



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월19일
 (11) 등록번호 10-2002098
 (24) 등록일자 2019년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/08 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 41/10* (2017.01)
B01J 41/12 (2017.01) *C09J 201/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 31/08 (2013.01)
B01D 53/86 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0140124
 (22) 출원일자 2017년10월26일
 심사청구일자 2017년10월26일

(65) 공개번호 10-2019-0046384
 (43) 공개일자 2019년05월07일

(56) 선행기술조사문헌
 J. Braz. Chem. Soc., Vol.21, No.1, pp.33~36
 (2009.10.09.)
 Tetrahedron Letters, Vol.55, pp.56~58
 (2013.10.28.)
 45th International Petroleum Conference
 (2011.06.14.)
 KR1019960008615 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자
한요한
 대전광역시 유성구 어은로57 한빛A 110-506
신현관
 대전광역시 유성구 유성대로 719번길 41, 1층 1동
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

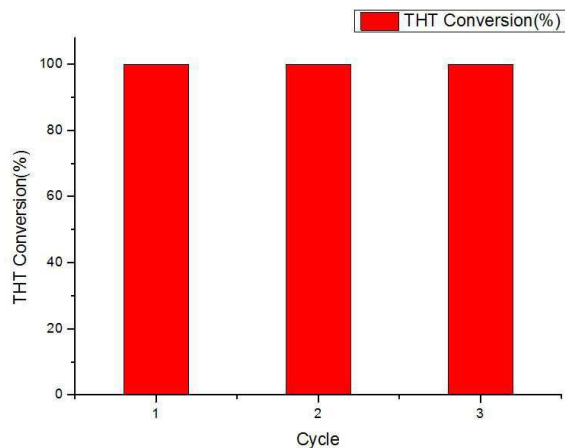
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **트리브로마이드 및 나이트레이트가 고체상에 결합된 산화촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 일 측면에서 트리브로마이드 및 나이트레이트가 고체상에 결합된 산화촉매가 제공되며, 상기 산화촉매는 저온 및 상온에서 유해화합물을 산화시켜 정화하는 효과가 우수하다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 41/10 (2013.01)
B01J 41/12 (2013.01)
C09J 201/00 (2013.01)

황동원

대전광역시 유성구 배울2로 61 1013동 1304호

황영규

대전광역시 유성구 가정로 43(신성동, 삼성한울아파트) 110-1406

- (72) 발명자

변아름

광주광역시 북구 동림동 삼익아파트 101동 1705호

이미정

부산광역시 북구 의성로95번길 119, 3동 406호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI1701-02
 부처명 기획예산처
 연구관리전문기관 한국화학연구원
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 (Sub) 그린탄소원 활용 기초화학 원료 제조 기술 개발
 기여율 70/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK1601-C00
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국화학연구원
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 그린탄소원 활용 기초화학 원료 제조 기술 개발
 기여율 30/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

Br₃⁻ 및 NO₃⁻가, 음이온 교환 가능한 고체상에 결합된 산화촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음이온 교환 가능한 고체상은 음이온 교환성 수지(Anion-exchange resin), 음이온 교환성 활성 탄소, 음이온 교환성 제올라이트, 음이온 교환성 알루미늄, 음이온 교환성 실리카 및 음이온 교환성 섬유로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음이온 교환 가능한 고체상은 친수성 접착제로 전처리된 후, 알킬아민그룹이 표면에 개질되어 음이온 교환성이 부여된 것을 특징으로 하는 산화촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,

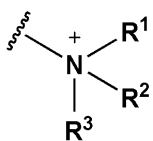
상기 친수성 접착제는 폴리페놀, 폴리에틸렌이민, 폴리도파민, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴레이트 및 폴리비닐알콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화촉매.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 음이온 교환 가능한 고체상의 표면에 개질되는 알킬아민그룹은 하기 화학식 1로 표시되는 작용기인 것을 특징으로 하는 산화촉매:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R^1 , R^2 및 R^3 는 독립적으로 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다).

청구항 7

제1항에 있어서,

산화촉매는 Br_3^- 및 NO_3^- 를 몰비(mole ratio) 기준으로 1 : 0.5-10.0 포함하는 것을 특징으로 하는 산화촉매.

청구항 8

유기질산염 또는 금속질산염과 고체상을 교반하여, 상기 고체상에 NO_3^- 를 결합시키는 단계; 및

상기 단계에서 NO_3^- 가 결합된 고체상과 트리브로마이드 소스(source)를 교반하여, Br_3^- 를 결합시키는 단계를 포함하는, Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속질산염은 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 질산염인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 트리브로마이드 소스(source)는 테트라부틸암모늄 트리브로마이드, 테트라메틸암모늄 트리브로마이드, 테트라에틸암모늄 트리브로마이드, 테트라프로필암모늄 트리브로마이드, 세틸트리메틸암모늄 트리브로마이드, 벤질트리메틸암모늄 트리브로마이드, 페닐트리메틸암모늄 트리브로마이드 및 벤질트리메틸암모늄 트리브로마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

유해화합물이 누출된 액상에 제1항의 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법.

청구항 12

유해화합물이 누출된 공기에 제1항의 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 트리브로마이드 및 나이트레이트가 고체상에 결합된 산화촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업 현장과 자동차에서 배출되는 유해 독성 유기화합물의 배출허용기준이 강화되면서 저비용 고효율 정화기술

개발의 필요성이 대두되고 있다. 현재까지 알려진 독성 유기화합물의 정화 기술로는 직접연소법, 흡착처리법, 촉매산화법 등이 있다. 직접연소법은 고농도의 독성 유기화합물 제거에 효과적인 반면, 외부로부터 지속적인 열원 공급이 요구되고 고온 소각으로 2차 오염원이 발생하는 문제점이 있다. 흡착처리법은 독성 가스를 활성탄이나 제올라이트와 같은 고형 흡착제와 접촉시켜 흡착제의 표면에 오염원을 채취, 포집, 체류시키는 방법으로 저에너지 저비용의 장점이 있는 반면, 흡착제의 흡착용량에 제한을 받으며 재사용이 용이하지 않은 단점이 있다. 이에 반하여 촉매를 사용하는 촉매산화법은 유해성분을 분해하여 영구히 제거하며, 촉매의 재사용이 가능한 장점을 갖는다. 이러한 촉매산화법은 주로 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh)과 같은 귀금속 촉매가 사용되는 것으로 알려져 있으며 귀금속 촉매계는 안정성이 높고 반응 활성이 뛰어나다는 장점이 있으나 촉매에 사용되는 귀금속의 가격이 높아 경제성 측면에서 불리한 단점이 있다. 이에 촉매산화법의 경제성 재고하면서, 고효율인 신규 산화촉매 개발의 필요성이 요구되었다.

[0005] 특허문헌 1(한국특허 제10-1369021호)에는 다공성 비닐계 고분자 담체에 팔라듐 이온(Pd^{2+}), 백금 이온(Pt^{2+}) 및 구리 이온(Cu^{2+})이 일정 몰비로 담지된 저온산화촉매를 이용하여 20℃ 내지 80℃ 온도 조건에서 산화반응을 수행하였다. 상기 촉매는 배기가스 중의 일산화탄소(CO), 이산화황(SO_2), 아세트알데히드(CH_3COH), 포름알데히드(HCHO), 암모니아(NH_3) 등의 다양한 유해 성분을 동시에 제거하는 것으로 기재되어 있다. 상기 촉매는 수분에 대한 활성 유지가 비교적 우수하며 촉매 재생이 90℃ 내지 100℃ 온도 조건에서 수증기접촉으로 가능하다는 장점이 있지만, 고가의 귀금속 0.1 내지 10 중량%가 사용되는 단점이 있다.

[0007] 특허문헌 2(미국공개특허 제2003/0072811 A1호)와 특허문헌 3(미국공개특허 제2004/0185116 A1호)에는 40℃ 이하의 저온에서 산화 반응하여 특정 유독성 가스를 제거하는 비귀금속-귀금속 복합 저온산화촉매계가 개발된 바 있다. 유독가스인 테트라하이드로티오펜(Tetrahydrothiophene, THT), 2-클로로에틸에틸설파이드(2-chloroethyl ethyl sulfide, CEES), 아세트알데히드(CH_3COH)를 제거하는 저온산화촉매로서 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate)와 전이금속(세륨, 은, 금, 백금) 복합촉매를 사용하였다. 다만, 이러한 폴리옥소메탈레이트 촉매의 경우 복잡한 구조의 합성단계를 가지며, 반응물질 또는 수분에 의해 쉽게 비활성화되어 촉매 수명이 단축되는 단점을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 경제적이며, 우수한 저온 산화반응 특성을 갖는 비금속 불균일계 트리브로마이드-나이트레이트촉매를 개발하고, 이를 적용하여 유해화합물의 산화분해 반응에 대한 특성을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국특허 제10-1369021호
- (특허문헌 0002) 미국공개특허 제2003/0072811 A1호
- (특허문헌 0003) 미국공개특허 제2004/0185116 A1호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 유기질산염 또는 금속질산염과 고체상을 교반하여, 상기 고체상에 NO_3^- 를 결합시키는 단계; 및
- [0015] 상기 단계에서 NO_3^- 가 결합된 고체상과 트리브로마이드 소스(source)를 교반하여, Br_3^- 를 결합시키는 단계를 포함하는, 상기 Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은 유해화합물이 누출된 액상에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 유해화합물이 누출된 공기에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0022] 본 발명의 일 측면에서 Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매가 제공된다.

[0024] 또한, 본 발명의 다른 측면에서, 유기질산염 또는 금속질산염과 고체상을 교반하여, 상기 고체상에 NO_3^- 를 결합시키는 단계; 및

[0025] 상기 단계에서 NO_3^- 가 결합된 고체상과 트리브로마이드 소스(source)를 교반하여, Br_3^- 를 결합시키는 단계를 포함하는, 상기 Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매의 제조방법이 제공된다.

[0027] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서, 유해화합물이 누출된 액상에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법이 제공된다.

[0029] 또한, 본 발명의 다른 측면에서, 유해화합물이 누출된 공기에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법이 제공된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 산화촉매는 Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 고체상에 복합적으로 결합한 산화촉매로, 저온 및 상온에서 우수한 산화반응을 보이며, 특히 Br_3^- 와 NO_3^- 이온을 다양한 활성성분과 조합하거나 유기 또는 무기 이온교환성 담체에 흡착시켜 단위 중량당 촉매 활성을 최대화하고 장기 반응안정성을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1(IER-BN01)의 촉매 재사용 가능성 확인한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

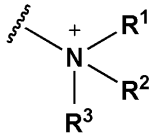
[0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0036] 본 발명의 일 측면에서, Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매가 제공된다. 여기서, 상기 고체상은 음이온 교환 가능한 고체상이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

[0037] 일례로, 상기 음이온 교환 가능한 고체상으로는 음이온 교환이 가능한 다양한 고분자 물질(예를 들어, 수지), 활성탄소, 제올라이트, 다공성알루미나와 다공성 실리카 및 섬유를 알킬아민그룹으로 처리하여 음이온교환 반응이 가능하도록 표면처리를 한 고체물질 등일 수 있다. 또한, 알킬아민그룹으로 처리시, 음이온교환 그룹의 농도와 결합안정성을 증가하기 위하여 상기 고체상 물질을 친수성 접착제로 전처리하며, 친수성 접착제로는 폴리페놀, 폴리에틸렌이민, 폴리도파민, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴레이트 및 폴리비닐알콜과 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0038] 다른 측면에서, 상기 음이온 교환수지, 활성탄소, 제올라이트, 다공성알루미나와 다공성 실리카 및 섬유는 표면이 트리알킬아민으로 개질된 것을 사용할 수 있다. 이때, 상기 트리알킬아민 작용기는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0039] [화학식 1]



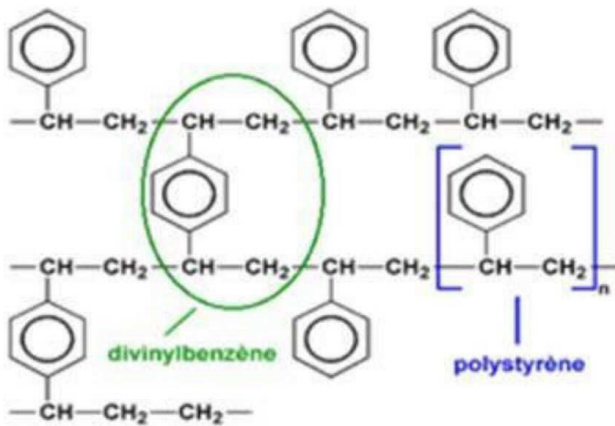
[0040]

[0041] (상기 화학식 1에서,

[0042] R^1 , R^2 및 R^3 는 독립적으로 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다).

[0044] 일 실시예에 있어서, 상기 고체상으로 TRILITE AMP16을 사용하였으며, 상기 TRILITE AMP16의 모체(Matrix)는 폴리스티렌(Polystyrene)과 디비닐벤젠(Divinylbenzene, DVB)의 공중합체이고, 폴리스티렌(Polystyrene)과 디비닐벤젠(Divinylbenzene, DVB)의 공중합체 구조를 하나의 예시로서 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

[0045] [폴리스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체]



[0046]

[0048] 나아가, 상기 산화촉매는 Br_3^- 및 NO_3^- 를 몰비(mole ratio) 기준으로 1 : 0.5-10.0 포함하는 산화촉매일 수 있다.

[0049] Br_3^- 1몰을 기준으로 한 NO_3^- 의 상대적인 몰비가 0.5 미만일 경우 NO_3^- 양이 충분하지 못하여 산화반응의 활성이 낮아지는 문제가 있고, 10.0을 초과하는 경우에도 Br_3^- 양이 충분하지 못하여 산화반응의 활성이 낮아지는 문제가 있다.

[0051] 또한, 상기 산화촉매는 유해화합물을 정화하는 작용이 1 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 10 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 15 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 20 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 25 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 30 내지 60°C에서 작용할 수 있고, 1 내지 50°C에서 작용할 수 있고, 1 내지 45°C에서 작용할 수 있고, 1 내지 40°C에서 작용할 수 있고, 1 내지 35°C에서 작용할 수 있고, 10 내지 40°C에서 작용할 수 있고, 15 내지 35°C에서 작용할 수 있다.

[0053] 나아가, 본 발명의 일 측면에서 유기질산염 또는 금속질산염과 고체상을 교반하여, 상기 고체상에 NO_3^- 를 결합시키는 단계; 및

[0054] 상기 단계에서 NO_3^- 가 결합된 고체상과 트리브로마이드 소스(source)를 교반하여, Br_3^- 를 결합시키는 단계를 포함하는, 상기 Br_3^- 및 NO_3^- 가 고체상에 결합된 산화촉매의 제조방법이 제공된다.

[0056] 여기서, 상기 유기질산염 또는 금속질산염과 고체상을 교반하여, 상기 고체상에 NO_3^- 를 결합시키는 단계에서, 상기 유기질산염은 알킬암모늄질산염일 수 있고, 이때 알킬암모늄이란 암모늄의 N에 결합된 1개 내지 4개의 H가, C_{1-10} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬로 치환된 화합물을 의미한다. 또한, 상기 금속질산염은 알칼리금속, 알칼리토금속,

전이금속 및 전이후금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이 배워진 금속질산염을 의미한다.

[0058] 또한, 상기 NO_3^- 가 결합된 고체상과 트리브로마이드 소스(source)를 교반하여, Br_3^- 를 결합시키는 단계에서, 상기 트리브로마이드 소스(source)는 테트라부틸암모늄 트리브로마이드, 테트라메틸암모늄 트리브로마이드, 테트라에틸암모늄 트리브로마이드, 테트라프로필암모늄 트리브로마이드, 세틸트리메틸암모늄 트리브로마이드, 벤질트리에틸암모늄 트리브로마이드, 페닐트리메틸암모늄 트리브로마이드 및 벤질트리메틸암모늄 트리브로마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0060] 나아가, 본 발명의 일 측면에서 유해화합물이 누출된 액상에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법이 제공된다. 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서 유해화합물(또는, 유해가스)이 누출된 공간에 상기 산화촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 유해화합물의 정화방법이 제공된다. 여기서, 상기 산화촉매는 유해화합물(즉, 유해물질)을 산화시키는 과정을 통해 정화 효과가 발생한다.

[0062] 또한, 상기 산화촉매는 환경, 보호의류, 보건의료산업에서 보호소재, 유해물질 분해, 공기 및 폐수의 정화시설, 실내 환경 건축자재 등의 분야에서 다양하게 사용될 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0065] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0067] <실시예 1> Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 불균일계 촉매의 제조 (IER-BN01)

[0068] 100mL 플라스크 반응기에 소듐나이트레이트(NaNO_3) 0.175M 수용액 20 ml과 음이온교환수지인 TRILITE AMP16(삼양사, 음이온교환성 3.2meq/g, dry) 2.0g을 투입한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이온교환수지를 분리하고 증류수 20 ml로 3회 세척하였다. 세척한 이온교환수지를 100mL 플라스크 반응기에 옮긴 후, 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB) 3.5mmol(1.013g), 아세토나이트릴(ACN) 30mL를 충전한 후 1시간 동안 교반하였다. 이온교환수지를 분리하고 아세토나이트릴 20 ml로 3회 세척한 후 100℃의 오븐에서 3시간 동안 건조하여 제조하였다.

[0069] 이렇게 제조된 Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 이온교환수지 촉매는 IER-BN01으로 명명하였다. IER-BN01 촉매의 Br_3^- 와 NO_3^- 이온함량을 에너지분산형 엑스레이분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)으로 정량분석한 결과, Br_3^- 은 18.05중량% (0.75mmol/g), NO_3^- 은 10.58중량% (1.71mmol/g) 임을 확인하였다.

[0071] 이때, 상기 TRILITE AMP16의 모체(Matrix)는 폴리스티렌(Polystyrene)과 디비닐벤젠(Divinylbenzene, DVB)의 공중합체이고, 교환기(Functional group)는 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (Trimethylammonium)이다.

[0073] <실시예 2> Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 불균일계 촉매의 제조 (IER-BN02)

[0074] 100mL 플라스크 반응기에 소듐나이트레이트(NaNO_3) 0.175M 수용액 28 ml과 음이온교환수지인 TRILITE AMP16(음이온교환성 3.2meq/g, dry) 2.0g을 투입한 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어 이온교환수지를 분리하고 증류수 20 ml로 3회 세척하였다. 세척한 이온교환수지를 100mL 플라스크 반응기에 옮긴 후, 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB) 2.1mmol(0.608g), 아세토나이트릴(ACN) 30mL를 충전한 후 1시간 동안 교반하였다. 이어서 이온교환수지를 분리하고 아세토나이트릴 20 ml로 3회 세척한 후 100℃의 오븐에서 3 시간 동안 건조하여 제조하였다.

[0075] 이렇게 제조된 Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 이온교환수지 촉매는 IER-BN02으로 명명하였다. IER-BN02 촉매의 Br_3^- 와 NO_3^- 이온함량을 에너지분산형 엑스레이분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)으로 정량분석한 결과 Br_3^- 은 12.76중량% (0.53mmol/g), NO_3^- 은 5.92중량% (0.95mmol/g) 임을 확인하였다.

- [0077] <실시예 3> Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 불균일계 촉매의 제조 (AC-BN01)
- [0078] 100mL 플라스크 반응기에 활성탄소(Norit SA SUPER) 5g과 에틸알콜 20ml를 가하여 상온에서 30분간 교반하였다. 11mM 도파민(Dopamine, Sigma Aldrich)과 50mM 트리스 버퍼(tris(hydroxymethyl)aminomethane 버퍼, Sigma Aldrich)수용액 20ml를 가하고, 5.3mM 황산구리(CuSO_4 , Sigma Aldrich)와 26mM 과산화수소(H_2O_2 , Sigma Aldrich) 수용액 20ml를 가하여 상온에서 1시간 교반하였다. 교반 후에 여과하고, 100℃에서 6시간 건조하여 폴리도파민이 결합된 이온 집착성 활성탄소를 제조하였다.
- [0079] 100mL 플라스크 반응기에 소듐나이트레이트(NaNO_3) 0.175M 수용액 20 ml과 위에서 제조한 이온집착성 활성탄소 2.0g을 투입한 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어 활성탄소를 분리하고 증류수 20 ml로 3회 세척하였다. 세척한 활성탄소를 100mL 플라스크 반응기에 옮긴 후, 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB) 3.5mmol(1.013g), 아세토나이트릴(ACN) 30mL를 충전 한 후 1시간 동안 교반하였다. 이어서 활성탄소를 분리하고 아세토나이트릴 20 ml로 3회 세척한 후 100℃의 오븐에서 3시간 동안 건조하여 제조하였다.
- [0080] 이렇게 제조된 Br_3^- 와 NO_3^- 이온이 치환된 활성탄소 촉매는 AC-BN01으로 명명하였다. AC-BN01 촉매의 Br_3^- 와 NO_3^- 이온함량을 에너지분산형 엑스레이분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)으로 정량분석한 결과 Br_3^- 은 12.76중량% (0.18mmol/g), NO_3^- 은 8.50중량% (0.97mmol/g) 이었다.
- [0082] <비교예 1> 암모늄 세륨(IV) 나이트레이트의 준비
- [0083] Ammonium Cerium(IV) Nitrate(제조사: Sigma-Aldrich)를 구매하여 준비하였다. (US 6,723,349 B1(Table 4, entry catalyst 6) 참조)
- [0085] <비교예 2> 염화 백금산(IV) 육수화물의 준비
- [0086] Chloroplatinic acid(IV) hexahydrate(제조사:Sigma-Aldrich)를 구매하여 준비하였다. (US 6,723,349 B1(Table 4, entry catalyst 12) 참조)
- [0088] <비교예 3> Resin의 준비(IER)
- [0089] Br_3^- 와 NO_3^- 결합 담체로 사용한 Resin과 동일한 물질로, Samyang 사의 TRILITE AMP16이며, 100℃ 진공 오븐에서 3시간 동안 건조하여 사용하였다. 건조한 Resin은 IER로 명명하였다.
- [0091] <비교예 4> Br_3^- 이온이 치환된 이온 교환 수지의 준비 (IER-B01)
- [0092] 플라스크 반응기에 아세토나이트릴을 용매로 한 테트라부틸암모늄트리브로마이드 0.175M 용액 20mL과 이온교환수지인 TRILITE AMP16 2.0g을 충전한 후 1시간 동안 교반하였다. 이어 이온교환수지를 분리하고 아세토나이트릴 20 ml로 3회 세척한 후 100℃ 진공 오븐에서 3시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조된 Br_3^- 이온이 치환된 이온 교환 수지 촉매는 IER-B01로 명명하였다. IER-B01 촉매의 Br_3^- 이온함량을 에너지분산형 엑스레이분광분석법으로 정량분석한 결과 Br_3^- 는 18.05중량% (0.75mmol/g) 임을 확인하였다.
- [0094] <비교예 5> NO_3^- 이온이 치환된 이온 교환 수지의 준비 (IER-N01)
- [0095] 플라스크 반응기에 NaNO_3 0.175M 수용액 20mL과 이온교환수지인 TRILITE AMP16 2.0g을 충전 한 후 1시간 동안 교반하였다. 이어 이온교환수지를 분리하고 증류수 20 ml로 3회 세척한 후 100℃ 진공 오븐에서 3시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조된 NO_3^- 이온이 치환된 이온 교환 수지 촉매는 IER-N01으로 명명하였다. IER-N01 촉매의 Br_3^- 와 NO_3^- 이온함량을 에너지분산형 엑스레이분광분석법으로 정량분석한 결과 NO_3^- 는 10.58중량% (1.71mmol/g) 이었다.
- [0097] <실험예 1> 촉매 활성화도 평가

[0098] 상기 실시예 1 및 비교예 2 내지 5에서 준비된 저온산화용 촉매의 활성도를 측정하였다.

[0099] 보다 구체적으로, 10mL 반응기에 반응기질(1mmol 내지 2.2mmol), 1,3-디클로로벤젠(1mmol), 아세토나이트릴 (ACN) 4mL을 정량하여 옮긴 후 충분히 교반하였다(b). 이어서 촉매물질을 (b)에 충전 후, 20℃ 내지 30℃ 에서 3시간 동안 교반하였다. 3시간 반응 후, 반응 혼합액을 필터한 뒤, 기체크로마토그래피 방법으로 분석하였다. 그 결과를 하기 수학적 식 1로 계산하여 표 1에 나타내었다.

[0100] [수학적 식 1]

[0101]
$$\text{반응기질 전환율}(\%) = \frac{(\text{전환된 반응기질 mol}) \times 100}{\text{초기 반응기질 mol}}$$

표 1

[0103]

촉매	반응기질	반응기질 (mmol)	촉매성분 사용량	반응온도 (℃)	전환율 (%)
실시예 1 (IER-BN01)	THT	1	Br ₃ ⁻ 0.10mmol, NO ₃ ⁻ 0.23mmol	20	68
실시예 1 (IER-BN01)	THT	1	Br ₃ ⁻ 0.05mmol, NO ₃ ⁻ 0.12mmol	25	100
실시예 2 (IER-BN02)	THT	1	Br ₃ ⁻ 0.04mmol, NO ₃ ⁻ 0.07mmol	25	99
실시예 3 (AC-BN01)	THT	1	Br ₃ ⁻ 0.03mmol, NO ₃ ⁻ 0.11mmol	25	100
비교예 1 (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	THT	1	Ce ⁺⁴ 0.15mmol	25	79
비교예 2 (H ₂ PtCl ₆)	THT	1	Pt ⁺⁴ 0.15mmol	25	37
비교예 3 (IER)	THT	1	0 (IER 100mg)	25	0
비교예 4 (IER-B01)	THT	1	Br ₃ ⁻ 0.09mmol	25	0
비교예 5 (IER-N01)	THT	1	NO ₃ ⁻ 0.49mmol	25	0
실시예 1 (IER-BN01)	DMS	2.2	Br ₃ ⁻ 0.05mmol, NO ₃ ⁻ 0.12mmol	25	100
실시예 1 (IER-BN01)	TEA	2.2	Br ₃ ⁻ 0.05mmol, NO ₃ ⁻ 0.12mmol	25	92
실시예 1 (IER-BN01)	IVA	1	Br ₃ ⁻ 0.05mmol, NO ₃ ⁻ 0.12mmol	25	87

[0104] (상기 표 1에서,

[0105] THT는 테트라하이드로티오펜(Tetrahydrothiophene), DMS는 디메틸설파이드(Dimethylsulfide), TEA는 트리에틸아민(Triethylamine), IVA는 i-발레알데히드(i-Valeraldehyde) 이다).

[0107] 상기 표 1에 나타난 바와 같이,

[0108] 비교예 1, 2와 실시예 1(IER-BN01)의 저온산화 활성을 비교하였을 때, 동일한 온도 조건에서 실시예 1의 테트라

하이드로티오펜의 전환율이 상대적으로 현저히 우수함을 확인하였다.

[0110] 반면, 이온 교환 수지를 단독으로 사용한 경우(비교예 3), Br₃⁻이온이 치환된 이온 교환 수지(비교예 4), NO₃⁻이온이 치환된 이온 교환 수지(비교예 5)를 사용한 경우, 테트라하이드로티오펜의 전환이 전혀 이루어지지 않음을 확인하였다.

[0112] 또한, 실시예 1(IER-BN01)의 경우 테트라하이드라티오펜 외에 디메틸설파이드, 트리에틸아민, 아이소발레알데히드의 저온산화분해 활성을 갖는 것을 확인하였다.

[0114] <실험예 2> Br₃⁻와 NO₃⁻ 이온 함량비에 따른 저온산화반응 활성 비교

[0115] 10mL 반응기에 테트라하이드로티오펜(39.4mg, 0.45mmol), 1,3-디클로로벤젠(33.8mg, 0.23mmol), 아세토나이트릴(ACN) 4mL을 정량하여 옮긴 후 충분히 교반하였다(a). 이어서, 소듐나이트레이트(NaNO₃), 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB)를 정량하여 상기 (a)에 옮긴 후 25℃에서 4시간동안 교반하였다.

[0116] 4시간 반응 후, 반응 혼합액을 필터하고 기체크로마토그래피 방법으로 분석하였다. 그 결과를 하기 수학적 2로 계산하여 표 2에 나타내었다.

[0117] [수학적 2]

[0118] 테트라하이드로티오펜 전환율(%) = $\frac{(\text{전환된 테트라하이드로티오펜 mol}) \times 100}{\text{초기 테트라하이드로티오펜 mol}}$

표 2

[0120]

실험 No.	TBATB (mmol)	NaNO ₃ (mmol)	TBATB:NaNO ₃ (mol ratio)	THT 전환율(%)
1	0	0	0:0	0
2	0.02	0	1:0	5
3	0	0.02	0:1	0
4	0.02	0.02	1:1	56
5	0.04	0.23	1:0.5	52
6	0.02	0.04	1:2	63
7	0.02	0.10	1:5	78
8	0.02	0.20	1:10	55
9	0.02	0.30	1:15	26
10	0.20	0.02	1:0.1	21

[0121] (상기 표 2에서,

[0122] BATB는 테트라부틸암모늄트리브로마이드이고, THT는 테트라하이드로티오펜(Tetrahydrothiophene) 이다).

[0124] 상기 표 2에 나타난 바와 같이,

[0125] 용매만을 사용한 경우, 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB)만을 사용한 경우 및 소듐나이트레이트(NaNO₃)만을 사용한 경우와 비교하여, 테트라부틸암모늄트리브로마이드(TBATB)와 소듐나이트레이트(NaNO₃)를 복합적으로 사용한 경우에 현저하게 높은 테트라하이드로티오펜 전환율이 나타났다.

[0127] 상기 표 2의 실험 No. 4 내지 10을 비교하였을 때, Br₃⁻와 NO₃⁻가 적절한 비율로 존재하는 경우 저온산화반응의 활성이 더욱 효과적으로 나타나는 것을 확인하였다.

[0129] <실험예 3> 실시예 1(IER-BN01)의 촉매 재사용 가능성 확인

[0130] 10mL 반응기에 테트라하이드로티오펜(1mmol, 0.88g), 아세토나이트릴 3mL, 표준물질인 나프탈렌(1mmol, 0.128g)을 정량하여 옮긴 후 충분히 교반하였다(b). 이어서, 실시예1(IER-BN01) 0.07g을 정량하여 상기 (b)에 옮긴 후 25℃에서 3 시간동안 교반하였다.

[0131] 반응 종결 후, 반응 혼합액에서 촉매(IER-BN01)를 분리하고 아세토나이트릴 5mL로 3회 세척한다. 이어서 70℃

진공 오븐에서 2시간 건조시킨 후, 재반응을 수행하였다. 재반응을 3회 수행한 결과 테트라하이드로티오펜의 전환율은 100%를 유지하는 것으로 확인하였다. (도 1 참조)

도면

도면1

