

## 페라이트 촉매의 Cr 치환효과와 에틸벤젠의 탈수소반응

임기철\* · 김을산\*\* · 이호인

서울대학교 공업화학과, (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1  
\*과학기술정책연구소, (130-650) 서울 청량우체국 사서함 255호  
\*\*육군사관학교 화학과, (139-600) 서울특별시 노원구 공릉동 사서함 77호  
(1991년 6월 22일 접수)

### The Effects of Cr-Substitution in Ferrite Catalysts and the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene

Ki-Chul Lim\*, Eul-San Kim\*\*, and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University,  
Seoul 151-742, Korea  
\*Science and Technology Policy Institute, P. O. Box 255, Cheongryang,  
Seoul 130-650, Korea  
\*\*Department of Chemistry, Korea Military Academy,  
Seoul 139-600, Korea  
(Received June 22, 1991)

#### 요 약

몇 종류의 산화물을 혼합하여 그 장점들이 촉매의 특성으로 나타나도록 하는 복합산화물 촉매의 한 종류로서 스피넬 구조를 이루는 Mg- 및 Zn-페라이트를 촉매로 선정하여 Cr 치환에 따른 물성을 분석하고, 에틸벤젠의 탈수소 반응에 대하여 연구하였다. 촉매의 특성 분석에는 XRD, BET, TG/DTA, ESCA, TEM, TPD 등의 분석법을 사용하였다. 페라이트 촉매에 대한 Cr 치환 효과를 검토하기 위하여 물성을 종합적으로 분석한 결과, 표면으로의 확산이 용이한 Cr은 촉매의 표면적 증가와 구조의 안정성에 기여하는 구조적인 조촉매로서 작용하였다. 촉매의 반응성 실험에 있어서는 Cr의 치환에 따른 활성변화를 검토하였는데,  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매에서 Cr 치환량이 증가할수록 산소의 유동성이 작아져 완전산화반응이 억제되고 스티렌으로의 선택도가 증가하였다.

**Abstract :** Mg- and Zn-ferrites having spinel structure, a kind of complex oxides showing the advantageous properties of constituent single metal oxides, were selected to find a relationship between their catalytic activities in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and the catalytic properties. For the structural and physical analyses of ferrites, XRD, BET, TG/DTA, ESCA, TEM, and TPD methods were employed. The effects of Cr-substitution were intensively studied by the experimental methods mentioned above. Chromium which showed a preferential tendency to diffuse to the surface acted as a structural promoter by increasing surface area

and stability of catalyst structure. In the dehydrogenation of ethylbenzene, catalytic activity, and the effects of Cr-substitution were investigated. Oxygen mobility was decreased with the amount of Cr-substitution in  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ , which resulted in the increase of selectivity to styrene and the suppression of total oxidation.

## 1. 서 론

금속산화물 촉매의 활성과 관련되는 가장 중요한 특성은 고체의 산-염기성으로서 이것은 Tanabe[1]에 의하여 오랫동안 연구되었다. 그러나 여러가지 다양한 반응물에 대한 금속산화물 촉매의 반응특성을 고체의 산-염기성으로만 설명하기에는 난점이 많으므로 보다 기초적인 연구, 즉 금속산화물의 표면특성에 관한 연구가 계속해서 여러 연구진에 의하여 수행되어 왔다[2].

한편, 어떤 반응에 효과가 있는 금속산화물 촉매를 두 종류 또는 그 이상 혼합하여 상호 촉진작용을 기대할 목적에서 혼합 금속산화물 촉매가 많이 사용되고 있다. 혼합 금속산화물은 서로 다른 종류의 산화물이 첨가됨에 따라 구조가 변화되므로 촉매작용이 향상된다고 할 수 있으나, 이를 일률적인 현상과 이론으로 설명할 수는 없으며, 촉매표면의 산-염기 특성, 표면 금속과 기상 산소분자와의 관계, 금속이온과 격자산소와의 관계 등을 종합하여 고찰하여야 한다[3].

또한 상업촉매의 대부분은 다성분계 혼합산화물 촉매로 알려져 있으며, 이중 일반식이  $ABO_3$ 인 페롭스카이트 구조의 산화물 촉매 중 일부는 CO 산화반응과 NO 환원반응[4, 5]에 효과가 있고, 일반식이  $AB_2O_4$ 인 스피넬 구조의 산화물 중 B가  $Fe^{3+}$  이온인 페라이트는 탈수소반응에 좋은 활성을 보이며, 금속 양이온들은  $T_h$  위치나  $O_h$  위치에 자리하므로 B 하나를  $Fe^{3+}$ 로 고정하고 A와 나머지 B 하나를 다른 적절한 금속이온으로 치환시키면 탈수소반응의 촉매로 사용할 수 있다[6]. 페라이트 촉매는 탄화수소의 산화탈수소 반응에 매우 효과적으로 사용할 수 있는 촉매이며, 특히 butene으로부터 butadiene, ethylbenzene 으로부터 styrene 으로의 탈수소반응에 좋은 활성을 보인다. Styrene 은 polystyrene, ABS (Acrylo-nitrile-Butadiene-Styrene terpolymer) 등의 플라스틱의 제조에 사용되며, styrene-butadiene 형태의 합성고무의 원료 등으로도 사용되는 공업적으로 중요한 단위체이므로 에틸벤젠의 탈수소반응에 의한 스티렌의 생성반응은 다양한 촉매상에서 여러 연구자들에 의하여

연구되어 왔다[7~10].

$Fe^{3+}$ 를 기본으로 한 금속산화물 촉매를 사용한 에틸벤젠의 탈수소반응에 있어서, 반응이 진행됨에 따라  $Fe^{3+}$ 는 낮은 산화수를 갖는 산화물로의 환원[11]이 일어나며, 탄소질 침적의 결과 촉매의 비활성화를 가져온다. 지금까지 다성분계 금속산화물인 페라이트계 촉매상에서 흡착 산소들이 반응에 관여하는 여러 산화탈수소 반응에 대하여 Gibson[12], Rennard[13] 등이 많은 연구를 하였으며, Massoth 등[14]은 butene 에서 butadiene 으로의 반응에 대하여 그 반응기구를 규명한 바 있다. 그러나 페라이트 상에서 에틸벤젠의 탈수소반응에 대한 정확한 메카니즘은 아직 밝혀진 바 없다.

본 연구에서는 이와 같은 촉매의 활성저하를 방지하기 위해 Cr이나 K 등의 적합한 조촉매를 선정하여 그 조성 변화에 따른 활성을 검토함으로써 현재 공정에 사용하고 있는 촉매의 특성을 검토하였다. Cr 치환에 따른 페라이트 촉매의 물리적 특성 및 구조의 확인을 위하여 BET 법을 이용한 표면적 측정, X-선 회절 분석, 전자현미경 사진 등의 자료를 통해 에틸벤젠의 탈수소반응에 있어서의 활성과 선택도에 미치는 영향을 간접적으로 검증하였고, TG/DTA 등의 열분석법을 이용하여 페라이트의 상변화 과정도 추정하였다. 또한, pyridine TPD 실험을 통해 산-염기 특성과 반응성과의 관계도 검토하였으며, Cr 치환이 에틸벤젠의 탈수소반응에 미치는 영향도 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 촉매의 제조

스피넬 페라이트의 제조법에는 여러 가지가 있으나 고상혼합법은 에틸벤젠의 탈수소반응에 쓰이는 페라이트 촉매의 제조방법으로 많이 사용되고 있다[15]. 혼합 금속산화물 촉매인  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ 와  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ ( $x=0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ )를 각 해당 성분의 질산염으로부터 원하는 조성비에 따라 일정량을 잘 혼합하여 건조로에서  $200^\circ C$ 로 24 시간 동안 건조시킨 다음 막자사발에서 갈아 다시  $650^\circ C$ 의 공기 분위기에서

12 시간 소성시킨 후, 200 mesh 정도로 곱게 갈아 실험에 사용하였다. 이와 같이 제조된 촉매는 XRD 회절도를 조사한 결과 스피넬 구조를 가짐을 알 수 있었다.

## 2. 2. 촉매의 물성 및 특성 분석

촉매의 기본 연구는 촉매의 물성과 특성 그리고 조성과 반응성과의 관계를 규명하는 것이므로, 스피넬 구조를 이루는 페라이트 촉매의 Cr 치환효과를 유기적으로 고찰하기 위해 다음과 같은 분석을 행하였다. 소성 온도와 조성 변화에 따른 페라이트의 스피넬 구조 형성 여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석(Rigaku, D/MAX-IIA)을 행하였다. 촉매로 사용한 페라이트의 열적 특성 분석에는 시차열중량분석기(Rigaku, PTC-10A)를 사용하였다. 제조된 촉매의 표면적과 기공 분포를 BET 법을 이용한 표면적 측정장치(Quantachrome, Quantasorb QS-11)로 측정하여 페라이트 촉매에 대한 Cr 치환량 변화에 따른 표면적의 변화와 함께 기공분포를 조사함으로써 반응성과의 관계를 검토하였다. 표면분석기기인 ESCA(Perkin-Elmer, PHI 558)를 이용하면 고체촉매를 구성하고 있는 원소 및 표면에서 그들이 갖고 있는 전자의 결합상태를 알 수 있으므로[16]  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  와  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매에서 Cr의 치환정도인 x 값 변화에 따라 Fe와 O의 전자에 미치는 영향을 검토해 보았다. Cr로 치환된 페라이트 촉매의 산점특성을 조사하기 위하여 pyridine을 흡착 염기로 사용하여 TPD 실험도 행하였다.

## 2. 3. 페라이트 촉매상에서 에틸벤젠의 탈수소반응

스피넬 구조를 갖는 페라이트 촉매상에서 에틸벤젠을 탈수소시켜 스티렌을 제조하기 위해 상압하에서 연속 흐름식 반응기를 이용하였다. 촉매인 페라이트는 분말 상태로 100 mg 씩 충전하였으며, 촉매 표면에 흡착되어 있는 불순물을 제거하기 위해 반응에 앞서 1 시간 동안 운반 기체인 질소를 40 ml/min의 속도로 흘렸다. 에틸벤젠과 수증기의 분압은 온도에 따른 증기압으로 결정하였으며, 에틸벤젠(EB)의 탈수소반응에서 생성물은 주로 벤젠(BZ), 톨루엔(TOL), 스티렌(ST)이었고, 극소량의  $C_1$ ,  $C_2$ 가 함유되어 있었다. 반응 초기에는 산소가 관여하는 산화 탈수소반응이 진행되었으므로 완전연소 생성물로서  $CO$ ,  $CO_2$

가 존재하였다. 반응 생성물은 시료 채취구에서 일 정량을 가열된 주사기로 채취하여 GC(Yanaco, G80)로 분석하였으며, 방향족 화합물은 FID 검출기로,  $CO$ 와  $CO_2$  등은 TCD 검출기로 각각 검출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. Cr 치환에 따른 촉매의 특성 변화

스피넬 페라이트의  $Fe^{3+}$  이온의 일부를  $Cr^{3+}$ 로 치환시켜 가면서 Cr 양변화에 따른 촉매의 특성 변화를 XRD, TG/DTA, BET 법, ESCA, TEM, TPD 등의 기법을 사용하여 얻은 결과를 다음과 같이 검토해 보았다.

#### X-선 회절 분석

650 °C에서 소성시킨  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ 와  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매에 대하여 Cr의 치환량 변화가 스피넬 구조 형성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Fig. 1과 Fig. 2에 X-선 회절도를 나타내었다.

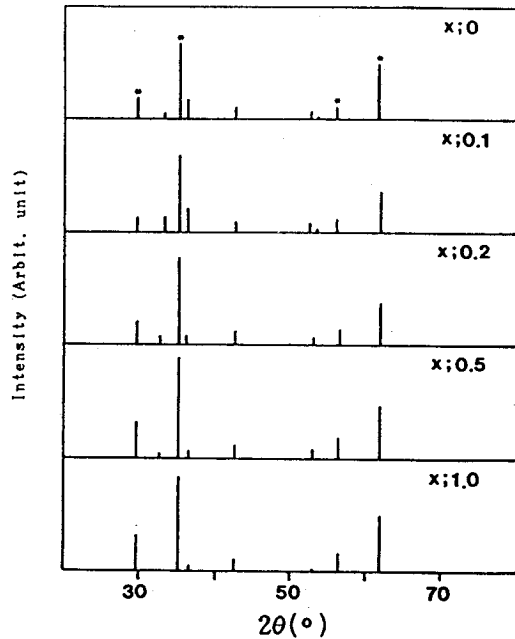


Fig. 1. XRD patterns of  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  catalysts with various x values. "\*" means the main characteristic peaks of spinel structure.

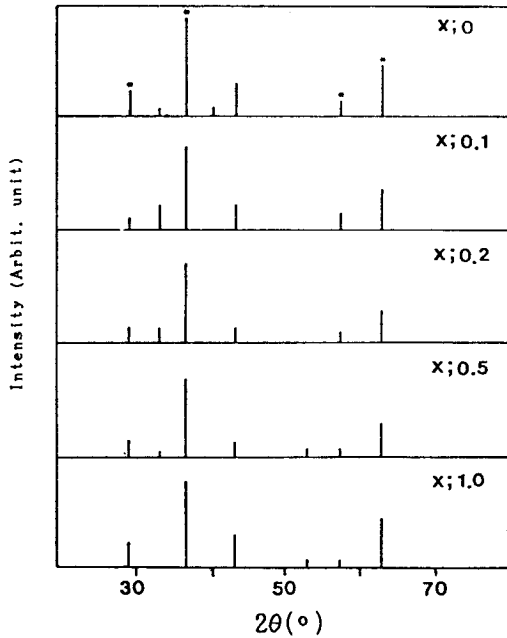


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  catalysts with various  $x$  values. "\*" means the main characteristic peaks of spinel structure.

스피넬 구조의 대표적 특성피크는  $2\theta$ 가 35.5, 63.0, 29.5 및 57.0 도 등 (Fig. 1 과 Fig. 2 에서 \* 로 표시된 피크들)에서 나타나는데 Fig. 1 의  $\text{MgCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  에서  $x$  값이 0.1 에서 1.0 까지 증가함에 따라 스피넬 구조가 더 잘 형성되고 있으며, 특히  $x$  가 0.1 과 0.2 인 경우엔  $2\theta$ 가 33 도인 부근에서 유리된 산화물인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  또는 낮은 산화수를 갖는 철 산화물인  $\text{FeO}$  로 환원이 일어남으로부터 스피넬 형성이 불완전함을 짐작할 수 있다. 이는 역스피넬 구조를 이루는  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  에서  $\text{Fe}^{3+}$  는  $T_h$  위치와  $O_h$  위치에 각각 1/2 씩 분포되는데, 여기에 소량의  $\text{Cr}^{3+}$  가  $\text{Fe}^{3+}$  대신 치환될 경우 배향에 있어 구조의 결함이나 불안정이 야기되나, 점차  $\text{Cr}^{3+}$  의 양이 증가되면  $\text{MgCrFeO}_4$  의 불규칙(random) 스피넬 구조를 이루어 다시 안정성을 되찾을 것으로 해석된다.

이에 비해 Fig. 2 의  $\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  촉매의 경우,  $x$  의 값이 0.1 에서 1.0 까지 증가함에 따라  $2\theta$ 가 33 도인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와  $\text{FeO}$  의 특성 피크가 감소하는 것으로 보아 스피넬 구조 형성이 잘 이루어지는 것은  $\text{MgCr}_x$

$\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  경우와 동일한 양상을 나타내고 있으나,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  는 정스피넬 구조를 이루므로  $\text{Fe}^{3+}$  는  $O_h$  위치에만 존재하며, 여기에  $\text{Cr}^{3+}$  가 치환되어도 이는  $T_h$  위치에 영향을 주지 않고 정스피넬 구조인  $\text{ZnCrFeO}_4$  를 형성하므로  $\text{MgCrFeO}_4$  보다 안정성이 큼을 알 수 있다.

또한 촉매의 안정성에 기여하는 Cr 의 영향을 검토하기 위하여 10 시간동안 에틸벤젠의 탈수소 반응에 사용한 촉매의 X-선 회절도를 측정한 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. Cr 로 치환하지 않은 촉매인 (a) 의  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  와 (c) 의  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  의 경우 33 도 부근에서 나타난  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와  $\text{FeO}$  특성 피크로 보아 반응에 사용되는 동안 산소를 소모하면서  $\text{Fe}^{3+}$  가  $\text{Fe}^{2+}$  로 환원되어 낮은 산화수를 갖는  $\text{FeO}$  로 되거나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  로 되면서 스피넬의 일부 구조가 변화됨을 알 수 있다. 그러나 Cr 로 치환된 (b) 의  $\text{MgCrFeO}_4$  와 (d) 의  $\text{ZnCrFeO}_4$  의 경우엔 33 도 부근의  $\text{FeO}$  특성 피크가 거의 발견되지 않고 있으므로, Cr 은 스피넬 구조를 안정[17] 시키며 산소의 유동성을 감소시키므로 촉매가 반응 중에 낮은 산화수로 환원되는 것을 방지하는 역할을

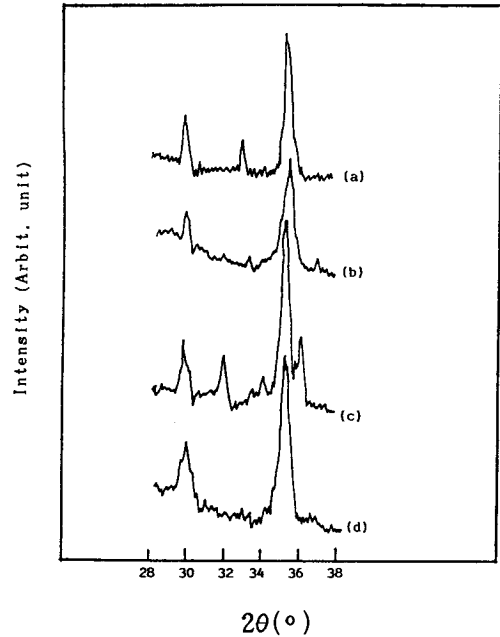


Fig. 3. XRD patterns of ferrite catalysts used in EB dehydrogenation for 10 hrs, (a)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{MgCrFeO}_4$ , (c)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , and (d)  $\text{ZnCrFeO}_4$ .

하는 것으로 생각할 수 있다.

시차열중량분석

시차열중량분석법을 이용하여, 소성하기 전  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매의 Cr 치환량인 x 값 변화에 따른 열적 특성을 검토하기 위해 DTA 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.  $MgFe_2O_4$ 의 경우 80 °C 부근에서 촉매의 표면에 물리흡착되어 있던 흡착수가 탈착되고, 220 °C 전후에서는 수화물을 이루고 있던 결정수가 탈리되며, Cr이 치환된  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ 의 경우 질소 산화물이 가장 많이 발생하는 단계의 최저 온도는 Cr의 치환량이 증가할수록 390~280 °C의 범위에 걸쳐 감소하는 것으로 관찰되었다. 그러나 TG 곡선을 검토한 결과 x 값이 증가함에 따라 질소산화물의 발생이 완전히 끝나는 온도는 420 °C에서 630 °C까지 증가함을 알 수 있는데, 이는 질소 산화물이 넓은 온도 범위에 걸쳐 서서히 발생하면서 결정 구조를 형성하는 것으로 생각되며, 이는 앞의 X-선 회절 분석 결과와 잘 일치하고 있다.

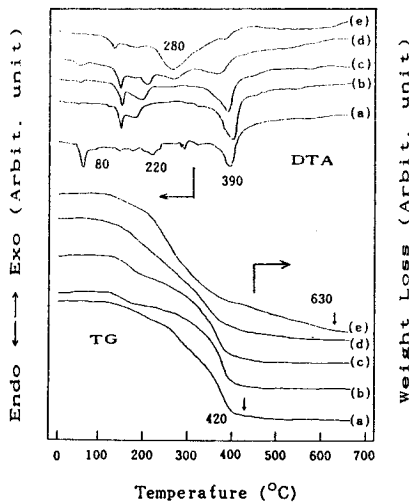


Fig. 4. DTA and TG curves in  $N_2$  environment for  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  catalysts with various x values, (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, (d) x=0.5, and (e) x=1.0.

Table 1. Properties of  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  Catalysts with Various x Values

Catalyst	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Surface composition ratio(Cr/Fe)	Binding energy(eV)		
			Fe		O <sub>1s</sub>
			2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	
$MgFe_2O_4$	3.56	—	723.2	709.6	530.6
$MgCr_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	8.51	0.35	723.2	709.5	530.6
$MgCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$	11.85	0.34	723.3	709.7	530.9
$MgCr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$	18.69	0.69	723.7	709.9	529.7
$MgCrFeO_4$	26.03	1.98	724.5	709.5	530.2

Table 2. Properties of  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$  Catalysts with Various x Values

Catalyst	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Surface composition ratio(Cr/Fe)	Binding energy(eV)		
			Fe		O <sub>1s</sub>
			2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	
$ZnFe_2O_4$	2.59	—	723.3	710.0	529.3
$ZnCr_{0.1}Fe_{1.9}O_4$	2.79	0.17	725.2	711.5	529.3
$ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$	4.70	0.36	726.0	711.6	528.6
$ZnCr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$	8.44	1.08	726.3	711.5	528.9
$ZnCrFeO_4$	10.78	1.55	726.7	711.3	529.2

BET 법에 의한 표면적 및 기공 분포 측정

페라이트 촉매의 Cr 치환량 변화에 따른 표면적과의 상관 관계를 Table 1과 2에 나타내었다.  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ 와  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매의 경우 Cr의 변화량인 x 값이 0에서 1.0까지 증가됨에 따라 표면적이 증가하고 있으며, 실제 공정에 사용되는 상업 촉매의 경우에도 조촉매로 첨가되는 Cr이 촉매 표면적을 증가시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. Kotel'nikov 등[18]은  $Cr^{3+}$ 가 이온의 크기가 상대적으로 작아서 유동성이 크다고 보고한 바 있다. 이러한 현상은 Cr로 치환된 페라이트의 기공 분포 곡선을 나타낸 Fig. 5를 검토해보면 그 이유가 명백해진다. Fig. 5의  $ZnFe_2O_4$ 와  $ZnCrFeO_4$ 의 경우에 Cr이 치환되면 전체 기공 부피가 10배 이상 증가함을 알 수 있으며,  $ZnFe_2O_4$ 의 200 Å 이상의 large pore가 Cr이 함유되면 120 Å 전후의 기공으로 이동할 뿐만 아니라 meso-pore들의 대부분이 기공 크기가 더 작은 쪽으로 이동함으로써 촉매의

표면적을 증가시킴을 알 수 있으며 Mg 페라이트에 대해서도 동일한 효과가 관찰되었다.

결국 Cr 은 micro-pore 의 발달을 촉진시키므로 표면적은 넓어지나 기공 크기가 감소하여 분자의 크기가 8 Å 정도인 EB 의 확산이 어려워진다. 그러나 전체적으로 보아 이와 같은 확산 저항보다는 표면적 증가효과가 더 크기 때문에 반응 속도가 더 증가하며, 이는 EB 의 탈수소 반응에서 Cr 이 치환된 촉매의 반응성이 우세한 결과와 잘 일치하고 있다.

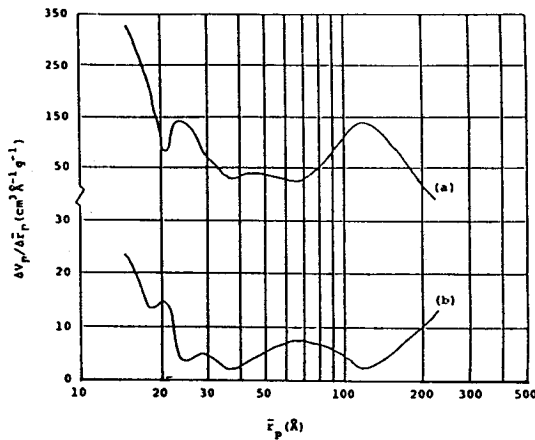


Fig. 5. Effects of Cr-substitution on the pore size distribution of Zn-ferrite catalysts, (a) ZnCrFeO<sub>4</sub> and (b) ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

ESCA 에 의한 표면 분석

MgCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 와 ZnCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 대해 Cr 치환량 변화가 표면 조성과 Fe<sup>3+</sup> 나 O<sup>2-</sup> 에 미치는 전자적 영향을 앞의 Table 1 과 2 에 나타내었다. Table 1 의 MgCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 의 경우, Cr 치환량이 증가함에 따라 Cr/Fe 의 표면 조성비가 촉매 제조시의 조성비에 비해 2~3 배 정도 증가하는 것으로 보아, Cr 은 표면으로 확산되는 과정이 열역학적으로 유리하다고 생각되며 이러한 확산 과정에 의해 표면적 증가의 역할을 한 것으로 판단된다. 그러나 Fe 가 갖는 2p<sub>1/2</sub> 과 2p<sub>3/2</sub> 전자 및 O 가 갖는 1s 전자의 결합 에너지에 있어서, 2p<sub>1/2</sub> 전자의 경우 Cr 치환량 증가에 따라 0.1 에서 1.3 eV 만큼 증가하고 있으나 그 정도는 대체로 미미한데 그 이유는 대체로 역스피넬 구조를 이루고

있는 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 에 Cr 이 치환될 때 T<sub>h</sub> 와 O<sub>h</sub> 위치의 두 자리를 차지할 수 있으므로 Fe 에 미치는 전자적 영향이 크지 않은 것으로 여겨진다.

이에 비해 Table 2 의 ZnCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 촉매의 경우, Cr 치환량 증가에 따라 Cr/Fe 의 표면 조성비가 증가하는 양상은 Mg 페라이트의 경우와 대체로 유사하나, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 와 ZnCrFeO<sub>4</sub> 는 모두 정스피넬 구조에 해당되어 Cr 이 치환될 때 Fe 대신 O<sub>h</sub> 위치에만 채워지므로 Fe 에 미치는 전자적인 영향이 상대적으로 커지게 되고 Fe 전자의 밀도가 감소하여 결합 에너지가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 Cr 치환량 증가에 따라서는 큰 차이가 없는 것으로 보아 소량만 첨가해도 그 효과가 있음을 알 수 있으며, 이는 반응성 실험 결과에서도 잘 나타나고 있다.

한편, 촉매의 비활성화 과정에서 생성되는 탄소질 침적에 미치는 Cr 의 영향을 간접적으로 검증하기 위해서 반응에 사용된 네 종류의 기본 촉매에 대한 O<sub>1s</sub> 전자의 ESCA 스펙트럼을 Fig. 6 에 나타내었다. 그림에서 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 의 526.2 eV 와 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 의 527.5 eV 의 shoulder 는 촉매에 침적된 탄소질과 산소와의 결합인 카르보닐기의 형성[19]에 기인하거나 탄소와 산소가 탄산이온인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 를 형성[20]하기 때문인 것으로 판되며, Cr 이 함유된 촉매의 경우에는 스

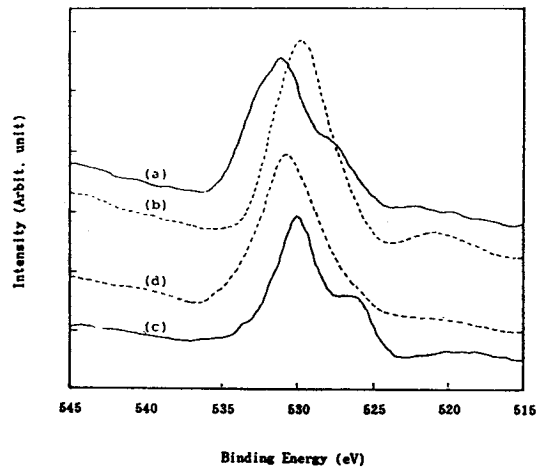


Fig. 6. ESCA spectra in the region of the O<sub>1s</sub> peak of ferrite catalysts used in EB dehydrogenation, (a) ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnCrFeO<sub>4</sub>, (c) MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and (d) MgCrFeO<sub>4</sub>.

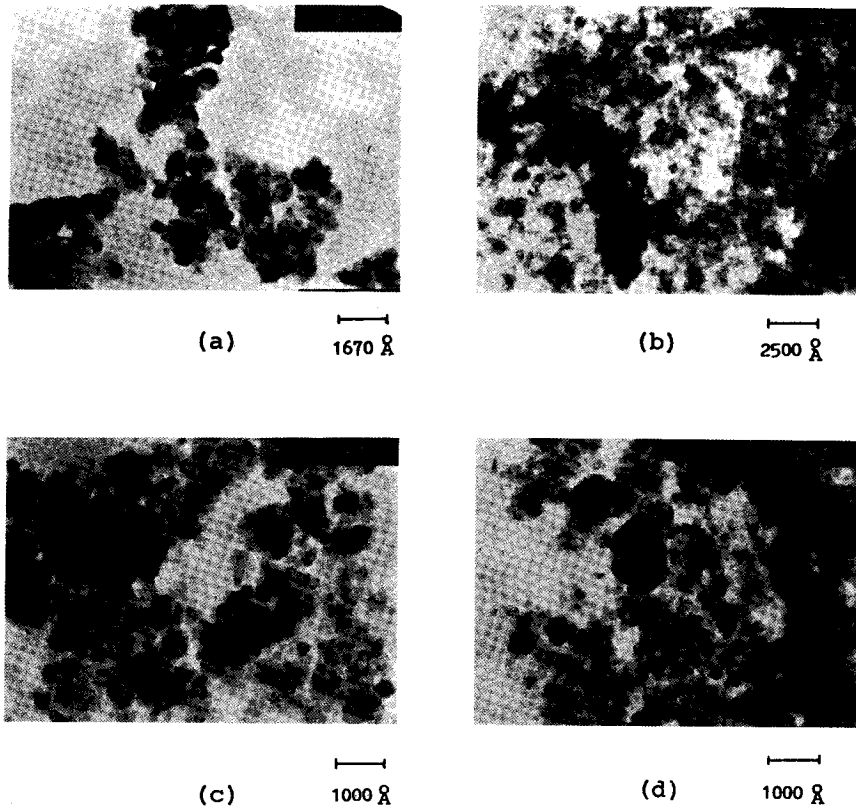


Fig. 7. Transmission electron microphotographs of ferrite catalysts, (a) fresh  $MgFe_2O_4$ , (b) used  $MgFe_2O_4$ , (c) fresh  $MgCrFeO_4$ , and (d) used  $MgCrFeO_4$ .

펙트럼에 shoulder 가 나타나지 않는 것으로 보아 Cr 이 탄소질 침적 방지의 역할도 하고 있음을 시사해 준다.

투과 전자 현미경 사진

촉매 반응 전후에 미치는 Cr 의 영향을 검토하기 위하여 반응에 사용하기 전의 촉매와 사용된 촉매를 각각 투과 전자 현미경(JEOL, TEM-120C)으로 분석한 결과를 Fig. 7 에 나타내었다. Cr 이 함유되지 않은  $MgFe_2O_4$  촉매는 Cr 이 함유된 촉매에 비해 입자 크기가 크므로 분산이 잘 안되어 있으며, 반응 후 소결이 많이 일어나 형상 파악이 어렵고 본래의 구형 입자가 거의 나타나지 않고 있으나, Cr 이 함유된  $MgCrFeO_4$  촉매의 경우는 반응 전후에 입자의 형상에 관찰될만한 변화가 없는 것으로 보아 Cr 이 소결 방

지를 하는 안정제로서의 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 이는 CO 전환 반응 촉매인  $Fe_3O_4$  에 있어서 Cr 이 소결 방지를 하는 구조적 조촉매로 작용한다고 보고한 Topsøe 등[21]의 연구 결과와도 잘 일치하고 있다.

Pyridine TPD에 의한 산-염기 특성

Fig. 8 은 Cr 의 치환량을 변화시킨  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매의 산 특성을 검토하기 위해 pyridine TPD 실험을 행한 결과이다. 운반기체로는  $N_2$  를 60 ml/min 의 유속으로 사용하였으며 촉매량은 60 mg 이었고, 20 K/min 의 승온속도로 650 °C 까지 선형적으로 승온하였다. 그림에서 보는 바와 같이 x 값이 0.1 과 0.2 일 경우에는 Cr 을 치환시키지 않은 촉매인  $MgFe_2O_4$  보다 강산점이 더 발달해 있으나, 치환량이 증가하여 x

값이 0.5 와 1.0 이 되면  $MgFe_2O_4$  보다 산점의 세기가 약해짐을 알 수 있다.

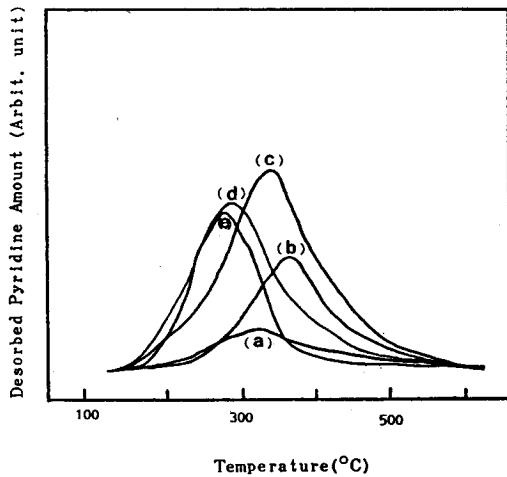


Fig. 8. TPD profiles of pyridine adsorbed on  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  catalysts with various  $x$  values, (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , (d)  $x=0.5$ , and (e)  $x=1.0$ . (heating rate=20 K/min, flow rate=60 ml/min, sample weight=60 mg)

이를 구조적인 측면에서 검토해 보면  $MgFe_2O_4$  는 역스피넬 구조이므로  $Mg^{2+}$  이온은  $O_h$  위치에 들어가고,  $Fe^{3+}$  이온은  $O_h$  위치에 1/2,  $T_h$  위치에 나머지 1/2 이 채워져 들어간다. 그러나 Cr로 치환되어진  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  는 불규칙스피넬 구조를 이루므로 첨가된 Cr은  $T_h$  와  $O_h$  위치에 모두 들어갈 수 있다. 본 연구의 결과 Cr은 주로 표면에 존재하므로 열기성을 나타내는  $Mg^{2+}$  의 일부를 중화시키므로  $MgFe_2O_4$  에 비해 상대적으로 산성이 강할 것으로 생각된다. 따라서  $x$  값이 0.1 이나 0.2 로서 소량의 Cr이 존재할 경우에는  $Mg^{2+}$  를 중화시키므로 산점의 세기가 증가하였지만,  $x$  값이 0.5 와 1.0 으로 증가되면 표면으로의 확산 능력이 큰 Cr이 활성점으로 작용하는  $Fe^{3+}$  이온을 덮거나 가림으로써 산점의 세기가 약해져서, Cr로 치환되지 않은  $MgFe_2O_4$  보다도 더 약하게 된다. 그 결과 곡선의 극대점 온도는 낮은 쪽으로 이동되나 산점의 농도는 더 많아지게 되고, 반응성 실험 결과와 비교할 때 그 세기가 최적인 산점이 형성되는 것으로

생각된다.

### 3. 2. 에틸벤젠의 탈수소반응에 미치는 Cr의 치환 효과

앞서 Cr이 치환된 페라이트 촉매의 특성을 관찰한 바 있듯이 Cr은 표면적 증가와 함께 산소의 유동성을 낮춤으로써 스피넬의 결정 구조를 안정시키며, 완전 산화반응보다는 부분산화나 탈수소반응이 우세해지게 하는 역할을 한다.

Fig. 9는 Cr 치환량을 0에서 1.0까지 변화시킨  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매에 대해  $x$  값 증가가 EB 전환율과 각 생성물의 선택도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 먼저  $x$ 가 0.1과 0.2일 때 EB의 전환율이 증가하는데 그 이유는 산점 측정을 위한 pyridine TPD 결과인 Fig. 8로부터 산점세기와 관련이 있기 때문이다. 이는  $TiO_2-ZrO_2$  촉매상에서 EB의 탈수소 반응을 연구한 Wang 등[22, 23]을 비롯하여 Hirashima 등[24]이 혼합된 금속의 상대적인 비인  $Ti/(Ti+Zr)$  값에 따라

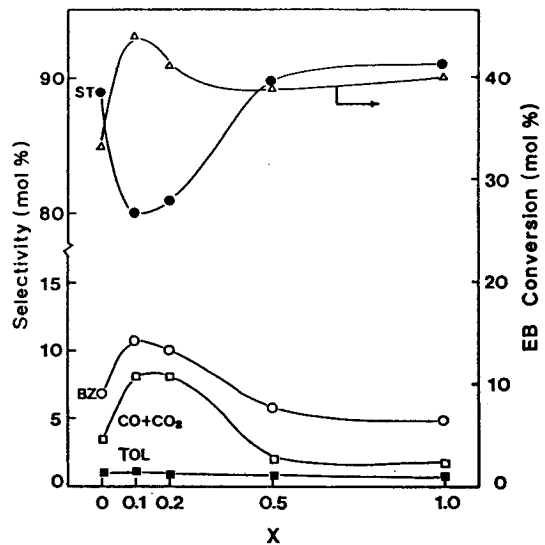


Fig. 9. Effect of Cr-substitution on ethylbenzene(EB) conversion and selectivities of products over  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  catalysts. (Reaction temperature=400 °C,  $P_{EB}=0.028$  atm,  $W/F=150$  g-cat. hr/mol) (ST:styrene, BZ:benzene, TOL:toluene)



산-염기의 세기가 달라지고 최적점이 존재한다는 보고를 고려할 때 타당한 것으로 생각된다.

연구 결과  $MgCr_{0.1}Fe_{1.9}O_4$  와  $MgCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$  에는 강한 산점이 형성되어 있으므로 EB 가 강하게 흡착되지만, 강한 산점에서 BZ 가 많이 생성되며 일부는 촉매 표면에 그대로 남아 탄소질 침적의 전구물질로 작용하여 비활성화의 원인이 되기도 한다. 따라서 x 값이 0.1 과 0.2 일 경우에는 BZ 의 선택도가 10 mol% 정도로 커지고 ST 선택도는 80 mol% 정도까지 감소된다. 또한 x 가 0.1, 0.2 인 경우는 0.5 와 1.0 에 비해 산소 유효성이 크므로 표면 근접층의 격자 산소에 의해 떨어져 나가면서 완전 산화되어 CO 와 CO<sub>2</sub> 의 생성량도 많아진다. 그러나 x 값이 0.5 와 1.0 으로 증가하면, 이미 산 특성에서 검토하였듯이 표면 확산 능력이 큰 Cr 이 활성점인 Fe 를 덮거나 가림으로써 산점의 세기가 약해져 탈수소 반응에 적합한 세기와 농도를 지니는 것으로 생각되는데, 그 결과 EB 전환율은 낮아지나 ST 선택도는 90 mol% 까지 증가하고 BZ 의 선택도는 감소한다. Hattori 등[25]에 따르면 화학 증착법으로 제조한 촉매에 있어서 중간 세기의

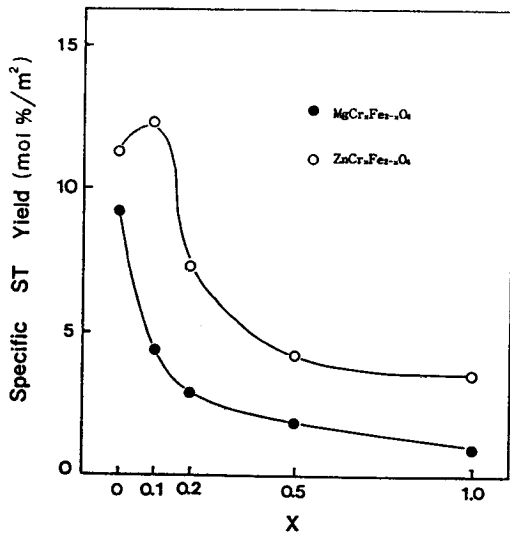


Fig. 10. Effect of Cr-substitution on specific ST yield over  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  and  $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$  catalysts.

(Reaction temperature = 400 °C,  $P_{EB}$  = 0.028 atm, W/F = 150 g-cat · hr/mol)

산점과 강한 염기점이 ST 의 선택도 향상에 필요한 것으로 보고한 바를 고려할 때 본 연구의 결과가 타당함을 알 수 있다. 그리고 x 값이 0.5 와 1.0 으로 증가할수록 격자 산소의 유효성이 작아지므로 CO 와 CO<sub>2</sub> 로의 완전 산화 반응도 저하되며, 염기점에서 주로 활성화되는 TOL 은 x 값과는 거의 무관하게 낮은 선택도를 보임을 알 수 있다.

Fig. 10 에는 Cr 첨가 촉매의 활성 검토를 위해 촉매의 단위 표면적당 ST 의 수율을 나타내었다. 그림으로부터 단위 면적당 존재하는 활성점의 절대수는 Cr 로 치환되지 않은 경우가 더 많음을 알 수 있으며, 활성점은 Fe<sup>3+</sup> 이온이고 Cr<sup>3+</sup> 이온은 단지 표면적 증가와 촉매의 안정성 유지의 역할을 함을 알 수 있다. 결국 상업 촉매의 경우에는 단위 질량 당 생성되는 수율이 중요하므로 Cr 의 치환은 필수적이라 할 수 있다.

#### 4. 결 론

페라이트 촉매에 대한 Cr 의 치환 효과에 따른 특성변화와 페라이트 촉매상에서의 에틸벤젠 탈수소반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 페라이트 촉매의 Fe 의 일부를 Cr 로 치환하면 그 양의 대부분이 표면으로 확산되면서 촉매의 미세 기공을 발달시켜 표면적을 증가시켰다.
2. Cr 은 전자적인 효과를 나타내는 역할보다는 촉매의 구조를 안정시키는 구조적인 조촉매로서의 역할을 하였다.
3. Cr 을 소량 첨가하면 산점의 세기가 커지나, 과량 첨가하면 오히려 작아진다.
4. 초기에는 촉매 표면과 표면에 가까운 층에서 산소가 제공되므로 산화 탈수소 반응이 우세하였으나, 시간 경과에 따라 산소가 고갈되므로 단순탈수소 반응으로 진행되었다.
5.  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  촉매에서 Cr 치환량인 x 값이 증가할수록 산소의 유효성이 작아지므로 완전 산화반응이 억제되었으며, 산점의 세기가 약해져서 벤젠의 생성이 저하되므로 스티렌의 선택도가 증가하였다.

## 감사의 말

본 연구의 저자중 한 명(김울산)은, 본 연구의 수행을 위해 육군사관학교 부설 화랑대 연구소 1990년도 국고 연구비를 지원받았습니다.

### NOMENCLATURE

T <sub>h</sub>	: tetrahedral site
O <sub>h</sub>	: octahedral site
EB	: ethylbenzene
BZ	: benzene
TOL	: toluene
ST	: styrene

## 참고 문헌

1. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic Press, Tokyo, 1980.
2. J. Nowotny and L. -C. Dufour(eds.), "Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials", Elsevier, New York, NY, 1988.
3. D. B. Dadyburjoy, S. S. Jewur, and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 293(1979).
4. 이충균, 공학석사학위논문, 서울대학교, 1986.
5. 김영호, 공학석사학위논문, 서울대학교, 1987.
6. H. H. Kung and M. C. Kung, *Adv. Catal.*, **33**, 159 (1985).
7. C. Bagnasco, P. Ciambelli, S. Crescitelli, and G. Russo, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 293(1978).
8. P. N. Degannes and D. M. Ruthven, *Can. J. Chem. Eng.*, **57**, 627(1979).
9. T. Hirano, *Appl. Catal.*, **28**, 119(1986).
10. S. Sato, M. Ohhara, T. Sodesawa, and F. Nozaki, *Appl. Catal.*, **37**, 207(1988).
11. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper(eds.), "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 20, p. 123, Elsevier, Amsterdam, 1978.
12. M. A. Gibson and J. W. Hightower, *J. Catal.*, **41**, 420(1976).
13. R. T. Rennard, Jr., R. A. Innes, and H. E. Swift, *J. Catal.*, **30**, 128(1973).
14. F. E. Massoth and D. A. Scarpiello, *J. Catal.*, **21**, 294(1971).
15. P. Courty and C. Marcilly, "Preparation of Catalysts II", p. 120, Elsevier, New York, NY, 1975.
16. W. N. Delgass, T. R. Hughes, and C. S. Fadley, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **4**, 179(1970).
17. M. L. Kundu, A. C. Sengupta, G. C. Maiti, B. Sen, S. K. Ghosh, V. I. Kuznetsov, G. N. Kustovza, and E. N. Yurchenko, *J. Catal.*, **112**, 375(1988).
18. G. R. Kotel'nikov, A. V. Kizhin, L. V. Strunnikova, and N. A. Karneev, *Kinet. Catal.*, **27**, 823(1987).
19. A. Schraut, G. Emig, and H. -G. Sockel, *Appl. Catal.*, **29**, 311(1987).
20. A. Mihajlova, A. Andreev, D. Shopov, and R. Dimitrova, *Appl. Catal.*, **40**, 247(1988).
21. H. Topsøe and M. Boudart, *J. Catal.*, **31**, 346 (1973).
22. I. Wang, W. F. Chang, R. J. Shiau, J. C. Wu, and C. S. Cheng, *J. Catal.*, **83**, 428(1983).
23. I. Wang, J. C. Wu, and C. S. Cheng, *Appl. Catal.*, **16**, 89(1985).
24. Y. Hirashima, K. Nishiwaki, A. Miyakoshi, H. Tsuiki, A. Ueno, and H. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1945(1988).
25. T. Hattori, S. Itoh, T. Tagawa, and Y. Murakami, "Preparation of Catalysts IV", p. 113, Elsevier, New York, NY, 1987.