

## 고체산 촉매에 의한 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE (Ethyl tert-Butyl Ether) 합성

박 남 국 · 김 재 승 · 서 성 규\* · 오 영 열

전남대학교 공과대학 물질화학공학과

\*여수수산대학교 환경공학과

(1992년 12월 4일 접수, 1993년 1월 16일 채택)

### Solid Acid Catalyzed Formation of ETBE(Ethyl tert-Butyl Ether) as an Octane Enhancer for Gasoline

Nam-Cook Park, Jae-Seung Kim, Seong-Gyu Seo,\* and Young-Yeul Oh

Department of Material Chemical Eng., Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

\*Department of Environmental Eng., Yosu National Fisheries Univ., Yosu 550-749, Korea

(Received December 4, 1992, Accepted January 16, 1993)

요 약 : TBA(tert-butyl alcohol)와 ethanol로부터 고체산 촉매상에서 가솔린 옥탄가 향상제인 ETBE(ethyl tert-butyl ether)의 기상 합성반응에 관하여 연구하였다. 헤테로폴리산 촉매가 제올라이트계 촉매보다 활성이 우수하였으며,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매는 현재 공업적으로 이용되고 있는 Amberlyst-15 수지촉매의 대체가능성을 보였다. 또한 전이금속 양이온으로 교환된 헤테로폴리산 촉매는 수소환원에 의한 새로운 산점의 생성 및 증가에 따라 촉매활성이 크게 증가되었다. 이러한 수소환원 효과는 촉매의 환원특성과 관계되며, 환원 용이성은  $Ag^+ > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ 의 순서였다.

**Abstract:** Vapor-phase ETBE(ethyl tert-butyl ether) synthesis from TBA(tert-butyl alcohol) and ethanol was carried out over solid acid catalysts such as heteropoly acids and proton type zeolites. Heteropoly acids were more active than proton type zeolites and  $H_4SiW_{12}O_{40}$  catalyst showed about the same activity as Amberlyst-15 ion exchange resin catalyst used as an industrial catalyst in ETBE synthesis. The catalytic activity of transition metal exchanged heteropoly acids was greatly enhanced, because new acid site was generated with hydrogen reduction. This effect of hydrogen reduction was related to the reduction characteristics of catalysts and the order of reducibility was  $Ag^+ > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ .

#### 1. 서 론

MTBE는 1979년 미국의 Environmental Protection Agency로부터 대기오염 방지 옥탄가 향상제로 공인받은 바 있으며, 자동차 옥탄가 향상제로 사용되고 있는 4-메틸납이나 4-에틸납 보다 옥탄가가 뛰어나고, 배기가스중 납화합물의 방출이 없다. 또한

일산화탄소와 탄화수소의 배출량이 적기 때문에 자동차 연료에 의한 심각한 대기오염 문제의 해결을 위한, 무연 휘발유의 새로운 옥탄가 향상제로서 그 수요가 증가 추세에 있다. MTBE(methyl tert-butyl ether)는 자동차 연료의 옥탄가 향상제로 선진국에서 10~15% 정도를 가솔린에 혼합하여 사용하고 있으며, 그 수요가 해마다 증가되어 세계적으로 생산 증

가솔린이 가장 큰 화학제품 중의 하나이며, 연간 생산량은  $1.7 \times 10^9$  gal.에 이르고 있다[1]. 현재, 우리나라의 생산량은 년 16만 9천여 톤에 달하며 1995년에는 27만 9천여 톤으로 증가할 것으로 예상하고 있다[2].

그러나 MTBE의 비점이 상대적으로 낮기 때문에 vapor lock 현상이 발생할 가능성이 높다. 따라서 이러한 vapor lock 현상을 줄이기 위하여, 옥탄가 향상제로서 더 높은 비점을 갖는 ether의 합성에 관한 연구가 최근 주목 받게 되었다. 이러한 관점에서 MTBE 합성시 사용되는 methanol 대신, 비점이 더 높은 ethanol을 사용할 때 합성 가능한 ETBE는, 가솔린의 옥탄가(RON : Research Octane Number) 향상제로서 MTBE보다 더 우수하며, 가솔린에 ETBE를 10% 정도 첨가하면 옥탄가가 80에서 134까지 증가되는 것으로 보고된 바 있다[3]. ETBE는 MTBE보다 산소 함유량이 적기 때문에, 공기-연료비가 증가하고 연소열이 높아 연료의 소모를 줄일 수 있다. 또한 증발 잠열이 작아 caburator에서 얼음이 생성될 가능성이 적으므로, 저온에서의 엔진 점화가 용이하다는 장점 때문에, 장차 가솔린의 옥탄가 향상제로서 ETBE가 MTBE를 대체할 가능성이 매우 높다.

현재, MTBE 및 ETBE의 공업적 합성에는 강산성 이온교환수지 촉매인 Amberlyst-15 등의 촉매가 주로 사용되고 있다. 그러나 이온교환수지 촉매는 열에 대한 안정성이 낮아, 반응온도가 높아질 경우 산성물질이 촉매로부터 유출되는 문제가 있으며[4], 액상 불균일 반응의 경우는 10~20atm의 고압이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 상압 기상 공정에서도 사용할 수 있는 고체산 촉매의 개발과 현재 공업적으로 널리 이용되고 있는 강산성 이온교환수지 촉매의 대체 가능성을 검토하였다. 가능한 고체산 촉매로서, 강한 산성도( $H_0 \leq -8.2$ )를 가지며, 양이온의 교환으로 산성질의 제어가 가능하고[5], 또 ether 합성반응의 경우 Brønsted 산점에 의한 카르보늄 이온이 중간 생성물로 예측되기 때문에, Brønsted 산점만이 존재하는 헤테로폴리산 촉매를 중심으로한 ETBE 합성반응에 관하여 연구하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매의 조제

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (G.R., Kanto Chemical Co,

Japan) 및  $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$  (G. R., Kanto Chemical Co, Japan)을 각각 20g 측량하여 비이커에 넣고 50ml 증류수를 가하여 용해시킨 후, 75°C의 rotary vacuum evaporator에서 2시간 동안 서서히 수분을 증발시켜 결정을 얻었으며, 진공 건조기 내에서 2일 동안 건조시켜  $H_3PW_{12}O_{40}$ 와  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매를 제조하였다. 또 금속이온 교환 헤테로폴리산 촉매는  $H_3PW_{12}O_{40}$  및  $H_4SiW_{12}O_{40}$  수용액에 소정량의 교환하고자 하는 금속원자의 탄산염 또는 질산염을 첨가하여 같은 방법으로 제조하였다.

HY 제올라이트 촉매는 시판용 NaY 제올라이트 (Linde, SK-40)를  $NH_4Cl$ 로 이온교환한 후, 400°C에서 5시간 소성하여 제조하였다. NaZSM-5 제올라이트는 Yashima 등[6]의 제조법에 따라 생성물을 수세 여과한 후, 110°C에서 16시간 건조하고 공기중에서 530°C로 3시간 소성하여 제조하였다. HZSM-5 촉매는 NaZSM-5 제올라이트에 1N HCl 용액을 가하여 60~80°C에서 1주일 동안 이온교환 후, 수세 여과하고 110°C에서 16시간 건조하여 HZSM-5 촉매를 얻었다.

### 2.2. 촉매의 특성조사

촉매의 열적 안정성 및 헤테로폴리산 촉매의 특성 구조인 Keggin 구조를 확인하기 위하여, 시차열 중량 분석(TG-DTA, Rigaku, Japan), 적외선 분광분석(IR-430, Shimadzu, Japan) 및 X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku, Japan)을 전보[7-8]와 같은 방법으로 수행하였다. 조제한 촉매들의 열적 안정성의 조사는 시료 30~50mg을 질소기류 중에서 10°C/min로 승온하며 행하였다. 적외선 분광분석은 시료 2mg에 대하여 KBr 200mg으로 회석하여 pellet을 만들어 측정하였으며, X-선 회절분석은 분말법으로 행하였다. 한편, 수소화된 여부와 각각의 헤테로폴리산 촉매에 대한 산성질을 알아보기 위하여, 유통계 TPD(Temperature Programmed Desorption) 장치를 이용한 암모니아의 탈착특성과 적외선 분광분석에 의한 피리딘의 흡착특성을 조사하였다. 또한 촉매의 환원특성은 통상의 유통계 TPR(Temperature Programmed Reduction) 장치를 이용하여 각각 전보[9]와 같은 방법으로 측정하였다.

### 2.3. 유통계 반응실험

유통계 반응실험은 통상의 상압유통식 반응장치를

사용하였으며, TBA와 ethanol은 소정의 반응물 몰 비로 액상 혼합한 후, 주사식 펌프(model 355, Sage Instruments, U.S.A.)에 의하여 증발관에 공급되도록 하였다. 한편, iso-butene과 ethanol을 반응물로 공급하는 경우, ethanol은 주사식 펌프로 증발관에 주입시키며, iso-butene은 고압실린더로부터 압력과 유량을 조절하여 반응기에 공급하였다. 증발관은 내경 1cm인 pyrex유리관으로 내부온도는 항상 120°C로 유지시켰으며, raschig ring을 채워 운반가스와 기상의 반응물이 완전 혼합되도록 하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(Varian 1400, U.S.A.)를 이용하여 FID로 분석하였으며, 충전물로 Porapak Q를 사용하여 column의 온도를 80°C ~ 230°C ( $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ )로 승온하며 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

TBA와 ethanol로부터 ETBE의 합성반응에 대한 촉매의 활성을 비교하기 위하여, TBA의 전화율 및 각 생성물의 선택율은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

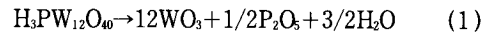
$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{반응한 TBA의 몰수}}{\text{공급한 TBA의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{선택율}(S) = \frac{\text{생성된 원하는 물질의 몰수}}{\text{반응한 TBA의 몰수}} \times 100(\%)$$

#### 3.1. 헤테로폴리산 촉매의 특성

X-선 회절 분석과 적외선 분광분석에 의하여 조사한 결과, 사용한 촉매들은 금속이온의 교환여부에 관계없이 특성회절선이 저회절각 부분 특히  $2\theta=7\sim 10^\circ$  사이에서 관찰되며, 촉매들의 IR흡수 band 각각  $980\text{cm}^{-1}$ (W=O),  $880\sim 890\text{cm}^{-1}$ (W-O-W)와  $780\sim 800\text{cm}^{-1}$ (W-O-W) 및  $1060\sim 1080\text{cm}^{-1}$ (P-O)에서 나타나고 있어, 문헌치[10-11]와 비교한 결과 모두 헤테로폴리산의 특징인 Keggin 구조를 이루고 있음을 확인하였다. 또한 촉매의 열적 안정성을 조사하기 위한 열분석 결과, 대부분 100°C와 250°C 사이에서 탈수에 기인되는 두개 또는 세개의 흡열 peak가 관찰되었으며, 500°C로부터 600°C 사이에서 한개의 발열 peak가 관찰되었다. 발열 peak는 다음 (1)식과 같이 헤테로폴리산의 열분해에 기인되는 것 [12]으로 촉매의 열적 안정성과 직접 관계되며, 실험

범위 내에서 촉매가 안정함을 알 수 있었다.



#### 3.2. 고체산 촉매의 활성비교

반응물로서 iso-butene과 ethanol로부터 ETBE를 합성하는 경우, 제올라이트계, 강산성 이온교환수지 및 폴리원자가 W인 헤테로폴리산 촉매들의 활성을 비교하기 위하여 Table 1에 각각의 촉매활성을 나타내었다. HY 및 HZSM-5 제올라이트 촉매에서는 iso-butene의 전화율이 0.6~3.7%의 낮은 값을 나타내었지만, 헤테로폴리산계 촉매가 제올라이트계 촉매보다 활성이 우수한 경향을 보였으며,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매의 경우는 iso-butene의 전화율이 12.5%, ETBE의 선택율이 100%를 나타내고 있다. 한편, 공업용 촉매로서 많이 사용되고 있는 Amberlyst-15 수지촉매는 사용한 촉매중 iso-butene의 전화율은 13.4%로 가장 높았지만, ETBE 선택율 84.1%를 나타내어 수율면에서는  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매보다는 약간 낮은 경향을 보였다.

#### 3.3. 헤테로원자와 폴리원자의 영향

반응물로서의 TBA와 ethanol을 이용하여 ETBE를 합성하는 경우, 여러 고체산 촉매의 활성을 Table 2에 나타내었다. TBA 전화율은 NaY 및 NaZSM-5 제올라이트 촉매에서는 2% 이하로 아주 낮은 값을 나타내며, 주 생성물로서 iso-butene의 생성이 관찰되었다. 한편,  $\text{Na}^+$ 이온을  $\text{H}^+$ 로 이온교환한 HY 및 HZSM-5 제올라이트 촉매에서는 TBA 전화율이 각각 8.1%와 23.3%를 나타내었으며, iso-butene의 생성뿐만 아니라, 현저한 ETBE의 선택율 증가가

Table 1. Catalytic Activities of Solid-Acid Catalysts in the ETBE Synthesis Reaction

Catalyst	iso-butene	Selectivity(%) to		
	Conversion(%)	ETBE	TBA	iso-octene
HY	0.6	100	—	—
HZSM-5	3.7	100	—	—
Amberlyst-15	13.4	84.1	5.1	10.8
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	4.8	100	—	—
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	12.6	100	—	—

Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F=6.5 g-cat·hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/iso-butene)=0.5.

Table 2. Catalytic Activities of Solid-acid Catalysts in the ETBE Synthesis Reaction

Catalyst	TBA	Selectivity(%) to		
	Conversion (%)	ETBE	iso-butene	iso-octene
NaY	1.2	—	100	—
NaZSM-5	0.7	—	100	—
HY	8.1	50.0	50.0	—
HZSM-5	23.3	17.7	82.3	—
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	85.9	38.5	35.0	26.5
H <sub>4</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	47.0	43.0	57.0	—
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	87.1	52.0	48.0	—
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	27.9	54.6	38.3	7.1

Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F=12.7 g-cat-hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/TBA)=1.0.

관찰되고 있다. 제올라이트 촉매의 경우는 Brønsted 산점으로 작용할 수 있는 proton형 제올라이트 촉매에서 TBA 전화를 및 ETBE 선택율이 우수하였지만, 헤테로폴리산 촉매의 활성과는 큰 차이를 보이고 있다.

헤테로폴리산 촉매는 헤테로원자(P,Si)와 폴리원자(W, Mo)에 따라 촉매활성은 큰 차이를 보였으며, 폴리원자가 W인 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 및 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매의 TBA 전화율은 85% 이상으로 폴리원자가 W인 촉매가 Mo인 촉매보다 더 우수하였다. 한편, ETBE 선택율은 헤테로원자가 Si인 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 및 H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매에서 더 우수한 경향을 나타내고 있다. 또한, 헤테로원자와 폴리원자에 관계없이 헤테로폴리산 촉매들의 TBA 전화율 및 ETBE 선택율은 제올라이트 촉매보다 훨씬 우수하였다.

3. 4. 반응온도와 반응물의 몰비(ethanol/TBA) 영향

헤테로폴리산 촉매중 ETBE 합성반응에 대하여, 촉매활성이 가장 우수하였던 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 촉매의 반응온도에 따른 촉매의 활성변화를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 온도가 증가하면 TBA의 전화율과 iso-butene의 선택율은 증가하는 반면에 ethanol의 전화율과 ETBE 및 iso-octene의 선택율은 감소하였다. 반응온도 증가에 ETBE 선택율의 감소는 ETBE 생성이 발열반응이므로, 반응온도가 증가함에 따라 ETBE 생성에 대한 열역학적 평형상수가 감소하기 때문으로 해석된다. 반응온도가 증가함에 따라 iso-butene의 선택율이 증가함에도 불구하고, iso-butene

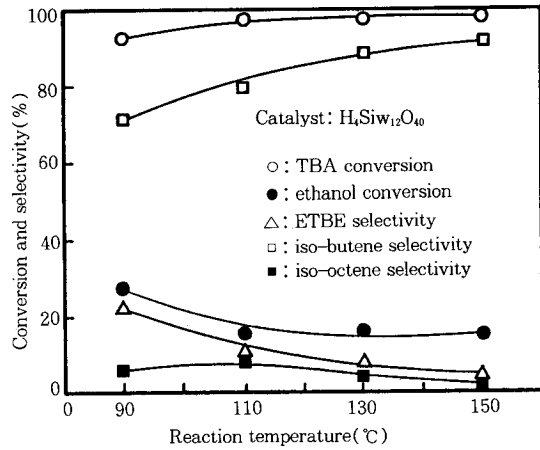


Fig. 1. Effect of reaction temperature on ETBE synthesis reaction. Reaction conditions: W/F=4.66 g-cat · hr/g-mole, Mole ratio (ethanol/TBA)=1.3.

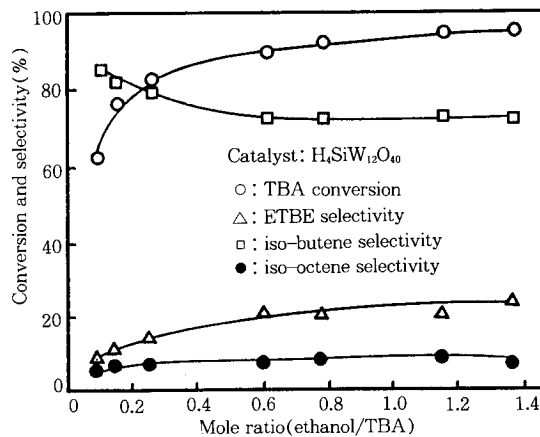


Fig. 2. Effect of mole on TBA conversion and product selectivities. Reaction conditions: Reaction temperature=90°C, W/F=4.66 g-cat · hr/g-mole.

의 이량화에 의해 생성 가능한 iso-octene의 선택율 감소는 일단 생성된 iso-octene이 다시 iso-butene으로 분해되기 때문이라 생각된다.

H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>촉매상에서 반응물의 몰비(ethanol/TBA)에 따른 촉매활성 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 몰비가 0.1인 경우는 TBA 전화율 및 ETBE 선택율이 각각 63% 및 10%인 반면, 반응물의 몰비가

1.15인 경우에는 TBA전화율 및 ETBE 선택율의 각각 92% 및 20%를 나타내었다. TBA에 대한 ethanol 양의 증가를 나타내는 반응물의 몰비 증가에 따라, TBA 전화율과 ETBE선택율은 모두 증가하는 경향을 보였다. 한편, 반응물의 몰비 증가에 따라 iso-butene의 선택율이 감소하는 반면 iso-octene의 선택율은 증가하는 경향을 보이므로, iso-octene은 iso-butene의 이량화에 의하여 생성되는 것으로 보여진다.

3. 5. 금속이온 교환 촉매의 환원효과

환원에 의한 촉매의 산성질 변화와 촉매의 활성의 변화를 조사하기 위하여, 헤테로폴리산 촉매중에서 활성이 가장 우수하였던  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매의  $H^+$  이온 대신에,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  및  $Fe^{2+}$  이온으로 교환된 촉매의 수소환원 효과를 Table 3에 나타내었다. 질소로 전처리한 경우의 전이금속 이온교환 촉매는 어느 경우에도 Table 2에 나타낸  $H_4SiW_{12}O_{40}$  촉매의 TBA 전화율보다 낮지만, ETBE 선택율은 증가하는 경향을 보였다. 한편, 수소로 환원처리한 촉매의 경우,  $Ag^+$  이온교환 촉매는 수소환원에 따라 TBA 전화율이 20.8%에서 89.2%까지 급격히 증가하는 촉매의 환원효과가 뚜렷하게 관찰되었다.

3. 6. 암모니아의 탈착특성

$Ag_4SiW_{12}O_{40}$  및  $Ag_3PW_{12}O_{40}$ 촉매의 수소환원에 따른 암모니아 TPD결과를 Fig. 3 및 4에 나타내었다. 수소환원 전후의 TPD 곡선을 비교해 보면, 촉매를 수소로 환원함에 따라 어느 촉매에서나 저온영역(170~120°C)의 탈착피크는 탈착온도의 큰 변동없이

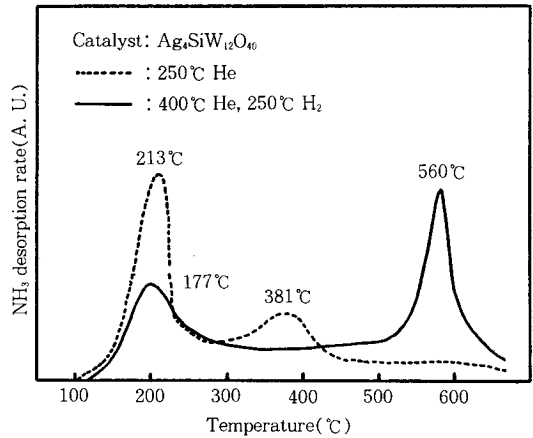


Fig. 3.  $NH_3$ -TPD curves of  $Ag_4SiW_{12}O_{40}$  catalyst with pretreatment conditions. TPD conditions : Catalyst weight=0.05g, Heating rate=13°C/min, Gas flow rate=60cc/min, He.

감소하는 반면, 고온영역(380~430°C)의 탈착 피크는 수소환원 처리전에 비하여 고온 영역(560~160°C)으로 이동하면서 탈착량도 크게 증가하였다.  $Cu_2SiW_{12}O_{40}$  촉매의 TPD에 대한 환원온도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. TPD 곡선에서 두 개의 탈착 피크가 관찰되며, 환원온도가 높을수록 저온영역의 피크 면적이 감소되고 고온영역의 피크 면적은 증가되며 피크의 위치는 약간 저온영역으로 이동하였다. 그러나 Fig. 6에 나타낸  $Fe_0.5PW_{12}O_{40}$  촉매의 경우는, 첫번째 피크의 탈착온도가 수소환원에 의하여 고온영역으로 약간 이동하였을뿐 별 다른 변화를 나타내지 않았다.

Table 3. Hydrogen Reduction Effect of 12-Tungstosilic Acid Catalysts in the ETBE Synthesis Reaction

Catalyst	Treatment Condition ( $N_2$ , $H_2$ )	TBA			
		Conversion(%)	Selectivity(%) to		
			ETBE	iso-butene	iso-octene
$Ag_4SiW_{12}O_{40}$	$N_2$	20.8	39.9	60.0	-
$Cu_2SiW_{12}O_{40}$	$N_2$	83.6	32.5	62.9	4.6
$Fe_2SiW_{12}O_{40}$	$N_2$	85.8	31.7	65.9	2.4
$Ag_4SiW_{12}O_{40}$	$H_2$	91.1	24.1	69.2	6.7
$Cu_2SiW_{12}O_{40}$	$H_2$	89.2	32.6	61.6	5.8
$Fe_2SiW_{12}O_{40}$	$H_2$	89.2	39.8	60.2	-

Pretreatment conditions :  $N_2$ (400°C, 30min) or  $H_2$ (350°C, 30min.).

Reaction conditions : Reaction temperature=90°C, W/F=4.66 g-cat · hr/g-mole, Mole ratio(ethanol/TBA)=1.3.

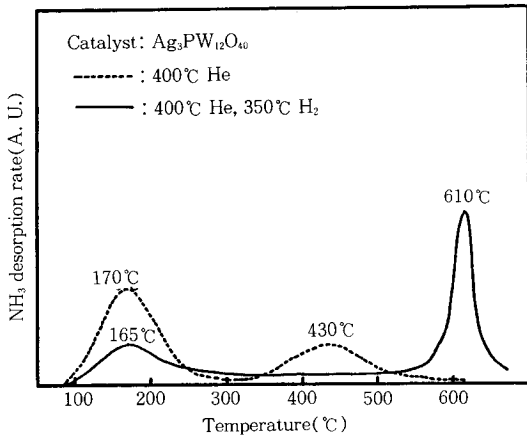


Fig. 4.  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst with pretreatment conditions. TPD conditions : The same as Fig. 3.

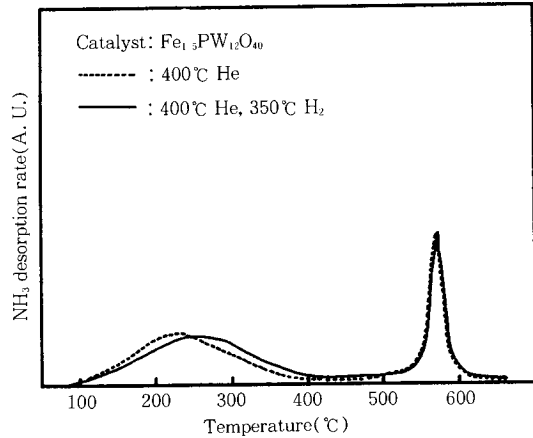


Fig. 6.  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $\text{Fe}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst with pretreatment conditions : The same as Fig. 3.

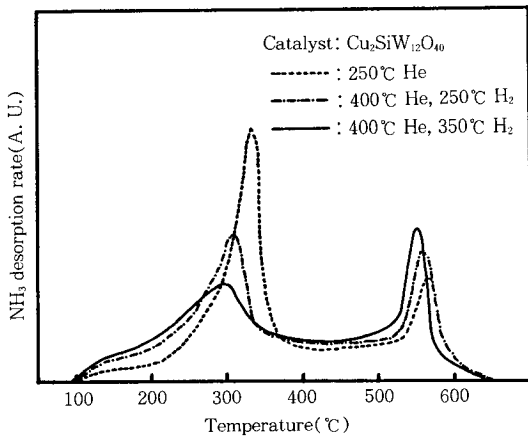


Fig. 5.  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst with pretreatment conditions. TPD conditions : The same as Fig. 3.

Table 3에 나타난 촉매활성에 미치는 수소환원 효과와 비교해 보면, 수소환원에 의하여 촉매활성의 변화가 적었던  $\text{Fe}^{2+}$  교환 촉매에서는, 수소환원에 따른 TPD곡선의 변화가 거의 없었다. 그러나, 수소환원에 의하여 촉매활성의 증가가 뚜렷하게 관찰되었던  $\text{Ag}^+$  및  $\text{Cu}^{2+}$  교환 촉매에서는, 수소환원에 의하여 저온영역의 약한 산점 및 전이금속 이온[13]에 흡착된 암모니아 흡착량이 는 반면, 고온영역에서의 탈착량증가는 수소환원에 의하여 강산점의 생성 또는 증가 때문으로 생각된다.

### 3. 7. 적외선 분광분석에 의한 촉매의 산성질

촉매의 표면 산성질을 연구하기 위한 방법으로서는 pyridine의 흡착에 대한 적외선 분광분석은 잘 알려진 방법이다. pyridine은 고체 표면에 물리흡착과 화학흡착이 가능하며, 화학흡착은 수소의 이동의 의한 pyridinium ion의 생성과 표면에 대한 pyridine의 coordinated bonding의 경우에 일어날 수 있다.

촉매의 산성질을 조사하기 위하여,  $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매의 pyridine 흡착에 관한 적외선 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 스펙트럼 (A)는 촉매를 250°C에서 0.5시간 배기한 후, 실온에서 15torr의 pyridine을 도입하여 0.5시간 동안 흡착시킨 다음, 80°C에서 0.5시간 동안 배기한 경우이다. 이 경우에는  $1443\text{cm}^{-1}$ ,  $1481\text{cm}^{-1}$ ,  $1547\text{cm}^{-1}$  및  $1597\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 band가 관찰되고 있다. 한편, 스펙트럼 (B)와 (C)는 (A)에 15torr의 수소를 도입하여 각각 150°C 및 350°C에서 1시간 동안 환원한 경우의 스펙트럼이다. 스펙트럼 (B)와 (C)에서는  $1447\text{cm}^{-1}$ ,  $1485\text{cm}^{-1}$ ,  $1535\text{cm}^{-1}$  및  $1605\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 band가 관찰되며 전반적으로 약간 이동되는 경향을 보이고 있다. 스펙트럼 (B)와 (C)를 (A)와 비교해 보면, 환원온도가 증가할수록 (A)의 경우에 관찰되는  $1443\text{cm}^{-1}$ 의 강한 흡수강도는 현저히 감소하여  $1447\text{cm}^{-1}$ 로 이동되며, (B)와 (C)에서는  $1535\text{cm}^{-1}$ 의 흡수강도가 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다.  $1535\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 강한 흡수강도를 갖는 흡수 band는 pyridine이

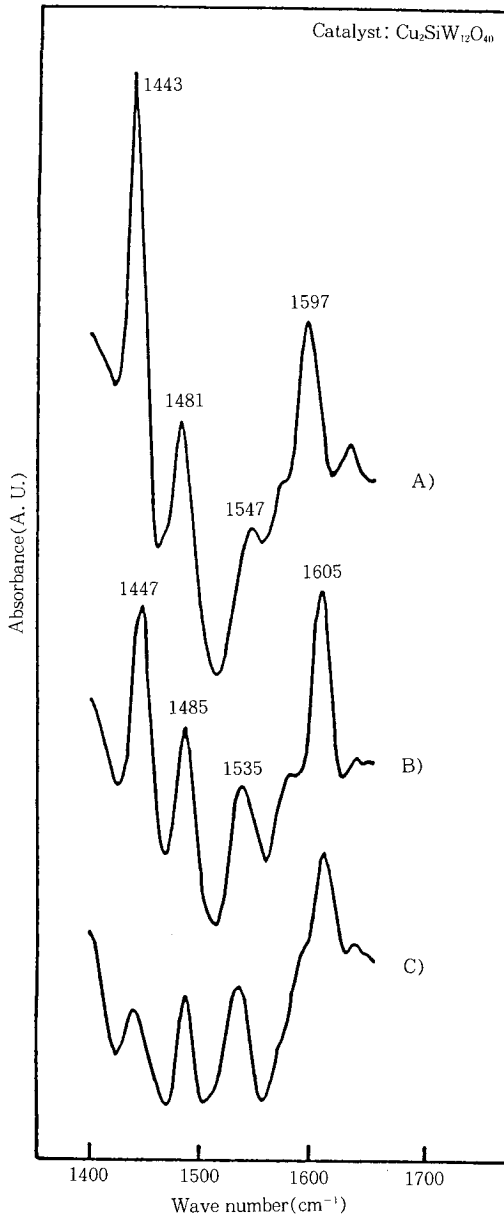


Fig. 7. Infrared spectra of pyridine adsorbed on  $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst.

(A) : Evacuation for 0.5hr at  $80^\circ\text{C}$  after exposure to pyridine for 0.5hr at room temperature.

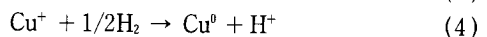
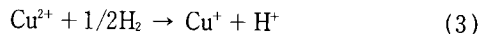
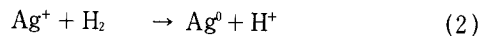
(B) : Reduction with  $\text{H}_2$  for 1 hr at  $150^\circ\text{C}$  after the adsorption of pyridine.

(C) : Reduction with  $\text{H}_2$  for 1 hr at  $350^\circ\text{C}$  after the adsorption of pyridine.

Brønsted 산점에 흡착될 경우 형성되는 pyridinium ion에 기인되는 것으로 생각된다[14-15]. 그리고  $1443\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 band는 촉매의 환원에 따라 흡수 강도가 감소되는 점으로부터, 주로  $\text{Cu}^{2+}$  이온과 pyridine의 상호작용에 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.8. 촉매의 환원특성

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$  이온 교환 헤테로폴리산 촉매에 대한 암모니아 TPD곡선의 거동이 수소환원에 의하여 달라지기 때문에, 이들 촉매의 환원특성을 TPR에 의하여 조사하였다.  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 과  $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매의 TPR 결과를 Fig. 8에 나타내었다.  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매의 경우는,  $400^\circ\text{C}$  부근에서 부터 수소의 소모가 시작되는 TPR 곡선이 나타나기 시작하며  $570^\circ\text{C}$  부근에서 최대피크가 관찰되는데, 이 피크는 polyanion  $[(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}]$ 의 환원에 기인하는 것으로 보고된 바 있다[16]. 한편,  $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매의 경우를 보면,  $270^\circ\text{C}$  부근에서 환원이 시작되어 약  $355^\circ\text{C}$  및  $560^\circ\text{C}$  부근에서 TPR 피크가 관찰되었다.  $560^\circ\text{C}$  부근에서 관찰되는 TPR 피크는  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  촉매에서와 같이 Polyanion의 환원에 의한 피크로 생각되며,  $355^\circ\text{C}$  부근의 피크는  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 환원에 의하여 나타나는 피크로 생각된다. 따라서 금속 양이온의 환원에 의하여 생성되리라 생각되는 TPR곡선의 저온피크만을 Fig. 9에 나타내었다.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$  교환 촉매에 대하여 첫번째 피크가 관찰되는 온도를 살펴보면,  $\text{Ag}^+$  교환 촉매는  $325^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  교환 촉매는  $355^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  교환 촉매는  $550^\circ\text{C}$ 에서 각각 관찰되므로, 이 결과로부터의 환원 용이성 서열은  $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  순으로 나타났다. 실험조건 범위내의 환원온도에서 비교적 환원이 용이한  $\text{Ag}^+$ 나  $\text{Cu}^{2+}$  교환 촉매는, Ono 등[17]이 제시한 것처럼 수소환원에 의하여 다음 식과 같이 금속과 proton 산점이 생성될 수 있다.



따라서 환원이 용이한  $\text{Ag}^+$  및  $\text{Cu}^{2+}$  교환 촉매의 암모니아 TPD 곡선에서, 저온영역의 피크가 감소하면서 고온영역의 피크가 증가 또는 생성되는 것은, 상기의 식과 같이 전이금속 이온의 환원에 의하여 암모니아와 complex를 형성[13]할 수 있는 전이금속 이

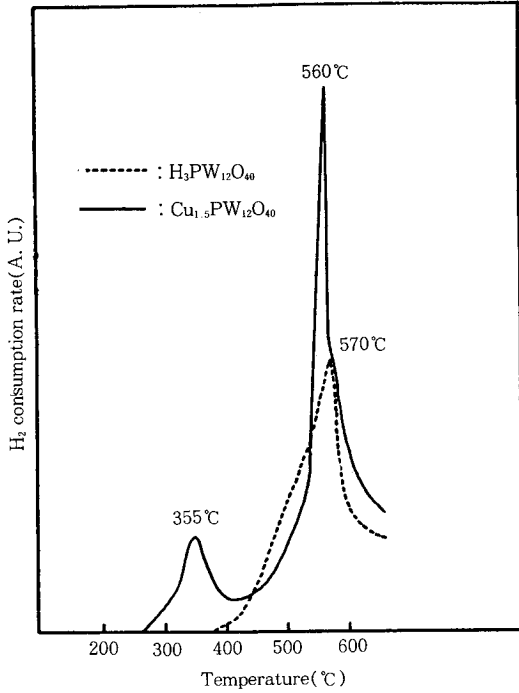


Fig. 8. TPR curves of  $H_3PW_{12}O_{40}$  and  $Cu_{1.5}PW_{12}O_{40}$  catalysts.

TPR conditions : Catalyst weight=0.05g, Heating rate=13°C/min, Gas flow rate=60 cc/min,  $H_2$ (10%) + Ar(90%)

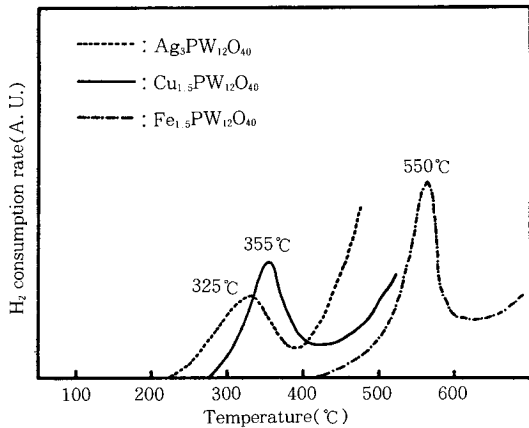


Fig. 9. TPR curves of  $Ag_3PW_{12}O_{40}$ ,  $Cu_{1.5}PW_{12}O_{40}$  and  $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40}$  catalysts.

TPR conditions : The same as Fig. 8.

온의 감소와 새로운 산점의 생성 또는 증가 때문이라 생각되며 이 결과 촉매의 활성이 증가되는 것으로 해석된다. 한편, 저온에서 환원이 어려운  $Fe_{1.5}PW_{12}O_{40}$  촉매의 경우는,  $Fe^{2+}$ 가 그대로 금속이온의 형태로 존재하기 때문에, 암모니아 TPD 곡선의 형태에 별다른 변화가 없었으며, 촉매활성 역시 별다른 변화가 관찰되지 않았던 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

고정층 상압 유통식 반응장치를 이용한 고체산 촉매상에서 ETBE의 기상 합성반응에 대한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 헤테로폴리산 촉매가 제올라이트계(HY, HZSM-5) 촉매보다 활성이 우수하였으며, 공업적인 촉매인 Amberlyst-15촉매의 대체 가능성을 보였다.
2. 헤테로폴리산 촉매중에서는 폴리원자가 W이고 헤테로원자가 Si인  $H_4SiW_{12}O_{40}$ 촉매의 활성이 가장 우수하였다.
3. 전이금속 이온교환 촉매는 수소환원에 의한 뚜렷한 활성 증가가 관찰되었다.
4. 수소환원 효과가 큰 촉매일수록 환원 전후의 암모니아 TPD 곡선의 형태가 크게 달랐으며, 저온영역의 면적은 감소되고 고온영역의 면적은 증가하는 경향을 보였다.
5. 전이금속 이온교환 촉매는 수소환원에 의해 촉매상에 새로운 Brønsted 산점이 생성되었다.
6. 이 수소환원 효과의 정도는 촉매의 환원 용이성과 관계되며, 그 서열은  $Ag^+ > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ 의 순서였다.

#### 감 사

본 연구는 1991년도 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로서, 연구비를 지원하여 주신 재단에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. L. M. Tau and B. H. Davis, *Appl. Catal.*, **53**, 263 (1980).
2. *Chemical Journal*, **1**, 9 (1991)



3. M. I. Jose, F. I. Javier, and T. E. Cunill, *Chem Tech.*, February, 120(1988).
4. J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **A144**, 75 (1934).
5. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, and M. Misono, *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
6. 吉材敦, 難波征太郎, 人嶋建明, 觸媒, **23**, 232 (1981).
7. J. S. Kim and S. G. Seo, *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 485(1986).
8. J. S. Kim, N. C. Park and S. G. Seo, *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 664(1988).
9. J. S. Kim, N. C. Park and S. G. Seo. *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 440(1991).
10. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 400 (1982).
11. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, and R. Frank, *Spectrochim. Acta.*, **32A**, 587 (1976).
12. K. Eguchi, N. Yamazone, and T. Seiyama, *J. Chem. Soc. Japan*, **3**, 336 (1981).
13. J. S. Kim, J. M. Kim, S. G. Seo, N. C. Park, and H. Niiyama, *Appl. Catal.*, **37**, 44 (1988).
14. M. R. Basila, T. R. Kantner, and K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3197 (1964).
15. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1962).
16. S. Yoshida, H. Niiyama, and E. Echigoya, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3150(1982).
17. T. Baba, H. Watanabe, and Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **87** 2406 (1983).