

## 황산처리된 산화철 촉매의 특성

박두선\*·이재성

포항공과대학 화학공학과 / 산업과학기술연구소

\*대성산소(주) 대성저온연구소

(1989년 7월 3일 접수, 1989년 10월 5일 채택)

## Characterization of Sulfate Promoted Iron Oxide Catalyst

\*Doo Seon Park and Jae Sung Lee

Pohang Institute of Science and Technology / Research Institute for Industrial Science and Technology

\*Dae Sung Cryogenic Research Institute

(Received 3 July 1989; accepted 5 October 1989)

### 요 약

황산처리된 산화철 촉매( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ )를 제조하여 이의 특성을 분석하고 피리딘, 암모니아, n-butane, 1-butene 과 같은 흡착질과의 상호작용을 FT-IR 을 사용하여 연구하였다. 촉매표면의  $\text{SO}_4^{2-}$  group 은 열적으로 500°C까지는 안정하였으나 고온에서는  $\text{SO}_2$ 를 방출하며 분해되었다. 이 열처리에 의해  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 흡착된 물을 잃고, 공유결합성 이중결합인 S=O 의 비대칭 신축진동에 의한  $1382\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 흡수피크를 보였다. 이 피크는 모든 흡착질에 대하여 민감하게 변하였으며, 흡착에 의하여 이중결합성을 잃고 낮은 파수 쪽으로 이동하였다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에는 주로 L-acid site 가 관측되었으나, 계에 혼입된 물에 의한 B-acid site 도 일부 존재하였다.

**Abstract**—A sulfate-promoted iron oxide ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) has been prepared and its properties have been characterized. Interactions with various adsorbates such as pyridine, ammonia, n-butane and 1-butene has been investigated by FT-IR. Surface sulfate group in  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  was thermally stable up to 500°C, but decomposed to yield gaseous  $\text{SO}_2$  at higher temperatures. During the thermal treatment, the sample lost water and showed a strong adsorption band at  $1382\text{ cm}^{-1}$  due to the asymmetric stretching vibration of covalent S=O double bonds. This band was very sensitive to all adsorbates and shifts to lower wave numbers as the bond lost its double bond character by adsorption. Mainly Lewis acid sites were observed on the sample, together with some Brønsted acid sites generated by water inadvertently introduced into the system.

### 1. 서 론

산촉매는 석유화학, 유기화학 및 정밀화학공업에 널리 이용되고 있다. 그러나 기존의 액상 촉매는 부식성, 취급성, 제품분리, 그리고 폐수처리 등 공정상의 많은 문제를 야기시키고 있다. 이러한 제문제는 고체상의 산

촉매를 사용함으로써 해결할 수 있다. 특히 산도가 100% 황산보다 더 높은 초강산에 대한 연구가 학계 및 산업계에서 활발하게 진행되고 있다[1]. 여러 가지 고체 초강산 촉매가 알려져 있으나, 특히 최근에  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등과 같은 금속산화물을 황산이나  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 처리하면, 이들 산화물은 산도가 월

등히 증가하며, 여러 가지 산촉매 반응에 좋은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[2-6]. 이들 촉매는 예를 들면,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 의 경우 산도가  $H_0 = -16$  정도[7]로서 초강산 성질을 나타내며, 실온에서도 butane의 isomerization 반응에 촉매활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[8, 9]. 일반적으로 백금 등의 금속촉매상에서 이 반응은 200°C 이상의 온도가 필요한 것을 고려하면 이렇게 온화한 조건하에서 포화 탄화수소를 활성화시킬 수 있는 것은 특기할 만하다. 그 외에도 이러한 촉매는 1-butene의 isomerization, cyclopropane의 ring-opening isomerization, 2-butanol의 dehydration 등의 여러 반응에서 우수한 성능을 나타낸다[10, 11]. 황산처리된 산화물 촉매에 대한 연구는 Tanabe 등[2-9]을 포함한 여러 연구진들에 의하여 많은 연구가 이루어졌음에도 불구하고, 그 특성에 대해서는 명확한 규명이 되어 있지 않다. 본 연구에서는 황산처리된 산화철을 선택하여 이의 특성과 pyridine, ammonia, n-butane 및 1-butene의 흡착성질 및 이로 인한 촉매표면의 변화를 적외선분광법(IR)을 이용하여 연구하였다. Pyridine과 ammonia는 산촉매의 특성규명을 위한 probe로서, n-butane 및 1-butene의 이성화 반응은 이 고체 초강산 촉매의 대표적인 반응이기 때문에 이들의 흡착성질은 이 촉매의 특성규명 및 촉매작용의 이해를 위한 기초자료가 되리라 생각된다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액에 암모니아수를 저어주면서 가하면 암갈색의 침전물이 생긴다. 이 침전물을 증류수로 7-8회 씻어낸 뒤 100°C에서 24시간 동안 건조하여 얻는다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매는 앞에서 제조된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  수용액에 impregnation한 뒤, 여과하여 500°C에서 2.5시간 가열하여 얻었다.

### 2-2. 촉매의 표면적 측정

촉매의 비표면적은 BET 방법으로 시행하였다. 시료를 0.5g 정도 정확히 무게 달아 sample flask에 넣고 400°C,  $10^{-5}$  torr에서 2시간 동안 진공 탈기한 뒤, 77 K에서 질소 기체를 흡착시켜 흡착등온선을 얻었다. 측정에 사용된 기기는 Micromeritics Co.의 Accusorb 2100E이었다.

### 2-3. TGA/DTA

제조된 촉매의 열적 성질을 살펴보기 위하여 TGA/DTA를 시행하였다. 분석에 사용된 기기는 Perkin-Elmer 1700 system이었다. 사용된 시료의 양은 20 mg 정도이었으며, 승온속도는 20°C/min으로 질소기류하에서 시행하였다. 기상에 생성된 물질은 Mass spectrometer(VG)에 의해 분석하였다.

### 2-4. XRD

촉매의 처리온도에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X-ray diffractogram을 얻었다. 사용된 시료는 앞서 제조된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 처리한 것을 각각 100, 300, 500, 600°C에서 2.5시간씩 가열한 것과,  $\text{SO}_4^{2-}$ 기가 없는 시료와의 결정구조 차이를 살펴보기 위하여  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 500°C에서 2.5시간 가열하여 만든  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이었다. 사용된 기기는 Rigaku Model DMAX-B diffractometer이며, 30 kV, 20 mA에서 Ni filter와 Cu-K $\alpha$  target을 사용하였다.

### 2-5. FT-IR 및 흡착장치

시료의 IR 스펙트라는 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 1  $\text{cm}^{-1}$ 의 분해능을 가진 Perkin-Elmer 1800 spectrophotometer로 얻었다. 시료는  $6-8 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 self-supporting pellet으로 만들었으며, 시료의 무게는 15-20  $\text{mg/cm}^2$ 이었다. 시료를 진공 가열처리하면서 스펙트럼을 얻기 위하여 IR cell과 sample mount를 자체 제작하였다. IR cell의 window 부분은 KBr과 pyrex로, 아래 부분은 500°C 이상의 가열이 가능하도록 quartz로 제작하였다. Sample mount는 굽기가 0.5 mm인 니크롬선을 직경이 15 mm인 두 개의 고리로 만들어 두 고리의 간격이 1 mm가 되도록 나란히 하여 전기 용접하였으며, 시료가 옆으로 벗어나지 않도록 고리의 둘레에 2 mm 정도의 핀을 몇 개씩 붙였다. 또한 촉매시료를 He 기체를 흘리면서 여러 가지 온도에서 처리하거나, 흡착질을 흡착시키기 위하여 flow system을 제작하였으며, 그 개략도는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 기체들을 정제하기 위하여 liquid N $_2$  trap, molecular sieve 4A trap, MnO trap 등을 연속적으로 부착하였으며, 이들은 수시로 He 또는 H $_2$ 로 400°C에서 2시간 처리하여 사용하였다. 또한 기체의 유량을 정확히 조절하기 위하여 mass flow controller(MFC, Datametrics Co.)를 부착하였으며, 이들 MFC는 사용 전에 soap bubble flow meter로

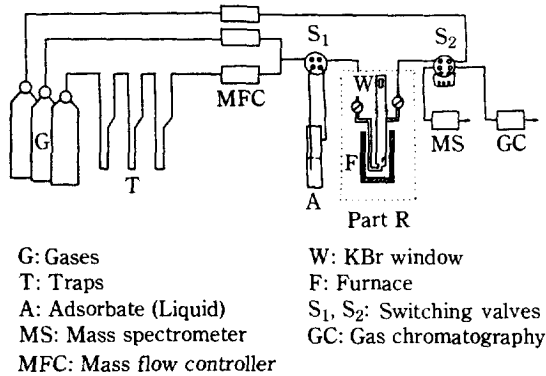


Fig. 1. A flow system used in adsorption and desorption of various adsorbates on  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

calibration 하였다. 전기 가열로의 온도는 thermocouple과 temperature programmable controller로 조절하였다. 먼저 흡착질(피리딘, 암모니아 n-butane, 1-butene)의 흡착은 시료 pellet을 pellet mounter에 장착하여 IR cell의 밀부분에 두고,  $490^\circ\text{C}$ 에서 He 기체를  $100\text{ cc/min}$ 로 2시간 동안 처리한 뒤, 실온으로 식혀서 Fig. 1의 흡착질이 든 gas tank의 valve를 열어 MFC로 정확히  $30\text{ cc/min}$ 으로 조절하여 30분간 흡착시켰다. 피리딘의 흡착은 Fig. 1의 S<sub>1</sub>를 열어 A에 들어 있는 피리딘을 He 기체에 포화시켜 30분간 흘림으로써 흡착시켰다. 피리딘은 사용 전에 수분을 제거하기 위하여 molecular sieve 4 A를  $400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 가열하여 넣어서 사용하였다. 흡착된 시료는 상온에서 He 기체를  $0.5\text{ 시간}$  동안 흘려 물리적으로 흡착된 피리딘을 제거한 뒤, IR 스펙트럼을 얻었다.

### 3. 결 과

#### 3-1. 제조된 촉매의 특성

BET 법으로 구한  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매의 비표면적은  $30\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 한편 앞서 제조된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를  $500^\circ\text{C}$ 에서 2.5시간 가열하여 만든  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 비표면적이  $19\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 이러한 결과로부터  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 처리된 촉매의 비표면적은 처리되지 않은 것에 비하여 약 50% 정도 증가하였음을 알 수 있다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 TGA/DTA 곡선을 Fig. 2에 비교하였다.

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 약  $550^\circ\text{C}$  부근에서부터 무게의 감소

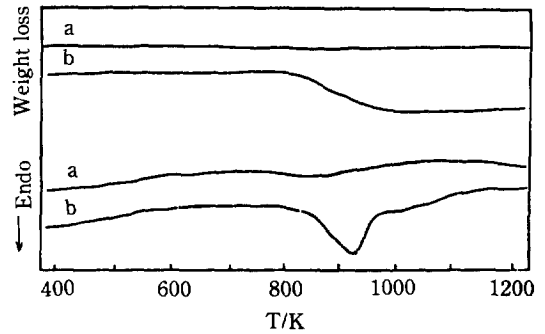


Fig. 2. TGA/DTA curves of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (b).

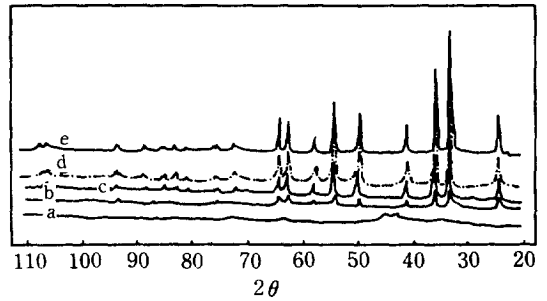


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  heated at  $100^\circ\text{C}$  (a),  $300^\circ\text{C}$  (b),  $500^\circ\text{C}$  (c), and  $600^\circ\text{C}$  (d), and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (e).

를 나타내었으며,  $650^\circ\text{C}$  정도에서 흡열 피크를 나타내었다. 그 반면에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 이 온도범위에서 아무런 변화를 나타내지 않았다. 이것은  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  시료의 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  group이 떨어져 나감을 의미하며, mass spectrometer (MS)의 분석에 의해  $\text{SO}_2$ 로 이탈되는 것을 확인하였다. Jin 등[12]은 MS 분석 없이  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $\text{SO}_3$ 로 분해된다고 하였으나, 본 연구에서  $\text{SO}_3$ 는 전혀 관측되지 않았다. 따라서 표면에 붙어 있는  $\text{SO}_4^{2-}$  group은 적어도  $500^\circ\text{C}$ 까지는 안정하게 붙어 있음을 알 수 있었다. 또한 DTA 곡선으로부터  $800^\circ\text{C}$  이상의 온도에서도 아무런 피크가 없는 것으로 보아  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매의 결정구조에는 아무런 변화가 없음을 알 수 있었다.

제조된 촉매의 결정성을 조사하기 위하여 여러 가지 온도에서 처리한  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 대한 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다.  $100^\circ\text{C}$ 로 처리한  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 거의 결정성을 나타내지 않았고,  $300^\circ\text{C}$ 에서 약간의 결정성을 보았다가  $500^\circ\text{C}$  이상으로 처리하면  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite,  $\alpha$ -phase)와 꼭 같은 XRD pattern

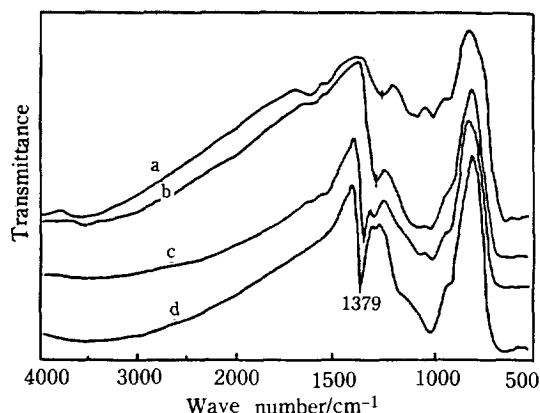


Fig. 4. IR spectra of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  dried at 100°C in air(a), and evacuated at 100°C (b), 300°C, and 500°C(d).

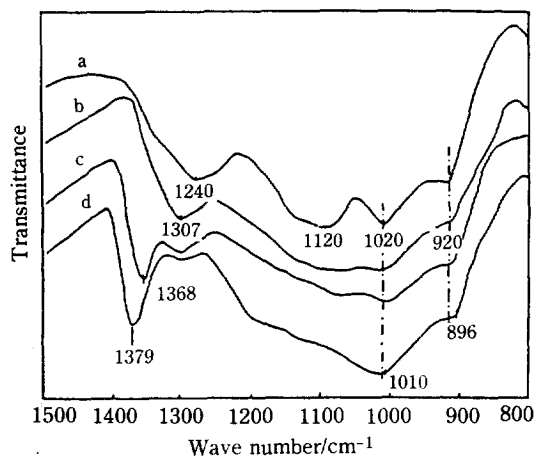


Fig. 5. The same IR spectra ( $800-1500\text{cm}^{-1}$ ) as in Fig. 4 with expanded wave number scale.

을 나타내었다. 이것은 500°C로 가열하여 만든  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  시료는  $\text{SO}_4^{2-}$  group이 시료의 표면성질에만 관여하며  $\text{FeSO}_4$ 와 같은 bulk phase는 생성되지 않은 것을 알 수 있다.

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매의 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  group의 구조를 파악하기 위하여 self-supporting pellet의 시료를 여러 가지 온도에서 각각 2시간 진공 처리한 IR 스펙트라를 Fig. 4에 보였다. 실온에서 진공 처리한 것은 3600  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1610  $\text{cm}^{-1}$  부근에서  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 피크와 1400-800  $\text{cm}^{-1}$  사이에  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 흡수 피크가 나타났다. 이것을 진공 가열 처리하면  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 피크는 점차 사라지고 S=O에 의한 피크는 1240  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1380  $\text{cm}^{-1}$ 쪽으로 shift함을 볼 수 있었다.

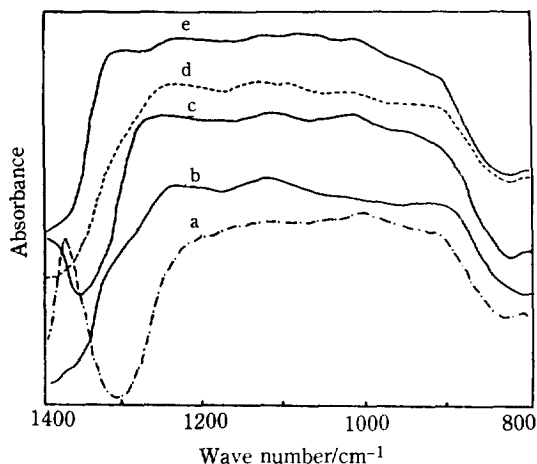


Fig. 6. IR spectra ( $800-1400\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  before(a) and after adsorption of pyridine(b), ammonia(c) n-butane(d) and 1-butene(e) at room temperature. The fresh sample(a) was treated at 490°C for 2h in He flowing at 86  $\mu\text{mol/s}$ .

$\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 피크를 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 파수(wave number)를 확대하여 Fig. 5에 나타내었다. 실온에서 탈기한 시료는 1240, 1120, 1020, 920  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크를 나타내다가 탈기온도가 높아짐에 따라 1240과 1120  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 높은 파수 쪽으로, 1020과 920  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 낮은 파수 쪽으로 각각 이동하였다.

### 3-2. 흡착 및 FT-IR 분석

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  시료를 490°C에서 He를 100 cc/min으로 2시간 동안 처리한 후 실온으로 냉각하여 피리딘, 암모니아, n-butane 혹은 1-butene을 흡착시키고 실온에서 각각 He flush하여 얻은 IR 스펙트라를 Fig. 6에 나타내었다. 흡착되기 전  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  시료는 1382  $\text{cm}^{-1}$ 에서 S=O의 특성 피크를 나타내었으며, 흡착이 이루어지면 이 피크는 사라지고 1300  $\text{cm}^{-1}$  근처의 낮은 파수에서 새로운 피크를 나타내었다. 각 흡착질의 흡착 특성을 규명하기 위하여 Fig. 6의 동일 시료에 대한 각 흡착질 영역의 스펙트라를 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 피리딘의 경우 Lewis acid(L 산) site에 의한 1450과 1610  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크와, Brønsted acid(B 산) site에 의한 1540  $\text{cm}^{-1}$  피크를 나타내었다(Fig. 7 a). 1490  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 L 산과 B 산에 의하여 공통으로 나타나는 피크이다. 1440  $\text{cm}^{-1}$  부근의 shoulder는 피리딘의 hydrogen-bonding에 의한 피크이다. 암모

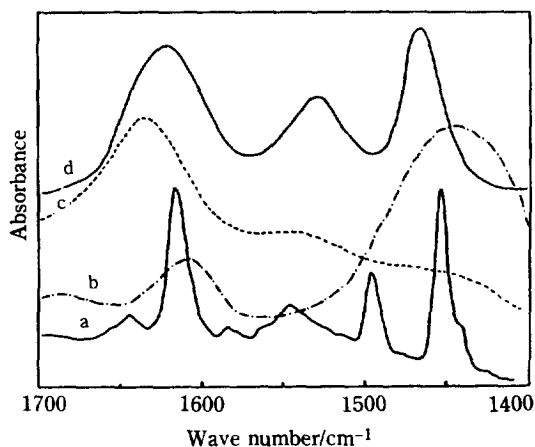


Fig. 7. IR spectra of adsorbed pyridine(a), ammonia(b), n-butane(c) and 1-butene(d). Adsorption was carried out at room temperature followed by flushing with He at room temperature.

니아의 경우도 산 site의 특성 피크 영역인 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ 을 보였다(Fig. 7b). L 산과 B 산 site에 의한 특성 피크가 1610과 1450  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. 한편 암모니아의 흡착에 의하여 N-H 신축진동영역인 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 넓은 흡수피크를 나타내는 것을 확인하였다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 실온에서 흡착된 n-butane은 Fig. 8에 보인 바와 같이 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축진동에 의한 2개의 피크를 보이거나 150°C에서 처리하면 이 피크들이 거의 사라지는 것으로 보아 이 온도에서 대부분이 탈착하는 것으로 보인다. Fig. 7c에서는 1630과 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 물과  $\text{CH}_3$ -의 bending에 의한 IR 흡수피크가 각각 관측된다. 1-Butene의 경우도 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축진동에 의하여 3개의 흡수피크가 관측되었다. 1-Butene의 흡착상태를 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 C=C 신축진동 영역인 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ 의 IR 스펙트라를 Fig. 7d에 나타내었다. 실온에서 처리된 시료는 1620  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1-butene C=C 신축진동에 의한 피크와 1530과 1460  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H bending에 의한 피크를 보여 주었다.

## 4. 고 찰

### 4-1. 표면 $\text{SO}_4^{2-}$ 의 구조

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 상의 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  group은 Fig. 2의 TGA/DTA 결과로부터 500°C 정도까지는 안정함을

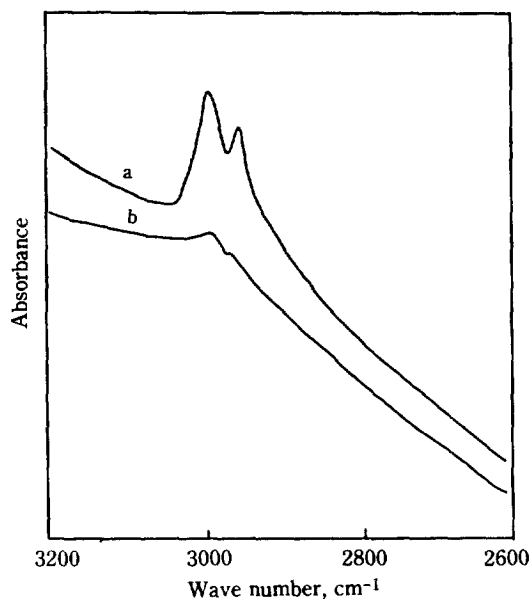
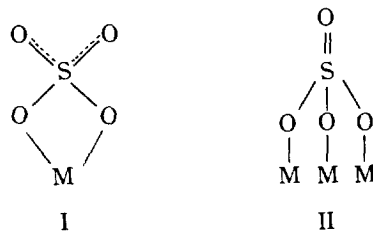
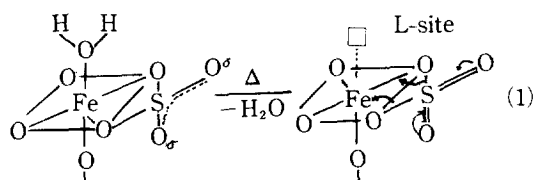


Fig. 8. IR spectra (3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  upon adsorption of n-butane followed by treatment in He flow at room temperature (a) and 150°C (b).

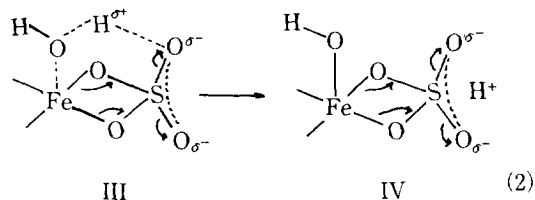
알 수 있다.  $\text{SO}_4^{2-}$  group이 금속에 배위될 때, 다음과 같은 구조 I[13], II[14]가 제안되었다.



여기서 구조 I의 chelating bidentate 구조는 1240-1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 1125-1090  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) 1035-995  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 960-940  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ )에서 4개의 피크가 나타나며, 이들은 각각 S=O 및  $\text{S-O}$ 의 asymmetric과 symmetric stretching frequency로 알려져 있다[15]. Fig. 5에서 보면 탈기온도가 높아짐에 따라 1240  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 1380  $\text{cm}^{-1}$ 으로, 1120  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 1210  $\text{cm}^{-1}$ 으로 각각 높은 파수로 이동하였고, 1020  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 1010  $\text{cm}^{-1}$ 으로, 920  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 860  $\text{cm}^{-1}$ 으로 각각 낮은 파수 쪽으로 이동하였다. 이것은 다음 그림과 같이  $\text{H}_2\text{O}$ 의 흡, 탈착에 의하여 S=O 결합과 S-O 결합이 각각 규칙적으로 강해지고 약해지는 것으로 설명할 수 있다[13].



즉  $\text{H}_2\text{O}$ 의 탈착으로  $\text{S}=\text{O}$  결합이  $\text{S}=\text{O}$  결합으로 되면서,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크를 나타내는 것으로 생각된다.  $\text{S}=\text{O}$ 의 이중결합을 나타내는  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 IR peak의 존재는 초강산성을 보이는 잘 제조된  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매의 finger print로서 이용되고 있다 [12, 13]. 그리고 이  $\text{S}=\text{O}$  결합의 전자유기효과(electronic inductive effect)로 metal은 전자를 잃어서, 여기에 강한 L-acid site가 형성된다. 그런데 이 metal site에 base가 흡, 탈착함으로써  $\text{SO}_4^{2-}$  중의 S와 O의 결합은  $\text{S}=\text{O}$  또는  $\text{S}=\text{O}$ 가 되는데, 이때의 IR frequency shift는  $1380$ 에서  $1240\text{ cm}^{-1}$ 으로 무려  $140\text{ cm}^{-1}$ 나 된다는 점에는 의문이 간다. 즉  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 전자유기효과 이외에 IR frequency shift에 기여하는 다른 인자가 존재할 가능성이 있다. 한 가지 가능성은 구조 III과 같이  $\text{H}_2\text{O}$ 의 흡착으로  $\text{H}_2\text{O}$ 의 H 원자가  $\text{S}=\text{O}$ 에 수소결합하는 것이다. 이 수소결합은 또한 식 (2)와 같이 B-acid site의 생성으로도 발전될 수 있다.



즉 앞에서 관찰한  $140\text{ cm}^{-1}$  정도의 IR frequency shift는  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 전자유기효과와 수소결합, 혹은 B-acid site 형성에 의한  $\text{S}-\text{O}^\sigma \cdots \text{H}^\sigma$ 의 효과가 더해진 것으로 생각된다.

일반적으로 수소결합에 의하여 IR frequency는 해당 stretching frequency의 약 10% 정도 낮은 파수로 이동하며 half-width는 broad해지는 것으로 알려져 있어서 [16], 본 연구에서 관측된 결과와 정성적으로 일치함을 알 수 있다.

#### 4-2. 흡착질과의 상호작용

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 각 흡착질과의 상호작용은 수분의 경우 비슷한 효과를 생각할 수 있다. 피리딘의 경우 흡착에 의하여 피리딘으로부터 metal site인 Fe로 전자

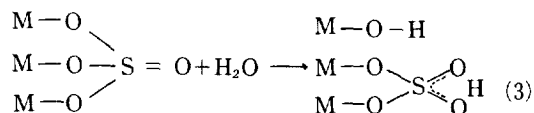
가 흐르므로  $\text{SO}_4^{2-}$  group의  $\text{S}=\text{O}$  결합은 이중결합성을 잃게 되고 따라서 IR 피크는  $1382$ 에서  $1315\text{ cm}^{-1}$ 로 이동한다. 이 때에도 피리딘 중의 H 원자와  $\text{S}=\text{O}$  간에는 수소결합 형성이 가능하다. 암모니아의 경우도 유사한 효과를 보여  $1382\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{S}=\text{O}$  IR peak는 암모니아 흡착에 의해  $1300\text{ cm}^{-1}$ 로 이동한다. n-Butane은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 실온에서 흡착이 이루어지나 다른 흡착질과는 달리  $150^\circ\text{C}$  정도로 가열하면 거의 탈착하는 것으로 미루어 보아 아주 약한 흡착임을 알 수 있다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 n-butane의 이성화 반응이 실온에서도 진행되므로 [8, 9], 이러한 흡착이 이 반응에서 중요한 역할을 할 것으로 믿어진다. 한편 Fig. 6c에서 보는 바와 같이 이 시료에는 상당량의 물이 같이 흡착되어 있으므로 Fig. 6d에서의 파수 이동은 n-butane의 흡착만에 의한 효과라기 보다 물의 흡착에 의한 효과도 동시에 영향을 미친 것으로 판단된다. 피리딘이나 암모니아의 경우에도 B 산점이 존재하는 것으로 보아 물이 혼입된 것으로 보이나(다음 절 참조), 물 자체의 IR 피크가 관측될 정도의 다량은 아니므로 n-butane의 경우에 나타난 물은 주로 n-butane에 포함되어 있던 물이라고 생각된다.

1-Butene의 경우는  $-\text{CH}_3$ 의 bending과  $\text{C}=\text{C}$ 의 신축진동이 관측되는 것으로 보아 실온에서는 분자상태로서 흡착하는 것으로 보인다. 많은 경우에 1-butene은 흡착시  $\pi$ -allyl complex를 형성하는 것으로 보고되고 있으나 [17],  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 상에서는  $250^\circ\text{C}$  이상에서만 allyl species가 관측되었다 [18]. 어떤 경우이건 실온에서 흡착된 n-butane 및 1-butene은 피리딘이나 암모니아의 경우와 마찬가지로 Fe site에 전자를 공급하여  $\text{S}=\text{O}$ 의 이중결합성을 잃게 하는, 염기로서의 작용을 한다는 것을 알 수 있다.

#### 4-3. 산점생성

표면  $\text{SO}_4^{2-}$  group이 갖는 구조 I과 II 모두 공유결합성  $\text{S}=\text{O}$  결합의 전자유기효과에 의하여 금속이온(M)상에 초강산성의 Lewis acidity를 나타내는 것으로 알려져 있다 [12]. 그리고 sulfur compound를 promote시킨 산화물이 초강산 성질을 나타내는 것은 금속산화물 중의 금속이온의 원자가(valence), 전기음성도 및 배위수와도 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 피리딘 흡착에서는 L-acid site에 의한  $1450$ 과  $1610\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 피크와  $1540\text{ cm}^{-1}$ 에서 B-acid site에 의한 피크도 약하게 나타났다. 암모니아의 흡착에서도  $1610\text{ cm}^{-1}$ 에서 L-acid site에 의한 피크가,  $1450$

$\text{cm}^{-1}$ 에서 B-acid site에 의한 피크가 나타났다.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서 B-acid site의 생성은 계에 혼입되는 물의 존재에 기인하며 그 생성경로는 식 (2) 혹은 (3)과 같다[14].



한편 Jin 등[12]에 의하여 보고된 피리딘의 IR spectra에는 B-acid에 의한  $1540\text{ cm}^{-1}$  peak는 존재하지 않는다. 이 차이점은 Jin 등은 진공하에서 IR 실험을 행하였고 본 연구에서는 He flow 중에서 spectra를 얻은 것에 기인된 것으로 보인다. 비록 본 연구에서는 가스나 흡착질을 건조하기 위하여 여러 가지 조치를 취하였으나 소량의 수분이 혼입된 것으로 판단된다. 특히 이  $1540\text{ cm}^{-1}$  peak의 크기는 He의 유량 등 실험조건에 의해 예민한 변화가 있음이 관측되었다. 즉 실험조건에 따라 물의 혼입량이 달라지고 이에 따라 B-acid의 양도 변화하는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

1.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 열적으로  $500^\circ\text{C}$ 까지는 안정하였으나, 그 이상의 온도에서는 분해하여  $\text{SO}_2$ 를 발생하였다.
2. Bulk sulfate의 형성은 감지되지 않았으며  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 주로 표면에 존재하는 것으로 판단된다.
3. 촉매제조시 Calcination에 따른  $\text{S}=\text{O}$ 의 frequency shift는 물의 탈착에 의한 전자이동효과 이외에 수소결합에 의한 효과도 동시에 작용하는 것으로 보인다.
4. 강한 Lewis acid 상태를 나타내는 공유결합성 이중결합인  $\text{S}=\text{O}$ 의  $1382\text{ cm}^{-1}$  peak는 피리딘, 암모니아, n-butane 및 1-butene 등의 흡착질에 대하여 매우 민감하게 변화하였으며, 흡착에 의하여 이중결합성을 잃고 낮은 파수쪽으로 이동하였다.
5.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 주로 L-acid site를 가진 것으로 관측되었고, 계에 혼입된 물에 의하여 일부 B-acid site도 존재하였다.

## 감 사

본 연구를 위하여 연구비의 일부를 지원해 주신 한국 과학재단(K72320)에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Olah, G.A., Prakash, G.K.S. and Sommer, J.: "Superacids", Wiley, New York, p. 53, (1985).
2. Hino, M. and Arata, K.: *Chem. Lett.*, 963 (1980).
3. Tanabe, K., Kayo, A. and Yamaguchi, T.: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 602 (1981).
4. Nagase, Y., Jin, T., Hattori, H., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 916 (1985).
5. Surrall, M.S.: *Appl. Catal.*, **34**, 109 (1987).
6. Hino, M. and Arata, K.: *J.C.S. Chem. Comm.*, 112 (1985).
7. Tanabe, K.: "Heterogeneous Catalysis", Shapiro, B.L., Ed., Texas A & M Uni. Press, College Station, TX. (1984).
8. Hino, M. and Arata, K.: *J.C.S. Chem. Comm.*, 1148 (1979).
9. Hino, M. and Arata, K.: *J.C.S. Chem. Comm.*, 851 (1980).
10. Kayo, A., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **83**, 99 (1983).
11. Tanabe, K., Hattori, H., Yamaguchi, T., Yakoyama, S., Umeatsu, J. and Sanada, Y.: *Fuel*, **61**, 389 (1982).
12. Jin, T., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4794 (1986).
13. Yamaguchi, T., Jin, T. and Tanabe, K.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 3148 (1986).
14. Saur, O., Bensitel, M., Saad, A.B.M., Lavalley, J.C., Tripp, C.P. and Morrow B.A.: *J. Catal.*, **99**, 104 (1986).
15. Marcus, R.A. and Fresco, S.M.: *J. Chem. Phys.*, **27**, 564 (1957).
16. Pimentel, G.C. and McClellan, A.L.: "The Hydrogen Bond", W.H. Feeman and Co. San Francisco, p. 70 (1960).
17. Kokes, R.J. and Dent, A.L.: "Advances in Catalysis", H. Pines, ed., Vol. 22, Academic Press, New York, (1972).
18. Lee, J.S. and Park, D.S.: *J. Catal.*, to be published.