



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0065494
(43) 공개일자 2018년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/34 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) C01B 15/029 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/34 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0166446

(22) 출원일자 2016년12월08일

심사청구일자 2016년12월08일

(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

한상수

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 13 항

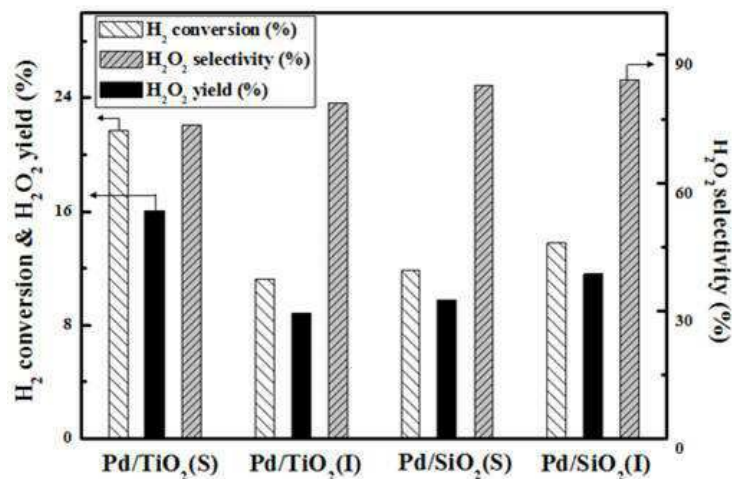
(54) 발명의 명칭 **음파 처리를 이용한 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 음파 처리를 이용한 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 상기 제조된 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 타이타니아 담체에 특이적으로 높은 팔라듐 분산도를 가지는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 얻을 수 있다. 또한, 상기 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조할 경우 과산화수소 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C01B 15/029 (2013.01)

(72) 발명자

서명기

서울특별시 성북구 안암로9가길 2, 304호

한근호

서울특별시 성북구 인촌로22길 31, 103호

권수연

서울특별시 동작구 동작대로29길 91, 204동 1501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016021143

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 [이지바로](3세부)프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시
스템 개발 및 반응 메커니즘 해석

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 200 내지 950 °C의 온도로 타이타니아를 소성시켜 타이타니아 담체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 소성된 타이타니아 담체를 팔라듐 전구체 용액과 혼합하는 단계;
- (c) 상기 혼합물을 음파 처리하는 단계;
- (d) 상기 음파 처리된 혼합물을 세척 및 소성하는 단계; 및
- (e) 상기 소성된 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 소성은 2 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 음파 처리는 40-80 Hz의 진동수에서 3 내지 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계의 환원은 150 내지 400 °C의 온도하에서 1 내지 8 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 팔라듐 0.1 내지 20 중량%로 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매.

청구항 7

제6항에 따른 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

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

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 용매는 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 할로젠 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

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

청구항 11

제7항에 있어서,

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

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 반응기에 질소를 더 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 10 내지 30 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음과 처리를 이용한 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 상기 제조된 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 발생한다는 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 주목 받고 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 위험성이 크게 줄일 수 있다(대한민국 공개특허 2002-0032225호).

[0005] 과산화수소 직접 생산용 촉매는 주로 Pd 혹은 Pd의 합금(Pd-Au, Pd-Pt)이 사용되고 있다. 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 진행 중이다. 팔라듐 촉매의 경우 과산화수소의 선택도를 높이기 위해서 용매에 산과 할로젠 음이온을 첨가하여 과산화수소 선택도를 높이는 연구가 많이 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 발명자들은 과산화수소의 제조방법에 대한 연구 개발 중에, 타이타니아 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입하는 경우 팔라듐 촉매가 타이타니아 담체에 특이적으로 높은 분산도와 표면적을 가지게 되어 과산화수소의 생산속도를 크게 향상시킴을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0007] 이에, 본 발명에서는 음과 처리 공정을 도입하여 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제공하고자 한다.
- [0008] 또한, 본 발명에서는 상기 과산화수소 제조용 촉매를 이용하여 상기 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는, 과산화수소의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0010] (a) 200 내지 950 ℃의 온도로 타이타니아를 소성시켜 타이타니아 담체를 제조하는 단계;
- [0011] (b) 상기 소성된 타이타니아 담체를 팔라듐 전구체 용액과 혼합하는 단계;
- [0012] (c) 상기 혼합물을 음과 처리하는 단계;
- [0013] (d) 상기 음과 처리된 혼합물을 세척 및 소성하는 단계; 및
- [0014] (e) 상기 소성된 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계의 소성은 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 음과 처리는 40-80 Hz의 진동수에서 3 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 (e) 단계의 환원은 150 내지 400 ℃의 온도하에서 1 내지 8 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 상기 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 팔라듐 0.1 내지 20 중량%로 담지될 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 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 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산을 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따르면, 상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 ~ 1:15일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따르면, 상기 반응기에 질소를 더 공급하여 반응시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 1 ~ 40 기압의 압력 및 10 ~ 30 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 타이타니아 담체에 특이적으로 높은 팔라듐 분산도를 가지는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 얻을 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조할 경우 과산화수소 수율 및 생산 속

도를 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 Pd/TiO₂(S)(S는 음파처리 공정을 통해 제조된 것을 의미함) 촉매, 비교예 1에 따라 제조된 Pd/SiO₂(S) 촉매, 비교예 2에 따라 제조된 Pd/TiO₂(I)(I는 음파처리 공정이 아닌 초기 젖음법에 의해 제조된 것을 의미함) 촉매, 비교예 3에 따라 제조된 Pd/SiO₂(I) 촉매의 STEM 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석시 팔라듐의 전자 상태를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석시 담체(타이타니아, 실리카)의 산소 전자상태를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 선택도, 과산화수소 수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예, 비교예 1 내지 3에 따른 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 과산화수소 생성 속도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0031] 본 발명은 음파 처리를 이용한 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 상기 제조된 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명에 따라 팔라듐 촉매의 제조 과정에 음파 처리 공정을 도입할 경우 타이타니아 담체에만 특이적으로 높은 팔라듐 분산도를 가지는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 얻을 수 있다. 하기의 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이 이러한 효과는 촉매의 담체로 널리 이용되고 있는 실리카 담체에서는 관찰되지 않았으며, 이는 Ti⁴⁺가 Ti³⁺로 환원되는 타이타니아 담체가 갖는 산소결함(oxygen vacancy) 특징에 의한 결과이다. 이처럼 타이타니아 담체가 갖는 산소결함 특징으로 인해 팔라듐이 결정핵을 생성할 공간을 제공해주며, 다른 격자 산소에 비해 팔라듐과 강한 결합력을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명과 같이 음파 처리를 이용할 경우 미세한 공기방울들이 생성 및 성장한 후 최종적으로 소멸하는 캐비테이션 현상이 나타나며, 공기방울들이 소멸하는 과정이 매우 빠르게 발생함으로써 공기방울 주변의 온도가 급감하게 되며 이로 인하여 결정핵이 성장하는 것이 억제되어 작고 균일한 결정핵을 생성할 수 있다. 전술한 상기 두 가지 요인에 의해 본 발명에 따라 음파 처리 공정을 이용하여 팔라듐 금속을 타이타니아 담체에 담지할 경우 실리카 담체를 사용하거나, 종래 공지된 초기 젖음법에 의한 담지 방법을 이용하는 경우 대비 2배 이상의 높은 팔라듐 분산도와 표면적을 얻을 수 있다.
- [0033] 이처럼, 본 발명에 따른 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매는 높은 팔라듐 분산도와 표면적을 가지지만, 하기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이 수소 및 산소로부터 과산화수소 제조시에 우수한 수소 전환율 및 과산화수소 생산속도를 제공할 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명은 (a) 200 내지 950 ℃의 온도로 타이타니아를 소성시켜 타이타니아 담체를 제조하는 단계; (b) 상기 소성된 타이타니아 담체를 팔라듐 전구체 용액과 혼합하는 단계; (c) 상기 혼합물을 음파 처리하는 단계; (d) 상기 음파 처리된 혼합물을 세척 및 소성하는 단계; 및 (e) 상기 소성된 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 상기 (a) 단계는 타이타니아 담체를 제조하는 단계로, 상기 소성 처리는 200 내지 950 ℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 400 내지 600 ℃의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 소성 온도가 200 내지 950 ℃의 온도 범위를 벗어나게 되면 본 발명에 따른 촉매의 활성이 저하된다. 상기 소성 처리 시간은 2 내지 12시간인 것이 바람직하고, 4 내지 8 시간인 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 상기 소성된 타이타니아 담체를 팔라듐 전구체 용액과 혼합하게 된다. 이때, 상기 팔라듐 전구체는 본 발명에서 활성 금속으로 사용되며, 팔라듐을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지

않고 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 질산팔라듐 또는 염화팔라듐일 수 있다.

- [0038] 다음으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 혼합물에 음과 처리를 수행한다. 이때, 상기 음과 처리는 40-80 Hz의 진동수에서 3 내지 10 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0039] 다음으로, 상기 (d) 단계에서는 증류수를 사용하여 반응 후 남아있는 팔라듐 전구체를 세척하며, 세척 후 80 내지 120℃의 온도로 10 내지 48시간 동안 건조시키며, 바람직하게는 12 내지 24시간 동안 건조시킨다. 건조 후, 소성 단계를 거치며, 상기 소성은 200 내지 800℃의 온도, 바람직하게는 400 내지 600℃의 온도로 2 내지 12시간 동안 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4 내지 8시간이다.
- [0040] 마지막으로, 상기 (e) 단계에서는 상기 소성된 혼합물을 H_2 기체를 이용하여 환원시키며, 이 때 환원 온도는 150 내지 400℃이며, 1 내지 8시간 동안 환원시킨다. 또한, 상기 환원은 H_2 기체와 함께 N_2 또는 Ar 등의 불활성 기체를 함께 주입하여 환원시킬 수 있다. 상기 환원 단계를 거쳐 최종적으로 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매가 제조된다.
- [0041] 상기 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매는 상기 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 팔라듐 0.1 내지 20 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제공한다.
- [0044] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는 과산화수소 제조 방법을 제공한다.
- [0045] 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.
- [0046] 상기 용매는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있는데, 바람직하게는 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)를 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는 브롬을 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있다. 팔라듐(Pd) 입자에는 코너(corner)나 엣지(edge)와 같이 에너지틱 아톰(energetic atom)이 존재하는데, 이러한 원자에서는 수소와 산소가 만나서 물이 형성되는 반응이 지배적이며, 생성된 과산화수소가 분해되는 반응이 지배적이다. 할로젠 화합물을 첨가할 경우, 할로젠 음이온이 팔라듐(Pd)의 에너지틱 아톰(energetic atom)에 열역학적으로 흡착하기 쉬워서 상기 부반응을 억제할 수 있다. 하지만, 과량의 할로젠 화합물을 첨가할 경우 팔라듐(Pd)의 활성점의 수가 줄어들어 수소 전환율 및 과산화수소 생성량이 줄어드는 문제가 있는바, 상기 할로젠의 화합물의 용매 내에서의 농도는 0.01 mM 내지 0.1 M인 것이 바람직하며, 0.05 mM 내지 2 mM 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 용매는 산을 더 포함할 수 있다. 산을 첨가할 경우, 주로 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.
- [0048] 상기 산의 용매 내에서의 농도는 0.01 내지 1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.05 M일 수 있다.
- [0049] 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 흘러줄 수 있으며, 산소 가스는 10 ~ 40 mL/분의 유속으로 흘러주는 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.
- [0050] 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.

[0051] 수소 gas와 산소 gas를 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 10 내지 30 °C로 유지하면서 반응을 진행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명의 이해를 위하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 실시예에 의해서 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0055] **실시예. Pd/TiO₂(S) 촉매 제조**

[0056] 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트(Pd(NO₃)*xH₂O, Sigma-Aldrich) 0.0217 g을 25 mL DI water에 용해시킨 후 500 °C에서 6시간 소성한 1 g의 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)를 투입하여 12 시간 동안 400 rpm으로 혼합하였다. 이후, 6 시간 동안 40 Hz이상의 진동수에서 음파처리를 하고 원심분리기를 사용하여 촉매를 수집 및 세척하였다. 상기 촉매를 2 °C/min 으로 승온하여, 500 °C에서 6 시간동안 소성하였으며, 수소와 질소의 혼합가스(수소:질소=1:9, 부피 비율)를 사용하여 350 °C에서 2 시간 동안 환원시켜, 본 발명에 따라 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0058] **비교예 1. Pd/SiO₂(S) 촉매 제조**

[0059] 타이타니아 담체 대신 500 °C에서 6시간 소성한 실리카 담체(SiO₂, Sigma Aldrich)를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0061] **비교예 2. Pd/TiO₂(I) 촉매 제조**

[0062] 500 °C에서 6 시간 소성된 타이타니아를 담체로 이용하고, 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트를 타이타니아 담체 중량 대비 1 중량%로 초기 젖음법 (Incipient wetness method)으로 첨가하고 110 °C에서 24 시간 건조하였다. 상기 촉매는 2 °C/min 으로 승온하여, 500 °C에서 6 시간 동안 소성하였으며, 수소와 질소의 혼합가스(수소:질소=1:9, 부피 비율)를 사용하여 350 °C에서 2 시간 환원시켰다.

[0064] **비교예 3. Pd/SiO₂(I) 촉매 제조**

[0065] 타이타니아 담체 대신 500 °C에서 6시간 소성한 실리카 담체(SiO₂, Sigma Aldrich)를 사용한 점을 제외하고는 비교예 2와 동일한 제법으로 합성하였다.

[0067] **실험예 1. 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)를 이용한 팔라듐 함량측정 및 일산화탄소 화학흡착(CO-Chemisorption)을 이용한 노출된 Pd의 면적 측정**

[0068] ICP-OES분석을 통하여 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 촉매의 팔라듐 함량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0069] 또한, CO-Chemisorption 분석을 통하여 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 촉매들의 팔라듐(Pd) 노출 면적을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0070] 구체적으로, 과산화수소 합성반응은 노출된 팔라듐 표면에서 일어나므로, 노출된 팔라듐 면적에 의해 과산화수소 합성반응의 결과가 달라질 수 있다. 본 발명은 상기 촉매들을 사용할 때 팔라듐 중량을 동일하게 하여 반응에 사용하였으므로, 팔라듐의 노출 면적은 팔라듐 1g당 노출된 면적(m²/g_{Pd})으로 표기하였다.

[0071] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 비교예 1 내지 3의 촉매들과 비교하였을 때, 본 발명의 실시예에 따른 Pd/TiO₂(S) 촉매의 팔라듐 표면적과 분산도가 2 배 이상 크게 관찰되었다. 이러한 이유는 전술한 바와 같이 음과 처리 공정 도입을 통해 결정핵 크기를 작고 균일하게 형성하며, 타이타니아 담체가 갖는 oxygen vacancy는 상기 결정핵이 존재 할 수 있는 공간을 제공함과 동시에 강하게 결합하는 특징이 있다는 점에 기인한다.

[0072] 상기 특징들로 인해 본 발명에 따른 촉매 제조방법을 타이타니아 담체에 적용하였을 때 팔라듐의 분산도가 비교예 1 내지 3의 촉매들에 비해 2배 이상 크게 관찰됨을 확인하였다.

표 1

구분	촉매	Pd loading (wt. %)	Pd surface area (m ² /g _{Pd})	Pd dispersion (%)
실시예 1	Pd/TiO ₂ (S)	0.84	73.8	16.6
비교예 2	Pd/TiO ₂ (I)	0.75	32.6	7.3
비교예 1	Pd/SiO ₂ (S)	0.84	21.4	4.8
비교예 3	Pd/SiO ₂ (I)	0.70	28.5	6.4

[0075] 실험예 2. 주사 투과 전자현미경 관찰(Scanning Transmission Electron Microscope)

[0076] 실시예 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 주사 투과 전자현미경(STEM)으로 관찰하여 도 1에 나타내었다. 주사 투과 전자현미경으로 관찰된 사진은 상기 실험예 1을 보충하는 자료로 사용하였다. 팔라듐 분산도가 큰 촉매일수록 작은 팔라듐 입자 크기를 나타내었다.

[0078] 실험예 3. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

[0079] 실시예 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석하였다. 상기 분석은 촉매 제조 후 팔라듐과 담체 사이의 전자교환 현상을 확인하고, 팔라듐의 전자상태를 비교하기 위해 도 2와 3에 나타내었다. 도 2는 실시예 및 비교예 1 내지 3의 팔라듐 전자상태를 나타낸다. 타이타니아 담체를 갖는 실시예와 비교예 2의 경우 비교예 1과 비교예 3에 비해 낮은 binding energy를 나타내었고, X축인 binding energy (eV)는 낮은 값을 나타낼수록 팔라듐의 전자가 상대적으로 풍부함을 나타낸다. 상기 결과는 타이타니아 담체가 갖는 특징에 의한 것으로, 수소 조건에서 환원할 경우 타이타니아로부터 팔라듐으로 전자 전달이 일어났기 때문이다.

[0080] 상기 분석은 도 3에서 추가적으로 확인이 가능하며, 전자를 제공한 실시예와 비교예 2의 경우 담체인 타이타니아의 산소 피크가 팔라듐을 담지하지 않은 타이타니아에 비해 높은 binding energy를 나타내었으며, 이는 전자를 제공하여 전자가 상대적으로 부족한 상태임을 나타낸다. 반면, 비교예 1과 비교예 3은 전자전달이 발생하지 않는 실리카 담체를 사용하였으므로, 팔라듐을 담지하지 않은 실리카와 동일한 binding energy를 나타내었다.

[0082] 실험예 4. 과산화수소 제조

[0083] 실시예 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 350 ℃에서 2시간동안 환원하여 이중 자켓 반응기에 반응용매 (초순수물, 120 mL; 에탄올(ethanol) 30 mL; 및 인산(H₃PO₄) 0.03 M, KBr 0.15 mM)와 팔라듐 1.7 mg(실시예 1의 경우 0.84 (Pd 중량. %) X 0.2 g(촉매 전체무게)=1.7 mg의 Pd)에 넣고 3 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 온도는 20 ℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 (H₂/O₂ =1/10)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 생성된 과산화수소를 수거하였다.

[0084] 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 4와 5에 나타내었다.

[0085] [수학식 1]

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (wt. \%)} = \frac{17.007 \times 0.01 \times \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ (}\mu\text{L)}}{\text{weight of product (g)} \times 1000} \times 100$$

[0086]

[0087] [수학식 2]

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ reacted}}{\text{moles of H}_2 \text{ supplied}} \times 100$$

[0088]

[0089] [수학식 3]

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2\text{O}_2 \text{ formed}}{\text{moles of H}_2 \text{ supplied}} \times 100$$

[0090]

[0091] [수학식 4]

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2\text{O}_2 \text{ formed}}{\text{moles of H}_2 \text{ reacted}} \times 100$$

[0092]

[0093] [수학식 5]

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ production rate (mmol/g}_{\text{Pd}} \cdot \text{h)} = \frac{\text{mmoles of H}_2\text{O}_2 \text{ formed}}{\text{weight of Pd (g) in catalyst} \times \text{reaction time (h)}} \times 100$$

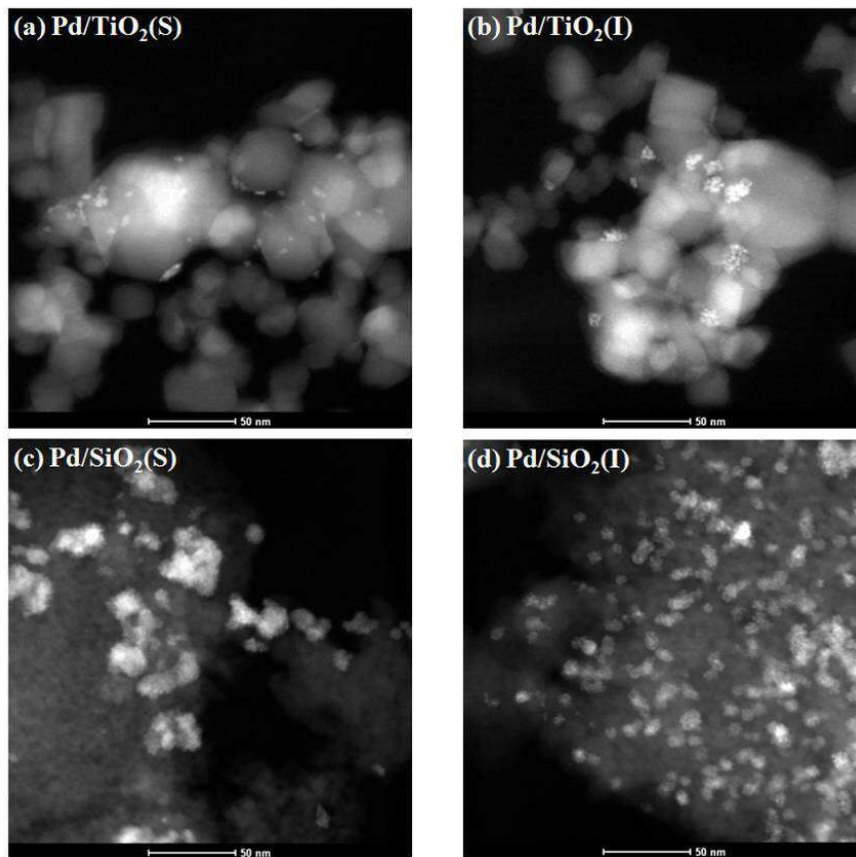
[0094]

[0095]

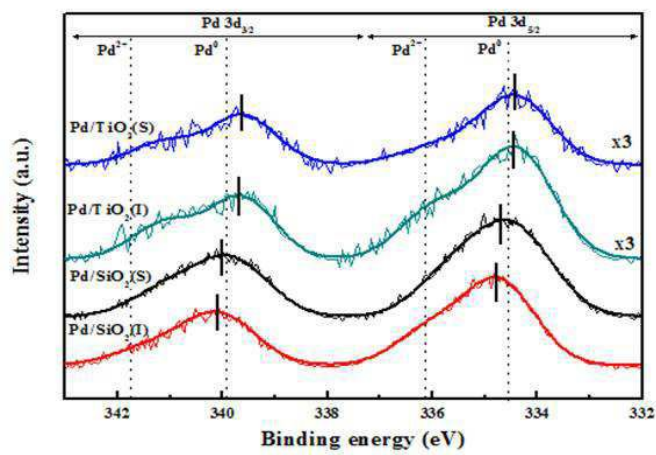
도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 촉매를 사용한 경우 비교예 1 내지 3에 따른 촉매 사용 대비 수소 전환율이 최대 2배 가량 높게 측정되었다. 이는 전술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 촉매의 팔라듐 표면적이 2배 이상 크기 때문이다. 도 4의 과산화수소 선택도를 비교하였을 때, 타이타니아 담체를 갖는 촉매에서 실리카 담체를 갖는 촉매에 비해 낮은 선택도를 나타내었다. 상기 결과는 전자상태가 풍부한 팔라듐일 수록 낮은 과산화수소 선택도를 야기하기 때문이다. 결과적으로, 본 발명의 실시예에 따른 촉매 사용시 과산화수소 선택도는 비교예 1 내지 3의 촉매에 비해 낮게 계산되었지만, 월등히 높은 수소 전환율을 바탕으로 가장 높은 과산화수소 수율과 과산화수소 생산 속도를 나타냄을 확인하였다(도 5).

도면

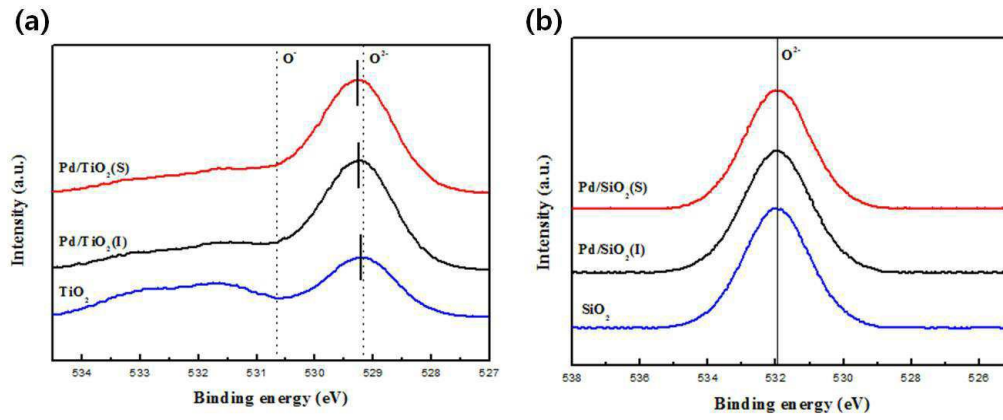
도면1



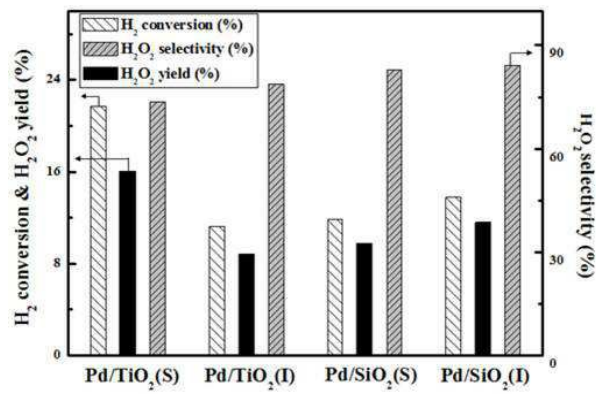
도면2



도면3



도면4



도면5

