Pt-Sn/γ-Al_2O_3 촉매를 이용한 사염화탄소의 수소화 반응

이병인(학), 최현칠(정), 이경희(종), 이재성(종), 김영걸(종)
포항공과대학교, 화학공학과

The Hydrogenation of Carbon Tetrachloride over Pt-Sn/γ-Al_2O_3 Catalysts.

B.I.Lee, H.C.Choi, K.H.Lee, J.S.Lee, Y.G.Kim
Dept. of Chem.Eng., POSTECH

서론

사염화탄소(CCl_4)는 상온 상압하에서 독특한 냄새를 가진 무색의 액체로 CFC의 원료물질 및 세정제, 용매등에 이용되어왔지만, 오존층 파괴물질로 규정되어 코펜하겐 의정서에 의해 1996년부터 사용을 금지하도록 하고 있다. 따라서 클로리네이션을 통한 클로로메탄 제조시 부산물등으로 생기는 사염화탄소를 유용한 물질로 전환하는 연구가 요구된다.

주로 백금촉매를 이용한 사염화탄소의 수소화 반응을 통해 클로로포름의 제조 연구가 진행되고 있는데, 본 연구에서는 deactivation을 억제하고, 클로로포름의 선택도를 향상시키기 위해 백금(Pt)에 주석(Sn)을 첨가하였다.

실험

본 연구에 사용된 촉매는 γ-Al_2O_3를 담체로 정하여 수소화 반응의 활성성분으로 알려진 Pt에 Sn을 incipient wetness 방법으로 담지하였다.

Pt는 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$를 3차 증류수에 녹여 1wt%입혀 oven에서 24hr건조시킨 뒤, 산소로 300℃에서 2시간동안 소성시켰다. 이렇게 제조한 1wt%Pt/Al_2O_3 촉매위에 세가지 Sn precursor를 담지하였다. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$은 에탄올에, TBT(Tetrabutyltin, $[CH_3(CH_2)_3]_4Sn$)은 톨루엔에, TPT(Tetraphenyltin, $Sn(C_6H_5)_4$)는 THF에 녹여 0.05~0.1wt%를 담지하여 각각 oven에 건조시켜 제조하였다. Fig.2에서의 0.05wt%Sn(TBT)-1wt%Pt/Al_2O_3 촉매는 γ-Al_2O_3에 Sn(TBT)를 먼저 입혀 건조 소성 후, Pt를 담지해 건조 및 소성시켜 제조하였다. Fig.5의 촉매들인 Pt dry-Sn dry는 Pt를 소성 과정없이 건조만 시킨 뒤 Sn(TBT)을 입혀 건조하여 제조하였고, Pt calci.-Sn dry 촉매는 Pt를 건조, 소성시킨 후 Sn(TBT)을 건조하여 만들었다. Pt dry-Sn calci. 촉매는 Pt를 건조만 시킨 후 Sn(TBT)을 입혀 건조, 소성시켰고, Pt calci.-Sn calci. 촉매는 Pt 건조, 소성 후 Sn(TBT) 입혀 건조, 소성과정을 거쳤다.

반응시 각각의 촉매들은 300℃에서 2시간동안 수소로 환원시킨 후, 120℃~160℃ 범위의 반응 온도와 반응 몰비는 수소와 CCl_4를 3:1~9:1로 변화시키면서 실험하였다.

CCl_4는 포화기를 이용하여 일정하게 주입하였고, 반응기는 필터가 있는 유리 반응기를 사용하였다. 반응물 및 생성물은 on-lined G.C.의 FID 검출기를 사용하여 분석하였다.

결과및 고찰

사염화탄소의 수소화 반응은 열역학적으로 비가역 반응이기 때문에 100% 전환율이 가능하다.

Fig.1에서 보는 바와 같이 140℃, H_2/CCl_4=5(mole ratio)의 반응조건에서 Pt만 담지시켰을 경우 10시간 이후부터 빠른 속도로 deactivation이 일어나기 시작하는데, TBT나 TPT 같은 유기 tin을 첨가했을 경우 비활성화가 억제되는 경향이 관찰되

었다. 그러나 $SnCl_2$로 담지했을 경우는 충분한 활성을 얻지 못했다. 따라서, 무기 tin보다 유기 tin이 비활성화 억제 효과가 있음을 유추할 수 있다.

한편, Fig.1에서 가장 나은 Sn precursor인 TBT로 제조한 1wt%Pt-0.05wt% Sn/Al_2O_3 촉매로 Pt와 Sn을 담지하는 순서와 반응온도 및 반응몰비를 바꾸어 실험해 보았다.

Pt와 Sn을 입히는 순서에 따른 결과는 Fig.2에 나타내었다. Pt를 먼저 입히고 Sn을 담지한 경우가 Sn을 먼저 입히고 Pt를 나중에 담지시켰을 경우보다 반응활성 및 deactivation 억제 효과가 좋았다. 이것은 Pt 위에 Sn이 분포함으로 인해 안정된 형태로 상호작용이 일어나는데 비해, Sn을 먼저 입힐 경우 Pt가 Sn이 입혀진 담체에 안정되게 담지되지 못한 것으로 보여진다.

Fig.3에서는 반응온도를 변화시켜 보았는데, 140℃를 중심으로 160℃에서는 초기의 좋은 반응활성에 비해 비활성화현상이 관찰되고, 120℃에서는 반응활성이 떨어지는 것을 통해 이 반응조건에서는 140℃가 최적임을 찾아냈다..

이 반응은 과량의 수소가 요구되는데, 수소의 양이 증가할수록 반응활성 및 비활성화억제가 좋아진다. Fig.4에서 수소와 사염화탄소의 반응몰비가 5:1 이상에서 반응이 100%전환율을 나타내며, 반응몰비가 증가할수록 비활성화 현상이 나타나지 않으며, 클로로포름의 선택도는 60% 정도를 유지하였다. 따라서, 경제적 요건을 고려할때 반응몰비가 5:1인 조건에서 비활성화를 최대한 억제시키는 것이 효과적이다.

Fig.5에서는 촉매 제조시 소성여부에 따른 효과를 살펴보았는데, Fig.1~Fig.4에서 사용한 Pt 소성후 Sn 건조촉매보다 Pt를 소성없이 건조시킨 후 Sn을 입혀 건조한 촉매로 반응한 결과 140℃, H_2/CCl_4=5인 조건에서 100시간 반응하여 시간당 0.004% deactivation되는, 기존의 촉매보다 우수한 비활성화 억제효과를 얻었다. 또한, 클로로포름의 선택도는 70%로 10% 정도의 향상을 가져왔다.

참고문헌

1. Jorge Sanchez, etc., "Catalyst characterization by a probe reaction. Effect of tin addition in $PtSn/Al_2O_3$", Applied catalysis A: General, 101 199-206 (1993).
2. A.H.Weiss, B.S.Gambhir, and R.B.Leon, "Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride", J. of catal., 22, 245-254 (1971).

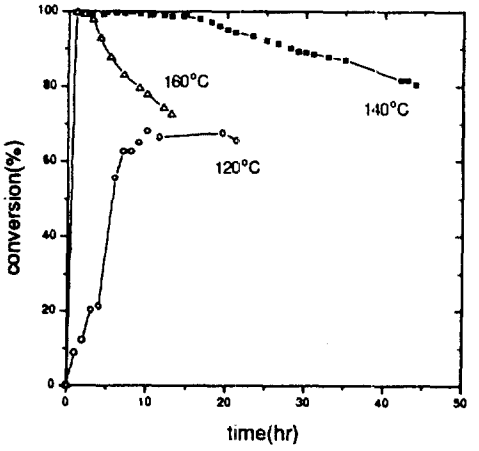

Fig.3. Conversion with time on stream at different temperatures over 1wt%Pt-0.05wt%Sn(TBT)/Al_2O_3
H_2:CCl_4=5:1 H_2: 30cc/min
WHSV: 9000L/kg/hr

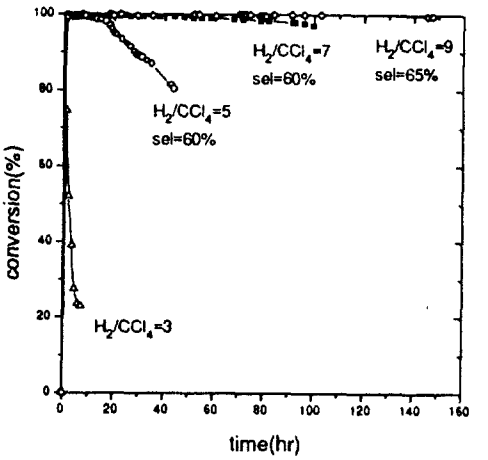

Fig.4. Conversion with time on stream at different mole ratios over 1wt%Pt-0.05wt%Sn(TBT)/Al_2O_3
at 140°C H_2: 30cc/min
WHSV: 9000L/kg/hr

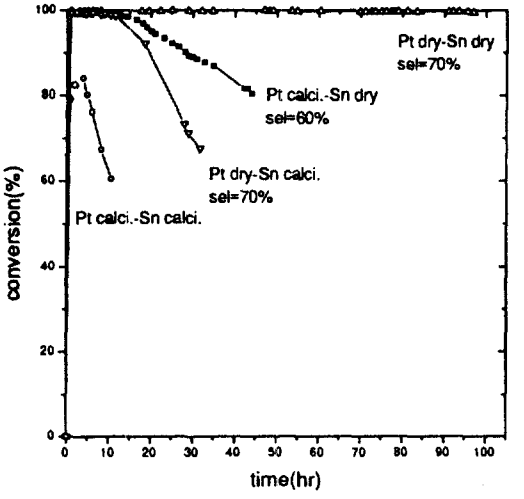

Fig.5. Conversion with time on stream at different catalyst pretreatments over 1wt%Pt-0.05wt%Sn(TBT)/Al_2O_3
at 140°C H_2:CCl_4=5:1
H_2: 30cc/min WHSV: 9000L/kg/hr

를 반응시작시간으로 한다. 일정한 시간간격으로 sample을 취하여 GC(FID detector)로 분석한다.

결과및 고찰

Fig.1는 40기압에서 ethanol을 용매로 사용했을때 온도에 따른 전환률을 나타낸것이다. 30°C에서는 전환률이 시간에 따라 느리게 증가하고 100%까지 올라가지는 않으나 대신 1-(4-isobutyl phenyl)ethanol(IE)의 수소화 분해반응이 거의 진행되지 않아 선택도가 99%정도로 일정하다. 반면에 40°C와 50°C에서는 반응후 2-3시간이 지나면 전환률이 100%가 되나 그 후부터 IE의 수소화 분해반응속도가 증가하여 시간에 따라 온도가 증가할수록 선택도가 크게 감소한다. 따라서 낮은 온도에서 선택도가 높은 것을 알수있다. 그러나 전환률과 선택도를 함께 고려하여 최고수율를 계산하여 볼때 30°C에서는 96.9%, 40°C에서는 97.0%, 50°C에서는 98.5%로 50°C에서 가장 크다. 수소압력에 대한 영향은 Fig.2에서 보는 바와 같고 이는 반응온도 50°C, ethanol을 용매로 사용해서 수소압력을 각각 10, 20, 30기압으로 변화시켰을때 시간에 따른 전환률과 선택도의 변화를 나타낸것이다. 압력이 커질수록 전환률은 증가하고 전환률이 최고에 도달한 후 일어나는 IE의 수소화 분해반응속도도 압력이 증가할수록 커진다. IE의 최고수율은 10기압에서 95.7%, 20기압에서 99.2%, 40기압에서 98.5%로 20기압과 40기압에서는 거의 비슷하지만 10기압에서는 yield가 상당히 떨어진다. 그 이유는 전환률 100%에 도달하는 시간이 40기압에서는 1시간 30분, 20기압에서는 2시간으로 비교적 짧아 그 후에 IE의 수소화 분해반응이 진행되나 10기압에서는 그 시간이 9시간으로 크게 늘어나 AI의 수소화반응으로 IE가 생성되는 동시에 IE의 수소화 분해반응이 진행되어 yield가 떨어지는 것으로 볼 수 있다. AI의 수소화 반응에서 용매는 반응의 전환률과 선택도에 크게 영향을 미친다. Fig.3은 반응온도 40°C, 수소압력 40기압에서 각각 cyclohexane, ethanol, isopropyl alcohol을 용매로 사용했을때 전환률의 변화를 나타낸것이다. Cyclohexane의 경우 최고 전환률이 87.2%로 ethanol과 isopropyl alcohol을 사용시의 전환률 100%보다 크게 낮은 것을 볼 수 있는데 이것은 cyclohexane의 전자밀도가 다른 두 용매에 비해 매우 작아서 수소의 diffusion이 느려 반응속도가 작기 때문이라 추측된다. 따라서 IE의 최고수율도 86.0%로 ethanol 97.0%, isopropyl alcohol 96.4%보다 크게 떨어진다. 또한 isopropyl alcohol은 ethanol에비해 반응속도가 느린 반면 선택도의 감소, 즉 IE의 수소화 분해반응속도도 느리다. Table.1은 수소화 반응에 대한 용매의 영향을 알아보기 위