

규조토 담지 산화아연 촉매의 수소처리 효과

홍명선 · 박상언

대우건설기술연구소

(1984년 12월 24일 접수, 1985년 6월 3일 채택)

Effect of Hydrogen Treatment on Zinc Oxide Catalyst Supported over Kieselguhr

Myung-Sun Hong and Sang-Eon Park

DAEWOO Engineering & Construction Research Institute

(Received 24 December 1984; accepted 3 June 1985)

요 약

2 차 부틸 알코올의 탈수소 반응에 의한 메틸에틸케톤 제조시 사용되는 산화아연 촉매는 수소 처리에 의해 촉매의 반응성이 증가될뿐 아니라 탈수반응이 감소되어 촉매의 선택성이 향상되었다. 또한 촉매의 수명도 수소처리 하지 않은 촉매에 비해 상당히 연장되었다. 그러나 과도한 수소처리 는 아연성분의 무리(cluster) 현상을 야기시켜 아연결정체(Zinc crystallite)를 생성시킴으로써 산화아연 촉매의 탈수소 반응에 대한 활성을 감소시켰다.

Abstract - In manufacturing methyl ethyl ketone by dehydrogenation of secondary-butyl alcohol, the hydrogen treatment of zinc oxide enhances the catalytic activity and the selectivity with decreasing dehydration reaction. Also, the catalyst lifetime of hydrogen treated zinc oxide is much longer than that of non-hydrogen-treated zinc oxide.

But, excessive hydrogen treatment of zinc oxide catalyst leads to the cluster phenomenon to form zinc crystallite which results in deactivation of dehydrogenation reaction.

1. 서 론

수소 처리에 의해 산화아연의 전기 전도도가 증가한다는 것은 여러 연구결과에서 보고되었다.

Kubokawa[1]는 산화아연 상에서의 흡착온도에 따른 수소흡착 현상을 조사하여 110°C 이하에서의 흡착수소는 전기 전도도에 큰 영향을 미치지 않으나 고온에서의 흡착수소는 전기 전도도를 크게 향상시킨다고 주장하였다. 또한 Stone[2]은 산화아

연 촉매의 수소흡착량은 흡착온도뿐 아니라 수소의 분압에도 크게 좌우되어 수소분압의 0.85승에 비례한다고 보고하였다. 이와같은 수소처리에 의한 산화아연 촉매의 전기 전도도성 향상에 대해 Kesavulld[3]는 산화아연 촉매에 흡착된 수소원자는 산화아연의 환원으로 촉매 표면의 산소이온의 방출로 negative potential well이 형성되는데 이 negative potential well에는 산화아연의 환원에 의해 생성된 1 개의 아연이온이 확산되어 1 개의 아연이온은 주

위의 아연 2가 이온에 비해 하나의 자유전자를 많이 갖고 있어 전자의 농도가 증가함으로써 전기 전도도가 증가한다고 하였다.

또한 전기 전도도의 상승에 의한 촉매의 활성증가에 대해 Taylor[4]는 전기 전도도의 증가에 의해 촉매와 반응물의 화학흡착능이 증가되어 촉매의 활성이 증가된다고 보았다. 이와같은 특성을 지닌 산화아연촉매는 촉매의 표면상태 및 촉매 표면에서의 반응물의 흡착형태, 흡착물의 특성에 따라 촉매의 선택성이 좌우된다[5]. 흡착물은 흡착시 촉매표면의 구조적 결함(structural defect)을 야기시켜 촉매표면의 자유전자의 편재(localization)의 중심점이 되어 자유전자의 덫(trap) 역할을 하여 자유전자의 받개(acceptor) 역할을 하거나, 또는 Free hole의 편재의 중심점이 되어 자유전자의 주개(donor) 역할을 함으로써 촉매의 선택성 즉 2차 부틸알코올의 탈수소반응과 탈수반응의 선택성을 좌우한다. 또한 촉매의 선택성은 촉매의 전처리조건에 따라 좌우된다고 예상된다. 따라서 본 연구는 2차 부틸알코올의 탈수소 반응에 의한 메틸에틸케톤으로의 전환시 구조조에 담지된 산화아연 촉매의 수소처리에 따른 특성 즉 반응성 및 선택성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

15wt% 초산아연 수용액에 일정량의 한국산 규조토 담체를 넣어 60℃ 항온조에서 48시간 교반하여 초산아연 수용액을 담체에 침적시킨후 진공 증발기에 넣어 수분을 제거한 다음 0.5×0.6cm의 pellet type로 만든다. 이 초산아연 담지 촉매를 150℃에서 2시간 건조한후 400℃에서 3시간 소성하여 초산아연 형태의 담지촉매를 산화아연 담지촉매로 전환시켰다.

이와같은 방법으로 제조한 산화아연 촉매의 특성을 수소처리 온도와 처리시간에 따라 조사하였다.

2-2. 시료

산화아연 촉매의 탈수소 반응 특성을 조사하기 위해 2차 부틸알코올(관동화학 주식회사 1급시약)을 사용하였다.

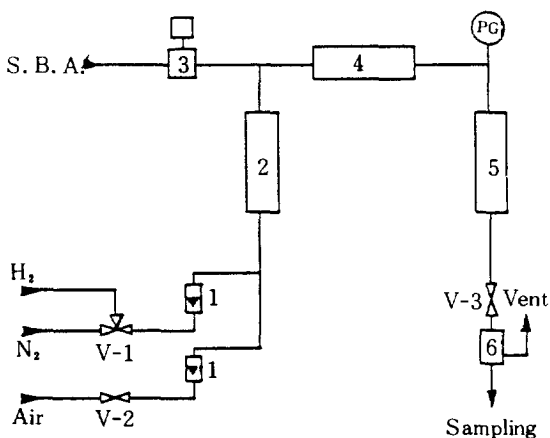


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system.

- | | |
|--------------|---------------|
| 1. Rotameter | 2. Preheater |
| 3. Feed pump | 4. Evaporator |
| 5. Reactor | 6. Cooler |

V-1, V-2, V-3: Valve

2-3. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 2차 부틸알코올의 반응에 사용한 장치로 예열기, 증발기, 반응기, 원료주입 펌프, 냉각기로 구성되어 있다.

실험방법을 살펴보면 400℃에서의 소성에 의해 산화아연 형태로 전환된 촉매 2g을 3" 반응관에 넣고 수소의 유량을 Rotameter를 통해 20cc/min로 조절하여 수소처리 하였다. 액상의 2차 부틸알코올을 원료주입 펌프로 증발예열기에 주입시켜 기화한후 다시 예열하여 산화아연 촉매가 충전된 고정층 반응기 내에서 400℃, 1기압하에서 기상탈수소 반응을 행하였다. 이때 산화아연 촉매의 수소처리 온도와 처리시간에 따른 촉매의 반응성과 탈수소 반응에 대한 선택성을 조사하였다.

2-4. 촉매특성 조사

2차 부틸알코올의 탈수소 반응에 의한 메틸에틸케톤 제조 반응시 산화아연 촉매의 수소처리 온도와 처리시간에 따른 촉매의 표면상태 및 구조변화, 아연성분의 분포상태를 조사하기 위해 ETEC AU-TO Scan-149-10 전자 현미경과 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)를 사용하였다.

실험방법을 살펴보면 담체와 금속촉매를 백금도금한 후 감압 건조하여 불순물을 제거한 후 이들

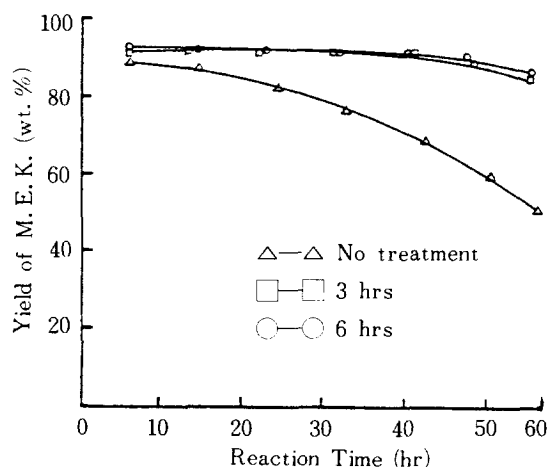


Fig. 2. Effect of hydrogen treatment time on the yield of methyl ethyl ketone.

Reaction temperature : 400°C

Hydrogen treatment temperature : 400°C

시편에 전자를 주사하여 이들 표면으로 부터 방출되는 X선을 검출하여 규조토 성분 및 규조토에 담지된 금속성분의 분포상태를 조사하였다.

이때 전자현미경의 경우 5000배의 배율로 촉매표면과 절단면의 상태를 조사하였으며 Energy Dispersive Spectroscopy의 경우 표면의 넓은 범위를 측정하기 위해 2000배의 저배율을 이용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 수소처리 하지 않은 경우와 400°C 에서 3시간, 6시간 20cc/min의 수소로 처리한 경우 400°C의 반응온도에서 2차 부틸 알코올의 탈수소 반응 생성물인 메틸에틸케톤의 수율을 조사한 것이다. 수소처리 하지 않은 경우 수소처리한 경우에 비해 촉매의 반응성이 낮고 비활성화 속도도 빨랐다. 또한 6시간 수소처리한 경우 3시간 수소처리한 경우에 비해 반응성이 높고 촉매의 수명도 증가되었다. 이것은 수소처리에 의해 산화아연 촉매에 흡착된 수소원자는 산화아연 촉매의 환원으로 촉매표면의 산소이온의 방출로 세개의 산소이온에 의해 negative potential well이 형성된다[3]. 이 negative potential well에는 산화아연의 환원에 의해 생성된 1가의 아연이온이 확산된다. 이 아연1가 이온은 주위의 아연2가 이온에 비해 하나의 자유전자를 더 많이 갖

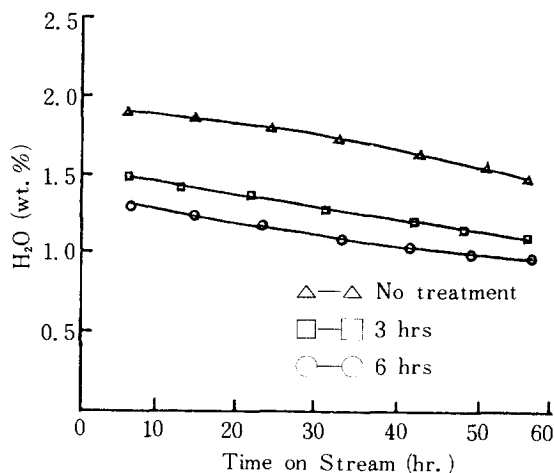


Fig. 3. Effect of hydrogen treatment and time-on stream on the dehydration reaction.

Reaction temperature : 400°C

Hydrogen treatment temperature : 400°C

고 있어 1가의 아연이온이 확산된 negative potential well 부근의 전자농도는 주위보다 높아 촉매의 전기 전도성이 상승하여 촉매와 반응물의 화학흡착능을 증가시켜 촉매의 반응성을 향상시킨다.

이와 같은 현상에 의해 수소처리를 행한 촉매의 경우 수소처리 하지않은 촉매에 비해 반응성이 높고 촉매의 수명도 연장되는 것으로 여겨진다.

Fig. 3은 촉매의 수소처리 시간에 따른 탈수반응에 의한 물의 생성량 즉, 촉매의 선택성을 조사한

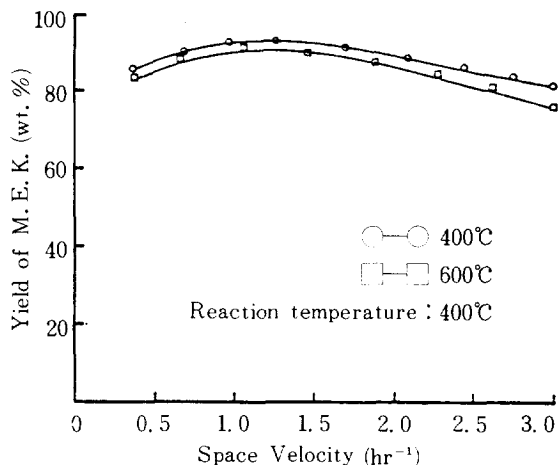


Fig. 4. Effect of hydrogen treatment temperature on the yield of methyl ethyl ketone.

Reaction temperature : 400°C

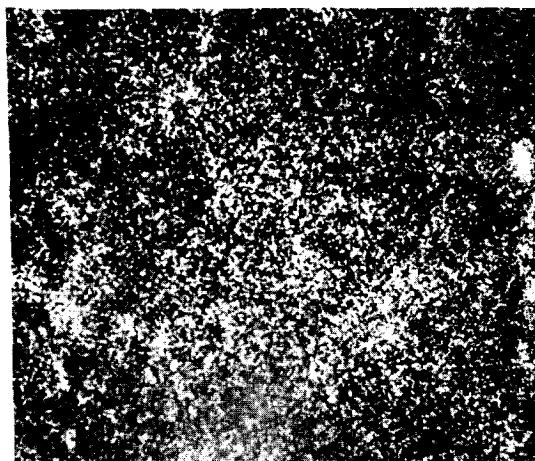
결과로 수소처리 시간이 증가할수록 2차 부틸알코올의 탈수반응이 감소, 즉 촉매의 선택성이 증가되었다. 이것은 수소처리에 의해 산화아연의 환원으로 생성된 1가의 아연이온은 높은 유전상수 (Dielectric constant)를 가져 열에너지에 의해 쉽게 이온화 되어 [3] 전도전자가 유도되는데 이 전도전자는 electron donor 역할을 하여 탈수소반응을 촉진시키고 탈수반응을 억제하는 것으로 여겨진다 [6, 7].

Fig. 4는 수소처리 온도에 따른 2차 부틸알코올의

탈수소 반응에 의한 메틸에틸케톤의 수율을 조사한 것으로 600°C에서 수소처리한 경우 400°C에서 수소처리한 경우에 비해 촉매의 반응성이 감소하였다. 이것은 산화아연의 환원에 의해 생성된 아연 1가 이온은 산소의 방출로 형성된 촉매표면의 모든 negative potential well에 위치하는 것이 아니라 산화아연의 육방축의 수직인 면에만 위치 [3]할 수 있기 때문에 혹독한 분위기에서의 환원에 의해 아연이온이 이용할 수 있는 자리보다 과잉의 아연 1가 이온



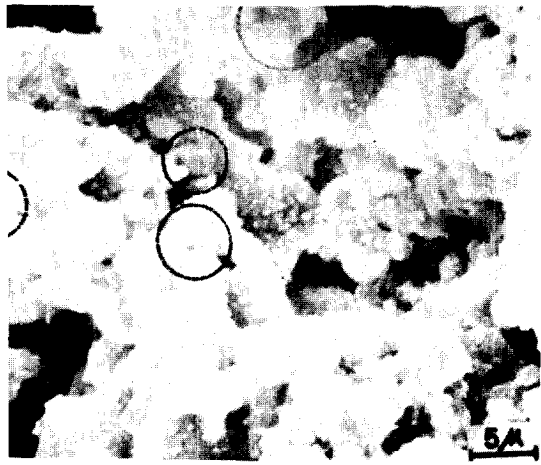
(a)



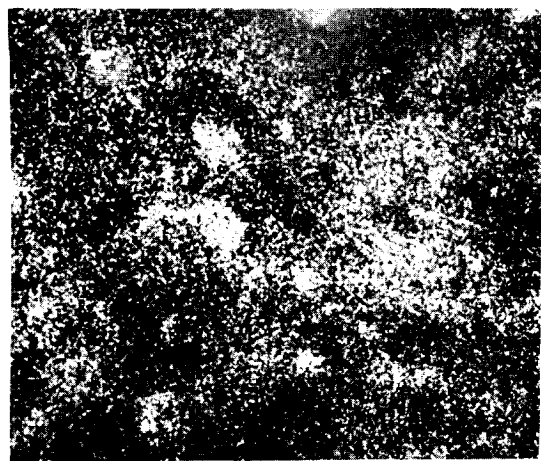
(b)

Fig. 5. a) Scanning electron micrograph of hydrogen treated ZnO/kieselguhr at 400°C.

b) EDS dot map of zinc component (white dot).



(a)



(b)

Fig. 6. a) Scanning electron micrograph of hydrogen treated ZnO/kieselguhr at 600°C.

b) EDS dot map of zinc component (white dot).

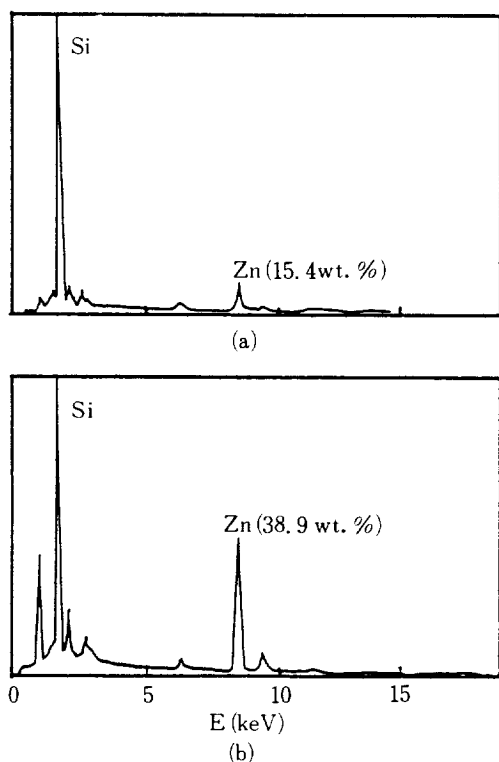


Fig. 7. EDS spectra of ZnO/Kieselguhr catalyst.

a) whole spectrum.

b) Zn cluster region spectrum.

이 생성될 경우 이 아연이온은 cluster 현상이 일어나게 된다[3].

Cluster 현상이 일어날 경우 아연이온은 촉매의 활성과는 무관한 Zinc crystallite를 형성[3]함으로써 600°C에서 수소처리한 경우 400°C에서 수소처리한 촉매에 비해 촉매의 반응성이 저하되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 아연이온의 cluster 현상을 SEM, EDS로 확인하였다.

400°C에서 수소처리한 촉매를 SEM으로 분석한 결과 Zinc crystallite의 생성은 전혀 발견되지 않았고 EDS를 이용하여 아연성분을 분석한 결과 아연 성분이 담체에 고루 확산되어 있음을 볼 수 있다(Fig. 5). 그러나 600°C에서 수소처리한 촉매의

경우 Zinc crystallite의 생성을 볼 수 있었고 EDS에서의 아연분석 결과 아연성분의 cluster현상을 볼 수 있었다(Fig. 6). 또한 EDS의 spectrum 분석결과 600°C에서 수소처리한 촉매 전체의 아연함량은 15.34wt%이지만 cluster 현상이 일어난 주위의 아연함량을 분석한 결과 38.9wt%를 나타내었다(Fig. 7).

이상의 결과로 600°C에서 수소처리한 촉매의 경우 아연성분의 cluster 현상에 의한 Zinc crystallite의 생성을 확인하였고 이러한 현상에 의해 촉매의 활성이 저하됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

2차 부틸알코올의 탈수소반응에 의한 메틸에틸 케톤 제조시 사용되는 산화아연 촉매는 수소처리에 의해 촉매의 반응성과 선택성이 증가될 뿐 아니라 촉매의 수명도 연장되었다. 그러나 과도한 수소처리하는 아연성분의 cluster 현상을 야기시켜 Zinc crystallite를 생성시킴으로써 산화아연 촉매의 탈수소반응에 대한 활성을 감소시켰다.

REFERENCES

1. Kubokawa, Y. : Bull, chem. Soc., Japan 44, 739 (1960).
2. Stone, F.S. : Chemistry of the solid state, London (1955).
3. Kesavul, V. and Austin Taylor H. : J. phys. chem. 64, 1124 (1960).
4. Taylor, H.S.: Proc. Roy. Soc (London) A108, 105 (1925).
5. Wölkenstein, TH : Adv. Cat., 12, 189 (1960).
6. Szabo, Z.G. and Kallo, D.: "contact catalysis", Elsevier scientific publishing company (1976).
7. Nondek, L. and Sedlacek, J. : J. cat. 40, 34 (1975).