

## 이소프로판올의 탈수반응에서 지르코니아 촉매의 결정상에 따른 영향

심혜인 · 박정현 · 조준희 · 안지혜 · 최민석 · 신재호<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410  
(2012년 12월 3일 접수, 2013년 1월 15일 채택)

### The Effect of the Crystalline Phase of Zirconia for the Dehydration of Iso-propanol

Hye-In Sim, Jung-Hyun Park, Jun Hee Cho, Ji-Hye Ahn, Min-Seok Choi and Chae-Ho Shin<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
410 Seongbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea  
(Received 3 December 2012; accepted 15 January 2013)

#### 요 약

염화 지르코니움산화물을 수용액상하에 100 °C에서 다양한 숙성 시간 동안 환류시켜 지르코니움 수화물을 제조하였고 결정성 ZrO<sub>2</sub>를 얻기 위하여 700 °C에서 6시간 소성하였다. 제조된 물질의 특성분석을 위하여 시차 열분석, X-선 회절 분석, 비표면적과 세공분포 측정, 투과 전자 현미경 분석, 암모니아 승온 탈착 분석, 이산화탄소 승온 탈착 분석 그리고 이소프로판올 승온 탈착 분석을 수행하였다. 24시간 숙성시키고 700 °C에서 소성 후 순수한 정방형계 지르코니아만을 얻을 수 있었다. 숙성시간 증가는 상대적으로 더 작은 입자, 고비표면적 및 고 기공부피의 지르코니아를 제조할 수 있었다. 지르코니아의 숙성 시간이 길어질수록 흡착된 암모니아의 양이 상대적으로 증가하는 경향을 보였고 상대적으로 흡착된 이산화탄소의 양은 감소하였다. 지르코니아 촉매상에서 프로필렌을 생성하는 이소프로판올 탈수 반응에서 촉매 활성은 168시간 동안 숙성하여 제조한 지르코니아 촉매가 가장 좋은 활성이 나타났다. 이러한 촉매활성은 촉매의 비표면적, 산점, 상대적으로 용이한 프로판올의 탈착과 연관시킬 수 있었다.

**Abstract** – Zirconium hydroxide was synthesized by varying the aging time of the zirconyl chloride octahydrate at 100 °C in aqueous solution and the resulting hydroxides were calcined at 700 °C for 6 h to obtain the crystalline ZrO<sub>2</sub>. The materials used in this study were characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub>-sorption, transmission electron microscopy (TEM), NH<sub>3</sub> temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD), CO<sub>2</sub>-TPD and *iso*-propanol TPD analyses to correlate with catalytic activity for the dehydration of *iso*-propanol. The pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> phase was obtained after 24 h aging of zirconium hydroxide and successive calcination at 700 °C. The increase of aging time showed the production of smaller particle size ZrO<sub>2</sub> resulting that the higher specific surface area and total pore volume. NH<sub>3</sub>-TPD results revealed that the relative acidity of the catalysts increased along with the increase of aging time. On the other hand, the results of CO<sub>2</sub>-TPD showed the reverse trend of NH<sub>3</sub>-TPD results. The best catalytic activity for the dehydration of *iso*-propanol to propylene was shown over ZrO<sub>2</sub> catalyst aged for 168 h which had the highest S<sub>BET</sub> (178 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The catalytic activity could be correlated with high surface area, relative acidity and easy desorption of *iso*-propanol.

Key words: Zirconia, IPA Dehydration, Aging Time, IPA TPD, NH<sub>3</sub> TPD

#### 1. 서 론

MgO, SnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등과 같은 산화물 중에서 ZrO<sub>2</sub>는 루이스 산점과 브뢴스테드 산점을 동시에 가지고 있고 높은 열적 안정성을 가지고 있기 때문에 촉매와 촉매 지지체로서 널리 사용되고 있다[1-6]. 따라서 많은 연구자들은 ZrO<sub>2</sub>를 자체 촉매 또는 촉매지지

체로서 반응에 미치는 영향에 대해 많은 연구를 진행하였다. 지르코니아 촉매는 올레핀의 탈수소화 반응, 올레핀의 이성질화반응 그리고 알코올의 탈수반응을 촉진시킨다고 보고되었으며, Fischer-Tropsch 합성반응, 메탄올 합성 그리고 수소첨가탈황반응과 같은 반응에서 일반적으로 사용되는 지지체보다 ZrO<sub>2</sub>가 촉매 지지체로 사용된 촉매가 더 높은 활성과 선택성을 갖는다고 보고되었다[6-8]. 이런 특성을 가진 ZrO<sub>2</sub>는 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal) 그리고 정육면체(cubic)의 결정 구조를 가지고 있으며, 상온 상압 상태에서는 단사정계 상이 열역학적으로 더 안정하다. 하지만 지르코

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

니아 합성 시 숙성 시간이 길어지면 정방정계의 비율이 증가하고 열적 안정성이 증가한다는 연구 결과에서 보여주듯이 수용액 상태 하에서는 숙성시간이 경과함에 따라 단사정계 상에서 정방정계 상으로의 전이상태를 관찰할 수 있다[7,9-13]. 이러한 결정 형태를 결정짓는 중요한 실험 변수는 pH, 소성 온도 그리고 숙성 시간 등으로 이러한 변수를 변화시킴으로써 원하는 단일상을 합성할 수 있다[4,8].

금속 산화물 촉매의 산-염기 성질을 측정하기 위한 대표적인 반응으로 이소프로판올의 탈수반응이 있다[7,14]. 이소프로판올 분해 반응은 탈수반응, 탈수소화 반응 그리고 알코올의 상호 분자 간 탈수반응이 동시에 일어나는데 주된 진행 반응과 전환율의 경향에 따라 사용된 촉매의 성질을 구분할 수 있다[7,14]. 일반적으로 이소프로판올의 탈수·탈수소화반응으로 프로필렌, 아세톤이 각각 생성될 수 있다. 산 촉매상에서는 프로필렌으로 탈수반응이 우선하고 염기 촉매 상에서는 탈수소화반응으로 아세톤 생성이 주반응으로 진행된다[7,15].

따라서 본 연구에서는 여러 금속 산화물 중 탈수 반응에서 반응을 촉진시키고 높은 활성과 선택성을 가지는 지르코니아를 촉매로 사용하였고 비표면적과 결정 형태에 연관성을 가지고 있는 숙성시간을 변수로 선택하여 지르코니아 촉매를 제조하였다. 제조된 지르코니아의 숙성 시간에 따른 결정상의 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 시차 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA), X-선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD), 비표면적과 세공분포측정, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM), 암모니아 승온탈착법(NH<sub>3</sub>-Temperature Programmed Desorption, NH<sub>3</sub>-TPD), 이산화탄소 승온탈착법(CO<sub>2</sub>-Temperature Programmed Desorption, CO<sub>2</sub>-TPD), 그리고 이소프로판올 승온탈착법(IPA-Temperature Programmed Desorption, IPA-TPD)을 수행하였다. 이소프로판올 분해 반응을 모델 반응으로 선택하여 지르코니아 촉매의 결정상에 따른 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

본 연구에서는 염화 지르코니움산화물(98% ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich)과 암모니아수(28 wt% NH<sub>4</sub>OH, SK Chemical)를 이용하여 숙성 시간에 따른 지르코니아 촉매를 제조하였다. 먼저 염화 지르코니움을 증류수에 충분히 용해시켜 0.5 M의 염화 지르코니움 수용액을 제조하였다. 만들어진 수용액을 교반하면서 침전제인 암모니아수를 첨가하여 pH를 9.5로 맞춘 후 100 °C에서 각각 1, 12, 24, 72, 120 그리고 168시간 동안 환류(Reflux)시킨다. 이렇게 얻어진 침전물은 여과하고 증류수로 충분히 세척한 후, 100 °C에서 24시간 동안 충분히 건조시킨 후에 1150 μm 이하 크기의 지르코니움 수화물을 회수하였다. 회수한 지르코니움 수화물은 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 700 °C에서 6시간 소성시켜 결정성 지르코니아를 제조하였다. 제조된 지르코니아 촉매는 ZrO<sub>2</sub>(x)와 같은 형식으로 나타내었다. 여기서 괄호 안의 x는 지르코니움 화합물 숙성 시, 숙성시간을 의미한다.

### 2-2. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 화학적, 물리적 변화로 생기는 온도 차이를 알아보기 위해 TA Instruments사의 SDT 2960을 사용하여 시차 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)을 하였다. 온도의 변화와 가스 조건은 10 °C min<sup>-1</sup>으로 공기 하에 상승시켜 상온에서 800 °C까지 측정하였다. 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여

X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, 0.4 degree min<sup>-1</sup>의 주사 속도로 2θ = 10~80°의 범위에서 측정하였다. 결정상은 ZrO<sub>2</sub>의 JCPDS 회절 파일(단사정계: 37-1484, 정방정계: 50-1089)로 확인하였다. 각 결정상의 입자크기는 Scherrer 식을 이용하여 측정하였다.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta}$$

D<sub>hkl</sub>은 결정 크기, λ는 입사 X-선의 파장, β<sub>hkl</sub>는 반치 폭, 그리고 θ는 최대 피크에서의 회절 각을 의미한다.

제조된 지르코니아 촉매의 비표면적 및 총 기공 부피를 알아보기 위해 Micromeritics 사의 ASAP2020을 사용하여 분석하였다. 액체질소 온도 하에서 질소 흡착법으로 분석하였고 P/P<sub>0</sub>=0.05~0.2 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였다. 총 기공 부피는 P/P<sub>0</sub>=0.995에서의 흡착량으로 계산하였다.

투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 사용하여 제조된 촉매의 입자 크기를 비교하였다. 이 때 사용한 기기는 Tecnai F20이고 전압은 200 kV이다. 투과 전자 현미경 분석에 사용할 시료 소량을 에탄올에 녹인 후 초음파로 시료를 분산시킨 후 200 mesh 크기의 구리 격자 위에 스포이드를 이용하여 올린 후 24시간 동안 건조시켰다.

암모니아 승온탈착법(Temperature Programmed Desorption, TPD)과 이산화탄소 TPD를 이용하여 촉매의 산-염기 성질을 분석하였다. 탈착된 가스는 질량분석기인 Balzers QMS200을 사용하여 분석하였다. 암모니아 TPD는 0.2 g의 촉매를 U자 모양의 석영 고정층 반응기에 충전시킨 후 아르곤흐름 하에서 5 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 500 °C까지 승온하고 500 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 전처리 후 온도를 100 °C로 내린 다음 20% NH<sub>3</sub>/He (30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)를 1시간 동안 흘려주었다. 물리 흡착된 NH<sub>3</sub>를 제거하기 위해 아르곤을 흘려 30분 동안 유지해 안정화 시킨 후 100 °C에서 800 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 분석하였다.

이산화탄소 TPD에 앞서 전처리는 5 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 상온에서 300 °C까지 승온 시킨 후 아르곤흐름 하에 300 °C에서 1시간 동안 진행하였다. 전처리 후 온도를 상온으로 내린 다음 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>의 유량 속도로 100% CO<sub>2</sub>를 1시간 동안 흘려주었다. 물리흡착된 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 CO<sub>2</sub>의 흐름을 끊고 아르곤을 흘려 30분 동안 유지해 안정화 시킨 후 상온에서 100 °C까지는 1 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 승온시켰고, 100 °C에서 600 °C까지는 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 승온시켜 분석하였다.

이소프로판올(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, Sigma-Aldrich) TPD 실험은 암모니아 TPD에서 사용하였던 동일 기기를 사용하여 같은 방법으로 0.1 g의 시료를 충전시켰다. 5 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 상온에서 300 °C까지 승온시킨 후 아르곤흐름 하에 300 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 전처리 후 온도를 상온으로 내린 다음 포화기를 사용하여 아르곤흐름 하에서 증기화한 이소프로판올을 4.5 kPa의 일정한 압력으로 30분 동안 흘려주었다. 이때 총 유량은 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>이었다. 물리흡착된 이소프로판올을 제거하기 위해 아르곤을 흘려 30분 동안 유지해 안정화시킨 후 상온에서 600 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 분석하였다. 이소프로판올의 탈착에 따른 QMS분석 시 가장 큰 피크가 관찰되었던 ·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (m/z=41) 조각으로 탈착 거동을 확인하였다.

### 2-3. 이소프로판올 탈수반응

촉매 0.1 g을 U자 모양의 석영 고정층 반응기에 충전시켰다. 질소 (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) 흐름 하에서 2 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 400 °C까지 온도를 상승시키고 1시간 동안 전처리하였다. 전처리 후, 180 °C에서 240 °C의 온도 범위에서 10 °C 간격으로 온도를 변화시켜 탈수 반응을 수행하였다. 질소를 희석가스로 사용하여 이소프로판올이 채워져 있는 포화기를 통하여 3 kPa의 이소프로판올 분압을 고정화하여 반응기에 공급하였다. 이 때 총유량은 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>으로 고정하였다. 반응기를 통과한 가스를 GC로 분석하여 다음 식으로 전환율을 계산하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{moles of IPA reacted}}{\text{moles of IPA fed}} \times 100\%$$

이 반응 시 운송 기체인 질소는 MFC (Mass flow controller, Brooks 5820 E MFC)로 유량을 조절하여 주입하였다. 또한 비례 적분 미분 제어 온도조절기(PID Temperature controller)를 사용하여 온도를 조절하였고 반응 후 생성물의 농도는 FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 GC (Chrompack 9002)를 이용하여 분석하였다. GC 칼럼은 CP-Volamine (60 m×0.32 mm ID)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 특성분석

염화지르코늄 수용액상에서 숙성시간을 변화하여 제조한 지르코늄 수화물의 DTA 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1시간 동안 숙성시킨 지르코늄 수화물은 443 °C에서 결정변화에 따른 발열점을 나타내고 있다[16,17]. 숙성 시간이 증가함에 따라 발열 온도가 오른쪽으로 점차적으로 이동하였고 168시간 동안 숙성시킨 지르코니아의 발열점은 740 °C였다. 숙성시간이 증가함에 따라 결정성 변화 온도가 430에서 740 °C 범위까지 넓게 분포함을 알 수 있었다.

숙성시간을 변화하며 합성된 지르코늄 수화물을 700 °C에서 6시간 소성한 지르코니아의 XRD 분석 결과와 결정 크기에 대한 변화 값을 Table 1과 Fig. 2에 나타냈다. 12시간 이하에서 숙성한 지르코니아는 단사정계와 정방정계상의 혼합물로 존재하였고, 24시간 이상 숙성시킨 지르코니아는 정방정계상만 나타났다. 1시간 동안 숙성시킨 지르코니아의 단사정계상과 정방정계상의 비율은 0.92 : 0.08로

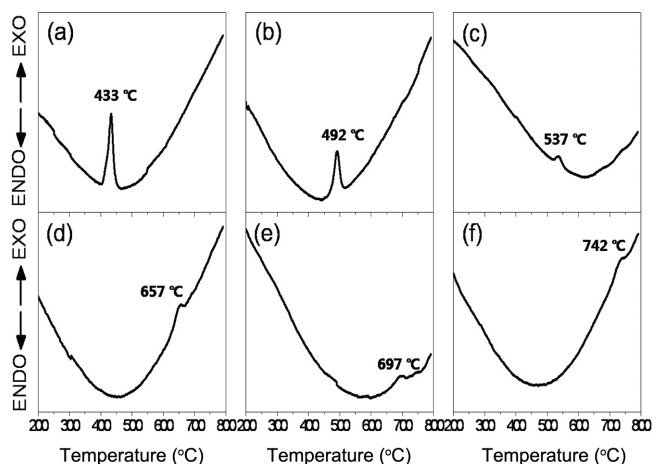


Fig. 1. DTA curves of ZrO<sub>2</sub>(x) catalysts prepared at different aging times; (a) ZrO<sub>2</sub> (1), (b) ZrO<sub>2</sub> (12), (c) ZrO<sub>2</sub> (24), (d) ZrO<sub>2</sub> (72), (e) ZrO<sub>2</sub> (120) and (f) ZrO<sub>2</sub> (168). The number in parentheses means the aging time in hour.

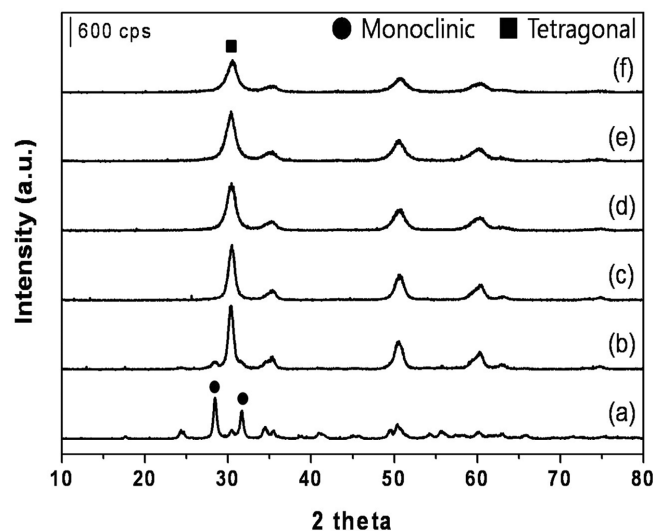


Fig. 2. XRD patterns of ZrO<sub>2</sub>(x) catalysts refluxed at 100 °C for 1-168 h and calcined at 700 °C for 6 h; (a) ZrO<sub>2</sub> (1), (b) ZrO<sub>2</sub> (12), (c) ZrO<sub>2</sub> (24), (d) ZrO<sub>2</sub> (72), (e) ZrO<sub>2</sub> (120) and (f) ZrO<sub>2</sub> (168).

Table 1. Textural properties of ZrO<sub>2</sub>(x) catalysts prepared at different aging times<sup>a</sup>

Aging time (h)	Mono Intensity (111̄)	Mono Intensity (111)	Tetra Intensity (111)	X <sub>m</sub> <sup>b</sup>	V <sub>m</sub> <sup>c</sup>	M vs T <sup>d</sup>	Particle size(nm) <sup>e</sup>		S <sub>BET</sub> <sup>f</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (nm)
	2θ=28	2θ=31	2θ=30				M	T			
1	100	67.9	18.4	0.90	0.92	0.92 : 0.08	17.4	16.6	38	0.146	15.2
12	11.2	0	100	0.10	0.13	0.13 : 0.87	9.1	10.7	63	0.245	15.5
24	0	0	100	0	0	Tetragonal	–	9.4	91	0.275	12.1
72	0	0	100	0	0	Tetragonal	–	6.6	148	0.372	10.1
120	0	0	100	0	0	Tetragonal	–	6.6	157	0.440	11.2
168	0	0	100	0	0	Tetragonal	–	6.0	178	0.433	9.7

<sup>a</sup>The samples were calcined at 700 °C for 6 h.

<sup>b</sup>The intensity fraction, X<sub>m</sub>, of monoclinic phase, X<sub>m</sub>=(Im(111)+Im(111̄))/(Im(111)+Im(111̄)+It(111)), Im=Intensity of monoclinic (111) plane, It=Intensity of tetragonal (111) plane

<sup>c</sup>The volume fraction, V<sub>m</sub>, of monoclinic, V<sub>m</sub>=1.311×X<sub>m</sub>/(1+0.311×X<sub>m</sub>)

<sup>d</sup>M vs T=Monoclinic vs Tetragonal

<sup>e</sup>Determined from Scherrer's equation

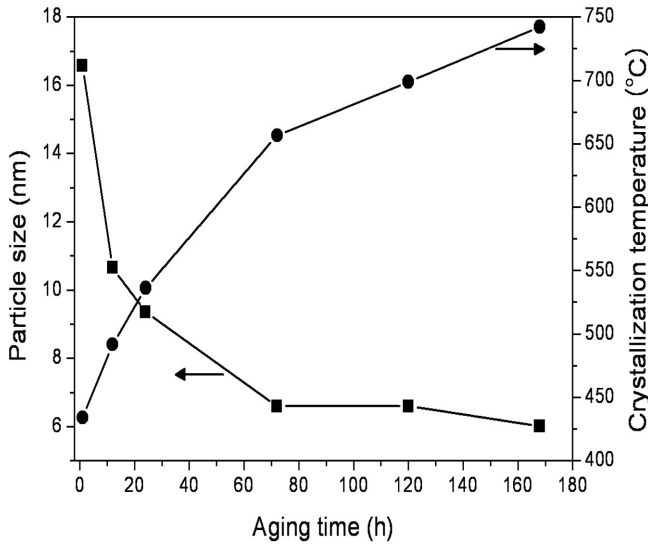


Fig. 3. Correlation curve between particle size and crystallization temperature with respect to the aging time.

단사정계상이 많이 존재하였고 24시간 이상 숙성시킨 지르코니아는 정방형계상만 관찰되었다[10]. 1시간 숙성시킨 지르코니아를 구성하고 있는 단사정계상과 정방형계상의 입자는 각각 17.4 nm와 16.6 nm로 서로 비슷한 크기를 가진 것으로 확인하였다. 12시간 동안 숙성시킨 지르코니아는 단사정계상과 정방형계상의 입자 크기는 각각 9.1 nm와 10.7 nm로 비슷한 입자크기를 가지면서 1시간 숙성시킨 지르코니아 보다 작은 입자크기를 보여주었다. 숙성시간 변화에 따른 결정상의 입자크기는 단사정계와 정방형계상의 비율을 조절할 수는 있으나 생성된 입자 크기에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 24시간 이상 숙성시킨 지르코니아는 정방형계상 만을 가지고 있으며 숙성 시간이 길어질수록 입자 크기가 최소 6 nm까지 감소하였다.

DTA 분석을 통해 확인한 결정화 온도와 XRD 분석을 통해 확인한 입자 크기 변화를 숙성 시간에 따른 변화와 연관하여 Fig. 3에 나타냈다. 숙성 시간이 길어짐에 따라 결정화온도는 증가하고 결정상의 입자 크기는 감소하였다. 이에 따라 작은 결정의 지르코니아에 있어 결정화 온도가 상대적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 1에 지르코니아의 비표면적 및 총 기공부피를 나타내었다. 소성된 지르코니아는 1시간 숙성 후의 비표면적은  $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  이었고, 168시간 숙성한 물질에 있어서는  $178 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 증가하였다. 총 기공부피도  $0.146$ 에서  $0.433 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 로 증가하였다. 반면 평균 기공크기는  $15.2$ 에서  $9.7 \text{ nm}$ 로 감소하였다. 숙성 시간 증가는 전반적으로 비표면적 및 총기공부피 증가와 비례관계가 있음을 알 수 있었다. 이러한 비표면적 및 총 기공부피 증가는 XRD 분석에서 얻어진 작은 입자크기와도 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 4에 도식화한 질소 흡·탈착 등온선은 중간기공이 존재하는 전형적인 IV 형태를 나타내었다.

직접적인 지르코니아 입자크기 비교를 위하여 얻어진 TEM 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 지르코니아 입자는 대체로 둥근 형태를 가졌는데 1시간 동안 숙성시킨 지르코니아는 타원형에 가깝지만 숙성 시간이 길어질수록 원 형태에 가까워진다. 크기를 비교하면 1시간 동안 숙성시킨 지르코니아는 타원의 긴 지름은 약 30 nm이고 짧

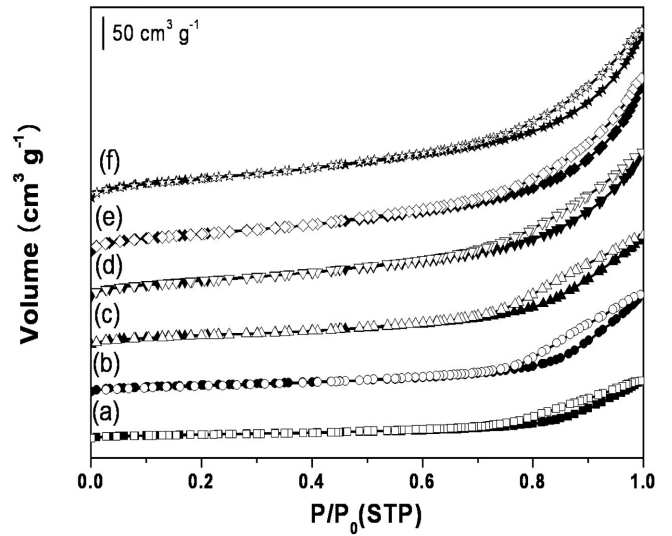


Fig. 4.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of  $\text{ZrO}_2(x)$  catalysts prepared at different aging times and calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 6 h; (a)  $\text{ZrO}_2$  (1), (b)  $\text{ZrO}_2$  (12), (c)  $\text{ZrO}_2$  (24), (d)  $\text{ZrO}_2$  (72), (e)  $\text{ZrO}_2$  (120) and (f)  $\text{ZrO}_2$  (168).

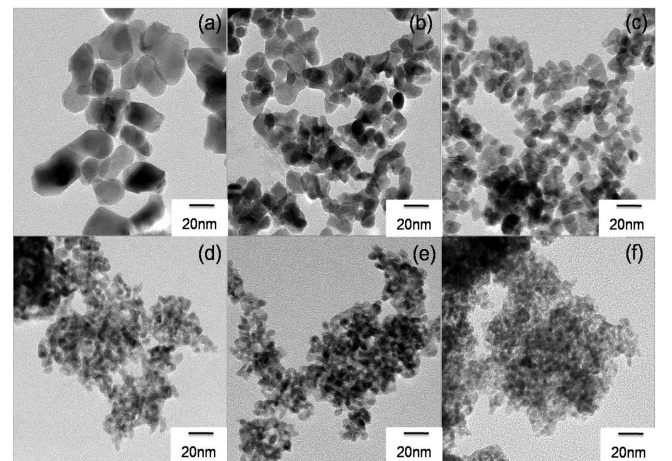


Fig. 5. TEM images of  $\text{ZrO}_2(x)$  catalysts prepared at different aging times; (a)  $\text{ZrO}_2$  (1), (b)  $\text{ZrO}_2$  (12), (c)  $\text{ZrO}_2$  (24), (d)  $\text{ZrO}_2$  (72), (e)  $\text{ZrO}_2$  (120) and (f)  $\text{ZrO}_2$  (168).

은 지름은 약 20 nm 정도이다. 하지만 숙성 시간이 길어질수록 결정 크기는 감소하였고 168시간 동안 숙성시킨 지르코니아는 약 5 nm 정도의 지름을 갖는다. 이는 XRD 분석으로 측정된 결정 크기의 경향과 일치하는 결과임을 확인하였다.

소성한 지르코니아의 산점 특성을 파악하기 위하여 암모니아 TPD를 수행하여 Fig. 6에 도식화하였다.  $100^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 의 넓은 온도 범위에서 암모니아의 탈착현상이 관찰되었다. 탈착피크 형태의 대칭성이 결여된 상태로 보아 하나 이상의 서로 다른 암모니아 흡착점이 있을 것으로 유추되었다.  $205^\circ\text{C}$ 에서 관찰되는 큰  $\alpha$  피크는 약산점을 나타내는 것으로 보고된 바 있다[18]. 전체적인 경향으로 보아 숙성 시간이 길어질수록 피크 크기 및 면적이 증가하였는데 이는 숙성 시간이 길어질수록 흡착된 암모니아의 양이 상대적으로 증가하였음을 의미하는 것으로 상대적인 비표면적 증가와도 연관 지을 수 있었다.

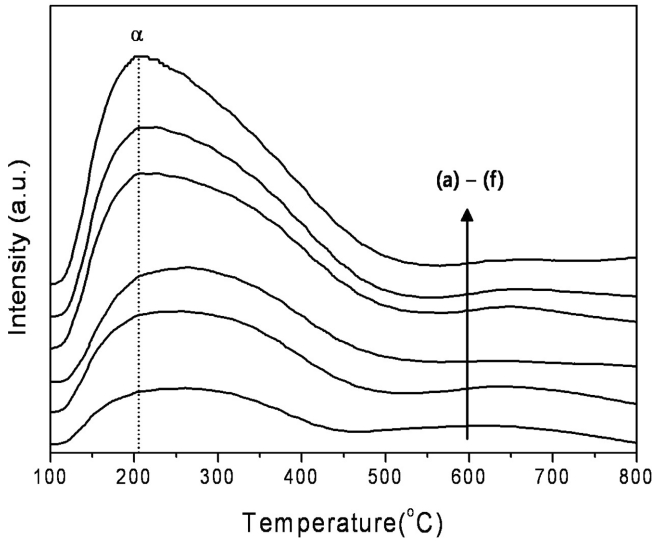


Fig. 6.  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of  $\text{ZrO}_2(x)$  catalysts prepared at different aging times and calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 6 h; (a)  $\text{ZrO}_2$  (1), (b)  $\text{ZrO}_2$  (12), (c)  $\text{ZrO}_2$  (24), (d)  $\text{ZrO}_2$  (72), (e)  $\text{ZrO}_2$  (120) and (f)  $\text{ZrO}_2$  (168). The mass signal of  $\cdot\text{NH}_3$  ( $m/z=17$ ) was recorded by using QMS detector.

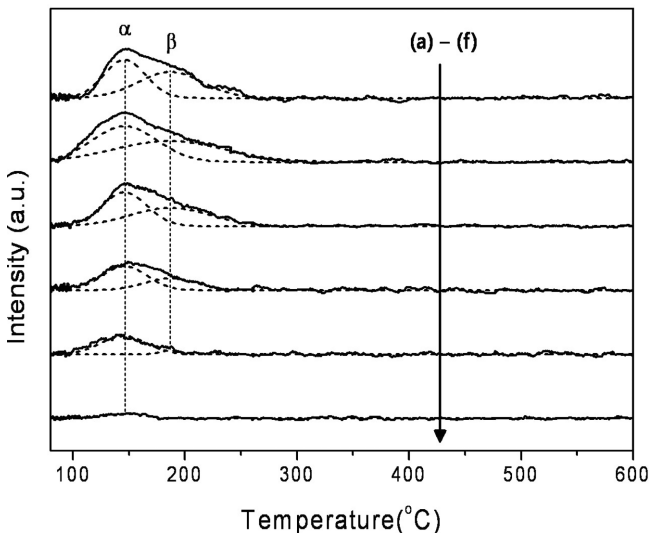


Fig. 7.  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of  $\text{ZrO}_2(x)$  catalysts prepared at different aging times and calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 6 h; (a)  $\text{ZrO}_2$  (1), (b)  $\text{ZrO}_2$  (12), (c)  $\text{ZrO}_2$  (24), (d)  $\text{ZrO}_2$  (72), (e)  $\text{ZrO}_2$  (120) and (f)  $\text{ZrO}_2$  (168). The mass signal of  $\cdot\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) was recorded by using QMS detector.

소성한 지르코니아의 염기점 특성을 파악하기 위하여 이산화탄소 TPD를 수행하여 Fig. 7에 도식화하였다. 이산화탄소 TPD 결과는 암모니아 TPD 결과와 반대 경향을 보여주었다.  $100\sim 300^\circ\text{C}$ 의 넓은 범위에서 이산화탄소 탈착 피크가 관찰되지만 비대칭으로 되어 있는 피크를 두 개의 피크로 분해한 후 비교하면  $146^\circ\text{C}$  ( $\alpha$  피크)와  $187^\circ\text{C}$  ( $\beta$  피크)에서 이산화탄소 탈착형태를 관찰할 수 있었다.  $\alpha$  피크에서는 약염기점에서 탈착이 이루어지고  $\beta$  피크에서는 중간 세기의 염기점에서 탈착이 일어난다고 추정할 수 있었다[19]. 숙성 시간을 증가하여 제조한 지르코니아에 있어 이산화탄소 탈착피크온도에는 영향을 미치지 않았으나 상대적으로 흡착된 이산화탄소의 탈착량이 감소하

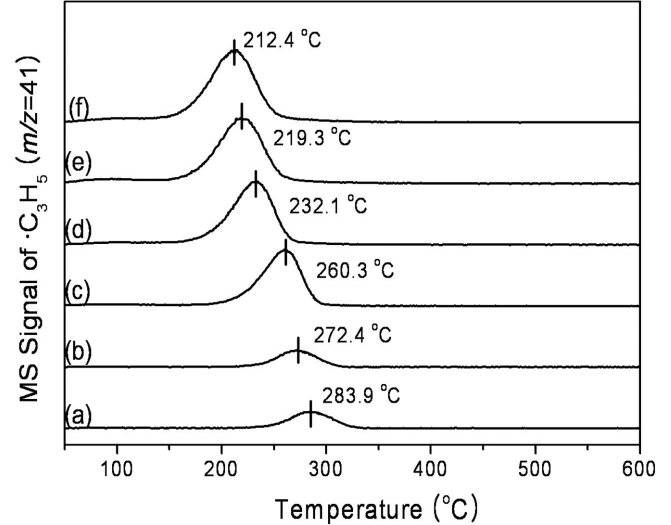


Fig. 8. IPA-TPD profiles of  $\text{ZrO}_2(x)$  catalysts prepared at different aging times and calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 6 h; (a)  $\text{ZrO}_2$  (1), (b)  $\text{ZrO}_2$  (12), (c)  $\text{ZrO}_2$  (24), (d)  $\text{ZrO}_2$  (72), (e)  $\text{ZrO}_2$  (120) and (f)  $\text{ZrO}_2$  (168). The mass signal of  $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$  ( $m/z=41$ ) was recorded by using QMS detector.

였다. 암모니아 TPD 결과와는 다르게 숙성시간이 길어지면서 제조된 높은 비표면적의 지르코니아에서 상대적으로 낮은 이산화탄소 흡착거동을 확인할 수 있었다.

반응물로 사용한 이소프로판올의 탈착 거동을 살펴보기 위하여 이소프로판올 TPD를 수행하여 Fig. 8에 나타내었다. 1시간 숙성시켜 제조한 지르코니아는 약  $284^\circ\text{C}$ 에서 최대 피크가 나타났다. 숙성 시간이 길어짐에 따라 최대 피크가 관찰되는 온도는 점차 낮아졌으며 168시간 동안 숙성시킨 지르코니아에서  $212.4^\circ\text{C}$ 로 가장 낮은 탈착 온도가 관찰되었다. 숙성 시간이 길어짐에 따라 제조된 지르코니아에 있어 이소프로판올의 탈착이 용이함을 의미하는 것이라 할 수 있다. 탈착온도가 낮은 지르코니아에 있어 탈착양도 상대적으로 증가함을 확인하였다. 이러한 탈착량의 증가는 숙성시간이 증가함에 따라 얻어진 지르코니아의 높은 비표면적과의 연관성을 부여할 수 있었다.

### 3-2. 이소프로판올 탈수 반응

산점을 주로 함유하고 있는 촉매에서는 탈수 반응이 주로 진행되어 주 생성물로 프로필렌이 얻어지고, 염기성 성질과 산화-환원 성질을 가지는 촉매에서는 탈수소화 반응이 주로 진행되어 아세톤 생성물을 얻어진다[7]. 본 연구에서 수행한 지르코니아에 있어 주생물은 99.5% 이상의 선택도로 프로필렌이 얻어졌고 극 미량의 아세톤이 부산물로 생성되었다. 숙성 시간에 따라 제조한 지르코니아 촉매의 반응 온도에 따른 전환율을 Fig. 9에 정리하였다. 숙성시간을 168시간으로 제조한 지르코니아 촉매는  $220^\circ\text{C}$ 에서 100% 전환율을 보여 주었다. 숙성 시간 및 반응 온도에 따른 이소프로판올 탈수 반응은  $\text{ZrO}_2(168) > \text{ZrO}_2(120) > \text{ZrO}_2(72) > \text{ZrO}_2(24) > \text{ZrO}_2(12) > \text{ZrO}_2(1)$  순으로 나타났다. 이러한 전환율의 증가는 제조된 지르코니아의 비표면적, 암모니아 TPD, 이소프로판올 TPD 결과와 연관지을 수 있었다.

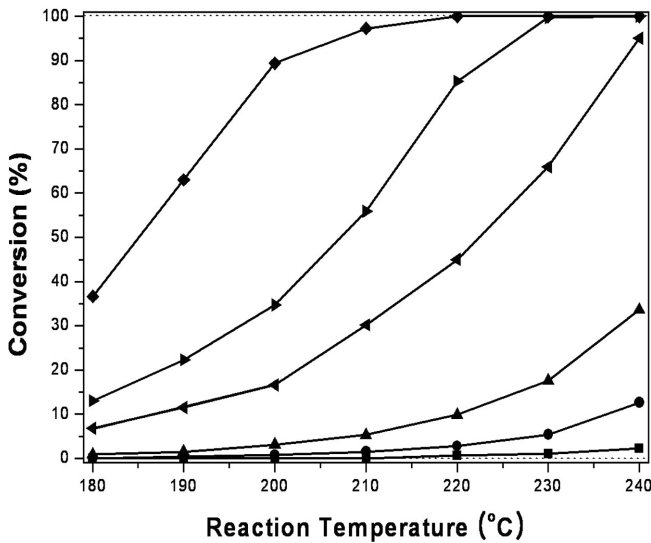


Fig. 9. Conversion in the *iso*-propanol dehydration for ZrO<sub>2</sub>(x) catalysts prepared at different aging times and calcined at 700 °C for 6 h; (■) ZrO<sub>2</sub> (1), (●) ZrO<sub>2</sub> (12), (▲) ZrO<sub>2</sub> (24), (▼) ZrO<sub>2</sub> (72), (◆) ZrO<sub>2</sub> (120) and (◄) ZrO<sub>2</sub> (168).

#### 4. 결 론

지르코니아의 구조가 이소프로판올 탈수 반응에서 미치는 영향에 대해 검토하였다. 지르코니아의 결정구조 변화에 있어 숙성시간이 12시간 이하에서는 700 °C에서 소성 후 얻어진 지르코니아는 단사정 계상과 정방형계상이 공존하는 것을 확인하였으나 24시간 이상의 숙성 시간에서는 순수한 정방형계상의 지르코니아만 존재하였다. 또한 168시간의 숙성 시간으로 제조된 지르코니아에서는 700 °C의 높은 소성온도에서도 불구하고 178 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>의 높은 비표면적, 6 nm 입자 크기의 지르코니아를 얻을 수 있었다. 지르코니아 상에서의 이소프로판올 탈수 반응의 주된 생성물은 프로펠렌이었고, 상대적인 전환율의 증가는 고비표면적, 높은 산점, 상대적으로 용이한 이소프로판올의 탈착 거동과 직접적인 연관 관계를 확인할 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2011학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 충북대학교 산학협력단에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Rodriguez, J. A. and Hrbek, J., "Inverse Oxide/metal Catalysts: A Versatile Approach for Activity Tests and Mechanistic Studies," *Surf. Sci.*, **604**, 241-244(2010).
- Chuah, G. K., Jaenicke, S. and Pong, B. K., "The Preparation of High-surface-area Zirconia; II. Influence of Precipitating Agent and Digestion on the Morphology and Microstructure of Hydrous

- Zirconia," *J. Catal.*, **175**, 80-92(1998).
- Stichert, W. and Schuth, F., "Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia," *Chem. Mater.*, **10**, 2020-2026(1998).
- Chuah, G. K., Jaenicke, S., Cheong, S. A. and Chan, K. S., "The Influence of Preparation Conditions on the Surface Area of Zirconia," *Appl. Catal. A: Gen.*, **145**, 267-284(1996).
- Parida, K. M. and Pattnayak, P. K., "Studies on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ZrO<sub>2</sub>; I. Effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on Textural and Acidic Properties of ZrO<sub>2</sub>," *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 381-387(1996).
- Chuah, G. K. and Jaenicke, S., "The Preparation of High Surface Area Zirconia - Influence of Precipitating Agent and Digestion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **163**, 261-273(1997).
- Turek, W. and Krowiak, A., "Evaluation of Oxide Catalysts' properties Based on Isopropyl Alcohol Conversion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **417-418**, 102-110(2012).
- Jung, K. T. and Bell, A. T., "The Effect of Synthesis and Pre-treatment Conditions on the Bulk Structure and Surface Properties of Zirconia," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **163**, 27-42(2000).
- Aguila, G., Jimenez, J., Guerrero, S., Gracia, F., Chomik, B., Quinteros, S. and Araya, P., "A Novel Method for Preparing High Surface Area Copper Zirconia Catalysts Influence of the Preparation Variables," *Appl. Catal. A: Gen.*, **360**, 98-105(2009).
- Chuah, G. K., "An Investigation Into the Preparation of High Surface Area Zirconia," *Catal. Today*, **49**, 131-139(1999).
- Liu, Z., Ji, W., Dong, L. and Chen, Y., "Effect of Supported Na<sup>+</sup> ions on the Texture Properties of ZrO<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.*, **138**, 41-46(1998).
- Rezaei, M., Alavi, S. M., Sahebdehfar, S. and Yan, Z. F., "Tetragonal Nanocrystalline Zirconia Powder with High Surface Area and Mesoporous Structure," *Powder Technol.*, **168**, 59-63(2006).
- Stefanic, G. and Music, S., "Factors Influencing the Stability of Low Temperature Tetragonal ZrO<sub>2</sub>," *Croat. Chem. Acta.*, **75**(3), 727-767(2002).
- Gervasini, A. and Auroux, A., "Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces; II. Determination by Catalytic Decomposition of *iso*-propanol," *J. Catal.*, **131**, 190-198(1991).
- Ai, M., "The activity of WO<sub>3</sub>-Based Mixed-Oxide Catalysts; 1. Acidic Properties of WO<sub>3</sub>-Based Catalysts and Correlation with Catalytic Activity," *J. Catal.*, **49**, 305-312(1979).
- Yamaguchi, O., Shirai, M. and Yoshinaka, M., "Formation and Transformation of Cubic ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions in the System ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), c-510-c-512(1988).
- Balmer, M. L., Lange, F. F. and Levi, C. G., "Metastable Phase Selection and Partitioning for Zr<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>(2-x/2)</sub> Materials Synthesized With Liquid Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2069-75(1994).
- Sakthivel, R., Prescott, H. A., Deutsch, J., Lieske, H. and Kemnitz, E., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of SO<sub>4</sub>/Zr<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **253**, 237-247(2003).
- Yue, Y., Zhao, X., Hua, W. and Gao, Z., "Nanosized Titania and Zirconia as Catalysts for Hydrolysis of Carbon Disulfide," *Appl. Catal., B: Environ.*, **46**, 561-572(2003).