

헤테로폴리산 촉매에 의한 에탄올 전환반응

홍 성 수* · 이 상 기 · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과

*부산공업대학 화학공학과

(1993년 4월 12일 접수, 1993년 6월 8일 채택)

Conversion of Ethanol over Heteropoly Acids

Seong-Soo Hong,* Sang-Gi Lee, and Ho-In Lee

Dept. of Chem. Tech., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech., Pusan 608-739, Korea

(Received April 12, 1993, Accepted June 8, 1993)

요 약 : 헤테로폴리산 촉매에 의한 에탄올 전환반응에서, 반응성, 반응 메카니즘, 반응물과 함께 주입된 유기염기의 효과 및 금속염 촉매의 산의 세기와 촉매활성과의 관계를 연구하였다. 에탄올 전환반응은 촉매의 의액상에서 일어났고, 이러한 성질 때문에 아주 높은 촉매활성을 보여 주었으며, SiO_2 에 담지시켜 표면적을 증가시킨 촉매에서도 활성이 그다지 증가하지 않았다. 에틸렌과 에테르가 생성되는 반응 메카니즘은 서로 다른 것으로 관찰되었으며, 알루미늄 이온에 의해 부분적으로 이온교환된 여러 가지 12-텅스토탄산염들은 서로 다른 촉매활성을 보여주었다.

Abstract: In the conversion of ethanol over heteropoly acids, we have studied catalytic reactivity, reaction mechanism, effect of organic bases added to reactant, and relation between acid strength of ion-exchanged catalysts and catalytic activities. The conversion of ethanol proceeded in the pseudoliquid phase of heteropoly acid. Due to this novel behavior, very high catalytic activity was observed, and the catalytic activity increased a little over the catalysts that had surface area increased by supporting with SiO_2 . The reaction mechanism of ethylene production was different from that of ether production, and various partially substituted Al salts of 12-tungstophosphoric acid showed different catalytic activities.

1. 서 론

석유화학공업에서 중요한 원료로서 수요가 급증하고 있는 에틸렌은 ethylene glycol, ethylene oxide 등과 같은 부가가치가 높은 물질의 원료로서 뿐만 아니라 polyethylene이나 polyvinyl chloride와 같은 중합체를 제조하는 원료물질로서도 그 중요성이 인식되고 있는 실정이다. 이러한 에틸렌가스는 천연가스나 석유나프타의 열분해에 의해서 얻어졌으나, 근래에는 석유자원의 부족으로 인하여 화학공정으로부터 또는

효소공정에 의한 biomass로부터 다량의 에탄올이 값싸게 얻어질 수 있으므로 에탄올로부터 부가가치가 높은 에틸렌을 높은 수율로 얻을 수 있는 촉매에 대한 연구가 필요한 실정이다.

에탄올로부터 에틸렌으로의 생성반응은 산촉매반응으로 알려져 있는데, 사용되고 있는 촉매는 알루미늄이나 제올라이트와 같은 Brönsted 산점을 갖고 있는 고체산 촉매에 의해서 진행된다고 보고되고 있다[1-3].

한편, 헤테로폴리산 화합물과 그들의 금속염들은 강한 산성과 산화력을 지닌 것으로 알려져 있다[4].

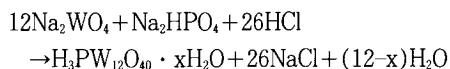
또한, 12-텅스토인산이나 12-몰리브도인산과 같은 헤테로폴리산은 그들의 표면적이 매우 작음에도 불구하고 물이나 알코올과 같은 극성물질을 고체상태에서 쉽게 흡수한다. 이것은 미세기공에서의 흡착이 아니고, polyanion 격자 사이에 흡수되는 것으로서 알려져 있다. 따라서 이러한 헤테로폴리산의 “pseudo-liquid phase” 성질에 의해 산촉매반응은 촉매의 외부 표면, 세공의 내부뿐만 아니라 촉매의 내부 전체에서 일어날 수 있다. 이러한 성질들로 인해서 많은 촉매 반응에 사용되고 있는데, 예를들면 올레핀의 수화반응[5], 메탄올로부터 탄화수소로의 전환반응[6, 7], MTBE의 합성반응[8]등에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 고체산 촉매인 헤테로폴리산을 제조하고, 에탄올의 탈수반응에서 촉매의 반응성, 반응메카니즘, 반응물과 함께 주입된 유기염기의 효과 및 금속염 촉매들의 산의 세기와 촉매활성과의 관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

12-텅스토인산($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)은 Baily[9]의 제조법에 따라서 아래와 같은 반응식에서 생성되는 헤테로폴리산 침전을 과량의 디에틸에테르로 처리하여 생성되는 제일 아래층을 분리하여 50°C에서 건조시킨 다음, 여러 번의 재결정을 통하여 제조하였다.



한편, 헤테로폴리산염 촉매들은 12-텅스토인산과 금속의 질산염이나 탄산염을 정량비로 섞어서 증류수에 녹인 다음, 60°C의 온도에서 교반시키면서 이온교환시킨 다음 50°C에서 건조시켜 제조하였다. 또한 알루미늄염을 제조할 때에는 이온교환되는 정도를 변화시켜 $AlH_6(PW_{12}O_{40})_3$, $Al_2H_3(PW_{12}O_{40})_3$, $AlPW_{12}O_{40}$ 의 형태로 만들 수 있는데, 이 때는 $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 의 양을 치환되는 수소이온에 대한 당량비로 공급하였다. 한편, 실리카겔에 담지시킨 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였다.

제조된 촉매에 대하여 적외선 흡광분석과 X-선 회절분석을 행한 결과, 헤테로폴리산의 특성구조인 Keggin 구조를 이루고 있음을 볼 수 있었다.

2.2. 산의 세기 측정

에탄올 전환반응은 고체산 촉매에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 산의 세기는 이들 반응에 대한 촉매의 활성에 미치는 영향이 크다. 본 연구에서는 헤테로폴리산 및 그 염들의 산의 세기를 알아보기 위하여 Hammett 지시약을 사용하였다[11]. 촉매는 350°C에서 한 시간 동안 질소기류하에서 전처리하고난 다음, 실온으로 냉각시켜 지시약으로 측정하였다. 본 연구에서 사용된 촉매들의 산의 세기는 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. Acid Strength of Heteropoly Compounds

Compounds	acid strength, H_0			
	+1.5	-3.0	-5.6	-8.0
H_3PW	+	+	+	+
$AlH_6(PW)_3$	+	+	+	(+)
$Al_2H_3(PW)_3$	+	+	+	-
$AlPW$	+	+	+	-
$Cu_3(PW)_2$	+	+	(+)	-
$Zn_3(PW)_2$	+	+	-	-
$Mg_3(PW)_2$	+	(+)	-	-
$Ca_3(PW)_2$	+	-	-	-

+, acidic color; -, basic color; (), vague

2.3. 실험장치 및 방법

실험은 상압하에서 연속흐름계를 이용하였으며, 반응기는 스테인레스강으로 제작하였다. 반응물인 에탄올의 공급량을 injection motor와 needle valve를 통하여 조절하였고, 반응기의 온도를, 촉매층에 과몰히도록 설치한 chromel-alumel 열전쌍과 digital temperature controller로 조절하였다. 반응기의 중심부에 촉매 1g을 넣고, 반응 전에 25cc/min의 유량의 질소기류하에서 2시간 동안 전처리하였다. 접촉시간(W/F)은 촉매의 질량(g)과 전체유속(mol/hr)의 비로서 나타내었다. 반응생성물은 기체크로마토그래프로 분석하였고, 충전물질로는 Porapak Q와 Porapak P를 직렬로 연결하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에탄올 분압의 영향

12-텅스토인산 촉매를 사용하여 에탄올 전환반응에서 에탄올분압에 따른 에틸렌과 에테르의 생성속도의 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

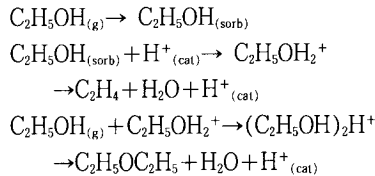
그림에서 보이듯이 에틸렌과 에테르의 생성속도 변화에 있어서 상당한 차이를 보여주고 있는 것을 볼 수 있다. 즉, 에테르의 생성속도의 변화는 에탄올 분압의 증가에 따라 급격히 증가하는 반면에, 에틸렌의 생성속도의 변화는 상당히 낮은 비율로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 에틸렌과 에테르가 생성되는 반응 메커니즘이 서로 다르기 때문으로 생각된다. 즉 에틸렌의 생성은 화학흡착된 에탄올의 농도에만 비례하고 기체상태로 존재하는 에탄올의 농도와는 무관한 분자반응에 의하여 진행되는 반면에, 에테르의 경우에는 기체상태로 존재하는 에탄올의 농도가 증가할수록 화학흡착된 에탄올 분자와 반응할 확률이 증가하여 에탄올 분압의 증가에 따라서 생성량이 크게 증가하는 두 분자반응에 의해서 진행되기 때문으로 생각된다.

한편, Muraue[12]는 펄스법으로 알루미늄상에서 에탄올의 탈수반응을 행할 때, 펄스의 횟수를 증가시키면 미반응의 에탄올이 나타나면서 에테르가 생성되기 시작한다고 보고하였고, 또한 에테르의 생성반응은 Eley-Rideal형 반응 메커니즘으로 진행된다고 주장하였다. 그리고 Boer 등[13]도 에테르의 생성반응은 Eley-Rideal형 반응 메커니즘과 유사한 형태로 진행된다고 보고하였다.

본 연구에서 사용한 12-텅스토티인산 촉매와 같은

헤테로폴리산 화합물은 다량의 에탄올 분자를 흡수하는 성질을 갖고 있으며[14], 흡수된 에탄올 분자의 일부는 촉매의 산점과 반응하여 에틸렌을 생성하게 되고, 다른 일부의 활성화된 에탄올 분자는 기상의 에탄올과 반응함으로써 에테르를 생성시키는 것으로 생각된다.

이러한 결과로부터 12-텅스토티인산 촉매에서 에탄올 전환반응은 다음과 같은 반응 메커니즘으로 진행되는 것으로 생각된다[15].



3. 2. 반응조건의 영향

12-텅스토티인산 촉매를 사용하여 각 반응온도에 대한 생성물의 선택도를 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 에테르의 선택도는 감소하는 반면에 propylene, butylene의 선택도는 점차 증가하고, 에틸렌의 선택도는 조금씩 증가하다가 275℃ 이상의 온도에서는 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다.

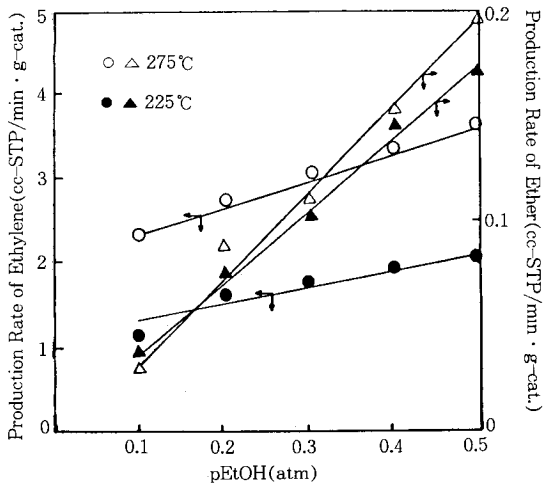


Fig. 1. Effect of partial pressure of ethanol on the rate of ethylene and ether production over H₃PW₁₂O₄₀.
W/F ; 30 g-cat · hr/mole

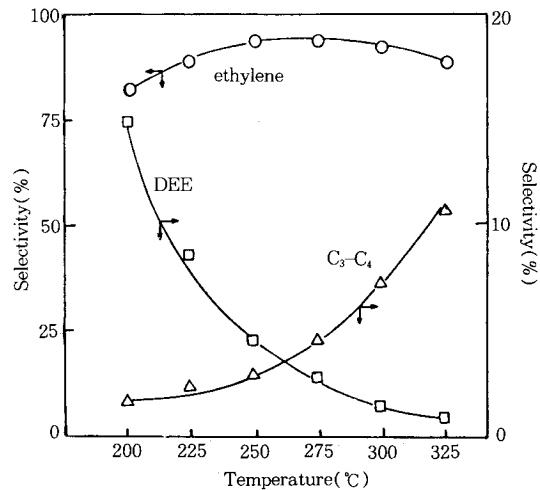
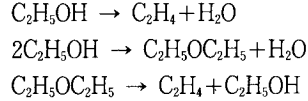


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the product selectivity over H₃PW₁₂O₄₀.
W/F ; 30 g-cat · hr/mole
P_{EtOH} ; 0.24atm

산촉매하에서 알코올의 전환반응은 대부분 저온에서는 에테르의 생성반응이 많이 일어나고 있는데, 에탄올의 전환반응에서도 200℃ 부근에서는 비교적 에테르의 선택도가 높은 것을 볼 수 있다. 한편, 고온에서 급격히 propylene 및 butylene의 생성량이 늘어나는 것은 촉매의 몸체에서 생성된 에틸렌의 2차반응에 의해서 얻어지는 oligomer들의 분해에 의해서 얻어지는 것으로 생각된다. 실제로 이러한 결과는 Okuhara 등[16]이 행한 승온탈착실험에서 고온에서는 C₃-C₄ 화합물의 탈착에 의한 피크를 보이는 것과 잘 일치하고 있다.

12-팅스토인산 촉매를 사용하여 공간속도를 변화시킴으로서 반응물의 접촉시간에 따른 생성물의 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 전체적인 경향을 보면 접촉시간이 길어짐에 따라서 에탄올의 전환율은 점차 증가하고, 에틸렌의 생성량은 증가하다가 정체하는 것을 볼 수 있으며, 접촉시간이 길어짐에 따라 C₃-C₄ 화합물의 생성량은 급격히 증가하는 반면에 디에틸에테르의 양은 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 알코올의 탈수반응은 평행-연속반응경로(parallel-consecutive reaction paths)를 거쳐서 진행되는 것으로 알려져 있으며, 아래와 같은 과정에 의하여 에틸렌은 에탄올과 디에틸에테르로부터 생성될 것으로 보인다[17].



한편, 12-팅스토인산 촉매를 사용하여 에탄올 대신에 디에틸에테르를 반응물로 하여 공간속도를 변화시킴으로서 접촉시간에 따른 생성물의 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 에탄올을 반응물로 한 결과와 거의 같은 경향을 보여주는 것을 알 수 있다. 따라서 에탄올의 전환반응은 위와 같은 반응 메카니즘으로 진행되는 것으로 생각된다.

한편, Fig. 3에서 나타나듯이 접촉시간이 매우 큰 부분에서는 접촉시간에 따른 에틸렌의 생성 증가속도가 둔화되는 반면에 C₃-C₄ 화합물의 경우는 크게 늘어나는 것으로 보아서 접촉시간이 길어짐에 따라 디에틸에테르가 에틸렌과 에탄올로 분해만 하지않고, 생성된 에틸렌이 계속적인 반응에 의하여 C₃-C₄ 화합물의 생성량을 증가시키는 것으로 생각된다.

3.3. 반응물과 함께 주입된 유기염기의 영향

Fig. 5는 12-팅스토인산 촉매상에서 유기염기인 pyridine과 quinoline을 에탄올과 함께 반응물로 공급하였을 경우, 반응시간에 따른 촉매의 활성의 변화를 나타낸 것이다. 원료물질은 반응물인 에탄올을 22mol%,

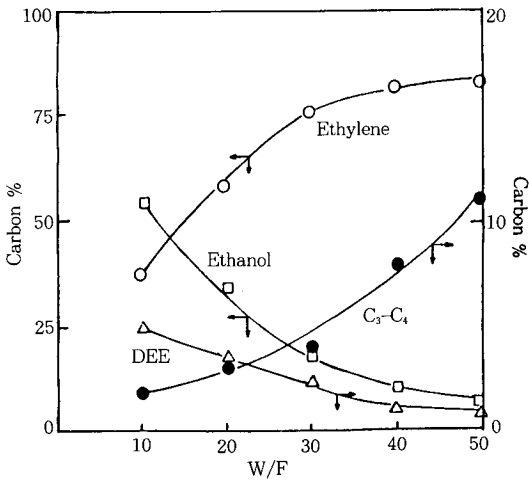


Fig. 3. Effect of residence time on the product distribution of ethanol conversion over H₃PW₁₂O₄₀. Reaction temperature ; 275℃ P_{EIOH} ; 0.25atm

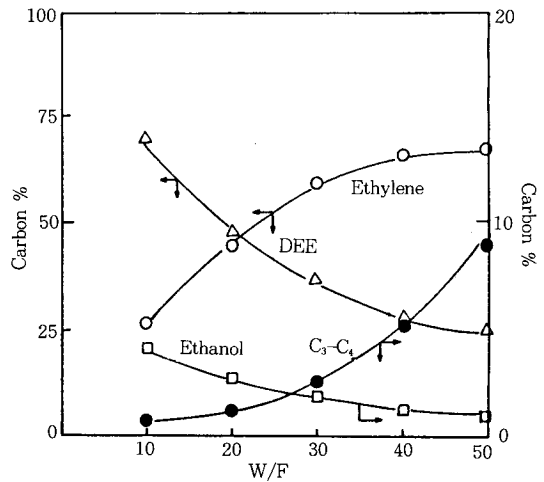


Fig. 4. Effect of residence time on the product distribution of ether conversion over H₃PW₁₂O₄₀. Reaction temperature ; 275℃ P_{Ether} ; 0.25atm

유기염기를 3 mole%의 비율로 혼합하여 계속적으로 공급하였다.

전체적인 변화를 보면 에탄올만을 반응물로 사용한 경우에는 활성의 변화가 거의 없었으나, pyridine을 에탄올과 함께 주입하면 반응이 시작하자마자 활성이 급격히 떨어졌고, 한 시간 후에는 활성이 거의 없어진 것을 볼 수 있다. 반면에 quinoline을 반응물과 함께 주입하면 촉매활성의 저하속도가 상당히 느린 것을 볼 수 있다. 이것은 pyridine의 극성이 비교적 클 뿐만 아니라 분자의 크기가 작기 때문에 상당히 빠른 속도로 헤테로폴리산의 몸체 속으로 침투하여, 촉매의 몸체 내의 산점을 잠식함으로써 활성이 급격히 떨어지는 것으로 생각된다. 한편, 주입된 pyridine은 헤테로폴리산의 Brønsted 산점에 빠른 속도로 흡착되어 산 촉매로서의 활성을 떨어뜨린다고 보고되고 있다[18]. 또한, Okuhara 등[19]에 의하면 12-텅스토인산 촉매에서 메탄올의 전환반응을 행할 때, pyridine의 양에 따라 전환율이 적선적으로 감소하고 있으며 촉매의 활성과 몸체 산도의 관계식으로부터 메탄올의 전환반응이 촉매의 몸체에서 일어난다는 것을 주장하고 있다.

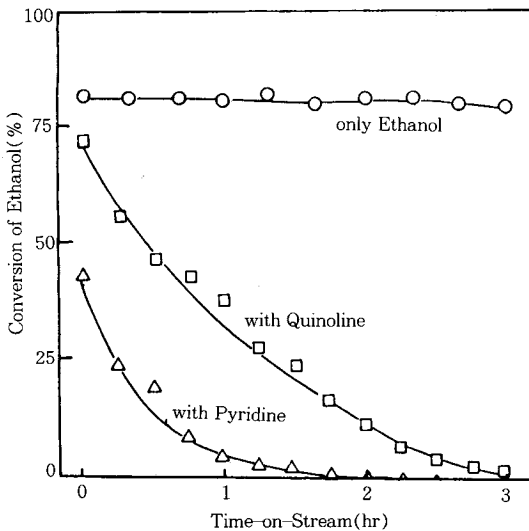


Fig. 5. Effect of organic bases on ethanol conversion over $H_3PW_{12}O_{40}$.

Reaction temperature ; 275°C

W/F ; 30 g-cat · hr/mole

Reactant mixture(mole) ; 22% ethanol, 3% organic bases

한편, quinoline의 경우에는 활성저하의 속도가 비교적 느린 것을 볼 수 있다. 이것은 quinoline의 염기도는 pyridine과 큰 차이가 나질 않으나, 극성이 비교적 적고, 분자의 크기가 크므로[20] 촉매의 몸체 내의 산점에 도달하는 속도가 에탄올 분자에 비하여 상당히 느리므로 에탄올 분자가 먼저 활성점에 도착하여 반응을 행함으로써 quinoline이 비교적 느린 속도로 촉매독의 작용을 하기 때문으로 생각된다. 따라서 12-텅스토인산과 같은 헤테로폴리산 화합물은 비교적 작은 표면적임에도 불구하고 상당량의 알코올, pyridine 및 물과 같은 극성물질을 몸체 속으로 흡수하는 성질을 갖고 있으며, 에탄올 전환반응은 촉매의 몸체에서 주로 일어난다는 것을 알 수 있다.

3. 4. 담지된 촉매의 활성

12-텅스토인산 촉매를 실리카겔에 담지시켜 표면적을 증가시키므로서 촉매의 표면적과 활성과의 관계를 조사하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실리카겔에 담지시킨 촉매들의 표면적은 300m²/g 정도로서 순수한 12-텅스토인산 촉매의 표면적 5.2m²/g에 비하여 매우 컸다.

전체적인 경향을 보면 반응온도에 관계없이 실리카겔에 담지시킨 촉매와 순수한 12-텅스토인산 촉매와

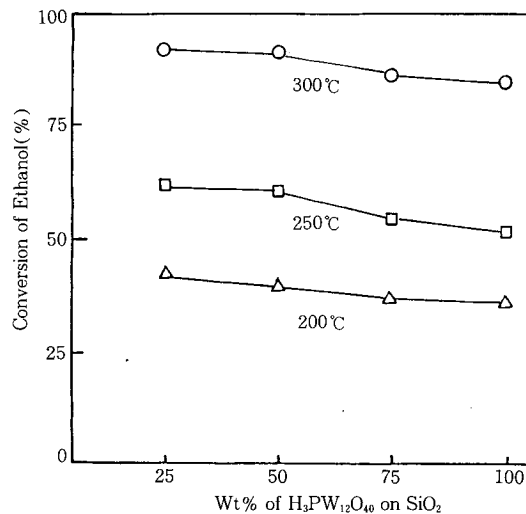


Fig. 6. Activities of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on SiO_2 for ethanol conversion.

W/F ; 30 g-cat · hr/mole

P_{EtOH} ; 0.25atm

의 활성의 차이가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 에탄올 전환반응이 촉매의 몸체 내에서 거의 진행되고 있으므로 촉매의 표면적의 영향을 많이 받지 않는다는 것을 의미하고 있다. 한편, 몸체반응으로 진행되는 것으로 알려져 있는 2-propyl alcohol의 탈수 반응에서도 실리카겔에 담지시킨 촉매와 순수한 헤테로폴리산 촉매와의 활성의 차이가 거의 나질 않는 것으로 보고하고 있다[21]. 그러나 표면반응으로 진행되는 것으로 알려져 있는 cis-2-butene의 이성질화반응에서는 실리카겔에 담지시킨 촉매의 활성이 증가하여, 20wt% 정도의 12-텅스토인산을 담지시킨 경우에는 활성이 약 20배 이상 증가하는 것으로 보고하고 있다[16].

한편, 에탄올분자는 극성이 상당히 크므로 촉매의 몸체속으로 쉽게 침투하여 "pseudoliquid phase"에서의 반응을 행하므로 표면적이 증가하여도 촉매의 활성은 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 즉 12-텅스토인산 촉매에서의 에탄올 전환반응은 촉매의 표면에 존재하는 산점의 영향보다는 주로 몸체속에 존재하는 산점의 영향을 많이 받기 때문에 촉매의 표면적은 활성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

3.5. 금속양이온으로 치환된 촉매들의 활성비교

12-텅스토인산을 수용액상에서 금속이온으로 치환시켜 제조한 12-텅스토인산염 촉매들의 접촉시간에 따른 에탄올의 전환율을 Fig. 7에 나타내었다.

전체적인 경향을 보면, 금속이온으로 치환된 헤테로폴리산염 촉매상에도 접촉시간이 길어짐에 따라서 전체전환율은 증가하였고, 그 경향은 $\text{AIPW} > \text{Cu}_3(\text{PW})_2 > \text{Zn}_3(\text{PW})_2 > \text{Mg}_3(\text{PW})_2 > \text{Ca}_3(\text{PW})_2$ 의 순서로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 Table 1의 각 염들의 산의 세기 순서와 잘 일치하고 있다. 한편, 헤테로폴리산염 촉매들의 에탄올 전환반응에서의 산점의 형성과정을 알아보기 위하여 활성이 큰 AIPW 촉매를 전처리과정에서 수소, 질소 및 물로 전처리할 때, 촉매의 활성의 변화를 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 물로 전처리한 경우에는 초기활성이 높은 반면에 수소나 질소로 전처리하면 초기활성은 낮으나 반응이 계속 진행됨에 따라 점차 증가하다가 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다.

헤테로폴리산염 촉매들에서 활성점인 금속양이온에 의한 산점의 형성과정은 물에 의해서 산점의 형성이

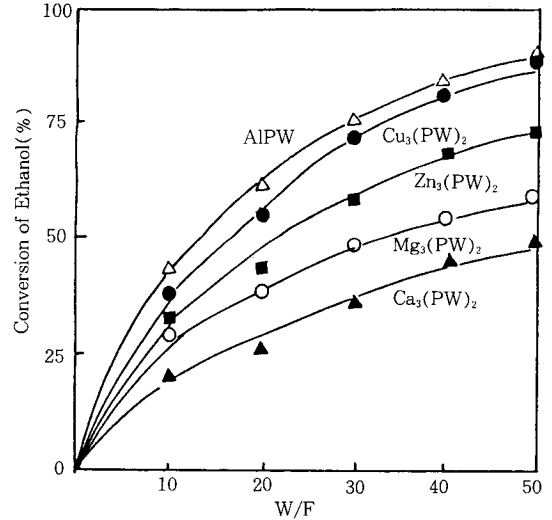


Fig. 7. Effect of residence time on total conversion of ethanol over various tungstophosphates. Reaction temperature ; 275°C
 P_{EtOH} ; 0.25atm

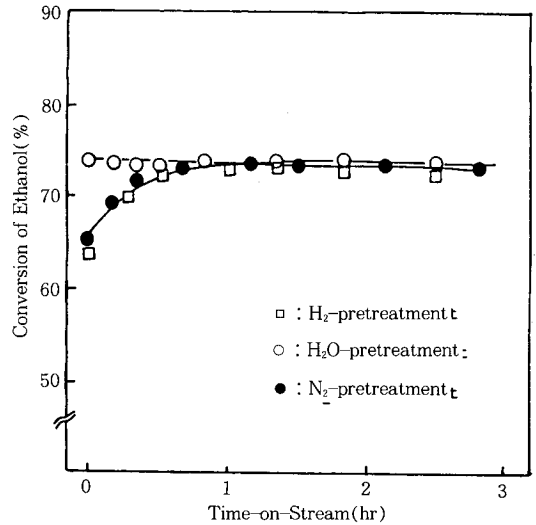
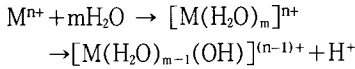


Fig. 8. Total conversion of ethanol vs. time-on-stream on pretreatment effect of $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$. Reaction temperature ; 275°C
 P_{EtOH} ; 0.25atm
W/F ; 30 g-cat · hr/mole

촉진된다는 Niiyama 등[22]의 연구결과와 수소에 의해서 산점의 형성이 촉진된다는 Baba 등[23]의

주장이 있는데, 본 연구에서 사용한 촉매는 수소로 전처리하면 초기활성이 낮은 반면에 물로 전처리하면 초기활성이 상당히 큰 것으로부터 Niiyama 등이 주장한 것처럼 물에 의하여 산점의 형성이 촉진되는 것으로 생각된다. 즉, 산점의 형성은 다음과 같은 반응 메카니즘으로 진행될 것으로 생각된다.



수소나 질소로 전처리한 경우에 반응시간이 경과함에 따라 물로 전처리한 경우의 활성에 접근하는 것은, 에탄올 전환반응에서 생성된 물에 의하여 산점이 형성되어 궁극적으로는 평형치의 산점을 모든 경우에 갖게 되기 때문으로 생각된다.

헤테로폴리산염 촉매들에서 이온교환된 금속이온에 따라 서로 다른 경향을 보이는 것은, 에탄올 전환반응과 같은 고체산 촉매반응에서 촉매의 활성은 촉매의 산점의 수와 산의 세기에 따라 달라지며, 헤테로폴리산의 산의 세기는 헤테로폴리산의 양성자를 금속이온으로 치환시킴에 따라 변한다는 보고[21]와 일치하고 있다. 이러한 결과는 앞의 Table 1에서 나타나듯이 Hammett 지시약에 의해서 구한 산의 세기에

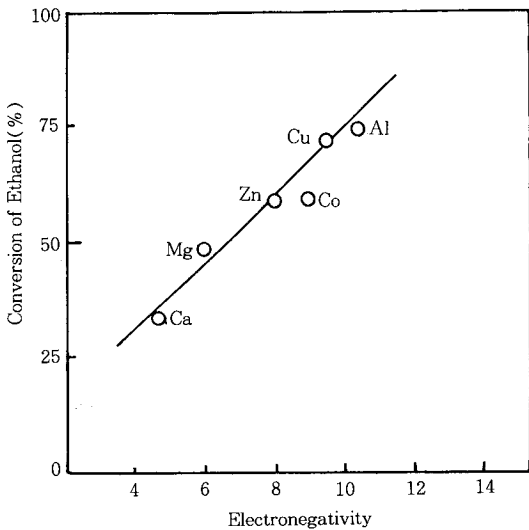


Fig. 9. Effect of electronegativity on total conversion of ethanol over various tungstophosphates.

Reaction temperature ; 275°C

P_{EtOH} ; 0.25atm

W/F ; 30 g-cat · hr/mole

서도 치환된 금속이온에 따라 산의 세기가 달라지는 것으로부터 알 수 있다.

Fig. 9에서는 각 촉매에서 치환된 금속이온의 전기음성도와 에탄올 전환율과의 관계를 나타내었다. 대체로 치환된 금속이온의 전기음성도가 클수록 에탄올의 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 금속이온으로 치환된 헤테로폴리산염 촉매에 NH_3 나 pyridine을 흡착시켜 본 결과, 촉매의 산의 세기는 치환된 금속양이온의 전기음성도와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있고[24], 또한 앞에서도 언급한 것처럼 헤테로폴리산염 촉매들의 산점은 물에 의해서 형성이 촉진되므로, 보다 전기음성도가 큰 금속이온으로 치환된 촉매에서는 주위의 물분자와 음이온을 강하게 끌어당김으로서 강한 산점을 형성시키기 때문에 에탄올의 전환율은 증가할 것으로 생각된다. 실제로 앞의 Table 1에서 Hammett 지시약에 의해서 구한 산의 세기와 헤테로폴리산염 촉매들의 치환된 금속양이온의 전기음성도 크기의 순서와 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

3.6. 헤테로폴리산 양성자의 금속이온에 의한 치환 정도의 영향

에탄올 전환반응에 대한 산점의 세기의 영향을 알아보기 위하여 12-팅스토인산 촉매에 존재하는 양성자를 알루미늄 이온으로 치환시킬 때, 그 이온교환되는 정도를 변화시켜 각각 $AlH_6(PW)_3$, $Al_2H_3(PW)_2$ 및 AIPW로 된 금속염을 제조하여 이러한 금속이온에 의한 치환정도에 따른 에탄올의 전체전환율을 Fig. 10에 나타내었다.

금속이온으로 치환된 헤테로폴리산 화합물의 산점의 형성은, 특히 AIPW 촉매에 있어서는 앞에서도 밝혔던 것처럼 물에 의해서 촉진되는 것으로 생각되며, 이러한 과정을 거쳐서 생성되는 산점은 순수한 헤테로폴리산이 나타내는 산점과 비교하면 그 산의 세기에 있어서 차이가 날 것으로 생각된다. 따라서 알루미늄 이온으로 일부만 치환된 촉매에서는 산의 세기가 두 가지 형태로 존재할 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 순수한 헤테로폴리산의 양성자에 의한 산점과 치환된 알루미늄 이온에 의해서 생성되는 산점이다. 일반적으로 순수한 헤테로폴리산의 양성자에 의해서 생기는 산점의 세기가 더 큰 것으로 알려져 있으므로[21], Fig. 10에서 나타나는 것처럼 알루미늄 이온의 교환의 정도가 증가할수록 초기활성이 낮

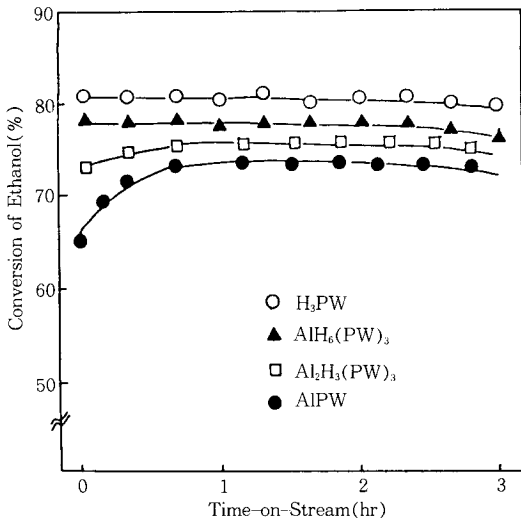


Fig. 10. Effect of extent of proton replacement by metal cation on conversion of ethanol over various catalysts.

Reaction temperature ; 275°C

P_{EtOH} ; 0.25atm

W/F ; 30 g-cat · hr/mole

아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 알루미늄 이온의 치환의 정도가 커질수록 전체 헤테로폴리산 금속염이 나타내는 산점에 있어서 비교적 약한 산점의 비율이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 앞의 Table 1에서 나타난 것처럼 Hammett 지시약에 의한 산의 세기에서도 알루미늄 이온의 치환의 정도가 증가할수록 산의 세기가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 알루미늄 이온의 치환의 정도가 가장 적은 $\text{AlH}_6(\text{PW})_3$ 촉매의 산의 세기는 순수한 헤테로폴리산의 양성자에 의해서 생성되는 산점의 비율이 클 것으로 생각되므로 $\text{Al}_2\text{H}_3(\text{PW})_2$ 및 AlPW 촉매보다도 활성이 크다. 또한 $\text{AlH}_6(\text{PW})_3$ 촉매의 초기활성이 큰 것도 이러한 산점의 작용을 받기 때문으로 생각된다.

한편, 알루미늄 이온의 치환이 가장 많이 행해진 AlPW 촉매에서는 앞에서 언급한 것처럼 반응중에 생성되는 물에 의해서 촉매의 산점의 형성이 촉진되므로 초기활성이 낮으나 반응이 진행됨에 따라서 점차 활성이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 형태로 생성되는 산점은 순수한 헤테로폴리산의 양성

자에 의한 산점보다 약한 산점이 형성되므로 에탄올의 평형전환율이 가장 낮은 것으로 생각된다.

4. 결 론

헤테로폴리산 촉매상에서 에탄올 전환반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 12-팅스토인산 촉매상에서 에탄올 전환반응은 촉매의 몸체에서 행해졌다.
2. 에테르의 생성속도는 에틸렌의 생성속도에 비하여 에탄올 분압의 영향을 더 많이 받았다.
3. 에틸렌의 생성속도는 약 275°C까지는 증가하는 경향을 보이다가 그 이상의 온도에서는 감소하였으며, 고온에서는 C_4 탄화수소의 생성량이 증가하였다.
4. 접촉시간이 길어짐에 따라 에테르의 생성량은 감소하였으며, C_4 탄화수소의 생성량은 증가하였다.
5. 금속이온으로 치환된 촉매들의 활성은 치환된 금속이온의 전기음성도의 순서와 잘 일치하였다.
6. 알루미늄 이온의 치환의 정도가 증가할수록 촉매의 산의 세기와 에탄올의 전환율은 감소하였다.

감 사

이 논문은 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. S. Brey and K. A. Krieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3637(1949).
2. J. van Alphen, *Rec. Trav. Chim.*, **49**, 754(1930).
3. F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2986(1932).
4. Y. Ono, *Ind. J. Tech.*, **21**, 335(1983).
5. K. Urabe, K. Fujita, and Y. Izumi, *Shokubai*, **22**, 223(1980).
6. 홍성수 · 이호인, *공업화학*, **2**, 363(1991).
7. 홍성수 · 임기철 · 이호인, *공업화학*, **4**, 335(1993).
8. G. B. McVicker and M. A. Vannice, *J. Catal.*, **63**, 25(1980).
9. J. C. Baily, *Inorg. Synth.*, **1**, 132(1939).

10. L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2721(1932).
11. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, 12(1970).
12. M. Muraue, *Shokubai*, **5**, 192(1963).
13. J. H. de Boer, R. B. Fahin, B. G. Lisen, W. J. Visseren, and W. F. N. M. de Vleeschauwer, *J. Catal.*, **7**, 163(1967).
14. T. Okuhara, T. Hashimoto, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 573(1983).
15. Y. Saito, P. N. Cook, H. Niyama, and E. Echigoya, *J. Catal.*, **95**, 49(1985).
16. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem.*, 391(1981).
17. G. Raman and S. K. Raman, *World Cong. IV of Chem. Eng.*, Tokyo, 318(1986).
18. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem.*, 31(1979).
19. T. Okuhara, N. Hayakawa, A. Kasai, M. Misono, and Y. Yoneda, *Shokubai*, **22**, 226 (1980).
20. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chem. Tech.", 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, Vol. 16, 869(1967).
21. M. Misono, *Proc. 4th Int. Conf. Chem. and Uses of Molybdenum*, 289(1982).
22. H. Niyama, Y. Saito, and E. Echigoya, *Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, 1416(1980).
23. T. Baba, H. Watanabe, and Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2406(1983).
24. M. Ai, *J. Catal.*, **8**, 1(1967).