

바나듐 함유 MFI형 제올라이트의 제조 및 촉매적 특성

김 건 중 · 고 완 석 · 조 병 린*

인하공업전문대학 공업화학과

*인하대학교 화학공학과

(1994년 1월 17일 접수, 1994년 3월 3일 채택)

Preparation and Catalytic Properties of Vanadium-Containing MFI Type Zeolite

Geon Joong Kim, Wan Suk Ko, and Byung Rin Cho

Dept. of Industrial Chem., Inha Tech. Junior College, Incheon 402-752, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

(Received January 17, 1994, Accepted March 3, 1994)

요 약 : 수열합성법 및 탈알루미늄 처리 이후 NH_4VO_3 담지법으로 바나듐이 함유된 MFI형 제올라이트를 제조하였다. X선 회절분석, 시차 열분석, 적외선 분광분석 및 전자스핀공명분석을 수행하여 바나듐의 격자구조 내로의 도입을 검토하였다. 탈알루미늄된 ZSM-5에 NH_4VO_3 를 담지시키고 소성한 경우에도 수열합성법으로 제조한 시료와 같이 바나듐이 구조 내로 도입될 수 있었다. 제올라이트 구조 중의 바나듐은 고온처리에 의해 산화-환원과정을 거칠 수 있으며, 이들은 원자단위로 분산되어 고정됨을 나타내었다. 벤젠 수산화반응과 hexane 및 알코올의 산화반응을 바나듐 함유 MFI형 제올라이트의 특성 검토를 위한 시험반응으로 이용하였다.

Abstract: Vanadium containing MFI type zeolites have been prepared hydrothermally or by the impregnation method with NH_4VO_3 solution after dealumination of HZSM-5. Incorporation of vanadium into the framework of zeolite has been demonstrated by XRD, DTA, FT-IR and ESR analyses. Upon NH_4VO_3 impregnation and calcination of dealuminated zeolite, vanadium substitution into the framework could be performed like a hydrothermally synthesized zeolite. Vanadium in zeolite is able to pass redox cycles at high temperatures, and it is shown that vanadium is probably fixed and atomically dispersed in the structure of zeolite. The catalytic benzene hydroxylation, hexanes and alcohols oxidation were used for evaluating the properties of vanadium incorporated MFI zeolite.

1. 서 론

제올라이트의 주요 구성 성분으로 존재하는 Si 및 Al 원자 대신에, 다른 Ga, P, Fe 및 Ge 등의 원자를 제올라이트 구조 내에 도입시키는 제조방법이나 이들의 촉매적 기능에 관한 연구결과는 여러 연구자들의 관심을 끌어들였다 [1-7]. 특히 전이금속의 도입

에 따른 촉매기능 변조 연구는 주로 MFI형 제올라이트를 대상으로 하여 수행되어져왔다[2, 4-7]. 최근에는 MFI형의 구조를 가지면서 티타늄을 함유한 Ti-Silicate (TS-1)의 합성과 이들의 촉매기능에 관하여 많은 관심이 모아지고 있다[8-13]. Taramasso와 Notari[8]에 의하여 처음으로 TS-1이 수열합성된 후에, 이 제올라이트는 30~60°C 부근의 온화한 조

전에서 과산화수소를 또 다른 반응물로 사용한 불포화탄화수소의 에폭시화반응[10], 벤젠의 페놀로의 전환반응[11, 12] 및 탄화수소의 산화반응[13] 등에 적용되어, 독특한 촉매활성을 인정받게 되었다. 한편 티타늄과 더불어 바나듐 산화물 역시 산화능력이 뛰어나며, 여러 산화반응에 촉매로 적용하면 촉매활성은 담체와 바나듐종의 상호작용에 크게 의존하는 것으로 잘 알려져 있다[14]. 바나듐을 함유한 분자체는 새로운 기능의 촉매작용을 보여줄 것으로 기대되며, 사실 많은 탄화수소의 산화반응에서 흥미로운 특성을 나타낸 바 있다. Rigutto와 Bekkum[14]은 바나듐이 도입된 MFI형 제올라이트의 합성과 물성에 관한 연구결과를 간략히 보고하였고, Hari Prasad Rao 등[15]은 MEL형 구조를 가지면서 바나듐을 함유한 제올라이트를 수열합성하였다. 국내에서는 홍등[5]이 fluoride 이온 존재하에서 바나듐 함유 MFI형 제올라이트를 합성한 바 있었으며, 정 등[16]은 VAPO-5를 수열법으로 합성하였다. 그런데 바나듐이 도입된 제올라이트의 제조법이나 제올라이트 중에서의 바나듐의 위치 및 상태 혹은 촉매적 기능에 관한 연구는 매우 미흡하며 아직까지 초기단계이다.

본 연구에서는 수열합성법으로 바나듐을 MFI의 구조중에 도입하고자 하였으며, 아울러 산처리로 알루미늄을 용출한 다음, 물에 용해시킨 H_4VO_3 를 암모니아 존재하에서 담지시키고 973K에서 소성시켜 바나듐을 함유한 ZSM-5를 얻었다. 과산화수소와 hexane, 알코올 및 벤젠과의 반응에 이들을 적용하여 촉매활성을 비교, 시험하였으며, 특히 촉매반응 실험결과와 촉매의 특성을 비교하여 고찰함으로써 제올라이트의 격자구조 내에 바나듐이 존재하는지는 여부를 검토하고자 하였다.

2. 실험

2. 1. 바나듐을 함유한 MFI형 제올라이트의 제조

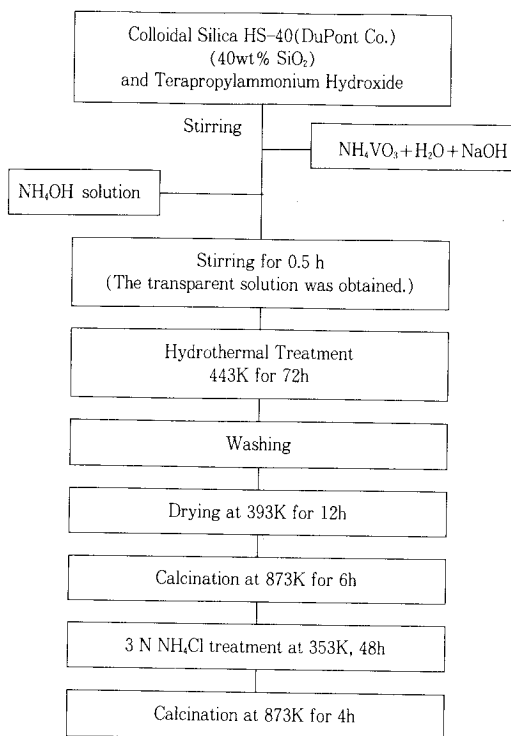
2. 1. 1. 제올라이트의 수열합성

바나듐 함유 MFI형 제올라이트(이후는 V-S-1으로 약기)를 수열합성하기 위하여 선정된 반응기질의 조성은 몰비로 $100 SiO_2 \cdot 6 Na_2O \cdot 42 NH_4OH \cdot 24 TPAOH \cdot (1-3) NH_4VO_3 \cdot 5610 H_2O$ 가 되는 몰비였다. 반응물의 혼합은 다음의 순서를 따랐다. 우선 콜로이드 실리카(HS-40)에 tetrapropyl ammonium hydroxide용액을 넣어 10분간 교반시키고, 여기에

NaOH와 NH_4VO_3 가 용해된 수용액을 서서히 첨가한 다음 다시 30분 동안 교반시켰다. 반응기질이 완전히 투명한 액상이 되면 이를 테프론이 코팅된 스테인레스 반응기에 넣어 3일간 수열반응시켰다. 채취한 생성물은 증류수로 세척, 여과한 다음 393K에서 12시간 건조하고 873K에서 6시간 소성처리하였다. 촉매반응에 사용할 시료는 353K의 3N NH_4Cl 용액으로 2일간 처리하고 다시 873K에서 4시간 동안 소성시켰다.

2. 1. 2. 탈알루미늄 처리 후 바나듐의 도입

ZSM-5를 염산으로 처리하여 구조중의 알루미늄을 용출하고, 이 빈 결합 자리에 티타늄을 기상으로 도입하는 방법은 Kraushaar와 Van Hooff[17]가 수행한 바 있었다. Gaffney 등[18]은 탈알루미늄시킨 모더나이트와 Y형 제올라이트에 0.25 몰 KOH에 용해시킨 Boron oxide를 담지시켜, 구조중에 Boron이 도입되도록 하였다. 또한 Skeels와 Flanigen [19]은 75~95°C의 $(NH_4)_2TiF_6$ 수용액에서 Y, L, W, 모더나이트 및 ZSM-5를 처리함으로써 Ti 등이 구조 내



(a)

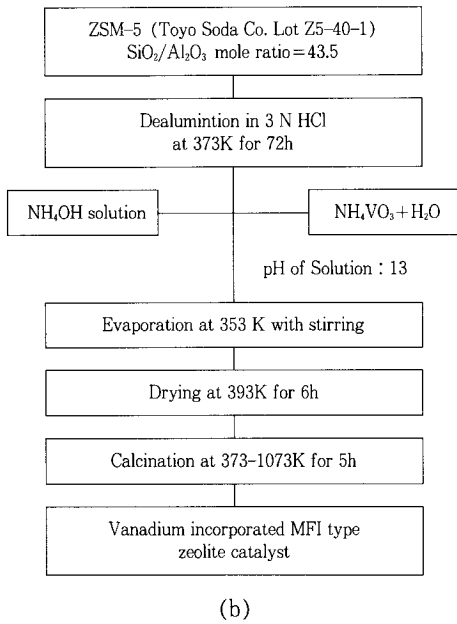


Fig. 1. Schematic diagrams for the preparation of vanadium-containing MFI type zeolite by hydrothermal synthesis (a) and by impregnation method after dealumination(b).

로 치환될 수 있었다고 보고하였다.

본 연구에서는 SiO₂/Al₂O₃몰비가 43.5인 HZSM-5를 출발물질로 하여, 373K의 3N 염산용액에서 1일에 1회씩 새로운 용액으로 갈아주면서 3일간 연속 처리하고 최종적으로 SiO₂/Al₂O₃몰비가 563인 결정 을 얻었다. 이를 세척, 여과 및 건조하여 일정량을 취한 후에 제올라이트 무게의 1~5wt%에 해당하는 V₂O₅를 담지시킬 수 있는 NH₄VO₃를 취하여 수용액 을 만든 다음, 여기에 암모니아수와 앞서 취한 제올라이트를 넣고, 353K에서 교반하며 물을 증발시켰다. 다시 393K에서 6시간 건조시킨 후에 여러 온도 (373-1073K)에서 5시간 소성시켜 바나듐이 담지된 촉매를 제조하였다. 이와 같은 과정은 Fig. 1에 요약 하여 나타내었다.

2. 2. 특성 분석

바나듐 함유 MFI 제올라이트의 특성 검토를 위하여 X-선 회절분석(Philips, PW-1700), IR 분석(Bruker IFS48) 및 EPR 분석(Jeol Co.)을 행하였다. 얻어진 결정의 모양은 주사전자현미경(SEM,

Hitachi X-650)으로, 열적 특성은 시차 열분석기(Rigaku Thermoflex TG8110)를 사용하여 각각 조사하였다.

2. 3. 촉매 활성 측정

n-hexane, cyclo-hexane 및 벤젠과 과산화수소수(35%)의 액상반응은 콘덴서가 부착된 3구 반응기 내에서 353K 온도로 진행되었다. 반응물 및 생성물들의 분석에는 기체 크로마토그래피(Shimadzu 14-A, FID, Porapak Q(2m), CBP-1 및 CBP-20 캐필러리 칼럼)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 바나듐 함유 MFI형 제올라이트의 제조

Miyamoto 등[20]은 여러 바나듐 원료를 사용하여 Vanadosilicate를 합성한 바 있는데, NH₄VO₃를 원료로 썼을 경우에는 합성에 실패하였다고 보고하였으며, 이는 NH₄VO₃ 중의 V⁵⁺이온은 실리카와 안정한 complex를 형성할 수 없기 때문일 것으로 추측하였다. 본 연구에서 조성이 100 SiO₂- 6 Na₂O- 42 NH₄OH- 24 TPAOH- (1-3) NH₄VO₃- 5610 H₂O인 반응기질을 443K에서 수열처리하여 얻은 V-S-1은 X-선회절분석 결과, 다른 결정상의 혼재없이 순수한 상태로 얻어졌으며, ZSM-5와 동일한 골격구조를 갖는 결정임을 알 수 있었다. 또한 다른 바나듐 산화물이나 수산화물에 해당하는 회절피크는 관찰되지 않았다. 위의 한 조성으로부터 얻은 결정의 X-선 회절도를 Fig. 2에 실었다. 수열합성으로 얻은 V-S-1은 합성 직후나 공기 중에서 소성한 후에도 그 색깔이 흰색이었다. Fig. 1-(b)의 방법으로 처리하여 바나듐 담지량이 2wt% 이하가 되도록 제조한 시료를 공기 중에서 973K로 소성하면 흰색으로 변하였다. 또 소성한 시료가 물을 흡착하여 수화되면 그 색깔이 연한 오렌지색이 되었으며, 재차 소성처리하면 흰색으로 되었다. 그러나 바나듐 담지량을 2wt% 이상이 되도록 하는 경우에는 소성처리한 직후에도 연한 오렌지색을 나타내었다. 소성처리에 의하여 시료가 오렌지색을 띠는 현상은 바나듐이 V(V)로 존재하기 때문이며, 이들은 제올라이트의 구조 중에 존재하지 못하고 표면이나 세공에 침착된 종류로 생각된다. Hari Prasad Hari 등[15]은 바나듐을 함유하는 MEL형 제올라이트를 수열합성하였을 때 바나듐

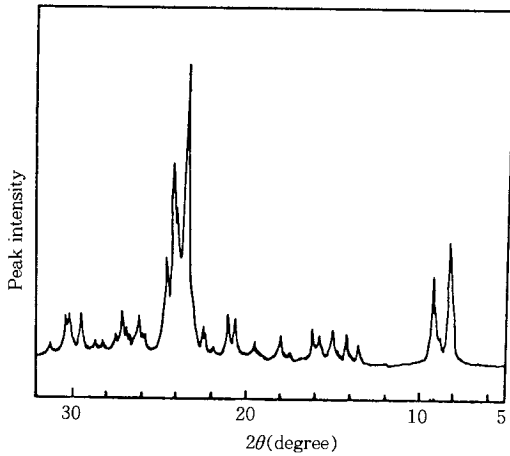


Fig. 2. X-ray diffractogram of hydrothermally synthesized V-S-1 from the substrate composition of 100 SiO₂- 6 Na₂O- 42 NH₄OH- 24 TPAOH- 3 NH₄VO₃- 5610 H₂O.

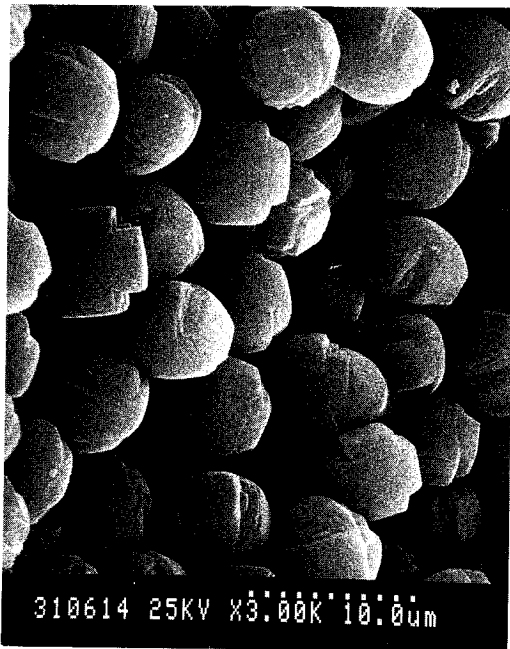


Fig. 3. Scanning electron microscope photograph of hydrothermally synthesized V-S-1 from the substrate composition of 100 SiO₂- 6 Na₂O- 42 NH₄OH- 24 TPAOH- 3 NH₄VO₃- 5610 H₂O (Si/V of crystal=62).

의 대부분은 구조 내에 존재한다고 주장하였는데, 결정의 Si/V비가 40인 경우에도 합성 후에 얻어진 분말의 색깔은 흰색이었다고 보고한 바 있다.

Fig. 3은 100 SiO₂- 6 Na₂O- 42 NH₄OH- 24 TPAOH- 3 NH₄VO₃- 5610 H₂O의 조성으로 부터 수열합성한 V-S-1의 결정 형태를 주사식 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이 결정의 형태는 앞서 보고[21]한 바 있는 알루미늄 함유 ZSM-5결정과 매우 유사하였다.

3. 2. 전자스핀공명분석

Fig. 4는 합성한 V-S-1과 이를 공기중에서 소성한 것 및 과산화수소와 벤젠의 촉매반응에 사용하고 난 후에 건조하여 실온에서 측정된 ESR 스펙트라이다. Miyamoto 등[20]은 VCl₃, VOSO₄·5H₂O 및 VOCl₂를 바나듐원으로 사용하여 V-S-1을 합성한 경우에는 ESR 스펙트라상에서 V⁴⁺의 초미세구조를

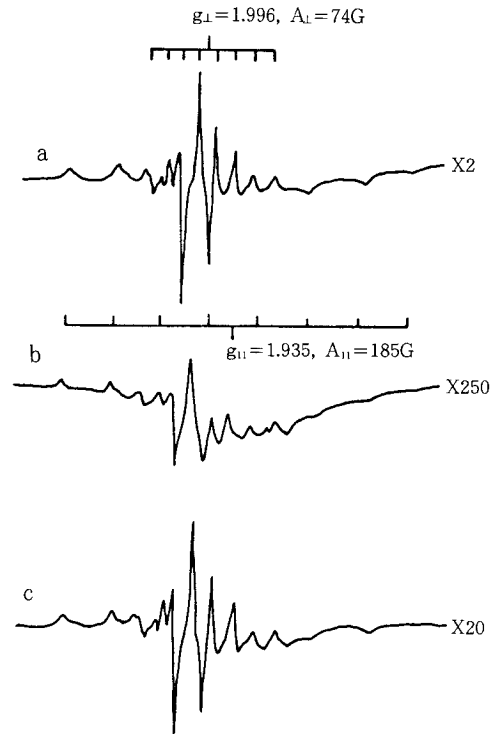


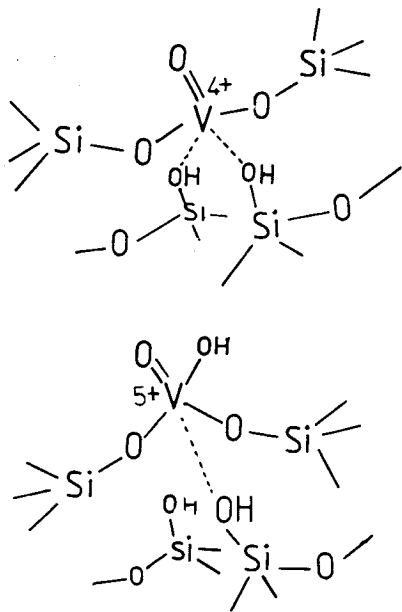
Fig. 4. ESR spectra of V-S-1(a) as-synthesized, (b) calcined in air at 973K and (c) after use as a catalyst in the reaction of benzene and hydrogen peroxide at 353K.

나타내지만, NH_4VO_3 를 사용하면 이를 관찰할 수 없다고 하였다. 그러나 본 실험에서 NH_4VO_3 를 바나듐 원료로 써서 얻은 V-S-1(Fig. 4-a)의 경우에는 다른 broad 한 피크가 겹쳐져서 나타나지 않고 단지 날카로운 hyperfine splitting을 보였다. 이와 같은 현상은 4가의 바나듐종이 분산되어 있으며[22], 또한 고정된 상태로 존재함을 나타낸다[23]. Broad 한 ESR 밴드는 분산되지 않은 V^{4+} 종으로 [5], agglomerated vanadium 종은 초미세구조를 나타내지 않는 것으로 보고되었다[22]. 더욱이 Fig. 4 의 g-값과 hyperfine coupling 상수는 Rigutto와 Bekkum[14]이 보고한 값과 같았는데, 이들은 이 값에 해당하는 바나듐 4가 종은 square pyramidal coordination을 취한다고 하였다. 한편 정사면체 배위의 바나듐은 매우 작은 coupling 상수값을 가지며, 단지 77K나 그 이하의 측정온도에서만 관찰할 수 있는 것으로 보고되었다[14, 24]. 합성한 V-S-1을 공기 중에서 소성하면 대부분의 바나듐은 5가 상태로 바뀌었다 (Fig. 4-b). 소성한 V-S-1을 과산화수소와 벤젠의 반응에 촉매로 사용한 후에 전자스핀공명분석을 수행하였을 때, 산화된 5가 바나듐의 일부는 다시 4가로 환원되는 것을 알 수 있었다(Fig. 4-c). 촉매반응물종의

탄화수소-산화제 혼합물은 바나듐을 V(V) 상태에서 V(IV) 상태로 환원시키는 것이 잘 알려져 있으며[15], 더욱이 바나듐 종들은 촉매반응 도중에 많은 redox cycle을 거칠 것으로 생각된다[14]. 결국 바나듐은 MFI형 제올라이트 구조 내에서 완전한 4 배위의 정사면체 구조를 유지하는 것이 아니라, Rigutto와 Bekkum이 제안한 바와 같이, 4가 혹은 5가 상태로 구조의 결합자리에 강하게 결합되어 고정된 것으로 생각된다(Scheme 참조).

3. 3. 적외선 분광분석

X선회절분석과 함께 실리콘 대신에 다른 전이금속이 골격 내로 치환된 증거로 문헌에는 흔히 적외선 분광분석 결과가 제시된다[17, 25-27]. 바나듐이 MFI 제올라이트의 골격중에 존재할 가능성에 대한 또 다른 정보를 얻기 위하여, FT-IR분석을 수행하고 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. Fig. 5는 V_2O_5 , silicalite, 알루미늄 함유 ZSM-5 및 V-S-1의 적외선분광 스펙트라이다. 순수한 V_2O_5 에서는 $1020cm^{-1}(V^{5+}=O)$ 및 $820cm^{-1}(V-O-V)$ 에서 그 특성피크가 관찰되었으며, $V^{4+}=O$ 결합에 기인하는 $980cm^{-1}$ 의 피크는 나타나지 않았다. 한편 silicalite와 ZSM-5 중의 Si-O-Si 대칭 신축흡수밴드는 $800cm^{-1}$ 부근에서 관찰되는데[1], 이들 두 제올라이트의 경우에는 Al과 Si의 원자량 차이가 적어 Fig. 5-a 와 b에서처럼 $800cm^{-1}$ 영역에서의 이동변화폭이 크지 않았다[5]. 그런데 수열합성으로 얻은 V-S-1(Fig. 5-c)의 경우에는 $800cm^{-1}$ 의 대칭 신축흡수피크가 골격이 Si-O-Si의 결합만으로 이루어진 silicalite (Fig. 5-b)에 비하여 $15cm^{-1}$ 정도 저주파수영역으로 이동하였다. 이 피크는 V-S-1을 973 K에서 소성하더라도 거의 같은 위치에서 나타났다. 한편 ZSM-5 구조중의 Si 대신에 Fe나 Ga 등이 치환되면, $1100cm^{-1}$ 부근의 비대칭 신축진동에 기인하는 흡수밴드가 낮은 주파수 쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있으며, 이는 Fe-O 등의 결합길이가 Si-O 결합길이보다 길기 때문으로 해석된다. 또 이 부근의 흡수띠가 doublet으로 갈라지는 것은 tetrahedral unit에서 trigonal unit로 바뀌어 대칭성이 감소하기 때문인 것으로 해석되었다[5]. Fig. 5-c의 V-S-1의 경우에는 $1100cm^{-1}$ 부근의 피크가 낮은 주파수대로 많이 이동하지 않았지만, 대신 $1030cm^{-1}$ 부근에서 새로운 강한 피크로 분리되는 것이 관찰되었는데, 이는 바나듐 원자가 완전한 정사



Scheme Possible structure of the vanadium species in zeolite.

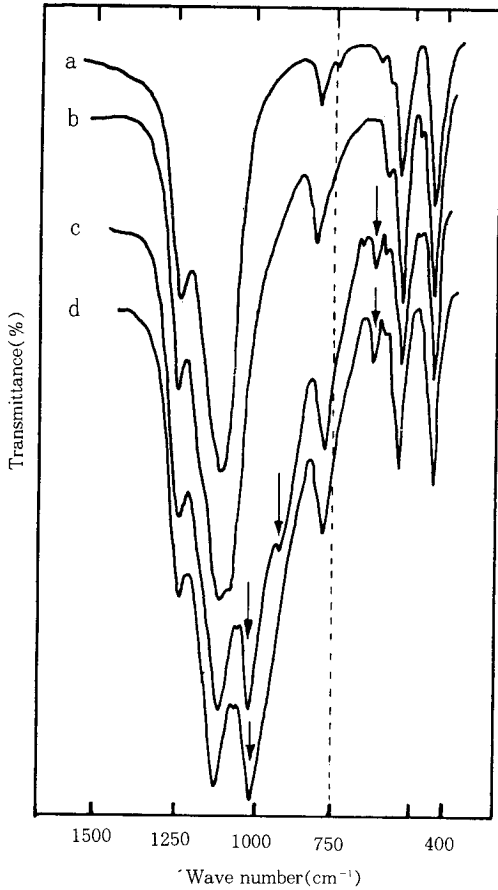


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=43.5$), (b) Silicalite-1, (c) as-synthesized V-S-1 and (d) V-S-1 calcined in air at 873K.

면체 구조로 결합하고 있지 못하기 때문에 추측된다. 이 1030cm^{-1} 부근의 피크는 위의 순수한 V_2O_5 에서 볼 수 있는 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 특성피크로도 해석할 수 있을 것이다. 더욱이 V-S-1의 적외선분광 스펙트럼상에는 MFI형 제올라이트에서는 나타나지 않는 670cm^{-1} 부근의 부가적인 피크를 보이고 있다. 이 피크는 구조중에 철이 존재하는 경우[1, 28]와 홍 등[5]이 합성한 Vanadosilicate상에서도 관찰되었다. 결국 이 흡수띠는 Si-O-V 결합의 대칭 신축진동에 의한 것으로 해석할 수 있고, 바나듐이 산소를 가교로 하여 Si와 결합된 상태로 존재함을 의미한다.

Fig. 6에는 ZSM-5, 탈알루미늄된 ZSM-5와 이를 NH_4VO_3 로 처리한 시료의 적외선 분광분석 결과를

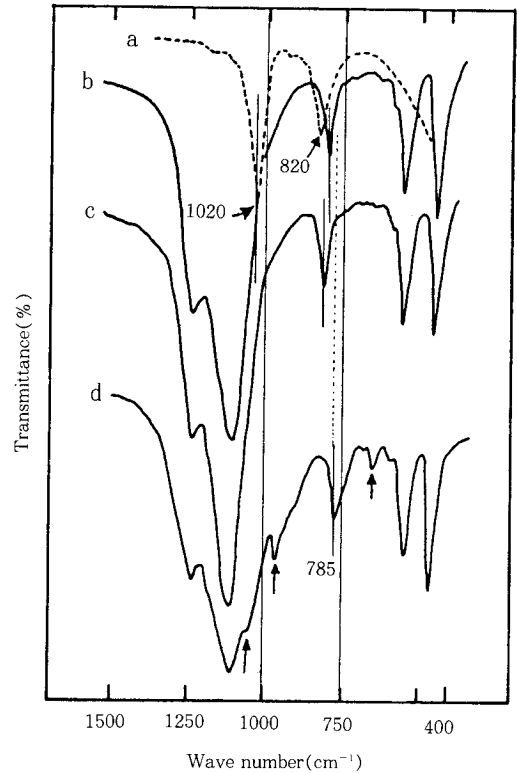
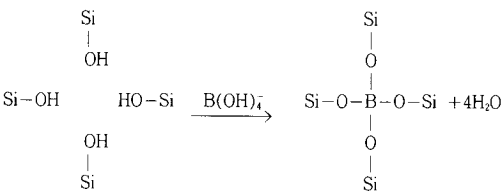


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) V_2O_5 powder, (b) HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=43.5$), (c) dealuminated HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=563$) and (d) vanadium containing ZSM-5 prepared as in Fig. 1-c(calcined in air at 973K).

각각 나타내었다. 800cm^{-1} 부근에서 나타나는 대칭 신축진동 흡수띠는 초기 ZSM-5를 산으로 처리하여 알루미늄을 용출함으로써 보다 높은 주파수 영역으로 이동하였으며, NH_4VO_3 용액으로 처리한 이후에는 다시 저주파수대로 이동하였다. 한편, 수열합성 혹은 NH_4VO_3 를 이용한 제조와 관계없이 바나듐 함유 MFI형 제올라이트는 모두 970cm^{-1} 부근에서 새로운 피크를 나타내고 있다. 반면에 산으로 알루미늄을 제거하지 않은 원 ZSM-5상에 NH_4VO_3 를 담지하고 973K에서 소성한 시료에서는 970cm^{-1} 부근의 피크가 관찰되지 않았다. 티타늄이 구조 중에 존재하는 Ti-silicalite의 적외선 분광분석에서 나타나는 970cm^{-1} 부근 피크는 $\text{Ti}^{4+}=\text{O}$ 구조 혹은 Ti-O-Si 결합으로 추측되고 있는데, 후자로 해석하는 경향이 크다[17,

25]. Hari Prasad Rao 등[15]의 연구결과에 따르면, TS-1 또는 TS-2와 마찬가지로 바나듐이 구조 내에 도입된 MEL형의 제올라이트에서도 970cm^{-1} 부근에 특징적인 IR 흡수피크를 가지며, 이 피크는 제올라이트 구조 중에서의 Si-O-V 결합에 기인한다고 추측하였다. 또한 이 피크는 silicalite나 바나듐 산화물이 담지된 silicalite상에서는 전혀 관찰되지 않으며, 피크의 상대적인 강도는 골격 내의 바나듐 함량이 증가함에 따라 커진다고 보고되었다. 그러나 이 부근의 피크는 바나듐 산화물 중의 $\text{V}^{4+}=\text{O}$ 결합에 의해 나타날 수도 있으며, 본 연구에서는 이 피크의 강도와 바나듐 함량과는 비례적인 상관관계를 나타내지 못하였다.

Gaffney 등[18]이 탈알루미늄 처리한 모더나이트와 Y형 제올라이트에 0.25몰 KOH에 용해시킨 Boron oxide를 담지시켜 구조중에 Boron이 도입되도록 한 경우에는, 수열합성법으로 제조한 시료보다 더 많은 양의 Boron이 구조 내로 도입될 수 있다고 보고한 바 있다. 또한 그들은 다음과 같은 Boron의 구조내 치환반응을 제안하였다.



마찬가지로 탈알루미늄 처리의 결과로 존재하는 많은 Si-OH 그룹은 열처리에 의해서 바나듐이 구조중에 도입될 수 있는 장소를 제공하는 것으로 생각된다. 결국 위의 적외선 분광분석 결과는, 탈알루미늄화된 제올라이트에 액상의 바나듐원을 담지시키고 소성하였을 때에도 수열합성법과 마찬가지로 바나듐을 구조 내에 들어가게 할 수 있는 가능성을 보여준다.

3. 4. 열분석

Fig. 7은 NH_4VO_3 , V_2O_5 분말, 탈알루미늄 처리하지 않은 HZSM-5상에 NH_4VO_3 를 담지시킨 후 소성 처리한 시료, Fig. 1-b의 절차대로 처리하여 얻은 시료 및 수열합성법으로 얻은 V-S-1의 시차 열분석 결과를 함께 나타낸 것이다. NH_4VO_3 의 시차열분석 곡선상에서, 220°C 부근의 2개의 흡열 피크는 NH_4VO_3 로부터 암모니아와 물이 방출되면서 V_2O_5 로 전

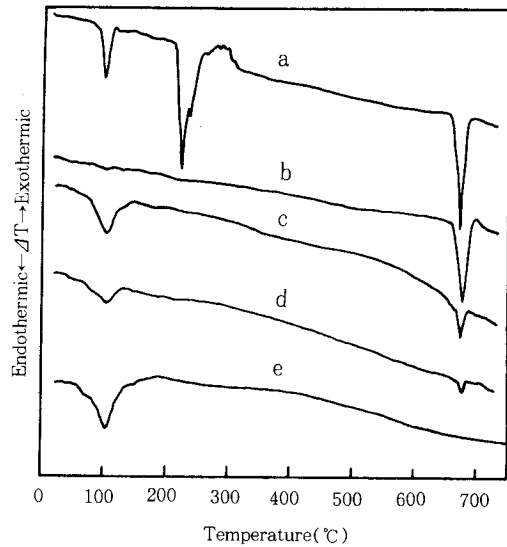


Fig. 7. DTA curves of (a) NH_4VO_3 , (b) V_2O_5 powder, (c) NH_4VO_3 impregnated HZSM-5(2wt % vanadium), (d) a sample prepared as shown in Fig. 1-b (2wt% vanadium) and (e) hydrothermally synthesized V-S-1(Si/V =62).

환되는 현상을 나타내며, 670°C 의 흡열피크는 V_2O_5 의 용융에 기인하는 것으로 사료된다. 순수한 V_2O_5 는 단지 670°C 에서만 흡열 피크를 보였다.

HZSM-5상에 NH_4VO_3 를 담지시킨 다음 공기 중에서 소성한 경우에는 100°C 부근과 670°C 부근에서 흡열피크를 보였는데, 이는 각각 물리흡착된 물과 V_2O_5 의 용융(융점: 670°C)에 의한 것으로 해석된다. 유사하게 ZSM-5를 염산으로 탈알루미늄화하고 NH_4VO_3 를 담지시킨 후 소성처리한 시료에서도 미약한 670°C 의 흡열 피크를 보였는데, 이는 바나듐의 일부가 골격 내부가 아닌 세공 내에서 V_2O_5 로 존재하는 것을 의미한다고 할 수 있다. 반면에 수열합성법으로 얻은 V-S-1의 경우에는 바나듐이 Fig. 7-b와 c의 경우와는 달리 670°C 의 피크가 관찰되지 않았다. 이 결과는 V-S-1 중의 바나듐은 산화물 덩어리가 아니라 골격 내에서 강하게 결합된 상태로 안정하게 존재하고 있음을 시사한다.

3.5. 탄화수소와 과산화수소와의 반응촉매로의 적용

다음에는 앞에서 언급한 바나듐을 함유한 MFI형 제올라이트들을 탄화수소와 과산화수소와의 반응 촉매로 적용해 봄으로써 그 특성을 검토하였다. 벤젠과 과산화수소 또는 페놀과 과산화수소의 액상반응은 티타늄이 제올라이트의 골격 위치에 존재하는지 아니면 단순히 티타니아처럼 산화물로 존재하는지의 여부를 확인하는 시험반응으로 흔히 채택되고 있다. 그 이유는 골격의 티타니아가 소량만 존재하여도 이 반응에 대한 촉매활성과 생성물의 선택도가 크게 바뀌기 때문이다. Hari Prasad Rao 등[15]은 바나듐을 함유한 MEL형 제올라이트가 페놀과 과산화수소의 반응에 대하여 높은 활성을 보인다고 보고하였으며, 티타늄을 함유한 제올라이트와 마찬가지로 구조 중에 존재하는 바나듐만이 촉매기능을 발휘한다고 하였다. 그러나 V_2O_5 분말만을 위 반응의 촉매로 사용하면 격렬하게 거품을 내면서 산화반응이 진행되며, V_2O_5 분말은 액중에 용해되어 불균일 촉매가 아닌 균일 촉매로 작용하는 것으로 생각된다.

바나듐이 단순히 실리카나 알루미늄 상에 담지된 경우에도, 반응용액에 용해된 일부의 바나듐 종이 균일촉매로 작용하는 것을 배제할 수 없었다. 이는 V_2O_5 의 물에 대한 용해도를 보아도 짐작할 수 있다: (25°C 에서의 용해도 = $0.8\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$) 오히려 반응 전환율의 비교보다는 제올라이트 골격중에 존재하는 바나듐의 안정성을 살펴 볼 필요가 있다고 생각된다. 결론적으로 바나듐이 골격 중에 존재할 것으로 보이는 촉매들은 바나듐이 반응물 용액에 용해되지 않으며, 과산화수소와 탄화수소의 반응에 사용한 다음 다시 공기 중에서 소성처리하고 반응에 재사용하여도 유사한 촉매활성을 나타내었다.

Fig. 8은 벤젠으로부터 페놀을 합성하는 액상반응을 바나듐을 함유한 MFI형 제올라이트 상에서 수행하여, 반응시간의 진행에 따른 벤젠 전환율의 변화를 나타낸 결과이다. 벤젠의 전환율은 벤젠과 과산화수소가 잘 혼합되도록 첨가한 용매의 종류에 의해 영향을 받았다. 벤젠의 페놀로의 전환반응은 용매를 첨가하지 않더라도 진행되었지만 벤젠 전환율은 낮았으며, 가장 높은 벤젠 전환율은 아세트니트릴 첨가시 얻어졌다.

아울러 n-hexane과 과산화수소의 반응을 353K 에서 수행하고, 생성물 분포와 n-hexane 전환율 변화를 Fig. 9에 함께 나타내었다. 바나듐 함유 MFI형

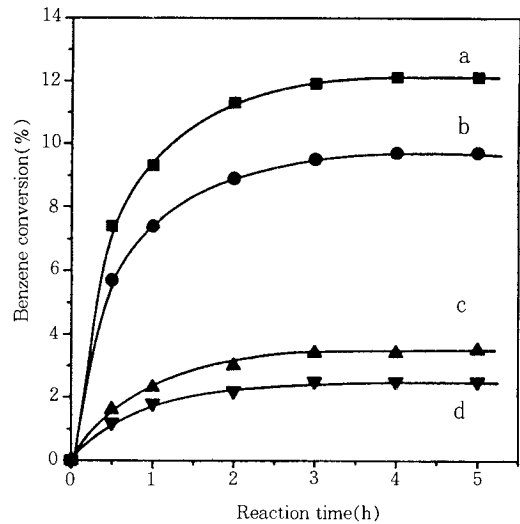


Fig. 8. The effect of solvents on the conversions of benzene in the reaction with hydrogen peroxide.

Catalyst : (a, c) : V-S-1(b, d) : vanadium-containing MFI zeolite prepared as in Fig. 1-b(2wt% vanadium) Reaction temperature : 353K , benzene/ H_2O_2 mole ratio = 3, 0.07 mole of benzene/g-zeolite, Solvent concent. : 70v/v%, Solvent : acetoneitrile(a, c), methanol (b, d)

제올라이트 촉매상에서 n-hexane의 산화에 의하여 얻어진 생성물은 각각 2-hexanol(22.1%), 3-hexanol(18.3%), 2-hexanone(31.9%) 및 3-hexanone(27.7%)이었다. 반응시간이 경과하면서 2-, 3-hexanol의 생성량은 감소하고 대신 이들의 산화물인 케톤의 생성이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 생성된 알코올들이 재차 산화되었기 때문임을 추측할 수 있다.

Table 1에는 V-S-1 촉매상에서 각종 알코올의 과산화수소에 의한 산화 결과를 나타내었다. 알코올 탄소수의 증가와 함께 알데하이드의 수율은 감소함을 관찰할 수 있었다. Tatzumi[29]는 티타늄을 함유한 제올라이트상에서 알코올류의 산화반응을 검토하였는데, 같은 탄소수의 알코올에서는 2-ol이 1-ol에 비하여 빠르게 산화되는 것을, 또한 같은 2급 알코올에서는 2-ol의 산화속도가 3-ol의 산화보다 빠른 것을 관찰한 바 있었다. 이는 Table 1의 결과와도 잘 일치

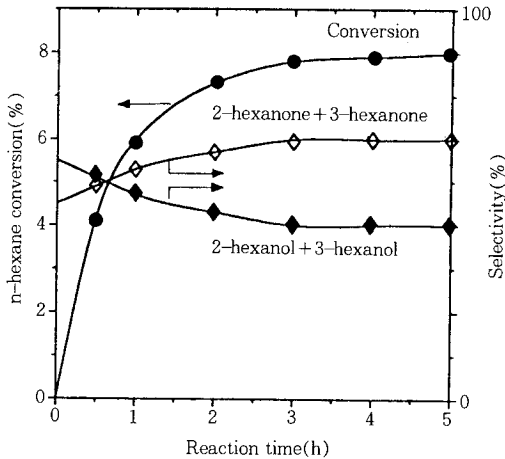


Fig. 9. The conversion and the product distribution in the oxidation of n-hexane with hydrogen peroxide over V-S-1 catalyst.

Same reaction conditions as shown in Fig. 8 (acetonitrile solvent and H₂O₂/n-hexane mole ratio=1)

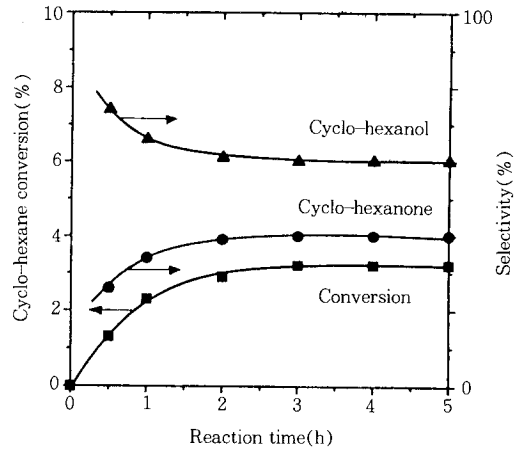


Fig. 10. The conversion and the product distribution in the oxidation of cyclo-hexane with hydrogen peroxide over V-S-1 catalyst.

Same reaction conditions as shown in Fig. 8 (acetonitrile solvent and H₂O₂/cyclo-hexane mole ratio=1)

Table 1. Oxidation of Various Alcohols With Hydrogen Peroxide Catalyzed Over V-S-1

Reactant	Product yield(mole/mole-V)	
	Aldehyde	2-ketone
ethanol	17.3	
propan-1-ol	14.9	
propan-2-ol		34.1
butan-1-ol	6.3	
butan-2-ol		22.7
iso-butanol	8.3	
hexan-1-ol	4.2	

Reaction temperature : 319K, H₂O₂/alcohol mole ratio =3, Reaction time : 4h, 0.07 mole H₂O₂/g-catalyst

하는 것이다.

Fig. 10은 cyclo-hexane과 과산화수소의 반응을 V-S-1 촉매상에서 수행하고 반응시간에 따른 cyclo-hexane의 전환율과 생성물의 선택도를 실은 결과이다. 3시간 이후의 생성물 분포를 보면 cyclo-hexanol이 61%이고 cyclo-hexanone이 39%이었다. 케톤의 생성은 n-hexane의 경우와 마찬가지로 얻어진 알코올의 2차 산화반응에 의한 것임을 추측할 수 있다. 이미 Fig. 8에 보여준 바와 같이 선형탄화수소인 n-hexane의 산화결과와 Fig. 10의 cyclo-hexane

의 산화반응을 비교하여 볼 때, n-hexane이 cyclo-hexane보다 쉽게 산화되는 것을 알 수 있으며, n-hexane의 oxidation turnover수는 cyclo-hexane에 비하여 약 2.5배 크게 나타났다. 이는 cyclo-hexane이 n-hexane에 비해 세공 내부로의 확산에 심한 장애를 받기 때문인 것으로 생각된다.

또한 cyclo-hexane이 알코올로 전환될 수 있는 현상은 바나듐이 V-S-1의 구조 내에 치환되어 있어 이들이 세공 내부로 확산되는데 장애를 받지 않기 때문이며, 세공 내에 바나듐이 monolayer 혹은 multilayer의 산화물 층으로 침착되어 있을 가능성은 희박하다고 보여진다.

Fig. 11은 ZSM-5를 산처리하여 구조중의 알루미늄을 용출한 다음 NH₄VO₃용액 처리로 바나듐을 도입한 제올라이트와 수열합성한 V-S-1을 각각 촉매로 사용하여 벤젠의 산화반응에 적용하고 바나듐 함량의 영향을 살펴 본 결과이다. pH 13의 조건에서 NH₄VO₃를 담지하고 소성한 경우, 담지된 바나듐 양이 2.0 wt%인 경우에 가장 높은 촉매활성을 나타내다가 그 이상의 담지량에서는 turnover수가 감소하였다. 이와 유사하게 수열법으로 합성한 경우에는 1.3%까지도 촉매활성이 감소하지 않았다. 이는 수열합성법에 의한 경우에는 제올라이트 중에 존재하는

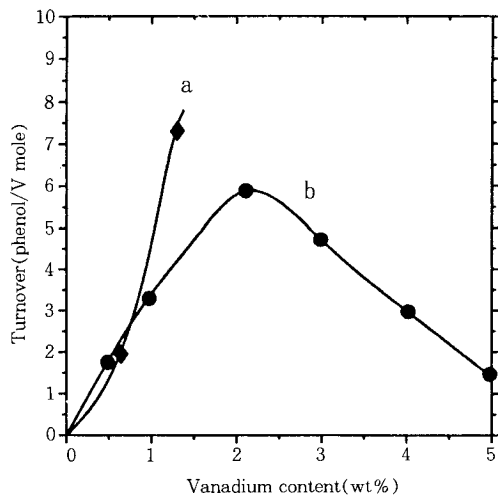


Fig. 11. The effect of vanadium loading on the product turnover in the reaction of benzene and hydrogen peroxide.

Catalyst : (a)V-S-1, (b)vanadium-containing MFI zeolite prepared as in Fig. 1-b
 Reaction temperature : 353K, Reaction time : 4h, benzene / H₂O₂ mole ratio = 3, 0.07mole of benzene/g-zeolite, acetonitrile solvent (70v/v %)

바나듐이 거의 구조 내로 들어갈 수 있으나, 탈알루미늄화 후에 담지법으로 바나듐을 결합구조로 도입할 경우에는 담지된 바나듐의 양이 일정량까지 증가함에 따라 고온에서 결합위치의 말단 실란올기와 NH₄VO₃가 반응하여 탈수 및 탈암모니아 과정이 진행되면서 격자 중의 결합구조 내로 바나듐 도입이 이루어지지만, 2wt% 이상의 양으로 바나듐을 담지하면 이들이 결합 위치가 아닌 곳에서 미세한 산화물로 침착, 존재하는 것으로 생각된다. 이로 인해 반응물 분자가 세공 내로 확산하는데 방해를 받아 반응이 많이 진행되지 못하는 것으로 추측된다.

Fig. 12는 소성처리한 V-S-1과 이를 353K에서 과산화수소만으로 처리한 시료 및 벤젠과 과산화수소 반응 후에 취한 촉매의 적외선 분광 스펙트라이다.

티타늄이 구조 중에 존재하는 Ti-silicalite의 적외선 분광 분석에서 나타나는 970cm⁻¹ 부근 피크는 Ti⁴⁺=O 구조 혹은 Ti-O-Si 결합으로 해석된다. 이 피

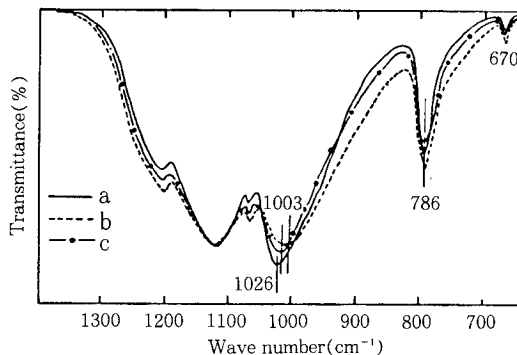


Fig. 12. FT-IR spectra of (a) calcined V-S-1, (b) V-S-1 treated with hydrogen peroxide at 353K and (c) V-S-1 used as a catalyst in the reaction of benzene and hydrogen peroxide at 353K.

크는 과산화수소와의 반응에 의해 소실되기 때문에 Ti⁴⁺=O 결합에 기인하는 것으로 추정하는 연구자가 있는 반면에, 후자로 해석하는 경우도 많다. Hari Prasad Rao 등[15]은 바나듐이 구조 내에 도입된 MEL형 제올라이트에서 나타나는 970cm⁻¹ 부근의 IR 흡수피크는 제올라이트 구조 중에서의 Si-O-V 결합에 기인한다고 해석하였다. Fig. 5의 결과와 비교하여 보면, 합성한 V-S-1에서 나타났던 970cm⁻¹ 부근의 피크는 제올라이트를 공기 중에서 973K로 소성하면 없어졌다. 따라서 이 흡수밴드에서는 V⁴⁺=O의 특성도 나타남을 알 수 있다. 한편 Fig. 12에서 보여 주는 바와 같이 V-S-1을 과산화수소로 처리하거나 혹은 벤젠-과산화수소 반응에 사용한 뒤에는 1030cm⁻¹ 부근의 피크강도가 약간 감소하고 위치도 낮은 주파수로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 반면에 촉매반응 후나 과산화수소의 처리 이후에도 Si-O-Si 비대칭 신축 진동 및 대칭 신축 진동 흡수띠의 위치는 전혀 변하지 않았으며, Si-O-V 대칭 신축진동에 의한 흡수밴드로 여겨지는 670cm⁻¹의 피크도 강도나 위치 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 과산화수소와 반응한 바나듐이 peroxo 그룹 등을 형성하고 이것이 촉매반응에서 활성점으로 작용하는 것이 아닌가 생각된다. 이미 보고된 바 있는 티타늄을 함유한 제올라이트 촉매상에서의 산화반응의 진행 메카니즘은 공통적으로 TS-1 구조중의 티타늄이 과산화수소와 반응하여 표면에 peroxo titanate (Ti-O-OH)종을 이루고, 이것이 활성점으로 작용하여

탄화수소의 산화가 일어난다고 제시한 바 있으나, 아직 반응메카니즘이 명확하게 밝혀져 있지 않다. 더욱이 탄화수소와 과산화수소의 반응에서 V-S-1의 촉매적 기능은 거의 알려져 있지 않으며, 바나듐은 티타늄과는 달리 4가와 5가의 산화-환원과정을 거치기 때문에 단정적으로 반응기구를 제안하기가 어렵다. 일반적으로 V_2O_5 촉매에 있어서는 $V=O$ 형태의 산소가 산화반응에 참여하는 것으로 알려져 있으나 [30], 과산화수소에 의한 산화반응에서 바나듐 함유 제올라이트의 촉매활성은 첨가한 용매의 종류에 의해 큰 영향을 받는 것으로 미루어보아, 전이상태에서 용매가 참여한 활성화착물이 활성종일 가능성을 배제할 수 없다. 또 구조 중의 바나듐은 이온교환이 가능한 약한 산성의 프로톤을 가지는 것으로 알려져 있으므로 [14, 15], 이 산에 의하여 과산화수소가 $OH^{2+}-OH$ 로 흡착되고 바나듐-과산화물의 O-O가 벤젠에 친핵적 공격을 하여 산화시킬 수 있을 것으로도 추측된다. Olah 등 [31]은 벤젠과 과산화수소의 반응에서, 산촉매는 oxyfunctionization에 의하여 proto-nated hydrogen peroxide($OH^{2+}-OH$)를 생성시키고 이들이 벤젠과 반응한다는 반응경로를 제안한 바 있다.

차후에도 바나듐을 함유한 제올라이트의 촉매기능을 더 검토하고, 명확한 반응기구를 밝힐 여지가 있다고 생각된다. 또한 수열합성법에 의하여 많은 함량의 바나듐을 구조 중에 도입하기 어려운 제올라이트에 대해서는, 산처리 이후에 NH_4VO_3 처리로 변형하는 방법이 비교적 쉽게 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

바나듐을 함유한 MFI형 제올라이트를 수열법과 담지법으로 조제한 후 기기분석을 통해 특성을 검토하고, 이들을 각종 탄화수소의 과산화수소에 의한 산화반응에 촉매로 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수열합성법 이외에 탈알루미늄 제올라이트에 NH_4VO_3 를 액상으로 담지하여 공기 중에서 소성하여도 일부의 바나듐이 구조 내에 도입되는 것으로 생각된다.

2. 바나듐 함유 제올라이트는 IR 스펙트라 상에서 특징적인 $670cm^{-1}$ 및 $970cm^{-1}$ 의 피크와 $1030cm^{-1}$ 부근의 피크를 나타내었으며, 이는 바나듐이 구조격자

내에 존재하기 때문인 것으로 보인다.

3. NH_4VO_3 를 바나듐 원료로 써서 얻은 V-S-1은 전자스핀공명 스펙트라상에서 다른 넓은 피크가 겹쳐져서 나타나지 않고 단지 날카로운 hyperfine splitting을 보였는데, 이와 같은 현상은 4가의 바나듐종이 단분산되어 고정된 상태로 존재하기 때문으로 해석된다. 또한 바나듐은 구조 내에서 정사면체 배위를 취하지 못하고, 결합자리에서 square pyramidal 구조로 연결되는 것으로 생각된다.

4. V-S-1 구조 내의 바나듐은 처리에 따라 가역적으로 4가 및 5가로 산화-환원될 수 있다.

5. 바나듐 함유 제올라이트 촉매상에서 탄화수소의 과산화수소에 의한 산화반응을 수행하였을 때, 탄화수소의 전환율은 첨가한 용매의 종류에 따라 달랐으며, 가장 높은 전환율은 아세트니트릴을 첨가할 때 얻어졌다.

6. 벤젠의 페놀로의 전환율은 V-S-1의 경우에는 바나듐 함량에 비례하여 증가하였지만, 탈알루미늄화 후 바나듐을 도입시켜 소성한 경우에는 담지량 2.0wt% 정도에서 가장 높은 활성을 보이고 그 이상에서는 감소하였다.

7. V-S-1 촉매상에서 각종 알코올의 산화반응 결과, 알코올의 탄소수 증가와 함께 알데하이드의 수율은 감소하는 것이 관찰되었고, n-hexane은 cyclohexane보다 높은 전환율로 산화되었다.

감 사

본 연구는 1993년도 인하학원 발전기금에 의하여 수행되었으며, 연구조성비의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Szostak, "Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand, New York (1989).
2. Jong-Ho Kim, S. Namba, and T. Yashima, "Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders", ed. H. G. Karge and J. Weitkamp, 46, 71, Elsevier, Amsterdam (1989).
3. 고태석, 서곤, 화학공학, **28**, 163 (1990).
4. 김재승, 서곤, 김진환, 박남국: 화학공학, **27**, 260 (1989).

5. S. B. Hong, S. I. Woo, and Y. S. Uh, *KJChE*, **6**, 357(1989).
6. 김문혁, 김형진, 문세기, 화학공학, **31**, 295 (1993).
7. G. J. Kim and W. S. Ahn, *Applied Catalysis*, **71**, 55(1991).
8. M. Taramasso and B. Notari, U. S. Pat. 4410501(1983).
9. A. Esposito, C. Neri, and F. Buonomo, Eur. Pat. 0102655(1984).
10. C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, and F. Buonomo, Eur. Pat. 0100119(1984).
11. A. Thangaraj, R. Kumar, and P. Ratnasamy, *Applied Catalysis*, **57**, L1(1990).
12. B. Kraushaar and J. H. C. Van Hooff, *Catalysis Letters*, **2**, 43(1989).
13. M. G. Clerici, *Applied Catalysis*, **68**, 249(1991).
14. M. S. Rigutto and H. Van Bekkum, *Applied Catalysis*, **68**, L1(1991).
15. P. R. Hari Prasad Rao, A.V. Ramaswamy, and P. Ratnasamy, *J. of Catal.*, **137**, 225(1992).
16. S. H. Jhung, Y. S. Uh, and H. Z. Chon, *Applied Catalysis*, **62**, 61(1990).
17. B. Kraushaar and J. H. C. Van Hooff, *Catalysis Letters*, **1**, 81(1988).
18. T. G. Gaffney, R. Pierantozzi, and M. R. Seger, "Zeolite Synthesis", ed. M. L. Occelli and H. E. Robson, ACS symposium series 398, 374, *Amer. Chem. Soc.*(1989).
19. G. W. Skeels and E. M. Flanigen, *ibid.*, *Amer. Chem. Soc.*, **398**, 420(1989).
20. A. Miyamoto, D. Medhanavyn, and T. Inui, *Applied Catalysis*, **28**, 89(1986).
21. 김건중, 권이목, 화학공학, **26**, 261(1988).
22. H. Takahashi, M. Shiotani, H. Kobayashi, and J. Sohma, *J. of Catal.*, **14**, 134(1969).
23. G. Martini, M. F. Ottaviani, and G. L. Seravalli, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1716(1975).
24. E. Fritsch, F. Babonneau, C. Sanchez, and G. Calas, *J. Non-Cryst. Sol.*, **92**, 282(1987).
25. G. Perego, G. Bellussi, C. Corus, M. Taramasso, F. Buonomo, and A. Esposito, "New Developments in Zeolite Science, and Technology, Kodansha and Elsevier, Tokyo(1986).
26. A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, and P. Ratnasamy, *J. of Catal.*, **130**, 1(1991).
27. A. Thangaraj, R. Kumar, and S. Sivasanker, *Zeolites*, **12**, 135(1992).
28. R. Szostak and T. L. Thomas, *J. of Catal.*, **100**, 555(1986).
29. T. Tatsumi, M. Nakamura, and H. Tominaga, 第6回 ゼオライト研究発表講演豫稿集, p. 17 (1990).
30. I. E. Wachs, S. S. Chan, and R. Y. Saleh, *J. of Catal.*, **91**, 366(1985).
31. G. A. Olah, D. G. Paker, and N. Yoneda, *Angrew Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 909(1978).