

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07C 29/00

(11) 공개번호 특2000-0070969  
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7007235	(87) 국제공개번호	WO 1998/34894
(22) 출원일자	1999년08월11일	(87) 국제공개일자	1998년08월13일
번역문제출일자	1999년08월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/02926		
(86) 국제출원출원일자	1998년02월10일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 감비아 가나 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라 이베리아 리투아니아 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크 메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베 트남 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르 인도네시아 기네비소 시에라 리온 유고슬라비아		
(30) 우선권주장	60/037,564 1997년02월11일 미국(US)		
	60/045,165 1997년04월30일 미국(US)		
(71) 출원인	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 메리 이. 보울러		
(72) 발명자	미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007 두룰리너, 조, 더글라스		
	미국19711델라웨어주뉴워크브라이들샤이어로드33		
	헤론, 노만		
	미국19711델라웨어주뉴워크애플로드408		
	조단, 스티븐, 폴		
	미국77706텍사스주뷰몬트셰리단레인1265		
	쿠어타키스, 코스탄티노스		
	미국08085뉴저지주스웨데스보로라파에트드라이브241		
	레인, 사무엘, 리빙스턴		
	미국77708텍사스주뷰몬트두란고드라이브6435		
	만저, 레오, 어니스트		
	미국19803델라웨어주월밍톤베로드라이브714		
	스마트, 부루스, 에드먼드		
	미국19807델라웨어주월밍톤베로드라이브22		
(74) 대리인	주성민, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 히드로과산화물 분해 방법

요약

알킬 또는 방향족 히드로과산화물을 분해하여 해당 알코올 및 케톤을 함유하는 분해 반응 혼합물을 형성

하는 개선된 방법. 개선점은 Cr, Co, Zr, Ta, Si, Mg, Nb, Al 및 Ti의 특정 조합을 함유하며 이 금속중 특정 금속은 수산화물 또는 또는 산화물, 또는 이의 조합의 무기 매트릭스와 같은 산화물과 배합된 Au, Ag, Cu 또는 졸-겔 화합물의 불균일한 촉매의 촉매적 양과 히드로과산화물을 접촉시켜 히드로과산화물을 분해시키는 것에 관한 것이다. 촉매는 또한 선택적으로 적합한 지지체에 지지될 수 있다.

## 색인어

히드로과산화물(CHHP) 분해용 촉매, Au/Ag/Cu 졸-겔 화합물, K/A 혼합물

## 영세서

## 기술분야

본 발명은 일반적으로 알킬 또는 방향족 히드로과산화물을 분해하여 해당 알코올 및 케톤을 함유하는 혼합물을 형성하기 위한 개선된 촉매적 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 히드로과산화물을 산화물과 결합된 Cr, Co, Zr, Ta, Si, Ti, Nb, Al 및 Mg의 특정 금속인 이들의 특정 조합을 함유하는 Au, Ag, Cu 또는 졸-겔 화합물의 촉매적 양의 불균일한 촉매와 접촉시켜 히드로과산화물을 분해시키는 것에 관한 것이다.

## 배경기술

시클로헥산으로 부터 시클로헥산올 및 시클로헥산온의 혼합물을 제조하는 공업적 방법은 현재 상당한 상업적 중요성이 있고 특허 문헌에서도 잘 설명되어 있다. 통상의 산업적 수행에 있어서, 시클로헥산은 산화되어 시클로헥실 히드로과산화물(CHHP)을 함유하는 반응 혼합물을 형성한다. 생성된 CHHP는 선택적으로 촉매의 존재하에서 분해되어 시클로헥산올 및 시클로헥산온을 함유하는 반응 혼합물을 형성한다. 산업 분야에서, 이러한 혼합물은 K/A(케톤/알코올) 혼합물로서 공지되어 있고, 쉽게 산화되어 특정 촉합 중합체, 특히 폴리아미드를 제조하는 방법에서 중요한 반응물인 아디프산을 제조할 수 있다. 상기 방법 및 다른 방법에서 다량의 아디프산이 소비됨으로써, 아디프산 및 이의 전구체를 제조하는 방법을 개선함으로써 유익한 비용 이점을 제공할 수 있다.

두롤리너 등의 미국 특허 제4,326,084호에는, 시클로헥산을 산화시켜 CHHP를 함유하는 반응 혼합물을 형성하고, 연속적으로 생성된 CHHP를 분해시켜 K 및 A를 함유하는 혼합물을 형성하는 개선된 촉매적 방법이 개시되어 있다. 이러한 개선에는 시클로헥산 산화 및 CHHP 분해용 촉매로서 1,3-비스(2-피리딜이미노)이 소인돌린의 특정 전이 금속 착물의 사용이 포함된다. 상기 특허에 있어, 이들 촉매는 더 긴 촉매 수명, CHHP의 K 및 A로의 더 높은 전환율, 더 낮은 온도(80-160°C)에서의 작업성 및 특정 코발트(II) 지방산염, 예를 들면 코발트 2-에틸헥산오에이트로 수득된 결과에 비해서, 불용성 금속 함유 고형물의 형성의 감소를 나타낸다.

두롤리너 등의 미국 특허 제4,503,257호에는, 시클로헥산을 산화시켜 CHHP를 함유하는 반응 혼합물을 형성하고, 연속적으로 생성된 CHHP를 분해시켜 K 및 A를 함유하는 혼합물을 형성하는 또다른 개선된 촉매적 방법이 개시되어 있다. 이러한 개선에는 산소 분자의 존재하에서 약 80°C 내지 130°C의 온도에서 시클로헥산의 산화 및 CHHP의 분해용 촉매로서 적합한 고상 지지체에 도포된  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  또는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 사용이 포함된다.

샌더슨 등의 미국 특허 제5,414,163호에는, 촉매적 유효량의 티타니아, 지르코니아 또는 이들의 혼합물 상에서 t-부틸 히드로과산화물로 부터 t-부틸 알코올을 액상으로 제조하는 방법이 개시되어 있다.

샌더슨 등의 미국 특허 제5,414,141호, 제5,399,794호 및 제5,401,889호에는, 알루미늄 상에 지지된 분산제로서 금과 함께 촉매적 유효량의 팔라듐 상에서 t-부틸 히드로과산화물로 부터 t-부틸 알코올을 액상으로 제조하는 방법이 개시되어 있다.

1996년 9월 3일에 출원된 두롤리너 등의 미국 가출원 제60/025,368호 (1997년 9월 2일에 출원된 현재의 PCT US97/15332)에서는, Zr, Nb, Hf 및 Ti 수산화물 또는 산화물의 촉매적 양의 불균일한 촉매와 히드로과산화물을 접촉시켜 히드로과산화물을 분해시키는 것이 개시되어 있다. 바람직하게는, 촉매는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 탄소 또는  $\text{TiO}_2$  상에 지지되어 있다.

선행 기술의 결점을 극복하기 위해서는 K/A 혼합물로의 히드로과산화물의 분해에 대해 추가의 개선 및 선택이 필요하다. 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명을 통해 당업계의 숙련자에게 명백해질 것이다.

## <발명의 요약>

본 발명에 따라, 히드로과산화물을 분해하여 해당 알코올 및 케톤을 함유하는 분해 반응 혼합물을 형성하는 개선된 방법이 제공된다. 개선점은 (a) Cr, Co 및 Ti로 이루어진 제1 군으로 부터 선택된 하나 이상의 성분, 및 (b) Zr, Ta, Nb, Si, Al, Mg 및 Ti로 이루어진 제2 군으로 부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하며, (b)의 선택된 성분은 산화물과 결합하며 제1 군의 성분은 제2 군의 성분과 동일할 수 없는 (1) Au(금), (2) Ag(은), (3) Cu(구리) 및 (4) 졸-겔 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택되는 불균일한 촉매의 촉매적 양과 히드로과산화물을 접촉시켜 히드로과산화물을 분해시키는 것을 포함한다. 바람직하게는, 수산화물 또는 산화물 또는 이들 배합물의 무기 매트릭스(matrix)가 산화물로서 사용된다. 더욱이, 선택적으로 촉매는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 탄소, 지르코니아, MgO 또는  $\text{TiO}_2$  와 같은 적합한 지지체 상에 지지된다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 알킬 또는 방향족 화합물이 산화되어 해당 알코올 또는 케톤의 혼합물을 형성하는 산업적 방법에서 히드로과산화물 분해 단계를 수행하는 개선된 방법을 제공한다. 특히, 시클로헥산은 산화되어 헥산올(A) 및 시클로헥산온(K)을 함유하는 혼합물을 형성한다. 산업적 방법은 먼저, 시클로헥산이 산화되어 CHHP를 함유하는 반응 혼합물을 형성하고, 이어서, CHHP가 분해되어 K 및 A를 함유하는 혼합물을 형성하는 두 단계로 이루어진다. 상기 설명한 것처럼, 시클로헥산의 산화 방법은 문헌에서 공지되어 있고 당업계의 숙련자에게 이용 가능하다.

금속염 또는 금속/리간드 혼합물과 같은 균일한 금속 촉매를 사용하는 방법에 비하여 본 발명의 불균일한 촉매적 방법의 이점은 더 긴 촉매 수명, 유용한 생성물의 개선된 수율 및 가용성 금속 화합물의 부재를 포함한다.

개선된 방법은 또한 다른 알칸 또는 방향족 히드로과산화물, 예를 들면 t-부틸히드로과산화물, 시클로도데실히드로과산화물 및 큐멘 히드로과산화물의 분해에 사용될 수 있다.

CHHP의 분해 방법은 폭넓게 다양한 조건 및 시클로헥산 자체를 포함하여 폭넓게 다양한 용매하에서 수행될 수 있다. CHHP는 전형적으로 시클로헥산의 촉매적 산화로 부터 헥산 용액으로서 산업적으로 제조되기 때문에, 본 발명의 분해 방법을 위한 편리하고 바람직한 용매는 시클로헥산이다. 이 혼합물은 시클로헥산의 제1 단계의 산화 방법으로 부터 수득되어 사용되거나 또는 카르복실산 및 다른 불순물을 제거하기 위해 증류 또는 수성 추출과 같은 공지된 방법에 의해 몇몇 성분을 제거한 후 사용될 수 있다.

CHHP 분해 공급 혼합물 중의 CHHP의 바람직한 농도는 약 0.5 중량% 내지 100 중량%(예를 들면 순수한) 일 수 있다. 산업적으로 수행되는 경로에서, 바람직한 범위는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%이다.

본 발명의 방법의 적합한 반응 온도는 약 80°C 내지 약 170°C이다. 전형적으로 약 110°C 내지 약 130°C가 바람직하다. 반응 압력은 바람직하게는 약 69 kPa 내지 약 2760 kPa(10-400 psi) 압력일 수 있고, 약 276 kPa 내지 약 1380kPa(40-200 psi)가 더욱 바람직하다. 반응 시간은 반응 온도와 역관계로서 달라지며, 전형적으로 약 2 내지 약 30 분이다.

상기 설명된 것처럼, 본 발명의 불균일한 촉매는 바람직하게는 적합한 고상 지지체에 도포된, Au, Ag, Cu (Au, Ag 및 Cu 졸-겔 화합물을 포함하나 이에 제한되지 않는) 및 특정 비-Au/Ag/Cu 졸-겔 화합물을 포함한다. 본 발명 방법은 또한 다른 금속(예를 들면, Pd)의 존재하에서 Au, Ag 또는 Cu를 사용하여 수행될 수 있다. 금속 대 지지체의 중량 백분율은 약 0.01 내지 약 50 중량%로 다양할 수 있고, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%이다. 현재 적합하고 바람직한 지지체에는 SiO<sub>2</sub>(실리카), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(알루미나), C(탄소), TiO<sub>2</sub>(티타니아), MgO(마그네시아) 또는 ZrO<sub>2</sub>(지르코니아)가 포함된다. 지르코니아가 특히 바람직한 지지체이고, 지르코니아 상에 지지된 Au 촉매가 특히 바람직한 본 발명의 촉매이다.

본 발명의 몇몇 불균일한 촉매는 제조자로 부터 이미 제조되어 구입될 수 있거나 또는 본 분야에 공지된 방법을 사용하여 적합한 출발 물질로 부터 제조될 수 있다. 이 방법에는 Au/Ag/Cu 졸-겔 화합물 및 다른 비-Au/Ag/Cu 졸-겔 화합물 모두를 제조하기 위하여 하기에 상세히 설명되는 졸-겔 기술이 포함될 수 있다. 지지된 금 촉매는 증발 기술 또는 콜로이드 분산액으로 부터의 코팅법과 같은 공지된 임의의 표준 방법에 의해 제조되어 잘-분산된 금을 수득할 수 있다.

특히, 초미세 입자 크기의 금이 바람직하다. 이러한 작은 미립자의 금(종종 10 nm 보다 더 작은)은 문헌(Haruta, M., 'Size and Support-Dependency in the Catalysis of Gold', Catalysis Today 36(1997) pp. 153-166 및 Tsubota et al., 'Preparation of Catalysts V, pp. 695-704(1991))에 따라 제조될 수 있다. 이러한 금 제법은 금과 연관된 전형적인 청동색 대신에 자주빛 핑크색인 시료를 제조하고 적합한 지지체 상에 위치될 때 고도로 분산된 금 입자를 생성한다. 이러한 고도로 분산된 금 입자의 직경은 통상 약 3 nm 내지 약 15 nm이다.

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 탄소, MgO, 지르코니아 또는 TiO<sub>2</sub>를 포함하여, 촉매 고상 지지체는 무정형 또는 결정형, 또는 무정형 및 결정 형태의 혼합물일 수 있다. 촉매 지지체용의 최적의 평균 입자 크기의 선택은 반응기 종류 시간 및 목적하는 반응기 유속과 같은 공정 파라미터에 따라 달라진다. 일반적으로 선택되는 평균 입자 크기는 약 0.005 mm 내지 약 5 mm로 다양할 것이다. 배치식 실험에서 촉매의 표면적이 증가하면 분해속도가 증가하기 때문에 10 m<sup>2</sup>/g 보다 더 큰 표면적을 갖는 촉매가 바람직하다. 또한 훨씬 더 큰 표면적을 갖는 지지체가 사용될 수 있지만, 표면적이 큰 촉매의 고유한 취성 및 허용되는 입자 크기 분포를 유지하는 부수적인 문제로 인해 촉매 지지체 표면적에 실질적인 상한치가 생긴다.

본 발명에서 유용한 다른 촉매에는 수산화물 또는 산화물, 또는 이들의 조합의 무기 매트릭스와 같은 산화물과 결합된 특정 금속(금속 이온을 포함함)이 포함된다. 금속에는 상기 나타난 조합으로 존재하는 Cr, Co, Zr, Ta, Nb, Al, Si, Ti 및 Mg이 포함된다. 매트릭스에서 금속의 몰 백분율은 상이한 금속의 수 및 이의 상대적인 비에 따라 달라질 수 있다. 이것은 또한 수행된다면, 하소 온도 및 다른 파라미터에 따라 달라질 수 있는 다양한 수산화물 함량을 가질 수 있다. Zr, Ta, Nb, Al, Si, Ti 및 Mg이 산화물, 수산화물 또는 그의 조합으로서 존재할 수 있는 반면에 전이 금속 Co 및 Cr은 무기염으로서 존재할 수 있다(단순화를 위해 본원에서 확인되는 화학식에서 이러한 양이온에 대해 상응하는 음이온을 나타내지 않은 것을 주의하라). 통상의 제조 방법에는 금속이 함께 가수분해되고 및(또는) 무기 매트릭스 내에 갇히는 졸-겔 화학이 관련된다. 종래의 합성 방법을 사용하여 일반적으로 수득될 수 있는 것에 비교하여 더 나은 분산성 및 균일성의 금속이 수득될 수 있다. 무기 매트릭스는 선택적으로 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 탄소, MgO 또는 TiO<sub>2</sub>와 같은 적합한 지지체 일원 상에 지지될 수 있다. 이런 형태의 바람직한 촉매는 Cr 및(또는) Co를 함유하는 것이다.

'졸-겔 기술'은 먼저 콜로이드, 알콕시드 또는 금속염과 같은 적합한 전구체 물질을 용매중에 용해시킴으로써 자유 유동 유체 용액인 '졸'이 제조되는 방법이다. 그 후, '졸'에 시약이 투여되어 전구체의 반응

성 중합이 개시된다. 전형적인 예는 에탄올 중에 용해된 테트라에톡시오르토실리케이트(TEOS)이다. 가수분해를 개시하기 위한 촉매로서 미량의 산 또는 염기와 함께 물을 첨가한다. 중합 및 가교 결합이 진행되면서, 자유 유동 '졸'은 점성이 증가하고 결국 경직된 '겔'에 도달한다. '겔'은 개방 다공성 구조 내에 원래의 용매를 가두는, 목적하는 물질의 가교 결합된 망사 구조로 이루어진다. 그 후, '겔'은 전형적으로 건조 공기의 유동으로 단순히 가열됨으로써 건조되어 크세로겔(xerogel)이 제조되거나 또는 액상 CO<sub>2</sub>와 같은 초임계 유체로 치환함으로써 갇힌 용매를 제거하여 에어로겔(aerogel)이 제조될 수 있다.

선택적으로 이러한 에어로겔 및 크세로겔은 상승된 온도(>200℃)에서 하소되어 전형적으로 매우 다공성인 구조 및 부수적으로 높은 표면적을 갖는 생성물을 초래할 수 있다.

본 발명의 수행에서, 촉매는 촉매 베드 내로의 제형화에 의해 CHHP와 접촉될 수 있고, 촉매 및 반응물 간의 긴밀한 접촉을 제공하도록 촉매 베드가 배열된다. 이외에, 촉매는 당업계에 공지된 기술을 사용하여 반응 혼합물과 슬러리로 될 수 있다. 본 발명의 방법은 배치식 또는 연속 CHHP의 분해 방법으로 적합하다. 이러한 방법은 폭넓게 다양한 조건하에서 수행될 수 있다.

CHHP의 분해 혼합물에 공기 또는 공기 및 불활성 기체의 혼합물을 첨가하면, CHHP의 분해에 의해 형성되는 K 및 A 이외에, 몇몇 시클로헥산은 산화되어 직접 K 및 A이 되기 때문에, K 및 A로의 공정 반응물의 더 높은 전환율이 제공된다. 이러한 부공정은 '헥산 관여(cyclohexane participation)'로서 알려져 있고, 두룰리너 등의 미국 특허 제4,326,084호에서 상세하게 설명되고, 이의 모든 내용은 본원에서 참고로 도입된다.

본 발명의 방법은 또한 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 설명된다. 실시예에서, 모든 온도는 섭씨이고, 모든 백분율은 다른 지시가 없는 한 중량비이다.

#### <실험>

##### 실험 1 ~ 탄소 상의 1.4 % Au

5 g의 20-35 메쉬(0.5-0.85 mm)의 목탄 탄소(뉴저지주 체리힐의 EM 사이언스사)를 유동하는 헬륨(100 ml/분)에서 400℃에서 1시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 10 ml의 물중의 0.1 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15분 동안 실온에서 교반하고 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1시간 동안 소성시키고, 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

##### 실험 2 ~ 실리카 상의 1.4 % Au

표면적 300 m<sup>2</sup>/g 및 공극 부피 1 cc/g의 5 g의 +8 메쉬 실리카겔(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 유동하는 헬륨(100 ml/분)에서 400℃에서 1시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 10 ml의 물중의 0.1 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시키고, 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

##### 실험 3 ~ 실리카 상의 14 % Au

표면적 450 m<sup>2</sup>/g 및 공극 부피 1.6 cc/g의 5 g의 <2 미크론 실리카겔(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 유동하는 헬륨(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 10 ml의 물중의 1.0 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시키고, 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

##### 실험 4 ~ 단순 실리카 조절

표면적 300 m<sup>2</sup>/g 및 공극 부피 1 cc/g의 5 g의 +8 메쉬 실리카겔(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 유동하는 헬륨(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 10 ml의 물 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시키고, 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

##### 실험 5 ~ α-알루미나 상의 1.4 % Au

5 g의 6-12 메쉬 α-알루미나 구형(팬실바니아주 에리의 캘시캣사)를 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 10 ml의 물중의 0.1 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시키고, 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

##### 실험 6 ~ 실리카 상의 13 % Ag

표면적 300 m<sup>2</sup>/g 및 공극 부피 1 cc/g의 5 g의 +8 메쉬 실리카겔(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 유동하는 헬륨(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한 HNO<sub>3</sub>를 함유하는 10 ml의 물중의 1.0 g 질산은 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소(100 ml/분)에서 400℃에서 1 시간 동안 소성시키고, 200℃로 냉각시키고, 유동하는 수소(100 ml/분)에서 1시간 더 소성시

킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

#### 실험 7 ~ 실리카 상의 4.5 % Cu

표면적  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  및 공극 부피  $1 \text{ cc/g}$ 의 5 g의 +8 메쉬 실리카겔(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 유동하는 헬륨( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 소성시켰다. 그 후, 이 물질을 1 ml의 진한  $\text{HNO}_3$ 를 함유하는 10 ml의 물중의 1.0 g 질산구리 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액을 15 분 동안 실온에서 교반 시키고 나서 회전 증발기 상에서 증발시켜 건조시켰다. 회수된 고형물을 유동하는 질소( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 소성시키고,  $200^\circ\text{C}$ 로 냉각시키고, 유동하는 수소( $100 \text{ ml/분}$ )에서 1 시간 더 소성 시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

실험 1-7과 달리, 실험 8-13은 문헌[Tsubota et al., 'Preparation of Catalysts V, pp. 695-704(1991)]의 일반적인 금 침적(deposition) 기술에 따라 수행하여 초미세 금 입자를 제조하였다. 이러한 지지된 촉매는 실험 1-7의 청동색/금색(고 첨가량) 또는 갈색/회색(저 첨가량)에 비교하여 자주색/핑크색이었다.

#### 실험 8 ~ MgO 상의 1 % Au

10 g의 분말로 된 200 메쉬 MgO(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 50 ml의 물중의 0.2 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 탄산나트륨 용액으로 pH 9.6으로 조절한 후 0.69 g의 시트르산나트륨을 첨가하였다. 2 시간 동안 실온에서 교반시킨 후, 고형물을 여과에 의해 회수하였고 증류수로 잘 세척하였다. 회수된 고형물을 유동하는 공기( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시키고 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

#### 실험 9 ~ $\gamma$ -알루미나 상의 1 % Au

10 g의 분말로 된 60 메쉬  $\gamma$ -알루미나(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 50 ml의 물중의 0.2 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 탄산나트륨 용액으로 pH 9.6으로 조절한 후, 0.69 g의 시트르산나트륨을 첨가하였다. 2 시간 동안 실온에서 교반시킨 후, 고형물을 여과에 의해 회수하였고 증류수로 잘 세척하였다. 회수된 고형물을 유동하는 공기( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시키고 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다. 생성된 촉매는 자주색/핑크색이었고 X선 회절법(XRD)에 의해 측정하였을 때 금입자 크기는 8 nm였다.

#### 실험 10 ~ 실리카 상의 1% Au

10 g의 실리카 +8 메쉬 과립(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 1ml의 진한 HCl을 함유하는 50 ml의 물중의 0.2 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 탄산나트륨 용액으로 pH 9.6으로 조절한 후 0.69 g의 시트르산나트륨을 첨가하였다. 2 시간 동안 실온에서 교반시킨 후, 고형물을 여과에 의해 회수하였고 증류수로 잘 세척하였다. 회수된 고형물을 유동하는 공기( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시키고 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

#### 실험 11 ~ 티타니아 상의 1 % Au

10 g의 분말로 된 325 메쉬 티타니아(매사추세츠주 워드힐의 알파 애사르사)를 1 ml의 진한 HCl을 함유하는 50 ml의 물중의 0.2 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 탄산나트륨 용액으로 pH 7.0으로 조절한 후 1.5 g의 시트르산나트륨을 첨가하였다. 2 시간 동안 실온에서 교반시킨 후, 고형물을 여과에 의해 회수하였고 증류수로 잘 세척하였다. 회수된 고형물을 유동하는 공기( $100 \text{ ml/분}$ )에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시키고 냉각시킨 후, CHHP 분해 촉매로서의 실험용으로 단단히 마개를 씌운 유리병에 저장하였다.

#### 실험 12 ~ 지르코니아 상의 1 % Au

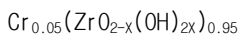
10 g의 325 메쉬 지르코니아(팬실바니아주 에리의 켈시캣사 #96F-88A)를 50ml의 물 및 한 방울의 진한 HCl 중의 0.2 g 삼염화금 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 0.1M 탄산나트륨 용액으로 pH 9.6으로 조절하였다. 0.69 g의 시트르산나트륨 고형물을 천천히 첨가하면서 현탁액을 서서히 교반한 후, 2 시간 더 교반하였다. 여과 및 증류수로 세척한 후, 고형물을 유동하는 공기에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시켰다.

#### 실험 13 ~ 알루미늄 상의 1 % Au 및 0.1% Pd

10 g의 60 메쉬  $\gamma$ -알루미나를 50 ml의 물 및 한 방울의 진한 HCl 중의 0.2 g 금 및 0.02 g 팔라듐 테트라아민 클로라이드 용액 중에 현탁하였다. 이 현탁액의 pH를 0.1M 탄산나트륨 용액으로 pH 9.6으로 조절하면서 천천히 교반하였다. 0.69 g의 시트르산나트륨 고형물을 천천히 첨가하면서 다시 현탁액을 서서히 교반한 후, 2 시간 더 교반하였다. 여과 및 증류수로 세척한 후, 고형물을 유동하는 공기에서  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 소성시켰다.

#### 실험 14

CrZrO



218 ml의 에탄올(뉴저지주 뉴워크의 퀀텀 케미칼사, 엄격하게 탈수된)을 불활성 분위기의  $\text{N}_2$  드라이박스에서 93.4 g의 지르코늄 n-프로폭시드(n-프로판올 중의 70 중량%, 매사추세츠주 워드힐의 알파 22989)과 배합시켰다. 5.24 g의 크롬(III) 아세틸아세토네이트(매사추세츠주 워드힐의 알드리치사, 20,223-2)를 218

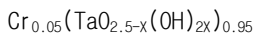
ml의 에탄올 중에 용해시키고 상기 용액에 첨가하였다. 별도의 용기에서, 218 ml의 에탄올을 20.5 ml의 물 및 2.45 ml의 빙초산(뉴저지주 필립스버그의 제이.티. 베이커사, 6903-05) 및 1.91 ml의 70 중량% 질산(뉴저지주 김스타운의 EM 사이언시즈사)과 혼합시켰다.

상기 수용액을 지르코늄 알콕시드 용액에 적가하였다. 수용액의 첨가 동안에 전면에 걸쳐 유동하는 질소 하의 중합 케틀(resin kettle)에서 실험을 수행하였다. 가수분해 동안, 겔화점의 관찰 전에, 몇몇 불투명체 및 가능한 백색 입자 형성이 지르코늄 알콕시드 용액중에서 관찰되었다. 불투명한 겔 물질을 24 시간 이상 실온에서 숙성되도록 하였다.

상기 물질을 사용전 1 대기압에서 120℃에서 건조시켰다. 몇몇 실험의 경우, 상기 물질을 20,000 psi에서 압착시켜 작은 디스크로 제조하였고 과립화하여 -10, +20 메쉬 스크린을 통해서 체질하였다.

#### 실험 15

CrTaO



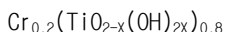
350 ml의 에탄올(뉴저지주 뉴워크의 퀀텀 케미칼사, 엄격하게 탈수된)을 불활성 분위기의 N<sub>2</sub> 드라이박스에서 115.8 g의 탄탈 에톡시드(Ta(OEt)<sub>5</sub>, 위스콘신주 밀워키의 알드리치사, 33,91103)과 배합하였다. 5.24 g의 크롬(III) 아세틸아세토네이트(매사추세츠주 워드힐의 알드리치사, 20,223-2)를 상기 알콕시드 용액에 첨가된 350 ml의 에탄올 중에 용해시켰다. 별도의 용기에서, 350 ml의 에탄올을 25.7 ml의 물 및 3.06 ml의 빙초산(뉴저지주 필립스버그의 제이.티. 베이커사, 6903-05) 및 2.39 ml의 70 중량% 질산(뉴저지주 김스타운의 EM 사이언시즈사)과 혼합시켰다.

상기 수용액을 가용성 크롬 아세틸아세토네이트를 함유하는 탄탈 알콕시드 용액에 적가하였다. 상기 물질을 중합 케틀에 담고 이 첨가동안 전면에 걸쳐 유동하는 질소하에 위치시켰다. 가수분해에 이어서, 투명한 짙은 자주색 겔이 형성되었다. 실온에서 유동하는 질소하에서 대략 7 일 후 투명한 겔화점을 관찰하였다.

상기 물질을 사용전 1 대기압에서 120℃에서 건조시켰다. 몇몇 실험의 경우, 상기 물질을 20,000 psi에서 압착시켜 작은 디스크로 제조하였고 과립화하여 -10, +20 메쉬 스크린을 통해서 체질하였다.

#### 실험 16

CrTiO



에탄올 중의 티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24-411-2)를 함유하는 에탄올 중의 60 부피% 용액 13.85 ml을 불활성 질소 분위기하에서 50.08 ml의 에탄올에 첨가하였다. 서서히 과동시키면서, 별도의 1.5 몰 크롬 히드록시드 아세테이트(알드리치사, 31,810-8)의 1.5 몰(금속 함량) 수용액 6.06 ml을 상기 알코올 용액에 첨가하여 녹색 콜로이드 겔을 형성하였다. 이 물질을 사용하기 전에 공기 중에서 120℃로 건조시켰다.

#### 실험 17

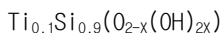
CoCrTiO



티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24-411-2)를 함유하는 에탄올 중의 60 부피% 용액 14.57 ml을 52.68 ml의 에탄올에 첨가하였다. 8.50 ml의 1.5 몰의 크롬 히드록시드 아세테이트(알드리치사, 31,810-8) 수용액 및 12.75 ml의 1.0M 염화코발트(알파사, 12303) 수용액을 상기 알콕시드 용액에 첨가하였다. 이 첨가 동안, 유리 용기를 불활성 질소 분위기 하에서 서서히 과동시켰다. 겔이 된 물질을 사용하기 전에 공기 중에서 120℃에서 건조시켰다.

#### 실험 18

TiSiO

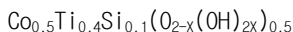


에탄올 중의 60 부피%의 알콕시드를 함유하는 1.915 ml의 테트라에틸오르토실리케이트(알드리치사, 13,190-3) 용액을, 또한 에탄올 중의 60 부피%의 알콕시드를 함유하는 26.43 ml의 티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24,411-2) 용액에 첨가하였다. 67.43 ml의 에탄올을 첨가하여 혼합된 알콕시드 용액을 형성하였다. 이 용액을 질소 분위기하에서 보관하였다.

0.515 ml의 빙초산(EM 사이언시즈사, X0409PS-1)과 혼합된 3.712 ml의 물을 함유하는 용액을 상기 알콕시드 용액에 첨가하였다. 이 수성 성분의 첨가동안, 유리 용기를 불활성 질소 분위기 하에서 서서히 과동시켰다. 거의 첨가하자 마자, 젤라틴 모양의 백색 겔이 형성되었고 24 시간 이상 동안 실온에서 숙성시켰다. 겔이 된 물질을 사용하기 전에 공기 중에서 120℃에서 건조시켰다.

#### 실험 19

CoSiTiO



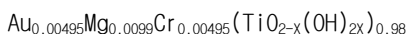
3.86 ml의 60 부피%의 TEOS, 23.661 ml의 60 부피%의 티타늄 n-부톡시드, 및 16.45 ml의 에탄올을 사용하

여 알콕시드 용액을 형성하였다. 유리 용기를 서서히 과동시키면서, 이 용액에, 3.74 ml의 H<sub>2</sub>O, 0.425 ml의 빙초산, 및 51.879 ml의 에탄올 중의 1.0 M 염화코발트(II) 용액(알파사, 12303)을 첨가하였다. 전면을 덮는 질소 기체를 시종 사용하였다.

청적색 젤라틴성 물질을 제조하였다. 공기 중에서 24 시간 숙성후, CHHP의 분해를 평가하기 전에 물질을 120℃에서 건조시켰다.

실험 20

AuMgCrTiO



46.14 ml의 에탄올(뉴저지주 뉴워크의 290 켄텀 케미칼사, 엄격하게 탈수된)을 불활성 질소 분위기하에서 티타늄 부톡시드(알드리치사, 24,411-2)를 함유하는 20.214 ml의 60 부피% 에탄올 용액과 결합시켰다. AuCl<sub>3</sub>(알드리치사, 33,404-9)를 함유하는 0.818 ml의 0.219 M 수용액(물 및 3:1의 HCl: Au 몰비의 37 중량% HCl을 사용하여 제조됨, 뉴저지주 김스타운의 EM 사이언시즈사)을 2.00 ml의 0.179 M 수성 마그네슘 시트레이트(알파사, 39368), 0.119 ml의 1.5 M 수성 크롬 히드록시드 아세테이트, Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(알드리치사, 31,810-8) 및 0.709 ml의 빙초산(뉴저지주 필립스버그의 6903-05 제이.티. 베이커사)과 동시에 첨가하였다.

상기 수용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가동안 용기를 서서히 과동시켰다. 흐린 녹색/백색 젤라틴성 물질을 생성하였다. 공기중에서 CHHP 분해 평가전에, 24 시간 이상 숙성후, 상기 물질을 진공 오븐에서 120℃로 건조시키고 연속적으로 5 시간 동안 공기중에서 250℃로 소성시켰다.

실험 21

AuMgCrTiO



실험 20에서 설명된 것처럼 동일한 절차 및 시약을 사용하였으나, 하기의 차이점이 있다.

3.216 ml의 AuCl<sub>3</sub> 용액

15.243 ml의 티타늄 n-부톡시드 용액

15.749 ml의 마그네슘 시트레이트 용액

0.469 ml의 크롬 히드록시드 아세테이트 용액

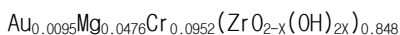
34.789 ml의 에탄올

0.535 ml의 빙초산

흐린 녹색/백색 겔이 생성되었고, 실험 20에서 설명한 것과 동일한 방법으로 처리하였다.

실험 22

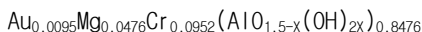
AuMgCrZrO



1.836 ml의 에탄올(뉴저지주 뉴워크의 290 켄텀 케미칼사, 엄격하게 탈수된)을 불활성 질소 분위기하에서 지르코늄 n-프로폭시드(알파사, 22989)를 함유하는 65.530ml의 0.558M 에탄올 용액과 배합시켰다. AuCl<sub>3</sub>(알드리치사, 33,404-9)를 함유하는 1.827 ml의 0.2248 M 수용액을 11.408 ml의 0.180 M 수성 마그네슘 시트레이트(알파사, 39368), 및 2.738 ml의 1.5 M 수성 크롬 히드록시드 아세테이트, Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(알드리치사, 31,810-8)과 동시에 첨가하였다. 상기 수용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가 동안 용기를 서서히 과동시켰다. 흐린 황색/백색 젤라틴성 물질을 생성하였다. CHHP 분해 평가 전에, 공기중에서 24 시간 이상 숙성후, 상기 물질을 진공 오븐에서 120℃로 건조시키고 연속적으로 5 시간 동안 공기중에서 250℃로 소성시켰다.

실험 23

AuMgCrAlO



알루미늄 이소프로폭시드(알드리치사, 22,904-7)의 69.574 ml의 0.05 M 에탄올 용액을 반응기 용기에 첨가하였다. 제2 단계에서, AuCl<sub>3</sub>(알드리치사, 33,404-9)를 함유하는 0.525 ml의 0.0744 M 수용액을 1.086 ml의 0.180 M 수성 마그네슘 시트레이트(알파사, 39368), 0.361 ml의 1.5 M 수성 크롬 히드록시드 아세테이트, Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(알드리치사, 31,810-8)와 동시에 첨가하였다. 상기 수용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가 동안 용기를 서서히 과동시켰다. 흐린 적색 겔을 생성하였다. CHHP 분해 평가전에, 공기중에서 24 시간 이상 숙성후, 상기 물질을 진공 오븐에서 120℃로 건조시키고 연속적으로 5 시간 동안 공기중에서 250℃로 소성시켰다. 이 실험은 수산화물 및 산화물의 혼합물을 기재로 하는 알루미늄을 생성하였다.

실험 24

## AuMgCrAlO



하기에 기재된 부피변화를 제외하고는, 실험 23에서와 동일한 절차를 사용하였다. 흐린, 적색 겔이 생성되었다.

0.592 ml의  $\text{AuCl}_3$  용액

69.552 ml의 알루미늄 이소프로폭시드 용액

1.223 ml의 마그네슘 시트레이트 용액

0.587 ml의 크롬 히드록시드 아세테이트 용액

실험 25

## AuCrAlO

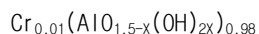


2500 ml의 이소프로판올(Em 사이언시즈사, PX1835-6)을 불활성 분위기의  $\text{N}_2$  드라이박스에서 알루미늄 이소프로폭시드(알드리치사, 22,904-7)와 배합하였다. 상기 고형의 이소프로폭시드를 24 시간 동안 이소프로판올에 용해시켰다. 별도의 단계에서, 0.3731 g의  $\text{AuCl}_3$ (알드리치사, 33,404-9)을 25 ml의 에탄올(뉴저지주 뉴워크의 켄텀 케미칼사, 엄격하게 탈수된) 중에 용해시켰다. 0.246 g의  $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (크롬 히드록시드 아세테이트, 알드리치사, 31,810-8) 및 0.85 ml의 물(8 ml의 에탄올과 혼합된)을 함유하는 제3 용액을 제조하였다.

상기 알루미늄 알콕시드 용액을 중합 케틀에 옮기고 전면에 걸쳐 유동하는 질소하에 위치시켰다. 삼염화금을 함유하는 용액을 적가용 깔대기로 이동시키고, 교반하면서 알루미늄 이소프로폭시드 용액에 첨가하였다. 그 후, 크롬 히드록시드 아세테이트를 함유하는 상기 수용액을 이 혼합된 용액에 첨가하였다. 가수분해에 이어서, 용액은 투명하였다. 질소하에서 대략 24 시간후 겔화점이 관측되었다. 최종 물질은 암적색이었고, 진공하에서  $120^\circ\text{C}$ 로 건조시켰다. 사용하기 전에 이 크세로겔을 연속적으로 공기중에서  $250^\circ\text{C}$ 로 5 시간 소성시켰다.

실험 26

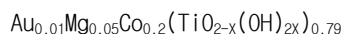
## CrAlO



금염을 첨가하지 않았다는 것을 제외하고는, 실험 25와 동일한 절차를 사용하였다. 10.213 g의 알루미늄 이소프로폭시드를 1,000 ml의 이소프로필 알코올과 배합하였다. 0.1026 g의 크롬 히드록시드 아세테이트를 0.5 ml의  $\text{H}_2\text{O}$  중에 용해시킨 후, 3 ml의 에탄올로 희석시켰다. 겔화점은 24 시간이 지나서 측정되었다. 진공하에서  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 후, 최종 크세로겔은 녹색이었다. 이 물질을 사용하기 전에  $250^\circ\text{C}$ 에서 소성시켰다.

실험 27

## AuMgCoTiO

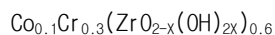


불활성 질소 분위기하에서, 티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24,411-3)를 함유하는 14.878 ml의 60 부피% 에탄올을 반응기 용기에 첨가하였다. 5.013 ml의 0.0659 M  $\text{AuCl}_3$  용액(에탄올 중에  $\text{AuCl}_3$ (알드리치사, 33,440-9)을 용해시켜 제조됨), 33.033 ml의 0.2 M  $\text{CoCl}_2$ 의 에탄올 용액(에탄올 중에  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (피셔, C-371)을 용해시켜 제조됨) 및 9.176 ml의 0.180 M 마그네슘 시트레이트 용액(물 중에 마그네슘 시트레이트 펜타히드레이트를 용해시켜 제조됨)을 제조하였다.

상기 세 용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가동안 용기를 서서히 과동시켰다. 자주색 용액이 형성되었고, 겔화점은 24 시간이 지나서 관측될 수 있었다. 진공하에서  $120^\circ\text{C}$ 로 건조시킨후, 자주색 크세로겔이 형성되었다. 이 물질을 사용하기 전에  $250^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 공기중에서 소성시켰다.

실험 28

## CoCrZrO

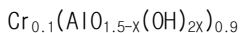


5.1935 g의 염화코발트( $\text{CoCl}_2$ , 알파사, 12303, 무수물), 24.1328 g의 크롬 히드록시드 아세테이트( $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ , 알드리치사, 31,910-8)을 40 ml의  $\text{H}_2\text{O}$  및 183.51 ml의 에탄올(엄격하게 탈수된)중에 용해시켰다. 불활성 분위기 드라이박스안에서, 78.6192 g의 지르코늄 n-프로폭시드(알파사, 22989)를 183.51 ml의 에탄올과 배합시키고 유동하는 질소하에서 중합 케틀내에 위치시켰다. 염화코발트 및 크롬 히드록시드 아세테이트를 함유하는 수용액을 교반하면서 천천히 지르코늄 알콕시드 용액에 첨가하였다. 흐린 비스커스(viscous) 겔이 거의 가수분해하자 마자 형성되었다. 이전에 설명한 것처럼, 이 물질을 진공하에서  $120^\circ\text{C}$ 로 건조시켰다.



## 실험 29

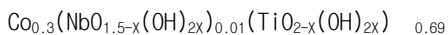
## CrAlO



불활성 질소 분위기하에서, 25.966 ml의 산화알루미늄 졸(니아콜, Al-20, 물중의 20 중량%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 7.97 ml의 1.689 M 수성 크롬 히드록시드 아세테이트 용액(알드리치사, 31,810-8)와 함께 반응기 용기에 첨가하였다. 암흑색 겔이 거의 즉시(수 분 이내)에 형성되었다. 이 물질을 사용하기 전에, 상기 설명한 것처럼, 진공하에서 건조시켰다.

## 실험 30

## CoNbTiO



불활성 질소 분위기하에서,  $\text{NbCl}_5$ 을 에탄올(존슨-매테이사, 11548)과 반응시켜 제조된 니오븀 에톡시드의 0.304 M 에탄올 용액 1.52 ml과 함께 티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24,411-3)를 함유하는 60 부피% 에탄올 용액 18.182 ml에 34.092 ml의 무수 에탄올을 첨가하였다. 13.866 ml의 1.0 M  $\text{CoCl}_2$  에탄올 용액( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (알파사, 36554)을 용해시켜 제조됨) 및 2.339 ml의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 별개의 용액들을 제조하였다.

상기 두 용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가동안 용기를 서서히 과동시켰다. 푸른색 용액이 형성되었고, 겔화점은 24 시간이 지나서 관측될 수 있었다. 진공하에서 120°C로 건조시킨후, 푸른색 크세로겔이 형성되었다.

## 실험 31

## AuCrTiO

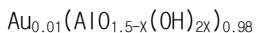


불활성 질소 분위기하에서, 53.128 ml의 에탄올(엄격한)을 티타늄 n-부톡시드(알드리치사, 24,411-3)를 함유하는 33.235 ml의 60 부피% 에탄올 용액에 첨가하였다. 22.726 ml의 0.03247 M  $\text{AuCl}_3$  용액(에탄올 중에  $\text{AuCl}_3$ (알드리치사, 33,440-9)을 용해시켜 제조됨), 9.839 ml의 1.5 M 크롬 히드록시드 아세테이트 수 용액(물중에  $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (알드리치사, 31,810-8)을 용해시켜 제조됨)을 함유하는 별개의 용액들을 제조하였다.

상기 두 용액을 상기 알콕시드 용액에 동시에 첨가하였다. 이 첨가동안 용기를 서서히 과동시켰다. 암녹색/자주색 용액이 형성되었고, 겔화점은 24 시간이 지나서 관측될 수 있었다. 진공하에서 120°C로 건조시킨후, 암녹자주색 크세로겔이 형성되었다. 이 물질을 사용하기 전에 공기중에서 250°C로 5 시간 소성시켰다.

## 실험 32

## AuAlO



크롬염을 첨가하지 않았다는 것을 제외하고는, 실험 25와 동일한 절차를 사용하였다. 10.213 g의 알루미늄 이소프로폭시드를 1,000 ml의 이소프로필 알코올과 배합시키고, 0.1548 g의  $\text{AuCl}_3$ 를 에탄올 중에 용해시켰다. 겔화점은 24 시간이 지나서 관찰되었다. 진공하에서 120°C에서 건조시킨 후, 최종 크세로겔은 암적색/자주색이었다. 이 물질을 사용하기 전에 250°C에서 소성시켰다.

## 실시예

모든 반응은 격벽 및 플라스틱 캡으로 밀봉된 교반되는 3.5 ml 유리병에서 배치식으로 수행되었다. 병들을 8개 병까지 수용할 수 있는 블록 알루미늄 가열기/교반기 기구에 삽입하였다. 교반은 테플론(등록 상표)-코팅된 교반 막대를 사용하여 수행하였다. 처음에, 각 병은 1.5 ml의 n-옥탄 또는 운데칸 용매, 대략 0.005 또는 0.01 g의 소정의 분쇄된 촉매, 교반 막대로 충전시키고 병을 밀봉시켰다. 병을 교반시키고 대략 10 분 가열하여 120°C의 목적하는 반응 온도가 달성된 것을 확인하였다. 다음으로, 각 실시예의 출발시, CHHP 및 TCB(1,2,4-트리클로로벤젠) 또는 CB(클로로벤젠)의 30  $\mu\text{l}$ 의 원액, GC(기체 크로마토그래프) 내부 표준 물질을 주입하였다. 원액은 CHHP 중의 약 20 중량% TCB 또는 CB의 혼합물로 이루어졌다. CHHP 원료에는 2.0 중량% 이하의 배합된 시클로헥산을 및 시클로헥산온이 함유되었다. 0.5 내지 10분 후 알루미늄 가열기/교반기로 부터 병들을 제거하고 주변 온도로 냉각시켰다.

실시예 1-10(표 1)에서, 0.32 mm의 내부 직경을 갖는 15 m DB-17 모세관 칼럼을 사용하여, 직접적으로 병들의 잔류 CHHP의 양을 측정하였다. 칼럼의 액상은 (50 중량% 페닐) 메틸 폴리실록산으로 이루어 졌다. 이 칼럼을 캘리포니아 폴숨의 제이 앤 더블류 사이언티픽사로 부터 구입하였다.

각 용액중의 CHHP의 양에 대한 GC 분석을 하기 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{중량\% CHHP} = (\text{CHHP의 면적\%} / \text{TCB의 면적\%}) \times \text{중량\% TCB} \times \text{R.F.}_{\text{CHHP}}$$

$\text{R.F.}_{\text{CHHP}}$ (CHHP의 GC 응답 인자)는 공지된 양의 CHHP 및 TCB를 함유하는 보정 용액으로 부터 결정되고, 하기

식으로 부터 계산되었다.

$$R.F._{CHHP} = \frac{\text{중량\%CHHP/면적\%CHHP}}{\text{중량\%TCB/면적\%TCB}}$$

% CHHP 분해 =  $100 \times [1 - (\text{면적\% CHHP/면적\% TCB})_{\text{최종}} / (\text{면적\% CHHP/면적\% TCB})_{\text{초기}}]$

실시에 1-10(표 I)에서, 각 병에서 CHHP의 초기 농도는 대략 2.2 중량%이었다. GC 계산에 사용된 g 용액 당 TCB의 양은 임의적으로 0.25 mg TCB/g 용액과 같게 제조되었기 때문에 GC 중량% CHHP<sub>초기</sub> 및 CHHP<sub>최종</sub> 값은 단지 근사치이다. 1.5ml의 n-옥탄 및 30  $\mu$ l의 CHHP/TCB 용액의 미가열된 시료는 동일한 CHHP/TCB 용액으로 부터 제조된 각 세트의 CHHP 분해 생성물 병으로 분석되었기 때문에, CHHP/TCB 비의 정확한 변화가 계산될 수 있었다.

실시에 11-13(표 II), 및 실시에 14-16(표 III)는 각각의 1 % Au/탄소 및 10 % Au/SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우, 배치의 대해 % t-부틸히드로과산화물(t-BuOOH) 및 % 큐멘히드로과산화물(큐멘OOH) 분해 결과를 나타낸다. t-BuOOH 및 큐멘OOH의 분석은 문헌(Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier Publishing Company, New York, Eds. C. L. Wilson, p.756, 1960)에서 설명된 공지된 요오드 적정 절차를 사용하여 수행하였다. n-옥탄 중의 t-BuOOH 및 큐멘OOH의 생성물 용액으로 출발하여 과량의 KI/아세트산 용액을 첨가하였고, 주변 온도에서 10분 동안 밀봉된 유리병 내에서 교반하고 존재하는 t-BuOOH 및 큐멘OOH에 의해 방출된 I<sub>2</sub>의 양을 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 적정하였다.

실시에 17-41(표 IV&V)는 반응을 150°C에서 수행하였고 클로로벤젠을 TCB 대신에 GC 내부 표준 물질로 사용하였고 운데칸을 n-옥탄 용매 대신에 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시에 1-10의 설명된 것처럼 수행되었다. 표 IV 및 V에서, 반응에서 초기 CHHP 및 최종 CHHP의 양은 클로로벤젠 GC 피크의 면적으로 나눈 CHHP GC 피크의 면적(면적% CHHP/면적% CB)을 계산하여 결정하였다.

[표 I]

실시에	촉매	제조 방법	근사한 중량% CHHP	반응 온도, °C	시간, 분	중량% CHHP 초기	중량% CHHP 최종	% CHHP 분해
1	1.4% Au/탄소, 0.0100	실험 1	2.2	125	10	0.407	0.221	45.7
2	1.4% Au/탄소, 0.0103	실험 1	2.2	125	10	0.537	0.281	47.7
3	1.4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0101	실험 2	2.2	125	10	0.407	0.391	3.9
4	1.4% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0101	실험 2	2.2	125	10	0.537	0.430	19.9
5	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0102	실험 3	2.2	125	10	0.407	0.154	62.2
6	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0104	실험 3	2.2	125	10	0.407	0.131	67.8
7	0% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0103	실험 4	2.2	125	10	0.407	0.379	6.9
8	1.4% Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.0102	실험 5	2.2	125	10	0.537	0.449	16.4
9	13% Ag/SiO <sub>2</sub> , 0.0102	실험 6	2.2	125	10	0.407	0.245	39.8
10	4.5% Cu/SiO <sub>2</sub> , 0.0103	실험 7	2.2	125	10	0.407	0.119	70.8

[표 II]

실시에	촉매, g	제조 방법	반응 온도, °C	시간, 분	중량% t-BuOOH 초기	중량% t-BuOOH 최종	% t-BuOOH 분해
11	1.4% Au/탄소, 0.0102	실험 1	125	10	0.35	0.20	44
12	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0102	실험 3	125	10	0.35	0.18	48
13	없음		125	10	0.35	0.33	5

[표 III]

실시예	촉매, g	제조 방법	반응 온도, °C	시간, 분	중량% t-큐멘-(OOH) 초기	중량% t-큐멘-(OOH) 최종	% t-큐멘-(OOH) 분해
14	1.4% Au/탄소, 0.0103	실험 1	125	10	0.55	0.32	42
15	14% Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0103	실험 3	125	10	0.55	0.30	45
16	없음		125	10	0.55	0.54	2

[표 IV]

실시예	촉매	제조 방법	근사한 중량% CHHP	반응 온도, °C	시간, 분	CHHP/CB 초기	CHHP/CB 최종	% CHHP 분해
17	1%Au/MgO, 0.0102	실험 8	2.2	150	5	3.41	3.29	3.5
18	1%Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.0120	실험 9	2.2	150	5	3.41	0	100
19	1%Au/SiO <sub>2</sub> , 0.0101	실험 10	2.2	150	5	3.41	0.91	73.3
20	1%Au/TiO <sub>2</sub> , 0.0106	실험 11	2.2	150	5	3.41	2.26	33.6
21	1% Au/ZrO <sub>2</sub> , 0.0054	실험 12	2	150	0.5	5.26	4.68	11.1
22	1% Au, 0.1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.0051	실험 13	2	150	0.5	4.82	3.01	37.5

[표 V]

실시예	촉매, g	제조 방법	근사한 중량% CHHP	반응 온도, °C	시간, 분	CHHP/CB 초기	CHHP/CB 최종	% CHHP 분해
23	CrZrO, 0.0099	실험 14	2	150	5.0	5.94	0.44	92.6
24	CrTaO, 0.0104	실험 15	2	150	5.0	5.94	0.36	93.9
25	CrTiO, 0.0109	실험 16	2	150	5.0	4.55	0.00	100
26	CoCrTiO, 0.0110	실험 17	2	130	2.0	5.30	0.00	100
27	TiSiO, 0.0054	실험 18	2	150	0.5	4.59	4.05	11.8
28	CoSiTiO, 0.0050	실험 19	2	150	0.5	5.57	0.08	98.5
29	AuMgCrTiO, 0.0055	실험 20	2	150	0.5	4.64	4.32	7.0
30	AuMgCrTiO, 0.0056	실험 21	2	150	0.5	4.64	3.94	15.1
31	AuMgCrZrO, 0.0054	실험 22	2	150	0.5	5.18	3.96	23.6
32	AuMgCrAlO, 0.0051	실험 23	2	150	0.5	5.15	3.16	38.6
33	AuMgCrAlO, 0.0053	실험 24	2	150	0.5	5.15	2.62	49.2
34	AuCrAlO, 0.0051	실험 25	2	150	0.5	5.52	2.65	52
35	CrAlO, 0.0054	실험 26	2	150	0.5	5.52	5.24	6.9
36	AuMgCoTiO, 0.0053	실험 27	2	150	0.5	5.28	1.23	76.6
37	CoCrZrO, 0.0052	실험 28	2	150	0.5	5.26	0.54	88.7
38	CrAlO, 0.0056	실험 29	2	150	0.5	5.26	2.61	50.4
39	CoNbTiO, 0.0054	실험 30	2	150	0.5	5.57	3.30	40.8
40	AuCrTiO, 0.0054	실험 31	2	150	0.5	5.43	4.34	20
41	AuAlO, 0.0053	실험 32	2	150	0.5	5.52	4.86	11.9

본 발명의 특정 실시양태가 상기 명세서에서 설명되었지만, 본 발명은 본 발명의 정신 및 기본 속성에서 벗어남 없이 많은 변경, 치환 및 재배열을 할 수 있다는 것이 당업계의 숙련자에 의해 이해될 것이다. 본 발명의 범위를 나타낼 때, 상기 명세서 보다는 첨부된 청구의 범위가 참고되어야 한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

(a) Cr, Co 및 Ti로 이루어진 제1 군으로 부터 선택된 하나 이상의 성분, 및 (b) Zr, Ta, Nb, Si, Al, Mg 및 Ti로 이루어진 제2 군으로 부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하며, (b)의 선택된 성분은 산화물과 결합하며 제1 군의 성분은 제2 군의 성분과 동일할 수 없는 (1) 금, (2) 은, (3) 구리 및 (4) 졸-겔 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택되는 불균일한 촉매의 촉매적 양과 히드로과산화물을 접촉시켜 히드로과산화물을 분해시키는 것을 포함하는, 히드로과산화물을 분해하여 해당 알코올 및 케톤을 함유하는 분해 반응 혼합물을 형성하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 불균일한 촉매가 촉매 지지체 상에 지지되어 있는 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매 지지체가  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 탄소,  $\text{TiO}_2$ , MgO 및 지르코니아로 이루어진 군으로 부터 선택되는 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 히드로과산화물이 시클로헥실히드로과산화물인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 분해 반응 온도가 약  $80^\circ\text{C}$  내지 약  $170^\circ\text{C}$ 이고, 분해 반응 압력이 약 69 kPa 내지 약 2760 kPa인 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 반응 압력이 약 276 kPa 내지 약 1380 kPa인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 반응 혼합물이 약 0.5 중량% 내지 약 100 중량%의 시클로헥실 히드로과산화물인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 시클로헥산의 존재하에서 수행되는 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 첨가된 산소의 존재하에서 수행되는 방법.

### 청구항 10

제2항에 있어서, 촉매가 금인 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 금이 지르코니아 상에 지지되어 있는 것인 방법.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 금이 촉매 및 지지체의 약 0.1 중량% 내지 10 중량%인 방법.

### 청구항 13

제10항에 있어서, Pd가 또한 금과 함께 존재하는 방법.

### 청구항 14

제10항에 있어서, 금이 직경 약 3 nm 내지 약 15 nm의 잘 분산된 입자로서 지지체 상에 존재하는 방법.

### 청구항 15

제1항에 있어서, 금 촉매가 졸-겔 화합물의 형태인 방법.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 금 촉매가 Au 및 Cr을 포함하는 졸-겔 화합물의 형태인 방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 졸-겔 화합물이 Cr 및(또는) Co를 함유하는 것인 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 산화물이 수산화물 또는 산화물, 또는 이들의 조합의 무기 매트릭스인 방법.