

스티렌 산화반응에 대한 V-KIT-6의 촉매특성 고찰

김상윤 · Balasamy R. Jermy · Kanattukara V. Bineesh · 임동옥* · 김경훈 · 박대원†

부산대학교 응용화학공학부 생산기술연구소
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
*세기아케마 주식회사
637-940 경남 함안군 칠서 지방산업단지
(2009년 2월 3일 접수, 2009년 3월 20일 채택)

Catalytic Performance of V-KIT-6 for the Oxidation of Styrene

Sang-Yun Kim, Balasamy R. Jermy, Kanattukara V. Bineesh, Dong-Ok Lim*, Kyung-Hoon Kim and Dae-Won Park†

Division of Chemical Engineering/Research Institute of Industrial Technology(RIIT), Pusan National University,
San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

*Seki Arkema Co., Ltd., Chilseo Industrial Complex, Haman-Gun, Gyeongnam 637-940, Korea

(Received 3 February 2009; accepted 20 March 2009)

요 약

바나듐이 담지된 3차원 입방구조의 V-KIT-6를 Pluronic P123 공중합체를 구조형성제로 사용하고, 부탄올을 보조 계면활성제로 사용하여 TEOS와 NH_4VO_3 로부터 수열합성법으로 제조하였다. 제조한 V-KIT-6는 좁은 기공분포(~ 6.0 nm)를 가지고 넓은 비표면적($\sim 1,000$ m^2/g)을 보여주었다. V-KIT-6에서 V의 배위 특성 등은 ^{51}V 스핀 공명 NMR과 ESR을 이용하여 분석하였다. 제조된 V-KIT-6는 테트라부틸 하이드로 퍼옥사이드(TBHP)를 산화제로 사용한 스티렌의 직접 산화반응에서 우수한 촉매활성을 나타내었다.

Abstract – The direct incorporation of vanadium into the three-dimensional(3-D) cubic Ia3d mesostructure designated as V-KIT-6 was carried out hydrothermally using a Pluronic P123 and *n*-butanol as the structure-directing mixture, tetraethylorthosilicate(TEOS) as the silica source and NH_4VO_3 as the vanadium source. The obtained V-KIT-6 showed a very high specific surface area $\sim 1,000$ m^2/g with tunable pore diameters in narrow distribution of sizes ~ 6.0 nm. The coordination and nature of V sites in V-KIT-6 are characterized by ^{51}V -spin-echo NMR analysis. The calcined V-KIT-6 materials showed excellent catalytic activity in the direct oxidation of styrene using tert-butyl hydroperoxide(TBHP) as an oxidant.

Key words: KIT-6, Hydrothermal, Vanadium, Styrene Oxidation

1. 서 론

메조포어 분자체에 바나듐을 담지하는 연구는 촉매로의 응용가능성이 높아 많은 관심을 받고 있다. 그러나 대부분의 연구들은 1차원 육방정계의 구조를 갖는 MCM-41에 대하여 다루고 있다[1,2]. Gontier와 Tuel[3]은 바나듐이 담지된 메조포어 MCM-41 분자체의 특성분석에 대하여 상세하게 보고하였다. 그들은 V-MCM-41 촉매의 바나듐은 소성을 거친 후에도 바로 합성된 V-MCM-41과 마찬가지로 같은 배위상태이고, 실리케이트 골격(framework)과는 직접적인 화학결합을 하지 않는다는 것에 주목하였다. 육방정계 SBA-15의 합성방법 최적화와 촉매의 활성에 관한 연구는 지난 수년간 상당히 많은 관심을 받아왔다[4]. 그러나 그러한 잠재적 가치에도 불

구하고 SBA-15에 바나듐을 직접 도입하는 것에 관련된 연구 논문은 겨우 몇 편에 불과하였다[5, 6]. 이것은 강한 산성의 수열합성 조건에서 금속-O-Si 결합이 쉽게 분리되어 SBA-15에 금속 이온이 도입되는 것이 어렵기 때문이다. 그러므로 SBA-15를 먼저 합성하고 여기에 그래프팅(grafting) 방법으로 금속이온을 도입하는 연구들이 수행되었다. 그러나 이 방법도 extra-framework의 형성과 불균일한 활성점 분포 등에 의해 비표면적, 세공부피, 세공크기 등을 감소시키는 단점이 있었다[7].

쉽게 접근이 가능하고 큰 기공을 균일하게 갖는 메조기공 물질들 중에서 실린더 구조를 가진 SBA-15(p6mm)[8]과 등지(cage) 구조의 SBA-16(Im3m)[9] 등과 같이 큰 기공을 갖는 3차원 메조포어 실리카 물질이 아주 많은 관심을 받고 있다. 그러나 금속 담지 양이 많아지면 입방격자구조가 육방정계로 변형된다[10]. 한편 최근에 큰 기공을 가진 입방 Ia3d 구조의 메조기공 물질인 KIT-6이 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)를 이용하여 여러 가지 조건에서 합성

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwpark@pusan.ac.kr

*이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

되었다[11]. 이 물질은 연속적인 키랄 채널의 구조가 서로 침투하는 형태의 3차원 입방 Ia3d 메조기공 구조로 이루어져 있다. 이 독특한 3차원 채널 구조는 잘 개방된 큰 기공을 가지고 있어 기공이 막히는 현상이 일어나지 않고 물질의 확산이나 함입(inclusion)이 용이한 것으로 알려져 있다. 그러나 금속이 담지된 KIT-6 물질에 관한 연구는 아직 많이 수행되지 않고 있다.

일반적으로, 바나듐을 담지한 메조포어 분자체의 합성은 상대적으로 긴 합성시간이 필요하다[12-16]. 또한 지금까지 발표된 바에 의하면 실제 치환된 바나듐 양은 매우 적다. Ryoo 등[11]은 0.017 P123/1.0 TEOS/1.31 BuOH/1.83 HCl/195 H₂O의 조성을 갖는 조건에서 높은 품질의 KIT-6 물질의 합성에 관한 연구를 보고하였다. KIT-6 제조와 같은 조건에서 바나듐을 담지하기 위하여 Si/V 비를 30으로 V-KIT-6 합성을 시도하였으나 입방구조가 약화되는 현상이 나타났다. 이와 같이 금속을 담지시키는 합성조건 및 방법을 최적화하지 않으면 상호 연결된 기공 복합체에 부정적인 효과로 나타났다. 이에 따라 본 연구팀은 KIT-6에 많은 양의 바나듐을 담지시키는 연구를 수행하여 합성조건의 최적화에 대해서 먼저 연구결과를 발표하였다[17]. 본 연구는 이에 대한 계속 연구의 하나로서 제조된 V-KIT-6의 스티렌 산화반응에 대한 반응 특성을 중점적으로 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 합성

V-KIT-6은 구조유도제인 삼중블록 공중합체 Pluronic P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, MW=5,800, Aldrich)과 보조 구조유도 물질인 n-부탄올(Aldrich, 99.4%), 실리카 원으로서 TEOS(Aldrich, 98%), 그리고 바나듐 원으로서 NH₄VO₃(Aldrich, 99.9%)를 이용하여 제조하였다. 물 비는 0.017 P123/0.08~2.4 V/1.0~2.0 TEOS/1.31~1.70 BuOH/1.83~3.0 HCl/195 H₂O 범위 내에서 다양하게 변화시켰다. P123 4.0 g과 37 wt.% HCl 7.4 g을 증류수 144 g에 완전히 용해시킨 후 부탄올 4.0 g을 가하였다. 그리고 8.6 g의 TEOS와 바나듐 정량을 동시에 깨끗한 균질용액에 부가하였다. 이 혼합물을 353~403 K 온도조건에서 24~48 시간 동안 격렬히 교반하였다. 침전물을 걸러서 수세한 후 24시간 동안 건조하였다. 얻어진 물질을 오븐에서 298 K에서 823 K까지 1 K/min의 속도로 승온하여 8시간 동안 질소 분위기에서, 그리고 8시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다.

2-2. 분석

결정구조의 특성분석을 위하여 X-ray diffraction(XRD, Philips X'pert PRO MRD system) 분석을 실시하였고, KIT-6에 포함된 금

속 함량을 측정하기 위하여 ICPOES(JOBIN YVON) 분석과 XRF(Philips PW2400) 분석을 실시하였다. 비표면적과 기공부피 그리고 기공크기 분포 분석을 위하여 BET(Micromeritics ASAP-2010) 분석을 실시하였다. 촉매의 바나듐 배위특성은 ⁵¹V 스핀 공명 NMR(Bruker DSX 400 spectrometer, $\nu_0=105.2$ MHz ⁵¹V resonance)을 사용하여 9.4T 자기장 하에서 실시하였다. 시료는 100 °C 진공 하에서 하루 동안 전처리를 한 후 질소 분위기의 글로브 박스에서 로터에 넣어 밀봉하였다. V-KIT-6의 산 특성은 암모니아 승온 탈착법(NH₃-TPD)으로 관찰하였다.

2-3. 촉매 반응

스티렌 산화반응은 2.6 mmol의 스티렌을 10 mL의 아세토니트릴 용매에 2.6 mmol의 산화제 TBHP(70% 수용액)와 함께 넣고 액상에서 회분 식으로 실시하였다. 50 mg의 촉매를 사용하여 상압 하에서 상온에서부터 80 °C의 온도범위에서 24시간 동안 실시하였다. 반응 후 촉매는 분리하였고 생성물은 GC로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 물리화학적 특성분석

이전의 연구에서 최적조건으로 선정한 0.017 P123/1.3 TEOS/1.31 BuOH/3.0 HCl/195 H₂O의 물비를 갖는 조건에서 100 °C에서 Si/V 비를 다양하게 변화시켜 제조한 V-KIT-6의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다[18]. V-KIT-6 촉매의 단위격자 파라미터는 $a_0=6^{1/2}d_{211}$ 식을 이용하여 계산한 결과 대략 21.8~23.1 nm이다. 단위격자 파라미터의 증가는 헤테로원자가 도입되었다는 것과 전이금속에 의해 축진된 무정형 실리카 벽의 가교로 인하여 기공 벽이 두꺼워진 것을 의미한다[19]. 세공 벽이 두꺼워지는 것과 단위격자가 커지는 현상은 바나듐이 제대로 담지되었다는 증거이다. 벽의 두께가 대략 5 nm로 유지되어 상대적으로 높은 바나듐 함량을 메조포어에 담지시킬 수 있다. ICP-OES를 통하여 측정한 바나듐 금속의 담지량은 0.32~4.9 wt%이었다. XRF에 의해 측정한 V-KIT-6의 Si/V 비는 합성을 위해 사용한 바나듐 양과 거의 일치하였다. 본 연구에서 담지시킨 바나듐의 함량은 매우 짧은 합성시간임에도 불구하고 이전의 논문에 비하여 높았다. 그러나 바나듐 함량을 Si/V=5까지 증가시키면 합성조건에 상관없이 메조포어 구조가 파괴되는 결과를 초래하였다[18].

Fig. 1에는 처음 합성된 상태의 V-KIT-6에 대하여 77 K에서 분석한 ESR 스펙트럼을 나타내었다. g=2.0 근처에서 미세 신호가 관찰되는데 이는 사면체구조와 배위된 [O₂]의 존재를 나타내는 전형적인 현상이다[20]. 이것은 촉매가 합성되는 동안에 대부분의 바나듐

Table 1. Textural properties of KIT-6 synthesized with various Si/V ratios with a gel composition of 0.017 P123/1.3 TEOS/1.31 BuOH/3.0 HCl/195 H₂O at 100 °C

Catalysts	Si/V in gel	V (wt.%)	d ₂₁₁ (Å)	a ₀ (nm)	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	d (nm)	NH ₃ desorbed (mmol/g)
V-KIT-6	5	-	-	-	42.3	40.7	0.23	-	-
V-KIT-6 (11)	10	4.95	93.0	22.7	712	6.0	1.17	5.3	5.918
V-KIT-6 (49)	40	1.89	91.1	22.3	691	6.0	1.10	5.1	2.502
V-KIT-6 (65)	60	1.74	94.6	23.1	916	5.7	1.19	5.8	4.557
V-KIT-6 (212)	200	0.46	90.2	22.0	1036	5.8	1.37	5.2	1.900
V-KIT-6 (305)	300	0.32	89.3	21.8	837	5.7	1.24	5.2	1.536

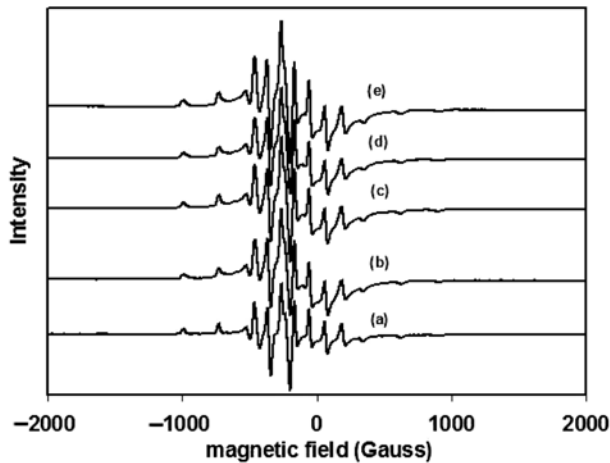


Fig. 1. ESR spectra of as-synthesized V-KIT-6 samples (a) Si/V=305, (b) Si/V=212, (c) Si/V=65, (d) Si/V=49 and (e) Si/V=11.

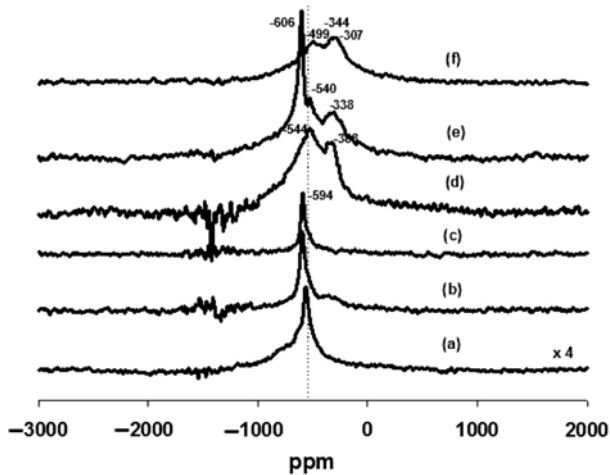


Fig. 2. ^{51}V -NMR spectra of V-KIT-6 with various Si/V ratios in dehydrated conditions (a) Si/V=305, (b) Si/V=212, (c) Si/V=65, (d) Si/V=49, (e) Si/V=11 and (f) Si/V=30 at 1.83.

이온이 실리카 매트릭스에 도입되고 있음을 의미한다. 특히 바나듐이 실리카 구조의 외부표면에 존재하며 대기 중의 산소가 접근할 수 있는 상태이다.

Fig. 2와 3은 각각 소성된 V-KIT-6와 이것을 수화시킨 것에 대한 ^{51}V 스핀 공명 NMR 분석 스펙트럼을 나타낸다. 피크의 절대적 세기는 바나듐의 함량에 따라 직선적으로 증가한다. Eckert와 Wachs[21]는 화학적 이동(chemical shift)의 이방성(anisotropy)이나 2차 4극자(quadrupolar) 이동에 의하여 분석된 스펙트럼의 모양이 정해진다고 보고하였다. 바나듐 화합물의 분석 스펙트럼 모양은 산소 환경(oxygen environment)의 대칭성을 결정한다. VO_x 단위에서 결합길 이와 결합각도가 많이 벗어날수록 스펙트럼에서 이방성이 많이 관찰된다. 590 ppm 부근에서 나타나는 좁은 대칭적 스펙트럼은 제올라이트에서 관찰되는 것과 유사하게 실리카 골격구조와 직접적인 상호작용에 의해 생성되는 거의 대칭성 사면체구조에 있는 V^{5+} 의 존재에 의한 것으로 해석될 수 있다[22]. 388 ppm 부근의 피크는 금속 함량이 1.89 wt.%(Si/V=49)로 증가함에 비례하여 증가한다(Fig. 2(d)). 이러한 화학적 이동이 나타나는 것은 6 배의 바나듐의 축방향 스펙트럼의 수직방향 성분에 기인한다. Si/V=49인 V-KIT-6에서 바나듐은 표면 실라놀 그룹(silanol group)과 결합하는 경향을 나

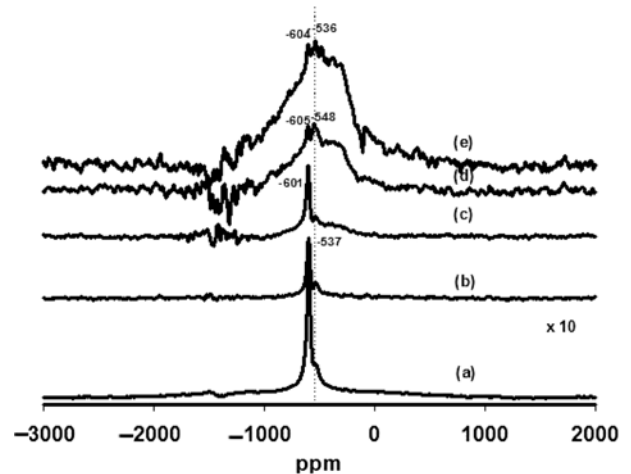


Fig. 3. ^{51}V -NMR spectra of V-KIT-6 with various Si/V ratios in hydrated conditions (a) Si/V=305, (b) Si/V=212, (c) Si/V=65, (d) Si/V=49 and (e) Si/V=11.

타내게 되고, 그 결과 바나듐의 물 분자로의 접근성이 증가하여 방금 새로 소성한 시료에서도 바나듐의 부분적인 가수분해를 유발한다. Fig. 2(e)의 Si/V=11인 V-KIT-6 스펙트럼은 수화된 상태의 V-KIT-6와 비슷하게 606 ppm 부근으로 피크가 이동되는 거동을 보인다. 이것은 바깥 표면에 과량의 바나듐이 존재함을 나타낸다. 비록 금속이 바깥 표면에 존재하고 있지만 V-KIT-6(11)은 염산의 양을 최적화하기 전인 $x=1.83$ 을 사용하여 합성한 V-KIT-6(Fig. 2(f))와 달리 V_2O_5 결정이 거의 없거나 아주 조금밖에 존재하지 않는다. 결정성 V_2O_5 피크는 -307 ppm 부근에서 관찰된다(Fig. 3(f)). 한편 Fig. 3(a-e)에는 수화된 V-KIT-6에 대하여 물의 배위 효과를 나타내었다. 시료는 대기압 하에서 개봉하여 6일간 방치한 것을 사용하였다. 모든 수화된 V-KIT-6 시료들에서 $\delta=-330\pm 100$ ppm과 $\delta=-540\pm 10$ ppm에서 피크 이동이 관찰되었고, 피크의 세기가 감소하였는데 이것은 물 분자가 활성점에 쉽게 접근할 수 있음을 보여준다. 따라서 가역적인 redox 순환이 일어날 수 있다.

V-KIT-6 물질의 NH_3 -TPD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었고 탈착된 암모니아의 양을 Table 1에 정리하였다. 분석 결과로부터

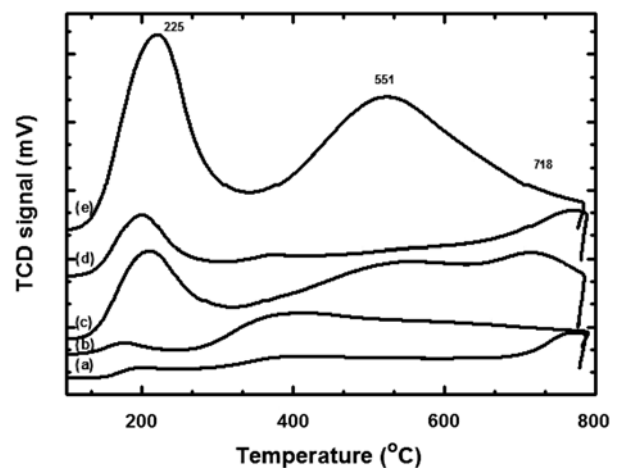


Fig. 4. NH_3 -TPD spectra of V-KIT-6 with various Si/V ratios in dehydrated conditions (a) Si/V=305, (b) Si/V=212, (c) Si/V=65, (d) Si/V=49 and (e) Si/V=11.

Table 2. Conversion of styrene and selectivities to products for V-KIT-6 with various Si/V ratios

Catalysts	Temp (°C)	Conv. (%)	BZ (%)	SO (%)	PhA (%)	Others (%)
V-KIT-6 (305)	40	60.5	75.3	16.2	7.5	1.0
V-KIT-6 (212)	80	99.1	52.4	10.1	12.2	25.3
V-KIT-6 (212)	60	98.2	62.1	16.5	11.4	10.0
V-KIT-6 (212)	40	97.9	72.6	17.1	10.2	0.2
V-KIT-6 (65)	40	83.2	63.2	19.5	7.4	9.9
V-KIT-6 (49)	40	79.5	58.7	22.4	13.5	5.4
V-KIT-6 (11)	40	90.5	61.5	24.0	13.2	1.3

BZ = Benzaldehyde, SO = Styrene oxide, PhA = Phenyl acetaldehyde, Reaction condition: styrene/TBHP = 2/1, catalyst amount = 0.05 g, time = 24 h.

200~800 °C의 온도 범위에서 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 확연한 탈착 피크를 보이고 있다. 바나듐의 담지 량에 따라 산점의 존재를 나타내는 피크의 위치 및 크기가 많이 변화하는 것을 볼 수 있다. 브뤼스테드 산점은 골격구조에 사면체로 배워된 바나듐에 의한 것으로 알려져 있다. Fig. 4(e)에 보는 바와 같이 바나듐 금속의 담지 량이 증가하면 300 °C와 500 °C 부근에서 관찰되는 중간 및 약한 세기의 브뤼스테드 산점이 증가함을 알 수 있다.

3-2. 촉매반응

3-2-1. Si/V 몰 비의 영향

3차원 V-KIT-6의 촉매활성 실험을 위하여 테트라부틸 하이드로 퍼옥사이드(TBHP)를 산화제로 사용하여 대기압에서 반응온도 범위 40~80 °C에서 24시간 동안 액상반응 실험을 수행하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 주요 생성물은 벤잘데히드(benzaldehyde), 스티렌옥사이드(styrene oxide)와 상당량의 페닐아세탈데히드(phenyl acetaldehyde) 등이다. 모든 V-KIT-6 촉매는 40 °C의 낮은 반응 온도에서도 높은 활성을 보여주었다. 스티렌의 전화율과 에폭시반응(epoxidation)의 선택도는 V-KIT-6의 바나듐 함량에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 여기서 Si/V 몰 비가 49에서 212로 바나듐 담지 량이 감소함에 따라 스티렌의 전화율은 증가하였다. 바나듐 함량이 0.46 wt.%의 V-KIT-6(212)는 낮은 반응 온도인 40 °C에서 97.9%의 스티렌 전화율과 72.6%의 벤잘데히드 선택도로 최고의 활성을 나타내었다. NH₃-TPD 분석에서 관찰한 바와 같이 이 V-KIT-6(212) 촉매는 전체 산성도는 낮지만 사면체 구조의 배워된 바나듐 이온에 기인한 중간세기의 브뤼스테드 산점에 의해 높은 활성을 나타내었다. 한편 Si/V 몰 비를 305로 바나듐의 담지 량을 더 감소시키면 스티렌의 전화율이 감소하였고, 반응온도를 높이면 벤잘데히드의 선택도가 오히려 다소 감소하는 결과를 나타내었다. 4.95 wt.% 바나듐이 담지된 V-KIT-6(Si/V=11)의 경우는 비록 스티렌의 전화율은 90.5% 정도로 높아 보였으나 부생성물(스티렌옥사이드와 페닐아세탈데히드)의 선택도가 상당히 높았다.

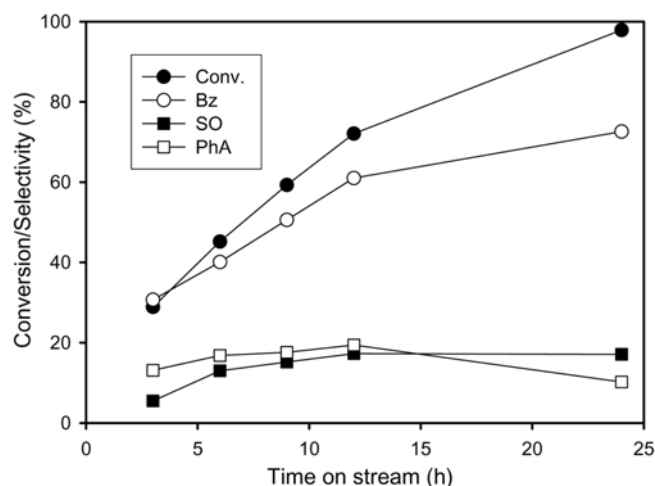


Fig. 5. Time variant conversion of styrene and selectivities to products for V-KIT-6 (212) [styrene/TBHP=2/1, catalyst=0.05 g, T=40 °C].

3-2-2. 반응시간의 영향

반응시간의 경과에 따른 생성물의 분포를 고찰하기 위하여 V-KIT-6(212) 촉매에 대하여 스티렌/TBHP의 비를 2:1로 사용하여 40 °C에서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 스티렌의 전화율과 벤잘데히드의 선택도는 시간이 경과함에 따라 계속하여 증가하는 경향을 나타내었다. 스티렌의 전화율은 반응 후 3시간일 때 25.8%에서 24시간 후에는 71.8%로 증가하였고, 벤잘데히드의 선택도도 21.7에서 64.3%로 증가하였다. 스티렌옥사이드와 페닐아세탈데히드의 선택도는 12시간 정도까지 각각 13.6%와 17.1%로 증가하다가 그 이후에는 거의 일정하거나 다소 감소하는 경향을 보였다.

3-2-3. 스티렌/TBHP 몰비의 영향

V-KIT-6(212)를 사용하여 스티렌과 TBHP의 몰 비(1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 3:1, 4:1)의 영향을 알아보기 위해서 40 °C에서 24시간 동안 반

Table 3. Effect of styrene/TBHP mole ratio on the conversion and selectivities to products for V-KIT-6 (212)

Styrene/TBHP	Conv. (%)	BZ (%)	SO (%)	PhA (%)	Others (%)
1/4	96.2	32.1	36.4	30.5	1.0
1/2	99.9	54.5	17.2	12.3	16.0
1/1	75.8	75.5	14.6	6.7	3.2
2/1	97.9	72.6	17.1	10.2	0.2
3/1	46.8	67.1	23.5	9.3	0.1
4/1	38.1	43.4	16.2	24.6	15.8

Reaction condition: catalyst amount = 0.05 g, T= 40 °C, time = 24 h.

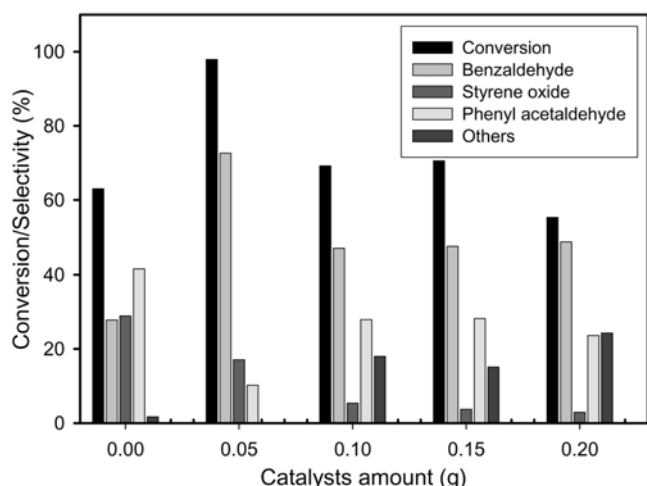


Fig. 6. Effect of catalyst amount on the conversion of styrene and selectivities to products for V-KIT-6 (212) [styrene/TBHP=2/1, T=40 °C; time=24 h].

응실험을 수행하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 스티렌과 TBHP의 몰 비를 1:1에서 1:2로 TBHP의 양을 증가시키자 스티렌 전화율은 거의 100%로 급격히 증가하였으나 벤잘데히드의 선택도는 54.5%로 크게 감소하였다. 스티렌과 TBHP의 몰 비를 1:4로 더욱 증가시켰을 때도 벤잘데히드의 선택도는 32.1% 정도로 낮게 유지되었다. 한편 스티렌옥사이드와 페닐아세탈데하이드의 선택도는 TBHP의 양이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 한편 스티렌과 TBHP의 몰 비가 2:1인 경우 스티렌의 양을 증가시켰을 때 스티렌 전화율이 97.9%로 몰 비가 1:1인 경우에 비해 크게 증가하였다. 스티렌의 몰 비를 3:1과 4:1로 계속 증가시킨 경우에는 스티렌의 전화율도 감소하고 에폭시반응의 선택도도 감소하였다.

3-2-4. 촉매량의 영향

촉매를 사용하지 않은 경우와 V-KIT-6(212)를 0.05~0.20 g으로 변화시켜 스티렌 산화반응을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 촉매를 사용하지 않은 경우에도 스티렌의 전화율이 80% 정도로 높았으나 벤잘데히드의 선택도는 27.8%로 낮았다. 0.05 g의 촉매를 사용한 경우 전화율은 97.9%, 벤잘데히드의 선택도는 72.6%이었으므로 촉매의 역할이 중요함을 알 수 있다. 그러나 촉매의 양을 0.10, 0.15, 0.20 g으로 증가시켜도 전화율은 오히려 감소하였고 벤잘데히드의 선택도도 50% 정도로 0.05 g의 작은 양을 사용한 것에 비해 훨씬 낮았다. 따라서 최적의 촉매량은 0.05 g이었으며, 이 경우에 활성점의 양이 적당하여 전화율이 증가하면서도 원하지 않는 반응에 참여할 수 있는 활성점이 적기 때문에 가장 좋은 벤잘데히드 선택도를 나타낸 것으로 판단된다.

3-2-5. 촉매의 재사용

촉매의 재사용에 따른 활성저하 현상을 관찰하기 위하여 V-KIT-6 (212)를 40 °C에서 반응에 사용한 후 여과하고 아세톤으로 세척하여 100 °C 오븐에서 12시간 건조시킨다. 이 촉매를 반응에 사용하기 전에 다시 공기 분위기에서 500 °C에서 3시간의 소성과정을 거쳤다. 이 경우의 스티렌 전화율은 96%, 벤잘데히드, 스티렌옥사이드, 페닐아세탈데히드의 선택도는 각각 66.8, 12.6, 20.6%로 나타나 활성이 비교적 잘 유지되고 있음을 나타내었다.

4. 결 론

KIT-6 격자에 바나듐을 도입하여 여러 가지 합성변수의 영향들을 고찰하였다. 바나듐이 담지된 KIT-6는 높은 바나듐 분산도와 표면적(~1,000 m²/g)을 나타내었다. 메조기공의 크기 분포는 5.7~6.0 nm로 좁은 분포를 가지고 격자 벽의 두께는 최대 5.8 nm이었다. 분광 분석을 통하여 쉬운 합성조건에서도 4.95 wt.%의 높은 양까지 바나듐 이온을 분산시킬 수 있음을 확인하였다. V-KIT-6를 TBHP를 산화제로 사용하여 스티렌의 직접 산화반응에 사용한 결과 80 °C 이하의 낮은 반응온도에서도 우수한 촉매활성을 나타내었고, 40 °C에서 스티렌과 TBHP의 몰 비가 1:2~2:1의 범위에서는 96% 이상의 높은 스티렌 전화율을 보였다.

감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Zhang, W., Wang, J., Tanev, P. T. and Pinnavaia, T., "Catalytic Hydroxylation of Benzene Over Transition-metal Substituted Hexagonal Mesoporous Silicas," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8**, 979-980(1996).
- Reddy, K. M., Moudrakaski, I. and Sayari, A. J., "Synthesis of Mesoporous Vanadium Silicate Molecular Sieves," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9**, 1059-1060(1994).
- Gontier, S. and Tuel, A., "Characterization of Vanadium-containing Mesoporous Silicas," *Microporous Mater.*, **5**, 161-171(1995).
- Luan, Z., Maes, E. M., Van der Heide, Paul A. W., Zhao, D., Roman, S. Czernuszewicz, and Kevan, L., "Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15," *Chem. Mater.*, **11**(12), 3680-3686(1999).
- Luan, Z., Bae, J. Y. and Kevan, L., "Vanadosilicate Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves Incorporated with N-Alkylphenothiazines," *Chem. Mater.*, **12**, 3202-3207(2000).
- Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Li, B. and Chen, Y., "The States of Vanadium Species in V-SBA-15 Synthesized Under Different pH Values," *Micro. Meso. Mater.*, **110**(2-3), 508-516(2007).
- Murugavel, R. and Roesky, H. W., "Titanosilicates: Recent Developments in Synthesis and Use as Oxidation Catalysts," *Angew. Chem., Int. ed.*, **36**(5), 477-479(1997).
- Fan, J., Yu, C., Wang, L., Tu, B., Zhao, D., Sakamoto, Y. and Terasaki, O., "Mesotunnels on the Silica Wall of Ordered SBA-15 to Generate Three-Dimensional Large-Pore Mesoporous Networks," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(48), 12113-12114(2001).
- Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D.Y., Kim, J. M., Stucky, G. D., Shin, H. Y. and Ryoo, R., "Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-dimensional Mesoporous Materials," *Nature*, **408**, 449-453(2000).
- Morey, M. S., Davidson, A. and Stucky, G. D., "Silica-based, Cubic Mesostructures: Synthesis, Characterization and Relevance for Catalysis," *J. Porous Mater.*, **5**, 195-204(1998).
- Kim, T.W., Kleitz, F., Paul, B. and Ryoo, R., "MCM-48-like

- Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer Butanol Water System," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7601-7610(2005).
12. Chen, Y.-W. and Lu, Y.-H., "Characteristics of V-MCM-41 and Its Catalytic Properties in Oxidation of Benzene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(5), 1893-1903(1999).
 13. Lim, S. and Haller, G. L., "Preparation of Highly Ordered Vanadium-substituted MCM-41. Stability and Acidic Properties," *J. Phys. Chem. B.*, **106**(33), 8437-8447(2002).
 14. Du, G., Lim, S., Yang, Y., Wang, C., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "Catalytic Performance of Vanadium Incorporated MCM-41 Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde," *Appl. Catal. A. Gen.*, **302**(1), 48-61(2006).
 15. Dapurkar, S. E., Sakthivel, A. and Selvam, P., "Mesoporous VMCM-41: Highly Efficient and Remarkable Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **223**(1-2), 241-250(2004).
 16. Selvam, P. and Dapurkar, S. E., "Catalytic Activity of Highly Ordered Mesoporous V-MCM-48," *Appl. Catal. A. Gen.*, **276**(1-2), 257-265 (2004).
 17. Jermy, B. R., Kim, S. Y., Bineesh, K. V., Selvaraj, M. and Park, D. W., "Direct Incorporation of High Vanadium Content into Three Dimensional KIT-6 : 1. Optimization of Synthesis Conditions," *Korean J. Chem. Eng.*, submitted(2008).
 18. Jermy, B. R., Cho, D. R., Bineesh, K. V., Kim, S. Y. and Park, D. W., "Direct Synthesis of Vanadium Incorporated Three-dimensional KIT-6: A Systematic Study in the Oxidation of Cyclohexane," *Micro. Meso. Mater.*, **115**(3), 281-292(2008).
 19. Mathieu, M., Van Der Voort, P., Weckhuysen, B. M., Rao, R. R., Catana, G., Schoonheydt, R. A. and Vansant, E. F., "Vanadium-Incorporated MCM-48 Materials: Optimization of the Synthesis Procedure and an in-situ Spectroscopic Study of the Vanadium Species," *J. Phys. Chem. B.*, **105**(17) 3393-3399(2001).
 20. Centi, G., Perathoner, S., Trifiro, F., Aboukais, A., Aissi, C. F. and Guelton, M., "Physicochemical Characterization of V-Silicalite," *J. Phys. Chem.*, **96**(6), 2617-29(1992).
 21. Eckert, H. and Wachs, I. E., "Solid-State Vanadium-51 NMR Structural Studies on Supported Vanadium(V) Oxide Catalysts: Vanadium Oxide Surface Layers on Alumina and Titania Supports," *J. Phys. Chem.*, **93**(18), 6796-6805(1989).
 22. Tuel, A. and Ben Taarit, Y., "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Vanadium Silicates with a ZSM-48 Structure," *Appl. Catal. A. Gen.*, **102**, 201(1993).