



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0034227
(43) 공개일자 2009년04월07일

(51) Int. Cl.

B01J 31/26 (2006.01) *B01J 31/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0099495

(22) 출원일자 2007년10월02일

심사청구일자 2007년10월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이관영

서울시 영등포구 여의도동 55-1번지 대우트럼프월드 A동 2104호

이대원

서울시 관악구 봉천5동 관악트림타운아파트 106동 1902호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이문섭

전체 청구항 수 : 총 12 항

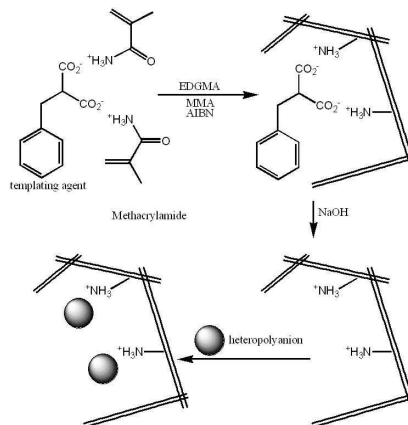
(54) 형상 선택성을 가지는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매

(57) 요약

본 발명은 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매에 관한 것으로, 구체적으로는 고분자 담체의 기공에 아민 또는 아마이드 작용기를 가지고, 상기 기공에 헤테로폴리산이 담지된 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 고분자 촉매는 골격 고분자의 단량체에 존재하는 아마이드 작용기를 이용하여 헤테로폴리음이온(heteropolyanion)을 고정화시킬 수 있으며, 담체로부터 헤테로폴리산의 유실을 최소화하여, 담지된 헤테로폴리산의 촉매활성을 극대화시킬 수 있다. 또한 촉매의 설계 단계부터 템플레이트 분자(template molecule)를 통해 기공의 크기 및 형태를 조절함으로써 적용하고자 하는 반응에 적합한 형상 선택성(shape selectivity)을 부여하는 것이 가능하여 그 응용분야를 넓혀나갈 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

오정준

서울시 서대문구 북가좌1동 421-23

박영무

서울시 성북구 정릉동 풍림아이원아파트 112동
1201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0405773

부처명 과학재단

연구사업명 특정 기초 연구사업

연구과제명 분자 각인 기법에 의한 고분자 담지 헤테로폴리산 촉매개발

주관기관 고려대학교 사학협력단

연구기간 2006년 09월 01일 ~ 2007년 08월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

고분자 담체의 기공에 아민 또는 아마이드 작용기를 가지고, 상기 기공에 헤테로폴리산이 담지된 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고분자 담체는 아민 또는 아마이드 작용기를 가지는 올레핀 계열의 단량체를 사용하여 중합반응에 의해 합성되는 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 올레핀 계열 단량체는 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate)와 메타크릴아마이드(methacrylamide)인 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴아마이드는 각각 97 mol%:3 mol% 내지 30 mol%:70 mol% 인 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 헤테로폴리산은 Keggin 구조 A형 헤테로폴리산 $H_{8-n}X^{n+}M_{12}O_{40}$, (중심원자(X)=P, Si, Ge, As; 배위원자(M)=Mo, W, V), 결손형 Keggin 구조 헤테로폴리산 ($H_{12-n}NM_{11}O_{39}$)인 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 헤테로폴리산은 $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_5PW_{10}V_2O_{40}$, $H_6PW_9V_3O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ 또는 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 인 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 기공은 카르복실산 템플레이트 분자(template molecules)에 의해 크기가 조절되는 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매.

청구항 8

고분자 중합반응시 혼합된 카르복실산 템플레이트 분자에 의해 크기가 조절된 기공을 갖는 촉매 담지용 고분자 담체.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 카르복실산 템플레이트 분자는 벤질말론산(benzylmalonic acid), 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid) 및 페닐아세트산(phenylacetic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 촉매 담지용 고분자 담체.

청구항 10

하기 단계를 포함하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매의 제조방법:

- 메타크릴크릴아마이드와 카르복실산을 용매상에서 혼합하는 제 1단계;
- 상기 혼합액에 메틸 메타크릴레이트, 가교제 및 개시제를 넣고 60-80℃에서 15-17시간 동안 중합반응을 수행하는 제 2단계;
- 상기 중합반응 후, 묽은 NaOH 수용액으로 카르복실산을 제거하고, 증류수로 세척한 후, 오븐에서 건조시켜

담체 기공 내 아민 또는 아마이드기를 가지는 고분자 담체를 제조하는 제 3단계;

d) 상기 제조된 고분자 담체를 헥세로폴리산을 에탄올(95%)에 녹인 용액에 첨가한 후, 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 상온에서 20시간 동안 담지시키는 제 4단계; 및

e) 상기 d) 단계의 결과물을 탈이온수로 세척한 후, 100℃에서 12시간 동안 건조하는 단계.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 a)단계에서 용매는 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 메탄올, 아세톤 및 클로로포름 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서, 상기 b)단계에서 가교제와 개시제는 각각 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)와 α, α' -azobis(isobutyronitrile), AIBN)인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 헥세로폴리산이 담지 고분자 촉매에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 고분자 담체의 기공에 아민 또는 아마이드 작용기를 가지고, 상기 기공에 헥세로폴리산이 담지된 것을 특징으로 하는 헥세로폴리산 담지 고분자 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 헥세로폴리산(heteropoly acid) 촉매는 복합산화물 형태의 산촉매(acid catalyst)로서 산업적인 이용도가 매우 높은 물질이다. 헥세로폴리산은 높은 산 촉매 활성에도 불구하고, 비표면적(specific surface area)이 낮고 기공 부피가 작아 응용분야에 제한이 있다는 단점이 존재한다. 따라서 헥세로폴리산을 고표면적의 무기산화물 또는 고분자 담체에 담지하려는 시도들이 학술 분야 또는 산업 분야에서 널리 진행되어 왔다. 이런 시도들은 기존의 무기산화물과 고분자물질을 담체로 채택하여, 담체의 표면을 화학적으로 개질함으로써 헥세로폴리산을 담지시키려는 내용이 주를 이루고 있다. 따라서 담체의 기공 크기나 기공 부피 등을 해당 반응에 맞추어 원하는 수준으로 자유롭게 조절할 수는 없었다. 특히 담체의 기공 크기가 작을 경우, 분자크기가 수십 Å으로 비교적 큰 헥세로폴리산이 담체 기공을 막아버리는 부정적인 현상이 관찰되기도 한다.
- <3> 본 발명은 헥세로폴리산 담지를 위한 고분자 담체에 관한 것으로 이미 알려진 방법인 고분자의 표면 처리법이 아닌, 원천적으로 헥세로폴리산 담지에 적합하도록 고분자 담체를 설계, 제조하였으며 적절한 화학원료를 선택함으로써 담체의 기공 특성을 원하는 수준으로 조절하기 위한 기술이다. 특히 담체의 기공 특성을 자유롭게 조절할 수 있다는 것은 형상 선택적 촉매 반응(shape selective catalysis) 특성을 가능하게 한다는 측면에서 헥세로폴리산 담지 촉매의 산업적인 가치를 보다 높게 끌어 올릴 수 있다.
- <4> 헥세로폴리산 촉매를 위한 기공성 담체로는 기공크기가 약 20Å이상 이어야 하며, 현재 널리 알려지고 연구되어 온 헥세로폴리산 촉매를 위한 기공성 담체로는 실리카(silica)와 활성탄소(activated carbon)가 가장 대표적이라 할 수 있다. MCM-41이나 SBA-15 등의 실리카(silica)를 담체로 사용할 경우, 비교적 기공 크기가 크고 기공 크기의 분포가 균일한 메조포어(mesopore) 구조를 가지고 있어서, 헥세로폴리산의 분산이 효과적이지만 헥세로폴리산과의 결합력이 약하여 담지된 헥세로폴리산의 소결(sintering) 현상이나 유실(leakage) 현상이 발생한다. 활성 탄소(activated carbon)의 경우, 실리카(silica)에 비해 상대적으로 헥세로폴리산과의 결합력이 강하여 유실 현상이 적지만, 마이크로포어(micropore)를 가지는 비결정질(amorphous) 구조를 가지고 있어서 기공이 막히는 현상이나 분산(dispersion)이 잘 되지 않는 문제점이 있을 수 있다.
- <5> 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 아마이드 작용기를 가지는 고분자 담체에 헥세로폴리산을 담지시킨 촉매는 반응 시 담체로부터 헥세로폴리산의 유실을 최소화하고 촉매활성을 극대화시킬 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 따라서, 본 발명의 주된 목적은 헤테로폴리산의 유실이 적으면서도 기공의 크기를 조절할 수 있어 촉매활성을 극대화시킬 수 있는 헤테로폴리산 담지 고분자 담체를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <7> 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 고분자 담체의 기공에 아민 또는 아마이드 작용기를 가지고, 상기 기공에 헤테로폴리산이 담지된 것을 특징으로 하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매를 제공한다.
- <8> 본 발명의 가장 기본적인 아이디어는 헤테로폴리음이온(heteropoly anion)이 지니는 음전하 특성을 이용하여 골격고분자 내에 NH_3^+ 이온형태를 가질 수 있는 아마이드(CONH_2) 작용기 또는 NH_2^- 형태의 아민($-\text{NH}_2$) 작용기를 위치시킴으로서 헤테로폴리산 촉매를 고정화(immobilization) 할 수 있다는 것이다. 또한 분자 각인 기법(molecular imprinting technique)을 이용하여 고분자 담체의 중합 단계에서 기공유도 물질인 템플레이트 분자(templating agent)를 첨가함으로써 담체의 기공 크기를 조절하고 담체의 기공(cavity) 내에 분자 수준으로 고분산된 헤테로폴리산 담지 촉매를 제조할 수 있다.
- <9> 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매에서, 상기 고분자 담체는 아민 또는 아마이드 작용기가 단일결합으로 붙어있는 스티렌(Styrene), 비닐(Vinyl) 계열의 단량체를 사용할 수도 있으나, 바람직하게는 아민 또는 아마이드 작용기를 가지는 올레핀 계열의 단량체를 사용하여 중합반응에 의해 합성되는 것을 특징으로 한다. 상기 올레핀 계열이란 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등과 같이 분자내에 이중결합을 1개이상 가지고 있는 사슬형 불포화 탄화수소를 의미한다. 상기 아민 또는 아마이드기를 포함한 단량체는 담체의 골격을 형성하는 동시에, 헤테로폴리산을 담지시킬 때 헤테로폴리음이온과 아민 또는 아마이드 작용기의 NH_3^+ 와의 전기화학적 작용으로 담체에 헤테로폴리산을 보다 강하게 고정화할 수 있다.
- <10> 본 발명에 있어서, 상기 올레핀 계열 단량체는 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate)와 메타크릴아마이드(methacrylamide)인 것이 바람직하다.
- <11> 본 발명에 있어서, 상기 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴아마이드는 각각 97 mol%:3 mol% 내지 30 mol%:70 mol%로 중합반응을 수행하여 담체를 합성할 수 있으나, 바람직하게는 80 mol%:20 mol% 내지 30 mol%:70 mol%인 것이 바람직하다.
- <12> 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매에서, 상기 헤테로폴리산은 Keggin 구조 A형 헤테로폴리산: $\text{H}_8\text{-}_n\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}$ (중심원자(X)=P, Si, Ge, As; 배위원자(M)=Mo, W, V); 결손형 Keggin 구조 헤테로폴리산: $\text{H}_{12-n}\text{NM}_{11}\text{O}_{39}$ (중심원자(X)=P, As, Ge; 배위원자(M)=Mo, W, V); Dawson 구조 헤테로폴리산: $\text{H}_6\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ (중심원자(X)=P, As; 배위원자(M)=Mo, W, V); Anderson 구조 헤테로폴리산: $\text{H}_n\text{XM}_6\text{O}_{24}$ (중심원자(X)=Co, Al, Cr; 배위원자(M)=Mo, W, V)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, $\text{H}_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 또는 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 인 헤테로폴리산을 사용하는 것이 적당하다.
- <13> 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매에서, 상기 기공은 템플레이트 분자(template molecules)에 의해 크기가 조절되는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 템플레이트 분자는 고분자 촉매의 설계 단계에서 템플레이트 분자의 선택에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있으며, 적용하고자 하는 반응에 적합한 형상 선택성(shape selectivity)을 부여할 수 있으므로 그 응용분야를 더 넓혀 나갈 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예의 표 1에서와 같이 템플레이트 분자에 따라 표면적, 기공의 부피 및 기공 크기가 다른 촉매를 제조할 수 있다.
- <14> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 고분자 중합반응 시 혼합된 템플레이트 분자에 의해 크기가 조절된 기공을 갖는 촉매 담지용 고분자 담체를 제공한다. 상기 기공의 크기는 담지될 촉매의 크기에 맞는 템플레이트 분자를 선택함으로써 조절될 수 있다.
- <15> 본 발명에 있어서, 상기 템플레이트 분자는 카르복실기(Carboxyl group, $-\text{COOH}$)를 가지는 어떠한 산(Acid)일 수 있으나, 바람직하게는 벤질말론산(benzylmalonic acid), 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid) 및 페닐

아세트산(phenylacetic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 바람직하다.

- <16> 본 발명에서, 상기 템플레이트 분자(templating molecules)는 헤테로폴리산을 담지하는 고분자 담체(scaffold)의 중합 단계에서 기공생성 유도 물질을 말하는 것으로, 템플레이트 분자를 첨가함으로써 담체의 기공 크기를 조절할 수 있다 (도 1과 2 참조). 이러한 템플레이트 분자는 헤테로폴리산 담지를 위한 고분자 담체 제조에 이미 알려진 방법인 고분자 표면 처리법이 아닌, 원천적으로 헤테로폴리산 담지에 적합하도록 고분자 담체를 설계 제조할 수 있으며, 적절한 재료를 선택함으로써 담체의 기공 특성을 원하는 수준으로 조절할 수 있다.
- <17> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매의 제조방법을 제공한다:
- <18> a) 메타크릴아마이드와 카르복실산을 용매상에서 혼합하는 제 1단계;
- <19> b) 상기 혼합액에 메틸 메타크릴레이트, 가교제, 및 개시제를 넣고 60-80℃에서 15-17시간 동안 중합반응을 수행하는 제 2단계;
- <20> c) 상기 중합반응 후, 묽은 NaOH 수용액으로 카르복실산을 제거하고, 증류수로 세척한 후, 오븐에서 건조시켜 담체 기공 내 아민 또는 아마이드기를 가지는 고분자 담체를 제조하는 제 3단계;
- <21> d) 상기 제조된 고분자 담체를 헤테로폴리산을 에탄올(95%)에 녹인 용액에 첨가한 후, 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 상온에서 20시간 동안 담지시키는 제 4단계; 및
- <22> e) 상기 d) 단계의 결과물을 탈이온수로 세척한 후, 100℃에서 12시간 동안 건조하는 단계.
- <23> 본 발명의 제조방법에서, 상기 a)단계에서 용매는 본 발명의 고분자 물질을 녹일 수 있는 어떠한 용매도 사용가능하나, 바람직하게는 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 메탄올, 아세톤 및 클로로포름 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N,N-dimethylformamide(DMF)인 것이 적당하다.
- <24> 본 발명의 제조방법에서, 상기 b)단계에서 가교제와 개시제는 각각 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)와 α, α' -azobis(isobutyronitrile), AIBN인 것이 바람직하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <25> 이하, 도면을 참조한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.
- <26> **실시예 1. 아마이드 작용기를 가진 고분자 담체의 제조**
- <27> 단량체의 중합과정은 우선 메타크릴아마이드(methacrylamide)와 템플레이팅 물질(templating agent)을 용매(N,N-dimethylformamide, DMF) 속에서 충분히 오리엔트 시킨 뒤, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)와 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), α, α' -azobis(isobutyronitrile)(AIBN)를 넣고 중합하였다. 중합과정 후, 충분한 양의 NaOH 수용액을 템플레이팅 물질을 제거하고, 증류수(D.I. water)로 충분히 세척하였다. 이후 진공오븐 속에서 100℃로 충분히 건조시켰다.
- <28> 구체적으로, 메틸 메타크릴레이트 8.5 mol%와 메타크릴아마이드 8.5 mol%를 단량체(monomer)로 하여 DMF 용매상에서 템플레이트 분자(template molecules)인 벤질말론산(benzylmalonic acid)를 3 mol% 넣어 오리엔트 시켰다. ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) 80 mol%를 가교제(cross-linker)로서, α, α' -azobis(isobutyronitrile)(AIBN)를 개시제로 넣고 70℃에서 16시간 동안 중합시켰다.
- <29> 여기서 단량체로 쓰인 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴아마이드가 50:50의 몰 비로 사용되었으며, 합성된 담체는 APMA50으로 표기하였다. 즉, 사용된 단량체의 총 몰 수에 대한 메타크릴아마이드 단량체의 몰 함량을 δ 라고 할 때, 해당 담체는 모두 APMA δ 로 표기하였다. 메틸 메타크릴레이트 16.49 mol%와 메타크릴아마이드 0.51 mol%의 비율로 사용하여 APMA3을 제조하고, 메틸 메타크릴레이트 13.60 mol%와 메타크릴아마이드 3.40 mol%를 사용하여 APMA20을 제조하였다. 템플레이트 분자로 사용된 벤질말론산을 묽은 NaOH를 이용해 제거하면 고분자 담체에는 템플레이트 분자 크기에 상응하는 담체 기공이 형성된다. 벤질말론산 대신 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 페닐아세트산(phenylacetic acid) 등의 카르복실기를 가지는 산을 템플레이트 분자로 활용하면 해당 분자의 크기에 상응하여 담체 기공이 변화하게 된다. 템플레이트 분자를 다르게 선택함으로써 기공특성이 변화하는 것을 질소 흡착 분석 (도 3)을 사용하여 확인하였다 (표 1 및 도 3).

<30> [표 1]. 템플레이트 분자에 따른 고분자 담체의 특성 분석

	APMMA (acetic acid)	APMMA50 (benzylmalonic acid)
Surface Area (m ² /g)	136.26	141.08
Pore Volume (cm ³ /g)	0.26	0.18
Pore Size (Å)	72.91	49.11

<31>

<32> 담체 제조의 일례로서, APMMA50의 경우는 각 구성요소의 사용량은 다음과 같다: MMA 0.085 mol (2.84 g), Methacrylamide 0.085 mol (2.41 g), EDGMA 0.80 mol (52.86 g), Benzylmalonic acid 0.03 mol (1.94 g), AIBN 0.01 mol (0.55 g).

<33> **실시예 2. 제조된 고분자 담체에 헤테로폴리산을 담지시키는 방법**

<34> 헤테로폴리산의 한 종류인 phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀)를 에탄올(ethanol)(95%)에 녹인 용액 300 mL에 (5 g HPW/L EtOH, 10 g HPW/L EtOH, 20 g HPW/L EtOH 의 양으로 담지시킴) 위에서 만든 APMMA50을 첨가한 후, rotary evaporator를 사용하여 상온에서 20시간 동안 담지 시켰다. 곧바로 여분의 남아있는 에탄올을 제거하기 위해서 60℃에서 6시간 동안 증발시켰다. 그리고 담지 시 아마이드 작용기에 고정화되지 못한 헤테로폴리 음이온 (heteropolyanion)을 제거하기 위해 탈이온수를 사용하여 세척한 후 다시 100℃에서 12시간동안 건조시켰다. 헤테로폴리산을 담지시키지 않은 순수 APMMA-50 (a)와 10 g HPW/L EtOH를 담지시킨 APMMA-50 (b)의 SEM 사진을 도 8에 나타내었다.

<35> **실시예 3. 제조된 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매의 특성 분석**

<36> 이렇게 분자 각인 기법에 의해 제조된 전도성 골격 고분자에 담지된 헤테로폴리산 촉매는 적외선 분광 분석 (도 4)과 유도결합 플라즈마 방출 분광 분석 (도 5)을 통해 그 담지 여부를 확인할 수 있었다. 도 4를 보면 APMMA 담체의 아마이드 함량이 증가할수록 헤테로폴리산의 특성 IR 피크가 커지고 있어 담지된 헤테로폴리산의 양이 증가함을 알 수 있다. 즉, APMMA 담체 제조 시 아마이드가 포함된 메타크릴아마이드 단량체의 양을 조절함으로써 헤테로폴리산의 담지량을 제어할 수 있음을 알 수 있다. 각 담체에 담지된 헤테로폴리산의 양은 유도결합 플라즈마 방출분광 분석 결과인 [표 2]에서 확인할 수 있는데, 이것은 골격고분자를 이루고 있는 아마이드기 단량체의 양이 증가할수록 기공내에 고정화되어 담지된 헤테로폴리산 양이 증가하는 것을 말해주고 있다.

<37> [표 2]. 각 담체에 따른 헤테로폴리산 담지량

고분자 담체의 종류	담지된 헤테로폴리산의 중량 %
APMMA3	1.0 % 이하
APMMA20	5.5 %
APMMA50	6.5 %
APMMA70	8.9 %

<38>

<39> 한편, 도 6에서 담지 촉매(H₃PW₁₂O₄₀/APMMA50)의 XRD(X-선 회절분석) 분석 결과를 보면, 헤테로폴리산이 XRD에 감지될 정도로 충분히 담지 되어 있음에도 불구하고 (이는 상기 유도결합 플라즈마 방출 분광 분석 결과인 표 2를 보면 알 수 있다), 헤테로폴리산 (H₃PW₁₂O₄₀)의 XRD 특성 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 잘 알려져 있는 XRD 분석의 해석 방법론에 의하면, 이는 담지된 물질이 담체 위에 분자 단위로 매우 고분산되어 있음을 의미한다. 즉 제조된 담체는 헤테로폴리산을 매우 효과적으로 고분산 담지할 수 있는 우수한 담체임을 보여주는 결과이다.

<40> 도 7에서는 헤테로폴리산 담지 촉매의 산 촉매 활성을 대표적인 산 촉매 반응중 하나인

1,3,5-trimethylbenzene의 사이클로헥산 알킬화(cyclohexene alkylation)를 통해 측정한 것이다. 여기서 알킬화 반응물인 사이클로헥산(cyclohexene)의 전환율이 클수록, 해당 촉매의 산 촉매 활성은 우수하다고 할 수 있

다. 도 7을 보면 제조된 헤테로폴리산 담지 촉매들이 담지가 되지 않은 헤테로폴리산 촉매보다 산 촉매 활성이 월등히 우수함을 알 수 있다. 이 반응결과는 본 발명을 통해 제조된 고분자 담체가 헤테로폴리산을 효과적으로 담지하여 그 촉매 활성을 극대화시켜주고 있다는 결정적인 반증이라 할 수 있다.

산업이용 가능성

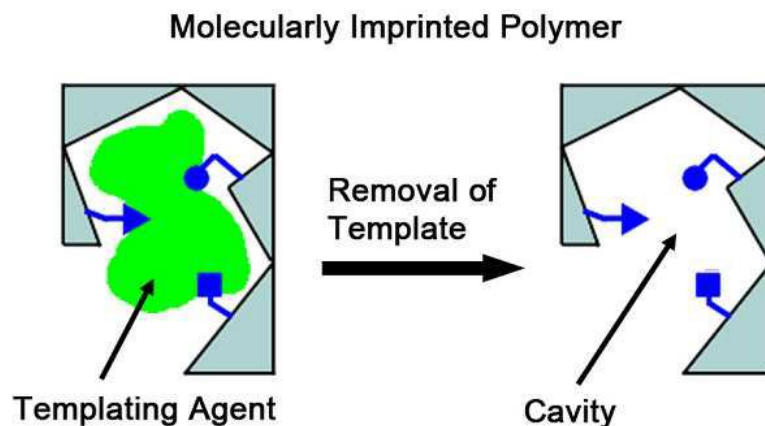
<41> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 고분자 담체와 헤테로폴리산의 결합력이 강하고 촉매 반응 시 헤테로폴리산의 유실이 적으면서도 템플레이트 분자(template molecule)를 이용하여 기공을 조절할 수 있는 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자촉매는 기존의 헤테로폴리산의 촉매 활성을 극대화 시킬 수 있어 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

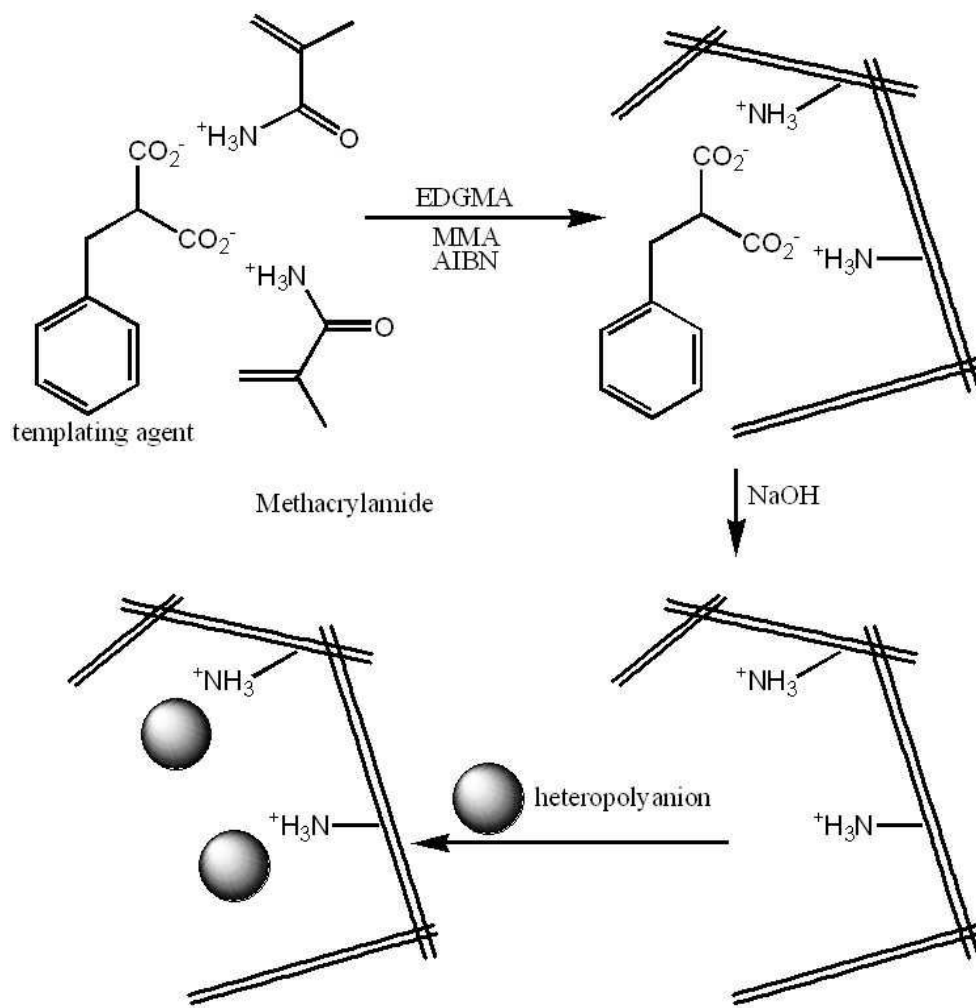
- <42> 도 1은 본 발명에서 사용된 분자 각인 기법(molecular imprinting technique)을 이용하여 골격고분자를 제조하는 원리를 나타낸 것이다.
- <43> 도 2는 본 발명에서 분자 각인 기법(molecular imprinting technique)으로 중합한 분자 각인 골격고분자(molecularly imprinted polymer)에 헤테로폴리산을 담지시킬 때, 골격고분자 내에 존재하는 아민(amine) 또는 아마이드(amide) 작용기(functional group)의 NH_3^+ 와 헤테로폴리산(heteropolyacid)의 헤테로폴리음이온(heteropolyanion)형이 전기화학적으로 고정화 되는 원리를 나타낸 것이다.
- <44> 도 3은 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매의 질소 흡착 분석 결과를 나타낸 것이다.
- <45> 도 4은 헤테로폴리산이 고분자 담체에 효과적으로 담지되었는 지를 알아보기 위하여 수행한 적외선 분광 분석(FT-IR)의 결과이다.
- <46> 도 5는 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자 촉매의 유도결합 플라즈마 방출 분광 분석 결과를 나타낸 것이다.
- <47> 도 6는 헤테로폴리산(heteropolyacid)이 담지된 고분자 담체 촉매의 X-선 회절 분석(XRD) 결과이다.
- <48> 도 7은 본 발명의 헤테로폴리산 담지 고분자촉매와 헤테로폴리산을 담지하지 않은 벌크 헤테로폴리산 촉매의 산 촉매 활성을 사이클로헥산과 1,3,5-trimethylbenzene의 알킬화(alkylation) 반응을 통해 비교한 결과이다.
- <49> 도 8은 헤테로폴리산을 담지시키지 않은 순수 APMMA-50 (a)와 10 g HPW/L EtOH를 담지시킨 APMMA-50 (b)의 SEM 사진이다.

도면

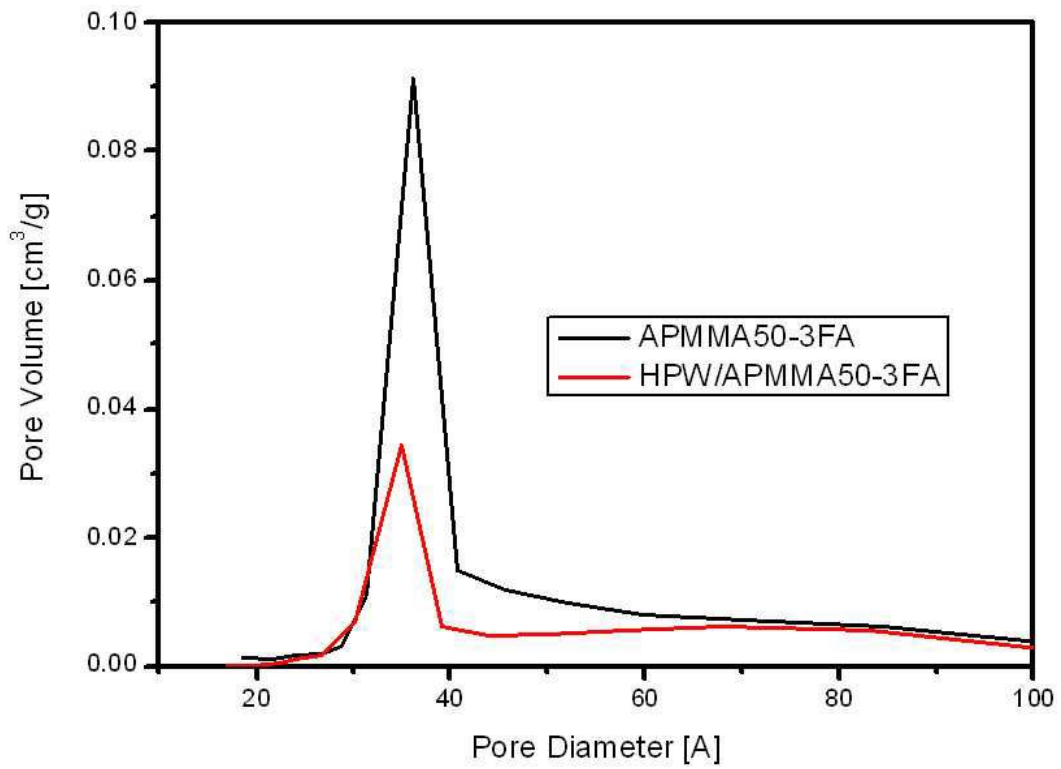
도면1



도면2

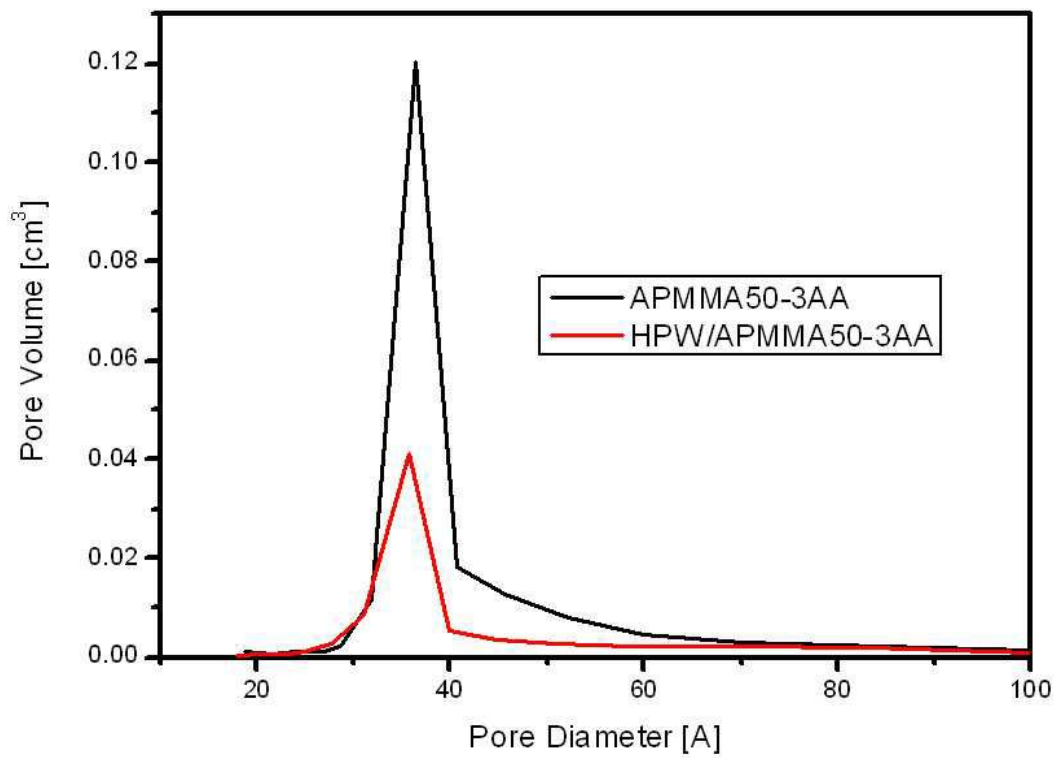


도면3a



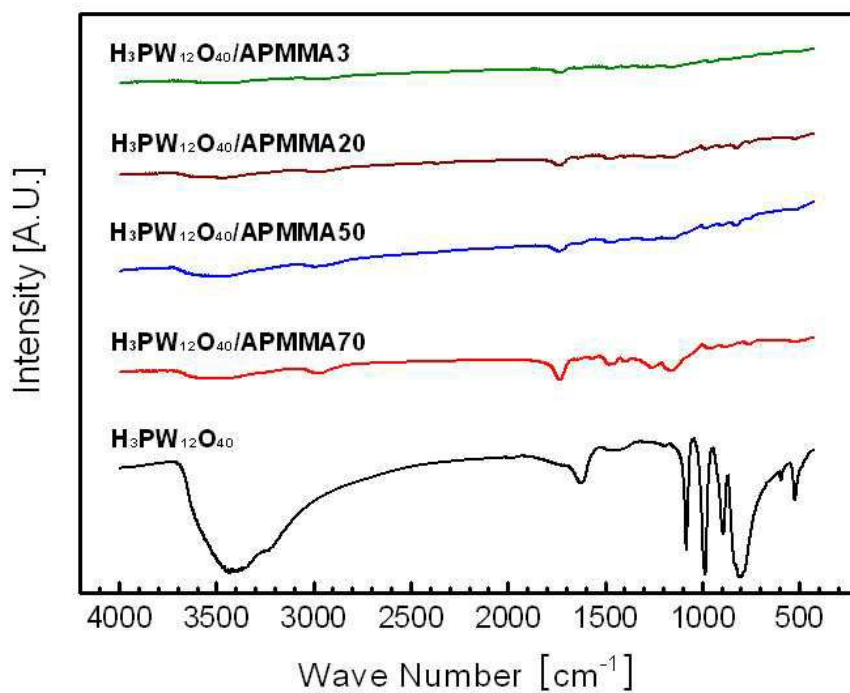
	APMMA50-3FA	HPW/APMMA50-3FA
Surface Area (m ² /g)	122.05	46.43
Pore Volume (cm ³ /g)	0.17	0.08
Pore Size (Å)	53.54	64.97

도면3b



	APMMA50-3FA	HPW/APMMA50-3FA
Surface Area (m ² /g)	141.08	47.10
Pore Volume (cm ³ /g)	0.18	0.07
Pore Size (Å)	49.11	56.77

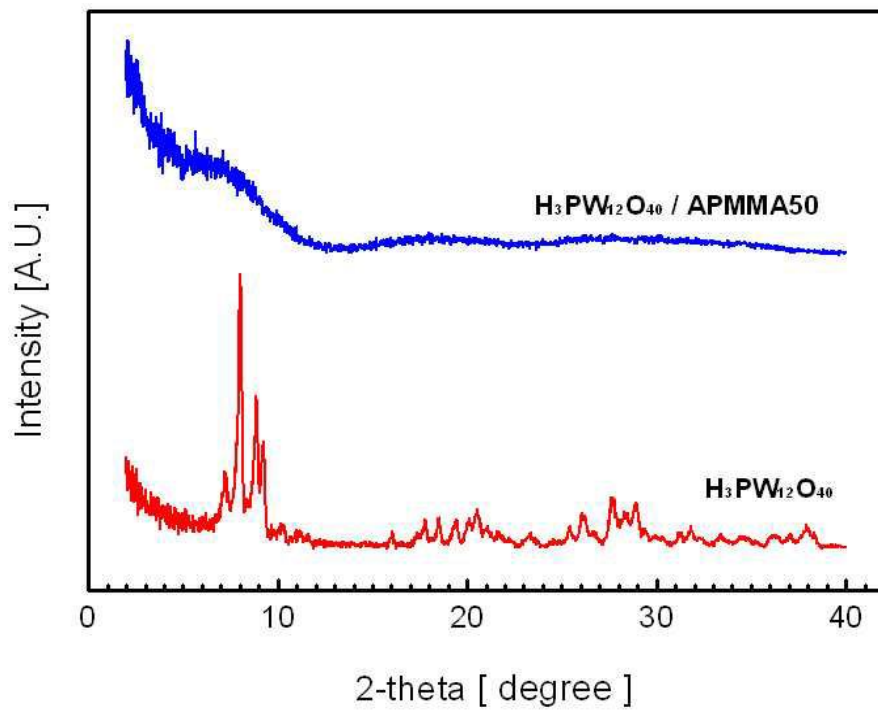
도면4



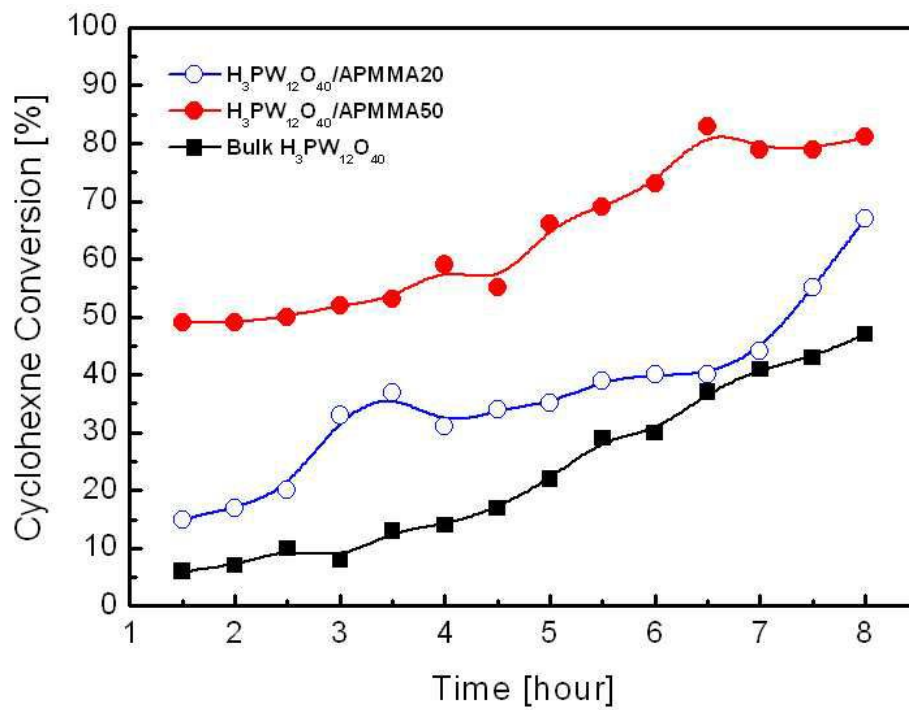
도면5

Support	The amount of W (ppm)
APMMA50-3BMA	<2
APMMA50-3BMA using 5g HPW/EtOH	103,200
APMMA50-3BMA using 10g HPW/EtOH	140,700
APMMA50-3BMA using 20g HPW/EtOH	345,500

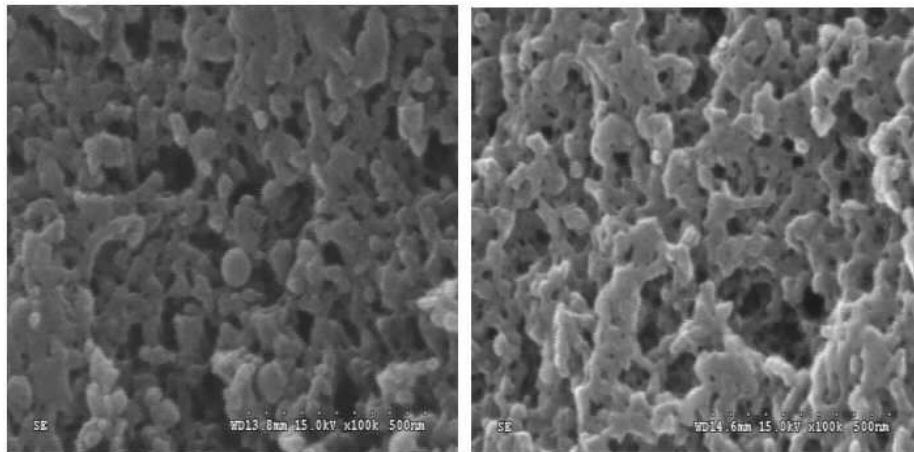
도면6



도면7



도면8



(a)

(b)