

## 사이클로헥사놀의 사이클로헥사논으로의 탈수소화 반응에서의 Cu/SiO<sub>2</sub> 촉매의 Fe 첨가효과

전 경수, 정 종식\*  
금호기술연구소/포항공과대학교 화학공학과\*

### Iron's Additive Effect of Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone

G. S. Jeon, J. S. Chung\*  
Kumho R&D Center / Dept. of Chem. Eng., POSTECH\*

#### 서론

나일론의 단량체로 사용되는 카프로락탐의 제조과정중에 사이클로헥사놀 탈수소화를 통한 사이클로헥사논 공정이 있다. 이 반응 자체가 흡열 가역반응으로 온도에 따라 평형전환율이 결정된다<sup>1)</sup>. 본 연구에서는 기존의 촉매대신 새로 개발된 Cu/SiO<sub>2</sub> 촉매의 additive로서 Fe 첨가에 따른 반응의 활성 및 촉매의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 이론

사이클로헥사논은 카프로락탐의 제조에 필요한 중요한 중간체이다. 그것은 일반적으로 촉매를 사용한 사이클로헥사놀 탈수소 반응으로부터 제조한다. 이 반응에서 사이클로헥사논의 선택도는 높으나, 가역반응으로 인하여 전환율이 낮다<sup>2)</sup>. 전환율의 제한을 없애기 위하여 Cu-ZnO 촉매를 이용하여 산화 탈수소 반응을 시도하였으나<sup>3)</sup>, 사이클로헥사논의 선택도가 탈수소반응의 것에 비하여 경쟁할 만큼 충분히 높지 않았다. 사이클로헥사놀 탈수소반응에 우수하다고 보고된 촉매로는 Cu-MgO<sup>4)</sup>, Cu-ZnO<sup>5)</sup>, Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6)</sup>, Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7)</sup>와 Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup> 등이 있다. 탄소에 담지된 니켈촉매<sup>9)</sup>와 주석산화물 촉매<sup>10)</sup>도 문헌에 보고되었다. 탈수소반응의 활성점에 대한 연구는 최근에 Sivaraj 등<sup>11)</sup>에 의하여 이루어졌으며, 탈수소반응의 활성은 CO 화학흡착에서의 가역적인 CO 흡착량과 상관성이 있다고 주장하였다. 가역흡착된 CO의 양은 금속구리양의 척도<sup>12)</sup>이므로, 촉매의 활성은 금속구리와 관련이 있을 것으로 예상된다. 또한 부반응인 탈수반응에 의한 사이클로헥센의 생성은 촉매의 산점에서 일어난다고 알려져 있다<sup>8,13)</sup>. 산성을 띠지 않은 담체에 잘 분산된 구리촉매가 이 반응의 좋은 활성을 보였다<sup>14)</sup>. 실리카에 담지된 구리촉매<sup>15)</sup>의 향상을 위하여 첨가제로 철을 사용하였으며, 이에 따른 반응활성 및 촉매의 거동 및 상태를 여러가지 분석방법으로 규명하였다.

#### 실험

촉매는 incipient wetness method로 제조하였다. 담체는 실리카(zeosil, 동양화학, 표면적: 250 m<sup>2</sup>/g)이고, 구리전구체는 구리 질산염(Shinyo Pure Chem. Co.)을, 철 전구체는 철질산염(Shinyo Pure Chem. Co.)을 사용

하였다. 촉매는 네 부류로 제조하였다. 구리가 포함되지 않은  $\text{Fe/SiO}_2$  촉매, 철이 포함되지 않은  $\text{Cu/SiO}_2$  촉매, 구리 함량이 일정한  $\text{Cu/Fe/SiO}_2$  촉매, 및 철 함량이 일정한  $\text{Cu/Fe/SiO}_2$  촉매로 대별된다. 담체를  $110^\circ\text{C}$ 에서 12시간 진공 건조후 담체의 세공용적에 해당되는 철 수용액을 서서히 함침시킨 후,  $110^\circ\text{C}$ 에서 12시간 진공 건조후 공기흐름하에서 고정층반응기를 이용하여,  $300^\circ\text{C}$ 에서 12시간 소성시켰다. 이 촉매에 다시 구리 수용액을 함침, 건조, 소성하는 2단 함침으로 제조하였다. 촉매의 활성은 연속흐름 고정층 반응기를 사용하여 사이클로헥사놀 탈수소화 반응으로 측정하였다. 반응조건은 촉매중량이 0.1-0.5 g이고

LWHSV (Liquid Weight Hourly Space Velocity)는  $10 - 30 \text{ hr}^{-1}$  이었다. 반응물은 어떤 가스에 의해서도 희석시키지 않고 사용하였으며, 액상 사이클로헥사놀 (Aldrich Chem. Co., 99%)을 실린지펌프 (Sage instrument, model 341B)로 공급하여 증발기에 의해 기화시켜 반응기에 공급하였다. 반응기의 전영역을  $180^\circ\text{C}$ 로 유지시켜 반응물과 생성물의 응축을 방지하였다. 촉매는 반응전 환원전처리시켰다. 질소에 희석된 수소가스를 이용하여  $250^\circ\text{C}$ 까지 1시간에 걸쳐 승온시킨 후, 순수한 수소가스로 4시간 유지시켰다. 반응생성물은 Carbowax 20M (0.53mm x 10m) 컬럼과 FID을 이용하여 GC로 분석하였다. 촉매의 특성분석은 BET방법으로 액체질소온도하에서 촉매의 전표면적을 측정하였으며,  $90^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2\text{O}$  reactive frontal chromatography method<sup>16)</sup>로 구리의 표면적과 분산도를 측정하였다. 이때 사용된 가스는 6%  $\text{N}_2\text{O/He}$ 이었으며, 구리의 표면적밀도는  $1.41 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2$ <sup>17)</sup>를 사용하였다. TPR를 이용하여 촉매의 환원특성을 분석하였다. 환원가스는 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 이고, 승온속도는  $3.4^\circ\text{C/min}$ 이었으며, 수소의 소모량을 TCD의 변화로 감지하여 측정하였다. 촉매의 산특성은 암모니아 TPD로 측정하였으며, 촉매의 상과 입자의 크기를  $\text{CuK}\alpha$ 를 채택한 분말 X선 회절기 (Rigaku diffractometer, model Dmax-B)로 측정하였으며, 주사속도는  $3^\circ/\text{min}$  이었다. 또한 구리입자의 크기를 구형으로 가정하여 Scherrer 식<sup>18)</sup>으로부터 구리입자의 평균 크기를 구하였다. 또한 촉매의 표면을  $\text{MgK}\alpha$ 를 채택한 XPS (Perkin Elmer Co., model PHI 5400 ESCA)로 분석하였으며, 분석조건은 전자전류가 20 mA이고, 가속전압은 15 kV였다. 또한 Mossbauer spectroscopy로 철의 상태를 조사하였다.

### 결과 및 토론

$\text{Cu/SiO}_2$  촉매에서의 철 첨가효과를 사이클로헥사놀 탈수소화 반응으로 조사하였다.  $250 - 300^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서  $\text{SiO}_2$  담체와  $\text{Fe/SiO}_2$  촉매는 탈수소화 활성을 거의 나타내지 않았다. 6wt%  $\text{Cu/Fe/SiO}_2$  촉매에서 철 함량이 1.3wt%까지는 활성이 증가하나, 그 이상의 함량증가에 대해서는 활성이 더 이상 증가하지 않았다 (Fig. 1). 반면에 사이클로헥사놀의 선택도는 철함량이 1.3wt%까지는 급격히 증가하나, 그 이상의 함량에서는 낮은 온도( $250^\circ\text{C}$ )에서는 일정하나, 높은 온도( $390^\circ\text{C}$ )에서는 오히려 감소한다.  $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3$  촉매에서는<sup>8)</sup>,  $390^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 사이클로헥사놀의 선택도가 낮는데, 이것은 촉매의 산점에서 생성되는 사이클로헥센과  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 에서 생성되는 페놀때문이다. 이  $\text{Cu/Fe/SiO}_2$  촉매는  $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3$  촉매와 달리 페놀이 거의 생성되지 않는데, 이것은  $\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3$  촉매에서는

철이 magnetite 로 존재하는 반면, Cu/Fe/SiO<sub>2</sub>에서는 magnetite의 양은 급격히 감소하고 대신에 Fe<sup>3+</sup> 이온상태로 존재하기 때문에 여겨진다. Cu/SiO<sub>2</sub> 촉매에 철을 담지시킴에 따라 구리의 환원온도가 저온으로 이동하고 또한 구리와 실리카의 상호작용에 의한 환원곡선이 사라지고 철의 환원온도는 철함량 증가에 따라 고온으로 이동하였으며, 구리의 환원정도가 증가하였다. 또한 사이클로헥센으로의 탈수반응은 촉매의 중산점에서 일어남을 암모니아 TPD결과로 확인하였다. 구리입자의 크기를 N<sub>2</sub>O titration으로 측정한 결과 철은 구리의 분산도를 증가시켰으며, 이것은 구리의 환원온도가 저온으로 이동하는 것을 설명할 수 있다. XRD분석에서 철이 첨가된 Cu/SiO<sub>2</sub> 촉매는, 산화상태에서 CuO는 환원함에 따라 Cu(0)으로, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 환원됨을 알 수 있었다. XPS로 촉매의 산화, 환원 및 반응후의 Cu, Fe, Si의 조성을 분석한 결과, 반응후의 촉매표면의 구리입자의 enrichment를 XPS로 확인하였으며, 이 때문에 고온에서 높은 반응활성을 유지시키는 것으로 여겨진다. 이것은 담체를 달리한 구리계 촉매에서의 Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 Cu/Fe/SiO<sub>2</sub> 촉매가 반응전후의 구리입자의 크기의 변화가 매우 적어, 철은 구리의 입자성장을 효과적으로 억제시키는 것으로 여겨진다.

### 참고문헌

1. Cubberley, A.H. and Mueller, M.B. : *J.Am.Chem.Soc.*, June 1535 (1947).
2. Yaws, C. L. and P.Y.Chiang, P.Y. : *Hydrocarbon Processing*, Nov 81 (1988).
3. Lin, Y.-M., Wang, I. and Yeh, C.-T. : *Appl. Catal.*, **41** 53 (1988).
4. Komarov, V.S., Bel'skaya, R.I., Skruko, O.F. and Taborissakaya, E.A. : U.S.S.R Patent, 411 888 (1974).
5. Emelyanov, N.P., Bel'skaya, R.I. and Semyachko, R.Ya. : U.S. Patent, 3 652 460 (1972).
6. Fridman, V.Z., Bedina, L.N. and Petrov, I.Y. : *Kinet. Katal.*, **29**, 621 (1988).
7. Wang, I. and Lin, Y.-M. : U.S. Patent, 4 198 239 (1990).
8. Chen, W.-S., Lee, M.-D. and Lee, J.-F. : *Appl. Catal. A:General*, **83**, 201 (1992).
9. Uemichi, Y., Sakai, T. and Kanazuka, T. : *Chem. Lett.* 777 (1989).
10. Hino, M. and Arata, K. : *Chem. Lett.* 1737 (1990).
11. Sivaraj, C., Reddy, B.M. and Rao, P.K. : *Appl. Catal.*, **45**, L11 (1988).
12. Klier, K. : *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1982).
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*, in press.
15. Jeon, G.S. and Chung, J.S. : *Appl. Catal. A:General*, **115**, 29 (1994).

16. Chinchin, G.C., Hay, C.M., Vandervell, H.D. and Waugh, K.C. : *J. Catal.* , 103, 79 (1987).
17. Parris, G.E. and Klier, K. : *J. Catal.* , 97, 374 (1986).
18. Anderson, J.R. : " Structure of Metallic Catalysts ", Academic Press, London (1975).

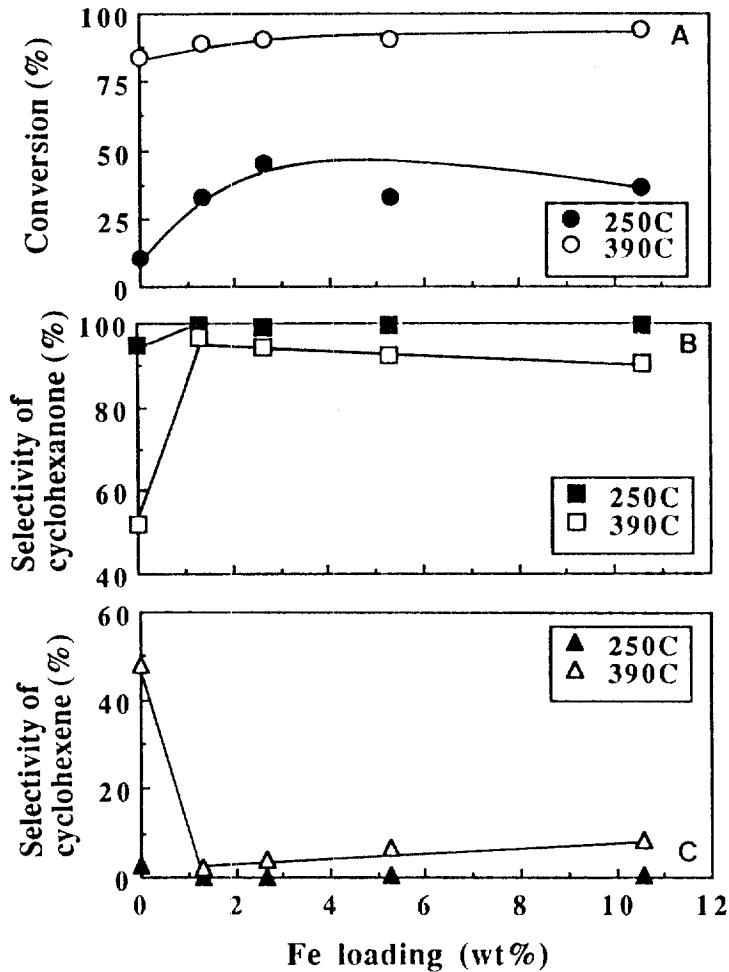


Fig. 1 . Effect of Fe loading of Cu/Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts ( Cu loading= 6wt%) on the catalytic activities (a) and the selectivities of cyclohexanone (b) and cyclohexene (c) ; Temp = 250, 390°C ; LHSV =30hr<sup>-1</sup>, cyclohexanol flow rate= 5.1cc/hr