n-Hexane 반응에 대한 Zirconia에 담지된 산화크롬의 촉매성질

손종락 · 유삼곤 · 배영일 *

경북대학교 공과대학 공업화학과
*울산대학교 자연과학대학 화학과
(1992년 7월 24일 접수, 1992년 10월 13일 채택)

Catalytic Properties of Chromium Oxide Supported on Zirconia for n-Hexane Reaction

Jong Rack Sohn, Sam Gon Ryu and Young Il Pae *

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
*Dept. of Chemistry, Natural Science College, Ulsan University, Ulsan 680-742, Korea
(Received 24 July 1992; accepted 13 October 1992)

요 약

분말의 Zr(OH)₄폴 (NH₄)₂CrO₄수용액에 혼합시킨 후 공기 중에 소성하여 치료코나아에 담지된 산화크롬 촉매를 제조하였다. 제조된 CrO₃/ZrO₂ 촉매상에 n-hexane를 반응시켜 촉매성질을 연구한 결과 크롬의 산화상태가 +6인 chromate 형태로 치료코나아 표면에 존재할 때는 강한 산저가 생성되어 n-hexane의 cracking 반응에 촉매성을 나타내었다. 그러나 많은 양의 Cr⁶⁺종은 반응중에 n-hexane에 의하여 환원되어 Cr³⁺종으로 변환되었으며 Cr³⁺종은 n-hexane을 탈소로 고리를시켜 benzene을 생성하는 반응에 활성질적으로 작용하였다. 환원된 Cr³⁺종은 O₂로 처리하면 다시 Cr⁶⁺종으로 되고 따라서 산화된 촉매는 cracking 반응에 활성을 나타내었다.

Abstract—Chromium oxide/zirconia catalysts were prepared by dry impregnation of powdered Zr(OH)₄ with aqueous solution of (NH₄)₂CrO₄ followed by calcining in air. The catalytic properties of prepared catalysts were investigated by reacting n-hexane as test material over catalysts. As a consequence it was found that Cr⁶⁺ species(as chromate) existing on the surface of catalyst was responsible for the formation of strong acid site and the cracking catalytic activity of n-hexane. However, the Cr⁶⁺ species was reduced to Cr³⁺ species during the catalytic reaction of n-hexane and the reduced Cr³⁺ species was active for the benzene formation due to the dehydrocyclization of n-hexane. The reduced Cr³⁺ species was reoxidized by treatment with O₂ and consequently the reoxidized catalyst exhibited catalytic activity for the cracking reaction of n-hexane.

1. 서 론

담지된 크롬촉매는 ethylene의 중합반응, alkene의 수소화반응, 그리고 CO 및 NO 분자간의 산화-환원반응에 많이 사용되어 왔다[1-5]. 이 중에 SiO₂에 담지된 크롬촉매가 가장 많이 연구되어 왔으며 특히 ethylene의 중합반응의 활성성에 관한 연구가 많으며[6-10], Al₂O₃에 담지된 크롬촉매에 관한 연구도 많으나[11-16]. 그러나 ZrO₂에 담지된 크롬촉매에 관한 연구는 그리자 많지 않으며, Cimino 등은 ZrO₂에 담지된 표면 크롬종의
성질을 IR, ESR, XPS 등의 분광학적 방법을 이용하여 보고한 바 있다[17, 18]. Hino 등은 지르코니아(ZrO₂)에 담긴 chromia 촉매가 hexane의 dehydrocyclization 반응에 의한 benzene의 생성에 높은 선택성이 있음을 보고하였다[19].

지르코니아는 특수한 열적 성질 및 기계적 성질로 인하여 촉매, 촉매계제 및 ceramics의 중요한 원료로서 많이 연구되고 있다[20-23]. 지르코니아는 촉매로서 연구한 것으로는 알산화탄소가 메탄올이나 메탄으로 되는 수소화반응에 환경이 있음을 보고한 것과[24-26]. H₂CO혼합기체가 ZrO₂상에서 반응하여 CHO, (CH₂O), 및 CH₄의 황작중에 생성됨을 적외선 분광법으로 연구하여 보고한 것이[27].

담지된 산화크롬 촉매는 크롬의 산화상태가 다양하므로 산화상태에 따라 촉매 활성성 또한 다양하다. 본 연구실에서는 최근 협업관으로 제조된 지르코니아에 담지된 산화크롬 촉매의 구조, 열적 성질, 특성 등을 연구하여 보고한 바 있다[28-30]. 본 연구에서는 계속적인 연구의 일환으로 지르코니아에 담지된 산화크롬 촉매의 환원 및 환산 처리에 따른 촉매성질의 기동을 다루고자 한다. Test 반응을 위한 반응물로는 n-hexane를 선택하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

Zirconium oxychloride(ZrOCl₂·8H₂O)에 충분한 중유수를 가하여 녹인 후 실온에서 암모니아 수용액을 pH가 8이 될 때까지 추가하면서 서서히 가하여 zirconium hydroxide[Zr(OH)₄]침전물을 얻었다. 생성된 상기는 침전물을 에스테이진을 견으로 비어 나올 때까지 충분한 중유수로 샀고 110℃에서 12시간 건조한 후, 100 mesh 이하로 분쇄하였다. 분말의 Zr(OH)₂물 (NH₄)₂CrO₄수용액에 넣고 2-3분간 저어준 다음 110℃에서 물을 증발시켰다. 건조한 분말은 점으로도 넣고 공기 중에서 1.5시간 회전하는 오도에서 소성하여 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매는 A-CrO₃/ZrO₂-B로 표시하였으며, 여기서 A는 크롬의 무게%를 나타내고 B는 소성온도를 나타낸다. 예를 들면 1-CrO₃/ZrO₂-600은 크롬 함량이 1wt%이고 600℃에서 소성한 촉매를 뜻한다.

2-2. 실험방법

제조된 촉매의 표면적이 BET방법에 따라 적계침소온도(−196℃)에서 질소 기체의 황작량을 측정하여 구하였다.

촉매의 환경은 1/4인치 스테인레스 수립관으로 제작한 펌프형의 마이크로 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기의 중간부분에 촉매를 전반하고 양쪽 부분에는 석영 쿼리(quartz chip)를 채워 반응가스가 깨끗이 와도록 하였으며 thermocouple를 반응기 중간부분에 설치하여 반응온도를 조절하였다. 반응생물을 gas chromatography를 반응관과 직접 연결하고 TCD 검출기를 사용하여 분석하였다. 반응 실험에 들어가기 전에 반응기에 촉매를 채운 다음 He 가스 분위기에서 100℃와 200℃에서 각각 3시간씩 열처리하였다. 열처리가 끝난 다음 반응온도에서 반응물 1μL을 마이크로 주사기로 주입시켰으며 유속은 분당 20mL이었다.

촉매의 촉매량은 80mg으로 일정하게 하였으며, 용량기체는 헨륨(He)가스를 사용하였다. 반응생물의 분석은 Bentone 34/Chromosorb W 칼럼을 사용하였으며, 전문품은 네번씩으로 열분해와 피스값을 평균하여 구하였다. 촉매활성은 촉매 g당 전환된 반응물의 마르크로 평균하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

n-Hexane의 크레용 반응과 앞서 고리화 반응에 대한 제조된 CrO₃/ZrO₂ 촉매의 활성을 평가하고 촉매의 표면성질과 촉매활성과의 상관관계를 확인하기 위하여 n-hexane을 촉매에 반응시키기 연구하였다. 3-CrO₃/ZrO₂-600 촉매를 이용하여 펌스형 반응기에 n-hexane을 550℃에서 반응시킨 후 얻어진 생성물과 반응물의

Fig. 1. Variations of mole% of products and reactant after the reaction of n-hexane over 3-CrO₃/ZrO₂-600 with pulse number.

mole% 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 반응성 물질은 n-
hexane의 탈수소 고리화에 의한 벤젠과, 크래징 반응에
의해 생성된 탄소수 한 개 또는 두 개의 탄화수소들이
있다. 즉 탈수소 고리화 반응과 크래징 반응이 동시에
일어나갈 수 있다. n-hexane의 크래징 반응은 강한
산자로 푸매자성점은 것으로 알려져 있으며[31,32]
 또는 n-hexane의 탈수소 고리화 반응에는 CrO₄²⁻가 축
매자성점으로 보고되고 있다[33].

Fig. 1의 결과를 검토해 보면 첫번째 필스에서는 크
래징 반응생물이 57%이고 탈수소 고리화로 생성된
벤젠이 27%로 크래징 반응이 우세하다가 두번째 필스
에서는 크래징 반응 생물이 14%로 되고 생성된 벤
젠은 68%로 탈수소 고리화 반응이 우세하다. 이 결과
로부터 촉매표면의 반응 활성점이 반응 중에 변화한다는
것을 알 수 있다.

지금까지 보고된 실험이나 알루미나를 지지체로 하여
제조한 CrO₃/ZrO₂의 산화-환원 특성[33-36]과 이미 보
고한 XPS 연구 결과[29,30]를 종합하여 볼 때 위의
결과는 표면의 크롬산화물이 n-hexane에 의해, 즉 n-
hexane의 탈수소 고리화 반응으로 생성된 H₂에 의해
환원되기 때문으로 생각된다. 크롬산화물은 알루미나
olefin에 의하여 환원이 쉽게 될 수 있음을 보고되고
있다[36,37]. 첫번째 필스에서 크래징 반응 생성물이
많이 생기는 것은 600°C로 소성한 촉매가 다음과 같이
CrO₃²⁻(CrO₄²⁻)의 chromate형으로 지르코니아 표면에
결합되어 강한 산성을 만들기 때문이며[28-30]. 두번째
필스에서 크래징 반응 생성물이 급격하게 줄어든 것으로
보다 많은 부분의 Cr₂O₃종이 CrO₃종으로 환원이 되어
강산성의 수가 감소하게 되기 때문인 것으로 생각된다. Ham-
nett 지식야[38]으로 산의 세기를 측정하여 본 결과
순수한 ZrO₂는 H₂<1.5, 500°C에서 CO로 환원된 0.1-
CrO₃/ZrO₂는 H₂<8.2로 각각 나타났다. Fig. 1의 첫
번째 필스에서 탈수소 고리화 반응이 어느정도 일어나는
것은 전체[29,30]의 XPS 분석 결과에서 600°C에서 소
성한 3-CrO₃/ZrO₂의 경우 CrO₄²⁻가 상당량 존재하는
것으로부터 충분히 예측할 수 있다. 또한 두번째 필스에
서부터 벤젠의 생성이 많아지는 것과 n-hexane 반응
후의 시료를 XPS 분석한 결과 대부분의 표면 크롬이
CrO₄²⁻상태로 존재하는 것으로 보이며, n-hexane의
탈수소 고리화 반응의 축매자성점으로 생각하며,
이는 다른 저자의 보고[33]와 일치한다. 두번째 필스
이후에는 반응 생성물이 거의 변화하지 않고 일정하게
유지를 되는 것으로 보아 한번 환원된 CrO₄²⁻종은 지르코니
아 표면에서 안정화되어 다른 산화상태의 크롬종으로
 쉽게 변화되지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 2. Catalytic activity of 1-CrO₃/ZrO₂-600 for n-hexane
dehydrocyclization reaction as a function of reaction
temperature.

\[
\begin{align*}
\text{Zr} & \quad \text{O} \quad \text{Cr} \\
\text{O} & \quad \text{O}
\end{align*}
\]

Fig. 1에서 본 바와 같이 CrO₃/ZrO₂촉매가 n-hexane
의 탈수소 고리화 반응에 축매활성성에 크다는 것을 알
수 있었다. 따라서 최적반응 조건을 찾아보기 위하여
반응온도에 따른 활성, 축매 제조법의 소성온도에 따른
활성 그리고 축매중에 포함된 크롬의 함량에 따른 활
성은 측정하였다.

Fig. 2에 600°C에서 소성한 크롬합량 1%인 축매에
대하여 반응온도에 따른 촉매의 탈수소 고리화 활성을
각각 나타내었다. 300°C以下是의 온도에서는 거의 활성
없이 400°C에서 600°C까지 온도가 증가함에 따라
활성이 급격하게 증가하다가 600°C 이상에서는 크래징
등 부반응의 영향으로 활성이 다시 감소하였다. 반응
온도 550°C는 소성온도에 따른 축매활성을 측정한
결과 소성온도 600°C에서 800°C까지는 비슷한 활성을
보였으나 900°C에서 소성한 촉매는 활성이 감소지는
것을 확인하였다.

Fig. 3에 600°C와 700°C에서 소성한 축매의 크롬합
량에 따른 축매활성을 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와
같이 크롬이 없는 순수한 ZrO₂의 경우는 탈수소 고리화
활성이 거의 없으며 크롬함량이 1%가 될 때까지는 급
격하게 활성이 증가하다가 그 이상의 함량에서는 거의
일정하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에 600°C에서 소정한 촉매의 경우 총합합응에 따른 표면적과 촉매활성을 나타내었고 그 결과 크롬 1% 촉매에서 최대치를 나타내었으며 이 이후로 크롬함량이 증가함수록 촉매활성은 감소하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 크롬함량에 따른 표면적은 크롬함량이 증가함수록 증가함을 알 수 있다. 이것은 산화크롬의 분산과 관계없이 1-CrO₃/ZrO₂에서 산화크롬이 가장 잘 분산되어 있음을 추측할 수 있다.

반응전후 시료의 XPS분석 결과[28]와 Fig. 1의 크래킹 반응 생성물 및 탈수소 고리화 반응 생성물의 생성 및 분율을 비교 검토함으로 촉매 표면의 크롬이 n-hexane에 의해 산화상태가 +6에서 +3으로 변화된다는 것을 알 수 있었다. 또한 수소나 알산화탄소에 의해 환원된 촉매의 표면을 산소로 처리하면 Cr₃⁺ 증이 재산화 되어 다시 Cr⁶⁺ 상태의 chromate-구조로 된다는 것을 XPS와 IR 연구를 통하여 이미 확인하였다[29].

그러므로 반응물인 n-hexane에 의해 환원된 촉매를 다시 산소처리할 경우 촉매 표면의 크롬이 재산화될 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 반응물에 의한

---

**Fig. 3.** Catalytic activity for n-hexane dehydrocyclization reaction as function of chromium content. ○: CrO₃/ZrO₂-600, ●: CrO₃/ZrO₂-700.

**Fig. 4.** Catalytic activity of CrO₃/ZrO₂-600 per surface area for n-hexane dehydrocyclization reaction as a function of chromium content.

**Fig. 5.** Variation of surface area of CrO₃/ZrO₂-600 with chromium content.

**Fig. 6.** Cyclic behavior of catalytic property of 1-CrO₃/ZrO₂-600 for n-hexane cracking reaction, where arrow(↑) indicates the interval of 20 ml O₂ injection and black circle(●) indicates catalytic activity after reduction with 20 ml H₂ at 550°C.
촉매의 산화-환원 성질을 확인하기 위하여 펄스형 촉매반응기를 이용한 촉매반응 실험 도중 산소로 산화처리한 후 다시 반응시킨 실험결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 실험에 사용한 촉매는 1-CrO₃/ZrO₂-600 촉매이고 촉매반응시 각 일괄반환 횟수 이후 550°C에서 산소 20 ml로 산화처리한 후 다시 촉매활성을 측정하였다. 그리고 수소처리에 의한 효과를 확인하기 위해서 550°C에서 수소 20 ml로 이리 처리한 후의 촉매활성을 측정하였다.

Fig. 6에서 수소로 처리한 경우 크레킹 촉매활성은 첫번째 펄스에서부터 10 μmole/g 이하의 활성을 나타내었다. 그러나, 환원처리하지 않은 촉매의 경우는 첫번째 펄스에서 50.5 μmole/g의 높은 활성을 보였으나 두번째 펄스에서는 11 μmole/g의 낮은 활성을 보였고, 일곱번째 펄스까지 10 μmole/g 이하로 거의 비슷한 활성을 나타내었다. 이 결과는 Fig. 1의 결과와 동일하며 수소처리된 경우 첫번째 펄스에서부터 활성이 감소한 것은 XPS분석 결과로부터 알 수 있었듯이[28], 표면의 Cr⁶⁺ 종이 수소로 의해 환원되어 Cr⁷⁺ 종으로 되면서 chromatograph에서의 강산성의 수가 감소하였기 때문으로 생각된다. 또한 수소처리하지 않은 촉매의 경우 두번째 펄스에서 활성이 급격히 떨어지는 것은 이미 앞에서 언급했듯이 Cr⁷⁺ 가 n-hexane에 의하여 환원됨으로 말미암아 강산성의 수가 감소하기 때문으로 생각된다. 그러나 산소로 처리한 후의 크레킹 활성은 여덟번째 펄스에서 알 수 있듯이 급격하게 증가하였고, 아홉번째 펄스에서는 다시 감소하였다. 이런 과정을 반복하여 다시 산소로 처리한 후의 열다섯번째와 스물두번째 펄스에서도 크레킹 활성은 크게 나타났다. 즉 크롬의 산화상태는 n-hexane 혹은 O₂의 처리에 의하여 차이적으로 환원 혹은 산화되어서 변화되었다.

또한 Fig. 7의 탈수소 고리화에 의한 벤젠생성의 경우에도 크레킹 반응에서 처리 주기적인 산화-환원 특성이 나타났다. 즉 수소처리후의 반응활성은 거의 변하지 않는 반면에 처리하지 않은 경우는 첫번째 펄스에서는 30 μmole/g 이하의 활성을 나타내 반면 그 이후는 60 μmole/g 이상으로 현저하게 증가하였다. 이는 n-hexane에 의하여 Cr⁷⁺ 종이 탈수소 고리화 반응의 활성종인 Cr⁴⁺ 종으로 환원되었기 때문이다. 또한 산소 처리한 후의 여덟번째와 열다섯번째 그리고 스물두번째 펄스에서는 산소처리에 의하여 Cr⁷⁺ 종이 Cr⁴⁺ 종으로 산화되므로 촉매활성은 현저하게 감소됨을 관찰할 수 있다.

이상 두 반응활성의 순환학의 특성상로부터 n-hexane에 의하여 환원된 크롬종은 산소에 의해 다시 재산화가 일어나며 재산화된 크롬종은 원래의 Cr⁷⁺와 동일하게 강산성의 원인으로 작용한다는 것과 다신 n-hexane에 의해 환원이 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 촉매표면의 크롬종은 n-hexane에 의해 Cr⁴⁺ 종에서 Cr⁷⁺ 종으로 환경 환원되고, 환원된 Cr⁴⁺ 종은 다시 산소에 의해 Cr⁷⁺ 종으로 산화되는 과정을 반복하는 주기적인 산화-환원 특성을 가지고 있다.

4. 결 론

분말 Zr(OH)₄를 (NH₄)₂CrO₇수용액에 힌입시킨 후 공기중에 소성하여 얻은 산화크롬-지르코니아 촉매상에 n-hexane를 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 크롬의 산화상태가 높은 Cr⁷⁺ 종의 지르코니아 표면에 강한 산점을 생성하게 하여 n-hexane의 크레킹 촉매반응을 일으켰다. 그러나 Cr⁷⁺ 종은 수소나 반응중에 n-hexane에 의해 Cr⁴⁺ 종으로 쉽게 환원되었으며 Cr⁷⁺ 종은 n-hexane를 탈수소 고리화시켜 benzene를 생성하는 특성을 보였다. 환원된 Cr⁴⁺ 종은 산소에 의해 다시 Cr⁷⁺ 종으로 산화되었으며 산화된 촉매는 cracking반응에 높은 활성을 나타내었다. 그리고 CrO₃/ZrO₂의 산화-환원 성질은 가역적이었다.

감 사

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의

HWAHAK KONGHAK Vol. 30, No. 6, December, 1992
저유공모과제 학술 연구조성비에 의하여 연구되었습니
다.

참고문헌