

Keggin 및 Dawson형 헤테로폴리산에 의한 MTBE 합성

박교익 · 이화영 · 송인규[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부

*강릉대학교 공과대학 공업화학과

(1999년 8월 6일 접수, 1999년 12월 24일 채택)

MTBE Synthesis by Keggin-type and Dawson-type Heteropolyacids

Gyo Ik Park, Wha Young Lee and In Kyu Song[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University,
Shinlim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University,
Kangnung, Kangwondo 210-702, Korea

(Received 6 August 1999; accepted 24 December 1999)

요 약

본 연구에서는 Dawson형 헤테로폴리산인 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 를 제조하여 특성분석을 수행하였으며, 이의 촉매적 특성을 Keggin형 헤테로폴리산 촉매인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 과 서로 비교하였다. 또한 이들 촉매의 단일 혹은 혼합 촉매계를 TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 기상반응에 적용하였다. 이와 함께 MTBE 합성반응 특성을 이해하기 위해 TBA 탈수반응을 독립적으로 수행하였다. $H_3PW_{12}O_{40}$ 는 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 보다 강한 산세기를 지니고 있는 것으로 나타났으며, 이 촉매는 TBA 탈수반응에 보다 효율적으로 작용하였다. 또한 Dawson형 촉매는 Keggin형 촉매보다 MTBE 합성반응에 있어서 더욱 효율적인 촉매로 작용하는 것으로 나타났다. Keggin 및 Dawson형 촉매의 기계적 혼합체는 촉매반응에 있어서 혼합에 따른 상승효과를 보이지 못하였으며, 혼합 촉매계에서 개별 촉매종은 독립적인 촉매 작용을 하는 것으로 나타났다.

Abstract – A Dawson-type heteropolyacid, $H_6P_2W_{18}O_{62}$, was successfully prepared and characterized in this work, and the catalytic properties of $H_6P_2W_{18}O_{62}$ were compared with those of Keggin-type heteropolyacid, $H_3PW_{12}O_{40}$. The single or the mixed catalyst of $H_6P_2W_{18}O_{62}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$ was applied to the vapor-phase MTBE(methyl tert-butyl ether) synthesis from TBA(tert-butyl alcohol) and methanol. TBA dehydration was independently carried out in order to ensure the reaction characteristics of MTBE synthesis. It was found that $H_3PW_{12}O_{40}$ retained the higher acid strength than $H_6P_2W_{18}O_{62}$, and $H_3PW_{12}O_{40}$ was more efficient than $H_6P_2W_{18}O_{62}$ in the TBA dehydration. It was also observed that the Dawson-type heteropolyacid was much more efficient than the Keggin-type heteropolyacid in the MTBE synthesis. The mechanical mixture of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_6P_2W_{18}O_{62}$ didn't show a synergy effect in the catalytic reactions, but only showed the independent catalytic functions of each component itself.

Key words: MTBE(Methyl Tert-Butyl Ether), TBA(Tert-Butyl Alcohol), Methanol, 12-Tungstophosphoricacid, 18-Tungstophosphoricacid, Dawson Heteropolyacid

1. 서 론

일반적으로 헤테로폴리산 촉매라 하면 중심원소와 배위원소의 비가 1 : 12인 Keggin형 헤테로폴리산 촉매를 지칭할만큼 헤테로폴리산 촉매에 관한 대부분의 연구는 Keggin형 헤테로폴리산 촉매에 대하여 이루어져 왔으며[1-4], 이를 바탕으로 한 몇몇 화학공정이 이미 상업화되었다. 그러나 최근들어 중심원소와 배위원소의 비가 2 : 18인 Dawson형 헤테로폴리산의 촉매작용이 보고되기 시작하였다. 특히 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 는 이소부텐과 메탄올로부터 제조되는 MTBE(methyl tert-butyl ether) 합성

반응에서 Keggin형 헤테로폴리산 촉매인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 보다 우수한 촉매 활성을 보이는 것으로 보고되고 있어 Dawson형 헤테로폴리산의 촉매 작용에 대한 관심이 크게 증가하고 있는 상황이다[5-7].

최근의 연구에 의하면 Dawson형 헤테로폴리산의 불용성염들은 Keggin형 헤테로폴리산의 세습염들과 유사한 미세기공을 지니고 있는 것으로 보고되고 있는데[8], Dawson형 촉매의 일종인 $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 3H_2O$ 의 3차원적 구조는 약 7-8 Å의 미세공을 지니고 있는 것으로 알려지고 있다[9]. 또한 Dawson형 헤테로폴리산 촉매인 $K_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 10H_2O$ 에 대한 제법 및 이소부탄의 산화 탈수소반응에 대한 연구가 보고[10]되는 등 외국에서는 Dawson형 촉매에 대한 연구가 이미 시작 단계에 접어들고 있는 상황이지만 Dawson형 촉매에 대한 국내에서의 연구

[†]E-mail: inksong@knusun.kangnung.ac.kr

는 아직 전무한 상태이다. Keggin형 헤테로폴리산의 이합체(dimer)에 해당하는 Dawson형 헤테로폴리산 촉매를 이해하기 위해서 우선 기본적으로 Keggin형 촉매에 대한 이해와 접근이 또한 필요하다[11-13].

본 연구에서는 대표적인 Dawson형 헤테로폴리산 촉매인 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 를 제조하였으며, 그 특성을 동종의 원소로 구성된 Keggin형 헤테로폴리산인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매와 서로 비교하였다. 또한 이들 촉매의 단일 혹은 혼합 촉매계를 기상상으로 진행되는 MTBE 합성반응에 적용하여 이들 촉매의 반응성을 확인하였다. MTBE 합성반응을 위해 반응물로 TBA(tert-butyl alcohol)와 메탄올을 사용하여 구조가 상이한 2종 헤테로폴리산의 개별 반응특성을 파악하였다. 또한 TBA 탈수반응을 독립적으로 수행하여 이들 촉매의 MTBE 합성반응 특성을 검증하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

Dawson형 헤테로폴리산 촉매인 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 는 문헌에 보고된 방법에 의해 제조되었다[14-17]. 150 ml의 물에 150 g의 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 를 녹인 투명한 수용액에 85%의 H_3PO_4 (d=1.70) 125 ml를 첨가하였다. 이때 용액의 색깔은 연한 노란색을 나타내며 이후 연속적으로 교반을 하였다. 증발되는 물의 양을 보충기 위해 30 ml의 물을 첨가하면서 약 2 시간 정도 강한 교반을 하고 완전한 용액을 만든 후 5 시간 정도 용액을 가열 교반시켰다. 이후 형성된 노란색의 용액을 증발시켜 결정의 표면이 생성될 때까지 가열한 후 이를 얼음물에 냉각시킨 후 여과시켰다. 이렇게 형성된 Na염 결정은 열은 녹색을 띠었다. 이를 상온에서 최소량의 물에 용해시킨 후 증발을 통해 결정이 생길 때까지 계속 가열한 후 다시 냉각시키고 여과시켜 재결정하였다. 이것을 다시 상온에서 최소량의 물에 용해시킨 후 에테르 추출을 한 다음 같은 양의 물을 첨가한 후 증발을 시켜 초기 추출물인 거친 산촉매(crude acid)를 얻었다. 이를 다시 물에 용해시켜 거의 포화 정도로 한 다음 에테르 추출 후 잔여 에테르를 날려보내고 80 °C의 가열교반기에서 농축시킨 다음 얼음물로 냉각시킨 후 여과하고 재결정하여 고체상의 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 를 얻었다. 또한 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 촉매의 특성을 비교 평가하기 위해 동일한 원소로 구성된 Keggin형 헤테로폴리산인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매를 문헌에 보고된 방법에 의해 제조하였다[18].

2-2. 특성분석

제조된 헤테로폴리산 촉매의 형성여부 및 구조를 알아보기 위해 FT-IR(Nicolet, Impact 410) 분석을 수행하였으며, 반응전후의 결정성 변화를 알아보기 위해 XRD(Jeol, JDX-5P) 분석을 수행하였다. 또한 제조된 촉매의 산특성을 파악하기 위해 acetonitrile을 촉매에 흡착시킨 후 TPD 스펙트럼을 얻었다. 제조된 Dawson형 촉매 및 혼합촉매의 형상을 확인하기 위해 이전의 보고[19]에서와 같은 방법으로 STM(Topometrix Discoverer) 이미지 분석을 수행하였다.

2-3. 반응실험

제조된 Dawson형 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 촉매와 Keggin형 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매를 사용하여 연속 흐름식 고정층 반응기에서 TBA와 메탄올로부터 MTBE 기상 합성반응을 수행하였다. 사용할 촉매를 150 °C에서 1시간 동안 전처리한 후 반응물을 기화시켜 반응기로 도입하고 운반체로 질소(5 cc/min)를 흘리면서 반응을 실행하였다. 반응은 60 °C에서 수행되었으며 반응이 정상상태에 도달한 후 분석을 하였다. 반응실험에 있어서 촉매(0.1 g)로 단일 촉매를 사용하거나 혹은 혼합 촉매를 사용하여 개별 촉매종들의 반응특성을 파악하였다. 또한 TBA 탈수반응을 독립적으로 수행하여 TBA를 반응물로 하는 MTBE 합성반응에 대한 촉매들의 반응성을 검증하였다. 생성물의 분석은 몰수를 기준으로 계산하였다.

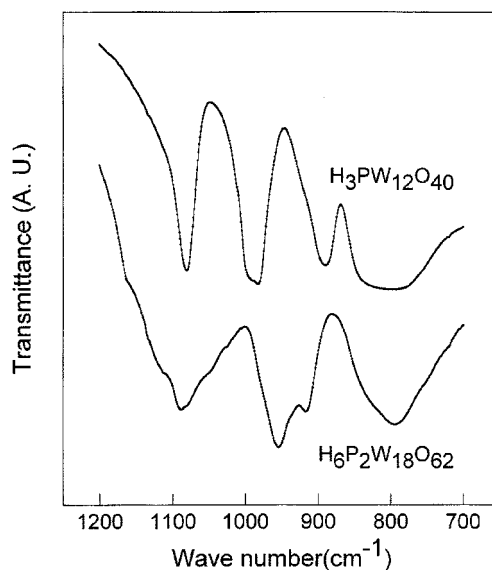


Fig. 1. IR spectra of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_6P_2W_{18}O_{62}$.

3. 결과 및 고찰

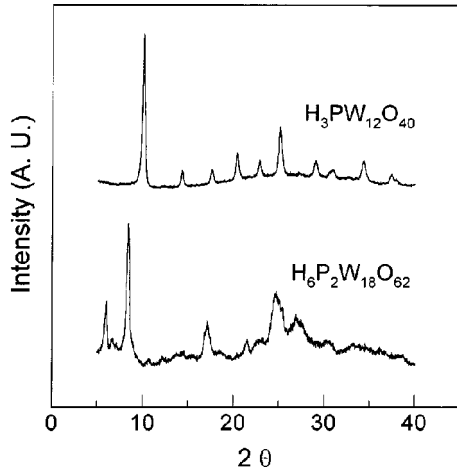
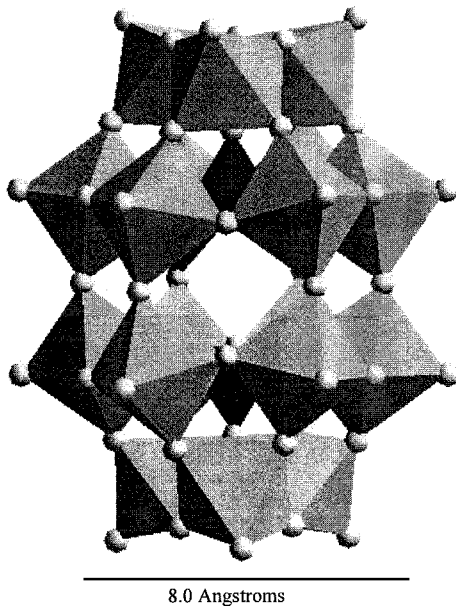
3-1. IR 특성분석

제조된 헤테로폴리산 촉매들이 그들의 특징적인 헤테로폴리이온 구조를 가지고 있는지를 알아보기 위해 IR 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 형성여부는 그들이 지니는 특징적인 헤테로폴리이온 구조인 Keggin 구조를 확인함으로써 알 수 있다. Keggin형 12-헤테로폴리이온의 특징적인 IR 결합은 600-1200 cm^{-1} 영역에서 4개의 주된 피크로 나타난다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 경우 1,080 cm^{-1} 에 P-O 결합이, 982 cm^{-1} 에 W=O 결합이 나타나며, 893 cm^{-1} 에 W-O-W(corner-sharing) 결합이, 812 cm^{-1} 에 W-O-W(edge-sharing) 결합이 나타나 촉매가 잘 제조되었음을 확인하였다[20]. Dawson형 구조를 지니는 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 의 헤테로폴리이온 형성여부 역시 IR 분석을 통해 600-1200 cm^{-1} 영역에서 나타나는 4개의 주된 결합 피크로 확인되었다. $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 촉매의 경우 1,090 cm^{-1} 에 P-O 결합이, 960 cm^{-1} 에 W=O 결합이 나타나며, 916 cm^{-1} 에 W-O-W(corner-sharing) 결합이, 781 cm^{-1} 에 W-O-W(edge-sharing) 결합이 나타나 Dawson형 촉매 역시 잘 제조되었음을 알 수 있었다. 이러한 IR 분석결과는 문헌의 자료와 잘 일치하였다[21].

3-2. XRD 특성 및 촉매 형상

헤테로폴리산 촉매의 3차원적 배열인 2차구조 특성을 나타내 주는 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 2와 같다. $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매는 결정성이 우수하며 전형적인 Keggin형 특성 피크를 보여주고 있다. Dawson형 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 촉매의 경우에도 결정 피크가 완만하기는 하나 특징적인 결정성을 지니는 것으로 나타나고 있다.

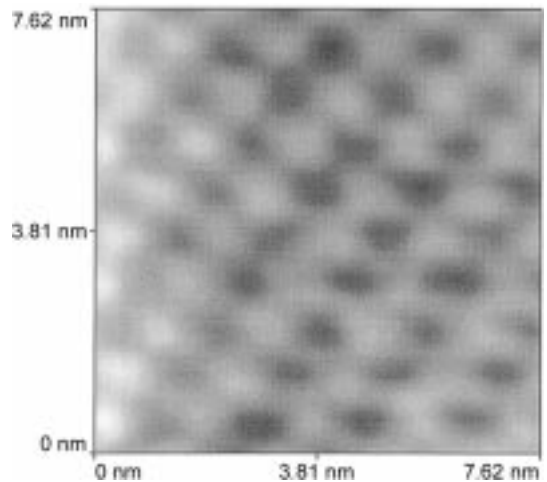
제조된 헤테로폴리산 촉매의 형상을 살펴보기 위해 상온에서 STM 이미지를 분석하였다. 이미지 분석을 위해 헤테로폴리산 수용액을 제조한 후 이를 그래파이트 표면 위에 증착시켰으며 Pt/Ir 탐침을 사용하여 일정전류모드에서 이미지를 얻었다. STM 이미지 분석에서 Keggin형 헤테로폴리산인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매는 축구공 모양의 구형을 지니며 단위 분자체의 크기는 11.7 Å × 11.7 Å인 것으로 나타나 이전의 STM 분석 연구[22] 결과와 잘 일치하였다. Dawson형 헤테로폴리산의 구조는 Keggin형 헤테로폴리산의 이합체 형태이며, Keggin형 헤테로폴리산의 구조와 비교해 볼 때 2개의 중심원소가 존재하며 그 주위에 18개의 배


 Fig. 2. XRD patterns of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

 Fig. 3. Polyhedral representation of Dawson-type heteropolyanion ($\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$)⁶⁻.

위원소(W, Mo, V, Nb 등)와 62개의 산소가 존재한다. Fig. 3은 XRD 자료를 바탕으로 얻은 Dawson형 헤테로폴리음이온인 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 의 구조를 보여주고 있다. Dawson형 구조는 D_3 대칭의 prolate spheroidal 구조를 지닌다. 2개의 Keggin형 음이온인 $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 이 주변에 존재하는 6개의 W-O-W 선형 결합과 연결된 구조를 지닌다. 전체적으로 Dawson형 헤테로폴리산 촉매는 럭비공 모양을 지닌다. Fig. 4는 상온에서 얻은 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 촉매의 STM 이미지로 이들 단위 분자체는 럭비공 모양을 지니며 잘 정돈된 2차원 배열을 보이고 있음을 알 수 있다. 이미지 분석 결과 단위 분자체의 크기는 $10.7 \text{ \AA} \times 14.4 \text{ \AA}$ 로 XRD 자료 및 이미지 모사기에서 계산된 Dawson형 헤테로폴리산의 van der Waals 직경[22]과 잘 일치하였다.

3-3. MTBE 합성 및 TBA 탈수반응 특성

MTBE는 전형적으로 이소부텐과 메탄올을 1:1로 반응시켜 제조된다[23-25]. 그러나 이소부텐 공급의 제한적 요소로 인하여 본 연구에서는 서로 다른 구조의 Keggin 및 Dawson형 헤테로폴리산 촉매를 이용하여


 Fig. 4. STM image of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ on graphite surface.

TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응[26]을 고려하여 보았다. 개별 촉매의 반응성 비교를 위해 동일한 반응 조건하에서 반응성 연구를 수행하였다.

촉매상에서의 반응기구를 살펴보면 우선 TBA가 산촉매 상에서 탈수되어 이소부텐과 물을 형성하며, 이때 생성된 이소부텐이 다시 메탄올과 반응하여 MTBE가 생성된다. 일반적으로 텅스텐이 배워진 헤테로폴리산은 강한 산특성을 지니고 있기 때문에 본 연구에도 텅스텐이 배워진 헤테로폴리산을 사용하였다. 접촉시간에 따른 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 촉매의 대표적인 반응 특성은 Fig. 5와 같다. 비교적 온화한 조건하에서 Dawson형 헤테로폴리산 촉매는 TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응에 대해 우수한 촉매활성을 보이는 것으로 나타나 Dawson형 헤테로폴리산 촉매는 TBA 탈수반응은 물론 Ether 형성반응에도 양호한 활성을 보이는 것을 알 수 있다. 여기에서 MTBE 수율(yield)은 공급된 TBA의 몰수에 대해 생성된 MTBE의 몰수로 정의하여 사용하였다.

구조가 상이한 헤테로폴리산의 촉매반응성을 살펴보기 위해 동일한 반응 조건하에서 반응실험을 수행하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응을 위해 개별 헤테로폴리산인 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 및 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 은 물론 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 와 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 를 기계적으로 혼합한 촉매를 사용하였다. 여기에서 볼 수 있는 바와

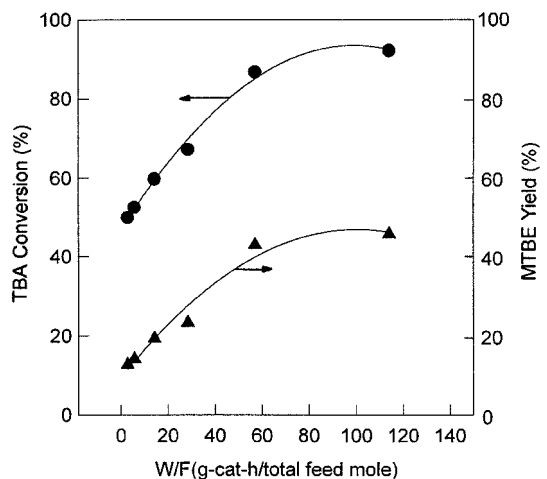

 Fig. 5. TBA conversion and MTBE yield over $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ in the vapor-phase MTBE synthesis from TBA and MeOH with respect to W/F (g-cat-h/total feed mole); reaction temperature=60 °C, catalyst weight=0.1 g, MeOH : TBA : N_2 =5 : 5 : 90(mol%).

Table 1. TBA conversion and MTBE yield over heteropolyacids in the MTBE synthesis from TBA and MeOH

Catalyst	TBA conversion(%)	MTBE yield(%)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	90.8	36.7
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	86.8	42.9
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ =2	87.1	42.1

Experimental condition; Reaction temperature=60 °C, W/F=57.0 g-cat-h/total feed mole, Catalyst weight=0.1 g, MeOH : TBA : N₂=5 : 5 : 90 mole%

Table 2. TBA conversion over heteropolyacids in the TBA dehydration

Catalyst	TBA conversion(%)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	97.5
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	94.2
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ =2	96.5
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ =1	97.0

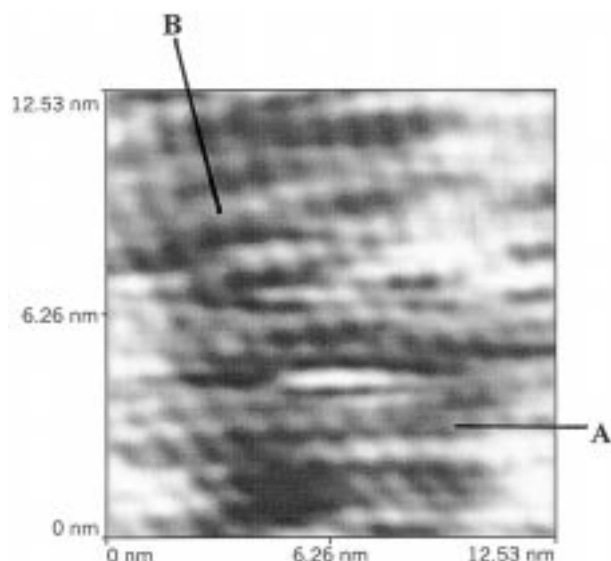
Experimental condition; Reaction temperature=60 °C, Catalyst weight=0.1 g, W/F=57.0 g-cat-h/TBA feed mole

같이 Keggin형 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매는 TBA전환반응(탈수반응)에 있어서 Dawson형 H₆P₂W₁₈O₆₂ 촉매보다 우수한 것으로 나타났으며, 혼합 촉매는 TBA 전환율에 있어서 개별 구성 촉매의 중간적 특성만을 보였다. 더 나아가 ether를 형성하는 반응에 있어서 H₆P₂W₁₈O₆₂ 촉매는 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매보다 우수한 활성을 보이는 것으로 나타났으나, 혼합촉매는 ether 형성 반응에서도 역시 개별 촉매들의 중간적인 특성을 보였다. 결론적으로 Dawson형 헤테로폴리산 촉매는 ether형성(MTBE 합성) 반응에 있어서 Keggin형 촉매보다 효율적이며, Keggin형 촉매는 탈수반응에 있어서 Dawson형 촉매보다 효율적임을 알 수 있다.

상이한 구조를 지니는 Keggin 및 Dawson형 촉매가 지니는 상기의 촉매반응 특성은 독립적으로 수행된 TBA 탈수반응을 통해 다시 한번 확인되었다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 독립적으로 수행된 TBA 탈수반응에서도 Keggin형 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났으며, Dawson형 헤테로폴리산의 양이 증가할수록 TBA 탈수반응성은 감소하였다. 또한 이소부텐과 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응에 있어서 Dawson형 촉매는 기존의 보고[5-7]와 같이 Keggin형 촉매보다 우수한 활성을 보였으며, 혼합체의 경우에는 두 개별 촉매의 중간적인 반응 특성을 보여 TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응에서와 동일한 경향을 나타내었다.

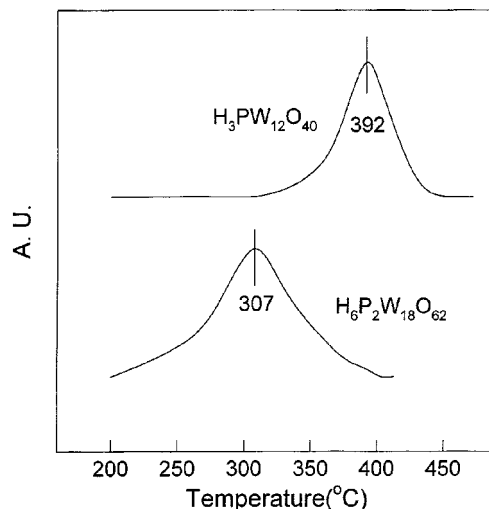
3-4. 촉매반응성의 이해

상기의 촉매반응 특성에서 볼 수 있는 바와 같이 구조가 상이한 두 종류 헤테로폴리산의 기계적 혼합 촉매는 혼합에 따른 상승작용을 전혀 보이지 않았으며 개별 촉매종들의 중간적 촉매반응 특성을 보였다. 이는 기계적인 헤테로폴리산 촉매 혼합체는 혼합에 따른 상승작용 없이 혼합체를 구성하고 있는 개별 촉매종의 특성을 독립적으로 그대로 유지하고 있음을 의미한다. 이러한 특성은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 H₃PW₁₂O₄₀와 H₆P₂W₁₈O₆₂의 촉매 혼합체에 대한 STM 이미지 분석 결과로 이해할 수 있다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 “B” 입자와 같은 럭비공 모양의 분자체는 Dawson형 촉매이며, “A” 입자와 같은 축구공 모양의 분자체는 Keggin형 촉매로 이들 분자체의 크기는 개별 촉매종의 크기와 잘 일치한다. Keggin 및 Dawson형 촉매 혼합체의 배열은 단일 촉매종으로 구성된 배열보다 정돈된 정도가 약하며, 화학종의 배열순서는 매우 불규칙한 것으로 나타났다. 또한 Fig. 6의 이미지는 두 촉매종이 동시에 관측되는 일부 영역의 대표적인 이미지일 뿐이며, 어느 영역에서는 Keggin형 분자체끼리 혹은 Dawson형 분자체끼리 응집되어 배열되는 특성을 보였다. 이처럼 촉매 혼합체의 불규칙한 혼합

**Fig. 6. STM image of the mixed catalyst of H₃PW₁₂O₄₀ and H₆P₂W₁₈O₆₂.**

배열 특성 때문에 촉매반응에서 혼합에 따른 상승효과를 얻을 수 없었던 것으로 판단된다. 이러한 H₃PW₁₂O₄₀-H₆P₂W₁₈O₆₂ 촉매 혼합체의 불규칙적 배열은 이들 분자체의 크기와 형태가 서로 다르고 또한 분자체의 음이온 전하수가 서로 다르기 때문에 기인하는 것으로 보인다.

촉매반응 결과에서 나타난 바와 같이 TBA 탈수반응 및 MTBE 형성 반응에 대한 Keggin 및 Dawson형 촉매의 상반된 반응특성을 이해하기 위해 이들 개별 촉매들이 지니는 산세기를 TPD 분석을 통해 조사하였다. 비교적 열적 안정성이 낮은 헤테로폴리산의 산특성을 분석하기 위해 헤테로폴리산의 열분해 온도 이하에서 탈착하고 또한 헤테로폴리산의 표면뿐만 아니라 벌크까지 흡착 가능한 염기성 물질로 acetonitrile를 선택하여 TPD 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 H₆P₂W₁₈O₆₂의 경우 acetonitrile의 최대 탈착 피크가 307 °C에서 나타나나 H₃PW₁₂O₄₀의 경우에는 392 °C에서 최대의 탈착 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매가 H₆P₂W₁₈O₆₂ 촉매보다 산의 세기가 강함을 의미하는 것으로, Table 2에 나타난 바와 같이 TBA 탈수 반응에서 H₃PW₁₂O₄₀ 촉매가 더 큰 활성을 보이는 결과와 일치한다.

**Fig. 7. Acetonitrile-TPD spectra over H₃PW₁₂O₄₀ and H₆P₂W₁₈O₆₂; heating rate=10 °C/min, helium carrier=30 cc/min.**

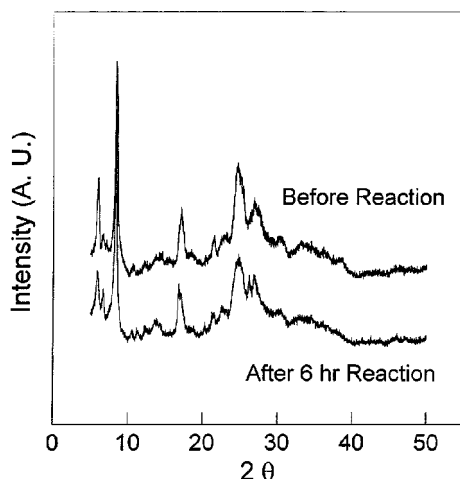


Fig. 8. XRD patterns of $H_6P_2W_{18}O_{62}$ before and after MTBE synthesis from TBA and MeOH.

이소부텐과 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 전통적인 반응에서 Dawson형 촉매가 Keggin형 촉매보다 우수한 활성을 보이는 것은 Dawson형 촉매가 반응조건하에서 유연한 의액상 특성을 보이기 때문인 것으로 보고되고 있다[5-7]. TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응에서 우선 TBA의 탈수에 의해 이소부텐과 물이 형성되며, 이렇게 형성된 이소부텐과 공급되는 메탄올이 다시 반응하여 MTBE가 제조된다. 이소부텐 형성반응에서 Keggin형 촉매의 활성이 더욱 우수하나 연속적인 MTBE 형성반응에서는 Dawson형 촉매가 더욱 우수한 것은 비록 MTBE 합성을 위해 TBA 탈수가 선행되어야 하나 Dawson형 촉매 역시 Keggin형 촉매 못지 않은 TBA 탈수 능력을 지니고 있을 뿐만 아니라 ether 형성 반응에 매우 탁월한 활성을 보이기 때문인 것으로 판단된다. 또한 TBA 탈수 후 Dawson형 촉매보다는 못하지만 Keggin형 촉매 역시 후속하는 MTBE 합성반응에서 양호한 활성을 보이는 이유는 일정량의 물의 존재로 인해 촉매들이 보다 용이하게 의액상을 형성했기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응에 사용된 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 의 반응전후 XRD 특성 결과이다. 반응중에 Dawson형 촉매는 유연한 의액상 구조를 지니고 있으나 반응 후 유기물을 제거한 후에는 반응전의 결정구조를 그대로 유지하고 있는 것으로 나타나 Dawson형 촉매는 반응후에도 구조적 안정성을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Dawson형 헤테로폴리산 촉매인 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 를 제조하였으며 동종의 원소로 구성된 Keggin형 헤테로폴리산 촉매인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 과 그 특성을 서로 비교하였다. 또한 이들 촉매의 단일 혹은 혼합 촉매계를 이용하여 TBA와 메탄올로부터 MTBE를 합성하는 반응을 수행하였다. 이와 함께 이들 촉매의 MTBE 합성반응 특성을 검증하기 위해 TBA 탈수반응을 독립적으로 수행하였다. $H_3PW_{12}O_{40}$ 는 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 보다 강한 산세기를 지니고 있는 것으로 나타났으며 TBA 탈수반응에 보다 효율적으로 작용하였다. Dawson형 촉매는 Keggin형 촉매보다 MTBE 합성반응에 있어서 더욱 효율적인 촉매로 작용하였으나, Keggin 및 Dawson형 촉매의 기계적 혼합 촉매는 혼합에 따른 상

승효과를 보이지 못하였으며, 혼합 촉매에서 개별 촉매종은 독립적인 촉매 작용을 하는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 수행된 연구(981-1101-001-2)의 일부이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Misono, M.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **29**, 269(1987).
2. Kim, H. C., Moon, S. H. and Lee, W. Y.: *Chem. Lett.*, 447(1991).
3. Park, G. I., Lim, S. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *J. Catal.*, **178**, 378 (1998).
4. Lee, K. Y., Arai, T., Nakata, S., Asaoka, S., Okuhara, T. and Misono, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2836(1992).
5. Maksimov, G. M. and Kozhevnikov, I. V.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **39**, 317(1989).
6. Shikata, S., Okuhara, T. and Misono, M.: *J. Mol. Catal.*, **100**, 49(1995).
7. Shikata, S., Nakata, S., Okuhara, T. and Misono, M.: *J. Catal.*, **166**, 236(1997).
8. Ito, T., Song, I. K., Inumaru, K. and Misono, M.: *Chem. Lett.*, 727 (1997).
9. Holscher, M., Englert, U., Zibrowius, B. and Holderich, W. F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2491(1994).
10. Comuzzi, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A., Cavani, F., Trifiro, F., Llorca, J. and Finke, R. G.: *Catal. Lett.*, **36**, 75(1996).
11. Lee, W. Y., Song, I. K., Lee, J. K., Park, G. I. and Lim, S. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 432(1997).
12. Lee, J. K., Song, I. K., Park, G. I. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 237(1997).
13. Park, G. I., Lim, S. S., Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 477(1998).
14. Xin, F. and Pope, M. T.: *Organometallics*, **13**, 4881(1994).
15. Mansuy, D., Bartoli, J., Battioni, P., Lyon, D. K. and Finke, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7222(1991).
16. Wu, H.: *J. Biol. Chem.*, **43**, 189(1920).
17. Comuzzi, C., Primavera, A. and Trovarelli, A.: *Top. Catal.*, **3**, 387(1996).
18. Tsigdinos, G. A. and Hallada, C. J.: *Inorg. Chem.*, **7**, 437(1968).
19. Song, I. K., Kaba, M. S., Barteau, M. A. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 407(1997).
20. Brown, D. H.: *Spectrochim. Acta.*, **19**, 583(1963).
21. Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M.: *Adv. Catal.*, **41**, 113(1996).
22. Kaba, M. S., Song, I. K., Duncan, D. C., Hill, C. L. and Barteau, M. A.: *Inorg. Chem.*, **37**, 398(1998).
23. Kim, G.-J., Ahn, W.-S., Cho, B.-L. and Kwon, L.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 526(1988).
24. Lee, D.-K., Kim, S. B. and Ahn, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 49(1991).
25. Park, J.-H., Cho, H.-G., Shin, J.-S., Park, N.-C. and Kim, J.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 19(1995).
26. Sugiyama, K., Kato, K., Miura, H. and Matsuda, T.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **26**, 243(1983).