

헤테로폴리산과 고분자가 혼성된 필름촉매의 활성에 용매가 미치는 영향

이종국 · 송인규* · 박교익 · 이화영†

서울대학교 공과대학 화학공학과

*강릉대학교 공과대학 공업화학과

(1996년 6월 1일 접수, 1996년 12월 18일 채택)

Effect of Solvent on the Catalytic Activity of Heteropoly Acid-Blended Polymer Film Catalyst

Jong Koog Lee, In Kyu Song*, Gyo Ik Park and Wha Young Lee†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University,
Shinlim-Dong, Kwanak-Ku, Seoul 151-742, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

(Received 1 June 1996; accepted 18 December 1996)

요 약

본 연구에서는 공통용매(dimethylformamide) 혹은 혼합용매(메탄올-클로로포름)를 사용하여 12-몰리브도인산과 고분자(polysulfone 혹은 polyphenylene oxide)가 혼성된 분리막 형태의 필름 촉매를 제조하였으며 에탄올 및 프로판올 전화 반응을 수행하여 필름촉매 제조 과정에서 용매의 선택이 필름촉매의 활성에 미치는 영향을 살펴보았다. 엄기성 공통용매에 의해 제조된 필름촉매는 모산 촉매보다 낮은 산특성과 증가된 산화환원특성을 보였으며, 혼합용매에 의해 제조된 필름촉매는 산특성이 유지되거나 억제되며, 산화환원특성은 역시 증가하였다. 산화환원특성 증가는 혼성에 의한 촉매의 고분자 분산에 기인하였다. 산특성의 변화는 용매자체, 고분자 종류 및 상이한 혼성형태(물리적 혹은 물리화학적 혼성)에 크게 의존하였다. 따라서 선택적 산화환원반응용 촉매에 부합되도록 엄기성 공통용매 혹은 혼합용매를 사용하여 헤테로폴리산과 고분자가 혼성된 필름촉매를 설계할 수 있다.

Abstract—Membrane-like 12-molybdophosphoric acid-blended polymer(polysulfone or polyphenylene oxide) film catalysts were prepared by blending two materials using common solvent(dimethylformamide) or using mixed solvent(methanol-chloroform), and the effects of solvent on the catalytic activities of the film catalysts were examined for ethanol conversion and 2-propanol conversion reaction. The film catalyst prepared by using common solvent showed a lower acidic activity and a higher redox activity than 12-molybdophosphoric acid, whereas the film catalyst prepared by using mixed solvent showed a lower or similar acidic function and a higher redox function than 12-molybdophosphoric acid. It was found that the enhanced redox activity of the film catalysts was mainly due to the fine dispersion of the catalyst through polymer films. The acidic function of the film catalysts was strongly affected by solvent, polymer material, and blending pattern(physical blending or physicochemical blending). It is concluded that heteropoly acid-blended polymer film catalyst can be designed to meet the need for the selective oxidation reaction by using basic common solvent or by using mixed solvent.

Key words: Heteropoly Acid, Polymer, Blending, Film Catalyst, Solvent Effect, Oxidation

1. 서 론

헤테로폴리산 촉매는 분자량이 큰(약 1,000-4,000/헤테로폴리음이온) 무기 촉합산으로 산 및 산화환원반응성을 동시에 보이는 촉매이다[1-3]. 헤테로폴리산 촉매는 메타크릴레인의 산화에 의한 메타크릴산을 제조하는 상업화공정[4-6]의 촉매로 이용되고 있는데, 이는 헤테로폴리산 촉매가 지니는 구조적인 특성(1차, 2차 및 3차 구조)[7], 표면 및 내부반응특성[8] 및 외액상특성[9]을 잘 조합한 헤테로폴리산만이 지니는 특이한 촉매적 특성 때문에 가능하다. 헤테로폴

리산은 물, 알코올, 아민과 같은 극성 용매에 매우 잘 녹지만, 벤젠 및 올레핀과 같은 산소를 포함하지 않은 비극성 용매에는 잘 녹지 않는다. 따라서 극성 물질이 반응물일 경우 촉매 반응은 헤테로폴리산의 표면뿐만 아니라 헤테로폴리산의 내부에서도 활발히 진행된다[10].

헤테로폴리산이 지니는 산 및 산화환원특성은 원하는 반응의 특성에 따라 조절이 가능한데, 보편적으로 고체산 촉매를 사용할 경우 헤테로폴리산이 지니는 양성자를 급속으로 일부 혹은 전부를 치환하여 그들이 지니는 촉매적 특성을 변형할 수 있다. 최근에 알려진

또 하나의 방법은 헤테로폴리산을 고분자와 결합하여 그들의 분산도를 증가시키는 것인데, 반응에 의해 헤테로폴리산을 고분자와 결합[11]시키거나 헤테로폴리산을 전도성 고분자에 도핑[12]하여 촉매 활성을 개선하려는 시도가 있었다. 이외는 독립적으로 헤테로폴리산의 촉매 활성을 변형하기 위해 헤테로폴리산과 고분자를 용매를 사용하여 혼성(블렌딩)하여 분리막 형태의 필름 촉매를 제조하고 이를 반응에 적용한 일련의 연구가 있었다[13-20].

본 연구에서는 헤테로폴리산 촉매가 특정 유기 용매에 잘 녹는다는 성질을 이용하여 고분자와의 혼성 촉매 제조를 위해 헤테로폴리산과 고분자를 혼성할 수 있는 용매를 선택하고 필름촉매를 제조하였다. 헤테로폴리산과 고분자를 동시에 녹일 수 있는 공통용매를 사용하여 필름촉매를 제조하는 과정과 혼합용매를 사용하여 혼성촉매를 제조하는 과정을 소개하고, 각각의 방법으로 제조된 필름촉매를 에탄올 전화반응 및 프로판올 전화반응에 적용하여 고체상의 헤테로폴리산 촉매와 그 반응성을 비교하였다. 헤테로폴리산과의 혼성을 위한 고분자로 Polysulfone(이하 PSF로 약함) 및 Polyphenylene Oxide(이하 PPO로 약함)를 사용하였다. 사용한 고분자를 달리하여 헤테로폴리산과의 혼성에 의해 제조된 필름촉매가 에탄올 및 프로판올 전화반응에서 사용한 공통용매 및 혼합용매가 촉매활성에 미치는 영향을 살펴보았다.

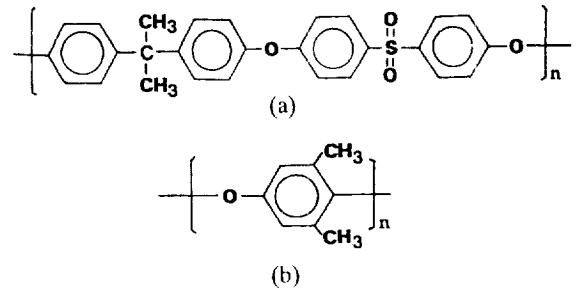
2. 실험

2-1. 공통용매를 이용한 필름촉매의 제조

고분자와의 혼성을 위한 헤테로폴리산으로 12-몰리브도인산(Aldrich의 $H_2PMo_{12}O_{40}$, 이하 PMo로 약함)을 사용하였다. 정량을 위해 PMo 촉매를 상온에서 재결정한 후 300 °C에서 소성하여 혼성에 사용하였다. PMo와 PSF(Union Carbide의 Udel 1700)를 동시에 녹일 수 있는 공통용매로 Dimethylformamide(이하 DMF로 약함)를 선택하였다. 상온에서 PMo(4.76 wt%)와 PSF(23.81 wt%)를 DMF(71.43 wt%)에 녹여 균일 용액을 만든 후 이를 상온에서 유리판 위에 일정한 두께로 전개하여 분리막 형태의 필름촉매를 제조하였다. 상온에서 4-5시간 동안 건조하고 다시 1시간 정도 진공하에서 건조한 후 제조된 필름을 유리판으로 분리하여 원하는 필름촉매를 제조하였다. 이하 DMF를 사용하여 제조된 필름촉매를 PMo-PSF-D로 약하여 사용하였다.

2-2. 혼합용매를 이용한 필름촉매의 제조

PMo와 PSF를 메탄올-클로로포름 혼합 용매를 사용하여 제조하였다. PMo는 메탄올에 용해되나 클로로포름에는 용해되지 않으며, PSF는 메탄올에는 용해되지 않으나 클로로포름에는 용해되는 성질이 있으며 메탄올과 클로로포름은 혼합성이 있어 단일상의 용액이 된다. 따라서 이런 관점에서 각각의 메탄올 혹은 클로로포름으로는 두 물질이 혼성된 필름촉매를 제조할 수 없으나 혼합용매를 사용할 경우 두 물질이 혼성된 필름촉매의 제조가 가능하다. 133 g의 메탄올(4.8 wt%)·클로로포름(95.2 wt%) 혼합용매에 1.76 g의 PMo를 용해하여 얻은 균일 용액에 10 g의 PSF를 첨가하여 혼성용액을 얻었다. 이를 상온에서 유리판 위에 일정한 두께로 전개하고 약 10분간 건조한 후 물에 담귀 필름촉매를 유리판으로부터 분리하였다. 이를 다시 상온에서 4-5시간 건조하여 원하는 필름촉매를 제조하였다. PMo와 PPO(Aldrich사의 Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)가 혼성된 필름촉매는 같은 조성의 혼합용액을 사용하여 같은 방법으로 제조하였다. 메탄올과 클로로포름 혼합용매를 사용하여 제조된 필름촉매를 이하 각각 PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC로 약하여 사용하였다. 특성분석을 위해 촉매를 제외한 조성으로 공통용



Scheme 1. Chemical formula of (a) PSF and (b) PPO.

매 혹은 혼합용매를 사용하여 고분자만으로 이루어진 필름을 제조하였으며 이하 각각 PSF-D, PSF-MC 및 PPO-MC로 약하여 사용하였다. 혼성에 사용된 PSF 및 PPO의 구조는 Scheme 1과 같다.

2-3. 필름촉매의 특성분석 및 반응실험

혼성된 필름촉매에서 헤테로폴리산이 지니는 구조적 안정성을 확인하기 위해 IR 분석(Midac사의 M2000)을 수행하였다. 고분자 필름과 혼성 후 제조된 필름촉매의 열적 안정 변화를 확인하기 위한 유리전이온도(glass transition temperature: T_g)를 측정하기 위해 DSC 분석(TA Instruments사의 TA200)을 수행하였다.

제조된 필름촉매를 사용하여 기상에서의 에탄올 및 프로판올 전화반응을 수행하였다. 제조된 필름촉매를 매우 작은 조각(2 mm × 2 mm)으로 분쇄한 후 연속흐름식 고정층 반응기의 촉매로 반응기에 장착하였다. 필름촉매를 160 °C에서 공기흐름(5 cc/min) 하에서 30분간 전처리한 후 기상으로 반응물을 도입하였다. 반응물의 운반체와 산소공급원으로 공기를 연속적으로 공급하였다. 각 반응에 대한 자세한 반응조건은 결과 및 고찰에 구체적으로 기술하였다. 생성물의 분석은 Porapak Q가 충전되고 on-line으로 연결된 가스크로마토그래프(HP 5890II)를 이용하여 분석하였으며 전환율 및 선택도를 물 수를 기준으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. IR 분석

PMo의 헤테로폴리 음이온이 지니는 1차 구조(Keggin 구조)는 IR 분석시 700-1400 cm^{-1} 영역에서 4개의 주된 결합으로 확인된다. Fig. 1은 PMo, PMo-PSF-D 및 PMo-PSF-MC의 IR 분석결과이다. PMo의 1차 구조가 지니는 특징적인 IR 결합은 788, 863, 965 및 1064 cm^{-1} 에 나타나는데, Mo-O-Mo 결합이 788 및 863 cm^{-1} 에 나타나고 Mo=O 및 P-O 결합이 965 및 1064 cm^{-1} 에 나타난다. PMo가 지니는 이상의 주된 4개의 IR 결합은 PMo-PSF-D 및 PMo-PSF-MC에서도 변함없이 나타나며 혼성된 필름촉매의 다른 IR 결합들은 PSF 자체에 기인하는 것으로 공통용매 혹은 혼합용매를 사용하여 제조된 필름촉매는 PMo가 지니는 특징적인 1차 구조를 그대로 유지하고 있으며 따라서 필름촉매는 촉매로서의 활성을 지닐 것으로 예측할 수 있다.

3-2. 필름촉매의 열적 특성

공통용매인 DMF에 의해 제조된 PMo-PSF-D 필름촉매 및 PSF-D의 열분석 결과는 Fig. 2와 같다. PSF-D의 유리전이온도(T_g)는 187 °C이나 PMo-PSF-D의 T_g 는 174 °C로 PMo가 혼성될 경우 열적 안정성은 감소한다. 혼성 후 나타나는 T_g 의 감소는 PMo와 PSF의 혼성에서 PMo가 전체 고분자인 PSF에 대해 불순물(impurity)로 작용

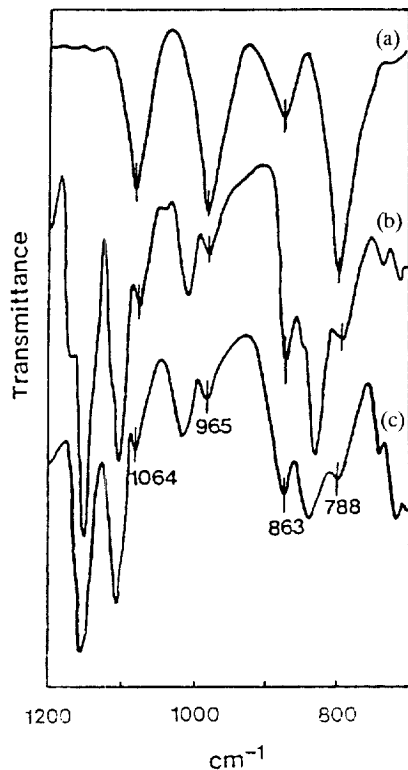


Fig. 1. IR spectra of (a) PMo, (b) PMo-PSF-D and (c) PMo-PSF-MC.

하며, 이러한 형태의 혼성은 PMo가 단순히 혼성이라는 물리적인 방법에 의해 PSF내에 고르게 분산되어 있음을 의미한다. 또한 PMo-PSF-D는 174 °C 이상의 온도에서는 열적 변형이 진행됨을 알 수 있다. 따라서 PMo-PSF-D를 사용하는 촉매반응은 174 °C 이하에서 진행하였다. PMo의 열분해온도는 약 430 °C로 촉매 역시 반응도중 열적으로 안정하였다.

혼합용매인 메탄올-클로로포름을 사용하여 제조된 PMo-PSF-MC, PMo-PPO-MC, PSF-MC 및 PPO-MC의 열분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. PSF-MC의 Tg는 185 °C이며 PPO-MC의 Tg는 211 °C이다. 반면에 PMo-PSF-MC의 Tg는 잘 측정되지 않으며 PMo-PPO-MC의 Tg는 221 °C로 나타났다. Fig. 2의 PSF-D의 Tg와 비교해 볼 때 같은 고분자라 할지라도 혼합용매를 사용하여 제조된 PSF-MC의 Tg가 다소 높은 것으로 나타나 비록 크지는 않지만 고분자 사체에 대한 용매의 영향이 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 PMo-PSF-D의 경우 Tg가 뚜렷하게 나타나나 PMo-PSF-MC의 경우 Tg가 뚜렷하게 나타나지 않았다는 사실로 간접적으로 증명된다. PMo-PSF-MC를 180 °C에서 열처리할 경우 필름층매가 쉽게 깨지며, 180 °C의 반응 온도에서 필름층매의 활성화가 급격히 감소한다는 사실로부터 PMo-PSF-MC의 Tg는 180 °C 이하임을 추론할 수 있다. 결과적으로 메탄올-클로로포름 혼합용매를 사용하여 제조된 필름층매에서 PSF는 PMo와의 혼성 후 Tg가 감소하나 PPO는 혼성 후 열적 안정성이 약 10 °C 이상 증가함을 알 수 있다. 따라서 혼합용매를 사용하여 제조된 PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC의 혼성형태가 다르다는 것을 알 수 있다. PMo-PSF-D의 경우처럼 PMo-PSF-MC의 경우 촉매는 PSF에 대해 불순물의 역할을 하는 물리적인 결합 특성을 보이지만, PMo-PPO-MC의 경우 PMo는 PPO와 단순히 물리적인 결합을 하고 있는 것이 아니라 일종의 물리화학적 결합으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 면에서 PMo가 지니는 산점이 혼합용매에 의한 혼성과정에서 PPO와 강하게 결합하고 있음을 추론할 수 있고, 같은

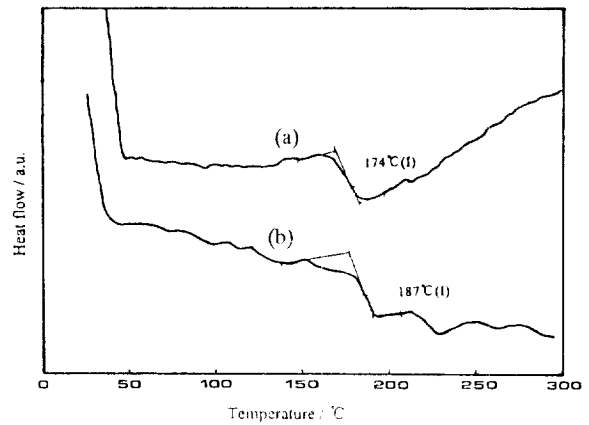


Fig. 2. DSC data of (a) PMo-PSF-D and (b) PSF-D.

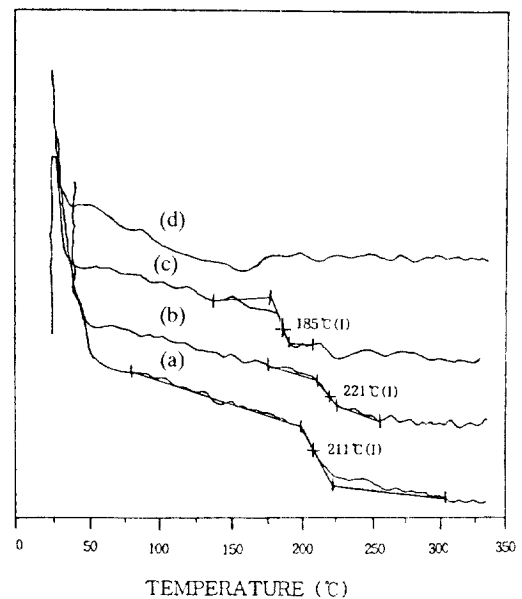


Fig. 3. DSC data of (a) PMo-PSF-MC, (b) PSF-MC, (c) PMo-PPO-MC and (d) PPO-MC.

혼합용매라 할지라도 고분자의 종류에 따라 그 혼성 형태가 동일하지 않으며 그들의 촉매 활성화 역시 상이할 것으로 추측된다.

3-3. PMo-PSF-D의 반응성에 대한 공통용매의 영향

고체상의 헤테로폴리산 촉매 상에서 에탄올 전산화반응을 수행할 경우 헤테로폴리산의 산 특성 반응에 의한 에탄올 탈수반응에 의해 diethylether 및 에틸렌이 생성되고 에탄올의 산화반응에 의해 acetaldehyde가 생성된다. PMo 및 PMo-PSF-D 촉매상을 고정층 반응기의 촉매로 사용하여 170 °C에서 기상의 에탄올 전산화반응을 수행한 결과는 Table 1과 같다. PMo-PSF-D는 동일한 반응조건하에서 고체상의 PMo 촉매에 비해 낮은 산반응 특성과 높은 산화환원반응 특성을 보이는데, acetaldehyde 생성량은 약 10배 이상 크게 증가하는 것으로 나타났다. PMo-PSF-D의 향상된 산화환원반응성은 SEM 결과 [17]에서 나타났듯이 공통용매에 의한 혼성에 의해 PMo가 PSF 필름내에 매우 고르게 분산되었기 때문이다. 고체상이 지니는 PMo 촉매의 표면적은 10 m²/g 이하로 매우 작지만 혼성에 의한 필름층매에서는 PMo의 고분산이 가능하고 촉매와 고분자의 혼성비율에 따라 고분자 필름내의 PMo 분산도를 자유롭게 조절할 수 있다. PMo-

Table 1. Catalytic activities of PMo and PMo-PSF-D for ethanol conversion at 170 °C

Catalyst	Amount of ethanol consumed to produce each product(mol/g-cat h)		Sum of products (mol/g-cat h)
	$C_2H_5 + C_2H_5OC_2H_5$	CH_3CHO	
PMo ^a	5.965×10^{-5}	4.193×10^{-5}	1.016×10^{-4}
PMo-PSF ^b	3.176×10^{-5}	4.913×10^{-4}	5.231×10^{-4}
Ratio ^{a/b}	0.53	11.72	5.15

Reaction conditions: W/F=241.5 g-cat-h/EtOH mol, air carrier flow rate=5 cc/min. Film thickness=0.1mm(F: flow rate of ethanol in reactant stream, W: weight of PMo). ^aDehydrated PMo calcined at 300 °C. ^bPMo-PSF film calcined at 150 °C.

Table 2. 2-Propanol conversion and product yield over PMo and PMo-PSF-D at 140 °C

Catalyst	Moles of product ($\times 10^{-5}$ molecules/Keggin unit-h)		Conversion (%)
	Propylene	Acetone	
PMo	73.7	0.6	42.8
PMo-PSF-D ^a	24.2	3.4	15.4
PMo-PSF-D/PMo	0.33	5.67	0.36

Reaction conditions: W/F=112.6 g-PMo-h/2-propanol-mol, air flow rate=3.73 cc/min. ^aFilm thickness=0.069 mm.

PSF-D의 산 특성 감소는 혼성에 사용된 공통용매인 DMF에 기인하는데 이는 혼성과정에서 염기성인 DMF가 PMo의 산점과 강하게 결합하여 산 특성을 억제하기 때문으로 이러한 결과는 DMF를 흡착시킨 PMo의 TPD 실험[20]에서 입증되었다. 에탄올 전환반응에서 PMo-PSF-D는 PMo에 비해 1/2정도의 산 특성과 10배 이상의 산화환원 특성을 보였다.

고체상의 헤테로폴리산 촉매 상에서 프로판올 전환반응을 수행할 경우 헤테로폴리산의 산 특성에 의해 프로필렌이 생성되며 산화환원 특성에 의해 아세톤이 생성된다. PMo 및 PMo-PSF-D 상에서 프로판올 전환반응을 수행한 전형적인 결과는 Table 2와 같다. PMo-PSF-D는 PMo에 비해 우수한 프로판올 전환율과 5배 이상의 증가된 산화환원반응성 및 감소된 산 반응 특성을 보인다. 이러한 활성 변화는 에탄올 전환반응에서와 같은 맥락으로 이해할 수 있는데, 산화환원력의 증가는 혼성에 의한 촉매의 고분 분산 때문에 가능하며 산 특성의 감소는 유기용매인 DMF가 촉매 산점에 강하게 흡착하기 때문이다. 따라서 에탄올 전환반응 혹은 프로판올 전환반응에서 염기성 공통용매인 DMF를 사용하여 혼성된 필름촉매는 고체상 촉매에 비해 우수한 산화환원특성과 억제된 산 특성을 보이는데 이는 낮은 온도에서 높은 전환율과 수율로 acetaldehyde 및 아세톤을 얻을 수 있는 산화환원반응용 촉매로 PMo-PSF-D를 사용할 수 있음을 의미한다.

3-4. PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC의 반응성에 대한 혼합용매의 영향

혼합용매를 이용하여 제조된 PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC의 에탄올 전환반응 특성은 Table 3과 같다. PMo촉매를 메탄올-클로로포름에 용해한 후 재결정하고 150 °C에서 열처리하여 제조된 PMo-MC는 동일한 반응조건하에서 PMo와 거의 같은 형태의 촉매활성을 보인다. PMo-PSF 필름촉매는 공통용매인 DMF에 의해서도 개조가 가능한데 이때 촉매에 대한 DMF의 영향은 산 특성을 급격히 감소시킨다. 그러나 혼합용매는 고체상 PMo의 산 및 산화환원특성에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다. PMo-PSF-MC는 PMo에 비해 매우 우수한 전환율과 증가된 acetaldehyde 및 비슷한 산 반응 생성물

Table 3. Ethanol conversion and product selectivity over PMo-PSF-MC and PMo-PPO-MC at 170 °C

Run	Catalysts	Conversion (%)	Selectivity(%)		
			CH_3CHO	C_2H_4	$C_2H_5OC_2H_5$
1	PMo	6.9	12.8	8.4	78.8
2	PMo-MC ^a	7.4	10.5	8.6	80.9
3	PMo-PSF-MC	39.5	20.0	16.0	63.9
4	PMo-PPO-MC	13.4	59.4	9.8	30.8

Reaction conditions: W/F=169.1 g-cat-hr/EtOH mol, air carrier flow rate=5 cc/min. Film thickness=0.017 mm. ^aThis catalyst is prepared by dissolving heteropoly acid in a mixed solvent and by recrystallizing it.

선택도(에틸렌+Diethylether)를 보이고 있다. PMo-PPO-MC는 PMo에 비해 증가된 에탄올 전환율과 매우 우수한 acetaldehyde 선택도를 보인다. 이러한 PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC는 단순히 혼합용매 자체에 의해 기인하는 것이 아님을 위에서 언급한 바와 같으며, 다른 요인에 의해 필름촉매의 반응성이 변형되었음을 추론할 수 있다. PMo-PSF-MC의 경우 증가된 촉매활성은 DMF와는 달리 산 특성변화에 영향이 거의 없는 혼합용매를 사용했고 혼성이라는 방법에 의해 PMo 촉매가 PSF내에 고르게 분산되었으며, 이러한 촉매의 고분산으로 인해 촉매의 산화환원력이 증가되고 산 특성의 약화가 나타나지 않았기 때문에 전환율이 증가된 것으로 판단된다. 이 경우 열 분석 결과에서도 나타났듯이 혼성 그 자체는 물리적인 것이며 촉매 반응성의 변형은 혼합용매의 영향이 아닌 촉매의 고분 분산에 기인함을 알 수 있다.

그러나 PMo-PPO-MC는 PMo보다 우수한 전환율과 매우 증가된 acetaldehyde 선택도 및 낮은 산 반응 선택도를 보인다. PMo-PSF-MC와 같은 논리로 볼 때 혼합용매 자체는 PMo의 촉매 활성에 영향이 없으나, 혼성 후 Tg가 높아진 사실로부터 혼합용매에 의한 두 물질간의 혼성이 물리적인 것이 아니라 물리화학적 결합을 이루며 혼성촉매의 저하된 산 특성으로 볼 때 촉매의 산점이 혼성과정에서 PPO와 강하게 물리화학적 결합을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 PMo-PPO-MC의 낮은 산 특성은 용매 자체의 영향이 아니라 혼성 후 나타나는 촉매 산점과 고분자와의 물리화학적 결합 때문이며, 산화환원력의 증가는 혼성에 의한 촉매의 고분 분산에 기인하여 에탄올 전환율 역시 증가한다. 따라서 이 촉매 역시 PMo-PSF-D처럼 선택적 산화환원반응 촉매로 사용 가능하지만 혼성에 의한 촉매는 변형 방법이 전혀 다르며, PMo-PPO-MC는 혼성형태의 차이에 의한 산점과 고분자의 물리화학적 결합에 의해 산 특성 억제가 가능하였고, PMo-PSF-D는 공통용매 자체와 산점과의 결합에 의한 산 특성 억제에 의해 가능하다. 이처럼 헤테로폴리산과 고분자의 혼성 형태 및 그 반응성은 고분자의 종류 및 사용 용매에 크게 의존한다. PMo-PPO 필름촉매를 공통용매를 사용하여 제조할 수 있는 방법은 없으며, 대부분의 고분자에 대해서 헤테로폴리산을 동시에 녹일 수 있는 공통용매는 거의 없기 때문에 혼합용매를 사용하여 필름촉매를 제조하는 기법은 더 많은 적용 범위를 가지고 있다.

3-5. PMo-PPO-MC상에서 프로판올 전환반응

이상에서 살펴본 PMo-PPO-MC 필름촉매상에서 프로판올 전환반응을 수행하였다. 상호비교를 위해 선택적 산화환원 반응용 촉매로 사용할 수 있는 PMo-PSF-D를 사용하여 동일한 반응조건에서 프로판올 전환반응을 수행하였으며 반응온도에 따른 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. PMo 및 PMo-PPO-MC는 유사한 프로판올 전환율을 보이며 PMo-PSF-D의 전환율이 제일 저조하게 나타난다. 지금까지의 결과로 미루어 볼 때 필름촉매가 보이는 생성물에 대한 선택도는

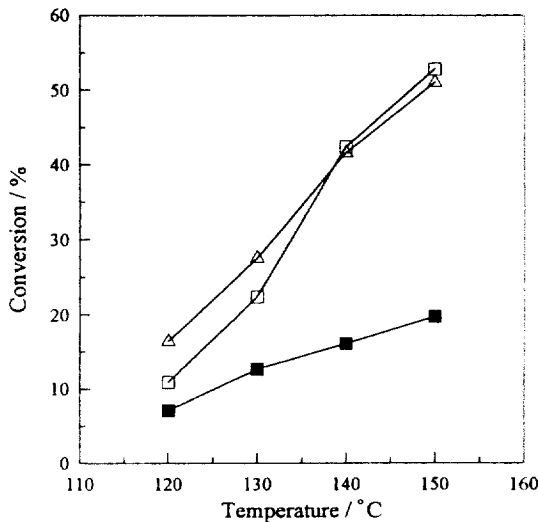


Fig. 4. 2-Propanol conversion over PMo, PMo-PPO-MC and PMo-PSF-D.

W/F=112.6 g-PMo-hr/2-propanol mole, Air flow rate=3.73 cc/min, thickness of PMo-PSF-D=0.069 mm, thickness of PMo-PPO-MC=0.017 mm, (□)=PMo, (△)=PMo-PPO-MC, (■)=PMo-PSF-D.

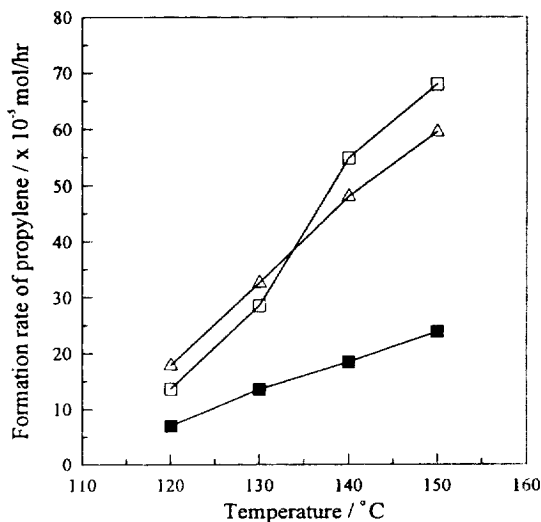


Fig. 5. Formation rate of propylene over PMo, PMo-PPO-MC and PMo-PSF-D.

W/F=112.6 g-PMo-hr/2-propanol mole, Air flow rate=3.73 cc/min, thickness of PMo-PSF-D=0.069 mm, thickness of PMo-PPO-MC=0.017 mm, (□)=PMo, (△)=PMo-PPO-MC, (■)=PMo-PSF-D.

PMo에 비해 높은 산화환원특성(아세톤 생성 반응)과 낮은 산 특성(프로필렌 생성반응)을 보일 것으로 예측되며, 반응에 대한 실제 선택도 양상은 Fig. 5 및 6에 나타난 바와 같이 예측과 잘 일치한다. PMo-PSF-D는 PMo보다 우수한 아세톤 선택도와 낮은 프로필렌 선택도를 보이지만 전체 전환율은 PMo보다 낮게 나타나는데 이는 산 반응에 의한 생성물의 종류 및 반응물과 생성물의 고분자에 대한 투과속도 차이가 있기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 PMo 촉매보다 선택적 산화환원반응 촉매로 유용하다는 사실에는 차이가 없다. PMo-PPO-MC는 PMo와 유사한 전환율 및 프로필렌 선택도를 보이지만 매우 일정한 아세톤 선택도를 보인다. 필름촉매에서 나타나는 산화환원특성의 증가는 혼성에 의한 PMo의 고른 분산에 기인하며, 산 특성의 감소 혹은 유지는 위에서 언급한 것처럼 혼성 형태에 대

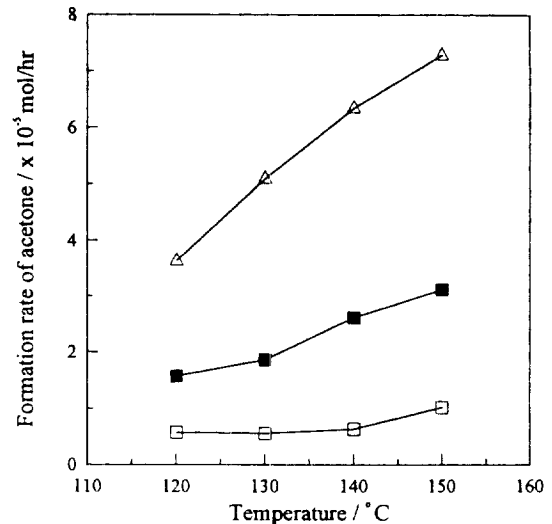


Fig. 6. Formation rate of acetone over PMo, PMo-PPO-MC and PMo-PSF-D.

W/F=112.6 g-PMo-hr/2-propanol mole, Air flow rate=3.73 cc/min, thickness of PMo-PSF-D=0.069 mm, thickness of PMo-PPO-MC=0.017 mm, (□)=PMo, (△)=PMo-PPO-MC, (■)=PMo-PSF-D.

한 공통용매 및 혼합용매의 영향이 다르기 때문이다. 이상의 결과로 볼 때 프로판올 전화에 의한 아세톤 생성반응에는 PMo-PPO-MC가 가장 유용함을 알 수 있다.

4. 결 론

공통용매 혹은 혼합용매를 이용하여 헤테로폴리산과 고분자가 혼성된 필름촉매를 제조하였으며 용매의 선택이 필름촉매의 활성에 미치는 영향을 에탄올 전화반응 및 프로판올 전화반응에 대하여 살펴보았다. 두 반응에 대해 공통용매를 이용하여 제조된 PMo-PSF-D는 PMo촉매보다 우수한 산화환원반응성과 낮은 산 특성을 보였다. 공통용매를 사용할 경우 나타나는 산화환원능력의 증가는 혼성에 의한 촉매의 고른 분산에 기인하며, 산 특성의 감소는 혼성과정에서 용매인 DMF가 촉매의 산점과 강하게 결합하여 산점을 잠식하였기 때문이다. 혼합용매를 사용하여 제조된 PMo-PSF-MC 및 PMo-PPO-MC는 PMo와 유사하거나 낮은 산 특성을 보였으나 PMo보다는 매우 우수한 산화환원특성을 보였다. 혼합용매를 사용할 경우 나타나는 산화환원능력의 증가는 혼성에 의한 촉매의 고른 분산에 기인하나 산 특성의 유지 및 감소는 혼합용매 자체의 산점에 대한 영향없이 혼성 후 나타나는 촉매와 고분자의 혼성 형태가 다르기 때문인데 PPO의 경우 단순한 물리적인 혼성이 아니라 촉매산점과의 물리화학적 결합에 의해 산점이 약화되었다. 공통용매 혹은 혼합용매로 제조된 혼성촉매는 선택적 산화환원 촉매로 사용가능하지만 산 특성 억제에 대한 용매의 역할은 완전히 다른 형태로 나타났다.

감 사

본 연구는 (주)대림산업이 지원하고 있는 연구결과의 일부이며 그 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Okuhara, T., Kasai, A., Hayakawa, N., Yoneda, Y. and Misono,

- M.: *J. Catal.*, **83**, 121(1983).
2. Mizuno, N., Watanabe, T. and Misono, M.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 80(1985).
3. Tanaka, K. I. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **8**, 1(1967).
4. 이화영 : 화학공학, **17**, 717(1979).
5. Misono, M., Moro-ka, Y. and Kimura, S.: "Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology", Elsevier Sci. Pub., Amsterdam(1990).
6. Misono, M.: *Catal. Rev.*, **29**, 269(1987).
7. Misono, M.: *Mater. Chem. Phys.*, **17**, 103(1987).
8. Mizuno, N., Watanabe, T. and Misono, M.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 890(1990).
9. Okuhara, T., Arai, T., Ichiki, T., Lee, K. Y. and Misono, M.: *J. Mol. Catal.*, **55**, 293(1989).
10. Saito, Y., Cook, P. N., Niyama, H. and Echigoya, E.: *J. Catal.*, **95**, 49(1985).
11. Nomiya, K., Murasaki, H. and Makoto, M.: *Polyhydron*, **5**, 1031 (1986).
12. Pozniczek, J., Kulszewicz-Bajer, I., Zagorska, M., Kruczala, K., Dyrek, K., Bielanski, A. and Pron, A.: *J. Catal.*, **132**, 311(1991).
13. 송인규, 이화영, 김재진 : 폴리머, **16**(2), 209(1992).
14. 송인규, 이화영, 김재진 : 화학공학, **31**, 127(1993).
15. 송인규, 이종국, 송재천, 이화영 : 공업화학, **5**, 431(1994).
16. 송인규, 이종국, 이화영 : 공업화학, **5**, 819(1994).
17. Song, I. K., Lee, J. K. and Lee, W. Y.: *Appl. Catal. A, General*, **119**(1), 107(1994).
18. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catalysis Today*, **25**, 345(1995).
19. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catal. Lett.*, **29**, 241 (1995).
20. Lee, J. K., Song, I. K., Lee, W. Y. and Kim, J.-J.: *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **104**, 311(1996).