

중형기공 알루미나의 제조조건이 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소반응에 미치는 영향

김 필, 김영훈, 박영근, 김희수, 이재호, 김창목, 송인규*, 이종협
 서울대학교 응용화학부
 *강릉대학교 공업화학과

The Effect of Synthesis Conditions of Mesoporous Alumina on the
 Hydrodechlorination of 1,2-Dichloropropane

P.Kim, Y.Kim, Y.Park, H.Kim, J.Lee, C.Kim, I.Song*, J.Yi
 School of Chemical Engineering, Seoul National University
 *Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University

서론

중형기공 실리카 물질이 발견된 이후[1], 균일한 중형기공을 가지는 물질의 합성에 대한 연구가 많이 보고 되고 있다. 이런 중형기공 물질들은 구조적으로 넓은 범위의 조성과 물성을 가지고 있다. 중형기공 물질은 비단 실리카 물질에만 한정되지 않고, 비실리카계 산화물에 대한 합성에 대한 연구도 이루어지고 있으며, 이렇게 합성된 물질들은 광촉매, 전자이동, 촉매담체로서 성공적인 응용이 보고 되었다[2].

알루미나는 금속촉매의 비활성 담체나 이원기능촉매의 하나로 널리 사용되고 있으며, 거대 분자체의 반응에 응용하기 위한 중형기공 알루미나를 제조하기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔다[3]. Davis 와 그의 연구자들은 카르복시산 계면활성제의 존재하에서 알루미늄 전구체의 수화반응을 통해 중형기공 알루미나를 제조하였다[2]. 하지만 제조된 알루미나의 기공크기는 계면활성제의 탄소길이에 관계없이 일정한 크기를 유지하였다. 알루미늄 전구체가 실리카 전구체에 비해 수화반응이 빠르기 때문에 실리카 제조방법이 그대로 알루미나 제조에 응용 될 수 없었으며, 수화반응을 억제하는 역할의 물질을 함께 사용함으로써 이런 문제가 해결 될 수 있었다[2].

석유화학 공정에서 발생하는 염화유기물은 화학적으로 안정되어 있고, 반응특성이 뛰어나기 때문에 광범위하게 이용되고 있지만, 생물학적 난분해성 물질이기 때문에 일단 물, 토양, 대기에 배출되면 이들 환경매체에서 분해되지 않고 장기간 체류하여 환경생태계에 피해를 미치며 오존층 파괴의 원인물질로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 염화물을 효과적으로 제거하고 이들로부터 유용한 탄화수소를 얻는 연구가 UOP, Dow Chemical 등에서 활발히 진행되어 왔다. 기존에는 직접소각법에 의해서 폐염화 유기물을 제거하여 왔다. 하지만 직접소각법은 900°C 가 넘는 고온을 필요로 하며, 특히 소각중에 다이옥신등과 같은 2차 오염원을 발생시킬수 있다는 단점을 가지고 있다. 특히 최근에 들어 국내에서는 소각로와 관련된 공해문제가 사회적인 이슈가 되면서 NYMBY 현상의 대표적인 사례가 되고 있다. 폐염화 유기물을 제거하기 위한 방법중의 하나로 수첨탈염소 방법은 촉매상에서 염화물과 수소를 반응시켜 탈 염소화 하는 방법인데, 2차 오염원을 발생시키지 않으면서 비교적 낮은 온도에서 유용한 탄화수소를 직접 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있어 폐염화물 제거를 유망한 방법으로 부각되고 있다. 수첨탈염소 반응용 촉매는 크게 Pt, Pd등의 귀금속 촉매와 Ni-Mo, Ni-W 등의 수소화 촉매로 나눌 수 있다[4]. 귀금속 촉매는 낮은 온도와 압력에서 높은 활성과 선택도를 얻을 수 있으나 쉽게 비활성화 된다는 단점을 가지고 있다. 수소화 촉매는 비활성화에는 강한 반면 활성을 얻기 위해서는 높은 온도와 압력이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 수첨탈염소 반응은 담지 금속촉매를 사용하는 다른 수소화 반응과 마찬가지로 활성금속 뿐 아니라, 담지체에도 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 최근에는 표면적과 기공크기가 큰 중형기공

물질에 금속을 담지한 촉매가 수첨탈염소 반응에 높은 활성과 선택도를 나타낸다고 보고되고 있다[5].

본 연구에서는 알루미늄 전구체는 대기중의 수분과 접촉하여 쉽게 수화/축합 반응을 일으키지만 알콜에 용해시킨 알루미늄 전구체는 수화되지 않고 균일하게 용해된다는 특성을 이용하여 미리 형성된 계면활성제 미셀 주변에 알루미늄 전구체를 고르게 분포시킨 후 미량의 물을 촉매로 하여 수화와 축합반응을 동시에 발생하도록 하는 후수화 반응에 의해 중형기공 알루미나를 제조하였다. 또한 계면활성제와 알루미늄 전구체의 몰비에 따라 알루미나를 제조하였으며, 이렇게 제조된 알루미나에 니켈을 담지하여 알루미나 제조 조건이 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

본론

실험 : 본 연구에 사용한 중형기공 알루미나는 계면활성제와 알루미늄 전구체의 비율을 조절하면서 제조하였다[6]. 제조한 알루미나는 계면활성제/알루미늄 전구체의 몰비에 따라 Al-x 라 명하였고, 여기서 x는 (계면활성제/알루미늄전구체) * 10^{-1} 을 나타낸다. 이렇게 제조한 알루미나를 담체로 하여 초기함침법으로 10wt.%Ni/Al-x를 제조하였다. 1,2-이염화프로판의 수첨탈염소반응은 제조한 Ni/Al-x촉매 100mg을 미분형 반응기에 채운후 450°C에서 수소흐름하에 2시간동안 전처리한 후 300°C에서 반응하였으며, 반응물과 생성물이 응축되는 것을 방지하기위해 heat trace를 통해 가열되도록 하였다.

결과 및 토론 : Fig.1에는 계면활성제와 알루미늄의 몰비를 조절하면서 제조한 중형기공 알루미나의 질소 흡-탈착 곡선을 나타내었다. 몰비에 관계없이 모두 H2 히스테리시스 보이고 있으며, Fig.2에서 볼 수 있는 것처럼 메조영역의 기공이 잘 발달한 것을 관찰할 수 있다. 낮은 영역의 상대압력에서 흡착량이 증가하는 것은 중형기공에 질소가 단분자 층으로 흡착되기 때문이며, 상대압력 0.4까지 이런 중형기공을 채우기 때문에 흡착량이

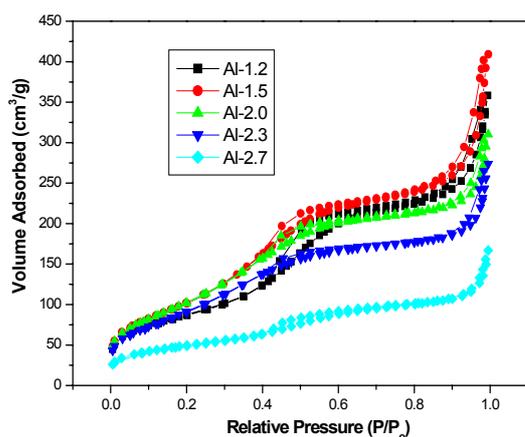


Fig.2. N₂ isotherms of mesoporous aluminas as a function of the mole ratio of surfactant to aluminium precursor.

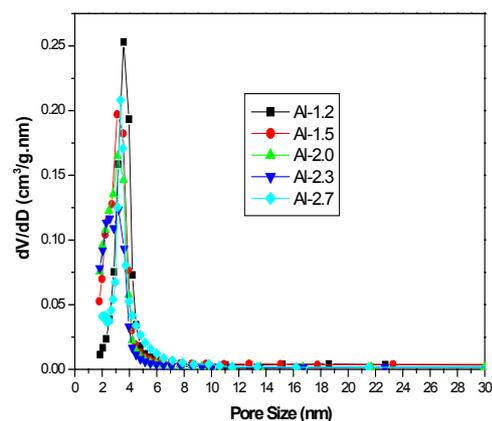


Fig.2. Pore size distribution of mesoporous aluminas as a function of the mole ratio of surfactant to aluminium precursor.

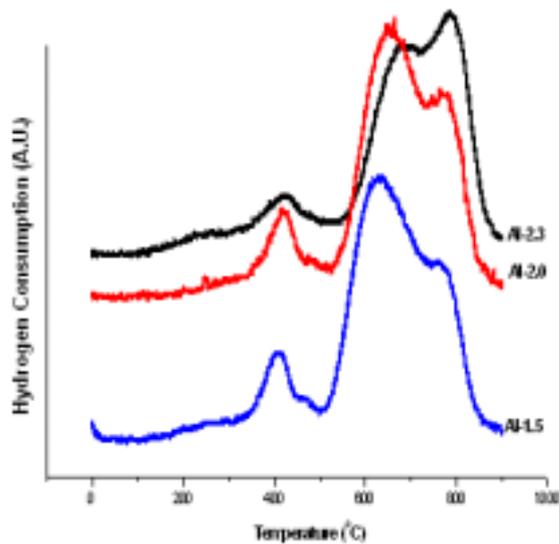


Fig.3. TPR patterns of 10wt.%Ni/Al-x as a function of the synthesis condition of mesoporous alumina.

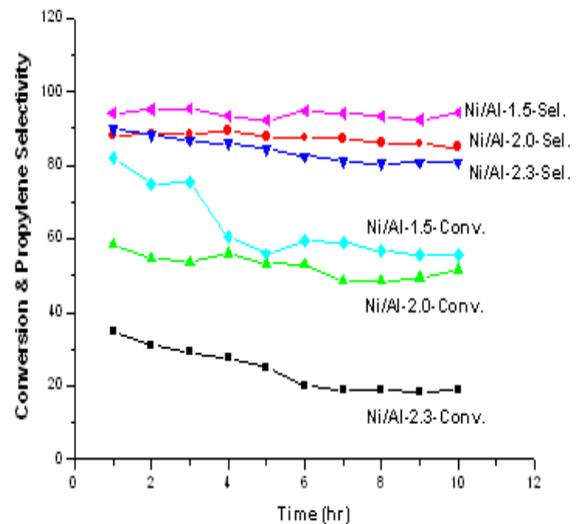


Fig.4. Conversion and Propylene Selectivity of 10wt.%Ni/Al-x as a function of the synthesis condition of mesoporous alumina.

증가한다[2].

Fig.3 에는 제조한 알루미나에 담지한 니켈 촉매의 TPR 결과를 나타내었다. 모든 촉매에서 크게 세 개의 피크가 나타나고 있다. 낮은 영역에서 나타나는 첫 번째 피크는 bulk NiO 의 환원피크이며, 두 번째와 세 번째 피크는 알루미나와 강하게 결합하고 있는 Ni^{2+} 의 환원피크이다. 계면활성제에 대한 알루미늄 전구체의 몰비가 감소할수록 두 번째 피크가 더 높은 온도로 이동하였으며, 800°C 근처에서 나타나는 세 번째 피크는 위치에는 변화가 없었지만 두 번째 피크에 대한 상대적인 피크면적이 증가하였다. 알루미나에 담지한 니켈촉매를 650°C 이상의 고온에서 소성할 경우 니켈이 알루미나 격자 안으로 확산되어 들어가서 nickel aluminate 구조가 생성되며, 보통 800°C 이상에서 환원피크가 나타난다. 본 연구의 TPR 측정결과에서도 800°C 근처에서 환원피크가 나타났으나, 촉매제조 시 450°C에서 소성하였기 때문에 니켈이 알루미나 격자 안으로 확산되어 들어가서 생기는 Nickel aluminate 의 환원피크라고 생각하기는 어렵다. 함침법으로 니켈을 알루미나에 담지할 경우, 함침단계에서 알루미나 표면에 존재하는 얼마간의 알루미늄이온이 용해되며 니켈이온을 둘러싸는 것으로 알려져 있다[7]. 본 연구에서 관찰되는 세 번째 피크는 알루미나에 니켈을 함침하는 단계에서 니켈주위에 더 많은 알루미늄이 둘러싸게 됨으로써 생성되는 surface nickel aluminate 의 환원피크라고 생각된다. 계면활성제에 대한 알루미늄 전구체의 양이 증가할수록 세 번째 피크가 감소하고, 두 번째 피크가 낮은 온도로 이동하는 이유는, 상대적으로 많은 양의 알루미늄 전구체를 사용할 수록 더 두껍고 안정한 알루미나 기공벽이 생성되며[2], 함침단계에서 상대적으로 적은양의 알루미늄 이온이 용해되기 때문이다.

Fig.4 에는 제조한 촉매에 대한 1,2-이염화프로판의 프로필렌으로의 선택적 수첨탈염소 반응결과를 나타내었다. 주요 부산물로는 클로로프로필렌, 에틸렌 이었으며, 소량의 메탄과 에탄이 생성되었다. 상대적으로 많은 양의 알루미늄 전구체를 사용하여 제조한 알루미나에 담지한 촉매가 높은 전환율과 프로필렌 선택도를 나타내었다. 이는 TPR 결과에서 볼 수 있듯이 surface nickel aluminate 의 생성이 많아질수록 본 연구에서 적용한 환원온도인 450°C 에서 환원되기 어려우며, 결과적으로 활성과 선택도가 낮아지게 되기 때

문이다.

결론

계면활성제와 알루미늄의 몰비를 변화시키면서 중형기공 알루미나를 제조하였다. 질소 흡탈착 실험결과로부터 제조한 알루미나는 계면활성제와 알루미늄의 몰비에 관계없이 전형적인 H2 히스테리시스를 보였으며, 중형기공성을 유지하였다. 이렇게 제조한 알루미나를 담체로 하여 니켈촉매를 제조하여 1,2-이염화프로판의 프로필렌으로의 선택적 수첨 탈염소 반응을 수행하였다. 상대적으로 적은 양의 알루미늄전구체를 사용하여 제조한 알루미나에 담지한 니켈촉매가 낮은 활성과 프로필렌 선택도를 나타내었으며, 이는 TPR 측정결과에서 알 수 있듯이 surface nickel aluminate 구조가 상대적으로 많아지면 환원 전처리 과정에서 촉매가 환원되기 어렵기 때문이었다.

Reference

- [1] Kresge, C.T. et. al., *Nature*, 359(1992)710.
- [2] Vaudry, F. et. al., *Chem. Mater.*, 8(1996)1451.
- [3] Pu, S.B. et. al., *Micro. Mater.*, 10(1997)25.
- [4] Choi, Y.H., Ph.D. *Dissertation*, Seoul National University(2001).
- [5] Cho, Y.S. et. al., *Catal. Lett.*, (2002) : in press.
- [6] Kim, Y.H. et. al., *Korean J. Chem. Eng.*, (2002) : in press.
- [7] Chen, S.L. et. al., *Appl. Catal.*, 73(1991)289.