

용액환원법으로 제조한 나노Ni촉매의 특성

김설향, 조영녀

일반적으로 수소부가반응은 촉매로 Pd, Pt, Ru와 같은 귀금속 또는 Ni계촉매를 리용 [1, 5]하여 고온, 고압하에서 진행하고있다.[4] 최근에 값비싼 귀금속을 대신하는 수소부가촉매들이 개발되고있으며 그중에서도 나노Ni촉매[2, 3, 5]가 주목되고있다.

우리는 각이한 방법으로 나노Ni촉매들을 제조하고 그것을 리용하여 향료공업에서 절실히 필요한 피난합성을 위한 피넨의 수소부가에 대하여 고찰하였다.

실험 방법

기구로는 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 기체크로마토그래프분석기(《GC-14B》), 주사전자현미경(《JSM-6610》), BET비표면적측정장치(《Quantachrome Autosorb 1C》)를, 시약으로는 피넨(99%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액, 폴리에틸렌글리콜(PEG: 분자량 6 000), 나프탈린술폰산나트륨용액(70%), $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH용액, 정제 H_2 기체를 리용하였다.

촉매로는 각이한 방법으로 제조한 나노Ni촉매를 리용하였다.

촉매의 제조 40~50°C로 가열하여 녹인 계면활성제에 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액과 NaOH용액을 pH 9일 때까지 세게 교반해주면서 적하하여 수산화Ni침전물을 얻는다.

다음 환원제($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 환원하고 80°C에서 1.5h 건조시켰다. 일부는 환원제를 리용하지 않고 400~450°C에서 3h동안 소성하였다.

촉매의 활성검토 촉매의 활성검토는 고정층불균일상압반응장치를 리용하여 진행하였는데 이때 증발기온도는 180°C, 반응온도는 160°C, 액공속은 0.2h^{-1} , H_2 :피넨의 물질량비는 50:1, 촉매량은 5mL로 하였다.

생성물의 분석은 기체크로마토그래프분석기 《GC-14B》(고정상: 알킬페닐옥시드)로 하였으며 피넨의 전하물과 피난선택물은 면적비률법으로 계산하였다.

실험결과 및 고찰

촉매활성평가 나노Ni촉매는 단일계면활성제를 리용하는 방법과 복합계면활성제를 리용하는 방법, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 환원하는 경우와 환원하지 않는 경우로 갈라서 제조하였는데 제조방법에 따르는 나노Ni촉매의 종류는 표 1과 같다.

표 1. 제조방법에 따르는 나노Ni촉매

촉매	계면활성제	환원	소성
1	PEG	환원하지 않음	○
2	PEG	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 환원	—
3	PEG+나프탈린술폰산나트륨	환원하지 않음	○
4	PEG+나프탈린술폰산나트륨	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 환원	—

○ 소성한것, — 소성하지 않은것

환원하지 않은 촉매는 반응전에 400℃에서 1.5h동안 H₂로 환원하고 제조하였다.
촉매에 따르는 피넨전화률과 피난선택률은 표 2와 같다.

표 2. 촉매에 따르는 피넨전화률과 피난선택률

촉매	피넨전화률/%	피난선택률/%
1	61.38	67.76
2	69.28	73.49
3	67.30	69.72
4	73.80	76.81

표 2에서 보는바와 같이 계면활성제를 단독으로 사용할 때보다 복합하여 사용할 때와 용액환원하여 제조할 때 촉매의 수소 부가활성이 더 높다는것을 알수 있다.

즉 촉매 4의 수소부가활성이 더 좋다는것을 알수 있다.

X선회절분석결과 촉매들의 결정상은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》, Cu K_α선(0.154 1nm), 측정속도(2°/min))를 이용하여 연구하였다.

그림 1은 나노Ni촉매들의 X선회절도형들이다.

그림 1에서 보는바와 같이 촉매를 제조할 때 계면활성제를 복합하는 경우 44.5, 37.8°에 금속Ni결정에 해당하는 회절선이 관측되었고 그중에서도 또한 용액환원한것이 립도가 더 균일하다는것을 알수 있다.

즉 촉매 4의 립도가 더 균일하다는것을 알수 있다.

주사전자현미경분석 제조한 촉매들의 크기와 형태를 주사전자현미경(《JSM-6610》)으로 분석하였다. 제조한 촉매들에 대한 SEM사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 제조한 촉매들이 모두 잘 분산되어있고 촉매 립자들이 나노화되었다는것을 알수 있다.

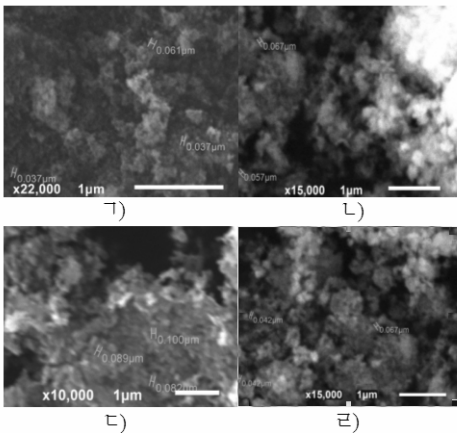


그림 2. 제조한 촉매들에 대한 SEM사진

1)- 2)는 촉매 1-4인 경우

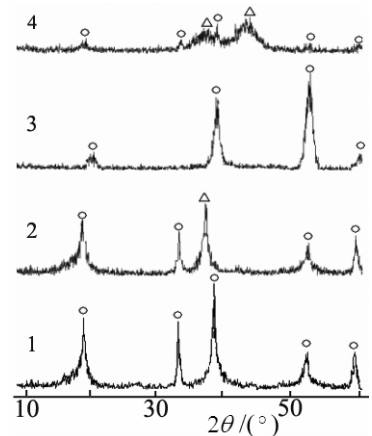


그림 1. 나노Ni촉매(1-4)들의 X선회절도형
△ Ni, ○ NiO

비표면적측정결과 제조한 나노Ni촉매들의 비표면적을 BET비표면적측정장치를 이용하여 측정하였다.(표 3) 표 3에서 보는바와 같이 비표면적측정 결과도 용액상에서 환원한 촉매와 계면활성제를 복합사용한 촉매일수록 높다는것을 알수 있다.

표 3. 제조한 나노Ni촉매들의 비표면적

촉매	비표면적/(m ² ·g ⁻¹)
1	64.3
2	168.7
3	80.6
4	190.1

맺 는 말

나노Ni촉매를 제조할 때 단일계면활성제를 리용하는것보다 복합계면활성제로 용액환원하는것이 수소부가반응에 더 유리하다는것을 여러가지 분석을 통하여 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 65, 1, 75, 주체108(2019).
- [2] K. M. Haque; African Journal of Pure and Applied Chemistry, 4, 58, 2010.
- [3] Jia Wei Xia et al.; Applied Catalysis, B 180, 408, 2016.
- [4] 萧树德; CN 1054595C, 2000.
- [5] 王赛; 化工新型材料, 135, 18, 43, 2007.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

Characteristics of the Nano Ni Catalyst Prepared by Solution Reduction Method

Kim Sol Hyang, Jo Yong Nyo

It is more favorable for hydrogenation reaction that it reduced in solution by using complex surfactant in preparation of nano Ni catalyst.

Keywords: nano Ni catalyst, hydrogenation, surfactant