*Journal of the Korean Chemical Society*
**2018**, *Vol. 62, No. 6*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2018.62.6.423

**Communications**

# 구리가 도입된 수산화인회석 촉매를 이용한 탈수반응 연구

**이윤희 · 권기영***
경상대학교 화학과, 기초과학연구소
(접수 2018. 7. 26; 게재확정 2018. 9. 11)

# Dehydration Reaction Catalyzed by Copper Doped Hydroxyapatite

**Yoon-Hee Lee and Ki-Young Kwon***
*Department of Chemistry, Gyeongsang National University and RINS, Jinju 52828, Korea*
**E-mail: kykwon@gnu.ac.kr*
(Received July 26, 2018; Accepted September 11, 2018)

**Key words:** Dehydration reaction, Heterogeneous catalyst, Hydroxyapatite, Copper

수산화인회석(hydroxyapatite, HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)은 몸 안에 있는 뼈와 치아를 구성하는 물질 중 하나이며, 조직과 생체 내에서 부작용을 최소화 할 수 있기 때문에 인공뼈나 치아 임플란트 등의 재료로 쓰인다.[1–4] 수산화인회석은 인산기, 하이드록실기, 칼슘이온으로 이루어져 있으며, 일반적으로 다양한 양이온 및 음이온이 수산화인회석 표면에 흡착될 수 있다. 그러므로 수산화인회석은 표면에 다양한 전이금속들을 도입할 수 있으며, 크로마토그로피의 충진제나 흡착제, 이종상 촉매의 기질 등으로 이용되고 있다.[5–9]

팔라듐, 루테늄, 코발트, 니켈 등이 도입된 수산화인회석은 다양한 작용기 변환에 있어서 이종상 촉매로 응용되었다. 예로서, 팔라듐 나노입자가 도입된 수산화인회석은 $O_2$를 산화제로 이용한 선택적인 알코올 산화반응과 Heck 또는 Suzuki 반응에서 높은 활성이 보고 되었다.[7,8] 루테늄이 도입된 수산화인회석은 산소를 산화제로 이용한 알코올 산화반응과 딜스-알더 반응 및 aldol 반응에서 응용된 예가 또한 보고 되었다.[10,11] 코발트가 도입된 수산화인회석은 2-부탄올 및 에탄의 탈수소화 반응과 수소 발생의 촉매로서, 니켈이 도입된 수산화인회석은 수소생산의 생체 촉매로 사용된 것이 보고되었다.[12–14]

다른 금속들과 마찬가지로 구리가 도입된 수산화인회석 또한 다양한 반응에 촉매로 응용된 사례가 보고 되었다. 구리가 도입된 수산화인회석은 포름알데하이드의 산화 반응과 일산화질소의 환원 반응, 메탄올의 탈수소화 반응에서 촉매로 사용되었다.[15–17]

1-옥탄올에서 다이옥틸 에테르로 가는 탈수반응은 잘 알려져 있지 않은 분야이다. 그러나 최근에는 디젤 연료의 세탄가(cetane number)를 높여주는 물질로 탄소가 9개 이상인 선형 에테르의 중요성이 알려지면서 관심을 받고 있다.[18,19] De Klerk와 공동연구자는 η-알루미나 촉매를 사용하여 1-옥탄올 탈수반응을 진행하였으며, Teje와 공동연구자는 다양한 이온교환수지(Amberlyst)를 촉매로 사용하여 150 °C의 액체상에서 1-옥탄올을 탈수반응시켰고 높은 선택성(98%)으로 다이옥틸 에테르를 얻었다.[19,20]

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 합성한 수산화인회석을 $Cu^{2+}$수용액 상에서 이온 교환 반응시켜 수산화인회석의 표면에 구리를 도입하였다. 이온 교환 반응 후 샘플의 색깔은 흰색에서 연한 옥색으로 변하였으며, 유도결합플라즈마 분광분석법을 이용하여 수산화인회석에 구리가 0.3 mmol/g이 도입되었음을 확인하였다. X-선 회절 분석법과 투과전자 현미경, 에너지 분산형 분광기를 이용하여 수산화인회석과 구리를 도입한 수산화인회석을 분석한 결과 수산화인회석 표면에 도입된 구리가 각각의 원자 형태로 분산되어 있음을 확인하였다. 구리를 도입한 수산화인회석은 1-옥탄올 탈수반응의 촉매로서 사용하였다. 주 생성물로서 다이옥틸 에테르가 생성되었고 반응온도가 230 °C에서 1-옥탄올의 전환율은 89%였으며 다이옥틸 에테르로의 선택성은 53%이다.

수산화인회석은 수열합성법으로 합성하였다. 250 mL 테플론 용기에 50 mmol의 calcium nitrate tetrahydrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)를 첨가한 후 45 mL 증류수에 녹인다. 그리고 30 mmol의 sodium phosphate dibasic ($Na_2HPO_4$)을 75 mL 증류수에 녹인 후 용액이 들어있는 테플론 용기에 천천히 적하시키면서 교반한다. 이 혼합용액에 20 M의 NaOH 20 mL를 넣어준 뒤, 30 min 동안 교반한다. 혼합액이 담긴 테플론

용기를 오토클레이브에 넣어 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 200 °C 온도로 24 h 동안 가열한다. 가열이 끝나면 실온에서 오토클레이브를 냉각 시켜준 뒤, 50 mL 원심분리기용 튜브(conical tube 50150, SPL)에 혼합용액을 나눠 넣어준다. 혼합 용액은 원심분리기(4500 rpm, 3 min)로 분리한 후 증류수로 세 번 세척해준다. 원심 분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 24 h 동안 건조시킨다. 이렇게 생성된 샘플을 HAP라고 명명하였다.

합성된 수산화인회석(HAP) 표면에는 이온 교환 반응을 통하여 구리 나노 입자를 도입하였다. 50 mL 원심분리기용 튜브에 수산화인회석 0.5 g을 넣어준 뒤, 0.05 M $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 50 mL를 넣고 수산화인회석이 잘 분산되도록 플레이트 믹서를 이용하여 30 min 동안 교반하며 이온교환 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 원심분리기를 이용하여 증류수로 세 번 세척한다. 원심분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 의해서 24 h 동안 건조시킨다. 이 샘플을 CuHAP라고 명명하였다.

구리를 도입한 수산화인회석의 결정성은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu Kα 0.15406 nm, Bruker, D8)을 이용하여 측정하였고, 형상분석에는 투과 전자 현미경(transmision electron microscopy, TEM, TF30ST 300 kV)과 에너지 분산형 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)를 이용하였다. 또한 샘플에 도입된 구리의 정량분석은 유도결합플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 발광 분광 분석법을 이용하였다.

구리가 도입된 수산화인회석을 각각 다른 온도조건에서 1-옥탄올을 탈수반응 시키는데 촉매로 사용하였다. Pressure tube에 CuHAP 0.1 g과 3 mmol의 1-옥탄올을 첨가하여 200 °C, 220 °C, 230 °C에서 각각 24 h 동안 교반시킨 후 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하여 반응의 진척도를 알아보았으며 기체 크로마토그래피 질량분석법을 통하여 각각의 GC 피크에 해당하는 화합물 종을 확인하였다.

HAP와 CuHAP의 X선 회절 패턴을 *Fig.* 1에 나타내었다. 구리 수용액 상에서 HAP에 구리를 도입하기 전후의 회절 패턴을 비교한 결과 회절 패턴의 변화는 없으며 구리 도입과 상관없이 두 샘플 모두 순수한 HAP (JCPDS # 09-0432)의 회절 패턴과 일치하는 것을 확인하였다. *Fig.* 1 우측 상단부의 사진은 HAP와 이온교환반응 후 CuHAP의 시료의 색깔을 나타낸다. HAP는 흰 색인데 반하여 CuHAP는 연한 옥색(cyan)을 띠고 있다. CuHAP 색깔과 위의 XRD 결과를 종합해 보았을 때 구리산화물과 관련된 화학종이 수산화인회석 표면에 존재하지 않고, 구리 2가 이온이 HAP 표면에 불규칙적으로 흡착되거나 칼슘이온 자리에 치환되어 있을 것이라 예상된다. 흡착된 구리를 정량하기

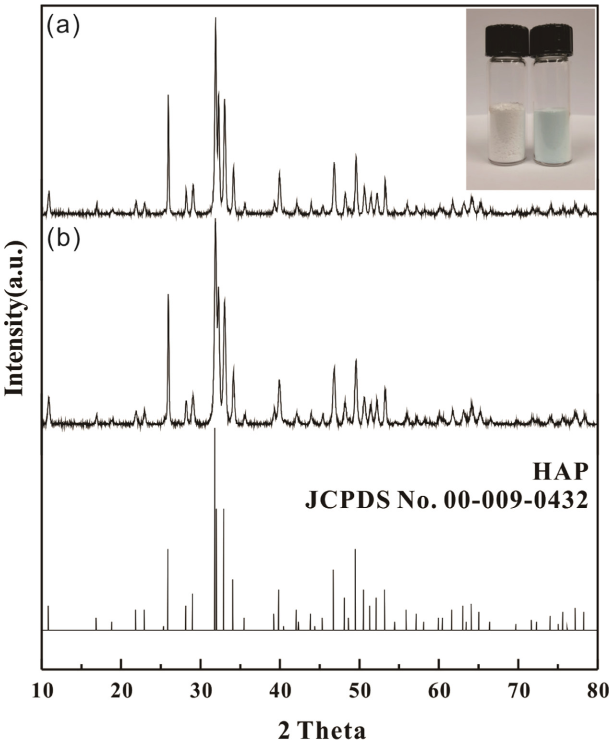



***Figure* 1.** XRD patterns of (a) CuHAP and (b) HAP, the colors of HAP and CuHAP (insert).

위하여 유도결합플라즈마 발광 분광 분석법을 수행하였고, 그 결과 CuHAP에 0.3 mmol/g의 구리가 검출되었다.

투과 전자 현미경(TEM)으로 촬영한 두 샘플의 형상과 에너지 분산형 분광기(EDS)를 통하여 얻은 CuHAP의 조성의 분포를 *Fig.* 2에 나타내었다. (a)와 (b)는 HAP와 CuHAP의 TEM 이미지이다. 문헌에 알려진 바와 같이 HAP는 육각기둥 모양이었고 시료의 평균 세로의 길이는 94 nm, 가로의 폭은 32 nm로 종횡비는 1:3이었다.[21] 그리고 이온 교환반응 후 TEM 이미지를 비교해 본 결과 CuHAP의 형상에는 변화가 없었으며 또한 표면에서 나노입자는 관찰되지 않았다. (c)는 CuHAP의 TEM이미지이고 (d)~(f)는 (c)에 포함된 산소, 칼슘, 구리의 분포를 EDS 통하여 각각의 원소의 조성을 나타낸 이미지이다. (g)는 세 원자 분포를 겹친 이미지이다. TEM으로는 발견되지 않았으나 EDS를 촬영한 결과 구리가 HAP 표면에 골고루 분산되어있으며 3.3 퍼센트의 칼슘이 구리로 치환된 것으로 판단된다.

*Fig.* 3은 1-옥탄올 탈수반응 전후에 측정된 기체 크로마토그램이며 (a)는 반응 전 (b)는 반응 후를 나타낸다. 반응물질은 1-옥탄올이고 내부 표준물질로는 도데케인을 사용하였다. 반응 후 기체크로마토그래피 질량분석법을 통하여 분석한 결과 탈수반응(dehydration)을 통해 주 생성물로 다이옥틸 에테르가 생성되었고 또한 탈수소화반응

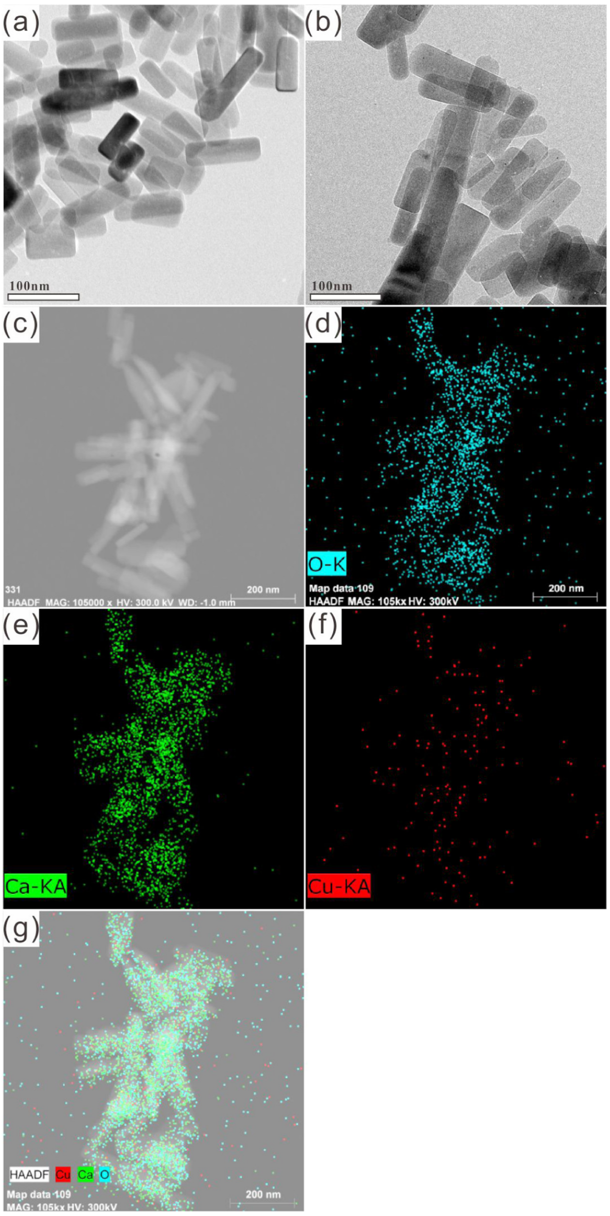



***Figure* 2.** TEM images of (a) HAP and (b) CuHAP and the EDS of CuHAP. (c) Image, (d) O-mapping, (e) Ca-mapping, (f) Cu-mapping, (g) Overlapping of O, Ca and Cu.

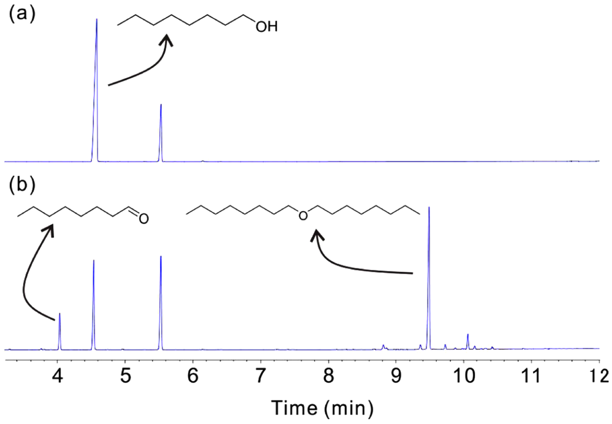


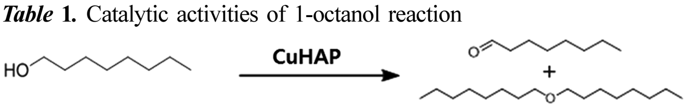

***Figure* 3.** (a) Gas chromatogram of reactant. (b) Gas chromatogram after reaction using CuHAP catalyst at 200 °C (The internal standard is dodecane).

(dehydrogenation)으로 상당량의 1-옥타날이 생성됨을 확인하였다. 일반적으로 알코올을 반응물로 하여 에테르를 합성하는 탈수반응은 주로 황산 촉매 하에서 진행 된다.[22]

*Table* 1은 서로 다른 200 °C, 220 °C, 230 °C의 온도에서 CuHAP를 촉매로 사용하여 1-옥탄올을 각각 24 h 동안 반응시킨 결과이다. 200 °C에서 1-옥탄올은 79% 전환되었고 230 °C에서 89%로 전환율이 향상되었다. 특히 온도를 높일수록 다이옥틸 에테르의 선택성이 49%에서 53%로 증가하였다. 다른 문헌에서 보고된 1-옥탄올 탈수 반응의 결과에 따르면 250 °C에서 η-알루미나 촉매를 사용하였을 때 50%의 전환율과 65%의 선택성으로 다이옥틸 에테르를 얻었고, 150 °C에서 이온교환수지(Amberlyst 70)를 사용하였을 때에는 16%의 전환율과 98%의 선택성으로 다이옥틸 에테르를 합성이 보고되었다.[19,20] 이를 통하여 CuHAP 촉매를 사용한 1-옥탄올 탈수반응의 결과는 앞에 언급한 촉매보다 전환율은 높고 선택성은 낮은 수치이다.

결론으로 본 연구에서는 수산화인회석에 구리를 도입한 물질을 합성하였다. 합성한 샘플을 pressure tube에서 용매 없이 1-옥탄올과 반응시켰으며 주 생성물로는 탈수반응을 통한 다이옥틸 에테르가 생성되었고, 부 생성물로는 탈수소화반응을 통한 1-옥타날이 생성되었다. 1-옥탄올은

***Table* 1.** Catalytic activities of 1-octanol reaction




| Entry | Samples | T (°C) | t (h) | Conv. (%) | Selectivity (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Octanal | Dioctyl ether |
| 1 | CuHAP | 200 | 24 | 79 | 9 | 49 |
| 2 | CuHAP | 220 | 24 | 83 | 14 | 39 |
| 3 | CuHAP | 230 | 24 | 89 | 12 | 53 |

반응 온도를 증가시킬수록 전환율이 증가하였으며 특히 주 생성물인 다이옥틸 에테르에 대한 선택성이 증가하였다.

**Acknowledgments.** 이 저서는 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2016R1D1A3B03933969).

## REFERENCES


1. Kay, M. I.; Young, R. A.; Posner, A. S. *Nature* **1964**, *204*, 1050.
2. Deville, S.; Saiz, E.; Tomsia, A. P. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5480.
3. Suchanek, W.; Yoshimura, M. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 94.
4. Bonfield,W.; Grynpas, M. D.; Tully, A. E.; Bowman, J.; Abram, J. *Biomaterials* **1981**, *2*, 185.
5. Bernardi, G. *Nature* **1965**, *206*, 779.
6. Misra, D. N. *J. Dent. Res.* **1996**, *75*, 1418.
7. Mori, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657.
8. Mori, K.; Yamaguchi, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11572.
9. Domínguez, M. I.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *87*, 245.
10. Opre, Z.; Grunwaldt, J.-D.; Maclejewski, M.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2005**, *230*, 406.
11. Mori, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11460.
12. Elkabouss, K.; Kacimi, M.; Ziyad, M.; Ammar, S.; Bozon-Verduraz F. *J. Catal.* **2004**, *226*, 16.
13. Rakap, M.; Özkar, S. *Catal. Today* **2012**, *183*, 17.
14. Hakim, L.; Yaakob, Z.; Ismail, M.; Daud, W. R. W. *Key Eng. Mater.* **2010**, *447-448*, 770.
15. Qu, Z.; Sun, Y.; Chen, D.; Wang, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *393*, 182.
16. Tounsi, H.; Djemal, S.; Petitto, C.; Delahay, G. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *107*, 158.
17. Lu, Z.; Gao, D.; Yin, H.; Wang, A.; Liu, S. *J. Ind. Eng. Chem*, **2015**, *31*, 301.
18. Marchionna, M.; Patrini, R.; Giavazzi, F.; Pecci, G. C. *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* **1996**, *41*, 585.
19. Nel, R. J. J.; De Klerk, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5230.
20. Casas, C.; Bringué, R.; Ramírez, E.; Iborra, M.; Tejero, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *396*, 129.
21. Kim, S.; Jung, J.-H.; Kim, D.-H.; Woo, D. K.; Park, J. B.; Choi, M. Y.; Kwon, K.-Y. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2013**, *34*, 221.
22. Norris, J. F.; Rigby, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2088.