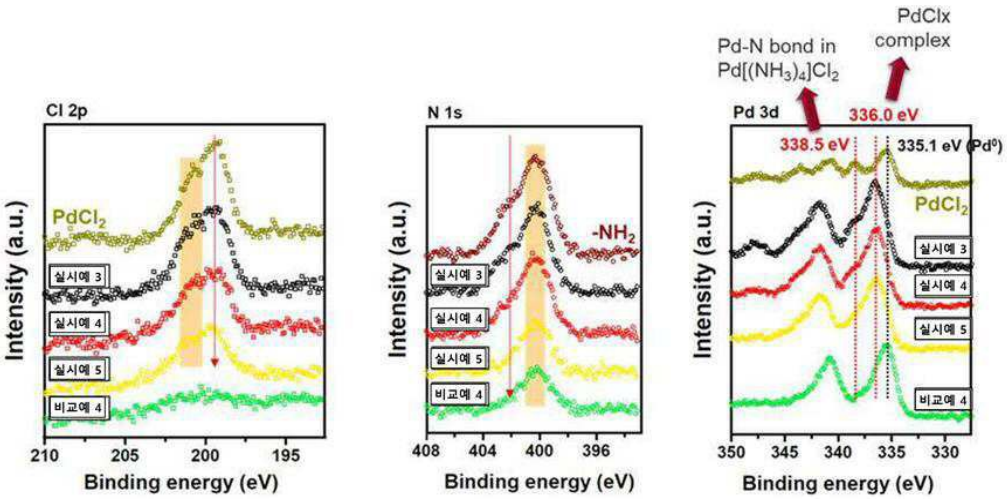
도면4


(a)
H2 conversion (%)
H2O2 selectivity (%)
Pd2+ ratio (%)
H2 conversion & H2O2 selectivity (%)
Pd2+ ratio (%)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
비교예 3
(b)
H2O2 production rate (mmol/gPd•h)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
비교예 3

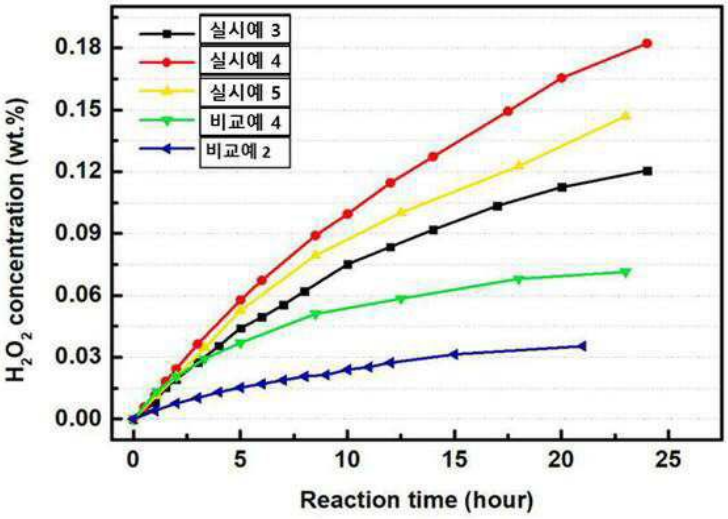
도면5


실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
10 nm
2 nm
Ave: 2.14 ± 0.57 nm
비교예 4
Ave: 1.26 ± 0.09 nm
실시예 5
Ave: 1.14 ± 0.07 nm
실시예 4
Ave: 1.08 ± 0.06 nm
실시예 3
Frequency (%)
Particle size (nm)

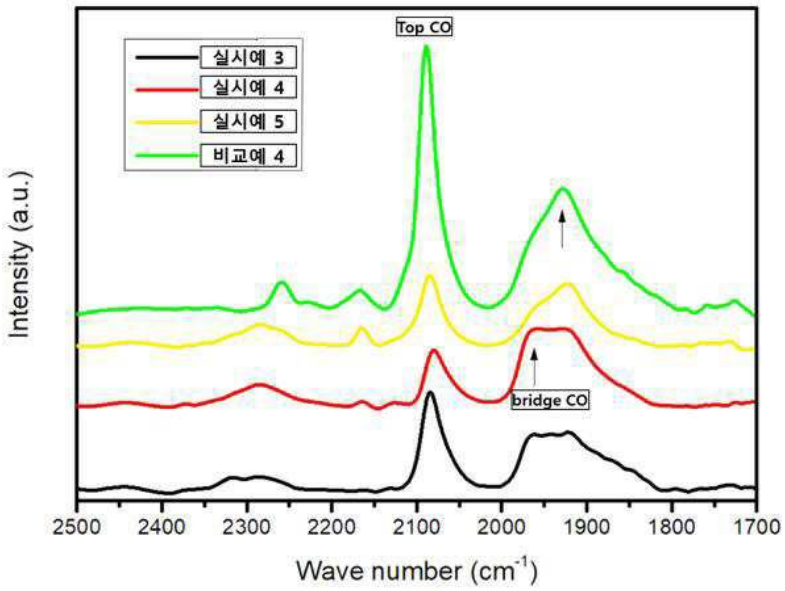
도면6


Cl 2p
PdCl2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
Intensity (a.u.)
210
205
200
195
Binding energy (eV)
N 1s
-NH2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
Intensity (a.u.)
408
404
400
396
Binding energy (eV)
Pd-N bond in Pd[(NH3)4]Cl2
PdClx complex
Pd 3d
336.0 eV
338.5 eV
335.1 eV (Pd0)
PdCl2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
Intensity (a.u.)
350
345
340
335
330
Binding energy (eV)

도면7


실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
비교예 2
H2O2 concentration (wt.%)
0.18
0.15
0.12
0.09
0.06
0.03
0.00
0
5
10
15
20
25
Reaction time (hour)

도면8


실시예 3
실시예 4
실시예 5
비교예 4
Top CO
bridge CO
Intensity (a.u.)
2500
2400
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
Wave number (cm-1)