

페라이트 촉매의 K 첨가효과와 에틸벤젠의 탈수소반응

임기철* · 이근대** · 이호인

서울대학교 공업화학과, (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산56-1

*과학기술정책연구소, (130-650) 서울 청량 우체국 사서함 255호

**부산공업대학 도장공학과, (608-739) 부산직할시 남구 용당동 100

(1992년 10월 22일 접수, 1992년 11월 5일 채택)

The Effects of K-Addition and the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene on Ferrite Catalysts

Ki-Chul Lim*, Gun Dae Lee**, and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Science and Technology Policy Institute, P. O. Box 255, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Department of Surface Coating Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received October 22, 1992, Accepted November 5, 1992)

요 약 : 몇 종류의 산화물을 혼합하여 그 장점이 촉매의 특성으로 나타나도록 하는 복합산화물 촉매의 한 종류로서 스피넬 구조를 이루는 Mg- 및 Zn-페라이트를 촉매로 선정하여 K 첨가에 따른 물성을 분석하고 페라이트상에서 에틸벤젠의 탈수소반응에 대하여 연구하였다. 촉매의 특성분석에는 XRD, BET법, DTA, XPS, TEM, TPD 등의 분석기법을 사용하였다. 페라이트 촉매에 대한 K 첨가 효과를 검토하기 위하여 물성을 종합적으로 분석한 결과, K는 입자의 분산도를 향상시키는 구조적 조촉매로서의 역할과 함께 전자를 공급하는 조촉매로서 작용하였으며, K의 첨가량이 증가함에 따라 산점이 증가되어 그 세기가 약해지면서 산점의 농도는 증가하였다. 반응성을 연구한 결과 페라이트 촉매에 첨가된 K는 강한 산점을 중화시켜 탈수소 반응에 적합한 세기의 산점을 형성하여 스티렌의 선택도를 일정하게 유지하였다.

Abstract: Mg- and Zn-ferrites having spinel structure, a kind of complex oxides showing the advantageous properties of constitutently single metal oxides, were selected to find a relationship between their catalytic activities in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and the catalytic properties. For the structural and physical analyses of ferrites, XRD, BET, DTA, XPS, TEM and TPD methods were employed. Potassium added to the catalyst played a role of bifunctional promoter which brought the electronic effect as well as the structural one for the increment of particle dispersion. K-addition decreased acid strength of the catalyst by neutralization and increased its acidity. In the dehydrogenation of ethylbenzene, K-addition let the selectivity to styrene be constant throughout the reaction by the proper acid strength of the ferrite for the reaction, which could be obtained from the neutralization of strong acid sites by potassium.

1. 서 론

어떤 특정반응에 효과가 있는 금속산화물 촉매를 두 종류 또는 그 이상 혼합하여 상호 촉진작용을 기

대할 목적에서 혼합 금속산화물 촉매가 많이 사용되고 있다. 혼합 금속산화물은 서로 다른 종류의 산화물이 첨가됨에 따라 구조가 변화되므로 촉매작용이 향상된다고 할 수 있으나, 이를 일률적인 현상과 이

론으로 설명할 수는 없으며, 촉매표면의 산-염기 특성, 표면 금속과 기상 산소분자와의 관계, 금속이온과 격자 산소와의 관계 등을 종합하여 고찰할 필요가 있다[1].

다성분계 혼합산화물인 페라이트 촉매는 탄화수소의 산화 탈수소반응에 매우 효과적으로 사용할 수 있는 촉매이며, 특히 butene으로부터 butadiene, ethylbenzene으로부터 styrene으로의 탈수소반응에 좋은 활성을 보인다. Fe^{3+} 를 기본으로 한 금속산화물 촉매를 사용한 에틸벤젠의 탈수소반응에 있어서, 반응이 진행됨에 따라 Fe^{3+} 는 낮은 산화수를 갖는 산화물로의 환원[2]이 일어나며, 탄소질 침적의 결과 촉매의 비활성화를 가져온다. 지금까지 다성분계 금속산화물인 페라이트계 촉매상에서 흡착 산소들이 반응에 관여하는 여러 산화 탈수소반응에 대하여 Gibson[3], Rennard[4] 등이 많은 연구를 하였으며, Massoth 등[5]은 butene에서 butadiene으로의 반응에 대하여 그 반응메카니즘을 규명한 바 있다. 그러나 페라이트 상에서 에틸벤젠의 탈수소반응에 대한 정확한 메카니즘은 아직 밝혀진 바 없다.

에틸벤젠의 탈수소반응에 사용되는 촉매로는 Fe_2O_3 를 기본으로 한 Shell계 촉매($Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2CO_3$)를 실례로 들 수 있는데, K_2CO_3 는 촉매 작용시 K_2O 로 존재한다[6, 7]. Fe_2O_3 계 촉매에서 기본적으로 중요한 것은 활성 증대를 위해 첨가하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물의 조촉매 작용을 비롯하여 촉매 수명의 연장을 위해 첨가하는 Cr_2O_3 의 내열성과 내환원성 등이라 할 수 있다. K 성분 이외에도 알칼리 금속이나 알칼리 토금속은 활성점의 수를 증가시킬 뿐만 아니라 벤젠과 톨루엔의 생성을 억제함으로써 스티렌 선택도를 향상시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 촉매의 활성저하를 방지하기 위해 페라이트에 조촉매로서 K를 첨가하여 그 조성 변화에 따른 촉매의 특성과 반응성을 검토하였다. Hirano [8]에 의하면 Fe_2O_3 에 K를 첨가하면 $K_2Fe_2O_4$ 가 생성되는데, 이것이 활성점으로 작용하여 반응속도를 증가시키고 탄소질의 침적을 억제시키는 것으로 알려져 있다. 앞서 보고[9]된 바 있는 Cr 치환 효과의 검토와 같은 방법으로, K 첨가에 따른 페라이트 촉매의 물리적 특성 및 구조의 확인을 위하여 BET법을 이용한 표면적 측정, X-선 회절분석, 전자현미경 사진 등의 자료를 통해 에틸벤젠의 탈수소반응에 있어서의 활성과 선택도에 미치는 영향을 간접적으로 검증하였고, DTA 등의 열분석법을 이용하여 페라이트

의 상변화 과정도 추정하였다. 또한, pyridine TPD 실험을 통해 산 특성과 반응성과의 관계도 검토하였으며, K 첨가가 에틸벤젠의 탈수소반응에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

스피넬 페라이트의 제조법에는 여러가지가 있으나 고상혼합법은 에틸벤젠의 탈수소반응에 쓰이는 페라이트 촉매의 제조방법으로 많이 사용되고 있다[10]. 혼합 금속산화물 촉매인 $ZnFe_2O_4$ 와 $MgFe_2O_4$ 를 구성하고 있는 각 성분의 질산염에 K의 원자 몰비가 1, 2, 5, 10 mol% 되도록 KNO_3 를 혼합하여 건조로에서 $200^\circ C$ 로 24시간동안 건조시킨 다음 막자사발에서 갈아 다시 $650^\circ C$ 의 공기 분위기에서 12시간 소성시킨 후, 200mesh 정도로 곱게 갈아 실험에 사용하였다.

2.2. 촉매의 물성 및 특성 분석

촉매의 기본 연구는 촉매의 물성과 특성 그리고 조성과 반응성과의 관계를 규명하는 것이므로 스피넬 구조를 이루는 페라이트 촉매의 K 첨가 효과를 유익적으로 고찰하기 위해 다음과 같은 분석을 행하였다. 소성 온도와 조성 변화에 따른 페라이트의 스피넬 구조 형성 여부를 확인하기 위해 X-선회절분석(Rigaku, D/MAX-IIA)을 행하였다. 촉매로 사용한 페라이트의 열적특성 분석에는 시차열중량분석기(Rigaku, PTC-10A)를 사용하였다. 제조된 촉매의 표면적은 BET법을 이용한 표면적 측정장치(Quantachrome, Quantasorb QS-11)로 측정하여 K 첨가량 변화에 따른 표면적의 변화와 반응성과의 관계를 검토하였다. 고체촉매를 구성하고 있는 원소 및 표면에서 그들이 갖고 있는 전자의 결합상태를 알기 위하여 XPS(Perkin-Elmer, PHI 558)를 이용하여[11] $MgFe_2O_4$ 와 $ZnFe_2O_4$ 촉매에서 K의 첨가량 변화에 따라 Fe와 O의 전자에 미치는 영향을 검토해 보았다. K의 첨가에 따른 페라이트 촉매의 산점 특성을 조사하기 위하여 pyridine을 흡착 염기로 사용하여 TPD 실험도 행하였다.

2.3. 페라이트 촉매상에서 에틸벤젠의 탈수소반응

스피넬 구조를 갖는 페라이트 촉매상에서 에틸벤젠을 탈수소시켜 스티렌을 제조하기 위해 상압하에서

연속 흐름식 반응을 이용하였다. 촉매인 페라이트는 분말상태로 100mg씩 충전하였으며, 촉매표면에 흡착되어 있는 불순물을 제거하기 위해 반응에 앞서 1시간동안 운반기체인 질소를 40ml/min의 속도로 흘렸다. 에틸벤젠과 수증기의 분압은 온도에 따른 증기압으로 결정하였으며, 에틸벤젠(EB)의 탈수소반응에서 생성물은 주로 벤젠(BZ), 톨루엔(TOL), 스티렌(ST)이었고, 극소량의 C_1 , C_2 가 함유되어 있었다. 반응 초기에는 산소가 관여하는 산화 탈수소반응이 진행되었으므로 완전연소 생성물로서 CO, CO_2 가 존재하였다. 반응 생성물은 시료 채취구에서 일정량을, 가열된 주사기로 채취하여 GC(Yanaco, G80)로 분석하였으며, 방향족 화합물은 FID 검출기로, CO와 CO_2 등은 TCD 검출기로 각각 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. K 첨가에 따른 촉매의 특성 변화

스피넬 페라이트인 $MgFe_2O_4$ 와 $ZnFe_2O_4$ 에 대하여 K의 첨가량 변화에 따른 촉매의 특성 변화를 XRD, TG/DTA, BET법, ESCA, TEM, TPD 등의 기법을 사용하여 얻은 결과를 고찰하였다.

3. 1. 1. X-선 회절 분석

$MgFe_2O_4$ 와 $ZnFe_2O_4$ 촉매에 K를 1, 2, 5, 10mol% 첨가한 촉매에 대해 구조 변화 여부를 검토하기 위해 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 1에는 K 첨가량 변화에 따른 $ZnFe_2O_4$ 촉매의 X-선 회절도를 나타내었다. K 첨가량이 증가함에 따라 스피넬 구조 이외에 FeO 나 Fe_2O_3 및 K_2O 에 해당하는 피크가 나타난 것으로 보아 K를 과도하게 첨가하면 스피넬 구조 형성을 방해하는 것으로 생각되며, 이는 $MgFe_2O_4$ 촉매의 경우에서도 같은 양상을 관찰할 수 있었다. 그러나 Hirano[8]와 Mihajlova 등[12]이 제안한 활성점이 $K_2Fe_2O_4$ 의 형성 여부는 관찰되지 않았다.

3. 1. 2 시차열중량 분석

K를 첨가한 경우 $ZnFe_2O_4$ 촉매의 시차열 곡선은 Cr로 치환된 촉매의 경우[9]와는 달리 Fig. 2에서 보는 것처럼 큰 차이가 없다. 즉, 60°C 전후에서 흡착수가 탈착되고, 140°C 전후에서 결정수의 탈리가 이루어지며 240~290°C의 범위에 걸쳐 질소 산화물의 제거가 이루어짐을 알 수 있었다. $MgFe_2O_4$ 에 K를

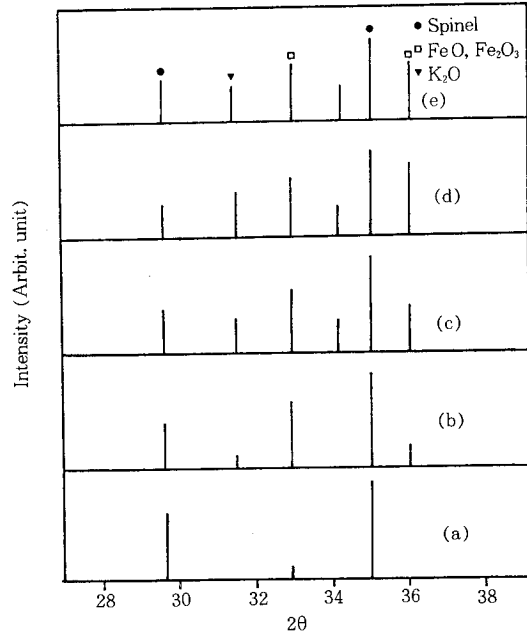


Fig. 1. XRD patterns of K-added $ZnFe_2O_4$ catalysts with various amounts of K, (a) 0mol%, (b) 1mol%, (c) 2mol%, (d) 5mol%, and (e) 10mol%.

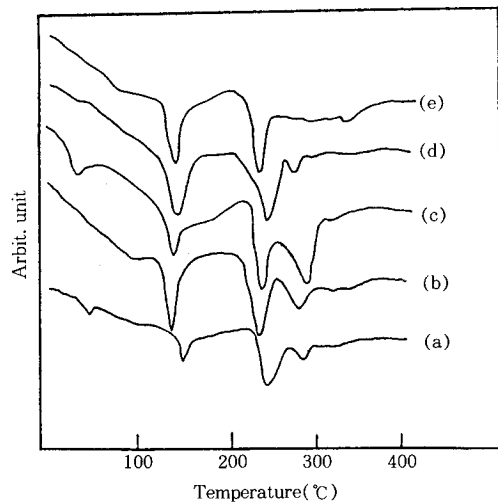


Fig. 2. DTA curves of K-added $ZnFe_2O_4$ catalysts with various amounts of K, (a) 0mol% (b) 1mol%, (c) 2mol%, (d) 5mol%, and (e) 10mol%.

첨가한 경우도 $ZnFe_2O_4$ 에 비해 큰 차이가 없음을 알았다.

3. 1. 3. BET법에 의한 표면적 측정

$MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ 와 $ZnFe_2O_4$ 에 K의 양을 변화시키면서 첨가한 경우, Table 1과 2에서 보는 것처럼 표면적 증가는 있었으나 첨가한 K의 양에는 함수관계가 없는 것으로 관찰되었으며, Cr로 치환된 경우 [9] 그 양에 따라 상당한 정도의 표면적 증가가 관찰된 것에 비하면 그리 크지 않았다. 이는 투과 전자 현미경(JEOL, TEM-120C) 분석 결과인 Fig. 3에서 보는 것처럼 K의 첨가량 증가에 따라 입자의 분산도가 양호해짐을 알 수 있는데, Cr와는 달리 첨가된 K가 소량일 경우에는 표면으로 확산되기 보다는 격자 내부에 들어가 빈위치를 채우며, 그 양이 증가하면 K_2O 의 형태로 표면에 확산되어 표면적과 분산도를 증가시키기 때문인 것으로 풀이된다. 이는 K가 첨가되면 촉매 입자의 팽창이 일어나 기공의 부피가 증가한다는 Shibata 등[6]의 보고와 비교할 때 잘 일치함을 알 수 있다.

3. 1. 4. XPS에 의한 표면 분석

첨가된 K의 거동을 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 표면 조성을 분석하였으며, K의 전자적 효과를 검토하기 위하여 Fe와 O가 갖는 전자의 결합에너지를 측정하여 그 결과를 Table. 1과 2에 나타내었다. Cr로 치환된 촉매의 표면 조성과 전자적인 효과를 검토한 보고[9]에 나타난 Cr/Fe 값에 비하여 K/Fe의 값이 더 작으므로, K는 표면보다는 격자내부로 차 들어간다고 생각된다. 또한 Fe가 갖는 전자의 결합 에너지가 K의 첨가량 증가에 따라 점차 감소한 것으로 보아 Fe의 전자 밀도를 증가시키는 K의 전자 공여효과를 확인하였으며, 그 결과 Fe가 풍부한 전자를 갖게 되어 산점이 약해지므로 탈수소 반응에서 EB의 강한 흡착을 방해함으로써 촉매의 비활성화를 방지할 것으로 예상된다.

3. 1. 5. 투과 전자 현미경 사진

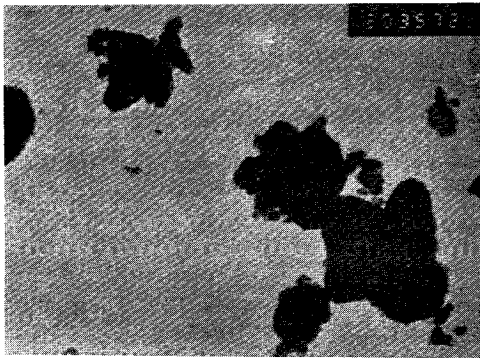
$MgFe_2O_4$ 촉매의 K의 양을 각각 1, 2, 5, 10mol% 씩 첨가한 후 촬영한 투과 전자 현미경 사진을 Fig. 3에 실었다. 앞서 검토하였듯이 첨가된 K는 스피넬

Table 1. Properties of $MgFe_2O_4$ Catalysts Adding Various Amounts of K

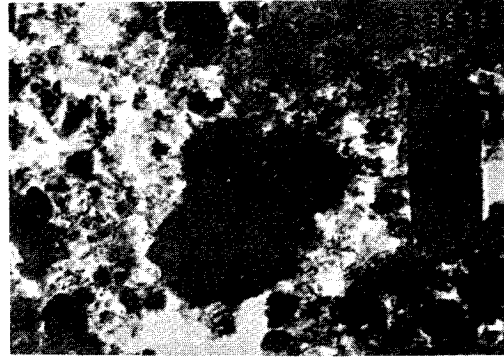
Catalysts	Specific surface area (m ² /g)	Surface composition ratio(K/Fe)	Binding energy(eV)		
			Fe		O _{1s}
			2p _{1/2}	2p _{3/2}	
$MgFe_2O_4$	3.56	—	723.2	709.6	530.6
1mol% K- $MgFe_2O_4$	5.14	—	723.0	709.5	529.5
2mol% K- $MgFe_2O_4$	5.34	0.02	722.6	709.4	528.5
5mol% K- $MgFe_2O_4$	5.58	0.10	722.3	709.4	528.7
10mol% K- $MgFe_2O_4$	4.95	0.22	722.0	709.2	529.1

Table 2. Properties of $ZnFe_2O_4$ Catalysts Adding Various Amounts of K

Catalysts	Specific surface area (m ² /g)	Surface composition ratio(K/Fe)	Binding energy(eV)		
			Fe		O _{1s}
			2p _{1/2}	2p _{3/2}	
$ZnFe_2O_4$	2.59	—	723.3	710.0	529.3
1mol% K- $ZnFe_2O_4$	3.87	0.02	723.2	709.7	528.2
2mol% K- $ZnFe_2O_4$	3.74	0.09	723.2	709.7	528.2
5mol% K- $ZnFe_2O_4$	3.97	0.12	723.0	709.8	528.5
10mol% K- $ZnFe_2O_4$	3.65	0.26	722.7	710.0	529.0



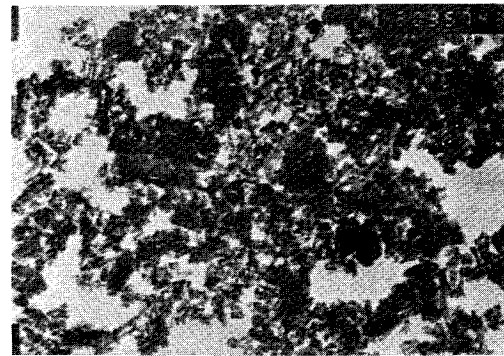
(a)



(b)

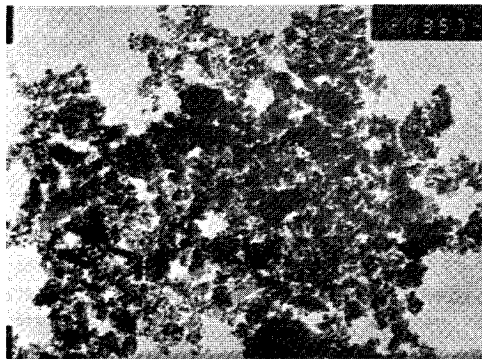


(b)



(d)

5000 Å



(e)

Fig. 3. Transmission electron microphotographs of K-added $MgFe_2O_4$ catalysts with various amounts of K, (a) 0mol%, (b) 1mol%, (c) 2mol%, (d) 5mol%, and (e) 10mol%.

구조의 빈 격자를 채운 뒤, 여분의 양은 K_2O 상태의 산화물로 존재한다고 생각할 수 있다. 사진에서 K의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 점점 작고 고르게 분포되어 있는 것으로 보아 분산도를 양호하게 하며, 그 결과 K가 첨가되지 않은 촉매에 비해 표면적도 증가했음을 알 수 있다.

3. 1. 6. Pyridine TPD에 의한 산 특성

Fig. 4는 K의 첨가량을 변화시킨 촉매의 산 특성을 검토하기 위해 pyridine TPD 실험을 행한 결과이다. 운반기체로는 N_2 를 60ml/min의 유속으로 사용하였으며 촉매량은 60mg이었고, 20K/min의 승온속도로 650°C까지 선형적으로 승온하였다. 일반적으로 촉매에 첨가된 알칼리 금속은 그 자체의 강한 염기성으로 인해 촉매의 산점을 중화시킨다는 것이 알려져 있다[13]. 그림에서 보는 바와 같이 K의 첨가량이

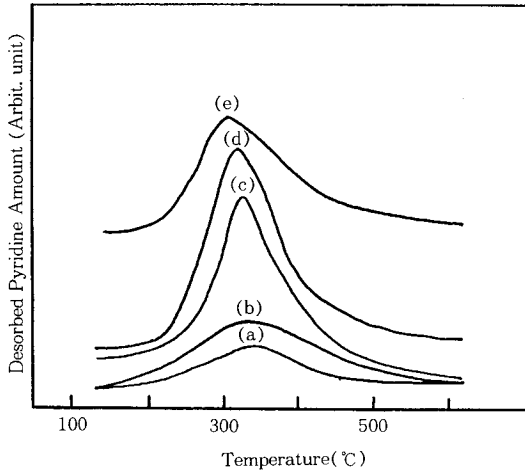


Fig. 4. TPD profiles of pyridine adsorbed on K-added $MgFe_2O_4$ catalysts with various amounts of K, (a) 0mol%, (b) 1mol%, (c) 2mol%, (d) 5mol%, and (e) 10mol%.

증가할수록 곡선의 극대점 온도는 330°C에서 310°C까지 낮아지는 것으로 보아 촉매의 강산점이 K에 의해 중화되어 산점의 세기가 약해짐을 알 수 있다. 이와 같이 약화된 산점은 그 농도가 대체로 증가하는 것으로 보아 표면적 증가와 분산도 향상에 따른 촉매의 기공구조의 변화와 관계가 있으며[14, 15], EB의 탈수소 반응에서 EB가 강산점에 강하게 흡착되어 탄소질이 침적됨으로써 야기되는 촉매의 활성 저하를 방지할 수 있을 것으로 예측된다.

3. 2. 에틸벤젠의 탈수소반응에 미치는 K의 첨가 효과

페라이트 촉매상에서 에틸벤젠(EB)을 탈수소반응시키면 그 생성물로는 스티렌(ST), 벤젠(BZ), 톨루엔(TOL), CO, CO₂가 대부분을 이루며, C₁과 C₂의 탄화수소도 극소량 얻어진다. Fig. 5에는 최적 반응조건으로 설정된 반응온도 400°C, 접촉시간 150g-cat·h/mol, EB의 분압 0.028 기압에서 정스피넬 구조를 갖는 페라이트인 $ZnFe_2O_4$ 촉매상에서의 실험 결과를 나타내었다.

이미 밝힌 바 있지만 탈수소반응에는 단순 탈수소반응과 산화 탈수소반응이 있으며, 본 연구에서는 산소나 공기가 존재하지 않는 상태에서 단순 탈수소반응을 통해 페라이트 촉매의 특성을 살펴 보았다. 그

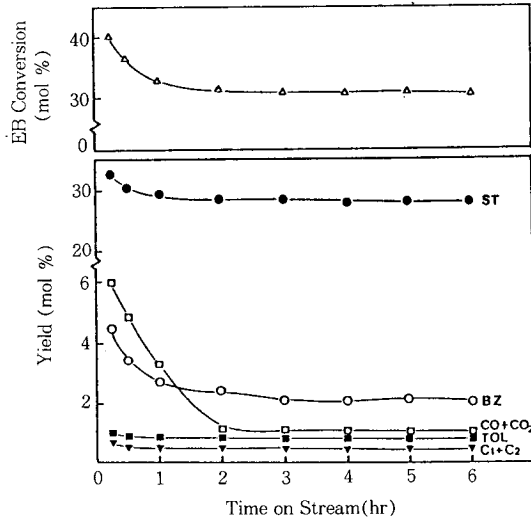


Fig. 5. Products distribution of EB dehydrogenation over $ZnFe_2O_4$ catalyst. (Reaction temperature=400°C, $P_{EB}=0.028$ atm, $W/F=150g\text{-cat}\cdot hr/mol$)

러나 반응 초기에는 Fig. 5에서 보는 것처럼 CO+CO₂의 양이 상당량 검출되고 있는데, 이는 반응에 앞서 촉매 표면에 흡착되어 있던 산소를 비롯하여 표면에 가까운 층의 격자산소가 반응에 참여하기 때문이나, 2시간정도 이후부터는 산소가 고갈되므로 단순 탈수소 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

EB가 ST로 전환되는 과정은, 상대적으로 전자밀도가 부족한 촉매의 산점에 π -전자를 지닌 벤젠의 방향족 고리가 흡착된 후, 인접한 염기점에서 각각 수소 원자가 떨어짐으로써 이루어진다. 산점과 염기점에서 활성화되는 물질에 대해서는 방향족 화합물이 산점에서 활성화된다는 양자역학적 계산이 되어 있다. 따라서 이 반응에는 혼합 고체산촉매가 사용되며, 염기촉매가 사용된 경우에는 β -수소가 염기성에 강하게 흡착되므로 BZ에 비해 상대적으로 TOL이 많이 생성된다. 따라서 BZ가 생성되는 활성점과 ST가 생성되는 활성점은 동일하며, EB의 전환율이 증가하면 BZ와 ST의 생성량이 동시에 증가하는 것으로 생각된다. 산소를 사용하는 산화탈수소 반응에 있어서는 염기점에서 산소가 활성화되고, 산점에서는 EB를 활성화시킨다는 결과[16]도 있어 이 결과와 비교가 가능하다.

산소는 촉매 표면에서 금속으로부터 전자를 받아 $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow O^{2-}$ 또는 O^- 와 같이 가장 안정한 상태로 되며, 그 결과 금속에는 전자가 부족해져 산점의 수가 증가하므로 EB의 전환율이 증가하는 것으로도 생각된다. 반응이 진행됨에 따라 방향족 고리에 의해 산점에는 탄소질 침적이 일어나지만, 염기점은 농도변화도 거의 없고 비활성화도 느리게 일어나므로 TOL의 수율은 거의 일정하게 유지된다. 그러나 촉매 표면에 형성된 탄소질 또는 스티렌 단위체가 촉매상에서 중합되어 생성된 폴리스티렌이 탄소질을 형성하여 새로운 활성점으로 작용한다는 보고[17-19]도 있어 이에 대한 앞으로의 연구가 필요하다.

한편, 반응이 시작되면 EB는 산의 세기가 큰 산점에 우선적으로 흡착하나 산점의 세기가 너무 커서 탈착이 안 될 경우 촉매가 C_1 또는 C_2 탄화수소로 탈착되면서 BZ 고리는 탄소질 침적의 전구물질로 작용하므로 촉매의 활성이 감소되는 비활성화가 진행되는 것으로 생각된다. 그 후 2시간 정도지나면 강산점은 탄소질로 덮여 활성을 잃게 되므로 적당한 세기를 갖는 산점만이 활성점으로 역할을 하는 것으로 생각되며, 이때 ST의 수율은 페라이트 촉매의 종류에 따라 그 차이가 있지만 실험 결과 35mol% 전후이며, 선택도는 90mol% 전후로 나타났다.

철 산화물에 대한 K의 첨가가 탈수소반응에 미치는 영향에 대해서는 Kearby[20]가 거의 최초로 연구하였으며, 그 후 Lee와 Holmes[21]는 EB의 탈수소 반응에서 조촉매로서의 알칼리 금속의 역할을 전자적 특성과 연관짓기도 하였다. 상업촉매에 있어 K는 범용적으로 첨가되는 조촉매로서, 연구결과 활성점에 전자를 공급해 주어 반응성과 선택도를 향상시키며, 침적된 탄소질의 양을 감소시켜 촉매 수명을 연장시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[13, 22]. 또한 반응의 활성화에너지를 낮추고 고온에서 탄소질이 제거되는 속도를 촉진시킨다는 보고[23]도 있다. Shibata와 Kiyoura[6]는 K가 구조적 조촉매로서 뿐만 아니라 BZ가 생성되는 부반응을 억제함으로써 ST로의 선택도를 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고한 바 있다.

$MgFe_2O_4$ 촉매에 K를 각각 1, 2, 5, 10mol% 첨가한 경우에 대해 EB 전환율과 각 생성물의 선택도를 Fig. 6에 나타내었다. K를 첨가한 $MgFe_2O_4$ 촉매의 산점 측정 결과인 Fig. 4를 보면, K의 첨가량이 증가할수록 강산점이 중화되어 극대점의 온도는 낮은 쪽

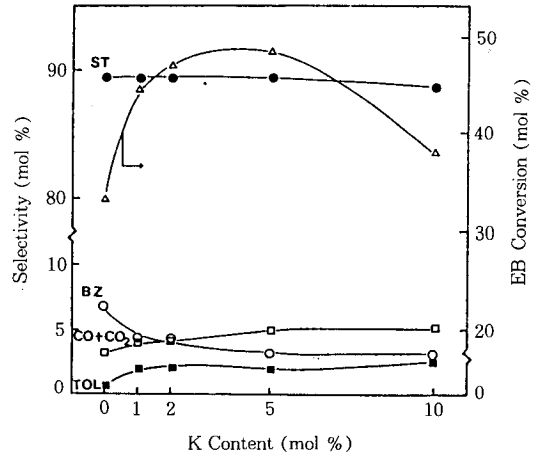


Fig. 6. Effect of K-addition to $MgFe_2O_4$ on EB conversion and selectivities of products. (Reaction temperature = 400°C, $P_{EB} = 0.028$ atm, $W/F = 150$ g-cat · hr/mol)

으로 이동하며, 산점의 농도는 점차 증가하는 경향을 찾을 수 있다. 지금까지의 검토 결과, K가 Fe에 전자를 주어 전자밀도가 풍부해진 Fe의 산점의 세기가 약해지므로 EB 전환율은 당연히 낮아져야 하나, 중화된 산점은 주로 벤젠 핵이 흡착되는 강한 산점이므로 그 세기가 약한 산점은 그대로 유지되며 오히려 중화된 강산점이 탈수소 반응에 적합한 세기의 산점을 형성하는 것으로 생각되어 EB의 전환율 증가와 함께 90mol% 전후의 거의 일정한 ST 선택도가 유지됨을 알 수 있다. 이와 더불어 앞서 검토한 바 있는 Fig. 3의 투과 전자 현미경 사진으로부터 K의 첨가는 촉매 활성점의 분산도를 양호하게 하므로 K값 증가에 따라 EB 전환율도 증가한 것으로 생각되며, K가 10mol% 첨가되면 분산도는 좋아지나 산점의 과도한 중화가 이루어진 결과 전환율이 심하게 감소된 것으로 판단된다.

한편, K의 첨가량이 증가할수록 BZ 생성은 감소하고 TOL 생성이 증가하고 있는 이유는 TOL이 염기점에서 주로 활성화되기 때문[24]이며, 이는 Shibata와 Kiyoura[6]의 결과와 잘 일치하고 있다. 완전 산화반응 생성물인 CO와 CO_2 의 생성량은 K의 첨가량 증가에 따라 점차 증가하는 경향을 보이는데, 이는 Fig. 1의 X-선 회절분석 결과 촉매상에 스피넬 구조 이외에 FeO, Fe_2O_3 , K_2O 등의 산화물이 존재하

므로 이들에 의한 산화반응 생성물로 생각된다.

4. 결 론

페라이트 촉매의 K 첨가 효과에 따른 특성변화와 페라이트 촉매상에서의 에틸벤젠 탈수소반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 페라이트 촉매에 첨가된 K는 입자의 분산도를 향상시키는 구조적 조촉매로서의 역할과 함께 전자를 공급하는 조촉매로서 작용하였으며, K의 첨가량이 증가함에 따라 산점이 증가되어 그 세기가 약해지면서 산점의 농도는 증가하였다.

2. 초기에는 촉매 표면과 표면에서 가까운 층에서 산소가 제공되므로 산화 탈수소반응이 우세하였으나, 시간 경과에 따라 산소가 고갈되므로 단순 탈수소반응으로 진행되었다.

3. 페라이트 촉매에 첨가된 K는 강한 산점을 중화시켜 탈수소반응에 적합한 세기의 산점을 형성하여 스티렌의 선택도를 일정하게 유지하였으며, K의 첨가량이 증가함에 따라 벤젠의 생성은 감소되고 톨루엔의 생성량이 증가되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. B. Dadyburjoy, S. S. Jewur, and E. Ruckenstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**, 293 (1979).
2. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper(eds.), "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 20, p. 123, Elsevier, Amsterdam, 1978.
3. M. A. Gibson and J. W. Hightower, *J. Catal.*, **41**, 420(1976).
4. R. T. Rennard, Jr., R. A. Innes, and H. E. Swift, *J. Catal.*, **30**, 128(1973).
5. F. E. Massoth and D. A. Scarpello, *J. Catal.*, **21**, 294(1971).
6. K. Shibata and T. Kiyoura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 871(1969).
7. H. W. G. Heynen and H. S. van der Bann, *J. Catal.*, **34**, 167(1974).
8. T. Hirano, *Appl. Catal.*, **26**, 65(1986).
9. 임기철 · 김을산 · 이호인, *공업화학*, **2**, 279 (1991).
10. P. Courty and C. Marcilly, "Preparation of Catalysts II", p. 120, Elsevier, New York, N. Y., 1975.
11. W. N. Delgass, T. R. Hughes, and C. S. Fadley, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 179(1970).
12. A. Mihajlova, A. Andreev, D. Shopov, and R. Dimitrova, *Appl. Catal.*, **40**, 247(1988).
13. W. -D. Mross, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**, 591 (1983).
14. Y. -J. Huang, J. Xue, and J. A. Schwarz, *J. Catal.*, **109**, 396(1988).
15. A. R. Balkenende, J. W. Geus, A. J. H. M. Kock, and R. J. van der Pas, *J. Catal.*, **115**, 365 (1989).
16. Y. Murakami, K. Iwayama, H. Uchida, T. Hattori, and T. Tagawa, *J. Catal.*, **71**, 257 (1981).
17. G. Emig and H. Hofmann, *J. Catal.*, **84**, 15 (1983).
18. M. L. Kundu, A. C. Sengupta, G. C. Maiti, B. Sen, S. K. Ghosh, V. I. Kuznetsov, G. N. Kustovza, and E. N. Yurchenko, *J. Catal.*, **112**, 375(1988).
19. Y. Iwasawa, H. Nobe, and S. Ogasawara, *J. Catal.*, **31**, 444(1973).
20. K. K. Kearby, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 295(1950).
21. E. H. Lee and L. H. Holmes, Jr., *J. Phys. Chem.*, **67**, 945(1963).
22. K. Tamura, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 161(1968).
23. V. S. Babenko, R. A. Buyanov, and A. D. Afanas'ev, *Kinet. Catal.*, **27**, 444(1986).
24. C. C. Chang and R. J. Kokes, *J. Catal.*, **38**, 491 (1975).