

觸媒化學의 動向

安 永 弼*

觸媒가 最初로 化學工業에 使用된 것은, 1740年 Ward가 鉛室에 依한 黃酸 製造의 基礎를 確立한 것과, 1890年頃 Chemens Winkler 등에 依한 接觸式 黃酸의 製造 등에서이다. 今世紀에 들어서부터, 有機化學方面에 關한 Sabatier의 Ni觸媒의 研究가 發表된 以來, 硬化油, ammonia 등의 製造工業이 發達하여, 今日에는 觸媒反應을 應用하여 이루어지는 化學工業의 種類는 全 化學의 約 80%에 達하며, 그 利用 範圍는 나날이 늘어가고 있다. 化學工業 製品에는 勿論 醫藥方面에도 使用되며, 觸媒가 이들의 分野에 있어서 지니는 役割도 重大하다. 美國에서는 年間 10億弗 以上の 크나 큰 利益이 觸媒에 依해서 이루어지며, 그 主要 物質은 gasoline, 合成 고무, methanol, poly-alcohol, formaldehyde, NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , $(\text{C}_3\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, 合成樹脂, 其他 많은 化學製品들이라고 Emmett는 그 著書의 序文에서 말하고 있다. 이들에 使用되는 觸媒作用의 論理的 解明에 關해서는 1916年 Langmuir에 依하여 始作되어 現在에 이르르고 있으나, 1947年 Hugh Taylor教授의 "Contact Catalysis between Two World Wars"란 題目의 講演에 依하면, 教授는 第二次大戰前의 觸媒化學을 4次에 걸쳐 5個年 計劃을 세운 것처럼 年次別로 分類하여 그 進歩를 解説하고 있다.

여기 그의 年次別 分類를 借用해 보면,

1920~1925: Langmuir가 吸着을 생각한 方法과 그것을 根本으로 한 表面反應의 取扱法을 展開한 時期.

1925~1930: 觸媒面은 不均一하며, 活性中心概念의 必要性을 強調한 時期.

1930~1935: 同位元素가 發見되어, 이것을 武器로 하여 吸着과 表面反應의 内部 構造를 究明한 時期.

1935~1940: 粉體의 表面積을 定量的으로 알아 結晶面의 性質이 觸媒能에 重要な 因子가 된다고 主張한 時期로 되어, 觸媒化學은 活性中心說에 엄격한 批判을 받게 된 時期에 成年期에 들어 서고 있었다. 이 分類

는 1947年에 行해진 것으로, 今年에 꼭 18年이 된다. 10年이라던 山川이 變한다고 하는데 20年이 가까왔다. 그 동안의 觸媒化學의 活動은 어떠한가? 여기에 對한 答은 二次 大戰後 出版된 數 많은 國際的 書籍 또는 討論 記事에 反映되어 있다. 즉 Frankenburg等 編의 「Advances in Catalysis」는 1948年 創刊 以來 15卷이 發刊되었고, Emmett 編의 「Catalysis」는 11卷에 達하고 있다. 한편 蘇聯에서는 Roginski 등이 全蘇聯觸媒會議의 論文集을 「Problems of Kinetics and Catalysis」라 命名 하여 1961年에 이미 13卷이나 刊行 하였다.

國際觸媒會議 討論會는 二次大戰後 Lyons, London, Göttingen, Paris, Freiburg 및 Philadelphia 등에서 開催되었다. London의 Faraday Society의 全體討論會 (1950)는 戰後 觸媒化學의 새로운 動向을 提示하였으며, 또 Philadelphia에서의 觸媒會議(1956)에서는 實로 80餘篇의 論文이 發表되었고, 最近에는 한층 더 많아져 觸媒化學 研究의 活潑한 活動을 充分히 나타내고 있다.

戰後 觸媒化學 研究의 動向은 以上の 文獻에 나타나 있으나, 여기에서는 特히 無機觸媒에 關하여 最近의 動向을 살펴보기로 한다.

固體 觸媒에 關해서 最近 約 10年간의 文獻에 나타난 重要な 進歩는, 各種 反應에 對하여 보다 優秀한 觸媒探求 外에, 다음 세 가지를 들 수 있다고 생각된다.

- 1) 觸媒物質의 實質的 性質과 觸媒 作用과의 關係
 - 2) 觸媒 表面의 物理化學的 性質 및 形狀과 觸媒 活性과의 關係
 - 3) 觸媒反應의 動力學的 取扱 方法에 關한 것이다.
- 1)은 金屬, 特히, 遷移金屬 觸媒의 d 特性에 關한 것과 半導體 觸媒에 關한 것이어서, 어느 것이라도 固體論의 進歩에 기대가 가장 크다. 2)는 吸着現象 또는 觸媒作用에 對해서 表面의 不均一性 如否, 表面酸性의 問題 및 觸媒의 細孔內 反應의 速度論的 解析에 關한 것이고, 3)은 不均一系 觸媒反應에 素反應의 概念을 導入하여 觸媒反應의 Mechanism을 解明함과 同時에 工

* 建國大學校 文理科大學 化學科

業用 觸媒에 관한 諸問題가 各各 取扱되었다. 1950年 Faraday Society의 主催로 開催된 symposium에서는 1)과 2)의 一部에 關해서 主로 論議되었지만, 1956年 Philadelphia에서 開催된 會議에서는 1), 2)以外에 3)도 取扱되었고, 1960年 Paris에서 開催된 會議에서는 3)의 方向이 한 層 더 強調되었다.

L. Pauling의 d 特性이라는 것은 金屬 結合에 있어서 d 電子가 寄與하고 있는 程度이다. 金屬 結合에 關與하지 않는 d 電子는 原子軌에 局限되어 不對電子를 이루게 되므로, d bond에 一部 空位가 생겨지며, 이 空位를 d 孔이라 한다. 遷移金屬은 이와 같은 不對電子를 가지며, 따라서 강한 常磁性을 나타내며, 또 d 孔을 가지게 된다. d 孔은 吸着質의 電子를 捕獲하여 化學吸着을 일으키므로, 電子를 낼 수 있는 物質의 강한 吸着이 일어난다. 이와 같이 金屬의 d 特性和 吸着間에 關係를 맺을 수 있으나, Trapnell(1955)은 遷移金屬이 各種 氣體를 特히 強하게 吸着함을 指摘하고 있다. d 特性和 觸媒活性的과의 關係에 最初로 着眼한 사람은 Boudart이다. Beeck는 各種 金屬의 蒸着膜을 使用하여, ethylene의 水素化反應과 水素 및 ethylene의 吸着에 關해서 研究함으로써, d 特性和 反應速度定數 및 吸着熱 사이에 密接한 關係가 있음을 明示하였다.

Couper 및 Eley는 Pd—Au alloy에 依한 水素의 s —, p — 變換을 研究하였던 바, 이 合金의 組成이 Pd 40 atm% 以下에서 이 反應의 活性化 energy가 急増하였고, 또 이 組成이 合金의 常磁率의 消失하는 組成과 一致하므로, d 孔의 存在가 觸媒作用과 直接 關係가 있다고 하였다. 또 Dowden과 Reyholds는 Ni—Cu alloy 箔과, Ni—Fe 共沈觸媒에 依한 styrene의 水素化 反應에 關해서 研究하였다. Ni—Cu system에서는 Ni가 40 atm% 點에서 d 孔이 消失되고, 觸媒活性은 Ni 62 atm%에서는 認定되지 않았다고 한다. Ni—Fe system에서는 Fe含量이 많을수록 d 孔이 增加하며, 活性은 Ni에 Fe를 加할수록 低下되어 約 50 atm%에서 消失한다고 하였다. 그 理由는 $3d$ bond와 $4s$ bond의 重첩에 依하여 電子準位密度가 Ni의 많은 部分에서 急増한다는 까닭이라고 說明하였다. 이 方面의 研究는 그後 多數 報告되어 있으나, 主로 定性的이다.

半導體의 理論을 觸媒作用의 說明에 適用시키려는 試圖는 Wagner와 Hauffe에 依한 N_2O 의 分解 및 CO의 酸化에 對한 NiO 및 CuO 의 觸媒作用의 研究로 始作되며, 主로 酸化還元型의 反應에 對한 p 型 및 n 型 半導體의 觸媒作用이 研究되어 왔다.

固體內의 電流는 電子, 正孔 또는 ion에 依하여 移動되나, ion에 依할 적에는 物質移動이 隨伴되지 않는다.

非電導體가 $10^{-8} \sim 10^3 \text{ mho cm}^{-1}$ 의 範圍의 個體에서 電流를 내는 電子 또는 正孔인 物質을 半導體라 한다. 半導體에 있어서 電子準位는 充滿帶과 傳導帶가 조금 間격을 두고 있으나, 不純物이 共存할 때는 두가지의 準位間에 不純物準位가 생겨, 이 不純物準位가 充滿帶에 가까우면 充滿帶의 電子의 一部는 不純物帶로 移動하여 充滿帶에는 電子가 不足된 部分, 즉 正孔이 생기며, 이것이 電氣傳導의 原因이 되는 p 型半導體로 된다. 또 不純物準位가 傳導帶에 가까우면, 그 電子는 傳導帶에 들어 가 電子에 依한 電氣傳導을 일으키는 n 型半導體로 된다. 不純物準位가 없더라도 充滿帶과 傳導帶가 最初부터 가까우면, 溫度가 조금 높아지며 充滿帶의 電子의 一部는 傳導帶로 移動할 수 있어 電氣傳導性을 나타내는 경우가 있으며, 이러한 半導體를 i 型 半導體라 부른다.

多成分系 結晶에서는 部分的으로 結晶의 不整이 일어난다. 結晶의 不整에는,

- (i) 格子點에 있어야 할 電子 또는 ion이 없는 경우 (Schottky 缺陷).
- (ii) 格子點의 間隙에 다른 原子가 끼어 들어 있는 것 (Frenkel 缺陷).
- (iii) 格子點에 있는 原子의 配列順序가 前後로 바뀌어져 있는 것.

등의 三種이 있다. 이와 같이 不整部分이 있으면 全體의 化學組成은 量論의 關係에서 벗어나 있어, 어느 範圍의 組成에서는 結晶型의 變化는 일어나지 않는다. 但, 電氣傳導度나 半導體型에 對해서는 크게 影響을 주게 된다. 또 結晶의 不整部分의 影響은 内部만이 아니라, 表面에도 준다는 것이 實驗의으로 確定되어 있다. 異種原子, 또는 ion이 混入하여 格子點의 一部가 置換될 때에, 原子價, 또는 電荷가 元素와 달라질 경우에는, 附近의 原子 또는 ion에 강한 影響을 주어 原子價를 變化시킨다든지 電荷를 變化시키는 경우가 있다.

이 事實은 de Boer 및 Verwey에 依해서 指摘되었으며, 原子價誘導라 부른다. 原子價誘導는 觸媒에 있어서 促進劑의 效果, 또는 混合觸媒作用의 原因이 되어 있는 경우도 있다고 考慮된다. 半導體로 되는 金屬 酸化物은 一般的으로 不安定하여 酸素를 쉽게 放出하며, 그 周圍의 酸素分壓, 添加物의 種類 및 量, 氣體의 吸着에 依해서 酸素含量이 變化한다. 이에 따라서 電氣傳導度, 熱起電力, 表面電位, Hall 效果 등의 物理的 性質도 變化하며, 同時에 觸媒活性도 變한다. 半導體 觸媒의 活性은 이들의 酸化物 등의 電子, 또는 正孔의 狀態에 있어서 左右되는 電子授受에 起因되며, 酸化, 還元反應에서는 酸素가 그 仲介를 하고 있다. 따라서 半導體觸媒의 活性은 電氣傳導度나 그 外的 電

氣的性質과 密接한 關係를 가지며 이들의 性質은 添加物에 依해서 顯著한 影響을 받는다. 이들 間의 關係를 定量的으로 取扱하려면 完全한 固溶體로 되어 있다는 것이 前提로 되어야 하므로, 實際의 觸媒가 이 條件을 滿足시키고 있는가를 신중히 고려해야 한다. 이런 種類의 研究는 定性的으로 觸媒 探求의 하나의 指針을 주는 데는 貢獻이 될지 모르나, 速度論과 定量的으로 結付시키는 段階에는 도달하지 않았다. 酸性白土가 觸媒로서 使用하기 始作한 것은 1920년 頃이지만, 이것을 酸處理하여 活性白土로 하면, 그 觸媒로서의 性能이 向上하여 石油 cracking에 아주 有効하다는 것은 Houdry에 依해서 發見되어, 工業적으로 gasoline의 製造에 使用된 것은 第2次 大戰 直前 以來로부터 이었다. 酸性白土의 觸媒 作用의 研究와 同時에 各種 酸化物觸媒의 研究도 行해졌으며, 酸性白土에 있어서와 같은 種類의 反應을 促進시키는 것이 여러가지 發見되었으며, 이것들도 酸性白土와 같은 固體酸이라는 것이 밝혀졌다. 이들의 反應은 주로 炭化水素에 關한 것으로, cracking外에 重合 異性化, alkyl化, 脫 alkyl等이며, 어느 것이라도 酸觸媒에 있어서 促進되며 carohylbion을 中間體로 하는 反應機構로서 說明되는 反應이다. 이로써 이들의 諸反應에 對한 觸媒作用은 觸媒가 固體酸이란 것에 起因된다고 생각되었다.

固體의 酸性을 定性的으로 試驗하려면 指示藥法에 依하는 것이 簡單하다. 定量은 鹽基 當量을 求하므로서 行해지며, 水溶液中에 懸濁시켜서 行하는 方法, 炭化水素油 中에서 行하는 方法 및 氣相으로부터 鹽基의 化學吸着量을 求하는 方法이 있다. 마지막 方法에서는 觸媒의 使用 條件에 가장 가까운 條件으로서 測定하는 것이 되나, 酸性點 以外의 部分에서 吸着이 없다는 것을 保證할 必要가 있다. Cracking用 觸媒의 活性試驗은, 普通 一定한 原料油를 써서 一定한 反應條件(壓力, 溫度, 原料供給 速度)으로 流通法으로서 gasoline溜分の 單流收率(觸媒層을 1回 通過시킬 때에 얻어지는 gasoline溜分の 原料油에 對한 重量比)을 求하는 方法에 따른다. 石油의 cracking生成物에서는, gasoline뿐만 아니라 直接 또는 第2次的으로 生成하는 低級炭化水素도 있으므로, gasoline의 單流收率만으로 觸媒의 活性尺度로 한다는 것은 不合理하지만, 反應率이 적은 範圍에서는 大體의인 目標로 함은 좋을 것이다. Mills 등은 各種 觸媒 1g當의 quinoline의 化學吸着量(36°C millimol 當量)으로서 表示한 酸性度の 對數와 gasoline의 單流收率間에 直線 關係가 있음을 알았다. 또 Tamele는 silica-alumina의 組成이 다른 觸媒에 關해서, benzene 中에서 dimethyl amino azo benzene을 指示藥으로 하는 butyl amine에 依한 滴定法에서 求한

酸性도와 propylene에 對한 重合反應의 速度定數間에는 比例 關係가 있지만, 觸媒의 成分이 다를 때에는 比例定數가 달라짐을 發見하여, 그 原因을 成分의 差異에 依한 固體酸의 強度의 差에 依한 것이라 하였다.

Silica-alumina, silica-magnesia 등의 固體酸 觸媒의 酸性이 나타나는 原因에 關해서 最初로 說明을 試圖한 사람은 Hansford 및 Thomas이다.

즉, silica-alumina 觸媒 中에 Al이 silica 格子中의 Si와 同形 置換하면, aluminium은 普通의 配位數 6으로부터 4로 되며, 負電荷의 1個가 過剩으로 생겨 여기에 proton이 保持되어 酸으로 된다.

이러한 생각에서는 1種의 Brönsted 酸으로 생각하고 있으나, Tamele와 그 外 사람들은 觸媒는 電子對收容體로서 使用하는 Lewis 酸이라고 하고 있다. 現在에 있어서, 어느 것인가 또는 兩者が 어느 程度 混在하고 있는가에 對해서는 明確한 知見은 얻지 못하고 있다.

吸着狀態를 直接 觀測하기 爲하여 Eischens 등은 觸媒 表面에 吸着質을 붙인 상태로서 赤外線 吸收을 調査하는 方法을 考察하였다. 이 方法으로 silica-alumina 觸媒에 吸着한 ammonia를 調査한 結果에서는 NH_3 와 NH_4^+ 가 混在하고 있다. 이 方法은 여러 種類의 觸媒와 吸着質과의 組合에 適用될 수 있어 興味있는 方法이라 할 수 있다.

實用觸媒가 一般的으로 半徑이 작은 細孔을 많이 가진 微細構造體인 것은 Brunauer, Emmett 및 Teller 등이 考案한 方法인 B.E.T. 法에 依한 表面積의 測定 또는 吸着測定에 依한 毛管凝縮의 解析으로 明白해졌다. 이와 같은 細孔을 가진 觸媒는 그 表面積의 大部分은 細孔內壁에 있으나 細孔內에서 原系物質이 消費되어 生成系 物質이 生成해 나가려면, 萬一 入口에서 原系物質의 供給 또는 生成物質의 排出이 늦어지면 細孔內에서 이들의 物質의 濃度勾配가 커지므로 細孔內 表面은 外部에 露出된 表面보다 單位表面 面積當의 反應에 對한 寄與가 적어질 것이다. 이러한 생각으로서 觸媒의 겉보기의 活性도와 微細構造와의 關係를 最初로 論한 것은 Zeldovich 및 Thiele이나, Wheeler는 이것을 發展시켜 觸媒의 微細構造와 反應에 對한 選擇性的의 問題까지 言及했다. 反應은 觸媒 細孔內 壁上에서 일어나는 一次 反應이다. 細孔內의 擴散은 反應條件과 細孔의 크기로 定해지는 擴散係數와 反應 結果 생기는 濃度勾配에서 算出되므로, 微細構造를 가진 觸媒를 使用하는 경우의 겉보기 反應速度定數와 全表面이 外部에 露出되어 있다고 할 때의 反應速度定數와의 比를 여러 種類의 反應과를 組合해서 얻으면, 1보다 상당히 적은 값이 얻어지는 경우가 있다. 이런 경우에 表面反應의 次數가 一次가 아니면 一般的으로 겉보기의 反應

次數는 실제의 表面反應의 次數와 一致하지 않으므로, 反應 結果의 速度論的 解析을 함에 있어 重大한 困難이 생기게 된다. Wheeler 等의 解析은 元素物質의 擴散만을 問題로 하고, 더욱 表面反應이 一次일 때 많이 論議된 것이므로, 한층 더 檢討할 問題이다. 觸媒 表面이 그 觸媒 作用에 關해서 均一이나 不均一이나의 問題로 계속 論議의 對象이 되어 있다. 1925年 Taylor는 觸媒活性의 本體는 表面上의 特殊點에 있다고 하여 이 點을 活性中心이라 불렀다. 이와 같이 觸媒 表面의 不均一性의 主張에는, 活性點의 energy가 連續的 分布를 가진다는 생각과, 하나 내지 數種의 特殊點을 가진다는 생각이 있다. 觸媒 表面에는 各種 結晶面이 露出되어 있으며, 또 눈금이나 粒界가 있어 結晶格子의 缺陷, 轉位 等 不整部分이 存在한 것은 實驗的으로 確認되어 있으므로 表面이 均等하지 않은 것은 明確하나, 이 不均一性이 直接 觸媒作用의 不均性으로 되어 나타나나 안 나타나 하는 것이 問題이다.

吸着에 對한 表面의 不均一性의 根據에는, 吸着率이 增加함에 따라 微分吸着熱이 激減하는 경우를 들고 있다. 그러나 이것은 吸着質 分子間에 反撥 potential이 있다고 하든가, 吸着分子가 表面에 特殊點을 誘發할 수 있다고 하면, 說明할 수 있다. Roginsky는 吸着觸媒에 먼저 同位元素로 標識한 吸着質을 少量 吸着시켜 놓고, 다음 標識하지 않은 같은 吸着하여 溫度를 높여 脫離하는 吸着質中の 同位元素分率을 順次的으로 測定하였다. 이 때에 먼저 脫離했던 部分의 同位元素分率은 낮으면, 表面이 元來 不均一이고, 많으면 均一이라는 判定法을 提案했다. 이 結果에 依하면, 均一이라고 보이는 경우와 不均一이라고 보이는 경우가 있어, 一般的으로 어느 것이라고 確定할 수 없었다.

Volkenstein은 結晶의 不整을 大小 두 種으로 區分하여, 큰 것은 單位格子보다 훨씬 넓은 部分에 영향을 주는 stress이며, 눈금 轉位 또는 結晶의 積이라 한다. 적은 것은 單位格子와 같은 程度의 範圍의 stress이며, Schottky 또는 Frenkel 缺陷에 起因하는 것으로서, 이 小缺陷은 相互 作用을 하며, 그 結果 性質이 다른 別種의 缺陷이 생긴다고 한다. 이 相互作用은 吸着 氣體分子와 吸着點과의 사이에서도 일어나며, 새로운 缺陷

即 吸着의 자리를 만든다고 한다. 即, 吸着의 자리數가 Langmuir의 생각과는 달리, 吸着率이나 溫度에 無關하지 않다는, 誘發한 不均一성을 생각하고 있다.

不均一系 觸媒反應에 素反應의 개념을 導入하는 것은 옛날부터 행해져 왔으나, 各 素反應의 速度를 標識元素를 使用하여 測定하는 技術이, 質量分析의 進歩 및 放射性同位元素의 使用이 可能하게 됨에 따라 현재 하게 發展했다.

Horiuchi는 一連의 素反應의 과정을 거쳐 完結되는 反應이 1回 完結하므로써 일어나는 各 素反應의 回收를 化學量數라 붙이고, 平衡 附近에 있어서 한 方向의 反應速度를 標識元素를 使用하여 實驗的으로 定해 그 結果로 부터 얻어진 化學量數와 各 素反應의 化學量數와를 對比하여, 兩者 一致하는 素反應이 그 反應 全過程의 律速 段階라는 解析 方法을 提案하였다. 그리고 ammonia 合成 反應에 對해서 化學量數가 2임을 表示하였다.

工業的 問題로서는 觸媒層에 있어서 熱 또는 物質移動에 關한 것이 있으나, 工業 裝置 內에서 일어나는 化學 現象이 特別한 것이 아니라는 것을 念頭に 두면, 單只 設計上の 便宜의 手段에 지나지 않는다. 觸媒의 使用法에 關해서는, 流動層을 使用하는 方法이 檢討되고 있으나, 速度論的 解析이 可能한 段階에 들어 가지 않고 있다.

觸媒의 새로운 研究 方法으로써, 前述의 分野 以外에, 磁氣測定, field emission에 依한 觀察, gas chromatography 等 今後 發展에 期待하는 바가 많다.

觸媒의 作用을 研究함에 이르러서, 觸媒의 性質이 單純한 것이나, 또는 多元的인 것이나를 考慮할 必要가 있다고 생각한다.

一面的 觀察에 따라 說明이 可能할지라도, 이것이 充分한 條件이나 아니나, 또 複合된 性質에 依하여 처음으로 活性 現象이 나타나는 가를 잘 살펴 보아야 하며, 또 이 領域에서는 육감이라든지 熟練이라는 微妙한 要素를 輕示할 수 없으므로, 이런 體驗도 잘 살려야 한다. 이러한 意味로서 넓은 視野에서 考察하여야만 된다고 생각된다.