

다상반응을 위한 나노수준에서의 촉매 디자인

한국에너지기술연구원

이승재

촉매에 의한 다상 반응은 정제에서 정밀 화학에 이르기까지 많은 화학 공정에서 사용되고 있다. 삼상 반응에 대해 다양한 상업용 반응기가 사용되고 있다. 이들 중에는 *bubble column*과 *slurry* 혹은 *trickle bed* 반응기들이 있다. 이들 반응기의 선택은 촉매의 특성, 열 및 물질 전달의 제한, 스케일-업, 유체역학, 흐름 영역, 압력강하, 액체 정체 등과 같은 다양한 요소에 의해 결정된다. 다상 촉매 반응에 영향을 미치는 요소 중에는 촉매와 반응기 디자인이 해당되며, 이중 먼저 나노 수준에서의 촉매 디자인에 대해 살펴보고자 한다.

다상반응에서는 특히 활성점 주위의 분위기가 촉매 성능을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 제올라이트와 같이 정렬된 마이크로 세공의 물질에 담지된 활성 성분에 의한 나노 구조 물질을 사용하면, 활성점 주위의 분위기를 변화시킬 수 있으며 이에 따라 반응성과 안정성이 달라지게 된다.

Ti-silicate (TS-1)는 H_2O_2 를 이용하여 다양한 성분을 선택적 환원시키기 위한 촉매로 사용된다. TS-1은 propene으로부터 propene oxide를 합성하기 위해 사용하는 무정형의 실리카에 담지된 티타니아 (Shell catalyst)와 거의 같은 성분을 가지고 있다. 그렇지만, TS-1은 H_2O_2 를 사용하는 반응을 선택적으로 만드는 반면, Shell catalyst는 ethylbenzene hydroperoxide와 같은 hydroperoxides가 필요하다. 이러한 서로 다른 거동은 Ti 이온의 성질이 다르기 때문이 아니라, Ti 활성점 주위의 분위기가 다르기 때문으로 보고 있다. TS-1은 소수성이므로 따라서 물분자들이 Ti 이온들이 존재하는 TS-1 제올라이트 채널 안쪽으로 확산되지 못한다. 이러한 점은 물분자들이 실리카 위에 담지되어 있는 Ti 이온들과 접촉할 수 있는 Shell catalyst와 다른점이다. 만약 반응 동안 생성되는 H_2O 를 없앨 수 있는 “water-sponge”가 존재한다면, TiO_2-SiO_2 는 H_2O_2 으로 1-hexene을 epoxide화할 수 있다. TS-1은 H_2O_2 수용액에서도 활성을 갖는다 (대개 물/메탄올 용매가 사용됨). 그러한 이유는 활성점 주위에 대한 지엽적인 분위기 (nano-environment)가 소수성이어서, 지엽적인 무수상태의 용매를 형성하기 때문이다.

Silicate (TS-1)와 silica (Shell catalyst)사이의 서로 다른 소수성에 대한 차이는 잘 정렬된 구조에서 나온다. 처음 것의 경우에는 채널이 정렬된 상태로 배열됨으로써 결합이 최소화된다. 반면, 무정형 혹은 결정형의 silica에 존재하는 결합들은 hydroxyl group (silanol) 이나 hydroxyl nest를 형성하여, Shell catalyst에서와 같이 어느

정도 친수성의 성질을 나타내게 된다. 산으로 촉매화되는 조건하 (산성은 용매의 산화에 의해 생성됨)에서 이들 hydroxyl group은 생성된 epoxide에서 대응되는 glycol에 대해 ring opening을 유발한다. 게다가, 표면에 흡착된 수분은 alkene의 활성점에 대한 접근성을 제한한다. 특히, 소수성의 물질은 실리카 위에 TiF_4 을 붙잡아 두거나 실리카의 표면에 alkyl (alkoxy) group을 붙잡아 둠으로써 얻어질 수 있다. 표면을 소수성으로 만드는 alkyl group을 가지고 있는 무정형의 마이크로세공 titania-silica는 H_2O_2 으로 alkene을 epoxide화 할 수 있다.

그러므로 촉매의 수소성/친수성의 성질은 이들 촉매를 디자인하는데 매우 중요한 요소이며, 경쟁적 흡착이나 확산 실험을 이용하여 예측할 수 있다. 이들 예에 의해 설명된 개념은 촉매의 성능이 활성점 (예를 들어 Ti 이온의 배위결합수)에만 의존하는 것이 아니라 활성점 주위의 nano-environment에도 영향을 받는다. 이러한 점은 반응물의 지역적인 농도를 효율적으로 조절할 수 있게 한다.

Nano-environment의 개념은 환경 분야에서 다양한 적용에 기초가 된다.

- 희박하고 높은 부피의 습한 흐름에서 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds: VOCs)을 제거하거나 자동차의 cold start에서 VOCs를 제거하는데는 높은 실리카의 소수성 제올라이트의 사용이 필요하다. 반면, 친수성의 제올라이트는 수분 흡착에 따라 빠르게 비활성화가 일어난다.
- 제올라이트의 소수성을 조절함으로써, chlorinated hydrocarbons의 hydrodehalogenation과 같은 삼상 반응을 촉진시키는 것이 가능하다. 서로 다른 Si/Al 비율에서 Pd를 가지는 제올라이트를 사용하여, 모델 화합물인 1,2-dichlorobenzene (DCB)를 hydrodechlorination시키는 실험이 수행되었다. 이 실험은 탈이온화된 수분하에서 sodium sulfite의 존재 여부에 따라 수행되었다. 여기서 사용된 이 모델 물질은 hydrodehalogenation 반응에 대해 대개 Pd 담지 촉매를 빠르게 비활성화 시키는 것으로 알려져 있다. Sulfite가 존재하지 않는 경우, 수소성의 Y 제올라이트 (Si/Al 비율이 200)는 동일한 형태의 더 친수성이 높은 촉매 (Si/Al 비율이 6이나 15)에 비해 상당히 높은 반응 속도를 나타낸다. 이러한 이유는 제올라이트 세공 내부에 유기성 불순물이 축적되기 때문이다. MCM-41과 같은 다른 소수성 물질들은 접근성이 좋아 보다 높은 반응 속도를 나타낸다 (세공 지름이 약 2.6nm인 것에 반해 Y 제올라이트의 세공 지름은 약 0.74 nm). 그리고, 표면적 또한 높게 나타난다. 그러나 sulfite 음이온이 존재하는 경우, Pd/alumina와 같이 Pd가 담지된 촉매뿐만 아니라 MCM-41에 기초한 촉매들은 거의 완전히 비활성화된다. Pd/Y 또한 다소 비활성화를 나타내지만, 다른 유사한 촉매들에 비해 훨씬 적게 나타난다. 그러한 이유는 제올라이트 채널 내부로의 음이온 확산이 제한되기 때문이다. Pd/Y (200) 제올라이트는 유사한 Pd/Y (15)와 Pd/Y(6) 제올라이트에 비해 훨씬 비활성화에

영향을 받지 않기 때문에, 소수성과 확산 제한성 사이에는 상승 효과가 존재한다.

- 제올라이트는 methyl tert-butyl ether (MTBE)에 의한 불순물을 피하기 위해 투과성 있는 촉매 장벽 (permeable catalytic barriers: PCBs)으로 사용될 수도 있다. 제올라이트는 MTBE를 흡착하여, 가수분해를 촉매화시킴으로써, 가수분해의 생성물인 methanol과 tert-butyl alcohol이 훨씬 빠르게 생물적으로 분해되어 생물적 정화작용을 향상시키게 된다. 가수분해가 산에 의해 촉매화되는 반응이고, 제올라이트 내의 산점의 양이 Si/Al 비율이 감소함에 따라 증가하기 때문에, Si/Al 비가 증가하면 반응속도가 감소될 것으로 예상된다. 그러나, Si/Al 비가 증가하면, 제올라이트 동공의 소수성이 증가함으로써 제올라이트 동공 내의 지역적인 조성을 효과적으로 변화시키기 때문에 반대의 현상이 나타난다. 또한 이러한 경우에, 제올라이트 채널 안쪽에서의 확산과 제올라이트 소수성 사이에 상승 효과가 존재하게 된다. 서로 다른 크기의 세공들을 가지는 제올라이트에 대해 조사하여 보면, 활성이 용액 내의 MTBE 분자의 동역학적 지름에 기초하여 예측한 것과 일치하지 않는 것으로 관찰된다. 따라서 분자의 용매화가 고려되어야 한다. 제올라이트의 소수성 성질이 증가되면, 유기 분자의 용매화 결합을 끊기 위해 필요한 에너지가, 무기 음이온의 경우와는 달리, 감소한다.

- 폐수 처리를 위해서 산화제로 H_2O_2 를 사용하여 물 속의 유기 오염물질을 분해하는 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. H_2O_2 는 매우 깨끗한 반응물이지만, 유기 공해물질의 완전한 산화를 위해서는 강한 산화 물질인 수산화 라디칼 생성에 의한 활성화가 필요하다. 빛을 이용한 분해가 가장 일반적인 방법이지만, 자외선 램프의 사용으로 비용이 많이 든다. 용액안의 철이온은 H_2O_2 로부터 수산화 라디칼 생성을 촉매화하는 또 다른 방법 (Fenton mechanism)이다. Fe^{2+} 이온은 H_2O_2 와 반응하여, 수산화 라디칼과 Fe^{3+} 음이온을 만든다. 이들은 다시 H_2O_2 와 반응하여 Fe^{2+} 이온과 proton, peroxy radical 등을 형성한다. 그러나, 이들 철 이온의 착화합물 형성이나 수산화물과 같은 침전물의 형성은 이러한 방법의 효율을 제한하는 주요 부반응들이다.

앞서 언급한 nano-environment 개념에 따르면, 용매화한 분자들의 철이온에 대한 접근성을 제한하고 pH의 변화를 완충할 수 있는 지역적인 산성 환경을 만드는 것이 성능을 개선하는 방안이 될 수 있다. Fe/ZSM-5 촉매에서, 철 이온은 강한 산성 그룹이 존재하여 위의 방안들을 충족시킬 수 있는 제올라이트 채널 안에 위치하고 있다. 다른 반응들은 제올라이트에 존재하는 철 이온의 성질에 강하게 의존함에도 불구하고, 폐수 처리에

있어서는 심각한 면은 아니다.

모든 철 이온들이 착화합물/침전물 형성에 의해 어느 시점에서 활성이 멈춰진 용액에서의 철이온 거동과 비교하였을 때, Fe/ZSM-5 는 효과적으로 향상된 성능을 나타낸다. 제올라이트 동공으로의 옥살산 확산은 느려서, 장시간 동안 활성을 유지할 수 있다. 게다가 반응 속도가 최대인 pH 범위가 폭넓게 존재한다.

다상 반응에 적용에 대한 다른 형태들의 예들을 통해, 활성점 주위의 nano-environment 개념으로 반응물/용매의 지역적인 농도나 pH를 조절하고 비활성화를 일으키는 분자들의 활성점에 대한 접근성을 제한할 수 있다. 이러한 접근성은 또한 나노 동공안의 분위기 특성에 의존한다. 따라서 이러한 개념은 나노 수준에서 촉매를 적절히 디자인함으로써 다상 반응에 대한 성능을 촉진시킬 수 있는 여러 기회를 제공한다.

참고문헌

G. Centi and S. Perathoner, "Novel catalyst design for multiphase reactions", Catalysis Today 79-80, (2003) 3-13.