

## NaOCl/NaOH 침전제를 이용한 재생 니켈촉매의 특성연구

황교현, 이호인  
서울대학교 공업화학과

### A Study on the Characteristics of the Regenerated Ni Catalyst Precipitated by NaOCl/NaOH

G. H. Hwang and H. -I. Lee  
Dept. of Chem. Tech., S. N. U.

#### 서론

수소첨가용 촉매로 사용되는 니켈촉매에 관한 연구는 이미 정립된 상태이나, 이들 촉매의 재생에 관한 연구가 환경문제의 중요성의 증가와 더불어 급격히 증가하고 있다. 촉매의 제조회사에 다시 폐촉매의 재생을 의뢰하는 비용과 신촉매 수입의 가격차이가 거의 없는 니켈 촉매의 경우, 이러한 재생의 기술이 확립되지 않으면 거의 매립되어 폐기되거나 다시 제조회사로 보내 진다. 본 연구의 목적은 이러한 니켈 폐촉매의 재생과 새로운 니켈 촉매의 제조법을 확립하는 것이다. 현재는 그 목적에 부합하는 촉매의 재생 및 제조법을 개발[1]하여, 침전과정 동안의 변화를 과학적인 방법으로 접근하고자 한다.

수침반응에 활성을 나타내는 환원된 니켈촉매의 경우, 분산도가 증가하면 반응활성이 증가하는 전형적인 구조비민감형(structure-insensitive) 반응이다. 건조, 소성, 환원 등 대부분의 제조과정이 비슷한 조건에서 이루어지므로, 분산도는 침전과정에서 거의 결정된다. 침전과정에서의 화학적인 거동 및 담체와의 결합력 등이 분산도에 영향을 미치고, 이는 니켈촉매의 활성과 연관된다. 그러므로 침전과정의 변화에 대한 관심이 매우 크다. 최근 문헌상에서 발표되고 있는 니켈촉매에 관한 대부분이 제조과정 및 제조방법에 따른 특성을 여러가지 기기를 이용하여 분석하고 있다.

#### 이론

기존의 촉매제조에 사용되는 침전제로는 암모니아수, 탄산나트륨 그리고 탄산수소나트륨이 대부분이었다. 그리고 최근까지 문헌상에 니켈촉매 연구에 가장 많이 사용되는 것으로 보고되는 것은 요소를 이용한 deposition-precipitation 방법이다[2]. 그러나 이는 요소의 분해속도가 매우 느려, 공정상에서는 암모니아를 기포형태로 주입하여 침전제로 사용하기도 하며, 기존의 침전제에 침전보조제 형태로 사용하기도 한다. 이들은 대부분  $Ni(OH)_2$  형태로 촉매의 전구체를 형성하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 NaOCl/NaOH를 침전제로 사용하였다. 이로부터 발생기 산소를 이용하여 용액상에서 직접 NiO 형태의 침전을 만들 수 있었다. NaOCl은 침전제로, NaOH는 pH를 조절하기 위하여 사용하였다. 이러한 침전과정을 거친 촉매의 전구체는 기존의 연두색이나 초록색 계통의  $Ni(OH)_2$ 의 전구체가 아니라 검은색의 NiO(OH) 형태의 전구체임을 알 수 있었다.  $Ni(OH)_2$ 와 NiO(OH)의 두 가지 전구체를 제조하여 이들의 특성으로부터 담지된 NiO(OH) 전구체의 특성분석에 이용하였다.  $Ni(OH)_2$ 는 크게  $\alpha$  (ill-crystallized)와  $\beta$  (well-crystallized)의 두 가지 결정형태를 가진다[3]. NiO(OH)의 경우  $\beta$ 와  $\gamma$  등 여러가지 결정형태를 가지는 것으로 알려져 있다[4].

## 실험

수소첨가반응의 활성은 벤젠수침을 모델반응으로, 상업용 촉매의 활성과 비교하였다. 상압하의 자체제작한 흐름식 반응기에서 실험을 수행하였으며, 실험 조건은 반응온도 180 °C, 벤젠 2 cc(l)/hr, 수소 27.2cc/min와 질소 30 cc/min이었으며, 촉매량은 30 mg이었다.

폐촉매의 재생처리는 산으로 추출하여 재담지하는 방법을 사용하였으며, 재생과정을 개략적으로 나타내면 다음과 같다.

- ① 질산으로 금속성분 추출 → ② 분리된 담체의 탄소성분 제거 →
- ③ 금속성분 손실분의 보충 → ④ NaOCl/NaOH로 재담지 → ⑤ 건조 →
- ⑥ 환원 → ⑦ 안정화

이러한 재생처리를 수행하는 동안의 건조과정을 거친 중간 물질인 촉매 전구체를 이용하여 여러가지 특성을 관찰하였다. NiO(OH) 형태의 침전임을 확인하기 위하여 ESCA, XRD와 *in situ* FT-IR 실험을 수행하였으며, 촉매 전구체인 NiO(OH)/kieselguhr의 특성을 알아보기 위하여 TPR 및 *in situ* FT-IR 실험을 수행하였다. 그리고 환원단계를 거친 촉매의 활성을 알아보기 위하여 벤젠 수침반응 활성, 수소 화학흡착실험 및 TEM 분석을 수행하였다.

본 실험에 사용된 폐촉매는 석유수지 수침반응과 불포화지방산 수침반응에 사용된 것으로 이들 신촉매는 각각 약 60, 73 wt%의 니켈을 포함하였다.

## 결과 및 토론

먼저 NiO(OH)의 침전임을 확인하기 위하여 ESCA 분석을 수행하였다. 이는 전극재료의 특성 고찰을 위하여 Moroney등[5]이 수행한 실험의 결과와 비교해 볼 때, Ni<sup>3+</sup>임을 알 수 있었다. 그리고 XRD를 통하여 대부분이 결정성이 없는 침전 형태임을 알 수 있었다. 이에 반해 기존의 Ni(OH)<sub>2</sub> 형태의 전구체는 건조과정을 거치면 거의 대부분 결정성을 가지는 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 형태임을 알 수 있었다.

촉매 전구체인 NiO(OH)/kieselguhr의 경우, TPR실험을 수행한 결과 약 180 °C 부근에서 하이드록실(-OH)기의 환원에 의한 피크가 관찰되었는데, 이는 FT-IR의 약 3350 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 -OH의 stretching 피크와 560 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 bending 피크가 사라지는 온도와 잘 일치하였다. 이 실험 결과로부터 NiO(OH) 전구체가 환원과정동안 -OH기를 잃고 NiO형태만이 존재하여 300 °C 이후에서 환원되는 것을 알 수 있었다. 이는 담지된 Ni(OH)<sub>2</sub>의 경우에는 거의 나타나지 않는 피크이었다. Mile와 Zammitt[6]에 의하면 약 230 °C 부근에서 나타나는 피크는, 초록의 NiO에 있는 검은 부분이 환원되는 것으로, Ni<sup>3+</sup>의 환원에 의한 것이라고 발표하였다. 이 피크는 Ni(OH)<sub>2</sub> 침전의 제조과정에서 소량 생성된 NiO(OH)이었다. 그러므로 그 피크의 크기가 NiO의 환원 피크와 비교하여 보면 매우 작음을 알 수 있었다. Fig. 1에 NaOCl/NaOH로 재생처리한 대표적인 NiO(OH)/kieselguhr의 TPR 결과를 나타내었다. 180 °C 부근에서 나타나는 피크의 면적과 NiO의 환원피크의 면적을 비교해 보면 상당히 많은 양의 NiO(OH)가 생성되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 공정한 면에서 생각해 보면, 소성과정을 생략할 수 있음을 알 수 있다. 왜냐하면 환원과정동안 -OH기의 환원온도가 NiO의 환원온도와 분리된 것이므로 온도를 200 °C 부근에서 유지한 후, 특정온도에서 환원과정을 수행할 수 있기 때문이다. NaOCl/NaOH 침전제를 사용한 모든 촉매의 제조는 소성과정을 생략한 결과들이다.

ESCA 실험결과, 촉매의 전구체가 침전과 건조과정 후까지도 담체표면에 층을 형성하고 있으나, 환원과정중에 작은 입자들을 형성하는 것을 알 수 있었다. 이는 Si 2p 스펙트럼의 피크 크기로 확인하였다. 즉 건조된 전구체의 경우, Si 2p 피크가 보이지 않았지만 환원 후에는 이 피크가 나타났다. 이 결과는 Ni(OH)<sub>2</sub>가

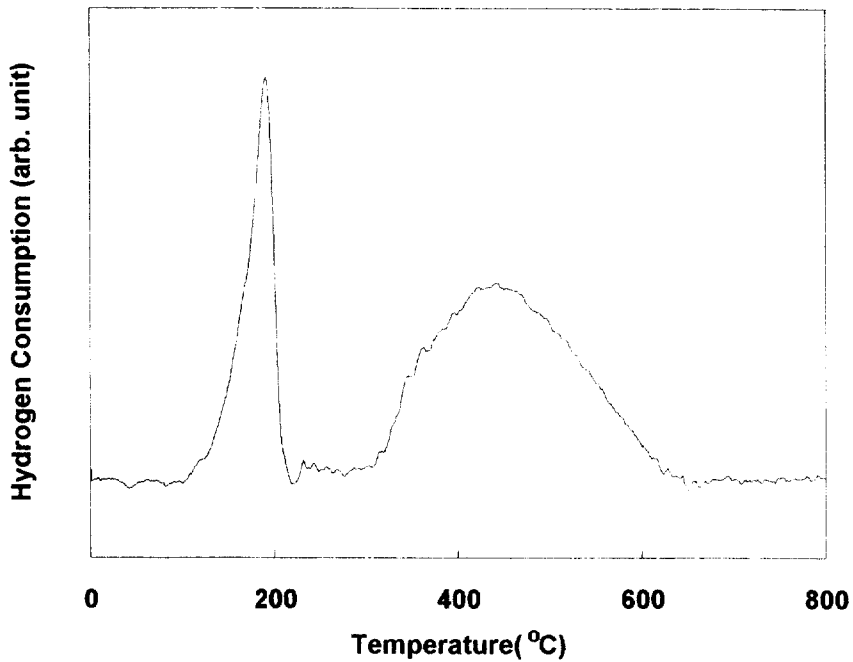


Fig. 1. The TPR profile of NiO(OH)/kieselguhr.

담체의 표면에 층상으로 형성된 후, 소성과 환원에 의하여 작은 입자의 NiO와 환원된 니켈을 형성하는 과정과 일치함을 보여 주었다.

벤젠 수첨반응에서의 재생촉매의 활성은 상업용 신촉매의 활성보다 우수하였다. 수소 화학흡착실험의 결과에서도 상업용 신촉매보다 우수하게 나타났다. 수소 화학흡착의 양을 여러가지 촉매에 대하여 Table 1에 나타내었다. 촉매 1과 2는 각각 석유수지 수첨용 및 불포화지방산 수첨용 재생촉매를, 촉매 3은 Strem사의 표면적이 넓은 담체를 사용하여 NaOCl/NaOH 침전제로 제조한 촉매의 화학흡착 수소량과 분산도를 나타낸다.

Table 1. The Amounts of H<sub>2</sub> Chemisorption and Dispersions of Various Catalysts

Catalysts	H <sub>2</sub> chemisorption ( $\mu$ mol/g-Ni)	Dispersion(%)	Ni loading(wt%)
commercial catalyst	845	9.92	60
catalyst 1	871	10.23	60
catalyst 2	856	10.05	73
catalyst 3	1080	12.69	60 (on 425 m <sup>2</sup> /g SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

NaOCl/NaOH 침전제를 사용하여 촉매를 제조한 경우, 그 활성이 뛰어난 이유에 대하여는 계속 연구를 수행하고 있으며, 가장 큰 원인으로 생각되는 것은, 담체와 환원된 Ni의 계면에 존재하는 산화물 층의 Ni<sup>3+</sup>가 분산도의 증가를 야기시키는 것으로 생각된다.

### 참고문헌

1. 대한민국 특허출원 제 94-17482호.
2. Geus, J. W., in "Preparation of Catalysis III"(G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Ed.), p. 1, Elsevier, Amsterdam, 1982.
3. Kernarec, M., Carriat, J. Y., Burattin, P., and Che, M., *J. Phy. Chem.*, **98**, 12008(1994).
4. Blesa, M. A., Morando, P. J., and Regazzoni, A. E., *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, p 263, CRC Press, Boca Raton, 1994.
5. Moroney, L. M., Smart, R. St. C., and Roberts, M. W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **79**, 1769(1983).
6. Mile, B. and Zammitt, M. A., in "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization"(Jones, A. and McNicol, B., Ed.), p. 122, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.