소성 온도 변화로 조절된 백금 입자 크기에 의한 사염화탄소의 탈염소수소화 반응 (hydrodechlorination)에서의 생성물 분포 변화

조동현, 배종욱, 이금형, 안지애, 이재성, 이경희
포항공과대학교 화학공학과

Effects of platinum particle size adjusted by calcination temperatures on product distribution during hydrodechlorination of CCl_4 over $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Dong Hyun Jo, Jong Wook Bae, Kum Hyoung Lee, Jiae An, Jae Sung Lee, Kyung Hee Lee
Department of Chemical Engineering
Pohang University of Science and Technology

서론

오존층 파괴의 주원인으로 알려져 있는 사염화탄소의 제거를 위한 방법으로서 촉매를 이용한 탈염소수소화반응 (catalytic hydrodechlorination)은 반응 생성물로서 유용한 산물인 $CHCl_3$, CH_2Cl_2 및 CH_4 등을 얻을 수 있는 장점이 있다 [1-7]. Choi 등은[4-7] 사염화탄소의 수소화 반응에서 담체로서 $\gamma\text{-}Al_2O_3$, MgO, SiO_2, $SiO_2\text{-}Al_2O_3$, TiO_2, ZrO_2, NaY, Carbon, SiC 와 L-zeolite 등을 이용하였으며 산성의 담체인 NaY 와 $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ 의 경우에는 촉매의 비활성화가 빠르게 진행됨을 확인하였고, 산성의 담체에서는 oligomer 의 생성량이 90% 이상을 보이며 촉매의 비활성화가 가속화되는 현상을 보였다. 또한, 백금 전구체로 H_2PtCl_6 를 이용하여 MgO 담체에 담지한 촉매는 다른 담체에 비하여 클로로포름의 선택도가 우수하였으며 촉매의 비활성화가 적은 반면에 반응 중에 MgO 담체가 $MgCl_2$ 로 변형되는 것을 XRD 분석으로 확인하였다. 백금 전구체로 Pt(IV)가(H_2PtCl_6, K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$)와 Pt(II)가($Pt(NH_3)_4Cl_2$, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$) 전구체를 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 에 담지하여 제조한 촉매상에서의 반응 결과를 TPR 과 X-ray absorption fine structure (XANES) 실험을 통하여 반응 활성의 변화를 white line area 의 차이로 설명하였다. 반응 중의 백금의 적절한 white line area 에서 촉매의 비활성화가 적었으며 클로로포름의 선택도가 우수하다고 보고하였으며, 너무 크거나 작은 경우에는 메탄 또는 C_2 화합물로의 선택도가 증가하면서 촉매의 비활성화가 심각함을 보고하였다. 이러한 영구와 함께, 본 연구에서는 백금의 입자 크기를 소성 온도의 변화로 조절하여 그에 따른 반응 활성 및 생성물 분포 변화를 확인하고자 하였다. 이러한 백금 입자 크기의 변화는 담지된 백금의 전자 상태(white line area)를 변화시킴과 동시에 사염화탄소의 탈염소수소화 반응에서 반응물의 흡착 성질 등의 변화를 수반하여 생성물 분포를 변화시키게 되는 것으로 보여진다.

실험

기상 사염화탄소의 탈염소수소화 반응에 사용된 촉매는 백금 전구체로 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, H_2PtCl_6 및 K_2PtCl_6 를 사용하였으며, Strem Chemical 사의 비표면적은 $105 m^2/gcat.$, 세공 부피는 0.5cc/gcat.인 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 담체에 백금을 0.5wt%로 함침법에 의하여 담지한 후에 377 K 에서 1073 K 까지 다양한 온도에서 소성 과정을 거쳐 백금의 입자 크기를 변화 시킨 후에 573 K 에서 0.5 g 의 촉매를 수소로 환원하여 활성화시킨 후에 반응에 사용하였다. 다양한 백금의 분산도를 얻기 위한 방법으로서, 첫번째는 서로 다른 pH 에서 알루미나 담체(Aldrich)의 zeta potential 변화를 이용하여 다양한 백금 분산도를 보이는 $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 를 제조할 수도 있으나, 본 연구에서는 wet impregnation 방법으로 제조된 $0.5wt\%Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 촉매를 소성 온도를 변화시켜서 백금 입자 크기를 조절하였다. 반응은 상압 및 가압 조건에서 0.5g 의 촉매를 flow reactor 상에서 수행하였으며 HP 6890 GC 의 FID 를 이용하여 생성물을 분석하였다.

결과 및 토론

귀금속을 active components 로 이용하는 반응에서는 activity 및 selectivity 향상과 관련하여 담지된 귀금속의 분산도를 향상시키기 위한 연구가 다양하게 시도되어 왔다[8-13]. Zhang 등은 백금 촉매를 이용하는 탈염소수소화반응(catalytic hydrodechlorination)에서 담지된 백금의 입자 크기가 큰 경우에는 일반적으로 클로린에 의한 poisoning 이 억제되며, 이로 인하여 촉매의 stability 가 향상됨을 보고하였으며[3, 8], NH_4Cl 로 전처리 한 백금 촉매의 경우에는 백금의 입자 크기가 증가하면서 백금의 electronic states 가 Pt metal 과 유사하게 변화됨을 XPS 분석을 통하여 확인하였다. 일반적으로, 담지된 백금의 입자 크기에 따라서 표면 백금의 electronic state 가 변화하게 되며, 이러한 변화는 반응물의 흡착 세기 및 반응 intermediates 의 변화를 수반하면서 생성물 분포의 변화를 야기하는 것으로 알려져 있다[14]. 담지된 금속의 분산도가 증가하여 입자 크기가 감소할수록 transition metal 의 경우에는 d-orbital 에 있는 electron 이 부족하게 되면서 촉매의 활성점은 증가되지만 선택도 변화에 영향을 주는 것으로 보고 되어 있다[15-18]. Kappers 등의 연구 결과에 의하면 백금 입자 크기가 증가(Pt coordination number 의 증가함에 따라서 linear-bonded CO peak 의 frequency 는 high energy 로 shift 함을 관찰하였으며 이는 백금 표면의 전자 상태와 연관이 있음을 보여 주었다 [18].

Table 1. Conversion and selectivity over 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3 prepared from $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$

Catalyst (calcination temperature)	Reaction conditions		Conv. of CCl_4	Selectivity (mole %)				CO Chemisorption (nm)
	T/K	P/bar		CH_4	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	[a] C_2	
Pt (573K)	393	0	100	36.7	5.0	58.3	0.00	**0.91**
	413	**6**	**100**	**54.3**	**19.4**	**26.3**	**0.00**	
Pt (773K)	393	0	99.8	20.7	2.6	76.5	0.2	**1.70**
	413	**6**	**100**	**22.8**	**17.2**	**59.6**	**0.4**	
[b] Pt (373K)	393	0	98.5	16.7	1.4	81.7	0.2	**2.59**
Pt (373K)	**413**	**6**	**98.0**	**22.8**	**12.4**	**64.4**	**0.4**	
[b] Pt (1073K)	**413**	**6**	**92.6**	**24.5**	**2.3**	**72.5**	**0.7**	**11.5**

Red T = 573K; WHSV of 4500 liter/kg/hr; H_2/CCl_4 mole ratio = 9 ± 0.5 (0.5g catalyst).
Conversion and selectivity are averaged values measured over 10 h reaction.
[a] C_2Cl_4 is the main C_2 compounds.
[b] A rapid deactivation occurred during the hydrodechlorination reaction.

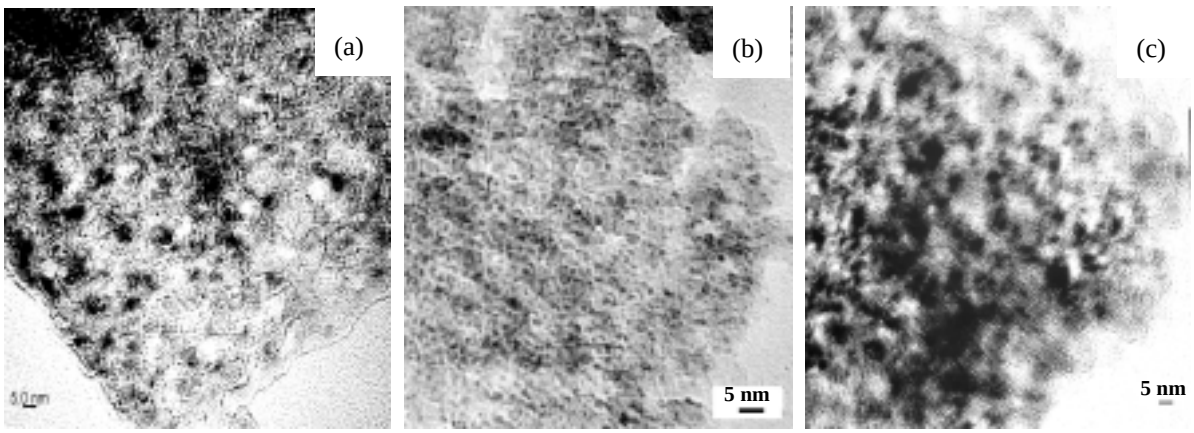

Figure 1. HRTEM images of 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3 derived from three different platinum precursors after calcined at different temperatures and reduced at 573K
(a) PtN373 (b) PtN573 (c) PtN773

백금의 입자 크기를 변화시키기 위하여 서로 다른 온도에서 소성한 촉매 (대표적으로 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3 prepared from $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$)의 백금 입자 크기 변화와 이에 따른 반응 결과를 Table 1 에 나타내었다. 백금의 입자 크기기는 CO chemisorption 과 HR TEM 분석에 의하여 확인하였으며, Figure 1 에 TEM images 를 나타내었다. 소성 온도 773 K 까지는 dry 만 한 촉매에 비하여 백금의 입자 크기가 감소하였으며, 이에 따라서 클로로포름의 선택도가 감소하였다. 이러한 결과는 앞서의 설명과 같이 백금의 입자 크기에 따른 표면 백금의 electronic states 변화에서 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 백금의 electron 이 풍부한 큰 입자에서는 사염화탄소의 흡착 세기의 감소에 의한 클로로포름의 선택도 증가와 함께 C2 화합물의 선택도도 증가하는 것으로 보여진다.

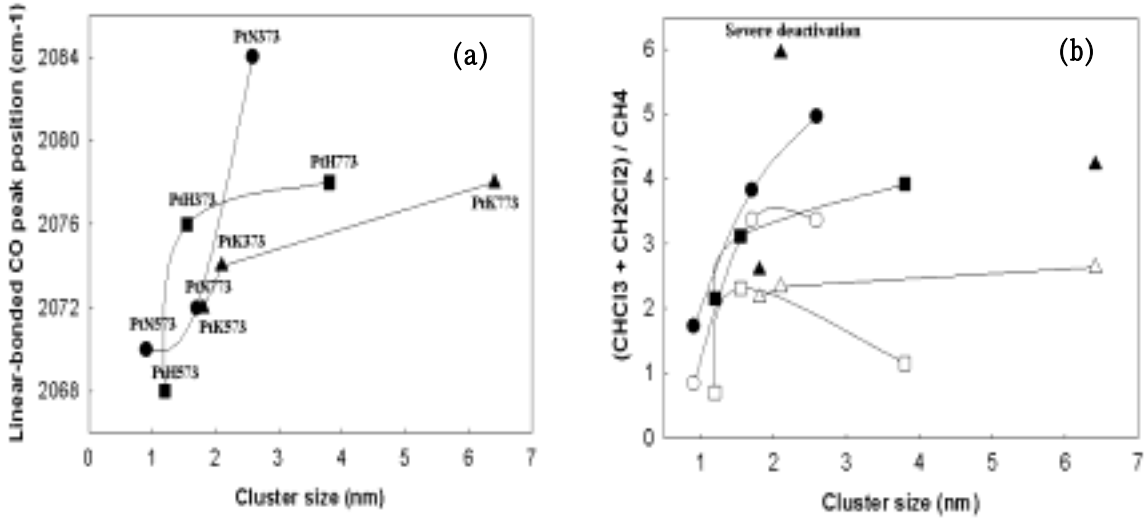

Figure 2. Effects of platinum cluster size on the band position of the linear-bonded CO in FT-IR and products distribution ($[CHCl_3+CH_2Cl_2]/CH_4$)
(a) Platinum cluster size vs. linear-bonded CO peak position
(b) Platinum cluster size vs. product distribution ($[CHCl_3+CH_2Cl_2]/CH_4$)
● 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$
■ 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3, H_2PtCl_6
▲ 0.5wt%Pt/γ-Al_2O_3, K_2PtCl_6
The filled points: products mole ratio of $(CHCl_3+CH_2Cl_2)/CH_4$ at mild reaction conditions: T = 393K; P = 0 bar; mole ratio of H_2/CCl_4 of 9 ± 0.5.
The blank points: products mole ratio of $(CHCl_3+CH_2Cl_2)/CH_4$ at severe reaction conditions: T = 413K; P = 6 bar; mole ratio of H_2/CCl_4 of 9 ± 0.5.

사염화탄소의 탈염소수소화 반응 중에 생성된 CH_3Cl 또는 CH_2Cl_2 는 연속 반응에 의하여 CH_4 로 전환될 가능성은 본 반응 조건에서는 미미하였으므로[14], 이상의 결과는 생성물의 hydrodechlorination 에 의한 메탄의 생성량 증가보다는 백금의 입자 크기에 따른 사염화탄소의 흡착 세기 변화와 수소의 흡착량 변화에 의한 영향이 생성물 분포의 변화를 야기하는 중요한 변수임을 알 수 있었다. Figure 2 에는 본 반응에 사용된 촉매의 백금 입자 크기에 따른 생성물 분포의 변화 및 FT-IR 실험에 의한 liner-bonded CO peak position 의 관계를 도시하였다. 촉매의 비활성화가 심각하지 않은 모든 촉매에서는 반응 온도 393K 에서는 백금의 입자 크기에 따른 클로로포름의 선택도 변화와 liner-bonded CO peak position 이 앞서의 결과와 일치하였으며, 이러한 변화는 주로 백금의 입자 크기에 다른 백금 표면의 전자 상태와 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 백금의 입자 크기가 증가할수록 백금 입자의 전자가 풍부하게 되어 liner-bonded CO peak position 이 high energy 로 shift 하게 되며, 이로 인하여 사염화탄소의 흡착 세기가 감소하며, 수소의

흡착량이 변화하여 클로로포름으로의 선택도가 증가하는 것으로 보여진다.

결론

본 사염화탄소의 탈염소수소화반응에서는 생성물의 분포가 담지된 백금의 입자 크기에 크게 영향을 받았다. 촉매 제조 후에 단순히 건조만 한 백금 촉매의 입자 (dp = 2.59nm)는 air 분위기에서 573K 에서 소성하는 경우에는 0.91nm, 773K 에서는 1.70nm 로 감소하였으며 1073K 의 고온에서는 11.5nm 로 증가하였다. 또한, 이러한 변화에 의하여 사염화탄소의 탈염소수소화 반응에서의 생성물 분포가 크게 변화하였으며, 백금의 입자 크기가 증가할수록 클로로포름으로의 선택도가 증가하였다. 담지된 백금의 입자가 매우 큰 경우에는 클로로포름의 선택도 증가와 함께 C_2Cl_4 의 생성량도 함께 증가하였다. 백금 입자 크기의 감소에 따라서 electron-deficient 한 백금 표면 특성 증가로 인하여 반응물인 사염화탄소의 흡착 세기 증가와 함께 intermediates 가 더욱 deep dechlorination 된 형태로 촉매 표면에 존재함을 TPSR 및 XANES 로 확인하였다. 백금 입자 크기가 큰 경우에는 이와는 반대의 효과에 의하여 클로로포름의 선택도 증가와 함께 oligomer 의 생성량이 증가하는 현상이 관찰되었다.

참고문헌

1. Weiss A. H., Gambhir B. S. and Leon R. B. : J. Catal. 22, 245(1971).
2. Weiss A. H., Valinski S. and Autolsin G. V. : J. Catal. 74, 136(1982).
3. Zhang, Z. C. and Beard, B. C. : Appl. Catal. A 174, 33(1998).
4. Kim S. Y., Choi H. C., Yang O. B., Lee K. H., Lee J. H. and Kim Y. G. : J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2169(1995).
5. Choi, H. C., Choi, S. H., Lee, J. S., Lee, K. H. and Kim, Y. G. : J. Catal. 161, 790(1996).
6. Choi, H. C., Choi, S. H., Lee, J. S., Lee, K. H. and Kim, Y. G. : J. Catal. 166, 284(1997).
7. Bae, J. W., Park, E. D., Lee, J. S., Lee, K. H., Kim, Y. G., Yeon, S. H. and Sung, B. H. : Appl. Catal. A 217, 79(2001).
8. Zhang, Z. C. and Beard, B. C. : Appl. Catal. A 188, 229(1999).
9. Okal, J. and Kubicka, H. : Appl. Catal. A 171, 351(1998).
10. Arteaga, G. J., Anderson, J. A. and Rochester, C. H. : J. Catal. 184, 268(1999).
11. Lietz, G., Lieske, H., Spindler, H., Hanke, W. and Volter, J. : J. Catal. 81, 17(1983).
12. Lee, T. J. and Kim, Y. G. : J. Catal. 90, 279(1984).
13. Balcon, S., Mary, S., Kappenstein, C. and Gengembre, E. : Appl. Catal. A 196, 179(2000).
14. Coq, B. and Figueras, F. : Coordi. Chem. Rev. 178-180, 1753(1998).
15. Mordente, M. G. V. and Rochester, C. H. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 85(10), 3495(1989).
16. Jacobs, G., Ghadiali, F., Pisanu, A., Borgna, A., Alvarez, W. E. and Resasco, D. E. : Appl. Catal. A 188, 79(1999).
17. Menacherry, P. V. and Haller, G. L. : J. Catal. 177, 175(1998).
18 Kappers, M. J. and van der Maas, J. H. : Catal. Lett. 10, 365(1991).