

Furfural 수소화반응에서 구리-크롬산화물 촉매에 대한 첨가제의 효과

全學濟 · 徐 鯤

한국과학원 화학과

(1979. 2. 20 접수)

Promoters in Copper-Chromium Oxide Catalyst for Furfural Hydrogenation

Hakze Chon and Gon Seo

Department of Chemistry, The Korea Advanced Institute of Science,
Seoul, Korea

(Received Feb. 20, 1979)

요 약. Furfural의 수소화반응에 쓰이는 구리-크롬산화물계 촉매에서 바륨, 스트론튬 등의 첨가 효과 및 그 기능에 관하여 조사하였다. X-선 회절에 의하면 $BaCrO_4$, $SrCrO_4$ 등의 생성을 확인할 수 있었으나, 촉매표면적에는 차이가 없었다. 그러나 이들의 첨가로 촉매능은 개선되어 첨가전보다 반응시간에 따른 활성저하폭이 훨씬 적어졌다. 바륨이 첨가된 또는 실리카에 분산시킨 촉매는 CO 흡착으로 분산된 Cr(V)의 EPR 스펙트럼을 보여주었으며 표면의 산화-환원과정에서 가역적인 스펙트럼을 나타냈다. 바륨의 첨가로 촉매활성점이 분산되어 존재함으로써 furfural의 수소화반응에서 향상된 촉매능을 보여주는 것으로 생각된다.

ABSTRACT. The promoting effect of Ba or Sr addition was investigated for furfural hydrogenation reaction over copper-chromium oxide catalysts.

X-ray diffraction patterns showed the appearance of $BaCrO_4$ and $SrCrO_4$ phases in Ba, and Sr promoted copper-chromium oxide catalysts. The addition of Ba or Sr had, however, no effect on the surface area of the catalysts.

For both Ba and Sr promoted catalysts, the activity decline with reaction time was much smaller compared to that of unpromoted catalyst and copper-chromium oxide catalyst dispersed on silica, reproducible EPR signals of Cr(V) were observed when CO was adsorbed.

The promoting effect of Ba addition can be interpreted in terms of active sites dispersion and stabilization.

서 론

구리-크롬산화물(copper-chromium oxide) 촉

매는 유지와 에스테르의 수소화반응에 널리 쓰이는 수소화촉매로써, 탄소-탄소의 이중결합을 수소화하는 능력은 적으나, 카르보닐기에 대한

선택적 수소화반응에 대해서는 우수한 촉매능이 있다.¹ 이 촉매는 보통 구리와 크롬의 용액에 암모니아를 가하면 얻어지는 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 형태의 침전을 260°C 이상에서 분해시켜 조제한다. 분해후 X-선 회절결과로는 부정형이며 구리가 1가로 환원되면 활성을 잃는 것으로 보고되어 있다.²

구리-크롬 산화물 촉매는 furfural의 수소화반응에서 기상반응시 심한 활성저하를 보여, 주로 액상반응이 시행되고 있다. 이 촉매의 특성을 개선하기 위해 Na_2O 나 BaO 등 알칼리 및 알칼리토금속산화물이 첨가제로 쓰이며, 이들은 산촉매반응에 의한 부반응을 억제하거나, 안정성을 증가시키는 기능을 가지는 것으로 생각되어 왔다.³

본 연구에서는 구리-크롬산화물에 알칼리토금속을 첨가하여 조제한 촉매상에서 furfural의 수소화 반응을 조사하였다. 또한 이 촉매들의 결정구조, 표면적 등 여러 물리적 성질과 EPR (electron paramagnetic resonance) 등의 실험을 통하여 얻은 표면성질 등을 촉매활성과 관련지어 고찰하였다.

실 험

촉매조제. 구리-크롬산화물 촉매를 비롯 본 실험에 사용한 촉매는 다음 방법으로 조제하였다. 정해진 금속이온의 비에 맞게 용액을 준비하여 자석석계로 저으면서, 암모니아 수용액을 pH가 6.5가 될때까지 가하면, 침전이 생성되는데 이를 여과, 수세건조후 분해시켜 사용하였다. 구리-크롬 산화물 촉매(Cu-Cr로 표시)는 구리:크롬의 물비가 1:1이 되도록 조제하였다. 구리:바륨:크롬산화물 촉매는 구리:바륨:크롬의 물비가 1:1:2인 것(Cu-Ba-Cr(I)로 표시)과 1:0.5:1.5인 것(Cu-Ba-Cr(II)로 표시)을 만들었다. 아연-바륨-크롬 촉매도 아연:바륨:크롬이 1:1:2이 되도록 (Zn-Ba-Cr로 표시)조제하였다. 구리-스트론튬-크롬 촉매는 침전의 물비가 구리:스트론튬:크롬이 1:0.1:1.1이 되도록 (Cu-Sr-Cr로 표시)용액 조성을 맞추었으며, 칼슘도 같은 방법으로 조제하였다

(Cu-Ca-Cr로 표시).

담체로 사용한 실리카는 벗짚을 유기용매와 황산으로 처리한 후 연소시켜 얻었다. EPR 측정시 불순물의 효과가 나타나지 않도록 질산으로 정제하여 사용하였다(표면적 180 m²/g). 실리카에 담지시킨 촉매도 공침법을 사용 조제하였으며, CuO로서 실리카의 1%(as wt.)가 되도록 담지량을 정하였고 물비는 담지안한 촉매와 같게 조제하였다. Cu-Cr에 바륨을 담지시킨 경우, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 가하여 회전증발기를 이용 건조시켰다.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 Fisher (Certified A. C. S.) 제품을 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 는 국산화제품을, 이외의 시약은 모두 Mallinkrodt AR을 사용하였다.

표면적 측정과 반응들에 사용한 촉매를 얻기 위해 침전을 분해시킬 때는 linear programmable temperature controller를 이용, 4°C/min로 200°C까지 승온하여, 1°C/min로 260°C까지 올려 1시간 가열하였으며, 이를 다시 280°C에서 1시간 가열 충분히 분해되도록 하여 사용하였다.

촉매에 대한 조사. X-선 회절스펙트럼은 Di-ano X-ray spectrometer로 $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 10 mA의 조건에서 얻었다. Thermogravimetric system은 Perkin-Elmer TGS-1을 이용하였다. 운반기체로는 압축공기를 30 ml/min로 흘렸으며, 350~780°C 범위를 10°C/min로 스캐닝(scanning)하였다. Differential Scanning Calorimeter에 의한 실험은 Perkin-Elmer DSC apparatus를 사용하여 TGS 실험과 동일한 조건에서 행하였다. 표면적은 용량법을 이용하여, 액체질소온도에서 흡착량을 측정, BET식에 의해 구하였다.

EPR 스펙트럼은 Varian E-4 X-Band spectrometer로 그렸다. 석영으로된 시료관을 flexible coupling을 이용, 이동식 진공장치에 연결, 배기 및 기체흡착과정과 동시에 측정이 가능하도록 하였다. 대부분 실온에서 측정하였으나, 경우에 따라서는 액체질소 온도에서 측정하기도 했다. G value는 Varian strong pitch (#904450-01)와 비교하여 정하였고, 변조진폭(modulation amplitude)은 0.63×10 gauss를 사용하였으나,

경우에 따라 더 줄이기도 했다.

사용한 가스, 수소, 헬륨, 질소, 암모니아 및 탄소는 모두 Matheson 제품으로 암모니아(C.P)를 제외하고는 초고순도(ultra high pure)등급이었다.

촉매활성 측정. 유동식 마이크로 반응기(flow microreactor) 장치를 이용 furfural의 수소화반응에서 여러촉매의 촉매특성을 조사하였다. 수소 유량은 미터링밸브와 Fisher 유량계를 이용, 30~640 ml/min 범위내에서 조절하였으며, furfural은 미량주사기펌프로 2.0~8.4 ml/hr로 증발기에 공급하였다. 반응기는 linear programmable temperature controller를 이용 160~300°C 범위를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 정도로 조절하였다. 분해시킨 촉매는 1.4×3 mm 원통형 펠렛으로 만들어 반응기에 충전한 후 수소기류 중에서 10°C/min로 200°C까지 승온, 2시간 처리후 사용하였다. 생성물은 냉각기를 통하여 기체와 분리 수집하였다. 생성물 분석은 Carbowax 20M (15%)과 KOH(2%)를 Chromosorb W(60/80)에 담지시킨 0.32×200 cm column을 사용 gas chromatograph로 행하였다. Furfural(Cica C.P)은 질소 기류 중에서 증류 정제하였고, 유리 앰푸울에 넣어 밀봉하여 어두운 곳에 두었다가 사용하였다.

결 과

구리-크롬산화물 계통의 촉매들은 분해전에는 갈색이며 X-선 회절분석에 의하면 모두 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 결정이 있음을 보여준다. Fig. 1에 보인 바와 같이 Cu-Cr의 주피이크는 d value가 7.1, 3.68, 3.27, 2.54 Å으로 Stroupe가 보

고한⁴ $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 결정의 7.1, 3.69, 3.28, 2.54 Å과 잘 일치된다. 이를 260°C에서 가열, 분해시키면 검은색으로 변하며 무정형이 되어 아무 회절 피이크도 볼 수 없었다. Fig. 2는 바륨이 첨가된 Cu-Ba-Cr(I)의 X-선 회절분석 결과로서 분해전에는 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 결정의 피이크외에 d value가 3.49, 3.15, 2.16 Å의 새 피이크가 보인다. 이는 ASTM 15-376이 나타내는 BaCrO_4 결정의 3.52, 3.17, 2.17 Å의 d value와 일치되어 분해전에는 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 와 BaCrO_4 결정이 섞여 있으나 분해후에는 BaCrO_4 결정만 남아있음을 보인다. 스트론튬이 첨가된 Cu-Sr-Cr의 경우도 Fig. 3에서 처럼 ASTM 15-356의 SrCrO_4 결정이 보이는 3.45, 3.26, 3.01 Å의 d value에 해당되는 3.45, 3.27, 3.01 Å의 피이크가 나타났고, 분해후에도 이 SrCrO_4 결정은 남아 있었다. 칼슘을 첨가한 경우는 확실한 결정구조가 새로 나타남을 확인하기 어려웠다. 이러한 첨가제의 유무에 관계없이 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 의 분해온도는 260°C이었으며, BaCrO_4 의 회절스펙트럼은 400°C에서 가열하여도 변화가 없었다.

Fig. 4는 Cu-Cr과 Cu-Ba-Cr(I)의 TGS 실험결과이다. 두 경우 모두 같은 온도에서 분해되었으며 질량 감소는 Cu-Cr이 23.3%, Cu-Ba-Cr(I)은 12.6%이었다. $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 가 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 로 분해시 질량감소의 계산치가 27.5%이므로 Cu-Cr 촉매에서는 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 가 85% 정도 함유되어 있음을 알 수 있다. Cu-Ba-Cr(I)에서는 BaCrO_4 는 분해되지 않으므로 질량감소가 적다. Fig. 5의 DSC 실험결과에서,

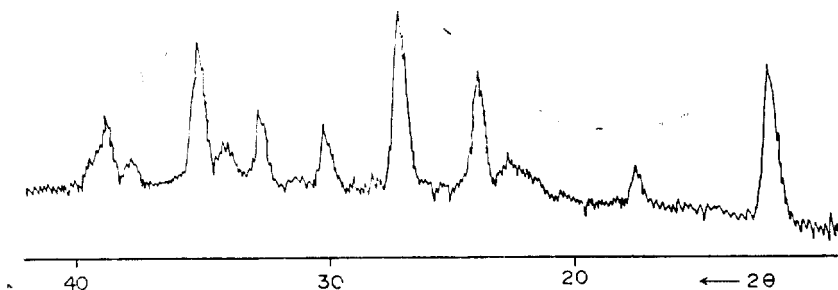


Fig. 1. X-Ray diffraction pattern of copper-chromium oxide catalyst (precipitated).

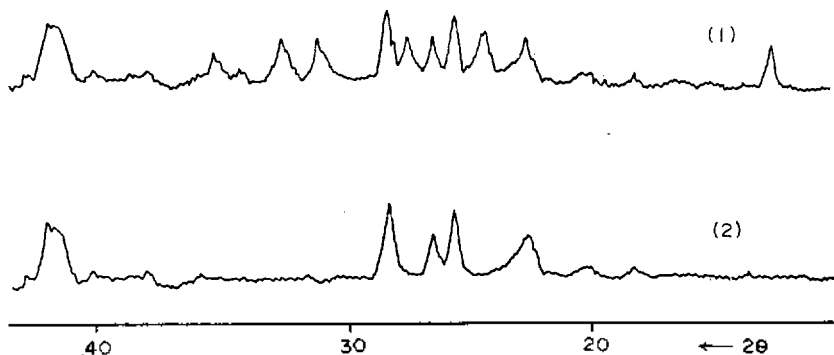


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of copper-barium-chromium oxide catalyst. (1) $\text{Cu(OH)NH}_4\text{CrO}_4$ and BaCrO_4 , (2) BaCrO_4 .

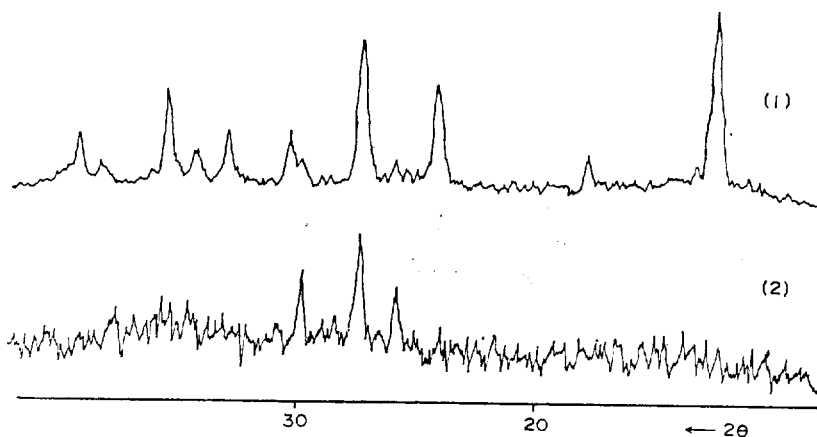


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of copper-strontium-chromium oxide catalyst. (1) $\text{Cu(OH)NH}_4\text{CrO}_4$ and SrCrO_4 , (2) SrCrO_4 .

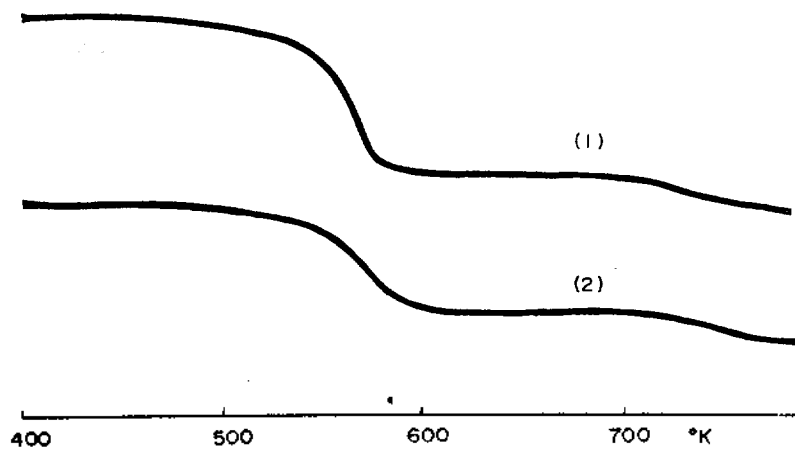


Fig. 4. TGA curves for copper-chromium oxide... (1) and copper-barium-chromium oxide (1)... (2). Carrier gas: air, 30 ml/min, scan rate: 10 °C/min.

도 분해에 따른 발열을 나타내는 피크의 크기만 1/2 정도로 줄었을뿐, 바륨을 첨가하여도 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ 의 분해에 있어서는 아무런 차이도 관찰되지 않았다.

첨가물에 의한 촉매표면의 안정성을 조사하기 위하여 표면적을 측정하였다. 분해과정의 조절에 따라 영향이 컸다. $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상으로 급격히 260°C 까지 승온 분해시킨 경우 표면적은 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다. 그러나 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 정도로 서서히 승온하여 분해시킨 Table 1의 결과를 보면 첨가제 유무에 별 영향이 없었다. 이 촉매들을 공기 중에 300°C 로 2시간 가열 처리한 경우에도 큰 차이가 없었으나 400°C 로 2시간정도 가열하면 현저히 감소되었다. 또 반응에서 사용할 때와 같이 수소기류 중에서 2시간 처리했을 때는 모두 $20\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 첨가제에 의한 차이는 보기 어려웠다.

구리-크롬산화물 계통의 촉매상에서 furfural을 수소화시키면 furfuryl alcohol이 주로 생성되며, 소량의 methylfuran과 물이 얻어졌다. 반응물 조성이 $\text{H}_2/\text{furfural}$ 의 몰비가 10 이하에서는 생성물이 거의 없었으며 반응 온도가 300°C 이상이나 160°C 이하에서는 활성 저하현상이 아주 심했다. 첨가제의 영향을 비교하기 위하여 Fig. 6에 여러 촉매에서의 반응시간에 따른 전환율의 변화를 비교하였다. Cu-Cr을 비롯 모두

초기상태에서는 전환율이 90% 이상으로 높으며, Cu-Cr과 Cu-Ca-Cr에서는 쉽게 활성을 잃었으나, 스트론튬과 바륨이 첨가된 촉매에서는 비교적 완만한 활성저하를 보여주고 있다. 바륨의 첨가량에 따라서는 현저한 차이를 보지 못하였으며, Zn-Ba-Cr이나 Ba-Cr 등에서는 실험범위 내에서는 생성물을 확인하지 못하였다. Cu-Cr에 바륨을 담지시킨 경우도 촉매활성이 증가되었다. 300°C 에서 사용하여 활성저하된 촉매는 X-선 회절분석결과, d value가 2.09, 1.82 \AA 인 피크가 나타나, ASTM 4-836에 있는 구리금속상태의 d value 2.09, 1.81 \AA 과 일치되므로 금속 구리상태가 나타남을 볼 수 있었으나 160°C 에서 사용한 촉매에서는 새로운 피크가 나타나지 않았다. 160°C 에서 사용하여 활성저하된 Cu-Cr 촉매는 액체질소 온도에서 측정할 질소흡착량이 현저히 감소하는데 BET 식을 이

Table 1. Surface areas of the various catalysts (unit: m^2/g).

Catalyst	Decomposed	Treated in air at 300°C for 2hr
Cu-Cr	64	55
Cu-Ba-Cr(I)	57	46
Cu-Ba-Cr(II)	59	60
Cu-Ca-Cr	68	49
Cu-Sr-Cr	58	48

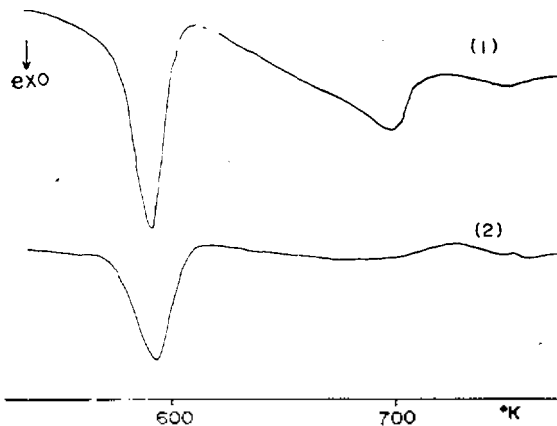


Fig. 5. DSC curves for copper-chromium oxide... (1) and copper-barium-chromium oxide (I)... (2). Carrier gas: air, $30\text{ ml}/\text{min}$, scan rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

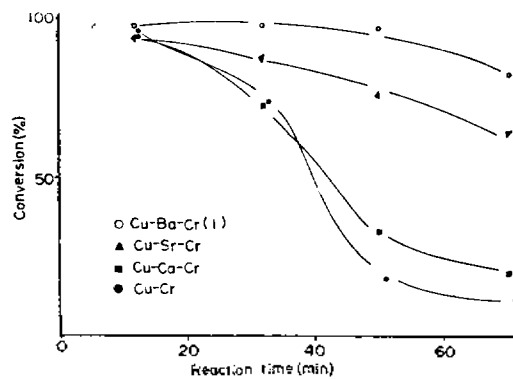


Fig. 6. Changes of % conversion of furfural with time. Reaction temperature: 200°C , catalyst weight: 0.30 g , feed rate of furfural: $2.60\text{ ml}/\text{hr}$.

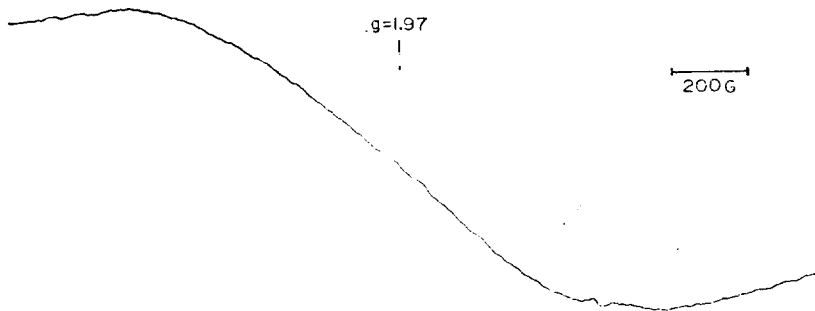


Fig. 7. EPR spectrum of copper-chromium oxide catalyst reduced in H_2 at $160^\circ C$.

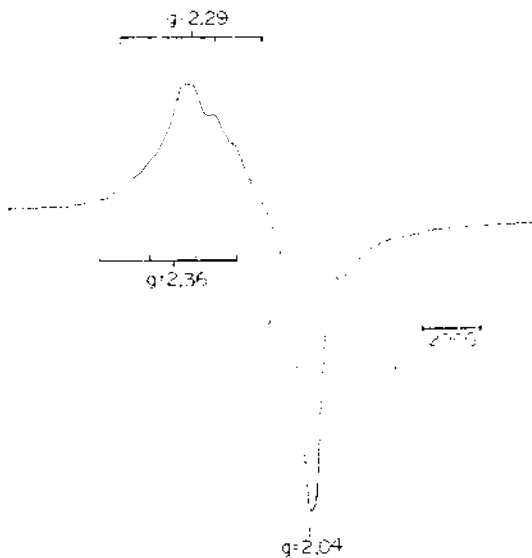


Fig. 8(a). EPR spectrum of copper-barium-chromium oxide catalyst oxidized in air at $260^\circ C$.

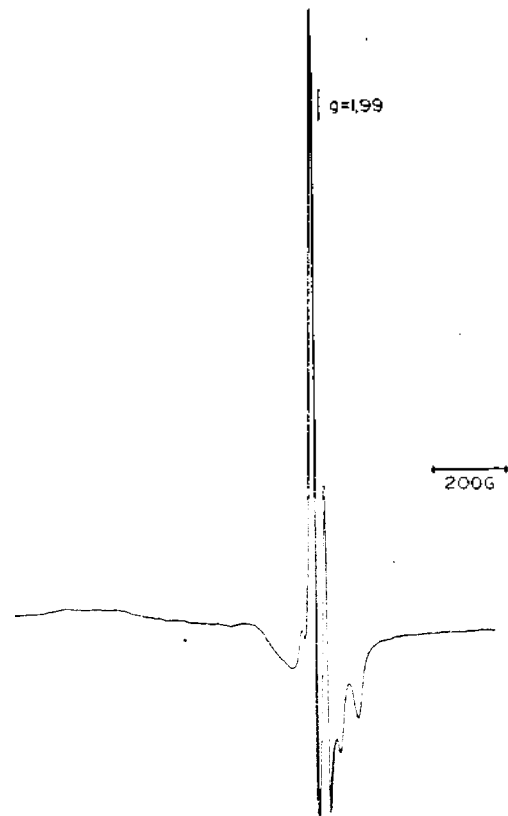


Fig. 8(b). EPR spectrum of copper-barium-chromium oxide catalyst after ammonia adsorption.

용, 구한 표면적은 $5 m^2/g$ 이었다. 활성저하된 촉매들은 $260^\circ C$ 의 공기류중에서 2시간 정도 가열하면, 1회에서 95%까지 활성이 재생되었으며 $160^\circ C$ 에서 활성저하된 촉매의 표면적도 $30 m^2/g$ 으로 회복되었다.

분해한 Cu-Cr을 $260^\circ C$ 에서 배기한 후, 실온에서 EPR을 측정하면 재현성있는 스펙트럼을 얻기가 어려웠다. 구리(II)의 초미세구조도 뚜렷하지 않았으며 공기중에서 계속 가열하면 흡수피이크는 아주 적어져 버린다. 분해후 배기하여 $160^\circ C$ 에서 수소를 흡착시키면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 g value가 1.97, 폭이 1300 gauss 인 넓은 피이크가 나타난다. 이는 Poole 등이 보

고한⁵ Cr_2O_3 의 β_w 피이크($g=1.98$, 피이크폭= $1300 gauss$)와 비슷하다. Cu-Cr은 공기중에서 가열배기후 수소 흡착등 처리과정에서 가역적인 스펙트럼을 보여주지 않았다. Fig. 8a는 Cu-Ba-Cr

(I)을 공기중에서 260 °C로 2시간 가열 배기하여 측정된 EPR 스펙트럼이다. Low field에서 분리도는 약하지만, Deen 등이 보고한⁶ γ -alumina에 산화구리를 담지하여 clustered Cu(II) ion이 많은 경우의 스펙트럼과 아주 비슷하다. 수평부분은 두 개의 quartet으로 나눌 수 있는데, $g_{\parallel}=2.36(A=160G)$, $g_{\perp}=2.29(A=160G)$, 수직부분은 $g_{\parallel}=2.04$ 로 볼 수 있다. 이 시료에 CO나 암모니아를 흡착시키면 Fig. 8b에서와 같은 새로운 흡수피이크가 나타난다. 가장 큰 흡수선의 g value는 1.99이었으며, Cu-Ba-Cr/silica에 암모니아를 흡착시켰을 때에도 같은 현상을 보여주었다. Cu-Ba-Cr은 다시 260 °C에서 가열 배기하면 Fig. 8a의 스펙트럼을 보여주었다. Cu-Cr/silica에서도 활성화한후 암모니아 흡착으로 Fig. 9의 새로운 흡수 피이크가 보이는데 g value는 1.97이었다. 칼슘을 첨가시킨 촉매에서는 표면의 활성화나 환원기체의 흡착과정에서 가역적인 스펙트럼을 얻지 못했다. 스트론튬을 첨가시킨 경우 활성화한 후 실온에서 CO 흡착에 의해 생성되는 피이크를 보지는 못했으나, 160 °C에서 수소를 흡착시키면 Fig. 7과 같은 스펙트럼이 얻어진다. 또 이러한 스펙트럼은 처리과정에 따라 재현성있게 나타났다. BaCrO₄를 함유한 Ba-Cr이나 Zn-Ba-Cr 촉매에서는 CO나 암모니아 흡착으로 새로운 흡수피이크가 얻어지지 않았다.

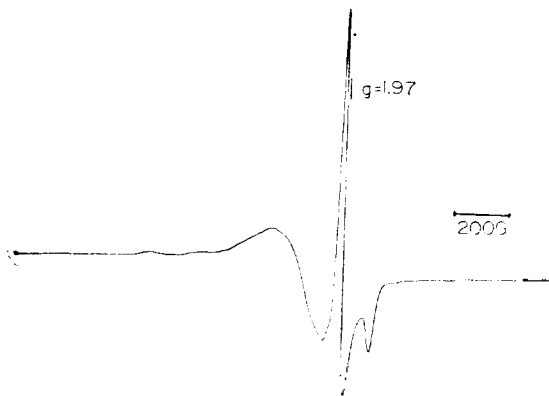


Fig. 9. EPR spectrum of copper-chromium oxide (1%) on silica after ammonia adsorption.

고 찰

바륨이나 스트론튬 첨가로 촉매능이 개선되는 것은 첨가제가 표면구조를 변화시키거나 촉매성분의 분산도를 높이거나 반응에 있어 비활성화 과정을 지연시키기 때문으로 생각된다. X-선 회절결과를 보면 바륨첨가시 BaCrO₄ phase, 스트론튬첨가시 SrCrO₄ phase가 나타남을 확인할 수 있었다. TGS나 DSC 실험결과에서 보면 첨가제의 존재가 촉매주성분인 Cu(OH)NH₄CrO₄의 분해과정에는 영향을 주지 않았고, 또 Table 1에 정리된 표면적 측정 결과에서도 첨가제에 따른 표면적의 차이가 보이지 않았다. 반응온도 보다 높은 300 °C로 가열했을 때나 수소기류중에서 처리했을 때에도 첨가제가 표면적 변화에 영향을 주지 않았다. 이러한 사실로 보아 첨가제에 의해 형성된 새로운 phase의 존재가 촉매조제 단계나 촉매표면적 등에는 영향을 주고 있지 않음을 알 수 있다.

어느 촉매에서나 초기 전하율은 비슷했으나, 시간에 따른 전하율의 저하정도는 첨가제에 따라 달랐다. Fig. 6의 결과에서 보는 바와 같이 바륨이나 스트론튬이 첨가된 촉매에서는 활성저하 정도가 훨씬 적어졌다. 활성저하 정도는 반응온도가 160 °C 이하와 300 °C 이상에서 크며, 본 실험을 한 200~240 °C 범위내에서는 적다. 300 °C에서 사용한 Cu-Cr 촉매는 X-선 회절실험에서 산화물의 환원을 볼 수 있었고, 160 °C에서 활성저하된 경우 유효표면적이 현저히 감소되었다. 이러한 감소는 탄소질 석출로 표면이 덮이게 되어 세공입구가 막히므로 적은 세공의 내부 표면에 질소가 흡착되지 않음을 의미한다. 공기중에서 처리하면 탄소질이 연소되어 제거되므로 내부 세공이 열려 유효표면적이 회복되고 환원된 구리가 산화되므로 인해 촉매활성이 재생되는 것으로 생각된다. 바륨 첨가시 활성저하가 늦어질뿐 없는 것은 아니고 첨가로 생성된 BaCrO₄가 단독으로는 촉매활성이 없으므로 바륨첨가로 표면구조가 변하여 활성점이 증가되는 것으로 생각할 수 있다.

구리나 크롬은 산화상태에 따라 EPR에 측정

될 수 있는 짝짓지 않은 전자가 있다. 산화동을 alumina⁶나 silica⁷에 담지시키거나, zeolite⁸에 이온교환한 경우, chromium oxide를 alumina와 섞어 조제하거나⁵, silica에 담지시키거나⁹, 알칼리토금속을 첨가한 경우¹⁰ 스펙트럼등이 보고되어 있다. 산화동은 분산상태가 좋으면 헥스핀이 3/2이어서 네개로 나뉜 초미세구조가 수평부분과 수직부분에 나타나며, $g_{\parallel}=2.333$, $g_{\perp}=2.0022$ 로 보고되어 있다¹¹. 분산도가 나쁜 경우는 clustered Cu(II) ion과 isolated Cu(II) ion의 중첩에 의한 비대칭적인 스펙트럼이 알려져 있다⁶. Zeolite X에 Cu(II)를 이온교환한 경우 $g_{\parallel}=2.376$ ($A_{\parallel}=126G$), $g_{\parallel}'=2.328$ ($A_{\parallel}'=162G$) 및 $g_{\perp}=2.048$ 로 두종류의 구리이온 상태가 있음도 보고되어 있다⁸. Fig. 8에서 얻어진 스펙트럼은 Deen 등이 보고한 분산도가 나쁜 산화동의 스펙트럼과 비슷하며, $g_{\parallel}=2.36$, $g_{\parallel}'=2.29$, $g_{\perp}=2.04$ 등의 값도 문헌에 보고된 여러 상태의 Cu(II) ion의 g value와 ($g_{\parallel}=2.19\sim 2.40$, $g_{\perp}=2.04\sim 2.099$)^{8,11} 같은 범위내에 있으며, quartet으로 볼 수 있는 점으로 미루어 구리(II) 이온에 의한 것으로 생각된다. 두 가지의 g value를 갖는 것은 제올라이트 X에서와 같이 주위환경이 다른 자리에 구리(II) 이온이 있기 때문으로 보인다. 시료중에 크롬이 있으므로 Poole 등이 보고⁵한 Cr₂O₃의 β_w 피이크도 있을 것으로 생각되나 low field의 비대칭적인 부분에서 clustered Cu(II) ion과 구분하기는 곤란하였다.

암모니아나 CO를 활성화된 Cu-Ba-Cr에 흡착시켰을 때 나타나는 흡수피이크의 g value는 1.99로서, van Reijen과 Cossee에 의해 알려진⁹ Cr/SiO₂의 Cr(V)에 암모니아 흡착시 나타나는 피이크의 $g_{\perp}=1.992$ 값과 비슷하다. 순수한 chromia는 EPR 스펙트럼을 보여 주지 않으며 알칼리토금속의 첨가로 Cr(VI) site가 생성됨이 알려져 있다¹². Cr(V) site는 에틸렌의 중합반응의 활성점으로 알려져 있는데¹³, 활성화된 chromia 촉매를 암모니아로 처리하면 Cr(V)가 생성되고 촉매능도 증가된다고 보고되어 있다.¹⁴ 바륨첨가로 Cu-Ba-Cr 촉매에 분산된 Cr(VI) site가 생성되고 이들이 약한 환원제인 CO나 암모

니아와 반응, Cr(V)가 생성되므로 Fig. 8b와 같은 Cr(V) 스펙트럼이 나타난다고 생각된다. Ba-Cr이나 Zn-Ba-Cr에서는 CO나 암모니아 흡착으로 새로운 흡수피이크가 나타나지 않아 구리-크롬산화물 촉매의 크롬에서 나타나는 것임을 알 수 있다. 분산된 Cr(VI) site가 바륨첨가로 생성된 것인지, 아니면 원래부터 있는 것이 표면구조가 안정하므로 유지되어온 것인지는 명확하지 않지만, 바륨첨가된 Cu-Ba-Cr에서는 CO나 암모니아 흡착으로 Cr(V)의 스펙트럼이 보여 분산된 크롬이 있음을 알 수 있다. Silica에 소량 분산 담지시킨 Cr-Cr/silica에서도 Cr(V)의 스펙트럼은 나타났다. Cr(V) 피이크는 단일 피이크로 보고되기도 하였고⁵, van Reijen, Cossee에 의하면 리간드에 따라 여러모양으로 나타나기도 한다⁹. Cu-Cr/silica에서는 단일 피이크로 나타나 바륨이 첨가되면 Fig. 8b처럼 복잡해지는데 그 이유는 아직 밝히지 못하였다.

바륨이나 스트론튬이 첨가된 촉매에서 재현성 있는 EPR 스펙트럼을 보여주는 것은 처리과정에 대해 표면구조가 안정하다는 것을 말해준다. 첨가제로 인하여 촉매능이 개선된 촉매에서 표면적이나 열처리에 대한 안정성은 첨가전에 비해 별 변화가 없었으나, 분산되어 있을 때에만 얻을 수 있는 구리나 크롬의 EPR 스펙트럼이 볼 수 있었다. 이러한 사실들로부터 furfural의 수소화 반응에서 구리-크롬산화물 촉매에 대한 바륨 등의 첨가효과는 촉매성분의 분산정도를 향상시키므로 활성점의 수가 증가되어 활성저하중에도 더 나은 전환율을 보이게 하는 것으로 생각된다.

인용문헌

1. C. L. Thomas, "Catalytic Process and Proven Catalysts", P. 153, Academic Press, New York, 1970.
2. H. Adkins, E. E. Burgoyane and H. J. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2626 (1950).
3. J. McEvoy, Morton and R. Shalit, *U. S. Patent*, 3,374,184 (1968.3.19).
4. J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 569

- (1949).
5. C. P. Poole, Jr., W. L. Kehl and D. S. MacIver, *J. Catal.*, **1**, 407 (1962).
 6. R. Deen, P. I. Th. Scheltus and G. de Vries, *J. Catal.*, **41**, 218 (1976).
 7. H. Tominaga, Y. Ono and T. Keii, *J. Catal.*, **40**, 197 (1975).
 8. R. G. Herman and D. R. Flentge, *J. Phys. Chem.*, **82**, 720 (1978).
 9. L. I. van Reijen and P. Cossee, *Discussions Faraday Soc.*, **41**, 277 (1966).
 10. A. Andreev and D. Mihajlova, *J. Catal.*, **30**, 387 (1973).
 11. P. A. Berger and J. F. Roth, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4307 (1967).
 12. A. Andreev, N. Nesher, D. Mihajlova, L. Prahov and D. Shopou, *J. Catal.*, **27**, 266 (1972).
 13. C. L. Gardener and E. J. Casey, *Catal. Rev.*, **9**, 1 (1976).
 14. 多羅間公雄, 吉田郷弘, 土居寧男, 觸媒, **11**, 121 (1969).