

중형기공 알루미나에 담지된 헤테로폴리산 촉매의 특성분석

김 필, 김희수, 이종협, 송인규*
 서울대학교 공과대학 응용화학부
 (iksong@hitel.net*)

Characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ Heteropolyacid Catalyst Supported on Mesoporous γ -Alumina

Pil Kim, Heesoo Kim, Jongheop Yi, Inkyu Song*
 School of Chemical Engineering, Seoul National University
 (iksong@hitel.net*)

서론

일명 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate)라고도 불리는 헤테로폴리산 촉매는 제어 가능한 산 및 산화환원 특성을 동시에 지니고 있는 이원기능 촉매이다. 분자촉매로써 헤테로폴리산 촉매는 구조적 다양성 이외에도 열적안정성이 매우 우수하다는 특성이 있어 극한 환경하에서도 헤테로폴리산 촉매는 효율적인 촉매작용을 보일 수 있다는 충분한 가능성을 가지고 있다. 그러나 몇몇 불용성 염들을 제외하고 대부분의 헤테로폴리산 촉매는 표면적이 매우 작다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 담지된 헤테로폴리산 촉매에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 그 대표적인 예로는 메탄올 산화반응을 위한 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}/SiO_2$ [1], 페놀 알킬화반응을 위한 $H_3PW_{12}O_{40}/MCM-41$ [2], 이소프로판올 탈수반응을 위한 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ [3], 벤젠 알킬화반응을 위한 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ [4] 등이 있다. 본 연구에서는 12-헤테로폴리산 촉매중에서 산특성이 강한 12-텅스토탄산($H_3PW_{12}O_{40}$) 촉매를 중형 기공을 지닌 γ - Al_2O_3 에 담지한 담지촉매를 제조하고 그 특성을 살펴보았다.

실험

담체인 γ - Al_2O_3 는 상온 상압하에서 Post Hydrolysis 방법에 의해 제조하였다 [5]. 중형 기공을 지닌 γ - Al_2O_3 를 제조하기 위해 알미늄 전구체로 $Al(sec-BuO)_3$ 를 사용하였고 Surfactant로 Stearic Acid를 사용하였다. 거친 생성물을 $450^\circ C$ 의 공기흐름하에서 3시간 동안 소성하여 최종적으로 중형기공의 γ - Al_2O_3 담체를 제조하였다. $H_3PW_{12}O_{40}/\gamma$ - Al_2O_3 담지 촉매는 함침법에 의해 제조하였다. 제조된 담지 촉매를 $120^\circ C$ 에서 건조하고 $300^\circ C$ 에서 소성함으로써 목표로하는 담지촉매를 얻었다. 본 연구에서는 특성분석 기법을 통해 γ - Al_2O_3 담체 및 $H_3PW_{12}O_{40}/\gamma$ - Al_2O_3 담지 촉매의 특성을 서로 비교하고 분석함으로써 담지촉매로써의 헤테로폴리산 촉매 개발 및 응용 가능성을 모색하였다.

결과 및 고찰

XRD 분석 결과, 제조된 알루미나 담체는 $270^\circ C$ 의 열처리 이후 γ - Al_2O_3 형태로 전환되었으며, 그 구조는 $450^\circ C$ 에서도 여전히 유지되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 헤테로폴리산 촉매의 열분해 온도를 고려해 볼 때 ($H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매의 경우 약 $500^\circ C$ 내외), 담지 촉매는 $450^\circ C$ 이하에서 진행되는 촉매반응에서 열적으로 안정하게 작용할 수 있음을 예상할 수 있다. 또한 SAXS 분석 결과, 제조된 γ - Al_2O_3 는 중형기공 특성과 함께 그 기공 구조는 HMS와 유사한 Randomly Ordered 상태의 기공구조를 지니고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 γ -Al₂O₃ 담체 및 H₃PW₁₂O₄₀/ γ -Al₂O₃ 담지 촉매의 질소 흡탈착 Isotherm을 나타낸 것이다. 여기에 나타낸 바와 같이, 담체인 알루미나는 IV형 Isotherm과 H2형 Hysteresis 현상(일반적으로 이러한 특성을 보이는 물질들은 Interconnected Network Pore System을 지님)을 보이는 반면, 담지 촉매는 담체인 알루미나와는 다소 다른 Isotherm Pattern을 보이고 있음을 알 수 있다.

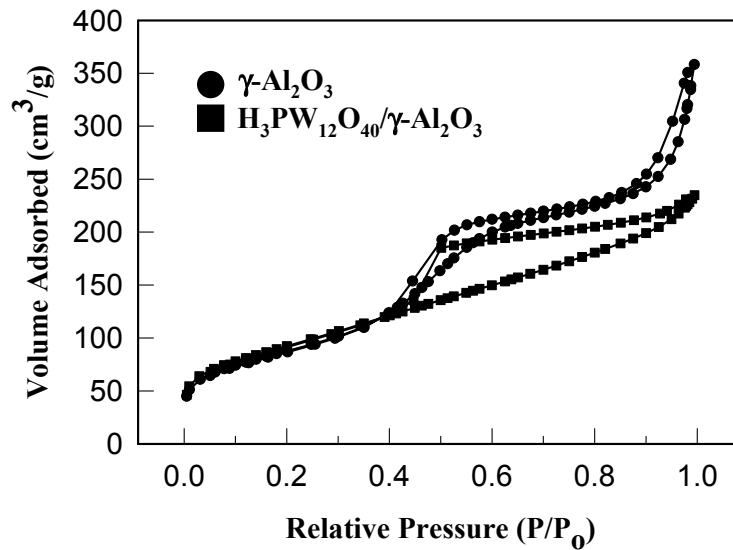


Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of γ -Al₂O₃ and H₃PW₁₂O₄₀/ γ -Al₂O₃: γ -Al₂O₃ and H₃PW₁₂O₄₀/ γ -Al₂O₃ were treated at 450°C and 300°C, respectively.

담체인 γ -Al₂O₃와 담지촉매인 H₃PW₁₂O₄₀/ γ -Al₂O₃의 기공 분포는 Fig. 2와 같다. 담체인 γ -Al₂O₃는 4nm 정도의 중형기공을 지니고 있으며, 기공 분포 역시 매우 좁게 나타남을 알 수 있다. 그러나 담지 촉매인 H₃PW₁₂O₄₀/ γ -Al₂O₃의 기공크기는 알루미나 담체와는 다소 다르게 나타났는데, 담지 촉매는 4nm 크기의 주된 기공과 함께 약 2nm 크기의 기공도 소량 지니고 있는 것으로 나타났다. 비담지 헤테로폴리산 촉매의 경우 표면적은 10 m²/g 이하로 매우 작지만 (본 실험에서 사용한 H₃PW₁₂O₄₀의 경우 5.8 m²/g), 알루미나 담체 및 담지촉매의 표면적은 300 m²/g 이상으로 크게 나타났으며, 기공부피는 알루미나 담체 및 담지촉매의 경우 각각 0.52 및 0.305 cm³/g으로 나타났다. 따라서 담지촉매가 지니는 변형된 기공특성은 담지과정에서 소량의 헤테로폴리산 촉매 (크기가 약 1nm)가 중형기공 알루미나 담체의 내부 기공에 담지되었거나, 혹은 헤테로폴리산 촉매에 의해 일부분의 알루미나 담체 기공이 Blocking 되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 담지된 헤테로폴리산 촉매의 대부분은 알루미나 담체의 외부 표면에 담지되어 있는 것으로 예상된다.

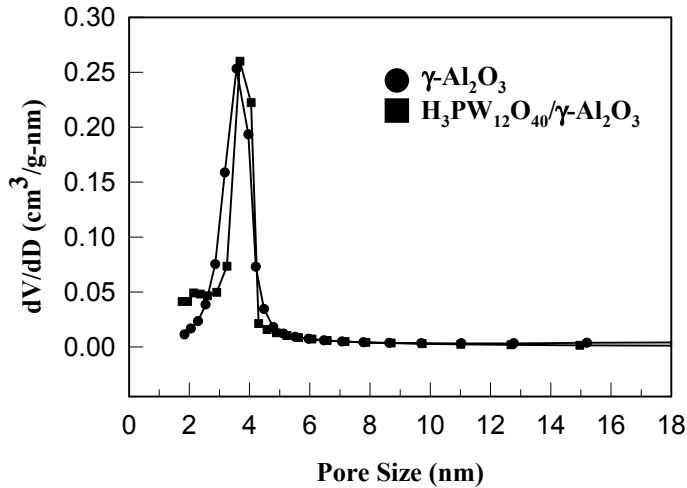


Fig. 2. Pore size distributions of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were treated at 450°C and 300°C , respectively.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 IR 분석결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에 나타난 바와 같이, 헤테로폴리산 촉매의 1차 구조(Keggin 구조)인 헤테로폴리음이온(Heteropolyanion) 구조는 $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 사이에 나타나는 4개의 주된 IR Band로 확인이 가능하다 (P-O 결합은 1080 cm^{-1} 에, W=O 결합은 982 cm^{-1} 에 나타나며, W-O-W 결합은 889 및 810 cm^{-1} 에 나타난다). $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 사이의 영역에서 담체인 알루미나의 특성 Band는 나타나지 않았다. 담지 촉매의 경우 비담지 촉매에서 나타나는 주된 4개의 특성 Band가 명확하게 나타나지는 않았지만, P-O 결합을 나타내는 Band가 작은 Wavenumber에서 약하게 나타나며, 또한 W=O 및 W-O-W 결합이 Shoulder 형태로 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는, 낮은 촉매 담지량에도 불구하고 (5.5 wt%) 알루미나 담체에 담지된 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매의 구조는 그대로 유지되고 있으며, 담체인 알루미나와 헤테로폴리산 촉매 사이에는 강한 상호작용이 나타나고 있음을 의미한다.

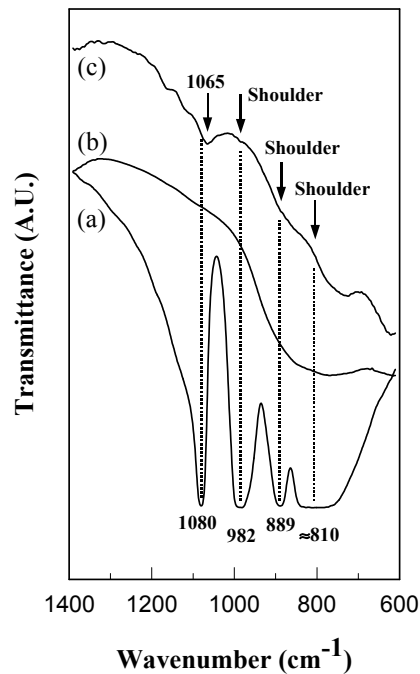


Fig. 3. IR spectra of (a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and (c) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

결론

본 연구에서는 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매를 담지하기 위한 담체로 중형 기공을 지닌 $\gamma-Al_2O_3$ 를 Post Hydrolysis 방법에 의해 제조하였다. 제조된 $\gamma-Al_2O_3$ 는 높은 표면적과 함께, 약 4nm 크기의 기공을 지닌 매우 좁은 기공분포를 보였으며, Randomly Ordered 상태의 기공 구조를 지니는 것으로 나타났다. 함침법에 의해 중형기공 알루미나에 담지된 $H_3PW_{12}O_{40}$ 촉매는 담체와는 다른 변형된 기공특성을 보이는 것으로 나타났다. 또한 담지 촉매는 4nm 크기의 주된 기공과 함께 약 2nm 크기의 기공도 소량 지니고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 담지과정에서 소량의 헤테로폴리산 촉매 (크기가 약 1nm)가 중형기공 알루미나 담체의 내부 기공에 담지되었거나, 혹은 헤테로폴리산 촉매에 의해 일부분의 알루미나 담체 기공이 Blocking 되었기 때문인 것으로 판단된다. 특성분석 결과 대부분의 헤테로폴리산 촉매는 알루미나 담체의 외부 표면에 고분산되어 담지되어 있으며, 헤테로폴리산 촉매인 $H_3PW_{12}O_{40}$ 와 담체인 알루미나 사이에는 비교적 강한 상호작용이 존재함을 IR 분석을 통해 알 수 있었다 (KNU FCTIC No.03-3).

참고문헌

- [1] Brückman, K., Che, M., Haber, J., Tabibouet, J.M., *Catal. Lett.* 25 (1994) 225.
- [2] Kozhevnikov, I.V., Jansen, R.J.J., Pamin, K., Van Bekkum, H., *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- [3] Pizzio, L.R., Cacaress, C.V., Blanco, M.N., *Appl. Catal. A* 167 (1998) 283.
- [4] Zhang, J., Chen, B., Li, C., Zhu, Z., Wen, L., Min, E., *Appl. Catal. A* 249 (2003) 27.
- [5] Kim, Y., Lee, B., Yi, J., *Korean J. Chem. Eng.* 19 (2002) 908.