

Zirconia에 담지된 전이금속 황산염 촉매의 특성

박은희, 최희동, 박원천, 손종락
경북대학교 공과대학 공업화학과

Characterization of Transition Metal Sulfate Catalysts Supported on Zirconia

Eun-Hee Park, Hee-Dong Choi, Won-Cheon Park, and Jong-Rack Sohn
Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College
Kyungpook National University

서론

최근에 에너지 비용과 공해방지의 중요성이 증대되면서 촉매의 활성과 선택성을 증가시켜 원하는 생성물만을 제조하는 것 이외에 공해를 발생시키지 않는 촉매의 개발에 대한 요구가 더욱 커지고 있다. 그래서 촉매와 반응생성물의 분리가 용이하고 촉매를 반복하여 사용하고 촉매가 반응용기를 부식시키지 않으며 촉매의 폐기에 따른 공해 문제가 적으며 촉매반응에 대한 선택성이 좋은 고체 초강산 촉매로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

고체 초강산 촉매를 산촉매 반응에 응용한 예로서는 1-부텐의 이성화반응, 2-butyral의 탈수반응, 사이클로프로판의 개환 이성화 반응등을 들수있다. 순수한 Fe_2O_3 TiO_2 2 wt% 정도의 황산으로 처리하면 촉매활성이 수 백배 내지 수 천배 증가되며¹⁾, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 에 Pt를 첨가하면 나프타로부터 고옥탄가의 가솔린을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다.

ZrO_2 는 mineral baddeleyite(or brazilite, caldasite)로서 천연적으로 존재하며, 일부 Fe, Si, Mg, Ti등이 불순물로 소량 포함되어 있다. ZrO_2 는 세가지 결정구조 즉 monoclinic형, tetragonal형, 및 cubic형으로 존재하며, cubic 형태는 1500℃ 이상의 고온에서 존재하는 것으로 알려져 있다. ZrO_2 의 전이 온도는 순도에 따라 매우 민감하며 정확하게 알려져 있지는 않다. ZrO_2 는 높은 전기 저항성, 높은 녹는점, 높은 굴절률 그리고 낮은 열팽창 계수를 지니고 있어서 열적, 기계적 성질이 우수하므로 촉매, 촉매담체 및 ceramics의 중요한 공업적 원료로 많이 사용된다^{2,4)}.

본 연구에서는 Zirconia에 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , 및 CoSO_4 염을 담지시켜 공기중 여러 소성온도에서 소성시켜 고체초강산 촉매를 제조하였으며 제조된 이들 촉매의 특성을 IR, DSC-TGA, XRD, 및 BET 장치등으로 연구하였으며 cumene의 dealkylation 반응을 test 반응으로 하여 제조된 촉매의 산촉매 활성을 조사하였다.

실험

지는 촉매표면에 결합된 황산기가 존재함을 볼 수 있으나 800℃ 이상의 높은 소성온도에서는 황산기가 분해되어 없어졌음을 알 수 있다. Zirconia에 NiSO₄, 및 CoSO₄ 함침시켜 제조한 촉매도 유사하게 나타났다.

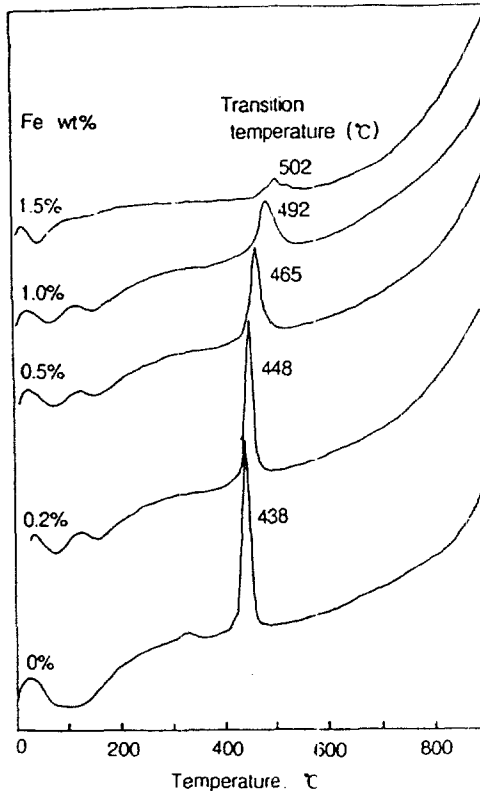


Fig 2. DSC curves of precursor for Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ having different Fe content

Fig. 2에는 Zr(OH)₄에 Fe₂(SO₄)₃가 wt% 별로 담지된 Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ 전구체의 DSC 곡선을 나타내었다. 순수한 Zr(OH)₄가 438℃ 부근에서 ZrO₂의 무정형 phase에서 tetragonal phase로의 전이가 일어난 반면 Fe₂(SO₄)₃의 함량이 많을수록 더 높은 쪽으로 상전이 온도가 이동하는 것을 볼 수 있다. 즉, 상전이 온도가 Fe 함량이 0.2% 시료에서는 448℃, 0.5% 시료에서는 465℃, 1.0% 시료에서는 492℃, 그리고 1.5% 시료에서는 502℃로 각각 나타났다. 이것은 Fe₂(SO₄)₃와 ZrO₂ 표면과의 상호작용으로 ZrO₂의 상전이를 억제시키기 때문이다^{5,6)}.

Fig. 3은 1.5-Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ 촉매에 대한 여러 소성온도에서의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. 1.5-Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂는

400℃까지 무정형으로 존재하였으며 500℃에서 tetragonal phase가 나타나기 시작하여 700℃까지 tetragonal phase로 존재하였다. 그러나 800℃에서부터는 tetragonal phase가 monoclinic phase로 전이되기 시작 하였으며 900℃에서는 monoclinic phase가 증가하였다. 그러나 Fe₂O₃ phase는 어떤 소성온도에서도 관찰되지 아니하였다. Fe₂(SO₄)₃가 담지안된 순수한 ZrO₂의 경우에는 350℃의 소성온도에서 tetragonal phase가 관찰되었고 700℃의 소성온도에서도 monoclinic phase만이 관찰되었다. 여기에 비하여 1.5-Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ 경우에는 400℃의 소성온도에서 무정형으로 존재하고 700℃ 소성온도에서는 tetragonal phase로 존재하였다. 이 결과로부터 ZrO₂ 표면에 Fe₂(SO₄)₃가 결합됨으로 ZrO₂의 무정형에서 tetragonal phase 및 tetragonal phase에서 monoclinic phase로의 상전이가 억제됨을 알 수 있다.

제조된 지르코니아-황산염 촉매의 산촉매활성을 알아보기 위하여 test 반

응으로 cumene dealkylation 반응을 선택하였다. 우선 1.5-Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ 촉매를 선택하여 소성온도에 따른 촉매활성을 조사하였다. 반응온도 350℃ 및 400℃에 소성된 촉매도 어느정도 촉매활성을 보였으며 소성온도가 높을 수록 촉매활성이 증가하여 700℃의 소성온도에서 최대 촉매활성을 나타내었다. 그러나 800℃에서 소성된 촉매는 전혀 촉매활성을 나타내지 않았다. 이것은 Fig.1의 IR spectra에서 보는 것처럼 800℃로 소성된 촉매에서는 황산기가 전부 분해되어 IR spectrum상에 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서 제조된 촉매의 활성은 ZrO₂ 표면에 결합된 황산기에 의한 초강산 성질에 기인함을 알 수 있다.

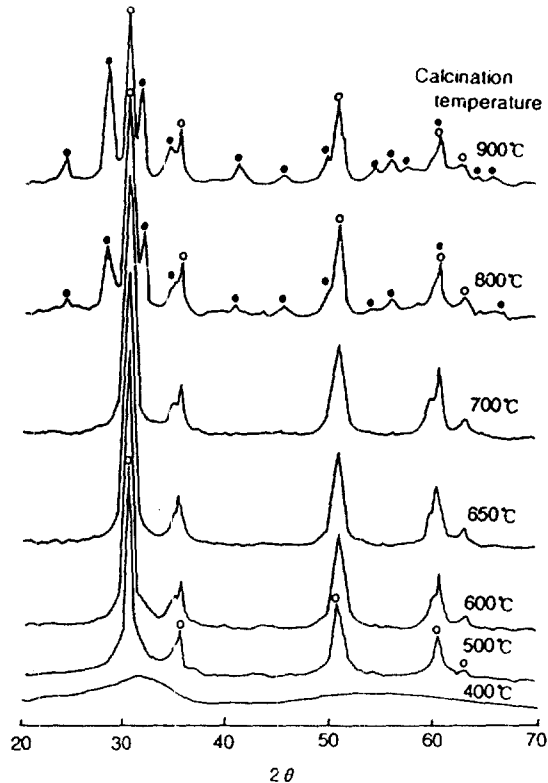


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 1.5-Fe₂(SO₄)₃/ZrO₂ calcined at different temperature for 2hr.
○ Tetragonal phase of ZrO₂ ● Monoclinic phase of ZrO₂

Reference

1. K. Tanabe, A. Kayo, and T. Yamaguchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 602(1981).
2. B. Y. Lee, Y. Inoue, and I. Yasumori, Bull. Chem. Soc. Jpn, 54, 13(1981).
3. W. Hertl, Langmuir, 5, 96(1989).
4. S. C. Tseng, N. J. Jackson, and J. G. Ekerdt, J. Catal., 109, 284(1988).
5. J. R. Sohn and H. J. Jang, J. Mol. Catal., 64, 349(1991).
6. J. R. Sohn and S. G. Ryu, Langmuir, 9, 126(1993).

방법에 의해 pseudo-boehmite를 제조하여 hexa-aluminate와 동일한 소성과정을 통해 γ - 및 α - alumina를 제조하였다(Alumina-1). 또 다른 비교물질로서, Strem Chemical Inc. 의 상업용 γ -alumina에 대해서도 동일한 열처리를 하였다.(Alumina-2) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합수 용액을 침전시킨 후 동일한 열처리를 거쳐 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 를 제조하였으며, 제조방법에 따른 영향을 알아보기 위하여 Machida 등이 보고한 졸-겔 법에 의하여 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 를 제조하여 공침법의 경우와 비교하였다.

결과 및 고찰

공침법으로 제조한 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 는 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 거쳐서 hexa-aluminate 구조로 전이되었으며 1400°C 에서도 일부는 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 상태로 존재하였다(Fig.1). Alumina는 두 종류 모두 1200°C에서 α -form 으로 구조가 바뀌면서 표면적이 5m²/g 이하로 감소하였으며, Ba이 첨가된 경우는 hexa-aluminate구조의 구성비율이 높아지는 1300°C에서 급격히 표면적이 감소하였으나, 1400°C까지 12m²/g 정도의 넓은 표면적을 유지하였다(Fig.2). 공침법으로 제조한 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 역시 졸-겔 법으로 제조한 경우와 비슷하거나 더 나은 열 안정성을 보여주고 있으며(Fig.3), $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 에서와는 달리 1100°C 이상에서는 졸-겔법으로 제조한 촉매와 비슷한 결정구조를 지니고 있었다(Fig.4). 이 결과로부터 공침법은 졸-겔 법보다 경제적이면서도 hexa-aluminate 촉매의 열 안정성을 유지할 수 있는 유용한 수단임을 알 수 있다. 주사전자 현미경을 통해 분석한 결과 공침법에 의해 제조된 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 는 0.1 μm 미만의 입자들이 과립을 형성하고 있었으며, 1200°C 까지는 뚜렷한 소결현상이 관찰되지 않았다(Fig.5).

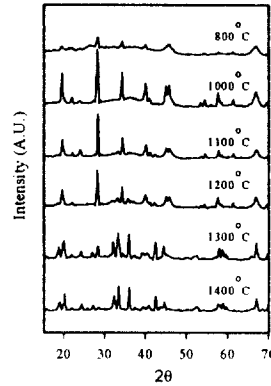


Fig. 1 XRD patterns of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ after calcination at various temperatures (Prepared by coprecipitation)

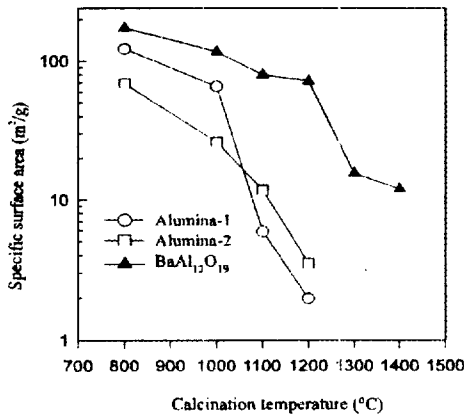


Fig.2 Temperature dependence of surface area of Al_2O_3 and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$

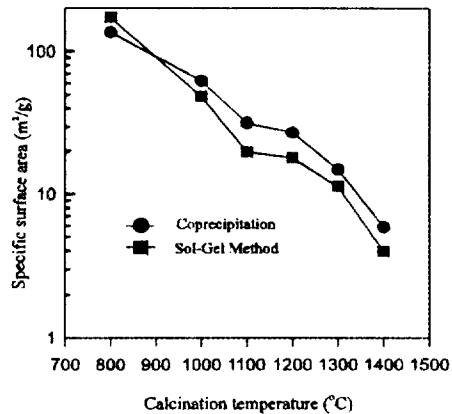


Fig.3 Temperature dependence of surface area of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$