

## 헤테로폴리산이 혼성된 고분자 필름촉매 및 촉매막의 설계

이화영<sup>†</sup> · 송인규<sup>\*</sup>

서울대학교 공과대학 응용화학부

\*강릉대학교 공과대학 공업화학과

(2000년 2월 15일 접수, 2000년 4월 25일 채택)

## Design of Heteropolyacid-Imbedded Polymer Films and Catalytic Membranes

Wha Young Lee<sup>†</sup> and In Kyu Song<sup>\*</sup>

Division of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Shinlim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

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

(Received 15 February 2000; accepted 25 April 2000)

### 요 약

헤테로폴리산이 유기용매에 잘 녹는다는 특성을 이용하여 헤테로폴리산과 고분자 물질이 혼성된 필름촉매를 제조하고 이 필름촉매가 갖는 촉매적 특성에 대하여 연구하였다. 또한 이렇게 제조된 필름촉매가 유기 화합물에 대해 투과선택성을 지닌다는 특성을 이용하여 고분자촉매막 반응기에서의 활용 가능성에 대하여 연구하였다. 필름촉매의 경우 헤테로폴리산이 고분자물질에 고분산되어 분말상태의 헤테로폴리산 보다 촉매의 활성이 훨씬 좋으며 필름을 제조할 때 사용하는 용매의 종류에 따라 헤테로폴리산이 갖고 있는 산성 촉매기능과 산화환원성 촉매기능을 제어할 수 있는 특성이 있음을 발견하였다. 또한 고분자 필름촉매를 다공성 알루미늄에 피막시키는 기술을 개발하여 고분자촉매막반응기의 실용 가능성을 입증하였다. 본 논문에서는 이들 필름촉매 및 촉매막의 제조과정, 특성 및 응용분야에 대해 살펴보았으며, 특히 기상과 액상 촉매반응으로의 응용, 선택적 분리로서의 응용, 촉매막반응기로서의 응용에 대해 기술하였다.

**Abstract** – Taking advantage of a property that heteropolyacids (HPAs) are highly soluble in some polar organic solvents, HPA-imbedded polymer films (film catalyst) were prepared and their catalytic characteristics were studied. Furthermore, utilizing the permselectivity of the film catalyst for the organic chemicals, its application to the catalytic membrane reactor was discussed. It was revealed that an activity of the film catalyst was much superior to the corresponding bulk catalysts due to the fine and uniform dispersion of HPA throughout the polymer film, and that its acidic and redox function could be controlled, depending on the solvent used during the preparation of film catalysts. Possibility of an application of the catalytic polymer membrane reactor was established by the development of a coating technique of the film catalyst on a porous alumina tube. Preparation procedures, characteristics and application areas of HPA-polymer film catalysts and catalytic membranes were reviewed in this report. Typical examples of the application of these catalytic materials to the vapor-phase and liquid-phase catalytic reactions, the selective separation, and the catalytic membrane reactors were described.

Key words: Heteropolyacid, Polymer, Film Catalyst, Catalytic Membrane, Application

### 1. 서 론

헤테로폴리산(heteropolyacid) 촉매는 무기 촉합산으로 매우 잘 정의된 분자구조를 지니고 있을 뿐만 아니라 산 및 산화환원 기능을 동시에 지니고 있는 이원기능 촉매이다[1-4]. 헤테로폴리산은 물 혹은 알코올과 같이 산소를 포함한 극성 유기 용매에 매우 잘 녹지만 벤젠과 같은 비극성 용매에는 잘 녹지 않는 특성이 있다[5-7]. 따라서 극성 유기물이 반응물로 작용할 경우 헤테로폴리산의 의액상(pseudo-liquid phase)[8, 9] 특성에 의해 산촉매 반응은 촉매의 표면뿐만 아니라 촉매

내부에서 대부분 진행되며 전형적 벌크형(bulk-type) 반응 특성을 보인다[10]. 그러나 비극성물질은 촉매의 표면에만 소량 흡착하며 산촉매 반응의 대부분이 촉매의 표면에서 진행되는 표면형(surface-type) 반응 특성을 보인다[11]. 또한 산화환원 촉매로 작용하는 경우에도 산화환원 운반체의 종류에 따라 표면형 반응과 벌크형 반응이 진행된다[12-14]. 다른 형태의 고체 촉매와 구별되는 헤테로폴리산 촉매만이 지니는 상기의 특성은 균일계 촉매로써 뿐만 아니라 불균일계 촉매로써 헤테로폴리산 응용을 가능하게 하였으며, 프로펠렌 수화반응(1972년)[15], 메타크롤레인의 산화에 의한 메타크릴산 제조반응(1982년)[16], 이소부텐 수화반응(1984년)[17], THF(tetrahydrofuran) 개환 중합반응(1987년)[18], 에틸렌의 직접산화에 의한 아세트산 제조반응(1997년)[19] 등이 헤테로

<sup>†</sup>E-mail: wyl@snu.ac.kr

폴리산을 사용하는 상용화 공정으로 공업화되었다.

헤테로폴리산의 촉매반응성 변형은 전통적으로 헤테로폴리산의 양성자 일부 혹은 전부를 금속이온으로 치환하거나 혹은 배위원소종을 변화시킴으로써 이루어져 왔다[20-22]. 헤테로폴리산의 촉매반응성 변형을 위해 시도된 또 하나의 방법은 헤테로폴리음이온이 지니는 전하적 특성을 이용하여 헤테로폴리산 촉매를 고분자에 결합하는 것이다[23]. 이때 사용되는 고분자는 헤테로폴리음이온의 결합을 위해 양전하를 지녀야 하며, 이러한 목적에 부합되는 전도성 고분자가 많은 연구의 대상이 되었다. Pozniczek 등[24]은 전도성고분자인 폴리아세틸렌 필름에 12-몰리브도인산(H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)을 도핑한 후 이를 고체 촉매로 사용하여 기상으로 진행되는 에탄올 전화반응을 수행한 결과 산화반응(아세트알데히드 생성반응)은 물론 산반응(에틸렌 및 디에틸에테르)에서 모두 벌크형 촉매보다 우수한 반응성을 보인다고 보고하였다. 이러한 반응성은 헤테로폴리산이 전도성 고분자에 매우 잘 분산되었을 뿐만 아니라 전도성 고분자와의 도핑에 따른 헤테로폴리산의 전자적 특성변형 때문이라고 그들은 보고하였다. Hasik 등[25]은 폴리아닐린을 중합하는 과정에 12-텅스토인산(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)을 첨가하여 헤테로폴리산-폴리아닐린 촉매를 제조하였으며, 이소프로판올 전화반응을 수행한 결과 벌크형 촉매보다 높은 산화반응특성과 낮은 산촉매 반응특성을 보였음을 보고하였다. 헤테로폴리산을 전도성 고분자에 결합하는 방법은 단량체로부터 전도성 고분자를 중합하는 과정에서 헤테로폴리산을 첨가하여 전도성 고분자의 표면 및 벌크에 헤테로폴리산을 고르게 결합하는 방법과 먼저 전도성 고분자를 중합하고 나중에 고분자의 표면을 처리하여 헤테로폴

리산을 결합시키는 방법이 있다[26]. 헤테로폴리산의 결합 매체로서 폴리피롤(polypyrrole)에 대한 연구도 상당히 진행되어 있으며 제조된 촉매에 대한 특성연구도 많이 보고되고 있다[27].

헤테로폴리산의 촉매반응성 변형을 위해 고분자를 응용하는 또 하나의 기술은 본 연구진에 의해 개발된 것으로 헤테로폴리산과 고분자를 용매를 이용하여 혼성(블렌딩)한 후 이를 고분자분리막 제조기법에 의해 얇은 필름으로 성형하여 고체촉매로 혹은 촉매막으로 이용하는 기술이다[28-53]. 이 기술의 핵심은 헤테로폴리산이 몇몇 유기 용매에 잘 녹는다는 헤테로폴리산의 고유한 특성을 이용한 것으로 고분자가 양전하를 지녀야할 이유가 없기 때문에 다양한 고분자를 선택할 수 있다는 장점을 지닌다. 또한 혼성 조건에 의해 고분자에 대한 헤테로폴리산의 조성을 임의로 다양하게 변화시켜 고분산된 헤테로폴리산 담지 촉매를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 이용되는 고분자 및 용매의 다양한 선택에 따라 그들의 특성에 의해 헤테로폴리산의 산 및 산화환원 반응특성 변형도 가능하다는 장점을 지닌다. 이와 더불어 고분자분리막 제조기법을 이용하여 필름촉매의 형상 및 기공을 임의로 조절할 수 있어 촉매 반응성을 또한 변형할 수 있다. 이러한 헤테로폴리산-고분자 필름촉매는 순수분리를 위한 분리막으로써 또한 촉매막반응기의 촉매막으로써 직접 응용이 가능하다는 특성을 지닌다. 본 고에서는 헤테로폴리산-고분자 필름촉매의 특성 및 기상으로 진행되는 산 및 산화반응에로의 응용[28-40], 필름촉매의 기공분포 조절 특성 및 응용기술[41-43], 선택적 분리를 위한 순수 분리막으로써의 응용[44], 액상 산반응을 위한 필름촉매로써의 응용[45-47], 촉매막 및 촉매막반응기에로의 응용기술[48-51]에 대해 보

**Table 1. Solubility properties of heteropolyacids(HPAs) and polymers in solvents**

Functional group	Solvent	Hydrogen bonding group	Solubility parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Solubility				
				HPA <sup>(a)</sup>	PSF	PES	PPO	
alcohol	water	strong	24.3	+	-	-	-	
amine	formamide	hydrogen	19.2		-	-		
acid	methanol	bond	14.5	+	-	-	-	
aldehyde	ethanol		12.7	+	-	-	-	
	n-propanol		11.9	+	-	-		
	n-butanol		11.4	+	-	-		
	quinoline		10.8		+	+		
	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	+	#	#	-	
	methyl ethyl ketone		9.3	+	#	#		
	ethylacetate		9.1		#	-		
	tetrahydrofuran		9.1		+	#		
	diethylether		7.4	+			-	
		isopropylether		7.1		-	-	
	hydrocarbon	benzene	poor	9.9	-	#	-	+
& its	chlorobenzene	hydrogen	9.5	-	+	#	+	
nitrohalocompound	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; -insoluble; #some part insoluble(swelling), <sup>(a)</sup>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(PMo) or H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(PW).

다 구체적으로 기술하고자 한다.

## 2. 헤테로폴리산-고분자 필름촉매의 제조

### 2-1. 촉매 및 고분자 재료

헤테로폴리산-고분자 필름촉매 제조를 위한 헤테로폴리산 촉매종으로 대표적인 Keggin형 헤테로폴리산 촉매인 12-몰리브도인산( $H_3PMo_{12}O_{40}$ , 이하 PMo로 약함)과 12-텅스도인산( $H_3PW_{12}O_{40}$ , 이하 PW로 약함)을 사용하였다.

혼성을 위한 고분자로 기계적 강도와 열적 안정성이 우수한 polysulfone(Union Carbide사의 Udel-1700, 이하 PSF로 약함), polyethersulfone(ICI사의 Victrex 5200P, 이하 PES로 약함), polyphenylene oxide(Aldrich사의 poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, 이하 PPO로 약함)를 선택하여 사용하였다.

### 2-2. 용매의 선정

헤테로폴리산 촉매와 고분자를 녹일 수 있는 용매를 선정하기 위해 용해도 특성조사[54] 및 실험이 선행되었다[28]. Table 1에는 범용 용매에 대한 헤테로폴리산 촉매 및 고분자의 용해 특성을 나타내었다. 우선 용매들을 수소결합 정도에 따라 용매의 기능기 별로 구분하여 정리하였으며, 같은 수소결합 군에 속하는 용매들은 개별 용매가 지니는 고유값인 solubility parameter 순서에 의해 용매를 배열하였다. Table 1의 자료는 헤테로폴리산-고분자 혼성을 위한 체계적인 용매 선정을 가능하게 한다. 예를 들어 dimethylformamide(이하 DMF로 약함)를 사용할 경우 헤테로폴리산과 PSF(혹은 PES)를 동시에 녹일 수 있으므로 헤테로폴리산과 PSF(혹은 PES)가 혼성된 균일상의 촉매-고분자 용액을 제조할 수 있다. 그러나 PPO는 DMF에 용해되지 않기 때문에 DMF를 사용할 경우 헤테로폴리산-PPO 혼성 용액을 제조할 수 없다. 중요한 사실은 Table 1의 자료를 개괄적으로 살펴볼 때 헤테로폴리산 혹은 고분자의 용해 여부에 대한 용매들이 군(grouping)을 이룬다는 사실이다. 이는 새로운 용매를 선택하는데 있어서 문헌[54]으로부터 주어지는 용매의 수소결합 정도와 solubility parameter를 Table 1의 해당자리에 위치시킬 경우 그 용매에 대한 헤테로폴리산 및 고분자의 용해성 여부를 실험없이 예측할 수 있음을 의미한다.

우선적으로 고려할 수 있는 헤테로폴리산-고분자 혼성방법은 헤테로폴리산과 고분자를 동시에 녹이는 공통 용매를 찾아내는 일이다. 위에서 언급한 것처럼 DMF를 공통용매로 사용할 경우 PMo-PSF-DMF로 이루어진 고점도의 균일 혼성 용액을 제조할 수 있다. 헤테로폴리산과 고분자를 혼성하는 또 하나의 방법은 혼합용매를 사용하는 것이다. 예를 들어 PMo와 PPO를 동시에 녹이는 공통용매가 없기 때문에 단일 용매를 사용하여 PMo와 PPO를 혼성할 수는 없다. 그러나 PMo가 메탄올(M으로 약함)에 잘 용해되고 PPO가 클로로포름(C로 약함)에 잘 용해되는 특성이 있으며, 메탄올과 클로로포름은 완전한 혼합이 이루어지기 때문에 메탄올-클로로포름 혼합용매를 사용할 경우 PMo와 PPO를 혼성할 수 있다. 이러한 측면에서 헤테로폴리산과 고분자를 혼성하기 위해 선택할 수 있는 혼합용매의 쌍(pair)은 매우 다양하며 따라서 헤테로폴리산 촉매는 대부분의 고분자와 혼성이 가능하다. 결과적으로 PMo와 PSF는 위에서 언급한 것처럼 DMF를 공통용매로 사용하여 혼성할 수도 있으며, 메탄올(헤테로폴리산을 위한 용매)-클로로포름(PSF를 위한 용매) 혼합용매를 사용하여 혼성할 수 있다.

균일 혼성 용액의 점도는 분리막 형태의 필름촉매를 성형하기에 적절하여야 한다. 순수 헤테로폴리산 용액은 헤테로폴리산 양의 변화에도 점성변화가 거의 없기 때문에 실제 혼성용액이 적절한 점도를 유지하기 위해서는 용매에 대한 고분자의 양이 중요하다. 적절한 고분자의 양은 고분자의 종류에 따라 다르며 여러 번의 실험에 의해 결정된다. 일

반적으로 PSF 혹은 PES의 경우에는 고분자의 양이 전체 혼성용액의 5-40 wt% 범위이면 적절하고, PPO의 경우에는 3-15 wt% 범위에 있을 때 분리막 형태의 필름촉매 성형이 가능하다. 고분자와 헤테로폴리산의 혼성 비율은 비교적 넓은 범위에서 가능하지만 특정 혼성비율 이상이 되면 혼성용액의 상분리가 일어나기 때문에 주의가 요구된다. 상분리가 관측되는 조성은 사용하는 고분자 및 용매의 종류에 따라 다르게 나타난다. 예를 들어 PMo-PSF-DMF 혼성 용액의 경우 PMo의 양이 혼성 재료(촉매 및 고분자)의 약 25 wt%를 초과하는 경우 상분리 현상이 나타나 균일한 혼성 용액을 제조할 수 없는 것으로 알려지고 있다[28].

### 2-3. 필름촉매의 제조

공통용매 혹은 혼합용매를 사용하여 헤테로폴리산과 고분자가 혼성된 균일 용액이 얻어진다면 이를 이용하여 전통적인 고분자분리막 제조기법에 의해 필름촉매를 제조하게 되는데, 대표적인 예로 공통용매를 이용하는 PMo-PSF-DMF 필름촉매 및 메탄올(M)-클로로포름(C) 혼합용매를 이용하는 PMo-PSF-MC 필름촉매의 제조과정을 도식하면 Fig. 1과 같다. 상온에서 공통용매 혹은 혼합용매에 일정량의 PMo 및 PSF를 첨가하고 외부로부터 강제 교반을 하면 촉매는 쉽게 용해가 되며 고분자는 팽윤 상태를 지나 서서히 용해된다. 얻어진 균일상의 고점도 용액을 일정 두께가 되도록 전통적인 방법에 의해 유리판 위에 전개(casting)시킨다[29]. 상온 및 상대습도 56% 하에서 전개된 필름을 1차 건조한 후 동일조건에서 4-5시간 정도 더 건조함으로써 분리막 형태의 원하는 필름촉매인 PMo-PSF-DMF 및 PMo-PSF-MC를 얻었다. 앞으로 구체적으로 설명하게 될 여러 필름촉매들은 특별한 설명이 없는 한 위에서와 동일한 전개조건 및 건조조건에서 제조된 필름촉매들이다. 제조된 필름촉매의 종류 및 혼성조건을 구체적으로 살펴보면 PMo(4.76 wt%)-PSF(23.81 wt%)-DMF(71.43 wt%), PMo(1.22 wt%)-PSF(또는 PES 또는 PPO)(6.9 wt%)-M(4.41 wt%)-C(87.47 wt%)이었다. 또한 필름촉매의 특성비교를 위해 촉매를 첨가하지 않은 고분자 필름인 PSF-DMF 및 PSF(또는 PES 또는 PPO)-MC를 동일한 조건에서 제조하여 그 특성을 서로 비교하였다. 제조된 필름촉매의 두께는 17  $\mu\text{m}$ 이었으며 촉매반응 혹은 특성분석을 위해 제조된 필름촉매는 170  $^{\circ}\text{C}$ 에서 미리 전처리하여 사용하였다.

일반적으로 고분자분리막을 제조하는데 있어서 전개조건 및 건조조건은 고분자분리막의 형상(morphology) 및 기공(pore)형성에 영향을 미친

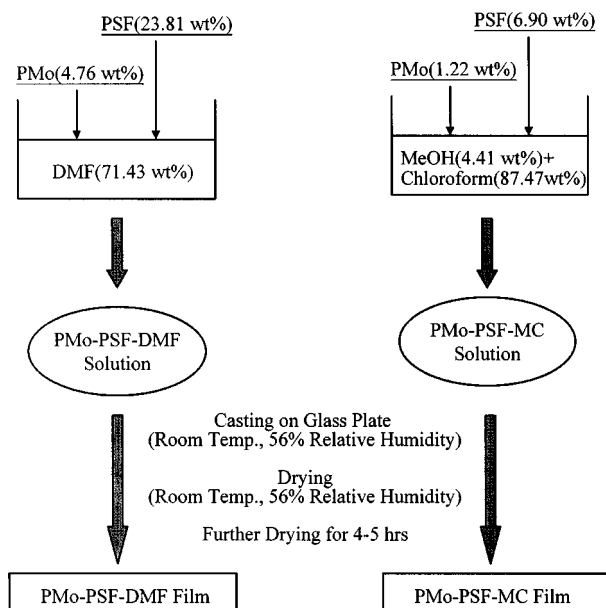


Fig. 1. Preparation procedures of PMo-PSF-DMF and PMo-PSF-MC.

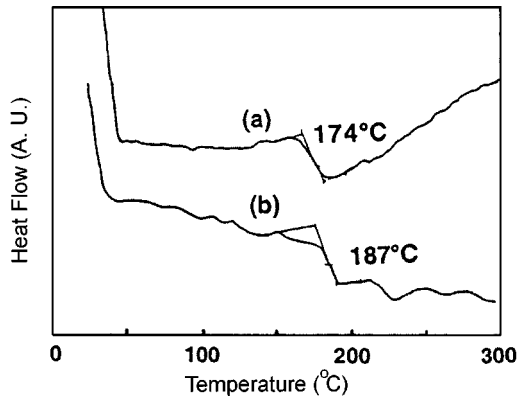


Fig. 2. DSC analyses of (a) PMo-PSF-DMF and (b) PSF-DMF.

다[55, 56]. 마찬가지로 동일한 조성의 헤테로폴리산-고분자 혼성용액을 사용하는 경우에도 전계 및 건조조건에 따라 필름층매의 형상과 기공 형성에 차이가 나타나는데 이에 대한 구체적인 설명은 4절에서 다시 기술하도록 하겠다[41-43].

### 3. 필름층매 특성 및 기상반응 특성

#### 3-1. PMo-PSF-DMF 필름층매의 특성 및 기상 촉매반응성

공통용매인 DMF를 사용하여 제조된 필름층매인 PMo-PSF-DMF 내에서 헤테로폴리산과 고분자의 혼성형태를 알아보기 위해 제조된 필름층매의 DSC 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 고분자가 헤테로폴리산과 물리화학적 결합을 하고 있는 경우 유리전이온도( $T_g$ )는 높아지며 물리적 결합만을 유지하고 있을 경우 유리전이온도는 낮아진다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 PSF-DMF 필름 및 PMo-PSF-DMF 필름층매의 유리전이온도는 각각 187°C 및 174°C로 PSF의 유리전이온도는 PMo와 혼성 후 낮아지는 것으로 나타나 PMo와 PSF의 혼성은 물리적 혼성임을 알 수 있다. 이러한 물리적 혼성 형태는 PMo-PSF-DMF 필름층매의 IR 분석에서도 확인되었는데, 600-1,200  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 Keggin 구조의 PMo가 지니는 4개의 주된 결합이 필름층매에서도 모두 나타나 는 것이 확인되었다[29].

물리적 혼성형태인 PMo-PSF-DMF 필름층매내에서 PMo의 분산형태를 알아보기 위해 SEM 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. PSF-DMF 및 PMo-PSF-DMF 필름층매의 표면 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 두 필름은 기공을 지니며 형상에도 큰 차이가 없을 뿐만 아니라 PMo-PSF-DMF 필름층매 상에서 촉매입자라고 판단되어지는 어떠한 증거도 찾을 수가 없다. 이는 혼성에 의해 PSF matrix내에 헤테로폴리산 촉매가 전자현미경으로 관측하기 어려운 정도의 매우 고른 입자로 잘 분산되어 존재함을 알려주는 결과이다[30]. 필름층매 내에서 헤테로폴리산의 분산형태는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 EDX 분석으로도 확인되었다. 별과 같은 밝은 점은 고분자내 PMo의 Mo 위치를 나타내 주는 것으로, 물리적 혼성기법에 의해 고분자내에 매우 고르게 분산된 헤테로폴리산 촉매를 설계할 수 있음을 알려주는 결과이다[30].

필름층매를 제조하는데 있어서 공통용매로 사용된 DMF(유기염기)가 헤테로폴리산 촉매의 산특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 PMo 촉매상에서 전통적인 방법에 의해 DMF-TPD 실험을 수행하였다. 벌크형 PMo 촉매상에서 DMF의 탈착은 150°C에서 시작하여 270°C와 337°C에서 최대의 DMF 탈착피크를 보였다. 이는 필름층매내에서 DMF가 모두 탈착되어 존재하는 것이 아니라 일부 약하게 결합된 DMF는 전처리 과정에 의해 제거되지만 헤테로폴리산의 산점에 강하게 결합하고 있는 DMF는 제거되지 않고 필름층매 내에 그대로 존재하고 있음을

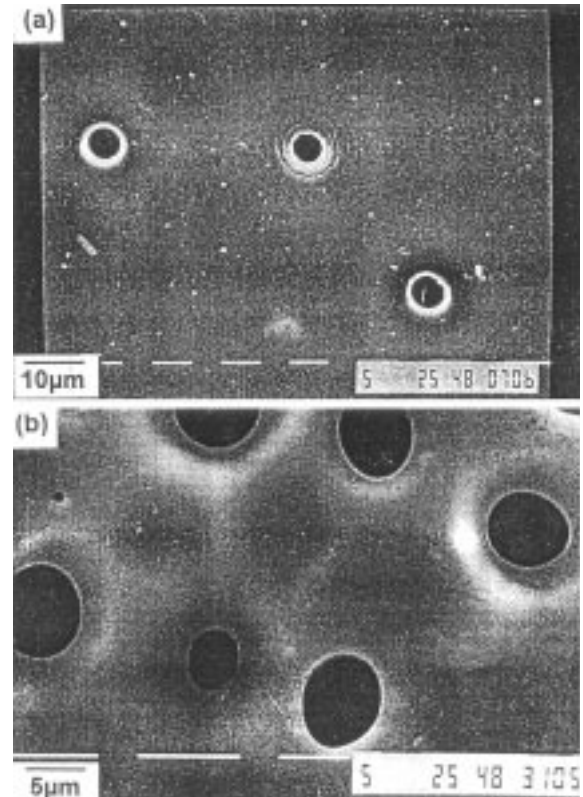


Fig. 3. SEM images of (a) PSF-DMF and (b) PMo-PSF-DMF.

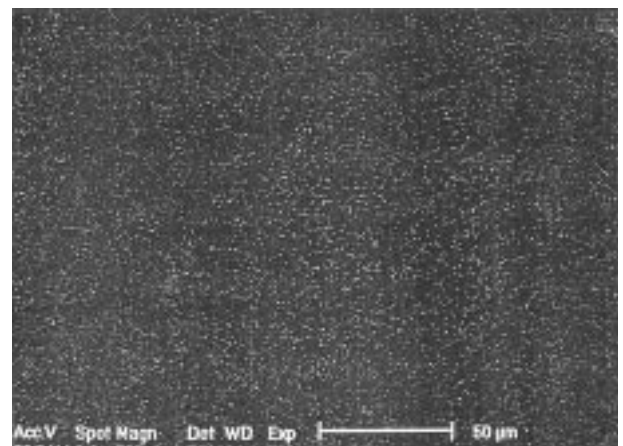


Fig. 4. EDX image of PMo-PSF-DMF by mapping on molybdenum.

의미한다[30]. 이는 또한 비록 벌크형 헤테로폴리산 촉매가 산 및 산화 환원 기능을 동시에 지니고 있지만 고분자와의 혼성에 의해 헤테로폴리산의 산특성을 억제할 수 있음을 의미한다[31]. 이러한 특성은 필름층매를 사용함으로써 특정반응에서 헤테로폴리산의 산기능을 억제하고 고분자에 따른 산화기능을 증가시킴으로써 선택도 변화와 같은 반응성 변형을 유도할 수 있음을 의미한다.

고체상의 헤테로폴리산 촉매는 주변에 존재하는 결정수 혹은 유기물의 종류 및 양에 따라 매우 유연한 3차원적 2차구조를 보이는 것으로 알려져 있다[1]. 헤테로폴리산의 2차구조는 XRD에 의해 확인이 가능하며 벌크형 PMo(300°C에서 전처리함) 및 PMo-PSF-DMF의 XRD 분석결과는 Fig. 5와 같다. PSF는 무정형 특성에 의해 특징적인 XRD 형태를 보이지 않지만 PMo-PSF-DMF 필름층매는 특징적인 XRD 형

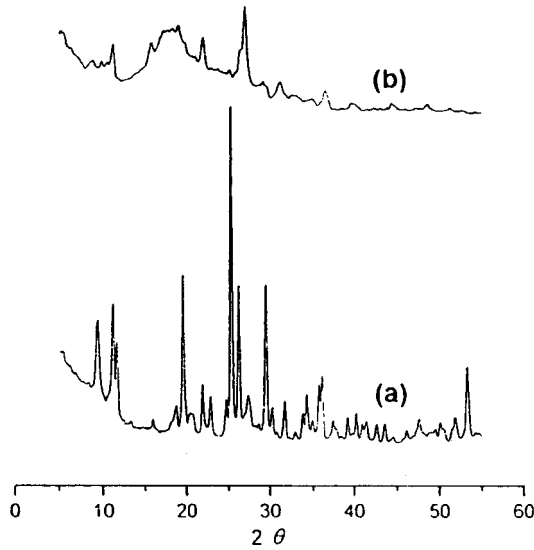


Fig. 5. XRD patterns of (a) bulk PMo and (b) PMo-PSF-DMF.

태를 보이나 벌크형 촉매인 PMo와는 상이한 특성을 보이는 것으로 나타났다. 이는 필름촉매내에서 DMF의 영향을 대변해 주는 또 하나의 결과로 DMF가 필름촉매내에 헤테로폴리산의 산점과 결합하여 존재함으로써 필름촉매에 존재하는 헤테로폴리산의 결정형태에도 영향을 미치고 있음을 의미한다[30].

PMo-PSF-DMF 필름촉매를 사용하여 170 °C에서 기상으로 진행되는 에탄올 전화반응을 수행한 결과는 Table 2와 같다. 에탄올 전화반응은 연속흐름식 반응기를 사용하여 진행되었다. 반응을 위해 제조된 필름촉매를 2 mm×2 mm 크기로 분쇄한후 고정층반응기에 충전하였으며, 반응전에 170 °C에서 1시간동안 공기(5 ml/min)를 흘려주면서 전처리하였다. 에탄올은 예열기를 통해 기화되어 운반기체인 공기와 함께 기상으로 반응기에 도입되었으며, 정상상태에서 생성물의 분포를 G.C.로 분석하였다. 산 및 산화환원기능을 동시에 지니고 있는 헤테로폴리산 촉매 상에서 에탄올 전화반응을 수행할 경우 헤테로폴리산의 산화촉매 작용에 의해 아세트알데히드(acetaldehyde)가 생성되며, 헤테로폴리산의 산 촉매작용에 의해 에틸렌(ethylene)과 디에틸에테르(diethylether)가 생성된다. Table 2에 나타난 바와 같이 PMo-PSF-DMF 필름촉매는 벌크형 촉매보다 우수한 에탄올 전환율을 보인다. 또한 필름촉매는 벌크형 촉매에 비해 매우 향상된 산화촉매반응 특성과 억제된 산촉매반응 특성을 보였다. 특히 필름촉매의 산화반응 활성은 벌크형 촉매보다 약 10 배 정도 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 산화 촉매반응성의 증가는 혼성에 의해 헤테로폴리산이 매우 고르게 분산되었기 때문이며,

Table 2. Catalytic activity of PMo-PSF-DMF for EtOH conversion at 170 °C

Catalyst	EtOH conversion (%)	Amount of EtOH converted to product ( $\times 10^4$ moles/g-PMo-hr)		
		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>
Bulk PMo <sup>a)</sup>	2.7	0.69	0.42	3.0
PMo-DMF <sup>b)</sup>	1.5	1.50	0.19	0.50
PMo-PSF-DMF <sup>c)</sup>	6.2	7.44	0.49	1.39

W/F=66.73 g-PMo-hr/EtOH-mole, air=5 cc/min, film thickness=17 μm, <sup>a)</sup>bulk PMo was treated at 300 °C before reaction, <sup>b)</sup>PMo was recrystallized from dimethylformamide and then treated at 170 °C before reaction, <sup>c)</sup>film catalyst was treated at 170 °C before reaction

억제된 산촉매반응성은 헤테로폴리산 촉매의 산점에 강하게 결합된 DMF 때문인 것으로 판단된다[29, 30]. 헤테로폴리산의 산촉매 작용에 대한 DMF의 영향은 Table 2에 나타난 바와 같이 DMF로부터 재결정화된 PMo 촉매의 활성으로부터 알 수 있는데, 실제 반응에서 DMF로 인해 PMo의 산촉매 작용이 억제되고 있는 것으로 나타나고 있다. 이러한 PMo-PSF-DMF 필름촉매의 반응특성은 기상에서 진행된 2-프로판올 전화반응에서도 동일한 양상을 보였는데, PMo-PSF-DMF 필름촉매는 벌크형 PMo 촉매에 비해 매우 향상된 산화 촉매반응성(아세트산 생성반응)과 억제된 산촉매반응 특성(프로필렌 생성반응)을 보이는 것으로 나타났다[32].

이처럼 공통용매를 사용하여 비교적 간단한 방법에 의해 필름촉매를 제조함으로써 고분산된 헤테로폴리산 촉매를 설계할 수 있었으며, 촉매의 분산도는 혼성에 사용되는 촉매량을 조절함으로써 직접적인 제어가 가능하였다. 특히 에탄올 및 프로판올 전화반응 특성에서 나타난 사실처럼 필름촉매를 사용함으로써 이원기능을 특성을 지니고 있는 헤테로폴리산 촉매의 산기능을 억제하고 고분산에 의해 헤테로폴리산의 산화기능을 크게 증가시킬 수 있기 때문에 저온에서 진행되는 고활성의 선택적 산화반응 촉매로 헤테로폴리산-고분자 필름촉매를 사용하는 것이 가능하다[33].

3-2. PMo-PSF(PES, PPO)-MC 필름촉매의 특성 및 기상 촉매반응성

에탄올-클로로포름 혼합용매를 이용하여 제조된 필름촉매의 DSC 결과는 Fig. 6과 같다. PES의 유리전이 온도는 PMo와 혼성한 이후에 낮아지며, PSF의 경우에도 공통용매인 DMF를 사용했을 때와 마찬가지로 PMo와 혼성한 이후에 유리전이 온도는 낮아진다. 그러나 PPO의 경우 전혀 다른 양상을 보이는데 PPO의 유리전이온도는 PMo와 혼성한 이후에 오히려 높아진다. 이는 PSF 및 PES에 대해 PMo는 단순 불순물과 같은 역할을 하며 이들 고분자와 헤테로폴리산의 혼성이 물리적 혼성임을 의미하는 반면에, PPO에 대해 PMo는 단순한 불순물의 역할만을 하는 것이 아니며 PPO와 PMo의 혼성은 두 물질의 상호작용에 의해 일종의 결합이 관여된 물리화학적 혼성임을 의미한다[34].

이러한 PMo-PPO-MC 필름촉매의 상이한 혼성형태는 SEM 분석결과에 의해서도 확인되었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 벌크형 PMo 촉매는 10-100 μm 정도 크기의 결정으로 존재한다. 한편 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름촉매는 비다공성 특성을 보이며, 특히 이들 필름촉매의 형상에서 PMo라고 판단되어지는 어떠한 증거도 확인되지

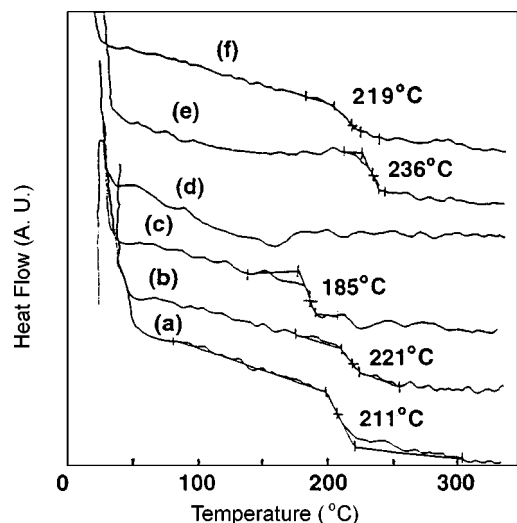


Fig. 6. DSC analyses of (a) PPO-MC, (b) PMo-PPO-MC, (c) PSF-MC, (d) PMo-PSF-MC, (e) PES-MC and (f) PMo-PES-MC.

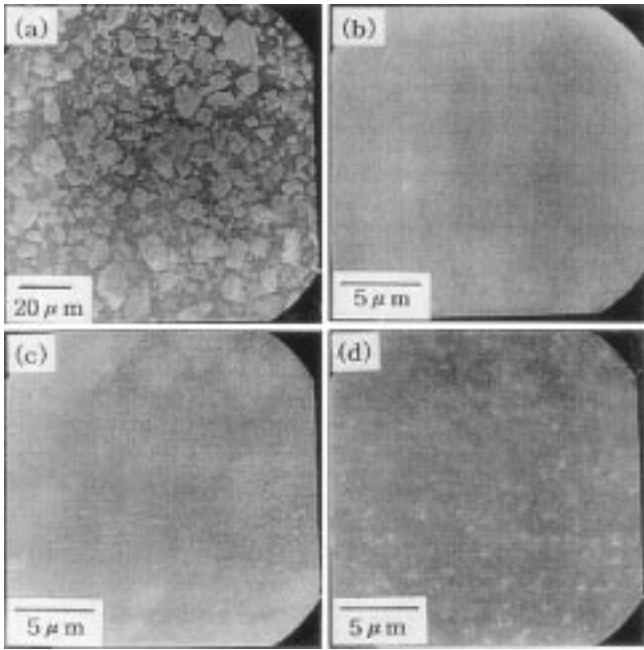


Fig. 7. SEM images of (a) bulk PMo, (b) PMo-PSF-MC, (c) PMo-PES-MC and (d) PMo-PPO-MC.

않았다. 이는 PMo-PSF-DMF 필름층매에서와 마찬가지로 두 필름층매 내에서 PMo는 매우 고르게 잘 분산되어 존재함을 의미한다. 그러나 PMo-PPO-MC 필름층매의 경우 약 1 μm 정도 혹은 그 이하 크기의 촉매결정을 확인할 수 있다. 이는 균일 혼성용액으로부터 PMo-PPO-MC 필름층매를 제조하는 과정에서 헤테로폴리산 촉매들끼리 서로 응집하기 때문인데, 이러한 현상은 PPO와 PMo의 어떤 상호작용(물리화학적 결합)에 기인하는 것으로 판단된다[35].

필름층매내에서 헤테로폴리산의 분산상태를 보다 명확하게 분석하기 위해 EDX 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다. 이미지 상에서 밝게 빛나는 부분은 PMo의 Mo 위치를 나타내는 것으로, 세 필름층매는 서로 차이가 거의 없이 동일한 EDX 이미지를 보이고 있는데 이는 모든 필름층매내에서 헤테로폴리산 촉매가 매우 고르게 잘 분산되어 존재함을 의미한다. 보다 특징적인 것은 Fig. 7의 SEM 이미지에서와는 달리 PMo-PPO-MC 필름층매의 경우 나머지 두 필름층매와 구별되는 특별한 EDX 이미지가 나타나지 않는다는 사실이다. 이는 PMo-PPO-MC 필름층매 상에서 일부의 PMo 촉매는 Fig. 7의 SEM 이미지에서 확인할 수 있는 것처럼 큰 입자로 서로 응집해 있으며 또한 나

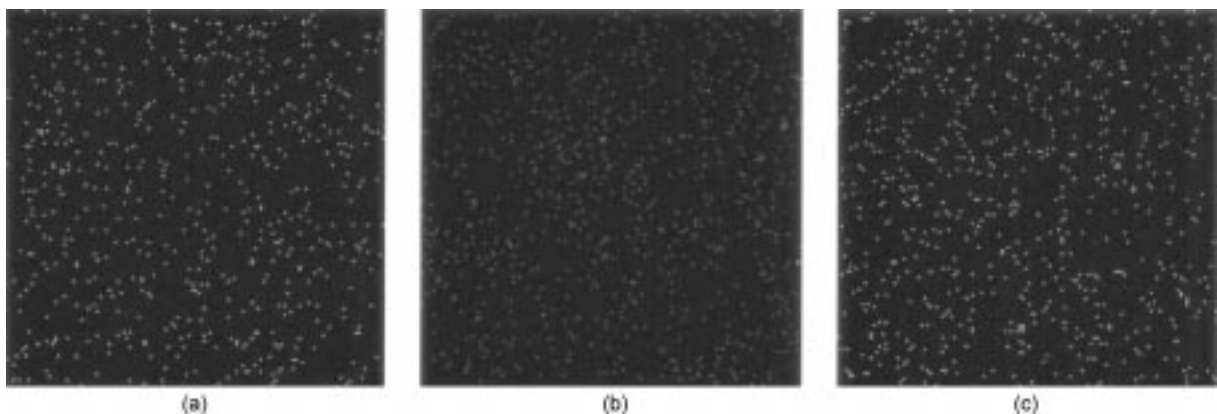


Fig. 8. EDX images of (a) PMo-PSF-MC, (b) PMo-PES-MC and (c) PMo-PPO-MC by mapping on molybdenum.

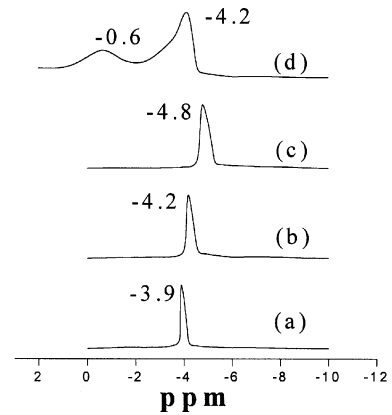


Fig. 9. <sup>31</sup>P-MAS NMR spectra of (a) bulk PMo, (b) PMo-PSF-MC, (c) PMo-PES-MC and (d) PMo-PPO-MC with respect to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

머지 촉매 입자는 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC에서처럼 매우 고르게 PPO matrix에 작은 입자 형태로 잘 분산되어 있음을 의미한다. 다시말해서 PMo-PPO-MC 필름층매의 경우 PMo는 SEM으로 확인되는 입자만이 전부가 아니며 크게 뭉쳐진 입자와 고르게 분산된 입자가 상존함을 알 수 있다.

PMo-PPO-MC 필름층매상에서 PMo가 존재하는 형태를 좀더 명확하게 파악하기 위해 <sup>31</sup>P-MAS NMR 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 9와 같다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 벌크형 PMo 및 PMo-PSF-MC, PMo-PES-MC 필름층매는 하나의 피크를 보이는 반면에 PMo-PPO-MC는 두 개의 피크를 보이고 있다[36]. 벌크형 PMo의 경우 -3.9 ppm에서 피크가 나타나는데 이는 문헌[3]의 자료와 잘 일치한다. 일반적으로 헤테로폴리산 촉매의 NMR 피크 위치는 배위원소종 및 배위된 유기물에 영향을 받는다. 따라서 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름층매에서 감지되는 NMR 피크 위치의 작은 차이는 두 필름층매의 혼성형태에 큰 차이가 없음을 의미한다. 그러나 PMo-PPO-MC 필름층매에서 나타나는 두 개의 피크는 서로 다른 결합구조를 지닌 PMo가 존재하고 있음을 의미하는 것으로 DSC, SEM 및 EDX 결과를 바탕으로 추론해 볼 때 물리적 혼성에 의해 고르게 분산된 PMo 및 물리화학적 상호작용에 의해 결합된 PMo 두 종류가 상존하고 있는 것으로 판단된다.

혼합용매를 사용하여 제조된 필름층매의 XRD 특성분석 결과는 Fig. 10과 같다. XRD 특성분석을 위해 필름층매들은 170 °C에서 미리 전처리되었다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름층매에서는 특징적인 XRD 특성 피크가 나타나지 않았다. 이는 두 필름층매내에서 헤테로폴리산 촉매는 무정형의 형태로 매우

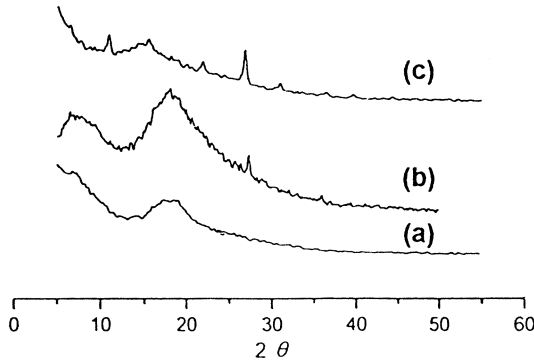


Fig. 10. XRD patterns of (a) PMo-PSF-MC, (b) PMo-PES-MC and (c) PMo-PPO-MC.

고르게 분산되어 있음을 의미한다. 그러나 PMo-PPO-MC 필름촉매는 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC와는 달리 특징적인 XRD 특성 피크가 나타나는데 이는 두 필름촉매와는 다른 혼성 형태 때문에 기인하는 것으로 판단된다[37]. 이상의 결과는 혼성에 있어서 동일한 촉매와 용매를 사용한다 할지라도 고분자의 종류에 따라 헤테로폴리산이 혼성되는 형태가 차이가 있음을 의미한다. 또한 Fig. 5 및 Fig. 10의 자료에서 알 수 있는 바와 같이 PMo-PSF-DMF는 특징적인 XRD 특성 피크를 보이나 PMo-PSF-MC는 특징적인 XRD 피크가 나타나지 않는다. 이는 혼성을 위해 같은 촉매와 고분자를 사용한다 하더라도 사용하는 용매가 달라질 경우 촉매의 결정성(분산상태)에 차이가 있음을 의미하는 것으로, 현재까지 명확하게 밝혀지지는 않았지만 촉매-용매 혹은 고분자-용매의 상호작용이 관여하는 것으로 추론된다[38].

연속흐름식 반응기를 이용하여 제조된 필름촉매상에서 공기를 운반기체로 사용하여 에탄올 전환반응을 수행한 대표적인 결과는 Table 3과 같다. 모든 필름촉매는 벌크형 촉매보다 우수한 에탄올 전환율을 보이고 있다. 이러한 에탄올 전환율의 증가는 필름촉매내 PMo의 고른 분산에 따른 촉매 표면적의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 동일한 조건에서 에탄올 전환율은 PMo-PSF-MC>PMo-PES-MC>PMo-PPO-MC>PMo 순으로 나타났다. 필름촉매 중에서 PMo-PPO-MC의 전환율이 제일 낮은 이유는 촉매의 부분적인 응집현상에 의해 촉매 분산도가 다른 필름촉매보다 낮기 때문인 것으로 판단된다. 벌크형 촉매와 혼합용매로부터 재결정화된 PMo 촉매는 유사한 촉매반응성을 보이는데 이는 촉매 자체에 대한 용매의 영향이 크지 않음을 의미하는 것으로 필름촉매의 증가된 활성이 촉매의 고른 분산에 기인하고 있음을 나타낸다. PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름촉매는 벌크형 촉매에 비해 우수한 산화촉매반응성과 산촉매반응성을 보이는 것으로 나타났다. 이는 PMo-PSF-

Table 3. Catalytic activity of PMo-PSF(PES or PPO)-MC at 170 °C

Catalyst	EtOH conversion (%)	Amount of EtOH converted to product × 10 <sup>4</sup> moles/g-PMo-hr(Carbon 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>
Bulk PMo <sup>a)</sup>	6.9	0.52(12.8)	0.34( 8.4)	3.22(78.8)
PMo-MC <sup>b)</sup>	7.4	0.46(10.5)	0.38( 8.6)	3.54(80.9)
PMo-PSF-MC <sup>c)</sup>	39.5	4.67(20.0)	3.76(16.1)	14.93(63.9)
PMo-PSF-MC <sup>c)</sup>	33.7	1.79( 9.0)	6.46(32.4)	11.68(58.6)
PMo-PPO-MC <sup>c)</sup>	13.4	4.71(59.4)	0.78( 9.8)	2.44(30.8)

W/F=169.1 g-PMo-hr/EtOH-mole, air=5cc/min, film thickness=17 μm, <sup>a)</sup>bulk PMo was treated at 300 °C before reaction, <sup>b)</sup>PMo was recrystallized from methanol-chloroform mixture and then treated at 170 °C before reaction, <sup>c)</sup>film catalyst was treated at 170 °C before reaction.

DMF 필름촉매에서와는 달리 메탄올-클로로포름 혼합용매는 헤테로폴리산의 산점 잡식에 거의 영향을 주고 있지 않기 때문이다. PMo-PPO-MC 촉매의 산화반응 선택도는 다른 필름촉매의 3배 이상인 반면 산촉매 반응에 대한 선택도는 다른 두 필름촉매의 50% 이하로 나타나 특이한 촉매반응성을 기록하였다. PMo-PPO-MC의 이러한 촉매반응성은 비록 혼성에 의해 촉매 분산도가 상당히 증가하였다 할지라도 촉매와 고분자의 혼성형태가 다른 두 필름촉매와는 달리 상당량의 촉매가 물리화학적 혼성을 유지하기 때문이거나 혹은 다른 요소가 작용하기 때문인 것으로 판단된다[34, 38, 39].

이러한 필름촉매의 산화반응 특성을 보다 구체적으로 규명하기 위해 제조된 필름촉매를 분리막으로 사용하여 산소/에탄올의 투과선택도(permeability)를 측정하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 투과영역(permeation side)에서 산소/에탄올 투과선택도는 feed 영역보다 작게 나타나고 있는데 이는 필름촉매를 통한 산소의 투과도가 에탄올의 투과도보다 작으며 따라서 산소의 투과속도(전달속도)도 산화반응의 율속단계임을 의미한다. Table 3 및 4에 나타난 바와 같이 투과영역에서의 산소/에탄올 투과선택도는 아세트알데히드 선택도와 PMo-PPO-MC>PMo-PSF-MC>PMo-PES-MC 순으로 동일한 경향을 보였다. 이상의 결과로부터 PMo-PPO-MC 필름촉매는 선택적 기상 산화반응을 위한 촉매로 매우 적절하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다[40].

공통용매를 사용하여 제조된 필름촉매의 산촉매 반응특성을 살펴보기 위해 연속흐름식 반응기에서 헬륨을 운반기체로 사용하여 에탄올 탈수반응을 수행한 결과는 Table 5와 같다. PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름촉매는 벌크 촉매보다 우수한 에탄올 전환율과 함께 우수한 산촉매반응 수율을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 PMo-PPO-MC 필름촉매는 낮은 전환율과 낮은 산촉매반응 수율을 기록하였다. 이러한 경향은 Table 3의 에탄올 전환반응 특성과 유사한 것으로 PMo-PSF-MC 및 PMo-PES-MC 필름촉매의 산촉매 반응성 증가는 촉매의 고른 분산에 기인하는 것으로 판단되며, PMo-PPO-MC의 억제된 산촉매반응성은 상당량의 PMo가 PPO와 물리화학적 혼성을 이루기 때문인 것으로 판단된다[37].

Table 1의 용해도 자료를 근거로 판단해 볼 때 공통용매인 메탄올-벤

Table 4. Permeability of O<sub>2</sub> and ethanol through film catalyst at 80 °C

Film catalyst	Pressure(atm)	Permeability ratio of O <sub>2</sub> /ethanol	
		Feed side	Permeation side
PMo-PSF-MC	0.9	1.04	0.57
PMo-PPO-MC	1.1	1.04	0.85
PMo-PES-MC	0.9	1.04	0.11

Permeation area=17.65 cm<sup>2</sup>

Table 5. Catalytic activity of PMo-polymer-MC at 170 °C

Catalyst	EtOH conversion (%)	Amount of EtOH converted to product × 10 <sup>4</sup> moles/g-PMo-hr	
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Bulk PMo <sup>a)</sup>	1.8	0.96	5.27
PMo-MC <sup>b)</sup>	2.3	2.08	5.86
PMo-PSF-MC <sup>c)</sup>	23.0	12.3	68.0
PMo-PES-MC <sup>c)</sup>	45.9	57.6	100.0
PMo-PPO-MC <sup>c)</sup>	1.0	0.93	2.49

W/F=28.69 g-PMo-hr/EtOH-mole, helium=5cc/min, film thickness=17 μm, <sup>a)</sup>bulk PMo was treated at 300 °C before reaction, <sup>b)</sup>PMo was recrystallized from methanol-chloroform mixture and then treated at 170 °C before reaction, <sup>c)</sup>film catalyst was treated at 170 °C before reaction.

제를 사용하는 경우에도 헤테로폴리산과 고분자의 혼성이 가능하다. PMo(1.22 wt%)-PSF(6.9 wt%)-메탄올(M, 4.41 wt%)-벤젠(B, 87.47 wt%) 용액을 사용하여 제조된 PMo-PSF-MB 필름촉매의 경우에도 PSF의 유리전이온도는 PMo와의 혼성으로 인해 감소되는 것으로 나타나 PMo-PSF-MC 필름촉매와 유사하게 물리적 혼성을 이루고 있는 것으로 나타났다. 또한 PMo-PSF-MB 필름촉매 역시 기공을 지니고 있지 않은 비다공성 필름촉매였으며, SEM 분석에서도 필름촉매에는 PMo라고 판단되어지는 결정이 관찰되지 않아 필름촉매내에서 헤테로폴리산 촉매가 고르게 매우 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. PMo-PSF-MB 필름촉매의 촉매반응성을 확인하기 위해 기상으로 진행되는 산촉매 반응인 MTBE(methyl tert-butyl ether) 분해반응을 연속흐름식 반응기에서 수행해 본 결과 필름촉매는 고체상의 별크형 촉매보다 매우 우수한 MTBE 전환율을 보이는 것으로 나타났다[38].

#### 4. 필름촉매의 기공조절 및 특성 변형

##### 4-1. 필름촉매의 기공조절 및 특성

지금까지 언급된 필름촉매는 상온 및 56%의 상대습도하에서 전통적인 고분자분리막 제조기술에 의해 전개되고 건조되었으며 이를 분쇄한 후 연속흐름식 반응기에 촉매로 충전하여 그 반응 특성을 살펴보았다. 필름촉매가 지니는 촉매로서의 기능변화를 위한 시도로 헤테로폴리산이 혼성된 고분자 필름촉매를 제조하는데 있어서 전개조건 및 건조조건을 달리함으로써 필름촉매의 기공을 조절하여 촉매반응성과의 관련성을 알아보고자 하였다. 이를 위해 고분자분리막 제조기술에서 이용되는 phase inversion(PI)법을 응용하였다[55, 56].

PI법을 응용하기 위해 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 동일 조성의 균일 혼성용액인 PMo(4.76 wt%)-PSF(23.81 wt%)-DMF(71.43 wt%) 및 PMo(1.22 wt%)-PSF(6.9 wt%)-M(4.41 wt%)-C(87.47 wt%) 용액을 준비하였다. 우선 PMo-PSF-DMF 용액을 사용하여 상온 및 56%의 상대습도하에서 용액을 전개하고 건조하여 필름촉매(PMo-PSF-DMF-1로 약함)를 제조하였으며, 또한 상온 및 85%의 상대습도에서 용액을 전개하고 건조하여 또 다른 필름촉매(PMo-PSF-DMF-2로 약함)를 제조하였다. PMo-

PSF-MC 용액의 경우에도 상온 및 56% 상대습도하에서 필름촉매(PMo-PSF-MC-1로 약함)를 제조하였고, 또한 상온 및 85%의 메탄올 상대포화도 상태에서 필름촉매(PMo-PSF-MC-2로 약함)를 제조하였다.

이렇게 제조된 필름촉매의 단면 SEM 이미지는 Fig. 11과 같다. 모든 필름촉매에서 PMo라 판단되어지는 흔적이 나타나지 않는 것으로 보아 모든 필름촉매에서 헤테로폴리산은 매우 고른 입자로 분산되어 존재함을 알 수 있다. PMo-PSF-DMF-1 및 PMo-PSF-DMF-2 필름촉매는 매우 잘 발달된 큰 기공을 지니고 있음을 알 수 있으며, Table 6에 나타낸 바와 같이 PMo-PSF-DMF-2의 기공특성이 PMo-PSF-DMF-1보다 우수한 것을 알 수 있다. 그러나 PMo-PSF-MC-1의 경우 기공이 없어 기공특성은 나타나지 않았지만 PMo-PSF-MC-2의 경우에는 매우 잘 발달된 큰 기공을 지니고 있는 것으로 나타났다. 이상의 결과는 동일한 혼성 용액을 사용한다 하더라도 제조 조건을 제어함으로써 필름촉매의 기공 특성을 자유롭게 조절할 수 있음을 의미한다[41].

PI법에서는 고분자, 고분자의 용매 및 고분자에 대한 비용매(non-solvent)의 특성이 중요한 변수로 고려된다[55, 56]. 기공형성에 있어서 균일 혼성 용액내의 용매와 필름촉매 제조 조건하의 비용매 사이의 상호 혼합특성이 매우 중요한 변수로 작용하는 것으로 나타났다. PMo-PSF-DMF 필름촉매에 형성된 기공은 PSF의 용매인 DMF와 필름촉매 제조조건하의 수증기(PSF에 대한 비용매)가 서로 완벽한 혼합성(miscibility)이 있기 때문에 형성된다. PMo-PSF-MC-1 필름촉매에는 기공이 형성되

Table 6. Pore characteristics of PMo-PSF film catalysts

Catalyst	Porosity (%)	Average pore diameter(mm)	Total pore area (m <sup>2</sup> /g)
PMo-PSF-DMF-1 <sup>a)</sup>	14.0	2.78	26.5
PMo-PSF-DMF-2 <sup>b)</sup>	56.0	4.26	29.7
PMo-PSF-MC-1 <sup>c)</sup>	-	-	-
PMo-PSF-MC-2 <sup>d)</sup>	81.5	5.48	14.9

<sup>a)</sup>It was prepared in ambient condition(at 56% relative humidity); <sup>b)</sup>It was prepared at 85% relative humidity; <sup>c)</sup>It was prepared in ambient condition(at 56% relativehumidity); <sup>d)</sup>It was prepared at 85% relative saturation of methanol vapor.

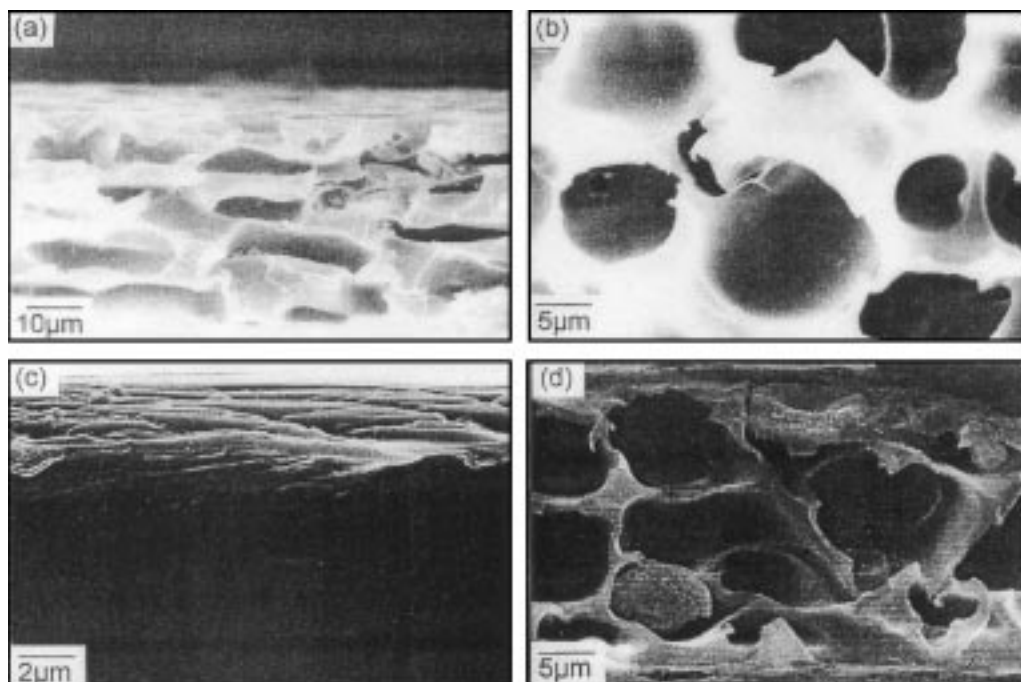


Fig. 11. Cross-sectional SEM images of (a) PMo-PSF-DMF-1, (b) PMo-PSF-DMF-2, (c) PMo-PSF-MC-1 and (d) PMo-PSF-MC-2.

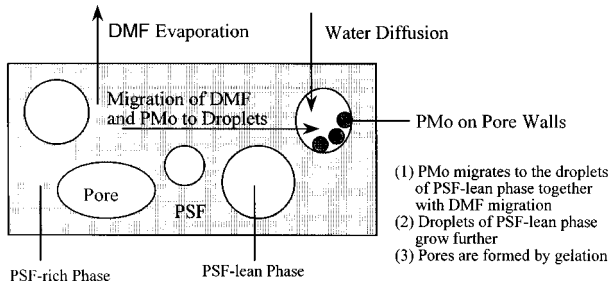


Fig. 12. Model for pore formation and PMo distribution through PMo-PSF-DMF.

지 않았는데 이는 혼합용매의 대부분을 차지하는 클로로포름이 필름촉매 제조 조건하의 수증기(PSF에 대한 비용매)와 혼합성이 없기 때문이다. 반면에 PMo-PSF-MC-2에서 나타난 기공은 클로로포름이 제어된 조건(85% 메탄올 상대포화도)하의 메탄올(PSF에 대한 비용매)과 혼합성이 있기 때문이다[42]. Fig. 12는 PMo-PSF-DMF 필름촉매에서의 기공형성 기구 및 촉매의 분포에 대한 모델을 제시한 것이다. 전개된 혼성 용액으로부터 DMF가 연속적으로 증발하며 외부의 수증기는 혼성용액으로 확산되어 들어온다. 이러한 과정이 지속되면서 균일 혼성용액은 상분리가 일어나 PSF-rich 상과 PSF-lean 상으로 나뉘어진다. DMF는 수증기상으로 지속적으로 증발되며 또한 PSF-lean 상으로 연속적으로 이동한다. 이때 PSF-lean 상으로 이동하는 DMF에 의해 녹아 있던 PMo도 함께 PSF-lean 상으로 이동하게 된다. 이러한 과정이 반복되면서 PSF-lean 상은 점차 커지면서 기공으로 발달되고 점차 농도가 증가된 비용매인 물에 의해 PSF가 고형화되면서 다공성 필름촉매가 형성된다. 따라서 이렇게 형성된 다공성 필름촉매내에서 최종건조과정을 걸치면서 PMo 촉매의 대부분은 기공의 표면이나 기공 근처의 PSF matrix에 존재할 것으로 예상된다[43].

4.2. 기공특성과 촉매반응성

PI법에 의해 제조된 필름촉매를 연속흐름식 반응기에 충전한 후 이를 이용하여 기상으로 진행되는 에탄올 전환반응을 수행하였다. Table 7에는 기공을 지닌 PMo-PSF-DMF 필름촉매의 대표적인 촉매반응성을 나타내었다. 필름촉매들은 모두 벌크형 촉매보다 높은 에탄올 전환율을 보였으며, 향상된 산화반응특성(아세트알데히드 생성반응)과 억제된 산 촉매반응(에틸렌 및 디에틸에테르 생성반응) 특성을 보였다. 이러한 PMo-PSF-DMF 필름촉매의 반응특성은 3-1절에서 전술한 바와 같이 혼성에 따른 촉매의 고른 분산과 혼성에 사용된 DMF의 촉매 산점에 대한 영향 때문이다. 기공특성이 보다 우수한 PMo-PSF-DMF-2 필름촉매는 PMo-PSF-DMF-1 촉매보다 우수한 에탄올 전환율을 보였는데, 이는 발달된 기공을 통해 반응물 및 생성물의 물질전달 저항이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다[41].

Table 7. Catalytic activities of PMo-PSF-DMF for EtOH conversion at 170 °C

Catalyst	EtOH conversion (%)	Amount of EtOH converted to product ( $\times 10^4$ moles/g-PMo-h)		
		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>
Bulk PMo <sup>a)</sup>	2.7	0.69	0.42	3.0
PMo-PSF-DMF-1	6.2	7.44	0.49	1.39
PMo-PSF-DMF-2	9.6	11.50	0.63	2.23

W/F=66.73 g-PMo-h/EtOH-mole; Air=5cc/min; Film thickness=17  $\mu$ m; <sup>a)</sup>bulk PMo was treated at 300 °C

Table 8. Catalytic activities of PMo-PSF-MC for EtOH conversion at 170 °C

Catalyst	EtOH conversion (%)	Amount of EtOH converted to product ( $\times 10^4$ moles/g-PMo-h)		
		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>
Bulk PMo <sup>a)</sup>	6.9	0.52	0.34	3.22
PMo-PSF-MC-1	39.5	4.67	3.76	14.93
PMo-PSF-MC-2	46.0	2.95	9.67	14.60

W/F=169.1 g-PMo-h/EtOH-mole; Air=5cc/min; Film thickness=17  $\mu$ m; <sup>a)</sup>bulk PMo was treated at 300 °C

PMo-PSF-MC 필름촉매의 전형적인 에탄올 전환반응 특성은 Table 8과 같다. PMo-PSF-MC 필름촉매 모두 벌크형 촉매에 비해 매우 우수한 에탄올 전환율을 보였으며, 생성물의 수율에 있어서도 산화 촉매반응은 물론 산촉매 반응에서 벌크형 촉매보다 매우 향상된 촉매반응성을 보였다. PMo-PSF-MC-2 필름촉매의 이러한 반응특성은 혼성에 따른 촉매의 고른 분산과 발달된 기공에 의한 물질전달 저항의 감소에 기인하는 것으로 보인다. 비다공성 필름촉매인 PMo-PSF-MC-1의 증가된 촉매반응성은 3-2절에서 언급한 바와 같이 혼성에 따른 촉매의 고른 분산과 필름촉매내 촉매가 보이는 무정형 특성으로 인해 촉매가 보다 유연한 구조를 이루고 있기 때문인 것으로 보인다. 이러한 결과는 XRD 특성분석으로 추론할 수 있는데, PMo-PSF-MC-1의 경우 특징적인 헤테로폴리산의 XRD 피크가 나타나지 않는 것으로 나타나 필름촉매내에서 헤테로폴리산은 무정형의 특성, 다시말해서 의역상특성을 지니고 있는 것으로 판단된다. 반면에 발달된 기공을 지니고 있는 필름촉매인 PMo-PSF-DMF-1, PMo-PSF-DMF-2 및 PMo-PSF-MC-2는 XRD 분석에서 특징적인 헤테로폴리산의 결정구조를 지니고 있는 것으로 나타났다[43].

5. 선택적 분리를 위한 순수 분리막으로써의 응용

헤테로폴리산과 고분자가 혼성된 필름촉매는 촉매로써의 기능외에도 순수분리를 위한 기체분리막으로써도 응용이 가능하다. 폴리비닐알코올(PVA)은 물에 잘 용해되고 또한 헤테로폴리산도 물에 매우 잘 녹는다. 이런 용해 특성 때문에 공통용매로 물을 사용할 경우 헤테로폴리산과 PVA를 혼성할 수 있다. 2-3절에서와 같은 방법에 의해 PMo(2.44 wt%)-PVA(9.76 wt%)-H<sub>2</sub>O(87.8 wt%) 혼성용액을 제조하였으며, 또한 비교를 위해 헤테로폴리산이 첨가되지 않은 PVA(10 wt%)-H<sub>2</sub>O(90 wt%) 균일 용액을 제조하여 전통적인 방법에 의해 각각의 분리막을 제조하였다. 이렇게 혼성된 분리막의 경우에도 헤테로폴리산은 PVA와 물리적 혼성을 유지하고 있는 것으로 나타났다. 또한 PMo-PVA 분리막상에서 촉매는 부분적으로 응집되어 결정의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 이렇게 제조된 분리막을 이용하여 상온에서 수소 및 일산화탄소의 기체투과 특성을 살펴보았으며 그 결과는 Table 9와 같다.

여기에서 볼 수 있는 바와 같이 PMo-PVA 혼성막을 통한 수소 및

Table 9. Permeabilities of H<sub>2</sub> and CO through PVA and PMo-PVA membrane at 25 °C

Membrane	Gas	Permeability cm <sup>3</sup> -cm/cm <sup>2</sup> -sec-cm Hg	Perm-selectivity
			H <sub>2</sub> /CO
PVA	H <sub>2</sub>	9.76 $\times 10^{-9}$	1.24
	CO	7.88 $\times 10^{-9}$	
PMo-PVA	H <sub>2</sub>	3.31 $\times 10^{-7}$	2.96
	CO	1.12 $\times 10^{-7}$	
H <sub>2</sub> permeability ratio(PMo-PVA/PVA)			3.391
CO permeability ratio(PMo-PVA/PVA)			14.21

일산화탄소의 투과도는 PVA 막을 통한 투과도보다 각각 약 30배 및 15배정도 크게 나타났다. 또한 PMo-PVA 막을 통한 수소일산화탄소의 투과선택도는 PVA 막보다 크게 나타나 헤테로폴리산이 혼성된 분리막은 선택적 기체분리막으로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 결론적으로 PVA 막에서 관찰되었던 낮은 투과량 및 낮은 투과선택도는 PVA 막에 헤테로폴리산을 혼성시킴으로써 그 분리능을 향상시킬 수 있었다. 혼성 분리막의 이러한 분리 특성은 결국 헤테로폴리산의 첨가에 의한 효과를 대변해 주는 것으로, 이러한 결과는 헤테로폴리산이 수소를 보다 선택적으로 수착하기 때문인 것으로 알려지고 있다[44].

6. 필름층매의 불균일 액상 산반응 특성

전술한 2-3절 및 3-2절에서와 같은 방법으로 메탄올-클로로포름 혼합 용매를 이용하여 제조된 비다공성 필름층매는 액상으로 진행되는 TBA (tert-butyl alcohol) 합성반응의 불균일 촉매로 적용 가능하다. 헤테로폴리산을 사용하여 TBA를 합성하는 상용화공정[17]에서는 헤테로폴리산을 물에 녹인 고농도의 균일 헤테로폴리산 용액과 이소부텐을 반응시켜 TBA를 제조한다. 공통용매를 이용하여 제조된 고체상의 필름층매를 물에 분산시킨 반회분식반응기에서 기상으로 이소부텐을 연속적으로 도입하면서 TBA를 합성한 결과는 Fig. 13과 같다. 세 종류의 필름층매는 모두 균일 PMo 촉매계보다 우수한 TBA 수율을 보이는 것으로 나타났는데, 촉매 반응성은 PMo-PPO-MC>PMo-PES-MC>PMo-PSF-MC>균일 PMo 수촉매 순으로 나타났다[45].

필름층매들이 보이는 이러한 촉매반응성을 규명하기 위해 상온에서 각각의 필름층매에 대한 이소부텐의 흡착량을 측정하였는데, PMo-PPO-MC 필름층매의 경우 다른 두 필름층매에 비해 매우 탁월한 이소부텐 흡착능력을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 특성결과로부터 PMo-PPO-MC 필름층매가 TBA 활성반응에 탁월한 활성을 보이는 이유는 3-2절에서 언급한 바와 같이 비록 세 종류의 필름층매중에서 PMo-PPO-MC의 기상 산촉매 반응성이 가장 낮지만 TBA 합성반응에서는 반응물인 이소부텐에 대한 흡착능력이 다른 두 필름층매에 비해 월등히 높기 때문인 것으로 판단된다. 특히 균일 헤테로폴리산 수용액을 사용하는 전통적인 TBA 합성반응에서 물에 대한 이소부텐의 용해도가 매우 낮은 것이 공정상의 큰 문제점을 감안해 볼 때 PMo-PPO-MC 필름층매의 향상된 액상 산촉매 반응성은 결국 혼성에 사용된 PPO의 작용에

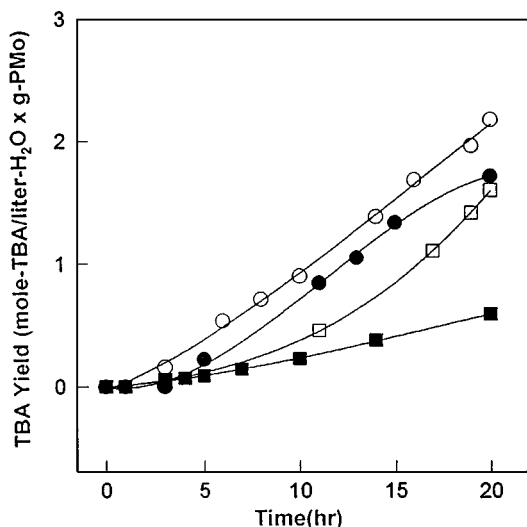


Fig. 13. TBA yields with respect to reaction time; isobutene pressure =2.0 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, temperature=50 °C, ○=PMo-PPO-MC, □=PMo-PSF-MC, ●=PMo-PES-MC, ■=homogeneous PMo solution.

의해 이소부텐이 보다 많이 촉매와 접촉할 수 있었기 때문인 것으로 판단된다[46].

TBA 액상 합성반응에서 PMo-PPO-MC 필름층매가 보이는 향상된 촉매반응성에 대한 또 하나의 이유는 물에 대한 필름층매의 안정성에서 찾을 수 있다. 다른 두 종류의 필름층매와는 달리 PMo-PPO-MC 필름층매의 경우 상당량의 헤테로폴리산이 PPO와 물리화학적 혼성을 이루으로써 보다 안정적으로 PPO matrix에 결합하고 있기 때문에 TBA 합성반응 매질하에서 필름층매로부터 용출되는 촉매의 양이 제일 작다. 실험결과 반응개시 약 30시간 후 전체 PMo 촉매량의 2.7% 만이 수용액 매질로 용출되었으며 그 이후에는 용출되는 촉매량이 거의 없었다. 이는 필름층매의 표면에 존재하는 촉매의 일부가 용출된 것으로 판단되며 반응전 후 PMo-PPO-MC 필름층매에 대한 SEM 분석 결과 표면 형상에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이처럼 헤테로폴리산-고분자 필름층매를 균일 액상 촉매반응의 대체 촉매로 사용할 수 있음은 실제공정에서 후속하는 촉매분리의 문제를 보다 간단하게 해결할 수 있음을 의미하며 따라서 보다 경제적인 공정개발이 가능할 것으로 예상된다.

헤테로폴리산-고분자 혼성용액으로부터 필름층매를 직접 제조하여 사용하거나 혹은 균일 혼성용액을 알루미나 등의 담체에 코팅하여 촉매로 사용할 수 있다. 무기 담체에 코팅할 경우 촉매 성형이 수월하고 다루기 쉽다는 장점이 있기 때문에 보다 실용적인 촉매로 이용이 가능하다. 한 예로 PMo-PPO-MC 혼성 용액을 알루미나 위에 코팅하여 제조된 촉매인 PMo-PPO-MC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 SEM 분석 결과는 Fig. 14와 같다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 알루미나 위에 PMo-PPO-MC 필름이 잘 코팅되어 있음을 알 수 있다. 동일한 조건의 TBA 합성반응에서 촉매 활성은 PMo-PPO-MC>PMo-PPO-MC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>균일 PMo 용액순으로, 코팅된 촉매의 활성은 증가된 물질전달 저항으로 인해 필름층매보다 다소 낮았지만 여전히 균일 헤테로폴리산 촉매 용액보다 우수한 것으로 나타났다[47].

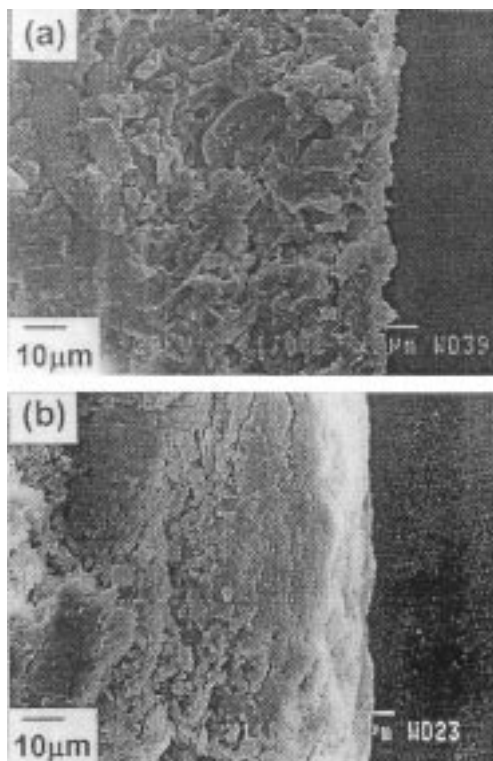


Fig. 14. SEM images of (a) bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) PMo-PPO-MC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

7. 촉매막반응기에로의 응용

헤테로폴리산 촉매를 촉매막반응기에 응용한 사례는 두 가지 분야로 나눌 수 있다. 우선 헤테로폴리산 촉매와 고분자분리막이 하나의 상이 아닌 다른 상(phase)으로 존재하는 비활성촉매막반응기(inert catalytic membrane reactor)에 관한 연구인데, 이는 헤테로폴리산 촉매가 지니는 고유한 촉매적 특성(표면 및 내부반응특성, 반응물의 종류에 따른 흡착특성)과 고분자 분리막이 지니는 고유한 분리능을 결합함으로써 가능하다[57-66]. 본 고에서 다루고자 하는 또 하나의 응용사례는 헤테로폴리산과 고분자를 혼성하여 얻은 필름촉매를 촉매막반응기의 촉매막으로 직접 이용하는 것이다[48].

모델반응인 MTBE 분해반응을 위해 촉매로 PW를 선택하였으며 분리능을 지닌 고분자로 PPO를 선택했다. 실험에 사용된 이중관형 촉매막반응기의 구조는 Fig. 15와 같다. 우선 촉매막의 지지체로 다공성의  $\alpha$ -알루미나 튜브를 준비하였다. 촉매막을 제조하기 위해 메탄올-클로로포름 혼합용매를 사용하여 균일상의 PW(14.6 wt%)-PPO(7.3 wt%)-M(5.1 wt%)-C(73.0 wt%) 용액을 제조하였으며, 이를 알루미늄 튜브에 얇은 층으로 코팅하여 알루미늄에 코팅된 촉매막인 PW-PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-

1)를 제조하였다. 또한 알루미늄 위에 PPO-클로로포름 용액을 코팅하여 건조한 후 여기에 다시 PW-PPO-MC 용액을 코팅함으로써 또 하나의 분리막이 촉매막과 결합된 형태인 PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-2) 복합촉매막을 제조하였다. 이들 촉매막을 이용하여 Fig. 15에서와 같은 촉매막반응기를 구성하였으며 기상으로 진행되는 MTBE 분해반응을 수행하였다[49].

제조된 촉매막의 SEM 이미지 분석결과는 Fig. 16과 같다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 PPO 및 PW-PPO는 알루미늄에 잘 코팅되어 있으며, 알루미늄 튜브의 기공들은 코팅물질로 채워져 있다. 또한 PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이 PW-PPO 촉매막층은 PPO층과 잘 구별되어 존재하는 것으로 나타나 원하는 촉매막 혹은 복합촉매막이 잘 제조되었음을 알 수 있다. 그러나 코팅된 두께가 전체적으로 일정하지는 않았다. 또 하나 특이한 점은 PW-PPO 촉매막의

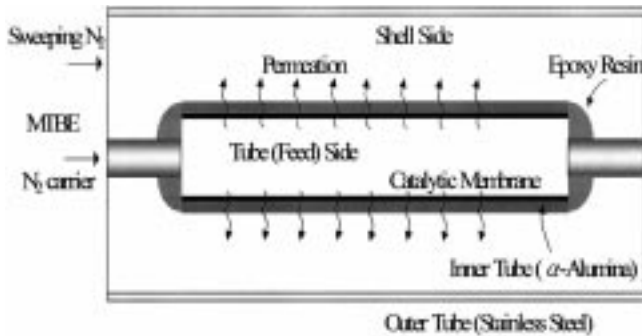


Fig. 15. A shell and tube-type catalytic polymer membrane reactor.

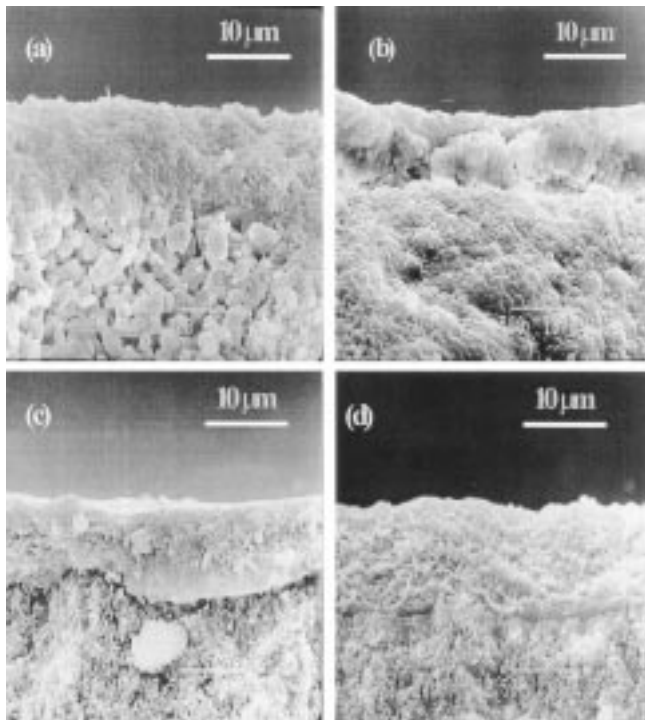


Fig. 16. SEM images of (a) bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) PW-PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (d) PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

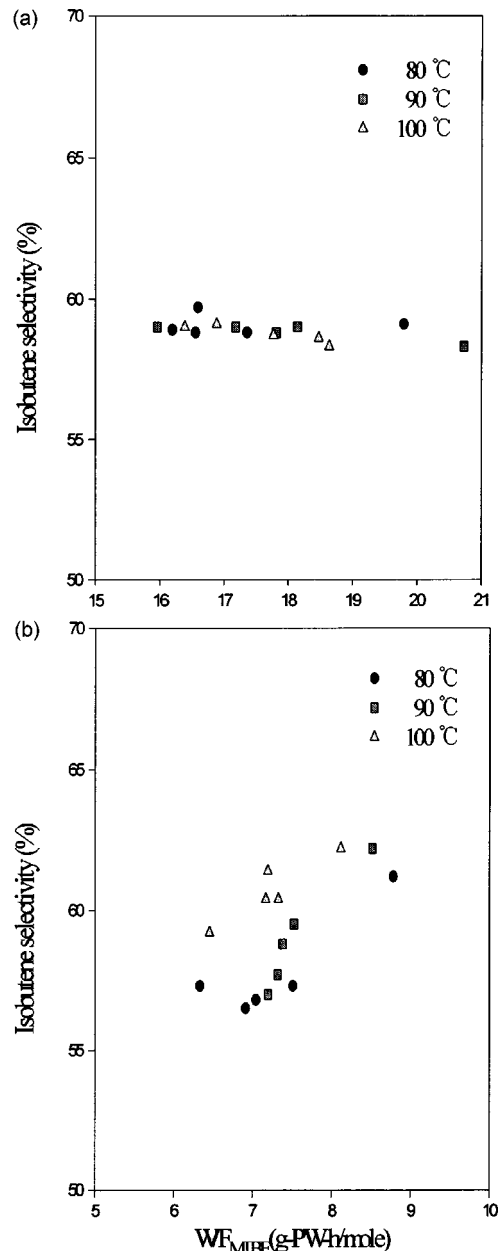


Fig. 17. Isobutene selectivity in the tube(feed) side of the catalytic membrane reactor with respect to  $W/F_{MIBE}$ : (a) PW-PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-1, PW=0.023 g) and (b) PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-2, PW=0.01 g).

경우 3-2절에서 언급한 PMo-PPO-MC 필름촉매와는 달리 촉매라고 판단되어지는 흔적이 SEM 이미지로 관측이 되지 않는다는 사실이다. 이는 헤테로폴리산과 고분자를 혼성하는데 있어서 동일한 고분자 및 용매를 사용한다 하더라도 촉매를 달리하면 혼성형태에 차이가 남을 의미한다. PW-PPO 촉매막의 경우 촉매는 매우 작은 입자로 잘 분산되어 존재하였다[50].

이들 촉매막반응기에서 MTBE 분해반응을 수행한 대표적인 결과는 Fig. 17과 같다. 단일 촉매막반응기인 PW-PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-1)의 경우 튜브쪽(reacted stream)에서의 이소부텐 선택도는 약 59%로 일정한 값을 유지하는데 이 값은 MTBE 분해반응의 이론적 선택도인 50%를 상회한다. 또한 복합촉매막반응기인 PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-2)의 경우 튜브쪽(reacted stream)에서의 이소부텐 선택도는 접촉시간의 증가에 따라 점차 증가하며 59% 이상을 상회한다. 이상의 결과는 단일촉매막 및 복합촉매막은 MTBE 분해반응의 생성물인 메탄올 및 이소부텐에 대한 투과선택도를 지니며 특히 메탄올의 선택적 투과는 가역반응에서 화학평형을 이동시켜 평형전환율보다 높은 전환율을 촉매막반응기에서 얻을 수 있음을 의미한다. PW-PPO/PPO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Type-2)를 장착한 복합촉매막반응기는 PW-PPO가 지니는 반응성과 투과선택성 그리고 후속하는 PPO 막의 투과선택성으로 인해 Type-1 형태의 촉매막반응기보다 성능이 보다 우수한 것으로 나타났다[51].

## 8. 결어 및 전망

본고에서는 헤테로폴리산이 유기용매에 잘 녹는다는 특성을 이용하여 헤테로폴리산과 고분자를 용매에 녹여 혼성용액을 제조하는 기술을 소개하였으며 또한 혼성용액을 이용하여 고분자분리막 제조기법에 의해 헤테로폴리산-고분자 필름촉매 및 촉매막을 제조하는 기술 및 그 특성을 소개하였다. 이와 함께 헤테로폴리산-고분자 필름촉매를 응용하는 분야로 기상으로 진행되는 산 및 산화반응으로의 응용, 필름촉매의 기공 분포 조절 특성 및 응용기술, 선택적 분리를 위한 순수 분리막으로써의 응용, 액상 반응으로의 응용, 촉매막반응기로서의 응용기술에 대해 보다 구체적으로 기술하였다.

헤테로폴리산-고분자 필름촉매는 헤테로폴리산의 분산도를 자유롭게 조절할 수 있다는 특성과 함께 헤테로폴리산이 매우 고르게 분산된 고분자 담지형 촉매라는 특성을 지닌다. 고체상의 필름촉매는 선택적 산화반응 촉매로써 혹은 산촉매 반응의 촉매로써 직접 이용이 가능하였으며, 촉매막은 순수 분리를 위한 선택적 분리막으로써 또한 반응과 분리를 동시에 수행하는 촉매막반응기의 구성요소로 직접 이용이 가능하였다.

지금까지의 연구를 바탕으로 향후에는 헤테로폴리산-고분자 필름촉매의 성형기술 및 공정화 기술, 촉매막의 분리막으로써의 응용기술, 센서로서의 응용기술, 촉매막반응기로서의 응용기술 등에 관한 연구가 보다 심도있게 지속될 것으로 전망된다.

## 감 사

본 연구는 (주)대림산업, 일주학술문화재단 및 서울대학교의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Misono, M.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **29**, 269(1987).
- Kozhevnikov, I. V.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **37**, 311(1995).
- Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M.: *Adv. Catal.*, **41**, 113(1996).
- Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catalysis(Korea)*, **11**, 5(1995).

- Hill, C. L. and Prosser-McCartha, C. M.: *Coord. Chem. Rev.*, **143**, 407(1995).
- Song, I. K., Kim, J. J. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 127(1993).
- Kozhevnikov, I. V. and Matveev, K. I.: *Appl. Catal.*, **5**, 135(1983).
- Misono, M., Sakata, K., Yoneda, Y. and Lee, W. Y.: in T. Seiyama and K. Tanabe(Eds), "New Horizons in Catalysis," Kodansha-Elsevier, Amsterdam, 1047(1980).
- Lee, K. Y., Arai, T., Nakata, S., Asaoka, S., Okuhara, T. and Misono, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2836(1992).
- Song, I. K., Lee, J. K., Song, J. C. and Lee, W. Y.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 431(1994).
- Hong, S. H., Lee, W. Y. and Song, I. K.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 211(1997).
- Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **77**, 169(1982).
- Song, I. K., Moon, S. H. and Lee, W. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 33(1991).
- Song, I. K., Lee, K. Y. and Lee, W. Y.: *Catalysis(Korea)*, **15**, 1(1999).
- Onoue, Y., Mizutani, Y., Akiyama, S. and Izumi, Y.: *CHEMTECH*, 432(1978).
- Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **17**, 317(1979).
- Aoshima, A., Yamamatsu, S. and Yamaguchi, T.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 976(1987).
- Aoshima, A., Tonomura, S. and Yamamatsu, S.: *Poly. Adv. Tech.*, **2**, 127(1990).
- Sano, K., Uchida, H. and Wakabayashi, S.: *Catalysis Surveys from Jpn.*, **3**, 55(1999).
- Ai, M.: *Appl. Catal.*, **4**, 245(1982).
- Kim, J. J., Rhee, H.-K. and Lee, W. Y.: *Chem. Eng. Comm.*, **34**, 49(1985).
- Kim, H. C., Moon, S. H. and Lee, W. Y.: *Chem. Lett.*, 447(1991).
- Nomiya, K., Murasaki, H. and Miwa, M.: *Polyhedrons*, **5**, 1031(1986).
- Pozniczek, J., Kulszewicz-Bajer, I., Zagorska, M., Kruczala, K., Dyrek, K., Bielanski, A. and Pron, A.: *J. Catal.*, **132**, 311(1991).
- Hasik, M., Turex, W., Stochmal, E., Lapkowski, M. and Pron, A.: *J. Catal.*, **147**, 544(1994).
- Pozniczek, J., Bielanski, A., Kulszewicz-Bajer, I., Zagorska, M., Kruczala, K., Dyrek, K. and Pron, A.: *J. Mol. Catal.*, **69**, 223(1991).
- Dziembaj, R., Malecka, A., Piwowarska, Z. and Bielanski, A.: *J. Mol. Catal. A*, **112**, 423(1996).
- Song, I. K., Lee, W. Y. and Kim, J. J.: *Polymer(Korea)*, **16**, 209(1992).
- Song, I. K., Shin, S. K. and Lee, W. Y.: *J. Catal.*, **144**, 348(1993).
- Song, I. K., Lee, J. K. and Lee, W. Y.: *Appl. Catal. A*, **119**, 107(1994).
- Song, I. K., Lee, J. K. and Lee, W. Y.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 819(1994).
- Lee, J. K., Song, I. K., Kim, J. J. and Lee, W. Y.: *J. Mol. Catal. A*, **104**, 311(1996).
- Song, I. K.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1993).
- Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *J. Mol. Catal. A*, **120**, 207(1997).
- Song, I. K., Lee, J. K., Park, G. I. and Lee, W. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 1083(1997).
- Park, G. I., Lim, S. S., Kim, Y. H., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*(submitted).

37. Lee, W. Y., Song, I. K., Lee, J. K., Park, G. I. and Lim, S. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 432(1997).
38. Park, G. I., Lim, S. S., Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 477(1998).
39. Lee, W. Y., Lee, J. K. and Song, I. K.: Korea Patent, 186,707(1998).
40. Lee, J. K.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1995).
41. Park, G. I., Lim, S. S., Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *J. Catal.*, **178**, 378(1998).
42. Park, G. I.: Ms. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1997).
43. Park, G. I., Lim, S. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **121**, 203(1999).
44. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 384 (1995).
45. Lim, S. S., Kim, Y. H., Park, G. I., Lee, W. Y., Song, I. K. and Youn, H. K.: *Catal. Lett.*, **60**, 199(1999).
46. Lim, S. S.: Ms. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1998).
47. Lee, W. Y., Song, I. K., Lim, S. S., Kim, Y. H. and Youn, H. K.: Korea Patent Appl., 40,987(1999).
48. Choi, J. S., Song, I. K., Kim, J. J. and Lee, W. Y.: *Catalysis(Korea)*, **13**, 10(1997).
49. Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: Proc. APCCHE99, **2**, 1173 (1999).
50. Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*(submitted).
51. Choi, J. S.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (2000).
52. Lee, J. K., Song, I. K., Park, G. I. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 237(1997).
53. Park, G. I., Lee, W. Y. and Song, I. K.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 1018(1998).
54. Brandrup, J. and Immergut, E. H.: "Polymer Hand Book," 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, NY(1989).
55. Huang, C., Delacruz, M. O. and Swift, B. W.: *Macromolecules*, **28**, 7996(1995).
56. Tsai, F. J. and Torkelson, J. M.: *Macromolecules*, **23**, 775(1990).
57. Song, I. K., Lee, W. Y. and Kim, J. J.: *Catal. Lett.*, **9**, 339(1991).
58. Song, I. K., Lee, W. Y. and Kim, J. J.: *Appl. Catal. A*, **96**, 53(1993).
59. Kim, J. J., Lee, W. Y. and Song, I. K.: U. S. Patent, 5,227,141(1993).
60. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catal. Lett.*, **29**, 241(1994).
61. Kim, J. J., Lee, W. Y. and Song, I. K.: Korea Patent, 80,736(1994).
62. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catal. Today*, **25**, 345(1995).
63. Kim, J. J., Lee, W. Y. and Song, I. K.: Japan Patent, 1,956,514(1995).
64. Kim, J. J., Lee, W. Y. and Song, I. K.: Korea Patent, 91,230(1995).
65. Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *J. Memb. Sci.*, **166**, 159(2000).
66. Choi, J. S., Song, I. K. and Lee, W. Y.: *Catal. Today*, **56**, 275(2000).