

## Layer Nickel Silicate 의 합성과 Ethylene 이량화 촉매활성

손종락 · 전진익

경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1989년 1월 18일 접수, 1989년 9월 5일 채택)

### Synthesis of Layer Nickel Silicate and Catalytic Activity for Ethylene Dimerization

Jong Rack Sohn and Jin Ick Jeon

Department of Industrial Chemistry, Engineering College, Kyungpook National University, 702-701 Taegu, Korea

(Received 18 January 1989; accepted 5 September 1989)

#### 요 약

니켈염과 sodium silicate 의 산성혼합 용액으로부터 실리카겔-수산화니켈 공침전물을 만든 후 이를 275°C 및 780 psi 에서 수열처리함으로 nickel montmorillonite 와 nickel antigorite 의 두 종류의 layer nickel silicate 를 합성하였다. 합성된 nickel silicate 의 구조를 X-선 회절과 적외선 흡수 스펙트럼으로 조사하였다. 이들 nickel silicate 는 높은 온도에서 진공함으로 ethylene 이량화에 활성을 나타내었으며 100°C 와 600°C 에서 최고 활성을 나타내었다. 100°C 의 낮은 진공온도에서의 촉매활성점으로는 Brönsted 산이 기여하였고, 600°C 의 높은 진공온도에서는 Lewis 산이 기여하였다. 그리고 이들의 결정성은 수열처리할수록 점차 좋아졌으나 촉매활성과 표면적은 점차 감소되었다.

**Abstract**—Two types of layer nickel silicate, nickel montmorillonite and nickel antigorite were synthesized by coprecipitation from an acidic solution of a nickel salt-sodium silicate mixture followed by hydrothermal treatment at 275°C and 780 psi. The structures of synthesized nickel silicate were examined by X-ray diffraction patterns and infrared absorption spectra. The nickel silicates thus synthesized were activated for ethylene dimerization by evacuation at elevated temperatures, giving two optimum temperatures, 100°C and 600°C. The acid site responsible for the catalytic activity is Brönsted acid at low evacuation temperature of 100°C, while Lewis acid at high evacuation temperature of 600°C. The crystallinity of the nickel silicates was improved gradually with the hydrothermal treatment, while the catalytic activities and surface area decreased with that.

#### 1. 서 론

실리카 및 실리카-알루미늄에 담지된 산화니켈 촉매는 ethylene 의 중합 특히 이량화에 유효하다는 것이 알려져 있다[1-4]. 이 촉매는 n-butene 의 이성화반응에도 활성이 있으며 그 mechanism 은 proton donor-

-acceptor type 이라고 보고하였다[5]. Uchida 등은 산화니켈-실리카-알루미늄 촉매상에 ethylene 의 중합활성 및 butene 의 이성화반응의 선택성에 대하여 연구한 결과, 중합활성 및 선택성은 촉매 중의 알루미늄량에 의존함을 보고하였다[6]. Kazansky 등은 산화니켈-실리카 촉매를 수소로 환원하면  $Ni^+$  이온이 생성

되어 ethylene을 oligomerization 시킨다고 보고하였다[7]. 즉 Ni 이온의 원자가에 따라 ethylene의 중합 형태가 달라짐을 보고하였다.

한편 담지촉매의 촉매활성은 담지물질과 active phase와의 상호작용에 의한 영향을 많이 받는다[8-10]. 실리카와 니켈화합물의 화학적인 상호작용이 있다는 것은 de Lange 등에 의하여 처음으로 보고되었다[11]. 이후 계속적인 연구는 실리카와 니켈화합물 사이에 nickel hydrosilicate의 생성을 뒷받침하였다[12,13]. Nickel hydrosilicate에는 층상구조를 가진 nickel montmorillonite [ $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ ]와 nickel antigorite [ $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ]가 있다는 것이 알려져 있다[14, 15].

본 연구에서는 실리카와 수산화니켈의 공침전물을 수열처리하여 nickel montmorillonite와 nickel antigorite를 합성하고 이들 촉매상에 ethylene의 이량화 반응을 행하였다. 그리하여 이들 촉매의 구조, 결정성, 표면적 및 수열처리 시간 등이 촉매활성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 촉매제조

수산화니켈 - 실리카 공침전물은 다음과 같이 만들어졌다. 황산, 규산소다 및 염화니켈의 혼합용액을 60°C의 항온조에 고정시켜두고 이 혼합용액에 pH가 약 7이 될 때까지 암모니아수용액을 가하여 공침전물을 얻었다. 이렇게 만들어진 공침전물을  $\text{Cl}^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 씻은 후 성형하여 120°C에서

건조시켰다. 공침전물속에 들어있는  $\text{Na}^+$ 이온을 제거하기 위하여 뜨거운 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  수용액 및 증류수로 씻은 후 건조하였다. 건조된 6g의 공침전물을 고압반응기에 넣어 275°C, 780 psi로 0-200시간 수열처리하여 층상 nickel silicate를 합성하였다. 이들 nickel silicate를 공기 중에서 550°C에서 1.5시간 소성하여 desicator에 보관하였다. 이렇게 만들어진 촉매의 조성과 수열처리 후의 생성된 화합물을 Table 1에 수록하였다. Table 1에서 촉매를 NS-X로 표시하였는데 여기서 X는 촉매 중의 NiO의 무게%이다.

### 2-2. 실험방법

Ethylene 이량화의 촉매활성은 전 부피가 44 mL인 폐쇄반응기에 의하여 측정되었다. 촉매 0.1g을 반응관에 넣은 후 여러 가열온도(20-800°C)에서 1시간 진공한 후 반응온도 20°C에서 ethylene의 초기압력 280 torr에서 행하였다. 반응개시 후부터 초기 5분간에 감소된 ethylene의 양( $\text{mmol}/5\text{ min} \cdot \text{g}$ )을 촉매활성의 척도로 하였다.

적외선 스펙트럼은 KBr과 시료의 비를 80으로 하여 disk를 만들어 Jasco Model A-202 double beam spectrophotometer로 얻었다. X-선 회절무늬는 Jeol Model  $J_{\text{px}}$ -8E diffractometer로 얻었으며 측정 조건은 30 kV, 1000cps에 구리타겟과 니켈필터를 사용하였다. 생성물의 분리는 Shimadzu Model GC 3BT로 수행되었으며 사용한 column의 충전제는 VZ-7이고 운반기체는 질소였으며 column의 온도는 20°C였다.

제조된 촉매 중의 Ni의 양은 습식분석법으로 결정되

Table 1. Catalyst preparations

Catalyst No.	Ratio of NiO to $\text{SiO}_2$ in starting material	NiO weight % in catalyst	X-ray and IR analysis*	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Color of catalyst after calcination at 550°C
NS-4	1:45	4	Mont + S	176.2	yellowish white
NS-7	1:30	7	Mont + S	186.5	yellowish green
NS-16	1:5	16	Mont + S	159.4	blackish brown
NS-20	1:1.3	20	Mont + S	260.5	blackish brown
NS-37	1.5:1	37	Mont	461.2	black
NS-40	1.8:1	40	Mont	357.2	black
NS-45	4:1	45	Mont + Ant	245.6	black
NS-65	7:1	65	Ant	225.2	black
NS-80	10:1	80	Ant + NiO	180.1	black

Mont = nickel montmorillonite, Ant = nickel antigorite, S = silica gel

\*The sample was treated hydrothermally for 50 hr.

었다. 진한 염산에 0.3g의 촉매를 녹인 후 dimethylglyoxime을 넣어 니켈 착물을 형성하게 한 후 건조된 착물의 무게로부터 NiO의 무게%를 구하였다. 촉매의 표면적은 액체질소 온도( $-196^{\circ}\text{C}$ )에서 질소기체를 흡착시켜 질소기체의 흡착량으로부터 BET 식을 이용하여 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. X-선 회절

수열합성된 nickel-silicate의 대표적인 X-선 회절 무늬를 Fig.1에 나타내었다. 이들 nickel silicate는 산화니켈의 양이 40% 및 65%인 공침전물을 고압반응기에 넣어  $275^{\circ}\text{C}$ , 780 psi로 100시간 수열합성한 것이다. 이들 X-선 무늬에서 보는 바와 같이 두 시료의 X-선 회절피크가 생성되었음을 말하여 준다. Nickel silicate에는 두 종류의 화합물 즉 nickel montmorillonite와 nickel antigorite가 존재한다는 것이 알려져 있다[14,15]. X-선 회절피크를 검토한 결과 NS-40은 nickel montmorillonite로, 그리고 NS-65는 nickel antigorite로 확인되었다[16]. 즉 nickel montmorillonite에서는 d값이 9.4 및 3.1Å에서 nickel antigorite에서는 7.4 및 3.6Å에서 각각 특성

피크가 나타났다.

수열처리 시간에 따른 nickel silicate의 결정성을 X-선 회절로 검토하여 보았다. NS-40 시료를 택하여 검토한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 수열처리를 전혀 하지 않은 시료에서도 nickel montmorillonite에 의한 약한 피크를 볼 수 있다(Fig.2a). 이 시료는 수열처리를 하지 않아서 결정성이 매우 나쁨을 알 수 있다. 이 사실은 실리카겔과 수산화니켈은 수열처리를 하지 않아도 공침전 과정 중에 상호작용이 있어 어느 정도의 새로운 화합이 생성되었음을 말하여 주며, de Lange 등의 보고와 잘 일치한다[11]. 그리고 Fig.2에서 보는 바와 같이, 수열처리함에 따라 그리고 수열처리 시간이 길어짐에 따라 nickel silicate의 양이 증가하고 결정성이 좋아짐을 볼 수 있다. 그러나 수열처리 시간이 100시간 이상에서는 별다른 변화가 나타나지 않았다. NS-65 시료에 있어서도 수열처리 시간에 따른 결정성이 증가하는 양상은 NS-40의 경우와 유사하였다.

#### 3-2. 적외선 스펙트라

Layer silicate 화합물의 종류에 따라 적외선 스펙트럼이 다르게 나타남으로 layer silicate 화합물을 동정하는데 적외선 스펙트럼이 많은 참고가 된다[17, 18]. 합성된 nickel montmorillonite와 nickel antigorite의 적외선 스펙트럼을 원료물질인 실리카겔과 산화니켈

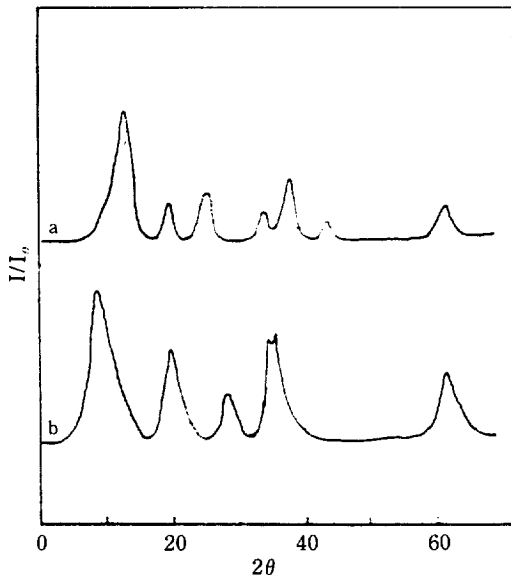


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of nickel layer silicates synthesized by hydrothermal treatment.

(a)nickel antigorite, (b) nickel montmorillonite.

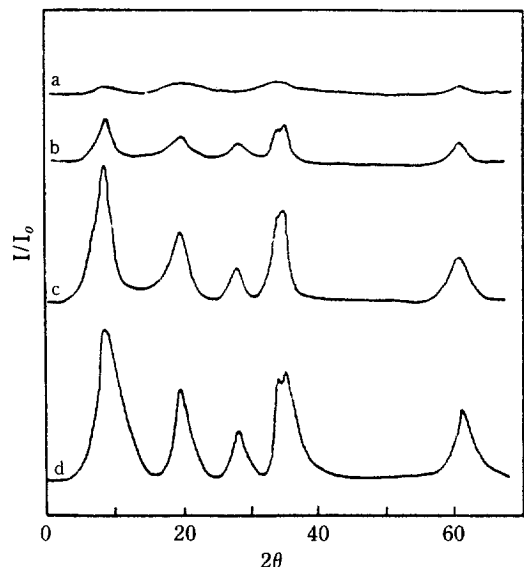


Fig. 2. Variations of X-ray diffraction pattern of NS-40 with hydrothermal treatment time.

(a) 0 hr, (b) 10 hr, (c) 70 hr, (d) 100 hr.

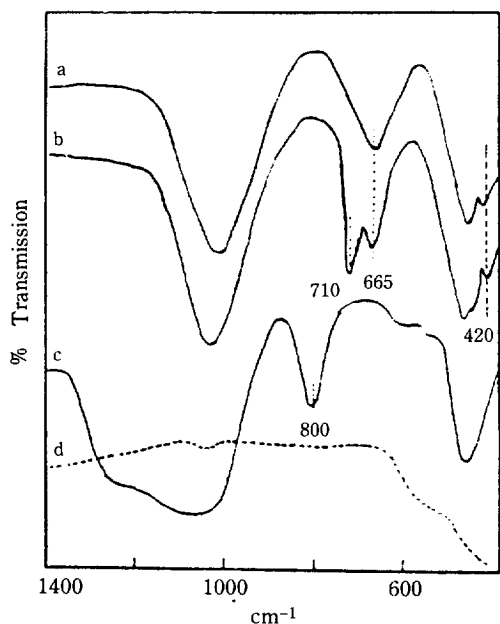


Fig. 3. Infrared spectra of nickel antigorite(a), nickel montmorillonite(b), silica gel(c), and nickel oxide(d).

의 것과 함께 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 산화니켈이나 실리카겔에는 나타나지 않는 새로운 흡수밴드가 layer nickel silicate에는 420, 665 및 710 cm<sup>-1</sup>에 나타나 있고 실리카의 특성 밴드인 800 cm<sup>-1</sup>의 피크는 보이지 않는다. 665 및 710 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 Ni<sup>2+</sup> 이온에 영향을 받은 Si-O 신축 진동 밴드라고 Stubican [17]은 규정하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, nickel montmorillonite에 있어서는 665 및 710 cm<sup>-1</sup> 두 개의 밴드가 나타났고 710 cm<sup>-1</sup>의 밴드가 665 cm<sup>-1</sup>의 것보다 크게 나타났다. 반면 nickel antigorite에 있어서는 665 cm<sup>-1</sup>에 하나의 밴드만 관찰되었다. 따라서 두 layer silicate의 구별은 710 cm<sup>-1</sup> 밴드의 유무에 의하여 가능함을 알 수 있다.

산화니켈의 함량이 다른 여러 공침전물을 50시간 수열처리한 후에 얻은 nickel silicate의 적외선 스펙트라를 Fig. 4에 나타내었다. 실리카함량이 많은 NS-4, NS-16, NS-20과 같은 시료에서는 수열처리를 해도 실리카가 nickel silicate를 합성하는데 다 반응하지 않고 여분으로 남기 때문에 800 cm<sup>-1</sup>에 실리카의 특성 피크가 나타남을 볼 수 있다. 그러나 산화니켈량이 많아짐에 따라 실리카의 피크가 없어지고 665 및 710 cm<sup>-1</sup>에 흡수밴드가 나타나다가 NS-65 시료에서는 665 cm<sup>-1</sup>에 하나의 흡수밴드가 나타났다. 이는 산화니

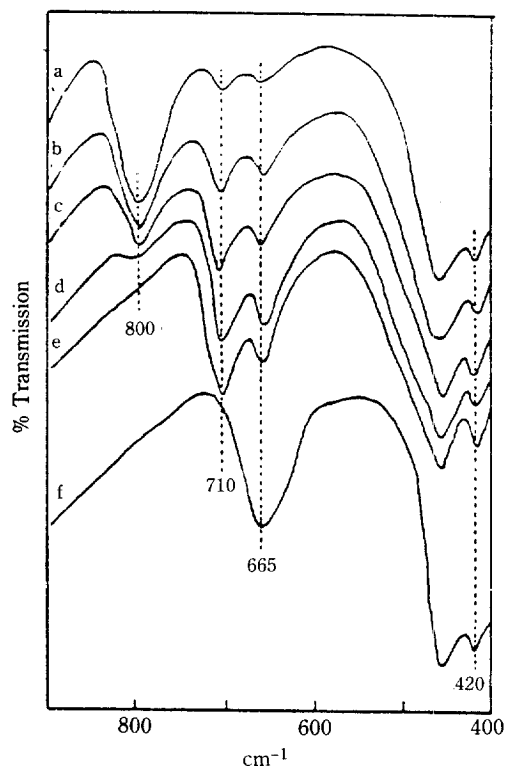


Fig. 4. Infrared spectra of some samples hydrothermal-treated for 50 hr.

(a) NS-4, (b) NS-16, (c) NS-20, (d) NS-37, (e) NS-40, (f) NS-65.

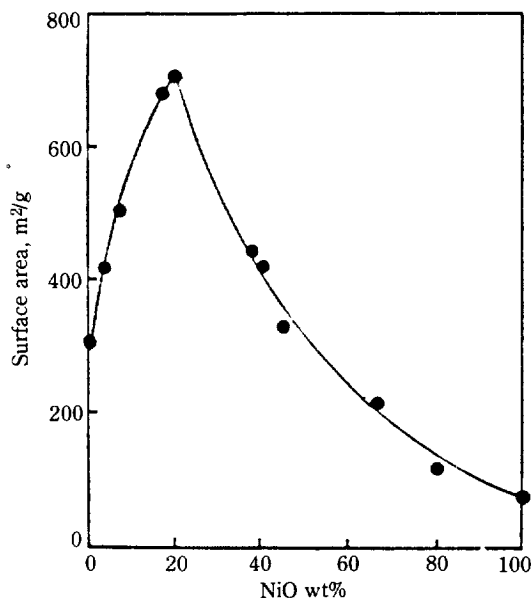


Fig. 5. Variation of specific surface area against nickel oxide weight percent.

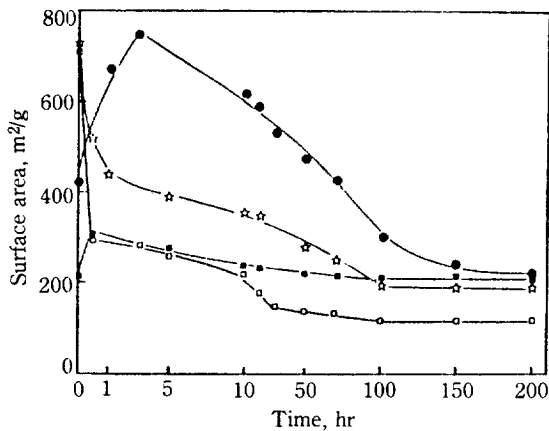


Fig. 6. Variations of specific surface area with hydrothermal treatment time.

□ NS-16, ☆ NS-20, ● NS-37, ■ NS-65.

겔의 양이 많아지면 nickel montmorillonite 구조에서 nickel antigorite 구조로 변화됨을 말하여 준다. 이는 X-선 회절의 결과와도 잘 일치한다.

### 3-3. 표면적 변화

수열처리하지 않은 550°C에서 소성한 일련의 산화니켈-실리카 촉매의 산화 니켈의 무게%에 따른 촉매의 표면적을 Fig. 5에 나타내었다. 산화니켈의 양이 20% 일 때 최대의 표면적을 나타내었으며 그 이상에서는 산화니켈의 양이 증가할수록 감소하였다. 산화니켈의 양이 20%까지 증가함에 따라 표면적이 증가하는 것은 Fig. 2에서 본 바와 같이 실리카겔과 수산화니켈은 수열처리를 하지 않아도 공침전 과정 중에 상호작용으로 화합물이 생성되어 새로운 표면이 생성되기 때문으로 생각된다. 이들 시료 중 몇 가지를 선택하여 수열처리 시간에 따른 표면적의 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 산화니켈 함량이 작은 NS-16 과, NS-20 시료에서는 수열처리와 함께 표면적이 점차 감소하였으며 특히 초기 30분 동안에 급격하게 감소하는 것을 보여주었다. 이와 같이 수열처리 시간과 함께 표면적이 감소하는 것은 표면적이 큰 무정형 실리카로부터 표면적이 작은 결정성의 nickel silicate의 생성으로 해석될 수 있다. 그러나 산화니켈의 양이 비교적 많은 NS-37 및 NS-65의 경우에는 초기 일정한 시간까지는 표면적이 증가하다가 다시 감소함을 보여주었다. 이와 같은 수열처리 초기의 표면적 증가의 이유는 확실하지 않으나 완전한 nickel silicate의 생성전에 실리카와 수산화니켈의 약한 결합에 의한 새로운 표면이 생성되기 때문이라

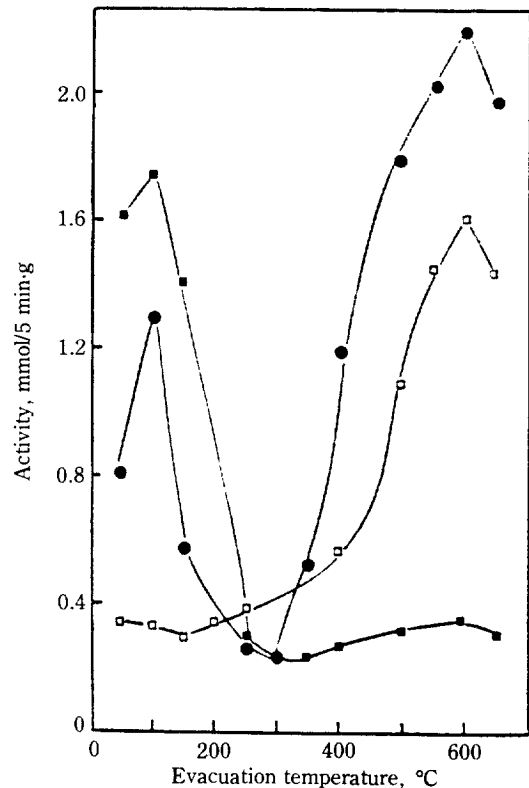


Fig. 7. Variations of catalytic activity with evacuation temperature.

■ NS-4, ● NS-37, □ NS-80.

고 추측할 수 있다. 100시간 이상의 수열처리에 의한 표면적 감소는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 많이 둔화되었다.

### 3-4. 에틸렌 이량화 활성

제조된 촉매상에 에틸렌 이량화반응을 수행한 후 생성물을 gaschromatography로 분석한 결과 생성물은 대부분 n-butene이었다. 수열처리하지 않은 대표적인 3가지 시료의 촉매활성을 여러 진공온도의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 100°C 및 600°C 두 진공온도에서 촉매활성의 극대점이 나타남을 알 수 있고 300°C 진공온도에서 극소점이 나타났다. 에틸렌 이량화반응의 촉매활성점으로 저원자의 nickel 이온과 산점이 관여함이 보고되어 있다[19, 20]. 그리고 100°C의 진공온도에서는 Brönsted 산이 촉매활성점으로 관여하고 600°C 진공온도에서는 Lewis 산이 관여함이 밝혀져 있다[21]. 300°C의 진공온도에서 촉매활성의 극소점이 나타나는 것은 Brönsted 산의 양이 100°C에서 가장 많고 이 온

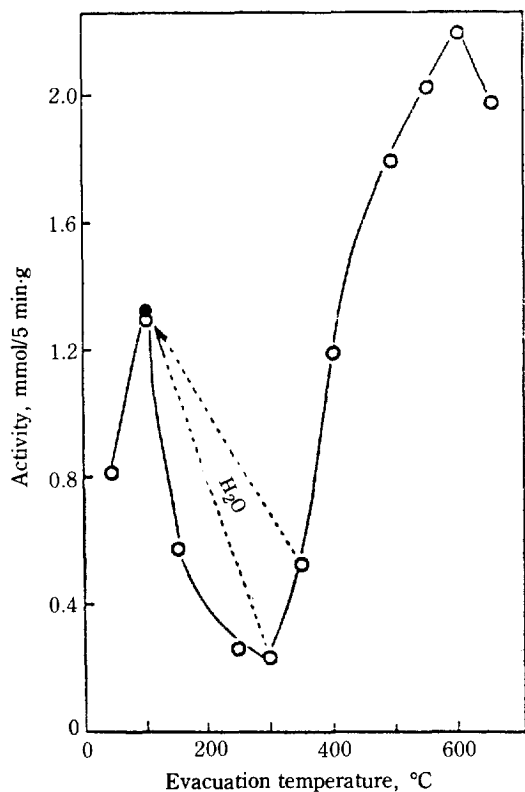


Fig. 8. Reactivation of deactivated NS-37 catalyst by water treatment.

도 이상에서는 높은 진공온도로 말미암아 점차 감소되어 300°C에서 가장 작기 때문이다.

위의 사실을 뒷받침하기 위하여 Fig. 8에서 보는 바와 같이 NS-37 촉매를 선택하여 촉매활성이 낮은 300°C 및 350°C에서 각각 1시간 진공한 후 실온으로 냉각시켜 수분으로 처리한 다음 100°C에서 1시간 진공한 후 촉매활성을 측정하였다. 그 결과 처음부터 100°C에서 진공한 후에 측정된 촉매활성과 일치하였다. 이 사실은 진공온도 100°C에서 300°C로 갈수록 촉매활성이 감소하는 것은 높은 진공온도에서 Brönsted 산의 양이 물로 탈기되어 감소하는 것에 원인이 있음을 말하여 준다. 그리고 적외선 gas cell 속에 얹은 NS-37 촉매 wafer를 집어 넣어 100°C에서 1시간 진공한 후 pyridine을 흡착시켜 적외선 스펙트럼을 얻은 결과 1540 cm<sup>-1</sup>에 Brönsted 산이 있음을 말하여 주는 pyridinium ion에 의한 흡수밴드가 나타났다. 그리고 같은 sample을 600°C에서 1시간 진공한 후 pyridine을 흡착시킨 경우에는 1450 cm<sup>-1</sup>에 Lewis 산이 있음을 말하여 주는 배위결합된 pyridine 밴드가 관찰되었다.

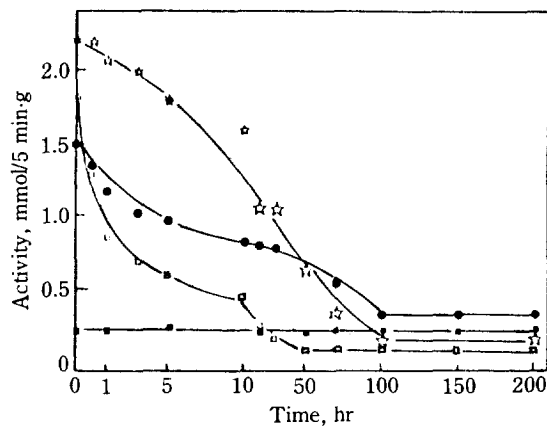


Fig. 9. Variations of catalytic activity with hydrothermal treatment time after evacuation at 100°C.

□ NS-16, ☆ NS-20, ● NS-37, ■ NS-65.

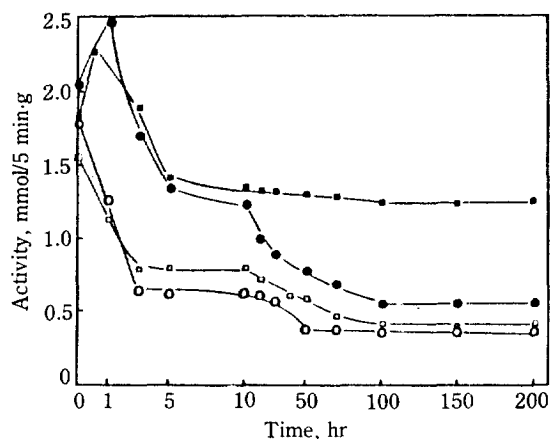


Fig. 10. Variations of catalytic activity with hydrothermal treatment time after evacuation at 600°C.

○ NS-16, □ NS-20, ● NS-37, ■ NS-65.

위의 사실로부터 산화니켈함량이 작은 NS-4 촉매상에서는 100°C의 진공온도에서 하나만의 극대점이 나타나므로 이 촉매는 주로 Brönsted 산이 촉매활성에 관여함을 알 수 있고 산화니켈 함량이 많은 NS-80 촉매상에서는 600°C에서 하나만의 극대점이 나타났으므로 주로 Lewis 산이 촉매활성에 관여함을 알 수 있다. 그러나 산화니켈의 양이 중간 정도인 NS-37에서는 100°C와 600°C에서 두 극대점이 나타나므로 Brönsted 산과 Lewis 산이 모두 촉매활성에 관여함을 알 수 있다.

위에서 본 바와 같이 진공온도 100°C 및 600°C에서 촉매의 최대 활성을 나타내므로 100°C 및 600°C에서의

촉매활성을 수열처리 시간의 함수로 Fig. 9와 10에 각각 나타내었다. 우선 진공온도 100°C의 결과를 검토해보면 NS-65 외에는 수열처리 시간에 따라 촉매활성이 점차 감소함을 볼 수 있다. 이는 수열처리됨에 따라 nickel silicate의 생성으로 Fig. 6에서 보는 바와 같이 촉매표면적이 감소되어 촉매활성점이 감소되기 때문이라 생각된다. 산화니켈의 함량이 많은 NS-65 시료에서는 수열처리에 따른 표면적의 변화가 거의 없어 촉매활성의 변화도 거의 관찰되지 아니하였다. 그리고 100시간 이상의 수열처리 시간에 따른 촉매활성의 변화도 거의 없었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이, 진공온도 600°C에 있어서 촉매활성이 처리시간과 더불어 감소하기는 하나 산화니켈의 함량이 비교적 많은 NS-37 및 NS-65에 있어서는 수열처리 초기에 촉매활성의 극대점이 나타남을 볼 수 있다. 이는 같은 시료에 있어서 Fig. 6의 수열처리 초기에 표면적의 극대점이 나타나는 결과와 일맥 상통한다. 그러나 수열시간 100시간 이상에 있어서 촉매활성의 변화는 진공온도 100°C의 경우와 유사하게 거의 없었다.

#### 4. 결 론

실리카겔과 수산화니켈의 공침과정 중에서도 소량의 nickel silicate가 생성되었다. 이들 공침전물을 275°C, 780 psi에서 수열처리를 하면 산화니켈의 함량이 40% 이하에서는 nickel montmorillonite가 생성되고, 65% 이상에서는 nickel antigorite가 생성되었으며, 40-65%의 범위에서 nickel montmorillonite와 nickel antigorite가 혼합되어 생성되었다. X-선 회절과 표면적 측정으로부터 nickel silicate의 생성을 위한 수열처리 시간은 100시간이 가장 적합하였다. 이들 촉매상에서의 에틸렌 이량화활성은 100°C 및 600°C의 진공온도에서 두 개의 극대점이 나타났으며 300°C에서 극소점이 나타났다. 100°C에서의 활성점은 Brönsted 산이, 그리고 600°C에서의 활성점은 Lewis 산이 관여되었다.

#### 감 사

본 연구는 1987년도 한국학술진흥재단 연구비에 의

해서 수행된 것으로 이에 감사를 포함합니다.

#### REFERENCES

1. Shiba, T. and Ozaki, A.: *Nippon Kagaku Zasshi*, **74**, 295 (1953).
2. Hogan, T.P., Banks, R.L., Lanning, W.C., and Clark, A.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 752 (1955).
3. Kimura, K., A-I, H., and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **18**, 271 (1970).
4. Wendt, G., Hentschel, D., Finster, J., and Schöllner, R.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 2013 (1983).
5. Ozaki, A. and Kimura, K.: *J. Catal.*, **3**, 395 (1964).
6. Uchida, H. and Imai, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 989, 995 (1962).
7. Kazansky, V.B., Elev, I.V., and Shelmov, B.N.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 265 (1982).
8. Houlla, M. and Delmon, B.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 2194 (1980).
9. Houlla, M., Delacnny, F., and Delmon, B.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76**, 1766 (1980).
10. Holm, V.C.F. and Clark, A.: *J. Catal.*, **11**, 305 (1986).
11. de Lange, J.J. and Visser, G.H.: *Ingenieur*, **58**, 24 (1946).
12. Longuet, J.: *Compt. Rend.*, **225**, 869 (1947).
13. Schuit, G.C.A. and van Reijen, L.L.: *Adv. Catal.*, **10**, 242 (1958).
14. Sohn, J.R. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **59**, 303 (1979).
15. Van Eijk van Voorthuijsen, J.J.B. and Franzen, P.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.*, **70**, 793 (1951).
16. Martin, G.A., Imelik, B., and Prettre, M.: *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C.*, **264**, 1536 (1967).
17. Stubican, V. and Roy, R.: *Z. Kristallogr.*, **115**, 200 (1961).
18. Farmer, V.C. and Russell, J.D.: *Spectrochim. Acta*, **20**, 1149 (1964).
19. Sohn, J.R. and Kim, H.J.: *J. Catal.*, **101**, 428 (1986).
20. Sohn, J.R., Kim, H.W., and Kim, J.T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 1 (1987).
21. Sohn, J.R. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **61**, 29 (1980).