

시클로헥산올의 탈수소화 반응에서 담지 구리촉매의
활성저하에 대한 담체의 영향

전경수, 서곤*, 정종식**

금호기술연구소 / * 전남대학교 공업화학과

/ ** 포항공과대학교 화학공학과

**Effect of Support on the Deactivation of Supported Copper
Catalyst in the Dehydrogenation of Cyclohexanol**

Gyung Soo JEON, Gon SEO * and Jong Shik CHUNG **

Kumho Technical R&D Center / * Dept. Chem. Technol., Chonnam

National University / ** Dept. Chem. Eng., POSTECH

서론

시클로헥산올은 나이론 6의 단량체인 카프로락탐 제조 공정의 중간물질로서 주로 시클로헥산올을 탈수소화하여 제조한다. 탈수소화 반응에서 시클로헥산올의 선택도는 높으나, 가역흡열반응이어서 수율이 높지 않다[1].

구리 담지 촉매에서 시클로헥산올 탈수소화 반응의 전화율과 선택도가 다른 금속 촉매에 비해 우수하여 상업적으로 사용되나, 수율을 높이기 위해 반응 온도를 높이면 쉽게 활성저하된다는 단점이 있다. Sivararaj 등[2] 및 전과 정[3]에 의해 담지 구리 촉매의 활성이 구리의 표면에 비해한다고 보고되어 있어, 구리의 분산도를 높이고 활성저하를 지연시킬 수 있도록 담체를 선정하여야 활성이 높으면서도 수명이 긴 구리 촉매를 제조할 수 있다.

시클로헥산올은 염기점에서 축합되고 산점에서는 탈수반응이 진행되어 탈수소화 반응의 선택도가 낮아진다. 큰 구리 입자 표면에서는 여러 단계의 탈수소화 반응을 거쳐 페놀도 생성된다. 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[3, 4] 이러한 추론을 뒷받침한다.

이 논문은 상업공정에서 사용되고 있는 Cu/MgO 촉매, 약한 산성과 염기성을 같이 보이는 산화아연에 담지된 Cu/ZnO 촉매, 중성인 실리카에 담지된 Cu/SiO₂ 촉매에서 시클로헥산올의 활성저하를 조사한 것이다. 높은 온도에서 일정 시간 반응시켜서 활성저하에 따른 촉매의 상태 변화를 조사하였다. 반응 후 촉매에서 구리 입자의 소결 현상과 탄소 침적 정도를 조사하여, 담체에 따른 활성저하 차이를 고찰하였다.

실험

시판되고 있는 Cu/MgO (DSM Co.)와 Cu/ZnO (Nissan-Girdler Co.)와 우리가 제조한 Cu/SiO₂ 촉매를 사용하였다. Cu/SiO₂ 촉매는 전과 정[3]의 논문에서 설명되어 있는 deposition-precipitation 방법으로 제조하였다. 실리카는 Cab-O-Sil M5 (Cabot Co., 200 m² g⁻¹)을, 구리 전구체로는 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O (Aldrich Co.)를, 침전제로는 Na₂CO₃ (Aldrich Co.)를 사용하였다.

BET 표면적은 액체질소 온도에서 BET 실험장치(Micrometrics Co., Chemsorb 102)로 측정된 질소의 흡착등온선에서 계산하였다. X-선 회절기(Rigaku Co., D Max-B)로 촉매의 결정구조와 입자의 크기를 측정하였다. 구리 입자의 평균크기는 구형을 가정한 Scherrer 식[5]을 이용하여 계산하였다. 400 kV로 가속된 투과전자 현미경(ZEOL Co., JAM 4000FX)으로도 구리 입자 크기를 조사하였다. X-선 광전자분광기(Perkin Elmer Co., PHI 5400 ESCA)를 사용하여 촉매의 초기 상태 및 반응 후 상태를 조사하였다. Si 2p의 결합에너지 103.4 eV를 기준으로, 측정 결과의 결합에너지를 보정하였다. 반응 후 촉매 상태는 알곤 빔으로 50 Å 파낸 후 분석한 결과에서 유추하였다.

탈수소화 반응은 내경이 30 mm 인 Pyrex tube 반응기가 설치된 연속흐름식 고정층 반응기로 조사하였다. 촉매는 약 5 g 충전시켰으며, 반응물 유량은 3.75 × 10⁻¹ mol.h⁻¹ 로 유지시켰으며, LWSV (liquid weight hourly space velocity)로는 0.8 h⁻¹ 이다. 반응물을 공급하기 전에 촉매를 먼저 환원 처리하였다. 촉매반응은 세 단계로 나누어 조사하였다. 250 °C 에서 20 시간 반응시킨 후, 활성저하 현상을 관찰하기 위해 반응온도를 330 °C 로 1 시간에 걸쳐 승온시켜 20 시간 동안 반응시켰다. 다시 반응온도를 250 °C 로 내려 20 시간 동안 반응을 조사하였다.

결과 및 고찰

시클로헥산올은 구리 촉매에서 탈수소화되어 시클로헥산올로 전환된다. 구리 촉매의 활성은 금속 구리가 소결되고 탄소가 침적되어 활성저하되는데, 활성저하 정도는 반응온도가 높아질수록 빨라진다. Fig. 1 에는 마그네시아, 산화아연, 실리카에 담지된 구리 촉매의 전화율을 보였다. 250 °C 에서 구리 촉매의 전화율은 담체 종류에 무관하게 거의 같았고, 20 시간이 경과하여도 전화율에 차이가 없었다. 그러나 330 °C 로 반응온도가 높아지면 담체 종류에 따라 전화율이 달라졌다. Cu/MgO 촉매의 활성이 상대적으로 낮았으며, Cu/ZnO 촉매에서는 반응 시간에 따라 전화율이 약간 감소되었다. 250 °C 로 반응온도를 다시 낮추면 Cu/SiO₂ 촉매의 전화율은 처음 반응 때와 비슷해졌으나, Cu/MgO 와 Cu/ZnO 촉매의 전화율은 초기 반응 때에 비해 뚜렷이 낮아졌다. 즉 250 °C 에서 처음 반응시킬 때는 담체에 따른 전화율 차이가 없었으나, 반응온도를 330 °C 로 높였다가 다시 낮추면 담체에 따라 전화율이 달라졌다. MgO 와 ZnO 에 담지된 촉매는 330 °C 에서 활성저하가 일어나, SiO₂ 에 담지된 촉매에 비해 전화율이 낮아진 것이다.

반응 후 조사한 금속 구리의 X-선 회절 피크에서 선폭은 담체에 따라 크게 달랐다. 구리나 구리 산화물 입자를 구형으로 가정하여 Scherrer 방정식으로 구한 구리 입자 크기를 Table 1에 정리하였다. Cu/MgO 촉매에서는 소성 후 구리 산화물이나 환원 후 구리 입자 모두 다른 촉매에 비해 컸다. 반응중에도 구리 입자가 상당히 커졌다. Cu/ZnO와 Cu/SiO₂ 촉매와의 소성 후 구리 산화물이나 환원 후 구리 입자 크기가 서로 비슷하지만, Cu/ZnO 촉매에서는 반응중 구리 입자가 빠르게 커졌다. Cu/SiO₂ 촉매에서는 환원 후 상태나 반응 후 상태에서 입자 크기의 변화가 상대적으로 작았다. MgO나 ZnO에 비해 SiO₂에 담지된 구리 촉매에서 구리 담지량은 배이상 많음에도 불구하고 반응 중 구리 입자의 소결이 느렸다.

반응 후 표면 상태를 XPS로 조사한 구리 담지 촉매의 구리와 탄소 신호의 크기는 촉매 담체에 따라 달랐다. Cu/ZnO와 Cu/SiO₂ 촉매에 비해 Cu/MgO 촉매에서 탄소 신호가 상당히 컸다. 그러나 50 Å을 파낸 후에 얻은 스펙트럼에서는 담체에 따라 탄소 신호 크기에 의미있는 차이가 없었다. 반응 후 표면에서 탄소 신호가 크다는 점은 반응중 탄소가 침적되었음을 보여주는 것으로, 탄소 신호가 많이 커진 Cu/MgO 촉매에서 탄소가 상대적으로 많이 침적되었음을 보여준다.

XPS 스펙트럼에서 결정된 구리, 산소, 탄소 및 담체의 표면조성으로 부터 유추된 탄소 침적량을 Table 2에 정리하였다. 대부분의 물질 표면에서 탄소가 검출되므로, 표면에서 검출된 탄소량이 반응중 침적된 탄소의 양과 비례한다고 볼 수는 없다. 다만 반응중 탄소가 침적되었으면 탄소 신호가 더 커졌을 것이므로, 반응 전후 탄소 신호의 증감에서 탄소 침적량의 상대적인 비교는 가능하다. 소성 후나 반응 후 Cu/MgO 촉매에서 탄소의 표면농도가 크고 반응중 증가폭도 컸다. 이에 비해 Cu/ZnO나 Cu/SiO₂ 촉매에서 탄소의 표면농도 증가폭이 적어, 반응중 탄소 침적량이 상대적으로 적음을 보여준다.

전화율과 선택도는 구리 금속의 분산도와 입자 크기에 의해 결정되고, 활성저하는 반응중 소결과 탄소 침적 등이 담체에 따라 진행속도가 다르기 때문에 활성저하 속도가 담체에 따라 다르리라는 점은 전과 정[3, 4] 및 Sivaraj 등[2]의 논문에서 유추할 수 있다. 담체에 따라 반응온도에 따라 전화율과 선택도가 달라지는 현상은 구리 입자의 크기, 탄소 침적 정도, 부반응의 진행등과 관련지어 조사하였다.

참고문헌

- [1]. Yaws, C. L. and Chiang, P.-Y.: *Hydrocarbon Process.*, November, 81(1988).
- [2]. Sivaraj, C., Reddy, B. M. and Rao, P. K.: *Appl. Catal.*, **45**, L11(1988).
- [3]. Jeon, G. S. and Chung, J. S.: *Appl. Catal., A: General*, **115**, 29(1994).
- [4]. Jeon, G. S. and Chung, J. S.: *KJChE*, **12**, 132(1995).
- [5]. Anderson, J. R.: "Structure of Metallic Catalyst", Academic Press, London(1975).

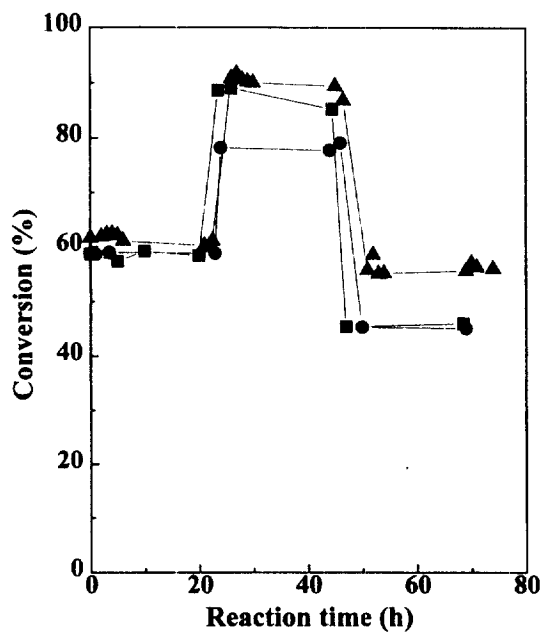


Fig. 1. Conversion of supported copper catalysts in the dehydrogenation of cyclohexanol at 250 °C. Reaction temperature is increased to 330 °C for intermediate period for rapid deactivation. ● : Cu/MgO ; ■ : Cu/ZnO ; ▲ : Cu/SiO₂

Table 1. Average size of copper particle of supported copper catalyst determined by XLB.

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

Table 2. Surface concentrations of carbon on supported copper catalysts from XPS analysis.

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