

알루미나에 담지된 귀금속 촉매상에서의 Dimethyl Methylphosphonate의 분해

류삼곤[†] · 양재규 · 이해완 · 양용식

국방과학연구소
(1994년 11월 10일 접수, 1995년 3월 3일 채택)

Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate over the Alumina-Supported Precious Metal Catalysts

Sam Gon Ryu[†], Jae Kyu Yang, Hae Wan Lee and Yong Sik Yang

Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Yuseong, Taejeon 305-600, Korea
(Received 10 November 1994; accepted 3 March 1995)

요 약

알루미나에 담지된 귀금속 촉매에 의한 공기 중의 dimethyl methylphosphonate(DMMP) 분해에 대하여 고정층 연속식 반응기를 이용하여 연구를 수행한 결과 여러 귀금속 중에서 백금이 담지된 촉매가 가장 우수한 성능을 보였다. 모든 촉매의 경우 반응초기에는 분해율이 100%에 이르는 좋은 성능을 보였지만 시간이 경과함에 따라 성능이 급격하게 저하되었으므로 반응 생성물과 촉매의 표면 분석을 통하여 촉매상에서의 DMMP 분해 및 촉매의 활성저하 메커니즘을 밝히고자 하였다. 실험결과 DMMP의 메톡시기가 담체인 알루미나의 가수분해 작용에 의하여 먼저 떨어져 나옴과 떨어져 나온 메탄올은 귀금속의 산화작용에 의하여 이산화탄소와 물로 분해되는 과정을 거치게 된다. 인이 포함된 분해화합물은 대부분 비휘발성의 monomethyl methylphosphonate(MMMP)와 methylphosphonic acid(MPA)이며 이들 중 일부가 촉매 표면에 강하게 고정되어 촉매 표면의 활성을 저하시키는 작용을 하였다.

Abstract—The catalytic decomposition of vaporized dimethyl methylphosphonate(DMMP) by alumina-supported precious metal catalysts was studied with a fixed bed flow reactor. The platinum catalyst showed the best performance for the reaction. DMMP vapor in air stream was decomposed perfectly at the beginning but the performances of the catalysts were reduced rapidly with the lapse of time. So we tried to elucidate the decomposition mechanism of DMMP and the deactivation mechanism of the catalysts in process of reaction by analyzing the reaction products and the surfaces of the catalysts. According to the test results, methoxy groups of DMMP were separated by hydrolysis reaction over the alumina support, and then methanol formed from the methoxy groups was decomposed to carbon dioxide and water by oxidation reaction over the precious metals. The decomposed chemicals containing phosphorous were mainly nonvolatile monomethyl methylphosphonate(MMMP) and methylphosphonic acid(MPA). A part of the nonvolatile products adhered strongly to the surfaces of the catalysts, so the catalysts were deactivated seriously.

1. 서 론

유기인 화합물의 분해에 관한 연구는 농약이나 화학작용제의 제독과 관련하여 꾸준히 연구되어 왔으며 최근에는 화학무기금지협약의 발효가 임박함에 따라 관심분야로 대두되고 있다[1]. 공기 중의 화학작용제를 제거하는 수단으로는 활성탄 흡착법이 가장 널리 이용되어 왔으나 활성탄은 흡착수명이 유한하고 고온 다습한 조건에서 성능이 쉽게 저하되며 흡착된 유해가스나 증기의 탈착 위험성과 같은 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 지닌 활성탄 흡착법을 대체하는 한 방법으로 화학반응에 의하여 화학작용제를 무해한 화합물로 분해시키는 촉매 반응이 선택되었으며 이 분야의 연구가 꾸준히 진행되고 있다[2-5]. 이 분야의 궁극적인 연구 목표는 낮은 온도에서도 분해 활성이 크고 대부분의 화학작용제에 포함되어 있는 인, 황 또는 할로젠 화합물들에 의한 활성 저하가 없는 촉매를 개발하는 것이다[6]. 분해 활성이 큰 촉매로는 산화력이 우수한 귀금속을 우선적으로 생각할 수 있으며 특히 백금 촉매의 분해 활성에 관한 연구가 진행되어 왔다[7-9]. 그러나 백금을 제외한 다른 귀금속 촉매에 대한 연구와 인 등 피독 물질에 의한 촉매의 활성저하 현상이나 피독된 촉매의 재생 방법에 관한 연구는 거의 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 화학작용제 중 신경 작용제의 유사 작용제로 많이 사용되는 DMMP를 반응물로 하고 고정층 연속식 반응기를 이용한 분해반응 실험을 통하여 알루미늄에 담지된 Pt, Pd, Rh 및 Ru 등 귀금속 촉매의 DMMP 분해활성과 반응 전후 촉매 시료에 대한 XPS, IR 및 표면적 측정과 반응생성물 분석 등을 통하여 촉매상에서의 DMMP 분해반응 메카니즘과 촉매의 활성저하 현상을 밝히고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약(Materials)

본 실험에 사용한 귀금속 촉매들은 직경 3.2 mm의 알루미늄 알갱이에 귀금속을 담지한 것으로 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였으며 50-100 mesh 크기로 분쇄하여 촉매반응 실험에 사용하였다. 반응물로 사용한 순도 97%의 DMMP도 Aldrich Chemical Co. 제품으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2-2. 촉매반응실험

촉매 상에서의 DMMP 분해반응 실험은 고정층 연속식 반응장치를 이용하였으며 실험장치 개략도는 Fig. 1과 같다. DMMP로 오염된 기체는 DMMP액체가 들어 있는 스테인레스 스틸 bubbler로 건조 공기를 통과시켜

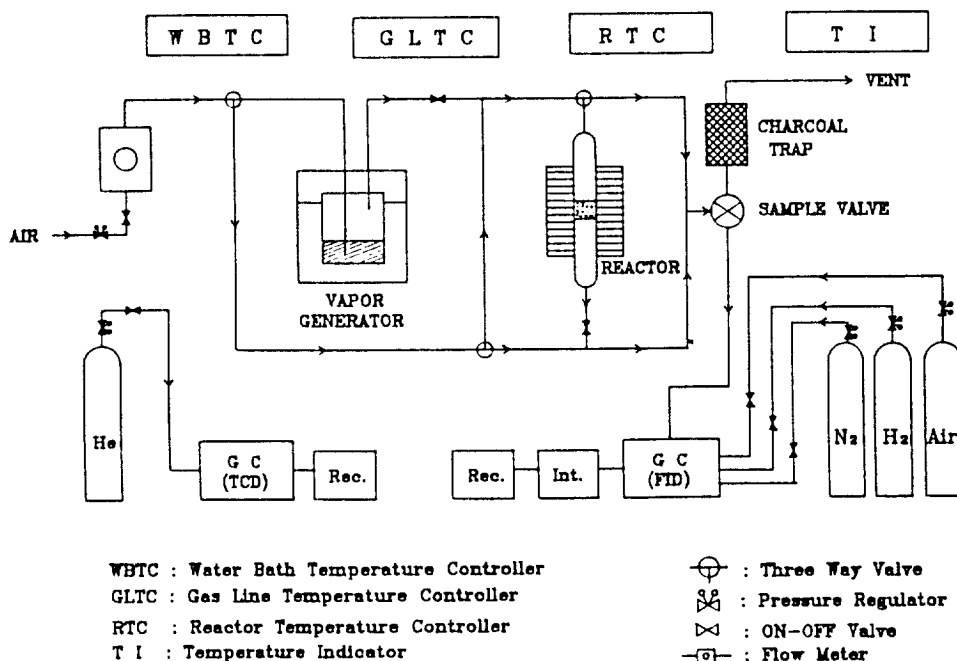


Fig. 1. Test apparatus for catalytic decomposition of DMMP.

제조하였으며 bubbler는 수조에 넣어 일정한 온도를 유지시켜 DMMP 발생 농도가 균일하게 되도록 하였다. 반응실험에 사용한 DMMP 혼합 공기의 농도는 공기 1/당 DMMP 6.5 mg으로 유지하였으며 반응기로 들어가는 혼합기체의 유속은 분당 50 ml로 하였다. 반응기는 외경 1/4인치 스테인레스 스틸 튜브를 이용하여 만들었으며 촉매 충전량은 400 mg으로 반응기의 중간에 채우고 양단에 quartz wool을 채워서 지지하였다. 전환율은 반응기 유입부의 DMMP 농도와 반응기 출구에서의 미반응 DMMP 농도로부터 계산하였으며 DMMP 농도는 반응장치 배관에 샘플링 밸브를 부착하고 가스 크로마토그래피를 연결하여 적당한 시간(1-2시간) 간격으로 측정하였다.

2-3. 반응생성물 분석

반응생성물 중에서 가스상의 물질은 반응장치 배관에 샘플링 밸브를 통해 연결된 가스 크로마토그래피를 이용하여 연속적으로 분석 확인하였다. 반응생성물 중 이산화탄소는 TCD(Hewlett Packard 5890II GC)로 DMMP 등 다른 화합물은 FID(Shimadzu GC-4CM, FID-4C)로 분석하였다. 이 때 사용한 칼럼은 FID용으로 10% OV-101 on Chromosorb-W, 80/100 mesh, 외경 1/8인치, 길이 12ft 스테인레스 스틸 칼럼과 TCD용으로는 Porapak-Q, 80/100 mesh, 외경 1/8인치, 길이 6ft, 스테인레스 스틸 칼럼이었다.

반응기 출구쪽에 생성된 끈적 끈적한 액체상의 물질은 반응 실험이 끝난 후 아세톤으로 추출하여 수집하였다. 아세톤에 녹아 있는 이 액체상의 반응 생성물을 투명한 KBr 판위에 한 두 방울 떨어뜨린 후 아세톤이 완전히 증발하면 FTIR(Bruker Model IFS-88 FTIR)을 이용하여 흡수 스펙트럼을 얻었다.

2-4. 촉매표면분석

반응전후 촉매의 표면적은 Carlo-Erba 사의 Sorptomatic-1900 장치를 이용하여 액체질소 온도(-196°C)에서 질소기체 흡착법으로 측정하여 BET 방식으로 계산하였다.

반응후 촉매 표면에 누적되어 있는 화학종은 XPS(Perkin-Elmer model PHI 5400)와 FTIR을 이용하여 확인하였다. XPS 분석은 반응실험에 사용한 촉매시료를 0.3-0.7 mm 두께의 박편으로 만들어 고진공(10^{-9} torr 이하) 하에서 실시하였으며 FTIR 분석은 KBr 분말에 촉매시료를 약 20 wt%로 섞어 박편으로 만들어 흡수 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

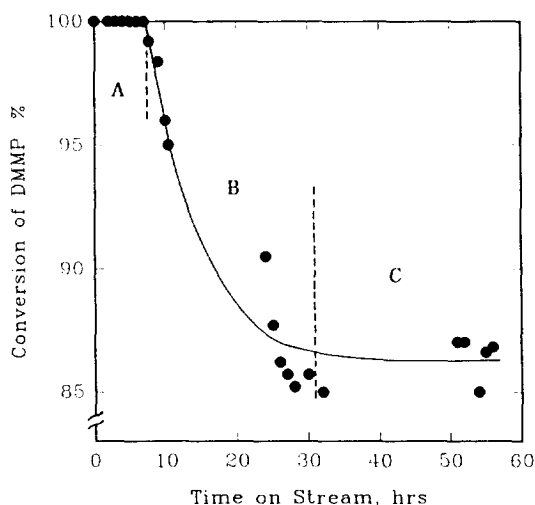


Fig. 2. Typical behavior of decomposition of DMMP over Pt(1.0)/Al₂O₃ catalyst at 300°C.

3-1. DMMP 분해 활성

촉매의 DMMP 분해 효율과 반응 시간에 따른 촉매의 성능 변화를 확인하기 위하여 알루미늄에 1 wt%의 백금을 입힌 촉매를 이용 반응 온도 300°C에서 수행한 DMMP 분해반응 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 처음 8시간까지는 반응기 출구로 DMMP가 전혀 배출되지 않고 모두 분해되었지만 그 이후로 분해되지 않은 DMMP의 배출 농도가 급격히 증가하기 시작하였으며 30시간 이후에는 배출되는 양이 일정하게 되어 유입 농도의 약 13% 정도가 배출되고 나머지는 분해되는 것으로 나타났다. 즉 반응 초기에는 일정기간 DMMP가 완전히 분해되고 그 후 분해율이 급격히 감소되는 과정을 거친후 시간이 경과함에 따라 일정한 분해 효율을 보이는 형태의 특성을 보이고 있다.

화학작용제의 특성상 실제 상황에서는 반응물인 DMMP가 완전히 분해되어 전혀 외부로 배출되지 않는 기간 즉 Fig. 2의 "A(보호영역)" 영역이 중요하며 이는 얼마나 오랜 기간 동안 화학작용제로부터 보호될 수 있느냐 하는 척도가 되는 수치이다. 그러나 "B(피독영역)"와 "C(정적상태)" 영역에 대한 연구도 촉매의 활성 저하 현상과 촉매 재생에 관한 중요한 정보를 얻을 수 있기 때문에 필요하다.

지금까지 백금 촉매 이외의 다른 귀금속 촉매에 의한 DMMP 분해 관련 연구는 아직 보고되지 않고 있다. 그러므로 백금 촉매와 다른 귀금속 촉매의 DMMP 분해 활성을 비교하기 위해 반응 온도 300°C에서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 촉매가 Fig. 2의 백금 촉매에서처럼 세 가지 영역이 나

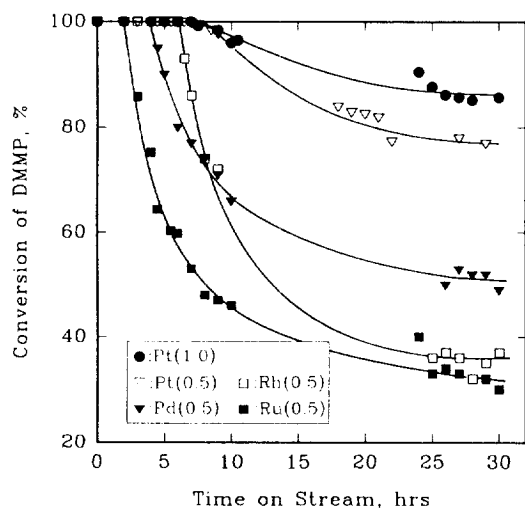


Fig. 3. Effect of the reactive metals of the catalysts on the decomposition of DMMP. Reaction temperature : 300°C.

타나고 있다. 그러나 “보호영역(A)”의 지속 시간이나 “피독영역(B)”과 활성저하 후 “정적 상태(C)”에서의 분해 효율은 상당한 차이를 보이고 있다. 백금(0.5 wt%)의 경우 보호영역이 8시간 까지 지속되고 정적 상태의 분해율이 80% 정도이므로 보호영역 지속 시간이 2시간에 불과하고 정적 상태에서의 분해율이 35% 정도에 불과한 Ru이나 보호영역 지속시간이 각각 6시간과 4시간이고 정적 상태에서의 분해율이 38%와 50%인 Rh와 Pd에 비해 우수한 성능을 보이고 있다. 또한 같은 백금 촉매의 경우도 백금 함량이 1.0 wt%인 촉매가 0.5 wt%인 촉매에 비해 정적 상태에서의 분해효율이 7% 정도 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 알루미늄에 담지된 귀금속 촉매에 의한 DMMP 분해시 보호영역 지속시간은 $Ru < Pd < Rh < Pt$ 순으로 증가하는 것과 정적 상태에서의 분해효율은 $Ru < Rh < Pd < Pt$ 순으로 큰 것을 말해 주고 있다. 특히 다른 금속에 비해 백금의 DMMP 분해능력이 보호영역 지속시간이나 정적 상태에서의 분해율 모두에서 우수하다는 것이 앞의 결과로부터 입증되었다. 그러므로 백금 촉매가 다른 귀금속 촉매에 비해 DMMP 분해 촉매로서의 사용 가능성이 가장 높다고 할 수 있다.

3-2. 분해 생성물 분석

Fig. 1의 촉매반응장치를 이용하여 DMMP 분해반응 수행시 가스상의 휘발성 물질과 반응기 출구 부분에 응축되는 액체상의 물질이 생성되었다.

가스상의 휘발성 물질로는 미분해 상태로 배출되는

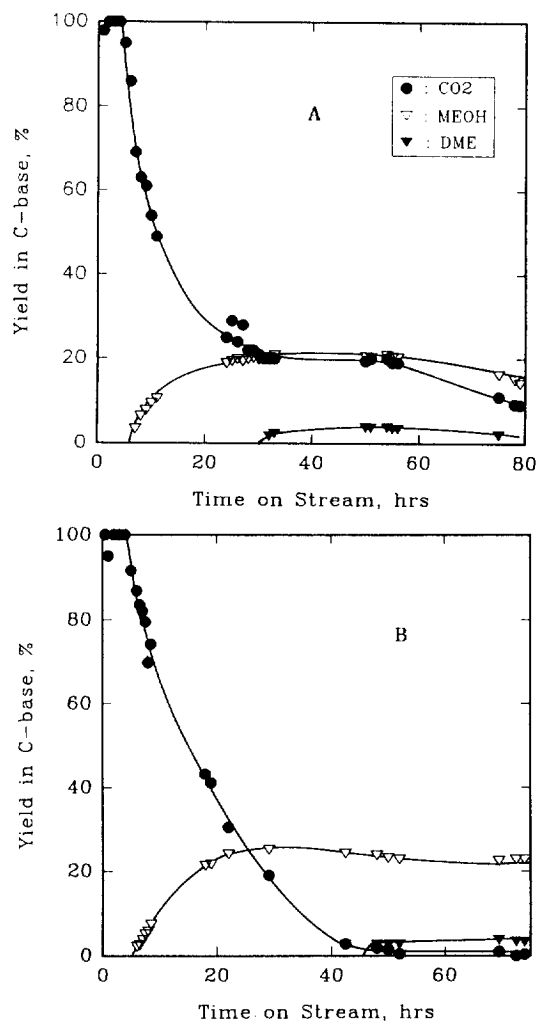


Fig. 4. Time dependence of the distribution of volatile products of DMMP decomposition on the catalysts. A : Pt(1.0)/Al₂O₃, B : Pt(0.5)/Al₂O₃, C : Pd(0.5)/Al₂O₃, D : Rh(0.5)/Al₂O₃, and E : Ru(0.5)/Al₂O₃. Reaction temperature : 300°C.

DMMP 외에 이산화탄소와 물, 메탄올, 디메틸에테르(Dimethyl Ether, DME)가 확인되었다. 각 촉매에 의한 DMMP 분해 생성물 중 운전시간에 따른 가스상 물질의 생성변화추이를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 분해 생성물의 농도는 유입 DMMP 중에 포함된 총 탄소원자의 수를 기준으로 배출되는 화합물에 포함되어 있는 탄소원자 수를 백분율로 나타낸 값이다. Fig. 4에서 모든 촉매의 경우 공통적으로 반응 초기에는 이산화탄소와 물만 배출되다가 차츰 이산화탄소의 배출 농도가 줄어들면서 메탄올과 디메틸에테르가 배출되기 시작하였다.

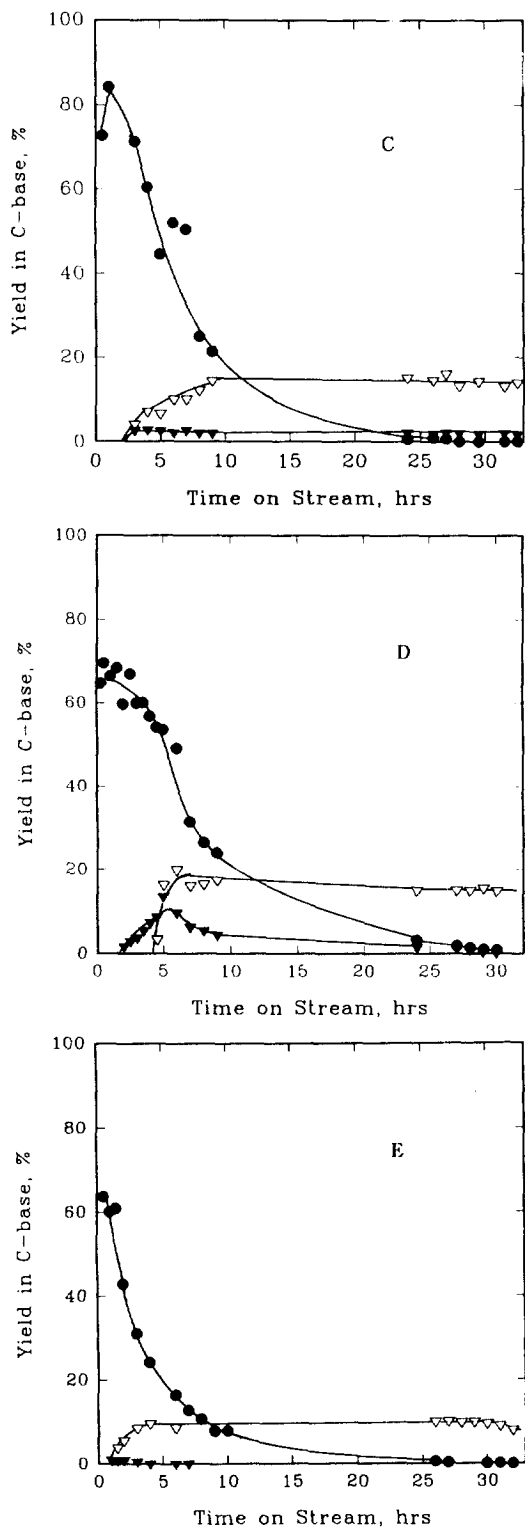


Fig. 4. Continued.

또한 메탄올의 출현과 더불어 분해되지 않은 DMMP가 나타나기 시작하였으며 어느정도 시간이 지나면 일정 수준을 유지하였다. 그러나 본 실험에 사용한 모든 촉매의 경우 미반응 DMMP를 제외한 어떠한 휘발성의 인 화합물도 가스크로마토그래피에는 검출되지 않았다.

Fig. 4의 결과와 Fig. 3의 DMMP 분해율 결과를 근거로 배출되는 분해 생성물의 총량을 살펴보면 백금촉매의 경우만 반응초기 분해 생성물의 배출 총량이 탄소기준으로 유입량의 100%에 가까운 것을 알 수 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 반응기 출구로 배출되는 탄소의 총량이 점점 줄어들고 있는 것을 알 수 있으며 백금 촉매를 제외한 다른 촉매들의 경우는 반응초기부터 분해생성물의 합이 탄소기준으로 유입량의 100%가 되지 않으며 시간이 경과함에 따라 빠른 속도로 감소하다가 어느정도 시간이 경과하면 일정해지는 경향을 볼 수 있다. 이러한 결과는 반응이 진행됨에 따라 촉매 표면과 반응기 출구 등에 비휘발성의 물질이 축적되며 시간이 경과함에 따라 그 축적되는 양이 증가한다는 것을 말해주고 있다.

반응초기 이산화탄소 발생량을 살펴보면 백금의 경우가 가장 많은 이산화탄소가 발생되며 Pd(80%), Rh(70%), 그리고 Ru(60%) 순으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한 백금 1.0% 함유 촉매와 0.5% 함유 촉매를 비교해 보면 백금을 많이 함유한 촉매의 경우가 더 많은 이산화탄소를 배출시키며 더욱 오랜 시간동안 이산화탄소를 발생시키는 것으로 나타났다. 이 결과들로 보아 이산화탄소 발생은 담체인 알루미늄이나 보다는 알루미늄에 담지되어 있는 귀금속의 산화력과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 또한 배출되는 이산화탄소의 농도가 반응시간이 경과함에 따라 급격하게 떨어지는 것과 동시에 메탄올이 반응생성물 중에 포함되어 나오기 시작하였으며 발생하는 메탄올의 농도는 이산화탄소의 농도가 감소하는데 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있다. 운전시간이 경과함에 따라 완전연소에 의한 산물인 이산화탄소의 농도는 줄어들고 대신 메탄올의 농도가 증가하는 것과 소량이긴 하지만 메탄올의 부분산화반응에 의해 생성되는 디메틸에테르가 배출되는 것으로 보아 촉매 표면의 산화력이 점점 떨어져서 그 활성을 잃어가고 있다는 증거가 된다.

아울러 반응시간의 경과와 함께 메탄올의 발생량이 어느정도 증가한 후 일정하게 지속되는 것을 볼 수 있다. 이로부터 정적 상태에서의 메탄올 발생은 활성이 떨어진 촉매 표면의 귀금속에 의한 분해라기보다는 담체인 알루미늄의 가수분해 효과에 의한 것이라고 판단된다. 이는 Weinberg 등[10]이 알루미늄 표면에 흡착된 DMMP 분해 연구에서 알루미늄 표면의 수산기가 작

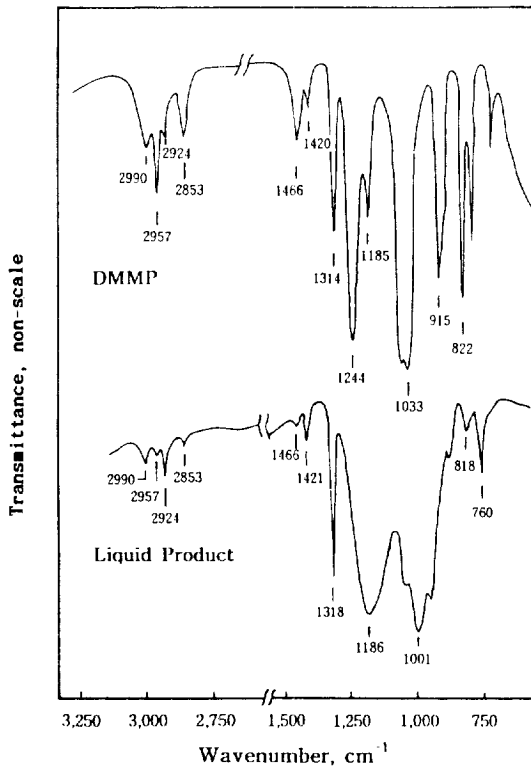


Fig. 5. Infrared spectra of DMMP and liquid product of DMMP decomposition on Ru(0.5)/Al₂O₃.

용하여 DMMP의 P-OCH₃ 결합을 끊어 메탄올을 발생시킨다고 보고한 것으로부터 추정 가능하다.

반응을 끝낸 촉매반응기 출구부분에는 끈적끈적한 액체상의 물질이 남아 있었으며 이를 확인하기 위하여 아세톤으로 추출하여 적외선 스펙트럼을 얻었다. 액체상 생성물의 적외선 스펙트럼은 사용한 촉매에 상관없이 거의 유사하였으며 Fig. 5에는 Ru/Al₂O₃ 촉매를 사용한 경우의 액체생성물과 DMMP 액체의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 적외선 스펙트럼으로 확인한 액체상의 반응생성물은 DMMP와 다른 흡수거동을 보이고 있다. 즉 DMMP의 P=O 이중결합 stretching에 의한 1,244 cm⁻¹의 봉우리와 C-O의 stretching에 해당하는 1,060과 1,033 cm⁻¹의 흡수 봉우리들이 거의 없어지거나 약해진 반면 1,186과 1,001 cm⁻¹을 중심으로 새로운 봉우리들이 넓게 나타나고 있다. 이것은 인(P)을 중심으로한 분자 내의 환경이 크게 변했다는 것을 간접적으로 입증하고 있다.

또한 P-CH₃와 PO-CH₃의 C-H stretching과 C-H bending에 해당하는 흡수밴드들의 변화를 관찰할 수 있다. DMMP의 P-CH₃의 C-H stretching에 해당하는 2,990과

Table 1. Specific surface areas of the fresh and used catalysts for 40 hours

Catalyst	Surface area(m ² /g)	
	Fresh	Used
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	85.8	46.3
Pt(0.5)/Al ₂ O ₃	96.5	44.5
Pd(0.5)/Al ₂ O ₃	103.4	47.1
Rh(0.5)/Al ₂ O ₃	158.6	78.3
Ru(0.5)/Al ₂ O ₃	94.6	16.3

2,924 cm⁻¹의 봉우리와 bending에 해당하는 1,420과 1,314 cm⁻¹의 봉우리는 액체 생성물의 스펙트럼에서 거의 변화가 없지만 PO-CH₃의 C-H stretching 봉우리 2,957과 2,853 cm⁻¹ 그리고 1,466 cm⁻¹의 bending 봉우리들[11]은 상대적으로 세기가 많이 약해진 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 촉매상에서 DMMP의 P-CH₃기는 쉽게 분해되지 않으며 P-OCH₃의 메톡시기가 많이 분해되어 없어진 것을 알 수 있다.

위의 결과는 Weller 그룹의 연구결과[12]로부터 더욱 명백하게 입증된다. 이들은 본 연구에서와 유사한 반응장치로 Pt/Al₂O₃ 촉매상에서의 DMMP 산화 분해반응을 연구하였으며 1960년대의 연구에서는 적외선 스펙트럼과 습식 방법으로 분석한 결과 액체 반응생성물의 주성분이 인산이라고 보고하였다. 그러나 최근의 연구에서 HPLC로 액체상의 반응 생성물을 분리하여 인이 포함된 6종의 화합물을 확인하였으며 MPA(methylphosphonic acid)와 MMMP(monomethyl methylphosphonate)가 주 생성물이라고 보고하였다. 즉 MMMP는 DMMP의 -OCH₃기 2개 중에서 1개, MPA는 2개 모두가 가수분해됨으로 만들어진 반응생성물에 해당하므로 본 연구에서의 액체생성물에 대한 적외선 분석 결과와 잘 일치한다.

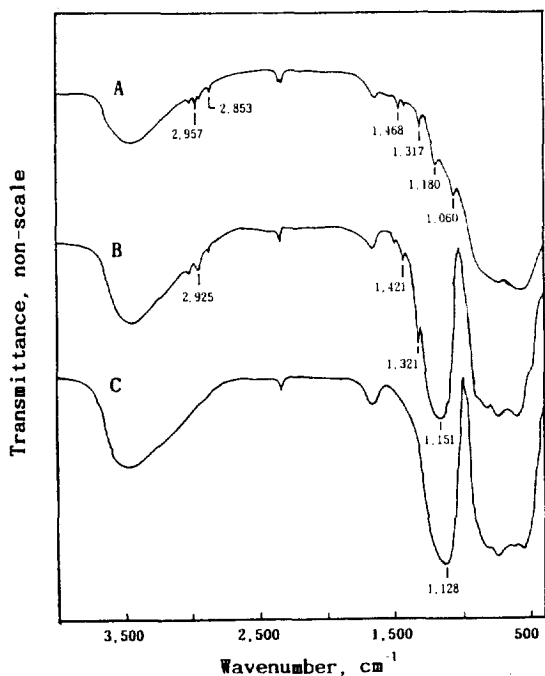
3-3. 촉매 표면 분석

반응 전후의 촉매 표면적 변화를 확인하기 위하여 액체질소 온도에서 질소기체 흡착법으로 실험한 표면적 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과로부터 반응 후의 촉매는 반응 전 촉매에 비해 표면적이 현저하게 감소되었다는 것을 알 수 있다. 이는 반응이 진행되는 동안 촉매 표면에 비휘발성의 물질이 축적되고 이로 인해 촉매 표면의 유효 흡착자리가 줄어들기 때문이다. 이러한 현상은 앞절에서 DMMP 분해생성물 중 휘발성의 물질이 탄소기준으로 100%가 되지 않았으며 또한 인을 포함하는 어떠한 휘발성의 물질도 검출되지 않는 것으로부터 예측 가능한 결과다.

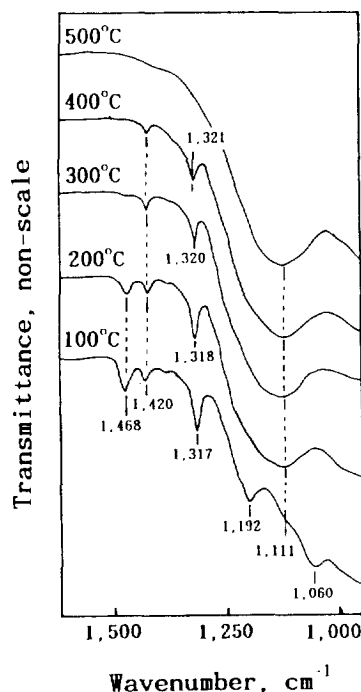
촉매 표면에 고정되어 있는 원소의 종류와 농도를

Table 2. Atomic composition(%) of the catalysts surface after 40 hours reaction

Catalyst			
Residual atoms	Pt(0.5)/Al ₂ O ₃	Rh(0.5)/Al ₂ O ₃	Ru(0.5)/Al ₂ O ₃
C	14.9	17.5	34.0
P	14.3	10.9	5.2
O	64.9	61.6	50.1
Al	5.9	10.0	10.7

**Fig. 6. Infrared spectra of surface chemical species on Pt(1.0)/Al₂O₃. A : physically adsorbed DMMP, B : used catalyst for catalytic reaction for 40 hours at 300°C, C : treated 'B' at 900°C in air.**

확인하기 위하여 40시간 동안 반응에 사용한 촉매시료를 채취하여 XPS로 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 앞의 예상처럼 촉매 표면에는 상당량의 인과 탄소가 남아서 고정되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ 순으로 촉매 표면의 탄소함량은 증가하고 반대로 인의 함량은 줄어들고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 촉매의 DMMP 분해활성이 떨어지는 순서와 동일하므로 촉매의 DMMP 분해활성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 분해활성이 큰 촉매의 경우는 동일한 시간동안 같은 양의 DMMP를 유입부로 흘려 보내도 분해활성이 낮은 촉매에 비해 많은 양의 DMMP

**Fig. 7. Infrared spectra of surface chemical species on Pt(1.0)/Al₂O₃. samples were treated at the given temperatures for 1.5 hours after adsorption of DMMP at room temperature.**

를 분해시키기 때문에 분해 생성물 중 인을 포함하는 비휘발성의 화합물을 분해활성이 낮은 촉매에 비해 더 많이 촉매 표면에 남기게 된다. 또한 탄소 함량의 경우 인과 반대 경향을 나타내는 것은 분해활성이 낮은 촉매일수록 DMMP의 메톡시 또는 메틸기를 효과적으로 분해시키지 못하므로 비휘발성의 표면 인화합물 중에 탄소가 많이 포함되어 있기 때문이다.

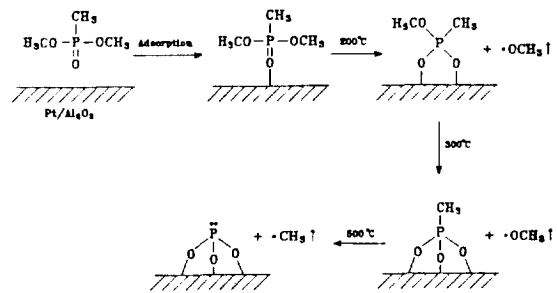
촉매 표면에 남아 있는 인 화합물의 종류를 확인하기 위하여 Pt(1.0)/Al₂O₃ 촉매를 선택하여 반응 후 촉매와 실온에서 촉매에 단순히 DMMP를 흡착시킨 후 110°C에서 1시간 진공으로 건조한 시료 그리고 반응에 사용한 촉매를 채취하여 공기 중에서 900°C까지 열처리한 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. DMMP를 Pt/Al₂O₃에 단순흡착시킨 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 보면 전체적으로 흡수봉우리들의 위치가 액체 상태의 DMMP와 거의 동일하게 나타났다. 그러나 P=O 이중결합의 stretching에 해당하는 1,244 cm⁻¹ 봉우리가 흡착된 시료의 경우는 사라지고 대신에 1,180에서 1,185 cm⁻¹ 부근의 봉우리가 다른 봉우리에 비해 상대적으로 커진 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 DMMP가 촉매

표면에 흡착될 때는 $P=O$ 의 산소가 촉매 표면과 상호 작용하여 이중결합이 약화되면서 $P \cdots O \cdots M$ 형태로 되기 때문에 50 cm^{-1} 정도 아래로 흡수 봉우리가 이동된 것으로 판단된다. 300°C 에서 40시간 이상 반응에 사용한 촉매의 경우는 $PO-CH_3$ 에 의한 $2,957\text{ cm}^{-1}$, $2,853\text{ cm}^{-1}$, $1,468\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $1,060\text{ cm}^{-1}$ 봉우리들은 사라지거나 세기가 아주 약하게 되고 반면 $P-CH_3$ 에 의한 $2,957\text{ cm}^{-1}$, $1,421\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $1,321\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리들은 상대적으로 세기가 커진 것을 알 수 있다. 또 POx 화학종의 진동에 해당하는 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서부터 $1,250\text{ cm}^{-1}$ 사이에는 아주 큰 새로운 봉우리[13]가 나타났으며 이것은 공기 중에서 900°C 까지 가열하여도 사라지지 않고 그대로 유지되고 있다(Fig. 6, C). 그러므로 반응 중 촉매 표면에 축적되는 물질을 공기 중에서 900°C 까지 가열하면 가연성의 기(group)들은 모두 없어지고 난연성의 POx 화학종만 촉매 표면에 남게 되는 것으로 판단된다.

촉매 표면에서의 DMMP 분해 거동을 더욱 자세히 알아보기 위하여 $Pt(1.0)/Al_2O_3$ 촉매에 DMMP를 흡착시킨 후 공기 분위기에서 온도를 올려가며 열처리한 시료의 적외선 스펙트라를 Fig. 7에 나타내었다. 100°C 로 열처리한 시료는 흡착자리에 해당하는 $P=O$ 의 흡수 봉우리가 아래로 이동한 것 외에는 DMMP의 $PO-CH_3$ ($1,468\text{ cm}^{-1}$, $1,060\text{ cm}^{-1}$)와 $P-CH_3$ ($1,420\text{ cm}^{-1}$, $1,317\text{ cm}^{-1}$)에 의한 봉우리들이 잘 나타나고 있다. 그러나 200°C 로 열처리한 경우는 $PO-CH_3$ 에 의한 봉우리들이 사라지거나 세기가 아주 약하게 된 것을 볼 수 있다. 300°C 로 열처리한 시료는 $PO-CH_3$ 에 의한 흡수 봉우리는 완전히 사라지고 $P-CH_3$ 에 의한 흡수봉우리들은 세기는 약해졌지만 그대로 남아 있으며 400°C 로 열처리한 경우 까지 유지되고 있다. 또한 $P-CH_3$ 에 의한 DMMP의 $1,314\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리가 열처리 온도가 증가할수록 높은 파수 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며 이것은 $P-CH_3$ 의 주위 환경이 변화하고 있음을 말해주고 있다. 200°C 로 열처리한 시료에서부터 나타나기 시작하는 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 $1,250\text{ cm}^{-1}$ 사이의 강하고 넓은 POx 에 의한 흡수 봉우리는 다른 모든 봉우리들이 사라져도 그대로 유지되고 있으며 Fig. 6의 결과에 따르면 900°C 까지도 안정하다는 것이 입증되고 있다. 그러므로 $Pt(1.0)/Al_2O_3$ 촉매 표면에서의 온도에 따른 DMMP 분해과정은 Scheme 1과 같이 추정할 수 있다.

3-4. DMMP 분해 및 촉매 활성저하 메커니즘

앞에서의 분해 생성물 분석과 촉매 표면 분석 결과들을 종합하면 촉매 표면에서의 DMMP 분해는 먼저 DMMP가 촉매와 접촉하여 메톡시기가 떨어져 메탄올이 생성되고 생성된 메탄올은 주로 백금 등 귀금속에



Scheme 1.

의하여 이산화탄소와 물로 분해되는 과정을 거치게 된다. 그러나 반응이 진행되는 동안에 촉매 표면의 귀금속들은 비휘발성의 인화합물들이 축적되면서 급격하게 성능저하가 일어나 생성되는 메탄올을 효과적으로 이산화탄소로 산화 분해시키지 못하기 때문에 일부는 부분산화에 의한 DME가 생성되고 대부분의 메탄올은 그대로 방출되게 된다. 그러나 정적상태에 도달한 촉매의 경우 분해생성물의 조성 변화가 거의 없이 일정하게 유지되고 특히 알루미늄의 가수분해작용에 의하여 생성되는 메탄올의 농도변화가 거의 없는 것으로 보아 담체인 알루미늄의 성능 저하는 상당히 천천히 진행되는 것을 알 수 있다.

반응기에서 배출되는 액체 생성물과 촉매 표면에 남아서 촉매의 활성을 저하시키는 인화합물은 대부분 MMMP나 MPA로 DMMP의 메톡시기 2개 중 한개 또는 2개 모두가 가수분해되면서 생성되는 물질들이므로 DMMP의 $P-OCH_3$ 결합이 먼저 끊어지는 것을 알 수 있다. 그러나 $P-CH_3$ 결합은 상당히 안정하여서 300°C 에서는 거의 분해되지 않는 것으로 나타났다. 촉매 표면에 남게 되는 인화합물들은 촉매와 강하게 결합을 형성하기 때문에 쉽게 탈착되지 않으며 촉매의 유효흡착 자리를 막음에 따라 촉매 표면은 오염되어 활성을 잃게 되고 표면적이 줄어들게 된다. 촉매 표면에 고정되어 있는 인화합물은 오염된 촉매를 공기 중에서 가열하면 메틸기나 메톡시기는 500°C 이하에서 완전히 분해되어 없어지지만 인은 900°C 까지 가열하여도 없어지지 않고 산화물 형태로 촉매 표면에 단단히 고정되어 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

알루미늄에 담지된 귀금속 촉매를 이용하여 DMMP를 산화분해하는 반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 실험에 사용한 모든 촉매의 경우 반응초기에는

DMMP 분해율이 높았으나 반응이 진행됨에 따라 급격하게 성능이 떨어져서 어느정도 시간이 지나면 정적 상태에 도달한다.

(2) DMMP에 대한 분해활성이 다른 귀금속 촉매에 비해 백금촉매의 경우가 가장 우수하다.

(3) 귀금속 촉매상에서의 DMMP 분해는 먼저 DMMP의 메톡시기가 가수분해에 의하여 메탄올이 되고 다시 귀금속의 산화작용에 의하여 이산화탄소와 물로 분해된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 촉매 표면의 귀금속이 급격히 피독됨으로 인하여 메탄올을 효과적으로 분해시키지 못하므로 메탄올과 소량의 디메틸에테르가 배출된다.

(4) 촉매 표면은 반응이 진행됨에 따라 비휘발성의 인화합물이 축적되면서 성능이 급격히 저하되며 축적되는 인화합물은 DMMP에서 메톡시기가 한 개 또는 두 개 모두 가수분해에 의하여 떨어진 상태의 물질이 대부분이다. 그리고 반응기 출구부분에 응축되는 물질은 촉매 표면의 비휘발성 인화합물 중 일부가 떨어져 나온 것으로 주로 MMMP와 MPA로 추정된다.

(5) 촉매 표면에 축적된 인화합물은 공기 중에서 가열하면 가연성의 기능기들은 모두 없어지지만 인은 산화물 형태로 되어 900℃까지도 제거되지 않는다.

참고문헌

1. Yang, Y. C., Baker, J. A. and Ward, J. R.: *Chem. Rev.*, **92**, 1792(1992).
2. Hsu, C. C. and Pistritto, J. V.: AD-A173639, "Proceedings of the Army Science Conference Held at West Point, New York on 17-19 June 1986", Vol. 2, p. 67-79(1986).
3. Ekerdt, J. G., Klabunde, K. J., Shapley, J. R., White, J. M. and Yates, J. T.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 6182 (1988).
4. Shaw, R. W.: "Proceedings of the Fourth International Symposium on Protection against Chemical Warfare Agents", p. 131-137, Stockholm, Sweden 8-12, June 1992.
5. Lee, K. Y., Houalla, M., Hercules, D. M. and Hall, W. K.: *J. Catal.*, **145**, 223(1994).
6. Ryu, S. G., Yang, J. K. and Lee, H. W.: Technical Report GSRD-507-91484, "State of Art Report for Catalytic Decomposition of Chemical Agents", Agency for Defence Development of Korea(1991).
7. Lester, G. R. and Marinangel, R. E.: AD-A177375, "Development and Characterization of Oxidation Catalysts for Air Purification", (1987).
8. Baier, R. W. and Weller, S. W.: *I&EC Process Des. Dev.*, **6**, 380(1967).
9. Rossin, J. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1562(1989).
10. (a) Templeton, M. K. and Weinberg, W. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 97(1985).
(b) Templeton, M. K. and Weinberg, W. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 774(1985).
11. (a) Van Der Veken, B. J. and Herman, M. A.: *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 357(1981).
(b) Moravie, R. M., Froment, F. and Corset, J.: *Spectrochimica Acta*, **45A**, 1015(1989).
12. (a) Graven, W. M., Weller, S. W. and Peters, D. L.: *I&EC Process Des. Dev.*, **6**, 183(1966).
(b) Tzou, T. Z. and Weller, S. W.: *J. Catal.*, **146**, 370(1994).
13. Thomas, L. C.: "The Identification of Functional Groups in Organo-phosphorus Compounds", Academic Press, London(1974).