

사업화탄소의 수소화반응 촉매의 선택성 및 안정성

최현철(학), 김상엽(학), 양오봉(정)*, 이재성(종), 이경희(종), 김영걸(종)
포항공과대학교 / *산업과학기술연구소

Selectivity and Durability of Carbon Tetrachloride Hydrogenation Catalysts

H.C. Choi, S.Y. Kim, O. B. Yang*, J. S. Lee, K. H. Lee, Y. G. Kim
Dept. of Chemical Engineering, POSTECH / *RIST

서론

상온 상압하에서 무색의 액체인 사업화탄소(CCl_4 , CTC)는 세정제, 용매, 반도체의 carbon dopant 및 CFC의 원료물질로 널리 사용되어 왔지만, 오존층 보호를 위한 1992년 코펜하겐 회의에서 ODP(Ozone Depletion Potential, 오존 파괴 지수)로서 CFC-11의 값을 기준으로 한 상대 지수가 1.1인 사업화탄소를 1996년부터 전면 사용금지하는 규제대상 물질로 지정하였다. 휘발성의 유기화합물을 고온에서 산소로 연소시키는 연구가 주로 수행되어 왔지만, 경제적인 관점에서 수소화시켜 비규제대상의 고부가 물질로의 전환연구가 관심을 가지게 되었으며, 수소화의 한 방법으로 클로로포름을 제조하는 연구가 기업체를 중심으로 진행되고, 많은 특허가 보고되고 있다.

실험

일반적으로 Platinum Group Metal(Pt, Pd 등)이 수소화반응의 활성성분으로 잘 알려져 있다. 본 실험에서는 백금촉매를 이용하여 사업화탄소의 수소화반응 실험을 실시하였다. 여러 담체(Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, TiO_2 , ZrO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ 등)에 백금을 incipient wetness 방법으로 0.5wt%-10wt%로 담지시킨 후 $300^\circ C$ 에서 소성 및 환원을 시켜서 촉매를 제조하였다. $120^\circ C-180^\circ C$ 범위의 반응온도와 반응물인 수소와 CTC의 몰비를 0.5:1-9:1의 범위에서 반응실험을 하였다. 반응물인 CTC는 포화기를 통하여 주입하였다. 반응물과 생성물의 분석은 on-lined G.C.를 사용하였으며 XRD, XPS, TEM, 수소 Chemisorption 등을 통하여 촉매의 특성분석도 병행하였다.

결과 및 고찰

여러가지 담체를 Screen한 결과 SiO_2 , Al_2O_3 와 MgO가 비교적 안정하고 활성도 좋은 담체로 관찰되었다.

CTC의 수소화 반응은 발열반응으로 반응온도가 촉매활성에 중요한 인자로 작용한다. Fig. 1과 2에 전환률과 클로로포름에 대한 선택도의 변화를 여러가지 반응온도에서 반응시간에 대해 나타내었다. 반응온도 $140^\circ C$ 를 중심으로 저온에서는 반응활성이 떨어지고 고온에서는 비활성화 현상이 관찰되어 최적의 반응온도는 $140^\circ C$ 로 추정되며 이는 여러 특허에서 보고된 반응 결과와 일치한다.

반응의 활성에 반응물의 몰비(CTC/ H_2)가 중요한 인자로 작용한다. Fig. 3과 4에 반응온도 $140^\circ C$ 에서 몰비를 바꾸어가며 활성과 선택도를 반응시간에 따라 나타내었다. 몰비 5:1 이상에서 비활성화 현상이 관찰되지 않고, 60% 이상의 클로로포름 선택도를 보였다. 5:1 미만에서는 비활성화 현상이 관찰되고, 낮은 전환률과 선택도를 보였다. 최적의 반응물 몰비는 5:1 이상으로 관찰되었다.

Pt/MgO 촉매는 반응전의 Pt(zero) 상태에서 반응후의 Pt(II) 상태로 전환됨

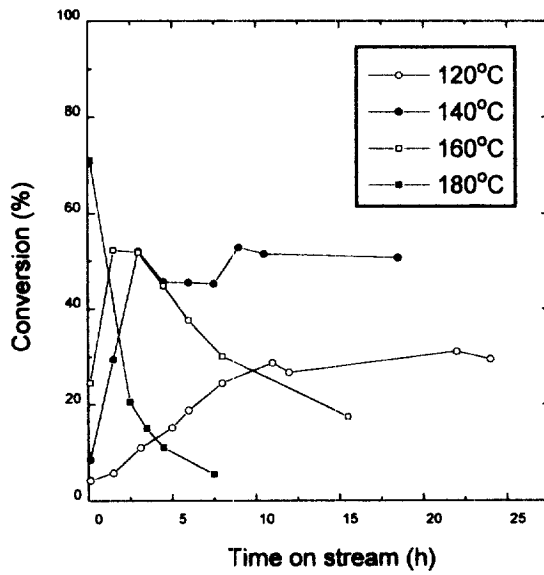


Fig. 1 Conversion with time on stream at different temperatures over 0.5wt% Pt/MgO catalyst.

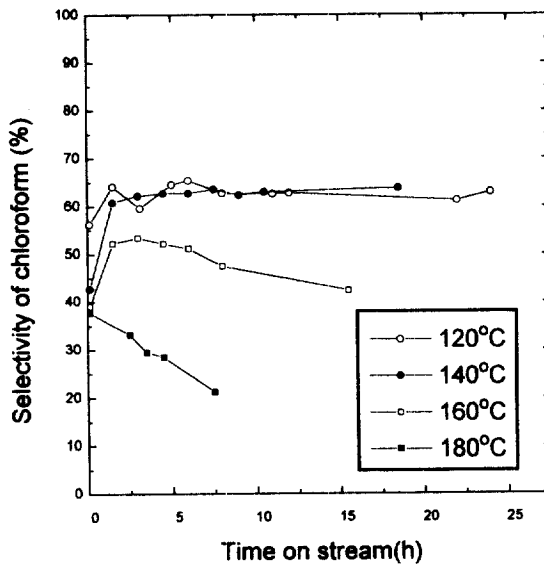


Fig. 2 Chloroform selectivity with time on stream at different temperatures over 0.5wt% Pt/MgO catalyst.

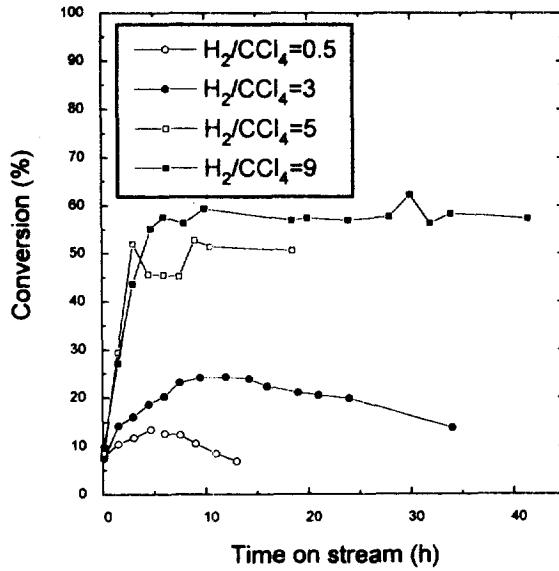


Fig.3 Conversion with time on stream at different mole-ratios over 0.5wt% Pt/MgO catalyst at 140°C.

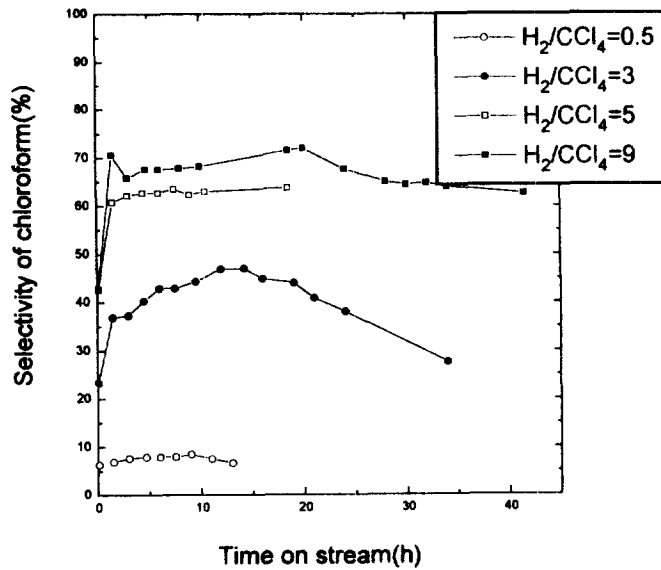


Fig.4 Chloroform selectivity with time on stream at different mole-ratios over 0.5wt% Pt/MgO catalyst at 140°C.

을 XPS 분석결과로 알수있었으며, 이로부터 Pt의 반응활성이 Pt(II)로 추측된다. XRD 분석을 통하여 반응전의 MgO의 상태가 반응후에는 $MgCl_2 \cdot XH_2O$ ($X=2, 4, 6$)와 MgO의 혼합상태를 관찰할 수 있었다. 다른 담체에서는 상변화를 관찰할 수 없었다.

참고문헌

1. A. H. WEISS, B. S. GAMBHIR, and R. B. Leon, J. Catal., 22, 245(1971)
2. EP 479, 116(1992), to DOW Chem. Co.