

시클로헥산올의 탈수소화 반응에서 담지 구리촉매의 담체에 따른 활성저하 비교

전경수[†] · 서 곤* · 정종식**

금호기술연구소

*전남대학교 공업화학과

**포항공과대학교 화학공학과

(1995년 12월 22일 접수, 1996년 4월 27일 채택)

Variation of Deactivation with Support in the Dehydrogenation of Cyclohexanol over Supported Copper Catalyst

Gyung Soo Jeon[†], Gon Seo* and Jong Shik Chung**

Kumho Technical R&D Center, Kumho Tire Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea

*Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-707, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

(Received 22 December 1995; accepted 27 April 1996)

요 약

시클로헥산올이 시클로헥산온으로 탈수소화되는 반응에서 마그네시아, 산화아연, 실리카에 담지된 구리 촉매의 활성저하 현상을 조사하였다. 반응 전후 촉매에서 구리 입자의 크기와 탄소 침적량을 조사하여, 담체와 활성저하 정도를 연관지어 검토하였다. 실리카에 담지된 구리 촉매는 다른 담체에 담지된 촉매에 비해, 구리 입자의 소결 진행속도가 상대적으로 느리고 탄소 침적량이 많지 않아 활성저하가 느리다고 설명되었다.

Abstract—The deactivation of copper catalysts supported on magnesia, zinc oxide and silica in the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone was examined. The effect of support on the deactivation was discussed in the aspects of the sintering of copper particle and carbon deposition. Slow deactivation of copper catalyst supported on silica comparing with those supported on magnesia and zinc oxide was interpreted by relatively slow progressing rate of sintering of copper particle and small amount of carbon deposit.

Key words: Cyclohexanol Dehydrogenation, Support, Copper, Sintering, Coking, Deactivation

1. 서 론

시클로헥산올은 나이론 6의 단량체인 카프로락탐 제조공정의 중간물질로서 주로 시클로헥산올을 탈수소화하여 제조한다. Cu/MgO [1], Cu/ZnO [2], Cu/Cr₂O₃ [3], Cu/ZnO/Al₂O₃ [4], Cu/Fe₂O₃ [5] 촉매 등이 탈수소화 반응에 활성이 높다고 알려져 있으며, 탄소에 담지된 니켈 촉매 [6]와 주석산화물 촉매 [7]도 연구되었다. 탈수소화 반응에서 시클로헥산올의 선택도는 높으나, 가역흡열반응이어서 수율이 높지 않다 [8].

구리 담지 촉매는 시클로헥산올 탈수소화 반응의 전화율과 선택도가 우수하여 상업적으로 사용되나, 수율을 높이기 위해 반응온도를 높이면 쉽게 활성이 저하된다는 단점이 있다. 담지 구리 촉매의 활성은 Sivara 등 [9] 및 전과 정 [10, 11]에 의해 구리 표면적에 비례한다고 알려져 있어, 구리의 분산도를 높이고 활성저하를 지연시킬 수 있는 담체의 선정이 활성이 높으면서도 수명이 긴 구리 촉매를

제조하는데 매우 중요하다.

시클로헥산올의 부반응으로는 염기점에서 진행되는 축합반응 [12]과 산점에서 진행되는 탈수반응 [11, 13]이 있다. 큰 구리 입자 표면에서는 탈수소화 반응이 여러 단계 진행되면 폐놀도 생성된다 [10]. 따라서 중성이면서 구리 분산도가 높은 담체에서 부반응이 억제될 것으로 유추된다. 최근 보고된 실리카에 담지된 구리 촉매가 다른 담체로 제조한 촉매에 비해, 활성이 높으면서도 활성저하는 낮다고 보고되어 [10, 11, 14] 이러한 추론을 뒷받침한다.

본 연구는 상업공정에서 사용되고 있는 Cu/MgO 촉매, 약한 산성을 보이면서 염기성도 같이 보이는 산화아연에 담지된 Cu/ZnO 촉매 [15], 중성인 실리카에 담지된 Cu/SiO₂ 촉매에서 시클로헥산올의 활성저하를 조사한 것이다. 높은 온도에서 일정 시간 반응시켜서 활성저하에 따른 촉매의 상태 변화를 조사하였다. 반응후 촉매에서 구리 입자의 소결 진행도와 탄소 침적정도를 조사하여, 담체에 따른 활성저하 차이를 고찰하였다.

Table 1. BET surface area and copper content of supported copper catalysts

Catalyst	BET surface area(m ² ·g ⁻¹)	Cu content(wt%)
Cu/MgO	53	39.2
Cu/ZnO	76	29.0
Cu/SiO ₂	126	63.9

2. 실험

2-1. 촉매 제조

시판되고 있는 Cu/MgO(DSM Co.)와 Cu/ZnO(Nissan-Girdler Co.)와 우리가 제조한 Cu/SiO₂ 촉매를 사용하였다. Cu/SiO₂ 촉매는 전과 정[10, 14]의 논문에서 설명되어 있는 deposition-precipitation 방법으로 제조하였다. 실리카는 Cab-O-Sil M5(Cabot Co., 200 m²·g⁻¹)을, 구리 전구체는 질산염 구리[Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, Aldrich Co.]를, 침전제로는 Na₂CO₃(Aldrich Co.)를 사용하였다. pH가 9이고 90°C인 조건에서 침전시켰다. 침전된 슬러리는 증류수로 세척 여과한 후 진공오븐에 넣어 110°C에서 10시간 동안 건조시켰고, 분쇄하여 일정 크기로 분쇄하여 사용하였다. 공기를 흘려주면서 300°C에서 12시간 소성시켰다.

2-2. 촉매 특성 조사

BET 표면적은 액체질소 온도에서 BET 실험장치(Micrometrics Co., Chemsorb 102)로 측정된 질소의 흡착등온선에서 계산하였다 [16]. 염산:질산을 3:1로 혼합한 왕수에 촉매를 넣어 60°C에서 6시간 용해시켜 원자흡광분광기(Perkin Elmer Co., PC5100)로 구리 담지량을 측정하였다. Table 1에 BET 표면적과 구리 담지량을 정리하였다. Cu/SiO₂ 촉매에서 표면적도 넓고, 구리 담지량도 많았다.

X-선 회절기(Rigaku Co., D Max-B)로 촉매의 결정구조와 입자의 크기를 측정하였다. X-선은 CuK α , 주사속도는 3°·min⁻¹, 주사구간은 3-70°였다. 구리 입자의 평균크기는 구형을 가정한 Scherrer식[17]을 이용하여 계산하였다. 400 kV로 가속된 투과전자 현미경(ZEOL Co., JAM 4000FX)으로도 구리 입자 크기를 조사하였다. 초음파 진동기로 촉매를 메탄올에 분산시킨 후, 구리망으로 보강된 빈 탄소막에 촉매를 떠서 시편을 제조하였고, 사진은 배율이 50만인 조건에서 찍었다.

X-선 광전자분광기(Perkin Elmer Co., PHI 5400 ESCA)를 사용하여 촉매의 초기 상태 및 반응후 상태를 조사하였다. X-선은 MgK α , 전류는 20 mA, 가속전압은 15 kV였다. Si_{2p}의 결합에너지 103.4 eV [18]를 기준으로, 측정 결과의 결합에너지를 보정하였다. 반응후 촉매 상태는 알곤 빔으로 50 Å 파면 후 분석한 결과에서 유추하였다.

2-3. 시클로헥산올의 탈수소화반응

탈수소화 반응은 내경이 30 mm인 Pyrex tube 반응기가 설치된 연속흐름식 고정층 반응기로 조사하였다. 촉매는 약 5 g 충전시켰으며, 반응물 유량은 3.75 × 10⁻¹ mol·hr⁻¹로 유지시켰으며, LHSV(liquid weight hourly space velocity)로는 0.8 h⁻¹이다. 시클로헥산올(Aldrich Co., 99% min)은 실린지 펌프(Sage Instruments, 341B)를 이용하여, 180°C로 가열된 유리구가 채워진 증발기에 주입하여 기화시켜서 반응기에 공급하였다. 운반용 기체는 별도로 사용하지 않았으며, 응축을 방지하기 위하여 반응물과 생성물이 지나가는 부분은 180°C로 가열하였다.

반응물을 공급하기 전에 촉매를 먼저 환원 처리하였다. 헬륨에 희석된 수소가스(5 mol%)를 50 ml·min⁻¹로 반응기에 흘리면서, 1시간

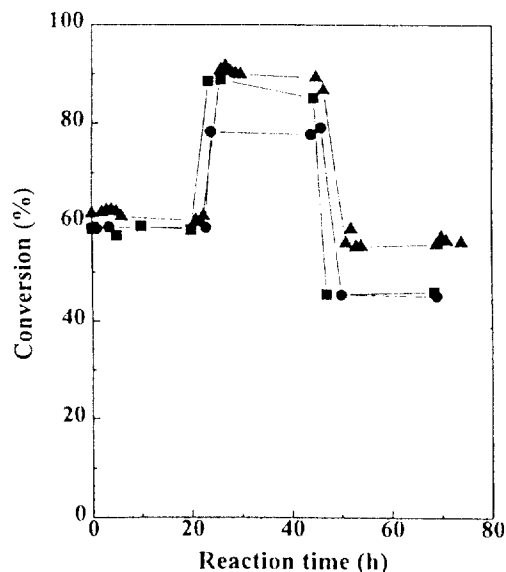


Fig. 1. Conversion of supported copper catalysts in the dehydrogenation of cyclohexanol at 250°C. Reaction temperature is increased to 330°C for intermediate period for rapid deactivation.

● : Cu/MgO; ■ : Cu/ZnO; ▲ : Cu/SiO₂

걸려 250°C로 승온시켰다. 250°C가 된 후, Mn/SiO₂ 트랩과 molecular sieve 3A 트랩을 통과시켜 산소와 물이 제거된 순수한 수소가스를 흘리며 12시간 동안 환원 처리하였다.

촉매반응은 세단계로 나누어 조사하였다. 250°C에서 20시간 반응시킨 후, 활성저하 현상을 관찰하기 위해 반응온도를 330°C로 1시간에 걸쳐 승온시켜 20시간 동안 반응시켰다. 다시 반응온도를 250°C로 내려 20시간 동안 반응을 조사하였다. 반응 생성물은 Carbowax 20M 보세관 칼럼(Hewlett Packard Co., 0.54 mm × 10 m)과 불꽃이온화검출기가 장착된 가스크로마토그래프(Hewlett Packard Co., HP5890 series II)로 분석하였다. 전화율은 반응에 의해 소모된 시클로헥산올의 몰수를 반응기 입구에서의 몰수로 나눈 백분율이고, 시클로헥산올 선택도는 생성된 시클로헥산올의 몰수를 생성된 생성물들의 총 몰수로 나눈 백분율이다.

3. 결 과

시클로헥산올은 구리 촉매에서 탈수소화되어 시클로헥산올로 전환된다. 구리 촉매의 활성은 금속 구리가 소결이 진행되고 탄소가 침적되어 활성저하되는데, 활성저하 정도는 반응온도가 높아질수록 빨라진다. Fig. 1에는 마그네시아, 산화아연, 실리카에 담지된 구리 촉매의 전화율을 보였다. 250°C에서 구리 촉매의 전화율은 담체 종류에 무관하게 거의 같았고, 20시간이 경과하여도 전화율에 차이가 없었다. 그러나 330°C로 반응온도가 높아지면 담체 종류에 따라 전화율이 달라졌다. Cu/MgO 촉매의 활성이 상대적으로 낮았으며, Cu/ZnO 촉매에서는 반응시간에 따른 약간의 전화율 감소도 관찰되었다. 250°C로 반응온도를 다시 낮추면 Cu/SiO₂ 촉매의 전화율은 처음 반응 때와 비슷하였으나, Cu/MgO와 Cu/ZnO 촉매의 전화율은 Cu/SiO₂ 촉매나 초기 반응 때에 비해 뚜렷이 낮아졌다. 즉 250°C에서 처음 반응시킬 때는 담체에 따른 전화율 차이가 없었으나, 반응온도를 330°C로 높였다가 다시 낮추면 담체에 따라 전화율이 다르다. MgO와 ZnO에 담지된 촉매는 330°C에서 활성저하가 일어나, SiO₂에 담지된 촉매에 비해 전화율이 낮아진 것이다. 비교를 위하여 반응온도

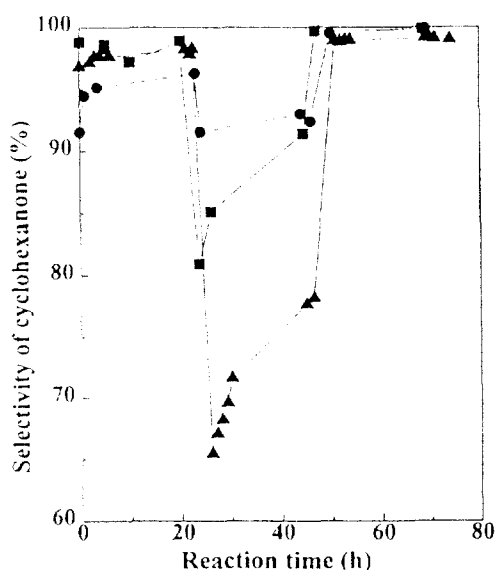


Fig. 2. Selectivity to cyclohexanone of supported copper catalysts in the dehydrogenation of cyclohexanol at 250°C. Reaction temperature is increased to 330°C for intermediate period for rapid deactivation.

● : Cu/MgO; ■ : Cu/ZnO; ▲ : Cu/SiO₂

Table 2. The detected phases of supported copper catalysts from powder XRD

Catalyst	Detected phases		
	After calcination	After reduction	After reaction
Cu/MgO	CuO, MgO	Cu	Cu
Cu/ZnO	CuO, ZnO	Cu, ZnO	Cu, ZnO
Cu/SiO ₂	CuO	Cu	Cu

를 330°C로 증가시키지 않고, 250°C에서 60시간 반응시킨 경우에는 활성저하 폭이 매우 적었다.

담체에 따른 시클로헥산온의 선택도는 Fig. 2에 보인 것처럼 전화율과는 경향이 달랐다. 250°C에서는 Cu/MgO 촉매에서 선택도가 상대적으로 낮았다. 반면 330°C에서는 Cu/SiO₂ 촉매에서 선택도가 낮는데 이것은 산점에서 일어나는 시클로헥센으로의 탈수반응이 크게 일어나기 때문이다. Fig. 2에 보인 바와 같이 Cu/SiO₂ 촉매에서 330°C에서 선택도가 반응시간이 진행됨에 따라 빠르게 증가하는데 이것은 탈수반응의 활성점인 산점이 탄소침착에 의해 차폐되어 줄어들기 때문으로 여겨진다. 어느 촉매에서나 반응시간이 경과할수록 선택도가 높아지는 경향을 보여주었다. 반응온도를 다시 250°C로 낮추면 어느 촉매에서나 선택도는 100% 근처로 매우 높았다.

전화율과 선택도는 구리 금속의 분산도와 입자 크기에 의해 결정되고, 반응 중 소결과 탄소 침적 등의 진행속도가 담체에 따라 다르기 때문에 활성저하 속도가 담체에 따라 다르리라는 점은 전과 정 [10, 11, 14] 및 Sivaraj 등 [9, 19]의 논문에서 유추할 수 있다. 따라서 담체 및 반응온도에 따라 전화율과 선택도가 달라지는 현상을 구리 입자의 크기, 탄소 침적 정도, 부반응의 진행 등과 연관지어 조사하였다.

Table 2에는 소성과 환원 처리 및 반응후 촉매의 X-선 회절패턴에서 확인된 결정상을 정리하였다. 소성후 Cu/MgO 촉매에서는 MgO 상이 약하게 검출되었으나, 환원처리후에는 MgO 상이 검출되지 않았다. 소성후 MgO 상의 회절패턴이 매우 약하고, 250°C에서 MgO

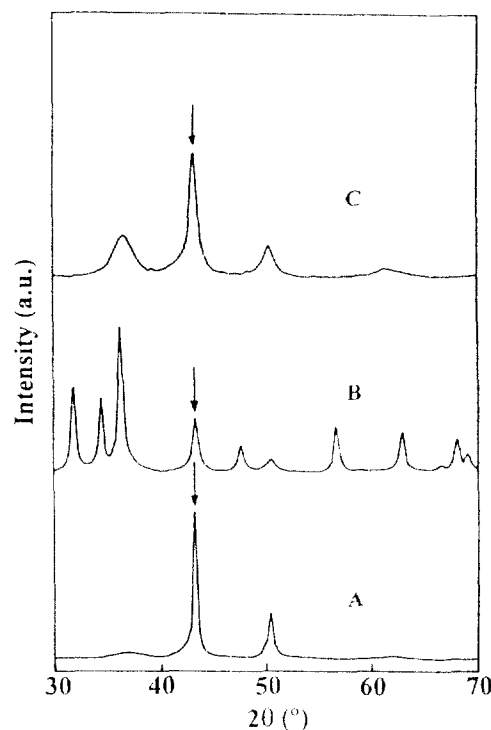


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of deactivated copper supported catalysts. (A) Cu/MgO, (B) Cu/ZnO and (C) Cu/SiO₂.

Arrow line indicates the peak due to Cu(111) plane.

Table 3. Average size of copper particle of supported copper catalyst determined by X-ray line broadening

Catalyst	Particle size(Å)		
	After calcination ¹⁾	After reduction ²⁾	After reaction ³⁾
Cu/MgO	100	110	188
Cu/ZnO	69	78	133
Cu/SiO ₂	75	80	107

¹⁾Determined from (111) plane of CuO. ²⁾Determined from (111) plane of Cu. ³⁾Determined from (111) plane of Cu.

가 금속으로 환원되었다고 보기 어려우므로, MgO는 부정형에 가까운 상태로 제조되었다고 생각된다. 반면 Cu/ZnO 촉매에서는 ZnO 상이 어느 처리 단계에서나 관찰되고, Cu/SiO₂ 촉매에서는 실리카 회절 피크가 관찰되지 않았다. ZnO는 결정구조를 이루고 있으나, SiO₂는 부정형 상태라고 생각된다. X-선 회절패턴으로 MgO는 환원이나 반응 중 결정구조가 조금 달라지는 것을 확인한 반면, SiO₂ 나 ZnO는 환원이나 반응 중 결정구조 변화를 확인할 수 없었다.

반응후 조사한 금속 구리의 X-선 회절 피크에서 선택은 담체에 따라 크게 달랐다. Fig. 3에 반응후 촉매의 X-선 회절 패턴을 보였다. 2θ가 43.2° 인 곳에서 관찰되는 구리 회절 피크의 선폴은 담체에 따라 달라서, Cu/ZnO와 Cu/MgO 촉매에 비해 Cu/SiO₂ 촉매에서 넓었다. 구리나 구리 산화물 입자를 구형으로 가정하여 Scherrer 방정식으로 구한 구리 입자 크기를 Table 3에 정리하였다. Cu/MgO 촉매에서는 소성후 구리 산화물이나 환원후 구리 입자 모두 다른 촉매에 비해 컸다. 반응 중에도 구리 입자가 상당히 컸었다. Cu/ZnO와 Cu/SiO₂ 촉매와의 소성후 구리 산화물이나 환원후 구리 입자 크기는 비슷하지만, Cu/ZnO 촉매에서 반응 중에 구리 입자가 빠르게 컸었다. Cu/SiO₂ 촉매에서는 환원후 상태나 반응후 상태에서 입자 크기의 변

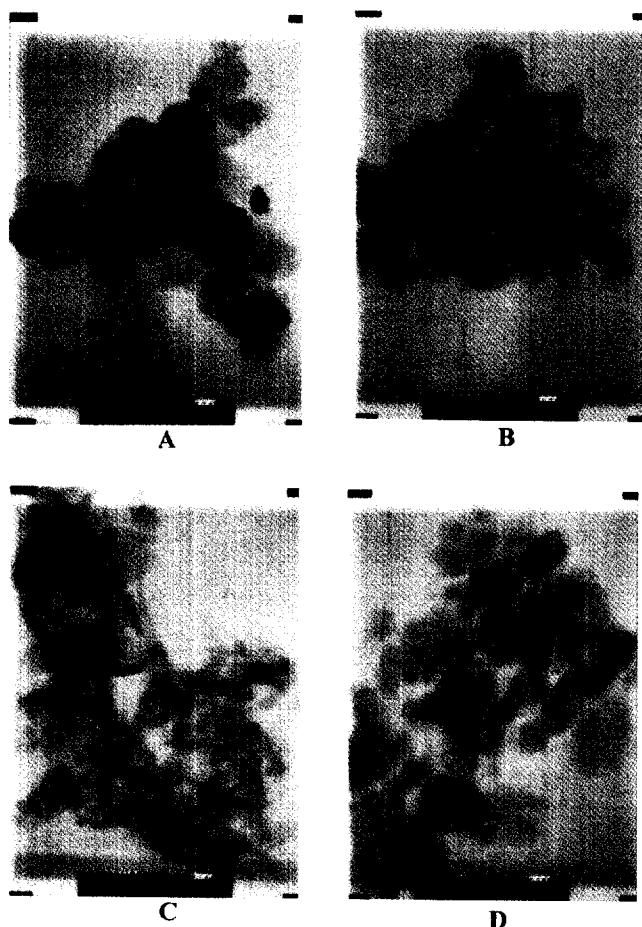


Fig. 4. TEM photos of copper supported catalysts. (A) Cu/ZnO: fresh, (B) Cu/ZnO: after deactivation, (C) Cu/SiO₂: fresh and (D) Cu/SiO₂: after deactivation.

화가 상대적으로 작았다. MgO나 ZnO에 비해 SiO₂에 담지된 구리 촉매에서 구리 담지량은 배 이상 많음에도 불구하고 반응 중 구리 입자의 소결은 그 진행속도가 상대적으로 느림을 보여준다.

반응전후의 입자 크기 변화를 투과전자 현미경으로 조사한 사진을 Fig. 4에 보였다. 담체로 사용한 산화아연이나 실리카의 밀도가 구리와 차이가 적어서 상이 선명하지는 못하지만, 반응 중 입자 크기의 변화를 정성적으로는 볼 수 있다. Cu/SiO₂ 촉매에서는 반응전후 입자 크기에 변화가 거의 나타나지 않는데 비해, Cu/ZnO 촉매에서는 반응후 입자가 상당히 커졌다. Table 3의 X-선 회절 피크의 선 폭으로부터 구한 입자 크기의 변화 경향을 TEM 사진에서도 확인할 수 있었다.

구리 담지 촉매의 반응후 표면 상태를 XPS로 조사하였다. Fig. 5에 보인 스펙트럼에서 구리와 탄소 신호의 크기는 촉매 담체에 따라 다르다. Cu/ZnO와 Cu/SiO₂ 촉매에 비해 Cu/MgO 촉매에서 탄소 신호가 상당히 크다. 그러나 50 Å를 파낸 후에 얻은 스펙트럼에서는 담체에 따라 탄소 신호 크기에 의미있는 차이가 없었다. 반응후 표면에서 탄소 신호가 커진다는 점은 반응 중 탄소가 침적됨을 보여주는 것으로, Cu/MgO 촉매에서 탄소가 상대적으로 많이 침적됨을 보여준다.

XPS 스펙트럼에서 결정된 구리, 산소, 탄소 및 담체금속의 표면 조성으로부터 유추된 탄소 침적량을 Table 4에 정리하였다. 대부분의 물질 표면에서 탄소가 검출되므로, 표면에서 검출된 탄소량이 반응

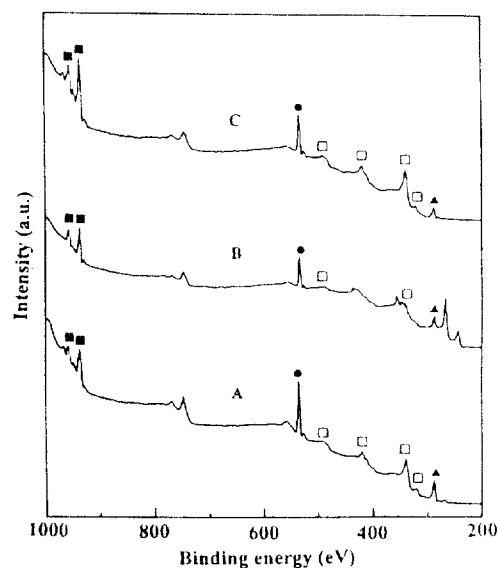


Fig. 5. XPS spectra of deactivated copper supported catalysts. (A) Cu/MgO, (B) Cu/ZnO and (C) Cu/SiO₂.

■ : Cu; □ : Cu(Auger); ▲ : C; ● : O

Table 4. Surface concentrations of carbon on supported copper catalysts from XPS analysis

Catalyst	Deposit amount of carbon ¹⁾ (wt%)	
	After calcination	After reaction
Cu/MgO	13.9	27.6
Cu/ZnO	8.4	19.4
Cu/SiO ₂	7.8	18.5

¹⁾Surface concentration of carbon was calculated from the surface composition of Cu, C, O and support metal.

중 침적된 탄소의 양과 비례한다고 볼 수는 없다. 다만 반응 중 탄소가 침적되었으면 탄소 신호가 더 커졌을 것이므로, 반응전후 탄소 신호의 증감에서 탄소 침적량의 상대적인 비교는 가능하다. 소성후나 반응후 Cu/MgO 촉매에서 탄소의 표면농도가 크고 반응 중 증가폭도 컸다. 이에 비해 Cu/ZnO나 Cu/SiO₂ 촉매에서 탄소의 표면농도 증가 폭이 적어, 반응 중 탄소 침적량이 상대적으로 적음을 보여준다.

4. 고 찰

시클로헥산올의 탈수소화 반응은 금속 구리 표면에서 진행되므로, 금속 구리의 분산 상태를 증진시키고 열적, 기계적 안정성을 증진시키기 위해 담체에 담지시켜 사용한다. 담체의 산점과 염기점에서 진행되는 부반응과, 구리와 담체의 상호작용에 의해 결정되는 구리의 분산 상태와 안정성 등에서 담체의 촉매적 영향이 나타난다. 활성저하의 원인이 되는 금속 구리 입자의 소결과 탄소 침적 정도가 담체에 따라 다르게 진행되므로, 시클로헥산올의 탈수소화 반응에서 활성저하 정도가 담체에 따라 다르게 나타나는 것이다.

Cu/MgO 촉매는 낮은 온도에서보다 높은 온도에서 탈수소화 반응의 선택도가 높았다. 반면 다른 담체로 제조된 촉매에 비해 탄소침적량이 많았다. MgO의 염기점에서 시클로헥산올은 축합반응에[12] 의해 이량체인 2-(1-cyclohexenyl)-cyclohexanone과 2-cyclohexyldicyclohexanone을 생성한다. 축합반응은 엔트로피가 감소되는 반응이어서 온도가 높아지면 억제되므로, Cu/MgO 촉매에서는 높은

온도에서 탈수소화 반응의 선택도가 높아진다. 반면 축합반응에 의해 생성되는 이량체 등 고비점 탄화수소는 침적탄소의 전구체가 되므로, 다른 담체로 제조한 촉매에 비해 탄소침적량이 많다고 생각한다. 이와 함께 Cu/MgO 촉매에서는 소성후 구리 산화물의 입자가 크고, 반응 중 구리 입자가 심하게 커진다. 따라서 Cu/MgO 촉매는 반응 중 노출된 구리 원자가 소결로 인해 반응 표면적이 많이 줄어들고 탄소 침적량이 많아서 활성저하가 빠르다고 본다.

Cu/ZnO 촉매는 Cu/MgO 촉매보다는 상대적으로 느리나, 반응 중 구리 입자의 소결 진행속도가 Cu/SiO₂ 촉매에 비해 상대적으로 빠르다. 반응 중 탄소침적량은 Cu/SiO₂ 촉매와 비슷하나, 구리 입자의 진행속도가 상대적으로 빨라 활성저하가 빠르다고 설명될 수 있다.

Cu/SiO₂ 촉매는 반응 중 구리 입자가 커지는 정도도 심하지 않고, 탄소 침적량도 많지 않다. 그러나 330°C에서는 선택도가 가장 낮았다. 이는 실리카 표면에 있는 미량의 약산점에서 시클로헥산올의 탈수반응이 진행되는데 따른 것으로 설명된다. 반응온도가 낮아지면 산점의 활성이 낮아서 탈수반응이 진행되지 않기 때문에, 탈수소화 반응의 선택도가 높아진다.

MgO는 염기성이고, ZnO는 산성과 염기성을 동시에 갖는 물질로 알려져 있으나 ZnO의 산성은 미약하다[15]. 반면에 SiO₂도 고온에서 처리하면 중성이지만, 표면에 히드록실기가 남아 있는 이 조건하에서는 약한 산성을 보이기 때문에 선택성이 낮다.

Cu/SiO₂ 촉매가 Cu/ZnO와 Cu/MgO 촉매에 비해 활성저하가 느린 이유는, 탄소 침적의 전구체가 생성되는 축합반응이 진행되지 않고 구리 금속의 소결 진행속도가 상대적으로 빠르지 않은데 기인하는 것으로 설명될 수 있었다. 실리카에 담지된 구리 입자의 소결 진행속도가 다른 담체에 담지된 촉매에 비해 느린 것은 구리 입자와 실리카 표면의 상호작용이 커서 소결 진행이 억제된다는 점은 확실하나, 상호작용 기구에 대해서는 확실하지 않다. 구리 실리케이트의 생성이나 실리카 표면의 실라놀기에 의한 강한 결합 등 여러 가능성이 있으나, 금속산화물의 성질로 소결 진행속도를 설명하기에는 추가 자료가 있어야 하리라 생각한다.

탄소침적이 심하지 않은 Cu/ZnO 촉매에서 활성저하 정도가 탄소 침적이 심한 Cu/MgO 촉매와 비슷하였다. 반면 구리 입자의 소결 진행속도는 두 촉매에서 비슷하였다. 시클로헥산올의 탈수소화 반응에서 활성저하의 주원인을 탄소 침적과 구리 입자의 소결 진행속도로 든다면, 탄소 침적 역시 활성저하를 유발하겠지만 구리 입자의 소결 진행속도가 활성저하에 미치는 영향이 상대적으로 크다고 정리할 수 있다.

5. 결 론

산화아연, 마그네시아와 실리카에 담지된 구리 촉매의 시클로헥산올의 탈수소화 반응에서 활성과 선택성은 담체와 반응온도에 따라 다르다. Cu/MgO 촉매에서는 MgO의 염기점에서 진행되는 축합반응에 의한 탄소침적과 구리 입자의 소결 진행에 의해, Cu/ZnO 촉매에서는 구리 입자의 소결 진행에 의해 촉매 활성이 저하된다. Cu/

SiO₂ 촉매에서는 높은 온도(330°C)에서는 탈수반응이 진행되어 선택도가 낮으나, 낮은 온도(250°C)에서는 탄소 침적량도 적고 구리 입자의 소결 진행도 상대적으로 심하지 않아 상대적으로 활성저하가 느렸다.

감 사

이 연구를 지원해 주신 포항공과대학교 촉매기술연구센터(RCCT)의 지원에 사의를 표합니다.

참고문헌

1. Komarov, V. S., Bel'skaya, R. I., Skuruto, O. F. and Toborissakaya, E. A.: U. S. S. R. Patent, 411, 888(1974).
2. Emelyanov, N. P., Bel'skaya, R. I. and Semyachko, R. Ya.: U. S. Patent, 3, 652, 460(1972).
3. Fridman, V. Z., Bedina, L. N. and Petrov, I. Y.: *Kinet. Katal.*, **29**, 621(1988).
4. Wang, I. and Lin, Y.-M.: U. S. Patent, 4, 198, 239(1990).
5. Chen, W.-S., Lee, M.-D. and Lee, J.-F.: *Appl. Catal. A: General*, **83**, 201(1992).
6. Uemich, Y., Sakai, T. and Kanazuka, T.: *Chem. Lett.*, 777(1989).
7. Hino, M. and Arata, K.: *Chem. Lett.*, 1737(1990).
8. Yaws, C. L. and Chiang, P.-Y.: *Hydrocarbon Process*, November, 81(1988).
9. Sivaraj, C., Reddy, B. M. and Rao, P. K.: *Appl. Catal.*, **45**, L11(1988).
10. Jeon, G. S. and Chung, J. S.: *Appl. Catal., A: General*, **115**, 29(1994).
11. Jeon, G. S., Seo, G. and Chung, J. S.: *KJChE*, **13**, 412(1996).
12. Malinowski, S., Basinski, S. and Szezepanska, S.: *Int. Chem. Eng.*, **5**, 426(1965).
13. Sivaraj, C., Srinvas, S. T., Rao, V. N. and Rao, P. K.: *J. Mol. Catal.*, **60**, L23(1990).
14. Jeon, G. S. and Chung, J. S.: *KJChE*, **12**, 132(1995).
15. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. and Hattori, H.: *New Solid Acids and Bases*, Elsevier(1989).
16. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
17. Anderson, J. R.: "Structure of Metallic Catalyst", Academic Press, London(1975).
18. Wagner, C. D., Riggs, W. H., Davis, L. E. and Mullenberg, G. E.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Co., Minnesota(1979).
19. Rachel, A., Sivaraj, C., Reddy, G. K., Vijayakumar, V. V. and Rao, P. K.: *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 857(1993).