

## 제올라이트에 포획된 Rhodium Carbonyl Clusters

이태진 · 김장희 · 김윤갑\*

영남대학교 화학공학과  
\*계명전문대학 환경관리과  
(1991년 7월 8일 접수, 1991년 9월 24일 채택)

## Zeolite-entrapped Rhodium Carbonyl Clusters

Tae Jin Lee, Jang Hee Kim and Yoon Kap Kim\*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University  
\*Department of Environmental Administration, Keimyung Junior College  
(Received 8 July 1991; accepted 24 September 1991)

### 요 약

제올라이트에 포획된 rhodium carbonyl clusters를  $\text{NaN}_3$ 로 처리된 염기성 제올라이트 Y의 세공내부에 흡착한  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ 으로부터 제조하였다. 강한 염기성 제올라이트에 포획된 rhodium carbonyl clusters가 형성되었으며 그 촉매는 CO 수소화반응에 활성을 가지며 저분자 올레핀과 메탄올을 선택적으로 합성하였다. 촉매는  $300^\circ\text{C}$ , 20기압,  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비 1의 조건에서 2주일 이상 활성도와 선택도의 현저한 감소없이 안정하였다. 촉매의 활성성분은 제올라이트의 cages 내부에 포획된 rhodium carbonyl clusters로 추정된다.

**Abstract**—Zeolite-entrapped rhodium carbonyl clusters were prepared by converting adsorbed  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  in the pores of zeolite Y made basic by treatment with  $\text{NaN}_3$ . In a strongly basic zeolite, entrapped rhodium carbonyl clusters were formed, and the catalyst was active for CO hydrogenation and selective for low-molecular-weight olefins and methanol. The catalyst was stable, operating at  $300^\circ\text{C}$  and 20 atm with  $\text{H}_2/\text{CO}$  molar ratio 1 for more than two weeks with no significant loss in activity and selectivity. The catalytically active species are suggested to be rhodium carbonyl clusters trapped in the zeolite cages.

### 1 서 론

금속촉매에 의한 CO 수소화반응의 실제적인 가치는 탄화수소의 Schulz-Flory 분포의 불리함으로 제한된다. 따라서, CO 수소화반응에서 선택도의 조절은 높은 관심을 끌고 있다. 제올라이트를 담체로 한 시도들은 부분적으로 성공하였으나( $\text{C}_3$ [1]나  $\text{C}_4$ [2]의 높은 수율) 사용된 촉매가 불안정하여 생성물 분포가 다시 Schulz-Flory 형태로 바뀌어 버리는 문제점이 지적되고 있다. 반면에 염기성 제올라이트는  $300^\circ\text{C}$  이상의 반응조건에

서도 Os carbonyl cluster를 안정화시켜 저분자 올레핀을 선택적으로 합성할 수 있다고 보고되어 있다[3, 4]. 그러나, Os 촉매는 활성도가 아주 낮으므로 Os 촉매보다 활성도가 높고 안정성이 우수한 금속에 대한 연구가 필요하다.

Rh은 CO 수소화반응에 활성이 있을 뿐만 아니라 담체의 성질에 따라 활성도와 선택도가 현저히 다르므로 [5] 흥미가 있다. 담체가 강한 염기성( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ )이면 메탄올을 생성하고, 담체가 약한 염기성( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ )이면 에탄올을 생성하고, 담체가 산성( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

이면 메탄과 탄화수소를 생성한다고 보고되어 있다. 염기성 용액에서  $[Rh_5(CO)_{15}]^{-}$  [6]나  $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$  [7]와 같은 rhodium carbonyl cluster anion들이 고압의 CO 수소화반응에 의한 메탄올이나 에틸렌글리콜의 합성에서 활성종이라고 제안되고 있다. 고압의 CO와 염기성 용매가 고온에서 cluster anion들을 안정화시키는 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서는 제올라이트 cage에 활성성분이 안정하게 포획되는 촉매를 제조하고 CO 수소화반응에 대한 성능을 조사하고자 한다. 전략은 세공내부에 작은 전구체를 담지시켜 세공내부에서 활성성분인 metal cluster를 형성시켜 안정화시키는 것이다. 일반적으로 metal carbonyl clusters는 제올라이트의 세공내부로 들어가 기에는 너무 크다. 이러한 이유 때문에 몇몇 연구자들은 이온교환법으로 금속을 담지시킨 뒤에 제올라이트 세공내부에서 metal clusters를 형성시키는 Ship-in-Bottle 합성법을 이용하거나 [8, 9], metal carbonyl clusters를 용매에 녹인 뒤에 제올라이트에 함침시키고 용매를 제거함으로 촉매를 제조하였다 [10, 11]. 그러나, 이러한 방법들은 제올라이트 세공내부가 아닌 외부에 금속이 존재하여 쉽게 안정성을 잃어 버리고, 용매나, Cl,  $NH_3$  등의 영향을 무시할 수 없으며, 금속함량을 높일 수 없는 단점들이 지적되고 있다. Metal carbonyl clusters 중에서 mononuclear complex를 선택하면 크기도 작을 뿐만 아니라 휘발성이 있으므로 쉽게 제올라이트의 세공내부에 담지시킬 수 있을 것으로 기대되어, 본 연구에서는 전혀 새로운 방법으로 시도하였다. 휘발성인 mononuclear  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 을 선택하였는데 그 자신이 CO 수소화반응의 촉매로 사용되고 있고 [12, 13] 촉합 반응으로 제올라이트 세공에서 빠져 나오기에는 큰 metal carbonyl clusters를 형성하리라 기대되기 때문이다. 실제로 이전의 연구에서 [14, 15] 안정한 carbonyl clusters가 형성되는 것으로 판명되었다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 촉매 제조

사용된 NaY 제올라이트 분말(LZ-Y 52)은 Union Carbide사에서 구입하였다. 염기성 제올라이트는  $NaN_3$ 와 NaY로 문헌의 방법 [16, 17]으로 만들었다. 자세한 방법은 이전의 연구 [14, 15]에 기술되어 있으며,  $NaN_3$ 의 조절된 열분해에 의한 샘플의 IR band들이 2172(s), 2064(vs), 2036(m), 1985(w), 1776(w)  $cm^{-1}$ 인 것으로 보아 성공적으로 염기성 제올라이트가 만들어졌음을 확인하였다.

$[Rh(C_2H_4)_2(acac)]$ 은 Strem사에서 구입하였다.  $[Rh-$

$(CO)_2(acac)]$ 은 헥산에 녹아있는  $[Rh(C_2H_4)_2(acac)]$ 에 CO를 통과시켜 합성하였다. 합성된 물질을 FTIR로 확인한 결과 2084(s), 2015(s)  $cm^{-1}$ 로 문헌치 [18, 19]와 잘 일치하고 색깔이 yellow에서 red green으로 변화하는 것으로 보아  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 이 성공적으로 합성되어 있음을 알 수 있다.

염기성 제올라이트에  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 을 담지시키기 위하여 진공으로 유지된 염기성 제올라이트에  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 을 90°C로 가열하여 24시간 동안 승화시켜 supercage 내부에 흡착이 되도록 하였다. 전체적인 Rh 함량을 0.5 wt%로 하였고 만들어진 촉매는 사용하기 전까지  $N_2$  흐름하에서 보관하였다. 비교를 위하여 0.5 wt% Rh/Y- $Al_2O_3$  촉매를  $RhCl_3$  수용액을 Y- $Al_2O_3$  (Keten grade D)에 함침시켜 제조하였다.

### 2-2. CO 수소화반응

CO 수소화반응은 고압 유동식 반응장치로 수행하였다. 스테인레스 스틸 반응기 내부는 Cu-lined 되어 있고 내경이 1/4 인치이며 촉매층 윗부분과 아랫부분을 glass wool로 충전하였다.  $H_2$ 와 CO 가스는 molecular sieve-5A,  $Cu_2O$ , activated carbon trap을 통하여 정제하여 사용하였다. CO 수소화반응을 다양한 온도(225-325°C), 압력(1-20 기압), 원료 조성( $H_2/CO$  몰비: 0.5-3)에서 조사하였다. 반응기 뒷 부분에 back pressure regulator를 달아 압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 0.5-1.0 gr의 촉매로 같은 몰수의  $H_2$ 와 CO 혼합물을 흘리면서 원하는 압력까지 도달시킨다. 그 다음에 원하는 온도까지 2°C/min로 승온시킨 뒤에 원하는 원료조성으로 변화시켰다. 이 때를 반응의 시작시간으로 보았다. 생성물의 응축을 방지하기 위하여 반응기 출구에서 분석기까지는 line heating을 하였고 Porapak Q 컬럼이 장착된 FID로 분석하였다.

### 2-3. IR 측정

만들어진 촉매와 반응후 촉매의 특성조사를 위하여 Nicolet 7199 Fourier transform spectrometer를 사용하였다. 촉매분말을 10,000 psi로 가압하여 wafer를 만들었다. Rh 특성 bands를 관찰하기 위하여 NaCl windows가 달린 sample holder를 사용하였고 주입가스를 여러 가지로 변화시켰으며 가열 및 냉각은 온도조절기로 행하였다. 액체샘플의 IR bands는 0.2 mm  $CaF_2$  cell로 측정하였다.

## 3. 결과 및 검토

염기성 제올라이트에  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 을 흡착시켜

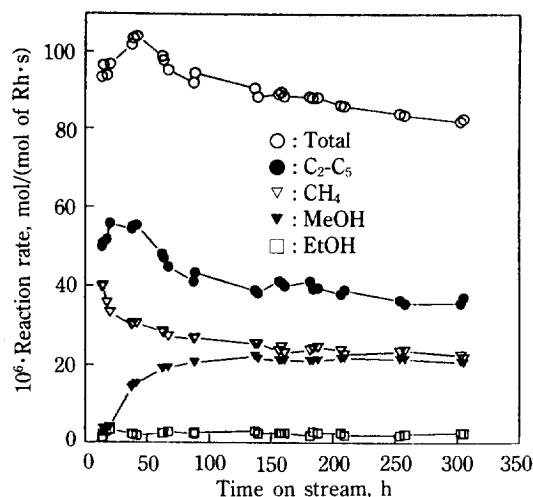


Fig. 1. Dependence of product distribution on time on stream.

Reaction condition: 300°C, 20 atm,  $H_2/CO=1$ .

촉매를 제조하였다. 초기에 색깔이 gray인 염기성 제올라이트가  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 의 흡착후에는 light yellow로 바뀌었다. 염기성 용매에서와 마찬가지로 염기성 제올라이트의 세공내에서 rhodium carbonyl이 축합되어 rhodium carbonyl clusters가 형성되기 때문으로 판단된다. 염기성 제올라이트의 rhodium carbonyl species를 조사하기 위하여 IR을 사용하였다. 불행하게도 염기성 제올라이트 자체의 특성 peak들 때문에 rhodium species의 어떠한 terminal carbonyl bands도 확인할 수 없었다. 그러나, 같은 몰수의 CO와  $H_2$  혼합물로 100°C 이하에서 처리하였을 때 1832와  $1766\text{ cm}^{-1}$ 에서 bridging carbonyl bands가 관찰되었다. 이러한 결과는 mononuclear rhodium precursor가 염기성 제올라이트에서 rhodium carbonyl clusters로 변화되었음을 나타낸다.

만들어진 촉매에서 Rh species를 추출하기 위한 시도로 질소흐름하에서 아세톤에 녹아있는  $[PPN][Cl]$ 로 처리하였다. 시도는 역시 실패였고 추출후의 촉매는 여전히 light yellow 색깔을 유지하고 있었다. 이러한 결과는  $[Rh(CO)_2(acac)]$ 이 단순히 물리흡착으로 있는 것이 아니라 축합반응으로 형성된 rhodium carbonyl clusters가 염기성 제올라이트에 단단하게 포획되어 있다는 것을 시사한다.

CO 수소화반응에서 낮은 전화율 데이터로부터 구해진 활성도를 [mole of CO converted/mol of total Rh·s]로 나타내었다. 염기성 제올라이트 자체는 실험조건에서 활성이 전혀 없었다. 생성물의 대부분은  $C_1-C_5$  탄

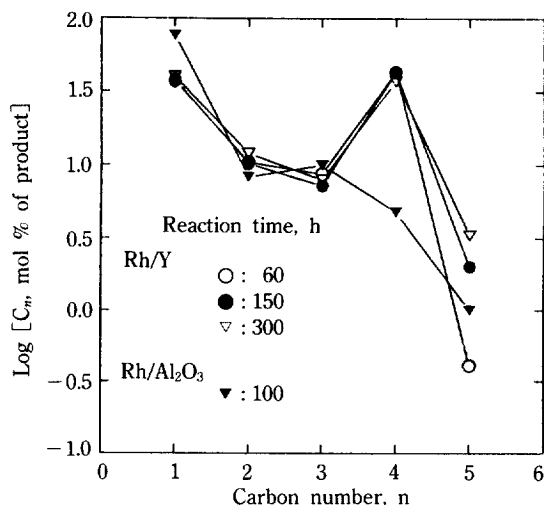


Fig. 2. Hydrocarbon product distribution in CO hydrogenation catalyzed by supported rhodium. Reaction conditions as stated in caption of Fig. 1.

화수소, 메탄올과 에탄올이었으며 소량의 디메틸에테르와 아세트알데히드로 관찰되었다. 여기에서 보고된 모든 결과들은 CO의 전화율이 0.1-2.0%이다. 정상상태의 전화율에 미치는 공간속도의 영향을 조사한 결과 전화율이 공간속도의 역수에 비례하는 것으로 보아 외부물질전달저항은 무시할 수 있었다. 300°C, 20 기압,  $H_2/CO$  몰비 1의 조건에서의 반응속도는  $9 \times 10^{-6}$  [mol of CO/mol of Rh·s]로 같은 조건에서의 Os 촉매( $8 \times 10^{-6}$ ) [4]에 비하여 활성도가 더 크다.

반응시간에 따른 생성물분포의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 100시간 이후의 생성물 분포는 거의 일정하였다. 그 이후에는 메탄, 메탄올, 에탄올 생성속도는 거의 일정한 반면  $C_2-C_5$  탄화수소의 생성속도는 다소 감소하였다. 메탄올 생성에는 현저한 유도기간이 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 메탄올 생성에 활성이 있는 성분이 제올라이트 내부에서 점진적으로 형성된다는 것을 시사한다. 2주일의 반응 후에 질소 분위기하에서 반응기에서 제거한 촉매의 색깔은 여전히 light yellow로 금속 Rh의 존재를 찾아볼 수 없었으며 이는 Rh carbonyl clusters의 존재를 시사한다. 실제로 반응후의 촉매를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과 10 Å 이상의 금속입자가 관찰되지 않았다. 이러한 TEM 측정의 결과는 비슷한 조건에서 행해진 Os 촉매의 결과[4]와 일치하였다. 반면에  $\gamma-Al_2O_3$ 에 담지된 촉매는 불안정하여 짧은 시간에 금속 Rh를 형성하여 검은 색으로 되었다.

탄화수소의 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 탄소수가 5

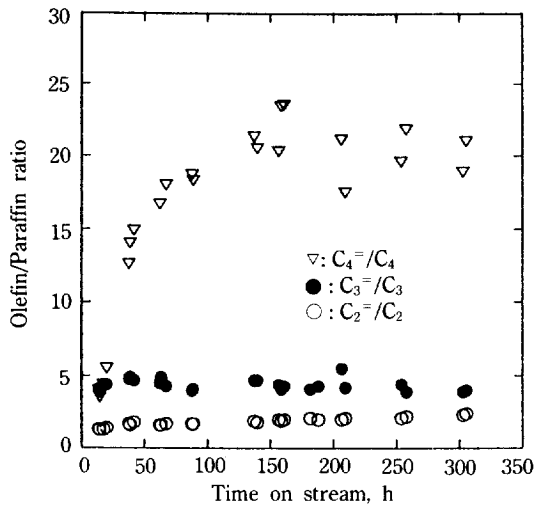


Fig. 3. Time dependence of olefin to paraffin ratio. Reaction conditions as stated in caption of Fig. 1.

이상인 생성물은 관찰된 낮은 전화율(0.13%)에서 매우 낮은 수율로 얻어지므로 생략하였다. Schulz-Flory 분포를 따르지 않는  $C_4$ 가 최대인 특이한 분포를 가졌다. 이러한 분자량 분포는 반응시간에 따라 크게 변화하지 않았다. 이러한  $C_3$ 나  $C_4$ 가 최대인 특이한 분포는 작은 크기의 metal carbonyl clusters가 포획된 제올라이트 촉매들에서 관찰되고 있다[2, 4, 20, 21]. 낮은 전화율에서 Rh/제올라이트 촉매는 높은 올레핀/파라핀 비를 가지고  $C_2$ - $C_4$  탄화수소를 선택적으로 생성하였다. 탄화수소 중에서  $C_2$ - $C_4$  생성물은 60% 이상이며,  $C_2$ - $C_4$  탄화수소에서 올레핀/파라핀 비는 7 이상이었다. 이러한 올레핀/파라핀 비는 반응시간에 따라 크게 변화가 없었다 (Fig. 3).

반응온도에 따른 촉매 활성도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 겉보기 활성화에너지는 메탄,  $C_2$ - $C_5$  탄화수소, 메탄올, 에탄올에 대해 각각 22.3, 21.4, 14.7, 17.4 kcal/mol로 계산되었다. CO 전환속도의 겉보기 활성화에너지는 21.4 kcal/mol로 계산되었다. 이러한 값들은 문헌[5, 22]에 보고된 값들과 잘 일치한다. 반응온도의 증가에 따라 메탄 생성은 증가하고 올레핀 함량은 감소하였다. 이러한 결과는 올레핀이 CO 수소화반응에서 일차적인 생성물이고 반응온도가 증가하면 올레핀의 수소화가 증가하기 때문에 올레핀의 함량이 줄어들음을 시사한다.

촉매의 활성도와 선택도를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 예상대로 압력이 증가하면 CO 전화율이 증가하고 올레핀 수소화의 촉진에 의해서 올레핀/파라핀 비가 감소하였다. 압력의 증가에 따라 올레핀/파라핀 비는  $C_2$ 가  $C_3$ 나  $C_4$ 보다 더욱 급격하게 감소하였다. 압

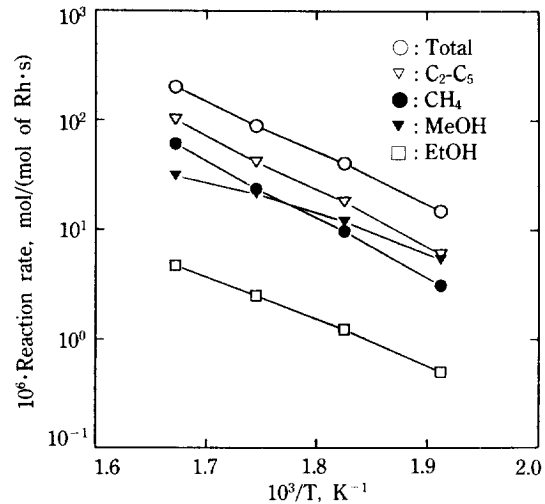


Fig. 4. Temperature dependence of rate of CO hydro-generation at 20 atm with a  $H_2/CO$  molar ratio of 1.

력이 촉매의 안정성을 크게 좌우하는데, 1 기압과 5 기압에서는 비활성화가 현저하며 10 기압 이상에서는 활성도가 장시간 유지된다. 이러한 결과는  $CO+H_2$ 의 고압이 제올라이트에 포획된 Rh carbonyl clusters를 안정화시키며 이러한 clusters가 활성성분의 전구체 내지는 활성점이라는 것을 시사한다. 0.5-3.0의 범위에서  $H_2/CO$ 의 몰비가 증가할수록 메탄과 합산산화합물의 생성이 증가하며 올레핀/파라핀 비는 감소하였다. 그렇지만 높은  $H_2/CO$ 의 몰비에서도 올레핀/파라핀 비는 항상 1보다 큰 값을 가졌다. Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 에 비하여 Rh/제올라이트 촉매는 높은 올레핀/파라핀 비를 가지는  $C_2$ - $C_5$  탄화수소를 선택적으로 생성한다. 이러한 결과는 제올라이트 세공내에 형성된 Rh carbonyl clusters가 아주 작아서( $10 \text{ \AA}$  이하) 수소화반응을 저해시키며[23] 수소농도가 낮은 제올라이트의 세공내에서 일차 생성물인 올레핀이 많이 생성되는 것과 상통한다. 탄화수소(주로 메탄)의 수율이 높으면 에탄올의 수율도 높아지는 특성을 보이고 있으며 상대적으로 메탄올의 생성은 감소하였다. 메탄올 생성의 활성화에너지가 다른 생성물의 활성화에너지보다 작으므로 반응온도의 증가에 따라 메탄올의 선택도는 감소하였다. Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  촉매에서는 반응시간에 따라 연속적인 활성도의 감소가 관찰되었다.

다른 연구자들의 결과와의 비교가 Table 2에 요약되어 있다. 염기성 제올라이트에 포획된 Rh clusters 촉매에서 가장 흥미있는 특성은 아마도 메탄올 생성이다. 이러한 관점은  $[Rh(CO)_2(acac)]$  전구체를 사용하여

Table 1. Catalytic performance of supported rhodium catalysts for CO hydrogenation

Catalyst	Reaction conditions <sup>a</sup>	Selectivity, mole %				Olefin/Paraffin ratio			Reaction rate <sup>b</sup> × 10 <sup>5</sup>
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	MeOH	EtOH	C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> /C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> /C <sub>4</sub>	
Rh/Y <sup>c</sup>	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	25.82	47.33	23.45	2.73	2.3	4.1	18.7	9.05
	300°C, 10 atm H <sub>2</sub> /CO=1	28.53	48.62	20.35	2.42	3.3	5.2	19.2	7.34
	300°C, 5 atm H <sub>2</sub> /CO=1	29.01	53.15	15.82	2.02	4.5	6.9	22.5	6.35
	300°C, 1 atm H <sub>2</sub> /CO=1	31.03	55.28	12.08	1.41	8.6	12.1	∞	2.34
	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=0.5	25.13	50.79	21.87	2.05	3.8	4.7	23.5	6.52
	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	26.19	47.24	23.76	2.76	2.1	3.9	17.8	9.20
	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=3	26.89	39.24	30.46	3.23	1.6	3.7	14.2	15.93
	325°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	30.60	50.30	15.60	2.35	1.0	4.2	16.4	20.19
	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	26.72	46.84	23.98	2.80	2.0	4.1	17.8	8.96
	275°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	23.62	44.22	29.08	3.00	1.9	5.2	23.4	4.10
	250°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	20.72	40.05	35.83	3.36	2.7	8.3	∞	1.49
	325°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	75.34	16.46	1.49	4.74	0.2	2.4	1.5	204.17
	300°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	64.97	19.77	4.52	9.26	0.3	3.5	2.0	104.98
	275°C, 20 atm H <sub>2</sub> /CO=1	56.54	22.35	7.41	13.52	0.6	3.7	2.4	44.56

<sup>a</sup>Data for catalyst in approximate steady, more than 100 h on stream<sup>b</sup>Units of rate: mol of CO converted/(mol of Rh·s).<sup>c</sup>Rhodium in basic zeolite; preparation described in text.

메탄올이나 에틸렌글리콜을 생성하는 균질촉매반응[12, 13]에서 Rh carbonyl clusters가 활성성분이라는 결과와 비교할 만하다. LeFebvre 등[23]은 작은 Rh 입자가 큰 Rh 입자에 비하여 더 많은 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소와 메탄올을 형성한다고 보고하였다. 제올라이트에 포획된 작은 금속입자의 일부분이 반응중에 Rh clusters로 변하여 메탄의 선택도를 낮게 한다고 설명하였다. 제올라이트에 포획된 Rh clusters 촉매는 종래의 Rh 담지촉매에 비하여 활성도가 매우 작은 것이 또 하나의 특징이다. 이러한 사실은 Os carbonyl clusters 촉매가 Os 입자에서 보다 더 낮은 활성도를 보인다는 결과[3, 4, 25]와 잘 일치한다. LeFebvre 등[23]의 결과와 비교하면 Rh/제올라이트 촉매는 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 촉매와 Rh/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Rh 입자 촉매와 비슷한 결과를 나타낸다.

Rh/제올라이트 Y는 CO 분위기하에서 두 가지 형태의 CO-Rh species가 형성된다고 밝혀져 있다[26]. 하나는 2098, 1763 cm<sup>-1</sup>의 IR bands를 갖는 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>이며 다른 하나는 2115, 2098, 2044, 2019 cm<sup>-1</sup>의 IR bands를 갖는 Rh<sup>1</sup>(CO)<sub>2</sub>이다. 4개의 bands는 2개의 geminal Rh-(CO)<sub>2</sub> species를 나타내는데, 2098-2019와 2115-2044 cm<sup>-1</sup>의 doublets은 Rh<sup>1</sup>(CO)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>와 Rh<sup>1</sup>(CO)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)를 각각 나타낸다[27]. 여기에서 O<sub>2</sub>는 제올라이트 골격의 산소 원자를 나타낸다. Table 3에 발표된 Rh/제올라이트 Y의 IR 특성 bands를 나타내었다.

본 연구에서 사용한 염기성 제올라이트의 IR 특성 피크들이 Rh carbonyl 특성 피크들과 완전히 중복되므로 NaN<sub>3</sub>로 처리하지 않은 제올라이트를 사용하여 IR 실험을 행하였다. [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac)]와 NaY 제올

**Table 2. Catalytic performance of supported rhodium catalysts for CO hydrogenation**

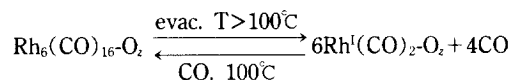
Catalyst	Reaction conditions	Co conversion %	Activity and selectivity				Olefin/Paraffin ratio			Reference
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	MeOH	EtOH	C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> /C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> /C <sub>4</sub>	
Rh/Y <sup>a</sup>	300°C, 20 atm CO/H <sub>2</sub> =1	0.13	A <sup>e</sup>	1.01	1.69	0.67	0.08			
	60h on stream		S <sup>b</sup>	28.8	48.5	19.2	2.4	1.6	4.5	16.7
	300°C, 20 atm CO/H <sub>2</sub> =1	0.12	A <sup>e</sup>	0.79	1.48	0.73	0.09	2.3	3.9	18.9
	300h on stream		S <sup>b</sup>	25.5	47.6	23.6	2.8			
	325°C, 20 atm CO/H <sub>2</sub> =1	0.28	A <sup>e</sup>	2.29	3.76	1.16	0.12	1.0	4.2	16.4
	100h on stream		S <sup>b</sup>	30.6	50.3	15.6	1.5			
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	300°C, 20 atm CO/H <sub>2</sub> =1	1.56	A <sup>e</sup>	27.17	8.64	1.86	3.74	0.3	3.2	2.1
	100h on stream		S <sup>b</sup>	64.7	20.6	4.5	8.9			
Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> <sup>c</sup> in Y	250°C, 30 atm CO/H <sub>2</sub> =0.5	—	A <sup>e</sup>	1.0	0.4	0.5	0.1	—	—	—
			S <sup>b</sup>	46.6	24.7	24.2	4.3			
Rh/Y <sup>d</sup> 10 Å	250°C, 30 atm CO/H <sub>2</sub> =0.5	—	A <sup>e</sup>	10.8	3.5	0.1	0.9	—	—	—
			S <sup>b</sup>	70.5	22.7	0.6	6.0			
Rh/Y <sup>e</sup> 30 Å	250°C, 30 atm CO/H <sub>2</sub> =0.5	—	A <sup>e</sup>	105	15.0	0.4	2.5	—	—	—
			S <sup>b</sup>	85.5	12.1	0.3	2.1			
Rh/Y <sup>f</sup>	250°C, 1 atm CO/H <sub>2</sub> =1	5.30	A <sup>e</sup>	1.4	1.2	0	0	—	1.5	—
	40h on stream		S <sup>b</sup>	52.7	46.3	0	0			

<sup>a</sup> Rhodium in zeolite Y containing Na clusters prepared from NaN<sub>3</sub>.<sup>b</sup> Rhodium crystallites prepared from RhCl<sub>3</sub>.<sup>c</sup> Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> entrapped in zeolite Y.<sup>d</sup> 10 Å metal particles supported on zeolite Y.<sup>e</sup> 30 Å particles supported on zeolite Y.<sup>f</sup> Cation exchange of RhCl<sub>3</sub> with zeolite Y, CO+H<sub>2</sub>O at 100°C, O<sub>2</sub> at 200°C, and then H<sub>2</sub> reduction at 200-400°C; sample suggested to be Rh<sub>6</sub>/Y.<sup>g</sup> Activity; measured as reaction rate in mmol/g of metal/h.<sup>h</sup> Selectivity; mol %.**Table 3. Infrared frequencies of rhodium carbonyl clusters in Rh/zeolite Y**

Cluster	IR frequencies (cm <sup>-1</sup> )	Reference
Rh <sup>I</sup> (CO) <sub>2</sub>	2118, 2053 (internal pore)	29
	2093, 2036 (external surface)	29
	2116, 2101, 2048, 2022	23, 28
	2115, 2098, 2044, 2019	26
Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	2090, 2069, 1875, 1832	23
	2095, 2065, 1760	24
	(entrapped in supercages)	
	2086, 2060, 1834	24
	(external surface)	
	2098, 1763	26

라이트를 혼합하였을 때와 [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac)]을 NaY 제올라이트에 침적시켰을 때의 CO 및 진공에서의 Rh

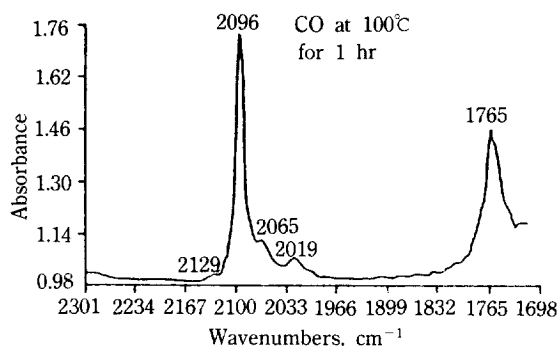
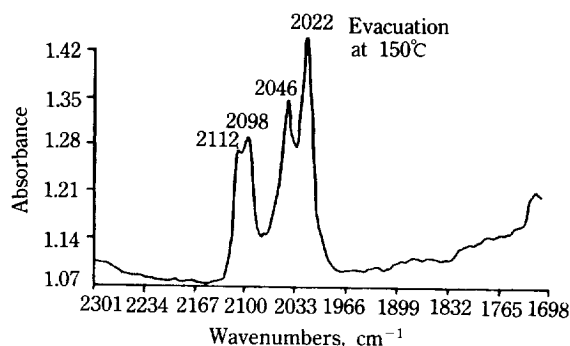
특성 피크들의 변화를 Table 4에 나타내었다. CO 존재하에서 [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac)]은 쉽게 [Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)]으로 변화되고 50°C에서 2085, 1834 cm<sup>-1</sup>인 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>로 변함이 관찰되었다. 100-125°C 정도에서 2096, 1765 cm<sup>-1</sup>의 특성을 갖는 세공내부에 존재하는 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>이 관찰되었다(Fig. 5). 또한 150°C 이상의 진공에서는 2111, 2098, 2046, 2020 cm<sup>-1</sup>(doublet)의 특성을 갖는 Rh<sup>I</sup>(CO)<sub>2</sub>가 관찰되었다(Fig. 6). 이러한 변화는 완전히 가역적으로 일어나며 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.



LeFebvre 등[21]은 Rh<sup>3+</sup>, Rh<sup>I</sup>(CO)<sub>2</sub>, Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 등의 모든 Rh 전구체는 CO 수소화반응 조건

**Table 4. Infrared spectra in the carbonyl stretching region of Rh/zeolite Y**

Mixture of Rh(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (acac) and NaY	
treatment	IR frequencies (cm <sup>-1</sup> )
CO 25°C	short time 2089(s), 2018(s) long time 2096(s), 2086(vs), 2054(sh), 2025(m), 1834(w, br)
CO 50°C	2096(s), 2086(vs), 2078(m), 2068(sh), 2019(m), 1832(w), 1766(w)
CO 75°C	2097(s), 2086(vs), 2078(sh), 2068(m), 2026(sh), 1834(w), 1766(w)
CO 100°C	2096(vs), 2086(s), 2078(sh), 2068(m), 2028(sh), 1766(s)
CO 200°C	2097(s), 2090(m), 2086(vs), 2067(m), 2027(sh), 1759(w)
Impregnation of Rh(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (acac)/NaY	
CO 25°C	2082(s), 2056(sh)
CO 50°C	2085(vs), 2066(m), 2056(sh), 2028(sh), 1834(m)
CO 75°C	2124, 2092(vs), 2062(m), 2028(sh), 1834(s), 1766(m)
CO 100°C	2129, 2096(vs), 2065(m), 2019(m), 1765(s)
vac. 150°C	2111, 2098, 2046, 2020 strong doublet
Air expose	2096(m), 2075(vs), 2012(s)
CO 25°C	2114, 2083(vs), 2054(sh), 1828(w, br)
CO 50°C	2085(vs), 2069(m), 2054(sh), 2028(sh), 1829(m)
CO 75°C	2125, 2090(vs), 2061(m), 2029(sh), 1834(s), 1767(m)
CO 100°C	2125, 2097(vs), 2065(m), 2019(m), 1767(s)
vac. 150°C	2111, 2098, 2046, 2020 strong doublet
vac. 25°C	2111, 2046 — decrease 2098, 2020 — increase
CO 25°C	2126, 2089(vs), 2059(m), 2039(sh), 1836(s)

**Fig. 5. Infrared spectrum of Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>-Y zeolite.****Fig. 6. Infrared spectrum of Rh<sup>1</sup>(CO)<sub>2</sub>-Y zeolite.**

하에서 안정한 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>으로 변화된다고 주장하였다. 이러한 IR 실험결과로 보아 반응조건에서는 mononuclear rhodium 전구체가 clusters를 형성하며, 이러한 cluster는 제올라이트의 세공내벽의 Lewis 산점과 단단하게 결합되어 있는 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>으로 상당히 안정하다는 것을 알 수 있다. 반응에 사용된 촉매의 IR 특성 피크가 세공내벽에 존재하는 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>(2097, 1767 cm<sup>-1</sup>)를 나타내는 것으로 보아 반응활성종이 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>이거나 유사한 cluster임을 주장할 수 있다. 알려져 있는 많은 종류의 Rh carbonyl 중에서 제올라이트의 supercage에 포획될 수 있는 크기의 것은 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>가 적합하다(Y형 제올라이트의 세공구멍은 8 Å이며 cages는 12 Å으로 10 Å 크기의 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>가 빠져나오지 못하고 안정하게 포획되고 더 이상의 크기로 소결되는 것을 방지한다[24]).

결론적으로 제올라이트에 포획된 rhodium carbonyl cluster 촉매는 낮은 활성화도, 메탄의 낮은 수율, 높은 올레핀/파라핀 비와 현저한 메탄올의 수율의 특성을 나타내었다. 이러한 결과들은 촉매의 색깔, 비활성화가 없는 점, 금속 Rh이 존재하지 않는 점, 제올라이트의 세공구조들과 결부되어 rhodium carbonyl clusters가 제올라이트의 cage에 포획되어 있음을 시사한다.

## 4. 결 론

염기성 제올라이트에 [Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)]을 vapor deposition technique로 제조한 새로운 촉매는 안정성과 재연성이 우수하였다.

제조된 촉매는 CO 수소화반응의 생성물중 유용성분인 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 올레핀과 메탄올의 선택도가 아주 높았으며, Rh/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 이온교환법으로 제조된 Rh/제올라이트 촉매와는 반응활성도와 선택도가 현저히 차이가 났다.

반응중에 Rh 복합체가 분해하여 제올라이트의 supercage 내부에 안정한 rhodium carbonyl clusters를 형

성하는 것으로 생각되며 IR 실험결과로  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 이나 유사한 형태의 clusters가 활성점임을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구에 경비를 지원해 주신 한국학술진흥재단에 감사사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Fraenkel, D. and Gates, B. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478(1980).
2. Nazar, L. F., Ozin, G. A., Hugues, F., Godber, J. and Rancourt, D.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 313(1983).
3. Zhou, P. L. and Gates, B. C.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347(1989).
4. Zhou, P. L., Maloney, S. D. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, to be published.
5. Ichikawa, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2268(1978); **51**, 2273(1978).
6. Whyman, R.: *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, **308**, 131(1982).
7. Dombek, D. D.: *Adv. Catal.*, **32**, 325(1983).
8. Mantovani, E., Palladino, N. and Zanovi, A.: *J. Mol. Catal.*, **3**, 285(1978).
9. Primet, M., Vadrine, J. C. and Naccache, C.: *J. Mol. Catal.*, **4**, 411(1978).
10. Hartley, F. R.: "Supported Metal Complexes", D. Reidel Publishing Company, Boston(1985).
11. Gates, B. C., Guzzi, L. and Knözinger, H.: "Metal Clusters in Catalysis", Elsevier, Amsterdam(1986).
12. Watanabe, E., Murayama, K., Hara, Y., Kobayashi, Y., Wada, K. and Onoda, T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 227(1986).
13. Horlenko, T., Murphy, M. A., Aguilo, A. and Voorhoeve, R. J. H.: *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, **2**, 195(1984).
14. Lee, T. J. and Gates, B. C.: *Catalysis Letters*, **8**, 15(1991).
15. Lee, T. J.: *Proc. 7th ROK/ROC Symp. Catal.*, 173(1990).
16. Martens, L. R. M., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A.: *Nature(London)*, **315**, 568(1985).
17. Martens, L. R. M., Grobet, P. J., Vermeiren, W. J. M. and Jacobs, P. A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 935(1986).
18. Botani, F. and Wilkinson, G.: *J. Chem. Soc.*, 3156(1964).
19. King, R. B., King, Jr., A. D. and Iqbal, M. Z.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4893(1979).
20. Lee, D. K. and Ihm, S. K.: *J. Catal.*, **106**, 386(1987).
21. Lee, D. K. and Ihm, S. K.: *Appl. Catal.*, **32**, 85(1987).
22. Anderson, R. B.: "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, Orlando(1984).
23. LeFebvre, F., Gelin, P., Naccache, C. and Ben Taarit, Y.: *Proc. 6th Int. Zeolite Conference*, 435(1983).
24. Rao, L. F., Fukuoka, A. and Ichikawa, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 458(1988).
25. Lamb, H. H., Krause, T. R. and Gates, B. C.: *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, **3**, 1378(1988).
26. Takahashi, N., Mijin, A., Suematsu, H., Shinohara, S. and Matsuoka, H.: *J. Catal.*, **117**, 348(1989).
27. Shannon, R. D., Vadrine, J. C., Naccache, C. and LeFebvre, F.: *J. Catal.*, **88**, 431(1984).
28. Gelin, P., Ben Taarit, Y. and Naccache, C.: *J. Catal.*, **59**, 357(1979).
29. Burkhardt, I., Gutschick, D., Lohse, U. and Miessner, H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 291(1987).