

TiO<sub>2</sub>에 담지된 Titanium Sulfate의 특성과 산 촉매활성

이동진, 김유한, 조은숙, 손종락  
경북대학교 공과대학 공업화학과

Characterization of titanium sulfate supported on TiO<sub>2</sub>  
and Catalytic activity for Acid Catalysis

Dong Gun Lee, You Han Kim, Eun Suk Cho, Jong Rack Sohn  
Dept. of Industrial Chemistry, Engineering College, Kyungpook National University

### 서론

고체산 촉매는 화학과 석유 산업에서 Hydrocarbon conversion reaction에서 중요한 도구가 된다. 산화 촉매의 담체로 사용되는 물질로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등 여러 가지가 있다. 그 중에서도 TiO<sub>2</sub>는 백색 안료, 촉매 흡광제 등의 분야에서 사용될 뿐만 아니라 기능성 재료(oxygen sensor, varistor, photoconductor 등), 유전 재료와 같은 전자 세라믹, 무기막 등의 용도로 개발되고 있다. 특히 초미립 TiO<sub>2</sub>는 입자의 크기가 상온에서 약 30 nm 이하로 작아질 때 연성이 급격히 증가하며 이로부터 망상가공이 가능하게 되어 대량의 세라믹스를 다양한 형태로 성형하는 것이 가능하다. 이에 본 연구에서는 넓은 표면적의 TiO<sub>2</sub>에 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 담지시켜 공기 중 여러 온도에서 소성시켜 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였으며, 이들 촉매의 특성을 BET 장치, FT-IR, DSC-TGA 그리고 XRD 등으로 연구하였으며 산촉매로서의 test 반응으로 cumene의 dealkylation과 2-propanol의 dehydration을 선택하여 산촉매 활성을 측정하였다.

### 실험

담체인 TiO<sub>2</sub>는 TiCl<sub>4</sub>를 진한 HCl에 녹여 혼합 용액으로 만든 후 60~70 °C의 온도를 유지하면서 pH가 7~8이 될 때까지 저으면서 10 %의 NH<sub>4</sub>OH를 서서히 가하여 Ti(OH)<sub>4</sub> 침전물을 얻고 이 침전물을 Cl<sup>-</sup> 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 110 °C에서 12 시간 동안 건조시켜 제조하였다. 활성물질로는 KANTO CHEMICAL Co. (cat. No. 48070-32)의 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O를 사용하였다. 촉매의 제조는 충분한 양의 증류수에 wt % 별로 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O를 완전히 녹인 후에 TiO<sub>2</sub>를 넣어 함침시킨 후 110 °C에서 12 시간 건조시켜 건조된 침전물을 100 mesh 이하로 분쇄하여 여러 온도에서 2시간 동안 소성하여 제조하였다. 제조된 촉매의 표시는 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 wt %와 소성 온도로 표기하였다.

예를 들어 10-Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(500)는 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 함량이 10 wt % 이고 500 °C에서 2시간 동안 소성한 촉매를 의미한다.

제조한 고체 촉매의 특성을 IR, DSC-TGA, XRD, 표면적 측정 등으로 연구하였으며, G.C. 등을 이용하여 cumene dealkylation과 2-propanol의 dehydration을 측정하였다. 제조한 촉매의 표면적은 BET 방법으로 액체 질소 온도(-196 °C)하에서 질소 기체의 흡착량을 구하였다. 제조된 촉매의 특성을 알아보기 위해 Mattson Galaxy-6030 FT-IR spectrometer를 사용하여 촉매와 KBr을 섞어 tablet으로 만든 뒤 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. 제조된 촉매의 결정 구조 변화를 알기 위하여 X-선 회절 pattern을 Philips-X<sup>\*</sup> PERT XRD 장치로 30 kV/20mA에서 Cu target와 Ni filter를 사용하여 2θ 값이 10~70 °범위에서 얻었다. 산의 종류를 조사하기 위해 촉매를 self supported wafer로 제조한 후 석영관으로 만들어진 가스 반응셀을 이용하여 흡착된 암모니아 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다. 제조된 촉매의 열적 성질을 조사하기 위한

### DSC-TGA 분석은 PL-STA

model 1500H 열분석기기를 사용하여 시료의 양을 20 mg 내외로 하고 승온 속도는 10 °C/min로 조절하여 공기 분위기 하에서 수행하였다. 제조된 촉매의 산세기는 pKa 값이 서로 다른 일련의 Hammett 지시약을 촉매 표면에 흡착시켜 지시약의 색상 변화로 정성적으로 측정하였다. 제조된 촉매의 산의 양은 암모니아 화학 흡착법으로 폐쇄반응계 내에서 반응온도 20 °C에서 측정되었다. 촉매의 활성은 Shimadzu Model GC-14A Chromatography를 개조하여 펄스방법으로 측정하였으며, 개조한 G.C에 반응관을 연결시키고 전기로에 400 °C에서 1시간 소성한 후, 원하는 반응온도에서 반응물질 1  $\mu$ l를 microsyringe로 주입하였다. 촉매의 양은 5 mg을 충전하였고 운반기체는 질소를 사용하였으며 유속은 40 ml/min로 일정하게 조절하였다.

### 결론

그림 1은  $Ti(SO_4)_2$ 의 무게 함량에 따른  $Ti(SO_4)_2/TiO_2(300)$ 계 촉매의 표면적을 나타내었다. 촉매의 표면적은  $Ti(SO_4)_2$  함량이 10 wt%까지는 증가하다가 그 이상의 wt%에서는 조금씩 감소함을 보였다. 이것은 낮은 함량일 때는 담체인  $TiO_2$ 와  $Ti(SO_4)_2$ 와의 상호작용에 의해 새로운 산점을 생성하여 표면적을 증가시킨 결과이다. 그러나 함량이 높아짐에 따라 표면적이 적은  $Ti(SO_4)_2$ 가 표면에 흡착되어 담체의 표면을 덮기 때문에 나타나는 결과라 생각된다. 전체 표면적은 소성 온도가 증가할수록 감소하였는데 이는 표면의 황산기가 소성온도가 증가함에 따라 분해하여 탈착하기 때문이다.

그림 2는  $TiO_2$ 에  $Ti(SO_4)_2$ 의 함량이 20 wt % 담지된 20- $Ti(SO_4)_2/TiO_2$  촉매의 여러 온도에서의 적외선 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.  $TiO_2$  표면에 결합된 황산기의 신축진동에 의한 흡수밴드가 900~1400  $cm^{-1}$ 에서 4개의 S=O결합에 의해 나타난다. 이는 흡착된 황산이온이 두 개의 산소를 통하여 그 속에 두 자리 리간드로 배위 결합하여  $C_{2v}$ 대칭을 하고 있음을 말해준다. 이들 4개의 흡수밴드는  $\nu_3$ 진동의 splitting에 기인한다.

이렇게 결합된 황산기의 유도효과 (inductive effect)에 의해 제조된  $Ti(SO_4)_2/TiO_2$  촉매는 초강산의 성질을 띠게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 500 °C 이상의 온도부터 서서히 밴드의 크기는 줄어들어 800 °C 이상에서는 거의 나타나지 않는다. 이는 촉매표면에 결합된 황산기가 분해되기 시작하기 때문이다. 촉매 표면에 결합된 황산기가 산성질 및 촉매 활성에 많은 영향을 끼치기 때문에 500 °C 이상 소성했을 경우에 산 촉매로서의 활성이 감소될 것으로 예측된다. 그리고  $Ti(SO_4)_2$ 의 함량이 증가할수록 황산기의 신축진동에 의한 특성 밴드의 세기는 강하게 나타나고 있다.

20- $Ti(SO_4)_2/TiO_2$ 촉매의 소성온도에 따른 산의 양 측정결과 300 °C에서 2시간 소성한 촉매가 가장 높게 나타났다. 산의 양이 증가한 것은  $TiO_2$ 와  $Ti(SO_4)_2$ 의 상호작용으로 새로운 산자리가 만들어 졌기 때문이다. 또한  $Ti(SO_4)_2$ 의 wt % 를 달리하여 공기 중에서 300 °C 로 소성하여 제조된 촉매의 산의 양을 측정한 결과  $Ti(SO_4)_2$ 의 함량이 20 wt % 까지 산의 양이 증가하였다. 20 % 이상의 높은 함량에서 산의 양이 감소하는 것은 새로운 산자리가 계속 생성되지 않으며, 산의 양이 적고 표면적이 작은  $Ti(SO_4)_2$ 가 multilayer를 형성하여 생성된 산자리를 방해함과 아울러 표면적도 작아 짐으로 인한 것이다.

제조된 촉매의 활성에 대한 test 반응으로 cumene의 dealkylation, 2-propanol의 dehydration을 선택하여 촉매활성을 측정하였다. 촉매활성은 propylene 및 벤젠으로 전환된 2-propanol 및 cumene의 몰수(mol/g)로 각각 나타내었다.

그림 3은 소성온도에 따른 20- $Ti(SO_4)_2/TiO_2$  촉매의 활성을 나타내는데 20 wt % 에서 최고의 촉매활성을 나타내었고 그 이상에서는 감소하였다.

$Ti(SO_4)_2/TiO_2(300)$ 촉매의 활성은  $Ti(SO_4)_2$ 의 wt % 함량이 20 wt % 일 때 최고의 활성을 보였으며 2-propanol의 탈수 반응에서도  $Ti(SO_4)_2$ 의 함량이 20 wt % 이고 소성온도가 300 °C 인 촉매가 가장 높은 촉매 활성을 나타내었다. 결론적으로  $TiO_2$ 에  $Ti(SO_4)_2$ 를

담지시켜 제조된  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{TiO}_2$  촉매는 20-Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(300) 촉매가 cumene의 dealkylation 및 2-propanol의 dehydration 두 반응에서 가장 높은 활성을 나타내었으며 이 결과는 FT-IR, 표면적, 산의 양, DSC 등의 결과와 일치함을 보여준다. TiO<sub>2</sub>의 표면에 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 분산됨으로 강한 산자리를 형성하며, 그 함량이 20 wt % 가 넘을 경우 산자리를 방해하며 표면적을 감소시키게 된다. 그리고 그 소성온도가 300 °C 이상인 경우에는 서서히 황산기의 탈착이 진행됨으로서 산의 양이 감소하여 활성이 낮아지는 결과를 보여준다.

#### 참고문헌

1. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H Hattori "New Solid Acids and Bases" Elsevier Science, Amsterdam, Chapter 4, (1989)
2. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", Mc. Graw-Hill New York, 2nd Edition 113, (1980).
3. J. Sarkamy, I. D. Cosimo, Z. Sarbak and R. P. Eischens, J. Catal. 148, 406 (1994).
4. Y. Y. Hung, B. Y. Zhao, Y. C. Xie, Applied Catal. A:general 171, 65 (1998).
5. T. Yamaguchi, T. Jin. T. Ishida, K. Tanabe, Mater. Chem. Phys. 17, 3 (1987).
6. J. R. Sohn, J. G. Kim, T. D. Kwon, E. H. Park, Langmuir, ASAP Article, (2002).
7. R. L. Parfitt and R. St. C. Smart, J. Cem. Soc. Faraday Trans. I 73, 796 (1997).
8. K. Nakamoto, "Infrared and raman Spectra of Inorganic and coordination compounds", 3rd Edition John Wiley & Son, New York 241 (1978).

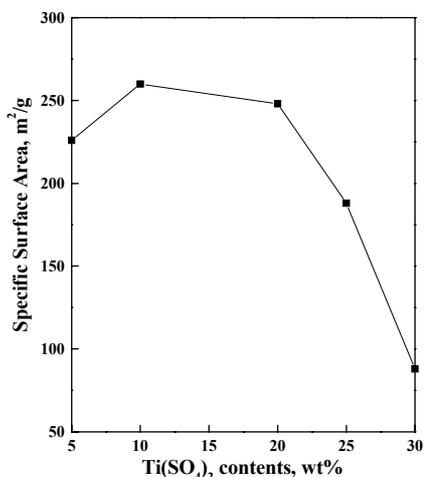


Fig. 1 Specific surface area of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> calcined at 300 °C for 2 hr

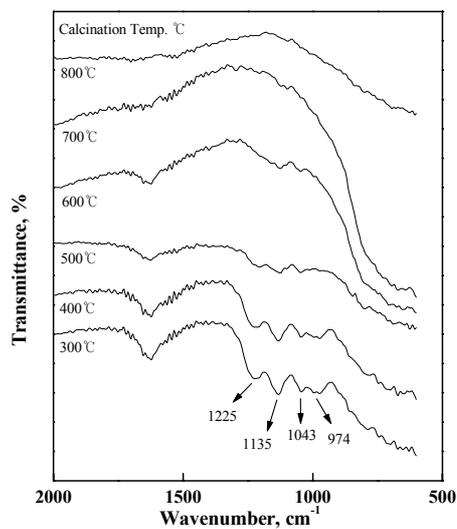


Fig. 2 Infrared spectra of 20-Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures for 2 hr.

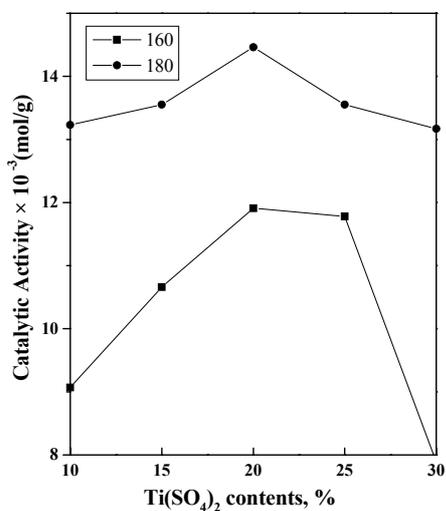


Fig. 3. Catalytic activities of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for 2-propanol dehydration as a function of TiSO<sub>4</sub> contents.