

레늄카보닐에 의한 고활성 메타세시스 촉매제조 및 그의 촉매작용

안 호 근

순천대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 10월 8일 접수, 1997년 11월 20일 채택)

Preparation of Highly Active Metathesis Catalyst from Rhenium Carbonyl and its Catalysis

Ho-Geun Ahn

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

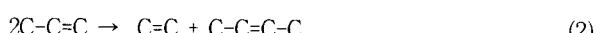
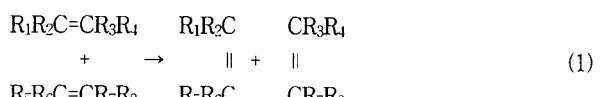
(Received October 8, 1997, Accepted November 20, 1997)

요약 : 메타세시스에 높은 활성을 나타내는 고분산 레늄촉매를 제조하기 위한 레늄카보닐 침착의 표면화학 및 활성점 생성에 관하여 연구하였다. 알루미나는 773K(PDA)와 1223K(DA)에서 각각 처리하여 담체로 사용하였고, 메타세시스 활성은 순수한 프로펜을 사용하여 상압하의 298K에서 조사하였다. PDA상의 레늄 산화가는 상당히 높았으나, DA에서는 저산화가의 레늄으로 담지되어 있었다. 제조한 Re/DA촉매를 고온에서 열분해시킨 다음 저온에서 산소로 처리하면 메타세시스 활성이 나타났고, 그 활성은 극히 낮은 담지율에서도 Re/PDA이나 통상의 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비해 높은 활성을 보여, 레늄 카보닐을 출발물질로 하고 DA를 사용하는 것이 효과적이었다. 열분해하여 얻은 Re/DA촉매상의 레늄이온은 알루미나의 산소원자 2개와 결합하여 2기를 가지고, 산소처리에 의하여 4가만큼 증가한 6가의 레늄이온이 되며, 메타세시스는 그 6가이온에 의해 생성된 카르벤착체를 통하여 진행됨을 알았다.

Abstract : The surface chemistry of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ deposition for preparing highly dispersed rhenium catalysts and the formation of active site for the metathesis were studied. Alumina as support was treated at 1223K(DA) and 773K(PDA), respectively. The metathesis activity of the catalysts at 298K was measured by using pure propene under atmospheric pressure. The oxidation number of rhenium on PDA was very high, and that on DA was zero-valent with highly dispersed state. The prepared Re/DA catalyst was easily activated by treating with oxygen gas at low temperatures after thermal decomposition at high temperatures. The activity of Re/DA catalyst, even with very low rhenium loading, was much higher than that of Re/PDA or conventional $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Therefore, rhenium carbonyl was effective for preparing a highly active metathesis catalyst with very low rhenium loading. Rhenium ion on Re/DA catalyst seemed to be bonded to two oxygen atoms on DA surface, that is, two-valent. The two-valent rhenium ion was changed to about six-valent by treating with oxygen. It could be considered that propene metathesis occurred through carbene complex which was formed on the six-valent rhenium ions.

1. 서 론

올레핀의 메타세시스(metathesis)는 올레핀의 이중결합이 반응하여, 그의 알킬리덴(alkylidene)기를 교환함으로서 새로운 올레핀을 생성하는 극히 독특하고도 유용한 반응으로, 유기합성화학에 매우 중요하다[1-3]. 올레핀의 대상으로는 쇄상 알켄뿐만 아니라 시클로알켄 및 공역디엔 등 수 많은 올레핀이 해당된다. 쇄상 올레핀의 반응의 경우에는 (1) 식과 같이 원료인 올레핀 2분자가 반응하여, 새로운 2분자의 올레핀을 생성한다. 같은 종(단일)의 올레핀사이에서는 소위 불균화반응(diproporation)으로 되는데, (2) 식은 일반적인 프로필렌을 예로 한 것이다.



이러한 메타세시스 반응의 응용예[4]로는 여분의 프로필렌으로부터 공업적으로 유용한 에틸렌과 부텐을 제조하는 트리올레핀프로세스(Triolefin Process; TOP)를 들 수 있으며[5], 고급 알콜 또는 고급알콜계 세제의 원료가 되는 $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ 정도의 올레핀혼합물을 제조하는 SHOP(Shell's Higher Olefin Process)[6], 스틸렌을 제조할 수 있는 공정[7] 등이 있고, 나아가서 메타세시스 중합반응은 고분자 합성분야에서 중요한 위치를 차지하고

있다[8].

메타세시스의 반응은 일찌기 Banks와 Bailey[9]가 촉매존재 하에서 프로펜으로부터 에틸렌과 n-부텐이 거의 1:1의 몰비로 생성됨을 보고한 이래, 반응기구에 관한 수 많은 연구가 진행되어 카르벤(carbene)기구[10-11]가 유력한 것으로 알려져 있다. 즉, 올레핀 한 분자가 활성점(금속)위에 흡착하여 먼저 카르벤 착체를 형성하고, 그 금속알킬리덴기착체가 다른 올레핀 한 분자와 반응하여 생성된 금속시클로부탄(중간체)를 통하는 연쇄 기구(carbene기구)에 의해 진행된다.

메타세시스 촉매는 균일계 및 불균일계를 막론하고 Mo, W이나 Re과 같은 특수한 천이금속을 필요로 하는데, 레늄계(특히 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$)촉매[12-13]는 산화물이면서도 저온에서 각종 알켄류에 대하여 높은 활성을 나타내고, 이중결합의 이동이나 중합 반응을 일으키지 않아 높은 선택성을 보이므로 메타세시스용 촉매로서 가장 중요하다. 그러나 레늄은 고가이므로 저담지율에서도 위와 같은 성능을 발휘할 수 있어야 한다. 최근에 Mol 등[14-15]은 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 테트라메틸주석[$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$]을 첨가하면 포화에스테르나 니트릴 등의 혼화로원자 함유의 올레핀에 대하여도 고활성임을 보고하였으나, 테트라메틸주석은 독성이 강하므로 레늄을 효과적으로 고분산 담지할 수 있는 방법개발이 필요하다.

그런데 금속카보닐을 사용하면 담체상에 Raft상으로 고분산 담지시킬 수 있다. 코발트의 경우 Al_2O_3 를 950°C 정도의 고온에서 처리한 후 코발트카보닐을 고정화하고 열분해하면 균일한 표면상태로 담지가능함이 보고[16]되어 있다. 그래서 고가인 Re의 경우에도 레늄카보닐[$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$]을 사용하면 고분산 담지 레늄촉매가 제조가능하여 레늄을 저담지율로도 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 레늄카보닐의 고정화 및 열분해에 의한 저담지율의 $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 제조하는데 있어서, TPDE와 GEA분석을 통하여 레늄의 담지상태를 알아 보고, 제조된 촉매상에서의 프로펜 메타세시스의 활성을 조사함으로서 활성점 생성기구를 구명하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 촉매제조

담체인 알루미나는 일본촉매학회로부터 제공받은 일본참조촉매의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4, $175 \text{ m}^2/\text{gr}$)이었고, 분쇄하여 60/80 mesh의 것을 사용하였다.

고정화법에 의한 $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 먼저 Al_2O_3 (0.5 g)를 반응기에 넣어 773 K과 1223 K에서 각각 처리하여, PDA(partially dehydroxylated alumina, $173 \text{ m}^2/\text{g}$)와 DA(dehydroxylated alumina, $130 \text{ m}^2/\text{g}$)를 얻었다. PDA는 표면에 약 4OH^- , 5O^{2-} , $3\text{Al}^{3+}/\text{nm}^2$ 를 가지며, DA는 1% 이하의 OH기를 가지나 거의 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 함유하지 않는다. 처리한 알루미나위에 소정의 담지율이 되도록 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (dirhenium decacarbonyl, Soekawa Chem., EP grade)의 펜탄용액을 gas-tight syringe로 주입하고 열분해하는 방법으로 반응기에서 직접 제조하였다. 주입시 반응기의 상부로부터 공기의 유입을 막기 위해 Hg regulator를 이용하여 $200\sim300 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 헬륨을 보냈다. 통상의 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 Re_2O_7 (Kanto Chem., EP grade)의 수용액을 이용한 합침법에 의하여 제조하였는데, 증발건고후 약 24시간 동안 373 K에서 건조하고 공기중의 783 K에서 3시간 동안 소성하였다. 그 촉매들은 반응전에 헬륨분위기의 반응기중에서 1시간 동안 활성화시켰다.

반응물인 프로펜(C_3H_6)중에는 프로판이 0.5% 이하이었고, 에텐과 부텐이 각각 0.01%이었는데, 미량의 산소는 $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ 컬럼을 통과시켜 제거하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에 사용한 레늄촉매는 활성화되면, 산소에 극히 민감하여 산소와 접촉하면 활성을 잃으므로 고기밀성의 유통식 반응장치를 사용하였다. 특히, 장치내로 유입된 미량의 산소는 반응기의 바로 앞에 $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ 컬럼을 설치하여 약 0.1 ppm 이하로 제거하였다. 반응기는 석영관으로 제작하였고 내경은 20 mm 이었다.

프로펜의 메타세시스는 소정의 유량으로 프로펜을 도입하여, 상압하의 298 K에서 수행하였다. 반응물 및 생성물은 C-22상의 40% Propylene Carbonate($\varnothing 3 \text{ mm} \times 3 \text{ m}$, SS)를 사용하여 298 K에서 가스크로마토그라프(GC-8A, Shimadzu Co, Japan)로 분석하였다. 모든 반응실험에서 생성물은 에텐, cis-2-부텐과 trans- 2-부텐뿐이었다.

2.3. TPDE실험

TPDE(Temperature Programmed Decomposition)실험은 고정화법에 의한 촉매제조에서와 같이 소정의 담지율이 되게 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 을 주입하고 상온에서 용매를 완전히 증발시켰다. 298K에서 DA에 침착된 레늄 카보닐을 헬륨 기류($20 \text{ cm}^3/\text{min}$)중에서 1023 K까지 $20 \text{ K}/\text{min}$ 으로 승온하면서 TPDE실험을 행하였다. TPDE spectra는 가스크로마토그라프(TCD)를 사용하여 얻었다.

2.4. GEA실험

GEA(Gas Evolution Analysis)실험에서는 298 K에서 헬륨을 흘리면서 레늄 카보닐용액을 반응기내의 DA상에 직접 주입하였다. 이 때 유동화되면서 펜탄이 증발되고, 알루미나와의 상호작용에 의해 카보닐기의 탈리가 일어나 고정화된다. 먼저, 연속적으로 증발되는 펜탄은 77 K의 펜탄트랩에서 포집되고, 발생된 가스중의 탄화수소(C_2H_4 와 C_2H_6 등)는 77 K의 quartz wool 컬럼에서 트랩된다. 나머지의 가스들(CO , CH_4 등)은 77 K의 실리카 컬럼에서 포집되지만, 수소는 이들의 트랩들을 통과하여 77 K의 MS-5A 컬럼에 트랩되는데, 트랩후 수소는 773 K의 CuO 컬럼을 통과하여 H_2O 로 전환되어 다시 197 K의 Cu Chip 컬럼에 트랩된다.

트랩된 가스들은 각각 Porapak Q($\varnothing 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$, SS)와 MS-5A ($\varnothing 3 \text{ mm} \times 1 \text{ m}$, SS) 컬럼을 사용하여 정량적으로 chromatographic technique[17]에 의해 분석하였다. 이와 같이, 298 K에서 고정화된 레늄 카보닐은 단계적으로 여러 온도에서 처리하였으며, 각각의 온도에서 발생된 가스들은 위의 절차에 따라 연속적으로 분석하였다.

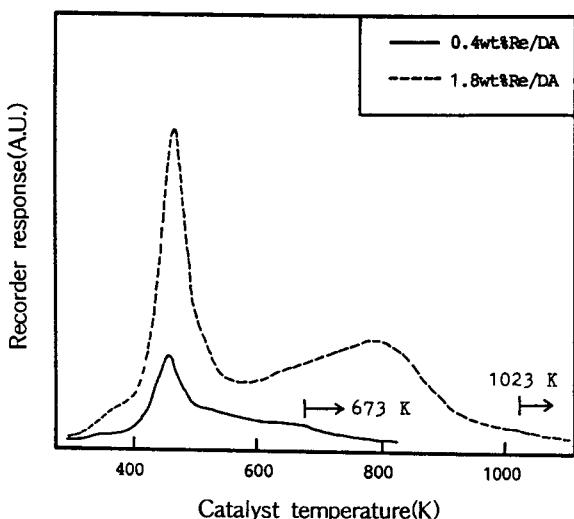


Fig. 1. TPDE profiles of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ deposited on DA at 298 K. (Catalyst weight : 0.5 g, helium flow rate : $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, deposition temperature : 298 K, temperature rising rate : $20 \text{ K}/\text{min}$)

2.5. 산소흡착량 측정

담지율별로 반응기내에서 제조한 촉매들에 대한 산소흡착량은, 헬륨을 흘려보내면서 일정량의 산소를 pulse(0.1 cm^3)로 주입하여 흡착되지 않은 산소의 양을 가스크로마토그라프(TCD)로 측정함으로서 레늄원자당의 흡착된 산소원자 비($\text{O}_{\text{ads}}/\text{Re}$)로 얻었다. 촉매를 활성화하기 위하여 산소처리하는 경우에도 더 이상의 흡착이 일어나지 않을 때까지 산소 pulse를 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미나와 레늄 카보닐과의 상호작용

금속 카보닐에 의한 고분산 담지촉매의 제조에 있어서는 고체산화물 담체와 금속 카보닐과의 상호작용에 관한 표면화학의 이해가 매우 중요하다. Fig. 1은 298 K의 헬륨 기류중에서 알루미나(DA)상에 0.4 wt%와 1.8 wt%로 각각 담지된 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 로부터 얻은 TPDE spectra이다. 0.4 wt% Re/DA와 1.8 wt% Re/DA에 대한 촉매의 온도는 $20 \text{ K}/\text{min}$ 으로 298 K에서 673 K과 1023 K까지 각각 상승시켰다.

0.4 wt% Re/DA는 약 450 K에서 하나의 피크를 보이고, 1.8 wt% Re/DA는 보다 높은 약 800 K 부근에서 피크가 하나 더 나타났다. 450 K부근의 피크는 DA표면과의 상호작용으로 나타나고, 고담지율에서 나타난 broad한 피크는 DA에 침착된 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 가 고온에서 서서히 다핵 카보닐(polynuclear carbonyls)로 착체화를 일으키고, 그 착체가 800~900 K에서 완전히 분해하기 때문에 생각된다. 이 온도는 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{DA}$ 의 경우 650 K보다 높았다[18].

표 1은 담지율을 달리하여 제조한 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{DA}$ (or PDA)를 열분해하는 과정에서 얻어진 GEA실험 결과를 나타낸 것이다. 레늄의 평균산화가(Averaged Oxidation Number; AON)의 증가는 (3) 식과 같이 정의하여 구하였다.

Table 1. The Chemical Results in Activating $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$

X/DR ^c	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{PDA}^{\text{a}}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{DA}^{\text{b}}$		
	1.8wt%Re	0.8wt%Re	1.8wt%Re	
	298K 423K 773K	298K 423K 673K 773K	298K 423K 573K 673K 773K 1023K	
H ₂ /DR	0 0.95 2.94	0 0 0 0	0 0 0 0 0	-
CO/DR	0 1.23 8.20	0 1.67 6.48 8.71	0 2.01 5.05 7.64 9.23 9.98	
CO ₂ /DR	0 0 0.54	0 0 <10 ⁻³ 0.01	0 0 0 0 <10 ⁻³	-
CH ₄ /DR	0 0 0.11	0 0 0 0	0 0 0 0 0	-
AON ^d	0 0.95 3.30	0 0 0 0	0 0 0 0 0	-

a) PDA : Partially Dehydroxylated Alumina pretreated for 1 hr in a helium stream at 773K

b) DA : Dehydroxylated Alumina pretreated for 1 hr in a helium stream at 1223K

c) X : Evolved gas, DR = $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

X/DR : The mole ratio of a gas evolved to $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ used

d) Averaged Oxidation Number of rhenium atom determined by the equation.

$$\text{AON} = \text{H}_2/\text{DR} + 3(\text{CH}_4/\text{DR}) \quad (3)$$

여기서, DR은 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 이다.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{PDA}$ 의 분해에서는 산화가가 상당히 높아지나, DA를 사용한 경우는 적어도 773 K이하에서 저산화가의 레늄으로 바뀌어 담지되어 있다고 생각된다. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 을 298K의 DA상에 주입하면 CO는 발생하지 않아, 2개의 bridge CO를 가지는 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 경우와 달리 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 과 DA사이에 상호작용이 없고, 423 K에서의 CO/DR값은 약 2를 가져 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 중의 CO 2분자가 탈리함을 알았다. 이러한 특성과 TPDE spectra에서 분해온도가 높게 나타난 것은 Re-CO의 해리에너지($187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{CO}^{-1}$)가 Co-CO의 경우($136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{CO}^{-1}$)보다 높기 때문으로 생각된다. 그리고 1.8 wt% Re/DA의 경우 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 1몰당 해리된 CO의 몰비는 분해온도가 증가함에 따라 증가하고, 773 K에서 9.23이 얻어져 촉매제조시에는 적어도 773 K에서 분해시켜야 함을 알 수 있었다.

3.2. Re/DA의 메타세시스 활성

레늄이 3.5 wt%되며 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 을 DA에 침적시켜 673 K에서 30분간 분해하고, 프로펜을 보내 반응시킨 결과, 전화율은 1%이하였다. 이것은 저산화가의 이온은 메타세시스를 일으키지 못함을 의미한다. 그런데 그 촉매를 298 K에서 O_2 로 처리하면 Fig. 2에 나타난 바와 같이 매우 높은 활성과 선택성을 보였다. 활성은 반응시간이 경과함에 따라 감소하였고 산소로 재처리하면 그 활성을 회복하였다. 그래서 메타세시스에는 비교적 높은 산화가의 레늄이온이 필요하며 산소의 일부는 가역적으로 흡착됨을 알 수 있었다.

한편, Al_2O_3 표면의 hydroxyl group(-OH)는 레늄의 산화가에 크게 영향을 미친다. 표 2는 PDA와 DA에 레늄이 1.8 wt%되며 침착시킨 다음, 분해온도를 달리하여 제조한 촉매들의 활성을 조사한 결과이다. 모든 촉매는 298 K에서 산소로 처리하였다. Re/DA의 활성은 Re/PDA활성의 3배이었다. Re/DA의 활성은 분해온도에 따라 큰 차이가 있었으나, Re/DA의 경우는 거의

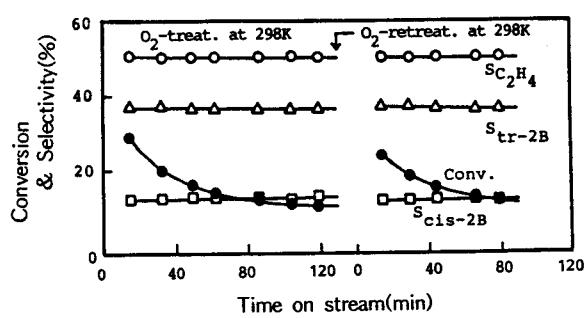


Fig. 2. Catalytic activity of 3.5 wt% Re/DA with oxygen treatments in the metathesis of propene at 298 K.
(Catalyst weight : 0.5 g, propene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

Table 2. Metathesis of Propene over Various 1.8 wt% Re/Al₂O₃ Catalysts at 298 K

Pretreat. temp./K	Decomp. temp. ^{a)} /K	O/Re ^{b)} / -	Conv. /%	Reaction rate /mol Re ⁻¹ sec ⁻¹
1223(DA)	673	0.76	29.0	0.066
1223(DA)	773	1.42	30.4	0.069
773(PDA)	673	0.12	9.2	0.021
773(PDA)	773	0.54	21.3	0.048

(Catalyst : 0.5 g, propene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, adsorption temperature of O₂ : 298 K)

- a) Decomposition temperature of Re₂(CO)₁₀ deposited
b) Ratio of moles of O-atom adsorbed to moles of Re-atom deposited

차이가 없었다. GEA실험에서 Re/PDA의 평균산화가는 773 K에서 3.3으로 높았다. 그래서 DA를 담체로하여 제조된 저산화가의 고분산 레늄이온(Re/DA)을 산소처리한 촉매가 훨씬 효과적이었다.

또한, 분해온도를 달리하여 제조한 1.8 wt% Re/DA촉매들에 대한 298 K에서의 산소흡착량과 활성을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. GEA실험결과도 함께 나타내었다. 423 K이하에서 분해한 촉매상태[Re₂(CO)_{10-x}/DA]는 활성이 거의 없었다.

분해온도가 증가함에 따라 발생한 CO의 양과 활성을 증가하였고, 대부분의 CO가 탈리(CO/DR = ca. 8.6)되는 온도 873 K 이상에서는 거의 일정하였다. 그리고 산소흡착량을 보면, 분해온도 873 K에서 얻어진 레늄이온(Reⁿ⁺)은 298 K에서 산소처리에 의해 Re⁽ⁿ⁻⁴⁾⁺(O_{ads}/Re = ca. 2)로 변하였다. 또한 산소처리된 촉매는 높은 활성을 나타내었으므로 Re의 산화가가 6가 정도임을 가정하면, DA표면에 담지된 레늄은 알루미나의 산소원자 2개와 결합하여 대략 2가를 유지하는 것으로 생각할 수 있다.

고온에서 분해한 Re/DA촉매일수록 레늄입자는 클 것이므로, 산소처리시 구조의 재배열에 보다 많은 양의 산소가 필요할 것이다. 673 K에서 분해한 Re/DA촉매는 높은 활성을 보였다. 합침법에 의한 촉매의 레늄산화물은 쉽게 승화(승화온도 : 450 K)될 수 있으므로, 레늄 카보닐을 고정화하여 673 K에서 분해한

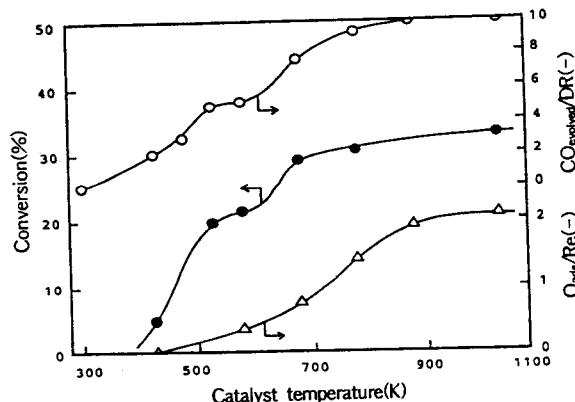


Fig. 3. Variations of catalytic property of Re₂(CO)₁₀/DA with decomposition temperature.
(Catalyst : 1.8 wt% Re/DA, catalyst weight : 0.5 g, propylene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, reaction temperature : 298 K)

Re/DA촉매를, 물론 소량의 CO(CO_{ads}/Re = ca. 2)를 가지고 있지만, 산소처리하여 메타세시스에 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

3.3. 레늄 담지율의 영향

담지율이 매우 낮은 Re/DA촉매에 대한 활성을 조사하기 위하여 담지율을 변화시켜 제조한 촉매들의 298 K에서의 프로펜 메타세시스 활성을 조사하여 Fig. 4에 나타내었고, Fig. 5에는 합침법에 의해 제조한 촉매들의 활성(반응속도)과 비교하였다. Re/DA촉매의 산소처리 온도는 298 K이었고, 반응속도는 담지한 모든 레늄원자를 활성점으로 가정하여 계산하였다. 모든 담지율에서 선택성은 거의 100%이었다. 통상의 Re₂O₇/Al₂O₃촉매는 저 담지율(<1.8 wt% Re)에서는 거의 활성이 없지만, Re/DA 촉매의 경우는 0.2 wt% Re에서도 극히 높은 활성을 보여, 서로 활성종의 전구체가 다름을 알 수 있었다. Re/DA촉매의 반응속도는 담지율의 증가와 함께 급격히 감소하여 통상의 촉매와 유사하게 되었고, Re₂O₇/Al₂O₃의 경우에는 담지율이 증가함에 따라 직선적으로 서서히 증가하였다.

Mol 등[19]은 담체를 SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃-B₂O₃ 및 Al₂O₃로 달리하여 저담지율로 제조한 촉매들의 활성차이를 담체들의 브뢴스테드산도의 차이로 설명하였다. 그러나 본 연구에서는 활성점의 생성을, 문자상으로 산소(O₂⁻)가 흡착하는 [1] 루이스산점, 즉 Al₃₊(DA에 풍부함)와 관련지어, Fig. 5에 나타난 현상을 설명할 수 있다. 저담지율의 Re₂O₇/Al₂O₃촉매에는 루이스 산점이 거의 없고, 브뢴스테드 산점도 Re₂O₇의 담지에 의해 나타나므로 저담지율에서는 거의 존재하지 않는다. 그래서 Re₂O₇의 담지량이 많아짐에 따라 Re₂O₇자체의 활성점이 증가하여 활성이 증가하는 경향을 보인다. Re/DA의 경우는 약간 다르다. 1223 K에서 처리한 DA는 다량의 루이산(Al₃₊)을 가지며 저담지율에서 레늄은 루이산의 인근에 위치할 수 있어 루이스산에 흡착한 산소가 레늄과 결합하여 레늄 산화가를 적절히 높여 주므로 고활성을 나타내고, 담지율의 증가와 함께 활성도 증가한다(Fig. 4). 그러나 담지율이 너무 증가하면 담지된 레늄이 루이산을 덮게

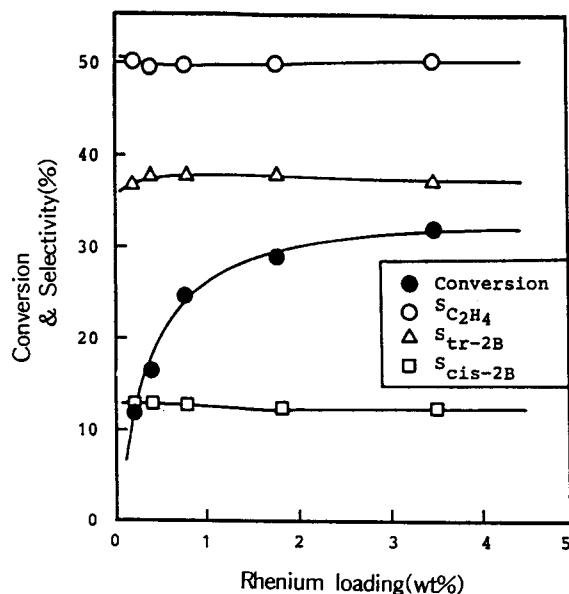


Fig. 4. Effect of rhenium loading in Re/DA on conversion and selectivity in the propene metathesis at 298 K.
(Catalyst weight : 0.5 g, reaction temperature : 298 K,
propene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

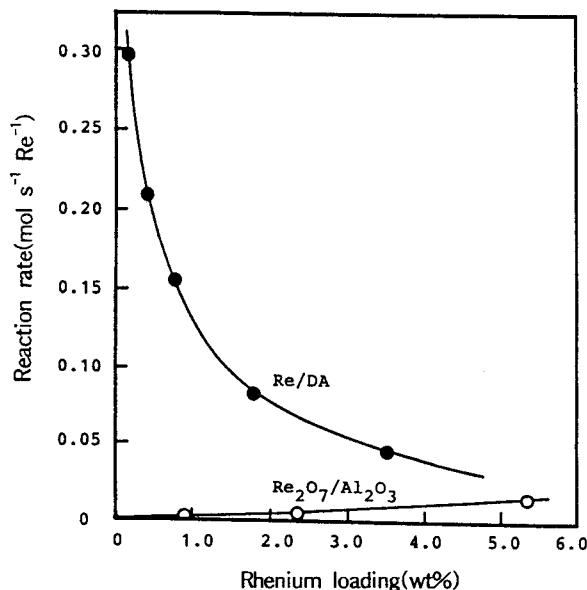


Fig. 5. Variations of reaction rate with rhenium loading for Re/DA and $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.
[Contact time(W/F) : 12.9 hr g-cat mol⁻¹(Re/DA) and
2.6 hr g-cat mol⁻¹($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$), reaction temperature :
298 K]

되어 활성증가폭이 줄어드는 것이다. 이는 DA만을 사용하여도 메타세시스 활성을 나타낸다는 연구가 뒷받침하고 있다[20].

한편 Nakamura 등[13]은 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에는 다른 2종류의 활성점이 존재한다고 제안하였다. 저담지율에서는 $[\text{ReO}_4]^-$ 활성종이 나타나는데 이것은 고담지율에서 Re-O-Re 결합을

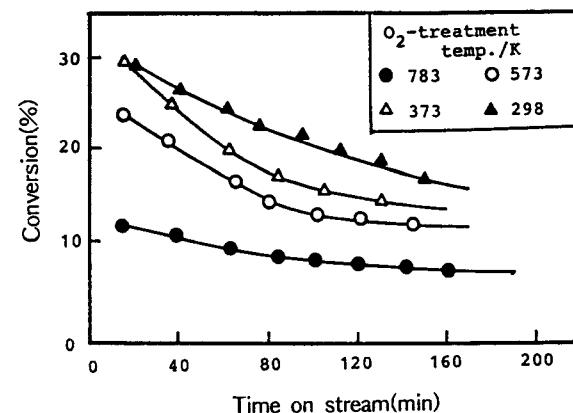


Fig. 6. Variations of propene conversion with time on stream over 1.8 wt% Re/DA catalyst.
(Catalyst weight : 0.5 g, reaction temperature : 298 K,
propene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

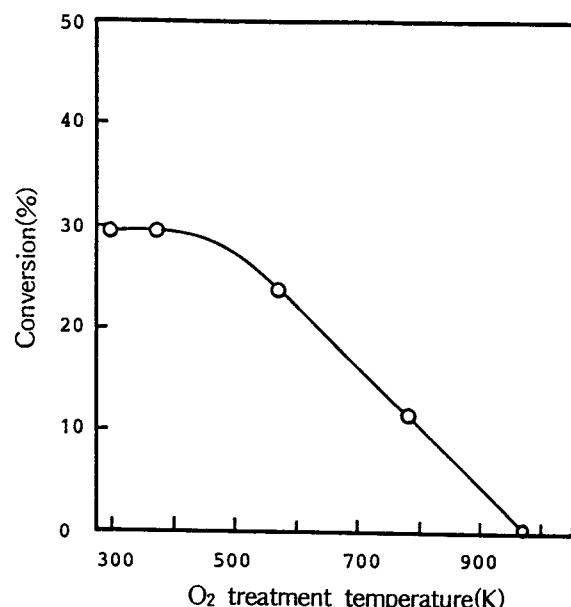


Fig. 7. Variations of initial activity of 1.8 wt% Re/DA with oxygen treatment temperature.
(Catalyst weight : 0.5 g, reaction temperature : 298 K,
propene flow rate : $14.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

가지는 $[\text{Re}_2\text{O}_7]_{\text{ads}}$ 보다 아주 낮은 활성을 나타낸다. 그리고 20wt% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우 담지한 레늄의 소량, 즉 담지한 모든 레늄원자의 0.3% 이하만이 메타세시스에 참여한다. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 를 사용하여 제조한 Re/DA 촉매는 Re-O-Re종과 같은 고분산 레늄원자를 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비해 다양 포함하므로, 담지율이 낮을수록 전체 레늄원자에 대한 활성 레늄이온의 비가 증가하여, 저담지율에서도 반응속도가 크게 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

3.4. 산소 처리온도의 영향

고분산 Re/DA촉매는 산소로 처리하여 메타세시스에 적당한 산화기를 유지하는 것이 매우 중요하다. Fig. 6은 산소처리온도를 바꿔 레늄의 산화기를 다르게 한 촉매들의 활성을 반응시간에 따른 활성의 변화로 나타내었고, Fig. 7은 반응초기의 활성을 산소처리온도의 함수로 나타낸 것이다. 메타세시스 활성은 298 K에서 조사하였다. 각 처리온도에서 얻은 활성을 반응시간에 따라 감소하는 경향을 보여 일부의 산소가 비가역적으로 흡착됨을 알 수 있었다. 그리고 활성은 처리온도 400 K이하에서는 약 30%로 일정하나 그 이상의 온도에서는 처리온도의 증가와 함께 거의 직선적으로 감소하여 973 K에서 활성을 완전히 상실하였다. 이것은 레늄원자가 처리온도 400 K 부근까지는 메타세시스에 적당한 산화기를 유지하나, 그 이상의 온도에서는 서서히 보다 높은 산화가의 레늄이온으로 산화되어 973 K 부근에서 불활성인 Re^{7+} 로 산화됨을 의미한다.

한편, 1.8 wt% $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{DA}$ 를 773 K과 973 K에서 분해한 후 각각 그 온도에서의 산소흡착량을 측정하였다. 773 K와 973 K(활성은 완전히 상실됨)에서의 레늄원자에 대한 흡착산소 원자의 비는 각각 2.4와 2.7이었다. 흡착산소의 일부는 Al^{3+} 위에 분자상(O^{2-})으로 가역흡착한다[1]는 점과 실험오차를 고려하면, 레늄이온의 산화기는 산소처리에 의하여 5가($\text{O}_{\text{ads}}/\text{Re} = \text{ca. } 2.5$)만큼 증가한 것으로 생각할 수 있다. 그래서 Re/DA상의 레늄이온은 TPDE 및 GEA실험결과에서도 서술한 바와 같이 $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ 와 같은 Re^{2+} 로 존재함을 알 수 있다. 또한, Fig. 3의 결과와 비교하면, 873 K에서 분해한 Re/DA촉매의 레늄산화기는 산소처리에 의하여 4가($\text{O}_{\text{ads}}/\text{Re} = 2$)만큼 증가하고 그 때의 활성은 매우 높았다. 그래서 메타세시스에 효과적인 레늄의 산화기는 6가인 것으로 추정할 수 있다. 레늄이온의 높은 산화가(6가)는 낮은 산화가의 레늄이온을 저온에서 산소처리하면 얻을 수 있고, 메타세시스에 활성을 나타내는 카르벤착체는 6가의 레늄이온에 의한 프로펜의 산화를 통하여 생성되며 그 착체상에서 메타세시스가 진행되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

저담지율에서도 메타세시스에 높은 활성을 나타내는 고분산 담지 레늄촉매를 제조하는 데 있어서, 레늄카보닐의 고정화 및 열분해에 따른 레늄의 담지상태와 메타세시스의 활성점에 관하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 를 PDA에 담지하여 분해한 경우의 레늄은 상당히 높은 산화가를 가지나, DA를 사용한 경우는 아주 낮은 산화가의 레늄으로 담지될 수 있었다.

2) 산소처리한 Re/DA촉매의 프로펜 메타세시스활성은 반응시간에 따라 감소하였고 산소로 재처리하면 그 활성을 회복하였다. Re/DA촉매의 활성은 Re/PDA활성의 3배이고, 극히 낮은 담지율(0.2 wt% Re)에서도 통상의 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비해 높은 활성을 보여, 레늄의 출발물질로 레늄 카보닐을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

3) 열분해한 Re/DA촉매상의 레늄이온은 알루미나의 산소원자 2개와 결합하여 2가를 가지고, 산소처리에 의하여 4가만큼 증가한 6가의 레늄이온이 되며, 메타세시스는 그 6가이온에 의한 프로펜의 산화를 통하여 생성된 카르벤착체상에서 진행되는 것으로 생각되었다.

감 사

이 논문은 1996년도 순천대학교 공과대학 학술재단 공모과제 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, London, 1987.
2. Y. Imamoglu, Z.-K. Birgul, and A. J. Amass, "Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
3. R. H. Grubbs, "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", Elsevier, Amsterdam, 1976.
4. R. Streck, *J. Mol. Catal.*, **46**, 305(1988).
5. R. S. Rogan and R. L. Banks, *The Oil and Gas Journal*, **20**, 131(1968).
6. E. R. Freitas and C. R. Gum, *CEP*, **75**, 73(1979).
7. R. A. Innes and H. E. Swift, *Chemtech*, **11**, 244(1981).
8. 조현남, 고분자과학과 기술, **5**, 227(1994).
9. R. L. Banks and G. C. Bailey, *I & EC Prod. Res. Dev.*, **3**, 170(1964).
10. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, and L. Turner, *J. Mol. Catal.*, **7**, 269(1976).
11. J. L. Herrison and Y. Chauvin, *Die Makro. Chem.*, **141**, 161(1970).
12. R. M. Edreva-Kardjjeva and A. A. Andreev, *J. Mol. Catal.*, **46**, 201(1988).
13. R. Nakamura, F. Abe, and E. Echigoya, *Chem. Lett.*, **51**, 1981.
14. R. Spronk, A. Andreini, and J. C. Mol., *J. Mol. Catal.*, **65**, 219(1991).
15. J. C. Mol., *J. Mol. Catal.*, **15**, 35(1982).
16. J. R. Anderson, P. S. Elmes, R. F. Howe, and D. E. Mainwaring, *J. Catal.*, **50**, 508(1977).
17. A. Brenner and R.L. Burwell, Jr., *J. Catal.*, **52**, 353(1978).
18. 안호근, 순천대 공업기술연구소 논문집, **7**, 89(1993).
19. X. Xiading, C. Boelhouwer, D. Vonk, J. I. Benecke, and J. C. Mol., *J. Mol. Catal.*, **36**, 47(1986).
20. H. G. Ahn, K. Yamamoto, R. Nakamura, and H. Niijyama, *Chem. Lett.*, 503(1992).