(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0117252
(43) 공개일자 2012년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 23/89* (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)
*B01J 35/10* (2006.01) *C07C 5/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0034893
(22) 출원일자 2011년04월14일
심사청구일자 2011년04월14일

(71) 출원인
**서강대학교산학협력단**
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
**허남회**
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬)
**이규형**
서울특별시 마포구 토정로17길 8-19, 2층 (신수동)
**이병노**
경기도 용인시 기흥구 보라동 570 현대 모닝사이드 1차 301동 1604호
(74) 대리인
**한라특허법인**

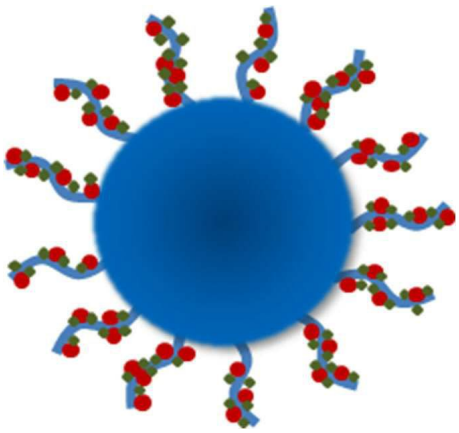
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매**

## (57) 요 약

본 발명은 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 코어-다공성 쉘 구조를 갖는 실리카 입자의 쉘 기공에 팔라듐, 및 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물을 담지시킨 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 팔라듐과 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물과의 근접 상호 작용(proximal interaction), 그리고 구조적 특성으로 알킨을 선별적으로 알켄으로 전환하는 뛰어난 선택성을 갖는다. 또한, 자성을 갖는 철을 함유하는 혼합금속 산화물은 초상자성(superparamagnetic) 특성을 갖게 되어 사용 후 자석으로 쉽게 분리해서 다시 활용할 수 있는 장점이 있다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 201031085 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구사업명 | 신기술융합형성장동력사업 |
| 연구과제명 | 방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발 |
| 주관기관 | 서강대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2009.07.01 ~ 2011.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |
| 과제고유번호 | 201042007 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구사업명 | 에너지자원인력양성사업 |
| 연구과제명 | 재생 가능한 자성 광촉매를 이용한 이산화탄소 변환 연구 |
| 주관기관 | 서강대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2010.08.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |
| 과제고유번호 | 201032042 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구사업명 | 중견연구자지원사업 |
| 연구과제명 | 다공성 나노 자성체 재료 개발 연구 |
| 주관기관 | 서강대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2007.07.01 ~ 2011.06.30 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

코어-다공성 쉘 구조를 갖는 실리카 입자의 쉘 기공에 팔라듐, 및 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물을 담지시킨 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 실리카 입자는 입자크기가 30 nm ~ 2 ㎛이고, 쉘의 두께가 1 ~ 500 nm 이며, 쉘의 기공 크기가 1 ~ 30 nm 인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 팔라듐과 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물은 입자크기가 1 ~ 30 nm 인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물은 $Cu_xFe_{3-x}O_4$, 또는 철산화물과 구리산화물의 혼합물, 또는 $Cu_xFe_{3-x}O_4$과 철산화물과 구리산화물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물인 $Cu_xFe_{3-x}O_4$은 Ni, Co 및 Mn 중에서 선택한 1종 이상이 첨가된 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물은 구리원자와 철원자의 몰비가 1.0 : 0.5 ~ 2.9 인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 팔라듐의 담지량은 0.01 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물의 담지량은 0.01 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 알킨은 탄소수가 1 ~ 30 인 삼중결합을 가지고 있는 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 헤테로 고리 지방족 탄화수소 및 헤테로 고리 방향족 탄화수소 중에서 선택한 1종 이상인 것을 특징으로 하는 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

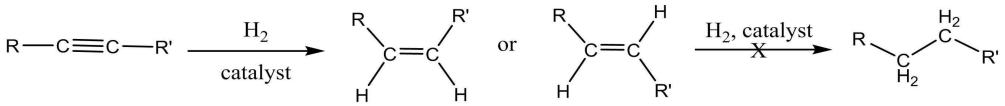
[0001] 본 발명은 삼중결합을 가지는 알킨을 수소화 반응을 통해서 이중결합을 갖는 알켄으로 전환하는, 높은 선택성을 가진 촉매에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 불포화 탄화수소의 선택적 수소화 반응 공정은 공업적으로 매우 중요하다. 특히, 나프타를 분해해서 생기는 기초 생성물 중에서 탄소의 수가 2 ~ 4 개인 지방족 화합물, 그리고 방향족 화합물인 스티렌 계열 물질들은 고분자 화합물의 단량체로 활용되기 때문에 공업적으로 매우 중요한 탄소 화합물들이다. 이러한 화합물들을 제조하는 공정 중에 필연적으로 삼중결합을 갖는 알킨(alkynes) 화합물들이 다량 포함되어 있는데, 이러한 알킨은 고분자 중합 반응에 있어 촉매의 기능을 감소시키는 독(poison) 성분으로 작용하거나, 중합도를 낮추는데 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 일상생활에서 많이 사용되고 있는 고분자 재료인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌 등을 만들기 위해서 에틸렌, 프로필렌, 스티렌 단량체를 원료로 사용하고 있는데, 이들 단량체에 삼중결합을 가지는 대응되는 알킨의 함량을 수 ppm 이하로 조절해야만 높은 수율로 고분자 재료를 제조할 수 있다. 따라서 나프타에서 생성된 다량의 아세틸렌을 포함한 에틸렌에서, 포화 탄화수소인 에탄을 생성하지 않으면서 아세틸렌을 에틸렌으로만 선택적으로 전환하는 촉매를 개발한다면 에틸렌 단량체로부터 매우 효율적으로 고순도의 폴리에틸렌을 제조할 수 있다. 이러한 이유에서 잔존하는 알킨을 선택적으로 수소화 반응시켜서 순도가 높은 알켄으로 전환시켜 주는 촉매를 개발하는 연구가 그 동안 꾸준하게 진행되어져 오고 있다.

[0003] 이러한 알킨에서 알켄으로 전환하는 공정은 다음 반응식 1과 같이 도식적으로 표시할 수 있다.

[0004] [반응식 1]




1 2 (*cis* or *trans*) 3

[0005]

[0006] 상기 반응식 1에 보인 것처럼 이상적인 촉매는 수소화 반응을 삼중결합을 가지는 알킨(1)에서 이중결합을 가지는 알켄(2)까지 일어나게 하고 더 이상 반응이 진행되지 않도록 하는 것이다. 하지만 실제적으로는 알켄 화합물을 생성하는 최적의 촉매는 알킨에서 알켄으로 반응하는 속도는 빠르게 진행되게 하고, 알켄(2)에서 알칸(3)으로의 반응은 진행하지 않거나 또는 가능한 느리게 하는 것이다. 이러한 반응 속도의 차이에 입각해서 초기에는 수소화 반응을 잘 촉진시켜 주는 팔라듐 촉매를 부분적으로 비활성화 시킨 린들라(Lindlar) 촉매를 사용하여 삼중결합 화합물을 이중결합 화합물로 선택적으로 전환하는데 사용하였다. 이러한 린들라 촉매에서는 팔라듐을 촉매 활성 금속으로 활용하고, 담체로는 주로 칼슘 카보네이트($CaCO_3$)를 사용하고, 팔라듐 촉매의 활성을 부분적으로 비활성화하기 위해서 납(Pb)과 같은 중금속 화합물을 넣는다. 린들라 촉매는 활성은 우수하나 재사용이 어렵고 무엇보다도 납과 같은 중금속을 분리할 수가 없어서 환경적으로 여러 문제를 야기하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 린들라 촉매를 대체할 수 있는 선택 촉매를 개발하기 위해서 많은 연구가 지금까지 지속적으로 진행되어 오고 있다.

[0007] 최근에는 미국 공개특허 제 2009/0221861 호, 제 2008/0033221 호, 그리고 미국 등록특허 제 6,689,926 호에서 보고된 것처럼 다양한 종류의 금속이 함유된 촉매를 이용해서 아세틸렌 화합물들을 선택적으로 수소화하고 있다. 하지만 이들 촉매들도 린들라 촉매와 비슷한 문제점을 가지고 있다. 첫째는 공업적으로 활용하기에는 선택성이 너무 낮고, 둘째는 조촉매(promoter)를 과량으로 사용해야만 높은 선택성을 보여주고, 셋째는 반응 후 분리가 어렵고 촉매 성분이 감소해서 재사용이 어렵다.

[0008] 상기 내용과 같이 삼중결합을 가지는 알킨 화합물을 이중결합을 갖고 있는 알켄 화합물로 변환함에 있어 빠르고 선택적으로 알켄 화합물을 생성하면서 동시에 단일 결합 화합물의 생성을 최소화할 수 있는 사용 후에도 회수가 가능한 고체 촉매의 개발이 필요하다. 즉, 알킨 화합물을 선택적으로 수소화하여 알켄 화합물로 전환하고, 전환된 알켄 화합물은 단일결합을 가지는 알칸으로 수소화되는 반응이 가능한 일어나지 않도록 설계된 고체 촉매에 대한 요구가 증가되고 있다. 또한 이러한 촉매는 환경에 해로운 중금속을 포함하지 않으면서 동시에 사용 후에도 촉매가 변질 되지 않아야 하고 쉽게 반응물과 생성물로부터 회수할 수 있을 것을 요구하고 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0009] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 노력한 결과, 팔라듐 나노 입자와 철과 구리를 기반으로 한 혼합금속 산화물 나노 입자를 다공성 실리카 구형 입자의 기공에 넣어 제조한 촉매를 개발하였고, 이러한 촉매는 수소화 반응이 알킨에서 알켄으로 매우 선택적으로 빠르게 진행되며, 또한, 초상자성 특성을 가지고 있어서 자석을 이용해서 쉽게 촉매 회수가 가능하고, 재사용해도 촉매의 활성이 크게 변하지 않음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명은 높은 선택성을 가지고 알킨을 수소화 반응시켜 알켄으로 전환시킬 수 있는 새로운 촉매의 제공에 그 목적이 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0010] 본 발명은 코어-다공성 쉘 구조를 갖는 실리카 입자의 쉘 부분에 팔라듐, 및 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물을 담지시킨 알킨으로부터 알켄의 선택적 수소화 반응용 촉매를 그 특징으로 한다.

### *발명의 효과*

[0011] 본 발명에서 제안하는 촉매는 현재 알킨을 수소화 반응에 적용되고 있는 린들라 촉매와 대비할 때 별도의 조촉매를 사용하지 않고도 알킨 화합물이 알켄으로 전환되는 속도가 매우 빠르고 선택성이 매우 우수하다. 또한, 크기가 매우 잘 조절된 수백 나노미터의 직경을 가지며 코어-다공성 쉘 구조를 가지는 다공성 실리카를 담체로 사용함으로써, 촉매 반응에서 반응물의 확산이 매우 균일하게 이루어지고 알켄을 단일결합을 가지는 알칸으로 수소화하는 것을 방해하는 효과가 있어서 선택성이 나아지는 장점이 있다. 그리고, 본 발명의 촉매는 크기가 조절된 다공성 실리카의 기공에 자성을 가지는 철과 구리를 기반으로 한 혼합 금속 산화물 나노 입자가 담지되어 있는데, 이들 나노 입자는 초상자성 특성을 가지고 있어서 반응 후 자석을 이용해서 촉매를 쉽게 분리할 수 있으며, 또한 팔라듐 촉매의 활성을 높이는 시너지 효과를 제공한다.

### *도면의 간단한 설명*

[0012] 도 1은 본 발명의 코어-다공성 쉘 구조를 갖는 실리카 입자의 쉘 기공에 팔라듐(붉은 원), 및 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물(푸른 사각형)이 담지된 촉매의 모식도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/철과 구리의 혼합금속 산화물이 담지된 촉매 입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/철과 구리의 혼합금속 산화물이 담지된 촉매 입자의 X-선 회절 패턴이다.

도 4는 수소화 반응 후, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/철과 구리의 혼합금속 산화물이 담지된 촉매 입자를 자석을 이용하여 분리하는 사진이다.

### *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0013] 이하에서는 본 발명을 더욱 자세하게 설명하겠다.

[0014] 본 발명은 다공성 실리카 외각의 나노 크기의 기공 안에 팔라듐 입자와 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물 입자를 넣어 제한된 공간 안에서 나노 입자 간에 근접 상호 작용(proximal interaction)을 통해서 알킨을 선별적으로 수소화 반응을 할 수 있는 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매는 다공성 실리카 구형 입자의 외각 기공에 촉매 활성이 뛰어난 팔라듐과 자성을 가지는 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물 나노 입자들을 함유하고 있다. 생성된 알켄이 단일결합을 가지는 알칸으로 더 이상 수소화되는 반응을 억제할 수 있도록 알켄이 기공에 내장된 촉매와 접촉하는 것을 최소화할 수 있도록 나노 기공의 깊이와 크기를 조절하였고, 수소화 반응의 속도와 선택성을 높이기 위해서 팔라듐과 혼합금속 산화물 입자의 크기를 조절하였으며, 반응 후 촉매를 자석을 이용해서 간단하게 분리할 수 있도록 혼합 산화물에서 철과 다른 금속의 조성을 조절하였다.

[0015] 상기 실리카 입자는 코어-다공성 쉘의 구조를 가지며, 입자크기가 30 nm ~ 2 ㎛인 것을 사용하는 것이 비표면적을 높이는 측면에서 유리하며, 쉘의 두께가 1 ~ 500 nm 이며, 쉘의 기공크기가 1 ~ 30 nm 인 것을 사용하는 것이 좋다. 쉘의 두께와 쉘의 기공크기는 알켄의 알칸으로의 수소화 반응을 억제하기 위해 조절하며, 상기 범위의 두께 및 기공크기를 가짐으로써 알켄이 쉘 기공 안에 담지된 활성물질과 접촉하는 것을 최소화할 수 있다.
쉘의 두께는 실리카 코어-다공성 쉘 구조 합성 시 넣어주는 계면활성제의 탄소 개수(> C18)로 조절이 가능하며 쉘의 기공 크기는 암모니아를 이용한 실리카 코어-다공성 쉘 구조 합성 후 수열(hydrothermal)법이나 코어-다공성 쉘 구조 합성 시 1,3,5-트리메틸벤젠(1,3,5-trimethylbenzene, TMB)과 데켄(decene)을 첨가하는 방법으로 조절할 수 있다.

[0016] 이러한 코어-다공성 쉘 구조를 갖는 실리카 입자의 쉘 기공에 팔라듐과 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물을 담지한다. 본 발명에서 상기 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물은 바람직하게는 스피넬 구조를 가지는 $Cu_xFe_{3-x}O_4$ 형태의_구조식을 갖는 것이 좋다. 스피넬 구조의 $Cu_xFe_{3-x}O_4$에는 소량의 Ni, Co 및 Mn 중에서 선택한 1종 이상이 첨가될 수도 있다. 산화물이 혼합형태인 경우 철산화물로는 $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$ 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 구리 산화물로는 CuO, $Cu_2O$ 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 복합금속 산화물의 형태와, 개별 금속 산화물의 혼합형태를 혼성하여 적용하는 것도 가능하다. 이러한 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물은 초상자성(superparamagnetic) 특성을 갖게 되어 반응 후 촉매만을 선별적으로 분리할 수 있으며, 활성물질인 팔라듐의 활성을 더욱 향상시키는 시너지 효과를 제공한다. 또한, 팔라듐과, 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물의 근접 상호 작용(proximal interaction)으로 우수한 선택성을 발현시킬 수 있다.

[0017] 팔라듐과 혼합금속 산화물의 입자크기는 1 ~ 30 nm 인 것이 바람직한데, 상기 범위의 입자크기를 갖는 활성 물질을 사용함으로써 수소화 반응의 속도와 선택성을 최적화할 수 있다. 팔라듐과 철과 구리를 함유하는 혼합금속 산화물의 입자크기는 소결(sintering) 방법 및 반응 온도를 통해서 조절할 수 있다.

[0018] 상기 혼합금속 산화물은 구리원자와 철원자의 몰비가 1.0 : 0.5 ~ 2.9 인 것이 좋은데, 철원자의 몰비가 너무 낮을 경우 반응 후 촉매를 자석을 이용하여 분리하기 어려운 문제가 있을 수 있으며, 반대로 철원자의 몰비가 너무 높을 경우에는 구리와 팔라듐이 주는 시너지 효과를 방해하는 문제가 있을 수 있다. 또한, 실리카에 담지되어 있는 팔라듐의 양은 촉매 전체 중량 기준으로 0.01 ~ 10 중량%가 바람직하다. 팔라듐의 담지량이 0.01 중량% 미만이면 반응성이 떨어지는 문제가 있을 수 있으며, 10 중량%를 초과하면 반응성은 좋아질 수 있으나 선택도에 문제가 있을 수 있다. 또한, 실리카에 담지되는 철을 함유하는 혼합금속 산화물의 담지량 역시 촉매 전체 중량 기준 0.01 ~ 10 중량%로 맞추는 것이 촉매 회수 및 반응성과 수소화 반응의 이중 결합에 대한 선택도를 높이는 면에서 유리하다.

[0019] 본 발명의 촉매는 알킨의 알켄으로의 수소화 반응에 적용 시 빠른 반응속도와 우수한 전환율, 높은 선택도를 나타낸다. 반응물인 알킨 화합물의 예로는 삼중결합을 가지는 탄소수가 1 ~ 30 인 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 헤테로 고리 지방족 탄화수소 및 헤테로 고리 방향족 탄화수소 중에서 선택한 1종 이상을 들 수 있으며, 헤테로 고리를 형성하는 탄소 이외의 원자로는 O, S, N, P 등을 예시할 수 있다. 그러나, 본 발명의 촉매가 상기 알킨 화합물의 수소화 반응으로 제한되는 것은 아니다.

[0020] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0021] **[실시예]**

[0022] **제조예 1 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자 제조**

[0023] 둥근 플라스크에 75 mL 에탄올과 10 mL 초순수 그리고 3 mL 수산화암모늄(ammonium hydroxide)을 함께 넣고 섞은 후 10분간 교반하였다. 위 용액에 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, 98%, Aldrich) 6 mL 를 넣어주고 격렬하게 2시간 동안 충분히 교반을 시켰다. 테트라에톡시실란 5 mL와 계면활성제인 n-옥타데실트리메톡시실란(n-octadecyltrimethoxysilane, 85%, TCI) 2 mL을 함께 섞은 용액을, 격렬하게 교반을 하는 위 혼합용액에 넣어주고 2시간 동안 교반시켰다. 합성된 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자는 원심분리기를 이용해 모아주고 에탄올을 이용해 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시키면 하얀 고체 가루를 얻었다. 얻은 하얀 고체 가루를 550℃에서 6 시간 동안 열처리를 해서 실리카 내에 남아 있는 모든 유기물들을 완전히 제거하였다.

[0024] **제조예 2 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐이 담지된 촉매 제조**

[0025] 상기 제조예 1에서 합성한 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자 0.2 g을 에탄올 10 mL에 완전히 분산시켰다. 위 용액에 3-아미노프로필트리에톡시실란(aminopropyltriethoxysilane, 98%+, Aldrich) 0.3 mL를 한 방울씩 넣어주고 50℃에서 6시간 동안 격렬하게 교반시켰다. 아민기로 기능화된 상기 실리카 입자를 원심분리기를 이용해 모으고 에탄올로 여러 번 세척한 후 오븐에서 건조시켰다. 이 때 건조된 분말은 흰색을 나타내었다.

충분히 건조시킨 분말을 10 mL 에탄올에 다시 분산시켰다. 위 용액을 격렬하게 교반해 주면서 $K_2PdCl_4$(98%, Aldrich) 0.0156 g 을 증류수 10 mL에 녹인 용액을 첨가하였다. 위 혼합 용액을 12시간 동안 격렬하게 교반한 후 원심분리기를 이용해 팔라듐이 부착된 코어-다공성 쉘 실리카 입자를 모으고 에탄올로 여러 번 세척한 후, 오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조시킨 생성물은 전기로에서 500℃ 이상으로 열처리하여 팔라듐이 쉘 기공에 잘 담지되었는지를 투과전자현미경과 X-ray 분말 회절기를 통해서 확인하였다.

[0026] **제조예 3 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 혼합금속 산화물이 담지된 촉매 제조**

[0027] 상기 제조예 1에서 합성한 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자 1 g을 에탄올 10 mL에 분산시켰다. 분산시킨 용액에 $Cu(NO_3)_2$?$2.5H_2O$(98%, Aldrich) 0.0573 g 과 $Fe(NO_3)_3$?$9H_2O$(98%+, Aldrich) 0.1991 g을 넣어주고 구리와 철 용액이 잘 섞이도록 2 시간 이상 교반하였다. 용액이 잘 섞인 후에 20 mL의 n-옥틸에테르(TCI)와 1 mL의 계면활성제(Igepal CO-520, Aldrich)를 위에서 준비한 혼합용액에 넣어주고 1 시간 동안 초음파 처리와 교반을 실시하였다. 섞은 용액을 100℃로 가열해서 에탄올을 모두 증발시킨 후, 200℃로 온도를 올린 후 1시간 동안 유지시켰다. 이 후 300℃로 온도를 올려 3시간 동안 환류한 후에 상온까지 식혔다. 반응을 통해서 얻은 생성물을 원심분리기를 이용해서 모으고, 에탄올을 이용해서 여러 번 세척한 후 80℃ 오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조시킨 생성물은 전기로에서 500℃ 이상에서 열처리를 하였다.

[0028] **제조예 4 : 다공성 쉘이 없고 코어만 있는 구형 실리카 입자 제조**

[0029] 둥근 플라스크에 75 mL 에탄올과 10 mL 초순수 그리고 3 mL 수산화암모늄(ammonium hydroxide)을 함께 넣고 섞은 후 10분간 교반하였다. 위 용액에 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, 98%, Aldrich) 6 mL 를 넣어주고 격렬하게 2시간 동안 충분히 교반을 시켰다. 합성된 기공이 없는 코어 구조의 실리카 입자는 원심분리기를 이용해 모아주고 에탄올을 이용해 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시키면 하얀 고체 가루를 얻었다. 얻은 하얀 고체 가루를 550℃에서 6 시간 동안 열처리를 해서 실리카 내에 남아 있는 모든 유기물들을 완전히 제거하였다.

[0030] **제조예 5 : 다공성 쉘이 없고 코어만 있는 구형 실리카 입자에 팔라듐이 담지된 촉매 제조**

[0031] 상기 제조예 4 에서 합성한 기공이 없는 코어 구조의 실리카 입자 0.2 g을 에탄올 10 mL에 완전히 분산시켰다. 위 용액에 3-아미노프로필트리에톡시실란(aminopropyltriethoxysilane, 98%+, Aldrich) 0.3 mL를 한 방울씩 넣어주고 50℃에서 6시간 동안 격렬하게 교반시켰다. 아민기로 기능화된 상기 실리카 입자를 원심분리기를 이용해 모으고 에탄올로 여러 번 세척한 후 오븐에서 건조시켰다. 이 때 건조된 분말은 흰색을 나타내었다.

충분히 건조시킨 분말을 10 mL 에탄올에 다시 분산시켰다. 위 용액을 격렬하게 교반해 주면서

$K_2PdCl_4$(98%, Aldrich) 0.0156 g 을 증류수 10 mL에 녹인 용액을 첨가하였다. 위 혼합 용액을 12시간 동안 격렬하게 교반한 후 원심분리기를 이용해 팔라듐이 부착된 코어-다공성 쉘 실리카 입자를 모으고 에탄올로 여러 번 세척한 후, 오븐에서 완전히 건조시켰다.

[0032] **실시예 1 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매 제조**

[0033] 상기 제조예 3에서 합성한 혼합금속 산화물 촉매 0.2 g을 에탄올 10 mL에 완전히 분산시켰다. 위 용액에 3-아미노프로필트리에톡시실란 0.3 mL를 한 방울씩 넣어주고 50℃에서 6시간 동안 교반하였다. 표면이 아민으로 기능화된 입자를 원심분리기로 모아주고 에탄올로 세척 후 오븐에서 건조시켰다. 이 때 건조된 분말은 연한 갈색을 나타내었다. 충분히 건조시킨 분말을 10 mL 에탄올에 다시 분산시키고 격렬하게 교반을 해주면서 초순수 10 mL 에 용해시킨 0.0156 g $K_2PdCl_4$을 용액을 첨가하였다. 위 용액을 12 시간 동안 격렬하게 교반한 후 원심분리기를 이용해 팔라듐, 및 철을 함유하는 혼합금속 산화물이 담지된 실리카 입자를 모으고 에탄올로 여러 번 세척 후, 오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조시킨 생성물은 전기로에서 500℃ 이상으로 열처리하였다.

[0034] 도 2는 제조된 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매입자의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 사진에서 확인할 수 있듯이, 금속 성분들이 모두 외각의 기공안에 잘 부착되어져 있음을 알 수 있다. 팔라듐 나노 입자와 철을 함유하는 혼합금속 산화물 나노 입자는 입자의 크기는 수 나노미터 정도로 작아서 X-선 분말 회절로는 존재의 유무를 판별하기 어려우나 TEM 장비를 이용해서 원소 분포(elemental distribution mapping)를 해 보면 금속 성분이 존재함을 명확하게 알 수 있다. 500℃ 이상의 고온에서 실리카 입자를 열처리하면 팔라듐 나노 입자 및 철을 함유하는 혼합금속 산화물 나노 입자의 크기가 커져서 X-선 분말 회절로 분석이 가능하다. 이렇게 열처리한 시료를 분석해 보면 도 3의 X-선 회절 패턴과 같이, 팔라듐과 철을 함유하는 혼합금속 산화물이 실리카 입자 안에 담지되어 있음을 확인할 수 있다.

[0035] **실시예 2 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0036] 상기 실시예 1에서 합성한, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매 10 mg을 헥산 2 mL에 분산시켰다. 반응 전에 반응기 안에 있는 공기를 모두 제거해준 후에 수소 풍선을 이용해서 수소를 공급해 주었다. 촉매가 분산된 용액에 0.1 mL의 페닐 아세틸렌 용액을 넣어주고 수소화 반응을 진행하였다. 생성물인 스티렌은 $^1$H NMR 과 GC 로 확인하였다. 2 시간 이후에 생성물인 스티렌의 전환율 과 선택도는 각각 98% 이상이었다. $^1$H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 C): δ = 7.40-7.60 (m, 5H), 6.63(m, 1H), 5.61(m, 1H), 5.18(m, 1H).

[0037] **비교예 1 : 팔라듐 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0038] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하며, 촉매만 상기 제조예 2에서 제조한, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐이 담지된 촉매를 이용하였다. 생성물인 스티렌은 $^1$H NMR 과 GC 로 확인하였다. 40 시간 이후에 생성물인 스티렌의 전환율은 40% 이상, 그리고 선택도는 97% 이상이었다. $^1$H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 C): δ = 7.40-7.60 (m, 5H), 6.63(m, 1H), 5.61(m, 1H), 5.18(m, 1H).

[0039] **비교예 2: 혼합금속 산화물 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0040] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하며, 촉매만 상기 제조예 3에서 제조한, 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 사용하였다. 실험결과 페닐 아세틸렌의 수소화 반응은 진행되지 않았다.

[0041] **비교예 3 : Lindlar 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0042] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하며 촉매는 시중에서 구입할 수 있는 린들라 촉매(~5 % $Pd/Pb/CaCO_3$, Aldrich)를 사용하였다. 린들라 촉매는 알킨에서 알켄까지 부분 수소화 반응에 사용되며, $CaCO_3$을 담체로 사용하고 5 중량% 의 Pd 와 독(Poison)으로 Pd 의 활성을 낮추는 역할을 하는 Pb 가 담체에 담지된다. 이 촉매 10 mg을 사용하여 2시간 반응한 결과, 생성물인 스티렌의 전환율은 98% 이상, 그리고 선택도는 85% 정도였으며. 이는 본 발명에 의한 선택성에 비하여 현저하게 낮음을 보여준다. $^1H$ NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 C): $\delta$ = 7.40-7.60 (m, 5H), 6.63(m, 1H), 5.61(m, 1H), 5.18(m, 1H).

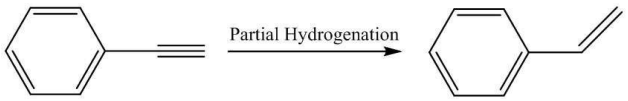
[0043] **비교예 4 : 실리카($SiO_2$)에 담지된 팔라듐 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0044] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하며, 촉매만 상기 제조예 5에서 제조한 다공성 쉘이 없는 구형 실리카 표면에 팔라듐이 담지된 촉매를 사용하였다. 10 시간 반응 후 전환율은 97%, 그리고 선택도는 85% 를 얻었다.

[0045] 이상의 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

[0046]




(1) (2)

| 구분 | 촉매 | 반응시간(h) | 전환율(%) | 선택도(%) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 2 | $Pd\text{-}CuFe_2O_4@meso\text{-}SiO_2$ | 2 | 98 | 98 |
| 비교예 1 | $Pd@meso\text{-}SiO_2$ | 40 | 40 | 97 |
| 비교예 2 | $CuFe_2O_4@meso\text{-}SiO_2$ | 46 | - | - |
| 비교예 3 | 린들라 촉매 | 2 | 98 | 85 |
| 비교예 4 | $Pd@SiO_2$ | 10 | 97 | 85 |

반응조건 : 페닐 아세테이트 0.1 mL, 촉매 10 mg, 헥산 2 mL, $H_2$ 풍선(1 atm)

생성물 분석 : $^1H$ NMR 및 GC

[0047] **실시예 3 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매의 회수 및 재사용**

[0048] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하며, 실시예 1에서 제조한 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 사용한 후 자석으로 촉매를 분리하고, 별도의 과정 없이 촉매를 5회 재사용 하였다. 촉매 반응 결과 촉매의 활성 및 선택성이 5회 까지 이상 없이 유지됨을 확인하였다. 도 4는 자석을 이용하여 촉매를 분리하는 사진이다.

[0049] **실시예 4 ~ 7 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 이용한 페닐 아세틸렌의 수소화 반응의 용매 효과**

[0050] 상기 실시예 2와 반응 조건은 모두 동일하되, 용매를 변경하여 수소화 반응을 수행하였다. 사용용매, 반응시간, 스티렌에 대한 전환율 및 선택도는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0051]

| 구분 | 용매 | 반응시간(h) | 전환율(%) | 선택도(%) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 2 | 헥산 | 2 | 98 | 98 |
| 실시예 4 | 메탄올 | 20 | 60 | 97 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 5 | 클로로포름 | 31 | 98 | 94 |
| 실시예 6 | 펜탄 | 4 | 86 | 99 |
| 실시예 7 | 사이클로헥산 | 3 | 71 | 98 |
| 반응조건 : 페닐 아세테이트 0.1 mL, 촉매 10 mg, 용매 2 mL, $H_2$ 풍선(1 atm)<br>생성물 분석 : $^1$H NMR 및 GC | | | | |

[0052] **실시예 8: 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 이용한 4-메틸 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0053] 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 반응물로 4-메틸 페닐 아세틸렌을 사용하였다. 1-메틸-4-비닐벤젠에 대한 전환율이 99%, 선택도가 73%를 보이는데 2 시간이 걸렸다. $^1$H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 C): δ = 7.00-7.40 (m, 4H), 6.64(m, 1H), 5.65(m, 1H), 5.21(m, 1H), 2.34(s, 3H)

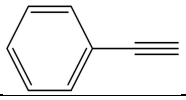
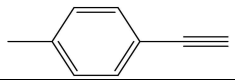
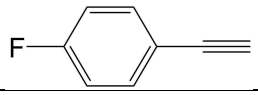
[0054] **실시예 9 : 코어-다공성 쉘 구조의 실리카 입자에 팔라듐/혼합금속 산화물이 담지된 촉매를 이용한 4-플루오로 페닐 아세틸렌의 수소화 반응**

[0055] 상기 실시예 5와 동일하게 실시하되, 반응물로 4-플루오로 페닐 아세틸렌을 사용하였다. 1-플루오로-4-비닐벤젠에 대한 전환율이 99%, 선택도가 98%를 보이는데 1 시간이 걸렸다. $^1$H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 C): δ = 7.19-7.60 (m, 4H), 6.63(m, 1H), 5.61(m, 1H), 5.18(m, 1H).

[0056] 이상의 결과를 표 3에 요약하였다.

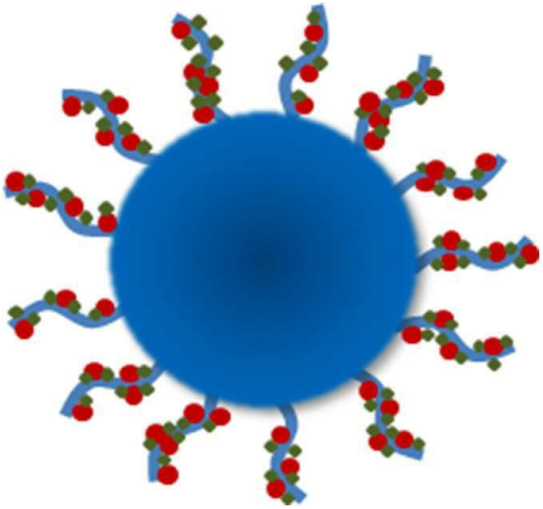
*표 3*

[0057]

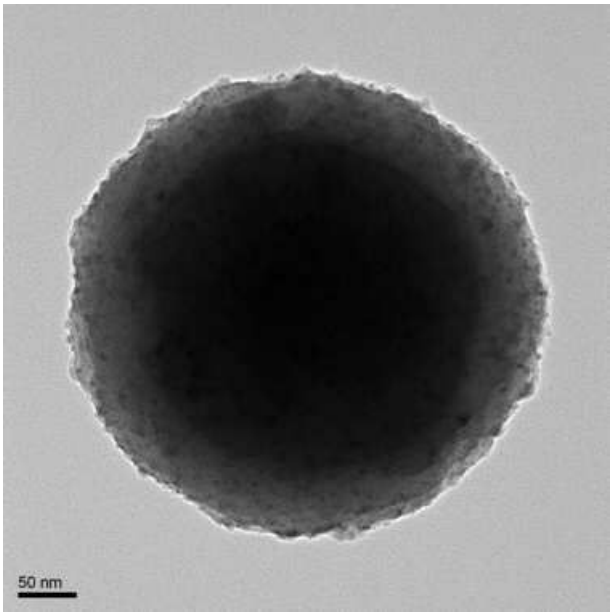
| 구분 | 반응물 | 반응시간(h) | 전환율(%) | 선택도(%) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 2 |  | 2 | 98 | 98 |
| 실시예 8 |  | 2 | 99 | 73 |
| 실시예 9 |  | 1 | 99 | 98 |
| 반응조건 : 반응물 0.1 mL, 촉매 10 mg, 용매 2 mL, $H_2$ 풍선(1 atm)<br>생성물 분석 : $^1$H NMR 및 GC | | | | |

## 도면

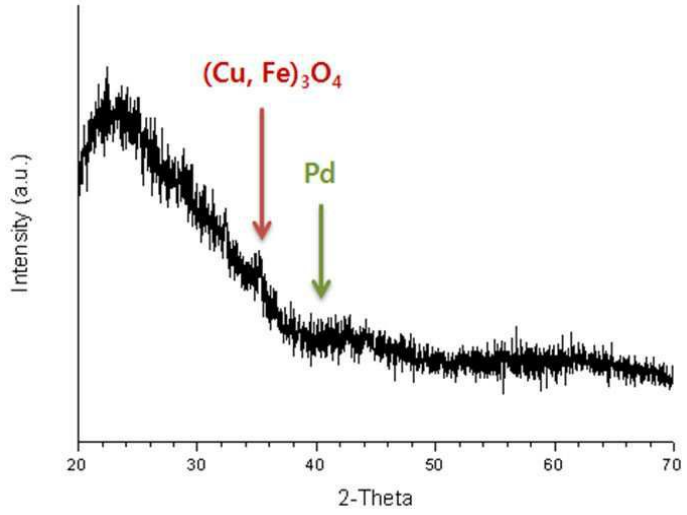
### 도면1



### 도면2



도면3




도면4

