

## 고분자와의 블렌딩에 의한 헤테로폴리산의 촉매 특성 제어

송인규 · 이종국 · 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 4월 20일 접수, 1994년 7월 13일 채택)

### Control of Catalytic Properties of Heteropoly Acid by Blending it with a Polymer

In Kyu Song, Jong Koog Lee, and Wha Young Lee

Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea  
(Received April 20, 1994, Accepted July 13, 1994)

**요 약 :** Dimethylformamide를 공용용매로 하여  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 와 polysulfone를 동시에 녹여 분리막 형태의  $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polysulfone 필름을 제조하였다. SEM 및 EDX 분석 결과 필름 촉매상에서  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 는 매우 고른 상태로 잘 분산되어 있음을 확인되었다. ESCA 분석결과에 의하면 Mo의 산화상태에는 변화가 없었다. 에탄올 전환반응에서  $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polysulfone 필름 촉매는  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 보다 낮은 산반응특성과 높은 산화반응 특성을 보였으며, 산화반응의 활성은 약 10배 정도 크게 나타났다. 산 특성의 감소는  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 산점과 강하게 결합된 dimethylformamide에 기인하여, 산화특성의 증가는 촉매의 고른 분산에 기인하였다. 흡착실험 결과 블렌딩 후  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 표면 특성은 크게 증가하였으나 내부 특성은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 헤테로폴리산을 고분자와 블렌딩시킬 경우 헤테로폴리산이 지니는 산 및 산화환원 특성의 제어는 물론 촉매의 표면 및 내부 특성 제어가 가능할 것으로 여겨진다.

**Abstract:** A membrane-like  $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polysulfone film was prepared by blending  $H_3PMo_{12}O_{40}$  with polysulfone using dimethylformamide as a common solvent. SEM and EDX analysis showed that  $H_3PMo_{12}O_{40}$  was uniformly and finely distributed in the film catalyst. The ESCA measurement also revealed that the oxidation state of Mo was not changed. The  $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polysulfone catalyst showed lower activity for acid-catalyzed reaction and higher activity for oxidation reaction than  $H_3PMo_{12}O_{40}$  in ethanol conversion reaction. The oxidation activity of the film catalyst was about 10 times higher than  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . The decrease of acidic activity was due to DMF strongly adsorbed in acid sites of  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , whereas the increase of oxidation activity was mainly due to uniform distribution of  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Adsorption results showed that the surface character of  $H_3PMo_{12}O_{40}$  was drastically increased, while the bulk property of that was almost same after blending. It is suggested that the control of surface/bulk property as well as acid/redox property of heteropoly acid would be possible by blending it with a polymer.

#### 1. 서 론

헤테로폴리산은 산특성뿐만 아니라 산화환원 특성

을 동시에 지닌다[1-3]. 헤테로폴리산은 Brönsted 산점[4]을 지니는 고체산 촉매로 양성자의 일부 혹은 전부를 금속염으로 치환함으로써 산 및 산화환원

특성을 조절할 수 있다. 또한 헥세로폴리산은 흡착물(adsorbate)의 특성에 의존하는 특이한 흡착특성[5-7]을 보인다. 물, 알코올 및 피리딘과 같은 극성 유기물질은 촉매의 표면뿐만 아니라 내부(bulk) 깊숙히 침투하여 의액상(pseudo-liquid phase)을 이루며 [8-10] 흡착량이 매우 크다. 반면에 에틸렌과 톨루엔 같은 비극성 물질은 촉매의 표면에만 흡착하며 흡착량 역시 작다.

의액상을 이룰 수 있는 극성 물질이 헥세로폴리산과 작용할 경우 헥세로폴리산은 그 용매에 녹게 되며, 적절한 용매에 고분자 물질과 헥세로폴리산을 동시에 녹여 블랜딩할 경우 고분자에 담지된 고분산 촉매를 제조[11, 12]할 수 있다. 고분자 물질은 열적 안정성이 작기 때문에 이러한 담지 촉매를 높은 온도의 화학반응에 적용하는 데는 어려움이 있으나, 반응 온도가 비교적 낮을 경우 블랜딩된 촉매는 특이한 촉매활성을 보일 것으로 기대된다.

본 연구에서는 12-몰리브도인산(이하 PMo로 약함)과 폴리술폰(polysulfone, 이하 PSF로 약함)을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, 이하 DMF로 약함)에 동시에 녹여 분리막 형태의 블랜딩 촉매(이하 PMo-PSF로 약함)를 제조하였으며, 블랜딩 전후의 촉매 특성 변화를 고찰하고 에탄올 전환반응을 통하여 촉매의 특성변화와의 상관관계를 살펴 보았다.

## 2. 실 험

### 2.1. 촉매 제조 및 PMo-PSF 필름 제조

본 연구에서 사용한 PMo촉매는 Tsigidinos [13]에 의해 제안된 방법으로 제조하였으며 diethylether로 여러번 추출한 후 물로부터 재결정하여 촉매를 준비하였다. 반응실험과 블랜딩을 위해 촉매를 300°C에서 열처리하여 결정수를 제거한 후 사용하였다.

블랜딩을 위한 고분자로 폴리술폰(Udel 1700 from Union Carbide Co)을 사용하였다. 공통용매로 DMF를 사용하였으며 PMo(4.76 wt%)-PSF(23.81 wt%)-DMF(71.43 wt%)로 구성된 균일상의 고농도 용액을 유리판 위에 전개하고 4~5시간 동안 공기 중에서 건조하고 1~2시간 진공건조하여 원하는 PMo-PSF 필름을 제조하였다. 제조된 필름 촉매의 두께는 0.1mm이었다. 필름 촉매는 특성분석 및 반응 실험 전에 150°C에서 미리 열처리하여 사용하였다.

### 2.2. 특성분석 및 반응실험

Mo의 산화 상태를 알아보기 위해 ESCA (Perkin-Elmer PHI 581)분석을 수행하였고, 촉매의 분산 상태를 알아보기 위해 EDX 및 SEM (Jeol JSM-35) 분석을 수행하였으며, 공통용매인 DMF의 영향을 알아보기 위해 XRD(Jeol JDX-5P) 분석 및 DMF-TPD실험을 수행하였다. 또한 촉매의 블랜딩 전후에 나타날 수 있는 PMo의 표면/내부 특성 변화를 살펴 보기 위해 에틸렌 및 암모니아 흡착실험을 수행하였다.

반응실험으로 170°C로 유지되는 연속흐름식 고정층반응기에서 에탄올 전환반응을 수행하였다. 운반기체와 산소공급원으로 공기(5cc/분)를 사용하였다. 필름촉매는 2mm×2mm로 잘라서 고정층반응기에 충전하였다. 반응물의 분석을 위해 온라인으로 연결되고 Porapak Q가 충전된 GC (TCD)를 사용하였다. PMo의 열분해 온도는 430°C이고 DSC로 측정된 PSF의 유리전이온도(Tg)는 176°C였고 이후 300°C까지 온도를 변화시키며 측정된 결과 Melting point (Tm)나 열분해 현상이 나타나지 않는 것으로 보아 촉매 및 제조된 필름촉매는 반응 도중 열적으로 안정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 분산 변화

촉매의 분산 상태를 알아 보기 위해 SEM 분석을 수행한 결과는 Fig. 1과 같다. PSF 필름 및 PMo-PSF 필름은 모두 다공성 막으로 나타났다. 그러나 PMo-PSF 필름상에서 PMo라고 판단되어지는 형태는 나타나지 않는 것으로 보아 PMo가 결정화되어 존재하지 않으며 매우 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 촉매의 분산 정도를 다시 확인하기 위해서 EDX분석을 수행한 결과는 Fig. 2와 같다. 여기에서 확인할 수 있듯이 블랜딩된 필름 촉매 내에서 PMo는 매우 작은 입자 상태로 PSF 필름 전체에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 용매의 영향

PMo가 지니는 2차 구조는 매우 불안정한 구조로 보통 결정수, 양이온 및 유기물질에 의해 쉽게 변화한다. 특히 극성 유기물질의 경우 헥세로폴리 음이온 사이를 쉽게 침투하기 때문에 PMo가 지니는 2차 구

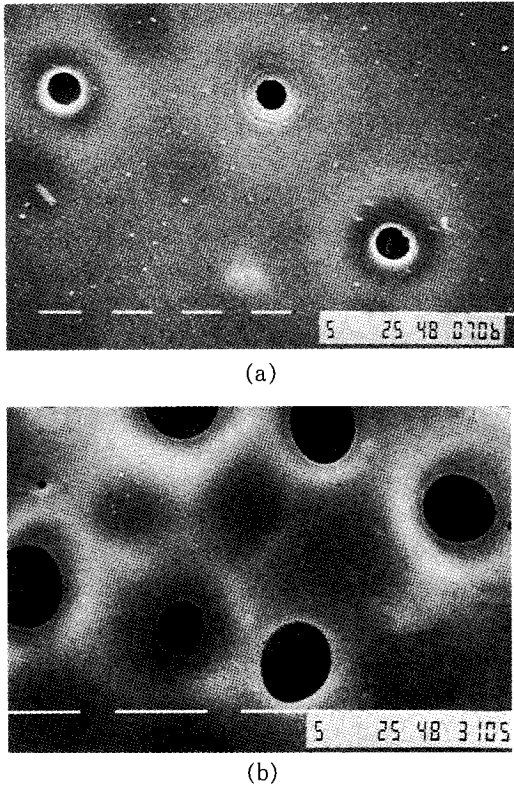


Fig. 1. SEMs of (a) PSF film( $\times 1000$ ) and (b) PMo-PSF film ( $\times 2000$ ).

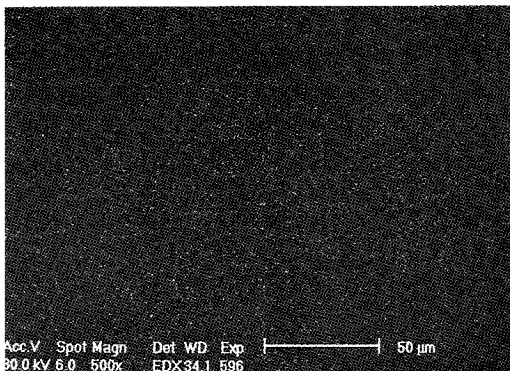


Fig. 2. EDX image of PMo-PSF film by mapping on only molybdenum.

조는 매우 유동적으로 변화한다. 블렌딩에 따른 2차 구조의 변화를 알아 보기 위해 XRD 분석을 수행한 결과는 Fig. 3과 같다. 탈수된 PMo의 구조는  $\text{PMo} \cdot$

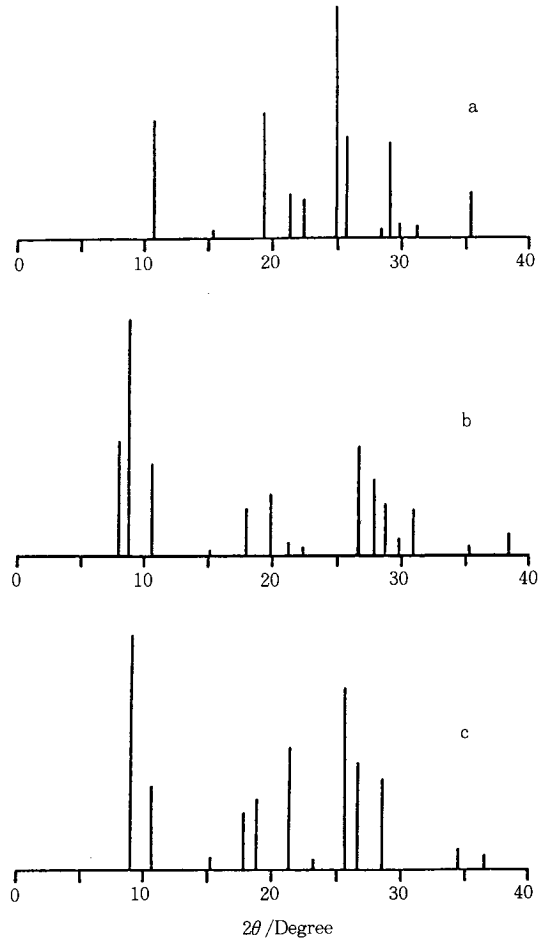


Fig. 3. XRD patterns of (a) dehydrated PMo, (b)  $\text{PMo} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and (c) PMo-PSF film.

$6\text{H}_2\text{O}$  및 PMo-PSF 필름과 매우 다르게 나타난다. 물론 PSF는 무정형 고분자로 특징적인 XRD 형태가 나타나지 않기 때문에 XRD 형태에 대한 PSF의 영향은 없다. PMo-PSF 필름의 XRD 형태는 PMo보다는 오히려  $\text{PMo} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 유사하게 나타나는 것으로 보아 PMo-PSF 필름 내에는 결정수와 유사한 역할을 하는 유기물질이 존재함을 알 수 있다. 결국  $150^\circ\text{C}$ 의 열처리에도 불구하고 PMo-PSF 필름 내에는 화학흡착된 DMF가 존재함을 알 수 있다.

이를 확인하기 위해 PMo에 흡착시킨 DMF의 TPD 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. DMF 탈착은  $150^\circ\text{C}$ 에서 시작되어  $270^\circ\text{C}$  및  $337^\circ\text{C}$ 에서 최대 탈착점을 보인다. 이로부터 DMF는  $150^\circ\text{C}$ 의 열처리 이후에도 PMo-PSF 필름 내에 강하게 흡

착되어 남게되며, 유기염기인 DMF는 촉매의 산점과 결합하여 산 및 산화환원 특성을 동시에 지니는 PMo의 산특성을 약화시킬 것으로 판단된다.

3.3. 산 및 산화환원 특성 제어

블랜딩 전후에 따른 Mo의 산화상태 변화를 살펴 보기 위해 ESCA분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. Mo의 결합에너지는 Mo 3d<sub>3/2</sub>와 Mo 3d<sub>5/2</sub> 때문에 두 개의 봉우리로 나타나는데 PMo 및 PMo-PSF 필름에서 모두 235.3 eV 및 232.1 eV로 각각 나타나 두 촉매 모두 Mo(+6) 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 다시 말해서 블랜딩에 따른 촉매의 산화상태에는 변화가 없었다.

두 촉매상에서 에탄올 전환반응을 수행한 결과는 Table 1과 같다. PMo-PSF 필름의 경우 산 촉매 작

용으로 나타나는 diethylether로의 에탄올 탈수반응 활성은 PMo보다 작게 나타나지만, 산화촉매 작용으로 생성되는 acetaldehyde의 생성은 PMo보다 약 10 배 정도 크게 나타난다. PMo의 고른 분산에도 불구하고 나타나는 PMo-PSF 촉매의 산 특성 감소는 TPD 및 XRD분석에서 나타났듯이 PMo의 산점과 결합된 DMF에 기인한다. 반면에 크게 나타나는 산화 특성 증가는 촉매의 고른 분산에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같이 산 및 산화환원 특성을 동시에 보이는 헤테로폴리산은 블랜딩에 의해 산특성 제어와 산화특성 향상이 가능하기 때문에 선택적 산화반응 촉매로써의 새로운 촉매설계가 가능하리라 여겨진다.

3.4. 촉매의 표면 및 내부(Bulk)특성 제어

블랜딩 전후에 따른 표면적의 변화는 Table 2와 같다. 이때 PMo-PSF 필름의 표면적 증가는 단지 블랜딩에 따른 PMo의 분산에 의해서만 나타나고 PSF 필름의 영향은 없다고 가정하였으며 블랜딩하였을 경우와 하지 않았을 경우의 촉매 표면적을 또한 계산하였다. PMo가 지니는 표면적은 5.67m<sup>2</sup>/g으로 PSF 필름과 거의 비슷한 값을 나타낸다. 그러나 PMo-PSF 필름내의 PMo가 지니는 표면적은 22.93m<sup>2</sup>/g으로 PMo에 비해 표면적이 약 4배 정도 증가한다.

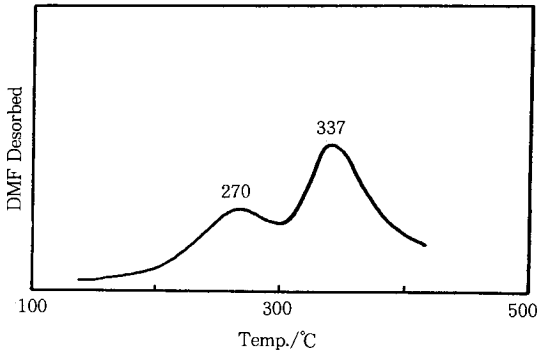


Fig. 4. DMF-TPD profile of PMo : heating rate 10 °C, He carrier=30cc/min.

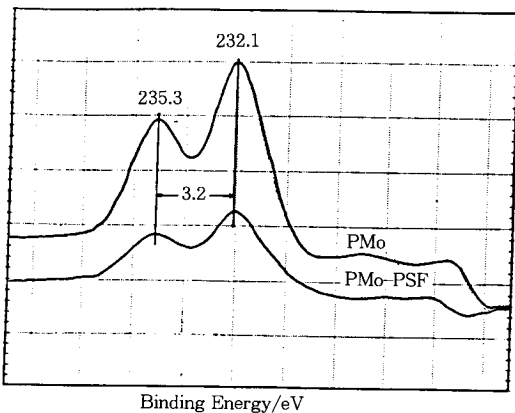


Fig. 5. Binding energy of Mo 3d in PMo and PMo-PSF film.

Table 1. Catalytic Activities of PMo and PMo-PSF at 170°C

Catalyst	Amount of Ethanol consumed to produce each product (mol/g-cat-hr)		Sum of Products Conversion (mol/g-cat-hr) (%)	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CHO		
PMo <sup>a)</sup>	5.965 × 10 <sup>-5</sup>	4.193 × 10 <sup>-5</sup>	1.016 × 10 <sup>-4</sup>	2.5
PMo-PSF <sup>b)</sup>	3.176 × 10 <sup>-5</sup>	4.913 × 10 <sup>-4</sup>	5.231 × 10 <sup>-4</sup>	12.6
b/a ratio	0.53	11.72	5.13	

F/W=4.141 × 10<sup>-3</sup> Ethanol mol/g-cat-hr  
Air carrier=5cc/min

Table 2. BET Surface Area

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /total-g)	Equivalent surface area (m <sup>2</sup> /PMo-g)	Ratio of b/a
Bulk PSF(pellet)	4.68	-	
Bulk PMo(powder)	5.67	5.67 <sup>a</sup>	
PSF film	5.53	-	4.04
PMo-PSF film	8.43	22.93 <sup>a</sup>	

**Table 3.** Amounts of Ethylene Adsorbed at Room Temperature

Sample	Adsorbed moles /total-g	Equivalent adsorbed moles/PMo-Keggin Unit	Ratio of b/a
Bulk PMo	$3.248 \times 10^{-6}$	0.006 <sup>a</sup>	
PMo-PSF film	$2.030 \times 10^{-5}$	0.222 <sup>b</sup>	37

**Table 4.** Amounts of Ammonia Adsorbed at Room Temperature

Sample	Adsorbed moles /total-g	Equivalent adsorbed moles/PMo-Keggin Unit	Ratio of b/a
PSF film	$5.066 \times 10^{-4}$	—	
Bulk PMo	$7.957 \times 10^{-3}$	14.52 <sup>a</sup>	
PMo-PSF film	$1.543 \times 10^{-3}$	12.27 <sup>b</sup>	0.85

결과적으로 블랜딩을 할 경우 PMo의 표면 특성이 크게 증가함을 알 수 있다.

블랜딩 전후에 따른 상온에서의 에틸렌 흡착량은 Table 3과 같다. 에틸렌은 대표적인 비극성 물질로 헤테로폴리산에 흡착할 경우 표면에만 소량 흡착하여 흡착량이 매우 작은 것으로 알려져 있다 [14]. Table 3에서 보는 바와 같이 PMo에 흡착하는 양은 0.006 분자/PMo-Keggin Unit이나 PMo-PSF에 흡착하는 에틸렌의 양은 0.222 분자/PMo-Keggin Unit로 그 흡착량이 약 37배 정도 증가하는 것을 알 수 있다. 물론 PSF 필름에 흡착하는 에틸렌의 양은 없었다. 이상의 결과에서 볼 수 있듯이 블랜딩을 시킬 경우 PMo가 지니는 표면 특성 변화는 표면적 증가 이상으로 크게 나타남을 알 수 있다.

블랜딩 전후에 따른 상온에서의 암모니아 흡착량은 Table 4와 같다. 암모니아는 극성물질로 촉매의 표면 및 내부에 모두 흡착이 가능하지만 표면에서의 흡착량은 매우 작기 때문에 대부분의 흡착은 촉매의 내부에서 진행되는 것으로 알려져 있다 [14]. PMo상에서의 흡착량은 14.52 분자/PMo-Keggin Unit로 나타났으며 PMo-PSF 필름상에 흡착하는 양은 12.73 분자/PMo-Keggin Unit로 큰 차이가 없다. 물론 이 값은 PSF 필름상에 흡착하는 암모니아 양을 보정한 값이다. 이로부터 블랜딩 전후 PMo가 지니는 내부 특성은 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 PMo를 PSF와 블랜딩시킬 경우 PMo가 지니는 내부 특성의 큰 변화없이 표면 특성이 수배 증가함을 알 수 있다. 다시 말해서 블랜딩시킬 경우 PMo가 매

우 고르게 분산되었음에도 불구하고 촉매입자간의 결합간격 (interstices)으로 특징지어지는 촉매의 내부 특성은 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

DMF를 공동용매로 하여 PMo와 PSF를 동시에 녹여 분리막 형태의 PMo-PSF 필름을 제조하였다. 블랜딩된 필름 촉매상에서 PMo는 매우 고른 상태로 잘 분산되어 있음을 확인하였으며 블랜딩 전후 Mo이 지니는 산화상태에는 변화가 없었다. 에탄올 전환반응을 수행한 결과 PMo-PSF 필름의 산 특성은 PMo에 비해 감소하였으나, 산화환원 특성은 약 10배 정도 크게 나타났다. 산 특성의 감소는 PMo의 산점과 결합된 유기염기인 DMF에 기인하며, 산화 특성의 증가는 촉매의 고른 분산에 기인하였다. 흡착실험결과 PMo에 비해 PMo-PSF 필름의 PMo가 지니는 표면특성은 표면적 증가량 이상으로 크게 증가하였으나, 내부특성은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 PMo를 고분자와 블랜딩시킬 경우 PMo가 지니는 산 및 산화환원 특성의 제어는 물론 촉매의 표면 및 내부 특성 제어가 가능하기 때문에 원하는 형태의 헤테로폴리산 촉매 설계가 가능하다.

#### 참고 문헌

1. T. Komata and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1177 (1983).
2. S. Yoshida, H. Niiyama, and E. Echigoya, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3150(1982).
3. N. Mizuno, T. Watanabe, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **89**, 80(1985).
4. G. Seo, J. W. Lim, and J. T. Kim, *J. Catal.*, **114**, 469(1988).
5. G. A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.*, **76**, 1 (1978).
6. M. Misono, *Mat. Chem. Phys.*, **17**, 103(1987).
7. M. Misono, *Catal. Rev.*, **29**, 269(1987).
8. M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, and W. Y. Lee, *Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, Tokyo (Kodansha-Elsevier, Amsterdam), 1047(1981).
9. T. Okuhara, T. Hayashimoto, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 573(1983).

10. Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya, *J. Catal.*, **95**, 49(1985).
11. I. K. Song, W. Y. Lee, and J. J. Kim, *Catal. Lett.*, **9**, 339(1991)
12. I. K. Song, S. K. Shin, and W. Y. Lee, *J. Catal.*, **144**, 348(1993).
13. G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 267(1974).
14. T. Okuhara, A. Kaisai, N. Hayakawa, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 391(1981).