

고분산 담지 금 촉매에 의한 Butadiene의 부분 수소화에 관한 연구

안 호 근[†] · 히로오 니야마*

순천대학교 공과대학 화학공학과, *동경공업대학 이공학국제교류센터
(1999년 7월 1일 접수, 1999년 9월 21일 채택)

Study on the Partial Hydrogenation of Butadiene over Highly Dispersed Supported Gold Catalysts

Ho-Geun Ahn[†] and Hiroo Niyama*

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

*International Cooperation Center for Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152, Japan

(Received July 1, 1999; accepted September 21, 1999)

요약: 금을 공침법으로 고분산시켜 제조한 촉매와 함침법으로 제조한 금 및 코발트 촉매상에서의 부타디엔과 펜타디엔의 수소화 활성 및 생성물 분포를 상압 유통식 반응기에서 조사하여, 고분산 금 입자의 수소화 반응특성 및 그의 역할에 대하여 검토하였다. 고분산된 담지 금 촉매의 수소화 활성은 함침법으로 제조한 촉매에 비하여 크게 증가하였고, 100% 전환율에서도 부분 수소화만이 진행되어 부텐의 선택율은 거의 100%이었다. 그러나 코발트 담지 촉매에서는 부탄까지 쉽게 수소화되었다. 이와 같은 금 촉매의 특성은 담체와의 계면에 존재하는 금이 수소와 적절한 친화력을 가지는 독특한 성질 때문으로 생각되었다. 고분산 담지 금 촉매의 부타디엔 및 펜타디엔에 대한 생성물분포에서 각각 1-부텐이 60~67%, 그리고 2-펜텐이 약 62%로 거의 일정하게 얻어졌는데, 이는 공역디엔의 통계학적 수소부가 개념으로 설명할 수 있었다.

Abstract: The activity and products distribution for the hydrogenation of butadiene and pentadiene over the gold and cobalt catalysts prepared by coprecipitation and impregnation method was investigated with using a flow reactor under atmospheric pressure. The reaction characteristics of the highly dispersed gold particles and its role were studied. The activity of the gold catalyst by coprecipitation was much higher than that by impregnation. The selectivity of butene on all gold particles was always 100% even in the absence of butadiene in the stream, but butadiene on cobalt supported catalyst was easily hydrogenated to butane. It was therefore considered that the active sites at circumferences of the gold particles possessed a unique property which took a proper affinity to hydrogen. In the hydrogenation of butadiene and pentadiene, the percentages of 1-butene and 2-pentene were 60~70% and about 62%, respectively. The results could be simply explained by a statistical concepts of hydrogen addition.

Keywords: gold catalyst, highly dispersed, butadiene, hydrogenation

1. 서 론

1925년에 분말상태의 금이 에틸렌의 수소화 반응에 활성이 있다고 알려진 이래, Au/Al₂O₃ 또는 Au/SiO₂ 촉매상에서의 에틸렌, 펜텐 및 부타디엔의 수소화, 시클로헥산의 탈수소, 그리고 H₂에 의한 NO의 환원 등에 관한 많은 연구결과가 보고되었다[1-8]. 사용한 촉매는 통상의 함침법으로 제조된 것으로 금 입자의 크기는 20~26.5 nm이었다. VIII족의 Pt과 Pd이나 IB족의 Cu 또는 Ag 등 금 속촉매에 비하여 활성이 매우 낮았기 때문에 불균일계 촉매의 활성 성분으로서 거의 응용되지 않았다. 다른 금속에 비해 활성이 특히 약한 것은, 금 원자의 5d궤도(4f¹⁴5d¹⁰5s¹)가 완전히 채워져 있어 여러 화학 종(species)과의 친화력이 약하기 때문이다.

Haruta 등[9-12]은, 금이 Al₂O₃, Fe₂O₃, NiO 및 Co₃O₄ 등과 같은 산화물 담체상에 초미립자로 담지되면 저온에서 CO 또는 H₂의 산화반응에 극히 높은 활성을 보인다고 보고하였다. 그 후, 고가인 금을 가능한 한 균일한 초미립자의 상태로 담지시켜, 금 입자의 특

성을 살려 효과적으로 사용하기 위한 촉매제조법에 관한 연구가 계속되어 왔다[13]. 그 방법들 중에서 공침법으로 제조하여 Co₃O₄에 고분산 상태로 금이 담지된 Au/Co₃O₄ 촉매상에서 NO의 분해 및 CO에 의한 NO의 환원반응의 활성이 매우 높고, 약 4 nm의 크기로 담지된 금 입자가 담체의 재산화 과정을 촉진시킨다고 보고되었다[14,15]. 최근에는 담지된 금의 독특한 촉매적 성질은 금 입자와 금속산화물의 경계면 주위가 활성점으로 작용하여 나타나는 것으로 설명되고 있다[16,17]. 그래서 수소이동 능력을 가지는 금 입자를 금속산화물에 고분산 상태로 담지시키면 공역디엔이나 알킨의 수소화 활성과 부분 수소화에 대한 선택성이 향상될 것으로 예상되었다.

따라서 본 연구에서는 통상의 함침법 및 공침법 등으로 제조한 담지 금 촉매에서 부타디엔의 수소화 활성 및 생성물의 분포를 조사하여 금 입자의 역할과 특성을 알아보려 한다.

2. 실험

2.1. 촉매제조

알루미나에 대한 금의 무게비가 1~16.9 wt %가 되는 Au/Al₂O₃

[†] 주 저자 (e-mail: hgahn@sunchon.ac.kr)

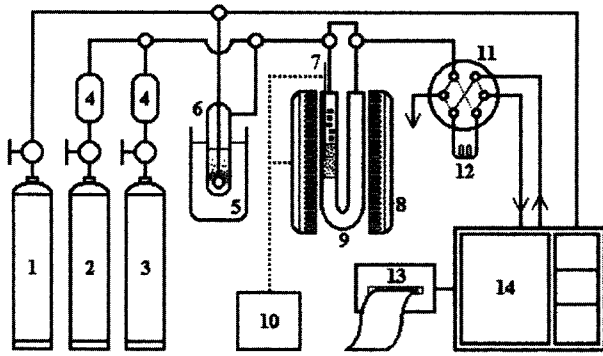


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- 1. Helium cylinder
- 2. 1,3-C₄H₆ cylinder
- 3. H₂ cylinder
- 4. Thermal mass flow controller
- 5. Constant temperature bath
- 6. Saturator
- 7. Thermocouple
- 8. Electric furnace
- 9. Reactor
- 10. Temperature controller
- 11. Six-way sampler
- 12. Sampling loop
- 13. Data processor
- 14. Gas chromatograph

촉매를 공침법(coprecipitation, CP로 약함.)으로 제조하였다. HAuCl₄ (Kanto Chem., EP급)와 Al(NO₃)₃(Wako Chem. EP급) 수용액에, 양론비 1.2배의 Na₂CO₃수용액을 교반하면서 방울방울 천천히 가하여 공침시켰다. 그대로 1시간 동안 방치한 후, 5~7배 되는 증류수로 5회 세정하고, 여과시켜 물중탕에서 증발·건조시켰다. 담체 Al₂O₃도 위의 방법으로 HAuCl₄를 첨가하지 않고 제조하였다. 무게비 2.0 wt %의 Au/CuO촉매 및 CuO 담체도 유사한 방법으로 제조하였다. 얻은 담체 및 금 촉매는 각각 383 K에서 약 24시간 동안 건조하여, 공기 중의 473 K에서 1시간 동안 가열처리하고 673 K에서 3시간 동안 소성하였다. 또, 2 wt %의 Au/Al₂O₃과 5 wt %의 Co/Al₂O₃촉매를 통상적인 함침법(impregnation, IP로 약함.)으로 제조하였다. HAuCl₄수용액과 Co(NO₃)₃·6H₂O(Kanto Chem. EP급)수용액에, 일본참촉매(Japanese Reference Catalyst)의 γ-Al₂O₃(JRC-ALO-4, 177 m²/g, 60/80 mesh)를 각각 함침시켜, 금 촉매와 같은 방법으로 건조하고 Au/Al₂O₃촉매는 673 K에서, Co/Al₂O₃ 촉매는 773 K에서 각각 3시간 동안 소성하였다. 그리고 모든 촉매는 실험 직전에 반응기내에서 773 K의 He기류(30 cm³/min)로 1시간 동안 전처리하여 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

각 촉매에 대한 기상 수소화의 활성은 Figure 1에 나타난 상압 유통식 반응장치를 사용하여 얻었다. 반응물인 1,3-부타디엔(1,3-C₄H₆, EP급; 2-부텐 < 0.7%, 이소부텐 < 0.1%, 1-부텐 < 0.1%)과 H₂는 각각 mass flow controller로 5 cm³/min과 15 cm³/min되게, 즉 H₂/C₄H₆의 몰비가 3이 되도록 조절하였고, 1-부텐의 이성질화 실험에서는 부타디엔 대신에 1-부텐을 같은 방법으로 공급하였다. 1,3-펜타디엔(1,3-C₅H₈, Tokyo Kassei Chem., EP급)은 헬륨기류(13 cm³/min)로 saturator내에서 bubbling시켜 수소와 H₂/C₅H₈의 몰비가 2.6되도록 하였다. 혼합된 반응물은 상부에 raschig ring이 채워진 U자형 파이프 반응기를 통과시켰으며, 반응기 온도는 on-off 온도조절기로 조절하였다. 반응물 및 생성물의 분석에는 gas sampler가 연결된 gas chromatograph(GC-14A, Shimadzu)를 이용하여 Porapak Q(φ3 mm×2 m, sus)로 분석하였다. 분석결과는 GC에 연결된 data processor(Chromatopac C-R6A, Shimadzu)로 처리하였다.

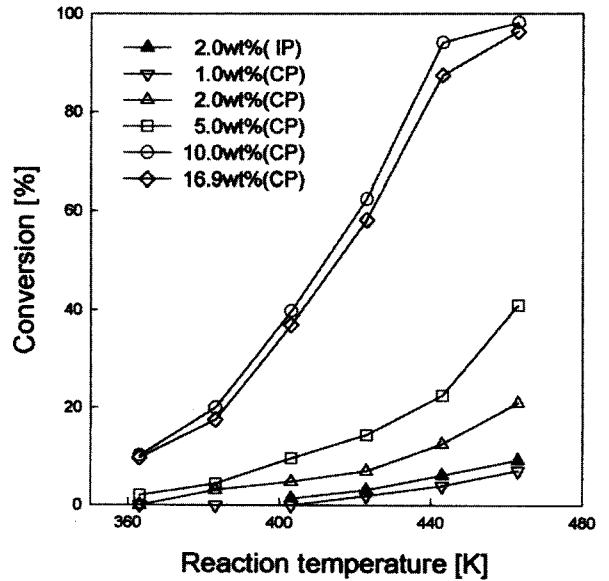


Figure 2. Effect of reaction temperature on butadiene conversion of various Au/Al₂O₃ catalysts(IP and CP indicates impregnation and coprecipitation, respectively).

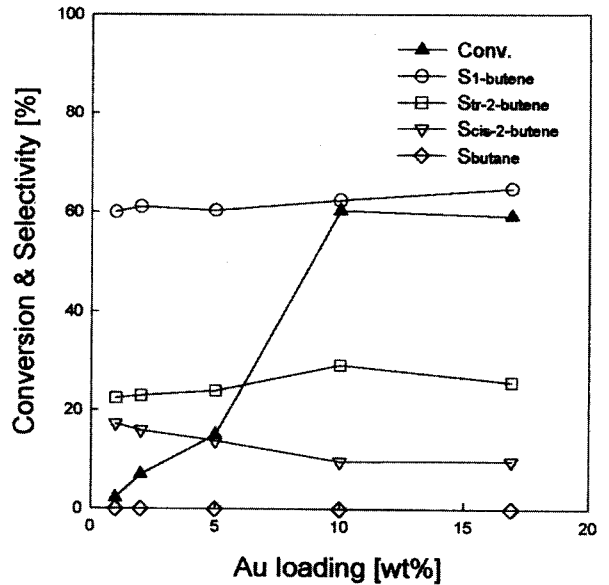


Figure 3. Effect of Au loading on conversion and selectivity of Au/Al₂O₃(CP) catalysts.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분산 금 입자의 수소화 활성

함침법으로 제조한 금 촉매의 입자 크기는 공침법에 의해 제조한 경우에 비하여 매우 크다고 알려져 있다[11,15]. 두 방법으로 제조한 촉매의 부타디엔 수소화 활성을 반응온도에 따라 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 그리고 Figure 3에는 공침법으로 제조한 Au/Al₂O₃ 촉매의 Au 담지율에 따른 423 K에서의 부타디엔 전화율과 생성물의 선택성을 나타내었다. 전화율은 반응온도가 증가함에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였다. 같은 담지율에서는 함침법 촉매에 비해 공침법 촉매상에서 전화율이 매우 높았다. 공침법

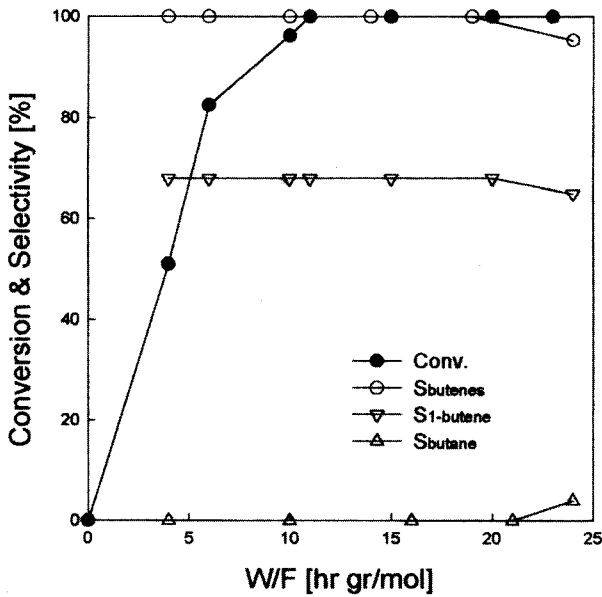


Figure 4. Effect of contact time(W/F) on conversion and selectivities of 16.9%Au/Al₂O₃(CP) catalyst.

촉매의 전화율은 담지율이 증가함에 따라 증가하였고, 담지율이 10% 이상이 되면 약간 감소하였다. 각 생성물의 선택율은 모든 담지율에서 거의 일정하였고, 특이하게도 완전 수소화 생성물인 부탄은 전혀 생성되지 않았다. 높은 전화율에서도 부분 수소화가 지배적으로 일어나며 부분 수소화의 생성물인 부텐들은 이 촉매상에서 이성질화되지 않음을 시사하였다. 이러한 결과는 지금까지 수소화에 적용된 전이금속 촉매에서 생성물의 대부분이 부탄인 점과는 전혀 달랐다. 이와 같이 금 촉매의 제조법을 달리하여 금 입자를 균일하게 고분산시키면 수소화 활성이 크게 증가하면서도, 부분 수소화에 대한 선택성이 100%까지 향상될 수 있었다.

3.2. 금 입자의 촉매기능

Figure 4는 483 K에서 16.9% Au/Al₂O₃(CP) 촉매의 접촉시간에 따른 부타디엔의 전화율과 부텐의 선택율의 변화를 나타낸 것이다. 전화율은 접촉시간이 길어짐에 따라 증가하는 전형적인 경향을 보이나, 부텐의 선택율은 거의 일정하였다. 특이하게도 부타디엔의 전화율이 100%에 도달한 접촉시간(약 11 hr · g/mol) 이상에서도 즉, 부타디엔이 존재하지 않는 조건에서도 이소부텐이나 부탄은 거의 생성되지 않아 부텐의 수율이 전화율과 같았다.

이러한 특성을 가진 금 촉매를 선택성이 비교적 높은 수소화 촉매로 알려진 전이금속 촉매(Co/Al₂O₃)와 비교하기 위하여, 2% Co/Al₂O₃ 촉매상에서 조사한 부타디엔의 전화율과 선택율을 접촉시간의 함수로 Figure 5에 나타내었다. Co/Al₂O₃ 촉매의 경우 접촉시간(전화율)이 증가함에 따라 부텐이 생성되기 시작하였고, 더욱 접촉시간이 커지면 부텐이 연속적으로 빠르게 수소화되는 것과는 대조적으로, Au/Al₂O₃ 촉매에서는 부타디엔이 100% 전화되더라도 접촉시간을 현저히 길게 하지 않는 한 부탄은 생성되지 않았다. 즉 부텐 단독의 수소화를 생각해 보면, Co/Al₂O₃ 촉매 경우는 부타디엔의 수소화보다 훨씬 빠르지만, Au/Al₂O₃ 촉매 경우는 그와 반대로 부텐의 수소화는 부타디엔이 존재하지 않더라도 약 473 K 이하에서는 일어나지 않았다. 다시 말해서 Co/Al₂O₃ 촉매에서는 부타디엔의 자기피독에 의하여 선택성이 제어되지만, Au/Al₂O₃ 촉매에서는 담지된 금 입자가 가지는 고유의 성질에 의한 것으로 생각된다. 이와 같이 금 촉매의 경우 향상된 부텐의 선택성은 산화물

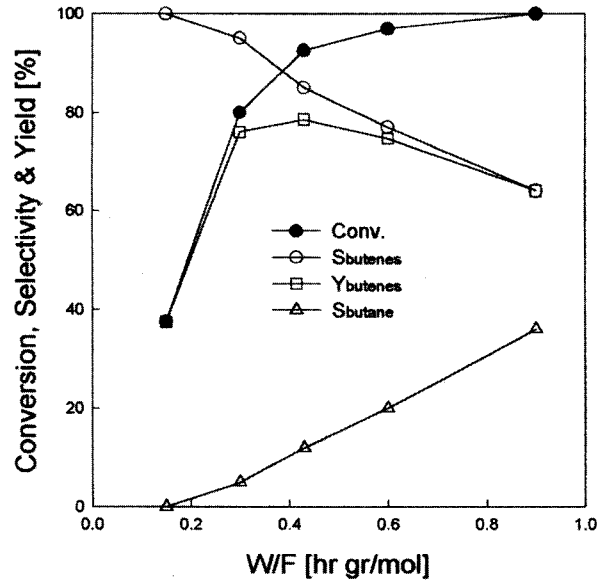


Figure 5. Effect of contact time(W/F) on conversion, selectivities, and yield of 5%Co/Al₂O₃(IP) catalyst.

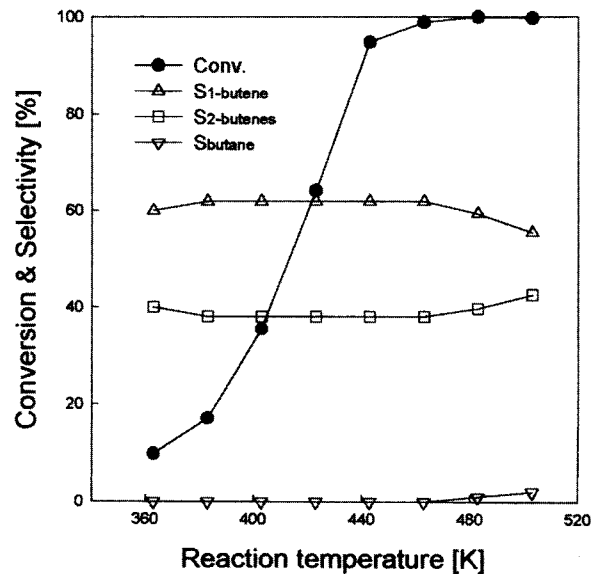


Figure 6. Effect of reaction temperature on conversion and selectivities over 10%Au/Al₂O₃(CP) catalyst.

담체에 금 입자를 담지함으로써 생성된 활성점의 독특한 성질에 기인하여, 수소는 단순히 부타디엔에 부가되어 부텐이 되고, 생성된 부텐의 이성질화나 부탄까지의 완전 수소화는 일어나지 않음을 시사하였다.

3.3. 금 촉매의 수소부가 특성

고분산 금 촉매에 의한 부타디엔의 수소화에서 얻을 수 있는 생성물의 분포는 Figures 3과 4에서 나타내었다. 이소부텐과 부탄은 거의 생성되지 않고 부분 수소화물인 1-부텐과 2-부텐만이 생성되었다. 이와 같은 경향은 다른 산화물 담체를 이용하여 합침법으로 제조한 금 촉매에서도 볼 수 있었으며, 고분산 Au/Al₂O₃ 촉매에 대한 반응온도의 변화실험에서도 같은 결과가 얻어졌다. Figure 6은 10% Au/Al₂O₃ 촉매의 부타디엔 전화율과 생성물 분포를 나타

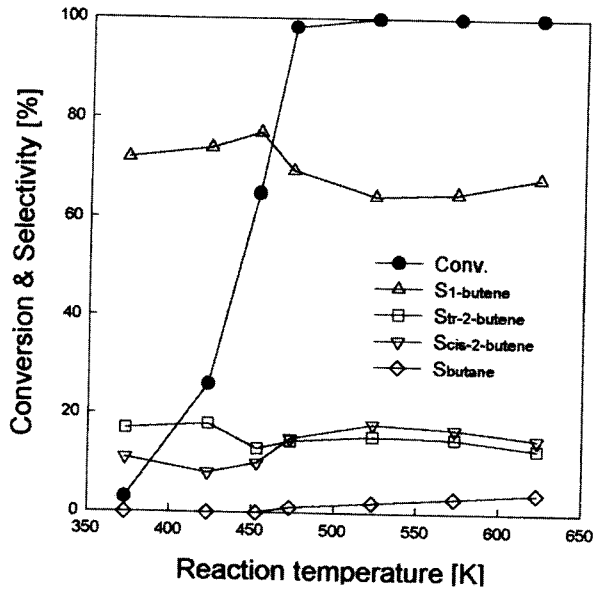


Figure 7. Effect of reaction temperature on conversion and selectivities of 2% Au/CuO(CP) catalyst.

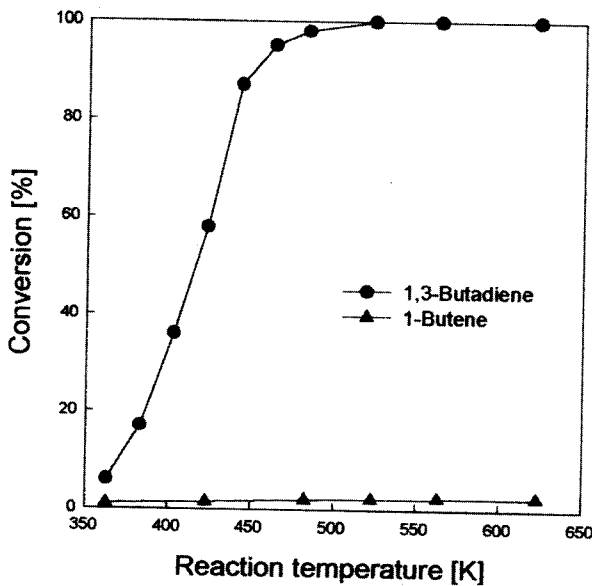


Figure 8. Effect of reaction temperature on conversion in the hydrogenation of butadiene and 1-butene over 16.9% Au/Al₂O₃ (CP) catalyst.

낸 것이다. 여기에서도 역시 부타디엔이 100% 전화되는 온도이하의 영역에서는 생성된 부텐의 조성은 반응온도가 증가하더라도 거의 일정한 값을 유지하였고, 특히 부타디엔이 완전히 전화된 상태에서도 Co/Al₂O₃ 촉매에서와 같은 다량의 부탄은 생성되지 않았다. 이러한 경향은 Au/Al₂O₃ 촉매보다 우수한 활성을 보이는 Au/CuO 촉매 등, 즉 다른 산화물에 공침법으로 분산된 금 입자에서도 볼 수 있다(Figure 7).

Figure 7에는 2% Au/CuO 촉매의 반응온도에 따른 전화를 및 생성물의 분포를 나타내었다. 전화율은 담지율이 같은 Au/Al₂O₃ 촉매보다 훨씬 좋았으나, 부텐의 선택율은 약 70%로 거의 일정하다. 부텐만으로 부분 수소화되는 결과는 담지된 금 입자 고유의 특성 때문이며, 금 입자는 수소의 해리에 관여되는 것으로 생각할 수

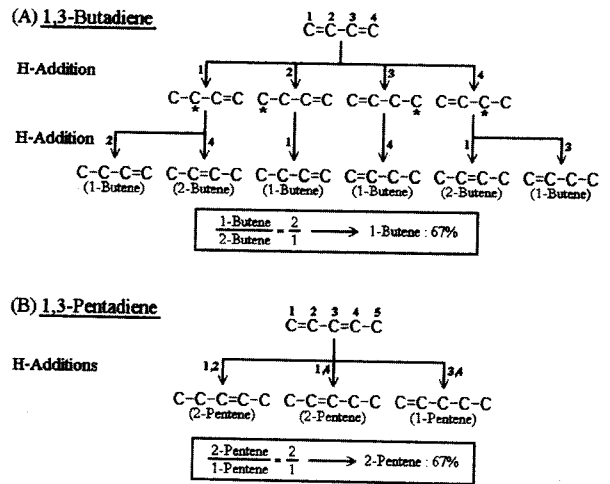


Figure 9. Statistical concepts for products distribution in hydrogenation of 1,3-butadiene and 1,3-pentadiene(* indicates an adsorbed site).

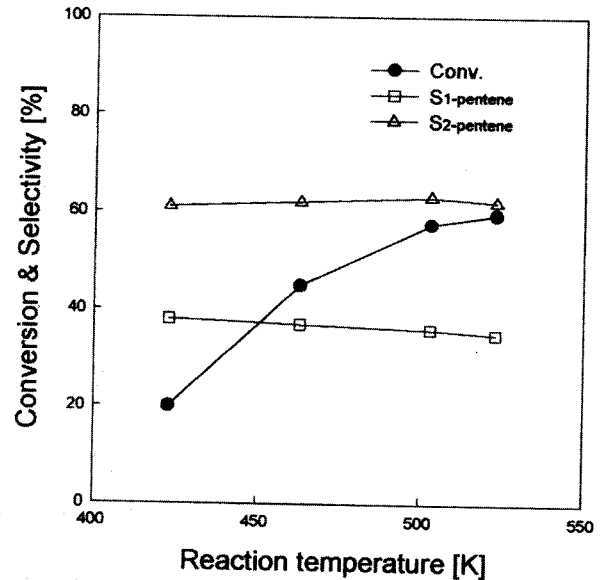


Figure 10. Effect of reaction temperature on conversion and selectivities in the hydrogenation of 1,3-pentadiene.

있다. 생성물 분포에서 부텐의 선택율이 거의 일정하게 유지되는 것은 생성된 부텐이 이성화되지 않음을 의미한다. 실제로 1-부텐과 수소를 혼합 반응물(H₂/1-C₄H₆의 몰비 = 3)로 사용하여 16.9% Au/Al₂O₃ 촉매에서 이성질화 여부를 조사하였다. 이 결과를 같은 촉매에서 얻은 부타디엔 수소화의 전화율과 같이 Figure 8에 나타내었는데, 반응온도를 623 K까지 높여도 부텐의 전화율이 2.5% 이하로 무시할 수 정도로 낮았다.

금 촉매의 경우 부타디엔에서 생성되는 1-부텐의 비율은, Figures 3, 4, 6 및 7로부터 대략 61~73%이다. 이는 Figure 9(A)에 나타낸 바와 같이 공액디엔의 수소화에 있어서 통계학적 생성물 분포 개념으로 설명할 수 있다. 이 개념은 반응중에 부타디엔 분자내에서 수소는 이동하지 않고, 각 탄소에 부가하는 확률은 동등하다는 가정을 내포하고 있다. 먼저, 흡착된 부타디엔의 각 탄소에 해리된 수소가 1개 부가하여 흡착된 4개의 서로 다른 중간체를 형성하고, 그 각 중간체에 수소 1개가 더 부가하면 4개의 1-부텐과 2개의 2-

부텐이 생성되어 2-부텐에 대한 1-부텐의 비는 2(약 67% 1-부텐)가 된다. 이는 실험에서 얻은 결과의 61~73%와 거의 일치함을 알 수 있다. 이러한 설명은 다른 공액디엔인 1,3-펜타디엔의 수소화에서 얻은 다음 결과가 뒷받침하고 있다.

Figure 10에는 10% Au/Al₂O₃ 촉매에 대한 1,3-펜타디엔의 수소화 활성 및 생성물의 선택율을 조사한 결과를 나타내었다. 반응물의 조성은 1,3-펜타디엔에 대한 H₂의 몰비를 2.6으로 조절하였다. 수소화 활성은 부타디엔의 경우보다 훨씬 낮았으나 이소펜텐이나 펜탄은 생성되지 않아 부타디엔과 같은 결과를 보였다. 또한, 여기에서도 부분 수소화물인 펜텐들의 선택율은 반응온도가 증가함에 따라 거의 일정한 비율, 2-펜텐이 약 62%로 1-펜텐과 2-펜텐만이 생성됨을 알 수 있다. 그래서 펜타디엔의 수소화반응 역시 Figure 9(B)의 개념에 따라 1,2-부가, 1,4-부가 및 3,4-부가의 형태로 진행된다고 하면 2-펜텐이 67% 생성되게 되므로 실험 결과를 잘 설명할 수 있다.

이와 같이 금 촉매상에서 공액디엔의 수소화 생성물의 분포가 코발트 담지 금촉매와는 달리 부분 수소화만이 일어날 수 있는 것은, 금 입자와 담체의 계면에 형성된 활성점[16]이 부타디엔 및 수소와 적절한 친화력(흡착력)을 가지기 때문에, 흡착한 공액디엔에 단순히 수소가 부가하는 부분 수소화만이 진행되는 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

통상의 함침법과 공침법으로 제조한 담지 금 촉매에서 부타디엔 수소화의 활성 및 생성물 분포를 조사하여 금 입자의 역할과 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1) 함침법으로 제조한 금 촉매에 비하여 공침법으로 담지한 고분산 금 촉매의 수소화 활성은 크게 증가하였고, 이성화나 완전수소화 없이 부분 수소화만이 진행되어 부텐의 선택율은 100% 전환율에서도 거의 100%이었다.

2) 코발트 담지 촉매에서는 부타디엔의 완전 수소화가 쉽게 일어났으나, 금 촉매에서는 부분 수소화만이 일어났다. 이는 금 입자와 담체의 계면에 형성된 활성점에 부타디엔 및 수소는 흡착하나 부텐은 흡착하지 않기 때문으로 생각되었다.

3) 고분산 담지 금 촉매의 생성물분포에서, 대략 부타디엔에서는 1-부텐이 60~67%, 펜타디엔의 경우는 2-펜텐이 약 62%로 거의 일정하게 얻어졌는데, 이 결과는 공액디엔의 통계학적 수소부가 개념으로 설명할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1998년도 순천대학교 공과대학 학술재단 공모과제 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- O. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, **118**, 193 (1925).
- G. C. Bond and P. A. Sermon, *Gold Bulletin*, **6**, 102 (1973).
- P. A. Sermon, G. C. Bond, and P. B. Wells, *J. C. S. Farad. Trans. I*, **71**, 385 (1975).
- D. A. Buchanan and G. Webb, *J. C. S. Farad. Trans. I*, **71**, 134 (1975).
- S. Hub, L. Hilaire, and R. Touroude, *Appl. Catal.*, **35**, 307 (1988).
- J. Schwank, *Gold Bulletin*, **16**, 103 (1983).
- S. Galvagno and G. Parravano, *J. Catal.*, **55**, 178 (1978).
- G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, and P. B. Wells, *J. C. S. Chem. Commun.*, 444, (1973).
- M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 405, (1987).
- M. Haruta, T. Kobayashi, S. Iijima, and F. Delannay, *Proc. 9th ICC*, 1206 (1988).
- M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, and F. Delannay, *US-Japan Catal. Seminar, Philadelphia*, 5 July, (1988).
- T. Fukushima, T. Kikuta, K. Shindo, and Y. Hattori, *Catal. Sci. & Technol.* (Proc. TOCAT 1), Ed. by S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, Vol. 1, Kodansha, 483, (1991).
- T. Aida, H.-G. Ahn, and H. Niiyama, *Catal. Sci. & Technol.* (Proc. TOCAT 1), Ed. by S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, Vol. 1, Kodansha, 495, (1991).
- 안호근, 히로오 니이야마, *공업화학*, **5**, 285 (1994).
- 정상철, 안호근, 新山浩雄, *대한환경공학회지*, **19**, 1147 (1997).
- Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, and T. Chijiwa, *Catalysis Today*, **36**, 115 (1997).