

황이 포함된 중형기공성 탄소에 화학적으로 고정화된 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 촉매 상에서 Benzyl Alcohol 산화반응

김민영 · 강태훈 · 최정호 · 송인규[†]

서울대학교 공과대학 화학생물공학부
08826 서울특별시 관악구 관악로 599

(2015년 11월 19일 접수, 2016년 1월 6일 수정본 접수, 2016년 1월 9일 채택)

Benzyl Alcohol Oxidation over $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ Catalyst Chemically Immobilized on Sulfur-containing Mesoporous Carbon

Min Yeong Gim, Tae Hun Kang, Jung Ho Choi and In Kyu Song[†]

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National University, 599, Kwanak-ro,
Kwanak-ku, Seoul, 08826, Korea

(Received 19 November 2015; Received in revised form 6 January 2016; accepted 9 January 2016)

요 약

황이 포함된 중형기공성 탄소 담체(S-MC)에 화학적으로 고정화된 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ($PMo_{10}V_2$) 촉매를 제조하고, 이를 Benzyl alcohol 산화반응에 적용해보았다. 먼저 주형물질로 SBA-15, 탄소 전구체로 p-Toluenesulfonic acid를 이용하여 S-MC 지지체를 제조하였다. 이후, $PMo_{10}V_2$ 촉매가 화학적으로 고정화될 수 있는 위치를 제공하기 위해 S-MC 지지체의 표면이 양전하를 띠도록 개질시켰다. 전체적으로 음전하를 띠는 $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$ 를 이용함으로써 $PMo_{10}V_2$ 를 양이온을 띠는 S-MC 표면에 화학적으로 고정화하였다. 화학적 고정화를 통해 $PMo_{10}V_2$ 가 분자수준으로 균일하게 분산되었음을 확인하였다. Benzyl alcohol의 기상 산화반응에서 $PMo_{10}V_2$ /S-MC 촉매는 무담지 상태의 $PMo_{10}V_2$ 보다 높은 전하율 및 수율을 나타냈다. $PMo_{10}V_2$ /S-MC 촉매의 반응 활성이 향상된 이유는 화학적 고정화를 통해 $PMo_{10}V_2$ 이 S-MC 지지체에 고르게 분산되었기 때문이다.

Abstract – $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ($PMo_{10}V_2$) catalyst chemically immobilized on sulfur-containing mesoporous carbon (S-MC) was prepared, and it was applied to the benzyl alcohol oxidation reaction. S-MC was synthesized by a templating method using SBA-15 and p-toluenesulfonic acid as a templating agent and a carbon precursor, respectively. S-MC was then modified to have a positive charge, and thus, to provide sites for the immobilization of $PMo_{10}V_2$. By taking advantage of the overall negative charge of $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$, $PMo_{10}V_2$ catalyst was immobilized on the S-MC support as a charge matching component. It was revealed that $PMo_{10}V_2$ species were finely and molecularly dispersed on the S-MC via chemical immobilization. In the vapor-phase oxidation of benzyl alcohol, $PMo_{10}V_2$ /S-MC catalyst showed higher conversion of benzyl alcohol and higher yield for benzaldehyde and benzoic acid than unsupported $PMo_{10}V_2$ catalyst. The enhanced catalytic performance of $PMo_{10}V_2$ /S-MC was due to fine dispersion of $PMo_{10}V_2$ species on the S-MC via chemical immobilization.

Key words: Heteropolyacid catalyst, Sulfur-containing mesoporous carbon, Chemical immobilization, Benzyl alcohol oxidation

1. 서 론

최근 값싼 Alcohol류 화합물을 이용해 고부가가치 화합물을 합성하는 공정을 개발하는 연구가 널리 진행되고 있다. 특히 Alcohol 산화반응은 제약, 농약 및 방향제 제품 산업 등에서 원료로서 사용되는데

Aldehyde, Ketone 및 Carboxylic acid류 물질을 합성할 수 있기 때문에 더욱 주목받고 있다[1,2]. 일반적인 Alcohol 산화반응의 경우 엔올화 반응으로 인해 엔올류 물질에 의한 부생성물이 발생한다. 하지만 Benzyl alcohol 산화반응은 주요 반응 생성물인 Benzaldehyde가 비엔올화 알데히드로서 반응 중간체로 작용하지 않아 부산물의 생성이 억제된다[3,4]. 따라서 선택적 산화반응을 통한 Benzaldehyde 및 Benzoic acid의 높은 수율로 인하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 또한 산화반응 촉매의 반응활성을 측정하는 용도로서 활용된다[5].

헤테로폴리산(Heteropolyacid) 촉매는 산 및 산화환원 능력을 동

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: inksong@snu.ac.kr

*이 논문은 KAIST 우성일 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

시에 지닌 무기 촉합산으로, 우수한 촉매활성과 열 및 화학적 안정성으로 인해 다양한 산화반응에서 균일계 및 비균일계 촉매로서 널리 도입되어 왔다[6-8]. 헤테로폴리산은 양이온(Counter-cation), 중심원소(Heteroatom), 배위원소(Polyatom)를 변화시킴으로써 조절 가능한 고유의 산화환원 특성을 지니는 것으로 알려져 있으며[9,10], 이를 바탕으로 최근 다양한 구조와 조성의 헤테로폴리산이 개발되면서 촉매적 활용 가능성이 더욱 증대되고 있다[11].

그러나 헤테로폴리산은 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하로 매우 작아 촉매 비활성과 낮은 반응활성 등의 문제점을 나타내고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 기존 연구에서 활성탄(Active carbon), 제올라이트(Zeolite)와 같이 높은 표면적을 지닌 담체에 헤테로폴리산을 단순 함침하여 촉매반응에 활용하는 방법들이 제시되었지만[12,13], 이러한 전통적인 함침에 의한 담지법을 통해 제조된 헤테로폴리산 담지 촉매는 장시간 운전되는 상용화 공정에서 촉매 침출 등으로 인한 낮은 촉매 안정성을 보인다. 또한 기존 함침법으로 제조된 헤테로폴리산 담지 촉매를 산화촉매반응에 적용할 경우, 담지 이후에도 존재하는 헤테로폴리산의 산 특성에 의해 원치 않는 부산물이 생성될 가능성이 높다는 단점이 있다. 헤테로폴리산 촉매의 표면적을 증가시키기 위한 또 다른 유망한 방법에는 전체적으로 음전하를 띠는 헤테로폴리음이온(Heteropolyanion)을 이용하는 방법이 있다. 이를 이용하여 헤테로폴리음이온을 Polyaniline[14], Polypyrrole[15]과 같은 공액형 전도성 고분자나 Poly-4-vinylpyridine[16]과 같은 이온교환수지에 화학적으로 고정화하는 연구가 이루어져왔다. 그러나 무기 물질을 양이온으로 치환하는 과정에서의 어려움 때문에 연구의 활용이 제한적이었다.

하지만 표면 개질을 통해 무기 물질로 이루어진 담체 표면에 기능을 도입한 뒤 성공적으로 양전하를 띠게 하는 진전이 이루어짐에 따라, 담체와 헤테로폴리음이온과의 정전기적 인력을 이용한 화학적 고정화 연구의 응용 가능성이 더욱 확대되었다. 특히 물리적 특성이 매우 뛰어난 중형기공성 물질이 개발되면서, 최근 들어 표면이 개질된 중형기공성 탄소 담체[17] 및 중형기공성 실리카 담체[18]를 이용한 헤테로폴리산 담지촉매가 보고되고 있다. 중형기공성 물질은 높은 비표면적, 큰 기공 부피, 균일한 기공 크기의 분포 등 특징적인 구조적 장점을 지니고 있으며 이로 인해 흡착, 분리, 촉매작용 등 다양한 과학 및 공학 분야에서 널리 이용되고 있다[19]. 이러한 중형기공성 물질의 표면을 더욱 양이온이 풍부한 표면으로 개질시킨다면, 헤테로폴리산 입자가 고르게 분산될 수 있도록 하는 훌륭한 담체 역할을 할 수 있다.

본 연구에서는 물리적 특성이 우수한 황이 포함된 중형기공성 탄

소 담체(S-MC)에 화학적으로 고정화된 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ($\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) 촉매를 제조하고 이를 Benzyl alcohol 산화반응에 적용하였다. 주형 물질, 탄소 전구체로 각각 SBA-15, p-Toluenesulfonic acid를 이용하여 넓은 비표면적과 큰 기공 부피를 지닌 S-MC 지지체를 제조한 후, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매가 화학적으로 고정화될 수 있는 위치를 제공하기 위해 S-MC 지지체의 표면이 양전하를 띠도록 개질시켰다. 전체적으로 음전하를 띠는 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ 를 이용함으로써, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 를 양이온을 띠는 S-MC 표면에 화학적으로 고정화하였다. 제조된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매를 Benzyl alcohol 기상 산화반응에 적용해 보았으며, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 활성을 담지 되지 않은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매 활성과 비교해보았다.

2. 실험

2-1. S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 제조

황이 포함된 중형기공성 탄소 담체(S-MC)는 기존에 있는 문헌[20,21]을 참고하여 제조하였다. 2M HCl (Samchun Chem.) 수용액을 이용하여 산성 조건을 만들어 준 후, Tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich), PEO-PPO-PEO 삼중 블록 공중합체(Pluronic P123, BASF)를 이용하여 SBA-15를 제조하였다. 제조된 SBA-15를 주형 물질로 활용하였으며, p-Toluenesulfonic acid (TSA, Sigma-Aldrich) 4.25 g, Acetone 4.25 g을 이용하여 Infiltration-Drying 공정을 2회 시행하였다. 100°C 에서 4시간 건조, 160°C 에서 4시간 열처리 후, 질소 분위기에서 600°C 에서 탄화 과정을 시행하였다. 최종적으로 10 wt% 불산 수용액을 이용하여 주형물질인 SBA-15를 제거하는 공정을 거쳐 S-MC를 제조하였다.

화학적 고정화를 위한 표면개질 및 헤테로폴리산의 화학적 고정화 개략도는 Fig. 1과 같다. HCl 수용액을 이용하여 Acetonitrile 용액의 pH를 2 이하로 유지시킨 후, 600°C 에서 탄화 과정을 거친 S-MC 0.1 g을 첨가하고 12시간 동안 교반하여 S-MC 표면이 양전하를 띠도록 하였다. 이후 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 0.1 g을 첨가하여 형성된 슬러리 용액을 24시간 동안 상온에서 교반하면서 함침시켰다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 이 함침된 슬러리 용액을 증류수 1500 ml를 이용하여 용매가 무색이 될 때까지 세척한 후, 100°C 에서 8시간 동안 건조하고 200°C 에서 3시간 동안 소성하여 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 를 제조하였다[22].

2-2. 촉매 특성 분석

$\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$, S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매의 물리화학적 특성을 측정하고자 BET(BEL Japan, BELSORP-mini II) 분석을 시행하였다.

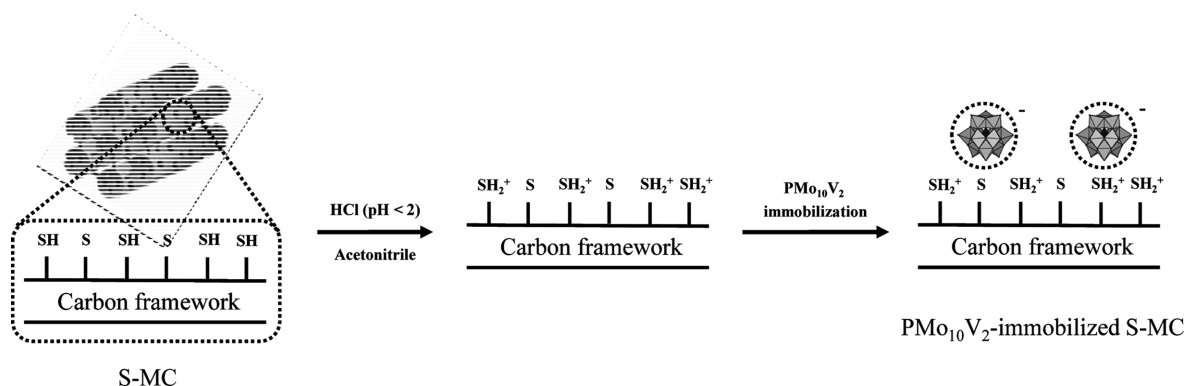


Fig. 1. Schematic procedures for the surface modification of S-MC and the subsequent immobilization of $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ on the S-MC support.

황의 함량 및 헥세로폴리산 담지량을 확인하기 위해 CHS(EC Instrument, EA1110) 원소 분석을 수행하였다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$, S-MC 촉매의 기공 구조는 TEM (Jeol, JEM-2000EXII) 기기를 통해 분석하였다. 제조된 촉매의 IR 스펙트럼은 FT-IR 분광기(Thermo Scientific, Nicolet 6700)를 통해 분석하였으며, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 구조적 상태를 ^{31}P NMR (Bruker, AVANCE 600) 분석으로부터 확인하였다. 또한 S-MC 담체 내에서 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 결정상을 확인하고자 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction)을 수행하였다(Rigaku, D-MAX2500-PC).

2-3. Benzyl alcohol 기상 산화반응

화학적으로 고정화된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매 및 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매를 이용하여 Benzyl alcohol 기상 산화반응을 수행하였다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매 100 mg ($\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 기준 13 mg), $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매 13 mg을 파이렉스 재질의 연속 흐름식 U자관 고정층 반응기에 충전시키고, 정상 상태 조건을 만들어주기 위해 질소(10 ml/min) 및 산소(10 ml/min) 혼합가스를 흘려주면서 260 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 이후 Benzyl alcohol (0.02 mol/h)을 pre-heating zone을 통해 기화시켜 반응기에 질소(10 ml/min), 산소(10 ml/min)와 함께 연속적으로 주입하였으며, 260 °C에서 5시간 동안 촉매 반응을 수행하였다. 반응 후 생성물은 Capillary column (Agilent, DB-5MS 50 m × 0.01 mm × 0.25 mm)이 장착된 Gas Chromatograph (Younglin, YL6100 GC-FID)를 이용하여 분석하였다. Benzyl alcohol의 전화율과 산화반응 생성물인 Benzaldehyde, Benzoic acid의 선택도 및 수율은 아래와 같이 계산하였다.

$$\text{벤질 알코올의 전화율(\%)} = \frac{\text{반응한 벤질 알코올의 몰수}}{\text{공급한 벤질 알코올의 몰수}} \times 100 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{벤즈 알데히드 및 벤조산의 선택도(\%)} \\ = \frac{\text{벤즈 알데히드 및 벤조산의 몰수}}{\text{전체생성물의 몰수}} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{벤즈 알데히드 및 벤조산의 수율(\%)} \\ = \frac{\text{벤질 알코올의 전화율}}{\text{벤즈 알데히드 및 벤조산의 선택도}} \end{aligned} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 담체 및 담지 촉매의 물리화학적 특성

$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 의 물리화학적 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다. S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 의 황 함량을 CHS 원소 분석을 통해 분석하였으며, S-MC 담체의 황 함량은 7.9 wt% 인 반면 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 담지 촉매의 황 함량은 6.4 wt%로 나타났다. S-MC에 함침된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 담지량은 12.9 wt%로 확인되었다. 또한 헥세로폴리산을 기공 구조가 비슷한 SBA-15에도 동일한 방법

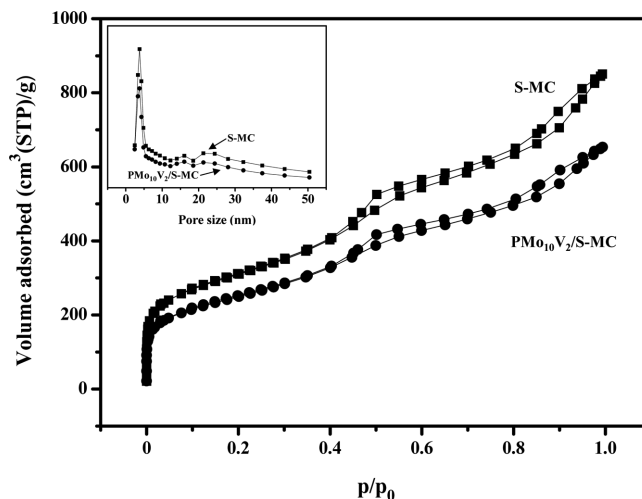


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of S-MC and $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$.

으로 고정화를 시도하였지만, 세척 과정에서 모두 손실된 것을 확인하였다. 이는 SBA-15 표면에 수용성 헥세로폴리산을 고정시켜 주는 Anchoring site가 없어 세척 과정시 용매에 용해되어 유실되기 때문이다. 이는 S-MC에 함유된 황으로부터 유도된 기능기가 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매 고정화에 중요한 역할을 하는 것을 의미한다.

S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 질소 흡탈착 등온선과 기공 크기 분산도를 Fig. 2에 나타내었다. S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매 모두 Type-IV의 흡착-탈착 곡선과 기공성을 지닌 탄소 담체에서 주로 나타나는 H2 type 이력현상을 보였다. 또한, S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 평균 기공 크기가 각각 4.8, 3.7 nm로 측정되었다. 이러한 결과는 S-MC의 중형기공성 구조가 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 담지 후에도 유지되는 것을 나타낸다. S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 TEM 이미지를 Fig. 3에 나타내었다. S-MC 및 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 두 촉매의 2차원적 기공 배열구조를 관찰하였고, S-MC의 구조 골격인 SBA-15의 중형 기공 배열구조를 잘 나타내고 있는 것을 확인하였다[23]. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 TEM 이미지에서 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 응집(Aggregation)이 확인되지 않았으며, 이는 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC에 고르게 분산되었음을 의미한다.

3-2. S-MC 담체에 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 화학적 고정화

$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 화학적 고정화를 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 의 IR spectra는 Fig. 4에 나타내었다. S-MC 표면구조로 인해 816, 759 cm^{-1} 에서 Sulfide bond (C-S-C), 1580 cm^{-1} 에서 Aromatic C=C double bond에 해당하는 IR 피크가 나타났다. 또한 S-MC의 IR 스펙트럼에서 Thiol functional group (C-SH)에 해당하는 878 cm^{-1} IR 피크가 관찰되었다. 1062 cm^{-1} (P-O), 962 cm^{-1}

Table 1. Chemical compositions and textural properties of $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, S-MC, and $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$

Sample	Sulfur Content (wt%)	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ Content (wt%)	Surface area (m^2/g) ^a	Pore volume (cm^3/g) ^b	Average pore diameter (nm) ^c
$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	-	-	4	-	-
S-MC	7.9	-	1080	1.15	4.8
$\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$	6.4	12.9	878	0.87	3.7

^aCalculated by the BET equation

^bBJH desorption pore volume

^cBET average pore size

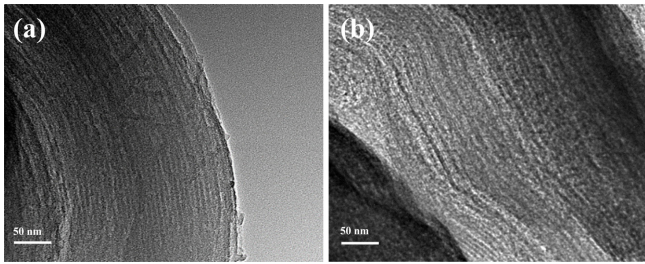


Fig. 3. TEM images of (a) S-MC and (b) $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$.

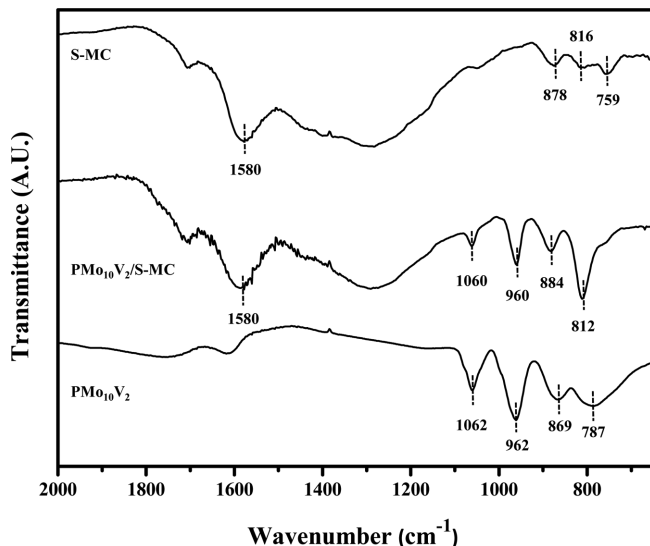


Fig. 4. FT-IR spectra of S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$, and unsupported $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$.

($\text{M}=\text{O}$), 869 cm^{-1} (Interoctahedral M-O-M), 787 cm^{-1} (Intraoctahedral M-O-M)에서 담지 되지 않은 벌크 상태 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 1차 구조를 나타내는 특징적인 IR 피크들이 관측되었다(M 은 Mo 또는 V를 의미한다). $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 의 IR 스펙트럼에서도 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 특성피크를 확인할 수 있었으며, 1060 cm^{-1} (P-O), 960 cm^{-1} ($\text{M}=\text{O}$), 884 cm^{-1} (Interoctahedral M-O-M), 812 cm^{-1} (Intraoctahedral M-O-M)에서 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 1차 구조의 특성피크가 관찰되었다. 이를 통해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 1차 구조가 담지 후에도 잘 유지되었음을 확인할 수 있었으며, 담지 되지 않은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ IR 스펙트럼상에서 나타난 특성피크에 비해 약간의 Band shift가 관측되었다. 이는 S-MC 표면 구조와 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ 사이의 강한 화학적 상호 작용으로 인해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC에 고정화되었음을 의미한다. S-MC의 표면 개질된 Thiol functional group ($-\text{SH}_2^+$)이 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ 를 고정화시켜 주는 Anchoring site 역할을 하는 것으로 볼 수 있다.

추가적으로 ^{31}P NMR 분석을 이용해 화학적 고정화 여부를 확인하였으며, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매와 담지 되지 않은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매의 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 담지 하지 않은 벌크 상태 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 Chemical shift가 -3.9 ppm 에서 확인되었으며, S-MC에 함침된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 Chemical shift가 -5.1 ppm 에서 나타났다. 이러한 Chemical shift 변화는 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC에 강한 화학적 상호작용을 통해 고정화되었기 때문이다. 위의 FT-IR, ^{31}P NMR 분석 결과를 통해 성공적으로 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC에 화학적으로 고정화됨을 확인하였다.

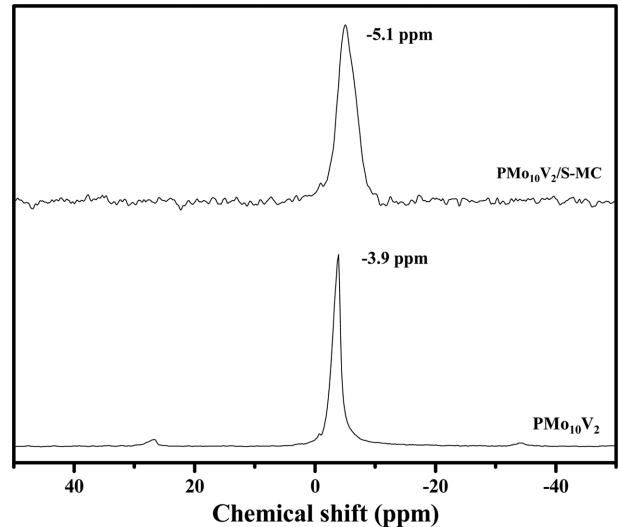


Fig. 5. ^{31}P NMR spectra of $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ and unsupported $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$.

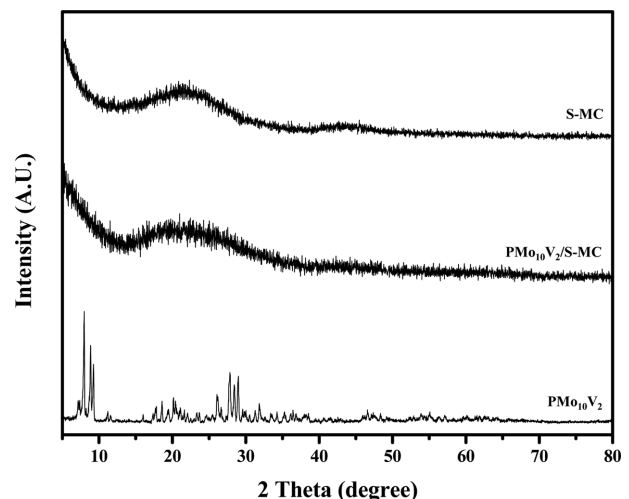


Fig. 6. XRD patterns of S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$, and unsupported $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$.

S-MC, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 의 XRD 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매는 특징적인 헤테로폴리산 XRD 피크들을 나타낸다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매는 12.9 wt%의 높은 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 담지량에도 불구하고, 특징적인 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 결정 피크들을 나타내지 않았다. 이러한 결과는 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC 내에서 결정상을 나타내지 않으며, 화학적 고정화를 통해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 S-MC에 고르게 분산되어 있다는 것을 의미한다.

3-3. Benzyl alcohol의 기상 산화반응

Benzyl alcohol 산화반응의 반응 경로를 Fig. 7에 나타내었다[24]. Benzyl alcohol에서 Benzaldehyde, Benzoic acid를 생성하는 반응은 선택적 산화반응으로, 탈수반응과 환원반응 등의 부 반응이 일어난다. Benzyl alcohol의 산화반응은 헤테로폴리산 촉매의 표면에 흡착된 Benzyl alcohol이 산소와 반응하여 진행된다. 배위 원소를 Mo, V로 치환한 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매의 경우 산화환원 능력이 뛰어나 대부분 선택적으로 산화반응이 우세하게 일어나는 것으로 알려져 있다[24]. 실제 반응 실험에서도 Benzaldehyde, Benzoic acid가 주요 생성물로

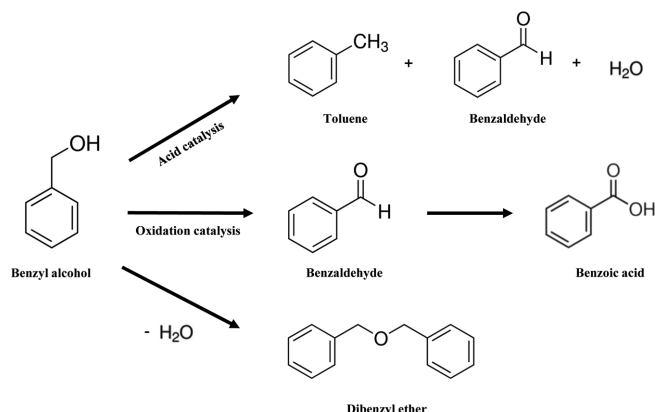
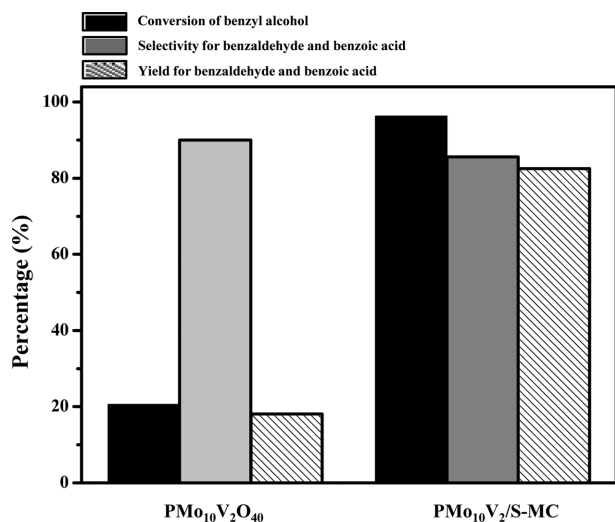


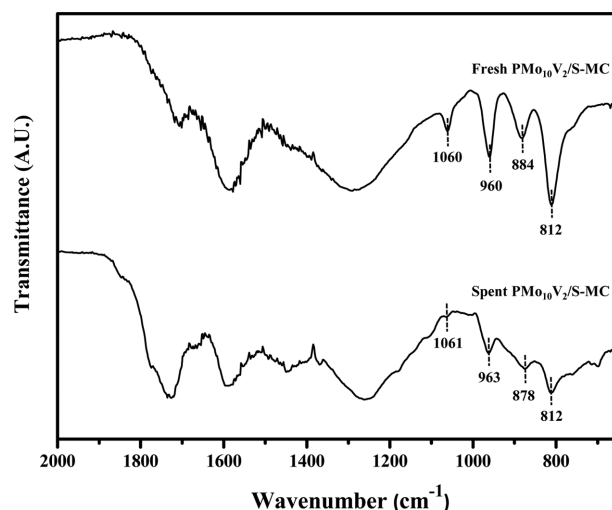
Fig. 7. Scheme for oxidation of benzyl alcohol.

Fig. 8. Catalytic performance of unsupported $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ and $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ catalysts in the vapor-phase oxidation of benzyl alcohol at 260°C after a 5 h-reaction.

나타났으며, 부 반응에 의해 Dibenzyl ether, Toluene이 소량 생성되었다.

활성 촉매의 양을 통일해 주기 위해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매를 각각 13 mg, 100 mg을 이용하여 260°C 에서 5시간 동안 반응을 수행하였다. 5시간 반응 후 Benzyl alcohol의 전화율, Benzaldehyde 및 Benzoic acid의 선택도 및 수율을 Fig. 8에 나타내었다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매가 담지 되지 않은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매보다 높은 Benzyl alcohol의 전화율과 Benzaldehyde 및 Benzoic acid의 수율을 보였다. S-MC 표면의 양이온으로 치환된 Thiol functional group과 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ 간의 화학적 고정화로 인해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 이 고분산되어 실제 반응에 참여할 수 있는 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 비표면적이 증가했으며, 이로 인해 비표면적이 매우 작은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매보다 높은 활성을 나타내었다. 이를 통해, 화학적 고정화를 이용하여 헥세로폴리산의 분산도를 높인 담지 촉매가 산화반응 촉매로 유용하게 쓰일 수 있음을 확인하였다.

반응 전 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매 및 Benzyl alcohol 기상 산화반응 후 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 IR spectra를 Fig. 9에 나타내었다. 반응 전 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 IR 스펙트럼과 마찬가지로, 반응 후 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 IR 스펙트럼에서도 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 1차 구조에

Fig. 9. FT-IR spectra of fresh $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ and spent $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ used for 5 h-reaction.

해당하는 특징적인 IR 피크를 관찰할 수 있었다. 반응 후 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 IR 스펙트럼 중 1061 cm^{-1} (P-O), 963 cm^{-1} (M=O), 878 cm^{-1} (Interoctahedral M-O-M), 812 cm^{-1} (Interoctahedral M-O-M)에서 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 1차 구조의 특징피크가 관찰되었으며, 이는 촉매반응 후에도 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 구조적 형태의 변화 없이 잘 담지되어 있다는 것을 의미한다. 이를 통해, 화학적 고정화를 이용하여 헥세로폴리산의 분산도를 높인 담지 촉매가 산화반응 촉매로 유용하게 쓰일 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

황이 포함된 중형기공성 탄소 담체(S-MC)에 화학적으로 고정화된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매를 제조하였다. 먼저, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 화학적으로 고정화될 수 있는 위치를 제공하기 위해 S-MC 지지체의 표면이 양전하를 띠도록 개질시켰다. 전체적으로 음전하를 띠는 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ 를 이용하여 전하를 맞추어 줌으로써 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 를 양이온을 띠는 S-MC 표면에 화학적으로 고정화시켰다. S-MC의 황이 Thiol functional group을 형성하면서 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 화학적 고정화에 중요한 역할을 하였다. 화학적 고정화를 통해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 가 분자수준으로 균일하게 분산되었음을 확인하였으며, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 의 화학적 고정화 이후에도 S-MC의 중형기공성 구조가 잘 유지되었다. 제조된 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매를 Benzyl alcohol 기상 산화반응에 적용해보았으며, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매가 담지 되지 않은 벌크 상태의 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 촉매보다 높은 Benzyl alcohol의 전화율과 Benzaldehyde 및 Benzoic acid의 수율을 나타냈다. $\text{PMo}_{10}\text{V}_2/\text{S-MC}$ 촉매의 반응 활성이 향상된 이유는 화학적 고정화를 통해 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 이 S-MC 지지체에 고르게 분산되었기 때문이다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-C1가스리파이너지사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2015M3D3A1A01064936).

References

- Sheldon, R. A., Arends, I. and Dijkstra, A., "New Developments in Catalytic Alcohol Oxidations for Fine Chemicals Synthesis," *Catal. Today*, **57**(1-2), 157-166(2000).
- Sheldon, R. A., Arends, I. W. C. E., Brink, G. -J. T. and Dijkstra, A., "Green, Catalytic Oxidations of Alcohols," *Acc. Chem. Res.*, **35**(9), 774-781(2002).
- Zhan, B. Z. and Thompson, A., "Recent Developments in the Aerobic Oxidation of Alcohols," *Tetrahedron*, **60**(13) 2917-2935(2004).
- Mallat, T. and Baiker, A., "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts," *Chem. Rev.*, **104**, 3037-3058(2004).
- Choi, J. H., Kang, T. H., Bang, Y., Song, J. H. and Song, I. K., "Electrochemical and UV-visible Spectroscopy Studies of $K_6As_2W_{18-x}Mo_xO_{62}$ ($x=0-3$) Wells-Dawson Heteropolyacid Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Benzyl Alcohol," *Catal. Commun.*, **55**, 29-33(2014).
- Mizuno, N. and Misono, M., "Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, **98**(1), 199-218(1998).
- Youn, M. H., Park, D. R., Jung, J. C., Kim, H., Barteau, M. A. and Song, I. K., "Reduction Potentials of Heteropolyacid Catalysts Probed by Scanning Tunneling Microscopy and UV-visible Spectroscopy," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(1), 51-54(2007).
- Song, I. K. and Barteau, M. A., "Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Tunneling Spectroscopy (TS) of Heteropolyacid (HPA) Self-assembled Monolayers (SAMS): Connecting Nano Properties to Bulk Properties," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 567-573(2002).
- Mori, H., Mizuno, N. and Misono, M., "Factors Controlling the Selectivity of the Oxidation of Acetaldehyde over Heteropoly Compounds," *J. Catal.*, **131**(1), 133-142(1991).
- Song, I. K. and Barteau, M. A., "Redox Properties of Keggin-type Heteropolyacid (HPA) Catalysts: Effect of Counter-cation, Heteroatom, and Polyatom Substitution," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **212**(1-2), 229-236(2004).
- Damyanova, S., Dimitrov, L., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., Petrov, L. and Sobrados, I., "Immobilization of 12-Molybdophosphoric and 12-Tungstophosphoric Acids on Metal-Substituted Hexagonal Mesoporous Silica," *Appl. Catal. A: Gen.*, **256**(1-2), 183-197(2003).
- Kim, H., Jung, J. C. and Song, I. K., "Chemical Immobilization of Heteropolyacid Catalyst on Inorganic Mesoporous Material for Use as an Oxidation Catalyst," *Catal. Surv. Asia*, **11**(3), 114-122 (2007).
- Sulikowski, B. and Rachwalik, R., "Catalytic Properties of Heteropoly Acid/Zeolite Hybrid Materials: Toluene Disproportionation and Transalkylation with 1,2,4-Trimethylbenzene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **256**(1-2), 173-182(2003).
- Poźniczek, J., Kulszewicz-Bajer, I., Zagórska, M., Kruczała, K., Dyrek, K., Bielański, A. and Proń, A., "H₃PMo₁₂O₄₀-doped Polyacetylene as a Catalyst for Ethyl Alcohol Conversion," *J. Catal.*, **132**(2), 311-318(1991).
- Hasik, M., Poźniczek, J., Piwowarska, Z., Dziembai, R., Bielański, A. and Proń, A., "Catalytic Conversion of Ethyl Alcohol on Polyaniline Protonated with 12-Tungstosilicic Acid," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **89**(3), 329-343(1994).
- Nomiya, K., Murasaki, H. and Miwa, M., "Catalysis by Heteropolyacids - VIII. Immobilization of Keggin-type Heteropolyacids on Poly(4-vinylpyridine)," *Polyhedron*, **5**(4), 1031-1033 (1986).
- Kim, H., Kim, P., Lee, K. -Y., Yeom, S. H., Yi, J. and Song, I. K., "Preparation and Characterization of Heteropolyacid/Mesoporous Carbon Catalyst for the Vapor-phase 2-Propanol Conversion Reaction," *Catal. Today*, **111**(3-4), 361-365(2006).
- Kim, H., Jung, J. C., Kim, P., Yeom, S. H., Lee, K.-Y. and Song, I. K., "Preparation of H₃PMo₁₂O₄₀ Catalyst Immobilized on Surface Modified Mesoporous Cellular Foam (SM-MCF) Silica and Its Application to the Ethanol Conversion Reaction," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **259**(1-2), 150-155(2006).
- Stein, A., "Advances in Microporous and Mesoporous Solids-Highlights of Recent Progress," *Adv. Mater.*, **15**(10), 763-775(2003).
- Galameau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M. and Fajula, F., "Microporosity and Connections between Pores in SBA-15 Mesoporous Silicas as a Function of the Temperature of Synthesis," *New J. Chem.*, **27**(1), 73-79(2003).
- Lee, H. I., Joo, S. H., Kim, J. H., You, D. J., Kim, J. M., Park, J.-N., Chang, H. and Pak, C., "Ultrastable Pt Nanoparticles Supported on Sulfur-containing Ordered Mesoporous Carbon via Strong Metal-support Interaction," *J. Mater. Chem.*, **19**(33), 5934-5939(2009).
- Kim, H., Jung, J. C., Park, D. R., Baek, S. H. and Song, I. K., "Preparation of H₃PMo₁₀V₂O₄₀ (PMo₁₀V₂) Catalyst Immobilized on Nitrogen-containing Mesoporous Carbon (N-MC) and Its Application to the Methacrolein Oxidation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **320**, 159-165(2007).
- Han, Y. -J., Kim, J. M. and Stucky, G. D., "Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15," *Chem. Mater.*, **12**(8), 2068-2069(2000).
- Caravati, M., Grunwaldt, J.-D. and Baiker, A., "Benzyl alcohol Oxidation in Supercritical Carbon dioxide: Spectroscopic Insight into Phase Behaviour and Reaction Mechanism," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(2), 278-285(2005).