

## 테트라하이드로퓨란의 개환 중합반응에 의해 변형된 12-몰리브도인산의 특성 및 촉매 반응성

박 교 익 · 이 화 영 · 송 인 규\*

서울대학교 공과대학 응용화학부, \*강릉대학교 공과대학 공업화학과  
(1998년 6월 11일 접수, 1998년 8월 18일 채택)

### Characteristics and Catalytic Activities of 12-Molybdophosphoricacid Modified by Ring Opening Polymerization of Tetrahydrofuran

Gyo Ik Park, Wha Young Lee, and In Kyu Song\*

Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

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

(Received June 11, 1998; accepted August 18, 1998)

**요 약:** 본 연구에서는 테트라하이드로퓨란(THF)의 개환중합반응에 의해 변형된 12-몰리브도인산의 특성 및 촉매 반응성을 살펴보았다. 기상 에탄올 전  
화반응에서 THF에 의해 변형된 12-몰리브도인산은 모산 촉매보다 매우 우수한 전환율 및 생성물 수율을 보였다. 변형된 12-몰리브도인산의 증가된 반  
응성은 변형된 헤테로폴리음이온의 구조적 유연성과 약화된 수소결합에 기인하는 것으로 판단된다. THF는 양성자 또는 결정수를 매개로 헤테로폴리산  
과 상호작용을 하는 것으로 나타났는데, 결정수를 중심으로 한 THF와 헤테로폴리음이온간의 상호작용이 변형된 12-몰리브도인산의 촉매 활성을 결정하  
는 주된 요인이었다.

**Abstract:** Characteristics and catalytic activities of 12-molybdophosphoricacid catalysts modified by ring opening polymerization of tetrahydrofuran  
(THF) were studied in this work. 12-Molybdophosphoricacid catalysts modified by THF showed higher conversions and product yields than the  
mother acid in the vapor-phase ethanol conversion. It was believed that the enhanced catalytic activities of modified 12-molybdophosphoricacids  
were due to structural flexibility of heteropolyanions and weakened hydrogen bond around heteropolyanions. THF interacted with protons and  
crystalline water molecules of heteropolyacids. The interaction between THF and heteropolyanions, which crystalline water molecules act as  
intermediary, was the dominant factor deciding the catalytic activities of modified 12-molybdophosphoricacids.

**Key words:** 12-molybdophosphoricacid, Tetrahydrofuran, Ethanol, Heteropolyanion, Polymerization

#### 1. 서 론

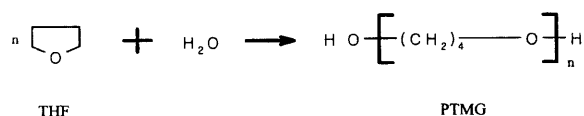
헤테로폴리산 촉매는 분자량이 매우 큰 무기 촉합산으로 일반  
고체 산촉매와는 다른 독특한 촉매적 성질을 지니며, 강한 산 및  
산화환원 특성을 동시에 지닌다[1-3]. 헤테로폴리산은 강한 산촉매  
임에도 불구하고 이들이 지니는 낮은 부식성 때문에 환경 친화적  
촉매로써 주목받고 있으며, 헤테로폴리산의 산특성을 이용하는  
TBA (tert-butyl alcohol) 합성공정[4] 및 THF(tetrahydrofuran)  
개환중합공정[5] 등이 이미 상용화되었다. 극성 물질이 헤테로폴리  
산(heteropolyacid)에 흡착할 경우 촉매의 표면 뿐만 아니라 내부  
(bulk)까지 흡착이 이루어지지만, 비극성 물질은 촉매 표면에만 소  
량 흡착한다. 헤테로폴리산이 지니는 이런 특징으로 인해 반응물질  
의 극성에 따라 반응형태에 차이가 나타나며, 상당량의 극성 반응  
물이 고체상의 헤테로폴리산에 흡착할 경우 마치 농축된 용액과  
같은 거동이 나타나는데 이를 헤테로폴리산의 의역상(pseudo-  
liquid phase) 특성이라 한다[6].

전통적으로 헤테로폴리산 촉매는 헤테로폴리산의 구성 요소인  
중심원소 혹은 배위원소를 변화시키거나 양성자의 일부 혹은 전부  
를 금속 양이온으로 치환함으로써 그 특성을 변형시켜왔다[7-9].  
또한 헤테로음이온이 지니는 음전하 특성을 이용하여 헤테로폴리  
산 촉매를 전도성 고분자 혹은 이온교환수지에 결합시킴으로써 촉  
매의 특성을 변형시켜 왔다[10]. 최근 들어 보고되고 있는 헤테로  
폴리산의 변형 기법은 헤테로폴리산 촉매와 고분자를 혼성하여 분  
리막 형태의 필름촉매를 만들어 반응에 이용하는 것인데, 이들 필  
름촉매는 몇몇 반응에서 비담지 헤테로폴리산 촉매에 비해 월등한  
촉매 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다[11-13]. 헤테로폴리산의  
촉매특성 변형은 염기성 용매로 처리할 경우에도 가능한데, Ueda  
등[14]은 피리딘과 같은 유기 염기성 물질을 헤테로폴리산의 수용  
액에 첨가한 후 결정화하고 열처리하여 헤테로폴리산 촉매를 변형  
하였으며, 변형된 헤테로폴리산 촉매는 표면적 증가와 함께 상당히  
안정된 환원상태의 구조를 지니는데 이 촉매는 프로판의 산화에  
의한 아크릴산 제조반응에서 모산(母酸) 촉매보다 매우 우수한 활  
성을 보인다고 보고하였다.

헤테로폴리산은 물, 알콜, 피리딘 등에 매우 잘 녹는다. 헤테로폴  
리산을 녹일 수 있는 용매의 선정은 헤테로폴리산과 고분자를 혼

† 주 저자 (e-mail: wyl@plaza.snu.ac.kr)

성하여 얻어지는 필름촉매의 제조에 있어서 매우 중요한 역할을 한다[15]. THF는 염기성 물질이며 헤테로폴리산은 THF에 매우 잘 용해된다. 따라서 THF는 헤테로폴리산과 고분자를 혼성할 수 있는 용매로 작용할 수 있을 뿐만 아니라, THF가 지니는 염기적 특성으로 인해 THF로 헤테로폴리산을 처리할 경우 변형된 반응성을 또한 기대할 수 있다. THF에 대한 헤테로폴리산 촉매의 용해 특성은 헤테로폴리산이 지니는 결정수의 양에 매우 민감하게 나타난다. 결정수가 헤테로폴리산 촉매당 1-15개 정도이면 THF는 아래에 나타난 반응과 같이 헤테로폴리산에 의해 개환중합되어 PTMG(polytetramethyleneglycol)가 형성된다[5]. PTMG는 스판덱스의 주 원료로 사용되고 있으며, 헤테로폴리산을 사용하는 THF 개환중합공정은 FSO<sub>3</sub>H 혹은 HClO<sub>4</sub>/(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O와 같은 초강산 촉매를 사용하는 종래의 공정을 대신하는 새로운 상용화 공정이다.



본 연구에서는 대표적인 헤테로폴리산 촉매인 12-몰리브도인산을 사용하여 THF 개환중합을 통해 기초적인 중합 특성을 살펴보았으며, 중합 과정에서 염기성인 THF에 의한 12-몰리브도인산의 변형을 유도하고 최종적으로 촉매를 열처리함으로써 변형된 12-몰리브도인산 촉매를 제조하였다. 또한 변형된 촉매가 지니는 촉매적 특성을 분석하였으며, 기상으로 진행되는 에탄올 전화반응을 통해 변형된 촉매의 반응성을 파악하였다.

## 2. 실험

### 2.1. THF 개환중합에 의한 변형된 헤테로폴리산의 제조

12-몰리브도인산(H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Aldrich Chem. Co.)을 350 °C의 공기 흐름 하에서 2시간 동안 전처리한 후, 12-몰리브도인산 (이하 PMo로 약함) 2 g을 THF(Junsei Chem. Co.) 50 mL에 녹였다. PMo가 용해된 THF 용액을 상온에서 12시간 동안 교반하면서 반응시켜 고점도의 PTMG를 얻었다. 이후 잔존하는 미반응 THF를 45 °C에서 10시간 동안 증발시켜 고체상의 PMo-PTMG계를 얻었다. 중합정도에 따라 THFI 및 THFII라 명명하였으며, 이들을 PMo의 열분해 온도 이하인 300 °C에서 3시간 동안 소성하여 PTMG를 제거한 후 얻어진 분말상의 촉매를 각각 THFI-C300 및 THFII-C300이라 명명하였다. 용매로서 THF의 영향을 알아보기 위해 상온에서 PMo를 THF에 용해시켜 재결정한 후 최종적으로 300 °C에서 열처리한 촉매를 제조하였으며 이를 THF-R300이라 약하였다.

### 2.2. 촉매의 특성분석

변형된 촉매와 중합체의 형상을 파악하기 위해 SEM(Jeol, JSM-35)분석을 수행하였고, 변형된 촉매의 결정성 변화를 알기 위

하여 XRD(Jeol, JDX-5P) 피크를 살펴보았다. 또한 THF의 중합 과정에서 변형된 12-몰리브도인산의 FT-IR(Nicolet, Impact 410) 스펙트럼을 그려 구조변화를 조사하였으며, DSC(TA Instruments, TA200) 분석을 통해 제조된 중합체의 열적 안정성을 알아보았다.

### 2.3. 반응실험

THFI-C300, THFII-C300 및 THF-R300을 사용하여 연속 흐름식 고정층 반응기에서 에탄올 전화반응을 통해서 변형된 12-몰리브도인산의 촉매 반응성을 알아보았다. 공기(5 cc/min)를 운반기체로 사용하여 예열기를 통해 충분히 기화된 에탄올을 반응기에 도입하였으며, 이때 W/F는 33.58 g-PMo-h/EtOH-mole로 유지하였다. 또한 반응성 비교를 위해 동일한 조건에서 PMo를 사용하여 반응 실험을 하였다. 반응이 정상상태에 도달한 후 분석을 수행하였으며, 생성물 분석을 위해 Porapak Q가 충전된 칼럼을 사용했고, 온라인으로 연결된 가스크로마토그래프(Yanaco G180)를 이용하였다. 에탄올 전화율 및 생성물 수율은 탄소수를 기준으로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. THF 개환중합 특성

상용화된 THF 개환중합 공정으로는 FSO<sub>3</sub>H 계열의 촉매를 사용하는 Dupont공정 및 Hodogaya 공정, Friedel Craft 촉매를 사용하는 BASF공정, 헤테로폴리산을 사용하는 Asahi 공정 등이 있다. 헤테로폴리산을 사용하는 상용화 공정의 경우 THF를 중합하여 얻어진 헤테로폴리산-PTMG를 건조하면 중합체에는 촉매와 PTMG가 같이 존재하는데, 이를 CHCl<sub>3</sub>와 NaOH로 처리함으로써 중합체로부터 PTMG를 분리하고 이때 회수된 촉매는 재사용된다.

헤테로폴리산 촉매를 사용하여 THF를 개환중합 하였던 종래의 연구[5]에 의하면 결정수의 양이 헤테로폴리음이온당 15개 이상일 경우 헤테로폴리산은 THF에 녹아 균일한 액상용액이 되며 중합은 진행되지 않는다. 그러나 결정수의 양이 1-15개 정도이면 헤테로폴리산-THF계는 두개의 상(액상-액상)으로 나누어지는데, THF상으로부터 THF가 촉매상으로 이동하여 중합이 일어나고 형성된 중합체는 THF상으로 다시 이동한다는 상이동촉매작용(phase transfer catalysis) 모델이 제시되고 있다. 결정수의 함량이 1개 이하인 경우 고체(헤테로폴리산)-액체(THF)의 2개 상이 존재하는 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서 얻어진 THF 개환중합 결과를 요약하면 Table 1과 같다. 보고된 자료[5]와 비교해 볼 때 이번 연구에서는 보다 적은 양의 촉매를 사용하고, 또한 상온에서 중합반응을 수행하여 기존의 발표와 매우 유사한 경향의 결과를 확인할 수 있었다. 제조된 PTMG의 분자량은 약 3,200~3,900 정도의 범위에 있었으며, THFI 및 THFII의 중합정도 차이는 이 실험에서 추구하는 THF의 영향 차이를 의미한다. 이로부터 소성 후 제조된 THFI-C300 및 THFII-C300은 상이한 변형 정도와 촉매 반응성을 보일 것으로 기

Table 1. Comparative Result for the Ring Opening Polymerization of THF

	THFI	THFII	Previous Work [5]
Catalyst	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> nH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> nH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 6H <sub>2</sub> O
Reaction Temperature	Room Temperature	Room Temperature	60 °C
Reaction Time	12 h	12 h	4 h
THF(g)/Catalyst(g)	22.23	22.23	2.0
PTMG(g)/Catalyst(g)	0.153	0.188	0.16
PTMG Mol. Weight	ca. 3,200	ca. 3,900	ca. 1,000

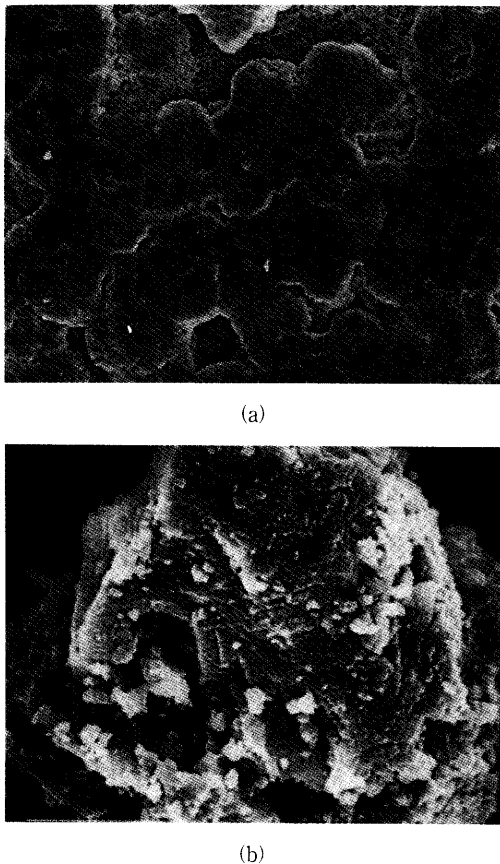


Figure 1. SEM images of (a) THFI ( $\times 350$ ) and (b) THFI-C300 ( $\times 3,500$ ).

대된다. THF 중합을 위해 사용된 12-몰리브도인산의 결정수 양을 정확히 정량화하기는 어려웠는데, Table 1에서 PTMG 수율과 분자량을 기준으로 판단해 볼 때 결정수의 양은 헥테로폴리음이온당 약 2~5개 사이인 것으로 추정된다[5].

### 3.2. PTMG 중합체의 열분석

12-몰리브도인산 촉매를 사용하고 THF를 중합하여 생성된 고점도 용액으로부터 THF를 제거한 후 얻은 고체상의 THFI에 대한 열분석을 수행하였다. 얻어진 중합체의 유리전이온도는  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하로 나타났다. 범용 고분자에 비해 여기에서 제조된 PTMG는 열적 안정성이 상대적으로 낮은 분포를 보였다. 12-몰리브도인산의 열분해 온도인  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  범위[1] 내에서 THFI 및 THFII를 고온 처리할 경우 촉매로부터 PTMG를 열분해하여 제거할 수 있으며, 이번 연구에서 목표로 하는 헥테로폴리산의 변형을 유도할 수 있을 것으로 기대된다. THF에 의해 변형된 촉매의 특성 및 반응성 파악을 위해 THFI 및 THFII를  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 THFI-C300 및 THFII-C300를 각각 제조하였다.

### 3.3. SEM 분석

12-몰리브도인산을 사용하여 THF를 중합함으로써 얻어진 고점도 용액으로부터 잔존하는 THF를 제거한 후 생성된 고체상의 THFI과 이를  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 PTMG를 제거한 후 얻어진 THFI-C300의 SEM 분석 결과는 Figure 1과 같다. 소성 전의 이미지에 나타난 바와 같이 모산 촉매인 PMo는 연속상인 PTMG에 비교적 규칙적인 형태의 매우 큰 입자로 결정화되어 불연속적으로

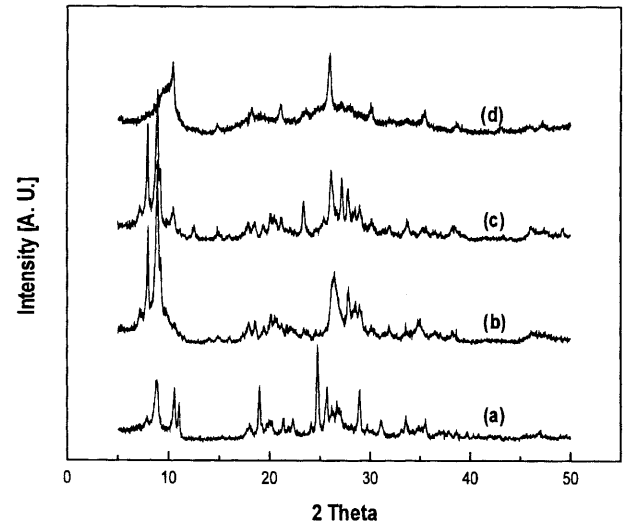


Figure 2. XRD patterns of (a) PMo, (b) THFI-C300, (c) THFII-C300, and (d) THF-R300.

존재하고 있다. 그러나 소성 후 PTMG가 제거되면 촉매인 PMo는 불규칙한 모양의 작은 입자로 변화하는데, 이러한 열처리 과정을 통해 헥테로폴리산의 특성 변화가 유발될 것으로 예측된다.

### 3.4. XRD 분석

Figure 2는  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 전처리한 12-몰리브도인산 촉매 및 THF에 의해 처리된 후 최종적으로  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 얻은 변형된 12-몰리브도인산 촉매의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. THFI-C300 및 THFII-C300은 결정성이 뛰어나며 서로 매우 유사한 XRD 형태를 보이지만 모산 촉매인 12-몰리브도인산과는 다소 상이한 XRD 형태를 보인다. 12-몰리브도인산을 THF로부터 재결정화 후 열처리한 촉매인 THF-R300의 경우는 모산 촉매, THFI-C300 및 THFII-C300에 비해 특성피크가 많이 사라지며 이들과는 매우 상이한 XRD 형태를 보였다. 이로부터 THF 처리방법에 따라 12-몰리브도인산의 결정 형태에 차이가 많음을 알 수 있으며, 이러한 특성 변화로 반응성에도 많은 차이가 있을 것으로 예측된다.

### 3.5. IR 분석

12-몰리브도인산의 헥테로폴리음이온이 지니는 Keggin구조는 IR 분석시  $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  영역에서 4개의 주된 결합 피크로 확인된다. THF의 중합과정 혹은 THF로부터 재결정하는 과정을 통해 변형된 12-몰리브도인산의 IR 분석 결과는 Table 2와 같다. 여러 가지 방법에 의해 변형된 촉매들의 P-O<sub>4</sub> 결합은 모산 촉매와 비교해 볼 때 진동수의 변화가 거의 없는 것으로 나타나 헥테로폴리음이온내의 PO<sub>4</sub>는 THF에 의해 변형되지 않았음을 알 수 있다. 반면에 변형된 촉매내의 Mo와 산소의 결합은 모산 촉매에 비해 상당한 차이가 있는 것으로 나타났다. 변형된 촉매의 Mo=O<sub>4</sub> 결합은 소성 과정을 통해 낮은 진동수에서 높은 진동수로 이동하였으며, 최종적으로는 모산 촉매가 지니는 Mo=O<sub>4</sub> 결합보다 THFII를 제외하고 모두 높은 진동수에서 나타났다. 소성 과정을 통해 변형된 촉매에서 관측되는 높은 진동수의 Mo=O<sub>4</sub> 결합 이동은 THF와 헥테로폴리음이온의 수소결합 약화 혹은 소멸을 의미한다[16]. 소성 전후의 IR 결과를 보면 THFII-C300이 가장 큰 변화를 보이는데, 모산 촉매에 비해 소성 전에 낮은 진동수에 형성된 모든 Mo-O-Mo 결합이 소성 후 모두 높은 진동수로 이동한 것은 이 촉매의 경우 THF의 영향이 가장 많았음을 의미한다. 이는 Table 1에서

**Table 2.** Infrared Absorption Band (cm<sup>-1</sup>) of Modified H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Catalyst

Catalyst	$\nu$ [P-O <sub>p</sub> ]	$\nu$ [Mo=O <sub>t</sub> ]	$\nu$ [Mo-O <sub>c</sub> -Mo]	$\nu$ [Mo-O <sub>e</sub> -Mo]
PMo <sup>a)</sup>	1064	961	866	781
THFI	1063	962	862	783
THFI-C300	1064	965	869	788
THFII	1064	959	858	769
THFII-C300	1063	974	869	792
THF-R300	1064	975	867	783

O<sub>p</sub> is the oxygen of the central PO<sub>4</sub> tetrahedron  
 O<sub>t</sub> is the terminal oxygen which located at outermost positions of the anion  
 O<sub>c</sub> is the bridge type oxygen b/w corner-shared MoO<sub>6</sub> octahedra  
 O<sub>e</sub> is the bridge type oxygen b/w edge-shared MoO<sub>6</sub> octahedra  
<sup>a)</sup> Bulk PMo was treated at 300 °C

**Table 3.** Catalytic Activity of Modified H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Catalyst at 190 °C

Catalyst	EtOH Conversion (%)	Amount of EtOH converted to product (×10 <sup>4</sup> moles/g-PMo-h)(Selectivity(%))		
		CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
PMo	6.5	2.20(11.4)	6.50(33.7)	10.6(55.0)
THFI-C300	19.8	9.41(16.0)	18.8 (31.9)	30.7(52.1)
THFII-C300	21.7	13.1 (20.2)	22.1 (34.2)	29.6(45.6)
THF-R300	17.6	9.32(17.8)	18.6 (35.5)	24.5(46.7)

W/F = 33.58 g-PMo-h/EtOH-mole, air = 5 cc/min.

알 수 있는 바와 같이 THFII-C300의 중합도가 THFI-C300보다 크기 때문에 THF에 의한 촉매의 변형 정도가 컸기 때문으로 판단된다. THF-R300의 경우는 모산 촉매와 비교시 Mo=O<sub>t</sub> 결합만이 높은 진동수로 이동했을뿐 다른 결합의 이동이 거의 없는 것으로 나타나 단순한 THF의 처리는 Mo=O<sub>t</sub> 결합에만 영향을 주는 것을 알 수 있다. 헤테로폴리산의 양성자는 Mo=O<sub>t</sub> 결합에 위치하고 있다는 이전의 보고[17]와 결정수는 양성자와 결합된 형태로 존재하고 있다는 사실[18]로 미루어 볼 때 염기성 물질인 THF로 헤테로폴리산을 처리하는 것은 바로 헤테로폴리산의 Mo=O<sub>t</sub> 결합 변화를 의미하고 있음을 알 수 있다.

**3.6. 에탄올 전화반응 특성**

THF중합 과정에서 변형된 12-몰리브도인산 촉매를 사용하여 190 °C에서 에탄올 전화반응을 수행한 결과는 Table 3과 같다. THFI-C300, THFII-C300 및 THF-R300 촉매 모두가 모산 촉매보다 에탄올 전환율이 매우 높았으며, 그 중에서 THFII-C300이 제일 우수한 에탄올 전환율을 보였다. 헤테로폴리산 촉매는 산특성과 산화특성을 동시에 가지고 있는데, 에탄올 전화반응의 경우 촉매의 산특성에 의해 에틸렌과 디에틸에테르가 생성되며 산화반응특성에 의해 아세트알데히드가 생성된다. Table 3에 나타난 바와 같이 THFI-C300, THFII-C300 및 THF-R300은 모산 촉매에 비해 우수한 에틸렌 및 디에틸에테르 수율을 보였다. 또한 THF로 처리된 모든 촉매들은 모산 촉매보다 매우 우수한 아세트알데히드 수율을 보였는데, 그 중에서 THFII-C300은 가장 우수한 아세트알데히드 수율을 나타내었다.

위와 같은 반응 결과에 대한 근본적인 원인은 아직 명확하지 않지만, 변형된 촉매에서 나타나는 산화반응성의 증가는 소성에 의해 THF와 헤테로폴리음이온의 수소결합이 약화 혹은 소멸되어 헤테

**Table 4.** Catalytic Activity of Modified Na<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Catalyst at 170 °C

Catalyst	EtOH Conversion (%)	Amount of EtOH converted to product (×10 <sup>4</sup> moles/g-PMo-h)(Selectivity(%))		
		CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Na <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>a)</sup>	1.1	0.28(8.90)	1.82(58.0)	1.04(33.1)
Na <sub>3</sub> PMo-R300 <sup>b)</sup>	1.8	0.66(12.4)	2.48(46.9)	2.16(40.7)

W/F = 33.58 g-PMo-h/ EtOH-mole, air = 5 cc/min.

<sup>a)</sup> Calcined at 300 °C

<sup>b)</sup> Na<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> was recrystallized from THF and then treated at 300 °C

로폴리음이온의 전자밀도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 수소결합의 약화 정도는 IR 자료에 나타난 바와 같이 THFII-C300에서 가장 크게 나타났으며, 산화반응성 역시 이 촉매에서 가장 크게 나타났다. 변형된 촉매의 산반응성 증가는 산반응 생성물인 에틸렌, 디에틸에테르의 반응 중간체가 헤테로폴리음이온으로 침투가 용이했기 때문이다. 이는 THF에 의해서 촉매구조의 변화가 뚜렷이 나타났었고, THF와 헤테로폴리산의 상호작용으로 인하여 생긴 헤테로폴리산 2차 구조의 유연성에서 증가 요인을 찾을 수 있다.

THF가 헤테로폴리음이온과 상호작용의 중심이 양성자인가 혹은 결정수인가를 알아보기 위해 12-몰리브도인산의 양성자를 Na로 치환한 Na<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>를 제조하였으며, 이를 THF로부터 재결정하고 열처리하여 Na<sub>3</sub>PMo-R300를 제조하고 이들을 각각 사용하여 에탄올 전화반응을 수행하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 THF로 처리한 촉매는 처리하지 않은 촉매에 비해 우수한 산 및 산화반응성을 보이는 것으로 나타나 Na로 치환하지 않은 촉매계에서와 유사한 경향을 보여주고 있다. 이는 THF로 처리하는 과정에서 헤테로폴리음이온이 양성자를 중심으로 THF와 상호작용을 하기도 하지만 오히려 결정수를 중심으로 서로 큰 상호작용을 하고 있음을 의미한다. 헤테로폴리산의 결정수는 THF 중합정도 및 PTMG 분자량에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 THF와 헤테로폴리음이온간의 상호작용에도 큰 영향을 미친다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 THF 개환중합에 의해 변형된 12-몰리브도인산 촉매의 특성 변화를 살펴보았으며 변형된 촉매를 사용하여 기상 에탄올 전화반응을 수행하였다. THF 처리로 인해 헤테로폴리음이온은 상당히 유연한 구조를 가지는 것으로 나타났으며, 헤테로폴리음이온의 수소결합 약화로 인한 전자밀도 증가로 인해 변형된 12-몰리브도인산 촉매는 에탄올 전화반응에서 모산 촉매보다 매우 우수한 반응성을 보였다. THF는 양성자 또는 결정수를 매개로 헤테로폴리음이온과 상호작용을 하는데, 그 중에서 결정수를 중심으로 THF와 헤테로폴리음이온의 상호작용이 촉매 활성을 결정하는 주된 요인이었다.

**감 사**

본 연구는 (주)대림산업이 지원한 연구의 일부이며 이에 감사 드립니다.

**참 고 문 헌**

1. T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113

- (1996).
2. M. Misono, *Catal., Rev. Sic. Eng.*, **29**, 269(1987).
  3. I. V. Kozhevnikov and K. I. Matveev, *Appl. Catal.*, **5**, 135 (1983).
  4. A. Aoshima, S. Yamamatsu and T. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1763(1987).
  5. A. Aoshima, S. Tonomura and S. Ymamatsu, *Poly. Adv. Tech.*, **2**, 127(1990).
  6. K. Y. Lee, T. Arai, S. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara and M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2836(1992).
  7. H. C. Kim, S. H. Moon and W. Y. Lee, *Chem. Lett.*, 447(1991).
  8. M. Ai, *Appl. Catal.*, **4**, 245(1982).
  9. M. Ai, *J. Catal.*, **85**, 324(1984).
  10. A. Pron, *Synth. Met.*, **46**, 277(1992).
  11. J. K. Lee, I. K. Song and W. Y. Lee, *J. Mol. Catal.*, **120**, 207(1997).
  12. I. K. Song, J. K. Lee, G. I. Park and W. Y. Lee, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 1183(1997).
  13. W. Y. Lee, I. K. Song, J. K. Lee, G. I. Park and S. S. Lim, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 432(1997).
  14. W. Ueda, Y. Suzuki, W. Lee and S. Imaoka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1065(1996).
  15. 이종국, 송인규, 박교익, 이화영, *화학공학*, **35**, 237(1997).
  16. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", p. 185, John Wiley & Sons, New York(1963).
  17. G. M. Brown, M. -R. Neo-Spirlet, W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **B33**, 1038(1977).
  18. I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.*, **34**, 213(1995).