

## 에틸렌 이량화를 위한 새로운 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매의 제조와 특성

손 종 략\* · 신 동 철 · 박 만 영

경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1996년 8월 13일 접수, 1996년 9월 17일 채택)

### Preparation and Characterization of New NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Catalyst for Ethylene Dimerization.

Jong Rack Sohn\*, Dong Cheol Shin, and Man Young Park

Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College,  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received August 13, 1996, Accepted September 17, 1996)

**요 약 :** 에틸렌 이량화반응을 위한 일련의 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매를 염화니켈-옥시염화 질코니움 수용액을 공침시키고 ammonium metatungstate 용액으로 함침시킨 다음 공기 중에서 소성하여 제조하였다. X-선 회절과 DSC로부터 얻은 결과를 근거로 하면 ZrO<sub>2</sub>에 NiO 및 WO<sub>3</sub>를 첨가하면 ZrO<sub>2</sub>와 첨가된 산화물과의 상호작용으로 ZrO<sub>2</sub>의 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이 온도가 더 높은 온도로 이동되었다. WO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 NiO-ZrO<sub>2</sub>는 에틸렌 이량화반응에 전혀 촉매 활성을 나타내지 아니하였으나 WO<sub>3</sub>가 첨가된 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매는 실온에서도 높은 활성을 나타내었다. 이와 같은 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>의 높은 촉매활성은 WO<sub>3</sub>의 유도효과에 의한 산세기의 증가와 밀접한 관련이 있었다.

**Abstract:** A series of catalysts, NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, for ethylene dimerization were prepared by coprecipitation from a solution of nickel chloride - zirconium oxychloride mixture followed by dry impregnation with an aqueous solution of ammonium metatungstate and calcination in air. On the basis of the results obtained from x-ray diffraction and DSC, the addition of NiO and WO<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub> shifted the transition of ZrO<sub>2</sub> from amorphous to a tetragonal phase toward higher temperatures due to the interaction between NiO(or WO<sub>3</sub>) and ZrO<sub>2</sub>. NiO-ZrO<sub>2</sub> without WO<sub>3</sub> was inactive for the ethylene dimerization, but NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> was found to be very active even at room temperature. The high catalytic activity of NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> was closely correlated with the increase of acid strength by the inductive effect of WO<sub>3</sub>.

#### 1. 서 론

실리카 및 실리카-알루미나에 담지된 산화니켈 촉매는 ethylene의 중합 특히 이량화에 유효하다는 것이 알려져 있다[1-11]. 이 촉매는 n-butene의 이성화반응에도 활성이 있으며 그 mechanism은 proton donor-acceptor type이라고 보고하였다[12]. Uchida

등은 산화니켈-실리카-알루미나 촉매상에서 ethylene의 중합활성 및 butene의 이성화반응의 선택성에 대하여 연구한 결과, 중합활성 및 선택성은 촉매 중의 알루미나 량에 의존함을 보고하였다[2, 3].

이와 같은 촉매의 에틸렌 이량화활성은 촉매의 산성질과 저원자가 니켈이온과 관계가 있다고 보고되어 있다. 사실 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> 평형에 활성이 있는 산화니켈

에 산으로 알려진 황산니켈을 첨가하면 에틸렌의 이량화에 활성이 있음이 알려져 있다[13]. 그리고 zeolite에 전이금속의 양이온 혹은 금속으로 교환 혹은 분산된 촉매도 ethylene의 이량화 혹은 중합에 활성이 있음이 보고되어 있다[14-16]. 전보에서 황산이온으로 처리된 NiO-TiO<sub>2</sub> 및 NiO-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 에틸렌의 이량화반응에 높은 활성이 있음을 보고하였다[17-19]. 본 연구에서는 계속적인 연구의 일환으로 실온에서도 에틸렌 이량화반응에 촉매활성이 있는 새로운 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매의 특성과 촉매활성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O의 혼합 수용액에 10% NH<sub>4</sub>OH를 서서히 가하여 Ni(OH)<sub>2</sub>-Zr(OH)<sub>2</sub>, 공침전물을 얻었다. 이 침전물을 여과지에 걸러 Cl<sup>-</sup>이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 씻은 후 100℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 건조된 침전물을 100mesh 이하로 분쇄하였다. NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 촉매는 WO<sub>3</sub>의 무계함량이 일정한 wt%가 되도록 ammonium metatungstate [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O]가 녹아 있는 수용액에 앞서 제조한 Ni(OH)<sub>2</sub>-Zr(OH)<sub>2</sub> 분말을 넣어 합침시킨 후 여분의 수분을 110℃에서 24시간 동안 증발 건조시켰다. 건조된 시료를 전기로에 넣고 400℃ 이상의 여러 온도에서 1.5시간 동안 소성시켜 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 표기는 NiO와 WO<sub>3</sub>의 무계 %로 나타내었다. 즉, 25-NiO-ZrO/15-WO<sub>3</sub>는 NiO와 WO<sub>3</sub> 함량이 각각 25% 및 15%인 촉매를 의미한다.

### 2.2. 실험방법

제조된 촉매의 표면적은 BET 방법에 따라 액체질소 온도(-196℃)에서 질소기체의 흡착량을 측정하여 구하였다. 시료의 산의 세기는 일련의 Hammett 지시약을 사용하여 정성적으로 측정하였다[26-28]. 촉매에 흡착된 pyridine의 적외선 spectrum은 석영으로 만들어진 heatable gas cell 속에 wafer를 장치한 후 pyridine을 흡착시킨 후 250℃에서 1시간 탈기시킨 후에 얻었다. 사용된 기기는 Mattson model GL 6030E FTIR spectrometer였다. 촉매의 열적성질은 PL-STA model 1500H 열분석기를 사용하였으며 시

료의 양은 30~50mg 이었으며 승온속도는 분당 10℃였다. X-선 회절 pattern은 Jeol Model JDX-8030 회절기로 800cps 30kV에서 니켈 filter와 구리 target를 사용하여 얻어졌다. 암모니아의 승온탈착 실험은 550℃에서 2시간 He 기체로 전처리한 후 80℃에서 암모니아를 흡착시켜 수행하였다. 승온속도는 600℃까지 10℃/min였다.

에틸렌 이량화의 촉매활성은 전 부피가 44ml인 폐쇄반응계에 의하여 측정되었다. 촉매 0.2g을 반응관에 넣은 후 여러 온도에서 1시간 진공한 후 반응 온도 20℃, 에틸렌의 초기 압력 300 torr에서 반응을 수행하였다. 반응 개시 후 초기 5분간에 감소된 에틸렌의 양(mol/5min·g)을 촉매활성의 척도로 하였다. 반응생성물은 실온에서 VZ-7로 충전된 column이 장치된 gas chromatography로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절

제조된 촉매의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절 pattern을 얻어 조사하여 보았다. 대표적으로 14-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> 및 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>의 소성온도에 따른 X-선 회절 pattern을 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 14-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>의 경우에는 소성온도 500℃까지는 무정형으로 존재하였으며 600℃에서 tetragonal phase의 ZrO<sub>2</sub>가 나타났으며 소성온도가 높을수록 ZrO<sub>2</sub>의 intensity는 증가하였다. 그러나 cubic phase의 NiO는 700℃ 소성온도에서 2θ값 37°, 43° 및 63.1°에서 관찰되었으며 orthorhombic phase의 WO<sub>3</sub>는 600℃의 소성온도에서 2θ 값 23.1°, 23.7° 및 24.1°에서 관찰되었다.

Fig. 2의 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> 경우에는 Fig. 1과는 달리 600℃까지 무정형으로 존재하였으며 tetragonal phase의 ZrO<sub>2</sub>는 Fig. 1의 경우보다 100℃ 높은 700℃에서 관찰되었다. 즉, NiO의 함량이 많을수록 ZrO<sub>2</sub>의 무정형에서 tetragonal phase로 전이되는 온도가 더 높게 나타났다. 이것은 NiO 함량이 많으면 많을수록 ZrO<sub>2</sub> 표면과의 많은 상호작용으로 ZrO<sub>2</sub>의 상전이를 억제시키기 때문이다[20]. 순수한 ZrO<sub>2</sub>의 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이 온도는 350℃로 보고되어 있다[20]. 그러나 cubic phase의 NiO 및 orthorhombic phase의 WO<sub>3</sub>는 소성

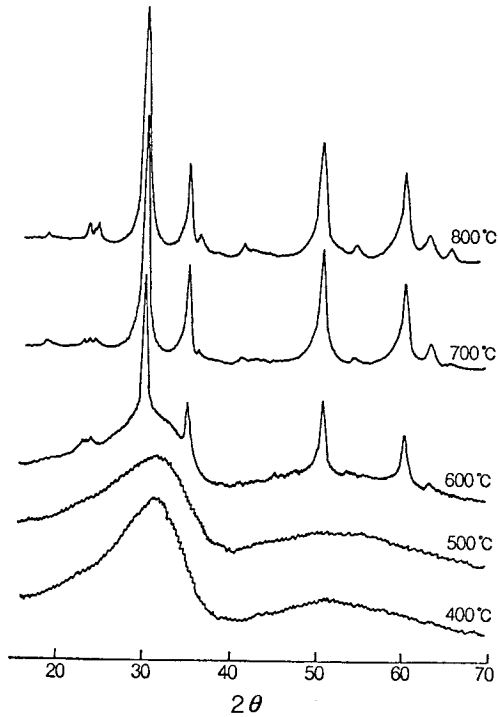


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 14-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> calcined at various temperatures.

온도 700°C에서 부터 관찰되었다.

### 3.2. 열적 성질

X-선 회절 pattern에서 관찰된 바와 같이 촉매의 구조는 소성온도에 따라 다르다. 촉매 전구체의 열적 성질을 더 명확하게 알아보기 위하여 이들의 열적 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 ZrO<sub>2</sub> 경우에는 흡열 DSC 곡선이 100°C 부근에 나타나는데 이는 흡착 및 수화된 물의 탈착에 의한 것이고, 430°C의 예리한 발열 peak는 무정형 ZrO<sub>2</sub>에서 tetragonal 구조의 ZrO<sub>2</sub>로 되는 상전이에 의한 것이다[21]. 그러나 ZrO<sub>2</sub>에 25wt%의 NiO가 첨가된 25-NiO-ZrO<sub>2</sub> 경우에는 물의 탈착에 의한 peak 외에 230~330°C 부근에 추가로 흡열 peak가 나타났는데 이는 Ni(OH)<sub>2</sub>의 분해에 의한 것이다. Ni(OH)<sub>2</sub>의 분해는 230°C에서 시작된다고 알려져 있다[22].

Fig. 3에서 보는 바와 같이 NiO 및 WO<sub>3</sub>가 첨가된 시료의 경우에는 ZrO<sub>2</sub>의 무정형에서 tetragonal phase로 상전이 되는 온도가 순수한 ZrO<sub>2</sub>에 비하여

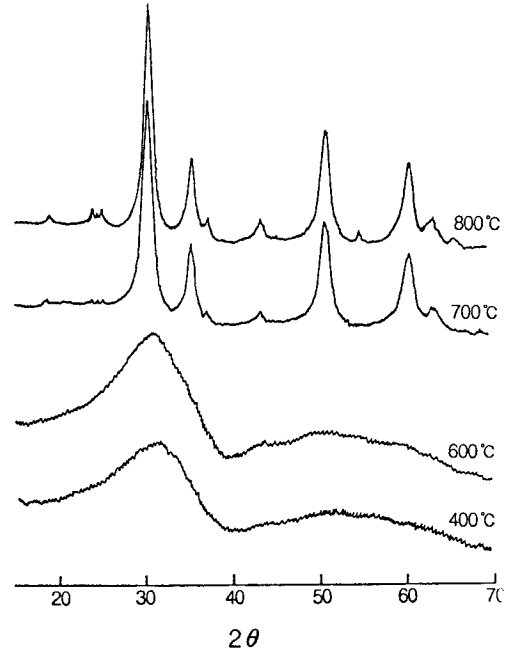


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> calcined at various temperatures.

더 높은 온도에서 관찰되었다. 즉 순수한 ZrO<sub>2</sub>의 경우에는 430°C에서 관찰되었으나 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>의 경우에는 593°C에서 관찰되었으며 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>의 경우에는 664°C에서 관찰되었다. 이것은 ZrO<sub>2</sub>와 NiO 혹은 WO<sub>3</sub>와의 상호작용으로 ZrO<sub>2</sub>의 상전이를 억제시키기 때문이다. 따라서 NiO 및 WO<sub>3</sub>의 함량이 많으면 많을수록 ZrO<sub>2</sub>의 상전이 온도가 더 높은 온도에서 관찰됨을 볼 수 있다. ZrO<sub>2</sub>와 CrO<sub>3</sub> 혹은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 상호작용으로 인한 유사한 결과가 Sohn 등에 의하여 보고되어 있다[20, 23]. WO<sub>3</sub>가 첨가된 시료에 있어서는 물의 탈착에 의한 흡열 peak 외에 암모니아의 탈착에 의한 흡열 peak가 150°C 부근에 나타났다. 그리고 450°C 부근에 발열 peak가 관찰되는데 이는 ZrO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 ammonium meta-tungstate가 분해되어 결정형의 WO<sub>3</sub>가 생성됨에 기인한다.

### 3.3. 촉매의 표면성질

제조된 촉매의 표면성질 즉 표면적, 산의 세기, 산의 종류, 및 NH<sub>3</sub>의 승온 탈착곡선을 조사하여 보았다. 700°C에서 소성된 NiO함량이 다른 촉매의 표면

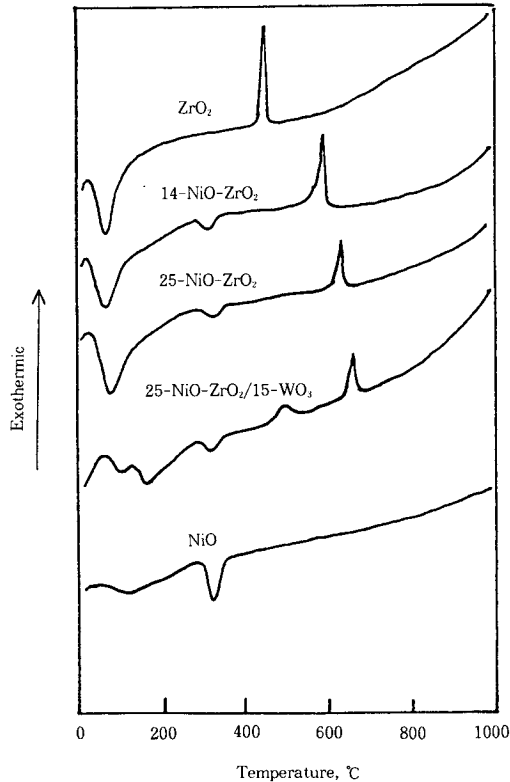


Fig. 3. DSC curves of catalyst precursors.

적을 Table 1에 수록하였다. 표면적은 ZrO<sub>2</sub>에 NiO를 첨가하면 증가하다가 25wt%의 NiO에서 최대의 값을 나타내었으며 그후로는 감소하였다. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이 순수한 ZrO<sub>2</sub>의 표면적이 52m<sup>2</sup>/g로 아주 작는데 비해 NiO 및 WO<sub>3</sub>가 첨가된 촉매의 표면적은 72m<sup>2</sup>/g 이상으로 크게 나타남을 알 수 있다. 그 중에서도 NiO함량이 25wt%이고 WO<sub>3</sub>함량이 15wt%인 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>촉매의

표면적이 114m<sup>2</sup>/g로 가장 크게 나타났다. 이와 같이 NiO 혹은 WO<sub>3</sub>가 첨가된 시료의 표면적이 순수한 ZrO<sub>2</sub>에 비하여 크게 나타나는 것은 ZrO<sub>2</sub>와 NiO 혹은 ZrO<sub>2</sub>와 WO<sub>3</sub>와의 상호작용이 촉매의 소결로부터 보호하기 때문이다[20, 23]. 앞의 X-선 회절 및 DSC 결과에서도 NiO 및 WO<sub>3</sub>가 첨가된 시료는 ZrO<sub>2</sub>와의 상호작용으로 ZrO<sub>2</sub>의 상전이를 억제하고 있음을 보여 주었다.

촉매의 산의 세기를 pK<sub>a</sub>값이 다른 Hammett지시약을 사용하여 지시약의 색깔의 변화를 관찰하여 조사하였다[24]. NiO의 함량이 많은 촉매의 경우에는 촉매표면에 흡착된 지시약의 색깔의 변화를 관찰할 수 없으므로 본 연구에서는 NiO함량이 2.5wt%인 촉매를 사용하였다. Table 2에서 + 기호는 지시약의 염기형의 색깔이 공액산형의 색깔로 변색되었음을 뜻한다. 순수한 ZrO<sub>2</sub>는 H<sub>0</sub>=+1.5인 benzeneazodiphenylamine을 변색시켰으나 NiO-ZrO<sub>2</sub>는 H<sub>0</sub>=-3.0인 dicinnamalacetone을 변색시켰으며 이는 순수한 ZrO<sub>2</sub>보다 더 센 새로운 산점이 형성되었음을 의미한다. 그리고 ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 및 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>는 H<sub>0</sub>=-14.5인 2,4-dinitrofluorobenzene을 변색시켜 산의 세기가 급격하게 증가된 것을 알 수 있다. 100% 황산(H<sub>0</sub>=-11.93)보다 더 강한 산을 초강산이라 부르며[25], 따라서 ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 및 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>는 고체 초강산이다. 이와 같은 초강산 성질은 황산으로 처리된 ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>촉매의 경우와 유사하게[19], ZrO<sub>2</sub>표면에 결합된 WO<sub>3</sub>의 W=O inductive effect에 기인된다[26]. NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매의 IR spectra를 얻어 관찰한 결과 1011cm<sup>-1</sup>에 W=O 신축진동에 의한 band가 나타남을 확인하였다.

Fig. 4는 700°C에서 소성된 촉매에 흡착된 암모니아의 TPD 곡선을 온도의 함수로 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 각 TPD 곡선은 매우 넓은

Table 1. Specific Surface Area of NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Catalysts Calcined at 700°C

Catalyst	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Catalyst	Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub>	52	25-NiO-ZrO <sub>2</sub> /10-WO <sub>3</sub>	106
25-NiO-ZrO <sub>2</sub>	94	25-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	114
ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	112	25-NiO-ZrO <sub>2</sub> /20-WO <sub>3</sub>	86
2.5-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	88	32-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	86
14-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	98	40-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	76
20-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	106	50-NiO-ZrO <sub>2</sub> /15-WO <sub>3</sub>	72
25-NiO-ZrO <sub>2</sub> /5-WO <sub>3</sub>	91		

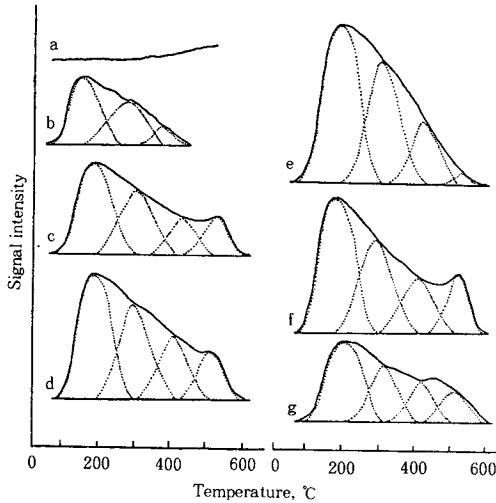


Fig. 4. Temperature-programmed desorption profiles of ammonia from (a)  $ZrO_2(700)$  (b) 25-NiO- $ZrO_2(700)$  (c) 25-NiO- $ZrO_2/10-WO_3(700)$  (d) 25-NiO- $ZrO_2/20-WO_3(700)$  (e) 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3(600)$  (f) 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3(700)$ , and (g) 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3(800)$ . Numbers in parentheses are calcination temperatures( $^{\circ}C$ ).

peak를 나타내는데 이것은 촉매의 산자리가 매우 불균일함을 의미한다. 따라서 TPD 곡선을 적당한 curve fitting에 의하여 분해하였으며 그 결과 3개 혹은 4개의 성분으로 분해할 수 있었다.  $WO_3$ 가 첨가되지 않은 NiO- $ZrO_2$  경우에는 3개의 성분으로 분해할 수 있고  $WO_3$ 가 첨가된 NiO- $ZrO_2/WO_3$  촉매의 경우에는 4개의 성분으로 분해할 수 있는 것으로 보아서 가장 높은 온도에서 탈착되는 4번째의 TPD 성분은  $WO_3$ 가 첨가됨으로 생성된 초강산에 의한 산점으로 생각된다. 순수한  $ZrO_2$ 는 거의 산의 양을 나타내지 아니하였으나  $ZrO_2$ 에 NiO를 첨가하였을 때 산의 양은 증가하였다. 그리고 NiO- $ZrO_2$ 에  $WO_3$ 를 첨가한 NiO- $ZrO_2/WO_3$  촉매의 경우에는 산의 양이 더욱 많이 증가되었을 뿐만 아니라 산의 세기도 증가하였음을 알 수 있다. 25-NiO- $ZrO_2/WO_3$  촉매의 경우  $WO_3$ 의 함량이 15 %일 때 산의 양이 가장 많았다. 그리고 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$  촉매의 경우 소성온도가 높을수록 산의 양은 감소하였으며 이것은 소성온도가 높을수록 표면적이 감소하기 때문이다. 그러나

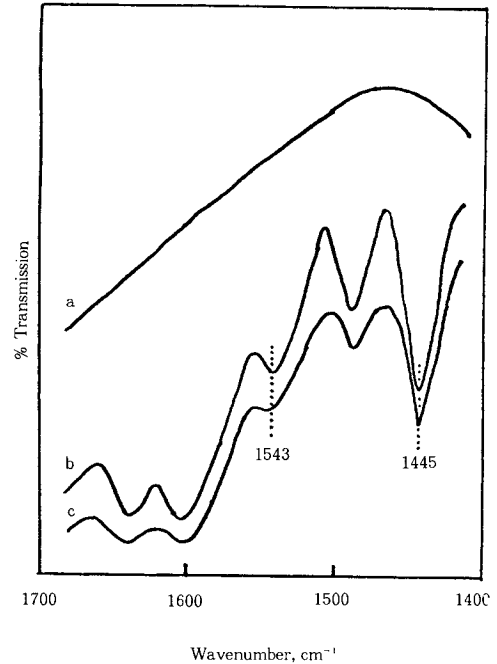


Fig. 5. Infrared spectra of pyridine adsorbed on 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$  (a) background of 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$ , (b) and (c) pyridine adsorbed on 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$ . Gas phase was evacuated at 250 $^{\circ}C$  (b) and 300 $^{\circ}C$  (c) for 1h after adsorption.

같은 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$  촉매라도 소성온도가 700 $^{\circ}C$ 일 때 가장 센 산의 양이 가장 많이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에 25-NiO- $ZrO_2/15-WO_3$ 상에 흡착된 pyridine의 적외선 spectra를 나타내었다. 1543 $cm^{-1}$ 에서 Brönsted산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났으며 1445 $cm^{-1}$ 에 Lewis산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났다. Pyridine을 흡착시킨 후 250 $^{\circ}C$  및 300 $^{\circ}C$ 에서 진공한 후의 IR spectrum을 비교하여 보면 온도가 높을수록 pyridine이 많이 탈착되어 peak 강도가 감소함을 알 수 있고 다른 변화는 없었다. NiO의 함량이 다른 촉매상에서도 유사하게 두 종류의 산에 흡착된 pyridine의 peak가 나타났다. 따라서 NiO- $ZrO_2/WO_3$  촉매는 Brönsted산과 Lewis산 모두를 가지고 있음을 알 수 있다.

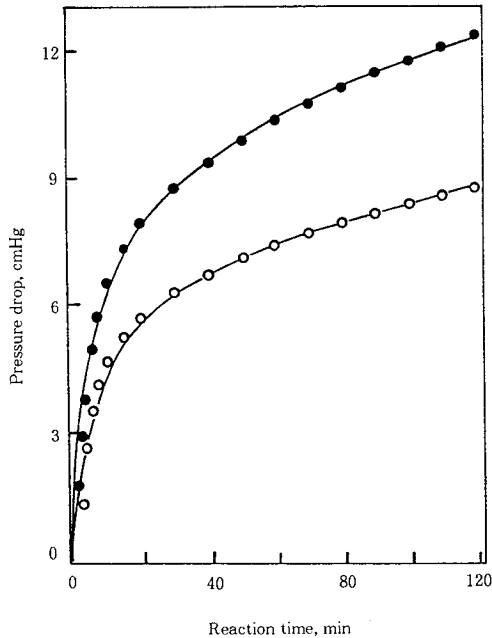


Fig. 6. Time course of ethylene dimerization : (●) 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> calcined at 700°C and (○) 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> calcined at 800°C.

#### 3. 4. 에틸렌 이량화 촉매활성

700°C 및 800°C 소성된 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> 촉매 0.2g을 500°C에서 1.5시간 진공한 후 반응온도 20°C에서 초기압력 300mmHg의 에틸렌을 반응시켰을 때의 압력감소곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 700°C에서 소성된 촉매가 가장 활성이 큼을 알 수 있다. 에틸렌은 이량화하여 선택적으로 n-butene이 생성되었으며 gas chromatography로 생성물을 분석하여 본 결과 반응초기에는 1-butene이 cis-butene 및 trans-butene에 비하여 우세하게 존재하였다. 그러나 반응시간이 경과함에 따라 1-butene의 양은 감소하고 2-butene의 양은 증가하였다. 이것은 에틸렌 이량화반응의 초기생성물은 1-butene이고 생성된 1-butene이 다시 이성화하여 2-butene으로 되기 때문이다[17, 19].

700°C에서 소성된 NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> 촉매계의 반응온도 20°C에서의 에틸렌의 이량화활성을 NiO함량의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 촉매는 반응전에 500°C에서 1시간 진공 되었으며 촉매활성은 반응 초기 5분까지의 에틸렌의 감소량으로 나타내었다.

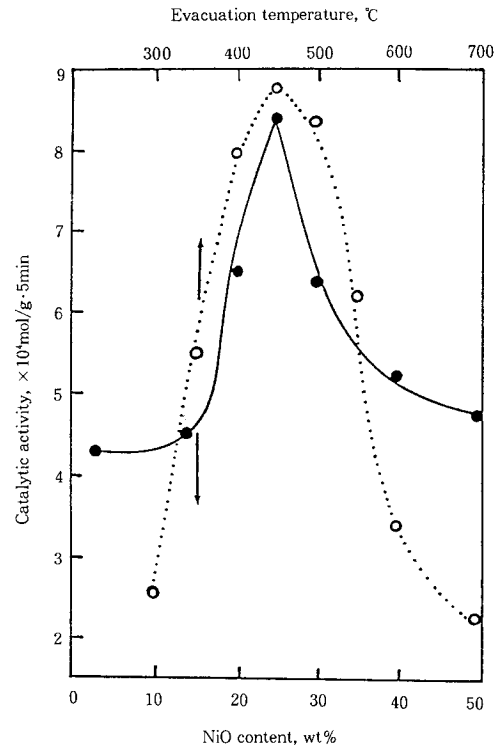


Fig. 7. Variations of catalytic activity for ethylene dimerization with NiO content and evacuation temperature : (●) 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> having different NiO content and evacuated at 500°C and (○) 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> evacuated at different temperature.

NiO의 함량이 25wt%이고 WO<sub>3</sub>의 함량이 15wt%일 때 최대의 촉매활성을 보여 주었다. 이것은 NiO의 함량이 25wt%일 때 촉매의 표면적이 최대이고 따라서 활성점이 증가하였고 또한 Fig. 4에서 본 바와 같이 WO<sub>3</sub>의 함량이 15wt%일 때 산의 세기가 가장 많이 증가하였기 때문으로 생각된다. Table 1에 수록된 바와 같이 BET 표면적은 NiO의 함량이 25wt%일 때 최대였다.

진공 온도에 따른 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>의 촉매활성의 변화를 보면, Fig. 7에서 보는 바와 같이 450°C에서 1.5시간 진공하였을 때 가장 높은 활성을 나타내었다. 진공 온도에 따른 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub> 표면적의 변화를 조사하여 본 결과 진공 온도 300~700°C 범위에서 표면적은 크게 변화되지 않았고 108

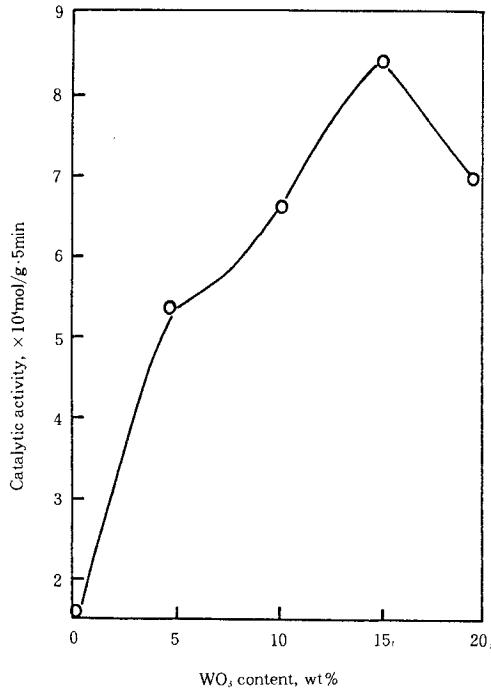


Fig. 8. Catalytic activity for ethylene dimerization of 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> having different WO<sub>3</sub> content.

~114m<sup>2</sup>/g로 나타났다. 그러므로 진공 온도에 따른 촉매활성의 변화는 촉매의 표면적과 별 관계가 없는 것으로 생각되고 진공 온도에 따라 활성점의 수가 다르기 때문으로 생각된다. 즉 450°C에서 진공하였을 때 활성점이 가장 많이 생성하기 때문으로 생각된다. 대표적인 에틸렌 이량화 반응에 촉매로 알려진 NiO-SiO<sub>2</sub>(NiO 함량=28wt% 표면적=491m<sup>2</sup>/g)의 최고 촉매활성은  $1.31 \times 10^{-3}$  mol/g · 5min으로 보고되어 있으며[5, 6], 본 연구에서 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>(표면적=114m<sup>2</sup>/g)의 최고활성은  $8.8 \times 10^{-4}$  mol/g · 5min

으로 나타났다. 그러나 표면적을 고려하면 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 촉매가 NiO-SiO<sub>2</sub> 촉매보다 활성이 월등히 큼을 알 수 있다.

700°C에서 소성된 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매의 WO<sub>3</sub>의 함량에 따른 촉매활성을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. WO<sub>3</sub>의 함량이 15wt%일 때 최대의 활성을 보여주었다. 에틸렌 이량화반응의 활성점은 저원자가의 니켈이온과 산점으로 구성되어 있음이 알려져 있다[6, 19, 28]. 따라서 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>의 촉매가 에틸렌 이량화반응에 최대 활성을 보이는 것은 산의 양 및 산의 세기와 밀접한 관계가 있는 것 같다. Fig. 4의 TPD 곡선에서 알 수 있듯이 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/15-WO<sub>3</sub>촉매가 WO<sub>3</sub>의 함량이 다른 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/10-WO<sub>3</sub> 및 25-NiO-ZrO<sub>2</sub>/20-WO<sub>3</sub>촉매보다 산의 양이 많을 뿐만 아니라 500°C 이상에서 탈착되는 암모니아의 양, 즉 산의 세기가 가장 센 산점의 양도 가장 많다는 것을 알 수 있다.

특기할 만한 것은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 WO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 NiO-ZrO<sub>2</sub>촉매는 에틸렌 이량화반응에 촉매활성을 나타내지 않았으나 WO<sub>3</sub>가 첨가된 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매는 높은 활성을 나타낸다는 것이다. Table 2에서 NiO-ZrO<sub>2</sub>의 산의 세기는 H<sub>0</sub> ≤ -3.0 이므로 에틸렌 이량화반응은 H<sub>0</sub> = -3.0보다 더 센 산을 필요로 한다는 뜻이 된다. 또한 니켈이 없는 ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>도 이량화반응에 전혀 활성을 나타내지 아니하였다. WO<sub>3</sub>이 첨가된 NiO는 이량화반응에 작은 촉매활성을 보였으나 WO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 NiO는 전혀 촉매활성을 나타내지 아니하였다. 따라서 에틸렌 이량화반응의 촉매활성점은 NiO를 함유한 다른 계통의 촉매에서 처럼[13, 17, 19, 28], 저원자가의 니켈과 산점으로 구성되어 있음을 제안할 수 있다. 사실 ZrO<sub>2</sub> 혹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 WO<sub>3</sub>는 산으로 알려져 있다[26, 29]. “저원자가 니켈”이란 용어는 NiO-SiO<sub>2</sub> 촉매에서 저원자가 니켈에 CO가 화학흡착을 쉽게 하

Table 2. Acid Strength of Several Samples

Hammett indicator	pKa value of indicator	ZrO <sub>2</sub>	NiO-ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	NiO-ZrO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>
Benzeneazodiphenylamine	+ 1.5	+	+	+	+
Dicinnamalacetone	- 3.0	-	+	+	+
Benzalacetophenone	- 5.6	-	-	+	+
Antraquinone	- 8.2	-	-	+	+
Nitrobenzene	-12.4	-	-	+	+
2,4-Dinitrofluorobenzene	-14.5	-	-	+	+

기 때문에 CO에 의하여 민감하게 피독된다는 사실에 유래한다[28]. 본 연구에서도 모든 촉매가 CO 1 $\mu$  mol/g으로 피독됨을 확인할 수 있었다. 촉매를 450~500 $^{\circ}$ C에서 진공한 후 활성이 크게 나타나는 것으로 보아 저원자의 니켈은 높은 온도에서 진공 함으로 산소의 이탈로 형성되는 것 같다.

#### 4. 결 론

일련의 NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매를 공침과 함침으로 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. ZrO<sub>2</sub>와 NiO(혹은 WO<sub>3</sub>)의 상호작용은 제조된 촉매의 물리화학적 성질에 많은 영향을 주었다. ZrO<sub>2</sub>에 NiO나 WO<sub>3</sub>의 첨가는 ZrO<sub>2</sub>의 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이와 촉매의 소결을 억제시켰으며 그 결과로 촉매의 비표면적은 순수한 ZrO<sub>2</sub>에 비하여 크게 나타났다. NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매는 실온에서도 에틸렌 이량화 반응에 높은 촉매활성을 나타내었으며 WO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 NiO-ZrO<sub>2</sub>는 전혀 활성을 나타내지 아니하였다. NiO-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>촉매의 높은 활성은 NiO-ZrO<sub>2</sub> 표면에 결합된 WO<sub>3</sub>의 inductive effect로 인하여 산 세기의 증가와 관련되었다. 그리고 에틸렌 이량화반응의 촉매 활성점은 저원자가 니켈이온과 산으로 구성되어 있었다.

#### 알 림

“이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음”

#### References

1. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, and A. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 752(1955).
2. H. Uchida and H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 989(1962).
3. H. Uchida and H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 995(1962).
4. H. Uchida and H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 925(1962).
5. J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, **59**, 303(1979).
6. J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, **61**, 29(1980).
7. G. Wendt, E. Fritsch, R. Schllner and H. Siegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 51(1980).
8. R. A. Flinv, O. A. Larson, and H. Beuther, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 153(1960).
9. G. F. Berndt, S. J. Thomson and G. J. Webb, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 79, 195(1983).
10. T. V. Herwijnen, H. V. Doesburg and D. V. Jong, *J. Catal.*, **28**, 391(1973).
11. G. Wendt, D. Hentschel, J. Finster and R. Schollner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, 79, 2013(1983).
12. A. Ozaki and K. Kimura, *J. Catal.*, **3**, 395(1964).
13. K. Maruya and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 351(1973).
14. L. Bonneviot, D. Olivier, and M. Che, *J. Mol. Catal.*, **21**, 415(1983).
15. I. V. Elev, B. N. Shelimov, and V. B. Kazansky, *J. Catal.*, **89**, 470(1984).
16. A. K. Ghosh and L. J. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4439(1988).
17. J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, **101**, 428(1986).
18. J. R. Sohn, H. W. Kim, and J. T. Kim, *J. Mol. Catal.*, **41**, 375(1987).
19. J. R. Sohn, H. W. Kim, M. Y. Park, E. H. Park, J. T. Kim, and S. E. Park, *Appl. Catal. A: General*, **128**, 127(1995).
20. J. R. Sohn, S. G. Cho, Y. I. Pae, and S. Hayashi, *J. Catal.*, **159**, 170(1996).
21. J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 349(1968).
22. G. F. Hütig and A. Pater, *Z. Anorg. Chem.*, **189**, 183(1930).
23. J. R. Sohn and S. G. Rhu, *Langmuir*, **9**, 126(1993).
24. L. D. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 272(1932).
25. F. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, *Science*, **13**, 20(1979).



26. J. Bernholc, J. A. Horseley, L. L. Murrell, L. G. Sherman, and S. Soled, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1526 (1987).
27. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371(1963).
28. K. Kimura, H. A-I, and A. Ozaki, *J. Catal.*, **18**, 271(1970).
29. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1259(1987).