

Al-MCM-41을 이용한 1,2-dichlorobenzene의 분해 반응

임진형* · 박영권† · 전종기** · 고영수** · 유경선***

서울시립대학교 환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
*공주대학교 신소재공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
**공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
***광운대학교 환경공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2006년 12월 15일 접수, 2006년 12월 26일 채택)

Decomposition of 1,2-dichlorobenzene over Al-MCM-41

Jin-Heong Yim*, Young-Kwon Park†, Jong-Ki Jeon**, Young Soo Ko** and Kyung-Seun Yoo***

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90 Jeonnon-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea
*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea
**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam Korea
***Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
(Received 15 December 2006, accepted 26 December 2006)

요 약

본 연구의 목적은 다이옥신 분해 촉매 반응에 Pt/Al-MCM-41 메조포러스 촉매를 이용할 수 있는 가능성을 알아보고자 하는 것이다. 다이옥신 분해 반응에 대한 모델 반응으로 1,2-dichlorobenzene 분해 반응을 실시하였다. 비교 촉매로는 Pt/ γ - Al_2O_3 촉매를 사용하였다. Post grafting 방법으로 Al-MCM-41 촉매를 제조하여 실험한 결과, Si/Al = 15, 30 인 Pt/Al-MCM-41 촉매가 Pt/ γ - Al_2O_3 촉매 보다 우수한 활성을 나타내었다. 이러한 반응 활성은 산점의 양과 밀접한 관계를 나타내었다. 특히 Al-MCM-41을 H-form으로 이온교환하여 반응 실험에 적용한 결과, 활성이 더욱 더 증대되었다.

Abstract – The aim of this study is to test the feasibility of Pt/Al-MCM-41 for the dioxin decomposition reaction. For model reaction, 1,2-dichlorobenzene was decomposed instead of dioxin. Pt/ γ - Al_2O_3 was compared with Pt/Al-MCM-41. Al-MCM-41 catalysts were prepared by post grafting method and the Pt/Al-MCM-41 catalysts with Si/Al = 15, 30 showed higher catalytic activity than Pt/ γ - Al_2O_3 . Their higher catalytic activities were related with acid amounts. Especially Al-MCM-41 with ion exchanged with H^+ enhanced catalytic activity.

Key words: 1,2-dichlorobenzene, Al-MCM-41, Pt, Acidity

1. 서 론

도시화에 따라서 과학기술의 무분별한 적용에 따른 환경적 피해의 규모가 커지고 다양한 형태로 나타나고 있다. 산업사회에서 화학물질의 사용의 증가는 화학물질의 노출에 따른 피해 가능성을 한층 높여 주고 있다. 제대로 독성 실험조차 거치지 않은 채 우리나라에서도 1,000여종의 신규화학물질이 쏟아져 나오고 있다. 최근에 논란이 되고 있는 휘발성 유기물질(VOCs) 등 화학물질에 의한 재앙은 이제 가상의 현실이 아닌 눈앞의 현실로 나타나고 있다. 휘발

성 유기물질 중에서도 특히, 다이옥신은 인류가 만든 화학물질 중 최악의 물질로 인식되고 있다[1, 2].

최근 이러한 다이옥신의 발생을 저감시키고자 다이옥신 전구체 역할을 하는 chlorobenzene이나 chlorophenol 같은 염소계 화합물 등을 제거하는 연구가 다양하게 이루어지고 있다[3-10]. 그 중에서도 촉매를 이용한 분해 반응이 각광을 받고 있는데, 이는 낮은 온도(< 500 °C)에서 반응이 가능하며, 에너지 소비가 적을 뿐만 아니라, 유해한 부산물의 생성이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나 최대의 저감 효율을 얻기 위해서는 반응물질과 사용되는 촉매의 상호작용을 잘 이해해야 한다. 즉, 반응물질에 따른 활성과 안정성, 선택성 등이 고려되어야 한다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: catalica@uos.ac.kr

주로 금속산화물이나 귀금속 등이 흥미를 끄는 촉매로 인식되어 왔다[11]. 특히 Van den Brink 등[11]은 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상에서 chlorobenzene을 제거하는 연구를 수행하여 높은 활성을 보고하였다. 그 외에도 제올라이트에 Pt를 담지시켜 염소계 유기화합물의 제거 반응에 이용한 연구가 수행되었다[12]. 그러나 다이옥신의 분자 크기는 매우 크기 때문에 이의 실제 분해를 위해서는 기공이 큰 담체를 사용하는 것이 적절할 것으로 여겨진다.

MCM-41은 대표적인 메조포러스 물질로써, 2d-hexagonal 형태의 기공구조를 가지며, 수 nm 단위의 기공크기와 높은 표면적을 가지고 있기 때문에 촉매의 담체로 많이 사용되고 있는 물질이다.

본 논문에서는 메조포러스 물질인 MCM-41을 합성하고, 이에 Si/Al 비를 달리한 Al-MCM-41 촉매들을 제조한 후, 1,2-dichlorobenzene 분해실험을 실시하여, 다이옥신 분해 촉매로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. Al-MCM-41 합성 방법

구조유도체인 계면활성제는 cetyltrimethylammonium bromide (CTABr, Aldrich)를 사용하였고, 실리카 원료(silica source)는 Ludox HS-40(40% SiO_2 , Aldrich)과 NaOH(98%)를 사용하여 sodium silicate 용액(20 wt% SiO_2 , Na/Si = 0.5)을 제조하였다. 일반적인 MCM-41의 합성 방법은 다음과 같다. 우선 sodium silicate 용액은 Ludox HS-40 500 g과 NaOH 67.94 g을 432.06 g의 물에 넣어 80 °C로 가열하여 맑은 용액으로 제조하였다.

계면활성제인 CTABr 12.15 g을 물 140 g에 넣어 40 °C로 물 중탕하여 완전히 녹을 때까지 stirring해 준다. 계면활성제를 녹인 용액에 미리 만들어 둔, sodium silicate 용액 50 g을 천천히 주입하면서 stirring 한다. 이때 합성 혼합물의 내의 반응물의 몰 조성은 0.167 SiO_2 : 0.033 CTABr : 10 H_2O 이다. Sodium silicate 용액의 주입이 끝나면 1시간 정도 stirring 한 후, 100 °C 오븐에 넣고 24시간 수열 반응을 보낸다.

24시간 후, 오븐에서 꺼내어 50% CH_3COOH 를 이용하여 pH가 10이 될 때까지 천천히 주입한다. pH가 10이 되면, 다시 100 °C 오븐에 넣고 24시간 수열반응을 한다. pH 적정과정을 2회 반복한 후, 오븐에서 꺼내어 여액을 제거하고 침전물을 여과한 후 증류수로 세척한 다음, 100 °C 오븐에 넣어 충분히 건조시킨다. 생성물에 들어 있는 계면활성제를 제거하기 위해 에탄올과 염산의 혼합물로 건조된 시료를 세척하여 여과시킨 후, 다시 건조시킨다. 최종적으로 550 °C에서 4시간 소성시켜 계면활성제를 완전히 제거한다.

합성한 MCM-41에 산점을 부여하기 위해, AlCl_3 를 이용하여 Al을 기공에 도입시켜 Si/Al 비가 15, 30, 60인 Al-MCM-41을 합성하였다. 합성된 Al-MCM-41은 합성과정에서 존재하는 Na가 완전히 제거되지 않은 형태이기 때문에, 이를 H 형태로 전환시켜주기 위해서 NH_4Cl 를 이용하여 합성된 Al-MCM-41을 이온교환한 후, ammonium 형태로 전환 한 다음, 다시 550 °C 소성과정을 거쳐 H 형태의 Al-MCM-41을 얻었다.

Incipient wetness 법을 사용하여 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 를 Al-MCM-41, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 Pt 함유량이 0.5 wt%가 되도록 담지하였다. 담지 후, 110 °C에서 12시간 건조 후, 500 °C에서 공기분위기하에서 4시간 소성하였다.

Table 1. Si/Al ratios of Al-MCM-41 catalysts by ICP

Catalyst	Si/Al	
	Gel Composition	Framework Composition
Al-MCM-41 (Si/Al=15)	15	17
Al-MCM-41 (Si/Al=30)	30	31
Al-MCM-41 (Si/Al=60)	60	65

2-2. 촉매 특성 분석

Al-MCM-41의 Si/Al 양은 inductively coupled plasma spectroscopy (ICP)를 사용하여 원소분석으로 결정하였다(Table 1). 합성한 촉매가 MCM-41의 구조를 가지고 있는지 알아보기 위하여 Rigaku D/MAX-기기의 $\text{Cu K}\alpha$ X-선 source를 사용하여 X-ray diffraction(XRD) pattern을 얻었다. 촉매의 산성도 측정은 암모니아 승온탈착 실험(NH_3 temperature programmed desorption, NH_3 TPD)을 이용하여 측정하였다. 촉매 0.01 g을 석영관 반응기에 넣은 후 헬륨 분위기 하에서 200 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열한 후, 밤새 200 °C를 유지하였다. 촉매를 100 °C까지 온도를 낮춘 후 암모니아를 펄스 형태로 5번 주입하였다. 헬륨을 흘려서 물리 흡착된 암모니아를 제거한 후, NH_3 TPD 실험을 행하였다. 촉매의 BET 표면적 측정은 Micromeritics ASAP 2000을 사용하여 측정하였다. ^{27}Al MAS NMR은 촉매를 4 mm 로터에 넣은 후, 상온에서 Bruker DSX-400 multinuclear spectrometer를 이용하여 측정하였다. 이때 pulse length가 0.8 mm 인 108.27 MHz의 radio-frequency를 사용하였으며, 회전속도는 12 KHz, delay time은 1.0 s 이었다. 화학적 이동(chemical shift)은 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 에 대하여 얻어졌다.

2-3. 1,2-dichlorobenzene 분해 실험

1,2-dichlorobenzene은 항온조를 사용해 온도 제어하여 약 1,300 ppm으로 유지되어 흐르게 하였다. Jacket 안의 1,2-dichlorobenzene을 반응기로 운반하는 역할을 하는 공기는 mass flow controller를 이용하여 50 ml/min으로 유지하였다. 1,2-dichlorobenzene의 응축을 막기 위해 외부로 노출되어 있는 관의 길이를 최소화하고 로의 온도는 촉매의 소성 온도에 따라 최소 200 °C에서 최대 600 °C까지 50 °C 간격으로 설정하였고, 각 온도별로는 2시간씩 유지하도록 하였다. SUS 반응기 내에 0.075 g의 촉매를 충전시켜 반응에 사용하였다. 반응물인 1,2-dichlorobenzene과 생성물인 CO , CO_2 를 분석하여 반응성의 정도와 전환율을 얻었다. Fig. 1은 촉매의 산화 반응 실험을 위한 장치도이다.

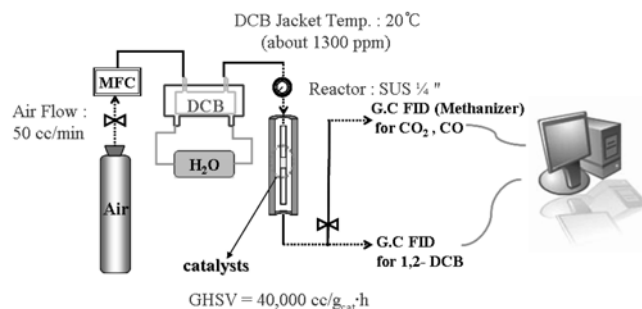


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 물리화학적 특성

합성된 MCM-41은 골격이 실리카로 이루어져 있기 때문에 결정형을 가지지 않으며, 산점을 가지지 않기 때문에 일반적으로 Al을 담지하여 산점을 부여하는 방법을 이용하여 산 촉매로 사용하게 된다. Fig. 2의 XRD 분석결과, MCM-41과 Al-MCM-41 모두 2D-hexagonal 형태의 기공구조가 잘 형성된 물질임을 확인 할 수 있었다. Al-MCM-41은 Si/Al 비를 각각 15, 30, 60으로 하여 제조하였다. 그 결과 Si/Al 비가 감소할수록, intensity가 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Al을 도입하는 과정에서 기공을 채우기 때문에 나타나는 결과로 판단된다.

촉매의 표면적과 기공의 크기 그리고 wall thickness를 확인하기 위하여 질소등온흡착실험을 실시하였다(Table 2). MCM-41은 900 m²/g 이상의 높은 표면적을 가졌고 우수한 촉매로서의 가능성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 3의 ²⁷Al MAS NMR의 결과, 50 ppm과 0 ppm에 2개의 시그널이 나타나는 것을 알 수 있다. 50 ppm의 시그널은 tetrahedral로 배열된 Al 또는 실리카 골격 구조 내에 존재하는 Al(IV) site를

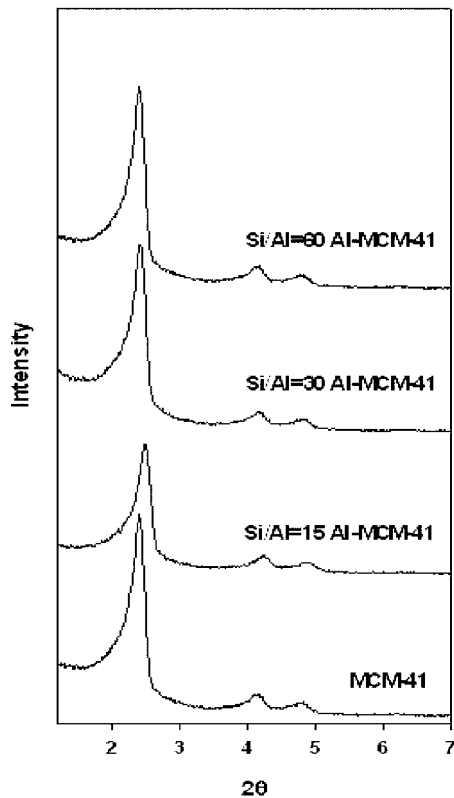


Fig. 2. XRD patterns of MCM-41 catalysts.

Table 2. Physical properties of Al-MCM-41

Supports	$S_{BET}(m^2/g)^*$	Vp(cc/g)	Pore size(nm)
MCM-41	1,120	0.67	2.7
Al-MCM-41 (Si/Al=15)	933	0.67	2.7
Al-MCM-41 (Si/Al=30)	1,032	0.75	2.7
Al-MCM-41 (Si/Al=60)	928	0.67	2.6

* S_{BET} and average pore diameter were measured by using N₂ adsorption

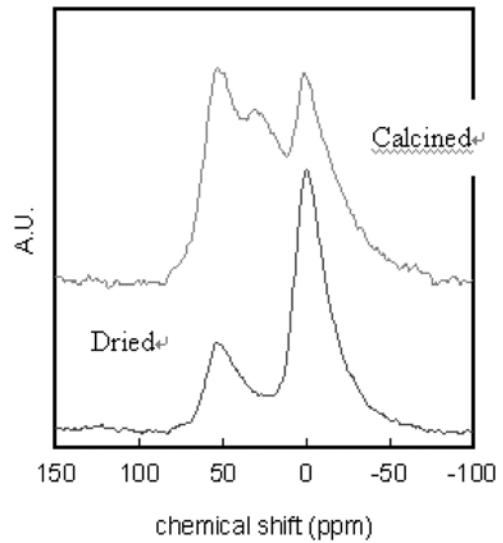


Fig. 3. ²⁷Al-NMR spectrum of Al-MCM-41.

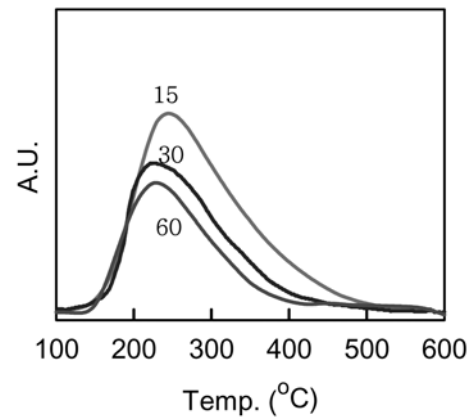


Fig. 4. NH₃ TPD of Al-MCM-41.

나타내고 0 ppm은 octahedral로 배열된 Al(VI) 또는 골격 구조 밖의 Al site를 나타낸다. 특히 골격 내에 존재하는 Al(IV) site는 브뢴스테드 산점으로 간주될 수 있다. 소성 처리한 후 나타나는 30 ppm 근처의 피크는 몇몇 Al(IV) site의 변형으로 나타난다. 특히 Al(IV) site가 소성 전에는 상대적으로 적었는데 소성 후에 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 소성과정에서 Al이 골격 내부로 도입되었다는 것을 의미한다. Fig. 4는 Al-MCM-41의 Si/Al 비에 따른 암모니아 TPD 곡선이다. 여기에서 볼 수 있듯이 Si/Al = 15인 촉매가 가장 높은 산량을 가짐을 알 수 있다.

3-2. 1,2-dichlorobenzene의 분해 반응

Fig. 5는 0.5 wt% Pt/Al-MCM-41과 0.5 wt% Pt-Al₂O₃의 반응성을 비교한 것이다. Si/Al = 60인 Al-MCM-41을 제외하고 Si/Al = 15, 30인 경우는 Pt/γ-Al₂O₃ 보다 활성이 더 높음을 알 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, Si/Al 비가 감소할수록, 즉 산점의 양이 증가할수록 활성이 증가함을 알 수 있다. 이를 더욱 확인하고자 Al-MCM-41을 H-Al-MCM-41으로 이온교환 시킨 후 반응을 실시하였다. 그 결과, Fig. 6에서 보듯이, 심지어 Si/Al = 60인 Pt/H-Al-MCM-41의 경우에도 Pt/γ-Al₂O₃ 보다 활성이 크게 증가함을 알 수 있다. 이는

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2006-000-10786-0)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Fadli, A., Briois, C., Baillet, C. and Sawerysyn, J.-P., "Experimental Study on the Thermal Oxidation of Chlorobenzene at 575-825", *Chemosphere*, **38**(12), 2835-2848(1999).
2. Liu, P.-Y., Zheng, M.-H., Zhang, B. and Xu, X.-B., "Mechanism of PCBs Formation from the Pyrolysis of Chlorobenzenes", *Chemosphere*, **43**(4-7), 783-785(2001).
3. Scir, S., Minico, S. and Crisafulli, C., "Pt Catalysts Supports Supported on H-type Zeolites for the Catalytic Combustion of Chlorobenzene", *Appl. Catal. B*, **45**(2), 117-125(2003).
4. Geomans, M., Clarysse, P., Joannes, J., Clercq, P. D., Lenaerts, S., Matthys, K. and Boels, K., "Catalytic NOx Reduction with Simultaneous Dioxin and Furan Oxidation", *Chemosphere*, **50**(4), 489-497(2003).
5. Hashimoto, Y. and Ayame, A., "Low-Temperature Hydrodechlorination of Chlorobenzenes on Platinum-supported Alumina Catalysts", *Appl. Catal. A*, **250**(2), 247-254(2003).
6. Ukisu, Y. and Miyadera, T., "Hydrogen-Transfer Hydrodechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Catalyzed by Supported Palladium Catalysts", *Appl. Catal. B*, **40**(2), 141-149(2003).
7. Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I. and Herrmann, J.-M., "Solar Efficiency of a New Deposited Titania Photocatalyst: Chlorophenol, Pesticide and Dye Removal Applications", *Appl. Catal. B*, **46**(2), 319-332(2003).
8. Chang, F.-C., Chiu, T.-C., Yen, J.-H. and Wang, Y.-S., "Dechlorination Pathways of Ortho-substituted PCBs by UV Irradiation in n-hexane and Their Correlation to the Charge Distribution on Carbon Atom", *Chemosphere*, **51**(8), 775-784(2003).
9. Chu, W. and Wong, C. C., "A Disappearance Model for the Prediction of Trichlorophenol Ozonation", *Chemosphere*, **51**(4), 289-294(2003).
10. Rouzet, G., Schwarts, D., Gadiou, R. and Delfosse, L., "The Formation of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons During High Temperature Pyrolysis of Chlorobenzene", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**(2), 153-168(2001).
11. Mucka, V., Silber, R., Pospisil, M., Camra, M. and Bartonicek, B., "Radiation Degradation of Polychlorinated Biphenyls", *Radiat. Phys. Chem.*, **57**(3-6), 489-493(2000).
12. van den Brink, R. W., Louw, R. and Mulder, P., "Formation of Polychlorinated Benzenes During the Catalytic Combustion of Chlorobenzene Using a Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst", *Appl. Catal. B*, **16**(3), 219-226(1998).
13. Scire, S. and Minico, S., "The Role of the Support in the Oxidative Destruction of Chlorobenzene on Pt/Zelite Catalysts: An FT-IR Investigation", *Catal. Lett.*, **91**(3-4), 199-205(2003).

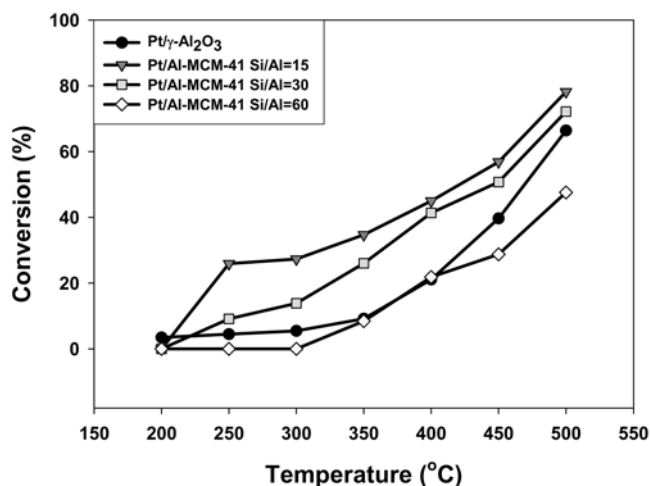


Fig. 5. 1,2-dichlorobenzene decomposition reaction over Pt/Al-MCM-41 catalysts and Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst.

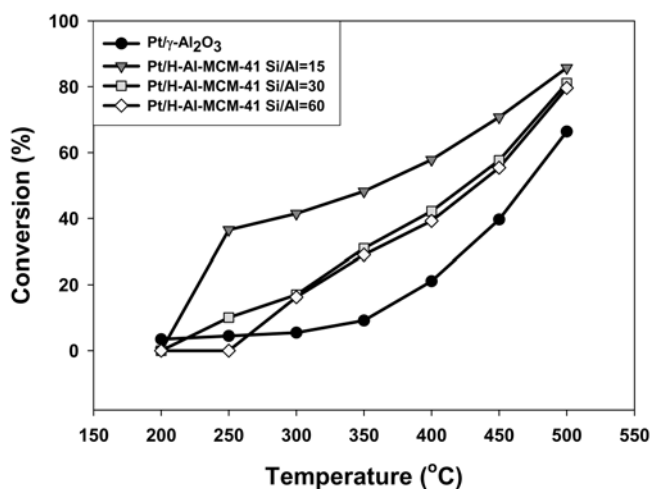


Fig. 6. 1,2-dichlorobenzene decomposition reaction over Pt/H-Al-MCM-41 catalysts and Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst.

H 이온교환을 통하여 산점의 양이 더욱 증가되어 분해 활성이 증가되었기 때문이다. H-Al-MCM-41의 경우도, Si/Al 비가 감소할수록 활성이 증가하였다. 따라서 실제로 다이옥신을 분해하고자 할 때, 산점이 많은 Pt/Al-MCM-41 촉매를 사용하면 높은 분해효율을 얻을 수 있을 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Pt/Al-MCM-41을 다이옥신의 모델 반응으로서 1,2-dichlorobenzene의 분해 반응에 적용한 결과 산점의 양과 분해활성에 깊은 관련이 있음을 알 수 있었다. 따라서 다이옥신을 분해할 때 산점이 많은 Pt/Al-MCM-41을 사용하면 Pt/ γ -Al₂O₃보다 높은 효율을 가지는 촉매로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.