

## 폴리술폰에 혼성된 12-몰리브도 인산의 2-프로판올 전화반응에 대한 반응특성

이종국, 송인규, 김재진\*, 이화영  
서울대학교 공과대학 화학공학과, 한국과학기술원 분리막연구실\*

### The reaction characteristics of 12-molybdophosphoric acid blended with polysulfone for 2-propanol conversion reaction.

Jong Koog Lee, In Kyu Song, Jae-Jin Kim\*, Wha Young Lee  
Dept. of Chem. Eng. Seoul National University, Membrane Lab. KIST.\*

#### 1. 서론

헤테로폴리산은 극성유기용매에 매우 잘 녹는 성질이 있다[1]. 이러한 성질을 이용하면 고분자 물질과 헤테로폴리산을 동시에 녹이는 용매를 사용하여 고분자 물질과 헤테로폴리산을 섞고 이를 필름형태로 만들어 고분자 필름내에 헤테로폴리산이 분산되게 할 수 있다[2,3].

이 경우 고분자물질들은 열적으로 불안정하기 때문에 이러한 브렌딩된 고분자-헤테로폴리산 촉매는 낮은 온도에서만 사용할 수 있다는 단점이 있다. 그러나 헤테로폴리산이 적절한 고분자와 브렌딩되게 되면 고분자 필름내에 헤테로폴리산이 매우 작은 크기로 분산되어 촉매의 표면적이 넓어지게 되며, 사용된 유기용매에 의해 촉매의 특성이 변화되기도 한다. 또한 브렌딩 촉매의 경우 대부분의 헤테로폴리산이 고분자 물질에 의하여 둘러싸여 있으므로, 반응에 의해 생성된 생성물은 고분자를 투과 하여야 한다. 즉 고분자물질에 대한 각 생성물의 투과도 차이에 의해서 생성물의 선택도가 변화될 수 있다.

본 실험에서는 12-몰리브도인산( $H_3PMO_{12}O_{40}$ )을 폴리술폰(Polysulfone)과 브렌딩하여 필름촉매를 제조하였고, 이를 2-프로판올 전화반응에 적용하여 보았다.

#### 2. 실험

12-몰리브도인산(4.67 wt%)을 디메틸포름아마이드(71.43 wt%)를 공통용매로 사용하여 폴리술폰(23.81 wt%)과 함께 녹여 완전한 용액을 제조한 뒤 이를 유리판위에 일정한 두께로 전개하여 공기중에서 약 4-5시간 건조하였다. 유리판에서 필름을 분리해 낸 뒤 다시 이를 공기중에서 10 시간 정도 건조하고, 이어서 진공하에서 1-2 시간 건조하여 필름내에 잔존하고 있는 용매를 증발시켰다. 이렇게 하여 얻어진 필름촉매는 고분자내의 촉매의 형태와 표면적의 변화, 그리고 고분자와의 결합유무를 알아보기 위하여 IR, BET surface analyzer, DSC 등으로 분석하였다.

2-프로판올반응실험은 브렌딩하지 않은 12-몰리브도 인산과 브렌딩한 12-몰리브도 인산을 작은 크기로 잘라서 고정층반응기에 넣고 사용하였다. 반응온도는 120°C 에서 150°C 였으며 폴리술폰과 헤테로폴리산은 이 온도에서 열적으로 안

정하였다.

### 3. 결과 및 토론

DSC 측정결과 헤테로폴리산-고분자 혼성필름의  $T_g$  는 173.76°C 였고, 폴리술폰의  $T_g$  는 186.58°C 였다. 만약 헤테로폴리산이 폴리술폰과 어떤 형태로든지 결합을 하고 있다면 브렌딩후 고분자의  $T_g$  가 증가할 것이나 오히려 감소한 것으로 보아 헤테로폴리산은 고분자와 결합이 이루어지지 않고 있다고 볼 수 있다.

고분자와의 브렌딩에 의한 촉매표면적 변화를 BET 방법으로 측정한 결과가 table 1 에 나타나 있다. 브렌딩한 후의 촉매표면적은 브렌딩전의 촉매에 비하여 약 4 배 정도 증가한 것으로 나타났다. 즉 브렌딩에 의하여 촉매는 작은 입자로 분산되어 존재하게 됨으로서 촉매의 표면적이 넓어진다.

브렌딩 전후의 헤테로폴리산에 대한 암모니아 흡착실험결과가 table 2 에 나타나 있다. 고분자-헤테로폴리산 필름촉매에서 폴리술폰 자체의 암모니아 흡착량을 보정하고 난뒤의 12-몰리브도인산의 암모니아 흡착량은 브렌딩 전의 촉매에 비하여 약 85 % 정도로 줄어들었음을 볼 수 있다. 암모니아의 경우 헤테로폴리산의 내부에 까지 침투해 들어가 흡착하며 그 흡착량은 큰 것으로 나타나 있다. 그러므로 비록 고분자와의 브렌딩으로 인하여 촉매의 표면적은 증가하였으나 암모니아 흡착량은 오히려 감소할 수 있다. 이로부터 볼 때 유기용매로 사용한 디메틸포름아마이드가 산점을 잠식하여 산량을 감소시켰을 것으로 볼 수 있다. 이를 확인하기 위하여 12-몰리브도인산을 디메틸포름아마이드에 녹인 후 150°C 에서 재결정하여(PMO-DMF로 표시) 암모니아 흡착실험을 수행 하였다. 이 때는 디메틸포름아마이드에 녹이기 전 촉매에 비하여 약 23 % 정도의 흡착량을 보였다. 즉 용매로 사용된 디메틸포름아마이드가 직접 용매에 녹이는 경우보다는 작으나 헤테로폴리산의 산점을 잠식한다고 할 수 있다. 또한 디메틸포름아마이드를 미리 흡착시킨 촉매에 대하여 TPD 실험을 수행하였을 때 150°C 정도에서 부터 탈착을 시작하여 약 270°C 와 337°C 에서 최대탈착점을 보이는 것으로 보아 반응온도에서는 디메틸포름아마이드가 탈착하지 않고 헤테로폴리산의 산점에 흡착하여 산촉매 작용을 억제함을 알 수 있다.

Table 1. BET surface area.

Sample	Surface area(m <sup>2</sup> /total-g)	Equivalent surface area(m <sup>2</sup> /PMo-g)	Ratio <sup>a</sup>
Polysulfone film	5.53		
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	5.67	5.67	1
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -polysulfone blended catalyst	8.43	22.93	4.04

a) the ratio based on PMo

Table 2. Amounts of ammonia adsorbed at room temperature

Sample	Adsorbed amounts (miles/total-g)	Equivalent adsorbed amounts(moles/PMo-K eggin unit)	Ratio <sup>a</sup>
Polysulfone film	$5.066 \times 10^{-4}$		
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	$7.957 \times 10^{-3}$	14.52	1
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -polysulfone blended catalyst	$1.543 \times 10^{-3}$	12.27	0.85
PMo-DMF <sup>b</sup>	$1.796 \times 10^{-3}$	3.28	0.23

a) The ratio based on H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

b) H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> recrystallized after dissolving in *d*-methylformamide and thermally treated at 150°C.

Table 3 에는 각 촉매에 대한 2-프로판올 전화반응에 대한 반응실험결과를 나타내었다. PMo-DMF 의 반응성이 가장 낮았으며 브렌딩하기전의 12-몰리브도인산의 반응성이 가장크게 나타났다. 그러나 12-몰리브도인산은 아세톤의 선택성이 매우 낮았으며, 거의 대부분의 생성물이 프로필렌인데 반하여, 고분자-헤테로폴리산 필름촉매의 경우에는 프로필렌의 생성량은 감소하고 아세톤의 생성량은 증가한다. 프로필렌은 산촉매특성에 의해서 생성되며, 아세톤은 산화반응의 특성에

Table 3. The amount of products over each catalyst at 140°C

Catalyst	The mole of product x 10 <sup>5</sup> mole/hr		2-propanol conversion(%)
	Propylene	Acetone	
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>a</sup>	56.22	0.48	43.3
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -polysulfone blended catalyst <sup>b</sup>	18.46	2.62	16.1
PMo-DMF <sup>c</sup>	1.114	0.228	1.0
b/a	0.33	5.46	0.38
c/a	0.020	0.475	0.024

Reaction condition : W/F = 112.6 g-PMo-hr/2-propanol-mole

Air carrier flow = 3.73 cc/min

a)thickness = 0.069 mm

Table 4. The permeability of each product through polysulfone membrane at 140°C

Sample	Water	Propylene	Acetone
Permeability ( $\text{cm}^2\text{-cm/cm}^2\text{-sec-cm Hg}$ ) $\times 10^8$	123.48	1.94	4.05
Perm-selectivity of acetone/propylene	2.09		

의해서 생성된다. 또한 프로필렌의 생성은 내부형 반응이며, 아세톤의 생성은 표면형 반응이다. 흡착실험과 TPD 실험결과에서 나타났듯이 유기용매로 사용된 디메틸포름아마이드가 완전히 탈착하지 않고 남아서 촉매의 산점을 잠식하므로 브렌딩에 의해서 산반응의 특성은 줄어들 것이라는 것은 예상할 수 있다. 그러나 아세톤의 생성은 산화반응으로서 디메틸포름아마이드에 의한 영향은 적게 나타난다. PMo-DMF 에 대하여 2-프로판올 전화반응을 수행하였을 때는 프로필렌의 생성량은 브렌딩전의 12-몰리브도인산에 비하여 약 2 % 에 지나지 않았으며, 아세톤의 생성량은 약 47.5 % 에 이르렀다. 여기에서 알 수 있듯이 촉매에 흡착된 디메틸포름아마이드는 아세톤의 생성보다는 프로필렌의 생성을 크게 억제시킨다. 그러나 필름촉매상에서는 아세톤의 생성이 오히려 증가한 이유는 촉매의 표면적이 증가함으로써 반응성이 향상되었다고 생각된다. 그리고 표면적의 증가이외에도 고분자물질로 사용된 폴리술폰이 생성물의 선택도에 영향을 미칠 수 있다. 헤테로폴리산-고분자 혼성필름촉매에서는 대부분의 헤테로폴리산은 고분자 필름내부에 존재할 것이다. 즉 각각의 헤테로폴리산의 작은 덩어리들은 서로 분산되어 존재하며 그 주위는 고분자에 의하여 싸여져 있으며, 이들 촉매의 표면상에서 생성된 생성물은 고분자를 투과하여 벌크상으로 빠져나가야 한다. 그러므로 각 생성물의 고분자에 대한 투과선택도의 차이가 생성물의 선택도에 영향을 미칠 것이다. Table 4 에는 각 생성물의 폴리술폰에 대한 투과도를 나타내었다. 아세톤의 투과도가 프로필렌의 투과도에 비하여 약 2 배정도 뛰어나므로 아세톤의 생성이 이에 의해서도 증가할 것이다.

#### 4. 참고문헌

1. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai and Y. Konishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 400 (1982).
2. I. K. Song, S. K. Shin and W. Y. Lee, J. Catal., 144, 348 (1993).
3. I. K. Song, J. K. Lee and W. Y. Lee, Appl. Catal., 119, 107 (1994).