

메조 세공의 고체산 촉매를 이용한 2-나프톨의 에테르화 반응

김영진^{*,**} · Sharad Durgashanker Bhatt^{*} · 윤성훈^{*} · 김희영^{*} · 이윤택^{**} · 이철위^{*,†}

*한국화학연구원 신화학연구단
305-600 대전시 유성구 장동 100

**충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2007년 10월 12일 접수, 2007년 10월 28일 채택)

The Etherification of 2-Naphthol over Mesoporous Solid Acid Catalysts

Young Jin Kim^{*,**}, Sharad Durgashanker Bhatt^{*}, Songhun Yoon^{*}, Hee Young Kim^{*}, Yongtaek Lee^{**} and Chul Wee Lee^{*,†}

^{*}Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 12 October 2007; accepted 28 October 2007)

요 약

여러 가지 고체산 촉매를 이용하여 2-naphthol과 에탄올의 에테르화 반응을 연구하였다. 본 연구에서 촉매는 CNS, CNSWS, SCMS, MCF, SBA-15와 이 촉매에 sulfonic acid를 붙인 CNS-SO₃H, CNSWS-SO₃H, SCMS-SO₃H, MCF-SO₃H, SBA-15-SO₃H를 사용하였다. 반응온도 180 °C, LHSV=1 h⁻¹, 에탄올/2-naphthol의 몰 비 20인 조건으로 고정층 반응기에서 반응하여 각 촉매에서 2-naphthol의 전환율과 2-naphthyl ethyl ether의 선택도를 측정하였다. 2-naphthol의 전환율과 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 carbon 계열의 고체산 촉매에서 보다 silica 계열의 고체산 촉매에서 더 높게 나타났다. silica 계열의 고체산 촉매에서 2-naphthol의 전환율은 70~90%, 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 90% 이상으로 나타났다. 촉매의 특성을 관찰하기 위해 XRD, SEM, TEM, NH₃-TPD를 수행하였다.

Abstract – The etherification of 2-naphthol with ethanol has been carried out over various solid acid catalysts. CNS, CNSWS, SCMS, MCF, and SBA-15 with and without sulfonic acid were used in this study as solid acid catalysts. The conversion of 2-naphthol and the selectivity of 2-naphthyl ethyl ether were obtained at reaction temperature = 180 °C, LHSV = 1 h⁻¹, ethanol/2-naphthol molar ratio = 20 using a fixed-bed down flow reactor. The conversion of 2-naphthol and the selectivity of 2-naphthyl ethyl ether over silica group catalysts were higher than them over carbon group catalysts. The conversion of 2-naphthol was 70-90% and the selectivity of 2-naphthyl ethyl ether was more than 90% over silica group solid acid catalysts. It was performed XRD, SEM, TEM, and NH₃-TPD to characterize solid acid catalysts.

Key words: Etherification, 2-Naphthol, Solid Acid Catalysts, Carbon Nano Spheres, Carbon Nano Spheres with Silica

1. 서 론

2-Naphthol의 ethers는 정밀화학 중간체 물질로 널리 사용된다. 항염증제, 마취제, 진통제 및 해열제로 사용되는 naphroxen(6-methoxy- α -methyl-2-naphthaleneacetic acid)은 2-naphthyl methyl ether를 원료로 사용하여 만든다. 의약품질 외에도 향수나 화장품 제조의 원료로도 사용된다[1]. 이러한 정밀화학 중간체 물질을 만드는 기존산업에서는 산 촉매로 H₂SO₄, HCl, AlCl₃ 등이 사용된다. 액체산 촉매를 사용하는 균일계 촉매공정은 폐기물 배출과 같은 환경문제를 가지고 있다. 뿐만 아니라 장치의 부식, 위험성 그리고 분리 정제의 어려움 등의 문제도 있다.

기존 공정의 단점을 보완하고 환경친화적인 접근을 위해 액체산 촉매 대신 고체산 촉매를 사용한 연구가 이미 수행되었다. 촉매의 활성은 세공의 구조, 산점의 양과 세기, Si/Al의 몰비에 따라서 달라졌다[4]. 하지만 헥세로폴리산을 함유한 Filtor-24와 K-10[1], SO₄²⁻/Al-MCM-41[2, 3] 등의 고체산 촉매를 사용하여 batch reactor에서 실험한 결과 촉매의 성능이 점점 저하되는 문제점을 발견하였다. 이를 보완하기 위해 H-MOR, H-ZSM-5, H-Beta zeolite 등의 고체산 촉매를 이용하여 고정층 반응기에서 실험을 수행하여 촉매의 활성이 감소하는 것을 줄일 수 있었다. 그리고 사용한 촉매를 열처리 하여 재사용 할 수 있는 가능성을 발견하였다[4]. 공정의 안정성, 작업 시간의 단축, 저비용, 유해 물질의 제거 등 이 시대가 요구하는 친환경기술로써 앞으로도 연구가 활발할 것으로 예상된다.

Fig. 1은 2-naphthol과 에탄올의 에테르화 반응을 도식화 한 것이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@kRICT.re.kr

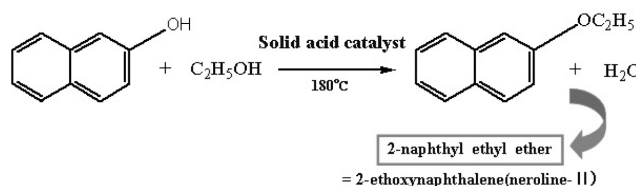


Fig. 1. Reaction scheme in the etherification of 2-naphthol with ethanol over solid acid catalyst.

Kirumakki 등[5]은 제올라이트 H- β , 제올라이트 H-Y, H-ZSM-5 등의 촉매를 사용하여 dimethyl carbonate(DMC)와 메탄올에서 2-naphthol의 알킬화반응을 연구하였다. 알킬화작용제로서 메탄올과 DMC 사용에 불문하고 이 촉매들을 사용한 2-naphthol의 알킬화반응 메커니즘은 Langmuir-Hinshelwood 형태의 동역학 모델에 따랐다. H form의 촉매들은 Brsted acid로 작용하였다. 촉매의 표면에는 H⁺가 있어 산점을 형성하였다. 알킬화작용제로 메탄올을 사용할 때는 부산물로 물이 생성되었고, DMC를 사용할 때는 부산물로 CO₂와 메탄올이 생성되었다. 촉매 표면에 있는 산점에 2-naphthol과 알킬화작용제가 흡수되어 활성화 되는 정도에 따라 2-naphthol의 방향족 고리에 있는 탄소와 결합하는 C-알킬화반응과 2-naphthol의 OH기에 있는 산소와 반응하는 O-알킬화반응 생성물의 양이 달라진다고 한다. 세공 크기의 제한 때문에 ZSM-5보다 제올라이트 β 와 제올라이트 Y에서 2-methoxynaphthalene의 수율이 더 우수하였다. 그리고 제올라이트 Y보다 제올라이트 β 에서 methylation이 더 잘 이루어졌다. 이것은 중간 세기의 산점이 더 많았기 때문인 것으로 해석된다. 촉매 표면의 산성도가 감소하면 2-naphthol 고리의 활성화가 상대적으로 감소하여 2-naphthol 고리에 C-알킬화반응이 일어나는 것으로 알려졌다[6].

본 연구에서는 2-naphthol과 에탄올의 에테르화 반응을 고정층 반응기에서 수행하였다. 오렌지꽃 향을 내는 독특한 특성을 가진 정밀 화학 중간체인 2-naphthyl ethyl ether를 생성하는데 성능이 우수할 것으로 예상되는 메조 세공의 고체산 촉매(CNS-SO₃H, CNSWS-SO₃H, SCMS-SO₃H, MCF-SO₃H, SBA-15-SO₃H)를 합성하였다. SBA-15와 MCF는 silica를 이용하여 만든 메조 세공의 촉매로 널리 알려져 있다. CNS(carbon nano sphere)는 메조 세공 구조 껍질을 갖는 속이 텅 빈 구형의 탄소이다. CNS를 만들기 위해 주형물을 사용하는데 그것이 바로 메조 세공 구조의 silica 물질인 SCMS(silica core/mesoporous shell)이다. SCMS를 주형물로 사용하여 겔표면에 고분자를 입히고 탄화시킨 후에 에칭하여 주형물로 사용한 silica 물질인 SCMS를 완전히 녹여 CNS를 만든다. CNSWS(carbon nano sphere with silica)는 에칭 과정에서 SCMS를 약간만 녹여 안에 구형의 silica가 들어 있도록 만든 것이다. 이렇게 합성한 촉매와 선행 연구[4]에서 성능이 가장 우수한 H-Beta zeolite를 가지고 2-naphthol의 전환율과 2-naphthyl ethyl ether의 선택도를 비교하였다. 본 연구의 목적은 성능이 가장 우수한 촉매를 찾고 그 활성에 영향을 주는 요인을 찾아 원인을 규명하며 촉매의 특성을 분석하여 반응에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

2-1-1. 탄소 계열의 촉매 합성

중공-구형의 메조 세공 탄소(carbon nano sphere, CNS)는 실리카를 사용한 주형법으로 합성하였다[7]. 메조 세공의 실리카

주형을 제조하기 위해 에탄올 : 증류수 : NH₄OH : TEOS : C₁₈TMS = 1,000 ml : 80 ml : 40 ml : 102 ml : 17 ml를 사용하였다. 페놀 10 g과 paraformaldehyde 5 g을 에탄올에 녹여 실리카 주형에 입혔다. 고분자가 코팅된 실리카 주형을 900 °C에서 탄화시켜 실리카 주형에 탄소가 코팅되도록 만들었다. 주형으로 사용한 실리카를 25% HF 용액으로 녹여 속이 비어있는 메조 세공 탄소를 합성하였다. 실리카가 들어있는 메조 세공 탄소(carbon nano sphere with silica, CNSWS)는 주형법으로 중공형의 메조 세공 탄소를 만들기 전 에칭과정에서 HF 용액으로 에칭하여 제조하였다.

2-1-2. 실리카 계열의 촉매 합성

본 연구에서 사용한 메조 세공 실리카케이트는 문헌에 소개된 방법에 따라 제조하였다[8, 9]. SBA-15는 계면활성제 Pluronic P123(M_w = 5800, EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich) 12 g을 증류수 90 g에 녹인 후, 2M HCl 360 g을 넣어 자석막대로 잘 교반시켰다. 이 후, 실리카소스인 tetraethylorthosilicate(TEOS, Samchun) 27 g을 추가하여 100 °C에서 48 h 동안 교반시켰다. 균일하게 잘 교반된 용액을 테프론 반응기에 옮겨 110 °C 오븐에 넣고 48 h 동안 숙성시킨 후, 증류수로 세척하고 진공펌프를 이용하여 걸러내었다. 이렇게 얻은 고체 분말을 110 °C에서 건조시킨 후에 550 °C에서 6 h 동안 소성시켜 SBA-15를 합성하였다.

또 다른 메조 세공 실리카케이트인 MCF는 Pluronic P123 10 g을 증류수 75 g에 녹여 잘 분산시켰다. 이 용액에 1,3,5-Trimethylbenzene(TMB 또는 mesitylene) 14.28 g과 2M HCl 300 g을 넣고 자석막대로 1 h 동안 교반시켰다. TEOS 27.3 g을 추가하여 100 °C에서 24 h 동안 더 교반시킨 후, 테프론 반응기에 옮겨 110 °C 오븐에 넣고 48 h 동안 숙성시켰다. 증류수로 세척하고 진공펌프를 이용하여 걸러낸 후에 110 °C에서 건조시켰다. 550 °C에서 6 h 동안 소성시켜 MCF를 합성하였다[10-12].

구형의 메조 세공 실리카(solid core/mesoporous shell, SCMS) 촉매는 CNS를 제조하기 위해 사용하는 주형물이다. 에탄올 1,000 ml, 증류수 80 ml, NH₄OH 40 ml, TEOS 102 ml, C₁₈TMS 17 ml를 잘 혼합하고 진공 펌프를 사용하여 걸러낸 후, 건조시키고 소성하여 만들었다[7].

2-1-3. 탄소 계열의 산촉매 합성

CNS 1.5 g을 진한황산(>96%) 8.75 ml와 발연황산(SO₃ 26~29.5 wt%) 5 ml 혼합 용액에 넣고 질소 분위기에서 150 °C로 15 h 동안 열을 가하고 상온으로 온도를 낮춘다. 이 용액에 증류수 100 ml를 넣고 진공펌프를 이용하여 걸러내며 중성이 될 때까지 증류수(>80 °C)로 세척한 후, 110 °C 오븐에 건조시켜 CNS-SO₃H를 제조하였다[13]. 같은 방법으로 CNSWS-SO₃H를 제조하였다.

2-1-4. 실리카 계열의 산촉매 합성

SBA-15 1.7 g과 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPTES) 1.7 ml의 혼합물을 톨루엔 25 ml로 24 h 동안 리플렉스 시킨 후, 톨루엔으로 세척하여 걸러내 상온에서 건조시킨다. 이렇게 얻은 고체 분말을 30% 과산화수소 3.75 ml와 메탄올 8.0 ml에 넣고 60 °C에서 24 h 동안 산화시킨 후에 메탄올로 세척하여 걸러 낸다. 젖은 분말 시료를 0.1 M H₂SO₄(1 wt%)에 4 h 동안 넣어 놓은 후, 메탄올로 세척하며 걸러 내어 상온에서 건조시켜 SBA-15-SO₃H를 제

조하였다[14-18]. 동일한 방법으로 MCF-SO₃H와 SCMS-SO₃H를 제조하였다.

2-2. 촉매 반응 실험

2-Naphthol(99.0%, Samchun)과 에탄올(99.9%, Samchun)을 반응물로 사용하였다.

유리관 반응기에 촉매를 넣고, 주사기 펌프를 이용하여 촉매 층에 반응물을 서서히 주입하였다. 5 h의 반응시간 동안 매 30 분마다 시료를 채취하여 분석하였다. 다양한 촉매의 성능을 조사하기 위하여 선행 연구에서 가장 성능이 좋은 H-Beta 제올라이트에 대한 최적 분석 조건으로 실험하였다[4]. 반응조건은 다음과 같다. 상압 하에서 반응물의 몰비(2-naphthol:에탄올)는 1:20, 반응기의 온도는 180 °C, LHSV = 1 h⁻¹이다. 반응물과 생성물은 에탄올에 희석하여 HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm Film Thickness) capillary column과 FID detector가 장착된 GC(DS6200, Donam Instruments Inc.)로 분석하였다. 2-Naphthol의 전환율과 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 식 (1)과 (2)로 계산하였다.

$$X_{2-naphthol}(\%) = \frac{([2-naphthol]_{in} - [2-naphthol]_{out})}{[2-naphthol]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$X_{2-naphthol}$ 은 2-naphthol의 전환율이다. $[2-naphthol]_{in}$ 은 반응 전의 무게 농도이고 $[2-naphthol]_{out}$ 은 반응 후의 무게 농도이다.

$$S_{ether}(\%) = \frac{[ether]_{out}}{[product]_{total}} \times 100 \quad (2)$$

S_{ether} 은 2-naphthyl ethyl ether의 선택도이다. $[ether]_{out}$ 은 생성된 2-naphthyl ethyl ether의 무게 농도이고 $[product]_{total}$ 은 전체 생성물의 무게 농도이다.

2-3. 촉매 특성 분석

촉매의 형태를 관찰하기 위해 scanning electron microscope(SEM)과 transmission electron microscope(TEM) 분석을 하였고, 촉매의 결정성을 확인하기 위해 Cu tube와 graphite monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX 2200V X-ray diffractometer로 XRD 분석을 수행하였다. N₂ 흡·탈착 등온곡선은 시료를 200 °C에서 4 h 동안 탈기시킨 후 TriStar 3000을 사용하여 측정하였다. 비표면적은 brunauer-emmett-teller(BET) method, pore volume과 pore size distribution은 barret-joyner-halenda(BJH) method로부터 계산하였다. 촉매 표면의 산성도를 측정하기 위하여 NH₃ 승온 탈착(NH₃-TPD) 실험을 수행하였다. NH₃-TPD 조건은 다음과 같다. 먼저 촉매 0.1 g을 550 °C에서 5 h 동안 소성시켰다. 승온속도 10 °C/min으로 상온에서 450 °C까지 온도를 올린 후 450 °C에서 2 h 동안 헬륨 가스로 전 처리 하였다. 100 °C에서 1 h 동안 암모니아 가스를 흡착시켰고, 물리흡착을 배제하기 위해 같은 온도에서 30분 동안 헬륨

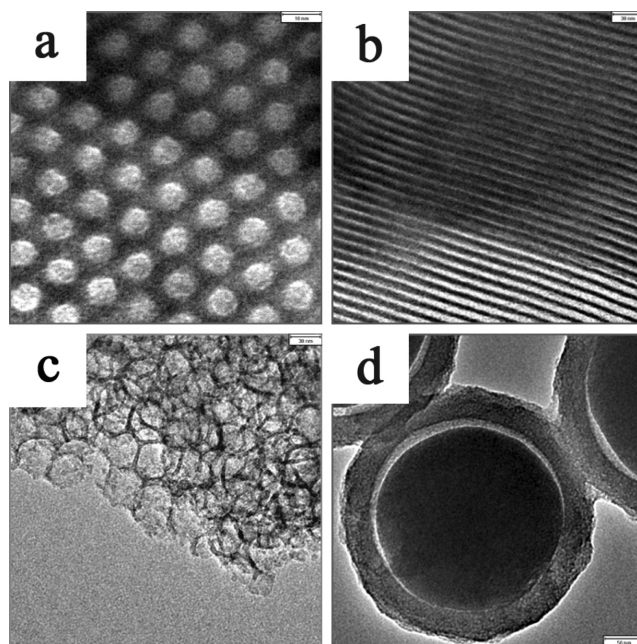


Fig. 2. TEM images of (a) and (b) SBA-15, (c) MCF, and (d) CNSWS.

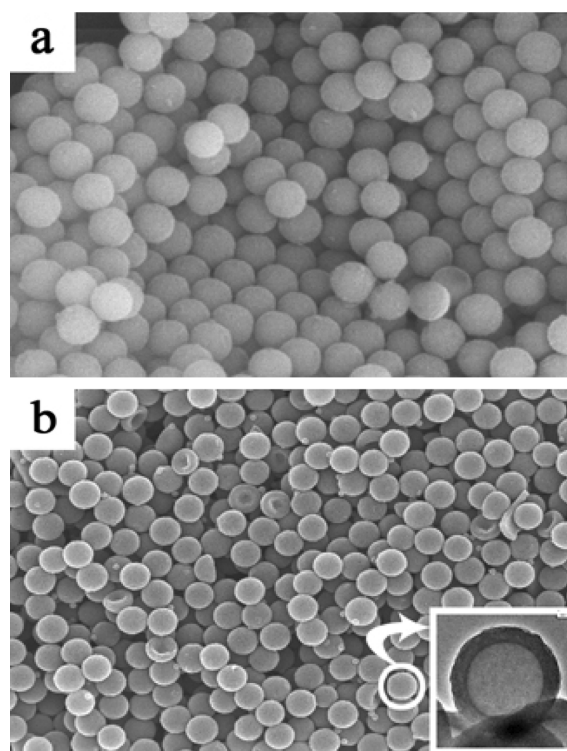


Fig. 3. SEM images of (a) SCMS and (b) CNS.

가스를 붙어 넣어 주었다[19,20]. 100 °C에서 800 °C까지 5 °C/min으로 승온시키며 NH₃ 탈착 곡선을 얻었다.

Table 1. Physical properties of various solid acid catalysts prepared in this work

Catalyst	Surface area S_{BET} (m ² /g)	Total pore volume V_{pore} (cm ³ /g)	Average pore diameter d_{pore} (Å)
SBA-15	761	1.18	62.1
SCMS	476	0.46	38.2
CNS	1000	0.90	35.9
CNSWS	402	0.37	36.7

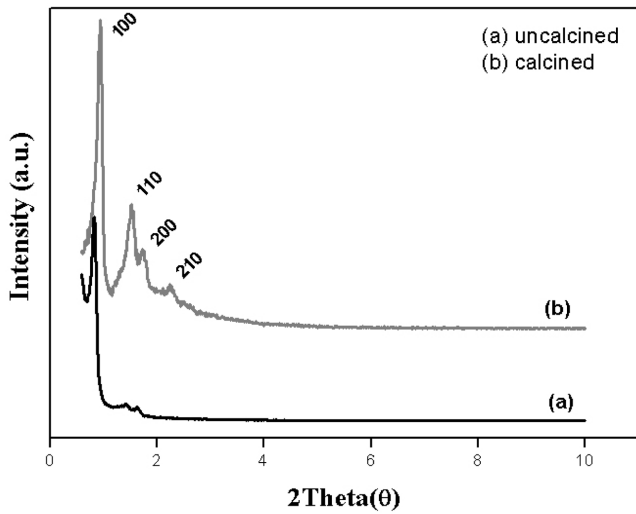


Fig. 4. XRD pattern of (a) uncalcined SBA-15 and (b) calcined SBA-15.

3. 결과 및 고찰

촉매의 형태를 관찰하기 위해 TEM(Fig. 2)과 SEM(Fig. 3) 분석을 수행하였다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 잘 배열된 2-dimension hexagonal 구조인 SBA-15의 TEM 사진이다. Fig. 3(a)는 메조 세공 구형의 실리카이다. Fig. 3(b)는 구형의 실리카를 주형으로 사용하여 합성한

CNS이다. 이 구형의 탄소는 옆의 조그만 사진처럼 속이 텅 비어 있다. Fig. 2(d)는 실리카가 구형의 탄소 안에 들어있는 CNSWS이다. Fig. 3(b)와 비교할 때 안쪽에 실리카가 들어있는 것을 쉽게 알 수 있다.

SBA-15와 MCF는 결정성이 있다고 잘 알려져 있다[7-9]. 이 두 촉매의 결정성을 확인하기 위하여 XRD($0.6^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$) 분석을 수행하였다. Fig. 4는 SBA-15 소성 전과 후의 XRD 그래프이다. 소성 전보다 550°C 에서 소성 후 결정성이 더욱 확연하게 나타났다.

BET 분석을 수행하여 비표면적, 세공 크기 및 세공 부피를 관찰하였다. Fig. 5는 SBA-15, SCMS, CNS, CNSWS의 N_2 흡·탈착 등온곡선이다. Fig. 5(a)에서 흡·탈착 등온선의 hysteresis로 보아 SBA-15는 원통형의 메조 세공을 갖고 있음을 짐작할 수 있다. Fig. 5(b)는 SCMS가 속이 꽉찬 구형의 실리카 표면에 메조 세공이 있음을 보여준다. Fig. 5(c)와 (d)는 속이 텅 빈 메조 세공의 껍질을 갖는 구형의 물질과 메조 세공의 껍질 안쪽에 구형의 실리카가 들어있는 물질이다. 각 촉매에 대한 비표면적, 세공 크기 및 세공 부피는 Table 1에 나타나 있다. CNSWS와 SCMS의 비표면적은 $400\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$, SBA-15의 비표면적은 약 $760\text{ m}^2/\text{g}$, CNS의 비표면적은 $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 기공은 diameter가 $3.5\sim 6.2\text{ nm}$ 인 메조 세공이다. Fig. 5에 삽입되어 있는 pore size distribution에서 메조 세공의 분포를 볼 수 있다.

Fig. 6은 메조 세공의 고체 촉매와 sulfonic acid group이 있는 메조 세공의 고체산 촉매를 사용한 2-naphthol의 전환율을 비교한 것

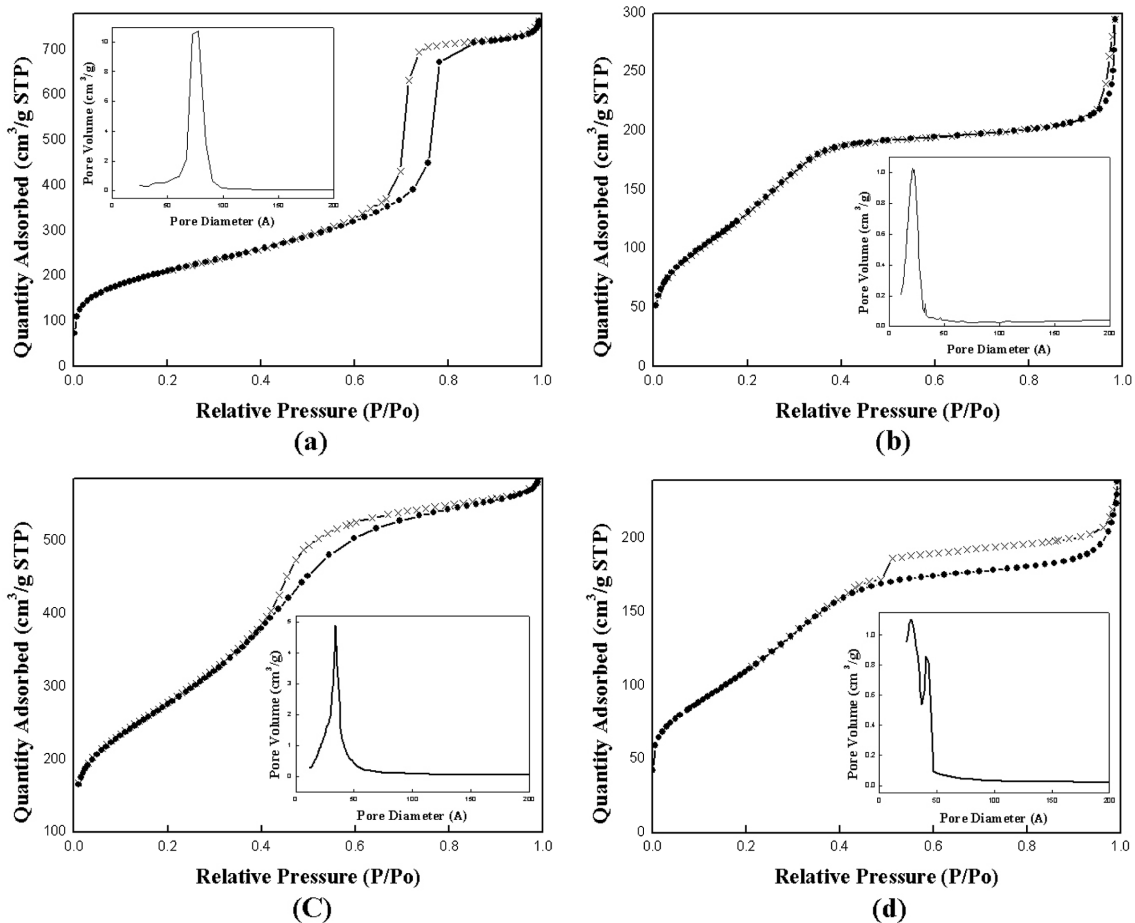


Fig. 5. N_2 adsorption-desorption isotherms of (a) SBA-15, (b) SCMS, (c) CNS, and (d) CNSWS included pore size distribution by BJH desorption.

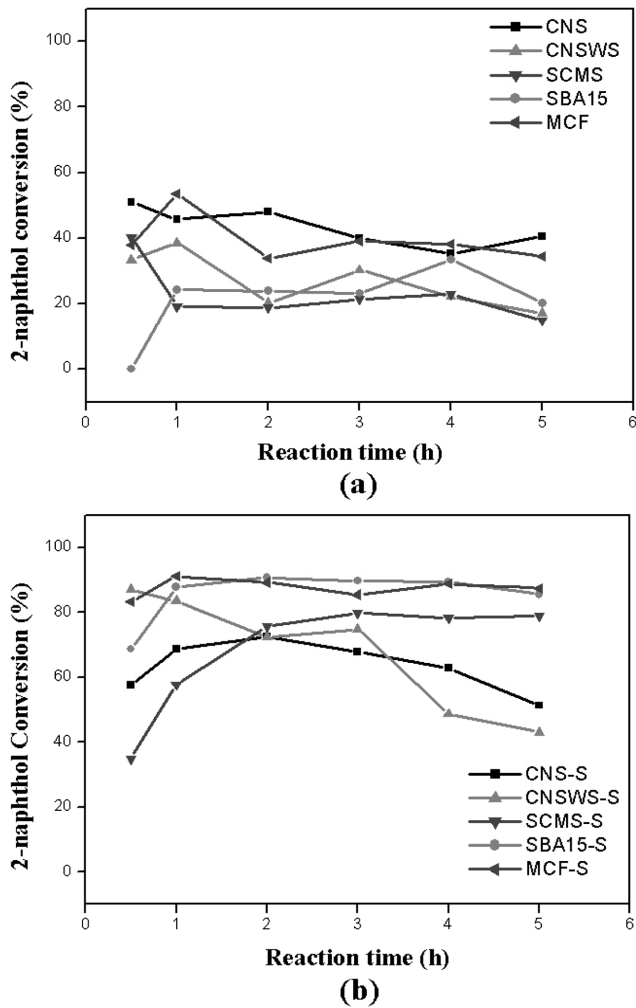


Fig. 6. Variation of conversion of 2-naphthol with reaction time over (a) mesoporous solid catalysts and (b) mesoporous solid acid catalysts treated with sulfonic acid. Reaction conditions: LHSV=1 h⁻¹; Temp = 180 °C; 2-naphthol/ethanol(mol/mol) = 1/20 [-S of (b) means sulfonic acid group(-SO₃H)].

이다. 반응온도 180 °C에서 5 h 동안 반응하며 매 30분마다 시료를 채취하고 GC로 분석하여 결과를 얻었다. 산화처리 전 촉매의 경우는 전환율이 50% 이내로 나타났으며, 산화처리를 한 이후의 경우는 그렇지 않았을 때보다 전환율이 증가하였다. 탄소 계열의 촉매 CNS-SO₃H와 CNSWS-SO₃H의 전환율은 20~40%, 실리카 계열의 촉매 SBA-15-SO₃H, MCF-SO₃H, SCMS-SO₃H의 전환율은 50~60% 증가하였다. 산화처리를 한 이후의 실리카 계열 촉매는 반응이 진행되는 5 h 동안 전환율이 점차 증가하여 유지되는 반면, 산화처리를 하기 이전의 탄소 계열 촉매는 반응시간이 지남에 따라 전환율이 감소하였다. 다음은 메조 세공의 고체 촉매와 sulfonic acid group이 있는 메조 세공의 고체산 촉매로 실험하여 얻은 2-naphthyl ethyl ether의 선택도이다(Fig. 7). 산화처리 이전의 촉매에서는 선택도가 0%였다. 산화처리 이후의 실리카 계열 촉매의 선택도는 90% 이상이었지만, 산화처리 이후의 탄소 계열 촉매의 경우 선택도는 20% 미만이었다.

Fig. 8은 sulfonic acid group이 없는 촉매와 있는 촉매에서의 전환율을 비교한 것으로 3 h 동안 반응한 후의 샘플을 채취하여 분석하였다. 산화처리를 하기 이전의 촉매에서 40% 미만을 나타내던 전

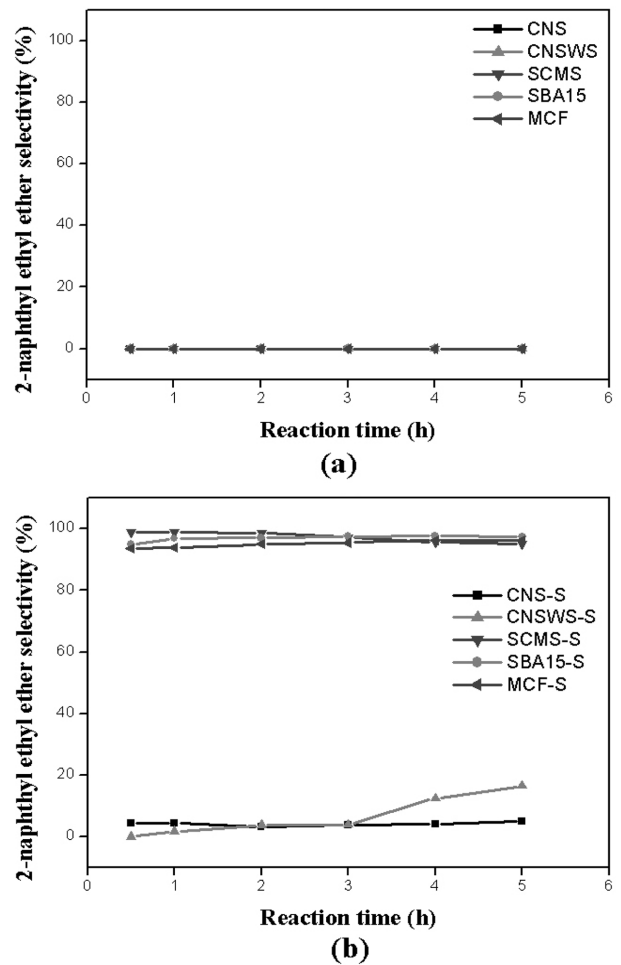


Fig. 7. Variation of selectivity of 2-naphthyl ethyl ether with reaction time over (a) mesoporous solid catalysts and (b) mesoporous solid acid catalysts treated with sulfonic acid. Reaction conditions: LHSV = 1 h⁻¹; Temp = 180 °C; 2-naphthol/ethanol(mol/mol) = 1/20 [-S of (b) means sulfonic acid group(-SO₃H)].

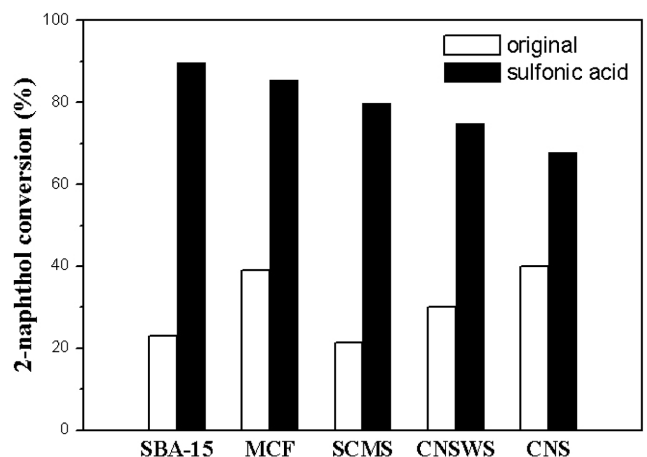


Fig. 8. Comparison of 2-naphthol conversion with solid catalysts and solid catalysts with sulfonic acid. Reaction conditions: LHSV = 1 h⁻¹; Temp = 180 °C; 2-naphthol/ethanol(mol/mol) = 1/20. The products were collected after 3 h.

환율이 산화처리를 한 이후의 경우 전환율이 30~70% 까지 증가했음을 관찰하였다.

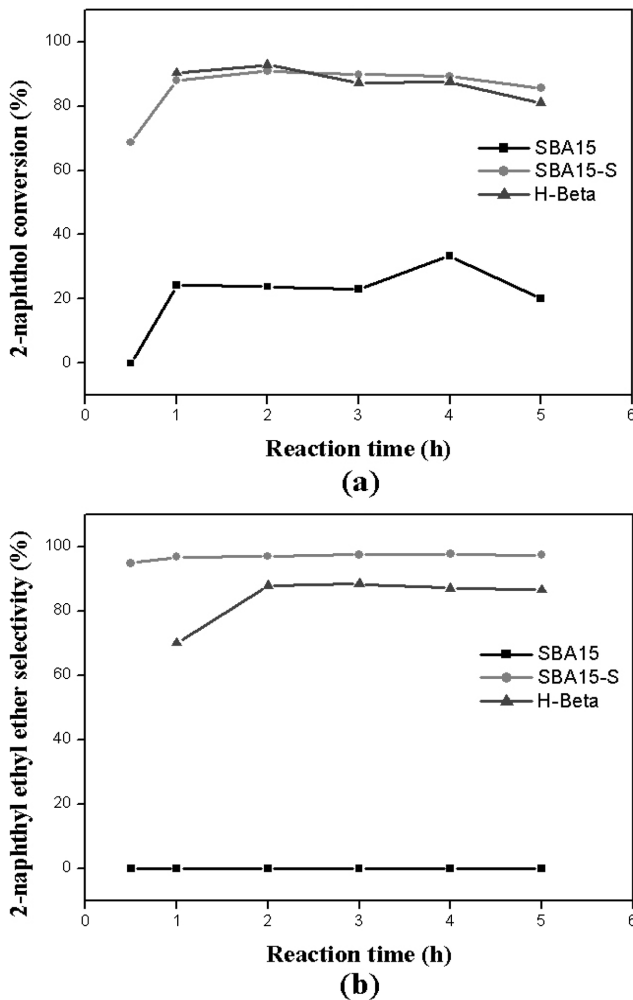


Fig. 9. Etherification of 2-naphthol with ethanol over SBA-15, SBA-15-SO₃H, and H-Beta zeolite. (a) conversion of 2-naphthol, (b) selectivity of 2-naphthyl ethyl ether. Reaction conditions: LHSV = 1 h⁻¹; Temp = 180 °C; 2-naphthol/ethanol(mol/mol) = 1/20 [-S of (a) and (b) means sulfonic acid group(-SO₃H)].

본 연구에서 2-naphthol의 전환율이 가장 큰 촉매는 SBA-15-SO₃H였다. 2-Naphthyl ethyl ether의 선택도가 가장 높은 촉매도 SBA-15-SO₃H였다. SBA-15, SBA-15-SO₃H 촉매를 이전 연구 결과 [4]에서 가장 우수한 촉매로 확인된 H-Beta(Si/Al=12.5) 제올라이트를 가지고 실험하여 비교하였다(Fig. 9). 실험 방법은 앞에서 수행한 방법과 동일하였다. SBA-15-SO₃H와 H-Beta의 2-naphthol 전환율은 거의 비슷하였다. 2-Naphthyl ethyl ether의 선택도는 SBA-15-SO₃H가 H-Beta 보다 9~11% 높게 나타났다. Fig. 10은 산화처리 이전과 이후의 SBA-15 촉매의 암모니아 탈착곡선이다. 두 그래프에서 암모니아의 흡착량을 비교하였을 때, SBA-15-SO₃H 촉매가 산화처리를 하기 전의 촉매보다 흡착량이 더 많은 것을 관찰하였다. 이는 촉매에 산화처리를 한 이후 촉매 표면에 산점이 형성되어 흡착량이 증가되었을 것으로 예상된다.

산점의 유무에 무관하게 반응물은 전환되었다. 하지만 2-naphthyl ethyl ether의 생성은 전혀 없었다. 이는 산점의 유무가 아니라 촉매의 메조 세공의 영향으로 인해 반응물이 전환되었을 것으로 예상된다. 산점이 없는 촉매에서 생성물에 대한 선택도가 전혀 없었다는 것은 O-알킬화반응이 일어나지 않았음을

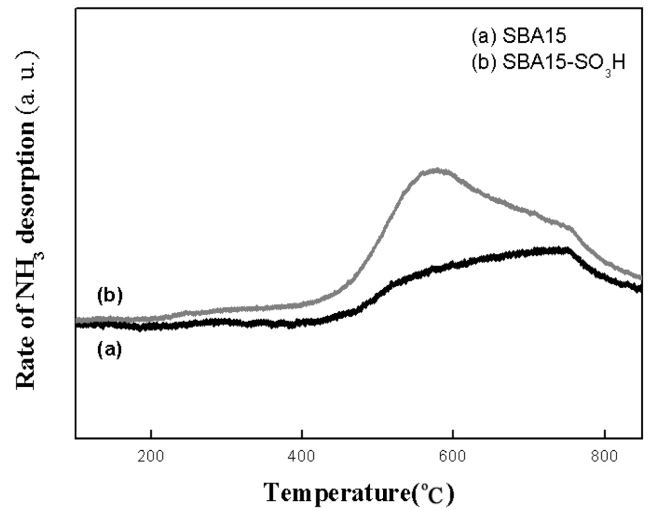


Fig. 10. NH₃-TPD profiles of (a) SBA-15 and (b) SBA-15 with SO₃H group.

증명한다.

산점이 형성된 후 각 촉매의 선택도는 증가되었다. 이는 sulfonic acid group(-SO₃H)의 H⁺가 Brnsted acid로 작용하여 2-naphthol과 에탄올의 반응을 활성화시켰을 것으로 추측한다(Fig. 10). 산점이 형성된 후 탄소 계열 촉매의 선택도는 4~8% 증가하였으나, 실리카 계열 촉매의 선택도는 90~99% 증가하였다. 산점이 형성된 이후에 2-naphthol의 전환율은 전체적으로 많은 양이 증가하였지만, 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 실리카 계열의 고체산 촉매와 탄소 계열의 고체산 촉매가 다른 경향을 보였다. 실리카 계열의 고체산 촉매는 선택도가 90~99% 증가한 반면, 탄소 계열의 고체산 촉매는 4~8% 증가하였다. 탄소 계열의 촉매 보다는 실리카 계열의 촉매에 산점이 더 잘 형성된 것으로 생각한다. 그리고 탄소 계열의 촉매 중에서 CNS는 선택도의 증가가 거의 없는 반면에 CNSWS의 선택도는 3 h 이후에 조금씩 증가하였다. 이는 산점이 생긴 구형의 실리카가 메조 세공의 탄소에 둘러싸여 있기 때문에 반응물이 메조 세공의 좁쌀을 침투해 들어갈 때 시간이 걸리고, 또한 침투하여 들어간 반응물이 실리카 표면의 산점과 반응하여 생성된 2-naphthyl ethyl ether가 바깥으로 빠져 나와 검출되는데 시간이 걸리기 때문에 3 h 이후에 선택도가 증가한 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 메조 세공의 고체산 촉매를 사용하여 에탄올과 2-naphthol의 에테르화 반응을 실험하였다. 실리카 계열 촉매에 산점을 형성시켰을 때, 2-naphthol의 전환율은 50~60% 증가하였고, 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 90~99% 증가하였다. 탄소 계열의 촉매에서는 2-naphthol의 전환율은 20~40%, 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 4~8% 증가하였다. 산점이 없는 촉매에서는 2-naphthyl ethyl ether의 생성은 전혀 없었다. 이는 에테르화 반응에서 중요한 O-알킬화 반응이 일어나지 않았음을 의미한다. 산점이 있는 촉매에서는 실리카 계열의 경우 선택도는 90% 이상으로 높게 나타났고, 탄소 계열의 경우 20% 이하로 낮게 나타났다. 산점의 형성이 에테르화 반응에 영향이 있었다. 산점의 형성은 탄소 계열의 촉매에서 보다 실리카 계열의 촉매에서 잘 이루어졌다. 성능이 가

장 우수한 촉매는 SBA-15-SO₃H이었다. 이 촉매에서 2-naphthol의 전환율은 85~90%, 2-naphthyl ethyl ether의 선택도는 95~99%로 매우 높게 나타났다.

감 사

본 연구는 산업기술연구회의 지원에 의하여 수행되었으며, 한국 과학재단의 국가 과학기술 장학사업(S2-2006-000-00450-1) 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yadav, G. D. and Krishnan, M. S., "Etherification of β -Naphthol with Alkanols Using Modified Clays and Sulfated Zirconia," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(8), 3358-3365(1998).
2. Selvaraj, M., Pandurangan, A., Seshadri, K. S., Sinha, P. K., Krishnasamy, V. and Lal, K. B., "Synthesis of ethyl β -naphthyl ether (neroline) using SO₄²⁻/Al-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **192**(1-2), 153-170(2003).
3. Chen, L.-W., Chou, C.-Y. and Ko, A.-N., "Novel Efficient Synthesis of β -naphthyl Methyl Ether using Sulfated Mesoporous Molecular Sieve Al-MCM-41," *Applied Catalysis A: General*, **178**(1), L1-L6(1999).
4. Kim, J. W., Kim, D. J., Han, J. U., Kang, M., Kim, J. M. and Yie, J. E., "Preparation and Characterization of Zeolite Catalysts for Etherification Reaction," *Catalysis Today*, **87**(1-4), 195-203(2003).
5. Kirumakki, S. R., Nagaraju, N., Chary, K. V. R. and Narayanan, S., "A facile O-alkylation of 2-naphthol over Zeolites H β , HY, and HZSM5 using Dimethyl Carbonate and Methanol," *J. Catalysis*, **221**(2), 549-559(2004).
6. Porchet, S., Minsker, L. K., Doepper, R. and Renken, A., "Catalyst Development for the Selective Methylation of Catechol," *Chem. Eng. Sci.*, **51**(11), 2933-2938(1996).
7. Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C.-H., Yu, J.-S. and Hyeon, T., "Fabrication of Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Structures," *Adv. Mater.*, **14**(1), 19-21(2002).
8. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279**(5350), 548-552(1998).
9. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(24), 6024-6036(1998).
10. Lettow, J. S., Han, Y. J., Schmidt-Winkel, P., Yang, P., Zhao, D., Stucky, G. D. and Ying, J. Y., "Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas," *Langmuir*, **16**(22), 8291-8295(2000).
11. Szymaska, K., Bryjak, J., Mrowiec-Białoń, J. and Jarzębski, A. B., "Application and Properties of Siliceous Mesostructured Cellular Foams as Enzymes Carriers to Obtain Efficient Biocatalysts," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **99**(1-2), 167-175(2007).
12. Kim, H., Jung, J. C., Kim, P., Yeom, S. H., Lee, K.-Y. and Song, I. K., "Preparation of H₃PMo₁₂O₄₀ Catalyst Immobilized on Surface Modified Mesostructured Cellular foam (SM-MCF) Silica and its Application to the Ethanol Conversion Reaction," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **259**(1-2), 150-155(2006).
13. Takagaki, A., Toda, M., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K. and Hara, M., "Esterification of Higher Fatty Acids by a Novel Strong Solid Acid," *Catalysis Today*, **116**(2), 157-161(2006).
14. Yang, L. M., Wang, Y. J., Luo, G. S. and Dai, Y. Y., "Functionalization of SBA-15 Mesoporous Silica with Thiol or Sulfonic Acid Groups Under the Crystallization Conditions," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**(1-3), 275-282(2005).
15. Zheng, Y., Li, J., Zhao, N., Wei, W. and Sun, Y., "One-pot Synthesis of Mesostructured AlSBA-15-SO₃H Effective Catalysts for the Esterification of Salicylic Acid with Dimethyl Carbonate," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92**(1-3), 195-200(2006).
16. Karimi, B. and Khalkhali, M., "Silica Functionalized Sulfonic Acid as a Recyclable Interphase Catalyst for Chemoselective Thioacetalization of Carbonyl Compounds in Water," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **271**(1-2), 75-79(2007).
17. Gupta, R., Paul, S. and Gupta, R., "Covalently Anchored Sulfonic Acid onto Silica as an Efficient and Recoverable Interphase Catalyst for the Synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones/thiones," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **266**(1-2), 50-54(2007).
18. Margolese, D., Melero, J. A., Christiansen, S. C., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups," *Chem. Mater.*, **12**(8), 2448-2459(2000).
19. Reddy, S. S., Raju, B. D., Kumar, V. S., Padmasri, A. H., Narayanan, S. and Rao, K. S. R., "Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous SBA-15 for Selective Synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane," *Catal. Commun.*, **8**(3), 261-266(2007).
20. Kumar, V. S., Nagaraja, B. M., Shashikala, V., Seetharamulu, P., Padmasri, A. H., Raju, B. D. and Rao, K. S. R., "Role of Acidic and Basic Sites of Al₂O₃ in Predicting the Reaction Pathway of Isophorone Transformation," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **223**(1-2), 283-288(2004).