

고체초강산 촉매와 그 응용

손 종 락

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 2월 25일 접수)

Solid Superacid Catalyst and Its Application

Jong-Rack Sohn

Department of Industrial Chemistry, Engineering College,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received February 25, 1992)

요 약 : 100% H_2SO_4 ($H_0 = -11.93$)보다 더 강한 산을 초강산이라고 한다. 그러나 고체초강산 촉매는 액체초강산촉매에 비하여 촉매와 반응생성물의 분리의 용이성, 촉매의 반복사용가능, 촉매의 재생가능 등과 같은 많은 이점을 가지고 있다. 이 총설에서는 고체초강산 촉매의 종류, 제법, 그리고 화학반응에서의 응용에 대하여 소개한다.

Abstract: The acid stronger than $H_0 = -11.93$, which corresponds to the acid strength of 100% H_2SO_4 , is known as superacid. However, solid superacid catalysts have many advantages such as an easy separation of products from catalyst, the repeated uses and regeneration of catalysts, as compared with liquid superacids. In this paper, the kinds of solid superacids, the preparation methods, and their applications for chemical reactions are introduced.

1. 서 론

초강산(superacid)은 100% 황산보다 강한 산 강도를 가지는 산으로 정의된다[1,2]. Hammett의 산도함수 H_0 는 100% 황산의 경우 $H_0 = -11.93$ 이므로 $H_0 < -11.93$ 의 산강도를 가지는 것이 초강산이다. 초강산이라는 명칭은 Hull 및 Conant에 의하여 처음 사용되었다[3]. 액체초강산에 관한 연구는 미국 Southern California대학의 G. A. Olah교수의 연구실을 중심으로 많이 연구되었다[4,5]. Table 1에 액체초강산의 종류와 산 강도를 나타내었다. SbF_5-HSO_3F (1:0.2)의 산 강도는 $H_0 < -20$ 이므로 100% 황산의 10⁸배, 즉

1억배이다. 일반적으로 포화탄화수소는 반응성이 약하여 산촉매상에는 carbocation을 형성하지 않는다. 그러나 SbF_5-HSO_3F 과 같은 액체초강산에 고체 포화탄화수소로 된 양초를 넣으면 실온에서도 반응이 일어나 녹아버리는 경이적인 현상이 일어난다. 그래서 Olah교수는 “초강산(super acid)”이라는 이름 대신 “magic acid”라는 용어를 사용하였다[6].

초강산을 촉매로 사용하여 n-butane을 반응시키면 다음식과 같이 초강산중의 H^+ 가 C-H결합에 부가되면 carbocation의 중간체를 거쳐 $C_4H_9^+$ 와 H_2 가 생성하고 C-C 결합에 부가되면 $C_3H_7^+$ 와 CH_4 가 생성한다.

Table 1. Liquid Superacid and Acid Strength

Superacid	Acid strength, H_0
HF	-10.2
BF ₃ -H ₂ O(1:1)	-11.4
H ₂ SO ₄	-11.93
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (1:0.2)	-13.41
HF-NbF ₅ (1:0.008)	-13.5
ClSO ₃ H	-13.80
HF-SbF ₅ (1:0.06)	-14.3
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (1:1)	-14.44
FSO ₃ H	-15.07
HF-SbF ₅ (1:0.14)	-15.3
FSO ₃ H-SO ₃ (1:0.1)	-15.52
FSO ₃ H-AsF ₅ (1:0.05)	-16.61
FSO ₃ H-TaF ₅ (1:0.2)	-16.7
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.05)	-18.24
HF-TaF ₅	-18.85
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.1)	-18.94
FSO ₃ H-SbF ₅ -3SO ₃ (1:0.07)	-19.35
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.2)	-20
HF-SbF ₅ (1:0.03)	-20.3
HF-SbF ₅	-24.33

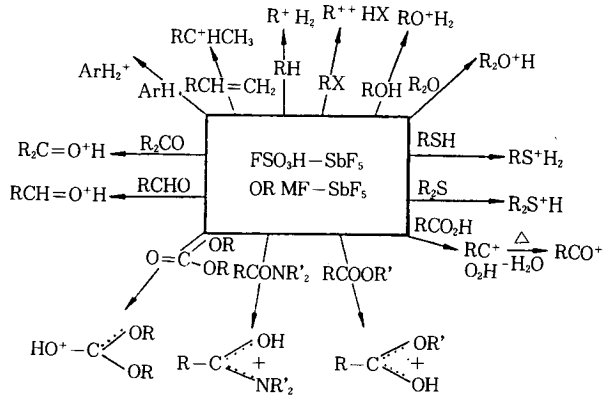


Fig. 1. Some carbocations generated in superacids.

체초강산의 제조와 촉매작용에 대하여 많은 관심을 가지고 연구하여 왔다. 본 총설에서는 지금까지 연구되어온 고체초강산의 종류, 제조방법 및 응용에 대하여 소개한다.

2. 산강도의 측정

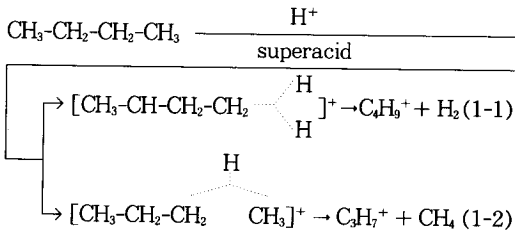
용액의 산성의 측정은 이온강도가 약 0.1M이하의 경우에는 pH로 가능하나 이보다 농도가 진하게 되면 다른 정량적 척도가 필요하다. 이 척도로서 Hammett의 산도함수, H_0 가 있다[7]. 어떤 물질의 산강도는 중성염기(B:)를 그 짝산(BH⁺)으로 변화시키는 능력을 말하며 그 물질에서 H⁺가 중성염기로 이동하면 그 물질의 산강도는 H_0 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+] \quad (2-1)$$

여기서 [B] 및 [BH⁺]는 각각 중성염기 및 그 짝산의 농도이며, pK_a는 BH⁺의 해리정수 (K_{BH⁺})의 부의 대수값 즉 $-\log K_{BH^+} = pK_a$ 이다. 만약 중성염기의 전자쌍이 산성물질 A에 이동하면 H_0 는 다음과 같이 표시된다.

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BA] \quad (2-2)$$

여기서 [BA]는 전자쌍수용체(Lewis산) A와 반응한 중성염기의 농도이다. (2-1) 및 (2-2)식에서 [B]=[BH⁺]=[BA]이면 즉 염기 B의 반이 그 짝산으로 변했을 경우에는 $H_0 =$



위의 중간체에서 C:H결합의 2개의 전자가 탄소와 2개의 수소에 공유되어 있는 결합을 3중심 2전자결합(three center two electron bond)이라고 부른다. Fig. 1에 초강산에 유기화합물을 반응시켰을 때 생성되는 carbocation을 나타내었다.

그러나 고체초강산을 촉매반응에 사용하면 액체초강산의 경우에 비하여 다음과 같은 이점이 있다. 1) 촉매와 반응생성물의 분리가 용이하다. 2) 촉매를 반복하여 사용할 수 있다. 3) 촉매가 반응용기를 부식시키지 않는다. 4) 촉매의 폐기에 따른 공해 문제가 적다. 5) 촉매반응에 대한 선택성이 좋은 경우가 많다. 따라서 많은 연구자들이 지금으로부터 약 15년전부터 고

pKa로 된다. Table 2에 Hammett지시약과 그 pKa값을 나타내었다.

Table 2. Hammett Indicator and its pKa Value

Indicator	pKa
p-nitrotoluene	-11.35
m-nitrotoluene	-11.99
nitrobenzene	-12.14
p-nitrofluorobenzene	-12.44
p-nitrochlorobenzene	-12.70
m-nitrochlorobenzene	-13.16
2, 4-dinitrotoluene	-13.75
2, 4-dinitrofluorobenzene	-14.52
2, 4, 6-trinitrotoluene	-15.60
1, 3, 5-trinitrobenzene	-16.04
2, 4, 6-trichlorobenzene	-16.12
(2, 4-dinitrofluorobenzene) H ⁺	-17.35
(2, 4, 6-trinitrotoluene) H ⁺	-18.36
(p-methoxybenzaldehyde) H ⁺	-19.5

3. 고체초강산의 종류와 제법

일반적으로 고체초강산으로 알려진 촉매를 Table 3에 나타내었다. 초기에는 액체 초강산을 SiO₂-Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ 및 graphite와 같은 담체에 흡착시켜 고체초강산을 제조하였다. SbF₅를 SiO₂-Al₂O₃표면에 흡착시켜 고체초강산

Table 3. Solid Superacids

Group	Acid	Support
1a	SbF ₅	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂
1b	SbF ₅	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -WO ₃ , HF-Al ₂ O ₃
2	SbF ₅ , TaF ₅	Al ₂ O ₃ , MoO ₃ , ThO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -WB
3	SbF ₅ , BF ₃	graphite, Pt-graphite
4	BF ₃ , AlCl ₃ , AlBr ₃	ion exchange resin, sulfate, chloride
5	SbF ₅ -HF, SbF ₅ -FSO ₃ F	metal(Pt, Al), alloy(Pt-Au, Ni-Mo, Al-Mg), polyethylene, SbF ₃ , AlF ₃ , porous substance(SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , kaolin, active carbon, graphite)
6	SbF ₅ -CF ₃ SO ₃ H	F-Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ , charcoal
7	Nafion(polymeric perfluoro resin sulfonic acid)	
8	TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ , Fe ₂ O ₃ -SO ₄ ²⁻	
9	H-ZSM-5 zeolite	

을 제조하는 그림을 Fig. 2에 나타내었다. SiO₂-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂ 등의 복합산화물을 pyrex유리로 만든 반응관에 넣은 후 실온에서 SbF₅증기를 5-10분 접촉시킨 후 50℃에서 10분 배기시킨다. 이와같은 과정을 여러 번 반복하여 SiO₂-Al₂O₃표면에 SbF₅를 흡착시킨 SbF₅-SiO₂-Al₂O₃ 초강산 촉매를 만든다[8, 9]. Tanabe등은 이와같이 제조된 촉매의 초강산 성질을 나타내는 model을 Fig. 3에서와 같이 제시하였다[8]. SbF₅-SiO₂-Al₂O₃표면의 Al이온은 Lewis산점이나 Al이온의 옆에 있는 산소이온에 SbF₅가 배위하여 산소의 전자쌍이 SbF₅쪽으로 이끌리어 Al이온의 Lewis산성이 세어지게 된다. 그리고 SbF₅는 표면 OH기의 산소 원자에도 배위하여

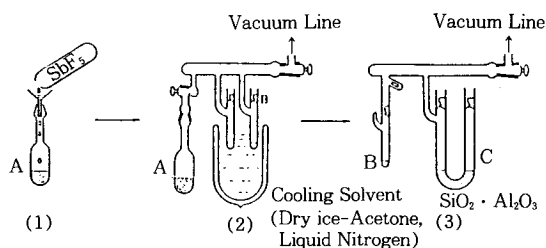


Fig. 2. Preparation of solid superacid.

- 1 : Pour SbF₅ into container, A.
- 2 : Remove SbF₅ to container B by distillation.
- 3 : Adsorb SbF₅ onto solid SiO₂-Al₂O₃ contained in C.

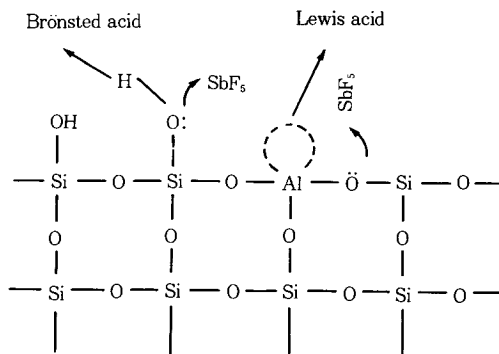


Fig. 3. Model structure of acid sites of solid superacid.

Bronsted산성을 나타내게 할 뿐만 아니라 유도 효과에 의하여 Al이온의 Lewis산성을 세게 하는 역할도 하고 있다. 또한 Lewis산점에 미량의 물이 흡착하면 이것이 Brønsted산점으로 변화할 가능성도 있다.

많은 특허에서 무기 산화물에 AlCl₃를 처리함으로써 산촉매를 제조하는 방법을 발표하였다 [10-13]. 최근 Drago등은 CCl₄용액에서 무기 산화물과 Al₂Cl₆와 반응으로 새로운 초강산 촉매를 제조하는 방법을 발표하였다 [14-16]. 250 ml의 3구 플라스크에 150ml의 CCl₄와 10.2g의 silica gel을 넣은 후 N₂분위기하에서 무수 Al₂Cl₆ 5.10g을 넣은 후 5일동안 빛이 없는 가운데 환류시켜 제조한다. 최종 생성된 촉매의 색깔은 밝은 황색 혹은 어두운 자주색을 띠게 된다. 이 촉매는 수분에서 민감하여 수분에 노출되면 흰색으로 변하게 된다. 제조하는 과정을 Fig. 4에 나타내었다. 특이한 것은 CCl₄용액에서 제조한 촉매는 다른 용매 즉 chloroform, methylene chloride, ethylene dichloride 및 포화탄화수소 등과 같은 용액에서 제조한 촉매에 비하여 Table 4에 보는 바와 같이 활성이 큼을 알 수 있다. 그리고 이렇게 제조된 촉매에 흡착된 pyridine의 IR을 조사한 결과 Lewis산과 Brønsted산이 존재하였으며, Table 5에서 보는 것처럼 Lewis band의 shift가 CCl₄에서 제조된 촉매에 크게 나타났으며 이 shift가 촉매활성과 관계 있음을 보고하였다. 그러나 SbF₅나 AlCl₃와 같이 halogen원소를 포함하는 초강산 촉매는 습기에 약하고 고온에서 사용할 수 없는 단점이 있다.

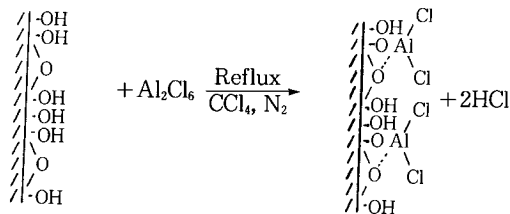


Fig. 4. Preparation of solid superacid by reacting an inorganic oxide with aluminum chloride.

Table 4. Activities for AlCl₃-SiO₂ Catalysts Prepared in Different Solvents

Solvent ^a	Propane ^b	Isobutane ^b	<i>n</i> -Butane ^b
CCl ₄	4.2×10 ⁻³	7.1×10 ⁻²	5.4×10 ⁻⁶
CHCl ₃	6.0×10 ⁻⁹	4.1×10 ⁻⁵	4.1×10 ⁻⁵
CH ₂ Cl ₂	1.8×10 ⁻⁸	7.1×10 ⁻⁷	3.3×10 ⁻⁷
ClCH ₂ CH ₂ Cl	2.4×10 ⁻⁸	none	none
C ₆ H ₆	1.0×10 ⁻⁸	none	none

^aAll reactions run in 50 mL of 1.195 M *n*-hexadecane in CCl₄ at 100°C and 25 psig H₂. ^bUnits moles of product/(moles of Al/18h).

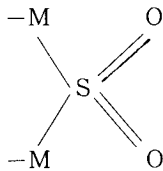
Table 5. Infrared Shift Data for Pyridine Adsorbed onto AlCl₃-X Catalysts

X	Solvent ^a	Shift of Lewis band ^b
SiO ₂	CCl ₄	18.0
Al ₂ O ₃	CCl ₄	15.2
silicalite ^c	CCl ₄	18.1
B ₂ O ₃	CCl ₄	18.1
TiO ₂	CCl ₄	14.1
MgO	CCl ₄	7.8
SiO ₂	CHCl ₃	9.3
SiO ₂	CH ₂ Cl ₂	8.6
SiO ₂	C ₆ H ₁₄	8.9
SiO ₂	C ₆ H ₆	8.3

^aThis solvent was used to prepare the catalyst. ^bThis shift is measured after pumping at 150°C on the sample exposed to pyridine. The free pyridine band occurs at 1438.5cm⁻¹. ^cA high silica zeolite.

1979년부터 Arata교수를 중심한 연구진이 Fe₂O₃, ZrO₂, TiO₂에 황산이온을 결합시켜 새로운 고체초강산을 제조하는 방법을 보고하였다 [17-21]. 제조방법은 Fe(NO₃)₃, ZrOCl₂[혹은 ZrO(NO₃)₂] 및 TiCl₄수용액에 암모니아수를 가하여 가수분해시켜 Fe(OH)₃, Zr(OH)₄, 및 Ti(OH)₄의 침전물을 얻은 후 수세하여 건조한다. 건조된 분말을 0.5-1 N의 H₂SO₄ 혹은 (NH₄)₂SO₄용액으로 처리하여 공기중 400~650°C에서 소성하여 고체 초강산을 제조한다. 최적의 SO₄²⁻의 함량은 반응의 종류에 따라 다르나 보통 1-8wt%이다. 순수한 황산은 300°C이하에서 분해하나 산화물이 담지된 촉매에서 500°C 이상의 소성온도에서도 황산기가 남아 있는 것

은 황산기가 담체표면과 강한 결합을 형성하기 때문이다. Halogen화합물에 의한 초강산은 물과 접촉하면 분해로 말미암아 촉매활성을 잃어버리나 황산기가 포함된 초강산은 물에 대하여 안정하며 제조 후 취급하기도 매우 편리하다. 공기중에 장시간 방치하여도 사용전에 350~400°C에서 1시간정도 가열하여 표면에 흡착된 물을 제거하면 촉매활성은 재현한다. 그리고 표면에 결합된 황산이온은 물로 처리하여도 제거되지 않으며 수세후 재소성한 후 반응에 사용하여도 촉매활성의 저하는 거의 없다. Fig. 5에 ZrO_2/SO_4^{2-} 의 IR spectra를 나타내었다 [22]. 1400, 1210, 1134, 1060, 990 cm^{-1} 에 황산기에 의한 IR흡수 band를 볼 수 있다. 이는 황산기가 산화물표면에 다음과 같이 두 자리 배위로 결합되어 있음을 말한다[23, 24]. 또한 이들 시료의 XPS연구에서 S^{+6} 에 의한 S_{2p} peak가 결합에너지 168.5eV에서 나타났다 [25]. 따라서 이들 촉매의 초강산 성질은 산화물 표면에 있는 $S^{+6}(SO_4^{2-})$ 종과 관계 있음을 알 수 있다.



이와같이 만들어진 초강산의 산강도를 Hammett지시약을 사용하여 지시약의 색깔의 변화를 관찰할 수 있다[7]. Table 6에 황산으로 처리된 몇 가지 촉매의 여러 소성온도에서의 산강도의 결과를 나타내었다. 여기서 +는 지시약이 그 짙은 색깔로 완전히 변색되었음을 의미하고 -는 변색되지 않았음을 의미하여 ±는 변색되었으나 그 정도가 약함을 나타낸다. 대부분의 촉매의 산강도는 $H_0 = -14.5 \sim -16.04$ 로 초강산성질을 나타냄을 알 수 있다.

이상 기술한 촉매의 표면적을 같은 온도에서 소성한 순수한 산화물의 표면적과 비교하기 위하여 Table 7에 나타내었다[26, 27]. 황산처리한 촉매의 표면적은 미리 처리한 산화물에 비하여 현저하게 크다. 이는 황산기가 산화물 표면에 결합함으로써 높은 온도에서 소결현상이 감

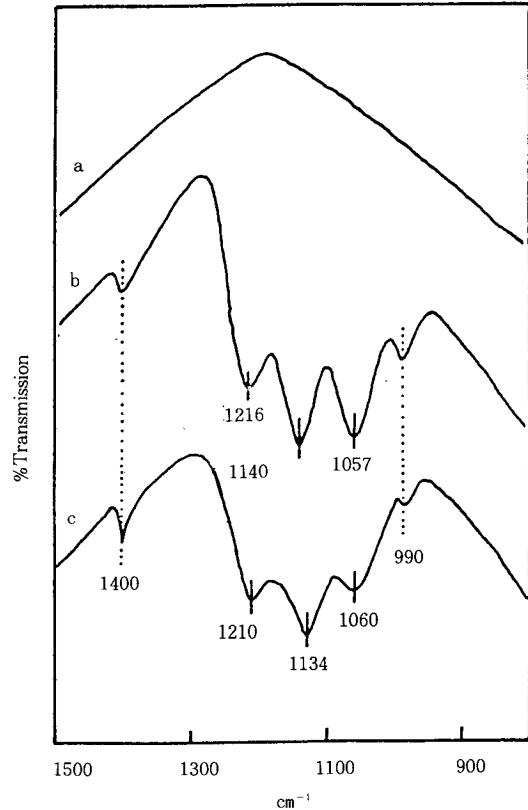


Fig. 5. IR spectra of ZrO_2/SO_4^{2-} : (a) background of $Zr(OH)_4$, evacuated at 350°C for 1.5hr, (b) $Zr(OH)_4$, modified with 1N H_2SO_4 , (c) $Zr(OH)_4$, modified with 1N H_2SO_4 followed by evacuation at 400°C for 1.5 hr.

Table 6. Acid Strength of Some Superacids Modified with H_2SO_4

Catalyst	pKa value of Hammett indicators				
		-13.16	-13.75	-14.52	-16.04
ZrO_2	(500°C)	+	+	±	-
	(650°C)	+	+	+	+
	(800°C)	+	±	-	-
TiO_2	(500°C)	+	+	±	-
	(525°C)	+	+	+	-
	(600°C)	+	-	-	-
SnO_2	(550°C)			+	+
Al_2O_3	(650°C)	+	+	+	-

Solvent : sulfuryl chloride

소피기 때문으로 설명된다. 또한 결정화도도 황산 처리의 영향을 받아 많이 억제됨이 관찰되었다. 즉 무정형에서 tetragonal phase로 되는 전이온도는 순수한 ZrO_2 경우에는 450°C 이나 ZrO_2/SO_4^{2-} 경우에는 200°C 정도 높은 650°C이다[28, 29].

Table 7. Specific Surface Area of Some Superacids(m^2/g)

Catalyst	Calcination temperature(°C)	Modified with H_2SO_4	Pure oxide
ZrO_2	500	187	100
	650	124	50
	800	41	28
TiO_2	525	144	63
	600	100	55
SnO_2	550	166	250

지금까지 기술한 황산 담지 초강산은 600°C 정도의 반응온도까지 충분히 사용할 수 있는 열적으로 충분히 안정된 촉매이다. 그러나 600°C 이상의 아주 높은 온도에서는 황산기의 분해로 말미암아 촉매활성을 잃는다. 그리고 액체-고체 반응계에 사용될 경우 표면황산기의 용출로 촉매활성이 저하되는 수도 있다. 최근 황산을 사용하지 않고 금속산화물만으로 된 초강산에 관한 연구가 발표되었다[30-32]. $Zr(OH)_4$ 분말을 ammonium metatungstate, $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$ 수용액에 함침시켜 건조시킨 후 공기중 800-850°C에서 소성하면 WO_3/ZrO_2 초강산 촉매가 만들어진다. 이 촉매는 50°C에서 butane 그리고 30°C에서 pentane의 골격 이성화가 일어나며 산의 강도는 $H_0 \leq -14.52$ 이다[30, 31]. $Zr(OH)_4$ 분말을 암모니아수에 용해한 몰리브덴산 H_2MoO_4 용액으로 함침시킨 후 건조하여 공기중 750-850°C에서 소성하면 MoO_3/ZrO_2 초강산 촉매가 만들어진다[32].

$NiCl_2$ 와 $TiCl_4$ 혹은 $NiCl_2$ 와 $ZrOCl_2$ 혼합용액에 암모니아수를 가하여 $Ni(OH)_2 \cdot Ti(OH)_4$ 혹은 $Ni(OH)_2 \cdot Zr(OH)_4$ 의 공침전물을 얻은 후 수세하여 건조한 분말을 황산으로 처리하여 공기중 400°C에서 소성하면 $NiO \cdot TiO_2/SO_4^{2-}$ 혹은 $NiO \cdot ZrO_2/SO_4^{2-}$ 의 고체 초강산이 얻어진다. 이

들 촉매는 ethylene의 dimerization 반응과 butene의 이중결합이동의 isomerization 반응에 유효한 촉매이다[23,28,33-35].

$AlCl_3$ 혹은 $AlBr_3$ 와 $CuSO_4$, $CuCl_2$, $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$ 와의 혼합물을 질소분위기하에서 porcelain mortar에서 혼합 후 분쇄하면 고체 초강산이 얻어진다[36-39].

4. 유기합성의 응용

고체 초강산의 일반적인 산촉매반응에의 응용으로는 butene의 isomerization, 2-butanol의 탈수반응, cyclopropane의 개환 isomerization 반응을 우선 들 수 있는 데 순수한 Fe_2O_3 혹은 TiO_2 에 비하여 2wt% 정도의 SO_4^{2-} 를 첨가하면 촉매활성은 수백배 내지 수천배에 이른다[40,41]. Butane과 pentane의 골격 이성화반응은 실온에서 100% 황산에서는 일어나지 않으나 ZrO_2/SO_4^{2-} 촉매상에서는 isobutane 및 isopentane을 각각 생성한다[19,20,24]. ZrO_2/SO_4^{2-} 에 Pt를 첨가하면 naphtha로부터 고옥탄가의 gasoline을 생성한다[42]. 이상과 같이 초강산을 촉매로 사용하면 여러가지 재미있는 촉매반응이 일어난다.

4. 1. 에스테르화반응

아세트산의 methanol, ethanol, propanol, butanol에 의한 에스테르화반응은 ZrO_2/SO_4^{2-} 촉매를 사용하면 반응온도는 30-60°C에서 일어난다[43]. 반응온도 60°C에서 수율은 반응시간 3시간에 45%, 8시간에 72%, 24시간에 93%이다. Nafion-H와 비교하면 촉매활성은 거의 같으나 활성저하는 거의 일어나지 않고 반복 사용할 수 있고 또한 촉매의 재생도 570°C에서 소성하면 가능하다. terephthalic acid의 ethylene glycol에 의한 에스테르화반응에서 TiO_2/SO_4^{2-} 촉매의 활성을 Fig. 6에 나타내었다. 복합산화물촉매인 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, $TiO_2 \cdot ZrO_2$, $TiO_2 \cdot SiO_2$, $TiO_2 \cdot Al_2O_3$ 보다 우수함을 알 수 있다. 그리고 다른 유기산의 에스테르화반응에도 ZrO_2/SO_4^{2-} 및 TiO_2/SO_4^{2-} 가 우수한 촉매임이 보고되어 있다[44].

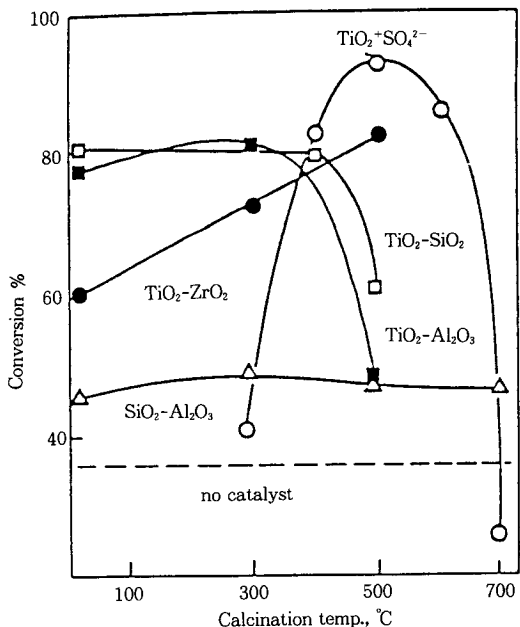


Fig. 6. Esterification of terephthalic acid with ethylene glycol over solid acid catalyst, where reaction temperature was 200°C and reaction time was 1.5hr.

4. 2. Ethylene의 이량화 및 butene의 이성화 반응

복합산화물인 NiO-ZrO₂와 NiO-TiO₂상에서는 ethylene의 이량화반응과 1-butene의 이성화반응이 실온에서 거의 일어나지 않는다. 그러나 황산으로 처리한 NiO-ZrO₂/SO₄²⁻ 및 NiO-TiO₂/SO₄²⁻ 촉매는 실온에서도 ethylene을 이량화하여 n-butene을 생성한다. 그리고 1-butene의 이중결합이 이동하는 이성화 활성이 우수하다 [23,28,33-35]. Fig. 7에 NiO-TiO₂/SO₄²⁻ 촉매 상에서 NiO의 mole%에 따른 ethylene의 이량화 활성을 나타내었다. NiO의 함량이 50mol%이고 400°C에서의 진공된 촉매가 가장 활성이 컸으며 ethylene의 이량화활성이 클수록 1-butene의 이성화활성도 비례하여 컸다. 즉 ethylene의 이량화활성은 1-butene의 이성화활성과 서로 연관성이 있었다.

4. 3. Acylation반응

일반적으로 acylation반응은 AlCl₃촉매상에 일어나나 보통의 고체산은 촉매작용을 나타내

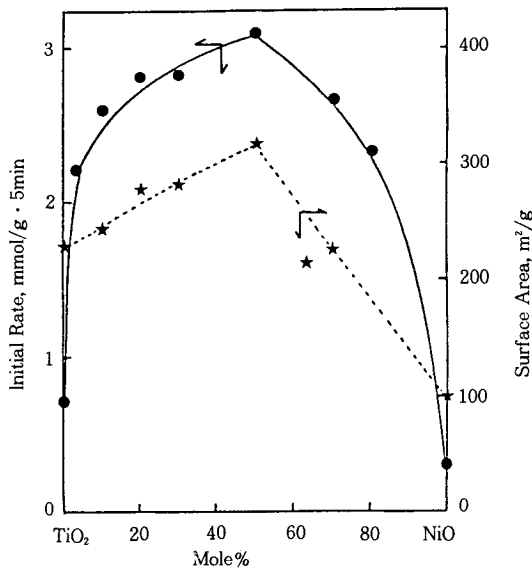


Fig. 7. Variations of catalytic activity for ethylene dimerization and specific surface area with the catalyst composition of NiO-TiO₂/SO₄²⁻ system.

지 아니한다. 그러나 chlorobenzene의 orthochlorobenzoylchloride에 의한 acylation반응에 ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매가 높은 활성이 있음이 보고되어 있다[45]. Table 8에서 반응온도 133°C, 반응시간 10시간에 100%의 수율을 나타낸다. Toluene의 acylation반응은 반응온도 110°C, 반응시간 1시간에 수율이 93%이며 이 반응조건하서는 ZSM-5 및 SiO₂-Al₂O₃는 전혀 활성을 나타내지 않는다.

4. 4. 탄화수소의 골격이성화반응

ZrO₂/SO₄²⁻ 및 TiO₂/SO₄²⁻ 촉매는 butene를 골격이성화시켜 isobutane를 생성한다[19-21]. ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매는 실온에서조차도 이 반응을 일으킨다. Fig. 8에 ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매의 여러 조성온도에 따른 butane의 이성화반응의 활성을 나타내었다. 높은 온도에서 γ-Al₂O₃를 염소로 처리하여 만든 촉매는 30°C에서 cyclohexane, pentane 및 butane을 methylcyclopentane, 2-methylbutane 및 2-methylpropane으로 만든다 [46]. Al₂O₃-Ti₂(SO₄)₃ 및 AlBr₃-Ti₂(SO₄)₃와 같이 혼합물을 조성하여 만든 촉매는 28°C에서

Table 8. Acylation Reaction of Chlorobenzene with Orthochlorobenzoylchloride over Superacid Catalysts

Catalyst	Amount of catalyst (g)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Yield %	Products		
					Composition, %		
					2,4'-	2,2'-	2,4'-
ZrO ₂	3	135	3	0			
ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	3	133	1	25.2	88.1	11.6	0.3
ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	6.1	133	10	100			
ZrO ₂ -NH ₄ F	3	133	3	0			
ZrO ₂ -SnO ₂ -SO ₄ ²⁻	3	133	3	0.6			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2.5	135	1	0.17	90.4	9.6	0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NH ₄ F	3	133	3	0			
TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	3	133	1	6.3	87.6	12.4	0
ZSM-5	3	135	3	0			
Mg-Y	3	135	3	0			
H ₂ SO ₄	0.2ml	135	3	0.17	91.0	6.6	2.4

pentane을 isopentane으로 만든다 [36-39]. ZrO₂/SO₄²⁻에 SbF₅를 담지시킨 SbF₅-ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매는 실온에서 n-butane의 골격이성화반응에 SbF₅-ZrO₂보다 높은 촉매활성을 나타낸다[47].

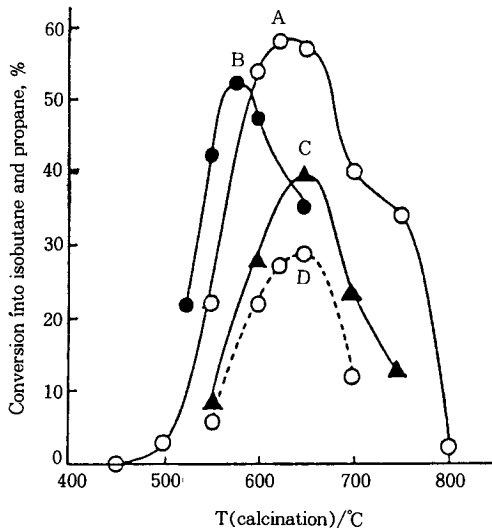


Fig. 8. Reaction of butane over ZrO₂-I (○), ZrO₂-II (●), and ZrO₂-III (▲): solid lines, at 180 °C; dashed line, at 130 °C. Propane yields A (17%), B(10%), C(4%), D(0%). ZrO₂-I, ZrO₂-II, and ZrO₂-III are prepared from ZrOCl₂ · 8H₂O, ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O, and the commercial Zr(OH)₄ · xH₂O, respectively.

4. 5. Alkylation반응

Benzene의 propylene에 의한 alkylation반응은 Fe₂O₃/SO₄²⁻, TiO₂/SO₄²⁻, TiO₂-ZrO₂/SO₄²⁻, ZrO₂/SO₄²⁻ 촉매가 높은 활성을 나타낸다[45]. Table 9에서 보는 바와 같이 순수한 TiO₂, ZrO₂

Table 9. Catalytic Activities of Superacids for the Alkylation of Benzene with Propylene

Catalyst	Content (wt%)	Conversion (%) (5min. after reaction)	Selectivity toward cumene (%)
TiO ₂ -ZrO ₂	0	0	0
TiO ₂ -ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	10	12.5	81
TiO ₂	0	0	0
TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	4.5	2.4	75
ZrO ₂	0	0	0
ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	9.3	7.0	68
Fe ₂ O ₃	0	0	0
Fe ₂ O ₃ -SO ₄ ²⁻	3.0	0.8	85
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	7.6	69
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SO ₄ ²⁻	5.4	6.3	70
ZSM-5	0	5.3	
AlPO ₄	0	0	
H ₄ [PMo ₁₂ O ₄₀]-nH ₂ O	0	0.02	

및 Fe₂O₃는 반응온도 170 °C에서 전혀 활성을 나타내지 않으나 SO₄²⁻를 첨가한 촉매는 반응 5분 후에 2.4, 7.0, 0.8의 cumene에의 전환율을 나타낸다. 특히 TiO₂-ZrO₂/SO₄²⁻는 12.5의 전환

Table 10. Polymerization of Ethyl and Methyl Vinyl Ether over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

Monomer	Amount of catalyst (g)	Amount of monomer (ml)	Toluene (ml)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)	Conversion or amount of product
ethyl	0.3	5	45	0	15	96%
	0.6	5	45	-20	10	97%
methyl	0.4	10	0	-10	30	4.5g
	0.6	10	60	-10	90	4.9g

율을 나타낸다. o-Xylene의 styrene에 의한 alkylation반응에도 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 및 Nafion-H 촉매가 높은 활성을 나타냄을 보고하였다 [48].

4. 6. 중 합

양이온중합의 하나인 alkyl vinyl ether의 중합에 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 가 아주 높은 촉매활성이 있음을 보고 하였다[17,49]. vinyl monomer중 비교적 반응성이 높은 isobutyl vinyl ether은 이 촉매에 의하여 0°C에서도 폭발적으로 중합한다. 반응성이 적은 methyl 혹은 ethyl vinyl ether의 중합결과를 Table 10에 나타내었다. 용매를 사용하지 않고 ethyl monomer를 접촉시키면 0°C에서도 폭발적으로 반응하기 때문에 toluene으로 희석하여 반응을 시킨다.

4. 7. 기타 반응

$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 등과 같은 촉매는 알콜의 탈수반응[28,40,50-52], 탄화수소의 크래킹[28,50-53], hexane의 dehydrocyclization반응[54], 석탄의 액화[45], methanol로부터 탄화수소의 생성[55], methane-ethylene coupling 반응[56]등에 유효하다. 최근 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 을 촉매로 사용하면 4-isopropenyl-1-methylcyclohex-1-ene이 선택적으로 이성화되어 제조체의 중간 물질로 사용되는 4-isopropylidene-1-methylcyclohex-1-ene이 됨을 발표하였다[57].

5. 맺는말

이상과 같이 고체초강산 촉매에 관하여 소개하였는데 이는 십여년전부터 국내외적으로 흥미를 가지고 연구되고 있는 분야중의 하나이며 energy문제의 관계에서 보면 더욱 중요성이 있

다. 그러나 아직도 아쉬운 것은 지금까지 연구된 고체초강산 촉매는 초강산이라고 하지만 액체초강산에 비하면 산강도가 약하다는 것이다. 지금까지 액체초강산의 최고산강도는 $H_0 = -24$ 로[58], 이는 지금까지 보고된 고체초강산의 산강도($H_0 = -16$)의 10⁸배이다. 따라서 앞으로 연구과제는 $H_0 = -16$ 보다 더 강한 고체산촉매를 제조하는 일일 것이다. 고체초강산은 비록 액체초강산보다 다소 약하다고 하더라도 온도를 높일 수 있는 이점이 있다. 끝으로 이 총설이 고체초강산의 이해에 조금이라도 도움이 되었으면 하고 바랄 뿐이다.

참 고 문 헌

1. R. J. Gillespie, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 202 (1968).
2. S. Kobayashi, H. Danda and T. Saegusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 3214(1973).
3. N. F. Hull and J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047(1927).
4. G. A. Olah, Y. Halprn, J. Shen and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960(1973).
5. A. Commeyras and G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2929(1969).
6. G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer, *Science*, **206**, 13(1979).
7. L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721(1932).
8. H. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi and K. Tanabe, *J. Catal.*, **68**, 132(1981).
9. K. Tanabe and H. Hattori *Chem. Lett.*, 625 (1976).
10. J. T. Kelly and C. N. Sechrist, U.S. Patent 3 248 343, April 26, 1966.

11. G. A. Olah and G. Messina, U. S. Patent 3 993 587, Nov. 23, 1976.
12. G. P. Hammer and W. J. Mattox, U.S. Patent 3 961 036, June 1, 1976.
13. S. Herbstman, A. N. Webb and J. H. Estes U. S. Patent 4 113 657, Sept 12, 1978.
14. R. S. Drago and E. E. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3311(1988).
15. E. E. Getty and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **29**, 1186(1990).
16. R. S. Drago and E. E. Getty U. S. Patent 4 719 190, Jan 12, 1988.
17. M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, 477 (1979).
18. M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, 1259 (1979).
19. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1148(1979).
20. M. Hino, S. Kobayashi and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439(1979).
21. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 851(1980).
22. J. R. Sohn and H. W. Kim, *J. Mol. Catal.*, **52**, 361(1989).
23. J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, **42**, 428 (1986).
24. K. Arata and M. Hino, *表面*, **19**, 75(1981).
25. T. Yamaguchi, T. Jin and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3148(1986).
26. H. Matsucashi, M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, 1027(1988).
27. K. Arata, *觸媒*, **31**, 512(1989).
28. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Mol. Catal*, **64**, 349(1991).
29. J. R. Sohn, H. W. Kim and J. T. Kim, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **24**, 521(1986).
30. K. Arata and M. Hino. Proceed. 9th Int. Cong. Catal. P, 1727, Calgary, Canada, 1988.
31. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1259(1988).
32. M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, 971 (1989).
33. J. R. Sohn, H. W. Kim and J. T. Kim, *J. Mol. Catal.*, **41**, 375(1987).
34. J. R. Sohn, H. J. Kim, *Bull., Korean, Chem. Soc.*, **6**, 248(1985).
35. J. R. Sohn, H. J. Jang and H. W. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 7(1990).
36. Y. Ono, K. Yamaguchi and N. Kitajima, *J. Catal.*, **64**, 13(1980).
37. Y. Ono, T. Tanabe and N. Kitajima, *J. Catal.*, **56**, 47(1979).
38. Y. Ono, T. Tanabe and N. Kitajima, *Chem. Lett.*, 625(1978).
39. Y. Ono, S. Sakuma, T. Tanabe and N. Kitajima, *Chem. Lett.*, 1061(1978).
40. K. Tanabe, A. Kayo, and T. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Commun.*, 602(1981).
41. Tanabe, M. Itoh, K. Morishige and H Hattori, "Preparation of Catalysts" ed. B Delmon, P. A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1976, P. 65.
42. 今井哲也, 野鳥繁, 清水俊夫, 馬場重夫, 第 62 回 觸媒討論會(A) 仙台, 子稿集 P. 122 (1988).
43. M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1148(1979).
44. K. Arata and M. Hino, *觸媒*, **25**, 125 (1983).
45. K. Tanabe, In *Heterogeneous Catalysis*; Shapiro, B. L. Ed., Texas A & M University Press; College Station, TX, 1984; Vol.2, pp.71-94.
46. A. Ayame and T. Izumizawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 645(1989).
47. M. Stöcker, *J. Mol. Catal.*, **29**, 371(1985).
48. R. A. Rajadhyaksha and D. D. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1743(1987).
49. M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, 963 (1980).
50. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Mol. Catal.*, submitted for publication.
51. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Catal.*, **132**, 563(1991).
52. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Catal.*, in

- press(1992).
53. Y. Nagase, T. Jin, H. Hattori, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 916(1985).
54. M. Hino and K. Arata, *Chem. Lett.*, **20**, 1483(1985).
55. M. Yamamoto, T. Yoshida and T. Kotanigawa, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **5**, 838 (1985).
56. M. S. Scurrrel, *Appl. Catal.*, **34**, 109(1987).
57. T. Tanaka, A. Itagaki, G. Zhang, H. Hattori and K. Tanabe, *J. Catal.*, **122**, 384 (1990).
58. 大西隆一郎, 觸媒., **20**, 392(1978).