



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0075002
(43) 공개일자 2019년06월28일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 37/02</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01)
 <i>B01J 23/44</i> (2006.01) <i>B01J 35/10</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/00</i> (2006.01) <i>B01J 37/16</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/34</i> (2006.01) <i>C01B 15/029</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 37/0201</i> (2013.01)
 <i>B01J 21/063</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0165959
 (22) 출원일자 2018년12월20일
 심사청구일자 2018년12월20일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020170176266 2017년12월20일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)</p> <p>(72) 발명자
 이관영
 서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
 한상수
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 정은열</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

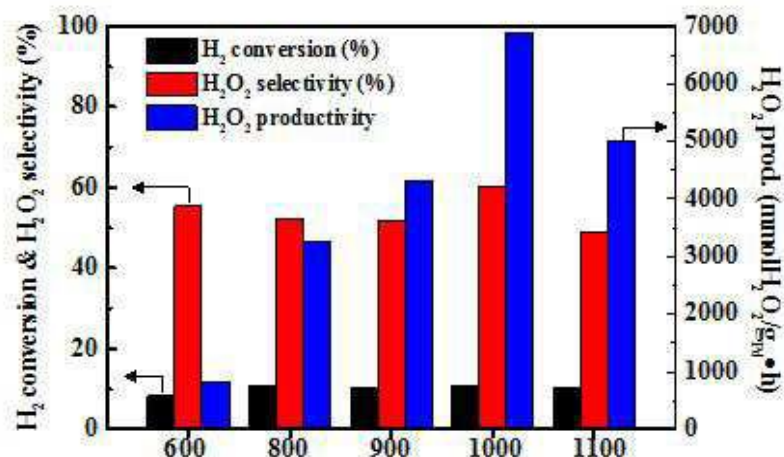
(54) 발명의 명칭 루타일상 타이타니아 담체에 고분산된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 제조방법

(57) 요약

본 발명은 루타일상 타이타니아 담체에 고분산된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법 및 상기 제조된 팔라듐 촉매를 이용하여 과산화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 루타일상을 갖는 타이타니아 담체를 사용하고, 상기 루타일상 타이타니아 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입함으로써 타이타니아 담체에 특이적으로 높은 분산도와 표면적을 가지는 팔라듐 촉매를 제공할 수 있으며, 이를 과산화수소 직접 제조 방법에 적용할 경우 과산화수소의 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 35/1009 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

B01J 37/341 (2013.01)

C01B 15/029 (2013.01)

(72) 발명자

한근호

서울특별시 성북구 인촌로24가길 22, 303호

조영훈

서울특별시 서초구 동광로 105, A동 302호

윤지환

제주특별자치도 서귀포시 중문관광로 305, 2층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711064804

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 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

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 루타일상 타이타니아(Rutile-TiO₂) 담체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 루타일상 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 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 루타일상 타이타니아 담체는 800 내지 1400 °C의 온도로 타이타니아를 소성시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 X선 광전자 스펙트럼(X-ray photoelectron spectrum, XPS)에서 Pd⁴⁺ peak가 관찰되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 루타일상 담체의 비표면적은 1 내지 10 m²/g인 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

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

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매에 담지된 팔라듐 함량은 0.03 내지 0.15 wt%인 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매.

청구항 9

제7항에 따른 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

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

청구항 11

제9항에 있어서,

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

청구항 12

제9항에 있어서,

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

청구항 13

제8항에 있어서,

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

청구항 14

제8항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 루타일상 타이타니아 담체에 고분산된 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, 루타일상을 갖는 타이타니아 담체를 사용하고, 상기 루타일상 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 루타일상 타이타니아 담체를 제조하고, 상기 루타일상 타이타니아 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입하여 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) 루타일상 타이타니아(Rutile-TiO₂) 담체를 제조하는 단계;
- [0011] (b) 상기 루타일상 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 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계에서 상기 루타일상 타이타니아 담체는 800 내지 1400 °C의 온도로 타이타니아를 소성시켜 제조될 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 X선 광전자 스펙트럼(X-ray photoelectron spectrum, XPS)에서 Pd⁴⁺ peak가 관찰될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 루타일상 담체의 비표면적은 1 내지 10 m²/g일 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 음과 처리는 40-80 Hz의 진동수에서 3 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 상기 (e) 단계의 환원은 수소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 촉매에 담지된 팔라듐 함량은 0.03 내지 0.15 wt%일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계;를 포함하는 과산화수소의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명에 따르면, 상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매일 수 있다.
- [0024] 이때, 상기 용매는 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 용매는 상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산을 더

포함할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따르면, 상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 내지 1:15일 수 있다.

[0027] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 1 내지 40 기압의 압력 및 0 내지 30 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따라 루타일상을 갖는 타이타니아 담체를 사용하고, 상기 루타일상 타이타니아 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입함으로써 타이타니아 담체에 특이적으로 높은 분산도와 표면적을 가지는 팔라듐 촉매를 제공할 수 있으며, 이를 과산화수소 직접 제조 방법에 적용할 경우 과산화수소의 수율 및 생산 속도를 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 X선 회절 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 팔라듐 촉매의 TEM 및 STEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 HAADF-STEM로 관찰하고 Pd를 매핑한 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 X선 광전자 분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율과 과산화수소 선택도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 과산화수소 생성 속도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 따라 제조된 촉매에 대하여 과산화수소 직접합성 반응에 사용되는 무게를 조절하여 수소 전환율을 10% 내외의 제어한 후에 과산화수소 직접합성 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1, 실시예 5 내지 6에 따라 제조된 팔라듐 촉매를 X선 광전자 분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 5 내지 6에 따라 제조된 촉매에 대하여 과산화수소 직접합성 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0032] 본 발명은 루타일상 타이타니아 담체를 제조하고, 상기 루타일상 타이타니아 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입하여 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0033] 본 발명에 따라 루타일상 담체를 제조할 경우 타이타니아의 결정상과 표면 물성이 변화하게 되며, 이러한 루타일상 담체에 팔라듐 담지시 음과 처리 공정을 도입할 경우, 타이타니아의 담체에만 특이적으로 높은 팔라듐 분산도를 가지는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 얻을 수 있다.

[0035] 구체적으로 본 발명은 (a) 루타일상 타이타니아(Rutile-TiO₂) 담체를 제조하는 단계; (b) 상기 루타일상 타이타니아 담체를 팔라듐 전구체 용액과 혼합하는 단계; (c) 상기 혼합물을 음과 처리하는 단계; (d) 상기 음과 처리된 혼합물을 세척 및 소성하는 단계; 및 (e) 상기 소성된 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0036] 상기 (a) 단계는 루타일상 타이타니아 담체를 제조하는 단계로, 상기 루타일상 타이타니아 담체는 800 내지

1400 ℃의 온도로 타이타니아를 소성시켜 제조하는 것이 바람직하다. 하기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 온도 범위를 벗어나 타이타니아를 400 ℃에서 소성할 경우 소성 전 타이타니아 대비 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았다. 구체적으로 400 ℃에서 소성한 타이타니아는 45 m²/g 정도의 비표면적과 80% anatase, 20% rutile 상을 갖는 것으로 관찰되었으며, 소성온도를 600, 800, 1000 ℃ 조건에서 열처리할 경우, 비표면적은 각각 36.5, 8.96, 3.28 m²/g으로 급격히 감소하였으며, 기공 부피와 평균 기공 지름 또한 급격히 감소하는 등 소성 온도에 따라 타이타니아의 결정상과 표면 물성이 급격히 변화하게 된다. 특히 소성 온도가 800 ℃ 이상일 경우 아나타제 상이 모두 고온에서 안정적이고 뾰뾰한 구조를 갖는 루타일 상으로 전환되어 루타일상이 100%인 타이타니아를 얻을 수 있다.

[0037] 이때, 상기 제조된 루타일상 담체의 비표면적은 1 내지 10 m²/g일 수 있다.

[0038] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 상기 루타일상 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.

[0039] 다음으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 혼합물에 음파 처리를 수행한다. 이때, 상기 음파 처리는 40-80 Hz의 진동수에서 3 내지 10 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0040] 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 100 내지 800℃의 온도, 바람직하게는 200 내지 600℃의 온도로 1 내지 12시간 동안 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4 내지 8시간이다.

[0041] 마지막으로 상기 (e) 단계에서는 상기 소성된 혼합물을 수소와 질소의 혼합가스를 이용하여 환원시키며, 이때 환원 온도는 100 내지 400℃, 환원 시간은 1 내지 8시간인 것이 바람직하다. 상기 환원 단계를 거쳐 최종적으로 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매가 제조된다.

[0042] 상기 제조된 촉매에 담지된 팔라듐 함량은 0.03 내지 0.15 wt%인 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 타이타니아 담체에 담지된 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제공한다.

[0045] 본 발명에 따른 팔라듐 촉매는 루타일상 타이타니아 담체를 사용하고, 음파 처리 공정을 통해 제조되었는바, 담체 자체의 비표면적이 매우 낮음에도 불구하고 현저히 향상된 팔라듐 분산도를 얻을 수 있다. 또한, 음파 처리 공정을 이용할 경우 미세한 공기방울들이 생성된 후 성장하여 최종적으로 소멸하는 캐비테이션 현상이 발생하며, 공기방울들이 소멸하는 과정이 매우 빠르게 발생하여 공기방울 주변의 온도가 급감하게 되며 상기 현상으로 인해 결정핵이 성장하는 것이 억제되어, 작고 균일한 결정핵이 나타난다. 또한, 본 발명에 따른 팔라듐 촉매는 X선 광전자 스펙트럼(X-ray photoelectron spectrum, XPS)에서 Pd⁴⁺ peak가 관찰되는 등 특이한 전자상태가 관찰된다. 이러한 현상들로 인해 본 발명에 따른 팔라듐 촉매는 넓은 팔라듐 노출면적과 분산도를 가지며, 이를 과산화수소 직접 합성 반응에 적용할 경우 수소 전환율, 과산화수소 선택도의 향상을 통해 과산화수소의 생산량이 현저히 향상된다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는 과산화수소 제조 방법을 제공한다.

[0048] 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.

[0049] 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 에너지적 아톰(energetic atom)이 존재하는데, 이러한 원자에서는 수소와 산소가 만나서 물이 형성되는 반응이 지배적이며, 생성된 과산화수소가 분해되는 반응

이 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 과산화 수소 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.

[0050] 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(H₂SO₄), 염산(HCl), 인산(H₃PO₄) 및 질산(HNO₃) 등일 수 있으며, 바람직하게는 인산일 수 있다.

[0051] 상기 산의 용매 내에서의 농도는 0.01 내지 1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 M일 수 있다.

[0052] 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, 수소의 농도가 높을 경우 폭발의 위험성이 있고 산소의 농도가 높을 경우 공급하는 과산화수소 합성 수율이 낮아지기 때문에 상기 수소:산소 몰 비의 범위가 바람직하다.

[0053] 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.

[0054] 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 °C로 유지하면서 반응을 진행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0056] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0058] 실시예 1. 1000Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조

[0059] 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트(Pd(NO₃)*xH₂O, Sigma-Aldrich) 0.0217 g을 25 mL DI water에 용해시킨 후 1000°C에서 5 시간 소성한 1 g의 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)를 투입하여 12 시간 동안 400 rpm으로 혼합하였다. 이후, 6시간 동안 40 Hz이상의 진동수에서 음파처리를 하고 원심분리기를 사용하여 촉매를 수집 및 세척하였다. 상기 촉매를 2°C/min 으로 승온하여, 200°C에서 5시간 동안 소성하였으며, 수소와 질소의 혼합가스(수소:질소=1:9, 부피 비율)를 사용하여 150°C에서 1 시간 30 분 환원시켜, 본 발명에 따른 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0061] 실시예 2. 800Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조

[0062] 팔라듐 담지 전 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)의 소성온도가 800°C인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0064] 실시예 3. 900Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조

[0065] 팔라듐 담지 전 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)의 소성온도가 900°C인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0067] **실시예 4. 1100Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조**

[0068] 팔라듐 담지 전 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)의 소성온도가 1100℃인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0070] **실시예 5. 0.07 wt%의 팔라듐이 담지된 1000Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조**

[0071] 0.01085 g의 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트(Pd(NO₃)*xH₂O, Sigma-Aldrich)를 사용하여 촉매에 담지되는 팔라듐의 함량을 0.07 wt%로 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0073] **실시예 6. 0.03 wt%의 팔라듐이 담지된 1000Pd/R-TiO₂(R은 rutile phase가 100%임을 의미함) 촉매 제조**

[0074] 0.00543 g의 팔라듐 나이트레이트 하이드레이트(Pd(NO₃)*xH₂O, Sigma-Aldrich)를 사용하여 촉매에 담지되는 팔라듐의 함량을 0.03 wt%로 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0076] **비교예 1. 600Pd/TiO₂ 촉매 제조**

[0077] 팔라듐 담지 전 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)의 소성온도가 600℃인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0079] **비교예 2. 400Pd/TiO₂ 촉매 제조**

[0080] 팔라듐 담지 전 타이타니아(TiO₂, P25, Degussa)의 소성온도가 400℃인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 과산화수소 제조용 팔라듐 촉매를 제조하였다.

[0082] **실험예 1. 질소 흡탈착 분석(N₂ adsorption-desorption)을 이용한 촉매의 표면물성 측정**

[0083] 질소 흡탈착 분석을 통하여 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2의 촉매의 표면 물성을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0084] 측정 결과, 소성온도가 높을수록 낮은 비표면적과, 기공부피, 평균 기공지름을 가지는 것으로 관찰되었다. 이를 통해 소성 온도가 높을 경우 타이타니아의 구조가 무너지면서 더 밀한 결정구조를 띄게 됨을 의미하며, 그 결과로서 기공구조가 소성온도가 높을수록 무너져 낮은 측정값을 나타내는 것을 확인하였다.

표 1

[0085]

구분	촉매	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
실시예 1	1000Pd/R-TiO ₂	3.28	0.009	8.2
실시예 2	800Pd/R-TiO ₂	8.96	0.027	11.3
실시예 3	900Pd/R-TiO ₂	6.61	0.017	9.9
실시예 4	1100Pd/R-TiO ₂	2.92	0.008	7.9
실시예 5	0.07 wt% 1000Pd/R-TiO ₂	2.44	0.009	7.4

실시예 6	0.03 wt% 1000Pd/R-TiO ₂	1.76	0.008	4.6
비교예 1	600Pd/TiO ₂	36.50	0.229	24.8
비교예 2	400Pd/TiO ₂	44.99	0.387	32.8

[0087] 실험예 2. X선 회절 분석기(X-ray Diffraction)를 이용한 촉매의 결정 분석

[0088] XRD 분석을 통하여 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 촉매의 결정을 분석하여 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 측정 결과, 소성온도가 400℃, 600℃로 낮을 경우 아나타제/루타일의 비율이 1 이상으로, anatase가 더 많이 존재하며 400℃ 대비 600℃에서 루타일상의 비율이 20에서 42로 증가하였다. 반면, 소성온도가 800℃ 이상으로 높을 경우 아나타제 상의 peak는 관찰되지 않았으나, 100% 루타일상을 가짐을 확인하였다.

[0090] 실험예 3. 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)를 이용한 팔라듐 함량측정 및 일산화탄소 화학흡착(CO-Chemisorption)을 이용한 노출된 Pd의 면적 측정

[0091] ICP-OES분석을 통하여 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 촉매의 팔라듐 함량을 측정하였고, CO-Chemisorption 분석을 통하여 촉매의 팔라듐(Pd) 노출 면적을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0092] 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 1 g당 노출된 면적($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pd}}$)으로 표기하였다.

표 2

구분	촉매	Pd loading (wt. %)	Pd surface area ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pd}}$)	Pd dispersion (%)
실시예 1	1000Pd/R-TiO ₂	0.142	98.8	22.2
실시예 2	800Pd/R-TiO ₂	0.147	65.4	14.7
실시예 3	900Pd/R-TiO ₂	0.150	79.3	17.8
실시예 4	1100Pd/R-TiO ₂	0.145	97.6	21.9
비교예 1	600Pd/TiO ₂	0.149	24.9	5.4
비교예 2	400Pd/TiO ₂	0.149	24.6	5.3

[0094] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예 1에 따른 1000Pd/R-TiO₂ 촉매의 팔라듐 표면적과 분산도가 가장 높은 것으로 관찰되었다. 특히 비교예 1과 2 대비 실시예 1 내지 4의 팔라듐 노출면적과 분산도는 3배 이상 높았으며, 실시예 1의 경우 최대 4배 정도 높게 측정되었다.

[0095] 이 결과를 토대로, 타이타니아 담체가 100% 루타일상을 가질 경우 동일한 열처리 조건에서 팔라듐과 더 강하게 결합하고 있어 소결이 억제되었고 작은 크기의 입자가 유지되었음을 확인하였다.

[0096] 또한, 본 발명은 높은 팔라듐 분산도를 얻기 위해 음과 처리 공정을 도입하였으나, 루타일상 담체를 사용하면서 음과 처리 공정을 함께 도입할 경우 팔라듐 분산도가 현저히 향상됨을 확인하였다.

[0098] 실험예 4. 주사 투과 전자현미경 관찰(Scanning Transmission Electron Microscope)

[0099] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 촉매를 주사 투과 전자현미경(STEM)으로 관찰하여 하기 도 2, 3에 나타

내었다. 주사 투과 전자현미경으로 관찰된 사진은 상기 실험예 3을 보충하는 자료로 사용하였다.

[0100] 측정 결과, 팔라듐 분산도가 큰 촉매일수록 팔라듐 입자의 크기가 작은 것으로 나타났으며, 구체적으로 팔라듐 입자의 평균 크기는 비교예 2의 촉매가 20 nm, 비교예 1의 촉매가 14 nm, 실시예 2와 실시예 3의 촉매가 약 6 nm, 실시예 1과 실시예 4의 촉매가 약 4 nm로 나타났으며, 자세하게는 STEM image 상에서 비교예 1과 2는 10~20 nm 정도, 실시예 1 내지 4는 2~6 nm 크기의 입자가 주로 관찰되었다. CO-chemisorption 결과와 STEM 사진에서 팔라듐 크기의 차이가 나는 이유는 일부 존재하는 소결된 팔라듐 (20 nm 이상)이 존재하기 때문이다.

[0102] 실험예 5. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

[0103] 촉매 제조 후 팔라듐과 담체 사이의 전자교환 현상을 확인하고, 팔라듐의 전자상태를 비교하기 위해 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석하였으며 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다. X축인 binding energy (eV)는 낮은 값을 나타낼수록 팔라듐의 전자가 상대적으로 풍부함을 나타낸다.

[0104] 측정 결과 비교예 1과 2의 촉매는 일반적인 TiO₂ 담체 위에서의 팔라듐 전자상태를 나타내었다. 구체적으로 Pd⁰와 Pd²⁺의 전자상태를 나타내는 peak가 2개 관찰되었으며, 이들은 타이타니아로부터 전자를 일부 공급받아 낮은 binding energy를 나타내었다. 반면, 실시예 1과 4의 촉매는 전체적인 팔라듐 peak가 상대적으로 높은 binding energy로 이동되어 있으며, 특징적인 Pd⁴⁺ peak 또한 관찰되었다. Pd⁴⁺ peak의 비율은 실시예 1 내지 4에서 각각 25.0%, 21.6%, 22.4%, 24.2%로 실시예 1에서 가장 높게 측정되었다.

[0105] 다음으로, 팔라듐 담지량에 따른 특성을 관찰하기 위해, 실시예 1, 실시예 5 내지 6의 촉매를 X선 광전자 분광법으로 분석하였으며 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다.

[0106] 측정 결과, 팔라듐 담지량이 0.14 wt%(실시예 1)에서 0.03 wt%(실시예 6)로 감소할수록 Pd⁰과 Pd²⁺의 전자상태의 비율은 줄어들고, Pd⁴⁺의 전자상태 비율이 증가하는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 팔라듐의 담지량이 적을수록 고분산되는 것을 고려할 때, Pd 담지량이 적을수록 원자 단위로 분산되어 있는 Pd⁴⁺의 비율이 증가한다는 것을 확인하였다.

[0107] 과산화수소 합성 측면에서, 팔라듐의 전자가 풍부할수록 과산화수소 선택도가 낮은 것으로 알려져 있는바, 상기 결과들을 통해 본 발명에 따른 촉매들은 상대적으로 전자가 부족한 상태인바 과산화수소 선택도가 높을 것으로 예측되었다.

[0109] 실험예 6. 과산화수소 제조

[0110] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2의 촉매를 150℃에서 1시간 30분 동안 환원시킨 후, 이중 자켓 반응기에 반응 용매 (초순수물, 120 mL; 에탄올(ethanol) 30 mL; 및 인산(H₃PO₄) 0.03 M)와 팔라듐 무게 0.3 mg에 해당하는 촉매를 넣고 1시간 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 (H₂/O₂ =1/10, 부피비)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 생성된 과산화수소를 수거하였다.

[0111] 수거한 과산화수소의 농도는 요오드 적정법을 이용하여 하기 수학적 1로 측정하였으며, 수소 전환율은 하기 수학적 2, 생성된 과산화수소 수율은 하기 수학적 3, 수소 전환율과 생성된 과산화수소 수율을 사용하여 생성된 과산화수소 선택도를 하기 수학적 4로 계산하였다. 과산화수소 생산 속도는 하기 수학적 5로 계산하였다. 과산화수소 직접 제조반응의 결과는 도 5, 6, 7, 9에 나타내었다.

[0112] [수학적 1]

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

[0113]

[0114] [수학식 2]

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

[0115]

[0116] [수학식 3]

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

[0117]

[0118] [수학식 4]

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

[0119]

[0120] [수학식 5]

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

[0121]

[0123] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1의 촉매를 사용할 경우 비교예 1 내지 2에 따른 촉매 사용 대비 수소 전환율이 최대 2.5 배 정도 가량 높게 측정되었다. 이는 전술한 바와 같이 본 발명이 실시예 1에 따른 촉매의 팔라듐 표면적이 3 내지 4배 이상 크기 때문이다.

[0124] 한편, 상기 실험에 5에서 기대한 바와 달리, 0 mM의 KBr 농도에서 과산화수소 선택도는 실시예 1의 촉매가 비교예 1 내지 2의 촉매보다 낮게 측정되었다. 팔라듐은 과산화수소를 합성하는 역할 뿐만 아니라 생성된 과산화수소를 분해하는 반응도 촉매작용 하는데, 실험에 5에서 나타난 팔라듐의 전자상태 효과 보다 실시예 1의 넓은 팔라듐 노출면적으로 인해 향상된 과산화수소 분해능력이 더 큰 영향을 주었기 때문으로 보여진다.

[0125] 그러나 과산화수소 수율을 높이기 위해 KBr의 농도를 높였을 때, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 촉매에서 모두 수소 전환율이 감소하고 과산화수소 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다.

[0126] 특히하게, 비교예 1와 2의 촉매 대비 실시예 1과 2의 촉매에서 과산화수소 선택도가 월등한 증가폭을 보임을 관찰되었다. 이는 팔라듐의 전자상태가 양전하를 많이 띌수록 음이온인 Br^- 의 흡착이 효율적으로 작용(동일한 Pd 표면적을 갖도록 양을 조절했을 때, 비교예 1의 경우 8.5%, 실시예 1의 경우 25%의 Br^- 가 흡착(데이터 미도시))했기 때문으로 판단된다(도 4).

[0127] 결과적으로, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 촉매는 높은 수소 전환율을 확보한 상태에서 급격한 과산화수소 선택도의 증가(약 95%)를 보였으며, 최대 1500 mmol/g_{Pd}*h 와 2300 mmol/g_{Pd}*h의 과산화수소 생산성을 나타냄을 확인하였다(도 6).

[0128] 전술한 결과를 통해 100% 루타일상 TiO_2 를 사용했을 시 높은 과산화수소 생산성을 나타낼 수 있음을 확인한바, TiO_2 지지체의 소성온도를 세분화하여 최적 지지체의 소성온도 범위를 관찰하였다. 구체적으로 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 따른 촉매에 대하여, 과산화수소 직접합성 반응에 사용되는 무게를 조절하여 10% 내외의 수소 전환율로 제어했을 때 과산화수소 직접합성 결과를 도 7에 나타내었다.

[0129] 측정 결과, 과산화수소 선택도는 비교예 1 (55%) 대비 실시예 2 내지 4에서 (52-48%)에서 낮게 측정된 반면, 실시예 1에서 과산화수소 선택도가 60%로 가장 높게 측정되었으며, 결과적으로 실시예 1의 촉매의 과산화수소 생산성은 6948 mmolH₂O₂/g_{Pd}·h로 가장 높은 것으로 확인되었다.

[0130] 팔라듐 입자 크기가 작아짐에 따라 입자 표면의 고활성 사이트(energetic sites)의 비율이 높아지는 일반적인 사실을 고려했을 때, 비교예 1 대비 실시예 2 내지 4의 낮은 과산화수소 선택도는 예상가능하다. 하지만, 실시예 1의 높은 과산화수소 선택도(60%)는 X선 광전자 분광법에서 관찰된 높은 Pd^{4+} 의 비율이 원인인 것으로 판단된

다.

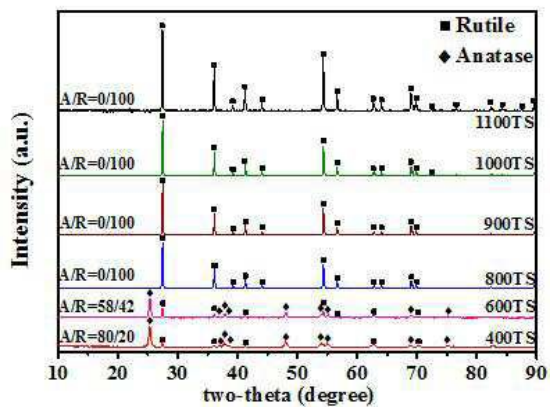
[0131] 이러한 현상을 확인하고, 팔라듐 담지량을 제어하여 Pd^{4+} 의 비율을 높일 경우 과산화수소 생산성이 향상되는지 여부를 확인하였다. 구체적으로 실시예 1 및 실시예 5 내지 6에 따른 촉매에 대하여 과산화수소 직접합성 실험을 수행하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0132] 실험예 5에서 살펴본 바와 같이 팔라듐 담지량이 감소할수록 Pd^{4+} 전자상태의 비율은 증가하고(도 8), 과산화수소 직접합성 결과 Pd^{4+} 전자상태의 비율이 증가할수록 과산화수소의 선택도 또한 향상되는 것을 확인하였다(도 9). 결과적으로, Pd^{4+} 의 비율이 가장 높은 실시예 6에 따른 촉매는 과산화수소 선택도가 84.6%로 가장 높게 나타났다. 다만, 수소 공급능력이 있는 Pd^0 의 비율이 부족하여 1.23%의 낮은 수소 전환율을 나타내었고 결과적으로 4916 $\text{mmolH}_2\text{O}_2/\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{h}$ 의 과산화수소 생산성을 나타내었다. 반면, 실시예 5에 따른 촉매의 경우 5.22%의 수소전환율과 78.3%의 높은 과산화수소 선택도를 보였으며, 과산화수소 생산성 또한 7980 $\text{mmolH}_2\text{O}_2/\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{h}$ 로 가장 우수함을 확인하였다.

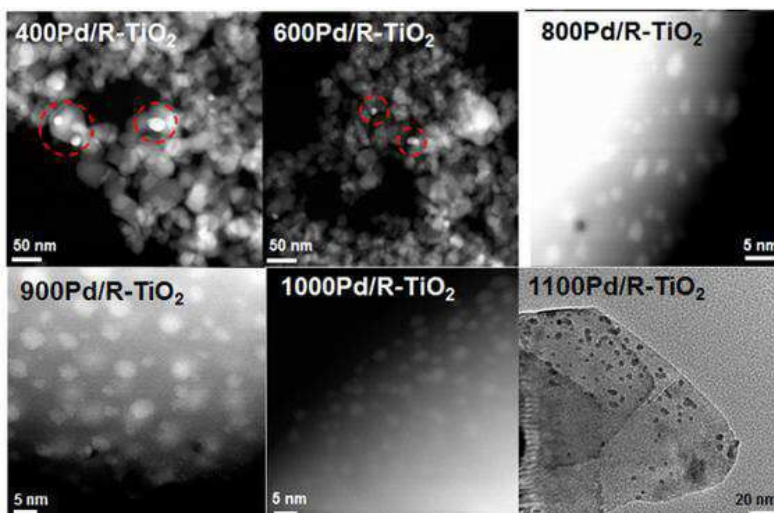
[0133] 이러한 결과를 통해 과산화수소 선택도를 높게 유지하면서 과산화수소 생산성을 향상시키기 위해서는 적절한 비율의 Pd^0 과 Pd^{4+} 전자상태를 함유하도록 지지체의 소성 온도 및 팔라듐 담지량을 적절하게 조절할 필요가 있음을 확인하였다.

도면

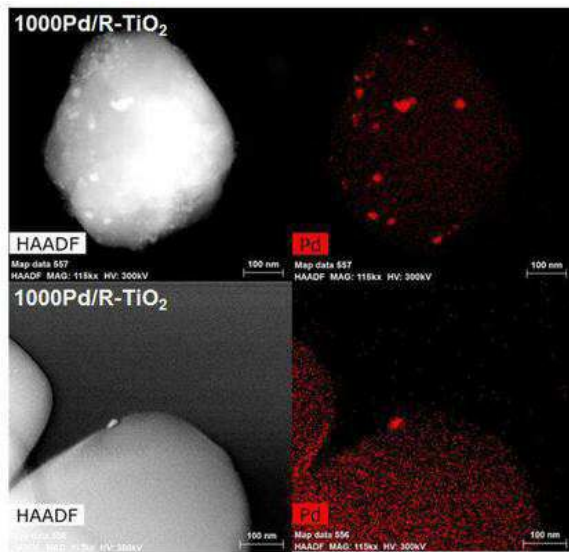
도면1



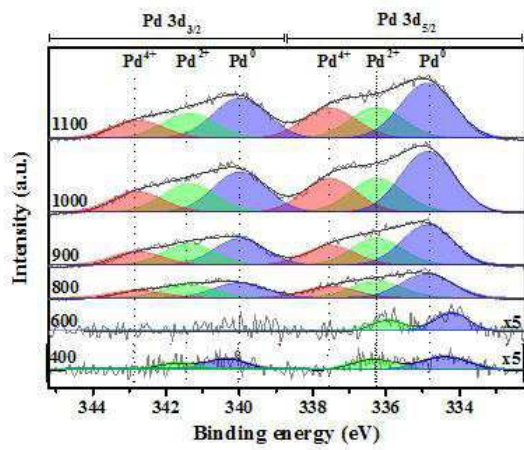
도면2



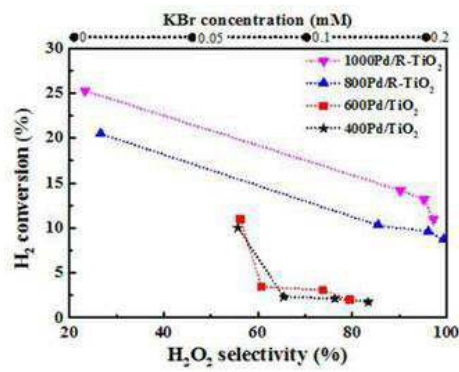
도면3



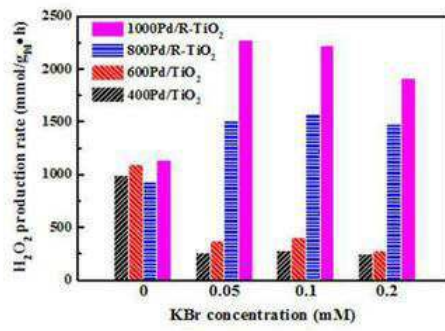
도면4



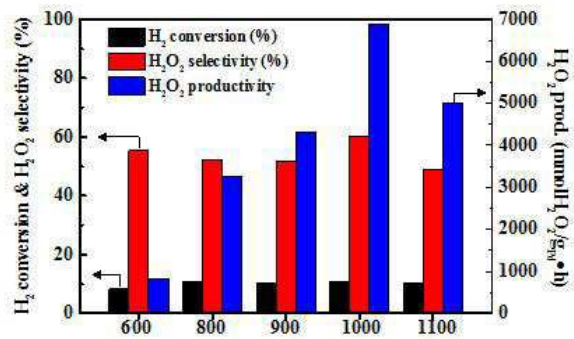
도면5



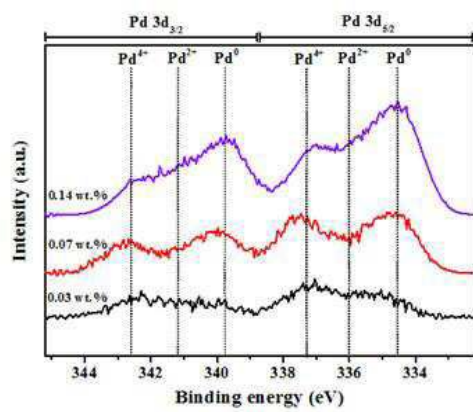
도면6



도면7



도면8



도면9

