

MCM-41, 48 메조포러스 물질 및 SiO₂에 담지한 헤테로폴리산의 특성 및 촉매적 활성

박정우·김범식·이정민[†]·이관영*

한국화학연구소 화학공정연구센터, *고려대학교 화학공학과
(1999년 7월 13일 접수, 1999년 10월 23일 채택)

Property and Catalytic Activity of Heteropoly Acid Supported on MCM-41, 48 Mesoporous Material and SiO₂

Jung-Woo Park, Beom-Sik Kim, Jung-Min Lee[†], and Kwan-Young Lee*

Chemical Process and Engineering Center, KRICT, Taejon 305-606, Korea

*Department of Chemical Engineering, KOREA University, Seoul 136-791, Korea

(Received July 13, 1999; accepted October 23, 1999)

요약: 헤테로폴리산(HPW)을 표면적이 서로 다른 담체인 SiO₂, MCM-41, MCM-48에 담지농도와 소성온도를 달리하며 담지시켰다. X-선 회절분석, 질소 흡착법, 적외선 흡수 스펙트럼, ³¹P 고체 핵자기 공명을 통해서 이 담지촉매의 특성을 조사하였다. IR과 NMR의 결과로부터 HPW가 담체안에서 케긴 구조를 유지하면서 존재함을 확인할 수 있었다. MCM-41의 경우에는 35 wt %, MCM-48의 경우에는 65 wt %로 담지시킨 경우에도 X-선 회절패턴에서 HPW 고유의 피크가 나타나지 않았으며, 이와 같은 특성을 통해서 HPW가 고분산 되어 있음을 알 수 있었다. Di, bis, tri-pentaerythritol의 가수분해 반응에서 이들 담지 촉매는 높은 촉매 활성을 보였으며 HPW, HPW/SiO₂보다 HPW/MCM-41, 48의 촉매 활성이 더 우수하였다.

Abstract: Heteropoly acid(HPW) catalysts supported on three different carriers, an amorphous silica, MCM-41 and MCM-48, with different loadings and calcination temperatures have been prepared and characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption, infrared spectroscopy, and ³¹P magic angle spinning NMR. From the result of IR and NMR, it was shown that HPW retains the Keggin structure on the supported catalysts. No HPW crystal phase was developed even at HPW loadings as high as 35 wt % on the MCM-41 and 65 wt % MCM-48. Thus, HPW appeared to form finely dispersed species. In the hydrolysis reaction of di, bis, tri-pentaerythritol, HPW/MCM-41, 48 exhibited higher catalytic activity than HPW/SiO₂ or HPW.

Keywords: heteropoly acid (H₃PW₁₂O₄₀), MCM-41, MCM-48, supported catalysts, hydrolysis, pentaerythritol

1. 서 론

일반적인 산업공정에 많이 쓰이는 HF, HCl, H₂SO₄와 같은 무기산을 보다 환경 친화적인 고체 산으로 대체하려는 연구는 여전히 많은 사람의 관심을 불러일으키고 있으며[1] 대표적인 것으로는 제올라이트[2]와 금속산화물[3]이 있다. 지난 20년 동안 산 촉매반응에 있어서 헤테로폴리 화합물은 제올라이트에 존재하는 산도보다 더 강한 산도를 요구하는 반응에 새로운 가능성을 보여주었다[4]. 케긴 구조를 갖는 헤테로폴리산(Heteropoly acid)의 경우 쉬운 제조법과 구조의 안정성, 그리고 강한 산도로 인해서 촉매분야에서 넓게 응용되고 있으며 그 중에서도 특히 12-텡스토티인산(H₃PW₁₂O₄₀)은 케긴 구조물들 중에서 가장 강한 산도를 갖는 것으로 알려져 있다[5]. 하지만, 고체상태의 헤테로폴리산은 10 m²/g 이하의 표면적을 갖는 비 세공구조이며 이러한 작은 표면적으로 인해서 실질적으로 반응에 참여하는 바깥표면의 산 점의 수도 적다. 표면적이 작기 때문에 생기는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 Cs⁺, K⁺, Rb⁺, NH₄⁺와 같은 큰 양이온들을 함유하고 있는 헤테로폴리산 염

이 사용될 수 있으며 이 경우 150 m²/g 정도의 높은 표면적이 얻어질 수 있다[6]. 기존에는 케긴 구조 형태의 헤테로폴리산의 사용이 요구되어 질 때 넓은 표면적을 갖는 무정형의 실리카에 주로 담지되어 사용된 바 있다[7].

최근에 M41S 군으로 알려진 새로운 형태의 메조포러스 물질인 MCM-41과 MCM-48이 Mobil사의 연구진들에 의해서 개발되었는데[8] 이들에 의해서 합성된 MCM-41은 높은 열적 안정성(1198 K까지), 넓은 표면적(1000 m²/g), 그리고 방향족 유기 분자들에 대한 흡착능력, 등으로 인해서 촉매[9]나 촉매의 담체[10]로 많이 쓰여왔다. 삼차원적 기공이 입방구조를 이루고 있는 MCM-48은 제올라이트 A와 유사한 구조를 갖으며, 서로 독립적인 두 개의 기공구조를 갖고 있다. M41S 군중에서 가장 잘 알려진 육각형 배열의 중간세공 크기를 갖는 물질인 MCM-41은 규칙적인 세공구조 등으로 인해서 알루미늄, 실리카알루미늄, 제올라이트와 같은 일반적으로 많이 쓰이는 담체의 경우보다 우수한 산촉매 활성과 선택성을 나타내며 이원기능 촉매의 담체로도 성능이 우수한 것으로 알려져 있다[11]. 헤테로폴리산은 새로운 형태의 다기능성 촉매물질로써 수용액이든 비수용액이든 매우 강한 브뢴스테드 산을 나타내며 산업현장에서 쓰이는 무기산보다 산 세기가 더 강한 것으로 알려져 있다[12]. 그러한 특성으로 인해서 헤테로폴리산은 에스테르화

[†] 주 저자 (e-mail: jmlee@pado.kRICT.re.kr)

같은 산성 반응에 성공적으로 사용되어 오고 있으며[13], MCM-41에 담지 시킨 담지촉매의 경우 액상유기반응을 통하여 촉매적 활성이 우수한 것으로 입증된 바 있다[14].

본 논문에서는 헤테로폴리산을 서로 표면적이 다른 3종류의 담체에 담지량에 따라 담지시킨 후 담체와 소성온도에 따른 촉매 특성과 활성을 알아보기 위해서 산 촉매 가수분해 반응을 수행해서 조사하였다. 헤테로폴리산(HPW)은 H₃PW₁₂O₄₀ · 18H₂O(TGA를 통해서 확인)을, 반응기는 회분식 반응기를 사용하였다. 반응물로는 (주)삼양화학에서 제조한 mono-pentaerythritol(95.24%)과 이의 제조 과정에서 부산물로 생겨난 di, bis, tri-pentaerythritol로 이루어진 혼합물을 사용하였다. 이들 di, bis, tri-pentaerythritol의 가수분해 반응을 통해서 촉매 활성과 더불어 98% 이상의 고순도 mono-pentaerythritol을 얻고자 하였다. Mono-pentaerythritol은 분자당 4개의 hydroxy group을 갖는 polyols중 하나로 esters 또는 acetals의 제조 등 여러 분야에 반응물로 이용되고 있다. 그밖에 polyester, alkyd resin, paints 등 많은 분야에서 사용되는 매우 중요한 다기능물질로 고순도의 mono-pentaerythritol을 얻음으로써 제품의 고급화를 통한 고부가가치를 확보할 수 있으리라 생각된다.

2. 실험

2.1. MCM-41의 제조

MCM-41은 Ryoo 등의 합성 방법에 따라 제조하였다[15]. 먼저 두 개의 용액을 제조하였는데 첫 번째 용액(용액 1)은 Na/Si의 몰비가 0.5가 되도록 sodium silicate 용액을 제조한 후 물과 교반하였다. 두 번째 용액(용액 2)은 계면활성제로 쓰이는 hexadecyltrimethylammonium chloride(HTACl; 25 wt %, Aldrich) 용액과 암모니아 용액(28%, Junsei Chem. Co.)을 물과 교반하여 용액을 제조하였다. 용액 1을 용액 2에 첨가하면서 격렬하게 교반시켰다. 이때, 혼합용액의 몰비는 4SiO₂ : 1HTACl : 1Na₂O : 0.15(NH₄)₂O : 200H₂O이었다. 1시간 동안 교반시켜준 후에 용액이 담겨져 있는 폴리프로필렌 병(polypropylene bottle)을 100 °C에서 하루동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 폴리프로필렌 병을 상온에서 냉각시킨 후 30 wt % 초산을 첨가해서 혼합용액의 pH를 10으로 조절한 후 NaCl/HTACl의 몰비가 3이 되도록 염을 첨가하였다. 다시 100 °C에서 하루동안 반응시킨 후 pH 조절 과정을 2번 더 반복해 주었다. 이렇게 하여 얻어진 고체 생성물은 증류수 및 에탄올로 여과 및 세척한 후 100 °C에서 건조시켰다. 그리고 용매추출을 통하여 계면활성제를 제거시킨 후(IR로 확인) 550 °C까지 10시간에 걸쳐 승온을 가열하고 5시간 동안 소성하였다.

2.2. Al-MCM41의 제조

앞에서 언급한 제조 방법과 마찬가지로 두 개의 용액(용액 1, 용액 2)을 제조하였다. 용액 1을 용액 2에 가한 후 1시간 동안 격렬하게 교반시킨 후 여기에 다시 sodium aluminate 용액을 첨가한 후 1시간 동안 더 교반시켰다. 나머지 과정은 앞에서 언급한 것과 동일하며, 첫 번째 pH 조절 후에 염은 첨가하지 않았다. 이렇게 해서 얻어진 최종생성물의 Si/Al의 몰비는 7.8, 31.2이었다.

2.3. MCM-48의 제조

MCM-48 역시 Ryoo 등의 합성 방법에 따라 제조하였다[16]. MCM-41의 제조방법과 마찬가지로 두 개의 용액을 준비하였는데, 첫 번째 용액(용액 1)은 Na/Si의 몰비가 0.5가 되도록 sodium silicate 용액을 제조하였으며 이때 혼합물의 몰 조성은 0.25Na₂O : 1.0SiO₂ : 12.5H₂O이었다. 두 번째 용액(용액 2)은 계면활성제로 쓰이는 hexadecyltrimethylammonium bromide(HTABr, Aldrich)를

에탄올과 증류수를 섞은 용액에 가한 후 온도를 올리면서 용해시켰는데 이때 용액의 몰비는 1HTABr : 5EthOH : 140H₂O이었다. 용액 1을 용액 2에 첨가하면서 격렬하게 교반시켰다. 이 때, 최종 혼합용액의 몰비는 1.4SiO₂ : 1.0HTABr : 0.35 Na₂O : 5.0EthOH : 140H₂O이었다. 1시간 동안 더 교반시켜준 후에 용액이 담겨져 있는 폴리프로필렌 병을 100 °C에서 4일 동안 반응시킨 후 MCM-41과 마찬가지로 수열안정성을 증진시키기 위해서 다시 반응용액을 상온에서 냉각시킨 후 NaCl/HTABr의 몰비가 1이 되도록 염을 첨가하였다. 1시간 동안 더 교반시킨 후 100 °C에서 하루 동안 더 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 생성물을 온도가 내려가기 전에 뜨거운 증류수로 세척한 후에 100 °C에서 건조시켰고 용매 추출법을 통하여 세척 및 건조한 후에 550 °C까지 10시간에 걸쳐 승온을 가열하고 5시간 동안 소성 하였다.

2.4. 담지 촉매의 제조

헤테로폴리산을 에탄올(99.9%)에 녹인 용액(10 mL, 0.01~0.1 g HPW/mL)에 담체로 쓰인 SiO₂, MCM-41, MCM-48을 첨가한 후 수류펌프로 진공을 걸은 후 회전식 증발기를 사용해서 상온에서 20시간 동안 담지 시켰다. 곧바로 여분의 남아있는 에탄올을 제거하기 위해서 60 °C에서 6시간 동안 증발시켰다. 그리고 100 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. 서로 다른 농도로 담지된 담지촉매는 100, 200, 250, 300 °C에서 100 mL/min으로 질소를 흘려주면서 각각 3시간 동안 소성시켰다.

2.5. 특성 조사

X-선 회절분석은 monochromatic Cu K α radiation을 이용하여 35 kV, 15 mA 조건에서 Rigaku D/MAX-IIIb diffractometer로 분석하였으며, 2 θ 는 1.5°에서 40°의 범위에서 0.01° 간격으로 그렸다. 적외선 흡수 스펙트럼은 시료를 KBr과 섞어 박막을 제조하여 FT-IR spectra(Bio-Rad, Digilab Division FTS-165)로 분해능이 8 cm⁻¹인 조건에서 분석을 행하였으며, 측정범위는 400~4000 cm⁻¹이었다. ASAP 2400(Micromeritics) 측정장치를 이용하여 200 °C에서 3시간 배기한 후 액체질소온도(77K)에서 흡착되어진 질소의 흡착 등온선으로부터 담체 및 담지촉매의 BET 표면적과 세공크기 및 세공부피를 계산하였다. ³¹P 고체상태 핵자기 공명은 시료를 지르코니아로 만들어진 로터에 넣고 5-mm MAS triple probe를 사용해서 Bruker DMX-400 FT-NMR 기기로 297 K에서 측정하였다. 측정조건은 주파수 400 MHz, 회전속도 10 KHz, pulse width 2 μ sec이었으며 P의 화학적 이동은 1M H₃PO₄ 수용액을 기준으로 하였다. 열중량 분석은 TA Instruments 2590 TGA를 이용해서 온도가 선형적으로 증가하는 동안 HPW 질량의 손실을 측정하였다. 온도범위는 30 °C에서 600 °C였으며 온도 상승률은 5 °C/min이었다.

2.6. 반응

Mono-pentaerythritol의 합성시 발생하는 부산물인 di, bis, tri-pentaerythritol로 이루어진 혼합물을 가수분해 반응에 의해서 순수한 mono-pentaerythritol만을 얻고자 하였으며, 반응이 끝난 후 얻어지는 mono-pentaerythritol의 순도분석을 통해서 촉매 활성을 보았다. 이들 반응 물질들의 조성을 알기 위해서 먼저 Dimethyl formamide(DMF)와 BSTFA[N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide]의 혼합물로 녹인 후 gas chromatography[HP 5890A, HP-1 column(Methyl Silicon Gum) 10 mm×0.53 mm×2.65 μ m film thickness]를 통해 다음과 같은 조건에서 분석하였다. 불꽃이온화 검출기(FID; Flame Ionization Detector)를 사용하여 오븐온도를 90 °C로 유지시킨 후 10 °C/min의 속도로 270 °C까지 승온시키

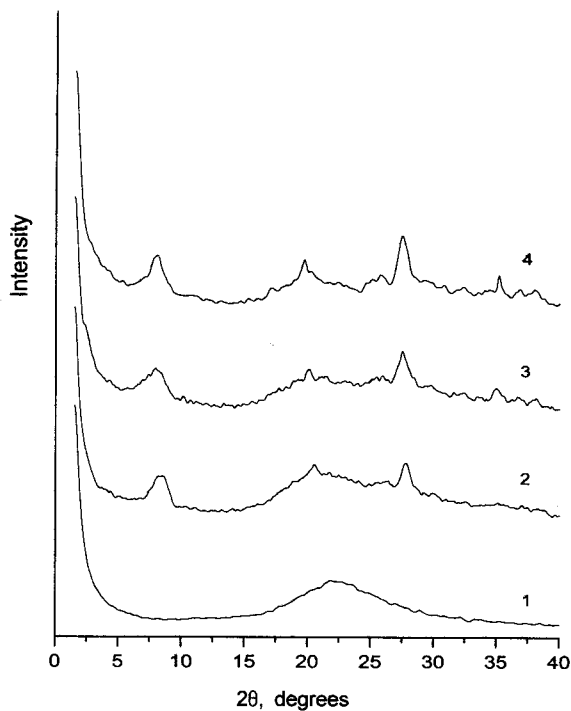


Figure 1. XRD patterns: (1) SiO₂; (2) 25 wt % HPW/SiO₂; (3) 45 wt % HPW/SiO₂; (4) 65 wt % HPW/SiO₂.

고 5분간 등온을 유지시켰다. 주입구 온도는 270 °C, 검출기 온도는 280 °C이었다. 운반가스는 질소를 사용하였으며 유속은 30 mL/min이었다.

담지되는 촉매의 양은 달리하면서 반응기에 들어가는 촉매의 양은 일정하게 하였다. 반응온도와 시간은 100 °C에서 2시간이었다. 산을 이용한 가수분해 반응은 용매(증류수) 10 mL에 반응물 5 g을 가한 후 응축기, 교반기 및 가열 망태기를 장착한 후 온도를 100 °C로 올린 후 여기에 0.5 g의 담지촉매를 가하여 반응을 수행하였다. 반응이 끝난 후 보온 여과기를 통해서 담지촉매를 회수하였으며 용액은 3 wt % NaOH수용액으로 pH를 7로 조절하여 중화시킨 후 100 °C에서 완전히 증발시켜 고체상태의 생성물을 얻었다. 생성물의 GC 분석을 통하여 전환율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담지촉매의 특성분석

3.1.1. X-선 회절패턴

Figures 1, 2, 3은 각각 순수한 담체와 이들을 HPW의 농도에 따라서 담지시킨 담지촉매의 X-선 회절패턴을 비교해 놓은 그림이다. MCM-41과 48은 고유의 X-선 회절피크를 갖고 있는데[17, 18], MCM-41의 경우 X-선 회절에서 나타나는 (100), (110), (200), (210)의 피크가 2θ의 범위가 2°에서 6° 사이에 뚜렷하게 나타났으며, MCM-48 역시 X-선 회절에서 나타나는 피크를 통해서 확인할 수 있었다. HPW의 경우에는 결정성 구조로 X-선 회절에서 특성 피크를 갖기 때문에 담지가 되었다면 HPW와 담체의 피크가 함께 나타나야 할 것이다. Figure 1에서 25 wt %로 SiO₂에 담지시킨 경우에 X-선 회절에서 HPW의 특성피크가 나타났으며, 담지량이 증가할수록 피크가 선명하게 나타나는 것으로 보아 분산도가 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만 동일 양을 MCM-41, 48에 담지시킨 경우의 X-선 회절분석 결과인 Figures 2, 3의 경우에는 SiO₂에서

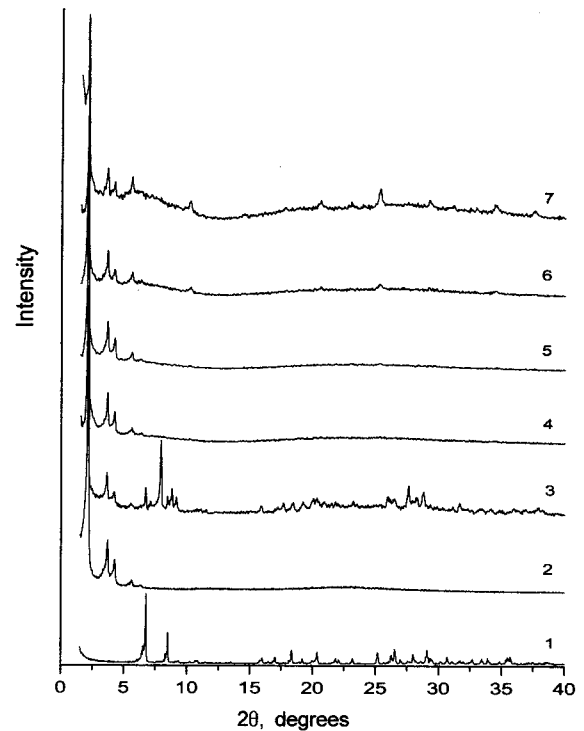


Figure 2. XRD patterns: (1) HPW; (2) MCM-41; (3) HPW+MCM-41[1.5:8.5(wt) physical mixture]; (4) 25 wt % HPW/MCM-41; (5) 35 wt % HPW/MCM-41; (6) 45 wt % HPW/MCM-41; (7) 65 wt % HPW/MCM-41.

나타났던 HPW 고유의 피크는 나타나지 않았다. MCM-41의 경우에는 35 wt %까지 담지를 시켰어도 HPW의 결정피크는 X-선 회절에서 보이지 않았다. MCM-41의 경우 45 wt %로 담지시킨 경우에 희미하게 나타났으며 MCM-48의 경우에는 65 wt %로 담지시킨 경우에도 HPW 고유의 피크는 나타나지 않았다. 그 이유는 담체인 MCM-41, 48에 헤테로폴리산이 분산이 잘 되었다는 것을 의미한다. 이러한 특성을 자세히 알아보기 위해서 HPW와 MCM-41, 48 각각의 담체를 1.5:8.5(wt/wt)의 비율로 물리적으로 혼합시킨 후 X-선 회절피크를 보면 HPW의 결정피크가 잘 나타나는 것을 알 수가 있다. 그러므로 이것은 HPW가 담체인 MCM-41에 35 wt %까지, MCM-48의 경우에는 65 wt %까지는 잘 분산되어 있다는 것을 나타낸다.

무정형 실리카의 경우에는 표면적(S_{BET} 147.15 m²/g)이 작는데 비해서 MCM-41(S_{BET} 924.42 m²/g), MCM-48(S_{BET} 1338.01 m²/g)은 상대적으로 900 m²/g 이상의 넓은 표면적을 갖고 있다. 또한 HPW의 분자크기는 약 12 Å으로써 MCM-41(40 Å), MCM-48(32.28 Å)의 큰 세공크기를 고려해 보았을 때 HPW 분자가 MCM-41의 세공 안으로 쉽게 접근이 가능하다. 그렇기 때문에 HPW에 의한 세공의 막힘 현상이 일어나지 않고 세공 안에 잘 분산되는 것이다. MCM-41, MCM-48 모두 담지량이 65 wt %까지 증가하였어도 담체 고유의 구조는 계속해서 유지되고 있음을 알 수 있다.

3.1.2. BET 표면적, 세공크기, 세공부피

Table I은 액체질소 온도(77K)에서 흡착된 질소의 흡착 등온선으로부터 계산된 담지촉매의 BET 표면적(S_{BET}) 및 평균 세공크기(Pore dia), 그리고 세공부피(Pore vol.)를 나타낸다. 담지량이 증가할수록 이들 수치가 모두 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만

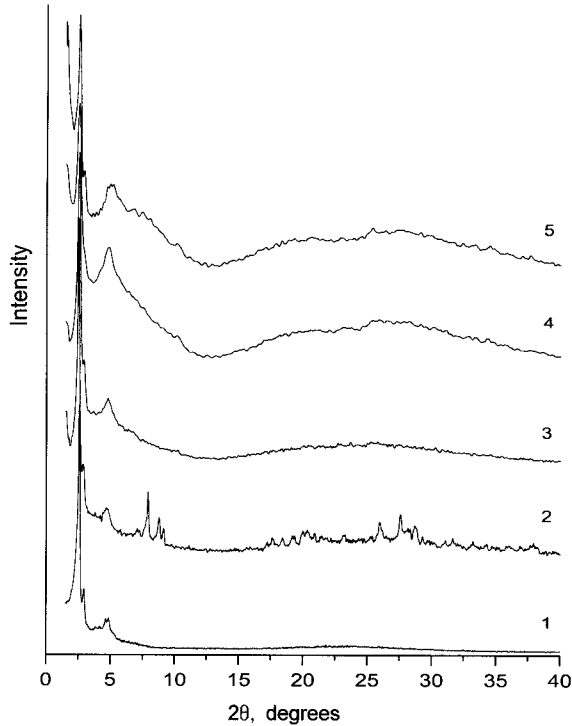


Figure 3. XRD patterns: (1) MCM-48; (2) HPW+MCM-48[1.5: 8.5(wt) physical mixture]; (3) 25 wt % HPW/MCM-48; (4) 45 wt % HPW/MCM-48; (5) 65 wt % HPW/MCM-48.

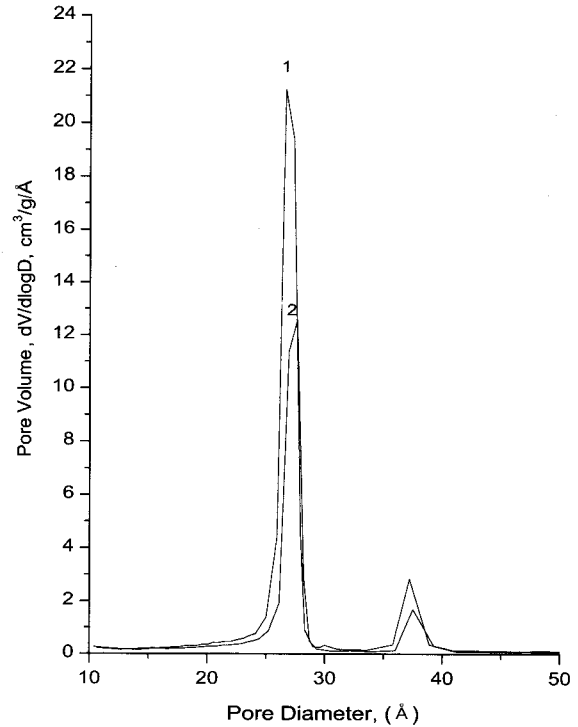


Figure 4. Pore size distribution: (1) MCM-41; (2) 65 wt % HPW/MCM-41 calculated from N₂ adsorption isotherm.

Table 1. BET Surface Area and Porosity of HPW-supported Catalysts

| Sample | Cal. temp. (°C) | S _{BET} (m ² /g) | Pore vol. (cm ³ /g) | Pore dia. (Å) |
|------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| MCM-48 | 550 | 1338.01 | 1.08 | 32.28 |
| 25 wt % HPW/MCM-48 | 250 | 1035.59 | 0.80 | 32.02 |
| 45 wt % HPW/MCM-48 | 250 | 843.96 | 0.67 | 31.84 |
| 65 wt % HPW/MCM-48 | 250 | 692.33 | 0.54 | 31.41 |
| MCM-41 | 550 | 924.42 | 0.93 | 40.08 |
| 25 wt % HPW/MCM-41 | 200 | 755.94 | 0.72 | 38.33 |
| 25 wt % HPW/MCM-41 | 250 | 762.24 | 0.75 | 39.45 |
| 25 wt % HPW/MCM-41 | 300 | 731.94 | 0.67 | 37.02 |
| 45 wt % HPW/MCM-41 | 250 | 610.85 | 0.58 | 39.17 |
| 65 wt % HPW/MCM-41 | 250 | 468.60 | 0.46 | 38.24 |
| AlMCM-41(Si/Al = 31.2) | 550 | 836.23 | 0.86 | 38.64 |
| AlMCM-41(Si/Al = 7.8) | 550 | 705.25 | 0.65 | 33.88 |
| SiO ₂ | 250 | 137.15 | 0.73 | 199.32 |
| 25 wt % HPW/SiO ₂ | 250 | 100.66 | 0.55 | 188.72 |
| 45 wt % HPW/SiO ₂ | 250 | 85.29 | 0.43 | 180.88 |
| 65 wt % HPW/SiO ₂ | 250 | 71.72 | 0.37 | 174.51 |

MCM-41, MCM-48의 경우 높은 농도로 담지를 시킨 경우에도 거의 균일한 세공크기를 계속 유지하였다. 그리고 HPW를 MCM-41에 25 wt %로 담지시킨 후 담지촉매를 온도에 따라서 소성했을 때 소성온도가 250 °C일 때 비표면적, 세공부피 및 세공크기가 최대값을 갖음을 보이고 있다. 이는 HPW의 열중량 분석을 통하여 78 °C에서 물분자가 빠져나가기 시작하여 244 °C에서 완전히 없어진 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 온도 증가에 따라 HPW에 붙어 있던 결정수가 빠져나감으로써 면적이 증가한 것으로 여겨진다.

HPW 자체는 비 세공 구조로 존재하는 산점의 수도 적다. 하지만 넓은 표면적을 갖는 담체에 분산시킴으로써 표면에 존재하는 산점의 수도 증가하게 된다. 그 결과 반응물이 넓은 표면적과 균일한 세공크기를 갖는 담체에 존재하는 산점에 접근하기 쉬우며 그 기회도 많아지게 될 것이다. 하지만 소성온도가 300 °C로 높은 경우에는 BET 표면적(S_{BET}) 및 평균 세공크기(Pore dia.), 그리고 세공부피(Pore vol.)가 감소하였다. 담지촉매의 세공크기 분포는 Figures 4, 5에 도시하였다. 이를 통해서 MCM-41, 48이 담지하기 전이나 후 모두 균일한 세공크기를 계속해서 유지한다는 것을 알 수 있었다.

3.1.3. 적외선 흡수 스펙트럼

순수한 HPW와 담지농도 및 소성온도와 담체의 종류에 따라 HPW를 담지시킨 담지촉매의 적외선 흡수 스펙트럼을 Figures 6, 7, 8, 9에 나타내었다. 순수한 HPW의 스펙트럼은 기존에 보고된 문헌과 비교해 보았을 때 잘 일치한다는 것을 알 수 있다[19]. 담지촉매는 적외선 흡수 스펙트럼에 나타나는 케인 이온의 특성피크 1083(P-O in the central tetrahedra), 981(terminal W=O), 그리고 897, 800(W-O-W) cm⁻¹를 통해서 HPW의 피크를 확인할 수 있었다. 담지농도가 높아지면서 피크가 뚜렷하게 나타났다.

Figures 6, 7은 HPW/MCM-41, 48을 나타낸 그림이다. 그림에서 담지농도가 증가할수록 HPW의 피크가 더욱 선명하게 나타났으며, X-선 회절패턴으로 나타나지 않았던 HPW의 존재를 확인함으로써 담체 안에서 HPW가 존재하고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. MCM-41, 48 모두 낮은 농도로 담지시킨 경우에는 897(W-O-W) cm⁻¹에 해당하는 피크가 잘 나타나지 않았지만 높은 농도로 담지시킨 경우에는 선명하게 나타났다. Figure 8은 HPW의 농도를 25 wt %로 일정한 상태에서 담체의 종류에 따라 나열한 그림이다. 여기에서도 897(W-O-W) cm⁻¹에 해당하는 피크가 SiO₂에서는 선명하게 나타나지만 MCM-41, 48의 경우에는 잘 나타나지 않았

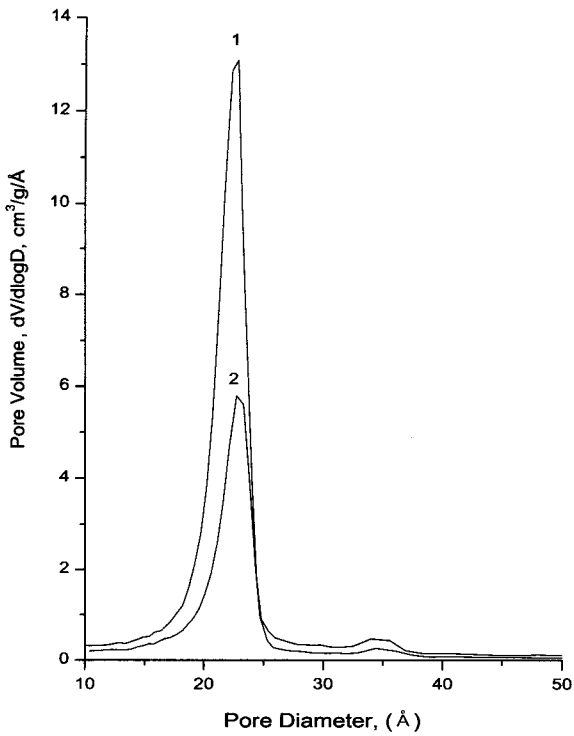


Figure 5. Pore size distribution: (1) MCM-48; (2) 65 wt % HPW/MCM-48 calculated from N₂ adsorption isotherm.

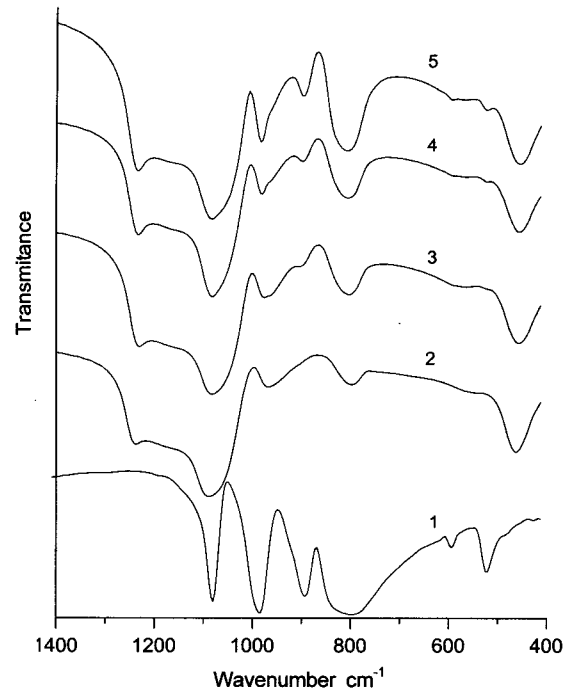


Figure 7. FT-IR spectra: (1) HPW; (2) MCM-48; (3) 25 wt % HPW/MCM-48; (4) 45 wt % HPW/MCM-48; (5) 65 wt % HPW/MCM-48.

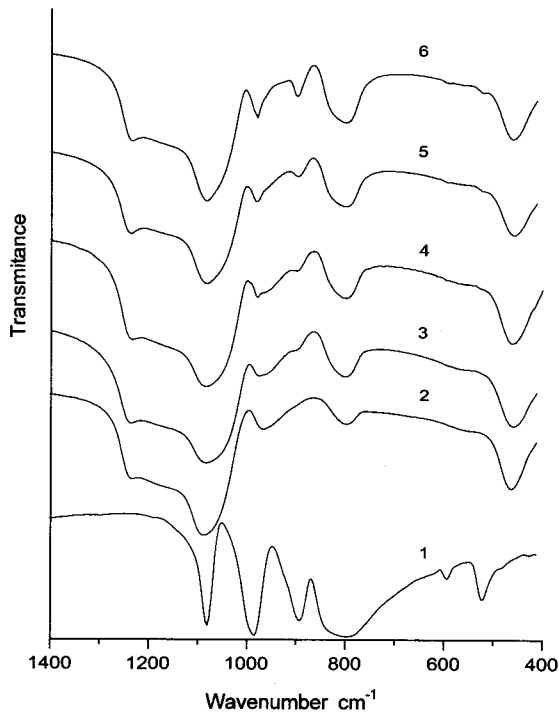


Figure 6. FT-IR spectra: (1) HPW; (2) MCM-41; (3) 25 wt % HPW/MCM-41; (4) 35 wt % HPW/MCM-41; (5) 45 wt % HPW/MCM-41; (6) 65 wt % HPW/MCM-41.

다. 이는 똑같은 양으로 담지시켰을 경우 X-선 회절패턴에서 HPW/SiO₂가 HPW/MCM-41, 48에 비해서 분산도가 떨어지는 것을 이미 보였는데 여기에 보이는 Figure 8은 이를 뒷받침할만

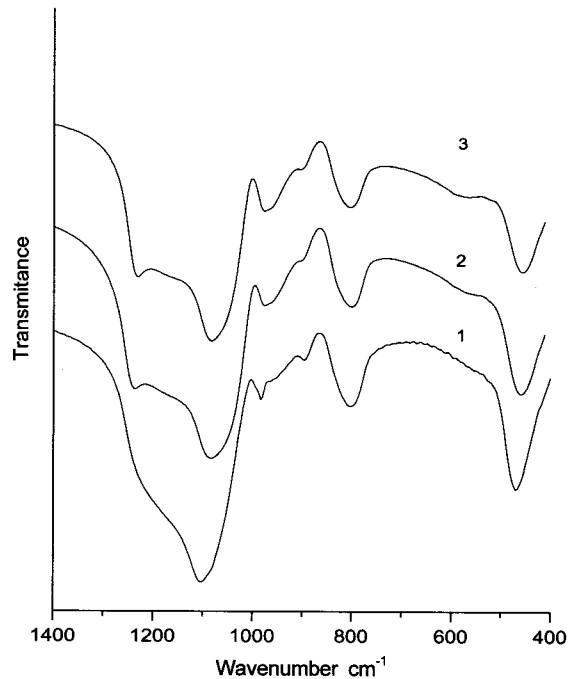


Figure 8. FT-IR spectra: (1) 25 wt % HPW/SiO₂; (2) 25 wt % HPW/MCM-41; (3) 25 wt % HPW/MCM-48.

한 자료라고 생각된다. Figure 9는 소성온도에 따라서 담체인 MCM-41안에 존재하는 HPW의 상태를 알아보기 위한 것인데, 소성온도 300 °C에 이르기까지 HPW의 상태는 변하지 않음을 보이고 있다.

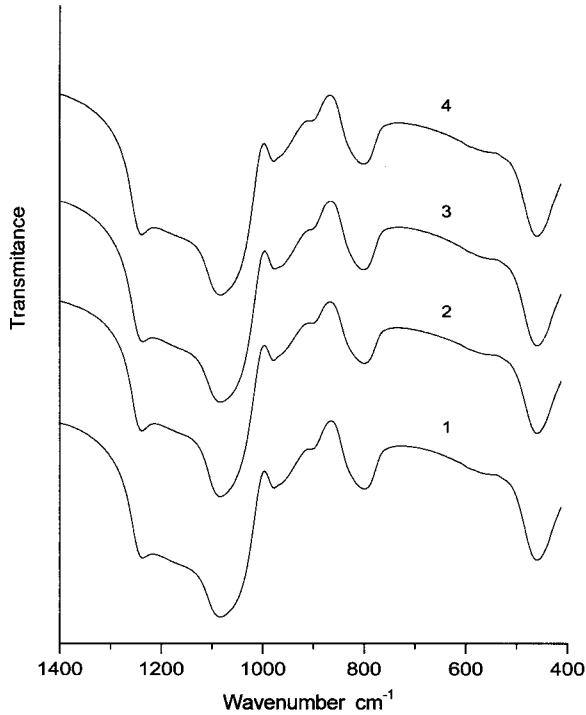


Figure 9. FT-IR spectra of 25 wt % HPW/MCM-41: (1) 100 °C; (2) 200 °C; (3) 250 °C; (4) 300 °C.

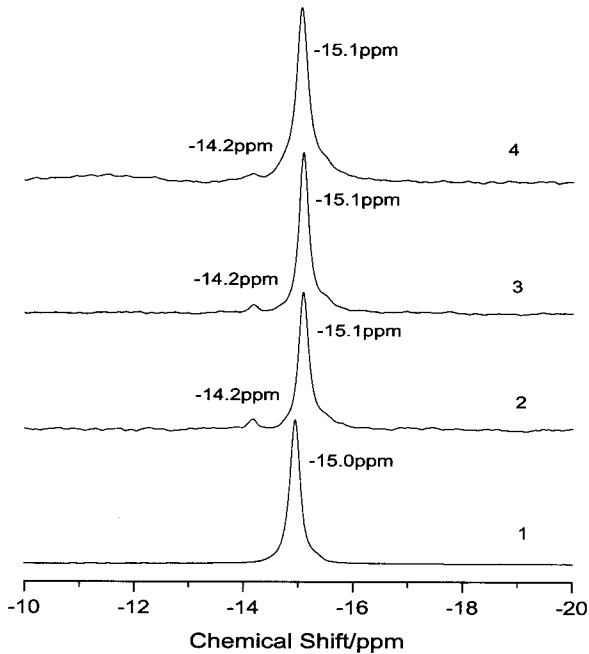


Figure 10. ³¹P MAS NMR spectra: (1) HPW; (2) 25 wt % HPW/MCM-48; (3) 45 wt % HPW/MCM-48; (4) 65 wt % HPW/MCM-48.

3.1.4. ³¹P 고체상태 핵자기 공명

³¹P 고체상태 핵자기 공명은 HPW의 상태를 알아보는 데 널리 쓰이는 방법이다[20]. 순수한 HPW의 핵자기 공명 스펙트럼은 기존의 문헌에 잘 나와 있으며 이를 통해서 담체안에 담지되어 있는 HPW의 상태를 알 수 있다[21,22]. Figure 10에서 실험에 쓰인 순

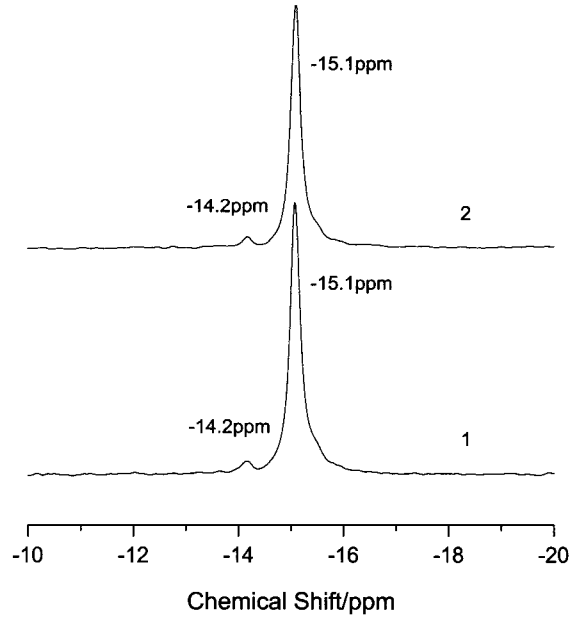


Figure 11. ³¹P MAS NMR spectra: (1) 25 wt % HPW/MCM-41; (2) 45 wt % HPW/MCM-41.

수한 HPW의 스펙트럼은 -15 ppm으로 기존의 자료(-15.4 ppm)와 근사한 값을 갖는다[23]. 이는 HPW에 붙어있는 물의 함량에 따라서 피크의 화학적 이동(-15.0~15.8 ppm)이 일어날 수 있으며 linewidth가 달라 질 수 있다고 보고된 바 있다[18]. Figure 10, 11에서 순수한 HPW와 담지농도에 따른 담지촉매의 스펙트럼을 보면 MCM-41, 48 모두 피크가 두 개로 나뉘어서 나타나는 것을 알 수 있다. 첫 번째 피크는 -15.1 ppm으로 순수한 HPW의 피크와 동일하게 나타나는 것으로 보아 케인구조가 담체에 담지 후에도 유지된다는 것을 확인할 수 있었다.

두 번째 피크는 -14.2 ppm으로 HPW를 MCM-41에 담지하는 과정에서 HPW에 붙어있던 H⁺이온이 담체의 표면에 존재하는 OH기로 전이가 일어나고 표면에 존재하는 OH기와 결합을 해서 Si-OH₂⁺기를 형성하면서 표면은 양전하를 띠게 된다. 그리고 남아 있는 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 음이온과 정전기적인 인력으로 서로 결합을 해서 (SiOH₂)⁺ (H₂PW₁₂O₄₀)⁻가 생성되고 이에 의해 -14.2 ppm에 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[19,22,24]. 하지만 Figure 12의 HPW/SiO₂ 경우에는 앞의 경우와 달리 HPW의 피크(-15.2 ppm)만이 나타나는 것을 알 수 있다. 담지촉매의 경우 HPW의 위치에 비해서 오른쪽으로 약간 이동된 것을 알 수 있는데 이것은 담체와 HPW와의 상호작용에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 담지촉매의 촉매적 활성

Table 2는 담지촉매의 촉매적 활성을 나타낸다. Di, bis, tri-pentaerythritol의 가수분해 반응을 통해서 HPW가 일반적으로 쓰이는 무기산들(H₂SO₄, H₃PO₄)보다 촉매적 활성이 우수한 것을 알 수 있었다. HPW/MCM-41, 48 모두 HPW/SiO₂나 HPW 및 Al 치환체를 촉매로 썼을 경우보다 촉매적 활성이 뛰어났으며 담지농도가 증가할수록 우수하였다. HPW 자체가 비세공 구조이며 존재하는 산점의 수도 적는데 비해서 넓은 표면적을 갖는 MCM-41, 48에 분산시킴으로써 담지촉매에 존재하는 산점의 수도 이에 따라 더욱 증가하게 된다. 결국 반응물이 넓은 표면적과 균일한 세공크기를 갖는 담체에 존재하는 산점에 접근하기 쉬우며 그 기회도 많아지기 때문이라고 생각된다.

Table 2. Conversion(%) of Mono-pentaerythritol at 100 °C on Various Supported Catalysts

| Acid catalyst | g acid/g penta. | Mono- | Di- | Bis- | Tri- | Others |
|--|-----------------|-------|------|------|------|--------|
| Raw pentaerythritol | | 95.24 | 1.96 | 2.32 | 0.26 | 0.22 |
| Blank(non catalyst) | | 95.19 | 1.95 | 2.21 | 0.25 | 0.4 |
| H ₂ SO ₄ | 0.06 | 97.75 | 1.11 | 0.75 | 0.13 | 0.26 |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ | 0.06 | 98.27 | 0.85 | 0.58 | 0 | 0.3 |
| H ₃ PO ₄ | 0.06 | 98.47 | 0.89 | 0.41 | 0 | 0.23 |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 0.06 | 98.59 | 0.77 | 0.39 | 0 | 0.25 |
| SiO ₂ | | 95.42 | 1.94 | 2.22 | 0.18 | 0.24 |
| 25 wt % HPW/SiO ₂ , 250 °C | 0.02 | 97.58 | 0.97 | 0.81 | 0.19 | 0.45 |
| 45 wt % HPW/SiO ₂ , 250 °C | 0.03 | 97.86 | 0.89 | 0.62 | 0.24 | 0.39 |
| 65 wt % HPW/SiO ₂ , 250 °C | 0.04 | 98.01 | 0.87 | 0.53 | 0.15 | 0.44 |
| 65 wt % HPW/SiO ₂ (recovered) | 0.04 | 95.74 | 1.93 | 1.88 | 0.22 | 0.23 |
| MCM-41 | | 95.91 | 1.88 | 1.68 | 0.18 | 0.35 |
| Al-MCM41(Si/Al = 31.2) | | 96.88 | 1.57 | 0.9 | 0.16 | 0.49 |
| Al-MCM41(Si/Al = 7.8) | | 97.54 | 1.33 | 0.66 | 0.09 | 0.38 |
| 25 wt % HPW/MCM41, 250 °C | 0.02 | 98.31 | 0.96 | 0.35 | 0.1 | 0.28 |
| 25 wt % HPW/MCM41, 300 °C | 0.02 | 97.51 | 1.32 | 0.72 | 0.13 | 0.32 |
| 45 wt % HPW/MCM41, 250 °C | 0.03 | 98.75 | 0.5 | 0.41 | 0 | 0.34 |
| 65 wt % HPW/MCM41, 250 °C | 0.04 | 99.08 | 0.35 | 0.18 | 0 | 0.39 |
| 65 wt % HPW/MCM41 (recovered) | 0.04 | 96.51 | 1.84 | 1.22 | 0.19 | 0.24 |
| MCM-48 | | 96.33 | 1.81 | 1.34 | 0.16 | 0.36 |
| 25 wt % HPW/MCM48, 250 °C | 0.02 | 98.57 | 0.72 | 0.43 | 0 | 0.44 |
| 45 wt % HPW/MCM48, 250 °C | 0.03 | 98.77 | 0.48 | 0.46 | 0 | 0.49 |
| 65 wt % HPW/MCM48, 250 °C | 0.04 | 99.11 | 0.29 | 0.22 | 0 | 0.38 |
| 65 wt % HPW/MCM-48 (recovered) | 0.04 | 96.66 | 1.81 | 1.13 | 0.20 | 0.2 |

1~5 m²/g의 표면적과 아주 적은 양의 산점을 갖는 HPW를 넓은 표면적과 균일한 세공크기를 갖는 MCM-41에 담지시켰을 경우 NH₃-TPD를 통해서 HPW 자체보다 산점이 더 증가하였다고 보고된 바 있다[25]. 이와 같은 우수한 촉매적 활성에도 불구하고 담지 촉매를 회수해서 다시 사용한 결과 Table 2에서 알 수 있듯이 촉매 활성이 처음에 비해서 떨어졌다. 그리고 같은 양의 HPW를 담지시킨 MCM-41, 48에 비해서 SiO₂의 경우에 활성이 더 떨어졌다. 이는 담체표면의 화학적 구조, 즉, 표면에 존재하는 OH기들의 많고 적음에 의해서 영향을 받는 것으로 생각된다. ³¹P 고체상태 핵자기 공명을 통해서 알 수 있듯이 SiO₂의 경우 HPW와 결합할 수 있는 표면에 존재하는 OH기들이 MCM-41, 48에 비해서 상대적으로 적다. 그로 인해서 상대적으로 약한 정전기적인 인력에 의해서 결합이 되어 있을 수밖에 없기 때문에 SiO₂의 경우 더 많은 양이 반응중에 용해되어 나간 것으로 생각된다.

소성온도에 따른 담지촉매의 촉매적 활성을 보면 같은 양을 담지시킨 경우에도 소성온도에 따라서 차이를 나타내었다. 300 °C보다 250 °C에서 소성을 시켰을 경우 우수하였으며 300 °C로 소성을 시킨 경우에는 촉매적 활성이 다소 떨어졌다. 그 이유는 담체안에 존재하는 HPW의 일부분이 고온 소성시 비 표면적의 감소로 인해 반응물과 접촉할 수 있는 기회가 줄어들었기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

12-텅스토탄산(H₃PW₁₂O₄₀)을 3개의 서로 다른 담체, SiO₂ 및 MCM-41과 MCM-48에 각각 담지시킨 경우, 담지된 양에 따라서 촉매적 활성이 달라지는 것을 알 수 있었다. 같은 농도로 담지시킨

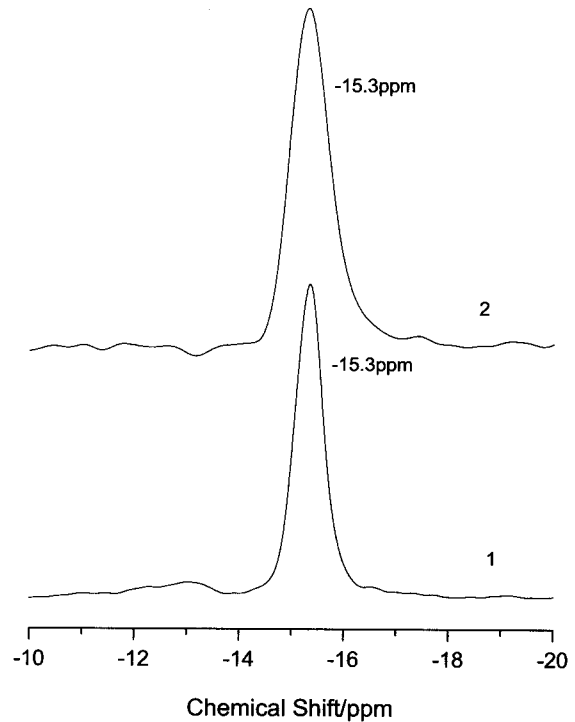


Figure 12. ³¹P MAS NMR spectra: (1) 25 wt % HPW/SiO₂; (2) 45 wt % HPW/SiO₂.

후 질소 분위기에서 250 °C로 소성 시켰을 경우 촉매적 활성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 많은 담지량에도 불구하고 MCM-41, 48 모두 넓은 표면적과 균일한 세공크기를 나타내었다. 25 wt % HPW/MCM-41, 48과 HPW/SiO₂를 서로 비교해 보았을 때 HPW가 MCM-41, 48에 담지 되었을 경우보다 SiO₂에 담지 되었을 경우 HPW가 뭉쳐서 결정체를 형성하는 비율이 더 높은 것으로 나타났다. 결국 HPW를 고분산 시킬 수 있는 것이 규칙적인 세공크기를 갖으며 넓은 표면적을 갖는 메조포러스 물질의 장점이라고 생각된다. HPW를 담체에 담지시킨 후에도 케진구조를 그대로 유지하였고 HPW/MCM-41, 48의 경우 di, bis, tri-pentaerythritol의 가수분해 반응에 일반적으로 쓰이는 무기산이나 순수한 HPW의 경우보다 좋은 촉매적 활성을 보였다. 1~5 m²/g의 표면적과 아주 적은 양의 산점을 갖는 HPW에 비해서 넓은 표면적과 균일한 세공크기를 갖는 HPW/MCM-41, 48은 제올라이트 Y나 beta로도 반응물의 분자크기가 너무 커서 수행하기에 어려웠던 유기분자 화합물의 산 촉매반응에 유용할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. A. Corma and A. Martinez, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 483 (1993).
2. F. W. Kirsch, J. D. Potts, and D. S. Barnby, *J. Catal.*, **27**, 142 (1972).
3. C. H. Liang and R. G. Anthony, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, **38**, 892 (1993).
4. M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987).
5. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 400 (1982).
6. S. J. Gregg and M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc. Faraday*

- Trans.*, **174**, 348 (1978).
7. K. Nowinska, R. Fiedorow, and J. Adamiec, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 749 (1991).
 8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
 9. E. D. Pei-Shing, *Catal. Today*, **26**, 3 (1995).
 10. C. Liu, X. Ye, and Y. Wu, *Catal. Lett.*, **36**, 263 (1996).
 11. A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 25 (1995).
 12. L. C. Jozefowicz, H. G. Karge, E. Vasilyeva, and J. B. Moffat, *Microporous Mater.*, **1**, 313 (1993).
 13. M. A. Schwegler, H. V. Bekkum, and N. A. de Munck, *Appl. Catal.*, **74**, 191 (1991).
 14. I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin, and H. V. Bekkum, *Catal. Lett.*, **30**, 241 (1995).
 15. R. Ryoo and S. E. Jun, *J. Phys. Chem. B.*, **317**, 101 (1997).
 16. J. M. Kim, S. K. Kim, and R. Ryoo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2**, 259 (1998).
 17. I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, and H. V. Bekkum, *Catal. Lett.*, **27**, 187 (1994).
 18. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983).
 19. Y. Kanda, K. Y. Lee, S. Nakada, S. Asaoka, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1**, 139 (1988).
 20. K. Y. Lee, T. Arai, S. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara, and M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2836 (1992).
 21. F. Lefebvre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **10**, 756 (1992).
 22. T. Blasco, A. Corma, A. Martinez, and P. Martinez-Escolano, *J. Catal.*, **177**, 306 (1998).
 23. I. V. Kozhevnikov, K. R. Kloestra, A. Sinnema, H. W. Zandbergen, and H. V. Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **114**, 287 (1996).
 24. W. Chu, X. Yang, Y. Shan, X. Ye, and Y. Wu, *Catal. Lett.*, **42**, 201 (1996).
 25. Y. Izumi and K. Hayashi, *Chem. Lett.*, **7**, 787 (1980).