1,1,2-Trichloroethane의 선택적 분해를 위한 Ni one pot 중형기공 촉매의 제조

박영근, 강태욱, 김필, 이재호, 김희수, 이종협*
서울대학교 응용화학부

Preparation of a novel Ni one pot catalyst for the selective hydrodechlorination of 1,1,2-Trichloroethane using mesoporous silica as a support

Younggeun Park, Taewook Kang, Phil Kim, Jaeho Lee, Hedison Kim, and Jongheop Yi*
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

환경적으로 유해한 폐염화유기물의 제거를 위한 방법으로 열분해 및 생물학적 처리 등의 여러 가지 방법이 고려되나 기상촉매분해 반응을 통한 염화탄화수소제거에 목표를 두고 있다. 염화탄화수소의 촉매반응도 여러가지 방법이 고려되나 수소첨가에 따른 수첨분해반응이 적용되었다. 수첨 탈염소 방법은 촉매상에서 수소를 첨가하여 폐염화물을 탄화수소로 전환하는 반응으로 유용한 탄화수소를 직접 얻을 수 있고 에너지 측면에서 유리하기 때문에 많이 연구되고 있다. 폐염화유기물 제거에 사용되는 촉매는 두 종류로 나눌 수 있다. 하나는 수소화 공정에 사용되는 촉매인 Ni-Mo/Al_2O_3, Co-Mo/Al_2O_3, Ni-W/Al_2O_3 등의 촉매로서 주로 황 전처리후 이용한다. 다른 하나의 촉매계는 귀금속 수소화 촉매로서 주로 Pt, Pd 계열의 담지촉매를 사용한다. 이들은 낮은 온도에서 높은 활성과 선택도를 보이는 장점이 있으나 쉽게 비활성화 된다는 단점이 있다. 또한 최근에 염화알칸화합물로부터 알켄화합물이나 염화알켄 중간체를 얻기위한 연구가 진행되고 있는데 SiO_2 에 담지된 Ni 촉매를 이용한 연구가 많이 보고되었다[1-2]. 기존 wet impregnation 을 통한 촉매의 제조에서 탈피하여 coating, SiO_2 의 표면의 functionalization 을 통한 대상금속 담지등의 제법을 사용한 촉매 등이 많이 제조되고 있다. Cho[3]등의 연구에서는 실리카 메조포러스물질을 지지체로 하여 금속에 흡착능력이 탁월한 EDTA 를 grafting 후 Ni 를 담지하는 방법을 새롭게 적용하였다. 이러한 촉매제조 방법에서는 촉매반응성 및 촉매의 수명이 길다는 장점이 있으나 촉매의 생산성이 다른 제법과 비교하여 상대적으로 떨어지고 제조과정이 복잡한 문제점이 인식되었다. 본 연구에서는 메조포러스물질의 기공특성을 유지하면서 높은 촉매반응성을 확보하기 위하여 Ni 전구체와 실리카 전구체를 한꺼번에 졸-젤반응에 적용하는 Ni one pot sba 가 적용되었다. 이러한 촉매제조 과정으로부터 여러가지 장점이 존재한다. 제조과정이 단순하기 때문에 촉매의 생산성이 높으며 대상금속을 지지체 표면에 기존방법과 비교하여 쉽게 고분산 시킬 수 있다. 졸-젤방법을 통하여 제조되었기 때문에 금속의 내벽 및 외벽 담지가능성에 대한 논란의 가능성이 적다. 졸-젤 반응시에 제법조절을 통하여 촉매의 기공특성에 쉽게 변화를 줄 수 있다. 또한 기공크기 및 특성에 따른 금속의 담지형태와 반응성의 파악하기 위하여 이중 기공성 실리카를 지지체로 도입하였다. 이러한 촉매의 제조는 1,1,2-Trichloroethane (1,1,2-TCEa)의 분해하여 경제성 및 환경에 덜 유해한 물질로 선택도를 높이기 위하여 이루어졌다. 신개념의 제안된 촉매와 제조된 촉매에서 경제적으로 장점이 있는 VCM 및 ethylene 에의 전환을 위하여 기상반응실험을 수행하였으며, 기존 촉매 및 제법과 비교하여 높은 활성과 선택도가 있음을 확인하였다.

이론

메조포러스 실리카인 SBA-15 는 블록공중합체인 Pluronic P123 을 구조유도체(template)로 하여 만들어지며, 7-10nm 정도의 균일한 육각형모양의 실린더형태의 기공을 갖는 물질이다. 비표면적은 600~1200m^2/g 정도이며 기공사이의 두께(wall thickness)는 대개 4nm 정도를

갖는다[4]. SBA-15 의 경우는 $N^o/N^+X^-I^+$의 정전기적 조립과정을 따른다. 이러한 제조과정 중에 Ni 를 투입하면 Si 전구체와 혼합되어 실리카와 계면활성제 사이의 공간에 Ni 이 정전기적 조립과정에 의하여 존재한다. 이러한 과정에 의하여 p6mm 의 구조는 유지되면서 수첨탈염소반응에 활성이 높은 Ni[5]을 기공내부의 균일하게 분포 시킬 수 있다.

실험

촉매제조

5wt% Ni one pot sba

Ni one pot sba 는 비이온성 계면 활성제(nonionic surfactant)인 Pluronic P123 (poly(alkylene)oxide triblock copolymer, BASF Co.)을 구조유도체로 사용하고 tetraethoxyorthosilicate(TEOS, Aldrich Chemical Co.)를 실리카 전구체(precursor)로 사용하여 제조되었다. Ni 의 전구체로서 nickel nitrate($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich Chemical Co.) 가 사용되었다. 계면활성제 P123 7g 을 1.6M HCl 267g 에 녹인 후 실리카 전구체인 TEOS 15g, Ni 전구체인 nickel nitrate (Ni:Si = 1:1)를 을 넣고 313 K 에서 20 시간 동안 교반하였으며, 353 K 에서 24 시간 동안 숙성(aging)하였다. 이와 같은 반응을 통하여 생성된 고체 생성물은 여과(filtering) 과정을 통하여 회수되었다. 구조유도체로 사용된 계면 활성제는 450℃에서 5hr 소성하여 제거하였다.

5wt% Ni wet impregnation sba (Ni wi sba), 5wt% Ni wet impregnation aerosil, and 5wt% Ni wet impregnation SMP (Bimodal support)

함침법으로 촉매를 제조하였다. 0.495g 의 Ni(NO3)26H2O 를 증류수에 녹여 3.8ml 부피의 수용액을 만든 후 제조된 2g 의 SBA15 를 수용액에 넣어 잘 섞은 후 120℃에서 12 시간 건조 후, air 분위기에서 450℃ 5 시간 소성하여 5wt% Ni wi sba 촉매를 제조하였다. 5wt% Ni wi aerosil 과 5wt% Ni wi 2 step smp 촉매도 동일한 방법으로 제조되었다. 5wt% Ni 2 step smp 촉매의 경우는 지지체로서 Bimodal 구조를 가지며 3nm 와 5.5nm 의 이중구조로 구성되어 있다[6].

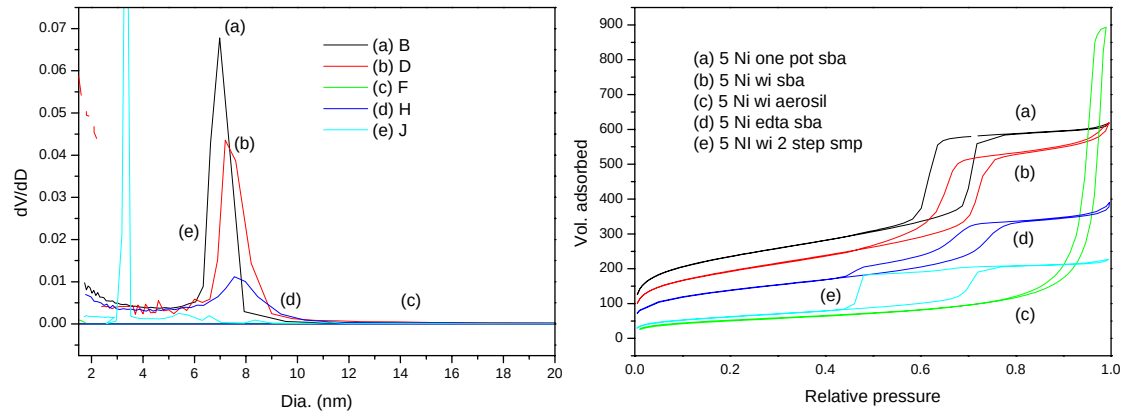
5wt% Ni edta sba (Ni e sba)

톨루엔 60 ml에 2.0 g의 SBA-15을 가하고 완전히 교반이 된 뒤, 3 ml의 EDTA를 가하였다. 이와 같은 혼합물을 reflux장치를 이용하여 20시간 동안 가열하였다. 고체 생성물은 필터링을 통하여 회수되었으며 톨루엔, 아세톤, 에탄올 각각 300 ml를 사용하여 세척되었다. 제조된 Hybrid silica 1.2 g을 nickel nitrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich Chemical Co.)을 사용하여 니켈 농도를 각각 10 m mol/L 가지는 용액 400 ml에 혼합하였으며, 24 시간 동안 교반하였다. 니켈 이온 흡착중에, nickel hydroxide 의 형성을 방지하기 위해서 용액의 pH는 5.0으로 유지되었다. 필터링과 건조 후에, 제조된 시료는 673 K에서 5시간 동안 소성되었으며, 소성과정을 통하여 유기물이 제거된 Ni -E-SBA 촉매를 얻을 수 있었다[3].

반응실험

제조된 촉매들은 수첨탈염반응을 위하여 1,1,2 trichloroethane(TCEa)을 모델물질로 선정하여, 반응실험을 수행하였다. 반응실험은 quartz 반응기와 온도조절 가열로가 장비된 흐름형 장치에서 상압에서 시행되었다. 소성된 촉매는 반응에 사용하기 전에 수소를 사용하여 400℃에서 2 시간동안 환원되었다. 반응실험은 300℃에서 수행되었으며 반응생성물의 정량분석을 위하여, 기체 크로마토그래피 (GC, DS 6200, Donam Co., FID detector)가 사용되었으며 반응생성물의 확인을 위하여 GC/MS(GC/MSD 5793, Hewlet Packard Co.)가 사용되었다.

결과 및 토론



(a) **(b)**

Fig.1.BET data: (a) pore size distribution and (b) N_2 sorption

제조된 촉매들은 Aerosil을 지지체로 하여 제조한 촉매를 제외하고 group IV의 hysterisis를 나타냈다. Ni one pot sba 촉매는 가장 많은 기공부피를 가졌으나 기공크기가 다른 SBA15 기반 촉매들과 비교하여 약 0.6nm 작은 값을 나타냈다(Fig1.). 이러한 기공크기 감소는 기공내부에 담지된 Ni 에 의한 것이며 담지된 Ni 이 일정한 크기와 균일한 분포를 가진다는 것은 좁은간격의 PSD (Pore size distribution)이 증명한다. (본 연구에 적용한 대부분의 SBA 기반 촉매들은 6.5nm 의 기공크기를 가진다.) 촉매의 기공특성 유지는 TEM 및 SAXS 분석을 통하여 p6mm 의 메조포러스 기공형태가 5wt% Ni one pot sba, 5wt% Ni wi sba, 5wt% Ni wi 2step smp 에 유지되고 있음을 확인하였다.

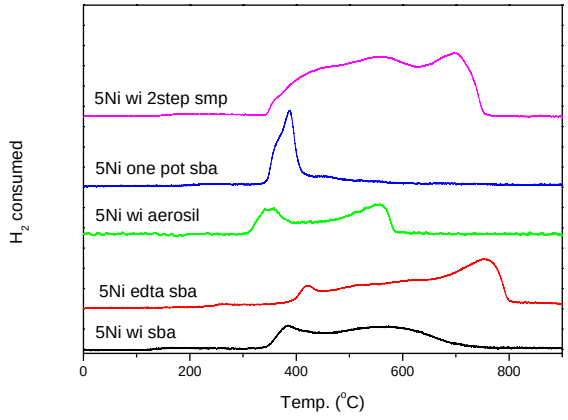
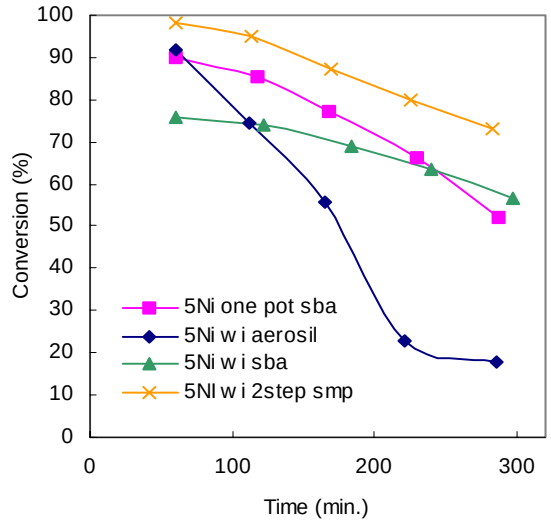


Fig.2. TPR data.

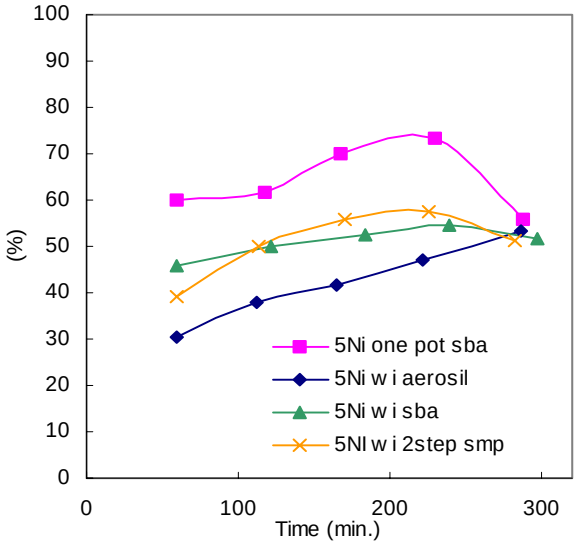
Ni 금속입자와 지지체와의 결합력과 환원도를 파악하기 위하여 tpr 분석을 수행하였다(Fig.2.). 350~450℃ 사이에서 나타나는 환원곡선은 NiO 의 전형적인 환원곡선이며, 550~650℃의 높은 온도에서 완만하게 나타나는 환원곡선은 hydrosilicate 의 환원곡선이다.

5Ni wi 2 step smp와 5Ni edta sba 촉매는 700~800℃에서의 강한 interaction peak이 존재하는데 이것은 두 촉매모두 제조과정중 고온(100℃)의 액상에서 이루어 지기 때문에 기공이 무너짐이 있을 것으로 판단된다. 이러한 기공의 무너짐은 Ni입자를 삼차원으로 결합하게 되고 결합력이 커져 환원되기가 어려워져 고온에서 환원 peak이 발생한다. 5Ni wi 2step smp의 초기 촉매활성은 약 99%로부터 시작하여 마지막까지 60%이상의 활성을 유지하였다(Fig.3.). BET, XRD pattern에 의하면 제조된 촉매에 존재하는 Ni입자의 크기는 기타촉매와 비교하여 크다. HDC반응의 경우 금속입자

크기와 반응성 사이의 관계가 여러 사람에 의하여 연구되어 왔으며, 특히, Tavoularis등은 Ni의 입자 크기가 커짐에 따라 촉매활성이 증가함을 관찰하였다[7]. 이러한 특성이 5Ni wi 2stepsmp에서 적용되어 촉매의 활성이 제조된 다른 촉매보다 높은 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig.3. Reaction data; (a) catalytic activity, and (b) VCM selectivity

5Ni one pot 촉매는 BET 와 XRD data 에 의하면 분산도가 높으면 담지된 금속의 크기가 작아 촉매활성이 높지않은 것으로 판단되며, Ni 입자의 분산도가 높기 때문에 TCEa 가 완전히 전환되는 에틸렌보다는 VCM 의 선택도가 높은 것으로 판단된다. 이러한 제법을 통하여 mono metal 만을 통해서도 VCM 의 선택도를 높일 수 있는 bimetal 촉매효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

5 Ni wi aerosil 의 경우는 촉매활성도 낮고 촉매의 비활성화도 높은 경향을 나타내면서 에틸렌 선택도는 높게 나온다. 이러한 특성은 촉매반응이 기공내부보다는 기공외부에서 이루어 지기 때문이며(반응속도가 빠르다는 것은 반응물이 기공내부로 들어가는 diffusion 이 거의 없다는 것을 의미한다.) 상대적으로 메조포러스 촉매가 TCEa 의 HDC 반응에서 기공내부에서의 반응에 장점을 나타낸다는 것을 증명한다. 이러한 결과로부터 2 step smp 지지체를 사용한 경우 ethylen 의 제조에 효용이 Ni one pot 촉매는 VCM 의 높은 선택도에 효용이 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

1. B. Coq, J. M. Cognion, F.Figuras and D. Touringant, *J. Catal*., **141**, 21(1993)
2. W. Juszczyk, A. Malinowski, and Z. karpinski, *Appl. Catal*., **166**, 311(1998)
3. Y.S. Cho, J.-C. Park, B.-S. Choi, J. Moon and J. Yi, *Stud. Surf. Sci. Catal*. **133**, 559-564 (2001).
4. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc*., **120**, 6024, (1998)
5. E. Vandesandt, A. Wiersma, M. Makkee, J. Vanbekkum, and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A*, **155**, 59 (1997)
6. J.H. Lee, J.C. Park, Y. Park, T. W. Kang and J. Yi, *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **8**, 1, 2025, (2002)
7. E.J. Shin, and M.A.Keane, , *Catal. Lett*., **58**, 141(1999)