

Dimethyl methylphosphonate(DMMP)의 촉매 분해 반응에 관한 연구

오경중, 김학주, 김상용*, 이관영
고려대학교 화공생명공학과, 한국생산기술연구원*

Catalytic Oxidative Decomposition of Dimethyl methylphosphonate(DMMP)

Kyung-Jong Oh, Hak-Ju Kim, Kwan-Young Lee, Sang-Yong Kim*
Dept. of chemical & biological engineering, Korea Univ.,
Korea Institute of Industrial Technology*

서론

화학작용제로 사용되는 유기화합물은 대부분 인, 황, 염소 등의 할로젠 원소나 비소 등을 포함하고 있다. 이러한 화학 작용제는 CWC(Cheical Weapon Convention) 등의 국제적인 협약에 의해 그 사용이 금지 되고 있고 생산, 유통, 보유 등이 엄격히 제한되고 있다. 위와 같은 군사적인 목적이외에 소규모이긴 하나 대기 오염 등의 원인 물질, 농약 등에 포함되는 물질로 유기화합물의 분해제거가 필요하다.

이러한 맹독성 물질을 직접 실험용으로 사용하기에 안전상 문제 등의 어려운 점이 많아 분자 구조와 물리화학적 성질이 유사한 DMMP, DIMP 등의 유사작용제(Simulant)를 사용하여 실험한다.

DMMP의 열분해는 973K 이상의 고온이 필요하므로 촉매 등을 사용하여 그 반응 활성을 높여준다. DMMP의 촉매 분해는 반응 초기 DMMP의 완전분해가 이루어지는 '보호영역'과 촉매가 피독 되면서 반응 활성이 저하되는 '피독영역', 피독 후 일정한 전환율을 보이는 '정적영역'의 반응 전환율 곡선을 가진다.[1]

이러한 DMMP 분해 촉매로는 Pt/Al₂O₃ 로 대표되는 귀금속계 촉매[2~3]가 주로 연구되었다. Pt계 촉매는 고 비용이 필요할 뿐만 아니라 Pt 자체가 매장량이 한계가 있으므로 대체 촉매 개발이 요구되어 진다.

본 연구에서는 Pt계 담지 촉매의 대용으로 Hydroxylapatite(HA)와 HA의 전이금속 치환체를 사용하였다. HA[3Ca(PO₄)₂ · (OH)₂]는 분자 구조상 피독의 원인으로 생각되어지는 phosphate(PO₄)를 구조를 가지고 있어 phosphate 피독 현상에 보다 유리할 것으로 기대되고 1173K에서 분해가 되지 않는 등 높은 열 안정성을 가지고 있으며 촉매 가격이 2wt% Pt/Al₂O₃ 대비 약 1/15 정도의 저 비용만이 필요하다.[4] 또한 HA는 분자 구조의 변화 없이 Ca이 부족한 형태(Ca Deficit Form)를 형성하고 부족상태가 클수록 촉매 산도가 커지는 현상을 보여 산화 촉매로 사용되어진다.[5]

이러한 특이 성질을 이용하여 촉매 활성을 높일수 있는 치환체-본 연구에서는 전이금속을 사용함-를 추가하여 그 반응 활성을 높인다면 Pt계 담지 촉매의 충분한 대용 촉매로서의 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

이론

DMMP의 촉매 분해 반응에 대해 기존에 알려진 결과를 살펴보자. DMMP는 촉매 표면 흡착시 인과 이중 결합된 산소 원자가 흡착하게 된다. 이후 약 200~300℃에서 친핵성의 수산화기(OH-)가 P-O-C 결합 중의 산소 원자를 공격하여 하나의 methoxy기가 떨어지는 S_N2 반응이 일어나서 MMP가 된다. 또 다른 하나의 methoxy기가 떨어지면 MPA가 된다. MPA에서의 P-CH₃ 결합은 난 분해성으로 약 400℃에서도 안정한 형태를 유지한다. 약 500℃정도에서 P-CH₃ 결합이 분해 되면서 phosphate(PO_x)형태를 가지게 된다.[6] 이러한

phosphate가 주로 촉매 표면의 활성점에 붙어 Coke 등과 함께 촉매 피독 현상의 원인으로 분석된다.[7~9] 또한 phosphate와 coke는 반응기 내부에 달라붙어 반응기를 막는 등의 압력 상승의 원인이 되기도 한다. 다음은 DMMP 촉매 분해 반응 경로를 도시한 것이다.

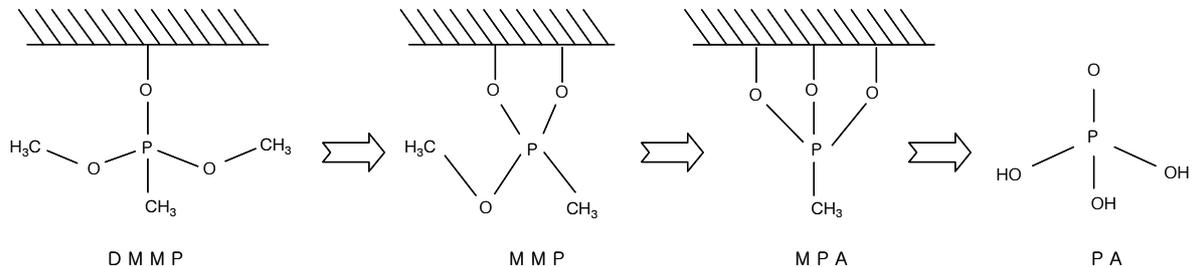


그림 1. DMMP 촉매 분해 반응 경로

Phosphate는 물과 반응하면 쉽게 인산으로 되는 성질이 있어 물을 첨가하면 제거가 용이 하지만 물은 촉매 표면 활성점에 붙어 활성을 저하하는 역할을 하므로 또한 그 제거가 중요하다.

실험

HA 촉매의 제조는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화 용액에 적정 농도의 H_3PO_4 용액을 한 방울씩 떨어뜨려 생성된 고형물을 침전시키는 침전법(Precipitation Method)를 사용한다. 이러한 촉매 제조는 공기를 차단한 N_2 분위기에서 수행하고 침전된 맑은 겔 타입의 촉매는 Hot Plate에서 건조 시킨 후 30~60 mesh 크기로 만든다. 이 때 용액의 pH는 약 11.6~12.6 정도이고 이 보다 낮은 pH의 용액에서는 Ca가 stoichiometry 비 보다 약간 적은 형태로 만들어진 다.[10]

완성된 촉매는 XRD와 XRF로 그 성분을 분석하였으며 이것은 이론적인 비율과 거의 차이가 없음을 알 수 있다.

Ca/P 원자 비율	
용액 농도 비	분석 비
1.67	1.68
1.61	1.62
1.58	1.60

표 1. 제조된 HA 촉매의 이론적 비율과 분석 비율의 비교

HA 전이금속 치환체는 예를 들어 Cu 치환체는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 혼합 용액에 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 첨가하는 침전법을 사용하였다.[11] Cu와 Ca비는 용액의 Morality로 결정되어진다. 또한 반응 활성을 비교하기 위하여 Pt/ γ - Al_2O_3 촉매를 Incipient Wetness 법을 사용하여 제조하였다.

반응은 0.1g의 촉매를 충전한 10-mm 직경의 원통형 반응기에서 연속 흐름 방식으로 수행하였다. 산화제인 산소를 DMMP의 Carrier Gas로 사용하였으며 항온조에서 온도 조절을 하여 유입 농도를 결정하였다. Gas의 흐름은 MFC를 사용하여 조절 하였으며 반응기까지 Line을 150°C로 가열하여 DMMP의 응축을 방지하였으며 반응은 섭씨 300~500도에서 수행하였다.

반응 후 생성물은 GC로 분석하였으며 FID에서는 DME, CH_3OH , DMMP를 TCD에서는

H₂, O₂, CO, CH₄, CO₂ 등을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

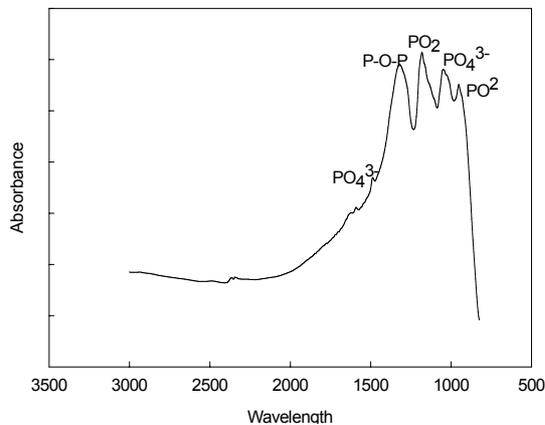


그림 2. 촉매 충전층에 형성된 반투명 결정질의 IR 분석결과

반응이 진행되면서 촉매 충전층 부위의 반투명한 결정질이 생성되었고 촉매 충전층 이후로는 점도가 매우 큰 검정색의 물질이 들러 붙어 있음을 알 수 있었다. 이러한 물질들로 인해 압력이 걸리게 되어 반응을 방해하는 현상을 보인다. 이 물질의 제거를 위해 IR 분석을 실시하였다. 그 결과 반투명의 결정질은 phosphate임을 알 수 있었고, 검정색의 물질은 인산과 coke의 혼합물로 밝혀졌다.

Phosphate 제거를 위해서 반응기 내부에 steam을 도입한 결과 phosphate 제거에는 일정 효과를 볼 수 있었으나 촉매 활성점에 물성분이 흡착하여 반응 활성을 저하하는 결과를 초래하여 분해 활성을 떨어지는 것을 알 수 있다.

반응의 온도에 대한 영향으로 반응 온도가 높아질수록 촉매 활성은 커짐을 알 수 있고, 보

호영역이 길어짐을 알 수 있다.

HA 및 HA 치환체로는 Cu-HA, Fe-HA, Ni-HA를 제조 및 반응 실험을 하였으며 이에 대한 결과로 반응 활성은 기존 Pt계 담지 촉매와 유사한 정도의 활성정도를 얻을 수 있었고 기존 촉매를 대체할 수 있음을 알 수 있다.

결론

반응 후 촉매 표면에 존재하는 인을 포함하는 유기화합물의 형태와 담체의 구조적인 변화가 DMMP 제거 반응에서의 촉매 내구성을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 반응 후 촉매 BET 표면적은 초기에 비해 상당량 감소하며 촉매 활성점도 phosphate에 의해 피독되었음을 알 수 있었다. 반응 시간에 따른 생성물 분포를 살펴보면 반응 초기에는 CO₂의 선택성이 크며 반응이 진행됨에 따라(촉매가 피독됨에 따라) CH₃OH, (CH₃)₂O 등의 선택성이 증가하였다.

본 연구에서는 Pt계 촉매 대용으로 HA계 촉매를 사용할 수 있음을 알 수 있었고, HA의 Ca 성분을 전이 금속으로 치환하여 촉매 활성 정도가 증가함을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] Graven, W. M., Weller, S. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **5**, 183 (1966)
- [2] Baier, R. W., Weller, S. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **5**, 183 (1966)
- [3] Tzou, T. Z., Weller, S. W., *J. Catal.* **146**, 370 (1994)
- [4] Lee, K. Y., Houalla, M., Hercules, D. M. and Hall, W. K., *J. Catal.* **145**, 223 (1994)
- [5] Bowman, R. S., Piasecky, L. J., *U. S. Patent* 3,149,082 (1964)
- [6] Handerson, M. A., Jin, T., and White, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 97 (1985)
- [7] Cao, L., Segal, R. S., Suib, L. S., Tang, X. and Satyapal, S., *J. Catal.* **194**, 61 (2000)
- [8] Cao, L., Suib, L. S., Xia, T. and Satyapal, S., *J. Catal.* **197**, 236 (2001)
- [9] Segal, R. S., Cao, L., Suib, L. S., Xia, T. and Satyapal, S., *J. Catal.* **198**, 66 (2001)

[10] Bett, J.A.S., Christner, L.G., and Hall, K.W., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5535 (1967)

[11] Pujari, M., Patel, P.N., *J. Solid. State Chem.* **83**, 100 (1989)

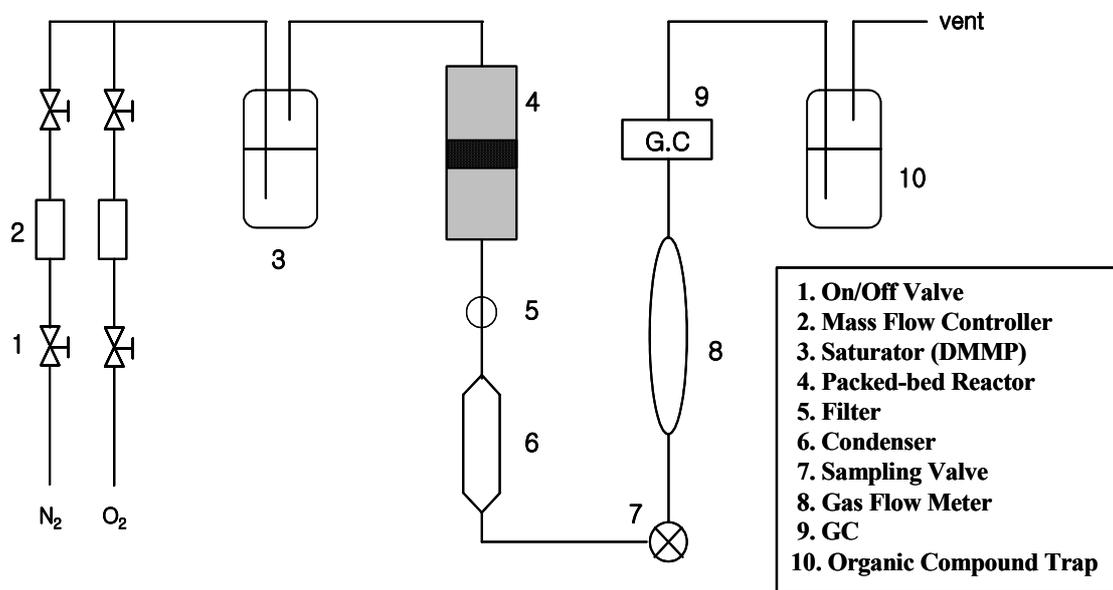


그림 3. DMMP 촉매 분해 반응 장치