

헤테로폴리산 촉매의 산점 형성과 역할

송인규 · 이종국* · 송재천 · 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 1월 19일 접수, 1994년 3월 15일 채택)

Formation and Role of Acid Sites of Heteropoly Acid Catalysts

In Kyu Song, Jong Koog Lee*, Jae Cheon Song, and Wha Young Lee

Dept. Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received January 19, 1994, Accepted March 15, 1994)

요 약: 에탄올 전산화반응 및 MTBE (methyl t-butyl ether) 분해반응을 통하여 헤테로폴리산 촉매가 지니는 표면 및 내부 산점의 역할과 형성에 대하여 살펴 보았다. 12-텅스토탄인산에서 에탄올 탈수반응을 수행할 경우 디에틸에테르는 표면 산점에서 생성되며 에틸렌은 촉매 내부산점에서 생성된다. 물은 산점을 강화하는 역할을 하지만 유기염기의 경우 내부 산점을 약화시킨다. 금속염의 산점 형성은 결정수의 가수분해 혹은 금속의 부분적 치환에 따른 양성자에 기인하며 수소로 처리할 경우 산점이 재생되었다. 또한 산 특성 제어를 통하여 선택적 산화반응 촉매로서의 헤테로폴리산 설계가 가능하다.

Abstract: The role and the formation of surface and bulk acid sites of heteropoly acids were studied by examining ethanol conversion and MTBE (methyl t-butyl ether) decomposition reaction. In ethanol dehydration diethylether was formed on the surface acid site of 12-tungstophosphoric acid, whereas ethylene was formed in the bulk acid site of the catalyst. It was revealed that water reinforced the bulk acid site of the catalyst, while organic base decreased the bulk acid function of the catalyst. The formation of acid sites of metal salts was due to hydrolysis of crystalline water and/or partial substitution of metal, and with hydrogen treatment, the acid site was reappeared. Also catalyst design as a selective oxidation catalyst was possible by controlling acid function of heteropoly acid catalyst.

1. 서 론

헤테로폴리산은 산 특성뿐만 아니라 산화환원 특성을 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 헤테로폴리산은 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 흡착량이 매우 크다. 반면에 에틸렌과

톨루엔 같은 비극성 물질은 촉매의 표면에만 흡착하며 흡착량 역시 작다. 따라서 헤테로폴리산을 사용하는 산 촉매반응은 반응물의 흡착특성에 따라 표면에서 진행되는 표면형 반응과 촉매 내부에서 대부분의 반응이 진행되는 내부형 반응으로 구분된다. 특히 극성 반응물의 경우 나타나는 내부형 반응은 헤테로폴리 음이온 사이의 간격 확장에 기인하며 이때 고상의 촉매는 마치 액상과 유사한 거동을 보이는 의액상(pseudo-liquid phase)특성[8-10]을 지니게 된다. 따라서 표면형 반응과 몸체형 반응의 경우 촉매의 표면 및 내부산점의 역할이 다를 것으로 판단되며 본 연구

서는 에탄올 전환반응 및 MTBE (methyl t-butyl ether) 분해반응을 통하여 헤테로폴리산 촉매의 산점 형성과 역할에 대하여 살펴 보았다.

2. 반응실험

본 연구에서 사용된 12-텅스토티인산 ($H_3PW_{12}O_{40}$)은 Na_2HPO_4 , $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, HCl 및 H_2O 를 전조체로 하여 Tsigdinos에 의해 제안된 방법[11]으로 제조하였다. 제조된 촉매의 IR 분석 결과 촉매는 특징적인 Keggin 구조를 지니고 있음이 확인되었다. 또한 12-텅스토티인산 촉매의 금속염을 제조하였으며 그들의 산점형성 과정을 조사하였다. 촉매의 열분해 온도는 약 $610^\circ C$ 이므로 실험한 반응온도에서는 열적으로 안정하였으며, 반응전에 $150^\circ C$ 에서 전처리한 후 반응실험에 사용하였다.

반응은 전통적인 고정층 반응기에서 이루어졌으며 연속흐름식 반응을 위해 헬륨 ($5cc/min$)을 운반기체로 사용하였다. 반응물은 마이크로주입기를 통하여 운반기체와 함께 충분히 예열된 후 기상으로 반응기에 도입되었다. 생성물의 분석은 on-line으로 연결되고 Porapak Q가 충전된 GC를 사용하여 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면산점과 내부산점

헤테로폴리산이 지니는 산의 세기는 Hammett 지시약법에 의한 측정시 $H_a < -8.02$ 로 강산에 해당되며 산의 양은 약 $1,000 \mu mol/g$ 정도인데 그 양은 촉매의 표면 및 내부에 존재하는 산의 합과 같다. 헤테로폴리산이 지니는 표면 및 내부산점의 역할은 반응물의 극성, 다시말해서 반응물의 흡착특성에 따라 작용하는 내용이 다르다. Fig. 1은 전형적인 에탄올 탈수반응의 결과이다. 에탄올 탈수반응의 주 생성물은 에틸렌과 디에틸에테르(DEE)이며 $150^\circ C$ 의 반응조건에서 에틸렌의 선택도는 DEE보다 낮다. 이런 형태로 진행되는 에탄올 탈수반응에서 반응물인 에탄올의 공급을 갑자기 중단하고 운반기체를 흘린 상태에서 나타나는 생성물의 분포는 Fig. 2와 같다. 여기에서 볼 수 있듯이 반응물의 공급이 중단될 경우 DEE의 선택도는 갑자기 감소하는 반면에 에틸렌의 선택도는 상대적으로 크게 증가한다. 이로부터 두 생성물의 생성기구가 다르다는 사실을 예상할 수 있다. 보고된

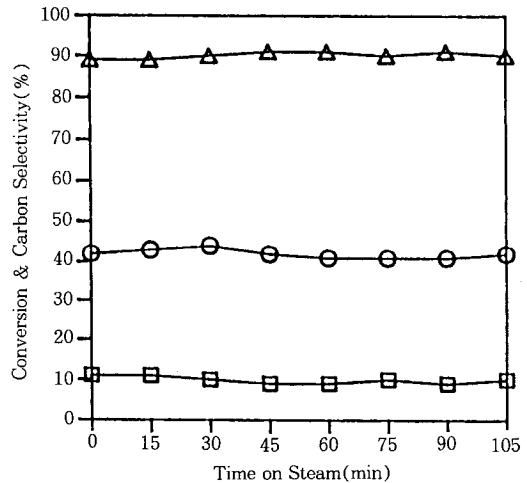


Fig. 1. Ethanol conversion and product selectivity at $150^\circ C$; catalyst= $H_3PW_{12}O_{40}$, $W/F=31.1 g-cat-hr/EtOH$ mole, feed=ethanol only, ○=ethanol conversion, □=ethylene selectivity, △=diethylether selectivity.

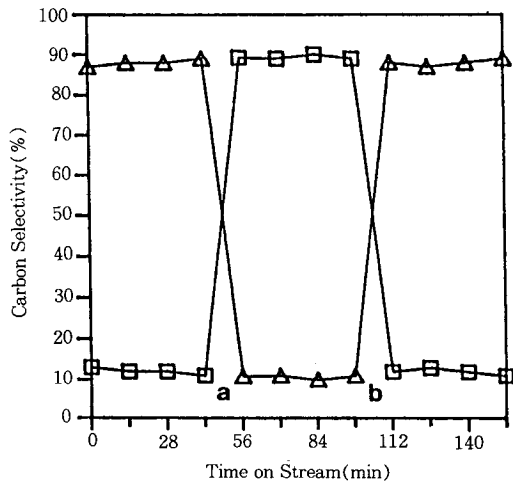


Fig. 2. Variation of product selectivity with time on stream at $150^\circ C$; catalyst= $H_3PW_{12}O_{40}$, $W/F=31.1 g-cat-hr/EtOH$ mole, □=ethylene selectivity, △=diethylether selectivity, (a) EtOH supply was stopped, (b) EtOH supply was restarted.

바[12]에 의하면 상온에서의 에탄올 수착량은 6.2 분자/폴리음이온으로 흡착은 촉매의 표면에서도 나

타나지만 대부분이 촉매의 내부에서 진행되는 것으로 알려져 있다. 12-텅스토티산의 표면에 흡착된 에탄올은 에탄올 공급중단 이후에 빠른 속도로 탈착하지만 촉매의 내부에 흡착된 에탄올은 서서히 탈착된다. 따라서 Fig. 2와 같은 생성물의 분포 차이로 볼 때 DEE는 촉매의 표면에서 생성되며, 촉매의 내부에 흡착된 에탄올은 반응물 중단 이후에 서서히 탈착하여 에틸렌으로 전화됨을 알 수 있다. 결과적으로 DEE는 촉매 표면에 흡착된 에탄올로부터 생성되고 에틸렌은 촉매 내부에 흡착된 에탄올로부터 생성되기 때문에, 촉매의 표면산점은 DEE 생성에 관여하며 내부산점은 에틸렌 생성에 관여함을 알 수 있다[13].

3. 2. 산점의 형성과 소멸

Fig. 1과 같은 조건에서 진행되는 반응에 소량의 물을 첨가했을 경우 나타나는 반응 특성은 Fig. 3과 같다. 물이 없는 경우 (Fig. 1)와 비교해 볼 때 에탄올 전환율은 큰 차이가 없으나 에틸렌의 선택도는 크게 증가하고 역으로 DEE의 선택도는 감소함을 알 수 있다. 물은 헤테로폴리산의 내부까지 침투가 가능한 물질로 물의 존재시 에틸렌의 선택도가 증가하는 것으로 보아 물은 촉매의 내부산점을 강화시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

반응물인 에탄올에 유기염기인 dimethylformamide (DMF)를 소량 첨가할 경우 나타나는 반응 특성은 Fig. 4와 같다. 시간이 지남에 따라 에탄올 전환율 및 에틸렌 선택도는 급격히 감소하지만 DEE 선택도는 증가한다. DMF는 12-텅스토티산을 녹일 정도의 극성 유기염기로 이 물질이 소량 주입될 경우 촉매의 내부까지 침투하여 의약상을 이룬다. 촉매의 급격한 활성 저하는 유기염기인 DMF가 촉매의 산점과 강하게 결합하여 산점을 잠식하기 때문이다. Fig. 1의 경우와 비교해 볼 때 에틸렌의 선택도는 조금 높은 상태에서 감소하는데 이는 DMF가 촉매의 표면산점부터 잠식하여 DEE의 생성을 억제하기 때문이며 시간이 지남에 따라 내부까지 침투하여 에틸렌 선택도의 급격한 저하가 나타난다. 따라서 반응물중의 유기 염기 존재는 촉매의 내부산점에 매우 치명적인 타격을 준다는 것을 알 수 있다.

MTBE의 수확량[14]은 3.3 분자/폴리음이온으로 역시 표면과 내부에서 동시에 반응이 진행된다. MTBE 분해반응의 경우 동일한 물수의 메탄올과 이소부텐이 생성되며 에탄올 탈수와 같은 다른 형태의

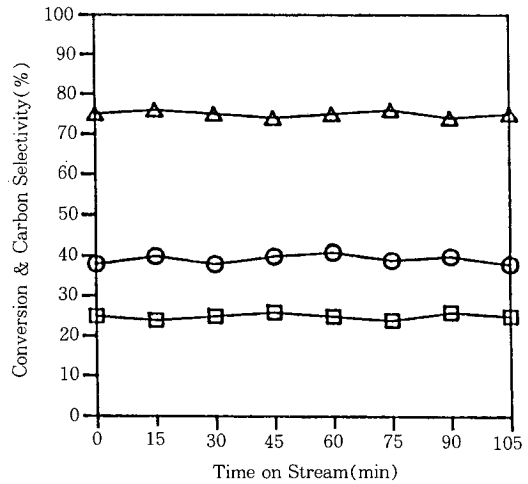


Fig. 3. Ethanol conversion and product selectivity at 150°C ; catalyst=H₃PW₁₂O₄₀, W/F=31.1 g-cat-hr/EtOH mole, feed=ethanol 90 mol% and H₂O 10 mole%, ○=ethanol conversion, □=ethylene selectivity, △=diethylether selectivity.

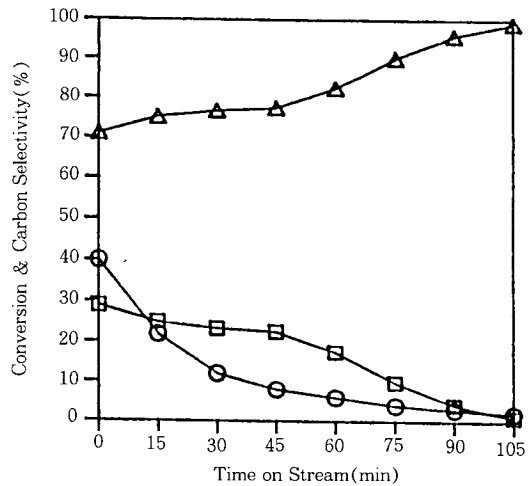


Fig. 4. Ethanol conversion and product selectivity at 150°C ; catalyst=H₃PW₁₂O₄₀, W/F=31.1 g-cat-hr/EtOH mole, feed=ethanol 90 mol% and DMF 10 mole%, ○=ethanol conversion, □=ethylene selectivity, △=diethylether selectivity.

반응기구는 존재하지 않는다. MTBE 분해반응의 경

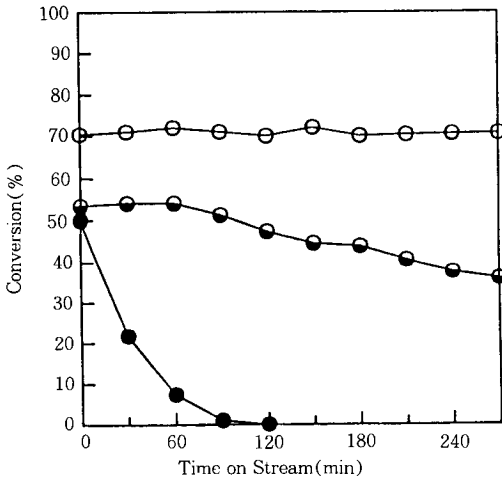


Fig. 5. Effect of organic material on the MTBE conversion at 100°C ; W/F=16.48g-cat-hr/MTBE mole, ○=MTBE feed only, ◐=MTBE 90 mol % and H₂O 10 mole %, ●=MTBE 90 mol % and DMF 10 mol %.

우 유기용매 첨가에 따른 반응특성은 Fig. 5와 같다. 소량의 물이 첨가될 경우 MTBE 전환율은 조금 낮아진 상태에서 서서히 감소한다. 물의 존재는 촉매의 내부산점을 강화하는 역할을 하지만 MTBE와는 혼합성이 없기 때문에 촉매 내부에서 경쟁적 흡착이 나타날 것으로 판단된다. 따라서 물과 혼합성이 있는 에탄올 전환반응과는 달리 MTBE 분해반응에서의 물의 존재는 산점을 강화하는 역할을 하나 MTBE와의 경쟁흡착도 나타나기 때문에 전환율이 감소하는 것으로 여겨진다. 유기 염기인 DMF의 존재는 에탄올 탈수반응과 마찬가지로 촉매의 표면 및 내부산점에 치명적인 타격을 주기 때문에 전환율이 급격히 감소한다.

3. 3. 산점의 역할과 흡착 특성

담지된 12-텅스토인산 촉매상에서 에탄올 탈수반응을 수행한 결과는 Fig. 6과 같다. 12-텅스토인산의 표면적은 10m²/g 이하이며 담지했을 경우 비담지에 비해 에탄올 전환율은 증가한다. 이는 담지에 따른 표면적의 증가로 표면반응 생성물인 DEE의 전환율이 증가했기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 Fig. 7의 선택도 양상에서 볼 때 표면반응 생성물인 DEE의 선택도는 오히려 감소하는 것으로 나타난다. 보고된 바[12]에 의하면 상온에서 DEE의 수확량은 4.8

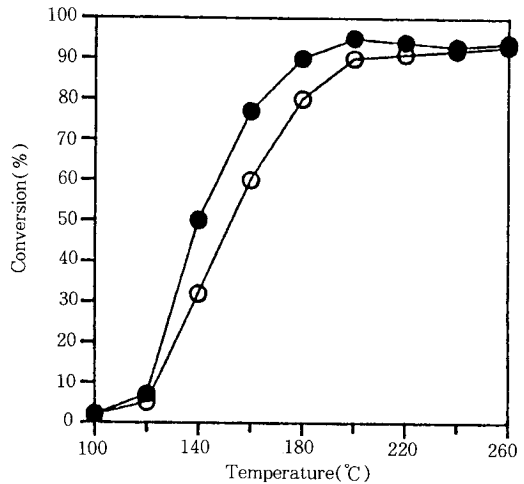


Fig. 6. Ethanol conversion with respect to reaction temperature over supported or unsupported H₃PW₁₂O₄₀ ; W/F=31.1g-cat-hr/EtOH mole, ○=unsupported, ●=40 wt.% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂, SiO₂ surface area =300m²/g.

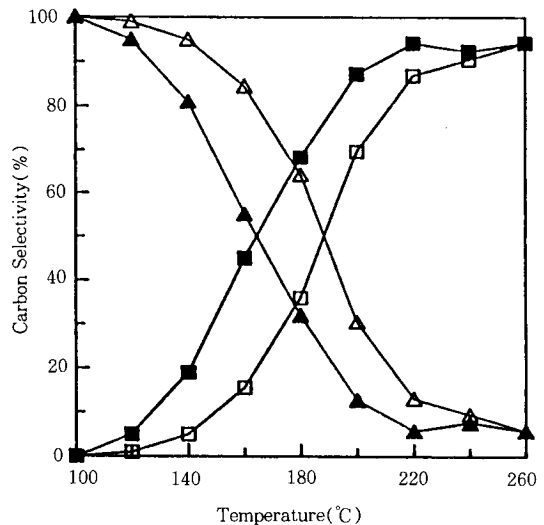


Fig. 7. Variation of product selectivity with respect to reaction temperature ; W/F=31.1 g-cat-hr/EtOH mole, ■, □=ethylene selectivity, ▲, △=diethylether selectivity, open symbol =unsupported, closed symbol=40 wt.% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂.

분자/폴리음이온으로 대부분의 수확이 촉매 내부에서 일어난다. 그러나 에틸렌의 경우는 0.03 분자/폴

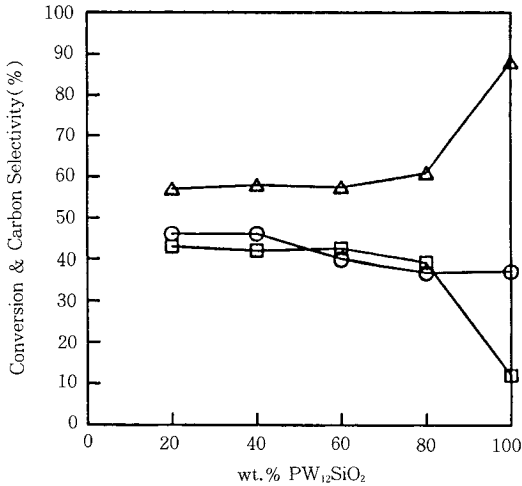


Fig. 8. Effect of supported conditions on the ethanol conversion and product selectivity at 150°C; W/F=31.1g-cat-hr/EtOH mole, ○=ethanol conversion, □=ethylene selectivity, △=diethylether selectivity.

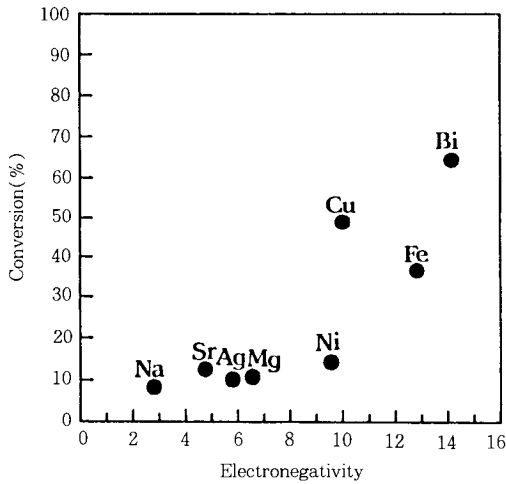


Fig. 9. MTBE conversion with respect to electronegativity of metal salt of H₃PW₁₂O₄₀ at 100°C; W/F=16.48g-cat-hr/MTBE mole.

리튬이온으로 촉매의 표면에서만 소량 수착된다. 담지된 경우에 DEE 선택도가 감소하는 것은 큰 수착량에서 예상할 수 있듯이 표면에서 생성된 DEE가 촉매 내부로 재흡착하며, 촉매 내부에 흡착된 에탄올과 이렇게 재흡착된 DEE로부터 에틸렌이 생성됨을 추론할 수 있다. 반면에 에틸렌은 촉매 내부에서 생

성되지만 재흡착 능력이 거의 없으며 반응 즉시 생성물로 탈착한다.

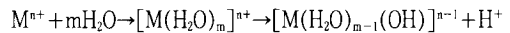
담지 정도에 따른 에탄올 탈수반응 결과는 Fig. 8과 같다. 촉매의 담지는 에탄올 전환율과 에틸렌 선택도를 증가시키나 계속 증가하지는 않는다. 다시말해서 DEE의 촉매 내부로의 재흡착은 어느 일정량 이상 나타나지 않는데 이는 촉매의 흡착능력과 관련된된다. 따라서 촉매의 분산이 어느 정도 증가하게 되면 일정한 전환율과 선택도를 보이게 된다.

3. 4. 금속염의 산점 형성

Tanaka 등[15]에 의하여 금속의 전자 주기-받기 능력을 고려하여 다음과 같이 정의된 전기음성도를 기준으로 12-텡스토인산의 3개의 양성자를 여러 가지 금속으로 치환했을 경우의 MTBE 분해반응 특성은 Fig. 9와 같다.

$$\begin{aligned} \text{전기음성도} &= (1+2Z)X \\ Z &= \text{전자가} \\ X &= \text{Pauling 전기음성도} \end{aligned}$$

거칠게 볼 경우 치환금속의 전기 음성도가 증가할 수록 MTBE 전환율은 증가한다. 일반적으로 금속이 모두 치환될 경우 이론적으로 헤테로폴리산은 산특성을 나타내지 않는다. 그러나 치환금속의 경우 산특성이 나타나는 이유는 금속치환이 완벽하게 진행되지 않았거나 혹은 아래와 같이 촉매에 존재하는 결정수의 가수분해에 의해 산점이 형성되었기 때문인 것으로 여겨진다.



따라서 결정수에 의한 산점의 형성과 부분적 치환에 따른 산점 존재가 산 특성을 보이는 두 가지 이유가 될 수 있으며, 전기음성도가 큰 금속일수록 결정수의 가수분해 능력이 우수하거나 혹은 치환이 완벽히 진행되지 않는 것으로 보인다.

금속치환염의 활성중에서 비교적 활성이 저조한 은과 구리염의 경우 반응도중에 수소로 처리한 후의 반응 특성은 Fig. 10과 같다. 은이나 구리염을 200°C에서 1시간 처리하여 반응을 재개할 경우 촉매활성이 급격히 증가한다. 이러한 현상을 규명하기 위해 수소 처리 유무에 따른 구리염의 피리딘 흡착 특성을 살펴 본 결과는 Fig. 11과 같다. 수소로 처리하지 않은 구리염의 경우 모산보다 강한 Lewis 산점

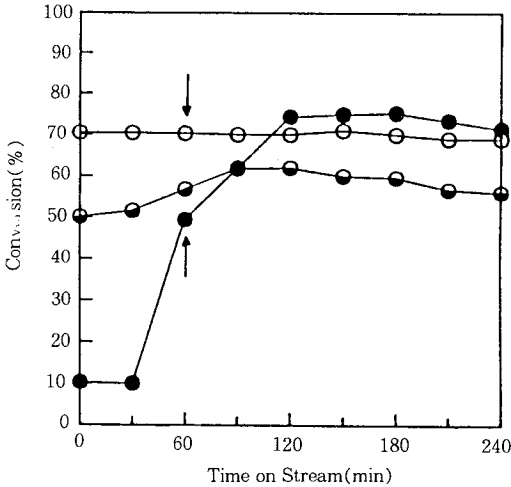


Fig. 10. Effect of hydrogen treatment on the MTBE conversion ; W/F = 16.48g-cat-hr/MTBE mole, reaction temp. = 100°C, ○ = H₃PW₁₂O₄₀, ○ = Cu₃PW₁₂O₄₀, ● = Ag₃PW₁₂O₄₀, catalyst was treated with H₂(10ml/min) at 200°C for 1 hour at the indicated point.

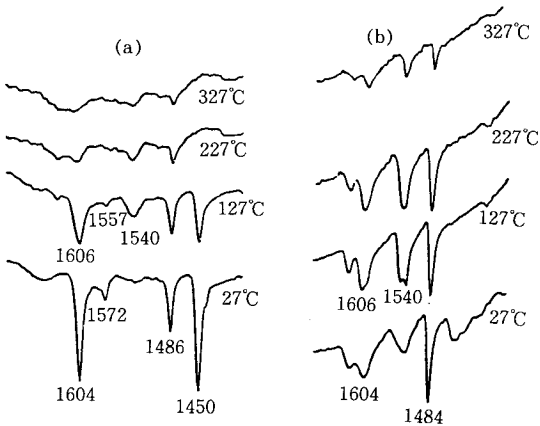


Fig. 11. IR spectra of pyridine adsorbed on (a) none-treated Cu₃PW₁₂O₄₀ and (b) H₂-treated Cu₃PW₁₂O₄₀.

(1,450cm⁻¹)과 약한 Brönsted 산점(1,540cm⁻¹)이 공존하지만 227°C에서 배기시킬 경우 산점이 수소처리를 한 경우에 비해 상당히 약해지며 327°C에서 배기할 경우 산점이 거의 없어진다. 그러나 수소로 처리할 경우, 처리하지 않은 경우보다 산의 양이 많고 강함을 알 수 있다. 이와 같이 수소로 처리할 경우 촉매활성이 증가하는 이유는 다음과 같이 산점

Table 1. The Characteristics of Ethanol Conversion Reaction at 170°C

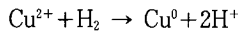
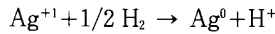
Catalysts	Equivalent Ethanol Mole of Each Product(mol/g-cat-hr)		The Sum of Products (mol/g-cat-hr)	Ethanol Conversion (%)
	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CH ₃ CHO		
PMo ^{a)}	5.97x10 ⁻⁵	4.19x10 ⁻⁵	1.02x10 ⁻⁴	2.5
PMo-PSF ^{b)}	3.18x10 ⁻⁴	4.91x10 ⁻⁴	5.23x10 ⁻⁴	12.6
Ratio	0.53	11.72	5.13	

F/W=4.141x10⁻³ ethanol mol/g-car-hr : Air(carrier gas)flow rate=5cc/min

a) H₃PMO₁₂O₄₀ pretreated at 300°C

b) H₃PMO₁₂O₄₀ blended polysulfone pretreated at 150°C

이 형성되었기 때문인 것으로 여겨진다.



3. 5. 산 및 산화환원 특성 제어

12-텅스토탄인산보다 산 특성은 약하지만 산화환원 능력이 우수한 12-몰리브도인산을 DMF를 공통용매로 하여 폴리술폰 (Udel-1700)과 블렌딩한 후 막을 만들고 작은 조각(2mmx2mm)으로 자른 후 고정층 반응기에서 에탄올 전환반응[16]을 수행한 결과는 Table 1과 같다. 공통용매로 DMF를 사용함에 따라 산 특성이 감소하여 모산 촉매에 비해 DEE의 생성은 작아진다. 반면에 산화반응에 의한 아세트알데히드의 생성은 약 10배 정도 크게 나타나는데 이는 고분자와의 블렌딩에 의한 촉매의 고른 분산에 기인한다. 이와 같이 산 및 산화환원 특성을 동시에 보이는 헤테로폴리산은 적절한 용매에 따른 산 특성 제어가 가능하기 때문에 선택적 산화반응 촉매로서의 새로운 촉매설계가 가능하다.

4. 결 론

이상에서 헤테로폴리산이 지니는 흡착특성과 관련된 촉매의 표면 및 내부산점의 역할에 대하여 살펴보았다. 12-텅스토탄인산에서 에탄올 탈수반응을 수행할 경우 표면의 산점은 DEE의 생성에 관여하며 촉매 내부의 산점은 에틸렌의 생성에 관여한다. 유기 용매의 존재는 촉매의 내부산점에 크게 영향을 미치는데 물의 경우 산점을 강화하는 역할을 하지만 유기염기의 경우 내부 산점을 강하게 잠식한다. 금속염의 산점 형성은 결정수의 가수분해 혹은 부분적 치환에 따른 양성자에 기인하며, 수소로 처

리할 경우 산점은 다시 재생되었다. 이러한 산 특성 제어는 산 및 산화환원 특성을 동시에 지니는 헤테로폴리산을 선택적 산화반응용 촉매로 사용할 수 있는 촉매설계에 이용이 가능하다.

참고문헌

1. T. Komata and M. Misono, *Chem. Lett.*, No. 8, 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.*, No. 4, 573 (1983).
10. Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya, *J. Catal.*, **95**, 49 (1985).
11. G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 267 (1974).
12. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 391 (1981).
13. I. K. Song, W. Y. Lee, and J. J. Kim, *Catal. Lett.*, **9**, 339 (1991).
14. I. K. Song, W. Y. Lee, and J. J. Kim, *Appl. Catal.*, **96**, 53 (1993).
15. K. Tanaka and A. Ozami, *J. Catal.*, **8**, 1 (1967).
16. I. K. Song, S. K. Shin, and W. Y. Lee, *J. Catal.*, **144**, 348 (1993).