

Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매를 이용한 n-Butanol로부터 Di-n-Butyl Ether의 제조

김정권 · 최정호 · 이종협 · 송인규[†]

서울대학교 공과대학 화학생명공학부
151-744 서울특별시 관악구 관악로 599
(2011년 9월 19일 접수, 2011년 10월 10일 채택)

Etherification of n-Butanol to Di-n-Butyl Ether over $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson Heteropolyacid Catalysts

Jeong Kwon Kim, Jung Ho Choi, Jongheop Yi and In Kyu Song[†]

School of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering, Seoul National University,
599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea
(Received 19 September 2011; accepted 10 October 2011)

요 약

Keggin 형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson 형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 (Heteropolyacid) 촉매를 이용하여 n-Butanol의 에테르화(Etherification) 반응을 통한 Di-n-Butyl Ether의 제조를 수행하였다. 먼저 Niobium이 서로 다른 비율로 치환된 Keggin형 및 Wells-Dawson형 헤테로폴리산 촉매를 제조하였다. FT-IR, ICP-AES 및 ^{31}P NMR 분석을 통하여 촉매가 잘 제조되었음을 확인하였다. NH_3 -TPD(Temperature-Programmed Desorption) 분석을 통해 헤테로폴리산 촉매의 산특성을 측정하였다. 두 계열의 촉매군에서 헤테로폴리산 촉매는 Niobium의 함량에 따라 다른 산특성을 나타내었다. 이후, 헤테로폴리산 촉매를 에테르화 반응에 적용하고 촉매의 반응활성과 산특성 간의 상관관계를 분석하였다. Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매의 Acidity는 Keggin형과 Wells-Dawson형 모두에서 Niobium의 치환량이 증가함에 따라 감소하였으며, n-Butanol의 전환율과 Di-n-Butyl Ether로의 수율은 헤테로폴리산 촉매의 구조와 관계없이 Acidity가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 이처럼 헤테로폴리산의 Acidity는 n-Butanol의 에테르화(Etherification) 반응을 통한 Di-n-Butyl Ether의 제조 반응에서 촉매 활성을 결정하는 중요한 요소로 작용하였다.

Abstract – Etherification of n-butanol to di-n-Butyl Ether was carried out over Keggin $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts. Niobium-substituted Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid catalysts with different niobium content were prepared. Successful preparation of the catalysts was confirmed by FT-IR, ICP-AES, and ^{31}P NMR analyses. Their acid properties were determined by NH_3 -TPD (Temperature-Programmed Desorption) measurements. Heteropolyacid catalysts showed different acid properties depending on niobium content in both series. The correlation between acid properties of heteropolyacid catalysts and catalytic activity was then established. Acidity of Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid catalysts decreased with increasing niobium content, and conversion of n-butanol and yield for di-n-butyl ether increased with increasing acidity of the catalysts, regardless of the identity of heteropolyacid catalysts (without heteropolyacid structural sensitivity). Thus, acidity of heteropolyacid catalysts served as an important factor determining the catalytic performance in the etherification of n-butanol to di-n-Butyl Ether.

Key words: Etherification, Di-n-Butyl Ether, Heteropolyacid Catalyst, Niobium, Acidity

1. 서 론

디젤기관에서 적절한 연료첨가제의 첨가는 배출되는 NO_x , CO 및 입자상 물질의 발생을 최소화하고 연료효율을 향상시키는 가장 효과

적인 방법이다[1-3]. 최근, 선형 에테르(Total Number of Atoms \geq 9)가 연료첨가제로서 뛰어난 성능을 보이는 것으로 보고되었으며, 그 중에서도 바이오부탄올(Biobutanol)로부터 직접합성 가능한 Di-n-Butyl Ether는 뛰어난 옥탄가 및 세탄가 향상제로서 주목받고 있다[4]. 하지만 대부분의 선형 에테르 제조에 대한 연구는 Dimethyl Ether와 Diethyl Ether에 집중되어 왔으며[5-7], Di-n-Butyl Ether 제조에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inksong@snu.ac.kr

[‡]이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

기존 선형 에테르는 황산(Sulfuric Acid)을 이용한 선형 알코올(Linear Alcohol)의 탈수화 반응을 통해 제조되었다[8]. 하지만 뛰어난 활성에도 불구하고 상당량의 알킬황화물(Alkyl Sulfate)이 생성되고 균일계 촉매로서 반응기의 부식이나 회수의 어려움과 같은 문제점을 노출하였다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 비균일계 고체산 촉매인 제올라이트(Zeolite)[9], 알루미나(Alumina)[10], 실리카-알루미나(Silica-Alumina)[11] 등이 연구되었으나, 이들은 부생성물인 올레핀(Olefins)으로의 선택도가 높고 촉매적 활성도 상대적으로 매우 낮은 것으로 알려져 있다.

헤테로폴리산(Heteropolyacid) 촉매는 산 및 산화환원 능력을 동시에 지닌 이원촉매이며[12-14], 뛰어난 산특성과 열적 안정성으로 인해 이소부탄과 메탄올의 에스테르화 반응[15] 및 이소부탄의 알킬화 반응[16]등의 다양한 산촉매 반응에서 촉매로 이용되고 있다. 다양한 구조의 헤테로폴리산 촉매 중에서도 중심원소(Heteroatom)와 배위원소(Polyatom)의 비가 1:12인 Keggin형과 2:18인 Wells-Dawson형의 헤테로폴리산이 촉매로서 뛰어난 활성을 보이는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 헤테로폴리산 촉매의 구성원소를 조절함으로써 촉매의 산 능력을 적절하게 변화시킬 수 있다는 점에 착안하여 Niobium이 서로 다른 비율로 치환된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매를 제조하고, n-Butanol로부터 Di-n-Butyl Ether 제조에 적용하였다. NH_3 -TPD 분석을 통해 각각의 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매의 산특성을 측정하였으며, 이로부터 촉매의 산특성과 반응활성 간의 상관관계를 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 헤테로폴리산 촉매제조

Niobium이 치환된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매는 기존에 있는 문헌[17-22]을 참고하여, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (Junsei Chem.), H_3PO_4 (Samchun Chem.), Acetic Acid (Samchun Chem.), Hydrochloric Acid (Sigma-Aldrich), Oxalic Acid (Sigma-Aldrich), $NbCl_5$ (Sigma-Aldrich), $NaHSO_4$ (Junsei Chem.), H_2O_2 (Junsei Chem.), KCl (Junsei Chem.), NaOH (Samchun Chem.)을 이용하여 제조하였다.

제조된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매는 FT-IR (Nicolet, Nicolet 6700), ICP-AES (Shimadzu, ICPS-1000IV) 및 ^{31}P NMR (Bruker, AVANCE 600)을 이용하여 분석하였으며, 기존에 보고된 결과와 비교하여 성공적인 촉매제조를 확인하였다. 본 연구에서는 $x=0, 1, 2, 3$ 인 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 헤테로폴리산 촉매는 K-Nb₀, K-Nb₁, K-Nb₂, K-Nb₃으로 표기하였으며, $x=0, 1, 2, 3$ 인 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매는 WD-Nb₀, WD-Nb₁, WD-Nb₂, WD-Nb₃으로 표기하였다.

2-2. 헤테로폴리산 촉매의 산특성 분석

Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매의 산특성을 측정하고자 NH_3 -TPD (Temperature-Programmed Desorption) 분석을

수행하였다. 우선 각각의 헤테로폴리산 촉매(200 mg)를 Tube형 석영반응기에 도입한다. 운반기체로 헬륨가스(20 ml/min)를 주입하고 200 °C에서 1시간 전처리 과정을 거쳐 촉매표면에 물리흡착된 물을 제거시켜준다. 이후 상온에서 암모니아를 펄스형태(20 ml/min)로 반응기 안으로 과량 주입시켜, 촉매의 모든 산점에 암모니아가 흡착되도록 하였다. 과량의 물리흡착된 암모니아는 100 °C에서 1시간 가량 진공처리를 통해 제거시켜 주었다. 이후 헬륨가스(10 ml/min)를 주입하면서 5 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하면서 탈착되는 암모니아를 검출하였다. 탈착된 암모니아는 MSD (Mass Selectivity Detector)가 장착된 Gas Chromatograph (Agilent, MSD-6890N GC)를 이용하여 분석하였다.

2-3. n-Butanol로부터 Di-n-Butyl Ether 제조

Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매를 이용하여 n-Butanol의 에테르화 반응을 수행하였다. n-Butanol의 에테르화 반응을 통한 Di-n-Butyl Ether의 제조는 Stainless Steel 재질로 제작된 Autoclave 반응기(200 ml)에서 수행하였다. n-Butanol 80 ml와 Toluene 20 ml (Solvent)을 반응기에 주입하고 헤테로폴리산 촉매 1 g을 도입하였다. 산화반응 및 기타 부반응을 최소화하기 위해 질소가스로 몇 차례 환기시켜 주어 반응기 내의 산소를 제거하였다. 이후 반응기의 내부를 200 °C까지 가열하고, 질소분위기(30 bar)에서 3시간 동안 반응을 수행하였다. 반응 후 생성물은 Capillary Column (Agilent, DB-5MS, 60 m×1.0 mm×0.320 mm)이 장착된 Gas Chromatograph (Younglin Corp., YL6100 GC-FID)을 이용하여 분석하였다. n-Butanol의 전환율과 Di-n-Butyl Ether 선택도 및 수율은 기존의 문헌[23]을 참고하여 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{Conversion n-Butanol (\%)} = \frac{\text{Mole of n-Butanol Reacted}}{\text{Mole of n-Butanol in the Feed}} \times 100 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Selectivity for Di-n-Butyl Ether (\%)} \\ = \frac{2 \times \text{Mole of Di-n-Butyl Ether Formed}}{\text{Mole of n-Butanol Reacted}} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Yield for Di-n-Butyl Ether (\%)} \\ = (\text{Conversion of n-Butanol}) \times (\text{Selectivity for Di-n-Butyl Ether}) \end{aligned} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Niobium이 치환된 헤테로폴리산 촉매

Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매들의 특징적인 헤테로폴리음이온 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 헤테로폴리산의 1차구조인 헤테로폴리음이온은 중심원소(Heteroatom)와 배위원소(Polyatom) 및 격자산소(Lattice Oxygen)로 구성되어 있으며 이들 간의 결합은 FT-IR 분석 상에 700-1200 cm^{-1} 의 영역에서 4개의 주된 IR Band로 나타나는 것으로 알려져 있다[24,25]. 예를 들면 Keggin형 K-Nb₀ 촉매의 경우 1080 cm^{-1} 에서 Heteroatom-O 결합이, 982 cm^{-1} 에서 Polyatom=O 결합이 나타나며, 893 cm^{-1} 에서 Polyatom-O-Polyatom(Corner-Sharing) 결합이, 812 cm^{-1} 에서 Polyatom-O-Polyatom(Edge-Sharing) 결합이 나타난다. 이 영역의 4개의 IR band는 나머지 Keggin형 K-Nb₁, K-

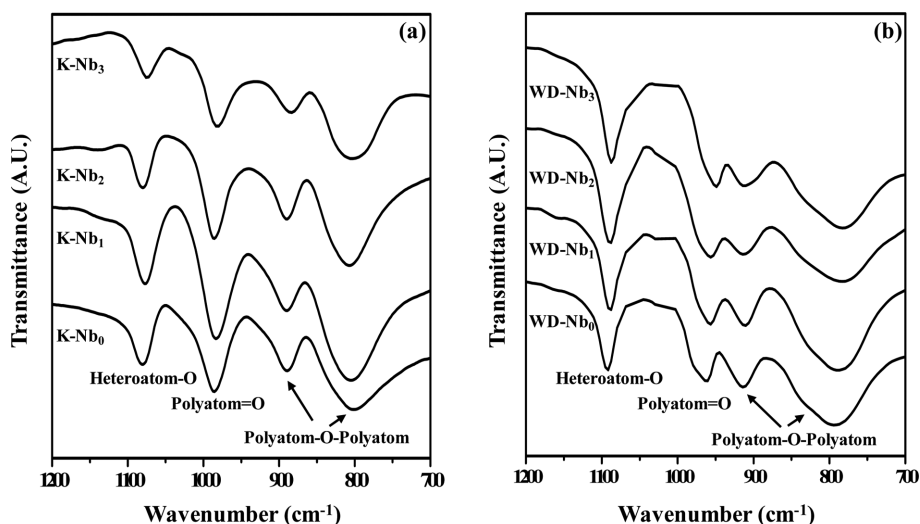


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and (b) $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts.

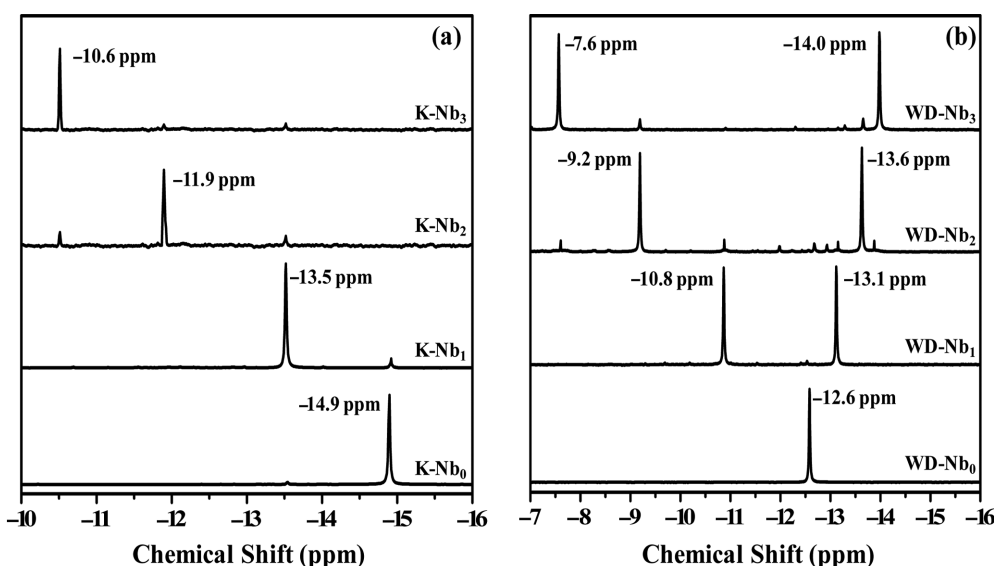


Fig. 2. ^{31}P NMR spectra of (a) $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and (b) $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts dissolved in D_2O . The chemical shift was recorded using H_3PO_4 as an external reference.

Nb_2 , $K-Nb_3$ 촉매에서도 관찰되며, 이로부터 헤테로폴리음이온 구조가 성공적으로 형성되었음을 알 수 있다. Wells-Dawson형 $WD-Nb_0$ 촉매도 마찬가지로 1090 cm^{-1} 에서 Heteroatom-O 결합이, 960 cm^{-1} 에서 Polyatom=O 결합이 나타나며 916 cm^{-1} 에서 Polyatom-O-Polyatom (Corner-Sharing) 결합이, 781 cm^{-1} 에서 Polyatom-O-Polyatom (Edge-Sharing) 결합이 나타난다. 나머지 Wells-Dawson형 $WD-Nb_1$, $WD-Nb_2$, $WD-Nb_3$ 헤테로폴리산 촉매 역시 같은 영역에서 특정 피크가 나타남을 확인하였으며, 이를 통해 헤테로폴리음이온 구조의 성공적인 형성을 확인하였다[26].

추가적으로 ^{31}P NMR 분석을 이용해 헤테로폴리산 촉매의 제조를 확인하였다[27]. Keggin형 $K-Nb_0$, $K-Nb_1$, $K-Nb_2$, $K-Nb_3$ 헤테로폴리산 촉매의 경우 -14.9 , -13.5 , -11.9 , -10.6 ppm 에서 하나의 피크만이 관찰되었으며, 이를 통해 고순도의 헤테로폴리산이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다[20]. 피크의 위치는 Niobium의 치환량이 증가함에 따라 약 $+1.4\text{ ppm}$ 정도의 화학적 이동(Chemical Shift)이

일어나는 것으로 관찰되었다. $WD-Nb_0$ 헤테로폴리산 촉매의 경우 -12.6 ppm 위치에 하나의 주요 피크가 나타남을 확인할 수 있으며 기존의 문헌 값과 일치함을 확인할 수 있다[28]. $WD-Nb_1$, $WD-Nb_2$, $WD-Nb_3$ 헤테로폴리산 촉매의 경우, 각각의 촉매에서 높은 영역의 피크(-13.1 , -13.6 , -14.0 ppm)와 낮은 영역의 피크(-10.8 , -9.2 , -7.6 ppm)가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 Niobium의 치환으로 인해 Wells-Dawson 헤테로폴리산 구조 내의 두 Phosphorous 원자의 대칭성이 사라지기 때문이다. 제조된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매의 Phosphorous, Tungsten, Niobium의 화학적 조성비를 ICP-AES로 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. Phosphorous: Tungsten: Niobium의 이론적인 조성비와 ICP-AES 분석을 통한 측정값이 잘 일치함을 통해 Niobium이 치환된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

Table 1. Chemical composition of phosphorous, tungsten, and niobium in the $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts determined by ICP-AES analyses

Catalyst	Ratio of P:W:Nb	
	Theoretical Value	Measured Value
K-Nb ₀	1.0 : 12.0 : 0.0	1.0 : 12.0 : 0.0
K-Nb ₁	1.0 : 11.0 : 1.0	0.9 : 11.0 : 0.9
K-Nb ₂	1.0 : 10.0 : 2.0	1.2 : 10.0 : 2.1
K-Nb ₃	1.0 : 9.0 : 3.0	1.1 : 9.0 : 3.0
WD-Nb ₀	2.0 : 18.0 : 0.0	2.0 : 18.0 : 0.0
WD-Nb ₁	2.0 : 17.0 : 1.0	2.0 : 17.1 : 1.0
WD-Nb ₂	2.0 : 16.0 : 2.0	2.0 : 16.0 : 2.0
WD-Nb ₃	2.0 : 15.0 : 3.0	2.0 : 15.0 : 3.0

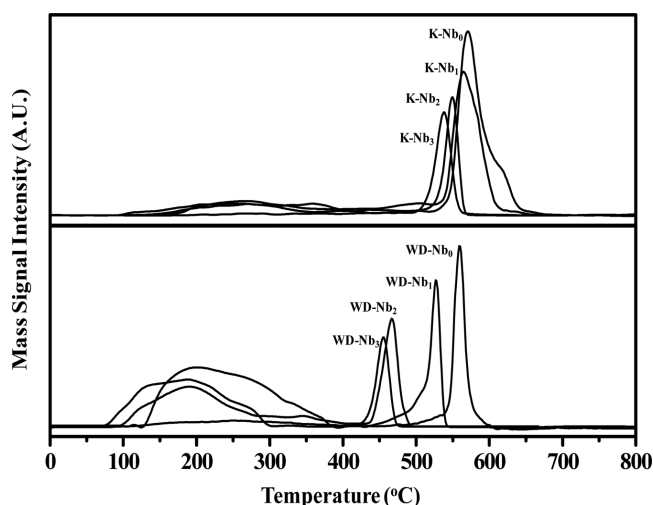


Fig. 3. NH_3 -TPD profiles of $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts.

3-2. Niobium이 치환된 헤테로폴리산 촉매의 산특성

Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매의 산특성은 NH_3 -TPD 분석을 통하여 측정하였다. 측정된 TPD Profile은 Fig. 3에 나타나 있으며, Table 2에 Acidity 값을 요약하였다. 헤테로폴리산 촉매의 Acidity는 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ 헤테로폴리산 촉매의 경우, K-Nb₃(136.1 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < K-Nb₂(163.4 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < K-Nb₁(234.5 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < K-Nb₀(262.1 $\mu\text{mol/g-cat.}$)의 순서로 증

Table 2. Acidity of $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts

Catalyst	Acidity($\mu\text{mol-NH}_3/\text{g-catalyst}$)
K-Nb ₀	262.1
K-Nb ₁	234.5
K-Nb ₂	163.4
K-Nb ₃	136.1
WD-Nb ₀	247.4
WD-Nb ₁	169.0
WD-Nb ₂	139.1
WD-Nb ₃	82.0

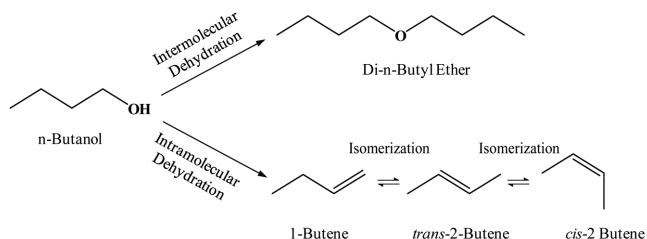


Fig. 4. Scheme for dehydration of n-butanol.

가하며, Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ 헤테로폴리산 촉매의 경우, WD-Nb₃(82.0 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < WD-Nb₂(139.1 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < WD-Nb₁(169.0 $\mu\text{mol/g-cat.}$) < WD-Nb₀(247.4 $\mu\text{mol/g-cat.}$)의 순서로 증가 하는것으로 나타났다. 또한 전체적으로 보았을 때 WD-Nb₃ < K-Nb₃ < WD-Nb₂ < K-Nb₂ < WD-Nb₁ < K-Nb₁ < WD-Nb₀ < K-Nb₀의 경향을 보인다. Keggin형 및 Wells-Dawson형 헤테로폴리산 모두에서 Niobium의 함량이 감소함에 따라 Acidity가 증가하며, Keggin형이 Wells-Dawson형보다 상대적으로 더 높은 Acidity를 나타내는 것으로 관찰되었다.

3-3. n-Butanol로부터 Di-n-Butyl Ether 합성반응

n-Butanol을 통한 Di-n-Butyl Ether의 합성은 n-Butanol의 탈수화 반응에 의해 진행되며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. n-Butanol의 탈수화 반응은 분자간 탈수화 반응과 분자내 탈수화 반응이 평행반응으로 일어나는 것으로 알려져 있다. Di-n-Butyl Ether의 합성은 헤테로폴리산 촉매의 표면에 흡착된 n-Butanol 분자간 탈수반응(Intermolecular Dehydration)에 의해 진행되며, 1-Butene으로의 전환은 합성은 촉매 내부에 흡착된 분자의 분자내 탈수 반응(Intramolecular Dehydration)에 의해 진행되고, 이성화 반응에 의해 cis-2-Butene, trans-2-Butene 등이 생성되는 것으로 알려져 있다[29].

구조 및 조성이 상이한 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매를 이용하여 Di-n-Butyl Ether를 합성하는 반응을 수행하였으며, 반응실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. n-Butanol의 전환율은 Niobium의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Keggin형 및 Wells-Dawson형 헤테로폴리산 촉매 모두에서 동일하게 나타났다. Di-n-Butyl Ether로의 선택도는 모든 촉매에서 매우 높은 것으로 나타났다.

3-4. 헤테로폴리산 촉매의 산특성과 반응활성간의 상관관계

3-2절과 3-3절의 밝힌 결과를 토대로 헤테로폴리산 촉매의 산특성과 Di-n-Butyl Ether의 수율의 관계에 대해서 살펴보았다. 헤테로폴리산 촉매의 Acidity와 반응 수율은 Niobium이 치환되지 않은 K-Nb₀ 헤테로폴리산 촉매와 WD-Nb₀ 헤테로폴리산 촉매에서 가장 높게 나타났으며, Niobium의 함량이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 보였다. Fig. 6은 헤테로폴리산 촉매의 Acidity와 Di-n-Butyl Ether의 수율 사이의 관계를 나타낸 것이다. Niobium이 치환된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매의 반응활성은 헤테로폴리산 구조에 관계없이 Acidity가 증가할수록 증가함을 확인할 수 있다. 따라서 헤테로폴리산 촉매의 Acidity는 Di-n-Butyl Ether의 수율을 결정하는 중요한 요소라 판단된다.

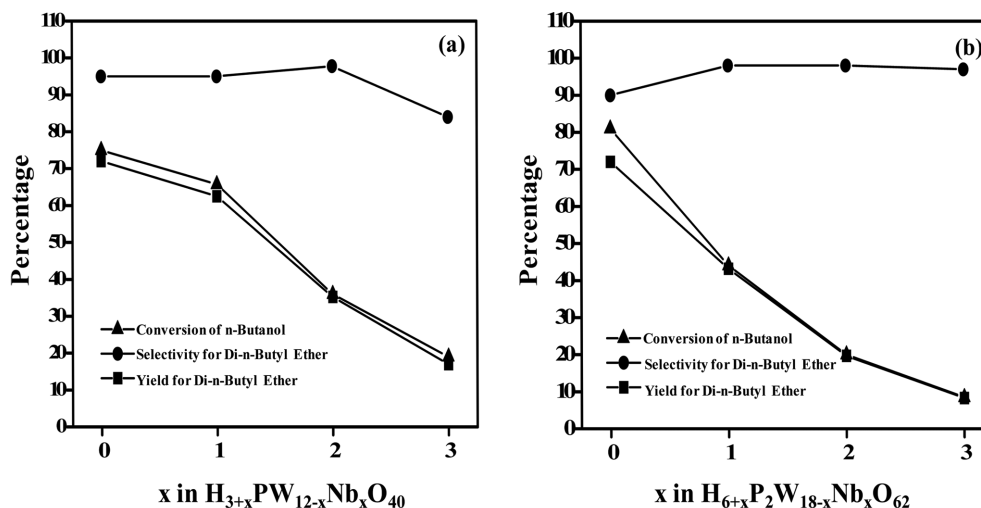


Fig. 5. Catalytic performance of (a) $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and (b) $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts in the etherification of n-butanol.

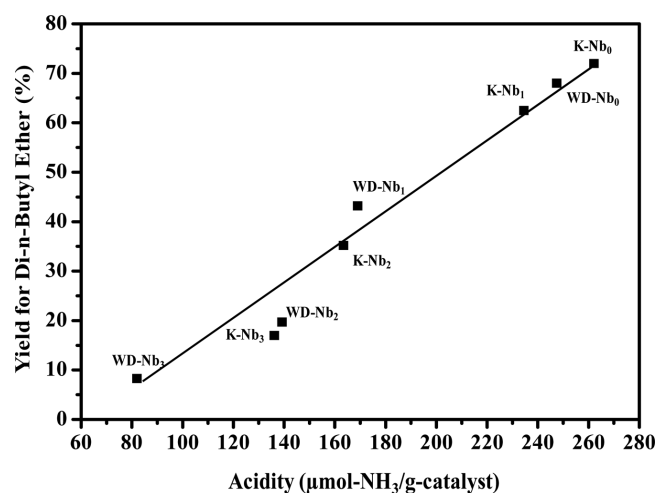


Fig. 6. Correlation between acidity of $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts and yield for di-n-butyl ether.

4. 결 론

본 연구에서는 Niobium이 치환된 Keggin형 $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 및 Wells-Dawson형 $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 헤테로폴리산 촉매를 n-Butanol로부터 Di-n-Butyl Ether의 합성반응에 적용하여 보았다. 각각의 Keggin형 및 Wells-Dawson 헤테로폴리산 촉매를 제조하고, FT-IR, ^{31}P NMR 및 ICP-AES 분석을 통해 촉매가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. NH_3 -TPD 분석을 통해 제조된 헤테로폴리산 촉매의 산특성을 측정하였으며, 촉매의 Niobium의 함량이 증가함에 따라 Acidity가 감소하는 것으로 나타났다. 이를 에테르화 반응에 적용시킨 결과, 헤테로폴리산 촉매 구조와 관계없이 촉매의 Acidity가 증가함에 따라 Di-n-Butyl Ether의 수율도 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 환경부 “환경융합신기술 개발사업(202-101-009)”의 일

환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Tejero, J., Fité, C., Iborra, M., Izquierdo, J. F., Cunill, F. and Bringué, R., “Liquid-phase Dehydrocondensation of 1-Pentanol to Di-n-pentyl ether (DNPE) over Medium and Large Pore Acidic Zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**(3), 650-660(2009).
- Patrini, R. and Marchionna, M., US Patent 0159341 (2003).
- Golubkov, A., WO Patent 01/018154(2001).
- Alaoui, F. E. M., Montero, E. A., Bazile, J. -P., Aguilar, F. and Bonded, C., “Liquid Density of Biofuel Additives: 1-Butoxybutane at Pressures up to 140 MPa and from (293.15 to 393.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, **56**(3), 595-600(2011).
- Xu, M., Lunsford, J. H., Goodman, D. W. and Bhattacharyya, A., “Synthesis of Dimethyl Ether (DME) from Methanol over Solid-acid Catalysts,” *Appl. Catal. A*, **149**(2), 289-301(1997).
- Woodhouse, J. C., US Patent 2014408(1935).
- Golay, G., Kiwi-Minsker, L., Doeppwe, A. and Renken, A., “Influence of the Catalyst Acid/base Properties on the Catalytic Ethanol Dehydration under Steady State and Dynamic Conditions. In situ Surface and Gas-phase Analysis,” *Chem. Eng. Sci.*, **54**(15-16), 3593-3598(1999).
- Patrini, R. and Marchionna, M., US Patent 6218583(2001).
- Makarova, M. A., Paukshtis, E. A., Thomas, J. M., Williams, C. and Azamaraev, K. I., “Dehydration of n-Butanol on Zeolite H-ZSM-5 and Amorphous Aluminosilicate: Detailed Mechanistic Study and the Effect of Pore Confinement,” *J. Catal.*, **149**(1), 36-51(1994).
- Makgoba, N. P., Sakuneka, T. M., Schalkwyk, C., Botha, M. and Nicolaides, C. P., “Silication of γ -alumina Catalyst during the Dehydration of Linear Primary Alcohols,” *Appl. Catal. A*, **297**(2), 145-150(2006).
- Berteau, P., Checkiewicz, S. and Delmon, B., “Role of the Acid-base Properties of Aluminas, Modified γ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-Butanol Dehydration,” *Appl. Catal.*, **31**(2), 361-383(1987).

12. Mizuno, N. and Misono, M., "Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, **98**(1), 199-218(1998).
13. Youn, M. H., Park, D. R., Jung, J. C., Kim, H., Barteau, M. A. and Song, I. K., "Reduction Potentials of Heteropolyacid Catalysts Probed by Scanning Tunneling Microscopy and UV-visible Spectroscopy," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(1), 51-54(2007).
14. Song, I. K. and Barteau, M. A., "Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Tunneling Spectroscopy(TS) of Heteropolyacid(HPA) Self-assembled Monolayers(SAMS): Connecting Nano Properties to Bulk Properties," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 567-573 (2002).
15. Shikata, S., Okuhara, T. and Misono, M., "Catalysis by Heteropoly Compounds. Part XXVI. Gas Phase Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether over Heteropolyacids," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **100**(1-3), 49-59(1995).
16. Baronetti, G., Thomas, H. and Querini, C. A., "Wells-Dawson Heteropolyacid Supported on Silica: Isobutane Alkylation with C4 Olefins," *Appl. Catal. A*, **217**(1-2), 131-141(2001).
17. Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 15-32(1983).
18. Park, D. R., Song, S. H., Hong, U. G., Seo, J. G., Jung, J. C. and Song, I. K., "Redox Properties and Catalytic Oxidation Activities of Polyatom-substituted $H_nPW_{11}M_1O_{40}$ ($M=V, Nb, Ta$, and W) Keggin Heteropolyacid Catalysts," *Catal. Lett.*, **132**(3-4), 363-369(2009).
19. Park, D. R., Choi, J. H., Park, S. Y. and Song, I. K., "Reduction Potential, UV-visible Absorption Edge Energy, and Oxidation Catalysis of Niobium-containing $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ Wells-Dawson Heteropolyacid Catalysts," *Appl. Catal. A*, **394**(1-2), 201-208(2011).
20. Okumura, K., Yamashita, K., Yamada, K. and Niwa, M., "Studies on the Identification of the Heteropoly Acid Generated in the H_3PO_4 - WO_3 - Nb_2O_5 Catalyst and its Thermal Transformation Process," *J. Catal.*, **245**(1), 75-83(2007).
21. Massart, R., Contant, R., Fruchart, J.-M., Ciabrini, J.-P. and Fournier, M., " ^{31}P NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift," *Inorg. Chem.*, **16**(11), 2196-2920(1977).
22. Hornstein, B. J. and Finke, R. G., "The Lacunary Polyoxoanion Synthon $\alpha-P_2W_{15}O_{56}^{12-}$: An Investigation of the Key Variables in its Synthesis plus Multiple Control Reactions Leading to a Reliable Synthesis," *Inorg. Chem.*, **41**(10), 2720-2730(2002).
23. Choi, J. H., Kim, J. K., Park, D. R., Park, S. Y., Yi, J. H. and Song, I. K., "Etherification of *n*-Butanol to Di-*n*-Butyl Ether over $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ ($x=0, 3, 6, 9, 12$) Keggin and $H_6P_2Mo_{18-x}W_xO_{62}$ ($x=0, 3, 9, 15, 18$) Wells-Dawson Heteropolyacid Catalysts," *Catal. Commun.*, **14**(1), 48-51(2011).
24. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R. and Franck R., "Spectres i.r. et Raman d'Hétéropolyanions $\alpha-XM_{12}O_{40}^{n-}$ de Structure de Type Keggin ($X=B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$ et $M=W^{VI}$ et Mo^{VI})," *Spectrochim. Acta.*, **32**(3), 587-597(1976).
25. Comuzzi, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A., Cavani, F., Trifirò, F., Llorca, J. and Finke, R. G., "The Solid-State Rearrangement of the Wells-Dawson $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 10H_2O$ to a Stable Keggin-type Heteropolyanion Phase: A Catalyst for the Selective Oxidation of Isobutane to Isobutene," *Catal. Lett.*, **36**(1-2), 75-79(1996).
26. Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M., "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compound," *Adv. Catal.*, **41**, 113-252(1996).
27. Lee, K. Y., Arai, T., Nakata, S., Asaoka, S., Okuhara, T. and Misono, M., "Catalysis by Heteropoly Compounds. 20. An NMR Study of Ethanol Dehydration in the Pseudoliquid Phase of 12-Tungstophosphoric Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(8), 2836-2842 (1992).
28. Himeno, S., Takamoto, M. and Ueda, T., "Formation of α - and β -Keggin-Type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ Complexes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1463-1468(2005).
29. Okuhara, T., Kasai, A., Hayakawa, N., Misono, M. and Yoneda, Y., "The Important Role of The Bulk of 12-Tungstophosphoric Acid in the Catalytic Dehydration of Alcohol to Olefins," *Chem. Lett.*, 391-394(1981).