폐염화유기물의 수첨탈염소 반응용 니켈-알루미나 중형기공성 촉매의 단일공정 합성

김희수, 김 필, 박영근, 이재호, 김영훈, 김창묵, 이종협
서울대학교 응용화학부

One-step Synthesis of Mesoporous Ni-Alumina Catalyst for the Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Wastes

H.Kim, P.Kim, Y.Park, J.Lee, Y.Kim, C.Kim, J.Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

알루미나는 탈황공정, 알콜의 탈수반응, 알칸의 탈수소화 반응등의 많은 공정에서 비활성 담체나 이원기능 촉매로 주로 사용된다. 촉매공정에서 알루미나를 사용할 때에 한가지 문제점은 코킹의 생성이나 반응물의 기공내로의 확산을 어렵게하는 기공막힘 현상에 의해 비활성화가 쉽게 일어난다는 점이다. 또한 이런 비활성화는 미세기공이 가지는 비표면적이 클수록, 기공분포가 넓을수록 잘 일어난다고 알려져 있다. 따라서 넓은 표면적을 가지면서 동시에 중형기공을 가지는 알루미나를 제조하는 것은 바람직한 촉매설계의 밑바탕을 이룬다. 중형기공 알루미나는 사용하는 알루미늄 전구체가 실리카 전구체에 비해 수화속도가 빠르기 때문에 중형기공 실리카 제조방법이 그대로 적용 될 수 없다고 알려져 있다. Kim 등은 이런 문제점을 해결하고자 실리카 제조방법과는 전혀 다른 방법으로 중형기공 알루미나를 제조하였는데, 알콜에 용해시킨 알루미늄 전구체는 수화되지 않고 균일하게 용해된다는 특성을 이용하여 미리 형성된 계면 활성제 미셀 주변에 알루미늄 전구체를 고르게 분포시킨 후 미량의 물을 촉매로 하여 수화와 축합이 동시에 일어나도록 하는 후수화법에 의해 높은 표면적과 좁은 기공분포를 가지는 중형기공 알루미나를 제조하였다[1].

최근 각종 연구에 의하면 염화유기 화합물에 일정 시간이 노출되면 간, 신경계 및 순환계에 손상을 가져오며, 돌연변이 유발과 암을 발생시킬수 있다고 보고 되고 있다. 이런 염화유기물은 석유화학 공정에서 주요 부산물로 발생하고 있는데, 이들은 화학적으로 안정되어 있고, 생물학적으로 난분해성 물질이기 때문에 일단 물, 토양, 대기에 배출되면 이들 환경매체에서 분해되지 않고 장기간 체류하여 환경생태계에 피해를 미치며 오존층 파괴의 원인물질로 작용하는 것으로 알려져 있다. 인류는 몬트리올 의정서나 제나바 협약등의 국제 조약에 의해 환경과 인체에 유해한 염화유기물의 사용과 생산을 금지하고 있다. 기존에는 이러한 폐 염화유기물을 직접 소각법으로 제거하여 왔다. 하지만 직접소각법은 높은 열에너지가 필요하며, 다이옥신등의 2차 오염원이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다. 직접소각법에 비해 촉매 연소법은 비교적 낮은온도에서 폐염화물을 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 폐염화물을 완전히 연소시켜 HCl 이나 CO_2 이외에는 유용한 물질이 생성되지 않는다. 수첨탈염소 방법은 촉매상에서 염화 유기물과 수소를 반응시켜 탄화수소를 직접 얻는 방법인데, 에너지와 환경적인 측면에서 위의 두 방법에 비해 더욱 유리하다. 최근에는 중형기공 물질의 장점인 넓은 표면적과 큰 기공크기를 이용하여 활성금속을 고르게 분포시킨 촉매를 수첨탈염소 반응에 이용한 예가 보고 되었다[2]. 함침법으로 금속담지 촉매를 제조하는 과정에서 기공막힘 현상이 발생 할 수 있으며, 이런 현상은 담체의 넓은 표면적을 효과적으로 사용 할 수 없게 한다. Park 등은 기공막힘 현상을 방지하기 위해 단일공정으로 고분산 Ni/SBA-15촉매를 제조하였으며, 1,1,2-삼염화에탄의 수첨탈염소 반응에서 높은 활성을 나타냄을 보고하였다[3].

본 연구에서는 함침법으로 제조할 때 나타나는 기공막힘 현상을 방지하기 위해 중형기공 Ni-Alumina 촉매를 단일공정으로 제조하였다. 제조된 촉매로 에피클로로 히드린 공정의 주요부산물인 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소 반응을 수행하였다.

본론

실험 : 함침법으로 제조한 촉매와 반응성을 비교하기 위해 중형기공 알루미나를 후수화법[1]으로 제조하였다. 제조한 알루미나를 니켈 전구체가 용해되어 있는 수용액에 넣어 섞은 후 120°C에서 24시간 건조 하고 공기분위기 하에서 450°C에서 5시간 소성하여 10wt.% Ni/Mesoporous alumina 촉매를 제조하였다. 미리 계산된 양의 니켈 전구체를 계면활성제 미셀 주위에 고르게 분포시킨 후, 알루미늄 전구체를 첨가하고 수화시켜 미세 분말을 제조하였으며, 제조한 분말을 450°C에서 5시간동안 소성하여 중형기공 Ni-Alumina 단일공정 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 니켈 함량은 8.9wt%로 확인되었다.

결과 및 토론 : Fig.1 에는 단일공정으로 제조한 니켈촉매와 후수화법으로 제조한 중형기공 알루미나, 그리고 중형기공 알루미나에 담지한 니켈촉매의 질소 흡-탈착곡선을 나타내었다. 단일공정으로 제조한 중형기공 니켈촉매는 textural pore 가 전혀 없는 모양을 나타내고 있으며, 후수화법으로 제조한 중형기공 알루미나는 어느정도의 textural pore를 가지고 있는 것이 관찰된다. 함침법으로 제조한 니켈촉매 또한 거의 비슷한 형태의 흡-탈착선을 보이고 있다. Fig.2 에는 반응에 사용한 촉매와 담체의 기공크기 분포를 나타내었다. 세가지 물질 모두 약 3.5nm에서 날카로운 피크를 보이고 있으며, 중형기공 알루미나에 함침법으로 제조한 촉매의 경우 상대적으로 피크의 크기가 감소하였다. 이것은 함침단계에서 중형기공 알루미나의 기공막힘 현상이 일어나기 때문이라고 생각된다.

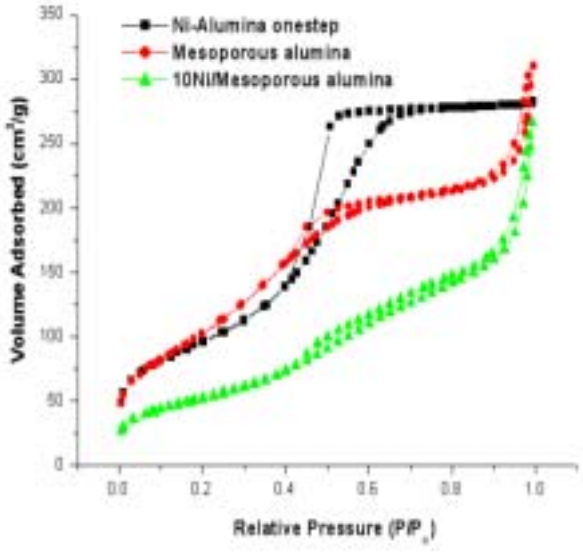

Fig.1. N2 isotherms of mesoporous alumina and Ni catalysts prepared by onestep and impregnation on mesoporous alumina.

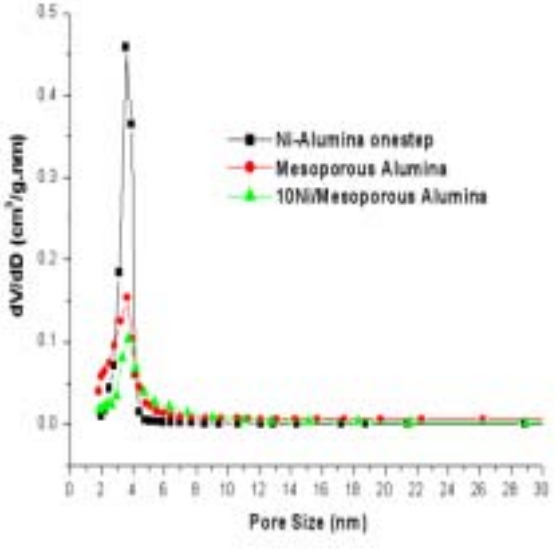

Fig.2. Pore size distribution of mesoporous alumina and Ni catalysts prepared by onestep and impregnation on mesoporous alumina.

Fig.3 에는 제조한 촉매에 대한 TPR 측정결과를 나타내었다. 함침법으로 제조한 촉매는 함침 단계에서 알루미나 표면의 알루미늄의 용해 때문에 생기는 suface nickel aluminate 구조의 환원곡선인 800°C 근처의 피크가 크게 나타나고 있는 반면, 단일공정으로 제조한 촉매는 상대적으로 작게 나타나고 있다. TPR 결과로부터 환원전처리 과정

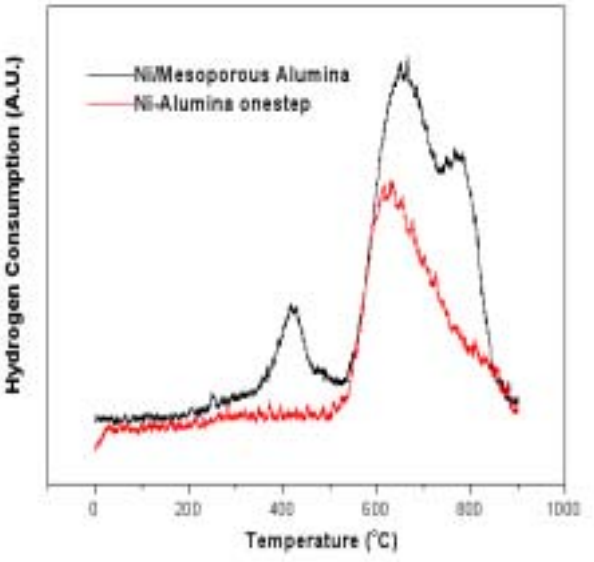

Fig.3. TPR patterns of Ni catalysts prepared by Onestep and Impregnation method.

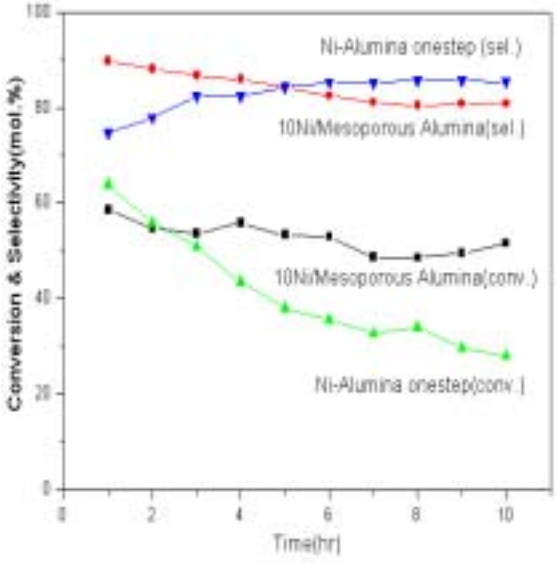

Fig.4. Conversion and Propylene Selectivity of Ni catalysts as a function of preparation method.

중에 상대적으로 단일공정 촉매가 더 많은 부분이 환원된다는 것을 알 수 있다. Fig.4 에는 제조한 촉매에 대한 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소 반응결과를 나타내었다. 주요부산물로는 클로로프로펜, 에틸렌이었으며, 소량의 메탄과 에탄이 생성되었다. 반응물로 염화파라핀을 사용하였으나, 주 생성물과 부산물로 올레핀이 생성되었는데, 이는 일단 HCl 내부 제거반응으로 염화프로필렌이 생성되며, 이후 수첨탈염소 반응에 의해 올레핀으로 전환이 일어나는 것으로 판단된다. 단일공정 촉매의 초기활성은 더 높지만 급격히 비활성화가 일어나는 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 단일공정으로 제조한 촉매의 활성금속의 크기가 더 작아서 쉽게 비활성화 되기 때문이라고 생각된다[4]

결론

단일공정으로 중형기공 Ni-Alumina 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매는 질소 흡-탈착 실험결과 framework porosity의 성질을 가지고 있었으며, 3.5nm에서 날카로운 기공분포 피크를 나타내는 중형기공성을 나타내었다. TPR 측정결과 중형기공 알루미나를 담체로 하여 함침법으로 제조한 촉매에 비해 낮은 온도에서 환원피크를 보이고 있었으며, 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소반응 실험에서 상대적으로 높은 초기활성을 나타내었다. 하지만 함침법으로 제조한 촉매에 비해 급격히 비활성화 되는 현상을 보였는데, 이는 단일공정으로 제조한 촉매가 상대적으로 작은 입자크기를 가지고 있기 때문이라고 추정된다.

Reference

[1] Kim,Y.H. et. al., *Korean J. Chem. Eng.*, (2002) : in press.
[2] Cho,Y.S. et. al., *Catal. Lett.*, (2002) : in press.
[3] Park, Y.G. et. al., *Stud.Surf.Sci.Eng.*, (2002) : in press.
[4] Zhang, Z.C. et. al., *Appl. Catal.* A, 174(1998)33.