

MoO₃ 촉매상에서의 메탄올 부분산화반응

김 정 희* · 박 윤 석** · 이 호 인

서울대학교 공업화학과, (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

*코오롱유화(주) 기술연구소, (404-250) 인천직할시 북구 가좌동

**삼성종합화학(주) 기술연구소, (352-870) 충남 서산군 대산면

(1991년 4월 1일 접수)

The Partial Oxidation of Methanol on MoO₃ Catalyst

Jeong-Hi Kim*, Youn-Seok Park**, and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Kolon Petrochemical Research Institute, Gajwa-dong, Buk-gu, Incheon 404-250, Korea

**Samsung Chemical Technology Center, Daesan-myon, Seosan-gun, Chungnam 352-870, Korea

(Received April 1, 1991)

요 약

고진공계에서의 열탈착실험을 통하여 MoO₃ 촉매상에서의 CH₃OH 분해 및 부분산화반응에 관한 연구를 수행하였다. CH₃OH는 촉매표면에 methoxy (-OCH₃)와 수소원자 (-H)의 형태로 흡착되어 있다가 흡착 수소원자가 methoxy와 재결합하면서 425 K에서 CH₃OH로 탈착하였으며, methoxy로부터 수소원자가 떨어져 나가면서 545 K에서 HCHO가 탈착되었다. 이때 반응에 의해서 생성된 물은 428 K에서 탈착하는 α -피크와 586 K에서 탈착하는 β -피크를 보였으며, α -피크는 표면에 형성된 hydroxyl에 기인하는 탈착피크, β -피크는 methoxy가 수소를 잃으면서 HCHO의 형태로 촉매표면에서 탈착하면서 남긴 표면수소원자와 격자산소가 반응하여 생성된 물에 각각 기인하는 것으로 보였다. 선흡착된 산소원자는 CH₃OH의 분해흡착을 촉진시킴으로써 CH₃OH의 흡착량을 증가시킨 반면, 선흡착된 물은 분해흡착하여 CH₃OH의 흡착점을 점유함으로써 CH₃OH의 흡착량을 감소시켰다.

Abstract: The dissociation and partial oxidation of CH₃OH on polycrystalline MoO₃ powder catalyst were studied using thermal desorption spectrometry(TDS) under high vacuum condition. CH₃OH was dissociatively adsorbed on MoO₃ in the forms of surface methoxy(-OCH₃) and atomic hydrogen(-H). CH₃OH desorbed at 425 K via the re-association of methoxy and adsorbed hydrogen atom, and HCHO desorbed at 545 K through the bond breakage of C-H in methoxy. Water TDS spectra showed two desorption peaks, that is, α -peak at 428 K and β -peak at 586 K. It was suggested that α -peak was due to the hydroxyl formed on MoO₃ surface during the dissociation of CH₃OH, and that β -peak was from the association of lattice oxygen and surface hydrogen atom formed by the bond breakage of C-H in methoxy. Pre-adsorbed oxygen on the surface of MoO₃ catalyst increased the amount of adsorption of CH₃OH by promoting the dissociation of CH₃OH on the surface,

whereas pre-adsorbed water decreased the amount of adsorption of CH_3OH by blocking of adsorption sites for CH_3OH .

1. 서 론

HCHO 는 요소나 페놀, 멜라닌 등과의 축합반응에 의한 열경화성 수지의 제조에 사용되는 외에도 아세탈 수지, 알키드 수지 및 이소프렌 등의 합성에 있어서 중요한 기초원료로 사용되고 있다[1]. 이렇게 상업적으로 중요하게 이용되고 있는 HCHO 는 값싼 CH_3OH 로부터 얻을 수 있는데[2], 현재 CH_3OH 를 사용하여 HCHO 를 생산하는 공정은 귀금속 촉매인 은을 사용하는 방법과 금속산화물 촉매인 산화철과 산화몰리브덴의 혼합촉매를 사용하는 두 가지 방법이 있다[1, 3]. 최근에 금속산화물 촉매가 은에 비해서 가격이 저렴하면서도 HCHO 로의 높은 전환율과 선택도를 보임에 따라, 이러한 금속산화물 촉매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

1931년에 Adkins와 Peterson[4]에 의해 철산화물과 몰리브덴 산화물의 혼합촉매에서 CH_3OH 의 HCHO 로의 전환율이 매우 높다는 사실이 보고된 이래, CH_3OH 의 분해 및 부분산화반응에 대한 반응기구를 규명하기 위한 노력이 계속되어 왔다. 특히 Novakov 등[5, 6]에 의해서 혼합산화물 촉매에 사용되는 금속산화물 중에서 CH_3OH 를 HCHO 로 전환시키는데 활성점으로 작용하는 것이 산화몰리브덴이라고 보고된 이후 산화몰리브덴상에서의 CH_3OH 의 거동에 대한 연구에 많은 관심이 모아지고 있다.

산화몰리브덴 촉매상에서 CH_3OH 의 부분산화반응이 일어날 때는 격자산소가 반응에 관여하는데[7], 반응에 의해서 격자산소가 빠져나감에 따라 촉매표면에 안정된 구조인 shear structure가 형성되었다가 다시 촉매격자에 산소가 보충되면 원래의 구조로 회복되는 작용이 매우 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다[8, 9]. 산화몰리브덴상에 흡착된 CH_3OH 는 분해되어 표면산소와 결합하면서 hydroxyl과 methoxy를 형성하여 촉매의 표면에 분해흡착되는데[10], 이렇게 촉매표면에 분해흡착되어 형성된 methoxy에서 C-H 결합이 끊어지는 단계가 CH_3OH 로부터 HCHO 를 형성하는 반응에서의 율속단계로 알려져 있다[11, 12]. 특히 이와같은 반응은 촉매의 표면구조에 따라 반응과정이 다르게 진행되는 구조에 민감한 반응[13,

14]이다. 이 부분산화반응은(010) 표면에 형성된 oxo site($\text{Mo}=\text{O}$)[13~15] 또는 dioxo site[11, 16]에 직접적으로 관여하는 것으로 보고되어 있다.

이상과 같이 많은 실험들이 행하여졌지만 아직도 흡착활성자리의 종류, methoxy로부터 HCHO 로의 생성반응기구, MoO_3 촉매에서의 산소의 역할 등에 관하여 더 많은 연구가 요구되고 있다. 본 연구에서는 학문적으로 아직도 확실하게 정립되어 있지 못한 CH_3OH 로부터 HCHO 로의 부분산화반응에 대한 반응기구를 고진공계에서의 열탈착 실험을 통하여 연구하고 이로부터 새로운 반응기구를 제안하고자 하였다.

2. 실 험

본 실험에서 사용된 장치는 stainless steel로 제작된 부품들을 적절히 조합하여서 열탈착(TDS: Thermal desorption spectrometry) 실험에 적합하도록 조립하여서 만든 것으로서 Fig. 1에 나타내었다. 계내의

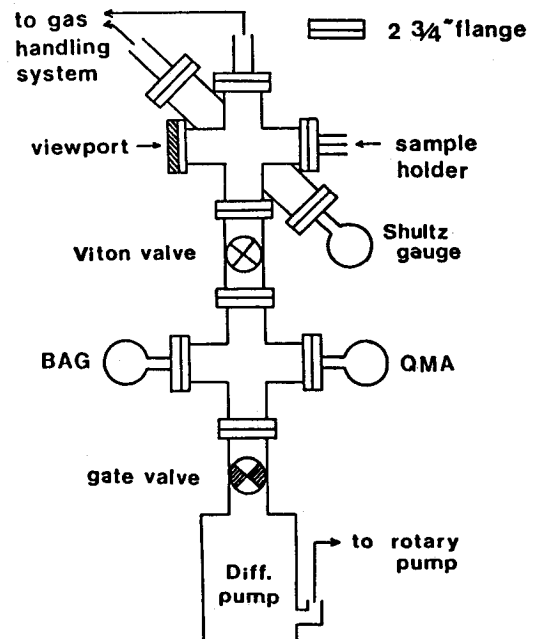


Fig. 1. The schematic diagram of high vacuum system.

기체들을 배기시키기 위하여 회전식 펌프가 연결된 유확산펌프가 사용되었으며, 계내의 전체압력은 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Torr 에서는 Shultz gauge 를, 그 보다도 낮은 압력에서는 BAG(Bayard-Alpert type ionization gauge)를 사용하여 측정하였으며, 열탈착실험을 위하여 설치된 잔존기체분석기인 QMA(quadrupole mass analyzer)를 사용하여 계내에 존재하는 기체, 탈착종의 종류 및 각각의 상대적인 양을 측정하였다. 계는 1.2×10^{-7} Torr 의 최종압력을 얻었으며 실험시의 압력범위는 $2 \sim 2.2 \times 10^{-7}$ Torr 이었다.

기체유입장치는 문헌[17]에 보고된 것과 같으며, manifold 를 통해서 기체탱크에 일단 저장되었던 기체는 variable leak valve 를 통해서 고진공계의 내부로 유입되었는데, 이때 산소는 액체질소 trap 을 경유시켰으며 그외의 물과 메탄올은 직접 계의 내부로 유입시켰다.

시료는 molybdenum oxide 를 oxalate 상태로 만든 후 산소분위기에서 400 °C 로 소성하여 제조하였다 [12]. 이렇게 제조한 다결정 MoO₃ 는 XRD 로 구조를 확인할 수 있었으며 N₂ 를 흡착기체로 사용하였을 때, 촉매의 표면적은 7.93 m²/g 이었다.

시료의 가열 및 온도측정을 위한 장치를 Fig. 2 에 나타내었다. 시료는 직접적인 가열이 어렵기 때문에 tantalum foil(0.0025 cm thickness)에 전류를 흘려서 foil 의 내부저항에 의해서 발생되는 열을 이용하여 가열속도 18 K/s 로 시료를 가열하였다. 이때 foil 과 시료간의 온도차를 줄이기 위하여 Ta foil 위에 200 mesh 의 stainless steel 망을 고르게 점용접한 후 망의 사이사이로 시료를 밀어 넣었다. 시료의 온도는 시

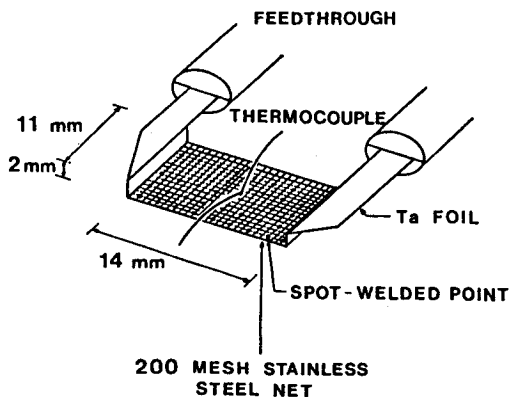


Fig. 2. Heating assembly held on feedthrus.

료와 같은 면에 chromel-alumel 열전쌍을 점용접시켜서 측정하였으며, 이때의 열탈착 곡선은 X 축을 열전쌍에서 나오는 전압차, Y 축을 QMA 의 이온 전류의 양으로 하여 얻었다. 기체의 유입량은 BAG 로 측정된 상대적인 유입압력과 초시계로 측정한 유입시간으로 계산하였다. 실험시에 촉매의 oxygen stoichiometry 가 계속 변하기 때문에 매 실험시마다 산소를 보충시켜 촉매를 원상태로 회복시켰다. 촉매의 가열에 의하여 탈착되는 CH₃OH 의 열탈착 곡선은 QMA 상에서 mass number 가 32 인 산소와 구분하기 위하여 mass number 31 로 감지하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. CH₃OH 열탈착

Fig. 3 은 촉매상에서 CH₃OH 의 노출량을 100 L 로

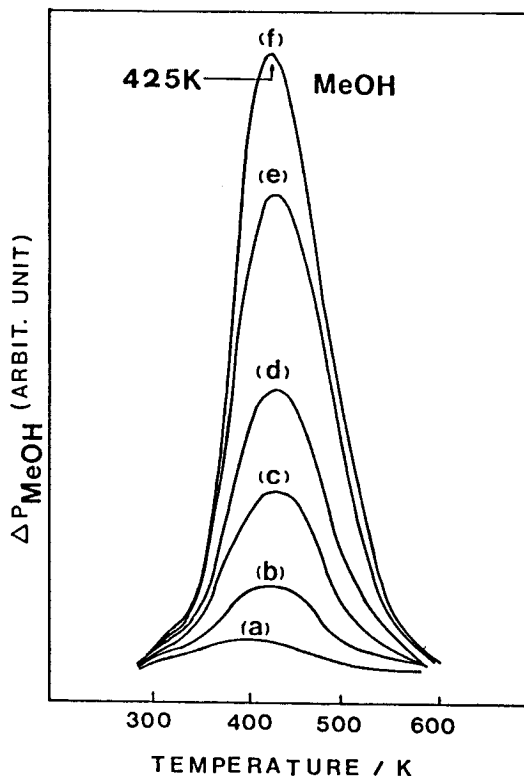


Fig. 3. Thermal desorption spectra of CH₃OH on MoO₃ after exposing to CH₃OH of (a) 100 L, (b) 500 L, (c) 2,000 L, (d) 6,000 L, (e) 16,000 L, and (f) 72,000 L.

부터 72,000 L 까지 변화시키면서 얻은 CH₃OH 의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 노출량의 변화에 따라서 CH₃OH 의 탈착곡선이 전체적으로 하나의 넓은 피크를 보이고 있는데, 이것은 기존문헌[12, 18]의 결과와 같은 것으로, 이로부터 CH₃OH 의 탈착 메커니즘이 표면 피복율에 무관하게 동일함을 알 수 있다.

Groff[10]에 의하면, 산화몰리브덴상에서 CH₃OH 는 상온에서 분해흡착하는데, CH₃OH 의 O-H 결합이 끊어지면서 methoxy(-OCH₃)는 표면의 Mo 금속이온에 흡착하고, 수소원자(-H)는 표면격자산소와 결합하여 hydroxyl(-OH)을 형성하고 있으며, 또한 Ohuchi 등[12]도 CH₃OH 가 상온에서 산화몰리브덴에 물리흡착된 상태로는 존재하지 않는다고 보고한 바 있다. 따라서 CH₃OH 가 산화몰리브덴상에서 탈착되는 것은 단순히 물리흡착되어 있다가 탈착되는 것이 아니라 methoxy 와 수소원자로 분리흡착되어 있다가 온도가 올라감에 따라 흡착수소가 methoxy 와 재결합하면서 탈착되는 것으로 보인다. 또한 CH₃OH 의 탈착곡선은 노출량에 무관하게 425 K 에서 최대탈착속도를 보이고 있는데 탈착속도식의 pre-exponential factor 를 10⁻¹³ /s, 탈착차수를 1 차로 가정하고 Redhead[19]의 식으로부터 탈착 활성화에너지를 계산해보면 104.2 kJ/mol 의 값을 얻을 수 있는데, 이것은 Ohuchi 등[12]의 결과에서 얻어진 104.8 kJ/mol 과 잘 일치한다.

Fig. 4 는 10,000 L 의 CH₃OH 를 산화몰리브덴 촉매에 노출시킨 후에 촉매로부터 탈착되는 분해반응 생성물인 CH₃OH, HCHO 및 H₂O 의 열탈착 스펙트럼을 나타낸 것이다. CH₃OH 의 분해반응 생성물인 HCHO 는 545 K 에서 최대탈착속도를 보이고 있으며 낮은 온도에서 나타나는 shoulder 는 CH₃OH(m/e=32) 가 잔존기체분석기에서 깨어져서 생기는 작은 fragment 에 기인하는 것으로서 이것은 CH₃OH 의 열탈착 곡선상에서 탈착피크 온도를 비교해 보거나, 촉매가 없을 때의 CH₃OH 의 blank test 로부터 확인할 수 있었다.

생성된 물의 탈착피크는 428 K(α-피크)의 위치에서 나타나고 있는데, 이중 α-피크는 표면에 형성된 hydroxyl 과 흡착수소원자가 반응하여 생기는 것으로 생각된다. 반면에 β-피크는 매우 높은 온도에서 탈착이 일어나는데, 이는 표면에 형성되어 있던 methoxy 에서 수소원자 하나가 제거되면서 HCHO 를 형성하여 탈착한 후에 비로소 β-피크가 나타난다는

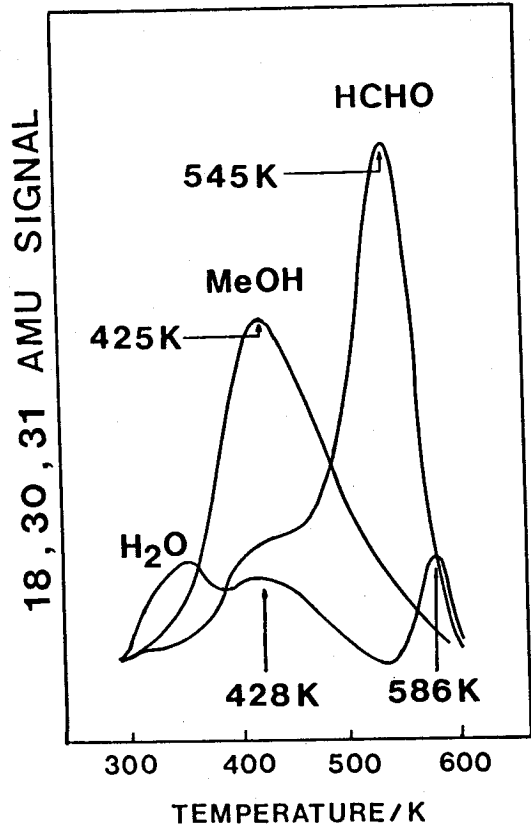


Fig. 4. Thermal desorption spectra of H₂O, CH₃OH, and HCHO after exposing to CH₃OH of 10,000 L on MoO₃.

점을 고려해 볼 때, 이는 HCHO 를 형성하면서 떨어져 나간 수소원자가 표면에 남아 hydroxyl 을 형성하고 다시 이것들이 고온에서 서로 반응하면서 물로 탈착하는 것으로 보인다. 한편, 물의 열탈착 곡선에서 350 K 근방에서 나타나는 피크는 계내에 존재하는 물이 열탈착 과정에서 나타나는 피크이다. CH₃OH 대신에 CD₃OD 를 흡착시켰을 경우 350 K 근방에서 D₂O 의 탈착이 없는 것으로 보아 이 온도에서의 탈착 피크는 CH₃OH 의 분해반응에 의한 것이 아님을 알 수 있다.

Fig. 5 는 CH₃OH 의 노출량을 20 L 부터 16,000 L 까지 변화시키면서 얻은 HCHO 의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 그림에서 428 K 에서 나타나는 피크는 앞의 그림에서 설명한 바와 같이 CH₃OH 의 fragment 에 기인한 것이며, 높은 온도에서 나타나는 피크는 CH₃OH 의 분해반응에 의해서 생성된 HCHO

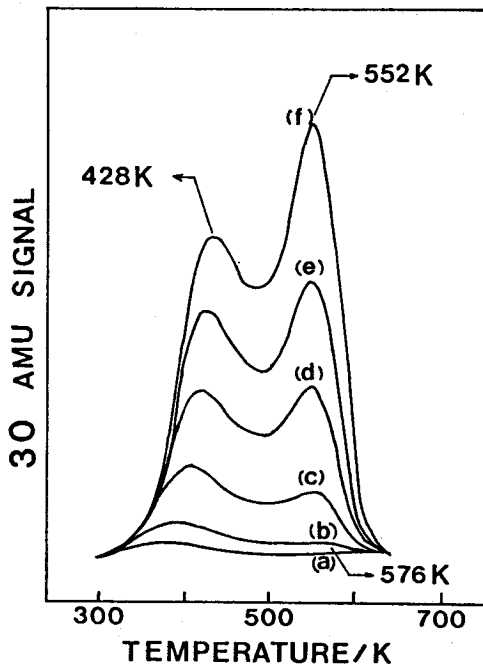


Fig. 5. Thermal desorption spectra of HCHO on the fully oxidized MoO₃ after exposing to CH₃OH of (a) 20 L, (b) 100 L, (c) 1,000 L, (d) 4,000 L, (e) 8,000 L, and (f) 16,000 L.

에 의한 것이다. HCHO의 탈착곡선의 피크위치가 CH₃OH의 노출량이 증가함에 따라서 576 K에서 552 K까지 낮아지고 있는데, 이는 CH₃OH의 노출량이 증가하면 촉매표면에 methoxy의 생성이 많아지게 되고 이에 따라서 표면흡착종 간의 반발력이 커지면서 methoxy로부터 HCHO를 생성하는 분해반응의 활성화에너지가 낮아지기 때문으로 보인다. 별도의 실험에서 HCHO를 흡착시켜 얻은 HCHO의 탈착곡선은 400 K 근방에서 최대탈착속도를 보여주고 있는데, 이로부터 HCHO의 탈착속도에 영향을 가장 많이 미치는 단계는 methoxy로부터 HCHO가 생성되는 표면반응 단계임을 유추할 수 있다.

이 반응의 율속단계가 표면 분해반응임을 확인하기 위하여 CH₃OH에서 H가 동위원소로 일부 또는 전부가 치환된 CH₃OD와 CD₃OD를 촉매표면에 흡착시킨 후 얻은 H₂O, CH₃OH 및 HCHO의 열탈착 곡선상에서 나타나는 각각의 탈착피크온도를 CH₃OH의 경우와 비교하여 Table 1에 나타내었다. HCHO의

Table 1. Desorption Temperature(K) of Water, Methanol, and Formaldehyde after Exposing to Methanol(d₀, d₁, d₄) of 10,000 L

Adsorbate	Product		
CH ₃ OH (d ₀)	H ₂ O(428)	CH ₂ OH(425)	CHOH(454)
CH ₃ OD (d ₁)	D ₂ O(428)	CH ₃ OD(415)	CHOH(534)
	H ₂ O(586)		
CD ₃ OD (d ₄)	D ₂ O(433)	CD ₃ OD(413)	CDOD(565)
	D ₂ O(583)		

탈착 피크온도를 비교해 보면, CD₃OD를 사용하여 DCDO를 얻었을 경우가 CH₃OH를 사용하여 HCHO를 얻은 경우보다 HCHO의 탈착피크온도가 20~30 K 정도 더 높은 것으로부터, 표면에 형성된 methoxy에서 C-H 결합이 끊어지는 단계가 율속단계임을 확인할 수 있다.

또한, CH₃OH를 흡착시켜서 얻은 CH₃OH의 탈착온도가 424 K로서 CH₃OD와 CD₃OD를 흡착시킨 후에 탈착되어지는 CH₃OD와 CD₃OD 각각의 탈착온도인 415 K, 413 K 보다도 약 10 K 정도가 높은 것으로부터 촉매표면에 분해흡착되어 있던 methoxy와 수소원자가 CH₃OH로 재결합되는 단계가 CH₃OH의 탈착속도를 결정함을 알 수 있었다.

3. 2. 산소의 영향

일반적으로 산화물 촉매상에서 산화반응이 일어날 때 격자산소가 반응에 관여하는 것으로 알려져 있는데 특히 산화몰리브덴은 쉽게 격자산소가 반응에 의해서 빠져나가는 것으로 보고되어 있다[20]. 이렇게 생성된 격자산소의 vacant site는 기체상태의 산소를 받아들여 다시 격자산소가 보충되는 산화-환원 순환 반응기구를 보여주는데, 본 실험에서도 격자산소가 반응에 의해서 빠져나가는 것을 산소의 열탈착 실험으로 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 반응에 의해서 격자산소의 일부가 빠져나간 산화몰리브덴에 20,000 L 산소의 흡착과 탈착을 순차적으로 반복하면서 얻은 산소의 열탈착 곡선이다. 일정량의 산소를 흡착시킨 후에 얻은 탈착곡선이 산소흡탈착의 순차적인 반복이 진행됨에 따라서 격자산소가 다 채워져 있는 산화 몰리브덴상에서의 산소 열탈착 곡선에 근접됨을 관찰할 수 있는데, 이것은

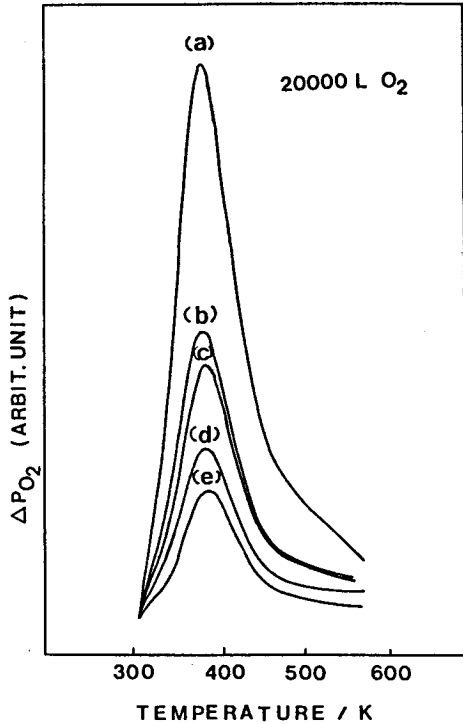


Fig. 6. Thermal desorption spectra of O₂ after repeated exposing to O₂ of 20,000 L on the surface of MoO₃ in which reversible lattice oxygen was abstracted by CH₃OH as a function of successive adsorption times, (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd, (d) 4th, and (e) 6th.

산소의 보충에 의하여 격자산소가 채워짐을 의미한다. 즉, 산소의 보충과정시 표면에 분해흡착되어 있는 산소원자가 격자내로 들어가서 격자산소로 채워들어갈 수 있는 활성화에너지는, 탈착을 위해 촉매를 가열할 때 공급하는 에너지보다 작음을 알 수 있다. Fig. 6에서, 반응에 의해 제거된 격자산소의 양이 많을수록 동일 노출 산소량에 의한 탈착산소의 양이 کم을 알 수 있는데, 이는 산소의 흡착자리에 해당되는 빈 격자점에 흡착된 산소가 완전한 격자산소로 전환되기 위하여 일차적으로 precursor 상태로 표면에 존재하였다가, 탈착을 위한 온도상승에 의하여 그 중 일부가 격자산소로 전환되고 대부분은 탈착됨을 의미한다. 따라서, 반복되는 흡탈착 과정에 의하여 빈 격자점이 점점 줄어들어 따라 탈착가능한 precursor 상태인 흡착산소의 양은 감소하게 된다. 이와같이 매 실험

시마다 산소의 열탈착 곡선을 얻어, 이것이 격자산소가 다 채워져 있을 때의 것과 차이를 보이면 다시 산소를 공급하여 촉매를 원상태로 회복시킨 후 실험을 진행하였다.

고진공장치 내부에서 행해진 본 실험에서는 격자산소가 열에 의해서 680 K 정도에서부터 빠져나가는 것을 볼 수 있었는데, 680 K 이상으로 온도를 올리면 산소의 탈착량이 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 7은 이와같이 열에 의해서 격자산소가 제거된 산화몰리브덴 표면에 산소를 흡착시켜서 얻은 산소의 열탈착 곡선이다. 산소의 탈착곡선은 산소의 노출량이 증가됨에 따라서 최대탈착속도를 보이는 온도가 점점 높은 온도로 이동되는 것을 보이며, 산소의 노출량이 24,000 L일 때에는 347 K에서 최대탈착속도를 보이고 있다. 격자산소가 열에 의해서 빠져나갈 때 나타나는 680 K 부근의 피크가 보이지 않는 것으로부터 열에 의해서 빠져나갈 수 있는 격자산소는 이미 다 제거되었음을 알 수 있다. 열에 의해서 격자산소가 빠져나간 산화몰리브덴에서의 산소 열탈착 곡선은 격자산소가 다 채워진 산화몰리브덴상에서의 산소 열탈착 곡선[Fig. 8]과 다르게 나타났으며, 또한 반응에 의해서 격자산소가 제거된 산화몰리브덴상에서의 산소 열탈착 곡선[Fig. 6]과도 다르게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, 열에 의해서 격자산소가 빠져나가는 과정은 반응에 의해 격자산소가 빠져나가는 과정과 다르기 때문에 반응에 의해서

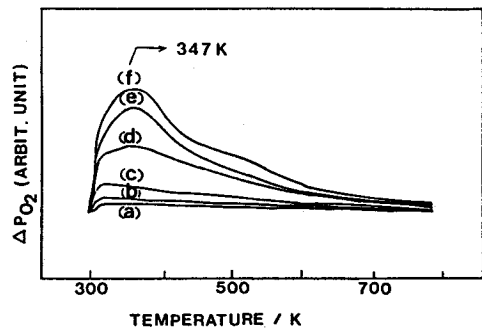


Fig. 7. Thermal desorption spectra of O₂ on the surface of MoO₃ abstracted irreversible lattice oxygen by thermal heating, after exposing to O₂ of (a) 10 L, (b) 70 L, (c) 400 L, (d) 1,800 L, (e) 4,500 L, and (f) 24,000 L.

생성되는 shear structure 를 형성하지 못하고 전혀 다른 구조를 가지게 되는 것으로 생각된다. 또한 이렇게 열에 의해서 격자산소가 빠져나간 산화몰리브덴에서의 산소의 탈착은 몰리브덴 금속에서의 산소의 탈착온도[21]보다도 매우 낮기 때문에 열에 의해서 격자산소가 제거된 산화몰리브덴의 상태가 완전한 몰리브덴 금속도 아님을 알 수 있었다.

Fig. 8 은 격자산소가 완전히 채워져 있는 촉매상에서 산소의 노출량을 10 L로부터 60,000 L 까지 변화시키면서 얻은 산소의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 60,000 L 의 산소노출에 의해서 421 K 에서 폭이 넓은 탈착피크를 보이고 있으며 330 K 근방에서 조그마한 shoulder 를 나타내고 있다. 산소의 노출량이 증가함에 따라 높은 온도의 피크는 380 K로부터 421 K 까지 피크온도가 증가하는데, 이는 흡착산소가 시간이 경과함에 따라 점점 촉매 결정구조의 깊은 곳까지 확산하여 들어감에 기인하는 것으로 보인다. 이러한 사실은 격자산소가 완전히 채워진 촉매위에 1,200 L 의 산소를 흡착시킨 후 탈착까지의 시간을 변화시키면서 얻은 산소의 열탈착곡선을 나타낸 Fig. 9 의 결과에서도 알 수 있다. 그림에서 보면 탈착까

지의 시간이 경과함에 따라 열탈착 곡선의 피크온도가 점점 더 높은 곳으로 이동함을 볼 수 있는데, 이는 표면산소가 확산에 의해서 더 탈착되기 힘든 상태를 주는 촉매의 결정구조내로 들어감을 간접적으로 보여준다. 그림에서 낮은 온도에서 나타나는 피크는

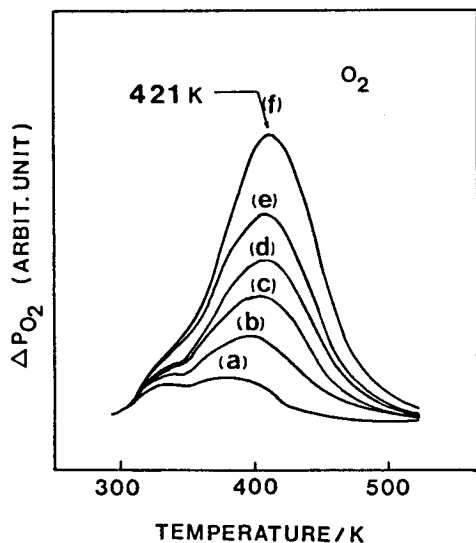


Fig. 8. Thermal desorption spectra of O₂ on the fully oxidized MoO₃ after exposing to O₂ of (a) 10 L, (b) 500 L, (c) 2,000 L, (d) 5,000 L, (e) 20,000 L, and (f) 60,000 L.

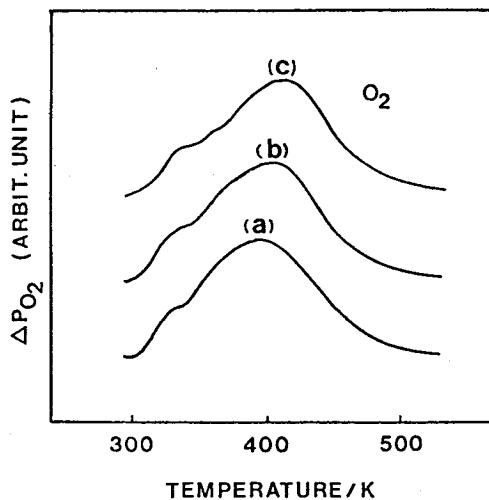


Fig. 9. Thermal desorption spectra of O₂ after exposing to O₂ of 1,200 L with various exposing periods of (a) 5 min, (b) 20 min, and (c) 30 min.

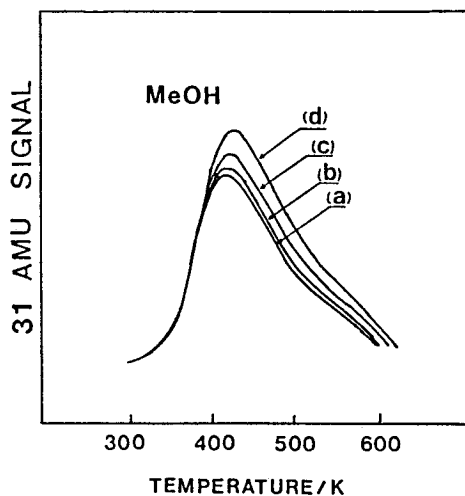


Fig. 10. Thermal desorption spectra of CH₃OH after exposing to CH₃OH of 10,000 L on the (a) 0 L, (b) 1,000 L, (c) 10,000 L, and (d) 40,000 L O₂-covered MoO₃ surface.

앞의 Fig. 7에서 설명된 바와 같이 열에 의해서 격자산소의 일부가 제거된 촉매로부터 나타나는 산소의 탈착곡선으로서, 실험을 진행해 감에 따라 이러한 피크가 생기는 것으로 보아 실험시에 격자산소가 열에 의해 계속 제거되고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 격자산소가 다 채워져있는 산화몰리브덴에 0L로부터 40,000 L까지 선흡착산소의 양을 변화시켜 가면서 각각 10,000 L의 CH₃OH를 후흡착한 후 얻은 CH₃OH의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 선흡착산소의 양이 증가할수록 CH₃OH의 흡착량이 증가하는 경향을 보이는데 이것은 촉매의 표면에 선흡착되어 있는 산소가 CH₃OH의 수소와 수소 결합을 하면서 수소를 떼어내어 methoxy와 hydroxyl을 많이 형성시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 격자산소가 다 채워져있는 산화몰리브덴에 0L부터 40,000 L까지 선흡착산소의 양을 변화시키면서 각각 10,000 L의 CH₃OH를 후흡착시킨 후에 얻은 HCHO의 열탈착 스펙트럼들이다. HCHO의 탈착피크 온도가 산소의 선흡착량이 많을수록 높은 온도로 이동하며 탈착량도 증가하는데, 이것은 앞의 CH₃OH의 탈착에서 본 것과 같이 선흡착된 산소가 methoxy의 흡착량을 증가시켰을 뿐만 아니라 선흡착된 산소가 Mo 원자의 전자를 당겨줌에 따라 me-

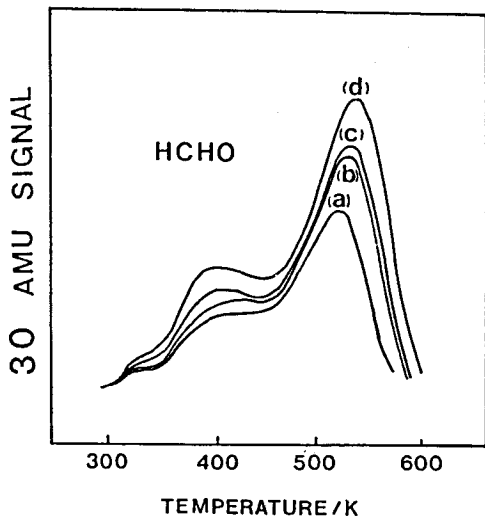
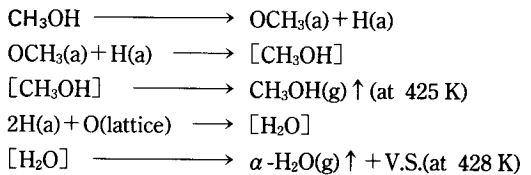


Fig. 11. Thermal desorption spectra of HCHO after exposing to CH₃OH of 10,000 L on the (a) 0 L, (b) 1,000 L, (c) 10,000 L, and (d) 40,000 L O₂-covered MoO₃ surface.

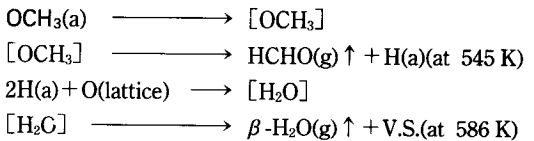
thoxy와의 Mo-O 결합이 약화되고 이로 인하여 C-H 결합이 강해져서 HCHO 생성의 율속단계인 C-H 결합이 끊어지는 단계가 힘들어지기 때문에 HCHO의 탈착피크의 온도가 높아지는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 다음과 같은 반응기구를 제안하였다. Scheme 1은 촉매표면에 CH₃OH가 흡착되어 CH₃OH와 α-피크의 물이 탈착될 때까지의 과정을 나타낸 것이다. 상온에서 CH₃OH는 산화몰리브덴에 분해흡착하여 methoxy와 수소원자를 형성하게 된다. 이때 촉매에 열이 가해짐에 따라 격자산소와 hydroxyl을 형성하고 있던 수소원자가 에너지를 얻어 촉매표면에서 이동하면서, 주변의 methoxy와 hydroxyl에 결합하여 각각 CH₃OH와 물의 형태로 탈착하게 된다. 이때, α-피크를 주는 물은 탈착하면서 격자산소를 떼어 내어 vacant site를 남긴다. Scheme 2는 CH₃OH와 α-피크를 주는 물이 탈착한 후에 촉매의 표면에 남아있는 methoxy로부터 HCHO와 β-피크를 주는 물이 탈착되는 과정을 나타낸 것으로서 methoxy의 C-H 결합이 끊어지면서 HCHO의 탈착이 일어나고 다시 표면에 형성된 hydroxyl 간의 반응에 의하여 β-피크의 물이 탈착됨을 보여준다.

Scheme 1



Scheme 2



- (g) : gas phase
- (a) : adsorbed phase
- [] : surface intermediate
- V.S.: vacant site

3. 3. 물의 영향

Fig. 12는 격자산소가 채워져 있는 산화몰리브덴 촉매위에 1,000 L의 D₂O를 선흡착시킨 뒤 1,000 L의

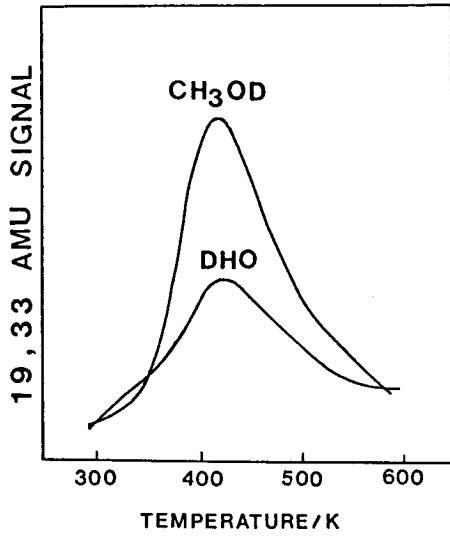


Fig. 12. Thermal desorption spectra of DHO and CH₃OD after exposing to CH₃OH of 10,000 L on the 1,000 L D₂O-covered MoO₃ surface.

CH₃OH를 후흡착시켜서 얻은 CH₃OD와 DHO의 열탈착 곡선을 나타낸 것이다. DHO의 탈착이 나타나는 것으로 보아 산화몰리브덴 위에 흡착되는 물은 분해 흡착되어 있음을 알 수 있다. 즉, 산화몰리브덴 위에 형성된 methoxy와 D₂O가 분해흡착되어 생성된 OD의 D가 반응하여 CH₃OD로 탈착되며, 또한 CH₃OH로부터 형성된 -OH와 -OD가 반응하여 DHO로 탈착된다. 실제 촉매반응시 반응계에 물이 존재하면 HCHO의 생성이 억제되는 것으로 알려져 있는데 [22], 이러한 물의 영향에 대해서는 아직 체계적인 연구가 수행되고 있지 못한 실정이다. 본 실험에서는 HCHO의 생성에 미치는 물의 영향을 간단히 알아보기 위해서 일련의 선흡착 물의 영향을 실험하였다.

Fig. 13은 격자산소가 다 채워져 있는 산화몰리브덴에 1,500 L의 물을 선흡착시킨 뒤 3,600 L의 CH₃OH를 후흡착시켜서 얻은 CH₃OH의 열탈착 곡선을 나타낸 것이다. 선흡착 물이 존재하면 CH₃OH의 흡착량이 감소함을 볼 수 있는데, 이것은 선흡착된 물이 분해흡착하여 산화몰리브덴 위에 hydroxyl을 형성하면서 CH₃OH가 분해흡착할 수 있는 흡착자리를 점유함으로써 인하여 methoxy의 생성이 어려워진 것에 기인한 것이다.

Fig. 14는 산화몰리브덴에 1,500 L의 물을 선흡착

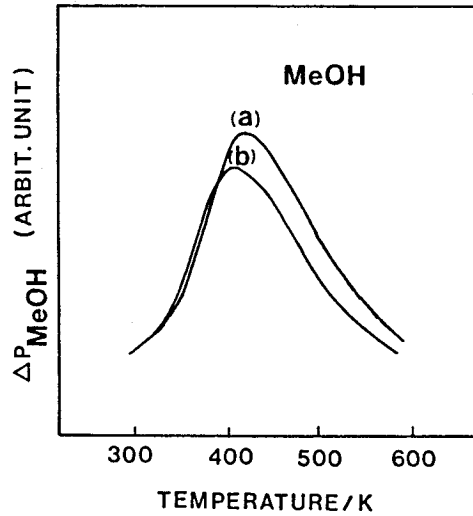


Fig. 13. Thermal desorption spectra of CH₃OH after exposing to CH₃OH of 3,600 L on the (a) clean MoO₃ and (b) 1,500 L H₂O-covered MoO₃.

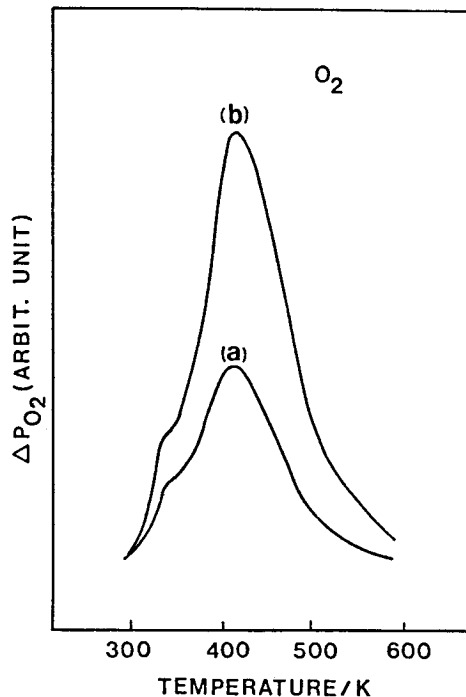


Fig. 14. Thermal desorption spectra of O₂ after exposing to O₂ of 10,000 L on (a) clean MoO₃ and (b) 1,500 L H₂O-covered MoO₃.

시킨 뒤 10,000 L의 산소를 후흡착시켜서 얻은 산소의 열탈착 곡선을 나타낸 것으로 CH₃OH의 경우와는 다르게 선흡착된 물이 존재할 때에 산소의 흡착량이 증가되는 현상을 보이는데, 이것은 표면에 선흡착된 물이 후흡착되는 산소와 수소결합을 이루기 때문에 산소의 흡착량이 증가되는 것으로 생각된다.

Fig. 15는 산화몰리브덴 표면에 2,000 L의 물을 선흡착시킨 뒤 10,000 L의 CH₃OH를 후흡착시켜서 얻은 HCHO의 열탈착 곡선을 나타낸 것이다. 선흡착된 물이 있을 경우에 HCHO의 탈착량이 감소됨을 볼 수 있는데, 이것은 Pernicone 등[22]이 행한 실험결과와 일치되는 것으로 선흡착된 물이 methoxy의 형성을 감소시킴으로 인해서 HCHO를 형성할 수 있는 흡착 methoxy가 적어졌기 때문이다. 이와같이 선흡착된 물은 산소의 흡착량을 증가시키는 반면 CH₃OH의 흡착량을 감소시킴으로 인해서, 결국 HCHO의 생성을 억제하였다.

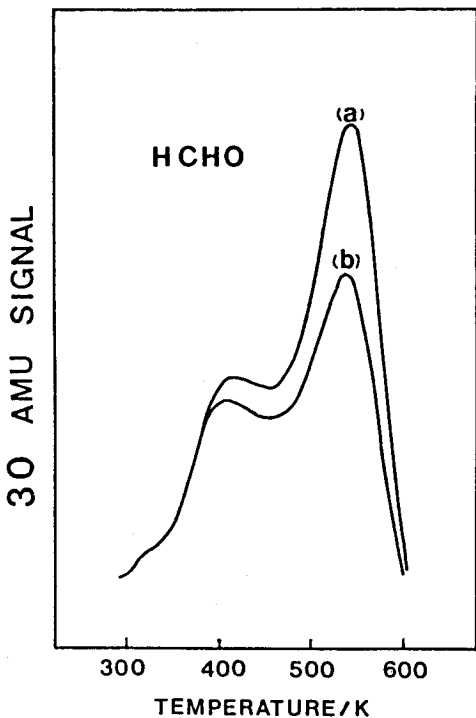


Fig. 15. Thermal desorption spectra of HCHO after exposing to CH₃OH of 10,000 L on (a) clean MoO₃ and (b) 2,000 L H₂O-covered MoO₃.

4. 결 론

고진공계에서 MoO₃ 촉매에 대하여 CH₃OH, H₂O, O₂ 및 동위원소를 포함하는 CH₃OD, CD₃OD, D₂O 등의 열탈착 실험과 공흡착 실험을 수행함으로써 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. CH₃OH는 촉매표면에 methoxy(-OCH₃)와 수소원자(-H)의 형태로 분리되어 흡착하였으며, 흡착 수소원자가 methoxy와 재결합하면서 425 K에서 CH₃OH로 탈착되었고, methoxy로부터 수소원자가 제거되면서 HCHO가 생성되어 545 K에서 탈착되었다.
2. CH₃OH로부터 HCHO의 생성에 영향을 가장 많이 미치는 단계는 methoxy로부터 HCHO가 생성되는 표면반응으로서, 표면에 형성된 methoxy에서 C-H 결합이 끊어지는 단계가 율속단계로 작용하였다.
3. 반응에 의해서 생성된 물은 428 K에서 탈착하는 α-피크와 586 K에서 탈착하는 β-피크를 보였는데, α-피크는 표면에 형성된 hydroxyl에 기인하는 탈착피크로 추정되며, β-피크는 methoxy가 수소를 잃으면서 HCHO의 형태로 탈착하는 과정에서 남긴 표면 수소원자와 격자산소가 반응하여 생성되는 물에 기인하는 것으로 추정되었다.
4. 선흡착된 산소원자는 CH₃OH의 분해흡착을 촉진시킴으로써 CH₃OH의 흡착량을 증가시키는 반면 선흡착된 물은 분해흡착하여 CH₃OH의 흡착자리를 점유함으로써 CH₃OH의 흡착량을 감소시켰다.

감사의 말

본 연구는 한국가스공사의 연구지원 계획에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 한국가스공사에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J.-F. LePage, "Applied Heterogeneous Catalysis", Chap. 9, Editions Techniq., Paris, 1986.
2. W. Keim, "Catalysis in C₁ Chemistry", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, p. 89, 1983.
3. A. B. Sites, "Applied Industrial Catalysis", B. E.

- Leach(ed.), **2**, Academic Press, New York, p. 138, 1983.
4. H. Adkins and W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 512(1931).
 5. J. Novakova, P. Jiru, and V. Zavadil, *J. Catal.*, **17**, 93(1970).
 6. J. Novakova, P. Kiru, and V. Zavadil, *J. Catal.*, **21**, 143(1971).
 7. B. Grzybowska, J. Haber, and J. Janas, *J. Catal.*, **49**, 150(1977).
 8. J. Haber, "Solid State Chemistry in Catalysis", R. K. Grasselli and J. F. Bradzil(eds.), ACS, Washington, p. 3, 1985.
 9. J. Novakova, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **4**, 77(1971).
 10. R. P. Groff, *J. Catal.*, **86**, 215(1984).
 11. T. -J. Yang and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **103**, 55 (1987).
 12. F. Ohuchi, L. E. Firment, U. Chowdhry, and A. Ferretti, *J. Vac. Sci. Tech. (A)*, **2**, 1022(1984).
 13. J. M. Tatibouet and J. E. Germain, *J. Catal.*, **72**, 375(1981).
 14. J. M. Tatibouet, J. E. Germain, and J. L. Volta, *J. Catal.*, **82**, 240(1983).
 15. F. Trifiro, S. Notarbartolo, and I. Pasquon, *J. Catal.*, **22**, 324(1971).
 16. J. N. Allison and J. A. Goldard III, *J. Catal.*, **92**, 127(1985).
 17. 박윤석 · 이호인, *화학공학*, **23**, 79(1985).
 18. W. E. Farneth, R. H. Staley, and A. W. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2327(1986).
 19. P. A. Redhead, *Vacuum*, **12**, 20(1962).
 20. G. I. Golodets, "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 15, "Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen", Chap. XVI, Elsevier, Amsterdam, 1983.
 21. I. Toyoshima and G. A. Somorjai, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 105(1979).
 22. N. Pernicone, F. Lazzarin, G. Liberti, and G. Lanzavecchia, *J. Catal.*, **14**, 293(1969).