

12-텅스토탄인산 촉매와 폴리머의 블렌딩으로 제조된 촉매고분자막

송 인 규 · 이 화 영⁺ · 김 재 진*

서울대학교 공과대학 화학공학과 · *한국과학기술연구원 분리막연구실
(1991년 11월 16일 접수)

Catalytic Polymer Membranes Prepared by Blending 12-Tungstophosphoric Acid Catalyst and Organic Polymer

In Kyu Song, Wha Young Lee⁺, and Jae-Jin Kim*

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Membrane Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 16, 1991)

요 약 : 12-텅스토탄인산 촉매와 폴리스ulfone(polysulfone)을 디메틸포름아미드(dimethylformamide)에 녹여 촉매고분자막을 제조하였으며, 12-텅스토탄인산 촉매와 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol)을 물에 녹여 촉매고분자막을 제조하였다. 또한 12-텅스토탄인산이 블렌딩된 폴리비닐알콜 용액을 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenylene oxide)막 위에 재전개하여 복합박막을 제조하였다. IR분석 결과, 이렇게 형성된 촉매고분자막은 12-텅스토탄인산 촉매가 지니는 Keggin구조를 그대로 지니고 있었다. 이 고분자촉매막의 반응 및 분리능을 알아보기 위해 에탄올 탈수반응과 MTBE(methyl t-butyl ether) 분해반응을 수행하였다.

Abstract : Two kinds of single-phase catalytic membranes were prepared by blending $H_3PW_{12}O_{40}$ with polysulfone using dimethylformamide as a solvent and by blending $H_3PW_{12}O_{40}$ with polyvinylalcohol using water as a solvent. Another thin film composite membrane was also prepared by recasting $H_3PW_{12}O_{40}$ -blended with polyvinylalcohol solution on the polyphenylene oxide membrane. IR analysis of these samples indicated that $H_3PW_{12}O_{40}$ imbedded in the membrane kept Keggin structure of $H_3PW_{12}O_{40}$. In order to find out a possible way of simultaneous reaction and separation, these prepared catalytic membranes were tested for the reactions of the ethanol dehydration and methyl t-butyl ether decomposition.

서 론

화학반응으로 생성된 물질이 원하는 정도의 순도

를 지니기 위해서는 분리공정을 걸쳐야 한다. 기존의 화학 공정은 반응과 분리가 각각 별개의 공정으로 이루어져 있다. 그러나 반응과 분리를 하나의 공정

⁺ Corresponding Author

실 험

으로 조합하여 반응과 분리를 동시에 수행하고자하는 시도로 시작된 것이 촉매막반응기(catalytic membrane reactor)이다.

촉매막반응기를 사용할 경우, 가역반응에서 생성 물질중 특정 물질의 막을 통한 선택적 제거는 그 물질의 선택도를 크게 할 뿐만 아니라 chemical equilibrium shift를 야기시켜 평형전환율을 증가시킨다.¹⁻³ 사용되는 투과막의 물질에 따라 촉매막반응기를 분리하면, inorganic membrane catalytic reactor와 polymer membrane catalytic reactor로 나눌 수 있다. 또한 촉매막 반응기는 촉매와 투과막의 구성 방법에 따라 single phase catalytic membrane reactor와 inert membrane catalytic reactor로 나눌 수 있다. 전자는 투과막 자체가 촉매역할을 하면서 투과 특성과 반응 특성을 보이는 반응기 형태이고, 후자는 실제 반응에 활성을 보이는 촉매층과 투과 특성을 지니는 분리막이 서로 분리되어 존재하는 반응기 형태인데 이러한 반응기는 효소반응계에서 많이 적용되어 왔다.^{4,5}

헤테로폴리산 촉매는 산 및 산화환원 특성을 동시에 지닌다.⁶⁻⁸ 또한 헤테로폴리산은 흡착질의 특성에 따라 특이한 흡착 특성을 보인다.⁹⁻¹² 올레핀과 같은 비극성 물질은 촉매의 표면(표면적이 10m²/g 이하)에만 흡착하여 흡착량이 매우 작다. 그러나 물, 알콜, 피리딘, 에테르 같은 극성 물질은 촉매의 표면뿐만 아니라 촉매의 몸체(bulk) 깊숙히 흡착되어 의액상(pseudo liquid phase)¹³을 이루며 흡착량 역시 매우 크다. 다시 말해서 분자량이 매우 큰 촉합산인 헤테로폴리산은 위와 같이 몸체 속까지 흡착되는 극성 용매에 매우 잘 녹는다. 따라서 반응물의 특성에 따라 반응은 촉매의 표면이나 몸체에서도 일어난다.

본 연구는 위와같이 특이한 촉매활성을 지니는 헤테로폴리산이 극성 유기용매에 잘 녹는다는 사실에 착안하여, 12-텅스토티산 촉매와 고분자물질을 용매에 녹여 blending된 12-텅스토티산-polymer solution으로 membrane을 제조하는 과정을 소개하고 그 응용성을 살펴보는데 목적이 있다.

촉매의 제조

12-텅스토티산(H₃PW₁₂O₄₀, 이하 PW₁₂로 약함)은 Tsigidinos의 제법으로¹⁴ 제조하였으며 제조된 촉매는 사용하기 전에 300°C에서 전처리하여 결정수를 제거한후 촉매고분자막을 제조하는데 사용하였다.

Polysulfone 및 PW₁₂ blended polysulfone막의 제조

촉매고분자막의 제조를 위해서 membrane용 고분자물질과 12-텅스토티산의 여러용매에 대한 용해도 검사가 선행되었다. 여러 용매에 대한 12-텅스토티산 촉매와 polysulfone(Udel 1700 from Union Carbide co., 이하 PSF로 약함), polyvinylalcohol(EIvanol 71-30 from Du Pont, 이하 PVA로 약함) 및 polyphenylene oxide(poly-2-6-dimethyl-1-4-phenylene oxide from Aldrich Chem. Co., 이하 PPO로 약함)의 각 용매에 대한 용해 특성은 Table 1과 같다. 고분자와 12-텅스토티산이 블렌딩된 촉매고분자 막의 제조 과정은 Fig. 1과 같다.

Table 1에 근거하여 12-텅스토티산 촉매와 PSF를 동시에 녹이는 용매로 dimethylformamide를 선택했다. 12-텅스토티산 촉매를 dimethylformamide에 녹이면 점성이 거의 없는 용액이 되며, 이 용액에 25~

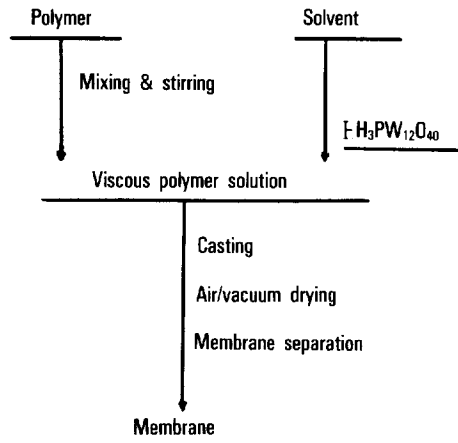


Fig. 1. Flow diagram of preparing the catalytic membrane.

Table 1. Solubility of H₃PW₁₂O₄₀ and Some Polymers in Various Solvents

Functional Group	Solvent	Hydrogen Bonding Group	Solubility Parameter (cal/cm ³) ^{1/2}	Solubility			
				(1)	(2)	(3)	(4)
Alcohol	Water	Strong	24.3	+	-	+	-
Amine	Formamide	hydrogen	19.2		-		
Acid	Methanol	bond	14.5	+	-	-	-
Amide	ethanol		12.7	+	-	-	-
Aldehyde	n-propanol		11.9	+	-	-	
	n-butanol		11.4	+	-	-	
	Quinoline		10.8		+		
	n-octyl alcohol		10.3		-		
	Aniline		10.3	+	+		-
	n-butylamine		8.7	-	-		-
	Diethylamine		8.0		-		
	Triethylamine		7.4		-		
	Ester	Dimethylformamide	Moderate	12.1	+	+	-
Ether	Dimethylsulfoxide	hydrogen	12.0	+	*		
Ketone	Dimethylacetamide	bond	10.8	+	+		
	Cyclohexanone		9.9		+		
	Acetone		9.9	+	*	-	-
	Methylethylketone		9.3	+	*		
	Ethylacetate		9.1		*	-	
	Tetrahydrofuran		9.1		+		
	Diethylether		7.4	+		-	-
	Isopropylether		7.1		-		
	Hydrocarbon	Benzene	Poor	9.9	-	*	-
& its nitro-halo-cyano-substitution product	Chlorobenzene	hydrogen	9.5	-	+	-	+
	Chloroform	bond	9.3	-	+	-	+
	Toluene		8.9	-	*	-	+
	Xylene		8.8	-	*		
	Cyclohexane		8.2	-	-		
	n-octane		7.6	-	-	-	-
	n-heptane		7.4	-	-	-	-
	n-pentane		7.0	-	-	-	-

+ : Soluble * : Some part insoluble, - : Insoluble

(1) H₃PW₁₂O₄₀ (2) PSF (3) PVA (4) PPO

30wt. % PSF를 녹여 형성된 점도가 큰 고분자 용액을 유리판 위에 전개한다. 유리판 위에 전개된 12-텅스토인산이 블렌딩된 PSF막(이하 PW₁₂-PSF membrane으로 약함)을 하루 정도 공기중에서 건조하고, 1~2시간 진공 건조하여 남아 있는 용매를 제거하면 원하는 PW₁₂-PSF 촉매고분자막을 제조할 수

있다. 이 때 12-텅스토인산/PSF의 무게비가 1/4이상이면 상분리(phase separation)가 일어나 단일상의 고분자 용액이 형성되지 않으므로 PW₁₂-PSF membrane을 만들 수가 없다. PSF막의 제조는 촉매 없이 위의 방법에 준하여 만들었다.

PPO막의 제조

12-텅스토티인산과 PPO를 동시에 녹이는 용매를 찾지 못하여 블렌딩에 의한 촉매고분자막을 만들 수 없었다. 그러나 PPO막은 chloroform을 용매로하여 막을 만들 수 있다. 7~10wt. %의 PPO를 chloroform에 녹인 고분자 용액을 유리판 위에 전개하고 4~5시간 공기중에서 건조하면 막이 형성된다. 형성된 막은 유리판과 분리가 어려우므로 물에 담그면 PPO막이 쉽게 분리가 된다. 분리된 막을 하루정도 공기중에서 건조하여 원하는 막을 제조하였다.

PW₁₂ blended PVA막 및 PW₁₂ blended PVA/PPO 복합박막의 제조

Table 1에 근거하여 12-텅스토티인산 촉매와 PVA를 동시에 녹이는 용매로 물을 선택했다. 12-텅스토티인산(9.1wt. %)과 PVA(9.1wt. %)를 물(81.8wt. %)에 녹인 용액을 40~50°C의 온도에서 1시간 정도 교반시키면 투명한 촉매-고분자 용액이 되며 이 용액을 PMMA판 위에 전개하면 12-텅스토티인산이 블렌딩된 PVA 촉매 고분자막(PW₁₂-PVA membrane으로 약함)을 얻을 수 있다. 이 PW₁₂-PVA membrane을 공기 중에서 하루 정도 건조하고 1~2시간 동안 진공 건조하여 용매를 제거하면 PW₁₂-PVA membrane을 얻을 수가 있다. 이때 12-텅스토티인산과 PVA의 혼합 무게비를 다양하게 변화시켜도 상분리는 일어나지 않으므로 다양한 비율의 PW₁₂-PVA membrane을 얻을 수 있다. 또한 위와 같은 방법으로 형성된 PW₁₂(1.9wt. %)-PVA(7.4wt. %)-H₂O(90.7wt. %) 용액을 두께가 0.004mm인 PPO막 위에 재전개하여 PW₁₂-PVA/PPO 복합박막을 제조하였다. 이때 PPO막 위에 coating된 PW₁₂-PVA 막의 두께는 0.003mm이었다.

반응 실험

제조된 촉매고분자막의 반응성을 살펴보기 위해 간단한 반응 실험을 수행하였다. 비활성(inert) PSF 및 PW₁₂-PSF 막을 사용하여 에탄올 탈수 반응을 수행했고, 비활성 PPO 및 PW₁₂-PVA, PW₁₂-PVA/PPO 막에서 MTBE(methyl t-butyl ether) 분해반응을 수행하였다. 반응기 구조 및 반응장치는 이전의

보고¹⁵와 같다.

결과 및 고찰

촉매고분자막의 구조

PW₁₂-PSF membrane의 IR 특성 피크는 Fig. 2와 같다. 12-텅스토티인산이 가지는 Keggin 구조(1차 구조)의 특성 피크는 700~1200cm⁻¹ 영역에서 4개의 특성 피크를 보인다. 1080cm⁻¹ 근처에 P-O band가, 980cm⁻¹ 근처에 W⁺⁶=O band가 나타나며 750~900cm⁻¹ 사이에 W-O-W의 특성 band가 나타난다. PW₁₂-PSF membrane이 지니는 IR 특성 피크도 12-텅스토티인산의 Keggin 구조가 지니는 700~1200cm⁻¹ 사이의 4개의 주 특성 피크를 그대로 지니고 있음을 알 수 있다. PW₁₂-PVA membrane의 IR 특성 피크는 Fig. 3과 같다. PW₁₂-PVA membrane

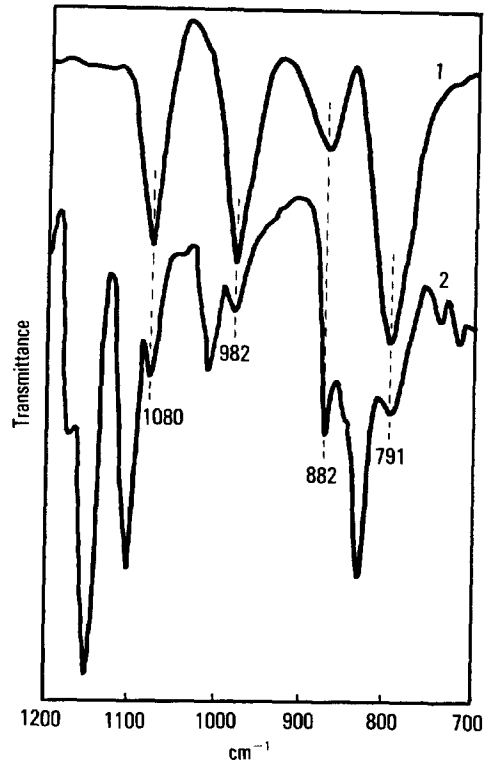


Fig. 2. IR spectra of (1) PW₁₂ and (2) PW₁₂-PSF membrane.

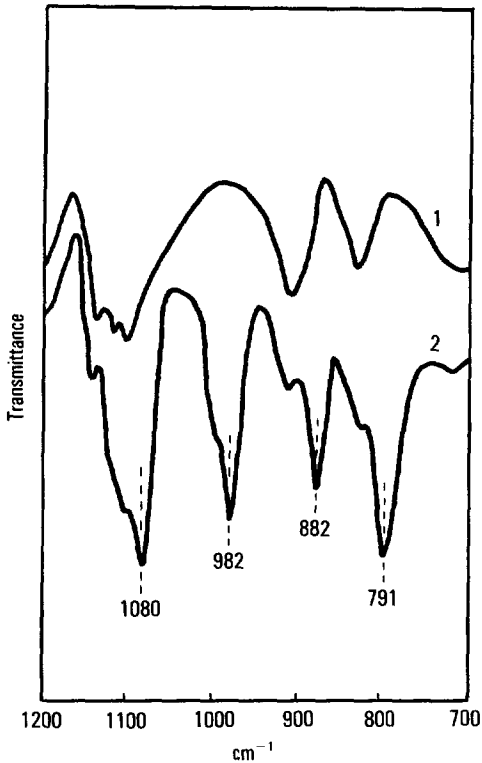


Fig. 3. IR spectra of (1) PVA membrane and (2) PW₁₂-PVA membrane.

의 IR 특성 피크도 12-텅스토티인산의 Keggin 구조를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 따라서 12-텅스토티인산 촉매와 고분자가 블렌딩될 때 촉매가 가지는 구조는 그대로 유지되는 것을 알 수 있다.

PW₁₂-PSF 막의 반응성

에탄올 탈수 반응의 주 생성물은 에틸렌과 디에틸 에테르이며, 고정상반응기에서 closed recycle reactor를 구성한 후 에탄올 탈수 반응을 수행한 결과는 Fig. 4의 (1)과 같다. PW₁₂ 촉매상에서 에탄올은 에틸렌으로의 직접적인 전해보다는 디에틸에테르로의 전화가 먼저 일어나고, 그것이 다시 에틸렌으로 변화하는 반응 특성을 보인다. 연속흐름식 고정상 반응기에서 W/F(g-PW₁₂-hr/EtOH mole)를 증가시켜 반응 경로를 살펴보면 Fig. 4의 (2)와 같다. 여기에서 볼 수 있듯이 에탄올의 에틸렌으로의 직접적인 전화가 좀더 수월함을 알 수 있다. 촉매와 PSF

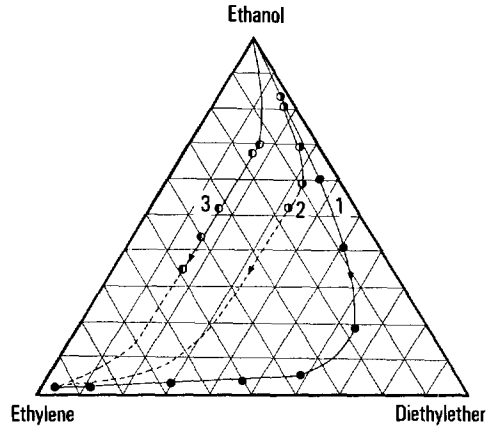


Fig. 4. Product distribution in ethanol dehydration at 150°C. (1) fixed bed closed recycle reactor(initially W/F=37 g-cat-hr/ethanol mole), (2) fixed bed reactor with the change of W/F, (3) inert PSF membrane reactor with the change of W/F, PSF membrane thickness=0.266mm, PSF membrane area= 17.65cm².

막을 따로 설치한 촉매막반응기의 경우, W/F가 증가함에 따라 Fig. 4의 (3)에서 보듯이 동일 조건 고정상반응기보다 에틸렌으로의 직접적인 전화가 더욱 수월함을 알 수 있다. 이는 Table 2에서 볼 수 있듯이 PSF막을 통해 에틸렌이 에탄올이나 디에틸 에테르보다 매우 빠르게 투과하여 덜 투과되는 에탄올과 디에틸에테르가 촉매와 좀더 접촉하여 에틸렌으로 전화하기 때문이다. 따라서 촉매막반응기를 사용할 경우 반응 경로가 변화하여 에탄올의 에틸렌으로의 직접적인 전화가 매우 용이해진다. 그러나 PW₁₂-PSF 막은 촉매활성을 거의 보이지 않았다. 비록 PW₁₂-PSF 막이 촉매가 지니는 구조를 유지하고 있지만 촉매적 활성을 지니지 않는 이유는 블렌딩에 사용되는 용매인 dimethylformamide에 기인한다. PW₁₂ 촉매상에서 에탄올 탈수 반응은 촉매의 Brønsted 산점에서 일어나는데, 촉매막 제조시 organic base인 dimethylformamide가 PW₁₂의 산점과 강하게 결합하여 촉매의 산점을 blocking하기 때문이다. 따라서 이렇게 형성된 PW₁₂-PSF 막은 산촉매반응에 이용이 어렵지만 산화반응등에는 이용이 가능하리라 여겨진다.

Table 2. Permselectivities of Pure Components through PSF Membrane at Various Temperatures

		130℃	140℃	150℃
Permeability (cm ³ -cm/cm ² -sec-cm Hg)	Ethylene	2.043E-8	2.129E-8	2.702E-8
	Ethanol	5.987E-9	6.084E-9	7.302E-9
	Diethylether	3.207E-9	3.703E-9	3.945E-9
Selectivity (permeability ratio)	$\alpha_{-2} = EtOH$	3.41	3.50	3.70
	$\alpha_{EtOH/DEE}$	1.87	1.64	1.85

PW₁₂-PVA 막 및 PW₁₂-PVA/PPO 막의 반응성

MTBE분해 반응의 생성물은 이소부텐과 메탄올이며, PW₁₂-PVA 촉매막을 사용하여 MTBE분해 반응을 수행한 결과는 Fig. 5와 같다. 같은 반응 조건에서, PW₁₂-PVA 막에 사용된 동일한 양의 촉매를 사용한 고정상반응기에서의 결과와 비교해 볼 때 PW₁₂-PVA 막의 반응 활성이 매우 낮음을 알 수 있다. PW₁₂-PVA 막의 제조에 사용되는 용매인 물의 영향을 알아보기 위해 고정상 반응기에서 반응물인 MTBE에 소량의 물을 첨가해 본 결과, 촉매활성은 미소하게 감소하지만 큰 변화가 없었다. MTBE 분해 반응은 촉매의 몸체에서 일어나는 산촉매 반응이며 소량의 물의 존재는 PW₁₂이 지니는 Brönsted 산점을 오히려 안정화시키는 역할을 한다. 따라서 PW₁₂-PVA 막을 제조하는데 있어서 막 형성 이후에 충분한 건조를 통해 용매를 제거함으로써 촉매 산점에 대한 물의 영향을 줄일 수 있으며 Fig. 5에서 보이는 PW₁₂-PVA의 활성저하는 물의 영향보다는 오히려 다른 요인에 기인한다. Single phase PW₁₂-PVA 촉매막을 사용할 경우, 반응물이 촉매막에 접촉하기 시작하면서 반응과 분리가 동시에 일어나야 하기 때문에 촉매막에 접촉한 반응물만이 반응과 함께 막을 통해 투과되므로 반응활성의 저하로 나타난다.

PW₁₂-PVA/PPO 복합막을 사용한 반응을 실시했으며 결과는 Fig. 6과 같다. 촉매와 PPO막을 따로 설치한 촉매막반응기에서의 반응활성은 동일 조건외 고정상반응기보다 우수하다. 이는 Table 3에서 볼 수 있듯이 MTBE분해 생성물인 이소부텐과 메탄올 중에서 메탄올이 PPO막을 통해 MTBE나 이소부텐

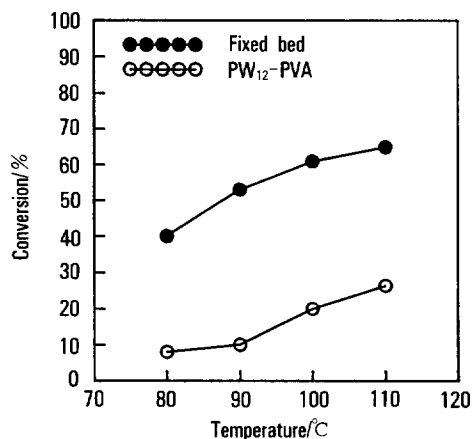


Fig. 5. MTBE conversion vs reaction temperature. W/F=16.48g-cat-hr/MTBE mole, PW₁₂-PVA membrane thickness=0.019mm, PW₁₂-PVA membrane area=17.65cm².

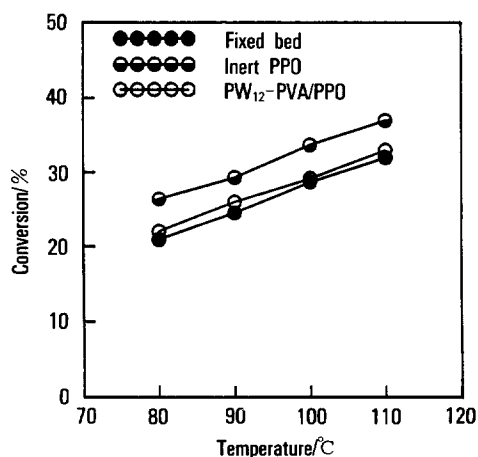


Fig. 6. MTBE conversion vs reaction temperature. W/F=4.8g-cat-hr/MTBE mole, inert PPO, PW₁₂-PVA/PPO membrane thickness=0.007mm, inert PPO, PW₁₂-PVA/PPO membrane area=17.65cm².

Table 3. Permselectivities of Pure Components through PPO Membrane at Various Temperatures

		Temperature(°C)			
		80	90	100	110
Permeability (cm ³ -cm/cm ² -sec-cm Hg)	Isobutene	1.144E-8	1.510E-8	1.942E-8	3.988E-8
	Methanol	1.891E-7	1.903E-7	2.161E-7	4.411E-7
	MTBE	9.695E-9	1.480E-8	1.942E-8	4.335E-8
Selectivity (permeability ratio)	Methanol/Isobutene	16.53	12.60	11.13	11.06
	Isobutene/MTBE	1.87	1.02	1.00	0.92
	Methanol/MTBE	19.50	12.86	11.13	10.18

보다 매우 빠르게 투과되며, 이 반응이 가역적이어서 평형 이동에 의해 전환율이 증가된 것이다. PW₁₂-PVA/PPO 복합박막의 경우 고정상 반응기보다 약간 우수한 전환율을 보이는데 이는 앞서 말했듯이 반응 활성층인 PW₁₂-PVA가 지니는 negative effect와 PPO막의 분리 특성 때문에 생기는 positive effect의 상쇄된 결과라고 볼 수 있다.

결 론

12-텅스토티인산과 고분자의 블랜딩에 의한 촉매고분자막의 제조는 두 물질을 동시에 녹이는 적절한 용매를 사용하면 제조가 가능하다. 그러나 용매를 선택하는데 있어 base의 선택은 촉매의 산점을 잠식하므로 용매의 선택이 매우 중요하다. 12-텅스토티인산의 열분해 온도는 500°C 근처이고, PSF 및 PPO의 유리전이온도는 약 190°C로, 이렇게 형성된 PW₁₂-PSF membrane 및 PW₁₂-PVA/PPO membrane은 190°C 이하의 반응온도로 유지되는 촉매막반응기에서 촉매고분자막으로 사용될 수 있다. 따라서 촉매의 산특성이 거의 없는 PW₁₂-PSF는 산화환원 반응에, 산촉매 활성을 유지하는 PW₁₂-PVA/PPO는 산촉매 반응에 이용될 수 있다.

참 고 문 헌

1. A. S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 31 (1968).
2. Y. T. Shah, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1947 (1970).
3. D. F. Ollis, J. B. Thompson, and E. T. Wolynic, *AIChE J.*, **18**, 457 (1972).
4. G. P. Closset, J. T. Cobb, and Y. T. Shah, *Biotech. Bioeng.*, **24**, 1565 (1982).
5. M. Miner and G. Goma, *Biotech. Bioeng.*, **16**, 345 (1974).
6. T. Komata and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1177 (1983).
7. S. Yoshida, H. Niiyama, and E. Echigoya, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3150 (1982).
8. M. Mizuno, T. Watanabe, and M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **89**, 80 (1985).
9. G. A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.*, **76**, 1 (1978).
10. M. Misono, *Materials Chem. Phys.*, **17**, 103 (1987).
11. M. Misono, *Catal. Rev.*, **29**, 269 (1987).
12. M. Misono, "Catalysis by Acids and Bases." eds. B. Imelik et al., p. 147. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985.
13. M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, and W. Y. Lee, in "Proc. 7th Intern. Congr. Catal., Tokyo, 1980", p. 1047. Kodansha, Tokyo, and Elsevier, Amsterdam, 1981.
14. G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**(4), 267 (1974).
15. I. K. Song, W. Y. Lee, and J. J. Kim, *Catal. Lett.*, **9**, 339 (1991).