

## 니켈 촉매상에서 에탄올의 환원성 아민화반응에 의한 에틸아민 제조 : 담체의 영향

정예슬 · 신재호<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1  
(2019년 5월 3일 접수, 2019년 6월 14일 수정본 접수, 2019년 6월 23일 채택)

### Synthesis of Ethylamines for the Reductive Amination of Ethanol over Ni Catalysts: Effect of Supports

Ye-Seul Jeong and Chae-Ho Shin<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungdaero-1 Seowongu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea  
(Received 3 May 2019; Received in revised form 14 June 2019; accepted 23 June 2019)

#### 요 약

산-염기성질이 다양하게 존재하는 담체( $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) 상에 17 wt% Ni를 고정된 상태에서 함침법을 사용하여 촉매를 제조하여 수소 존재 하에 에탄올과 암모니아의 환원성 아민화 반응에 대한 촉매 활성을 비교 평가하였다. 반응 전후에 있어 사용된 촉매는 X-선 회절, 질소 흡착, 에탄올-승온탈착(EtOH-TPD), 이소프로판올-승온탈착(IPA-TPD), 수소 화학흡착을 사용하여 특성분석을 수행하였다. pH 9.5 이상에서 침전법을 사용하여  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$  담체 제조 시 파이렉스 반응기에서 미량의 Si 용융으로 인해  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 와  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  복합 산화물이 각각 생성되었다. 사용된 촉매 중에서 Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  촉매가 가장 좋은 활성을 보였으며 이는 높은 니켈 분산도와 EtOH-TPD와 IPA-TPD에서의 낮은 탈착온도 등과 밀접한 관련이 있었다. Ni/MgO 촉매상에서의 낮은 촉매 활성은 NiO-MgO 고형물 형성에 기인한 것으로 보이며, Ni/TiO<sub>2</sub> 경우에서는 담체-금속 간의 강한 상호 작용으로 인해 낮은 니켈 금속 상 존재로 인해 반응성이 낮게 나왔다. TiO<sub>2</sub>와 MgO 이외의 담체를 사용한 경우에 있어서 유사한 에탄올 전환율에서의 에틸아민류와 아세토니트릴 선택도는 큰 차이를 보이지 않았다.

**Abstract** – Catalysts were prepared by using incipient wetness impregnation method with 17 wt% Ni on a support ( $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) and the catalytic activity in the reductive amination of ethanol with ammonia in the presence of hydrogen was compared and evaluated. The catalysts used before and after the reaction were characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, ethanol-temperature programmed desorption (EtOH-TPD), isopropanol-temperature programmed desorption (IPA-TPD), and hydrogen chemisorption etc. In the case of preparing  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  supports, the small amount of Si dissolution from the Pyrex reactor surface provoked the formation of mixed oxides  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Among the catalysts used, Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  catalyst showed the best activity, and this good activity was closely related to the highest nickel dispersion, and low desorption temperature in EtOH-TPD and IPA-TPD. The low catalytic activity on Ni/MgO catalysts showed low activity due to the formation of NiO-MgO solid-solutions. In the case of Ni/TiO<sub>2</sub>, the reactivity was low due to the low nickel metal phase due to strong metal-support interaction. In the case of using a support as  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$ , the selectivities of ethylamines and acetonitrile were not significantly different at similar ethanol conversion.

Key words: Ethanol, Ethylamine, Amination, Support, Ethanol-TPD, IPA-TPD

#### 1. 서 론

아민화합물은 질소가 포함되어 있는 중간체 및 최종 물질로서, 제약, 농약, 세제, 고무 및 수처리 화학물질, 섬유화학, 용매, 에폭시

경화제 등과 같은 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다[1-5]. 아민 화합물 중 에틸아민류는 모노에틸아민(Monoethylamine, MEA), 디에틸아민(Diethylamine, DEA), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)을 지칭하며, 이 물질은 제조제, 살충제 및 화학적 의약품 등에서 사용됨에 따라 점차 수요가 증가하고 있다[2-5].

다양한 에틸아민류 합성 방법 중 에탄올의 환원성 아민화 반응은 친환경적이며, 200 °C 부근의 비교적 낮은 온도와 1-20 bar 정도의 낮은 압력 조건에서 반응이 진행될 수 있다는 장점을 가지고 있어

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

널리 연구되고 있다[1-3,5]. 아민 화합물 제조를 위한 알코올의 환원성 아민화 반응에서는 귀금속, 코발트, 니켈 등의 전이금속이 담지된 촉매가 널리 사용되고 있다. Ru, Pd, Pt, Rh 등과 같은 귀금속을 담지한 촉매들은 활성이 뛰어나지만, 높은 단가로 인해 제한적이라고 할 수 있다[6-8]. 따라서, 저렴한 가격에도 높은 활성을 나타내는 니켈 또는 코발트를 활용하여 다양한 촉매반응에 적용하고 평가하는 연구가 진행되고 있다. Swell 등[4]은 SiO<sub>2</sub>에 각각 니켈과 코발트를 담지하여 에탄올의 환원성 아민화 반응 활성을 비교하였으며, 코발트를 담지한 경우가 반응 활성이 높다고 보고한 바 있다. 하지만 동일한 전환율에서 니켈을 이용한 경우, DEA와 TEA의 선택도가 코발트를 금속으로 사용했을 때보다 높게 나타난 것을 통해 금속의 종류가 반응활성과 에틸아민류의 선택도에 영향을 미칠 수 있다[4].

금속 촉매의 반응 효율을 높이기 위해서 높은 비표면적을 나타내는 지지체를 이용해야 하지만 비표면적 외에도 담체 특성이 불균일하게 촉매의 활성과 선택도에 크게 영향을 미치기 때문에 촉매 담체에 관한 연구가 필요하다고 할 수 있다. 담체가 반응성에 영향을 줄 수 있는 요인으로 금속-담체의 상호작용, 금속의 결정 크기, 담체 자체의 산점, 염기점 등 다양하게 존재할 수 있다[3]. Deng 등[9]은 아민화 반응에서 SAPO-11, Na-ZSM-23, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO 등과 같은 지지체의 산-염기적 특성이 어떻게 영향을 미치는지 알아보았다. 또한, Swell 등[3]도 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 및 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화물 또는 복합산화물 담체를 선정하여 코발트 금속을 담지한 촉매상에서 아민화 반응 활성에 관해 연구를 진행하였다. 따라서, 금속과 담체의 종류에 따라 반응 활성과 에틸아민류의 선택도가 달라질 수 있기 때문에 적절한 담체와 금속을 선정하여 에탄올의 환원성 아민화 반응을 위한 선택적인 촉매 개발이 중요하다고 할 수 있다. 그러나, 촉매의 물리-화학적 특성과 에탄올 아민화 반응의 활성 및 안정성 사이의 관계에 관해 자세히 규명한 연구는 많이 진행되지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 니켈을 기반으로 하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO와 같은 담체를 선정하여 촉매를 제조하였고, 제조된 촉매를 에탄올의 환원성 아민화 반응에 적용하여 담체의 물리-화학적 특성과 반응 활성 사이의 상관 관계에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조방법

본 연구에서 사용된 촉매는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO 담체에 17 wt% Ni로 고정하여 함침법을 사용하여 촉매를 제조하였다. 사용된 담체는 상업용으로 Procatalyse사의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Degussa의 TiO<sub>2</sub>(P25) 그리고 Sylobloc사의 SiO<sub>2</sub>(S400)를 사용하였고, 그 이외의 담체는 전구체로부터 침전법을 사용하여 수화물을 제조 후 소성하여 산화물을 제조하였다. 이트륨 수산화물은 이트륨 질산화염(Yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SAMCHUN)을 침전제로 2 M 암모니아수(35 wt% NH<sub>4</sub>OH, SK Chemical)를 사용하여 pH 10으로 조절한 후 환류방법(Reflux Method)으로 1 L 둥근 Pyrex 플라스크에서 100 °C의 온도를 유지하여 240시간 동안 숙성하여 제조하였다. 또한, 지르코늄 수산화물은 지르코늄 염화산화물(98%, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, KANTO-Chemicals)을 전구체로 하여 14.7 M 암모니아수를 사용하여 pH 9.5로 맞춘 후 1 L 둥근 Pyrex 플라스크 내에서 동일한 환류 방법으로 100 °C에서 48시간 동안 숙

성시켰으며, MgO는 전구체로 수산화 마그네슘(95%, Mg(OH)<sub>2</sub>, JUNSEI)를 사용하였다. 이렇게 얻어진 수산화용액은 진공 여과를 통해 중류수로 충분히 세척해 준 후, 60 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 회수한 지르코늄 수산화물은 700 °C에서 6시간 소성하여 결정성 ZrO<sub>2</sub>를 제조하였으며, 이 외의 수산화물들은 600 °C에서 6시간 소성하여 각각 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO를 얻었다. 제조된 ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 pH 9.5와 10에서 숙성하여 진행되는 동안 높은 pH로 인해 파이렉스 반응기에서 녹아 나오는 Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인하여 소성 후 부분적으로 SiO<sub>2</sub>가 형성됨으로 인해 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 각각 명명하였다. 이렇게 얻어진 담체에 니켈 전구체(98%, Nickel(II) nitrate hexahydrate, SAMCHUN)를 사용하여 17 wt% Ni로 고정하여 초기 습윤 함침법(Incipient wetness impregnation)을 이용하여 담지하였고, 이를 60 °C에서 24시간동안 건조 후 공기 흐름 하에서 500 °C에서 2시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 제조된 시료는 17 wt% Ni/X라고 명명하였으며, 여기서 X는 각각 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO를 나타낸다.

### 2-2. 특성분석

제조된 촉매의 결정성을 알아보기 위해 Rigaku사의 Cu-K $\alpha$  radiation이 장착된 SmartLab기기를 사용하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 하였다. 분석 시 사용한 전압과 전류는 각각 45 kV, 200 mA이고 2 $\theta$  범위는 10~90°이다. XRD 피크에 나타난 결정상의 입자크기는 Scherrer 식 (1)을 이용하여 측정하였다.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (1)$$

여기서  $D_{hkl}$ 은 결정 크기(nm),  $\lambda$ 는 입사 X-선의 파장(0.15418 nm),  $\beta_{hkl}$ 는 반치 폭(degree), 그리고  $\theta$ 는 최대 피크에서의 회절 각을 의미한다.

또한, Micromeritics사의 ASAP2020을 사용하여 비표면적 및 총 기공 부피를 측정하였다. 액체 질소 온도를 유지한 상태에서 질소를 흡착시켜 분석하였으며 비표면적은  $P/P_0 = 0.05 \sim 0.2$  범위 내에서 BET 식을 이용하여 측정된 값으로 구하였다. 총 기공부피는  $P/P_0 = 0.995$ 에서의 값으로 기체 흡착량을 액체 질소량으로 환원하여 사용하였다. 제조된 담체 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에 포함된 Si 함량은 유도결합 플라즈마(Inductively coupled plasma spectroscopy, ICP, iCAP 6300 Duo) 분광법을 통해 분석하였다.

Ni 금속의 분산도를 측정하기 위하여 H<sub>2</sub> 화학흡착(Micromeritics, ASAP 2020C)을 수행하였다. 17 wt%가 담지된 시료 0.1 g을 순수 H<sub>2</sub> 50 cm<sup>3</sup>/min 흐름 하에서, 온도 상승속도 10 °C/min으로 500 °C에서 3시간 환원 처리 후 분석 온도 150 °C까지 Ar 분위기로 냉각 후 H<sub>2</sub> 흡착을 수행하였다. 양론 계수는 2Ni<sup>0</sup> + H<sub>2</sub> → 2Ni-H 흡착이 적용되는 2로 정의하였다.

제조된 담체 및 촉매의 산점과 에탄올 탈착 거동을 확인하기 위하여 이소프로판올(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, Sigma-Aldrich, 이하 IPA) 승온탈착(IPA-Temperature Programmed Desorption, IPA-TPD)과 에탄올 승온탈착(Ethanol-Temperature Programmed Desorption, EtOH-TPD)을 통해 특성분석을 수행하였다. 담체의 경우에는 0.1 g의 시료를 아르곤 흐름 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 300 °C까지 승온 시킨 후 1시간 동안 유지하여 전처리를 수행하였다. 니켈을 담지한 촉매의 경우, 0.1 g을 수소(99.9%) 흐름 하에서 유량

50 cm<sup>3</sup>/min, 승온 속도는 2 °C/min로 500 °C까지 승온시킨 후 3시간 동안 전처리하였다. 수소 전처리 후 아르곤 분위기 하에서 상온까지 냉각 후, IPA 및 EtOH를 증기화하여 3.0 kPa의 압력으로 30분 동안 흡착시키고 그 후에 1시간 동안 안정화 후 TPD 분석을 수행하였다. IPA-TPD의 경우, 상온에서 10 °C/min의 승온 속도로 500 °C 범위 내에서 측정하였고, EtOH-TPD의 경우 600 °C까지 상승하였다. 탈착되는 가스는 질량분석기(Quadruple Mass Spectrometer, 이하 QMS, Balzers QMS200)을 통해 분석하였다. IPA 탈착에 따른 제조된 촉매의 산점을 알아보기 위해 IPA 탈수반응의 산물인 프로필렌에서 가장 많은 양이 탐색되는 ·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(*m/z* = 41)를 검출하여 탈착 거동을 관찰하였다[10]. 또한, EtOH-TPD의 경우 아세트알데하이드의 조각인 ·CHO(*m/z* = 29)의 거동을 확인하였다.

다양한 촉매의 환원 거동을 확인하기 위해 QMS를 이용하여 수소 승온환원(H<sub>2</sub>-Temperature Programmed Reduction, H<sub>2</sub>-TPR)을 수행하였다. 0.1 g의 촉매를 아르곤 하에 450 °C에서 2시간 동안 전처리 후 상온까지 냉각 후, 5% H<sub>2</sub>/Ar(50 cm<sup>3</sup>/min)를 흘려주면서 10 °C/min의 승온 속도로 900 °C까지 승온하였고, 탈착되는 수소(H<sub>2</sub>, *m/z* = 2)는 QMS를 사용하여 관찰하였다.

### 2-3. 에탄올의 환원성 아민화반응

모든 촉매 반응 실험은 연속흐름상에서 외경 12 mm, 내경 10 mm 수정 반응기를 이용하여 대기압에서 수행하였다. 대표적인 반응조건으로는 촉매 0.1 g을 수소 흐름 하에서 유량 50 cm<sup>3</sup>/min, 2 °C/min 승온 속도로 500 °C까지 상승 후 3시간 동안 환원 전처리를 하였으며, 수소 분위기 상에서 냉각 후 반응온도 210 °C에서 에탄올의 환원성 아민화반응을 수행하였다. 에탄올의 분압은 3.0 kPa로 고정하고, 총 유량은 50 cm<sup>3</sup>/min 상태에서 EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 23.8의 몰 비로 대표적 반응 조건을 설정하였다. 미반응물 및 생성물은 CP-Volamine capillary column (60 m × 0.32 mm)과 FID (Flame Ionized Detector)가 장착된 Chrompack CP-9001 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

에탄올의 전환율과 선택도는 각각 다음 식과 같이 정의하여 계산하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{F_{\text{EtOH reacted}}}{F_{\text{IPA fed}}} \times 100\%$$

$$i \text{ Component selectivity (\%)} = \frac{F_i C_i}{\sum F_i C_i} \times 100\%$$

여기서  $F_{\text{EtOH}}$ 와  $F_i$ 는 각각 에탄올과  $i$  생성물의 몰 유속(mol/min)이며,  $i$  생성물은 에틸렌, MEA, DEA, TEA, 아세토니트릴(acetonitrile, ACN)을 그리고  $C_i$ 는 각각의 생성물  $i$ 의 탄소 수를 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 특성분석

Fig. 1은 공기 흐름 하에서 500 °C에서 2시간 동안 소성시킨 17 wt% Ni이 담지된 촉매의 질소 흡-탈착 등온선 및 탈착 등온선으로부터 계산되어진 BJH 기공크기분포를 나타냈다. Fig. 1(a)에 도식화된 질소 흡-탈착 등온선은 중기공이 존재하는 전형적인 IV형태로 관찰되었다. 또한, 모든 촉매에서  $P/P_0 = 0.4$  이상의 값에서 이력 현상(hysteresis)이 관찰되었으며, 이러한 이력현상 정도는 SiO<sub>2</sub>와

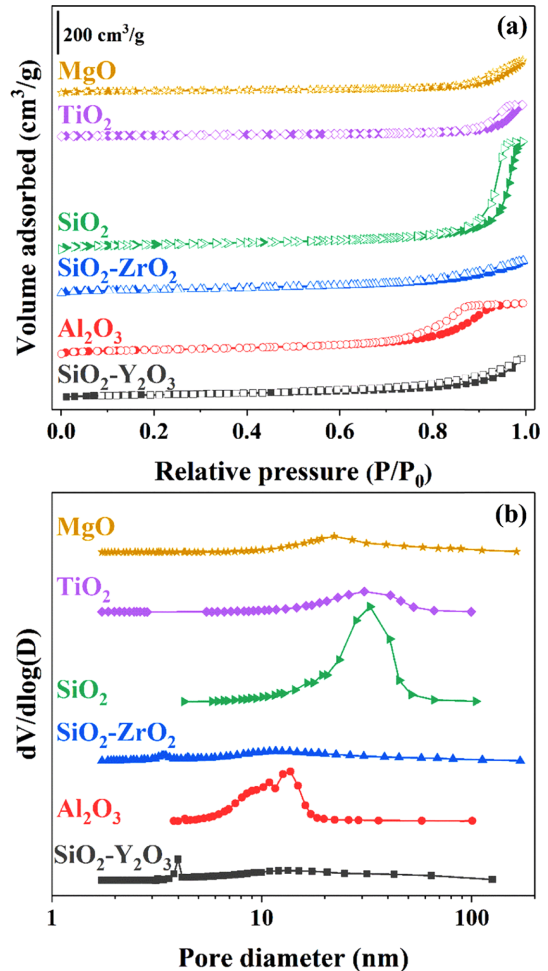


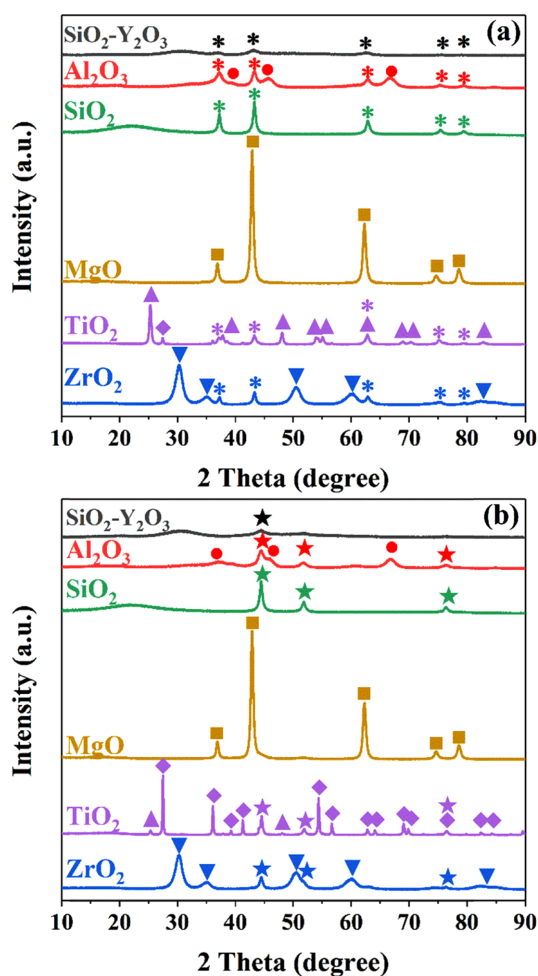
Fig. 1. (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and (b) BJH pore size distribution of the Ni/X catalysts calcined at 500 °C for 2 h.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 두드러지게 나타났다. Fig. 1(b)를 통해 얻은 기공분포에서는 상대적으로 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO보다 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에서 작은 기공이 많이 관찰되었으며, 그 중 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 작은 기공과 중간 기공 분포가 각각 넓게 나타난 것을 알 수 있었다. 제조된 촉매의 비표면적과 총기공부피 및 평균 기공 크기의 구체적인 값을 Table 1에 명시하였다. 총기공부피가 증가함에 따라 비표면적이 비례하는 경향이 나타났으며, SiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용한 경우가 가장 큰 비표면적 및 기공부피가 나타났다. 수소 흡착으로 얻은 Ni 분산도에 있어서는 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체를 사용한 경우 가장 높게 나타났으며 이는 에탄올 아민화반응 활성과 연관되어 있다고 할 수 있다. 담체를 TiO<sub>2</sub>로 사용한 경우 금속-담체와의 강력한 상호작용으로 수소 흡착이 어려운 것으로 알려져 있어 정확한 측정을 할 수 없었다[11,12].

제조된 촉매 및 환원시킨 후 11시간 동안 반응 후 촉매의 XRD 형태를 Fig. 2에 도식화하였다. Ni/MgO를 제외하고 제조된 모든 촉매에서 각각 37.2°, 43.3°, 62.8°, 75.4°, 79.3°에 해당하는 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) 결정면을 가진 NiO 피크(JCPS 73-1523)와 44.4°, 51.7°, 76.3°에 해당하는 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 결정면이 나타나는 Ni 피크(JCPS 04-0850)가 관찰되었다. 소성된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/SiO<sub>2</sub>에서 NiO와 Ni 피크 외에도 각각  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Table 1.** Specific surface areas ( $S_{BET}$ ), total pore volumes ( $V_p$ ), and average pore diameters ( $D_p$ ) of the Ni/X catalysts calcined 500 °C for 2 h. H<sub>2</sub> dispersion was performed after pretreatment at 500 °C for 3 h in flowing H<sub>2</sub>, 50 cm<sup>3</sup>/min for 0.1 g catalyst

X in 17 wt% Ni/X	N <sub>2</sub> -sorption			H <sub>2</sub> -chemisorption	
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	Dispersion (%)	Metallic surface area (m <sup>2</sup> /g <sub>cat.</sub> )
SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121	0.369	12.2	5.56	6.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	0.472	13.1	4.79	5.42
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	114	0.309	10.8	1.27	1.43
SiO <sub>2</sub>	147	0.971	26.4	0.55	0.62
TiO <sub>2</sub>	44	0.287	25.9	-	-
MgO	59	0.294	20.1	0.04	0.05



**Fig. 2.** XRD patterns of Ni supported catalysts; (a) fresh catalysts calcined at 500 °C for 2 h, (b) spent catalysts after 11 h on stream for the amination of ethanol (\*: NiO, ★: Ni, ●:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■: NiO-MgO, ▲: Rutile TiO<sub>2</sub>, ◆: Anatase TiO<sub>2</sub>, ▼: ZrO<sub>2</sub>).

피크(JCPDS 74-2206)와 SiO<sub>2</sub> 피크(JCPDS 76-1390)가 형성되었으며, Ni/TiO<sub>2</sub>에서는 루타일 TiO<sub>2</sub>(JCPDS 21-1276)과 아나타제 TiO<sub>2</sub>(21-1272)가 동시에 관찰되었다. 하지만 Ni/MgO의 경우 NiO 및 Ni에 해당하는 피크를 보이지 않았으며, Fig. 2에 관찰되는 5개의 피크는 고온에서 소성됨에 따라 형성된 NiO-MgO 고용체로 인해 생긴 것이라고 할 수 있다[13-15].

Table 2에 소성된 촉매의 NiO와 환원 후 11시간 동안 반응시킨 촉매의 Ni<sup>0</sup> 결정 크기에 대한 구체적인 값을 제시하였다. 담체의 종류에 따라 Ni 결정 크기가 3~15 nm 사이의 값이 나타났다. SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지체로 사용한 경우 매우 작은 결정 크기가 관찰되었으며, 모든 촉매에서 반응 후의 니켈 결정 크기는 반응 전의 NiO 결정 크기 보다 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 환원 전처리 및 에탄올 아민화 반응이 진행되는 동안 일부 니켈 금속 소결 및 응집 현상에 의한 결과라고 볼 수 있다[14]. SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 다른 담체를 사용한 경우 모두 10 nm 이상의 크기를 갖는 NiO 및 Ni<sup>0</sup>가 관찰되었으나, SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우에 있어서는 5 nm 이하의 작은 NiO 및 Ni<sup>0</sup> 피크가 관찰되었으며 일반적으로 관찰 가능한 입방형(cubic) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 500 °C에서 소성한 경우에 있어서 SiO<sub>2</sub>와 결합되어 있는 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고체 상은 입방형 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 나타나기에는 낮은 소성 온도라 할 수 있다. 또한, Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 경우 정방정계(tetragonal)-ZrO<sub>2</sub>(JCPDS 50-1089) 결정상이 관찰되었는데, 이는 고온 및 높은 pH에서 환류 되는 동안 파이렉스 플라스크내에서 녹아 나온 Si로 인해 ZrO<sub>2</sub>의 정방정계 결정상을 안정화시켰기 때문이라 할 수 있다[16-18]. 이러한 지르코니아의 안정화 현상은 합성된 Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 결정크기와 관련이 있으며, Garvie 등[19-21]은 결정 크기가 30 nm 이하인 조건에서 정방정계 지르코니아가 안정화될 수 있다고 보고한 바 있다. 이와 유사하게 플라스크의 Si 용해로 인해 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 무정형 상이 형성된 것으로 유추된다. Table 2에 ICP 분광법을 통해 제조된 촉매에 포함된 Si의 질량 퍼센트의 값을 표시하였다. 이때 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, ZrO<sub>2</sub>보다 속성시간을 5배 정도 증가시켜 합성하였으며 높은 pH에서 상대적

**Table 2.** Crystalline properties of fresh and spent catalysts and H<sub>2</sub>-TPR behaviors of the Ni/X catalysts

17 wt% Ni/X	XRD		H <sub>2</sub> -TPR	ICP <sup>a</sup>
	NiO crystallite size (nm)	Ni crystallite size (nm)	Peak temp (°C)	Si (wt%)
SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	4.3	560	11.3
TiO <sub>2</sub>	9.9	13.8	535	-
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	11.0	11.1	451	2.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	11.6	591	-
SiO <sub>2</sub>	13.9	15.1	450	-

<sup>a</sup>Si content in support.

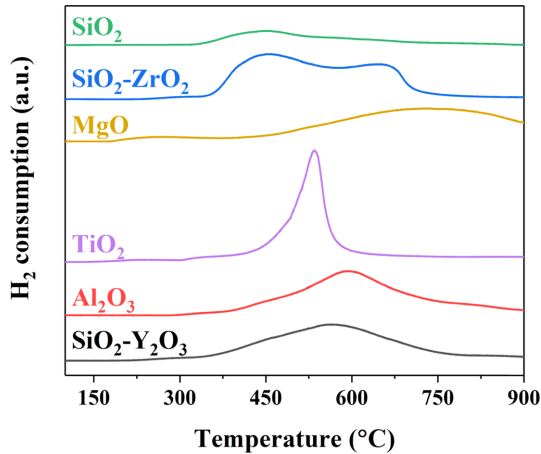


Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of Ni/X catalysts calcined at 500 °C for 2 h (X: SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>).

으로 길게 노출됨에 따라 파이렉스 반응기부터 녹아 나온 Si의 양이 상대적으로 매우 높게 나타났다[16,17].

Ni와 담체 간의 상호작용을 알아보기 위해 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3과 Table 2에 나타냈다. SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 경우 유사한 형태의 환원 형태를 보여주었으며, 375~750 °C에서 넓은 범위에서 여러 다른 종류의 상호 인력이 존재함을 알려주는 형태의 피크가 관찰되었다[22]. Ni/TiO<sub>2</sub> 촉매의 환원 형태는 500 °C 부근에서 폭이 좁은 형태의 피크가 나타났으며, Ni/SiO<sub>2</sub>의 경우 약 450 °C에서 아주 작은 환원 피크가 관찰되었다. Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 경우는 375~750 °C에서 나타나는 2개의 환원 피크가 나타났다. 마지막으로 Ni/MgO 촉매의 환원 피크는 고온(600~900 °C)에서 넓게 피크가 관찰되었으며, 이는 Fig. 2의 XRD 분석에서 관찰된 NiO-MgO 고용체 형성과 연관시킬 수 있었다. Ni/MgO 촉매의 경우 NiO-MgO 고용체 형성으로부터 야기된 MgO와의 강한 상호작용으로 인해 H<sub>2</sub> 환원 시 매우 높은 온도를 필요로 하는 것을 알 수 있었다[13,14].

Table 2에 NiO 결정크기 및 TPR의 환원 피크의 구체적인 값을 명시하였으며, XRD로 얻어진 결정크기와 TPR의 결과가 상호 연관성이 있음을 확인할 수 있었다. NiO의 결정크기는 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub> < SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub> 순서대로 증가하였으며 TPR의 환원 피크도 결정크기 증가에 따라 낮은 온도에서 관찰되었다. 따라서 담체와 금속 간의 상호작용이 약할수록 큰 니켈 결정이 형성되고 반대로 상호작용이 강할수록 작은 니켈 결정이 형성된다고 할 수 있다. 위와 같은 현상은 담체-금속 간의 강한 상호작용이 니켈 금속의 소결을 억제할 수 있음을 보여주고 있다[14,23].

본 연구에서 사용된 다양한 담체와 17 wt%로 니켈을 담지한 촉매의 산점을 알아보기 위해 IPA-TPD 특성분석을 수행하여 Fig. 4에 도식화하였다. 담체 자체와 니켈이 담지된 촉매 상에서 모두 탈착 피크의 온도는 100 °C 부근과 200 °C 이상을 나타내는 2가지 종류가 관찰되었다. 이 때, 100 °C 부근에서 관찰되는 피크는 물리적 탈착이므로 실질적인 촉매의 산점 거동을 살펴보기 위해서 높은 온도에서 나타나는 탈착온도 변화를 Fig. 4에 도식화하여 비교하였다[10]. IPA의 탈수반응에 의한 프로필렌의 주 분해물인  $m/z = 41$ ,  $\cdot C_3H_5$ 의 탈착 거동을 통해 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, 각각 210 °C와 227 °C의 비교적 낮은 온도에서 탈착 현상을 관찰하였으

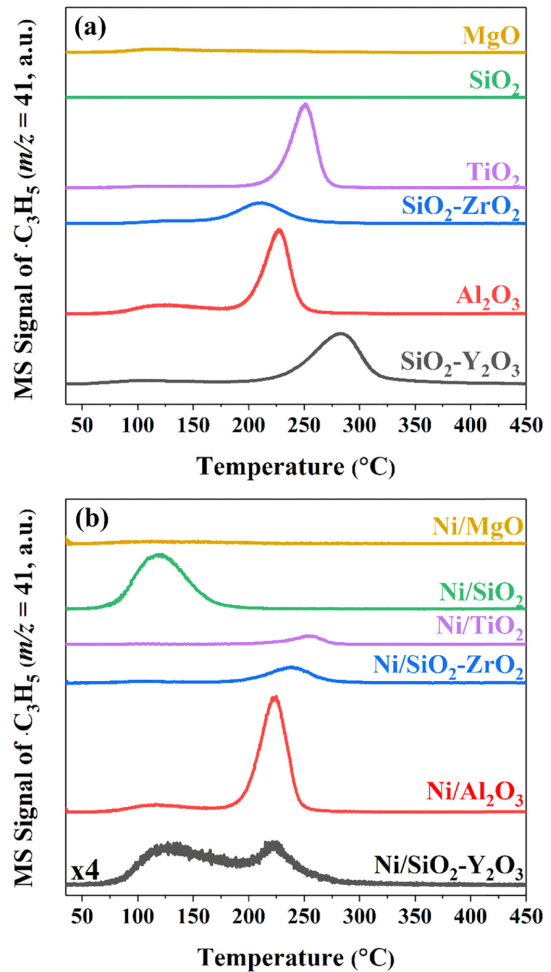


Fig. 4. IPA-TPD profiles of (a) supports (X) and (b) 17 wt% Ni/X catalysts calcined at 500 °C for 2 h and subsequently reduced at 500 °C for 3 h.

며, TiO<sub>2</sub>의 경우 251 °C에서 탈착 현상이 확인되었다. 반면, 염기적 성질을 나타내는 MgO와 중성적인 특성을 가지고 있는 SiO<sub>2</sub>의 경우는 탈착 피크가 관찰되지 않았다. SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 283 °C 부근의 가장 높은 탈착 피크 거동이 나타났다. Fig. 4(b)에 나타난 것과 같이 여러가지 담체에 17 wt%로 니켈을 담지한 경우, 일부 촉매에서 탈착 거동이 담체 자체의 것과 다르게 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 대부분의 제조된 촉매에서 탈착 피크 온도 차이가 거의 나타나지 않았지만, Ni/SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우  $\cdot C_3H_5$ 의 탈착 피크 온도가 225 °C 부근까지 앞으로 이동하는 것을 관찰하였다. 이를 통해 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 니켈을 담지할 경우 IPA 탈수 반응이 유리하게 작용될 수 있음을 알 수 있었다. 반면, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에 니켈을 담지한 Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 경우는 오히려 탈착 피크가 높은 온도로 이동하는 것을 통해, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 담체의 산세기에 비해 Ni를 함침함에 따라 산의 세기가 감소할 수 있음을 확인할 수 있었다[16].

환원성 아민화반응의 반응물인 에탄올의 탈착 거동을 알아보기 위해 EtOH-TPD를 수행하였다. 아세트알데하이드는 에탄올의 탈수소반응에 의해 우선적으로 생성될 수 있는 물질이며, 아민화합물 제조에 있어 가장 우선적인 중간체로 간주할 수 있다[24,25]. 아세트알데하이드의 주 분석물인  $m/z = 29$ 인  $\cdot COH$ 의 탈착 거동을 Fig. 5에 도식화하였다. EtOH-TPD 과정에서는 3가지 다른 종류의 탈착 형

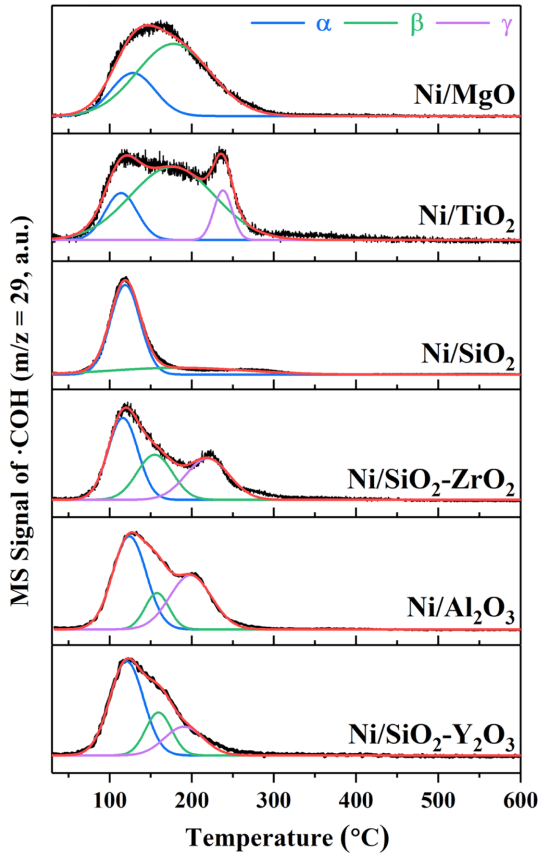


Fig. 5. EtOH-TPD profiles of Ni/X catalysts calcined at 500 °C for 2 h and reduced at 500 °C for 3 h.

태가 관찰되었으며, 낮은 온도에서부터 각각  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 로 표시하였다.  $\alpha$  피크는 120 °C 부근에서 나타나는 물리 흡착된 피크라고 할 수 있으며, 이 외에 두개의 피크  $\beta$ 와  $\gamma$ 는 아세트알데하이드의 화학 흡착으로 인한 피크라고 할 수 있다.  $\beta$  피크는 촉매 표면에 존재하는 OH와 아세트알데하이드의 수소 결합에 의해 160~180 °C 부근에서 나타나는 탈착 피크이며, 190~230 °C 부근에서 나타나는  $\gamma$  피크는 촉매 표면의 루이스 산점과 아세트알데하이드의 결합에 의해 나타나는 피크라고 할 수 있다[26,27]. Ni/MgO와 Ni/SiO<sub>2</sub>에 있어서는 IPA-TPD에서 탈착 피크가 관찰되지 않았던 경우와 유사하게  $\gamma$  피크는 관찰되지 않았다. Table 3에 IPA-TPD와 EtOH-TPD의 연관관계를 나타낼 수 있는 탈착 피크의 값을 정리하였다. EtOH-TPD에 있어 가장 높은 온도에서 관찰되는 탈착  $\gamma$  피크의 상대적인 탈착 온도는 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub><TiO<sub>2</sub> 순으로 증가하였으며,

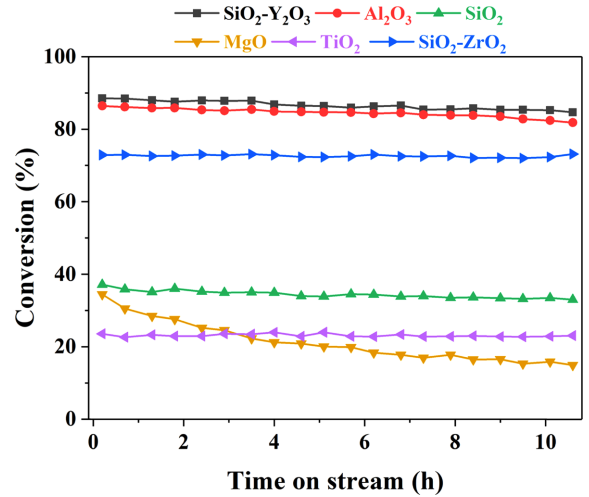


Fig. 6. Comparison of conversion vs. time on stream for the Ni/X catalysts reduced at 500 °C for 3 h in the reductive amination of ethanol. Reaction conditions: T = 210 °C, WHSV = 1.82 h<sup>-1</sup> and Ethanol/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> feed composition (molar ratio) = 1/3/6 balanced with N<sub>2</sub> at a constant ethanol partial pressure of 3.0 kPa.

이 순서는 IPA-TPD에 있어서의 탈착 온도와 유사한 경향을 나타냈다.

### 3-2. 에탄올의 환원성 아민화 반응

다양한 담체에 니켈이 담지된 촉매의 환원성 아민화 반응 결과 비교에 있어 반응시간에 따른 전환율 변화 정도를 Fig. 6에 정리하였다. 가장 높은 활성을 보인 촉매의 담체는 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 경우였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 순서대로 전환율이 감소하였다. 이는 니켈의 표면적과 밀접한 관련이 있으며, Ni/TiO<sub>2</sub>를 제외한 모든 촉매들의 아민화 반응에서 니켈의 표면적이 증가할수록 반응할 수 있는 활성점이 증가해 촉매 반응 활성이 높아진다고 할 수 있다(Fig. 7). 모든 담체에서 11시간 반응 후에 측정된 비활성화 정도는 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 경우가 가장 낮게 나타났다. MgO에 있어서는 반응 시간 11시간 후에 초기 전환율에 비해 52% 정도 활성이 감소하는 심각한 비활성화가 관찰되었다. 이렇게 낮은 반응성은 XRD 분석에서 관찰되었듯이 NiO-MgO의 고체 용융물 생성에 따른 것이 제일 큰 원인이라 할 수 있고, 일부 잔존해 있던 NiO의 안정성에 의해 환원 조건인 500 °C에서 활성상인 니켈 금속으로의 환원이 원활치 않은 것으로 판단된다. 또한, 일부 환원되어 있던 니켈 금속도 산소분자가 포함된 반응 조건하에 있어 NiO-MgO로의 전환이 일

Table 3. Evolution of desorption temperatures of supports and Ni/X catalysts in the IPA-TPD and EtOH-TPD profiles. The Ni/X catalysts used were calcined at 500 °C for 2 h and reduced at 500 °C for 3 h in flowing H<sub>2</sub> prior to TPD measurements

Support	IPA-TPD		Ethanol-TPD			
	Peak temperature (°C)	17 wt%Ni/X catalysts	Peak temperature (°C)	Peak temperature (°C)		
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	284	Ni/SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	121	160	191
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	227	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	124	158	199
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	211	Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	239	116	155	219
SiO <sub>2</sub>	-	Ni/SiO <sub>2</sub>	-	119	185	-
TiO <sub>2</sub>	251	Ni/TiO <sub>2</sub>	255	114	117	238
MgO	-	Ni/MgO	-	129	178	-

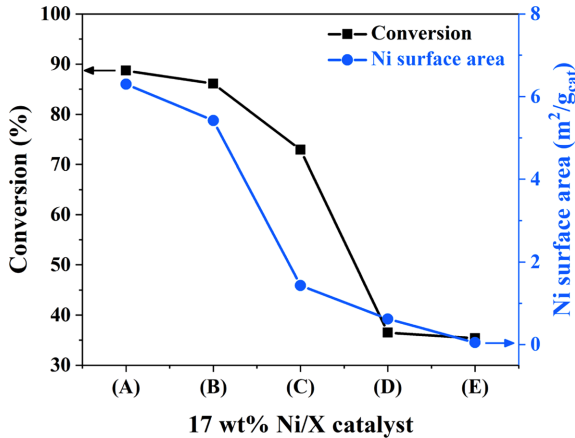


Fig. 7. Correlation of the Ni surface area and conversion in the reductive amination of ethanol over Ni/X catalysts.

어는 것으로 사료된다[13-15]. 다른 담체에서 관찰된 약간의 비활성화는 촉매 표면에 탄소 침적 또는 탄화질소 화합물(carbonitride) 형성에 의한 것이라 할 수 있다[2,28,29].

Table 4에는 다양한 담체에 니켈이 담지된 촉매의 환원성 아민화 반응에 있어 초기 전환율 및 선택도를 정리하였다. MEA와 DEA가 주 생성물이었으며, ACN, TEA, 에틸렌 순으로 부산물이 검출되었으며 미량의 에탄올과 아세트아마이드가 생성되었다. 에탄올 아민화 반응 경로를 고려하여 볼 때 에탄올의 직접적인 탈수 반응으로 에틸렌이 생성되었고, TEA 및 ACN은 MEA의 연속 반응에 의해 생성되었다고 할 수 있다[2]. WHSV가 1.82 h<sup>-1</sup>인 조건 하에서 Ni/SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 높은 반응 활성을 나타냈으며, 반응성은 전체적으로 니켈 분산도가 큰 촉매에 있어 가장 좋은 활성을 보여주었다. 이러한 높은 분산도를 보여주었던 Ni/SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서

작은 NiO 및 Ni<sup>0</sup> 결정 크기는 XRD 분석에서도 확인된 바 있다. IPA-TPD 분석을 통해 얻은 결과인 상대적으로 적절한 산점으로 인해 암모니아의 흡착이 용이하여 산점 반응에서 얻어질 수 있는 탈수반응 및 니켈 금속에서 일어나는 탈수소화반응이 병행되어 낮은 온도에서의 원활한 생성물 탈착에 의한 것으로 판단되어진다. 이러한 결과는 EtOH-TPD에서 확인되었듯이 에탄올의 환원성 아민화 반응에서 이민 형성을 위한 전단계로서, 아세트알데하이드 형성은 에탄올 전환율 및 아민화합물의 선택도를 높일 수 있는 속도 결정 단계라고 알려져 있다[24,25]. 따라서, EtOH-TPD를 통해 아세트알데하이드의 탈착 피크인  $\gamma$  피크가 가장 낮은 온도에서 나타난 것을 통해 아세트알데하이드 합성을 통한 이민 형성을 용이하게 한 Ni/SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 높은 활성을 보였다고 할 수 있다.

담체를 변화하며 제조한 촉매의 WHSV를 변화시켜, 50% 정도의 비슷한 에탄올 전환율 상에서 선택도 변화 정도를 Table 5에 정리하였다. MgO를 담체로 사용한 촉매에서 11시간 후 초기 전환율에 비해 50% 정도의 급격한 비활성화를 보여주었으며 이러한 비활성화는 활성상으로 일부 잔존해 있던 금속 니켈 일부가 다시 NiO-MgO로의 고형물로의 전환이 발생하여 비활성화가 촉진된 것으로 판단된다[13-15]. 11 시간 반응 후 MgO를 제외한 모든 촉매에서 비활성화 정도는 5% 이하로 반응이 진행된 전 구간에서 약 50% 정도의 전환율을 유지하였으며, 생성물 중에서 MEA의 선택도가 가장 높은 값을 보여주었다. TiO<sub>2</sub>를 담체로 사용한 촉매에서 관찰된 약 2배 정도 높은 34%의 ACN 선택도는 활성상인 니켈과 담체와의 강한 상호작용으로 기인한 것으로 판단되며, 유사한 50% 대 전환율에서 MgO와 TiO<sub>2</sub>를 제외한 촉매들의 DEA의 선택도가 SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub> 순서대로 미세하게 감소하는 경향이 나타났다. 향후 이러한 선택도 변화를 위해서는 미세한 산점 조절이 가능한 같은 계열의 담체를 사용하여 반응물인 에탄올과 암모니아의 흡착 및 탈착 거동을 좀 더 구체적으로 살펴보았으면

Table 4. Comparison of conversion and selectivities to ethylene, MEA, DEA, TEA, and ACN in the reductive amination reaction of ethanol over Ni/X catalysts

17 wt% Ni/X catalysts	Ethanol Conv. (%)	Deactivation rate (%)	Selectivity (%)						
			Ethylene	MEA	DEA	TEA	ACN	Others	
SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.7	4.4	5.0	32.1	33.3	6.5	18.8	4.3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86.1	4.7	2.9	33.2	33.8	6.4	17.2	6.5	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	72.9	1.2	2.7	35.0	33.2	6.1	18.1	4.9	
SiO <sub>2</sub>	36.5	9.1	5.8	36.7	23.7	6.9	20.8	6.1	
TiO <sub>2</sub>	23.2	2.1	2.1	43.2	19.2	-	35.5	-	
MgO	35.4	52.1	25.8	16.2	15.4	5.7	12.1	24.8	

Reaction conditions: T = 210 °C, WHSV = 1.82 h<sup>-1</sup> and Ethanol/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> feed composition (molar ratio) = 1/3/6 balanced with N<sub>2</sub> at a constant ethanol partial pressure of 3 kPa.

Table 5. Experimental data of conversion of ethanol and selectivities over the Ni/X catalysts under the similar conversion of ethanol

17 wt% Ni/X catalysts	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Conv. (%)	Deactivation rate (%)	Selectivity (%)						
				Ethylene	MEA	DEA	TEA	ACN	Others	
SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	52.6	0.5	3.7	33.6	33.5	6.9	15.1	7.2	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	50.6	1.4	2.9	37.6	32.8	6.3	16.7	3.7	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.5	53.4	0.2	2.5	37.5	31.6	5.8	18.4	6.7	
SiO <sub>2</sub>	0.7	55.1	3.9	4.0	37.4	30.8	6.8	18.8	6.2	
TiO <sub>2</sub>	0.2	52.0	4.2	2.5	34.3	23.4	3.9	33.9	4.5	
MgO	0.7	55.9	49.4	16.9	21.3	31.7	4.1	15.6	27.3	

<sup>a</sup>Deactivation rate (%) =  $(X_{init} - X_{t=11h}) / X_{init} \times 100$ .

Reaction conditions: T = 210 °C, Ethanol/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> feed composition (molar ratio) = 1/3/6 balanced with N<sub>2</sub> at a constant ethanol partial pressure of 3.0 kPa.

한다. 지지체의 산 염기 특성으로 인해 Pt 촉매의 경우  $H_2PtCl_6$  또는  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  같은 전구체를 바꾸면 Pt 분산도가 변한다는 보고는 있었지만 Ni에 대하여는 거의 수행된 연구가 찾기 어려웠다[30]. 동일 담체에서 산점을 조절하여 Ni 분산도가 변화하는 정도에 대해 아민화반응에서 전환율 및 선택도 변화에 대한 연구가 진행될 것이다.

#### 4. 결 론

Ni 촉매상에서 다양한 담체( $SiO_2-Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ )를 변화시켜 에탄올의 환원성 아민화 반응에서 촉매 활성을 비교 평가하였다. 제조된 촉매들 중,  $SiO_2-Y_2O_3$ 를 담체로 사용한 촉매가 가장 작은 NiO 및 니켈 금속 결정상 형성으로 인해 가장 높은 니켈 금속 분산도가 확인되었다. IPA-TPD와 EtOH-TPD 분석을 통해  $SiO_2-Y_2O_3$  담체에 있어 상대적으로 낮은 탈착 온도가 관찰되었다. 이러한 TPD 결과는 에탄올 아민화 반응성과 연관시킬 수 있었으며, 낮은 탈착 온도 관찰을 통해 Ni/ $SiO_2-Y_2O_3$  촉매가 에탄올의 탈수소반응을 통한 아세트알데하이드 형성이 가장 용이하다는 것을 알 수 있었다. 높은 분산도와 EtOH-TPD에서의 낮은 온도에서 아세트알데하이드 탈착 거동으로 인해  $SiO_2-Y_2O_3$ 를 담체로 사용한 경우가 가장 높은 반응활성이 관찰되었다. 염기성 담체인 MgO를 사용한 경우에 있어서는 NiO-MgO 고품물 형성으로 인해 심각한 활성 저하가 관찰되었다. WHSV를 변화시켜 유사한 전환율에서 선택도를 비교한 결과, MgO와  $TiO_2$  담체를 제외한 담체에 있어서 에틸아민과 ACN 선택도의 변화는 크게 감지되지 않았다.

#### 감 사

이 논문은 과학기술정보통신부 한국연구재단(NRF)의 중견연구자지원사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (2017R1A2B3011316).

#### References

- Bähn, S., Imm, S., Neubert, L., Zhang, M., Neumann, H. and Beller, M., "The Catalytic Amination of Alcohols;" *ChemCatChem*, **3**, 1853-1864(2011).
- Park, J.-H., Hong, E., An, S. H., Lim, D.-H. and Shin, C.-H., "Reductive Amination of Ethanol to Ethylamines over Ni/ $Al_2O_3$  Catalysts;" *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2610-2618(2017).
- Sewell, G. S., O'Connor, C. T. and van Steen, E., "Effect of Activation Procedure and Support on the Reductive Amination of Ethanol Using Supported Cobalt Catalysts;" *J. Catal.*, **167**, 513-521(1997).
- Sewell, G., O'Connor, C. and Van Steen, E., "Reductive Amination of Ethanol with Silica-Supported Cobalt and Nickel Catalysts;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **125**, 99-112(1995).
- Hayes, K. S., "Industrial Processes for Manufacturing Amines;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 187-195(2001).
- Sun, J., Qiu, X.-P., Wu, F. and Zhu, W.-T., "H<sub>2</sub> from Steam Reforming of Ethanol at Low Temperature over Ni/ $Y_2O_3$ , Ni/ $La_2O_3$  and Ni/ $Al_2O_3$  Catalysts for Fuel-Cell Application;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 437-445(2005).
- Sun, J., Qiu, X., Wu, F., Zhu, W., Wang, W. and Hao, S., "Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol in Low and Middle Temperature Range for Fuel Cell Application;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1075-1081(2004).
- Pospíšil, M. and Kaňoková, P., "Effect of Different Treatments on the Reducibility of NiO- $Y_2O_3$  Mixed Oxides by Hydrogen;" *J. Therm. Anal. Calorim.*, **58**, 77-88(1999).
- Velu, S., Satoh, N., Gopinath, C. S. and Suzuki, K., "Oxidative Reforming of Bio-Ethanol over Cu/Zn Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production;" *Catal. Lett.*, **82**, 145-152(2002).
- Jeong, Y.-S. and Shin, C.-H., "Synthesis and Characterization of High Surface Area of Zirconia: Effect of pH;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 133-141(2019).
- Bellido, J. D. and Assaf, E. M., "Effect of the  $Y_2O_3-ZrO_2$  Support Composition on Nickel Catalyst Evaluated in Dry Reforming of Methane;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **352**, 179-187(2009).
- Liu, H. and He, D., "Properties of Ni/ $Y_2O_3$  and Its Catalytic Performance in Methane Conversion to Syngas;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14447-14454(2011).
- Arena, F., Licciardello, A. and Parmaliana, A., "The Role of Ni<sup>2+</sup> Diffusion on the Reducibility of NiO/MgO System: A Combined TRP-XPS Study;" *Catal. Lett.*, **6**, 139-149(1990).
- Kumar, R., Kumar, K., Choudary, N. and Pant, K., "Effect of Support Materials on the Performance of Ni-Based Catalysts in Tri-Reforming of Methane;" *Fuel Process. Technol.*, **186**, 40-52(2019).
- Wang, Y., Yao, L., Wang, S., Mao, D. and Hu, C., "Low-Temperature Catalytic CO<sub>2</sub> Dry Reforming of Methane on Ni-Based Catalysts: A Review;" *Fuel Process. Technol.*, **169**, 199-206(2018).
- Pyen, S., Hong, E., Shin, M., Suh, Y.-W. and Shin, C.-H., "Acidity of Co-Precipitated  $SiO_2-ZrO_2$  Mixed Oxides in the Acid-Catalyzed Dehydrations of Iso-Propanol and Formic Acid;" *Mol. Catal.*, **448**, 71-77(2018).
- Noguchi, N., Morinaga, Y., Kajio, T., Yogarajah, E. and Nawa, T., "Influence of Portlandite on Pyrex Glass Dissolution and the Formation of Alkali/Silica Chemical Reaction Products;" *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 4549-4559(2018).
- Del Monte, F., Larsen, W. and Mackenzie, J. D., "Chemical Interactions Promoting the ZrO<sub>2</sub> Tetragonal Stabilization in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Binary Oxides;" *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1506-1512(2000).
- Garvie, R., "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals;" *J. Phys. Chem.*, **82**, 218-224(1978).
- Garvie, R. and Goss, M., "Intrinsic Size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals;" *J. Mater. Sci.*, **21**, 1253-1257(1986).
- Garvie, R. C., "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect;" *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238-1243(1965).
- Kim, S.-W., Kim, H.-K., Lee, S., Lee, K., Han, J. T., Kim, K.-B., Roh, K. C. and Jung, M.-H., "New Approach to Determine the Quality of Graphene;" *arXiv preprint arXiv:1709.09879*(2017).
- Hu, Y., Cao, J., Deng, J., Cui, B., Tan, M., Li, J. and Zhang, H., "Synthesis of Acetonitrile from Ethanol Via Reductive Amination over Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ ;" *React. Kinet. Mech. Cat.*, **106**, 127-139(2012).
- Sewell, G. S., "The Reductive Animation of Ethanol Using Supported Metal Catalysts;" University of Cape Town(1996).
- Folco, F., "Catalytic Processes for the Transformation of Ethanol into Acetonitrile;" Bologna(2013).
- Raskó, J. and Kiss, J., "Adsorption and Surface Reactions of Acetaldehyde on TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **287**, 252-260(2005).

27. Raskó, J. and Kiss, J., "Adsorption and Surface Reactions of Acetaldehyde on Alumina-Supported Noble Metal Catalysts;" *Catal. Lett.*, **101**, 71-77(2005).
28. Sinharoy, S. and Levenson, L., "The Formation and Decomposition of Nickel Carbide in Evaporated Nickel Films on Graphite;" *Thin Solid Films*, **53**, 31-36(1978).
29. Ramqvist, L., Hamrin, K., Johansson, G., Fahlman, A. and Nordling, C., "Charge Transfer in Transition Metal Carbides and Related Compounds Studied by Esca;" *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1835-1847(1969).
30. Seo, G. and Kim, G. J., *Catalyst-Basic Concept, Structure, and Function*, Cheongmungak, Seoul, 2016.