

## Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 촉매 상에서 에탄올의 직접 아민화 반응에 의한 선택적 아세토니트릴 합성

김한나 · 신재호<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2020년 12월 18일 접수, 2021년 1월 24일 수정본 접수, 2021년 1월 25일 채택)

### Selective Synthesis of Acetonitrile via Direct Amination of Ethanol Over Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxide Catalysts

Hanna Kim and Chae-Ho Shin<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 18 December 2020; Received in revised form 24 January 2021; Accepted 25 January 2021)

#### 요 약

Si/(Si + Al) 몰비를 30 몰%까지 변화시켜 제조한 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물(SA) 상에 니켈을 함침법으로 제조한 촉매 상에서 에탄올의 아민화반응에 미치는 영향을 연구하였다. 제조된 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD), N<sub>2</sub> 흡착분석, 이소프로판올 증온탈착(IPA-TPD), 에탄올 증온탈착(EtOH-TPD), 수소 증온환원(H<sub>2</sub>-TPR), H<sub>2</sub> 화학흡착, 투과전자현미경(TEM) 분석을 수행하였다. SA 복합 산화물 상에서 Si/(Si + Al) = 30 몰%가 될 때까지 지속적으로 산점이 증가하였다. 담지된 Ni 금속의 분산도, 비표면적 및 산 특성 등이 촉매 반응활성에 복합적으로 영향을 미쳤다. 산점 증가와 니켈 산화물의 낮은 환원 온도는 아세토니트릴 생성에 유리하게 작용하는 것으로 사료된다. 에탄올의 전환율 측면에서는 10 wt% Ni이 담지된 Si/(Si + Al) = 10 몰% 촉매가 가장 높은 전환율을 보였으며 이를 기준으로 화산형 형태를 나타냈고, Ni 금속 분산도와 경향이 일치했다.

**Abstract** – In this study, the direct amination of ethanol was performed over impregnated Ni on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide catalysts prepared by varying Si/(Si + Al) molar ratio to 30 mol%. To characterize the physico-chemical properties of the catalysts used, X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub>-physisorption, temperature-programmed desorption of iso-propyl alcohol (IPA-TPD), temperature-programmed desorption of ethanol (EtOH-TPD), temperature-programmed reduction with H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR), H<sub>2</sub>-chemisorption and transmission electron microscopy (TEM) were used. The acidic property was continuously increased until Si/(Si + Al) = 30 mol% in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides used. The dispersion of Ni metal and surface area, acid characteristics of the supported Ni catalyst have a complex effect on the catalytic reaction activity. The low reduction temperature of nickel oxide and acidic properties were beneficial to the formation of acetonitrile. In terms of conversion of ethanol, Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a molar ratio of 10 mol% Si/(Si+Al) showed the highest activity and a volcanic curve based on it. The tendency of results were consistent in the metal dispersion and catalytic activity.

Key words: Nickel Catalyst, Silica-Alumina, Acetonitrile, Ethanol, Amination, Acidity

#### 1. 서 론

에탄올 아민화반응은 산업적 측면과 환경적 측면에서 간단한 반응 조건 변화로 에틸아민류, 아세토니트릴을 제조할 수 있는 매우 중요한 반응이다. 아세토니트릴(acetonitrile, ACN)은 농업, 제약, 정

밀화학, 석유화학 등 다양한 분야에서 사용되는 니트릴화합물 중 CH<sub>3</sub>CN의 화학식을 가지는 가장 간단한 니트릴 화합물이다[1]. 아세토니트릴은 뛰어난 극성 비양자성 용매로서[2], 비교적 높은 유전 상수와 전해질 용해능력 때문에 배터리 용도에 널리 사용되고 [3,4], 제약 분야에서는 원료 의약품 합성 및 약물 재결정화 등에 우선적으로 사용된다[5,6]. 산업적으로는 의약품, 사진 필름 및 일부 시험 절차의 제조를 위해 사용되는 핵심 용매이며[7], 농화학 분야에서는 제초제, 살충제와 같은 농약 합성에 사용된다[8]. 아세토니트릴 소비시장을 살펴보면, 농업 경제가 지배적인 중국과 인도에서 농약 소비가 많아 높은 수준에 아세토니트릴을 필요로 하고, 미주

<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.

및 유럽의 제약시장에서 소비뿐만 아니라 최근에는 중국과 인도에 많은 제약사들이 진출하고 있기 때문에 아세트니트릴 소비가 늘고 있는 추세이다. 이처럼 아세트니트릴의 주요 소비처인 배터리 및 제약 산업이 전 세계적으로 번성하고 있기 때문에 아세트니트릴의 수요와 시장도 급격히 성장하고 있다[5]. 현재까지 대부분의 아세트니트릴은 프로필렌의 가압모니아 산화반응인 소하이오 공정에 의한 아크릴로니트릴 생산의 부산물로 얻어지고 있다[1]. 아크릴로니트릴 생산 공정에 있어 아크릴로니트릴 생산 시 부산물로 아세트니트릴이 생성 가능하다. 이렇게 아세트니트릴 생산량은 절대적으로 아크릴로니트릴 생산량에 절대적으로 의존함에 따라 효과적인 원료수급 방법에 있어 어려움이 따르게 된다. 따라서 석유화학물질의 의존도를 낮춘 새로운 합성 공정의 개발이 필요하다. 많은 연구자들에 의해 아세트니트릴 합성을 위한 파라핀, 올레핀, 알코올 등의 다양한 반응물질과 촉매들이 보고되고 있다. SAPO 물질을 이용한 에탄올의 가압모니아 산화반응[9], Ni가 첨가된 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 에탄올의 아민화반응[10], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>을 이용한 에탄올의 가압모니아 산화반응[11], 루테튬 촉매 상에서 에틸아민의 호기성 탈수반응[12], Ga/HZSM-5 촉매를 이용한 미세조류의 열분해반응[13],  $\gamma$ -알루미나를 이용한 아세트산의 가압모니아 분해반응[14], 다양한 촉매를 이용한 에틸렌으로부터 아세트니트릴 합성[15-17] 등이 그 예이다. 그 중 에탄올을 출발 물질로 하는 방법은 비교적 경제적이고 여러 장점을 가진다. 먼저 에탄올은 바이오메스 또는 합성가스로부터 쉽게 얻을 수 있다[18,19]. 에탄올에서부터 아세트니트릴로의 반응경로를 살펴보면, C2 반응물질에서 C2 생성물질로의 전환은 원자적으로 효율적이며[20], 비교적 온화한 반응 조건을 가지므로 경제적이다. 또한 부산물로 물과 수소가 생성되기 때문에 환경 친화적이라 할 수 있다[21,22].

본 연구에서는 ACN을 직접 합성하기 위해 니켈을 담지한 실리카-알루미나 복합 산화물 촉매 상에서 에탄올 아민화반응을 수행하였다. 반응에 적합한 최적의 촉매와 반응조건을 알아내기 위해 반응 온도, 반응물의 분압, WHSV를 변화시켜가며 활성 비고를 평가하였다. 다양한 Si/(Si + Al) 몰 비를 가진 지지체 상에서 니켈이 담지된 촉매의 물리화학적 특성 및 반응성에 미치는 영향을 알아보기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡탈착 분석, 이소프로판올 승온탈착분석(isopropanol-Temperature Programmed Desorption, IPA-TPD), 에탄올-TPD (EtOH-TPD), 수소 환원분석(H<sub>2</sub>-Temperature Programmed Reduction, H<sub>2</sub>-TPR), H<sub>2</sub>-화학흡착(H<sub>2</sub>-chemisorption), 투과전자현미경분석(Transmission Electron Microscopy, TEM) 등의 특성분석을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 촉매는 10 wt% Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 촉매로, Si/(Si + Al) 몰비율을 0, 5, 10, 15, 20, 30 mol%로 변화시킨 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 위에 10 wt% Ni를 함침법으로 담지하여 제조하였다. 먼저, 에탄올 수용액에 테트라 에틸 규산염(Tetraethyl orthosilicate, TEOS, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si, 98%, ACROS ORGANICS)와 질산알루미늄(>99%, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, JUNSEI)을 용해시켜 각각 0.5 M의 수용액을 제조한 후, 2 M 암모니아수(28 wt% NH<sub>4</sub>OH, SK Chemicals)를 첨가하여 pH 8.5로 고정하였다. 조절된 pH를 잘 유지하는 것을

확인하기 위해 상온에서 30분간 교반 후, 70 °C에서 48시간 동안 숙성시켰다. 숙성된 용액은 필터 후 60 °C 오븐에서 15시간 건조 후 회수하였다. 회수한 Si-Al 수화물은 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 600 °C에서 6시간 동안 소성하였다. 질산니켈수화물(>98% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SAMCHUN)을 증류수에 용해시켜 질산니켈수용액을 제조한 뒤, 소성한 지지체에 초기 습윤 함침법(incipient wetness impregnation)을 이용하여 10 wt% 니켈을 담지하였다. 니켈이 담지된 촉매는 60 °C 오븐에서 15시간 건조 후 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 500 °C에서 2시간 소성하였다. 이와 같이 제조된 10 wt% Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 촉매에 있어 Si/(Si + Al) 몰비 함량에 따라 Si mol%를 x로 표시하여 Ni/xSA로 표기하였다. 예를 들어, Ni/5SA는 Si/(Si + Al) = 5 mol%가 유지되어 있는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 10 wt% Ni를 고정하여 제조한 촉매를 의미한다.

### 2-2. 특성 분석

제조한 xSA 지지체에 니켈 담지 전후의 촉매의 결정성과 입자크기를 살펴보기 위해 Bruker AXS사의 D8 Discover (CuK $\alpha$  파장 길이 = 1.5418 Å)를 사용하여 XRD를 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 40 mA, 40 kV이고 0.4 degree min<sup>-1</sup>의 주사 속도로 2 theta는 10~80°의 범위에서 측정하였다. Micromeritics사의 ASAP2020을 사용하여 액체 질소 온도(-196 °C) 하에서 질소 흡탈착을 수행하였다. 촉매의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.2 범위 내에서 측정된 흡착 질소 양으로 구했고, 총 기공 부피는 P/P<sub>0</sub> = 0.995에서의 탈착시 흡착량으로 계산하였고 기공 크기 분포는 탈착등온선 상에서 BJH (Barrett-Joyner-Hallenda) 식을 이용하였다. IPA-TPD (iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, 99.5%, Sigma-Aldrich)를 수행하여 Si 함량에 따른 지지체의 산-염기 특성을 분석하였다. 전처리는 0.1 g의 촉매를 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 300 °C에서 1시간 동안 아르곤을 흘려줬다. 그 다음 상온까지 식힌 후, 포화기를 사용하여 아르곤 흐름 하에 증기화된 이소프로판올을 3 kPa의 일정한 압력으로 30분 동안 흡착시켰다. 물리 흡착된 이소프로판올을 제거하기 위해 60분 동안 아르곤 흐름 하에 탈착시켰고, 이후 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 600 °C 까지 승온시키며 사중극자 질량분석기(Quadruple Mass Spectrometer, QMS)를 사용하여 흡착물질의 탈착 거동을 관찰했다. 모든 과정의 총 유량은 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>이다. EtOH-TPD (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.5%, SAMCHUN)를 수행하여 촉매에서 반응물인 에탄올의 거동을 알아보았다. 니켈이 담지된 촉매 0.1 g을 환원시키기 위해 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 수소 흐름 하에서 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 500 °C 까지 승온시킨 후 500 °C에서 3시간 동안 전처리하였다. 그 다음 IPA-TPD와 동일한 기기와 방법으로 진행하였는데, 포화기를 통해 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 아르곤 흐름 하에 증기화된 에탄올을 3 kPa의 일정한 압력으로 30분 동안 흡착시켰다. 물리 흡착된 에탄올을 제거하기 위해 30분 동안 아르곤 흐름 하에 탈착시켰고, 이후 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 700 °C 까지 승온시키며 화학 탈착 거동을 관찰했다. 촉매의 환원 거동을 알아보기 위해 Micromeritics사의 AutoChem II 2920을 사용하여 H<sub>2</sub>-TPR을 수행하였다. 0.05 g의 촉매를 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 아르곤 흐름 하에서 400 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 이후 50 °C 까지 충분히 식혀준 뒤, 10 vol% H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스(50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)를 주입하며 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 900 °C 까지 승온시켰다. 배출가스는 TCD를 통해 분석되었으며, 온도에 따른 수

소 소모 정도를 확인하였다. 촉매 표면에 금속의 분산도와 비표면적을 알아보기 위해 Micromeritics사의 ASAP 2020를 사용하여 H<sub>2</sub>-화학흡착을 실시하였다. 촉매 0.2 g을 수소 분위기에서 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 500 °C 까지 승온시킨 후 500 °C에서 3 시간 동안 환원 처리하였다. 상온까지 식혀준 뒤 35 °C에서 3 시간 동안 수소를 흘려주면서 촉매 표면 위 금속 Ni에 흡착시켰다. 등온과 10<sup>-6</sup> Torr의 진공 상태에서 가역적으로 흡착된 수소의 흡착량의 차이를 통해 수소의 비가역적 흡착량을 측정하였다. 촉매 표면의 금속 분산도와 표면적은 Ni<sup>0</sup> 금속 상에서의 수소 흡착 거동을 H/Ni = 1로 가정하여 계산하였다[23]. TEM 분석을 통해 촉매에서 담지된 금속의 입자 크기 및 분산도를 확인하였고, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, 인천대)를 통해 촉매 내 구성 원소 및 그 비율을 확인하였다. 이때 사용한 기기는 각각 FEI/Talos F200X, Oxford X-Max 50 mm<sup>2</sup> (Mn Kα; hv ≤ 129 eV)이고 가속 전압은 200 kV이다. TEM 및 EDS 분석용 그리드 제작을 위해 제조한 촉매를 소량 분취 후 톨루엔(99.8% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, SAMCHUN)에 분산시켰고, 분산된 시료를 구리 격자 위에 올린 후 24시간 동안 상온에서 건조시켰다.

### 2-3. 반응 장치 및 실험 방법

제조된 촉매의 반응성을 비교하기 위해 에탄올 아민화 반응은 상압에서 U자 모양의 석영 고정층 반응기에 0.1 g 촉매를 충전하여 수행하였다. 반응성 비교실험에 앞서 니켈이 담지된 촉매를 환원시키기 위해 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 수소 흐름 하에서 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 500 °C 까지 승온시켜 3 시간 동안 전처리하였다. 촉매의 Si/(Si + Al) 몰비율을 0, 5, 10, 15, 20, 30%로 변화하여 제조된 지지체의 영향을 살피기 위하여 10 wt% Ni를 고정하여 반응성을 비교 검토하였다. 반응변수의 조절 범위는 에탄올의 분압 2~5 kPa, 반응온도 180~220 °C, 암모니아 분압 3~12 kPa, WHSV 1.0~2.5 h<sup>-1</sup> 범위에서 조절하였다. 표준반응조건으로는 온도조절 포화기를 통과시켜 얻어지는 에탄올의 분압 3 kPa, 암모니아 분압 9 kPa, WHSV 1.5 h<sup>-1</sup>, 반응온도 200 °C로 고정시켰고 분압조절을 위한 기체로는 질소를 사용하였다. 질소와 암모니아는 MFC (Brooks 5820 E)를 사용하여 유량을 조절하였으며 반응물의 총 유량은 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>이다. 생성물은 CP Volamine (2.0 m × 1/8" × 2.0 mm) 컬럼과 불꽃이온검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(Varian CP3800)로 분석하였다. 전환율, 선택도, 수율은 다음 식으로 정의하여 계산하였다.

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

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

$$\text{Yield (\%)} = \text{Conversion} \times \text{Selectivity}$$

위 식에서  $F$ 와  $C$ 는 반응물 및 생성물  $i$  성분의 몰유량 (mol/s)과 탄소수를 의미한다. 부산물로 생성되는 아민류는 모노에틸아민 (Monoethylamine, MEA), 다이에틸아민(Diethylamine, DEA), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)를 합쳐서 아민류(Amines)로 계산하였으며, 에탄올의 탈수반응으로 생성되는 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)과 연속되는 수소화반응에 의한 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)을 Others로 구분하여 선택도를 계산하였다. 비활성화 정도는 초기 전환율과 14 시간에서 얻어지는 전환율의 변화 정도를 초기 전환율로 나누어 퍼센트로 환산하여 정의하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매 특성분석

Si/(Si + Al) 몰비를 0~30 범위 내에서 조절하여 제조한 실리카-알루미나(SA) 지지체와 10 wt% Ni/xSA 복합 산화물 촉매에 대한 XRD 결과 및 NiO와 Ni 결정 크기를 Fig. 1과 Table 1에 나타냈다. 실리카는 무정형으로 결정상이 나타나지 않는 반면, 600 °C에서 소성한 알루미나는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No. 29-0063) 형태를 띠었다. Ni을 담지한 후 500 °C에서 소성한 촉매는 NiO (JCPDS No. 47-1049) 피크가 나타났고, 수소 분위기에서 환원시킨 촉매를 14 시간 반응 후에 회수하여 XRD 분석 결과, 금속 Ni (JCPDS No. 04-0850) 피크가 나타났다. Ni 촉매의 경우  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 10-0339)상이 혼합되어 있었다[24]. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 알루미나와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형성에 따라 피크의 중첩성으로 인해 Ni 결정크기를 구하기 어려웠고, Ni/5SA 촉매의 경우  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NiO 피크가 중첩되어 NiO만의 결정크기 측정에 어려움이 있었다. Si/(Si + Al)의 비율이 증가함에 따라 지지체와 금속 간의 상호작용이 약해지고 이웃한 입자간 뭉침 현상으로 결정크기가 증가하여 Ni 금속의 분산도가 낮아짐을 확인할 수 있었다[25].

다양한 Si/(Si + Al) 몰비로 제조된 실리카-알루미나 복합 산화물 지지체와 이에 Ni를 담지한 촉매의 질소 흡-탈착 분석결과를 Fig.

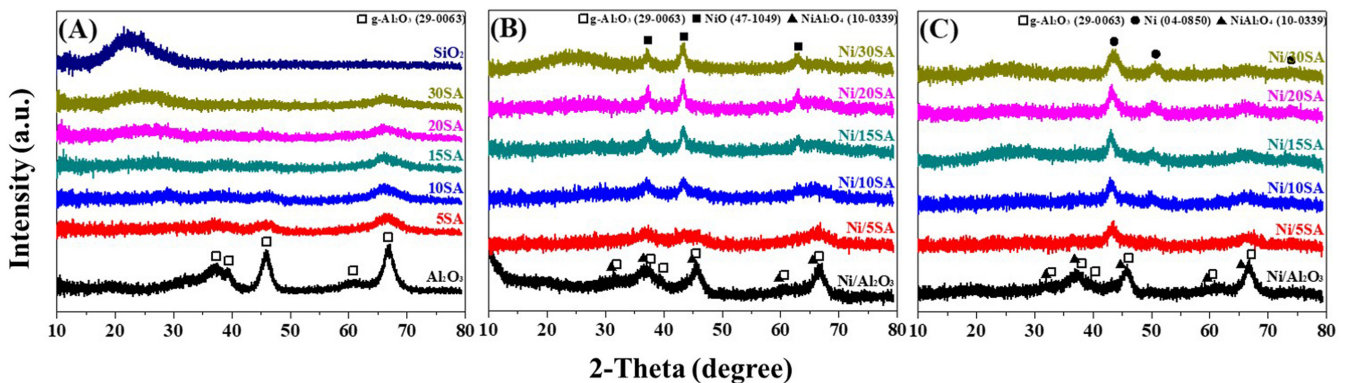


Fig. 1. XRD patterns of (a) Si-Al oxide support calcined at 600 °C for 6 h, (b) 10 wt% Ni/SA oxide catalysts with different molar ratio of Si/(Si+Al) calcined at 500 °C for 2 h and (c) obtained after 14 h amination of ethanol reaction at standard conditions; □:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29-0063), ■: NiO (47-1049), ●: Ni (04-0850) and ▲: NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10-0339).

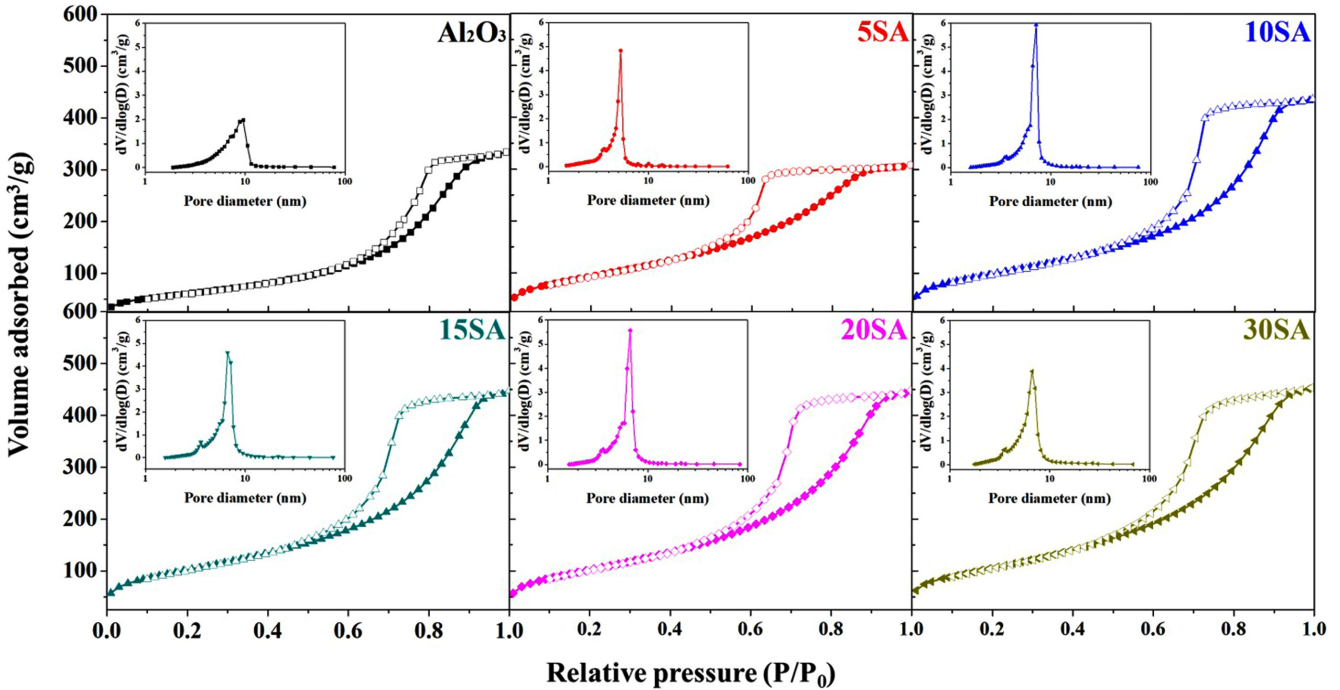


Fig. 2. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of SA oxide support with different molar ratio of Si/(Si + Al) calcined at 600 °C for 6 h. Inset corresponds the pore size distribution using BJH equation calculated from desorption branch.

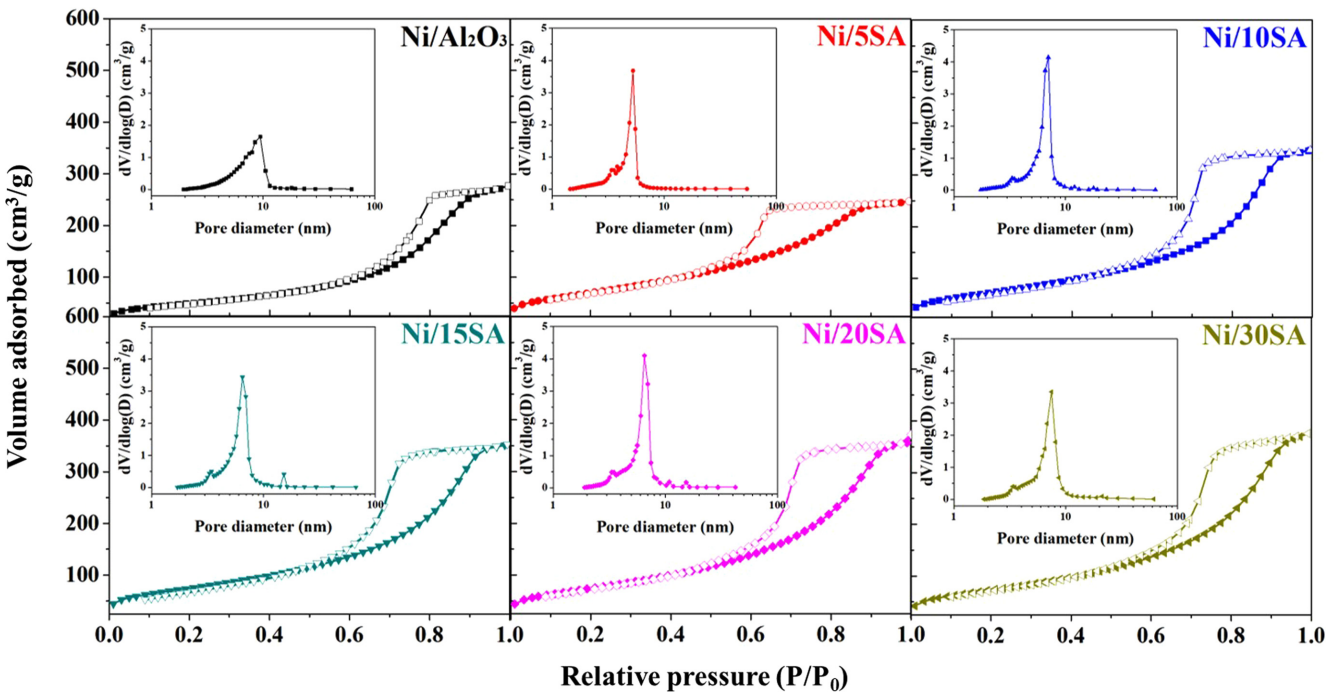


Fig. 3. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of 10 wt% Ni/SA oxide catalysts with different molar ratios of Si/(Si + Al) calcined at 500 °C for 2 h. Inset corresponds the pore size distribution calculated by BJH desorption branch.

2, 3과 Table 1에 정리했다. 지지체와 Ni 촉매 상에서 모두 제 IV형 질소 흡·탈착 등온선을 보였고, 히스테리시스를 통해 얻어진 등온선의 형태로 보아 잉크병 모양의 중간세공을 가지고 있어 모세관 응축 현상이 나타날 수 있음을 알 수 있었다[26-28]. Si 함량이 증가함에 따라 지지체의 비표면적은 221에서 381 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>으로 점차 증가하였으며 10 wt% Ni 담지 후에 있어서 총기공부피는 알루미늄의 경우에 있어서는 0.52 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>로 나타났지만, 5 mol% Si 첨가

후에 있어서는 일부 감소하는 경향을 보였으나 계속되는 Si 양의 증가로 인해 30 mol% Si 첨가 후에는 총기공부피가 0.70 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>까지 증가함을 알 수 있었다. 기공크기 분포에 있어 최대점을 나타내는 기공크기는 순수한 알루미늄과 비교하여 Si 첨가에 의한 미세 기공크기 발달로 인해 전체적으로 낮은 영역에서의 기공크기 분포를 보여주었다. Ni 담지 후 비표면적은 174~270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 범위에 있지만 Si 함량 증가에 따라 더욱 큰 비율의 비표면적 감소를 알 수

**Table 1. Physical properties of SA support and Ni/xSA catalysts with different molar ratios of x = Si/(Si + Al)**

Sample	N <sub>2</sub> -sorption <sup>a</sup>			XRD		TEM	TEM-EDS		H <sub>2</sub> -chemisorption	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	Crystalline size		Particle size (nm)	Si (mol%)	Ni (mol%)	Dispersion (%) <sup>d</sup>	Metallic surface area (nm <sup>2</sup> /g)
				NiO <sup>b</sup> (nm)	Ni <sup>c</sup> (nm)					
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174 (221)	0.432 (0.517)	9.4 (9.5)	-	-	5	0	12	4.06	2.71
Ni/5SA	258 (306)	0.382 (0.476)	5.3 (5.3)	-	4.7	5.6	8	13	4.61	3.07
Ni/10SA	265 (337)	0.539 (0.674)	7.0 (7.1)	7.7	7.1	8.2	10	11	4.72	3.14
Ni/15SA	270 (358)	0.547 (0.692)	6.5 (6.7)	9.9	7.5	-	-	-	3.30	2.20
Ni/20SA	268 (370)	0.575 (0.693)	6.5 (6.7)	10.4	7.7	-	-	-	3.27	2.18
Ni/30SA	264 (381)	0.581 (0.701)	7.5 (6.6)	10.8	10.2	11	31	12	1.32	0.88

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> for surface area (m<sup>2</sup>/g), V<sub>p</sub> for total pore volume (cm<sup>3</sup>/g) measured at P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.2 and D<sub>p</sub> for average pore diameter (nm) of catalysts was evaluated at the maximum of pore size distribution calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method from desorption branch. Total pore volume was measured at P/P<sub>0</sub> = 0.99. The values of parenthesis are those of support.

<sup>b</sup>Particle size of NiO the calcined catalyst calculated by Scherrer equation using a characteristic peak of NiO at 2 theta = 43.4° (200) from Figure 1.

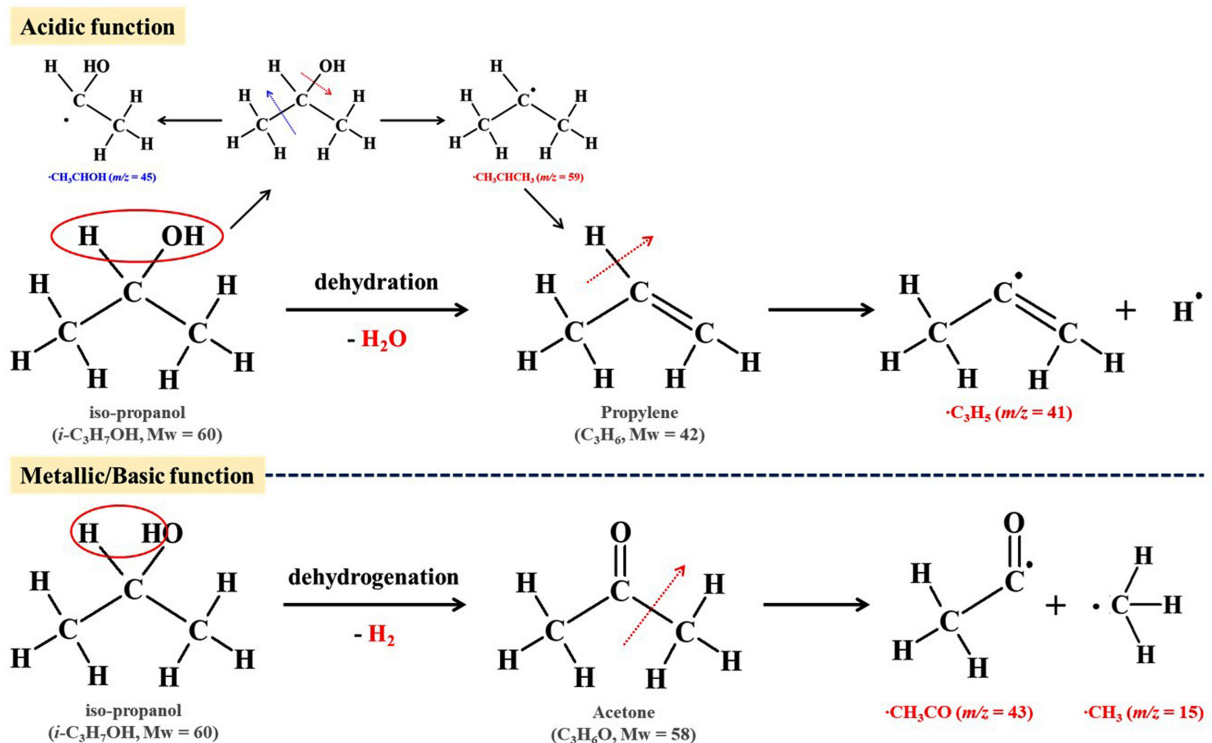
<sup>c</sup>Particle size of Ni metal of the used catalyst obtained after 14 h ethanol amination reaction was calculated by Scherrer equation using a characteristic peak of Ni at 2 theta = 43.2° (111) from Figure 1.

<sup>d</sup>Dispersion (%) = surface Ni (mmol/g) / total Ni (mmol/g) × 100

있었다. 5 mol% Si 혼합에 있어서는 16% 정도로 비표면적이 감소하였으나 30 mol% Si 혼합 경우에 있어서는 최대 30% 정도의 비표면적 감소를 보여주었다. 총 기공 부피는 0.48-0.69 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> 범위 내에 있었지만 함침 후의 총 기공 부피는 지지체 자체와 비교하여 16~20% 정도의 감소로 비표면적 감소 정도 보다 그 정도가 미약하였다. 평균 기공 크기에 있어서는 Si 첨가에 따른 미세 기공 증가로 인해 순수한 알루미나의 평균 기공 크기 9.4 nm보다 전반적으로 작은 5.3~7.3 nm 범위 내에 존재하였으며, Ni 담지 후에 있어서는 기공 크기에 있어서는 별다른 영향을 미치지 않았다. 상대적으로 지지체보다 비표면적과 총 기공 부피가 감소함에도 불구하고 Ni 담지 후에 있어서는 담지된 Ni 금속이 부분적으로 지지체의 기공을 막고, 함침에 의한 입자간 결합으로 인해 상대적으로 입자간 새로운 중기

공 형성에 의해 전체적으로 총 기공부피에 있어서는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다[29].

일반적으로 산-염기점 분석 기법에는 각각 NH<sub>3</sub>-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD가 널리 사용된다. 분석용 분자의 크기가 작아 미세 기공에도 접근이 용이하며 고온에서도 잘 분해되지 않는다는 장점이 있는 반면, 중기공 크기분포를 갖는 불균일 산화물 촉매 상에서는 피크가 매우 넓은 범위에 분포하고 있어 비교 및 해석이 어렵다는 단점이 있다[30]. 이러한 상호 장단점을 보완하기 위하여 IPA-TPD 분석 방법을 산-염기점 측정에 사용하였다. Scheme 1에 IPA-TPD 분석 방법의 과정을 도식화하여 나타냈다[31]. IPA 분해반응에 있어서 산점에서 탈수반응이 일어나며, IPA 탈수반응으로 생성되는 프로필렌의 QMS 분석을 통해 검출되는 ·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (m/z = 41) 조각들을 확인함으

**Scheme 1. Typical representation of IPA-TPD to determine acidic-basic properties of oxide catalyst.**

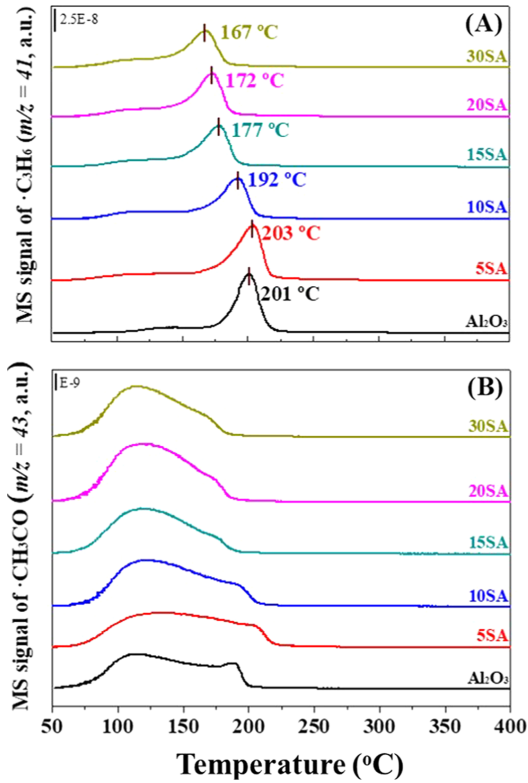


Fig. 4. IPA-TPD profiles of SA oxide samples. The fragment mass signal of (a) propylene ( $m/z = 41$ ,  $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ ) and (b) acetone ( $m/z = 43$ ,  $\cdot\text{COCH}_3$ ) produced from IPA decomposition over the SA oxide catalysts.

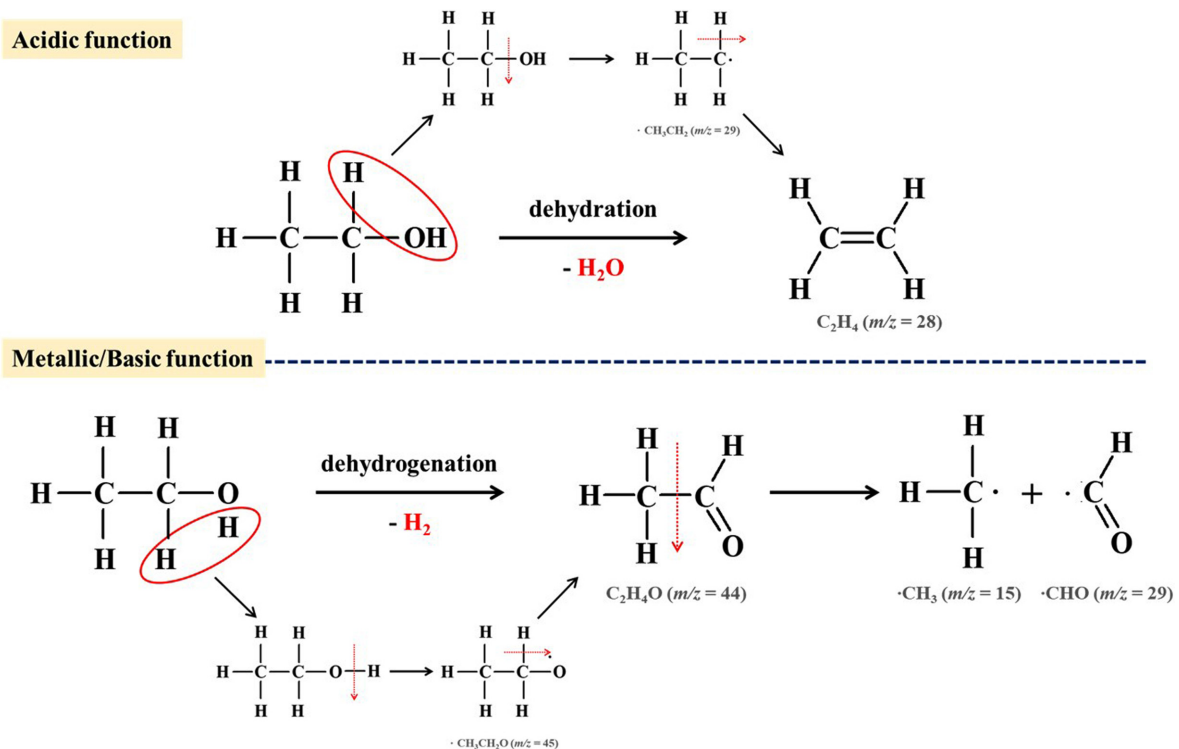
로서 산점세기 및 양을 확인하는 것이 가능하다[32]. 열기점 또는 금속점에서 탈수소화반응이 우선적으로 진행되며, QMS를 통해 검

출되는  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}$  ( $m/z = 43$ )와  $\cdot\text{CH}_3$  ( $m/z = 15$ ) 조각을 확인할 수 있다. 이러한 분해 조각의 탈착 온도에 따른 경향성을 검토하여 촉매가 지닌 산-염기점의 대한 반응성을 예측하는 것이 가능하다.

일반적으로 실리카-알루미나 복합산화물에 있어서 Si 양이 증가함에 따라 산세기 및 산점 양의 증가가 있다고 알려져 있어 실리카 알루미나는 일반적인 산촉매로도 사용되고 있다[33]. Si-Zr 복합산화물에 있어서도 Si 첨가량의 증가에 따라 브룬스테드 산점의 증가는 IPA 분해반응에 있어 전환율의 증가 및 프로필렌의 선택도 증가 경향이 관찰되었으며 IPA 탈착온도는 상대적으로 낮은 온도에서 관찰되었다[34]. 지지체의 산특성을 비교 검토하기 위하여 Si/(Si + Al) 몰비를 변화하며 제조된 SA 복합산화물의 IPA-TPD를 수행하여 Fig. 4에 도식화하였다. Si 함량이 증가할수록 프로필렌의 조각인  $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$  ( $m/z = 41$ ) 탈착피크가 낮은 온도로 이동하였고, 지속적인 Si 첨가가 비표면적 증가와 더불어 산 특성이 우세하게 작용함을 알 수 있었다. 열기점에서 수행되는 탈수소반응 생성물인 아세톤으로 유래하는  $\cdot\text{CH}_3\text{CO}$  ( $m/z = 43$ ) 탈착 피크에서는 촉매별 뚜렷한 차이점을 발견하지 못했다.

Scheme 2에 EtOH-TPD 분석 방법의 대표적인 예를 도식화하여 나타냈다. 흡착물질인 에탄올의 탈착거동은 산점에서 수행되는 탈수반응에 의하여 생성되는  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $m/z = 28$ )의 탈착거동으로 확인 가능하고, 금속 활성점 및 열기점상에서 탈수소화반응에 의한 생성물인  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ( $m/z = 44$ )와 가능한 조각인  $\cdot\text{CH}_3$  ( $m/z = 15$ )와  $\cdot\text{CHO}$  ( $m/z = 29$ )의 탈착 온도 비교로 반응성과 연관시킬 수 있는 상대 비교가 가능하다[35].

에탄올의 아민화반응에서 에탄올의 탈착 거동을 비교 검토하기 위하여 Ni/SA 산화물 촉매상에서 수행한 EtOH-TPD 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 에탄올의 탈착 거동을 살피기 위하여 QMS로 부터 검출 가능한 성분은 반응물인 에탄올( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $m/z = 46$ )과 탈수반응 생



Scheme 2. Typical representation of EtOH-TPD to determine acidic-basic properties of oxide catalyst.

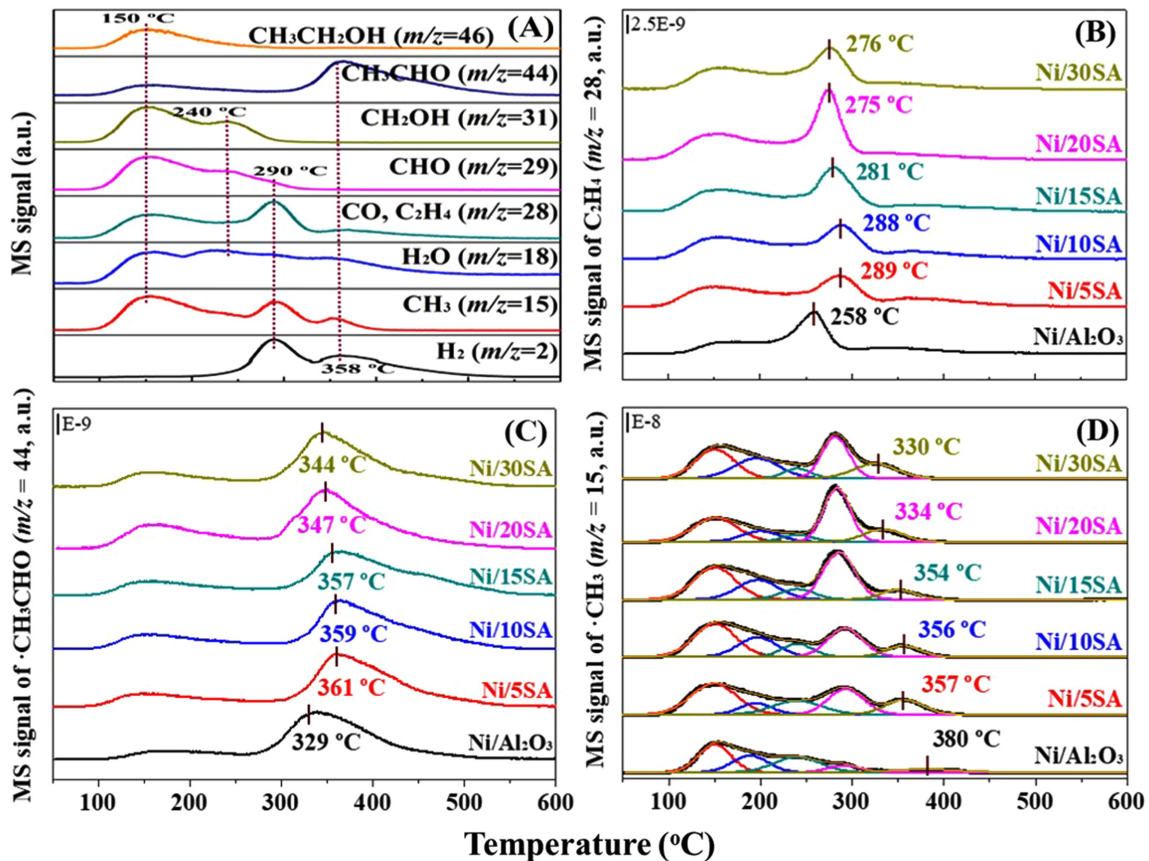


Fig. 5. EtOH-TPD profiles of Ni/SA oxide catalysts reduced at 500 °C for 3 h under H<sub>2</sub> flow (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Ethanol (3 kPa) was pre-adsorbed at room temperature for 0.5 h. (A) Possible desorption fragments of EtOH-TPD over Ni/10SA catalyst. The evolution of mass signals of (B) ·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $m/z = 28$ ), (C) CH<sub>3</sub>CHO ( $m/z = 44$ ) and (D) ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ) were recorded from the EtOH-TPD.

성물인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $m/z = 28$ )과 탈수소반응 CH<sub>3</sub>CHO ( $m/z = 44$ )의 다양한 조각인 ·CH<sub>2</sub>OH ( $m/z = 31$ ), ·CHO 또는 ·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $m/z = 29$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ), ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ), H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ )의 탈착 거동에 따른 온도 변화를 살펴보았다(Fig. 5(A)). 150 °C 부근에서 검출되는 다양한 피크는 촉매 표면에 물리흡착된 에탄올의 탈착에 의한 것이라 할 수 있다. 240 °C 부근에서 검출되는 피크는 물리흡착된 에탄올보다 더 세게 화학흡착되어 있는 에탄올의 조각들에 기인하는 것으로서 ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ), ·CH<sub>2</sub>OH ( $m/z = 31$ ), ·CHO 또는 ·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $m/z = 29$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ )가 검출된다. 290 °C 부근에서 검출되는 피크는 에탄올의 탈수소반응에서 유래되는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $m/z = 28$ )과 에탄올의 탈수소화반응에 의해 공통적으로 제공될 수 있는 조각인 ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ )이라 할 수 있다. 탈수소화반응의 생성물인 CH<sub>3</sub>CHO ( $m/z = 44$ )와 그 조각이라 할 수 있는 ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ) 피크가 360 °C 부근에서 관찰된다. 전체적으로 물리흡착된 에탄올, 화학흡착된 에탄올, 탈수소반응에 의한 생성물인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>과 탈수소화 생성물인 CH<sub>3</sub>CHO 등 4가지 요소가 모두 포함된 QMS 검출물을 ·CH<sub>3</sub> ( $m/z = 15$ ) 조각에서 확인할 수 있었다.

Ni/SA 촉매상에서 에탄올의 탈수소화반응에 의한 생성물인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 산점상에서 탈수소반응으로 에탄올의 C-O 결합이 깨지며 산소 이온과 인접한 메틸기의 수소가 빠지며 생성된다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O는 열기점 또는 금속점에 의한 탈수소화반응에 의한 생성물로 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 중의 α-수소가 제거되며 생성된다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O의 C-C 결합이 끊어지며 ·CH<sub>3</sub> 조각( $m/z = 15$ )과 ·CHO 조각( $m/z = 29$ )이 검출 가능하게 된다.

전체적으로 150 °C 부근에서 에탄올 및 쪼개진 화학종의 탈착이 이루어지는데, 강하게 흡착되어 있는 종들은 표준반응 온도로 설정한 200 °C보다 높은 온도에서 탈착되어 검출된다. 산점의 영향으로 생성되는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $m/z = 28$ )의 탈착 피크는 280 °C 부근에서 검출되며, 열기점 또는 금속점의 영향으로 생성되는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O ( $m/z = 44$ )의 탈착 피크는 350 °C 부근에서 검출되며 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 Ni/SA 촉매에서 Si 함량이 증가할수록 저온으로 이동했다(Fig. 5(B)와 (C)).

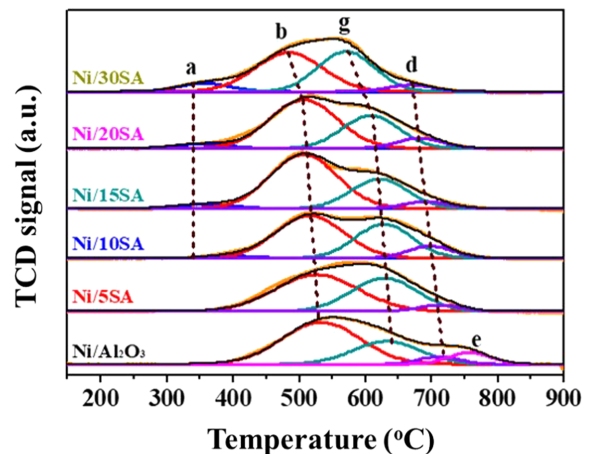


Fig. 6. H<sub>2</sub>-TPR profiles of 10 wt% Ni/xSA oxide catalysts as a function of different molar ratio of x = Si/(Si + Al).

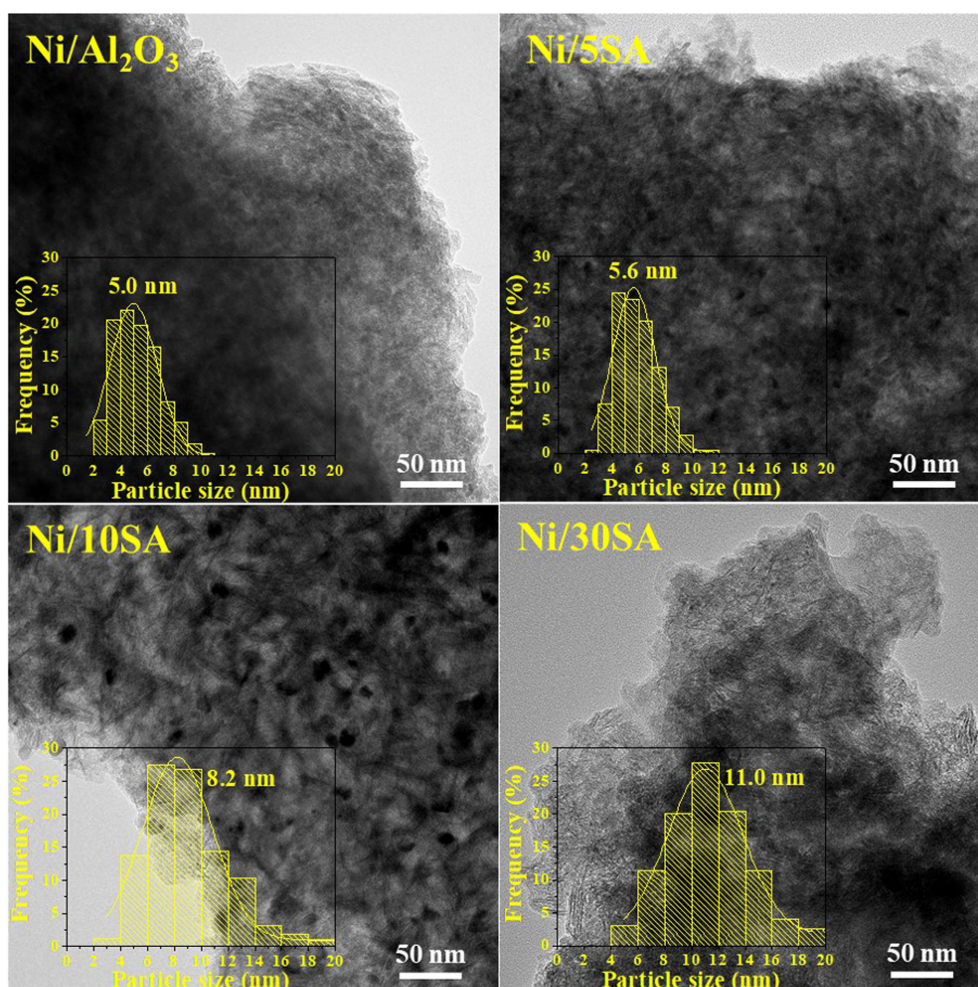
**Table 2.** H<sub>2</sub>-TPR deconvolution of 10 wt% Ni/xSA catalysts calcined at 500 °C for 2 h

Catalyst	Peak temperature (°C), (relative proportion, %)				
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	533 (58)	632 (27)	712 (5)	758 (9)
Ni/5SA	-	527 (55)	628 (40)	712 (5)	-
Ni/10SA	396 (2)	516 (53)	628 (35)	698 (10)	-
Ni/15SA	356 (4)	507 (62)	621 (28)	693 (5)	-
Ni/20SA	350 (4)	507 (57)	608 (32)	682 (8)	-
Ni/30SA	357 (7)	485 (47)	571 (40)	668 (5)	-

EtOH-TPD 결과를 통해 Si가 함량이 증가할수록 촉매와 반응물 사이 상호작용 정도가 감소하여 에탄올의 탈착이 용이하게 진행됨을 확인할 수 있었다. Si의 함량이 증가할수록 낮아지는 탈착온도는 Si 함량의 증가에 따른 ACN의 선택도 증가와 경향이 일치한다.

H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통해 Ni/SA 촉매의 환원거동을 Fig. 6과 Table 2에 나타냈다. 약 300~800 °C의 넓은 범위에서 관찰된 환원 피크를 가우시안 피트 방법으로 피크분리를 수행하였고, 환원 온도별로 피크를 구분하여 각각  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ 로 명명하였다( $\alpha$ : 350~400 °C,  $\beta$ : 450~550 °C,  $\gamma$ : 550~650 °C,  $\delta$ : 650~750 °C,  $\epsilon$ : 750~800 °C).  $\alpha$  피크는 실리카-알루미나 지지체 표면에 약하게 결합한 NiO의 환원을 나타낸다.  $\beta$  피크는 지지체 표면에 강하게 흡착한 NiO의 환원이며,  $\gamma$  피크는 벌크 NiO의 환원을 나타낸다.  $\delta$  피크는 Ni와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 강하

게 결합하여 표면에 생성된 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원이며,  $\epsilon$  피크는 벌크 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 환원을 나타낸다[36-38]. 소성된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로부터 스피넬 구조의 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성을 XRD로 확인할 수 있었다(Fig. 1(C)). 단일 성분의 실리카와 알루미나는 환원에 있어 높은 온도를 필요로 하는 비환원성 산화물이지만 NiO과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간에 있어서는 500 °C 이상의 적절한 소성 후에는 스피넬 구조의 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성 가능하다[39]. 지지체에 Si가 함유되지 않거나 매우 적은 양이 함유된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/5SA 촉매의 경우  $\alpha$  피크가 관찰되지 않았다. 또한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서서만  $\epsilon$  피크가 관찰되는 것은 Si가 포함되지 않아 벌크 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성이 유리하기 때문으로 사료된다. 지지체내 Si 함량이 가장 많은 Ni/30SA 촉매에서  $\alpha$  피크가 가장 발달했고,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  피크는 Si 함량이 증가함에 따라 낮은 환원 온도 방향으로 이동했다. Table 1



**Fig. 7.** TEM images of 10 wt% Ni/xSA oxide catalysts (x = Si/(Si + Al) mol%) synthesized by co-precipitation. All sample was calcined at 500 °C for 2 h. Inset represents the particle size distribution.

에 명시하였듯이 Si 함량이 5~10 mol% 일 때 Ni 금속 분산도가 가장 높은 값을 보여 주었다. Si 양의 증가는 금속 Ni의 급격한 응결 현상을 초래해 분산도가 점차적으로 낮은 값을 보였으며 30 mol% Si 경우에 있어서는 Ni 분산도 1.3%로 매우 낮은 값을 보여주었다.

TEM 분석을 통해 금속 촉매에 담지되어 있는 금속 입자의 모양과 크기, 분산도를 가지적으로 확인한 결과를 Fig. 7과 Table 1에 나타냈다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 상에서 Ni입자와 알루미늄 입자간의 유사성으로 인해 Ni 금속 입자 크기의 명암 정도 구분이 매우 어려웠다. 하지만 크기는 Si 함량이 증가함에 따라 Ni 금속 입자 크기의 명암 정도 구분이 명확하게 구분이 되었으며 입자크기는 Ni/30SA 촉매의 경우 Ni 입자 크기는 11.0 nm로 증가하였다. TEM의 결과와 함께 H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-chemisorption 분석 결과는 낮은 환원온도는 상대적으로 쉽게 환원될 수 있다는 것을 나타내며, 지지체와 금속 사이의 약한 인력으로 인한 낮은 분산도와 금속의 큰 입자크기를 의미한다 [40]. 지지체 내 Si 함량이 증가할수록 금속의 분산도가 낮아지고, 이로 인한 입자 간 좁은 간격 때문에 소결현상으로 인한 큰 입자크기를 가진다. 촉매의 비표면적, 금속과 지지체의 상호작용 등을 복합적으로 고려하여 Ni/SA 복합 산화물 촉매에서 Si/(Si + Al) 몰 비율이 10 mol%일 때 지지체 위 금속이 가장 분산이 잘되는 최적 조건임을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 촉매반응

반응조건 최적화 실험을 바탕으로 200 °C, NH<sub>3</sub>/EtOH (3 kPa) = 3의 조건에서 Si/(Si + Al) 몰 비율 0, 5, 10, 15, 20, 30 mol%로 변화시켜 제조한 지지체에 10 wt% Ni을 고정하여 제조한 Ni/xSA 복합 산화물 촉매상에서 에탄올 아민화 반응의 결과를 Fig. 8과 Table 3에 나타냈다. 전환율과 선택도는 초기값과 14 시간 반응 후에 얻어진 값을 표시하였고 비활성화도를 정리 요약하였다. 전환율 측면에서 Ni 분산도가 가장 높게 나타났었던 Ni/10SA 촉매를 기준으로 화산형 곡선을 나타냈다. 하지만 전환율과는 상관없이 지지체 내의 Si 함량이 증가할수록 주생성물인 ACN의 선택도는 89~96%로 증가하는 경향을 보여주었다. Si 함량이 증가한다는 것은 지지체의 브룬스테드 산점이 증가하는 것으로 보아 산점이 선택도와 연관이 있음을 확인할 수 있었다. 아민류 생성에 있어서 MEA가 90% 이상으로 확인되었으며 DEA와 TEA의 합은 10% 이하로 나타났다. 아민 선택도는 3~9% 수준으로 생성되었으며, 아민류의 선택도가 감소할수록 상대적으로 ACN 선택도가 증가하였다. 이는 Scheme 3에서 제시한 반응경로를 뒷받침할 수 있다. Table 3에 나타낸 초기 선택도를 살펴보면, 반응온도가 증가할수록 아민류와 ACN의 선택도는 낮아지고 에틸렌과 에탄의 선택도는 높아지는 것으로 나타난다. 시간에 따른 전환율과 선택도의 변화에서 촉매가 반응물과 접촉하는 초기

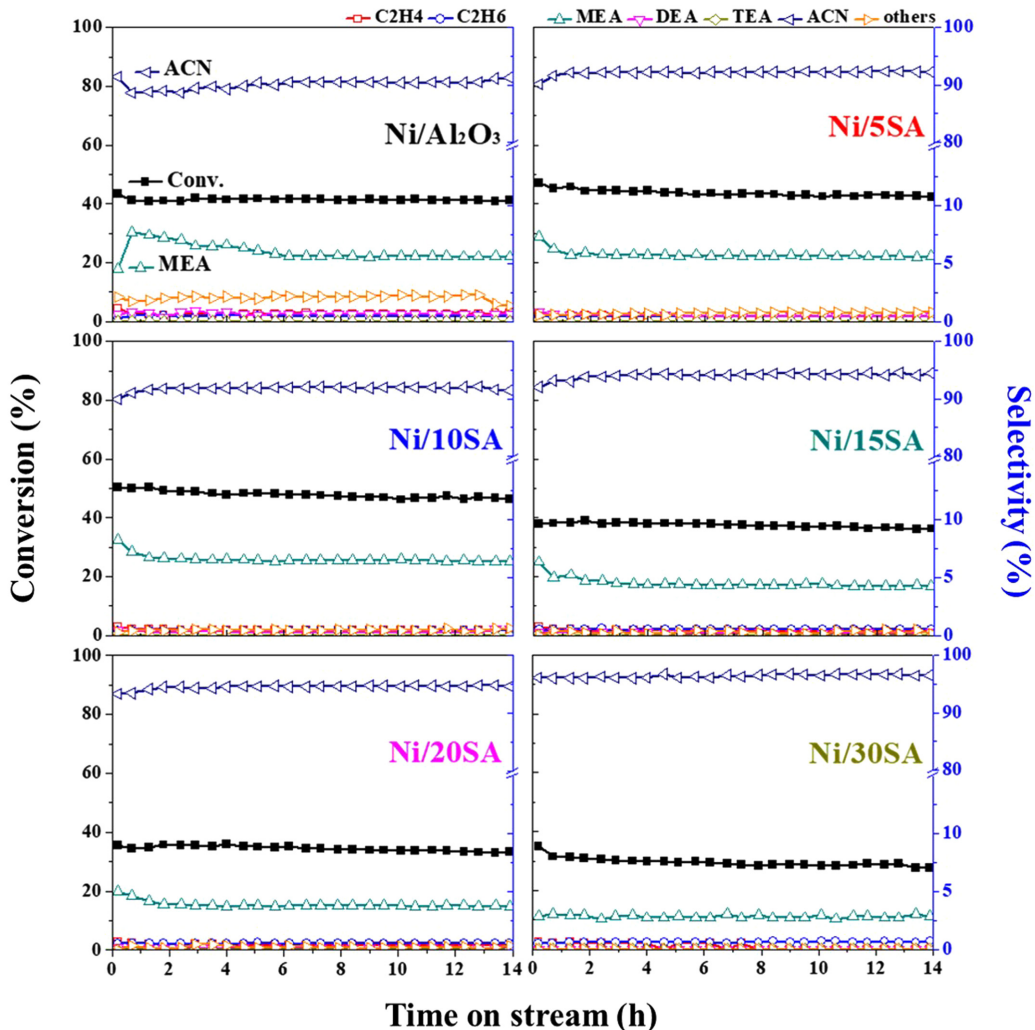


Fig. 8. The isothermal conversion and selectivity in the amination of ethanol over Ni/xSA with different Si/(Si + Al) ratios. Reaction condition:  $P_{EtOH} = 3$  kPa, molar ratio of EtOH/NH<sub>3</sub> = 1/3 balanced with N<sub>2</sub>, reaction temperature = 200 °C and WHSV = 1.85 h<sup>-1</sup>.

**Table 3.** The catalytic activity test data of EtOH amination over 10 wt% Ni/xSA catalysts

Catalyst	Reaction Temp. (°C)	Partial pressure (kPa)		WHSV (h <sup>-1</sup> )	Conv. (%) <sup>a,f</sup>	Deact. rate (%) <sup>b</sup>	Selectivity (%) <sup>†</sup>			Yield of ACN <sup>e,f</sup>
		NH <sub>3</sub>	EtOH				Amines <sup>c</sup>	ACN	Others <sup>d</sup>	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	9	3	1.85	42.7 (41.1)	3.6	8.9 (6.2)	88.7 (91.3)	3.2 (2.5)	37.8 (37.4)
Ni/5SA					40.8 (39.5)	3.0	6.0 (6.7)	93.0 (92.6)	1.1 (0.8)	37.9 (36.6)
Ni/10SA					50.4 (46.3)	7.7	7.3 (7.0)	91.8 (91.5)	1.4 (1.5)	46.3 (42.4)
Ni/15SA					39.2 (36.3)	7.9	5.2 (4.5)	94.0 (94.5)	1.2 (1.1)	36.8 (34.3)
Ni/20SA					36.2 (33.3)	8.2	4.4 (3.9)	94.6 (94.6)	1.4 (1.4)	34.2 (31.5)
Ni/30SA					31.9 (28.5)	10.7	3.0 (2.8)	96.0 (96.5)	1.1 (0.7)	30.6 (27.5)
Ni/5SA	180				10.3 (9.9)	4.1	11.5 (9.9)	87.9 (88.0)	2.0 (2.2)	9.1 (8.7)
	190				24.7 (23.4)	5.3	8.4 (7.5)	89.7 (90.6)	2.3 (1.8)	22.2 (21.2)
	200	9	3	1.85	40.8 (39.5)	3.0	6.0 (6.7)	93.0 (92.6)	1.1 (0.8)	37.9 (36.6)
	210				50.5 (47.3)	6.3	6.2 (5.0)	90.0 (90.9)	5.5 (4.0)	45.5 (43.0)
	220				75.2 (63.8)	15.1	5.2 (4.2)	87.8 (90.8)	9.5 (4.8)	66.0 (58.0)
Ni/5SA	200	3	3	1.85	45.0 (40.5)	9.0	7.0 (7.3)	90.4 (90.7)	2.9 (2.1)	40.7 (36.7)
					6	5.1	7.9 (7.3)	91.0 (90.7)	2.0 (2.1)	37.3 (35.3)
					9	3.0	6.0 (6.7)	93.0 (92.6)	1.1 (0.8)	37.9 (36.6)
					12	3.8	11.0 (10.3)	87.7 (87.6)	2.5 (2.1)	28.0 (26.9)
Ni/5SA	200	2	2	1.23	55.6 (48.8)	12.2	5.8 (4.6)	90.8 (92.5)	4.0 (2.8)	50.0 (46.0)
					3	9.0	7.0 (7.3)	90.4 (90.7)	2.9 (2.1)	40.7 (36.7)
					4	9.8	9.4 (8.0)	88.4 (89.1)	3.5 (2.9)	32.5 (29.3)
					5	6.2	11.2 (9.1)	86.6 (88.1)	3.1 (2.8)	30.2 (26.5)

<sup>a</sup> Conversions of ethanol were expressed at initial time and 14 h on stream in parenthesis.

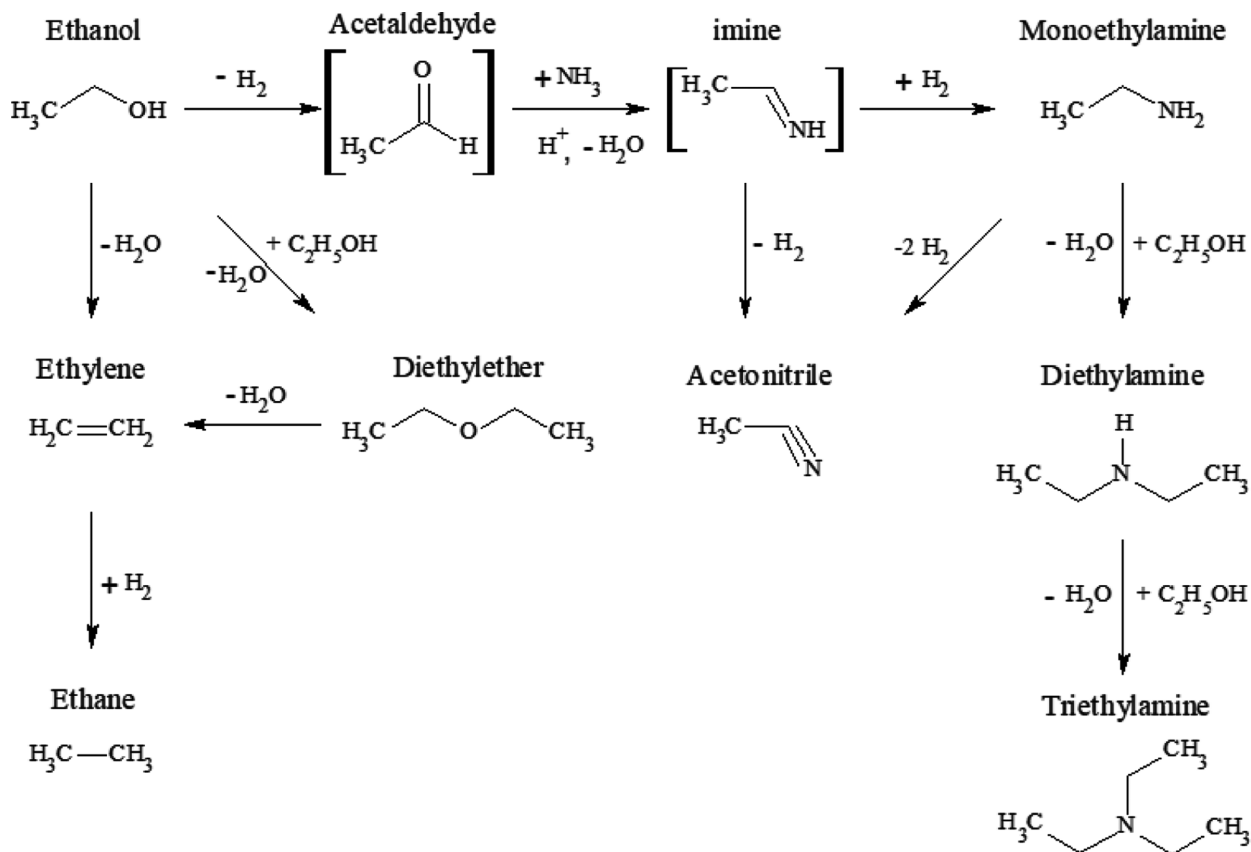
<sup>b</sup> Deactivation rate (%) = (Initial conversion - conversion at 14 h)/Initial conversion x 100

<sup>c</sup> Amines = MEA + DEA + TEA

<sup>d</sup> Others = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

<sup>e</sup> Yield of ACN was expressed as the conversion of ethanol x selectivity of ACN

<sup>f</sup> The values in parenthesis means those obtained 14 h on stream.



**Scheme 3.** Possible reaction pathways in the EtOH amination over Ni/SA oxide catalyst.

에 촉매 비활성화가 급격히 진행되고 이후 일정 수준으로 촉매활성이 유지되는 것을 볼 수 있다(Fig. 8). 사용된 촉매 중에서 Ni/5SA 촉매의 비활성화가 가장 낮게 관찰되었다. 촉매 비활성화에는 여러 원인이 있는데, Ni 촉매상에서는 Ni 금속에 코크 형성[41], 산점상에서 코크 형성[42], 반응물인 암모니아에 의한 질화물 또는 탄소질 화물 생성[43] 등으로 보고된 바 있다. 위의 반응성 실험과 특성분석 결과로부터 촉매활성에는 촉매의 분산도와 금속 비표면적, 산점이 영향을 미치는 것으로 확인했다[44].

반응결과를 참고하여 Scheme 3에 제시한 것과 같은 반응경로를 유추할 수 있었다[22,47]. 에탄올로부터 ACN을 생성하기 위해서는 탈수소화반응을 거쳐 중간체로 알데하이드가 생성되며 연속되는 탈수반응 및 암모니아 첨가로 ACN이 형성되는 반응경로를 거쳐야 함을 알 수 있다. 고선택성 ACN을 생성하기 위해서는 우선적으로 탈수소화 가능성이 우수한 촉매 선정이 이루어져야 할 것이며 동시에 산점 촉매에서 수반되는 탈수반응 능력을 보유한 이작용성 (bifunctional) 촉매가 요구된다.

반응온도, 반응물인 에탄올과 암모니아 분압, WHSV 등의 반응 조건에 따른 영향 및 ACN 제조 최적 조건을 찾기 위해 0.1 g Ni/

5SA 촉매 존재 하에 상압에서 촉매반응을 수행하였다. 180~220 °C의 범위에서 단계별로 반응온도를 변화시키며 촉매반응을 수행한 결과를 Fig. 9과 Table 3에 나타냈다. 반응온도가 높아질수록 에탄올의 전환율은 증가하였으며, 에틸렌, 에탄, MEA, DEA, TEA, ACN, 아세트아마이드 등이 생성되었다. 180 °C의 낮은 반응온도에 있어서는 MEA 선택도가 10% 정도로 높게 나타났으며 반응온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하여 반응온도 220 °C에 있어서는 3% 이하의 낮은 값을 보여 주었다. 이렇게 상대적으로 감소하는 아민류와 반비례하여 반응온도가 증가함에 따라 상대적으로 아세트아마이드의 선택도가 증가하였다. 반응온도에 따른 생성물의 선택도는 촉매와 반응물이 접촉하는 반응초기단계에서 점차 안정기에 접어들 후 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 주 생성물인 ACN의 선택도는 약 90% 수준으로 일정하게 유지되었다. 반응온도가 증가함에 따라 아민류 선택도가 감소하였으며, 상대적으로 에틸렌, 에탄, 아세트아마이드의 선택도가 증가하였다. 반응온도가 증가함에 따라 촉매 비활성화도는 반응성의 증가와 더불어 증가하였으며 이러한 비활성화의 증가는 높은 온도에서 가속화되는 활성성분인 니켈의 표면 변화로 판단되는 니켈 질화물 또는 니켈탄화질화물의 생성에 기인한다 할

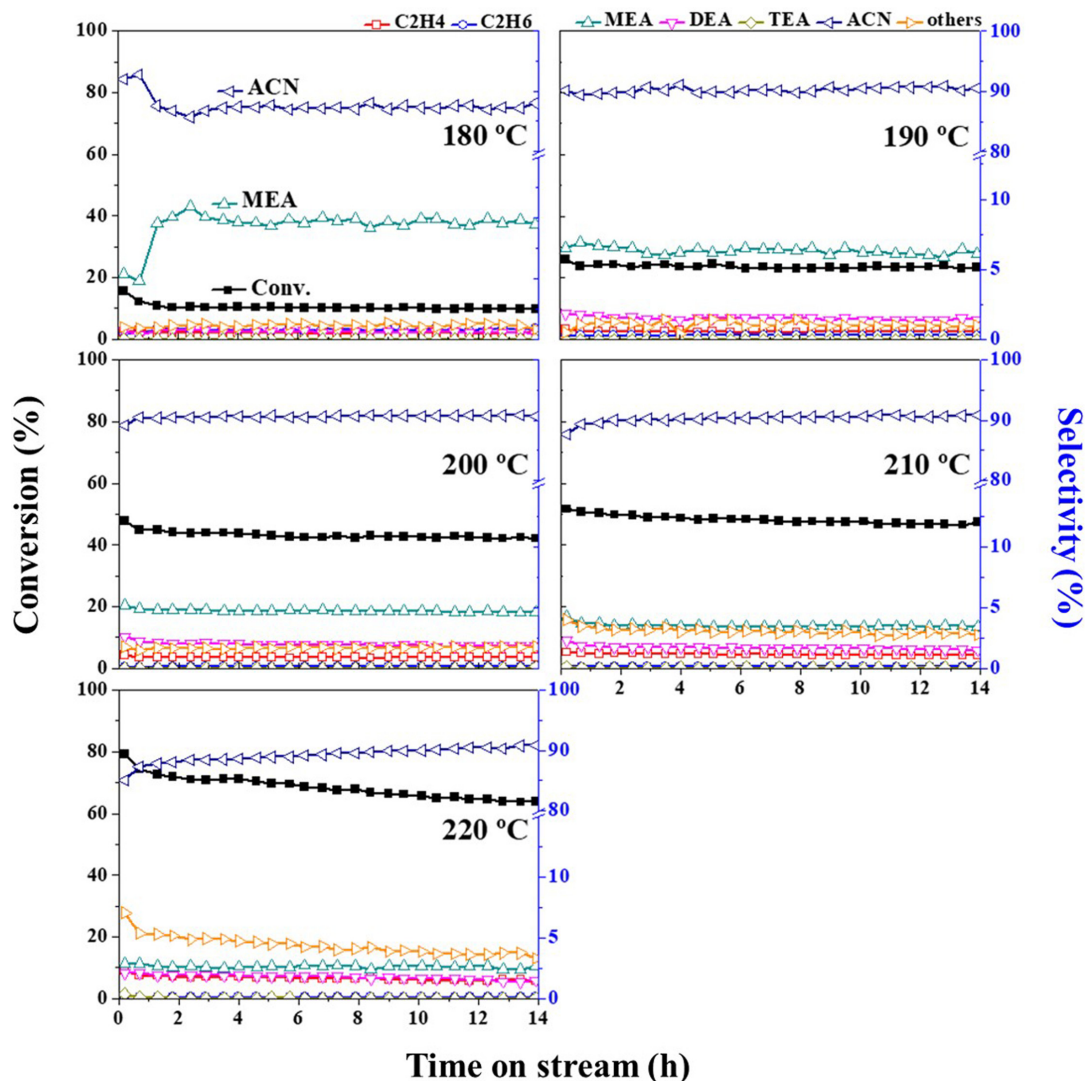


Fig. 9. The isothermal conversion and selectivity in the amination of ethanol as a function of reaction temperature. Reaction conditions:  $P_{EtOH} = 3 \text{ kPa}$ , molar ratio of  $EtOH/NH_3 = 1/3$  balanced with  $N_2$ , catalyst = Ni/5SA, reaction temperature = 180~220 °C and WHSV =  $1.85 \text{ h}^{-1}$ .

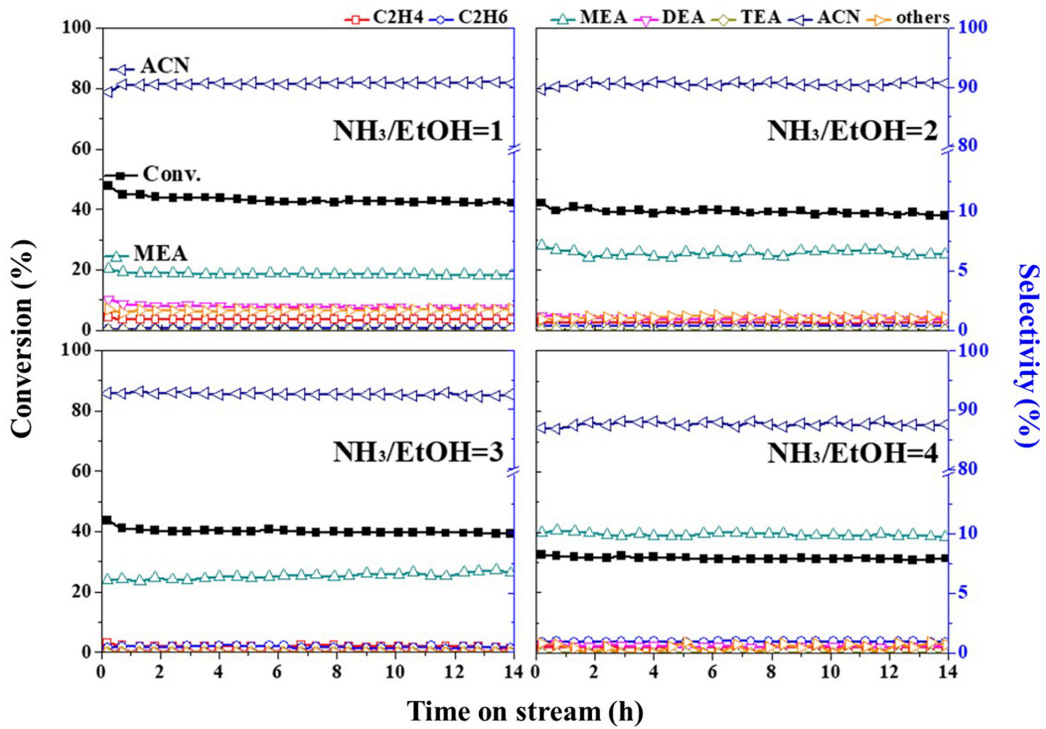


Fig. 10. The isothermal conversion and selectivity in the direct amination of ethanol as a function of ammonia partial pressure. Reaction conditions:  $P_{EtOH} = 3 \text{ kPa}$ , molar ratio of  $EtOH/NH_3 = 1/1-4$  balanced with  $N_2$ , catalyst = Ni/5SA, reaction temperature =  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $WHSV = 1.85 \text{ h}^{-1}$ .

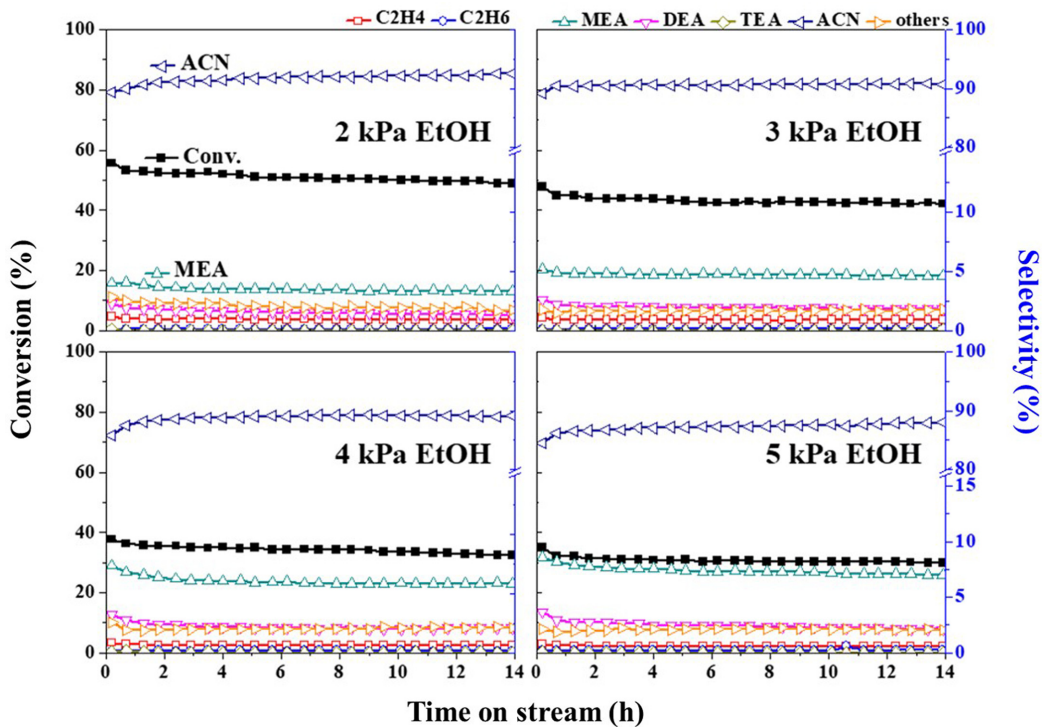


Fig. 11. The isothermal conversion and selectivity in the direct amination of ethanol as a function of EtOH partial pressure over Ni/5SA catalyst. Reaction conditions:  $P_{EtOH} = 2-5 \text{ kPa}$ , molar ratio of  $EtOH/NH_3 = 1/1$  balanced with  $N_2$ , and reaction temperature =  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

수 있겠다[22,47].

에탄올 아민화 반응을 통한 아세트니트릴 합성과정에서는 화학양론보다 과량의 암모니아가 요구된다[45]. 암모니아는 질소의 공급원이며, 질소성분을 포함하고 있는 ACN 뿐만 아니라 아민 형성

도 촉진시킨다. 반응물 중 암모니아가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 에탄올의 분압은 3 kPa로 고정했고, 암모니아 분압은 에탄올 대비 1-4배(3~12 kPa)로 늘려가며 실험한 결과를 Fig. 10과 Table 3에 나타냈다. 암모니아 분압이 증가할수록 촉매 비활성화 속

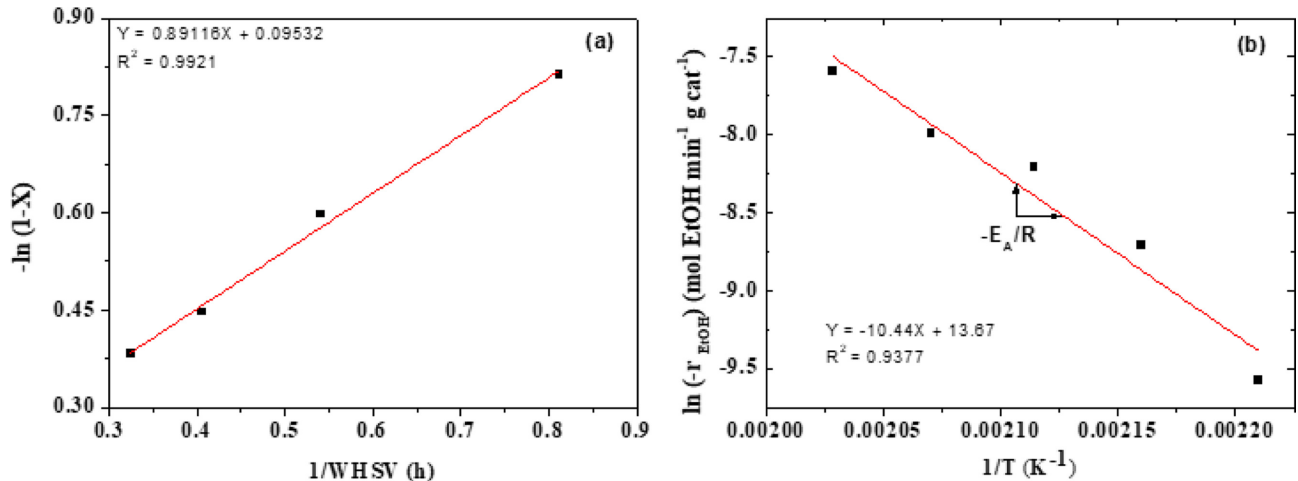


Fig. 12. (a) 1<sup>st</sup> order kinetics in the EtOH amination over Ni/5SA catalyst; reaction conditions:  $P_{\text{EtOH}} = 2\text{-}5\text{ kPa}$ , molar ratio of EtOH/NH<sub>3</sub> = 1/1 balanced with N<sub>2</sub>, and reaction temperature = 200 °C and (b) determination of activation energy using Arrhenius plot in the reaction temperature rang of 180~220 °C.

도는 12.7에서 6.7%로 감소하는 경향을 보였다. 암모니아 분압이 증가할수록 에탄올의 전환율은 감소하는 경향이 나타났고, 이는 음수의 반응차수를 갖는 것으로써, 에탄올과 암모니아의 경쟁적 흡착으로 인해 촉매 활성점에 에탄올의 접촉빈도가 감소했기 때문이다[44]. 원하는 생성물인 ACN의 선택도는 암모니아 분압이 9 kPa (NH<sub>3</sub>/EtOH = 3)일 때 92.7%로 가장 높았다. 이 경우를 제외한 전체적인 경향을 살펴보면 암모니아 분압이 증가함에 따라 MEA의 선택도가 높아졌다. 반면 암모니아 분압이 낮을 때 MEA에서 DEA로 전환이 우세했는데, 이는 연속반응으로서 상대적으로 반응에 참여하는 에탄올 분자의 수가 많기 때문이다. 향후 변수 변화 실험에 있어서 ACN의 선택도 및 수율, 비활성화속도를 고려하여 에탄올 아민화 반응의 반응물 조성을 NH<sub>3</sub>/EtOH = 3으로 설정하였다.

에탄올 분압의 영향을 알아보기 위해 위 실험결과에서 반응성이 가장 좋았던 NH<sub>3</sub>/EtOH = 1로 고정된 뒤 에탄올의 분압을 2~5 kPa로 변화시켜가며 실험한 결과를 Fig. 11와 Table 3에 나타내었다. 이때 에탄올의 분압은 2~5 kPa의 범위에서 변화시켜 반응물질인 에탄올의 공간속도를 조절하였다. 에탄올을 분압은 2~5 kPa의 범위에서 계산한 WHSV (h<sup>-1</sup>)는 차례로 1.23에서 3.09로 환산되었다. 에탄올 분압 증가에 따른 WHSV가 증가함에 따라 전환율 및 ACN의 선택도는 56.2%에서 35.7%, 89.0%에서 84.5%로 감소하였고, 비활성화 속도는 증가하는 경향을 보였다. ACN의 선택도 감소는 상대적으로 아민류 생성에 대한 선택도 증가와 비례하였다[46].

속도론 계산에 있어 에탄올 소모 기준으로 반응 차수를 1차로 가정하면  $-\ln(1-X)$  대  $1/\text{WHSV}$ 에 대한 관계 설정이 가능하다. 200 °C에서 에탄올 분압을 2~5 kPa로 변화하여 에탄올 소모 대비 1차 반응으로 가정하여 결과를 Fig. 12(a)에 나타냈다. 상관관계가 0.99로 가정된 1차가 무리가 없음을 확인할 수 있었다. 에탄올 아민화반응에서 활성화에너지를 구하기 위하여 Fig. 9의 반응온도 108~220 °C에서 수행한 초기 전환율을 근거로 아레니우스 식을 적용하였다(Fig. 12(b)). 기술기로부터 얻은 활성화 에너지는 20.7 kcal/mol로 나타났다.

#### 4. 결 론

Si/(Si+Al)의 몰 비율 변화에 따라 제조한 지지체 위에 10 wt%

Ni을 담지한 Ni/xSA 복합 산화물 촉매 상에서 에탄올 아민화반응을 수행하였다. 함유된 Si 양에 따라 촉매 반응에 미치는 영향 및 최적의 촉매와 반응조건을 찾기 위해 촉매반응과 여러 특성분석 진행하였다. Ni 금속의 분산도가 높을수록 에탄올의 전환율이 증가했고, 촉매 내 Si 함량이 증가할수록 발달하는 산 특성에 의해 ACN의 선택도가 증가했다. TPD 및 H<sub>2</sub>-TPR 결과에서 촉매 내 Si/(Si + Al)의 비율이 증가함에 따라 탈착 및 환원온도가 저온으로 이동했고, 이는 Si 함량이 증가함에 따라 지지체와 금속 간 상호작용이 약해짐을 나타낸다. 약한 인력으로 촉매 표면 위 금속의 분산도가 낮아져 상대적으로 입자간 좁은 거리 때문에 소성 및 반응, 재생 중에 소결되어 촉매활성이 빠르게 저하되었다. XRD와 TEM 분석을 통해 Si 비율이 증가할수록 결정크기와 입자크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 금속과 지지체 간 인력이 강하면 금속이 지지체 위에 넓게 분산되어 촉매활성이 증가하였다. Ni 금속 분산도와 에탄올 전환율의 경향이 일치했으며, Ni/5-10SA 촉매가 가장 높은 활성을 보이며 이를 기준으로 화산형 곡선을 그렸다. 또한, 최적의 촉매 및 반응조건에 있어서는 Ni/5-10SA 촉매상에서 반응온도, 반응물의 분압 및 조성을 변화시켜가며 촉매반응을 수행한 결과, 반응온도 200 °C, NH<sub>3</sub>/EtOH = 3인 조성에서 상대적으로 경제적이고 효율적인 ACN의 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2020학년도 충북대학교 연구년제 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

- Pollak, P., Romeder, G., Hagedorn, F. and Gelbke, H.-P., "Nitriles", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **24**, 251-265 (2000).
- Zimmermann, F. K., Mayer, V. W., Scheel, I. and Resnick, M. A., "Acetone, Methyl Ethyl Ketone, Ethyl Acetate, Acetonitrile and Other Polaraprotic Solvents are Strong Inducers of Aneuploidy in Saccharomyces Cerevisiae," *Mutation Research*, **149**, 339-351

- (1985).
3. Yong, H., Park, H. and Jung, C., "Quasi-solid-state Gel Polymer Electrolyte for a Wide Temperature Range Application of Acetonitrile-based Supercapacitors," *J. Power Sources*, **447**, 227390 (2020).
  4. Liu, G., Guo, Y., Zhu, H., Yan, H., Zhu, B. and Li, G., "Enhanced PEDOT: PSS Films by Acetonitrile co-solvents and Their Application on Polymer Solar Cells," *Optoelectr. Adv. Mater.*, **10**, 293-699(2016).
  5. Chen, G., Fujimori, K., Lee, H., Nashed-Samuel, Y., Phillips, J., Rogers, G., Shen, H. and Yee, C., "Detection of Adulteration in Acetonitrile," *Spectrochimica Acta Part A*, **78**, 1646-1650(2011).
  6. Prates, J., Martins, G., Lopez-Fernandez, H., Lodeiro, C., Capelo, J. L. and Santos, H. M., "Modulating the Protein Content of Complex Proteomes Using Acetonitrile," *Talanta*, **182**, 333-339(2018).
  7. Abaci, S. and Yildiz, A., "The Effect of Electrocatalytic Activity and Crystal Structure of PbO<sub>2</sub> Surfaces on Polyphenylene Oxide (PPO) Production in Acetonitrile," *Turk. J. Chem.*, **33**, 215-222 (2009).
  8. Smith, A. E., "Use of Acetonitrile for the Extraction of Herbicide Residues from Soils," *J. Chromatography A*, **129**(22), 309-314 (1976).
  9. Rao, R. R., Srinivas, N., Kulkarni, S. J., Subrahmanyarn, M. and Raghavan, K. V., "Selective Preparation of Acetonitrile from Ethanol over Vanadium Modified Silicoaluminophosphate Catalysts," *Ind. J. Chem.*, **36A**, 708-711(1997).
  10. Zhang, Y., Zhang, Y., Feng, C., Qiu, C., Wen, Y. and Zhao, J., "Amination of Ethanol to Acetonitrile over Ni-doped Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Catal. Comm.*, **10**, 1454-1458(2009).
  11. Martin, A. and Lucke, B., "Ammoxidation and Oxidation of Substituted Methyl Aromatics on Vanadium-containing Catalysts," *Catal. Today*, **57**, 61-70(2000).
  12. Corker, E. C., Mentzel, U. V., Mielby, J., Riisager, A. and Fehrmann, R., "An Alternative Pathway for Production of Acetonitrile: Ruthenium Catalysed Aerobic Dehydrogenation of Ethylamine," *Green Chem.*, **15**, 928-933(2013).
  13. Yao, Q., Zhang, Y. and Fu, Y., "Sustainable Production of Acetonitrile from Microalgae via Catalytic Fast Pyrolysis with Ammonia over Ga/HZSM-5 Catalysts," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 16173-16181(2019).
  14. Galanov, S. I., Sidorova, O. I., Golovko, A. K., Philimonov, V. D., Kurina, L. N. and Rozhdestvenskiy, E. A., "Catalytic Synthesis of Acetonitrile by Ammonolysis of Acetic Acid," *Eurasian Chem-Tech J.*, **3**, 173-178(2001).
  15. Yamamoto, T., "Studies on the Production of Acetonitrile from Acetylene and Ammonia," *Org. Synth. Chem.*, **21**(3), 196-204(1963).
  16. Ayari, F., Mhamdi, M., Delahay, G. and Ghorbel, A., "Ammoxidation of Ethylene to Acetonitrile over Chromium or Cobalt Alumina Catalysts Prepared by Sol-gel Method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **49**, 170-179(2009).
  17. Rhimi, B., Mhamdi, M., Ghorbel, A., Narayana, V., Martin, K. A., Perez-Cadenas, M., Guerrero-Ruiz, A., "Ammoxidation of Ethylene to Acetonitrile over Vanadium and Molybdenum Supported Zeolite Catalysts Prepared by Solid-state Ion Exchange," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **416**, 127-139(2016).
  18. Pelckmans, M., Renders, T., Van de Vyver, S. and Sels, B. F., "Bio-based Amines Through Sustainable Heterogeneous Catalysis," *Green Chem.*, **19**, 5303-5331(2017).
  19. Balat, M. and Balat, H., "Recent Trends in Global Production and Utilization of Bio-ethanol Fuel," *Appl. Energy*, **86**, 2273-2282 (2009).
  20. Sun, J. and Wang, Y., "Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals," *ACS Catal.*, **4**, 1078-1090(2014).
  21. Bhn, S., Imm, S., Neubert, L., Zhang, M., Neumann, H. and Beller, M., "The Catalytic Amination of Alcohols," *ChemCatChem*, **3**, 1853-1864(2011).
  22. Jeong, Y.-S., Woo, Y., Park, M.-J. and Shin, C.-H., "Characteristics of Si-Y Mixed Oxide Supported Nickel Catalysts for the Reductive Amination of Ethanol to Ethylamines," *Catal. Today*, **352**, 287-297(2020).
  23. Bartholomew, C. H. and Pannell, R. B., "The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon-Monoxide Chemisorption on Alumina-Supported and Silica-Supported Nickel," *J. Catal.*, **65**, 390-401 (1980).
  24. Zygmuntowicz, J., Wicinska, P., Miazga, A. and Konopka, K., "Characterization of Composites Containing NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Phase From Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni Systems," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **125**, 1079-1086(2016).
  25. Gangwar, J., Gupta, B. K., Kumar, P., Tripathi, S. K. and Srivasta, A.K., "Time-resolved and Photoluminescence Spectroscopy of θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires for Promising Fast Optical Sensor Applications," *Dalton Trans.*, **43**, 17034-17043(2014).
  26. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press Inc.: London, 1982; ISBN 9780123009500.
  27. Sing, K. S. W., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2201-2218(1982).
  28. Groen, J. C., Peffer, L. A. A. and Perez-Ramirez, J., "Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis," *Microp. Mesop. Mater.*, **60**, 1-17(2003).
  29. Thommes, M., "Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials," *Chem. Ing. Tech.*, **82**, 1059-1073(2010).
  30. Rafiani, A., Aulia, F., Dwiatmoko, A. A., Rinaldi, N. and Nurhasni, R. R. Widjaya, "Studies on Nickel-based Bimetallic Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Stearic Acid," *Mater. Sci. Eng.*, **722**, 012001(2020).
  31. Kwak, B.-S., "Characterization of Acid Sites in Zeolite by NH<sub>3</sub>-TPD," *Chem. Ind. Techno.*, **16**(2), 132-139(1998).
  32. 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).
  33. Turek, W. and Krowiak, A., "Evaluation of Oxide Catalysts' Properties Based on Isopropyl Alcohol Conversion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **417-418**, 102-110(2012).
  34. Hensen, E. J. M., Poduval, D. G., Degirmenci, V., Lighthart, M., Chen, W., Maugé, Fr., Rigutto, M. S., and Rob van Veen, J. A., "Acidity Characterization of Amorphous Silica-alumina," *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21416-21429(2012).
  35. Pyen, S., Hong, E., Shin, M., Suh, Y.-W. and Shin, C.-H., "Acidity of co-precipitated SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides in the Acid-catalyzed Dehydrations of Iso-propanol and Formic Acid," *Mol. Catal.*, **448**, 71-77(2018).
  36. Chen, B. and Falconer, J. L., "Hydrogenation of Organic Oxy-

- genates on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts,' *J. Catal.*, **147**, 72-81 (1994).
37. Li, C. and Chen, Y.-W., "Temperature-programmed-reduction Studies of Nickel Oxide/alumina Catalysts: Effects of the Preparation Method," *Thermochimica Acta*, **256**, 457-465(1995).
38. Zangouei, M., Moghaddam, A. Z. and Arasteh, M., "The Influence of Nickel Loading on Reducibility of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Synthesized by Sol-gel Method," *Chem. Eng. Res. Bull.*, **14**, 97-102(2010).
39. Le, T. A., Kim, T. W., Lee, S. H. and Park, E. D., "CO and CO<sub>2</sub> Methanation over Ni Catalysts Supported on Alumina with Different Crystalline Phases," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 3085-3091 (2017).
40. Iwamoto, M., Horikoshi, M., Hashimoto, R., Shimano, K., Sawaguchi, T., Teduka, H., Matsukata, M., "Higher Activity of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Catalytic Ammonia Synthesis in Nonthermal Atmospheric-Pressure Plasma of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>," *Catalysts*, **10**, 590(2020).
41. Mariño, F. J., Cerrella, E. G., Duhalde, S., Jobbagy, M. and Laborde, M. A., "Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol. Characterization and Performance of Copper-nickel Supported Catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**(12), 1095-1101(1998).
42. Papakonstantinou, P., Zeze, D. A., Klini, A. and McLaughlin, H., "Chemical Bonding and Nanomechanical Studies of Carbon Nitride Films Synthesised by Reactive Pulsed Laser Deposition," *Diamond and Related Materials*, **10**, 119-1114(2001).
43. Bang, S., Hong, E., Baek, S. W. and Shin, C.-H., "Effect of Acidity on Ni Catalysts Supported on P-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Dry Reforming of Methane," *Catal. Today*, **303**, 100-105(2018).
44. Baiker, A., "Catalytic Amination of Aliphatic Alcohols: Role of Hydrogen as Inhibitor for Catalyst Deactivation," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**(4), 615-618(1981).
45. Sewell, G., O'Connor, C. and Steen, E., "Reductive Amination of Ethanol with Silica-supported Cobalt and Nickel Catalysts," *Appl. Cata. A: Gen.*, **125**(1), 99-112(1995).
46. Card, R. J. and Schmitt, J. L., "Gas-phase Synthesis of Nitriles," *J. Org. Chem.*, **46**(4), 754-757(1981).
47. Jeong, Y.-S., An, S. and Shin, C.-H., "Selective Synthesis of Acetonitrile by Reaction of Ethanol with Ammonia over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**, 1051-1056(2019).