

Iridium Carbonyl로부터 제조된 Ir 담지촉매에서 CO 수소화반응

이태진 · 김장희 · 장원철 · 이동조 · 김윤갑*

영남대학교 화학공학과

*계명전문대학 환경공학과

(1993년 3월 31일 접수, 1993년 6월 15일 채택)

CO Hydrogenation over Supported Iridium Catalysts Derived from Iridium Carbonyls

Tae Jin Lee, Jang Hee Kim, Won Chul Chang, Dong Jo Lee and Yoon Kap Kim*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

*Department of Environmental Industry, Keimyung Junior College

(Received 31 March 1993; accepted 15 June 1993)

요 약

$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 를 산성담체($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaY)와 염기성담체(MgO, 염기성 제올라이트)에 담지시켜 Ir 촉매들을 제조하였다. 촉매들로 1-20 atm, 200-325°C, 0.5-3.0의 H_2/CO 비의 조건에서 CO 수소화반응을 수행하였다. 산성 담지촉매와 염기성 담지촉매에서 활성도의 유지, 올레핀/파라핀 비, 탄화수소 분포, 부산물의 종류 등 제반응 특성들이 현저히 달랐다. 이러한 특이한 결과들은 양쪽 촉매에서 다른 활성종들의 존재에 기인한다고 추정된다. IR 실험결과로 주된 활성종이 산성 담지촉매에서는 금속 또는 carbonyl clusters인 반면에 염기성 담지촉매에서는 carbonyl cluster anions이라고 판단되었다.

Abstract—Iridium catalysts were prepared by converting $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ on acidic supports($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaY) and basic supports(MgO, Basic Zeolite). The samples were used as catalysts for CO hydrogenation at 1-20 atm, 200-325°C and H_2/CO feed molar ratios of 0.5-3.0. Ir catalysts supported on acidic support and on basic support showed markedly different catalytic performance in activity maintenance, olefin/paraffin product ratio, hydrocarbon distribution, and by-product species. These unique results are believed to be due to the presence of different active species on both catalysts. The IR spectra suggested that predominant iridium species in the catalysts supported by the acidic supports were metallic or carbonyl clusters, whereas those of the catalysts supported by the basic supports were carbonyl cluster anions.

1. 서 론

최근에 촉매설계의 관점으로 금속 carbonyl을 전구체로 하여 금속담지촉매를 제조하고 특성을 조사하는 연구가 다양하게 행해지고 있다[1]. 담지된 활성종이 단분자착체이거나 단분자착체의 ensemble, 다분자착체(cluster), 또는 금속입자의 형태로 유지되는 것으로 보

고되어 있다. 위와 같은 활성종의 형태는 사용된 전구체와 담체의 염기성에 크게 좌우된다. 예를 들어 $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ 를 MgO에 담지시키면 $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{O-Mg}\}(\text{HO-Mg})_2]$ 착체들로 고립되고, $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]$ 를 MgO에 담지시키면 같은 착체 3개씩의 ensemble이 존재하여 고립된 착체에서는 반응성이 없는 구조민감반응인 cyclopropane의 수소화분해반응에 활성을 가진다[2]. 또한,

Os carbonyl cluster가 $\text{MgO}[3]$ 나 염기성 제올라이트[4, 5]에서 안정화되고 CO 수소화반응에서 활성을 가지며, CO 리간드가 제거된 10개 정도의 원자로 구성된 Os 입자는 n-butane의 수소화분해반응에 활성이 있다 [6].

금속촉매에 의한 CO 수소화반응에서 선택도의 조절은 높은 관심을 끌고 있다. Ichikawa[7]는 Rh carbonyl 촉매가 사용된 담체의 성질에 따라 활성도와 선택도가 현저히 다를 것을 보고하였다. 담체가 강한 염기성(ZnO , MgO , CaO)이면 메탄올을 생성하고, 담체가 약한 염기성(ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3)이면 에탄올을 생성하고, 담체가 산성(SiO_2 , Al_2O_3)이면 메탄과 탄화수소를 생성한다고 주장하였다. Zhou 등[4, 5]은 염기성 제올라이트가 Os carbonyl clusters를 안정화시켜 저분자 올레핀을 선택적으로 합성할 수 있다고 보고하였다. 관련된 연구 결과로 Lee 등[8-10]은 염기성 제올라이트에 포획된 Rh carbonyl clusters가 저분자 올레핀과 메탄올을 선택적으로 생성함을 보고하였다. 제올라이트 종류에 따라 Ru carbonyl로부터 제조된 촉매들의 반응특성을 연구한 결과[11] 및 유사한 연구들[12-18]이 많이 수행되어져 왔다. 이처럼 담체의 성질에 따른 금속 carbonyl 촉매에서 CO 수소화반응의 특성을 연구한 결과들은 상당한 주목을 받고 있지만 상대적으로 Ir carbonyl 촉매에 대해서는 드물다.

본 연구는 이러한 일련의 연구의 연장선에서 수행된 것으로 산성 담체로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 NaY 제올라이트를, 염기성 담체로 염기성 제올라이트와 MgO 를 각각 선택하여 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 와 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 로 촉매를 제조하여 CO 수소화반응의 반응특성과 IR 특성 피크들의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매제조

담체들은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ketjen grade D), MgO (MCB MX 65), NaY(Union Carbide LZ-Y 52)를 사용하였고, 염기성 제올라이트는 NaN_3 와 NaY로 문헌의 방법[19, 20]으로 만들어 사용하였다. 자세한 방법은 이전의 연구[8, 9]에 기술되어 있으며, NaN_3 의 조절된 열분해에 의한 샘플의 IR 피크들이 2172(s), 2064(vs), 2036(m), 1985(w), 1776(w) cm^{-1} 인 것으로 보아 성공적으로 염기성 제올라이트가 만들어졌음을 확인하였다.

$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 와 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 는 Strem사에서 구입하였다. $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 와 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 을 헥산에 녹여서 원하는 담체들에 함침법으로 Ir 담지촉매들을 제조하였다. 전체적인 Ir 함량을 2 wt%로 하였고 만들어진 촉매들은

사용하기 전까지 N_2 흐름하에서 보관하였다.

2-2. CO 수소화반응

CO 수소화반응은 고압 유통식 반응장치로 수행하였다. 스테인레스 스틸 반응기 내부는 Cu-lined되어 있고 내경이 1/4인치이며 촉매층 윗부분과 아랫부분을 glass wool로 충전하였다. H_2 와 CO 가스는 molecular sieve-5A, Cu_2O , activated carbon traps을 통하여 정제하여 사용하였다. CO 수소화반응을 다양한 온도(200-325 $^{\circ}\text{C}$), 압력(1-20기압), 원료조성(H_2/CO 몰비: 0.5-3)에서 조사하였다. 반응기 뒷 부분에 back pressure regulator를 달아 압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 0.5-1.0 g의 촉매로 같은 몰수의 H_2 와 CO 혼합물을 흘리면서 원하는 압력까지 도달시켰다. 그 다음에 원하는 온도까지 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온시킨 뒤에 원하는 원료조성으로 변화시켰다. 이 때를 반응의 시작시간으로 보았다. 반응실험은 필요한 목적 이외에는 수소만의 처리를 거치지 않고 바로 H_2/CO 혼합물로 처리하여 수행하였다. 생성물의 응축을 방지하기 위하여 반응기 출구에서 분석기까지는 line heating을 하였고 Porapak Q 컬럼이 장착된 FID로 분석하였다.

2-3. IR 측정

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

3. 결과 및 검토

만들어진 새 촉매들의 IR 피크들을 Fig. 1과 2에 나타내었다. 또한 이들 IR bands와 문헌에 보고된 값들을 비교할 수 있도록 Table 1에 요약하였다. 실험결과들로 판단하면 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 로 제조된 촉매들과 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 로 제조된 촉매들 모두에서 염기성이 강해질수록 피크의 위치가 낮은 wavenumber쪽으로 이동함을 알 수 있다. 염기성 담체는 산성담체에 비해 Fermi level이 더 높고 결과적으로 electron-donating 능력이 더 크기 때문이라 여겨진다[14, 18].

$\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 각 반응온도에 대해서 반응시간에 따른 전하율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 비활성화가 급격히 진행되며 반응온도가 높을수록 비활성화의

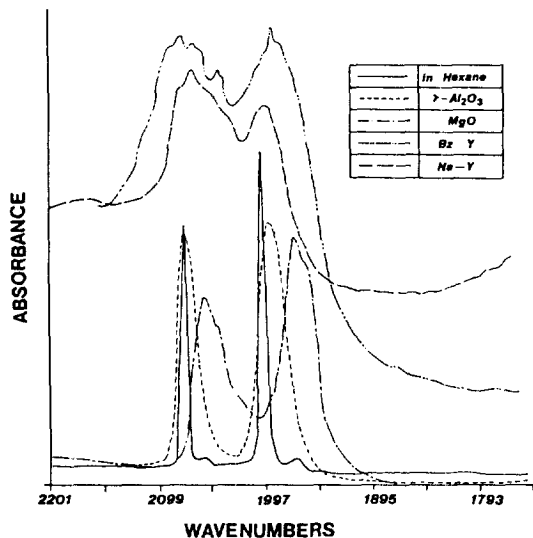


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ region of the IR spectra for fresh catalysts derived from $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$.

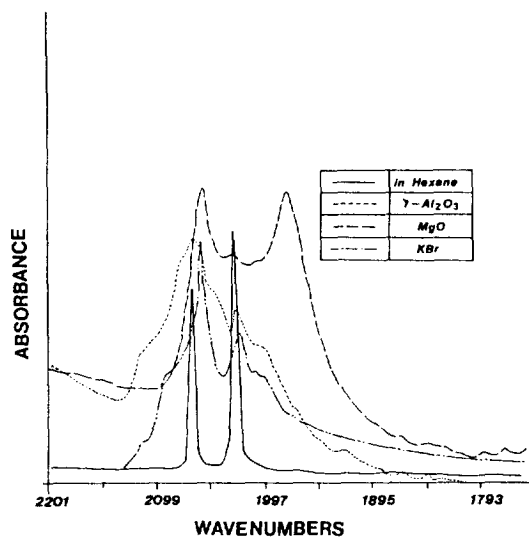


Fig. 2. $\nu(\text{CO})$ region of the IR spectra for fresh catalysts derived from $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

정도가 심함을 관찰할 수 있다. 300°C 에서 수소처리를 거친 촉매는 비활성화가 더욱 급격하였다. Ir/NaY 촉매에서도 약간의 비활성화가 관찰되었다. 이들 두 가지 촉매들의 반응특성을 Table 2에 요약하였다. Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서는 올레핀/파라핀 비가 작으며 디메틸에테르(DME)가 메탄올이나 에탄올 보다 많이 생성되었다. 탄화수소만의 분포(250°C 에서 $\text{C}_1=62.7\%$, $\text{C}_2=14.1\%$, $\text{C}_3=13.3\%$, $\text{C}_4=8.6\%$, $\text{C}_5=1.3\%$)는 메탄이 가장 많은 전형적인 Schulz-Flory 분포가 가진다. Ir/NaY 촉매에서도 거의 비슷한 양상을 갖는데 올레핀/파라핀 비가 더욱

작고, DME가 역시 생성되는데 반하여 탄화수소만의 분포(250°C 에서는 $\text{C}_1=30.7\%$, $\text{C}_2=13.9\%$, $\text{C}_3=19.9\%$, $\text{C}_4=20.8\%$, $\text{C}_5=14.1\%$, $\text{C}_6=0.6\%$ 이며, 275°C 에서는 $\text{C}_1=26.8\%$, $\text{C}_2=16.6\%$, $\text{C}_3=21.4\%$, $\text{C}_4=20.2\%$, $\text{C}_5=13.2\%$, $\text{C}_6=1.8\%$)는 메탄을 제외하고는 C_3 또는 C_4 가 최대인 특이한 분포를 가진다. 이는 제올라이트 세공구조의 특이성 때문이라 여겨진다[12, 13, 21-23]. 두 가지 산성 담지촉매에서는 알데히드나 에테르가 부산물로 관찰되었다.

Ir/MgO 촉매에서 각 반응온도에 대해서 반응시간에

Table 1. Major $\nu(\text{CO})$ bands in the IR spectra for the fresh catalysts

Compound		$\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	Reference
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$	in Hexane	2075(s), 2000(s)	This work
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2074(s), 1993(s)	This work
	/NaY	2078(sh), 2065(s), 1999(s)	This work
	/BZ-Y	2075(s), 2040(m), 1988(s)	This work
	/La ₂ O ₃	2059(s), 1982(s)	This work
	/MgO	2052(s), 1968(s)	This work
$\text{Ir}(\text{CO})_2/\text{NaY}$		2102, 2088, 2030, 2004	28
$\text{Ir}(\text{CO})_2/\text{SiO}_2$		2080, 2008	26
$\text{Ir}(\text{CO})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		2070, 1995	26
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	in Hexane	2068(s), 2027(s)	This work
	with KBr	2056(s), 2019(s)	This work
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2074(sh), 2062(s), 2045(sh), 2021(m), 1993(sh)	This work
	/MgO	2058(s), 1979(m)	This work
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$		2073, 2059, 2020, 2000	25
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$		2072, 2023, 1995	26

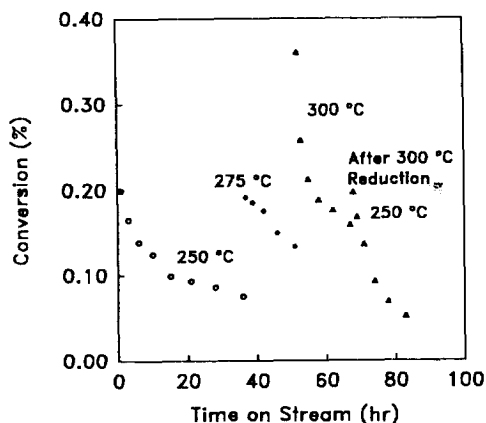


Fig. 3. Influence of time and temperature on the activity over Ir/ γ -Al₂O₃. Reaction conditions : 20 atm, H₂/CO=1, S.V.=20.

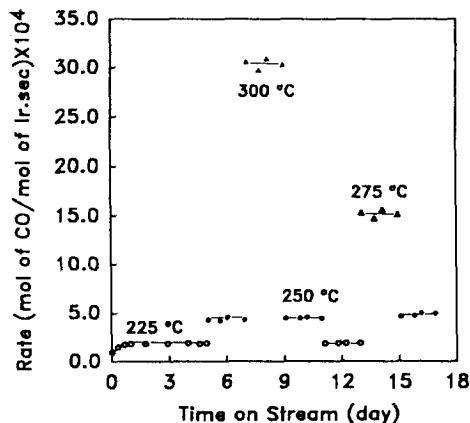


Fig. 4. Influence of time and temperature on the activity of Ir/MgO. Reaction conditions as stated in caption of Fig. 1.

다른 반응속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 산성 담지촉매와는 달리 활성의 유지도가 아주 우수하다는 사실을 주기적인 반응온도의 변화로 입증하였다. 탄화수소만의 분포를 Fig. 5에 나타내었다. Ir/ γ -Al₂O₃ 촉매와는 달리 Schulz-Flory 분포를 따르지 않는 메탄을 제외하고는 C₃가 최대인 특이한 분포를 가졌다. 이러한 분자량 분포는 반응시간이나 반응온도에 따라 크게 변화하지 않았다. Ir/MgO 촉매의 반응특성을 Table 3에 요약하였다. 산성 담지촉매에 비하여 올레핀/파라핀 비가 다소 크며, 메탄올이나 에탄올의 수율이 높고, 알데히드나 에테르는 전혀 관찰되지 않고 소량의 프로판올이 관찰되었다. 특이한 현상으로 300°C의 수소처리를 거친 후에는 약간의 비활성화와 알코올(특히 메탄올)의 수율이 급

격히 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 담체가 염기성일 때 선택적으로 메탄올이나 에탄올이 생성된다는 Ichikawa[7]의 결과와 잘 부합된다. 수소처리 후에는 올레핀/파라핀 비가 급격히 줄어들었다. 반응온도에 따른 활성도의 변화로부터 겔보기 활성화에너지를 구하였다(Fig. 6). 겔보기 활성화에너지는 메탄, C₂-C₆ 탄화수소, 메탄올, 에탄올에 대해 각각 22.1, 22.0, 13.0, 17.1 kcal/mol로 계산되었다. CO 전환속도의 겔보기 활성화에너지는 21.4 kcal/mol로 계산되었다. 이러한 값들은 문헌[7, 10, 24]에 보고된 값들과 잘 일치한다.

염기성 제올라이트에 담지된 촉매(Ir/BZ-Y)의 반응특성을 Table 4에 요약하였다. 비활성화가 관찰되지 않고, 올레핀/파라핀 비가 크고, 알데히드나 에테르가 관

Table 2. Performance of Ir/ γ -Al₂O₃ and Ir/NaY catalysts for CO hydrogenation

Catalyst	Time on stream (hr)	CO conversion (%)	Selectivity(mol%)					Olefin/Paraffin ratio(C ₂ -C ₄) (molar)
			CH ₄	C ₂ -C ₅	MeOH	DME	EtOH	
Ir/Al ₂ O ₃	1	0.20	53.4	35.7	4.6	5.4	0.8	0.61
	3	0.17	53.7	32.7	5.7	6.0	1.7	0.59
	6	0.14	53.8	35.0	4.2	6.2	0.7	0.56
	10	0.12	53.7	34.4	4.8	6.0	1.0	0.50
	21	0.09	54.4	31.9	5.4	7.0	1.0	0.54
	28	0.09	54.0	32.2	5.2	7.2	1.2	0.51
	36	0.08	54.2	31.7	5.6	7.3	1.1	0.53
Ir/NaY	1	0.19	29.2	63.0	4.1	0.5	1.0	0.26
	3	0.18	29.2	65.5	4.0	0.4	1.0	0.25
	10	0.16	29.7	65.7	3.7	0.1	0.8	0.20
	24	0.16	28.0	67.3	3.7	—	0.9	0.19
	36	0.16	29.7	65.7	3.9	—	0.8	0.19

Reaction conditions : 250°C, 20 atm, H₂/CO=1.0.

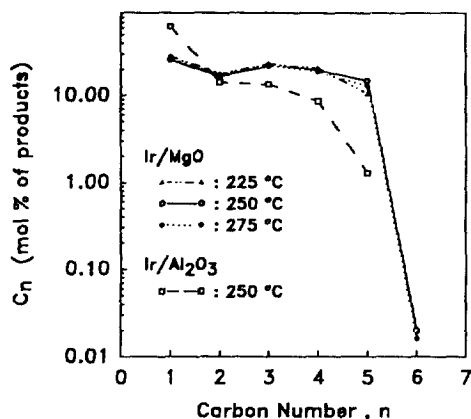


Fig. 5. Hydrocarbon product distributions in CO hydrogenation. Reaction conditions as stated in caption of Fig. 1.

찰되지 않고 프로판올이 생성되는 등 대체적으로 Ir/MgO 촉매의 성능과 비슷하였다. 단지 300°C의 수소처리 후에도 처리하기 전의 성능과 거의 같다는 차이점만 있다. 탄화수소만의 분포(250°C에서 $C_1=28.7\%$, $C_2=17.9\%$, $C_3=22.8\%$, $C_4=18.1\%$, $C_5=12.1\%$, $C_6=1.4\%$)도 메탄을 제외하고는 C_3 가 최대인 분포를 가졌다. 구해지는 겉보기 활성화에너지는 메탄, C_2 - C_6 탄화수소, 메탄올, 에탄올에 대해 각각 24.6, 29.0, 12.6, 19.9 kcal/mol로 계산되었다. CO 전환속도의 겉보기 활성화에너지도 25.6 kcal/mol로 계산되었다. 이러한 값들은 Ir/

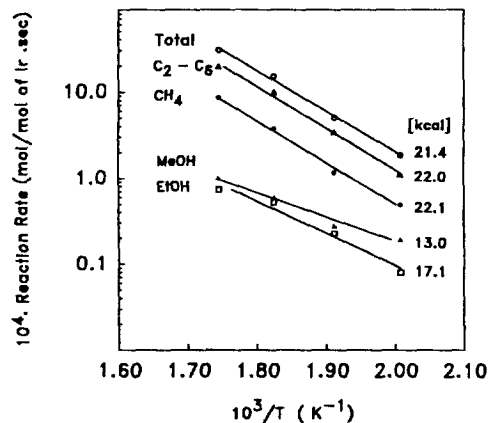


Fig. 6. Temperature dependence of rate of CO hydrogenation over Ir/MgO. Reaction conditions as stated in caption of Fig. 1.

MgO 촉매와 비슷하다고 볼 수 있다. 메탄올 생성의 활성화에너지가 다른 생성물들의 활성화에너지 보다 작으므로 반응온도의 증가에 따라 메탄올의 선택도는 감소하였다. 반응온도가 증가하면 올레핀 함량은 감소하는데, 이는 올레핀이 CO 수소화반응에서 일차적인 생성물이고 반응온도의 증가에 의해 올레핀의 수소화가 증가하기 때문이라 여겨진다. 압력이 증가하면 CO 전환율이 증가하고 올레핀 수소화의 촉진에 의해서 올레핀/파라핀 비가 감소하였다. 0.5-3.0의 범위에서 H_2/CO 의 몰비가 증가할수록 메탄과 합산산화합물의 생성이

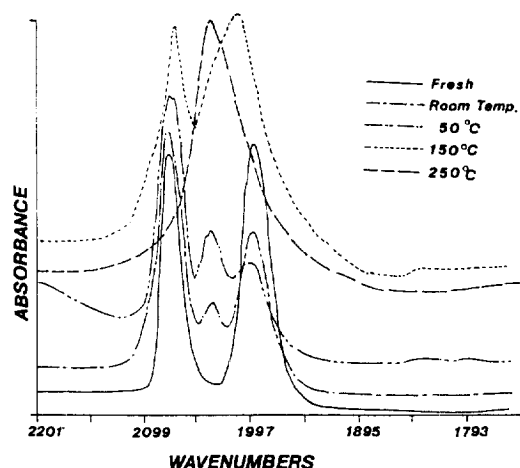
Table 3. Performance of Ir/MgO catalyst for CO hydrogenation

Reaction conditions ^{a)}		CO conversion (%)	Selectivity(mol%)				Olefin/Paraffin ratio (molar)
T(°C)	P(atm)		CH ₄	C ₂ -C ₆	MeOH	EtOH	
225	20	0.13	26.4	59.1	10.3	4.3	2.62
250	20	0.35	23.0	67.0	5.5	4.5	2.89
275	20	1.04	25.1	66.0	4.0	3.5	2.07
300	20	2.12	28.4	64.7	3.3	2.4	1.31
^{b)} 300	20	0.55	22.3	34.8	37.1	5.6	0.03
		0.45	17.3	25.7	51.4	5.6	0.06
		0.44	16.1	28.6	49.1	4.8	0.07
		0.35	17.6	27.9	48.5	5.6	0.09
		0.37	14.6	32.4	45.7	6.0	0.18
^{b)} 300	10	0.20	22.1	34.0	36.7	6.2	0.24
		0.22	20.8	41.7	30.4	6.3	0.25
		0.22	21.5	41.5	28.6	6.2	0.26
		0.21	22.1	43.3	28.4	6.3	0.29
^{b)} 300	1	0.10	29.0	55.7	10.1	5.0	1.00
		0.11	28.3	57.7	9.5	4.6	1.03
		0.10	28.7	56.0	10.0	5.0	1.05

^{a)} H_2/CO ratio(molar)=1, ^{b)} after reduction at 300°C.

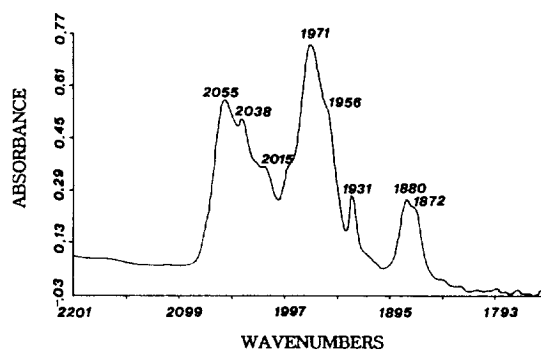
Table 4. Performance of Ir/BZ-Y catalyst for CO hydrogenation

Reaction conditions			CO conversion (%)	Selectivity (mol%)				Olefin/Paraffin ratio (C ₂ -C ₄) (molar)
P _{H₂} /P _{CO}	T (°C)	P (atm)		CH ₄	C ₂ -C ₆	MeOH	EtOH	
1	225	20	0.07	26.9	46.5	17.7	6.2	3.0
1	250	20	0.25	24.1	59.8	8.8	5.0	3.1
1	260	20	0.41	24.4	63.3	7.6	4.5	3.1
1	275	20	0.68	24.7	65.2	5.3	3.6	2.7
1	260	20	0.40	24.3	63.7	7.6	4.5	3.0
1	260	10	0.29	25.1	63.1	7.4	4.4	3.5
1	260	5	0.20	28.1	63.6	7.0	3.5	4.2
1	260	1	0.10	29.0	63.5	5.7	2.0	7.3
0.5	260	20	0.41	21.3	65.7	6.4	4.5	3.7
1	260	20	0.41	24.4	63.3	7.6	4.5	3.1
2	260	20	0.39	26.3	60.8	7.3	4.4	2.6
3	260	20	0.38	27.8	57.3	8.8	4.5	2.4

Fig. 7. IR spectra(CO stretching region) of the Ir/γ-Al₂O₃ treated with an equimolar H₂/CO mixture at various temperatures.

증가하며 올레핀/파라핀 비는 감소하였다. 그렇지만 높은 H₂/CO의 몰비에서도 올레핀/파라핀 비는 항상 1보다 큰 값을 가졌다. 전반적으로 산성 담지층매에 비하여 염기성 담지층매가 높은 올레핀/파라핀 비를 가지는 C₂-C₆ 탄화수소를 선택적으로 생성한다.

산성 담지층매와 염기성 담지층매에서 위와 같은 반응특성들의 차이를 규명하기 위하여 일련의 IR 실험을 행하였다. Ir(CO)₂(acac)를 γ-Al₂O₃에 담지한 촉매를 반응성 분위기(H₂/CO=1)에서 처리한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 제조된 새 촉매는 2074(s), 1993(s) cm⁻¹를 나타내는데 반하여 H₂/CO 혼합물로 처리하는 과정에서 다른 형태로 변한다는 것을 알 수 있다. 상온에서 처리된 IR bands는 2073(s), 2033(m), 1993(s) cm⁻¹이며, 50

Fig. 8. IR spectra(CO stretching region) of the Ir/MgO treated with an equimolar H₂/CO mixture at 25°C.

°C에서 처리된 경우는 2072(s), 2031(m), 1995(s) cm⁻¹이며, 150°C에서 처리된 경우는 2069(s), 2010(s) cm⁻¹이며, 250°C에서 처리된 경우는 2034(s) cm⁻¹로 나타났다. 적당한 온도에서 iridium carbonyl clusters가 생성되고 더 높은 온도에서는 생성된 carbonyl clusters가 점차로 금속상태로 분해됨을 시사하고 있다[25, 26]. Ir₄-(CO)₁₂/γ-Al₂O₃의 IR bands가 2072(s), 2023(m), 1995(s) cm⁻¹로 알려져 있고[26], 실제로 hexan으로 추출한 IR bands가 2067(s), 2026(s) cm⁻¹인 것으로 보아 Fig. 7에서 50°C의 경우는 Ir₄(CO)₁₂라고 판단된다.

Ir(CO)₂(acac)를 MgO에 담지한 촉매를 H₂/CO 혼합물로 처리한 IR 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 제조된 촉매의 2052(s), 1968(s) cm⁻¹에 비하여 상당히 복잡한 피크들로 구성되어 있다. Ir₄(CO)₁₂를 염기로 처리할 때 염기도의 강도에 따라 [Hr₄(CO)₁₁]⁻, [Ir₈(CO)₂₂]²⁻, [Ir₈(CO)₂₀]²⁻, [Ir₆(CO)₁₅]²⁻로 전환된다는 Angoletta 등[27]의 결과와 Table 5에 표기한 다른 연구자들의 결

Table 5. IR frequencies of Ir-carbonyl cluster anions

Formula	$\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	Reference
$[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$	1895(s)	30
$\text{Na}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$	2000(w), 1898(s), 1875(sh)	27
$[\text{H}(\text{Ir}_4(\text{CO})_{11})^-]$	2065(sh), 2015(s), 1965(s), 1800(s)	27
$[\text{NBu}_4][\text{H}(\text{Ir}_4(\text{CO})_{11})^-]$	2030(s), 2016(vs), 1973(m), 1802(s)	This work
$[\text{Ir}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$	2060(w), 2025(sh), 2015(s), 1970(sh), 1800(s)	27
$[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$	2020(sh), 1970(s), 1910(sh), 1770(s), 1745(s)	27
$[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$	1975(vs), 1935(w), 1755(m)	31
$[\text{Ir}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$	2010(s), 1790(m)	32

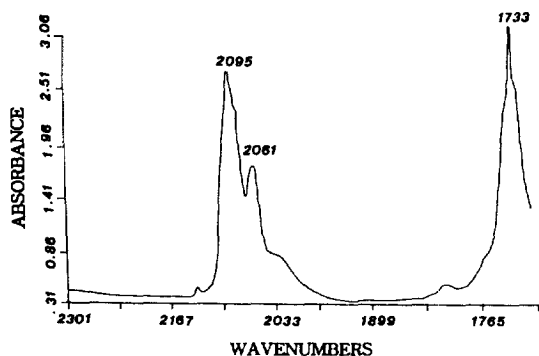
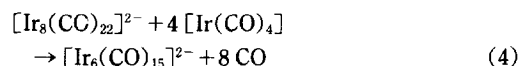
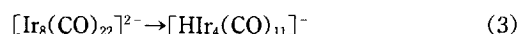
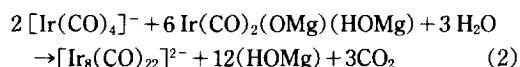
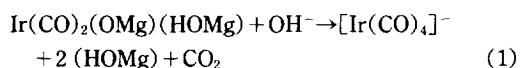


Fig. 9. IR spectra(CO stretching region) of the Ir/NaY used at reaction conditions.

과로 판단하여 염기성인 MgO에서는 iridium carbonyl cluster anions이 형성된 것으로 여겨진다. 가능한 반응을 구성해 보면 다음과 같다.



산성 담지촉매와 염기성 담지촉매에서 반응중에 서로 다른 형태의 carbonyl clusters가 형성되리라는 예측을

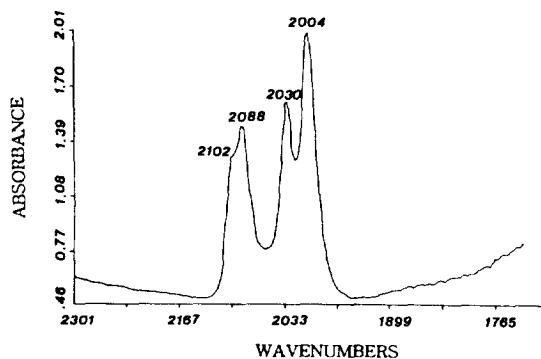
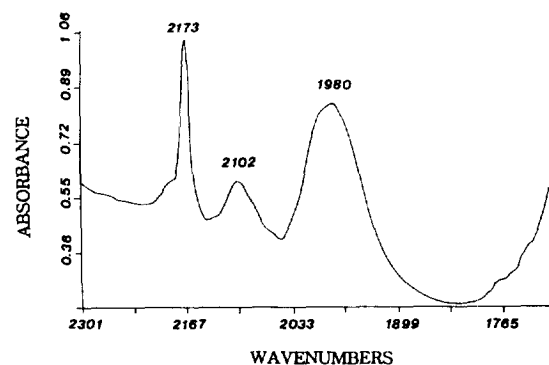
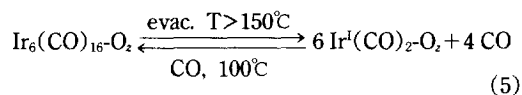
Fig. 10. IR spectra(CO stretching region) of $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{-Y}$ zeolite.

Fig. 11. IR spectra(CO stretching region) of the Ir/BZ-Y used at reaction conditions.

입증하기 위하여 반응이 완료된 시점에서 촉매들의 IR bands를 조사하였다. $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 전혀 피크들이 나타나지 않다가 CO로 처리하면 2060 cm^{-1} 부근의 폭이 넓은 피크가 나타나는 것으로 보아 Ir 금속상태로 존재한다고 여겨진다. 반면에 Ir/MgO 촉매에서는 Fig. 8과는 다소 다르지만 역시 복잡한 피크들로 구성되어 뚜렷이 어떠한 상태로 존재하는지를 판단할 수 없었다.

반응에 사용한 후의 Ir/NaY 촉매에서는 Fig. 9와 같이 나타났다. 이는 $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ 이 제올라이트의 세공내벽의 Lewis 산점과 단단하게 결합되어 있는 상태를 나타낸다 [28]. 이러한 상태를 150°C 이상의 진공에서 처리하면 $2102, 2088, 2030, 2004\text{ cm}^{-1}$ (doublet)의 특성을 갖는 $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ 이 관찰되었다(Fig. 10). 이러한 변화는 완전히 가역적으로 일어나며 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.



Rh에 대해서 거의 같은 결과가 발표되어 있다[8-10]. 알려져 있는 많은 종류의 iridium carbonyl clusters 중에서 제올라이트의 supercage에 포획될 수 있는 크기의 것은 $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ 이 적합하다(Y형 제올라이트의 세공입구는 8 Å이며 cages는 12 Å으로 10 Å 크기의 $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ 이 빠져나오지 못하고 안정하게 포획된다[29]).

염기성 제올라이트에 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 를 담지시킨 촉매를 반응에 사용한 후의 IR 피크들을 Fig. 11에 나타내었다. 염기성 제올라이트 자체의 피크들을 제외하고 Table 5의 값들과 비교하여 보면 $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 가 가장 적합하다. 이는 제올라이트의 세공내부에서 $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ 이 관찰되는 NaY의 결과를 바탕으로 하였다.

종합하여 살펴보면 산성 담지촉매에서는 금속상태나 molecular carbonyl clusters로 존재하고 염기성 담지촉매에서는 carbonyl cluster anions으로 존재한다고 여겨진다. 이러한 이유 때문에 반응특성이 현저히 달라지는 것이라 판단된다.

4. 결 론

$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 를 산성담체에 담지시킨 촉매들은 비활성화가 현저하며, 올레핀/파라핀 비가 낮으며, 상대적으로 탄화수소의 수율이 높으며, 알데히드나 에테르가 부산물로 생성되는 반응특성을 갖는다.

$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 를 염기성담체에 담지시킨 촉매들은 안정하여 비활성화가 관찰되지 않고, 올레핀/파라핀 비가 높으며, 상대적으로 알코올의 수율이 높고, 알데히드나 에테르가 부산물로 생성되지 않고 소량의 프로판올이 생성되는 반응특성을 갖는다.

산성 담지촉매에서는 금속상태나 molecular carbonyl clusters로 존재하고 염기성 담지촉매에서는 carbonyl cluster anions로 존재하기 때문에 반응특성이 상이하게 관찰된다.

감 사

본 연구에 경비를 지원해 주신 촉매기술연구센터에 감사사를 드립니다.

참고문헌

- Gates, B. C. and Lamb, H. H.: *J. Mol. Catal.*, **52**, 1(1989).
- Kirlin, P. S. and Gates, B. C.: *Nature*(London), **325**, 38(1987).
- Primet, M.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, **74**, 2570(1978).
- Zhou, P. L. and Gates, B. C.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347(1989).
- Zhou, P. L., Maloney, S. D. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **129**, 315(1991).
- Lamb, H. H., Krause, T. R. and Gates, B. C.: *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, **3**, 1378(1988).
- Ichikawa, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2268(1978); **51**, 2273(1978).
- Lee, T. J. and Gates, B. C.: *Catalysis Letters*, **8**, 15(1991).
- Lee, T. J. and Gates, B. C.: *J. Mol. Catal.*, **71**, 335(1992).
- Lee, T. J., Kim, J. H. and Kim, Y. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 701(1991).
- Chen, Y. W., Wang, H. T., Goodwin, Jr., J. G. and Shiflett, W. K.: *Appl. Catal.*, **8**, 303(1983).
- Lee, D. K. and Ihm, S. K.: *J. Catal.*, **106**, 386(1987).
- Lee, D. K. and Ihm, S. K.: *Appl. Catal.*, **32**, 85(1987).
- Zwart, J. and Snel, R.: *J. Mol. Catal.*, **30**, 305(1985).
- Ballivet-Tkatchenko, D., Chau, N. D., Mozzanega, H., Roux, M. C. and Tkatchenko, I.: *ACS Symposium Series*, **152**, 187(1981).
- Ugo, R. and Psaro, R.: *J. Mol. Catal.*, **20**, 53(1983).
- LeFebvre, F., Gelin, P., Naccache, C. and Ben Taa-rit, Y.: *Proc. 6th Int. Zeolite Conference*, 435(1983).
- Leith, I. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 93(1983).
- Martens, L. R. M., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A.: *Nature*(London), **315**, 568(1985).
- Martens, L. R. M., Grobet, P. J., Vermeiren, W. J. M. and Jacobs, P. A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 935(1986).
- Rao, L. F., Fukuoka, A. and Ichikawa, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 458(1988).
- Fraenkel, D. and Gates, B. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478(1980).
- Nazar, L. F., Ozin, G. A., Hugues, F., Godber, J. and Rancourt, D.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 313(1983).
- Anderson, R. B.: "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, Orlando(1984).
- Crawford, J. E., Melson, G. A., Makovsky, L. E. and Brown, F. R.: *J. Catal.*, **83**, 454(1983).
- Tanaka, K., Watters, K. L. and Howe, R. F.: *J. Catal.*, **75**, 23(1982).
- Angoletta, M., Malatesta, L. and Caglio, G.: *J. Or-*

- ganomet. Chem.*, **94**, 99(1975).
28. LeFebvre, F., Gelin, P., Elleuch, B., Diab, Y. and Ben Taarit, Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **18**, 257 (1984).
29. Bergeret, G., Gallezot, P. and LeFebvre, F.: Proc. 7th Int. Zeolite Conference, 401(1986).
30. Vidal, J. L. and Walker, W. E.: *Inorg. Chem.*, **20**, 249 (1981).
31. Malatesta, L., Caglio, G. and Angoletta, M.: *Chem. Common.*, 532(1970).
32. Dickson, R. S.: "Organometallic Chemistry of Rh and Ir" (1983).