

Mn/Zr 복합산화물 촉매의 구조 및 CO 수소화반응 특성

고동준 · 정종식 · 김영걸 · 이재성 · 남인식 · 문상흠*

포항공과대학 화학공학과

*서울대학교 화학공학과

(1990년 2월 28일 접수, 1990년 6월 14일 채택)

Structure of Mn/Zr Oxide Catalysts and CO Hydrogenation

Dong Jun Koh, Jong Shik Chung, Young Gul Kim, Jae Sung Lee,
In-Sik Nam and Sang Heup Moon*

Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science & Technology

*Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

(Received 28 February 1990; accepted 14 June 1990)

요 약

침전법으로 Mn/Zr 복합산화물 촉매를 제조하여 촉매 특성과 CO 수소화반응에 대하여 연구했다. 촉매의 특성은 질소흡착과 XRD, ESCA에 의해 조사하였다.

소성온도의 증가에 따라 무정형의 지르코늄산화물은 monoclinic상으로 결정화되었고, 결정크기와 세공크기가 커졌다. 망간의 첨가는 지르코늄산화물의 결정화를 늦추어 주었으며, 촉매의 표면적을 증가시켰다. 또한 Mn/Zr 복합산화물 촉매에서 망간은 대부분 촉매 표면에 존재하는 것으로 나타났다. 망간산화물과 지르코늄산화물은 둘 다 높은 올레핀 선택도를 가지고 있었으며, Mn/Zr 복합산화물 촉매의 활성은 망간산화물에서 나온다. Mn/Zr 복합산화물 촉매에서 solid solution의 형성은 C₂-C₄ 분율을 저하시키는 것으로 나타났다.

Abstract—Mn/Zr oxide catalysts having variation in Mn content were prepared by precipitation method, and their structure and catalytic properties were studied by means of nitrogen adsorption, XRD, ESCA and the CO hydrogenation reaction.

After calcinating the amorphous zirconium oxide, it crystallized into the monoclinic phase, resulting in increases in the crystallite size and the pore size. Introduction of manganese oxide into zirconium oxide retarded the crystallization of the amorphous zirconium oxide and increased the specific surface area of the catalyst. The surface of Mn/Zr oxide catalysts was appreciably enriched in manganese. Manganese oxide and zirconium oxide exhibited high selectivities toward short chain olefins. Active site of Mn/Zr oxide catalysts was manganese oxide finely dispersed on the surface of zirconium oxide. However, the formation of solid solution in Mn/Zr oxide catalysts decreased selectivities of C₂-C₄ hydrocarbons.

1. 서 론

일산화탄소의 수소화반응에 대해서는 많은 연구가

이루어져 왔는데, 이 반응에서는 주로 여러 종류의 탄화수소와 합산화합물(oxygenated compound)이 생성된다. Fe, Co, Ni, Ru 등의 금속촉매는 주로 탄화수

소를 생성하며[1, 2], Cu, Zn, Cr같은 금속산화물의 혼합물은 알코올합성에 좋은 촉매로 알려져 있다[3-5]. 그러나 탄화수소의 생성은 보통 Schulz-Flory 분포[1, 2]를 따르며, 알코올의 생성에 있어서는 대부분 메탄올이 주가 되고, 그 분포가 다양하기 때문에[6, 7] 어떤 생성물만의 많은 수율을 얻는데는 한계가 있다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위해 반응조건의 변화나 선택성이 우수한 촉매의 개발이 필수적이며 이에 대한 많은 연구가 있어 왔다.

최근에 Roper 등[8]과 Keim과 Falter[9]는 이소부탄올을 선택적으로 합성하는 지르코늄산화물과 망간산화물을 기초로 하는 촉매계에 대하여 연구했다. 여기에서 적은 양의 Pd의 첨가는 이소부탄올의 선택도를 높여주는 것으로 나타났으며, 420°C, 150-250 bar에서 주로 메탄올과 44%까지의 이소부탄올, 그리고 C₅ 이상의 알코올을 합성할 수 있었다. 또한 지르코늄산화물과 망간산화물, K₂O로 이루어진 촉매계는 메탄 선택도를 낮추어주며, C₅ 이상의 탄화수소 합성에 좋은 활성을 보인다는 보고도 있다[10]. 지르코늄산화물은 최근 CO 수소화반응에서 담체로 많이 사용되고 있는데, Cu를 담지한 경우는 메탄올 합성에 높은 활성과 선택도를 갖는 것으로 보고되었으며[11, 12], Rh을 담지한 촉매는 에탄올 생성에 선택도가 좋은 것으로 나타나고 있다[13, 14]. 그 외에도 Pd-Zr 촉매[15, 16], Ni-Zr 촉매[17, 18]에 대하여 연구되어 왔다. 그러나 Mn-Zr 촉매계에 대해서는 촉매의 특성분석이나 반응특성 및 활성점의 규명 등에 관한 연구는 전무한 형편이다. 본 연구는 Mn-Zr 촉매계의 기초연구로써 Mn/Zr 복합산화물 촉매를 제조하여 망간의 함량에 따른 물리적 특성과 반응활성 및 생성물 분포에 관해 연구했다.

2. 실험방법

2-1. 촉매의 제조 및 특성분석

지르코늄산화물 촉매는 ZrO(NO₃)₂ 용액을 80°C에서 교반시키면서 암모니움 하이드록사이드를 첨가하여 지르코늄을 침전시키므로써 제조하였다. 침전물은 여과지를 사용하여 회수하고 증류수로 pH가 7 정도 될 때까지 세척하였으며, 약 120°C의 건조기에서 16시간 정도 건조시킨 후 사용하였다. Mn/Zr 복합산화물 촉매는 ZrO(NO₃)₂와 Mn(NO₃)₂를 원하는 복합촉매의 당량비에 해당하도록 넣은 질산용액에 같은 방법으로 암모니움 하이드록사이드를 서서히 첨가하면서 공침시켜 제조하였다. 침전 후 여과액을 분석한 결과 실험오

Table 1. Preparation of catalysts

Catalyst	Zr(wt%)	Mn(wt%)
Zr	100	0
4Mn/Zr	96	4
25Mn/Zr	75	25
50Mn/Zr	50	50
97.8Mn/Zr	2.2	97.8
Mn-N	0	100
4Mn/Zr-1M*	96	4

*prepared by impregnation method

차내에서 100% 침전이 완료되는 것을 확인하였다. 얻어진 수화물은 마찬가지로 증류수로 세척하고 건조시킨 후 사용하였다. 망간산화물 촉매도 같은 방법으로 제조하였다. 또한 500°C에서 3시간 소성시킨 지르코늄산화물에 함침법으로 망간을 담지시켜 침전법에 의해 제조된 촉매와 비교하였다. Table 1에는 이렇게 제조된 촉매를 나타내었다.

질소 흡착 측정은 Micromeritics Co.의 Physical Adsorption Analyzer(Model Accusorb 2100E)를 사용하여 액체질소의 온도(77 K)에서 수행하였다. 촉매의 표면적은 질소 흡착 등온선으로부터 구했으며, 세공 크기 분포는 등온선의 탈착 곡선으로부터 계산되었다. 제조된 촉매의 결정구조는 XRD(Rigaku DMAX-B, CuK α)를 사용하여 분석하였으며, 평균 입자 크기는 Scherrer식을 이용하여 구하였다. 또한 ESCA(Perkin-Elmer Model PHI 5400)로 촉매 표면을 분석하여 촉매의 표면과 내부 상태를 서로 비교하였는데, 시료를 pellet으로 만들어 고진공 상태에서 분석하였다.

2-2. 반응 실험

촉매의 활성과 선택도는 고정층 반응기를 사용하여 측정하였으며, 반응기는 외경이 1/4인치인 석영관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 위치한 열전대에 의하여 반응온도를 측정하였다. 온도는 PID 온도 조절기에 의하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내에서 조절되었다.

반응 실험 전 촉매를 500°C에서 3시간 산화시킨 후 상압에서 300-450°C의 온도범위에서 H₂/CO=1의 조건으로 실험을 행하였다. 반응기에 공급되는 기체는 mass flow controller로 유량을 조절하였으며, CO와 H₂는 각각 MnO/silica와 Pd/alumina를 사용하여 기체 중의 산소를 제거하였고, molecular sieve trap으로 수분을 제거하였다. 또한 헬륨은 MnO/silica를 거친 후 molecular sieve trap으로 정제하여 사용하였다. 산소도

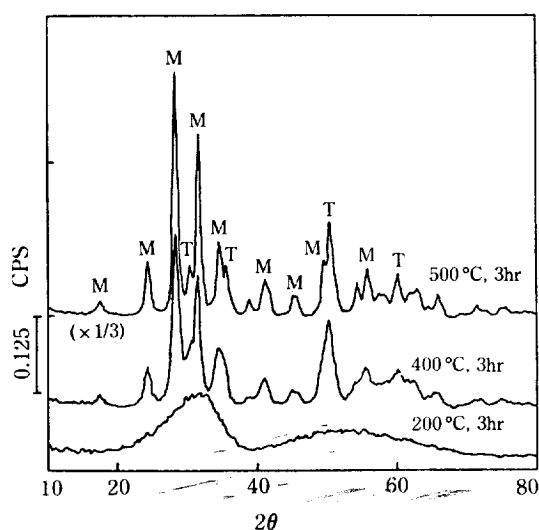


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of zirconium oxide catalyst.

M: monoclinic phase, T: tetragonal phase

molecular sieve trap으로 정제한 후 사용하였다. 반응 생성물은 gas chromatograph(Hewlett Packard 5890)를 이용하여 분석하였고, FID 검출기와 Alltech RSL-160 모세분리관을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 조성에 따른 촉매구조의 변화

Fig. 1은 Zr 시료를 여러 조건에서 전처리한 후 얻은 XRD 패턴이다. 200°C에서 3시간 처리한 시료는 무정형이었으며, 400°C와 500°C에서 3시간 동안 처리한 시료는 monoclinic ZrO_2 가 우세한 상으로 나타났다. 또한 피크의 강도로 보아 처리온도의 증가에 따라 점점 결정성이 증가되는 것을 볼 수 있다.

Mn-N에 대한 XRD 결과는 Fig. 2와 같은데, 120°C에서 16시간 동안 건조시킨 시료(Fig. 2의 A)는 Mn_3O_4 상으로 이미 결정화가 되었음을 보여주며, 500°C에서 3시간 동안 소성시킨 것(Fig. 2의 B)은 Mn_2O_3 상으로 존재하고 있다. 97.8 Mn/Zr의 경우도 같은 결과가 나왔으며, 지르코늄산화물에 대한 피크는 나타나지 않았다.

4Mn/Zr 촉매에 대한 XRD 결과를 보면, 120°C에서 건조시킨 시료(Fig. 3의 A)는 무정형의 지르코늄산화물상으로 나타났으며, 망간산화물의 결정은 보이지 않는다. 소성온도를 높여서 500°C에서 3시간 동안 소성한 후(Fig. 3의 A-1)에는 지르코늄은 tetragonal ZrO_2 와

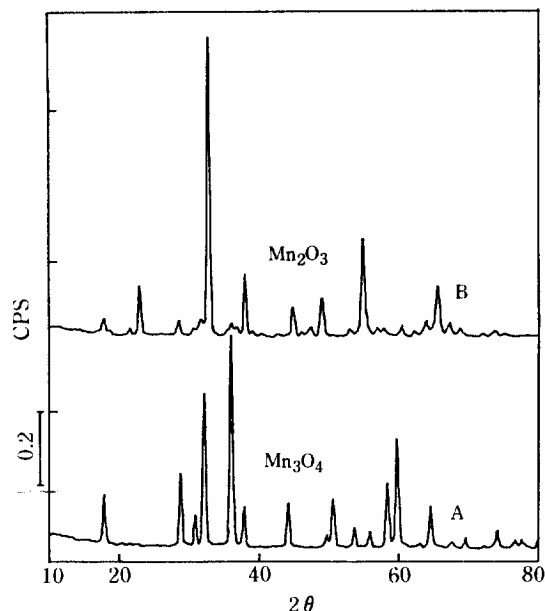


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of manganese oxide catalyst at different calcination temperatures.

A: calcination at 120 °C for 16hr in air
B: calcination at 500 °C for 3hr in air

소량의 monoclinic ZrO_2 로 결정화되었음을 보이고 있다. 일반적으로 지르코늄산화물에서 tetragonal상은 1170-2370°C에서 존재하고, 1170°C 이하에서는 안정한 monoclinic 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[19]. 그러나 공침으로 제조한 ZrO_2 - Y_2O_3 [20]와 ZrO_2 - PbO [21]는 solid solution의 형성에 의해 monoclinic상이 안정한 온도에서도 tetragonal상으로 안정화될 수 있다고 보고되어 있다. 따라서 여기서 나타나는 tetragonal상도 solid solution의 형성에 의한 것으로 여겨지며, 한편 망간산화물은 지르코늄과의 solid solution 형성에 소모되었거나, 아니면 지르코늄산화물의 표면에 작은 입자로 분포되어 있어서 XRD로는 검출되지 않은 것으로 생각된다.

25Mn/Zr에 대한 XRD 결과는 Fig. 3의 B에 나타나 있다. 25Mn/Zr 시료를 120°C에서 건조시킨 것은 Mn_3O_4 의 피크를 나타내며, 지르코늄산화물이 무정형으로 있어서 tetragonal상의 주 피크가 나타나는 부분이 매우 완만하게 나타난다. 여기에서 망간의 피크가 나타나는 것은 공침시 망간과 지르코늄이 복합된 형태로 침전이 완전히 이루어지지 못하고, 일부는 망간과 지르코늄이 따로 분리된 상태로 침전이 되기 때문이다. 500°C에서 3시간 동안 소성시킨 시료(Fig. 3의 B-1)는 무정형의

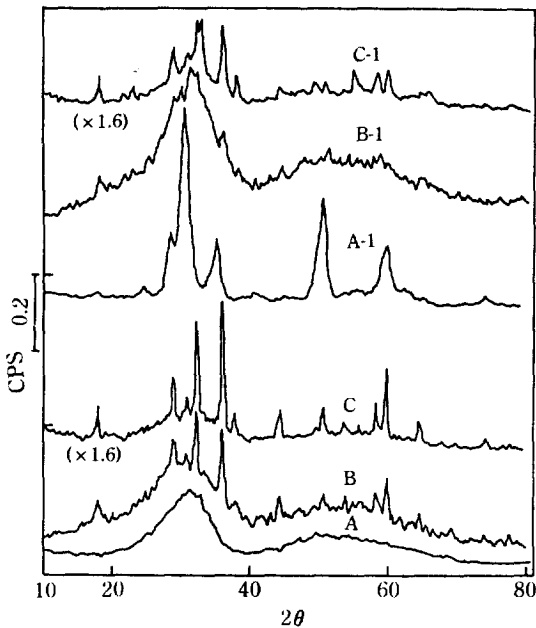


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Mn/Zr oxide catalysts after calcination.

A: 4Mn/Zr calcined at 120°C for 16hr
 B: 25Mn/Zr calcined at 120°C for 16hr
 C: 50Mn/Zr calcined at 120°C for 16hr
 A-1: 4Mn/Zr calcined at 500°C for 3hr
 B-1: 25Mn/Zr calcined at 500°C for 3hr
 C-1: 50Mn/Zr calcined at 500°C for 3hr

지르코늄산화물이 성장하여 주 피크 부분의 강도가 커지며, 망간산화물의 피크는 오히려 감소되었고 그상은 뚜렷하지 않다. 이 결과는 산화처리 후에 망간산화물이 지르코늄산화물에 작은 입자로 분산되거나 지르코늄과 solid solution을 형성하기 때문으로 생각된다. 또한 Zr 시료와 4Mn/Zr 시료는 500°C에서 소성된 후에는 지르코늄산화물이 결정화된 것으로 보아 망간의 첨가에 의해 지르코늄산화물의 결정화가 늦추어진 것을 알 수 있다.

50Mn/Zr의 경우 120°C에서 건조시킨 시료(Fig. 3의 C)는 Mn_3O_4 의 피크가 뚜렷하게 나타나 마찬가지로 망간과 지르코늄이 균일하게 복합된 형태로 침전이 되지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 지르코늄산화물이 25Mn/Zr처럼 무정형으로 존재하는 것을 볼 수 있으나 피크의 크기는 상대적으로 작다. 이것은 망간의 양이 많기 때문에 지르코늄산화물의 결정성장이 더 늦어지는 것으로 보인다. 500°C에서 소성한 시료(Fig. 3의 C-1)는 Mn_2O_3 에 약간의 Mn_3O_4 가 섞여있는 것으로 나타났고, 무정형의 지르코늄산화물 입자가 어느 정도 성장함을

Table 2. Surface atomic concentration ratios of Mn/Zr for Mn/Zr oxide catalysts calcined at 500°C for 3hr in oxygen

Catalyst	Composition (Mn:Zr)
50Mn/Zr	65.7:34.3
25Mn/Zr	36.1:63.9
4Mn/Zr	5.6:94.4
4Mn/Zr-1M	10.2:89.8

볼 수 있다. 또한 망간의 피크 크기가 감소하는 것으로부터 지르코늄산화물의 결정성장이 일어나면서 망간이 작은 입자로 분산되거나 지르코늄과 solid solution을 형성한다는 사실을 알 수 있으며, 망간의 함량이 높기 때문에 일부의 망간은 그대로 bulk 상태로 남아있는 것으로 여겨진다.

Table 2에는 500°C에서 산화된 Mn/Zr 복합산화물 촉매의 표면 조성을 ESCA로부터 구한 결과를 나타내었다. 조성은 Mn 2p(3/2)와 Zr 3d(5/2)의 피크로부터 측정되었다. 각 스펙트럼의 binding energy는 C 1s 피크(284.6 eV)에 의해 보정되었으며, 모든 촉매에 대하여 Mn 2p(3/2) 피크의 binding energy는 641.2-641.8 eV의 범위에 있었다. 이러한 binding energy의 상대적 차이로 작은 망간이 거의 같은 산화 상태에 있다는 것을 의미한다. Binding energy의 문헌치와의 비교는 망간이 Mn_2O_3 상태로 있다는 것을 제시해준다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 모든 촉매에서 bulk에서보다 표면에 망간이 1.5배 정도 더 많은 것을 알 수 있으며, 함침법으로 제조한 촉매는 2.5배 정도 더 많은 것으로 나타났다. 이 결과로부터 공침된 촉매는 산화처리 후 bulk내 일부 망간이 지르코늄 입자표면에 집적되어 있거나 또는 작은 망간산화물 입자로 분산되어 지르코늄의 결정화 및 입자 성장을 막아주는 것으로 생각된다. 그러나 망간 함량이 많아지면 500°C에서 산화된 후에도 XRD에서 망간산화물의 피크가 나타나는 것으로 보아 망간 농도가 올라가면 이렇게 망간이 표면에 집적된 지르코늄산화물 입자와 함께 순수 망간산화물의 굵은 입자로 상이 분리되어 섞여있는 형태를 취할 것으로 생각된다.

3-2. 비표면적 변화

Fig. 4에는 500°C에서 3시간 동안 소성한 시료에 대하여 망간 함량에 따른 비표면적 변화를 나타내었다. 지르코늄산화물의 표면적은 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 망간의 첨가에 의해 표면적이 증가하는 경향을 볼 수 있다.

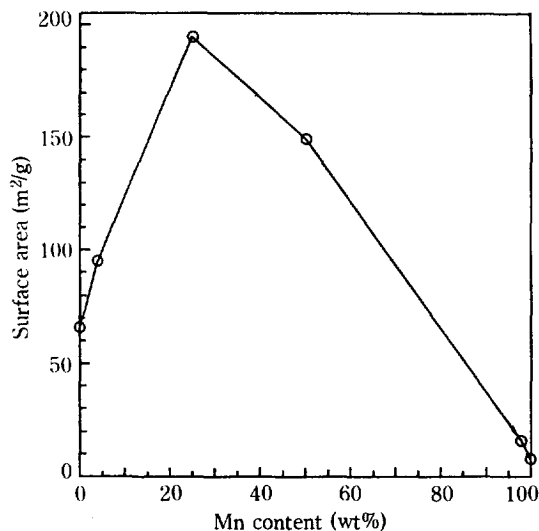


Fig. 4. Effect of Mn content on the BET surface area of Mn/Zr oxide.

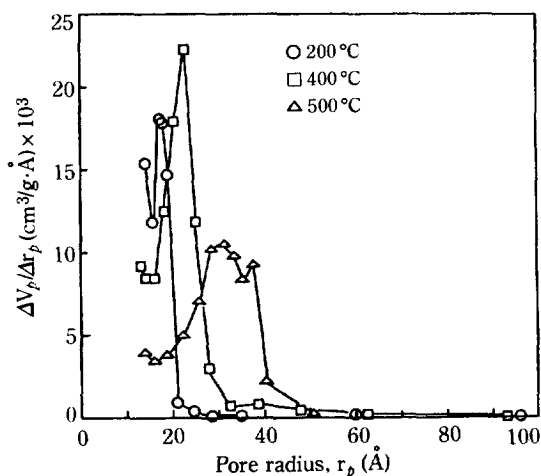


Fig. 5. Pore size distribution of zirconium oxide catalyst at various calcination temperatures.

또한 망간이 25% 첨가되었을 때 촉매의 표면적이 최대 되었다. 망간산화물만의 표면적은 $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 불과하기 때문에 Mn/Zr 복합산화물 촉매의 경우 그 표면적은 대부분 입자가 작은 지르코늄산화물에서 나오는 것으로 보인다. Mn/Zr 복합산화물 촉매에서 이러한 비표면적 증가는 망간이 첨가되어 지르코늄산화물의 결정성장을 방해하고, 지르코늄산화물의 입자가 작게 되므로써 나타나는 것으로 생각되어진다. 25% 이후 표면적이 다시 감소하는 것은 입자가 큰 망간산화물의 양이 많아지기 때문이다.

Table 3. Average pore volumes of Zr and Mn/Zr oxides after calcination

Catalyst	Calcination temp. (°C)	Pore volume (cm^3/g)
Zr	200	0.175
Zr	400	0.154
Zr	500	0.131
4Mn/Zr	500	0.272
4Mn/Zr-IM	500	0.145
25Mn/Zr	500	0.154

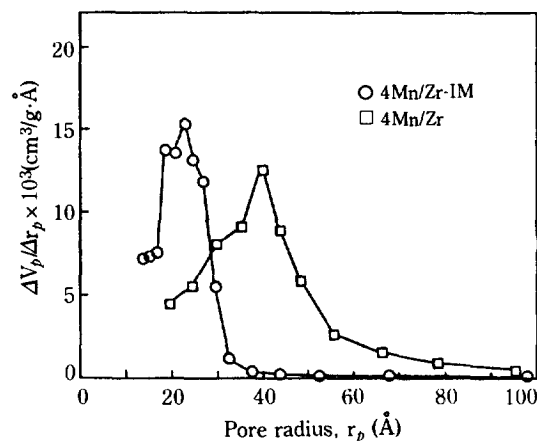


Fig. 6. Pore size distribution of Mn/Zr oxide catalysts after calcination at 500°C.

3-3. 촉매의 세공 크기 분포

Fig. 5에는 처리온도를 달리한 지르코늄산화물에 대하여 등온선의 탈착 곡선으로부터 구한 세공 크기 분포를 나타내었다. 각 시료의 세공구조는 Pierce의 수치적분법에 의해 해석되었으며, 다층 흡착 두께에 대해 Halsey식이 사용되었다[22]. 200°C에서 처리한 시료는 20 Å 이하의 매우 작은 세공으로 이루어져 있으며, 400°C에서 처리한 시료는 $15\text{--}25 \text{ Å}$ 범위, 500°C에서 처리한 시료는 $20\text{--}40 \text{ Å}$ 범위로써, 처리온도의 증가에 따라 세공 크기가 커지며 세공 크기 분포로 넓어지는 것을 알 수 있다. 그러나 Table 3에서 보면 평균 기공률은 소성온도가 증가할수록 감소하는 것으로 보아 소성온도가 높아짐에 따라 작은 무정형의 지르코늄 입자들이 결정화되면서 소결되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 500°C에서 소성한 4Mn/Zr과 4Mn/Zr-IM 시료의 세공 크기 분포를 보여준다. 4Mn/Zr-IM의 경우는 지르코늄산화물의 등온선과 거의 일치하는 형태의 등온선으로 나타났으며, 같은 조건에서 처리한 지르코

Table 4. Product distribution from the CO hydrogenation^{a)}

Catal.	Temp. (°C)	Selectivity (wt%) ^{d)}								Rate ($\frac{\text{mmole}}{\text{g cat. hr}}$)	Rate $\times 10^2$ ($\frac{\text{mmole}}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$)
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	DME	CH ₃ OH	C ₅ +		
Mn-N	350	30.9	14.8	—	8.1	41.5	—	—	—	1.346	17.48
	400	15.4	10.0	—	5.6	47.2	—	—	21.9	3.159	41.03
	450	29.0	25.0	2.9	10.7	25.2	—	—	5.2	5.684	73.82
97.8	300	78.0	9.0	—	12.2	—	—	—	—	0.372	2.34
Mn/Zr	350	62.7	23.0	—	14.2	—	—	—	—	0.531	3.66
	400	20.6	18.1	—	8.2	41.3	—	—	11.0	3.715	23.36
	450	34.2	30.7	2.5	12.9	19.7	—	—	—	3.450	21.70
50	300	65.9	17.3	—	16.7	—	—	—	—	0.369	0.25
Mn/Zr	350	53.4	28.0	—	18.6	—	—	—	—	0.739	0.49
	400	34.3	23.9	1.8	11.2	22.1	—	—	6.7	1.398	0.94
	450	43.1	29.3	4.1	13.6	7.0	—	—	2.8	1.685	1.13
25	300	68.7	14.4	—	16.9	—	—	—	—	0.467	0.24
Mn/Zr	350	61.9	21.9	—	16.2	—	—	—	—	0.668	0.34
	400	37.6	18.9	1.1	9.4	29.2	—	—	3.8	2.436	1.25
4Mn/Zr	300	54.4	20.5	—	25.1	—	—	—	—	0.852	1.11
	350	53.5	24.3	—	22.2	—	—	—	—	0.952	1.24
	400	36.4	15.2	—	9.5	33.9	—	—	—	2.105	2.74
Zr ^{b)}	450	34.4	19.8	2.8	13.1	24.0	—	—	—	4.210	5.48
	300	31.5	2.7	—	—	—	35.9	29.8	—	0.692	0.99
	350	31.4	4.0	—	—	15.0	15.1	34.5	—	0.982	1.40
4Mn/Zr- IM	400	33.5	7.6	1.6	4.6	50.2	—	—	—	1.473	2.10
	450	35.9	11.2	4.8	9.2	35.2	—	—	—	2.835	4.05
	300	89.6	10.4	—	3.2	—	—	—	—	0.243	0.35
IM	350	50.1	12.8	—	8.2	29.0	—	—	—	0.498	0.71
	400	20.1	16.3	2.4	10.0	34.8	—	—	16.5	2.182	3.12
	450	23.5	27.1	8.6	18.6	16.5	—	—	5.7	13.166	18.81

^{a)} H₂/CO = 1, P = 1atm, flow rate = 30cc/min^{b)} H₂/CO = 3, P = 1atm, flow rate = 40cc/min^{d)} Product distribution is exclusive of water and carbon dioxide.

늄산화물보다 약간 작은 17-30Å 크기의 세공분포를 갖고 있다. 이는 일부 망간이 함침되면서 지르코늄산화물의 세공을 막기 때문으로 생각된다. 그러나 4Mn/Zr 시료는 20-55Å 정도의 넓은 분포를 나타내며 평균 기공률도 Zr 단독보다 훨씬 높는데, 이것은 망간의 침투에 의해 작은 입자로 형성된 지르코늄산화물 입자들이 서로 밀접하게 뭉치지 못하여 나타나는 것으로 보인다.

3-5. 일산화탄소 수소화반응

Table 4에는 제조된 촉매를 사용하여 상압에서 실험한 결과를 나타내었다. 지르코늄산화물은 300-350°C에서 메탄올과 디메틸 에테르를 생성하며, 400°C에서 부텐을 50% 이상 생성하나 활성은 낮다. Maruya 등

[23, 24]의 실험에서는 400°C에서 부텐이 70% 이상 나오는 것으로 보고되었는데, 우리의 결과는 연속흐름 장치에서 나온 결과이지만 그들은 재순환반응기를 사용하였기 때문에 이러한 차이가 나타난 것으로 여겨진다.

망간산화물의 경우도 부텐에 대한 선택도가 높으며, 올레핀 선택도가 400°C에서 80% 이상된다. 지르코늄산화물과 비교할 때 촉매단위무게당의 활성은 약 2배 정도 밖에 높지 않으나, 단위표면적당의 활성은 지르코늄산화물보다 12-20배 정도로 매우 높은 것을 알 수 있다.

이런 연유로 Mn/Zr 복합산화물 촉매에서는 반응활성은 거의 망간산화물에 의해 나타나며, 함침법에 의해 제조된 4Mn/Zr-IM 촉매의 경우 망간 입자의 지르코늄

입자상에서의 분산으로 망간 단위무계당 활성은 높아 지나 대신 저온에서는 메탄이 주로 생성되었다. 그러나 고온으로 올라가면, 예로 450°C에서는 오히려 촉매 단위무계당 반응속도도 높아지고 C₂-C₄ 사이 올레핀 분율도 망간산화물만의 촉매와 비슷하며 특히 프로필렌의 생성량이 증가함을 나타낸다. 그러나 공침법에 의해 제조된 촉매의 경우 C₅ 이상의 탄화수소는 줄어드나 C₂-C₄ 분율이 낮아지고 메탄의 생성량이 많아지며, 이러한 경향은 특히 망간함량이 많아질수록 더 심하게 나타났다. 따라서 지르코늄과 망간 사이의 solid solution의 형성은 C₂-C₄ 사이 분율을 떨어뜨리는 바람직하지 않은 현상으로 나타났다.

4. 결 론

Mn/Zr 복합산화물 촉매를 침전법으로 제조하여 망간함량에 따른 촉매의 특성변화와 CO 수소화반응에 대하여 알아보았다.

지르코늄산화물은 소성온도의 증가에 따라 무정형에서 monoclinic ZrO₂로 상변화가 일어나며, 결정성장에 따라 세공크기가 커지고, 세공크기 분포도 넓어진다. 망간의 첨가는 지르코늄산화물의 결정성장을 늦추어 주었으며, 25%의 망간이 첨가되었을 때 촉매의 표면적이 최대가 되었다. 또한 지르코늄산화물의 영향에 의하여 Mn/Zr 복합산화물에서 망간의 입자도 작아졌고, 망간과 지르코늄 사이에 solid solution이 형성되었다. 그리고 Mn/Zr 복합산화물 촉매에서는 망간이 촉매 내부보다 표면에 많이 존재하는 것으로 나타났다. 망간과 지르코늄산화물은 모두 부텐에 대한 선택성이 높은 것으로 나타났으나, Mn/Zr 복합산화물 촉매에서는 부텐에 대한 선택성이 줄어들었다. Mn/Zr 복합산화물 촉매의 활성은 대부분 표면의 망간산화물에서 나오는 것으로 나타났고, Mn-N보다 더 낮은 탄소수의 탄화수소가 많이 생성되었으며, C₂-C₄ 사이 분율을 유지하면서 촉매활성을 높이기 위해서는 망간과 지르코늄 사이에 solid solution을 형성시키지 않게 하는 것이 중요하다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 1988년도 목적기초연구의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Dry, M.E.: "Catalysis-Science and Technology, Vol. 1", by Anderson, J.R. and Boudart, M. (Eds.), Springer-Verlag, N.Y., P. 159, (1981).
2. Roper, M.: "Catalysis in C₁ Chemistry", by Keim, W. (Ed.), D. Reidel, Dordrecht, p. 41, (1983).
3. Klier, K.: *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1982).
4. Calvrey, E. and Anderson, R.B.: *J. Catal.*, **104**, 434 (1987).
5. Kung, H.H.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 235 (1980).
6. Baker, J.E., Burch, R. and Golunski, S.E.: *Appl. Catal.*, **53**, 279 (1989).
7. Smith, K.J. and Anderson, R.B.: *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 40 (1983).
8. Roper, M., Keim, W., Seibring, J. and Kolle-Gorgen, G.: European Patent, 208, 102 (1987).
9. Keim, W. and Falter, W.: *Catal. Lett.*, **3**, 59 (1989).
10. Anon: *Res. Discl.*, **240**, 173 (1984).
11. Denise, B., Sneed, R.P.A. Beguin, B. and Cherifi, O.: *Appl. Catal.*, **30**, 353 (1987).
12. Denise, B. and Sneed, R.P.A.: *Appl. Catal.*, **28**, 235 (1986).
13. Ichikawa, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 566 (1978).
14. Mazzocchia, C., Tempesti, E., Gronchi, P., Giuffre, L. and Zanderighi, L.: *J. Catal.*, **111**, 345 (1988).
15. Ryndin, Y.A., Hicks, R.F. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **70**, 287 (1981).
16. Yokoyama, A., Komiyama, H. and Inoue, H.: *Chem. Lett.*, 195 (1983).
17. Betta, R.A.D., Piken, A.G. and Shelef, M.: *J. Catal.*, **40**, 173 (1975).
18. Bruce, L.A. and Mathews, J.F.: *Appl. Catal.*, **4**, 353 (1982).
19. Subbarao, E.C.: "Advances in Ceramics, Vol. 3", by Heuer, A. H. and Hobbs, L.W. (Eds.), Columbus, Ohio, p. 1, (1981).
20. Thompson, M.A., Young, D.R. and McCartney, E.R.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**, 648 (1973).
21. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 349 (1968).
22. Lowell, S. and Shields, J.E.: "Powder Surface Area and Porosity", Chapman and Hall, New York, p. 62, (1984).
23. Maruya, K., Maehashi, T., Haraoka, T., Narui, S., Asakawa, Y., Domen, K. and Onishi, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 667 (1988).
24. Maehashi, T., Maruya, K., Domen, K., Aika, K. and Onishi, T.: *Chem. Lett.*, 747 (1984).