

최근에 개발된 고체산 촉매

고태석 · 서 곤

전남대학교 공업화학과
(1992년 3월 2일 접수)

Recent Developed Solid Acid Catalysts

Tae-Seog Ko and Gon Seo

Department of Chemical Technology, Chonnam National University
(Received March 2, 1992)

요 약 : 최근에 개발된 세 종류의 고체산 촉매를 간단히 설명하였다. 클로버라이트는 매우 큰 세공이 있는 분자체이고, 티타늄실리케이트는 구조가 기존의 분자체와 다르며, Envirocat은 염화알루미늄 촉매를 대체하기 위해 개발된 촉매이다.

Abstract : Three solid acid catalysts developed recently are reviewed. Cloverite is a gallophosphate molecular sieve with very large pore, titanium silicate has a specific structure compared with conventional molecular sieves, and Envirocat is prepared for the replacement of aluminium chloride catalyst.

1. 개 요

산 촉매는 석유화학공업과 화학물질 제조공정에 널리 사용된다. 산 촉매로는 염산, 황산, 불화수소산, 염화알루미늄 등 액체 상태 산과 점토, 실리카-알루미나, 제올라이트, 이온교환수지, 초강산 등 고체 상태 산(고체산)이 있다. 또 액체와 고체 상태로 명확하게 분류하기 어려운 산으로는 헤테로폴리 산(화합물)이 있다. 원하는 반응과 목적에 활성과 선택성이 적합하고, 분리 등 조작이 편리한 산을 선택하여 촉매로 사용한다.

일반적으로 액체 산은 활성이 크고 혼합이나 조작이 편리하나, 반응 후 촉매를 생성물과 분리하여 폐기하기가 어렵다. 최근 환경 보존에 대한 관심이 높아져 폐기물에 의한 환경 오염을 엄격하게 규제함에 따라, 액체산 촉매를 분리하

용이하고 재사용 가능성이 높은 고체산 촉매로 대체하려는 연구가 활발하다. 이와 함께 점토가 아닌 산성 복합 산화물 촉매, 세공이 크거나 실리콘과 알루미늄 이외의 원소로 이루어진 분자체 촉매, 내열성을 향상시킨 이온교환수지 촉매 등이 개발되고 있다[1].

고체산은 점토 → 산처리한 점토 → 실리카-알루미나 → 제올라이트 순으로 발전되어 왔지만, 최근에는 점토와 관련이 없는 산화물을 혼합하여 소성하거나 지지체에 특정물질을 화학 증착시키는 방법으로 고체산 촉매를 제조하기도 한다. 이러한 제조 방법에는 활성과 선택성이 높은 촉매를 재현성이 우수하게 제조할 수 있다는 장점이 있으며, 동시에 지지체와 산점의 상호작용에 의해 촉매활성 증진과 기계적 성질 향상 등이 기대되기도 한다. 또 물이나 알코올에 의해 쉽게 활성저하되는 약점을 극복할 수

있어, TiO_2 -ZnO 촉매에서 에틸렌의 수화반응과 SiO_2 - TiO_2 촉매를 이용하는 벙크만 재배열반응에 의한 카프로락탐 제조 반응 등이 연구되고 있다.

제올라이트는 결정구조를 가진 알루미늄실리케이트로서, 산성이 강하고 이온교환 등으로 활성이 조절가능하며 규칙적인 세공구조에 기인한 형상선택성이 있어 석유화학공업에 널리 사용된다. 그러나 제올라이트의 세공크기는 4~8 Å으로 작아서, 가장 세공이 크다는 제올라이트 Y에도 치환기가 여러 개 달린 방향족화합물이 들어가기 어렵다. 이러한 제한을 극복하기 위하여 큰 분자의 반응에도 사용할 수 있도록 큰 세공을 가진 제올라이트를 합성하려는 시도가 여러 방법으로 진행되고 있다. 동시에 실리콘이나 알루미늄 이외의 원소로 골격을 이루어 다공성인 제올라이트 유사물질질을 합성하려는 연구도 많이 이루어졌다. 1988년 세공크기가 12~13 Å인 VPI-5 알루미늄포스페이트 분자체가 합성되어, 세공크기가 큰 분자체가 합성될 수 있음을 보였다[2~4]. 그후 1991년에는 세공크기가 29~30 Å에 이르는 갈륨포스페이트 분자체가 합성되어 큰 분자의 촉매반응에도 제올라이트나 분자체를 촉매로 이용할 수 있는 가능성이 높아졌다[5]. 이외에도 중간크기의 2차원 세공이 있으며, 실리카 함량이 많은 NU-87 분자체 등도 합성되어[6], 분자체의 구성원소나 구조가 다양해지고 있다.

염화알루미늄이나 불화붕소는 유기 합성반응에 균일계 산 촉매로 많이 사용되어 왔으나, 사용 후 촉매를 분리하여 폐기하기가 어려워 대체촉매 개발에 관심이 높다. 반응 종료 후 물로 씻어주게 되는데 염화알루미늄이 가수 분해되어 염화수소와 산성 폐수가 발생되기 때문이다. 이러한 문제점을 해소하기 위해 염화알루미늄 촉매를 대신할 수 있는 고체 상태의 촉매로 Envirocat 촉매가 개발되었다. 이 촉매의 활성과 선택성을 균일계 산 촉매와 비교한 자료는 없으나, 분리와 폐기가 용이하기 때문에 사용분야가 넓어지고 이러한 목적의 촉매 개발이 가속될 것으로 예상된다.

이온교환수지의 열적 안정성을 증진시켜 보다 높은 온도에도 사용할 수 있도록, 폴리설텔

렌 골격을 유기-폴리설텔산으로 바꾸어 내열성을 향상시킨 이온교환수지 산촉매의 개발도 시도되고 있다[1]. 구형 대신 표면적이 넓고, 취급이 용이하도록 섬유 형태로 제조한다. 수요가 증가되고 있는 MTBE 등의 합성규모가 커지면서 이온교환수지 촉매의 중요성이 증대되고 있다. 이외에도 열화학 방법에 의한 고체산 촉매의 산성도를 결정하는 방법에 대한 연구[8], 제올라이트 세공내에서 반응의 진행 단계에 대한 검토[9] 등 고체산 촉매에 대한 흥미있는 보고가 있다. 그러나 제올라이트나 분자체에 대해서는 잘 정리된 자료가 많고 지면과 자료의 제약을 고려하여, 이 총설에서는 최근 발표되어 관심을 끌고 있는 새로운 분자체의 합성과 액체산 촉매를 대체할 수 있다고 알려진 Envirocat만을 소개하고자 한다.

2. 세공이 큰 분자체 합성

제올라이트는 실리콘과 알루미늄으로 이루어진 결정성 물질이다. 분자체라고 하면 구성원소에 관계없이 규칙적인 세공구조가 있어 분자체 효과가 나타나는 물질을 말한다. 그러나 대부분의 분자체는 제올라이트처럼 산소가 정점에 있는 정사면체의 가운데에 골격원자가 들어있고 이들이 산소를 공유함으로써 결정을 이루기 때문에 제올라이트형(zeotype)물질로 불리워지기도 한다[10]. 이론적으로는 1000종의 알루미늄실리케이트 골격 구조가 가능하다고 하지만, 실제로는 150여종의 제올라이트만 알려져 있다. 초기에 새로운 구조의 제올라이트가 많이 합성되었으나, 최근에 이르러서는 새로운 제올라이트 합성 보고가 드물어졌다.

실리콘과 알루미늄 이외에 제올라이트형 분자체를 이루는 원소로는 Ga, Ge, P, B, Co, Fe, Mn, Mg, Zn, As, Ti 등이 있다. 그러나 실리콘이나 알루미늄보다 큰 원소는 사면체 배위 상태가 불안정하여 팔면체 배위를 가지려는 경향이 강하므로 쉽게 합성되지 않는다. 또한 큰 세공을 가지는 분자체를 합성하려면, 소성이나 배기 과정에서 제거될 수 있는 적절한 주형물질(template)이 있어야 한다. 동시에 격자 밀도가 가능한 한 낮아야 한다. VPI-5 분자체가 보고

되기까지는 세공크기가 가장 큰 분자체는 세공이 산소 14개 고리로 이루어진 ALPO-8 분자체였다. 그후 Davis 등이 산소 18개 고리로 세공이 이루어진 세공크기가 12~13Å 인 VPI-5 알루미늄포스페이트 분자체를 합성하여 세공이 큰 분자체도 합성될 수 있음을 보여주었다. 알루미늄포스페이트에서는 골격의 전하가 서로 중화된 상태여서 이온교환능이 없고 강한 산성도 나타나지 않는다. 따라서 산 촉매로 사용하려면 인의 일부를 실리콘으로 대체하여 Al-O-Si 결합에서 산점이 생성되어야 한다. VPI-5 분자체와 구조는 같으나 인의 일부가 실리콘으로 대체된 MCM-9 분자체가 합성되었으며, 이 분자체의 물성과 조성이 보고된 바 있다[11].

1991년에 세공크기가 29~30Å 이나 되는 갈로포스페이트 분자체의 합성이 보고되었다[5]. 이 분자체는 quinuclidinium fluoride를 주형물질로 하여 $1\text{Ga}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 6\text{quinuclidine} : 0.75\text{HF} : 64\text{H}_2\text{O}$ 반응물을 150°C에서 24시간 동안 테프론으로 안을 입힌 스테인레스강 고압솥에서 수열합성하여 얻은 것이다. 단결정 X-선 구조 결정방법으로 확인된 결정구조를 Fig. 1에 보였다. 결정 모양이 앞이 네 개인 클로버처럼 보여 Estermann 등 연구자는 클로버라이트(cloverite)로 부를 것을 제안하였다. 결정골격은 정육면체의 α -cage와 γ pa-cage로 이루어져 있으며, 이들은 접사각형고리(D4R)로 연결되어 있다. 20개의 정사면체 상태로 배워진 갈륨이나 인원자가 24개의 산소원자로 연결되어 세공입구를 만들기 때문에 세공크기가 매우 크다. 접사각형고리 중앙에는 불소이온이 들어있으며, 네 개의 갈륨원자에 배워되어 있다.

클로버라이트의 세공 용적은 매우 크다. 골격 밀도는 $1,000\text{\AA}^3$ 에 들어있는 정사면체 갯수가 11.1개로서 매우 낮다. 이 값은 골격밀도가 비교적 낮은 제올라이트 Y에서 $1,000\text{\AA}^3$ 당 정사면체가 12.7개인데 비해도 작은 값이다. 세공내 용적이 크고 골격 밀도가 낮으면, 열적 안정성이 약하다. 그러나 클로버라이트는 α -cage와 γ pa-cage의 꼭 짜인 구조와 불소이온이 들어있는 접사각형고리의 안정성때문에 700°C에서도 구조가 유지될 정도로 내열성이 높다.

클로버라이트는 세공크기가 커서 매우 큰 분

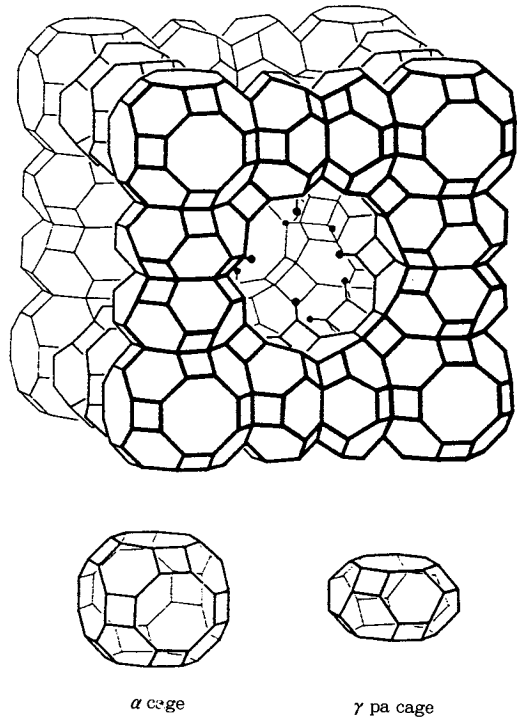


Fig. 1. The framework of cloverite molecular sieve showing the cubic arrangement of α - and γ pa-cages.

자의 흡착과 탈착이 가능하다. 중앙의 큰 세공은 iron-phthalocyanine 같이 아주 큰 분자도 자리잡을 수 있을 만큼 커서, 기존의 분자체 촉매가 갖는 반응물 크기의 제한을 극복할 수 있으리라 생각된다. 물론 분자체 촉매에서 나타나는 반응물 크기에 의한 형상선택성은 나타날 수 없겠지만, 클로버라이트를 큰 유기분자의 합성 촉매로 사용하면 중간체 생성과정에 세공의 공간적 제한에 따른 형상선택성이 나타날 수도 있다. 클로버라이트의 α -cage에는 8개의 산소로 이루어진 고리가 있어, 작은 분자는 이 세공으로 이동할 수 있고 큰 세공을 통해 이동할 수도 있다. 또 세공이 3차원적으로 이어져있기 때문에 탄소침적 등에 의한 활성저하도 크지 않을 것으로 생각된다.

클로버라이트의 합성방법은 알려져 있으나, 산성도 등 물리적 성질은 자세히 알려져 있지 않다. 따라서 클로버라이트의 촉매로서 활용 가

능성을 판단하기는 어렵다. 그러나 세공크기의 제한때문에 제올라이트를 석유화학공업의 기초 물질 제조공정에 주로 사용한다는 점을 감안하면, 클로버라이트의 세공은 매우 크기 때문에 다양한 산촉매반응에 이용될 수 있다. SAPO 분자체처럼 인의 일부를 실리콘 등 다른 원소로 대체하여 강한 산점을 생성시키고, 이온 교환으로 산성도 조절이 가능해진다면 사용 영역은 더욱 넓어질 수 있다. 또 세공 용적이 매우 크기 때문에 금속 담지용 지지체로서 이용 가능성이 높고, 효소반응의 비효율촉매로도 사용될 수 있을 것이다.

3. 티타늄실리케이트 분자체의 합성[12]

종래의 제올라이트나 분자체는 골격 원자가 산소원자를 정점으로 하는 정사면체 배위를 갖고 산소원자가 서로 공유되는 형태로 이루어져 있다. 구성원소를 다른 원소로 교체하려면, 보통 알칼리성 수용액에서 교환하려는 원소의 산화물과 분자체를 함께 넣어 가열해주므로 교환시키는 방법을 흔히 사용한다. 크기가 비슷한 원소간에는 쉽게 교환되어 구성원소를 바꾼 새로운 분자체를 합성할 수 있으나, 실리콘이나 알루미늄보다 큰 원소는 정사면체 배위보다 정팔면체 배위를 좋아하고 공간이 제한되어 있으므로 교체하기 어렵다. 이러한 경우에는 원하는 원소를 반응물에 넣어 직접 분자체를 합성하기도 한다. 이러한 방법으로 실리콘과 알루미늄 이외의 다른 원소로 이루어진 분자체가 많이 합성되어, 이들의 물리화학적 성질, 촉매성질, 구성원소의 특성비교 등 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 분자체들의 골격 원자는 모두 정사면체 배위 상태를 가지나, 최근 합성된 티타늄실리케이트에서 실리콘은 정사면체 배위를, 티타늄은 정팔면체 배위를 갖는다. 티타늄실리케이트인 ETS-4와 ETS-10 분자체 구조를 Fig. 2에 보였다.

ETS-4 분자체는 세공이 제올라이트 A 정도로 작아, 물은 바로 흡착되지만, 이산화황은 흡착되지 않는다. 그러나 칼슘으로 이온교환해주면 이산화황이 흡착되어 이온교환으로 세공크기가 조절될 수 있음을 보여준다. 이온교환 후

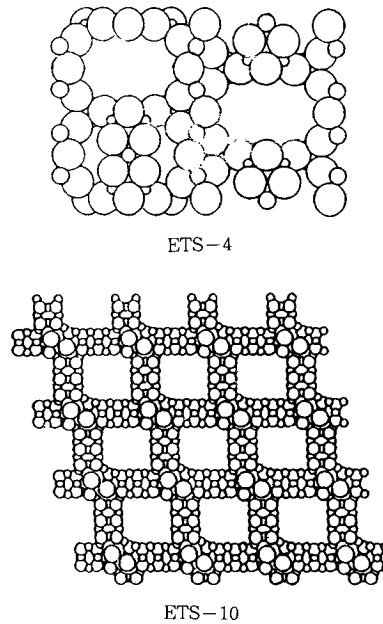


Fig. 2. Pore structures of titanium silicates.

에도 메탄은 흡착되지 않으므로, 합성된 그대로의 ETS-4 분자체는 최대 세공이 3.7Å이나 이온교환하면 4.0Å 까지 커진다.

EST-10 분자체는 제올라이트 X나 Y처럼 세공이 커서, n-헥산(4.3Å), 트리에틸아민(7.8Å), 1, 3, 5-트리메틸벤젠(8.1Å)이 흡착된다. 이들의 흡착과 탈착은 가역적이고 빠르게 진행되며, 세공크기는 양이온 교환으로 조절가능하다.

ETS 계열의 분자체에 3차원적으로 연결된 세공이 있으며 이온교환으로 세공크기를 조절할 수 있다는 점에서 기존의 제올라이트와 동일하지만, 구성방법이나 구성원소가 다르다. 정팔면체로 배워된 티타늄의 산화 상태에도 흥미가 있고, 금속이온을 교환시켜 환원시킨 후 나타날 수 있는 금속과 티타늄과 상호작용도 촉매 분야에서는 매우 관심있다. 대부분 제올라이트의 세공이 원이나 타원형인데 비해, ETS-10의 세공은 사각형 형태여서 세공 모양의 차이가 촉매작용에 나타날런지 여부도 흥미있다.

4. Envirocat

염화알루미늄 촉매는 석유화학공업이나 화학

물질 제조공정에서 널리 사용되는 Lewis 산이다. 특히 벤조페논류처럼 분자크기가 큰 분자를 합성하는 Friedel-Craft 반응에는 적절한 고체산 촉매가 없어서, 알킬화나 아실화 등 합성반응에 염화알루미늄을 촉매로 사용하고 있다. 염화알루미늄 촉매는 활성이나 선택성 면에서 매우 효율적이지만, 반응종료 후 제거하는 데는 어려움이 많다. 많은 양의 물로 씻어야 하는데, 이 과정에서 염화수소 기체와 산성 폐수가 발생된다. 공해와 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 이의 폐기 과정에 많은 비용이 소요되어 경제성이 낮아졌다. 이런 문제점을 해결하기 위하여 영국의 Contract Chemicals 사에서 염화알루미늄을 대체할 수 있고, 공해물질이나 폐수가 발생되지 않는 고체산 촉매를 개발하여 Envirocat이라는 이름으로 판매하고 있다.

Envirocat은 montmorillolite 점토를 가공하여 제조한 것으로 알려져 있을 뿐, 구체적인 제조공정이나 물리화학적 성질은 공개되지 않았다. Montmorillolite 점토는 양이온 교환능이 있는 판상형 알루미늄도실리케이트여서, 이를 화학처리하여 Lewis 산점을 발현시킨 것이 아닌가 추측되고 있다. 염화알루미늄 촉매를 대체할 수 있으려면 강한 산점이 있어야 할 것이고, Envirocat가 200℃ 이하의 저온에서 사용된다는 점에서, 점토를 처리하여 큰 세공을 만들고 이에 특정물질을 담지시켜 초강산 성격의 활성점을 생성시킨 것이 아닌가 생각된다.

Envirocat은 이름이 뜻하는 대로 염화알루미늄 촉매의 분리 및 폐기과정에서 발생하는 공해문제를 제거하여 환경보존에 기여할 수 있으며, 큰 유기분자의 합성공정이 필요한 의약품이나 농약의 원료 제조공정에 적용될 수 있다. Envirocat은 적용 반응에 따라 여러 종류가 있다. Benzoylation 반응을 촉진시키고 일부 acetylation과 Fries 반응에 촉매활성이 있는 Envirocat EPZG, 알킬할로젠, 올레핀, 포름알데히드로 알킬화시키는 반응에 사용되는 Envirocat EPZ10, benzenesulphonyl chloride 제조 등 sulphonylation 반응에 사용될 수 있는 Envirocat EPZE, 공기 산화에 의한 케톤 제조 반응에 사용되는 Envirocat EPAD가 있다. Fig. 3에 Envirocat EPZE를 사용하는 대표적인

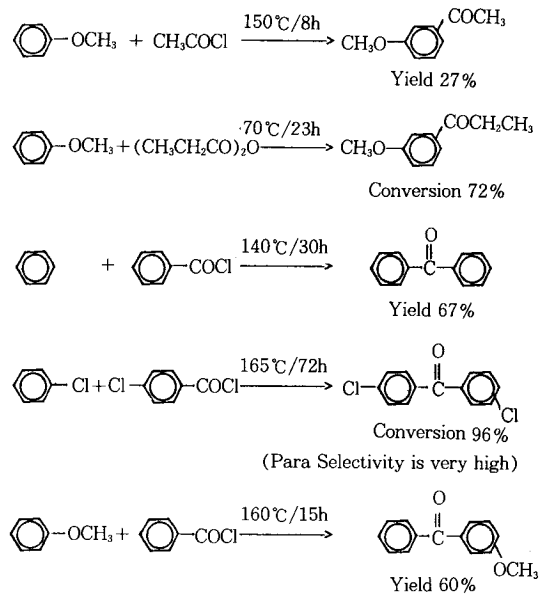


Fig. 3. Typical applications of Envirocat EPZG.

반응 예를 제시하였다.

Envirocat 제조회사에서 제시한 염화알루미늄 촉매와 비교한 Envirocat의 장점을 Table 1에 정리하였다. 염화알루미늄 촉매와 Envirocat의 촉매성능을 비교한 자료가 공개되어 있지 않아서 이러한 장점이 구체적으로 확인되지는 않았다. 그러나 염화알루미늄 촉매의 사용량을 줄일 수 있고 분리와 폐기가 용이한 고체산으로 이를 대체한다는 점에서 의의있다고 보여진다. 점토의 골격구조가 남아있으면, 알킬화 반응에서 치환 개수가 제한되거나 파라 선택성이 높다는 주장도 설득력이 있다.

5. 맺음말

산 촉매는 오래전부터 사용되어 왔으나, 시대에 따라 사용 목적에 따라 발전의 여지가 많다. 에너지 비용의 증가와 공해방지의 중요성이 증대되면서, 활성과 선택성을 향상시켜 원하는 생성물만을 제조하는 장점 외에도 공해를 발생시키지 않는 촉매에 대한 개발 요구는 더욱 커지고 있다. 이 총설에서 언급된 세공이 큰 분자체 촉매의 합성시도는 제올라이트 촉매의 강한 산

Table 1. Comparison of Envirocat EPZG and Aluminium Chloride

Envirocat EPZG	Aluminium chloride
Usually a 15 fold reduction on $AlCl_3$ on weight basis	Used in greater than stoichiometric quantities in acylation reactions
Can be filtered off after reaction	Must be washed out giving large temperature rise, large volumes of HCl gas and aqueous acidic effluent
Can often be re-used	One use only
Not a chemical irritant	Irritant and corrosive
Inert with water	Exothermic reaction and HCl emission with water
Selective, monosubstitution with no de-alkylation	Often unselective with multisubstitution or de-alkylation
No residues in final product	Aluminium residues often left in final product
Exhausted catalyst can be landfilled	Difficult to dispose of effluent

성과 높은 선택성을 큰 유기분자의 합성공정에도 적용하기 위한 것이다. 티타늄실리케이트 분자체는 보다 선택적인 촉매를 제조하기 위한 노력인 반면, Envirocat은 공해방지와 선택성 향상에 목표를 둔 개발로 이해할 수 있다. 당분간 이러한 방향으로 지속되리라 생각하면, 구조와 구성원소가 다양한 새로운 분자체의 개발은 지속적으로 시도될 것이며, 공해 발생을 감소시킬 수 있고 분리와 폐기에 용이한 형태의 고체산 촉매 개발도 계속되리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. ECN, Sep. 23, 1991.
2. C & EN, 22(March 21, 1988).
3. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*(London), **331**, 698(1988).
4. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Zeolites*, **8**, 362 (1988).
5. M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, *Nature*(London), **352**, 320(1991).
6. M. D. Shannon, J. L. Casci, P. A. Cox, and S. J. Andrews, *Nature*(London), **353**, 417 (1991).
7. ECN, 67(Nov. 19, 1990).
8. C & EN, 29(Sep. 9, 1991).
9. C & EN, 21(June 24, 1991).
10. Alan Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Wiley(1988).
11. E. G. Derouane, L. Maistriau, Z. Gableica, A. Tuel, J. B. Nagy, and R. von Ballmoos, *Appl. Catal.*, **51**, L13(1989).
12. C & EN, 31(Sep. 30, 1991).