



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0028644

(43) 공개일자 2016년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 15/01 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) *C01B 15/029* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0117371

(22) 출원일자 2014년09월04일

심사청구일자 2014년09월04일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호

서명기

서울특별시 성북구 안암로9가길 2, 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

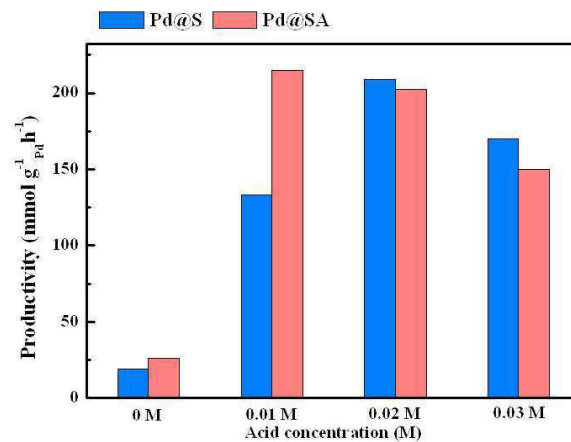
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 이용한 과산화수소의 직접 생산방법

(57) 요약

본 발명은 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매, 및 이를 이용한 과산화수소의 직접 생산방법으로, 보다 자세하게는 과산화수소 직접 생산용으로 사용되는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하여 반응물인 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

허영걸

서울특별시 송파구 백제고분로31길 31-5, 303호

정광식

전라남도 여수시 좌수영로 435, 10동 303호

조영훈

서울특별시 서초구 효령로26길 16, 2동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012009667

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

연구과제명 초중질유로부터 경질유 및 화학원료 생산을 위한 슬러리 반응기용 분산형 촉매 및 친환경 반응용매 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 팔라듐은 1 내지 30nm 크기의 나노 입자인 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 실리카-알루미나 셸은 실리콘 및 알루미늄이 10 내지 300:1의 몰비로 혼합된 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 팔라듐 나노 입자는 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량 %로 포함되는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 팔라듐/실리카-알루미나 촉매는 10 내지 500nm의 크기인 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 과산화수소의 직접 생산방법은, 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 및 알코올 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 반응기에 질소를 추가로 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 알코올 용매는 할로겐 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 알코올 용매는 산을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 산은 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 11

청구항 6에 있어서, 상기 과산화수소의 직접 생산방법은 1 내지 40 기압, 10 내지 30℃의 온도에서 반응이 이루

어지는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

청구항 12

청구항 6에 있어서, 상기 공급되는 수소 및 산소는 1:5 내지 15의 물비로 공급되는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 이용한 과산화수소의 직접 생산방법으로, 보다 자세하게는 과산화수소 직접 생산용으로 사용되는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하여 반응물인 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 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 생산되고 있으며 프로필렌 옥사이드 수요의 증가와 함께 과산화수소의 수요 증가가 기대된다.

[0003] 현재 과산화수소는 대한민국 공개특허 제1999-0027774호 및 제2001-0076225호에서 공지된 바와 같이, 안트라퀴논(anthraquinone) 계열 화합물을 시작으로 연속적인 산화, 수소화 공정을 거쳐 생성되는데, 이때 많은 양의 유기 용매가 사용되고 폐기물로 발생한다는 문제점이 있다. 또한, 과산화수소의 생산이 다단의 연속 공정과 생산 후 정제 및 농축 과정을 거치며 많은 에너지의 소비가 필요하다는 문제점도 있다.

[0004] 이에 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접 생산 공정이 주목 받고 있으며, 이러한 직접 생산 공정은 반응 부산물로 물이 생산되며 유기 용매의 사용이 적어 상용 공정의 대체 공정으로 많은 연구가 되어 왔다. 또한, 직접 생산 공정은 구성이 간단해 과산화수소를 필요로 하는 곳에서 생산 공급할 수 있어 과산화수소의 보관 및 운반시 폭발의 위험성을 크게 줄일 수 있다.

[0005] 따라서, 과산화수소 직접 생산을 위한 촉매 및 반응시스템에 대한 연구가 현재 진행되고 있다. 하지만, 과산화수소 직접 생산을 위한 촉매 시스템은 대부분 금속 촉매가 사용되고 있으며, 용매에 산을 첨가하는 것이 일반적이다. 산(H^+ ion)의 역할은 여러 가지가 보고되고 있으며, 그 중 합성된 과산화 수소의 분해를 억제하는 것과 과산화 수소의 선택성을 증가시킨다는 역할이 보고되었다. 하지만, 산을 사용함으로써 촉매의 활성 금속이 용출되거나, 반응기의 부식을 야기시킬 수 있다. 또한, 과산화수소를 사용하는 토양정화, 천이나 옷감의 표백공정에서는 첨가하는 산의 양이 적거나 없는 것이 바람직하다. 따라서, 용매에 첨가하는 산을 사용하지 않거나, 사용량을 줄일 필요가 있다.

[0006] 또한, 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하기 위한 촉매로 팔라듐을 이용한 다양한 촉매의 개발이 이루어지고 있다. 그러나 과산화수소의 직접 생산에서 촉매 담체를 사용하는 경우, 담체의 산 특성을 변화시켜서 용매에 사용하는 산의 양을 줄인 보고는 많이 되고 있으나, 아직까지 담체를 사용하지 않은 나노 촉매를 이용한 경우는 보고되고 있지 않다.

[0007] 특히, 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 산점을 활용하여, 용매에 첨가되는 산의 양을 감소시켜 촉매의 용출 및 반응기의 부식을 억제하는 연구는 진행된바 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제1999-0027774호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2001-0076225호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기 문제점을 해결하기 위하여,
- [0010] 본 발명은 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 공정에서 나노 촉매인 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매는 산점을 가지고 있으므로, 과산화수소의 직접 생산방법에 사용되는 산의 양을 감소 및 과산화수소의 생산량을 증가시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0013] 본 발명은 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매는 산점을 가지고 있으며, 이를 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 방법에 사용함으로써, 과산화수소 직접 생산시 사용되는 산의 양을 줄일 수 있으며, 과산화수소의 생산량을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 TEM 사진이다.
- 도 2는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카 촉매의 TEM 사진이다.
- 도 3은 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 및 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카 촉매의 암모니아 탈착량을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 및 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카 촉매에 피리딘이 흡착된 FT-IR 그래프이다.
- 도 5는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 및 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카 촉매의 인산 함량에 따른 과산화수소 생산량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0017] 과산화수소는 안트라퀴논(anthraquinone) 계열 화합물을 시작으로 연속적인 산화 및 수소화 공정을 거쳐 생성되는데, 이 때 많은 양의 유기 용매가 사용되고 폐기물로 발생한다는 문제점이 있다. 또한, 과산화수소의 생산이 다단의 연속 공정과 생산 후 정제 및 농축 과정을 거치며 많은 에너지의 소비가 필요하다는 문제점도 있다.
- [0018] 이에 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접 생산 공정이 주목 받고 있으며, 이러한 직접 생산 공정은 반응 부산물로 물이 생산되며, 유기 용매의 사용이 적어 상용 공정의 대체 공정으로 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0019] 따라서, 본 발명에서는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 것을 특징으로 하는 과산화수소의 직접 생산방법을 제공하고자 한다.
- [0020] 본 발명의 과산화수소 직접 생산방법에 사용되는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매는 10 내지 500nm 크기이며, 1 내지 30nm 크기의 팔라듐 나노 입자가 실리카-알루미나 셸 내부에 코어로 존재하는 형태로, 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 총 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%로 포함되어 있다. 상기 함량 범위로 팔라듐 나노

입자가 포함될 경우, 과산화수소의 직접 생산에서 촉매 역할을 바람직하게 수행할 수 있다.

- [0021] 또한, 상기 촉매의 셸은 실리카-알루미나로 이루어진 기공성 셸이며, 상기 셸은 실리콘 및 알루미늄을 10 내지 300:1의 몰비로 혼합하여 사용하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 80:1의 몰비로 혼합하여 사용한다. 상기 실리카-알루미나 셸은 기공성이므로, 상기 기공을 통하여 코어인 팔라듐 나노 입자까지 물질을 전달할 수 있다.
- [0022] 본 발명에서 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 생산하는 방법은, 상기 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매 및 알코올 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시킴으로써 과산화수소를 직접 생산할 수 있다. 또한, 바람직하게는 상기 반응기에 반응물로 질소를 추가로 공급하여 반응시킬 수 있다.
- [0023] 보다 구체적으로, 본 발명의 과산화수소 직접 생산방법은 알코올 용매가 반응 매질로 사용되는 것으로, 과산화수소 직접 생산방법이 액상으로 진행될 수 있게 한다. 상기 알코올 용매는 과산화수소의 용도에 따라 적합한 것을 선택하여 사용하며, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 또는 알코올과 물의 혼합용액일 수 있으며, 보다 바람직하게는 에탄올과 물의 혼합 용액이 사용된다.
- [0024] 또한, 상기 반응은 고온 고압 반응기(autoclave)에서 진행되며, 반응기 외벽을 둘러싼 가열 장치와 반응기 내부에 설치되어 있는 온도계 및 냉각 장치를 통해 10 내지 30℃의 반응 온도를 유지하여 과산화수소를 직접 생산할 수 있다.
- [0025] 반응물인 수소 및 산소는 가스 형태로 반응기에 주입되며, 용매에 대한 용해도를 향상시키기 위하여 용매에 담길 수 있는 관(Dip tube)을 이용하여 용매에 직접 공급하는 것이 바람직하다. 수소 가스 및 산소 가스는 각각 1 내지 4mL/분 및 10 내지 40mL/분의 유속으로 흘러주는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 각각 1.5 내지 2.5mL/분 및 15 내지 25mL/분의 유속으로 흘러준다. 상기 수소 가스 및 산소 가스의 유속으로 인하여, 결과적으로 수소 및 산소는 1:5 내지 15의 몰 비로 유지되며 반응기에 주입된다.
- [0026] 상기 수소 가스 및 산소 가스를 반응기에 상기의 유속으로 일정하게 흘러주면서 BPR(Back Pressure Regulator)을 사용하여 전체 반응 압력을 조절하며, 반응 압력은 반응기에 연결되어 있는 압력계를 통하여 측정한다. 과산화수소 직접 생산방법에서 반응 압력은 1 내지 40 기압, 바람직하게는 상압으로 유지하여 반응을 진행한다.
- [0027] 본 발명의 과산화수소 직접 생산방법에서, 더욱 바람직하게는 상기 알코올 용매에 추가로 할로젠 화합물을 포함시킬 수 있다. 팔라듐을 포함하는 촉매의 경우 할로젠 화합물을 첨가하면 할로젠 화합물 일부가 팔라듐에 흡착하게 된다. 할로젠 화합물이 흡착하는 활성점은 과산화수소가 생성되는 활성점 보다, 부 반응인 물이 생성되는 활성점에 더 잘 흡착한다고 알려져 있다. 따라서, 소량의 할로젠 화합물을 첨가할 경우 과산화수소의 선택성이 증가하여 과산화수소의 생산량을 증가시킬 수 있다.
- [0028] 상기 할로젠 화합물은 브롬(Br), 염소(Cl) 및 요오드(I) 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 화합물, 또는 상기 화합물의 혼합물일 수 있으며, 브롬(Br) 이온을 포함하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기 할로젠 화합물을 추가로 사용할 경우, 0 초과 0.1M 이하의 농도로 사용하며, 바람직하게는 0 초과 5mM 이하의 농도로 사용한다.
- [0030] 또한, 본 발명의 과산화수소 직접 생산방법에서, 더욱 바람직하게는 상기 알코올 용매에 추가로 산을 포함시킬 수 있다.
- [0031] 상기 산은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl), 인산(H₃PO₄) 및 질산(HNO₃)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 인산(H₃PO₄)을 사용한다.
- [0032] 또한, 상기 산을 추가로 사용할 경우, 0 초과 1M의 농도로 사용하며, 바람직하게는 0 초과 0.03M 이하의 농도로 사용한다.
- [0033] 산을 포함시킴으로써, 합성된 과산화 수소의 분해를 억제할 수 있으며, 과산화수소의 선택성을 증가시킬 수 있으나, 산을 사용함으로써 인하여 촉매의 활성 급속히 용출되거나, 반응기의 부식을 야기하는 문제점이 있다.

- [0034] 그러나, 본 발명의 과산화수소 직접 생산방법에 사용되는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매는 산점을 가지고 있어, 산의 역할을 대신할 수 있으며, 그로 인하여 과산화수소 직접 생산방법에 사용되는 산의 양을 저감시킬 수 있고, 과산화수소의 생산량을 증가시킬 수 있다.
- [0035] 보다 자세하게는, 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 실리카-알루미나 셸이 산점을 가지고 있다. 이는 실리콘-알루미늄이 혼합되면, 알루미늄과 실리콘 원자의 크기가 다르기 때문에 이들의 결합 방법에 따라 실리카-알루미나에서 세가지 유형의 구조적 결합이 나타나기 때문이다. 첫번째로, 정사면체 배위구조의 실리콘 양이온 자리에 치환된 알루미늄 이온, 두번째로, 변형된 정사면체 구조에 들어있는 알루미늄 양이온, 세번째로, 변형된 정사면체 구조에 들어있는 실리콘 양이온이다. 그 중 정사면체 배위 구조를 갖는 알루미늄 양이온 때문에 생성되는 결합에서 브뢴스테드 산성 및 루이스 산성이 나타난다.
- [0036] 결론적으로, 실리콘과 알루미늄의 결합 방식에 따라 산점의 종류가 바뀌게 되므로, 본 발명에 사용되는 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매의 산점은 실리콘과 알루미늄의 몰비에 의존할 수 있다.
- [0037] 따라서, 본 발명에서는 실리콘 및 알루미늄을 10 내지 300:1의 몰비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 80:1의 몰비로 혼합하여 사용한다.
- [0038] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지나 예시으로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다.
- [0039] **실시예 1. 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카-알루미나 촉매(Pd@SA) 제조**
- [0040] 아스코르빅산(Ascorbic acid) 0.068 mmol, PVP 0.189 mmol, 브롬칼륨(KBr) 5 mmol 를 3차 초순수물에 녹인 용액 16 mL 를 준비한 후, 80℃에서 10분간 마그네틱 막대를 이용하여 교반하였다. 디소듐 테트라클로로팔라데이트 (Disodium tetrachloropalladate, Na_2PdCl_4) 용액(64 mM) 6 mL를 넣고 동일한 온도에서 3시간 동안 마그네틱 막대로 교반하여 반응을 진행시켰다.
- [0041] 반응 후 반응용액과 아세톤을 1: 10의 비율로 혼합하여 넣고 원심분리기(3500rpm, 10분)를 통해 생성된 나노 입자를 회수한 후, 3차 초순수물을 이용하여 수 차례 세척과정을 진행하여 팔라듐 큐브 입자를 제조하였다.
- [0042] 제조된 팔라듐 나노입자를 에탄올 200 mL 에서 재 분산시킨 후 물 18 mL 와 암모니아수 24 mL를 첨가하였다. 3 시간 동안 교반 후 실리카 전구체인 TEOS와 알루미나 전구체인 Di-sec-butoxyaluminumoxy-triethoxysilane를 Si: Al의 몰비가 20: 1이 되도록 셸을 합성하였다.
- [0043] 마그네틱 막대를 이용하여 24시간 교반 후 원심분리기를 통해 생성된 나노 입자를 회수하였다. 회수한 나노입자를 3차 초순수물을 이용하여 수 차례 세척과정을 진행한 후 500℃에서 6시간 동안 열처리를 진행하여 팔라듐@실리카-알루미나 코어/셸인 Pd@SA를 제조하였다(도 1).
- [0044] **비교예 1. 코어/셸 구조의 팔라듐/실리카 촉매(Pd@S) 제조**
- [0045] 알루미나 전구체를 사용하지 않고, 실리카 전구체만 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하여 Pd@S를 제조하였다(도 2).
- [0046] 상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매 및 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매의 물리적 특성을 유도결합플라즈마 분광 분석기(ICP-OES)를 이용하여 측정하였으며, 질소 흡탈착 실험으로 비표면적을 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	Pd 중량% (ICP-OES)	Si/Al 비율 (ICP-OES)	비표면적 (m^2/g)
실시예 1(Pd@SA)	2.98	19.9	305.8

비교예 1(Pd@S)	2.89	-	335.1
-------------	------	---	-------

실험예 1. Pd@SA 촉매의 암모니아 탈착 실험

상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매 0.03g을 헬륨 분위기(50 mL/min의 조건)에서 400℃ 온도로 2시간 동안 전처리 하였다. 그 후, 50℃에서 암모니아 분위기(50 mL/min의 조건)에서 30분간 암모니아를 흡착시켰다. 물리적으로 흡착된 암모니아를 제거하기 위해서 150℃에서 2시간 동안 헬륨을 흘려주었다. 그 후 50℃에서 5℃/min의 속도로 500℃까지 승온시켜 암모니아의 탈착량을 측정하였다.

그 결과, 상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매는 산점을 가지며, 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매는 산점을 갖지 않는다는 것을 알 수 있었다(도 3).

실험예 2. Pd@SA 및 Pd@S 촉매의 피리딘 흡착 실험

상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매 및 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매 0.06g에 각각 압력을 가하여 박막을 형성한 후, 상기 박막을 IR-Cell에 주입하였다. 진공 조건에서 300℃에서 2시간 동안 전처리를 진행한 후, 150℃로 냉각시켰다.

그 후, 피리딘을 기화시켜 상기 각각의 시료에 30분간 흡착시켰으며, 150℃의 온도에서 분석을 수행하였다. 피리딘의 물리 흡착이 사라질 때까지 진공을 걸어주었으며, 100번의 분석 평균값을 사용하였다.

그 결과, 상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매는 브뢴스테드 산점과 루이스 산점을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매는 산점을 갖지 않는 것을 확인할 수 있었다(도 4).

실험예 3. 인산 농도에 따른 과산화수소 생성량 측정

1. Pd@SA 촉매

이중 자켓 반응기에 반응용매(조순수 120 mL; 에탄올 30 mL; 및 0.9 mM KBr)를 주입하였다. 상기 이중 자켓 반응기에 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매 50 mg을 넣고, 3시간 동안 반응을 진행하였다.

반응 온도는 20℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스($H_2/O_2 = 1/10$)는 22 mL/min로 일정하게 흘려주었다. 반응 후, 얻어진 과산화수소 생산량을 측정하였다.

또한, 반응용매에 인산을 첨가하여 인산의 농도가 0.01M, 0.02M 및 0.03M이 되는 것을 제외하고는 상기 과정과 동일하게 진행하여 인산 농도(0.01, 0.02 및 0.03M)에 따른 과산화수소 생산량을 측정하였다.

2. Pd@S 촉매

상기 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매 대신, 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

또한, 반응용매에 인산을 첨가하여 인산의 농도가 0.01M, 0.02M 및 0.03M이 되는 것을 제외하고는 상기 과정과 동일하게 진행하여 인산 농도(0.01, 0.02 및 0.03M)에 따른 과산화수소 생산량을 측정하였다.

각각의 반응 후, 생성된 과산화수소를 수거하여 요오드 적정법을 이용해서 하기 수학식 1로 과산화수소의 농도를 측정하였으며, 하기 수학식 2로 과산화수소 생산량을 계산하였다.

[수학식 1]

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

[0066] [수학식 2]

[0067]
$$Productivity = \frac{H_2O_2 \text{ synthesized}}{\text{weight of Pd} \times \text{reaction time}}$$

[0068] 그 결과, 비교예 1에서 제조한 Pd@S 촉매는 과산화수소가 최대 생성될 수 있는 인산의 농도가 0.02M 이었으나, 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매는 과산화수소가 최대 생성될 수 있는 인산의 농도가 0.01M로 관찰 되었다. 또한, 실시예 1에서 제조한 Pd@SA 촉매는 인산의 농도가 감소할수록 과산화수소의 생성량이 증가하였다 (도 5).

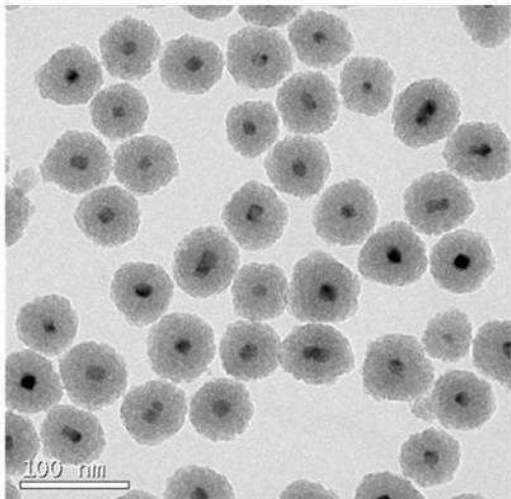
[0069] 상기 결과를 통하여, 코어/셸 구조의 Pd@SA 촉매를 사용하여 과산화수소를 직접 생산할 수 있으며, 상기 Pd@SA 촉매는 산점을 가지고 있으므로, 산의 농도를 감소시켜도 과산화수소의 생성량이 감소되지 않는 것을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

[0070] 따라서, 본 발명은 코어/셸 구조의 Pd@SA 촉매를 사용하여 과산화수소를 직접 생산할 수 있다.

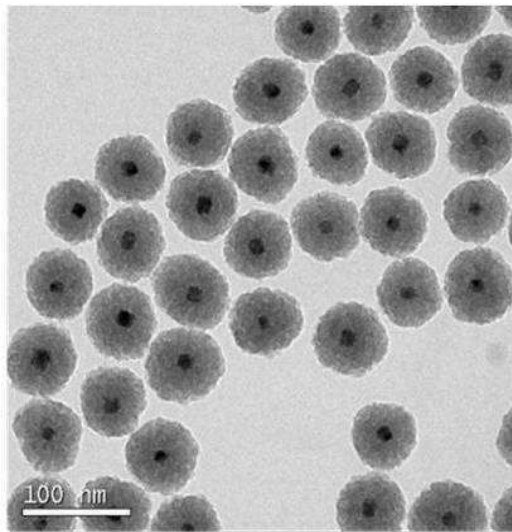
[0071] 또한, 본 발명의 코어/셸 구조의 Pd@SA 촉매는 산점을 갖고 있어, 상기촉매를 사용하여 과산화수소를 직접 생산 하면, 합성된 과산화수소의 분해를 억제할 수 있으며, 과산화수소의 선택성을 증가시키기 위해 추가로 사용되는 산의 양을 줄일 수 있어 촉매의 활성 금속 용출 및 반응기의 부식을 방지할 수 있다. 또한, 과산화수소의 생산량을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면

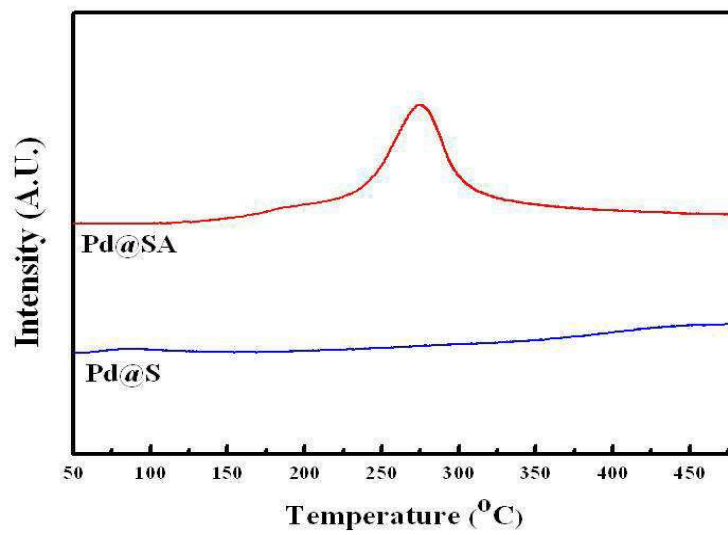
도면1



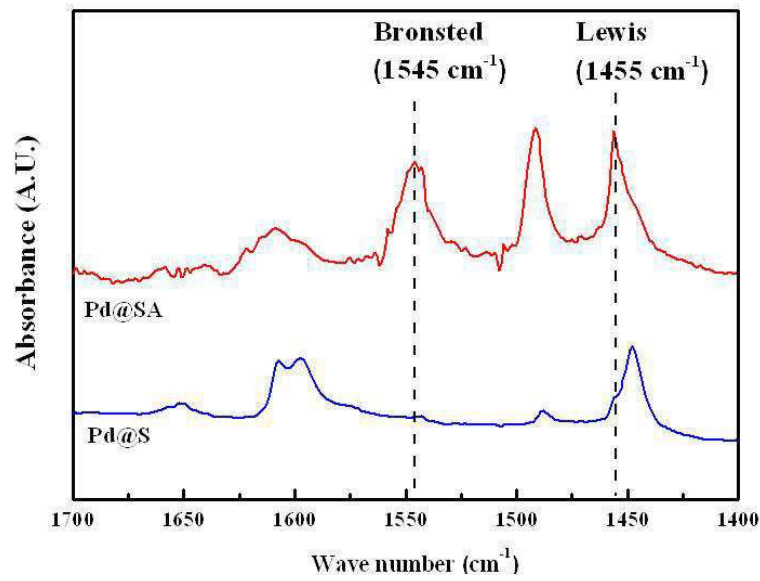
도면2



도면3



도면4



도면5

