



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0138623

(43) 공개일자 2015년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 15/01 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)

C01B 15/029 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0066752

(22) 출원일자 2014년06월02일

심사청구일자 2014년06월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호(여의도동, 대우트럼프월드)

김성민

서울특별시 송파구 중대로20길 18-33, 3층
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

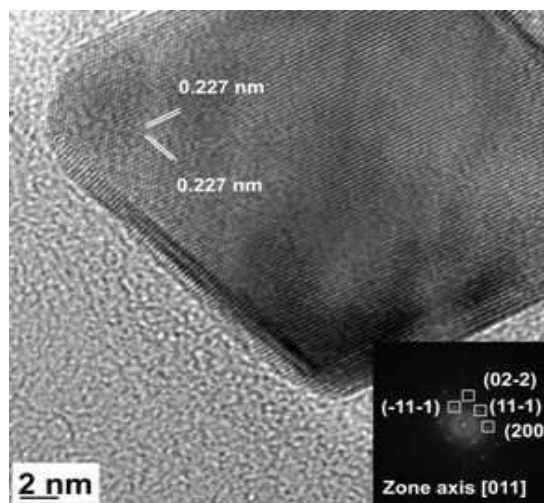
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매 및 이를 이용한 과산화수소 직접 생산방법**

(57) 요약

본 발명은 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매 및 이를 이용한 과산화수소 직접 생산방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이대원

서울특별시 강동구 양재대로 1340, 312동 507호

조은애

서울특별시 성북구 보국문로30길 15, 105동 203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013U00005

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 특화전문대학원 연계 학연협력지원사업

연구과제명 기후변화 대응 에너지·환경 기술·정책 융합분야의 고급인력 양성과 연구 수행을 위한 그
린스쿨 전문대학원 육성사업

기 여 율 1/1

주관기관 KIST

연구기간 2012.09.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

수소와 산소를 이용한 과산화수소를 직접 생산하는 방법에 있어서,

옥타헤드론 및 롬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노 입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매를 사용하는 것을 특징으로 과산화수소 직접 생산 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매는 팔라듐 나노 입자가 담지체에 담지된 것이고,

상기 팔라듐 나노 입자의 크기는 1 nm ~ 30 nm 인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산 방법.

청구항 3

제 2항에 있어,

상기 담지체는 금속 산화물계; 및 탄소계 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 금속산화물계는 실리카, 알루미늄, 타이타니아 및 지르코니아 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하며,

상기 탄소계는 탄소나노튜브, 그래핀 및 메조포러스 탄소 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매는 상기 팔라듐 나노입자를 0.1 ~ 20 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매 및 알코올 용매를 포함하는 반응기에서 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

반응기에 질소를 추가로 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 알코올 용매는 산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 생산방법.

청구항 8

과산화수소 직접 생산용 촉매에 있어서,

옥타헤드론 및 롬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자가 담지체에 담지된 것을 특징으로 하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 팔라듐 나노 입자의 크기는 1 nm ~ 30 nm 인 것을 특징으로 하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매.

청구항 10

제 8항에 있어,

상기 담지체는 금속 산화물계; 및 탄소계 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 금속산화물계는 실리카, 알루미늄, 타이타니아 및 지르코니아 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하며,

상기 탄소계는 탄소나노튜브, 그래핀 및 메조포러스 탄소 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 팔라듐 나노 입자의 함량은 팔라듐 나노입자 담지 촉매의 0.1 ~ 20 중량%인 것을 특징으로 하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 합성하는 방법으로, 구체적으로 과산화수소 직접생산을 위한 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매 및 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 과산화수소 직접 생성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소는 펄프 및 섬유의 표백제, 소독 살균제, 반도체 세정액, 수처리 공정의 산화제, 화학 반응의 친환경 산화제 (프로필렌 옥사이드 합성)로 사용되고 있다. 2009년 기준 연간 220만 톤의 과산화수소가 생산되고 있으며 프로필렌 옥사이드 수요의 증가와 함께 과산화수소의 수요 증가가 기대된다.

[0003] 현재 과산화수소는 대한민국 공개특허 1999-0027774 호 및 대한민국 공개특허 2001-0076225 호에 공지된 바와 같이, 안트라퀴논(anthraquinone) 계열 화합물을 시작으로 연속적인 산화, 수소화 공정을 거쳐 생성되는데, 이때 많은 양의 유기 용매가 사용되고 폐기물로 발생한다는 문제점이 있다.

[0004] 또한 과산화수소의 생산이 다단의 연속 공정과 생산 후 정제 및 농축 과정을 거치며 많은 에너지의 소비가 필요하다는 문제점도 있다.

[0005] 이에 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접 생산 공정이 주목 받고 있으며, 이러한 직접 생산 공정은 반응 부산물로 물이 생산되며 유기 용매의 사용이 적어 상용 공정의 대체 공정으로 많은 연구가 되어 왔다.

[0006] 또한, 직접 생산 공정은 구성이 간단해 과산화수소를 필요로 하는 곳에서 생산 공급할 수 있어 과산화수소의 보관 및 운반시 폭발의 위험성이 크게 줄일 수 있다.

[0007] 따라서 과산화수소 직접 생산을 위한 촉매 및 반응시스템에 대한 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 1999-0027774 호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 2001-0076225 호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접생산하기 위한 촉매로 팔라듐을 이용한 다양한 촉매의 개발이 이루어지고 있는데, 특히 팔라듐의 크기 및 노출되는 결정면은 과산화수소의 선택도 및 수율에 영향을 미칠 수 있다.
- [0010] 형상 제어된 나노입자는 표면에 노출된 표면적-부피 비율, 노출된 결정면의 종류 및 비율을 제어할 수 있으며, 이들의 변화는 촉매 활성에 큰 영향을 미친다.
- [0011] 하지만 과산화수소 직접생산 공정의 중요성에도 불구하고 나노 입자를 제조 과산화수소 직접 합성 반응에 촉매로 활용한 연구는 많지 않으며, 상업화 단계까지는 아직 도달하지 못한 상태이다.
- [0012] 특히 입자의 형상 제어를 통해 상이한 결정면을 노출시켜 과산화수소의 활성 및 선택도를 높이는 연구는 진행된 바 없다.
- [0013] 이에, 본 발명은 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 생산공정에 사용되는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매를 개발하여 사용하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 수소와 산소를 이용한 과산화수소를 직접 생산하는 방법에 있어서, 옥타헤드론(octahedron) 및 룬빅 도데카헤드론(Rhombic dodecahedron) 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노 입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매를 사용하는 과산화수소 직접 생산 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매는 옥타헤드론 및 룬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노 입자가 담지체에 담지된 것이고, 상기 팔라듐 나노 입자 크기는 1 nm ~ 30 nm 일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매는 상기 팔라듐 나노입자를 0.1 ~ 20 중량% 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 태양은 과산화수소 직접 생산용 촉매에 있어서, 옥타헤드론 및 룬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자가 담지체에 담지된 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명을 통해 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 촉매를 사용하여, 과산화수소 직접 생산할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 따라서, 본 발명을 통해 과산화수소 직접 생산에 있어서, 과산화수소 선택도와 수율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 실시예에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 TEM 사진이다.
도 2는 실시예에서 제조된 팔라듐 담지 촉매의 TEM 사진이다.

도 3은 비교예에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 TEM 사진이다.

도 4는 비교예에서 제조된 팔라듐 담지 촉매의 TEM 사진이다.

도 5는 제조예 및 비교제조예의 수소전환율과 과산화수소 선택도 그래프이다.

도 6은 제조예 및 비교제조예의 과산화수소 생산성 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기의 구체적 설명은 본 발명의 일실시예에 대한 설명이므로, 비록 한정적 표현이 있더라도 특허청구범위로부터 정해지는 권리범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0023] 현재 나노 입자 촉매를 이용해 과산화수소 직접 합성 반응에 적용한 연구는 많지 않으며, 상업화 단계까지는 아직 도달하지 못한 상태이다.
- [0024] 특히 입자의 형상 제어를 통해 상이한 결정면을 노출시켜 과산화수소의 활성 및 선택도를 높이는 연구는 진행되나 없다.
- [0025] 이에 본 발명자들은 옥타헤드론 및 룬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노 입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매를 사용하여 과산화수소 직접 생산 방법을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0026] 즉, 본 발명에서는 수소와 산소를 이용한 과산화수소를 직접 생산하는 방법에 있어서, 옥타헤드론 및 룬빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노 입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매를 사용하여 생산하는 방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매 및 알코올 용매를 포함하는 반응기에 반응물인 수소 및 산소를 공급하여 반응시켜 과산화수소를 직접 생산할 수 있으며, 바람직하게는 상기 반응기에 반응물로 질소를 더 공급하여 반응시켜 생산할 수 있다.
- [0028] 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명의 과산화수소 직접 생산 방법은 알코올 용매(반응매질)로 메탄올, 에탄올 또는 물을 사용하여 액상 반응으로 진행할 수 있으며, 바람직하게는 에탄올과 물의 혼합물을 사용할 수 있다. 그리고 용매는 과산화수소의 용도 따라 적합한 것을 사용할 수 있다.
- [0029] 그리고 상기 반응은 고온 고압 반응기(Autoclave)에서 진행될 수 있으며, 반응기 외벽을 둘러싼 가열 장치와 반응기 내부에 설치되어 있는 온도계 및 냉각 장치를 통해 일정한 반응 온도를 유지하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0030] 반응물인 수소 가스와 산소 가스는 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/min의 유속으로 흘려줄 수 있으며, 산소 가스는 10 ~ 40 mL/min의 유속으로 흘려주는 것이 바람직할 수 있다. 더욱 바람직하게는 수소 가스는 1.5 ~ 2.5 mL/min로, 산소 혼합 가스는 15 ~ 25 mL/min로 유지하여, 수소 : 산소 몰 비가 1 : 5 ~ 1 : 15 일 수 있다.
- [0031] 수소 가스와 산소 가스를 일정한 유속으로 흘려주면서 BPR(Back Pressure Regulator)을 사용하여 전체 반응압력을 조절하게 되며, 반응압력은 반응기에 연결되어 있는 압력계를 통하여 측정될 수 있다. 반응 압력은 1~40 기압, 바람직하게는 상압으로 유지하는 것이 바람직하며, 반응 온도는 10 ~ 30 ℃로 유지하면서 반응을 진행하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 알코올 용매에는 산을 더 포함할 수 있으며, 상기 산은 황산 (H₂SO₄), 염산 (HCl), 인산 (H₃PO₄) 및 질산 (HNO₃) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 인산 (H₃PO₄)일 수 있다.
- [0033] 상기 반응에 산의 농도는 용매 내에 0 ~ 1 M인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 0.01 ~ 0.05 M로 설정하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0034] 한편, 본 발명에서는 옥타헤드론 및/또는 룬빅 도데카헤드론 형태인 팔라듐 나노입자를 포함하는 형상제어된 팔라듐 나노 입자 담지촉매를 사용하여 과산화수소를 직접 생산함으로써, 할로젠 화합물을 사용하지 않고도 충분한

한 과산화수소 선택도를 얻을 수 있고, 후처리 문제도 해결하였다.

- [0035] 본 발명의 다른 태양은 과산화수소 직접 생산용 촉매에 있어서, 옥타헤드론 및 톱빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자가 담지체에 담지된 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매를 제공한다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 팔라듐 나노 입자 크기는 1 nm ~ 30 nm 일 수 있고, 바람직하게는 5 ~ 30nm 일 수 있다.
- [0037] 이는 상기 범위의 크기인 팔라듐 나노 입자를 사용할 경우, 과산화수소 선택도와 수율이 가장 우수하기 때문에 바람직할 수 있다.
- [0038] 그리고 상기 담지체는 금속 산화물계 및 탄소계 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 상기 금속산화물계는 실리카, 알루미늄, 타이타니아 및 지르코니아 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 탄소계는 탄소나노튜브, 그래핀 및 메조포러스 탄소 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매는 상기 팔라듐 나노입자를 0.1 ~ 20 중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.5 ~ 5중량%일 수 있다. 만약 상기 팔라듐 나노입자가 0.1 중량%미만을 포함하면, 과산화수소 수율이 낮을 수 있고, 반대로 20중량%를 초과하면, 과산화수소 선택도가 낮을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 옥타헤드론 및 톱빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자를 포함하는 촉매의 제조방법은 하기와 같을 수 있다.
- [0041] 제조된 팔라듐 나노입자를 용매에 재분산시킨 후, 담지체에 담지하여 제조할 수 있고, 상기 용매는 물 및 에탄올 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명의 옥타헤드론 및 톱빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노 입자 담지 촉매는 팔라듐 나노입자의 형상의 변화 없이 담지체 상에 포함되어 있다.
- [0043] 따라서, 본 발명에서 제공하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매의 팔라듐 나노입자는 과산화수소 생성시 동반하는 부반응을 억제해 과산화수소 선택도를 향상시켜, 생산성이 우수한 과산화수소 직접 생산이 가능하게 한다.
- [0044] 결론적으로 본 발명에서 제공하는 형상 제어된 옥타헤드론 및 톱빅 도데카헤드론 중 선택되는 어느 하나 이상의 형태인 팔라듐 나노입자를 포함하는 형상 제어된 팔라듐 나노입자 담지 촉매를 사용하는 과산화수소 직접 생산 방법은 생산성이 우수한 과산화수소 직접 생산이 가능할 수 있다.
- [0045] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로서, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [0046] **실시예 : 옥타헤드론 형태인 팔라듐 담지 촉매 제조방법**
- [0047] 아스코르빅산(Ascorbic acid) 0.680 mmol, PVP 0.189 mmol, 브롬칼륨(KBr) 5 mmol를 3차 초순수물에 녹여 16mL를 준비한 후 80℃에서 5분간 마그네틱 막대를 이용해서 교반한다. 디소듐 테트라클로로팔라테이트(Disodium tetrachloropalladate, Na_2PdCl_4) 용액(63.8 mM) 6 mL를 넣고 같은 온도에서 3시간 동안 마그네틱 막대로 교반하여 반응을 진행시킨다. 반응 후 반응용액과 아세톤을 1: 10의 비율로 혼합하여 넣고 원심분리기(3500rpm, 10분)를 통해 생성된 나노 입자를 회수한 후 3차 초순수물을 이용하여 수차례 세척과정을 진행하여 팔라듐 큐브 입자를 제조하였다.
- [0048] 그리고 큐브 입자(39.6mg)을 3차 초순수물(22mL)에 재분산시켜 시드(seed) 용액 1.8 mg/mL를 준비하였고, 포름

알데히드(Formaldehyde, 200 μ L, 37 wt% in H_2O), PVP 0.189 mmol 를 3차 초순수물에 녹여 16mL의 용액을 제조한 후, 상기 제조한 시드(seed)용액 1.2 mL를 혼합하여 30분간 교반하였다. 그리고 60℃에서 5분간 마그네틱 막대를 이용해서 교반하였다.

[0049]

그리고 디소듐 테트라클로로팔라데이트(Disodium tetrachloropalladate, Na_2PdCl_4 , 33 mM)용액 6 mL를 넣고 같은 온도에서 3시간 동안 60℃에서 마그네틱 막대로 교반하여 반응을 진행시켰다. 반응 후 아세톤을 넣고 원심분리를 통해 생성된 나노 입자를 회수한 후 3차 초순수물을 이용하여 수차례 세척과정을 진행하였다. 이렇게 준비된 팔라듐 나노입자를 3차 초순수물(4mL)에 재분산시킨 후 실리카 담체(4 g, 비표면적(specific surface area) = 291 m^2/g , 기공부피(pore volume) = 1.105 cm^3/g , 제조사; Sigma-Aldrich)에 담지한 후 진공 오븐(60℃, 24시간)에서 건조시켜서, 옥타헤드론 형태인 팔라듐 담지 촉매를 제조하였다.

[0050]

비교예

[0051]

아스코르빅산(Ascorbic acid) 0.680 mmol, PVP 0.189 mmol, 브롬칼륨(KBr) 5 mmol를 3차 초순수물에 녹여 16mL의 수용액을 제조한 후, 80℃에서 10분간 마그네틱 막대를 이용해서 교반한다. 디소듐 테트라클로로팔라데이트(Disodium tetrachloropalladate, Na_2PdCl_4) 용액(63.8 mM) 6 mL를 넣고 같은 온도에서 3시간 동안 마그네틱 막대로 교반하여 반응을 진행시킨다. 반응 후 반응용액과 아세톤을 1: 10의 비율로 혼합하여 넣고 원심분리기(3500rpm, 10분)를 통해 생성된 나노 입자를 회수한 후 3차 초순수물을 이용하여 수차례 세척과정을 진행한다. 제조된 팔라듐 나노입자를 3차 초순수물(4mL)에 재분산시킨 후 무정형의 (4 g, 비표면적(specific surface area) = 291 m^2/g , 기공부피(pore volume) = 1.105 cm^3/g , 제조사; Sigma-Aldrich)에 담지한 후 진공 오븐(60℃, 24시간)에서 건조시켜서, 9 nm 큐브형태의 팔라듐 담지 촉매를 제조하였다.

[0052]

수소와 산소로부터 과산화수소 직접생산

[0053]

제조예

[0054]

이중 자켓 반응기에 반응용매 (초순수물, 120 mL; 에탄올(ethanol) 30 mL; 및 인산(H_3PO_4) 0.03 M)와 실시예의 촉매를 200 mg을 넣고 3시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 온도는 20℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 (H_2/O_2 =1/10)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 생성된 과산화수소를 수거하였다.

[0055]

비교제조예

[0056]

실시예의 촉매를 사용하지 않고, 비교예의 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예와 동일하게 과산화수소를 수거하였다.

[0057]

실험예 1

[0058]

투과 전자현미경을 통하여 실시예 및 비교예를 관찰하였다.

[0059]

결과적으로, 도 1 및 2는 실시예에서 제조된 옥타헤드론형태의 팔라듐 담지 촉매를, 도 3 및 4에서는 비교예에서 제조된 팔라듐 담지 촉매를 확인할 수 있다.

[0060]

구체적으로 설명하면, 먼저 도 1에서는 생성된 나노입자가 옥타헤드론 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있고, 입자의 평균 크기는 23 nm를 갖는다. 또한 옥타헤드론 입자의 면간 거리 (0.227 nm)와 FFT 패턴을 통해 옥타헤드론은 fcc 팔라듐 {111}면으로 둘러 쌓여 있음을 확인할 수 있다.

[0061]

도 2에서는 생성된 팔라듐 옥타헤드론 나노 입자가 크기 및 형상의 변화 없이 실리카위에 담지된 걸 확인할 수 있다.

[0062]

그리고 도 3에서는 균일한 크기 (9 nm)를 갖는 큐브형태의 팔라듐 나노입자가 생성됨을 확인할 수 있고, 또한 면간 거리 (0.195 nm)와 FFT 패턴을 통해 큐브가 fcc 팔라듐 {100}면으로 둘러 쌓여있음을 확인할 수 있으며, 도 4를 통해서는 생성된 큐브형태의 팔라듐 나노 입자가 크기 및 형상의 변화 없이 실리카위에 잘 분산되어 있

음을 확인할 수 있다.

실험예 2

(1)제조예에서 수거한 과산화수소의 농도를 요오드 적정법을 이용해서 [수학식 1]로 측정하여, 하기 과산화수소 선택도 및 생산성(Productivity)계산에 사용하였다.

(2)제조예에서 반응 전과 후의 수소의 기체의 변화량을 기체크로마토그래피를 이용하여 측정하고, 하기 [수학식 2]를 이용해 수소의 전환율을 계산하여, 도 5 에 나타내었다.

(3)제조예의 과산화수소의 선택도는 하기 [수학식 3]으로 계산하여, 도 5 에 나타내었다.

(4)제조예의 과산화수소의 생산성을 하기 [수학식 4]로 계산하여, 도 6에 나타내었다.

[수학식 1]

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

[수학식 2]

$$H_2\ conversion(\%) = \frac{total\ moles\ of\ H_2\ reacted}{total\ moles\ of\ H_2\ fed} \times 100$$

[수학식 3]

$$H_2O_2\ selectivity(\%) = \frac{moles\ of\ H_2O_2\ synthesized}{total\ moles\ of\ H\ reacted} \times 100$$

[수학식 4]

$$Productivity = \frac{H_2O_2\ synthesized}{weight\ of\ Pd \times reaction\ time}$$

도 5 및 6에서 실시예 및 비교예를 사용하여 수소와 산소로부터 생산된 과산화수소의 결과를 알 수 있다.

구체적으로 도 5에서 알 수 있듯이, 수소 전환율은 약 10%로 제조예 및 비교제조예가 비슷한 값을 가지나, 과산화수소 선택도는 실시예의 촉매(Pd octahedron/SiO₂, 41%)를 사용한 제조예가 비교예의 촉매(Pd cube/SiO₂, 30%)를 사용한 비교제조예보다 11% 높은 값을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

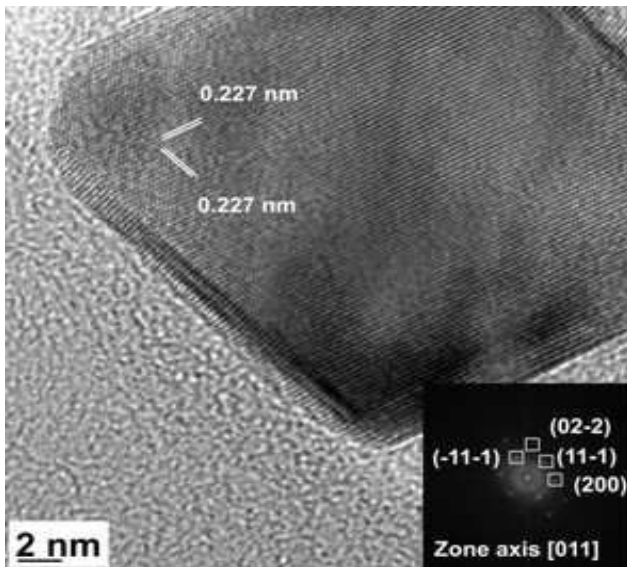
그리고 도 6은 실시예 및 비교예의 촉매 성능에 따른 생산성(productivity)을 비교한 결과를 나타내며, 실시예의 촉매(Pd octahedron/SiO₂, 106 mmol of H₂O₂ · g⁻¹Pd · h⁻¹)를 사용한 제조예가 비교예의 촉매(Pd cube/SiO₂, 86 mmol of H₂O₂ · g⁻¹Pd · h⁻¹)를 사용한 비교제조예보다 높은 생산성(productivity)을 보인다.

따라서, 실시예의 촉매가 과산화수소 직접 생산에 과산화수소의 선택도와 생산성(productivity)측면에서 우수하다.

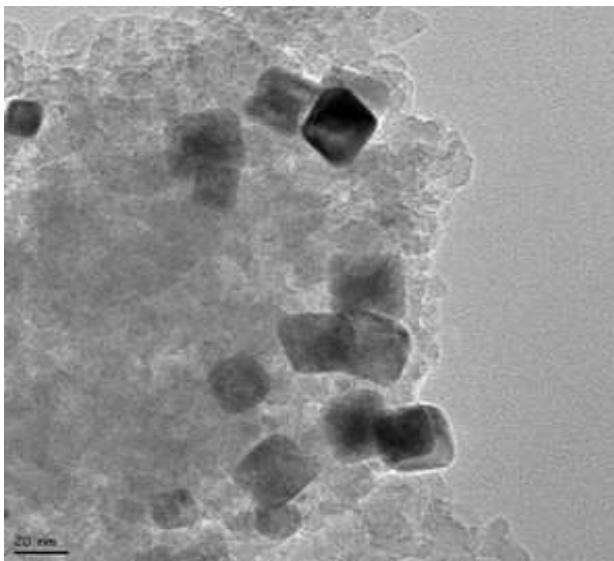
즉, 팔라듐 옥타헤드론 입자를 둘러싸고 있는 팔라듐{111} 결정면이 팔라듐 큐브 입자를 둘러싸고 있는 팔라듐{100} 결정면보다 수소와 산소로부터 과산화수소를 과산화수소 합성하는데 적합한 팔라듐의 결정면이라고 볼 수 있다.

도면

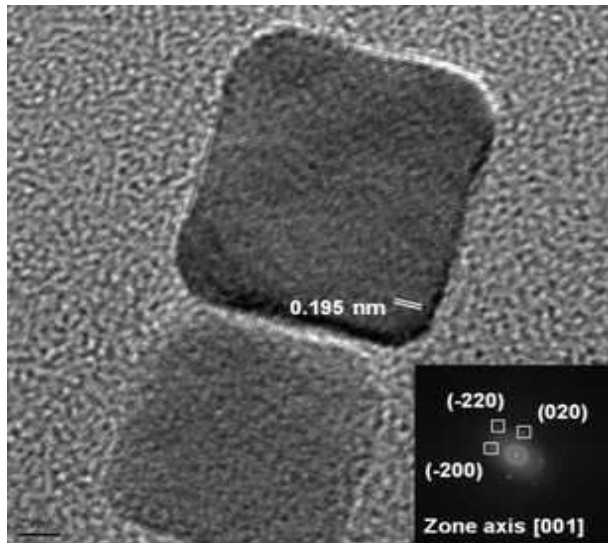
도면1



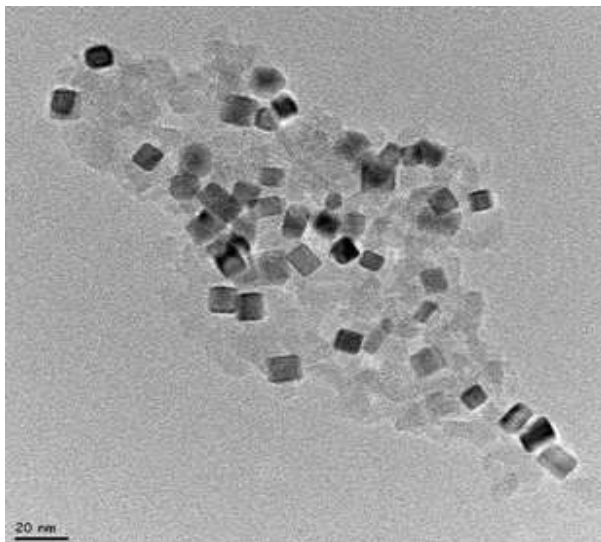
도면2



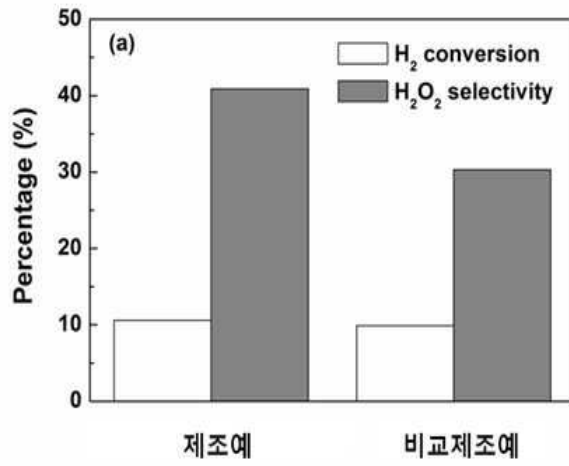
도면3



도면4



도면5



도면6

