



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0023084
(43) 공개일자 2017년03월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 23/44</i> (2006.01) <i>B01J 23/20</i> (2006.01)
 <i>B01J 23/46</i> (2006.01) <i>B01J 23/648</i> (2006.01)
 <i>B01J 27/053</i> (2006.01) <i>B01J 27/18</i> (2006.01)
 <i>B01J 27/195</i> (2006.01) <i>B01J 37/03</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 23/44</i> (2013.01)
 <i>B01J 21/066</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7001455
 (22) 출원일자(국제) 2015년06월23일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년01월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/064020
 (87) 국제공개번호 WO 2015/197568
 국제공개일자 2015년12월30일
 (30) 우선권주장
 14173963.1 2014년06월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 솔베이(소시에떼아노님)
 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 튀 드 랑스비크 310</p> <p>(72) 발명자
 데스메트, 프레데리케
 벨기에 1050 브뤼셀 튀 그레이 290
 미구엘, 피에르
 프랑스 59100 루베 튀 콜리니 36 아파르트망 55
 블라셀러, 이브
 벨기에 3061 레이프달 폴리그위트 19</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 정진일</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **과산화수소의 직접 합성을 위한 촉매, 그의 제조 및 용도**

(57) 요약

운반체 상에 지지된 백금족 금속(10족)을 포함하는 촉매로서, 상기 운반체는 실리카 코어 및 상기 코어 상에 금속 산화물, 황산염 또는 인산염을 포함하는 침전물 층을 포함하고; 상기 촉매는 또한 상기 운반체 상에 지지된 로듐족 금속(9족)을 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/20 (2013.01)

B01J 23/464 (2013.01)

B01J 23/6484 (2013.01)

B01J 23/6486 (2013.01)

B01J 27/053 (2013.01)

B01J 27/1802 (2013.01)

B01J 27/195 (2013.01)

B01J 37/035 (2013.01)

C01B 15/029 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

운반체 상에 지지된 Pd를 포함하는 촉매로서, 상기 운반체는 실리카 코어 및 상기 코어 상에서 금속 산화물, 황 산염 또는 인산염을 포함하는 침전물 층을 포함하고; 상기 촉매는 또한 Pd 양의 1% 내지 50%의 양으로 상기 운반체 상에 지지된 Rh를 포함하는, 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침전물 층은 Zr, Nb 및 Ta 산화물, Nb 인산염 또는 BaSO₄로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것인, 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 침전물 층은 ZrO₂ 또는 BaSO₄를 포함하는 것인, 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 침전물 층은 BaSO₄를 포함하는 것인, 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 운반체 상에 지지된 Pd의 양은 0.001 중량% 내지 10 중량%인, 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 운반체에 지지된 Rh의 양은 Pd 양의 2% 내지 30%인, 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 운반체에 지지된 Rh의 양은 Pd 양의 5% 내지 20%인, 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매는 촉매의 운반체 상에 지지된 Rh 및 Pd 만을 포함하는 것인, 촉매.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 제조 방법으로서, Pd 및 Rh는 이들의 전구체의 함침에 의해 운반체 상에 지지되는 것인, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전구체는 Pd 및 Rh의 무기 또는 유기염, 바람직하게는 염화물 또는 염화물 수화물과 같은 할로겐화물, 아세트산염, 질산염, 옥살산염으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전구체는 할로겐화물, 바람직하게는 염화물 또는 염화물 수화물인, 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, Rh 단독 그리고 Pd 단독이 상기 운반체 상에 지지되는 것인, 방법.

청구항 13

수소 및 산소를 포함하는 반응 매질 중의 직접 합성에 의한 과산화수소의 생성에 있어서, 제1항 내지 제8항 중

어느 한 항에 따른 촉매 또는 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매의 용도.

청구항 14

제13항에 있어서, H^+ 및 Br^- 이온이 상기 반응 매질에 첨가되는 것인, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2014년 6월 25일에 출원된 유럽 출원 번호 EP 14173963.1에 대한 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0002] 기술 분야

[0003] 본 발명은 과산화수소의 직접 합성을 위한 촉매, 상기 촉매를 제조하는 방법 및 본 발명에 따른 촉매의 존재 하에 수소와 산소를 반응시키는 것을 포함하는 과산화수소의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 과산화수소는 직물 또는 종이 제조 산업에서 표백제로서, 화학 산업 및 과산화물 화합물 생성 반응(과불산나트륨, 과탄산나트륨, 금속 과산화물 또는 과카복실산), 산화 반응(산화아민 제조), 에폭시화 반응 및 수산화 반응(가소제 및 안정화제 제조)에서 소독제 및 기본 생성물로서 널리 사용되는 매우 중요한 상업 제품이다.

[0005] 상업적으로, 과산화수소를 제조하는데 가장 통상적인 방법은 "안트라퀴논" 공정이다. 이 공정에서는 유기 용매 내에서 알킬화 안트라퀴논의 교번적 산화 및 환원에 의해 수소와 산소가 반응하여 과산화수소를 형성한다. 이 공정의 중요한 단점은 비용이 많이 들고, 공정에서 제거해야 할 상당량의 부산물을 생성한다는 것이다.

[0006] 안트라퀴논 공정에 대한 매우 흥미로운 대안은 다양한 산화물에 담지된 금속 촉매, 예컨대 촉매 운반체로서 실리카의 존재 하에 수소와 산소를 반응시켜 과산화수소를 직접 제조하는 것이다.

[0007] 그러나, 이들 공정에서, 운반체로서의 실리카에 기반한 촉매를 과산화수소의 직접 합성법에 사용하였을 때, 반응 생성물, 즉 과산화수소가 효율적으로 제조되지 않았는데, 그 이유는 부산물로서 물이 매우 많이 생성되며, 일정 시간이 지났을 때에는 과산화수소보다도 훨씬 더 많은 물이 생성되기 때문이다.

[0008] 이러한 단점들을 방지하기 위하여, 기타 다른 운반체를 기반으로 하는 대안적인 공정이 개발되었지만, 상기 공정은 일반적으로 이러한 촉매의 매우 열악한 기계적 거동을 겪는데, 그 이유는 상기 촉매가 잘 부서지고, 상당한 마모를 나타내기 때문이다. 이와 같은 운반체의 예로는 Zr, Nb 및 Ta 산화물과 같은 금속 산화물; 및 BaSO₄와 같은 알칼리 토금속의 황산염 및 인산염이 있다.

[0009] 그러므로, 금속 산화물, 황산염 및 인산염이 실리카 상에 지지되어(침전되어) 일반적으로 팔라듐을 포함하는 활성 금속을 위한 운반체를 형성하는 혼합 촉매가 개발되었다: 예를 들어, WO 2013/068243(실리카 상 Zr 산화물), WO 2013/068340(실리카 상 Nb 및 Ta 산화물) 및 WO 2014/072169(실리카 상 알칼리 토금속의 황산염 및 인산염)(모두 본 출원인의 명의임)을 참조한다.

[0010] 이들 모든 촉매가 높은 선택성 및 양호한 기계적 내성을 갖지만, 아마도 활성 금속이 동시에 촉매의 표면에서 침출되고 집합체를 형성하기 때문에, 촉매의 선택성이 시간 경과에 따라 감소하는 것으로 밝혀졌다.

[0011] 본 출원인 명의의 공동 출원 유럽 특허 14152454.6는 시간 경과에 따라 더 안정적인 선택성을 갖는 과산화수소의 직접 합성을 위한 촉매를 제안한다. 본 목적은 산화금속, 황산염 또는 인산염 침전물, W, Mo, Ta 및 Nb로부터 선택되는 다른 금속으로부터의 산화물 이외의 그리고 침전물 중의 금속과 상이하며, 바람직하게는 W인, 운반체의 표면 상에 놓인 사실 덕분에 달성될 수 있었다. 이들 촉매는 확실히 더 양호한 결과를 제공하지만, 여전히 개선될 수 있었다.

[0012] 다른 한편으로, Pd와 Rh를 둘 다 함유하는 H₂O₂ 직접 합성(direct synthesis: DS) 촉매는 마찬가지로 본 출원인 명의의 오래된 특허인 미국 특허 5505921에 개시되었다. 본 문헌에서, Pd와 Rh 전구체는 포름산 Na의 첨가에 의해 수용액 중에서 환원된다. 실시예 65 내지 77에 나타난 이들 촉매의 생산성은 매우 낮으며(5.7 g H₂O₂/(g Pd x h) 최대), 그들의 경우에, 그들이 촉매 선택성을 개선시킨다는 증거는 또한 없다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 이제 놀랍게도 상기 언급한 개질 실리카 운반체 상에 Pd와 Rh를 첨가할 때, 그리고 바람직하게는 담지법에 의해, 적어도 반응의 선택성을 증가시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 일부 경우에, 심지어 H₂O₂ 생산성도 증가시킬 수 있다.
- [0014] 본 발명의 이점은 동일한 양의 Pd 및 Rh를 도입할 필요가 없다는 것이다. 양호한 Pd/Rh 중량비는 다시 말해 약 1.0/0.1이다. 이는 동일한 양의 2 종의 귀금속(Pd/Au에 기반한 촉매)을 첨가하는 것이 필요한 기타 다른 발명에 비해 유리하다. 따라서 본 발명의 촉매는 생산하는 데 비용이 더 적게 든다.
- [0015] 본 발명의 다른 이점은 촉매 제조의 용이함이다. 사실, 추가로 상세하게 설명할 바와 같이, 귀금속은 가장 통상적이고 용이한 방법 중 하나이며 그럼에도 불구하고 촉매 표면 상에서 나노입자의 양호한 배치를 획득하는 데 성공적이며, 그리고 그렇게 함으로써 반응 선택성을 향상시키는 것으로 여겨지는 함침(담지)에 의해 운반체 내에 도입될 수 있다(그리고 바람직하게는 도입된다).
- [0016] 선택성만을 개선시킬 수 있으며, 과산화수소 생성은 개선시키지 않는 경우에, 산업 공정에 대한 주된 쟁점은 (한계 반응물인) 수소의 고전환율을 얻는 것보다는 높은 선택성을 얻는 것이기 때문에 본 발명은 여전히 이점을 제공한다. 사실, 산업적 규모에서, 가스를 재순환시키고 수소 상실과 함께 그것을 완료할 수 있다. 다른 한편으로, 선택성의 결여는 가격이 안정될 수 없고 과도한 비용을 유도하는 물의 형성을 의미한다.
- [0017] 그러므로, 본 발명은 운반체 상에 지지된 백금족 금속(10족)을 포함하는 촉매에 관한 것이며, 상기 운반체는 실리카 코어 및 상기 코어 상에 금속 산화물, 황산염 또는 인산염을 포함하는 침전물 층을 포함하고; 상기 촉매는 또한 상기 운반체 상에 지지된 로듐족 금속(9족)을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 본 발명은 운반체 상에 지지된 Pd를 포함하는 촉매에 관한 것이며, 상기 운반체는 실리카 코어 및 상기 코어 상에 금속 산화물, 황산염 또는 인산염을 포함하는 침전물 층을 포함하고; 상기 촉매는 또한 Pd 양의 1% 내지 50%의 양으로 상기 운반체 상에 지지된 Rh를 포함한다.
- [0018] 본 발명은 또한 이와 같은 촉매의 제조방법에 관한 것이며, 이에 따라 10족 및 9족의 금속이 이의 전구체의 함침에 의해, 즉 소위 "담지" 방법을 사용함으로써 운반체 상에 침착된다(지지된다). 이 방법의 바람직한 구현예에서, Pd 및 Rh는 이의 전구체의 함침에 의해 운반체 상에 지지된다.
- [0019] 본 발명은 또한 수소 및 산소를 포함하는 반응 매질 중에서의 과산화수소의 직접 합성에서 이와 같은 촉매의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 표현 "운반체"는 본원에서 촉매 작용 금속이 부착되는 물질, 보통 높은 표면적을 갖는 고체를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 이러한 운반체는 실리카 코어 및 그 위의 침전물 층을 포함한다. 이와 같은 구조에서, 촉매 작용 금속은 실제로 침전물 층 상에 침착되고, 실리카는 단지 침전물 층을 위한 기계적 지지체로서만 작용한다. 실리카는 본질적으로 실리카 겔과 같은 비정질일 수 있거나, 또는 예를 들어 MCM-41, MCM-48 및 SBA-15를 포함한 유형의 규칙적인 메소다공 구조로 구성될 수 있다. 우수한 결과가 실리카 겔을 이용하여 획득되었다.
- [0022] 일반적으로, 상기 지지체는 적어도 100 m²/g, 바람직하게는 적어도 200 m²/g의 BET 표면을 갖는다. 일반적으로, 상기 지지체는 5 nm 초과 50 nm 미만, 바람직하게는 10 nm 범위의 기공 직경을 갖는다. 또한, 일반적으로 0.1 ml/g 초과 5 ml/g 미만, 바람직하게는 1 ml/g 범위의 전체 기공 부피를 갖는다.
- [0023] 본 발명의 구체적 구현예에서, 실리카의 양은 운반체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 99 중량%, 더 바람직하게는 50 중량% 내지 98 중량% 및 가장 바람직하게는 70 중량% 내지 97 중량%이다.
- [0024] 일반적으로, 실리카 코어는 50 μm 내지 5 mm, 바람직하게는 100 μm 내지 4 mm, 훨씬 더 바람직하게는 150 μm 내지 3 mm 범위의 평균 직경을 갖는 입자를 포함한다. 실제로, 우수한 결과가 수백 μm 범위의 평균 입자 크기를 이용하여 얻어진다. 이러한 입자 크기는 보다 구체적으로 입자광에 대하여 750 nm의 파장을 기반으로 하는 레이저 Coulter LS230 장치를 사용하여 액체에서 현탁액 중 입자에 대한 레이저 회절 계측을 기반으로 한다. 크기

분포는 부피 중 %로 계산된다.

- [0025] 본 발명에 따르면, 실리카 코어는 그것 상에 금속 산화물, 황산염 또는 인산염을 포함하는(바람직하게는 실질적으로 이들로 이루어지는) 침전물을 가진다. 금속 산화물은 바람직하게 Zr, Nb 및 Ta 산화물로부터 선택된다(상기 언급한 출원 WO 2013/068243 및 WO 2013/068340에서와 같음, 이들의 내용은 본 출원에 참고로 포함됨). 금속 황산염 또는 인산염은 바람직하게 알칼리 토금속 황산염 또는 인산염, 또는 Zr, Nb 및 Ta으로부터 선택되는 금속으로부터의 황산염 또는 인산염, 더 바람직하게는 BaSO₄(상기 언급한 출원 WO 2014/072169에서와 같음, 이의 내용은 또한 본 출원에 참고로 포함됨) 또는 Nb 인산염이다.
- [0026] ZrO₂ 또는 BaSO₄를 포함하는 침전물 층은 본 발명에서 양호한 결과를 제공한다. BaSO₄를 포함하는 침전물 층이 바람직한데, 그 이유는 이것이 전환과 선택성을 둘 다 높게 유지하기 때문이다.
- [0027] 실리카 코어 상 ZrO₂의 침전은 당업계에 공지된 다양한 기법에 의해 달성될 수 있다. 한 가지 이와 같은 방법은 실리카를 지르코늄 산화물의 전구체, 예를 들어 ZrOCl₂로 함침시킨 후, 선택적으로 건조시키는 것을 포함한다. 산화지르코늄 전구체는 임의의 적합한 수산화지르코늄, 알콕시화지르코늄 또는 옥시할로젠화지르코늄(예컨대, ZrOCl₂)을 포함할 수 있다.
- [0028] 바람직한 구현예에서, 산화지르코늄의 전구체는 지르코늄의 옥시할로젠화물, 바람직하게는 옥시염화지르코늄이다. 전구체는, 예를 들어 가수분해, 그 후 열 처리 후에 산화지르코늄으로 전환되며, 이것은 실리카 코어 상에 침전되어 운반체를 생성한다.
- [0029] 실리카 코어 상 BaSO₄의 침전은 또한 당업계에 공지된 다양한 기법에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게, 황산바륨은 바륨 이온 및 황산염 이온(염 또는 산)의 용액을 혼합함으로써 생성된다. 실제로, 바륨염 용액을 황산과 혼합하는 것은 양호한 결과를 제공한다. 바람직하게, 바륨염은 할로젠화물이다. 염화바륨은 양호한 결과를 제공하며, 용이하게 상업적으로 입수가능하다.
- [0030] 본 발명의 침전물은 실리카 코어 상 연속 또는 비연속 층일 수 있다. 일반적으로, 코어가 제조되는 실리카 입자의 부분은 침전물에 의해 덮여진다. 일반적으로 상기 침전물은 또한 일반적으로 10 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 일반적으로 실질적으로 구 형태의 입자를 포함한다.
- [0031] 본 발명의 촉매는 10족 금속(백금족), 바람직하게는 Pt 또는 Pd, 더 바람직하게는 상기 기재한 운반체 상에 지지된 Pd를 포함한다.
- [0032] 운반체 상에 지지된 10족 금속(바람직하게는 Pd)의 양은 광범위한 범위로 다양할 수 있지만, 각각 운반체의 중량을 기준으로 바람직하게는 0.001 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3 중량%이다.
- [0033] 본 발명의 촉매는 또한 9족 금속(로듐족), 바람직하게는 Rh 또는 Ir, 더 바람직하게는 상기 기재한 운반체 상에 지지된 Rh를 포함한다.
- [0034] 운반체에 대해 지지된 9족 금속(바람직하게는 Rh)의 양은 넓은 범위에서 다를 수 있지만, 바람직하게는 10족 금속의 1% 내지 50%의 양, 더 바람직하게는 10족 금속의 2% 내지 30%, 훨씬 더 바람직하게는 5% 내지 20%의 양이다.
- [0035] 본 발명에 따른 촉매는 BET 방법에 의해 결정된 일반적으로 20 m²/g 초과, 바람직하게는 100 m²/g 초과, 거대 비표면적을 갖는다.
- [0036] 바람직하게, 본 발명에 따른 촉매는 단지 1 종의 9족 금속(바람직하게는 Rh) 및 단지 1 종의 10족 금속(바람직하게는 Pd)을 포함하며, 그의 운반체 상에 지지된 기타 다른 활성 금속은 없다(예를 들어, ppm 범위에서와 같은 통상적인 불순물 범위에서의(즉, 촉매적으로 활성이 아닌) 과정을 제외함). 이 구현예는 실행이 효과적이고, 경제적이며, 용이하다.
- [0037] 운반체에 대한 10족 및 9족 금속(바람직하게는 Pd 및 Rh)의 첨가는 지지된 금속 촉매의 임의의 공지된 제조 기법, 예를 들어, 함침, 흡착, 이온 교환 등을 사용하여 실행될 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 방법인 함침(담지)을 위해, 임의의 종류의 전구체, 일반적으로 금속에 추가로 사용되는 용매(들) 중에서 가용성인 함침될 금속의 무기 또는 유기염을 사용할 수 있다. 적합한 염은, 예를 들어 할로젠화물, 예컨대 염화물 또는 염화물 수화물, 아세트산염, 질산염, 옥살산염 등이다. 할로젠화물, 예컨대 염화물 또는 염화물 수화물이 바람직하다.

- [0038] 따라서, 제2 양태에서, 본 발명은 10족 및 9족 금속(바람직하게는 Pd 및 Rh)이 이의 전구체의 합침에 의해, 즉 소위 "담지" 방법을 사용함으로써 운반체 상에 침착되는 것에 따르는 상기 기재한 바와 같은 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0039] 금속은 담입계에 공지된 다양한 방법에 의해 합침될 수 있다. 예를 들어, 금속은 운반체를 금속의 할로겐화물(또는 이의 수화물) 용액에 디핑(dipping)(또는 혼합)한 다음 환원시킴으로써 침착될 수 있다. 더 구체적인 구현예에서, 환원은 실온 내지 500℃, 바람직하게는 50℃ 내지 400℃, 더 바람직하게는 100℃ 내지 350℃의 온도에서 환원제, 바람직하게는 기체 수소의 존재 하에 수행된다.
- [0040] 본 발명의 이 양태에서, 바람직하게는, 단지 1 종의 9족 금속(바람직하게는 Rh) 및 단지 1 종의 10족 금속(바람직하게는 Pd)이 운반체 상에 지지되며, 상기 운반체 상에 침착된 기타 다른 활성 금속은 없다. 또한, 이 구현예는 실행이 효과적이고, 경제적이며, 용이하다.
- [0041] 본 발명의 제3 양태에서, 본 발명은 또한 수소 및 산소를 포함하는 반응 매질에서의 직접 합성에 의한 과산화수소의 생성에서 본 발명에 따른 촉매의 용도에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명의 공정에서, (정제된 산소 또는 공기로서) 수소 및 산소는 반응기 내 액체 용매의 존재 하에 촉매 상에서 연속적으로 반응되어 과산화수소의 액체 용액을 생성한다. 이어서, 촉매는 3상의 시스템에서 과산화수소의 직접 합성을 위해 사용된다: 촉매(고체)는 용매(알코올 또는 물) 중에 놓이고, 기체(H_2 , O_2 및 비활성 기체)는 안정화 첨가제(할로겐화물 및/또는 무기산)의 존재 하에 현탁액 중에서 버블링된다. 이들 공정에서, 고농도의 과산화수소를 얻기 위해서 H^+ 및 Br^- 이온이 일반적으로 반응 매질에서 필요하다. 이들 이온은 강산, 예컨대 황산, 인산, 염산 또는 질산 및 유기 브롬화물 또는 무기 브롬화물로부터 얻어진다.
- [0043] 본 발명의 방법은 통상적인 방법에 의해, 예를 들어 현탁액 중의 촉매 입자를 지니는 교반 탱크 반응기에서, 고정층 반응기에서, 바스켓형(basket-type) 교반 탱크 반응기 등에서 연속적, 반연속적 또는 불연속적 방식으로 수행될 수 있다. 일단, 반응이 원하는 전환 수준에 도달되면, 촉매는 상이한 공지된 공정에 의해, 예컨대 현탁액 중의 촉매가 사용된다면 여과에 의해 분리될 수 있으며, 그의 후속적 재사용 가능성을 얻을 것이다. 이 경우에, 사용된 촉매의 양은 용매에 관해 0.01 중량% 내지 10 중량% 그리고 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%의 농도를 얻는데 필수적이다. 본 발명에 따라 얻은 과산화수소의 농도는 일반적으로 5 중량% 초과, 바람직하게는 7 중량% 초과이다.
- [0044] 발명의 상세한 내용 및 청구항을 통해, 용어 "포함하다" 및 그의 변형은 기타 다른 기술적 특징부, 첨가제, 성분 또는 단계를 배제하려는 것이 아니다. 이 분야의 숙련자에게, 본 발명의 기타 다른 목적, 이점 및 특징은 본 발명의 설명의 일부분 및 본 발명의 구현예의 일부분에서 추론될 것이다.
- [0045] 하기 실시예는 예시적인 목적을 위하여 제공되며, 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.
- [0046] **1. 촉매의 제조**
- [0047] 염화팔라듐 및 기타 다른 금속(들) 전구체(들)의 수용액을 촉매 상에서의 몇몇 금속의 원하는 로딩을 얻기 위해 필수적인 Pd 및/또는 Pt 및/또는 금 및/또는 로듐의 양을 이용하여 제조하였다. 통상적으로 운반체 20 g에 대한 용액의 총 용적은 24 ml였다. HCl 몇 방울(4 방울 내지 20 방울)을 현탁액에 첨가하고 나서, 모든 전구체 염이 용해되었을 때까지 자기 교반 하 70℃에서 매질을 가열하였다.
- [0048] 용액을 운반체에 첨가하고 나서, 모든 액체상이 운반체에 의해 흡수(담지)되었을 때까지 잘 혼합하였다. 촉매를 95℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. Pd를 수소의 영향 하에 환원시키고 나서, 5 시간 동안 150℃에서 질소로 회색시켰다.
- [0049] **사용한 운반체:**
- [0050] 모든 경우에, 출발 물질(코어)은 표면적이 400 m²/g이고, 기공 용적이 1.2 ml/g이며, 기공 직경이 10 nm인 용지(Yongji)사로의 실리카였다.
- [0051] **실리카 상 BaSO₄ 침착:**
- [0052] 250 cc 플라스크에서, 40.44 g의 실리카를 도입하고 나서, 회전 건조기 상에 두었다. 그들을 75℃에서 가열하고 나서, 230 mbar의 진공을 얻기 위해 펌프를 시작하였다.

- [0053] 65 ml의 탈염수 중의 2.78 g 염화바륨(BaCl_2) 수용액을 실온에서 제조하였다.
- [0054] 이 용액을 회전 건조기에서 진공 하에 한 방울씩 도입하였다. 물을 직접 증발시키고 나서, 바륨염을 실리카 상에 침전시켰다.
- [0055] 250 cc의 황산 0.12 M을 75℃, 110 mbar에서 플라스크에 한 방울씩 직접적으로 서서히 도입하였다. 물 및 HCl을 직접 증발시켰고, 황산바륨이 표면 상에 형성되었다.
- [0056] 지지체를 탈염수로 세척하고 나서, 95℃에서 하룻밤 동안 건조시키고, 분쇄 후, 5 시간 동안 600℃에서 하소시켰다.
- [0057] **실리카 상 Zr 산화물 침착:**
- [0058] 1 L 비커에서, 대략 8.5의 pH에 도달하도록 2 방울의 25% Wt NH_4OH 를 첨가하였다. 50.01 g의 실리카를 도입하고 나서, 기계적으로 교반시켰다(대략 260 rpm). 현탁액을 50℃에서 가열하였다.
- [0059] 14.73 g의 ZrOCl_2 를 실온에서 26.75 g의 탈염수 중에서 용해시켰다. 온도가 안정적이었을 때, pH를 정류하였다.
- [0060] ZrOCl_2 의 용액을 시린지 펌프를 이용하여 서서히 도입하였다(모든 용액은 +/- 30 분 내에 도입되었음). 동시에, 25%Wt NH_4OH 를 몇 방울 첨가하여 pH를 8.4 내지 8.5에서 유지시켰다.
- [0061] 그 후, 현탁액을 1 시간 동안 50℃에서 교반 하에 정치시킨 후, 교반없이 실온에서 20 분 동안 정치시켰다.
- [0062] 현탁액을 여과하고, 고체를 회수하여 500 cc의 탈염수로 세척하였다.
- [0063] 고체를 24 시간 동안 95℃에서 건조시키고, 이어서 600℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.
- [0064] 사용한 금속 전구체:
- [0065] 염화팔라듐(II)
- [0066] 염화백금산 용액 - H_2O 중의 8 중량%
- [0067] 염화금(III) 용액 - 묽은 HCl 중의 +/-30%중량
- [0068] 염화로듐(III) 수화물
- [0069] **2. 과산화수소의 직접 합성**
- [0070] HC276 250 cc 반응기에서, 메탄올(150 g), 브롬화수소(촉매 유형에 따라서 18 ppm 내지 65 ppm); 오르토-인산(0.1 M - H_3PO_4) 및 촉매(실리카 상의 산화 Zn에 기반한 촉매에 대해 0.5 g 내지 촉매 유형에 따라서 실리카 상의 BaSO_4 에 기반한 촉매에 대해 1.2 g)를 기계적 교반기, 열전대, 기체 주입구 및 필터를 구비한 디퓨저 파이프를 구비한 슬러리 반응기에 도입하여 액체 샘플을 취하였다. 0.1 M의 최종 용액을 얻기 위해 o-인산의 양을 계산하였다.
- [0071] 반응기를 5℃까지 냉각시키고, 작용압력을 50 bar(질소를 도입하여 얻어짐)로 설정하였다.
- [0072] 반응기를 기체 수소(3.6% Mol) / 산소(55.0% Mol) / 질소(41.4% Mol)의 혼합물을 이용하여 전체 반응 시간 동안 플러싱하였다. 총 유동은 2708 mLN/분이었다.
- [0073] 기체상의 조성물이 나올 때, 이는 안정적이었다(GC(기체 크로마토그래피) 온 라인(on line)에 의해 확인). 이 기법은 기체 혼합물의 성분을 분리하기 위해 사용되고, 그들의 상대적 양을 측정한다. 샘플을 빠르게 가열하고, 주입 지점에서 증발시킨다. 샘플을 비활성 기체(검출기에서 H_2 에 대해서 검출기 H_2 감도가 증가하기 때문에 아르곤)로 이루어진 이동상에 의해 컬럼을 통해 수송한다. 샘플 성분을 그의 크기를 기준으로 분리한다(크기 배제 크로마토그래피). 정지상은 분자체(MS5A)로 이루어지며, 입자가 클수록 컬럼을 더 천천히 빠져나온다. 이어서, 성분을 검출하고 크로마토그램 상의 피크로서 나타낸다. 상이한 픽(pic)의 통합은 본 발명자들에게 그들의 상대적 양에 대한 정보를 제공한다. 본 명세서에서 사용한 검출기는 TCD(열 전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector))이다.
- [0074] 기계적 교반기를 1200 rpm에서 시작하였다.

- [0075] GC 온라인으로 15 분마다 반응기 밖으로 나오는 기체상의 조성물을 분석하였다.
- [0076] 과산화수소 및 물 농도를 측정하기 위해 액체 샘플을 취하였다.
- [0077] 과산화수소를 황산세륨을 이용하는 산화환원 적정에 의해 측정하였다.
- [0078] 물을 카를-피셔(Karl-Fisher)에 의해 측정하였다.
- [0079] **3.결과 및 코멘트**
- [0080] 얻어진 결과를 이하의 표 1 내지 표 11에서 확인할 수 있다.
- [0081] 표 1 내지 표 5는 ZrO₂ 침전물 층과 함께 제공된 SiO₂ 코어에 기반한 운반체를 갖는 촉매에 관한 것인 반면, 표 6 내지 표 11은 BaSO₄ 침전물 층과 함께 제공된 SiO₂ 코어에 기반한 운반체를 갖는 촉매에 관한 것이다.
- [0082] 이들 결과를 표현하기 위해 사용한 단위는 다음과 같다:
- [0083] $\text{선택성\%} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 농도}}{(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 농도} + \text{H}_2\text{O} \text{ 농도})}$
- [0084] $\text{전환\%} = \frac{\text{소모된 H}_2}{\text{공급된 H}_2}$
- [0085] $\text{생산율} = \frac{\text{생산된 H}_2\text{O}_2(\text{g})}{(\text{시험의 지속시간}(\text{h}) \times (\text{반응기 내에서 사용된 Pd}(\text{g})))}$.
- [0086] 이들 표로부터 다음의 결과를 도출할 수 있다:
- [0087] **Pd/Au계 촉매(실시예 7, 14 내지 16, 28 및 36 내지 38, 본 발명에 따르지 않음):**
- [0088] 이들 촉매가 제대로 실행하기 위해서, 동등한 Pd/Au 중량(예를 들어, 1/1 비)에 가까울 것이 요구되는데, 이는 비용이 든다. 사실, Au 로딩이 감소될 때, 촉매의 전반적인 성능은 감소되고, 순수한 Pd계 촉매에 대해 얻은 것과 동등하게 된다(실시예 4 및 24, 본 발명에 따르지 않음).
- [0089] **Pd/Pt계 촉매(실시예 6, 11 내지 13, 27 및 33 내지 35, 본 발명에 따르지 않음):**
- [0090] 또한 낮은 Pt 로딩에 대해 양호한 결과를 얻는다. 그러나, 이들 양호한 결과는 주로 전환율의 증가 덕분에 얻어진다. 이와 같은 유형의 촉매에 대해 선택의 개선은 관찰되지 않는다. 더 나아가, 관찰된 선택성은 순수한 Pd계 촉매에 대해 얻은 것보다 더 낮다(실시예 4 및 24, 본 발명에 따르지 않음). Pt 로딩이 증가됨에 따라, 성능은 악화된다.
- [0091] **Pd/Rh계 촉매(실시예 1 내지 3, 5, 21 내지 23, 25 내지 26 및 44-45, 본 발명에 따름):**
- [0092] 중량비 Pd/Rh이 증가에 가까운 촉매는 극적으로 나쁜 성능을 나타낸다. 선택성은 매우 낮다. 그러나, 촉매가 매우 소량의 Rh만을 포함할 때(Pd/ Rh 중량비 = 1/0.1), 선택성은 명확하게 향상된다. 일부 경우(Zr 산화물/실리카)에, 전환은 조금 더 낮았지만, 이는 상기 설명한 바와 같은 문제는 없다. 실리카 상의 BaSO₄의 경우에, 전환은 일정하게 남아있으며, 따라서 선택성과 H₂O₂ 생산성은 둘 다 개선된다.

표 1

선택성에 대한 소량의 Rh의 영향										
실시에 번호	Pd 종량%	Rh 종량%	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성 %		전환%	생산성		
					초기	최종		g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)		
1	1,6	0,83	48,5	34,9	69	44	36	206		
2	1,4	0,95	43,1	30,4	69	44	31	210		
3	1,55	0,99	41,5	35,3	63	40	40	181		
4	1,3		69,3	26,1	75	61	38	364		
5	1,3	0,12	59	16,7	80	69	27	311		

[0093]

표 2

소량의 Pt 또는 Au에 비교한 소량의 Rh의 영향											
실시에 번호	Pd	Pt	Au	Rh	H2O2	H2O	선택성 %		전환 %	생산성	
	중량 %	중량 %	중량 %	중량 %	g/kg	g/kg	초기	최종		g H2O2/(g Pd x h)	
4	1,3				Pd 69,3	26,1	75	61	38	364	
6	1,6	0,17			Pd/Pt 90,6	31,1	66	63	53	385	
5	1,3			0,12	Pd/Rh 59	16,7	80	69	27	311	
7	1,2		0,15		Pd/Au 69,7	25,9	76	61	37	396	

표 3

실시예 번호	소량의 Rh 단독에 비교한 3금속계 촉매										
	Pd 중량%	Pt 중량%	Au 중량%	Rh 중량%		H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성 %		전환 %	생산성 g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)
8	1,65	0,16		0,01	Pd/Pt/Rh	69,7	29,8	초기	최종	44	290
4	1,3				Pd	69,3	26,1	75	61	38	364
9	1,6	0,17	0,17		Pd/Pt/Au	92	32,9	66	61	56	389
5	1,3			0,12	Pd/Rh	59	16,7	80	69	27	311
10	1,2		0,14	0,09	Pd/Au/Rh	68,5	19,1	78	68	31	384

[0095]

표 4

다량의 Pt 또는 Au에 비교한 소량의 Rh의 영향											
실시에 번호	Pd	Pt	Au	Rh	H2O2	H2O	선택성%		전환%	생산성	
	중량%	중량%	중량%	중량%	g/kg	g/kg	초기	최종			
11		1,1			Pd/Pt	69	41,5	63	48	62	311
12		1,6			Pd/Pt	54	51,4	57	37	59	227
13		1,2			Pd/Pt	56	54,7	57	36	54	323
14	1,4		1,1		Pd/Au	94	27,6	80	66	52	457
15	1,65		1,2		Pd/Au	97	30,3	78	64	57	399
16	1,8		1,5		Pd/Au	96	32,9	74	63	60	364
4	1,3				Pd	69,3	26,1	75	61	38	364
5	1,3			0.12	Pd/Rh	59	16,7	80	69	27	311

[0096]

표 5

4금속계 촉매											
실시예 번호	Pd 중량%	Pt 중량%	Au 중량%	Rh 중량%		H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성 %		전환 %	생산성 g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)
								초기	최종		
17	1,6	0,09	0,12	0,06	Pd/Pt/Rh/Au	84	31,9	69	60	53	360
18	1,3	0,09	0,08	0,06	Pd/Pt/Rh/Au	85,7	18,5	70	63	50	450
19	1,3	0,16	0,16	0,1	Pd/Pt/Rh/Au	73,7	28,2	67	60	50	383
4	1,3				Pd	69,3	26,1	75	61	38	364
5	1,3			0,12	Pd/Rh	59	16,7	80	69	27	311
20	1,2	0,08	0,06	0,1	Pd/Pt/Rh/Au	58,3	31,1	68	52	37	330

[0097]

표 6

선택성에 대한 소량의 Rh의 영향									
실시예 번호	Pd 중량%	Rh 중량%	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성 %		전환 %	생산성	
					Init	Fin		g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)	
21	1,2	0,9	Pd/Rh	25,5	58	71	23	50	65
22	1,59	1,88	Pd/Rh	17,3	60	48	14	52	33
23	1,4	0,76	Pd/Rh	17,9	73,8	31	11	63	39
24	1,5		Pd	64,4	38,4	78	49	47	132
25	1,4	0,12	Pd/Rh	89,3	24,4	79	68	46	196
26	1,5	0,1	Pd/Rh	90,7	22,5	81	71	48	214

[0098]

표 7

소량의 Pt 또는 Au에 비교한 소량의 Rh의 영향											
실시예 번호	Pd 중량%	Pt 중량%	Au 중량%	Rh 중량%	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성 %		전환 %	생산성	
							초기	최종		g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)	
24	1,5				Pd	64,4	78	49	47	132	
27	1,5	0,15			Pd/Pt	89,3	65	56	57	183	
25	1,4			0,12	Pd/Rh	89,3	79	68	46	196	
28	1,25		0,13		Pd/Au	72,4	72	51	51	148	
26	1,5			0,1	Pd/Rh	90,7	81	71	48	214	

표 8

소량의 Rh 단독에 비교한 3금속계 촉매											
실시예 번호	Pd		Pt		Au		Rh		H2O2		생진성 g H2O2/(g Pd x h)
	중량%	종량%	중량%	종량%	중량%	종량%	중량%	종량%	H2O	선택성%	
29	1,5	0,15					0,11	Pd/Pt/Rh	g/kg 90,9	초기 68	185
24	1,5							Pd	34,5 64,4	최종 78	69 47
30	1,4	0,15	0,13					Pd/Pt/Au	37,9	92	192
25	1,4						0,12	Pd/Rh	24,4 89,3	79 68	46 196
31	1,5	0,11	0,16					Pd/Pt/Au	27,5	80	198
32	1,5		0,1	0,1				Pd/Au/Rh	23,7	81	201
26	1,5						0,1	Pd/Rh	22,5 90,7	81 71	48 214

[0100]

표 9

실시에 번호	다량의 Pt 또는 Au에 비교한 소량의 Rh의 영향									
	Pd 중량%	Pt 중량%	Au 중량%	Rh 중량%	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성%		전환%	생산성 g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)
33	1,2	0,93			59,2	50,5	초기	최종	59	151
34	1,4	1,6			54,2	54,2	59	38	59	119
35	1,15	1,3			61,7	61,7	49	35	68	165
36	1,2		1,4		100,7	38,9	71	58	62	258
37	1,6		1		101,6	39,2	78	60	62	196
38	1,3		1,2		91,6	39,4	73	57	61	216
24	1,5				64,4	38,4	78	49	47	132
25	1,4			0,12	89,3	24,4	79	68	46	196
26	1,5			0,1	90,7	22,5	81	71	48	214

[0101]

표 10

4금속계 촉매												
실시예 번호	Pd 중량%	Pt 중량%	Au 중량%	Rh 중량%		H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O g/kg	선택성%		전 환%	생 산성	
								초기	최 종		g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)	
39	1,1	0,07	0,05	0,06	Pd/Pt/Rh/Au	85,6	36,6	71	57	54	239	
40	1,6	0,08	0,07	0,05	Pd/Pt/Rh/Au	96,3	33,4	71	62	57	184	
41	1,5	0,15		0,11	Pd/Pt/Rh	90,9	34,5	68	59	69	185	
42	1,4	0,15	0,11	0,11	Pd/Pt/Rh/Au	91,9	35,4	73	58	58	202	
24	1,5				Pd	64,4	38,4	78	49	47	132	
25	1,4			0,12	Pd/Rh	89,3	24,4	79	68	46	196	
43	1,5	0,07	0,07	0,06	Pd/Pt/Rh/Au	76,5	39,9	66	52	53	156	
26	1,5			0,1	Pd/Rh	90,7	22,5	81	71	48	214	

[0102]

표 11

실시예 번호	반복성 시험				H ₂ O	H ₂ O ₂	Pd/Rh	선택성 %		전환 %	생산성 g H ₂ O ₂ /(g Pd x h)
	Pd 중량 %	Rh 중량 %						초기	최종		
44	1,4	0,12	Pd/Rh		g/kg 24,4	g/kg 89,3	Pd/Rh	79	68	46	196
45	1,5	0,1	Pd/Rh		22,5	90,7	Pd/Rh	81	71	48	214

[0103]

[0104] 3금속계 촉매(본 발명에 따른 실시예 8, 10, 29 및 32 및 본 발명에 따르지 않은 실시예 9, 30 및 31):

[0105] Pd/Au/Rh계 촉매는 Pd/Rh 계 촉매(낮은 Rh 함량)와 유사한 성능을 나타낸다. 이어서 생산이 더 어려운 이와 같은 촉매 유형에 대해서는 관심이 없다.

[0106] Pd/Pt/Rh계 촉매는 매우 양호한 성능을 나타내지 않는다. 그들은 Pd/Pt계 촉매(Pt 로딩이 낮음)의 선택성과 동등한 선택성을 나타낸다.

[0107] Pd/Pt/Au계 촉매는 Pd/Rh계 촉매(낮은 Rh 함량)에 기반한 촉매에 대해 관찰한 것과 유사 내지 약간 더 낮은 선택성을 나타낸다. 그러나, 촉매 제조는 역시 더 복잡하고 더 비싸다.

[0108] 4금속계 촉매(실시예 17 내지 20 및 39 내지 43, 본 발명에 따름):

- [0109] Pd/Pt/Au/Rh 계 촉매는 순수한 Pd계 촉매와 동등한 또는 약간 더 양호한 선택성을 나타낸다. 이와 같은 유형의 촉매는 제조하기 어려울 것이다.
- [0110] 본원에 참조로 포함되어 있는 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있을 정도로 본 출원의 기재와 상충하는 경우, 본 출원의 기재가 우선할 것이다.