

아크롤레인 선택 산화반응에서 Mo-V-O와 SnO₂의 상간협동 - II. 담지촉매 -

박 대 원 · 나 석 은 · 김 경 훈 · 이 원 호* · 정 종 식**

부산대학교 공과대학 화학공학과

*(주)럭키 중앙연구소 촉매연구부

**포항공과대학 화학공학과

(1993년 10월 9일 접수, 1994년 1월 17일 채택)

Phase Cooperation between Mo-V-O and SnO₂ in Selective Oxidation of Acrolein -II. Supported Catalysts-

Dae-Won Park, Suk-Eun Na, Kyung-Hoon Kim, Won-Ho Lee*, and Jong Shik Chung**

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-739, Korea

*Catalysis Lab., Lucky R & D Center, Daejeon 305-343, Korea

**Dept. of Chem. Eng., POSTEC, Pohang 790-784, Korea

(Received October 9, 1993, Accepted January 17, 1994)

요 약 : 담지촉매인 Mo-V-O/SnO₂(VM/Sn)와 SnO₂/Mo-V-O(Sn/VM) 촉매를 제조하여 XRD, BET, SEM, NH₃ TPD 등으로 특성분석을 실시하였다. 고정층 연속 반응기에서 아크롤레인의 산화반응을 수행한 결과 이들 촉매의 아크롤레인 전화율과 아크릴산 수율이 Mo-V-O 자체보다 높았다. 이와 같은 상승효과의 원인을 TPD, TPR, TPO 등의 방법으로 고찰한 결과 Mo-V-O와 SnO₂의 접촉면에서 Mo-V-O가 SnO₂ 상으로 전자를 전달하고 SnO₂는 spill-over oxygen을 Mo-V-O 상으로 전달함으로써 반응에 의하여 부분환원된 Mo-V-O의 재산화를 촉진시키는 상간협동 현상이 존재하기 때문으로 판단되었다.

Abstract: Mo-V-O/SnO₂(VM/Sn) and SnO₂/Mo-V-O(Sn/VM) catalysts have been prepared and characterized by XRD, BET, SEM and TPD of ammonia. The catalytic reaction of acrolein oxidation with these catalysts, in a continuous-flow fixed-bed reactor, showed that they had higher conversion of acrolein and higher yield of acrylic acid than those of Mo-V-O itself. The origin of the observed synergy studied by TPD, TPR and TPO is explained by the cooperation of SnO₂ and Mo-V-O at their interfaces where electrons flow from Mo-V-O phase to SnO₂ and SnO₂ produces spill-over oxygens, which, by being transported onto the surface of Mo-V-O, reoxidize the partially reduced active sites.

1. 서 론

아크릴산의 상업적 제조방법은 먼저 프로필렌의 선택산화에 의하여 아크롤레인을 합성한 다음 이것

을 다시 산화하는 2단계 산화법이 이용되고 있다. 프로필렌의 산화반응에 사용되는 촉매는 1960년대 초의 bismuth molybdate로부터 시작되어 현재에는 Bi, Mo, Fe, Co, Ni, P, V 등의 금속산화물이 포함된 다

성분계 혼합산화물 촉매가 사용되고 있으며[1-3], 두번째 단계인 아크롤레인 산화반응에는 Mo, V, Cu, W, Cr, Si, Ti, Ta, Nb 등의 다성분계 혼합산화물을 촉매로 사용하고 있다[4, 5].

이러한 다성분계 촉매는 그 자체가 복잡하여 특성 파악이 어렵고 촉매의 총괄적 성능에 미치는 각 상의 독립적인 역할을 분리시켜 규명하기가 어렵기 때문에 1980년대 초반까지도 연구가 활발히 이루어지지 않았으나 근래에 와서 새로운 물리화학적 기술의 발달로 인하여 다성분 촉매계에서 격자산소나 금속 양이온의 성질, 전자의 이동, 촉매의 구조 등에 관한 연구가 활성화되었다. Carson 등[6]은 프로필렌의 선택 산화반응에서 α -와 γ -bismuth molybdate의 기계적 혼합물 촉매의 활성과 선택성이 각각의 산술 평균값보다 훨씬 높음을 발견하고 이러한 현상을 synergy effect(상승효과)라 하였다. 상승효과에 관한 연구는 처음에는 두 상의 존재로 인한 활성의 증가분을 설명하기 위한 시도였지만 이후의 연구에 의하여 인접한 두 상 사이에서 각 상의 역할을 규명하기 위한 노력이 계속 진행되고 있다. 최근에는 Delmon 등[7-9]이 여러 가지 금속산화물의 기계적 혼합물계에서 반응활성이 없는 한 상에서 다른 활성 상으로 spill-over oxygen이 이동한다는 remote control mechanism을 발표하여 혼합산화물 촉매의 각 산화물 상의 역할과 산화물 사이의 상호 관계에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

다성분계 산화물 촉매에서 관찰되는 상승효과는 (1) 반응성이 높은 촉매상의 표면적 증가 (2) 반응활성이 높은 새로운 촉매상이나 고용체의 생성 (3) 이원기능 촉매작용 (4) 인접한 두 촉매상 사이에서 반응에 관계된 물질의 이동 등과 같은 가능성들로 설명될 수 있다고 알려져 있다[7-9]. 따라서 상승효과에 대한 연구는 이와 같은 가능성을 규명하는데 노력을 집중시켜왔다. 또한 반응물의 조성이나 반응 온도도 상승효과에 영향을 미치고 각 산화물의 크기, 표면적, 조성 등에 따라 접촉효과가 다르다고 보고되었다[7, 10, 11]. 두 상간의 협동현상은 각 상의 접촉 형태에 따라 다르게 나타나는데 Weng 등[11]은 SnO₂와 Sb₂O₄의 기계적 혼합물 촉매, 함침촉매, 공침촉매의 세 가지 촉매에 대하여 각 상의 존재 위치와 접촉형태가 촉매의 활성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였고, Zhou 등[10]은 MoO₃와 Sb₂O₄의 함침촉매에 대하여 각 상의 존재 위치에 따른 역할을 연구

하였다.

본 연구에서는 아크롤레인의 산화반응에 대하여 상용촉매의 주성분을 이루고 있으면서도 synergy 효과에 관한 연구가 수행되지 않은 Mo-V-O 촉매(이하 VM 촉매라 칭함)를 선택하여 이 촉매와 SnO₂와의 상호작용을 조사하였다. VM과 SnO₂를 각각 담체로 사용하고 VM 담체 위에는 SnO₂를 SnO₂ 담체에는 VM이 담지되도록 촉매를 제조하여 각 상의 존재 위치에 따라 다르게 나타나는 synergy 효과를 관찰함으로써 각 상의 역할을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

2.1.1. Mo-V-O(VM)계 촉매

Mo-V-O 혼합산화물 촉매는 특허[5]에 소개된 제조 방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. 이 때 Mo:V의 비는 상업용 촉매와 같은 조성을 갖도록 제조하였다. 먼저 ammonium heptamolybdate(AHM, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 13.26g을 증류수에 넣고 40℃로 가열하면서 교반하여 용해시킨 다음, ammonium vanadate(AV, NH₄VO₃) 3.37g을 증류수에 넣고 oxalic acid를 소량 첨가하여 완전히 용해시킨 용액과 혼합하였다. 이 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 8로 조절한 후 상온에서 12시간 동안 교반하면서 침전을 숙성시킨 다음 진공 증발기에서 100℃로 건조시킨다. 촉매의 조성은 공기 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 실시하였다. 이렇게 하여 제조한 Mo-V-O 혼합산화물 촉매는 Mo:V의 비가 17.7:4.0이고 이를 VM 촉매라 명명하였다.

2.1.2. VM/Sn계 촉매

먼저 SnO₂(Junsei) 0.93g을 0.448g의 AHM을 녹인 수용액에 넣는다. 0.15g의 AV를 녹이고 oxalic acid를 첨가하여 만든 바나듐 수용액을 앞에서 준비한 용액에 천천히 주입하고 앞의 촉매와 같은 방법으로 제조한 촉매를 VM/Sn-1 촉매라 명명하였다. SnO₂의 양은 일정하게 유지하면서 AHM과 AV양을 증가시켜 VM/Sn-2와 VM/Sn-3촉매를 제조하였으며 이 경우에도 VM의 Mo:V의 비는 상용촉매와 같이 17.7:4.0이 되도록 유지하였다.

2.1.3. Sn/VM계 촉매

Sn/VM계 촉매는 앞에서 제조한 VM 촉매 0.1g에 1.027g의 stannic chloride를 녹인 수용액을 천천히 주입하여 암모니아수로 pH를 조절하면서 침전을 형성시킨 다음 진공 증발기에서 100℃로 건조하여 제조하였으며 촉매의 소성은 앞에서와 같은 방법으로 실시하였다. 이 촉매를 Sn/VM-1 촉매라 명명하였고 Sn의 양을 변화시켜 Sn/VM-2, 3, 4 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD (Rigaku DMAX-B)를 사용하였는데 X-선원으로는 Cu-K α radiation을 이용하였다. 또한 그 결과를 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였다. 촉매의 표면 형상은 SEM(Jeol JSM-840)으로 관찰하였으며, 촉매의 비표면적은 BET 장치(Micromeritics Accusorb 2100E)를 이용하여 액체질소 온도(77K)에서 측정하였다.

한편 각 촉매의 흡착 및 탈착특성 고찰을 위하여 질량분석기(VG Quadrupole)가 부착된 승온탈착 장치를 사용하였다. 승온탈착 실험은 2시간 동안 반응시킨 촉매를 급냉한 후 헬륨으로 기상의 반응물 및 생성물을 없애고 상온에서부터 10℃/min로 승온하면서 탈착되는 물질을 질량분석기로 관찰하였다. 승온환원 실험은 먼저 촉매를 450℃에서 1시간 동안 공기로 처리한 후 상온으로 온도를 내리고 3vol.%의 아크롤레인이 포함된 헬륨가스를 통과시키면서 승온하여 생성물과 아크롤레인의 농도변화를 관찰하였다. 또한 각 촉매의 산화 특성을 고찰하기 위하여 승온환원 실험이 끝난 촉매에 10vol.%의 산소를 포함한 헬륨가스를 사용하여 승온환원 때와 같은 방법으로 승온산화 실험을 실시하였다. 그리고 촉매의 산성도를 측정하기 위하여 암모니아의 승온탈착법을 사용하였으며 이 때 촉매를 헬륨으로 전처리한 다음 상온에서 암모니아를 흡착시켜 승온하면서 탈착되는 암모니아의 양과 분포를 관찰하였다.

2.3. 반응실험 장치 및 방법

촉매의 활성과 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기는 외경 1/4인치, 길이 10cm의 스테인레스 관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 설치한 직경 1/16인치의 열전쌍으로 반응온도

를 조절하였다. 또한 산화반응에 의한 반응기 내의 온도구배를 없애기 위하여 석영을 충전제로 사용하였다. 반응기에 공급된 기체는 질량유속 제어기로 유량을 조절하였으며 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 1%의 아크롤레인과 19%의 산소를 사용하였고 나머지는 질소를 사용하였다. GHSV=1.8×10⁴hr⁻¹의 조건에서, 반응온도는 300-320℃의 범위에서 반응실험을 수행하였다. 반응 생성물은 on-line으로 연결된 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 생성물 중에서 CO는 molecular sieve 칼럼으로 분석하였고, CO₂와 아크롤레인, 아크릴산 그리고 초산의 분석에는 chromosorb 102 칼럼을 사용하였다. 한편 반응의 전화율과 수율은 아크롤레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{반응한 아크롤레인의 몰수}}{\text{공급된 아크롤레인의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{수율}(Y) = \frac{\text{생성된 아크롤레인의 몰수}}{\text{공급된 아크롤레인의 몰수}} \times 100(\%)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

3.1.1. 비표면적 분석

각종 촉매에 대한 비표면적 측정결과는 Table 1에 제시하였다. SnO₂의 표면적은 34.6m²/g이었고, Mo:V=17.7:4.0의 비로 제조된 VM 촉매의 표면적은 4.9m²/g이었다. SnO₂에 VM을 담지시킨 VM/Sn 계 촉매의 경우 VM의 무게분율이 증가할수록 비표면적이 감소하였고, 소성된 VM 위에 주석을 담지시킨 Sn/VM계 촉매는 주석의 양이 Sn/VM-4의 12wt%

Table 1. Composition and Specific Surface Area of VM-Sn Catalysts

Catalysts	VM wt. Fraction	S. A. (m ² /g)
SnO ₂	0	34.6
VM	1.0	4.9
VM/Sn-1	0.25	18.3
VM/Sn-2	0.50	16.5
VM/Sn-3	0.75	9.8
Sn/VM-1	0.25	21.9
Sn/VM-2	0.61	16.2
Sn/VM-3	0.75	14.8
Sn/VM-4	0.88	6.1

에서 Sn/VM-1의 75wt%로 증가할수록 비표면적이 증가하였다. 그리고 같은 양의 VM 무게분율을 갖는 VM/Sn-1, 3 촉매와 Sn/VM-1, 3 촉매를 비교하면 Sn/VM계 촉매가 VM/Sn보다 표면적이 큰 것을 알 수 있다. 이것은 뒤에 소개될 전자현미경 분석에서 관찰된 바와 같이 Sn/VM계 촉매의 경우 SnO₂가 표면에 많이 존재하기 때문으로 관찰된다.

3. 1. 2. X-선 회절분석

VM 촉매에 SnO₂의 담지량을 변화시킨 Sn/VM계 촉매의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. VM의 무게분율이 0.88로서 가장 많은 Sn/VM-4 (d)의 경우 2θ=20.4, 26.2에 각각 (001), (110) 면의 V₂O₅ 피크가 관찰되고, 2θ=25.8, 33.6에 (210), (220) 면의 MoO₃ 피크가 나타났다. 그리고 MoV₂O₈은 2θ=21.5와 24.9에 각각 (100)과 (110) 면이 관찰됨을 알 수 있다. VM의 무게분율이 0.88(Sn/VM-4)에서 0.25(Sn/VM-1)로 감소할수록, 즉 담지된 SnO₂의 양이 증가할수록, MoO₃, V₂O₅, MoV₂O₈ 등의 피크가 감소하는 반면에 2θ=26.5인 SnO₂ (110) 면

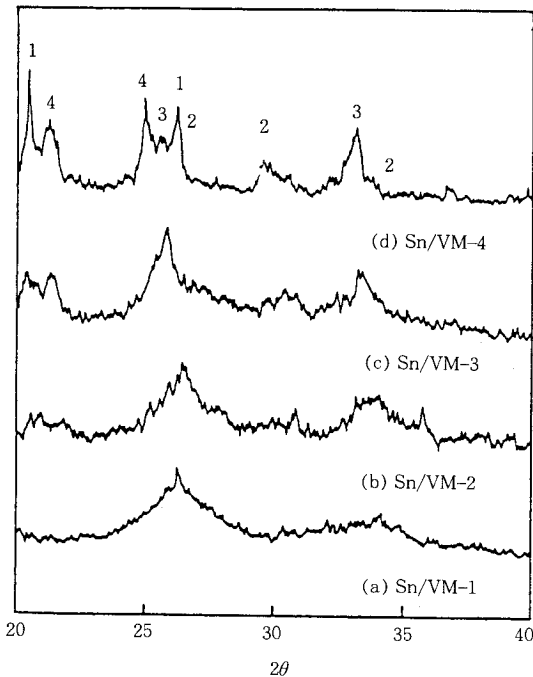


Fig. 1. XRD patterns of Sn/VM catalysts.
1: V₂O₅ 2: SnO₂ 3: MoO₃ 4: MoV₂O₈

에 해당하는 피크가 증가하는 추세를 보이고 있다.

VM/Sn계 촉매의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SnO₂는 2θ=26.5, 34.8, 37.8에 각각 (110), (101), (111) 면에 해당하는 피크를 나타내고 있는데 표면에 존재하는 VM의 무게분율이 0.25인 VM/Sn-1(a)에서 0.75인 VM/Sn-3(c)로 증가할수록 이들 피크의 세기가 감소하고, VM/Sn-3에서는 V₂O₅와 MoO₃, MoV₂O₈에 해당하는 피크가 뚜렷하게 관찰되고 있다.

3. 1. 3. 주사현미경(SEM) 분석

촉매표면의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 분석을 실시하여 Fig. 3에 몇 가지 촉매의 SEM 사진을 나타내었다. (a)는 SnO₂의 SEM사진으로 둥근 모양의 작은 입자들이 많이 존재함을 알 수 있다.

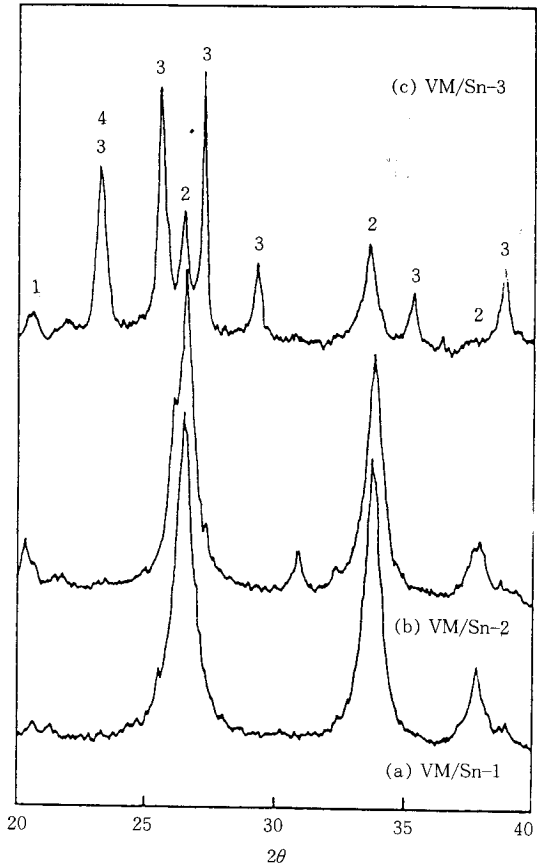
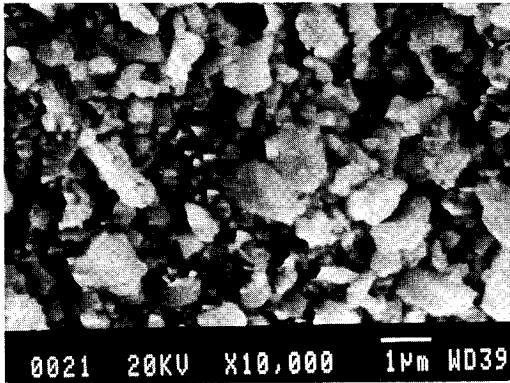
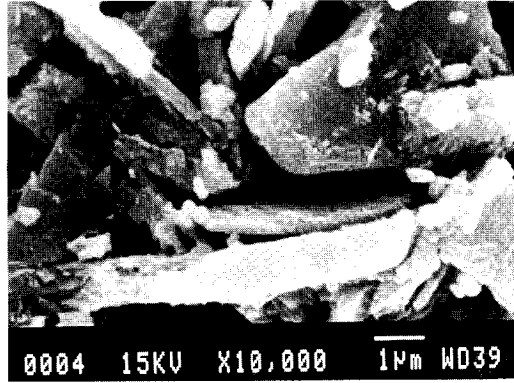


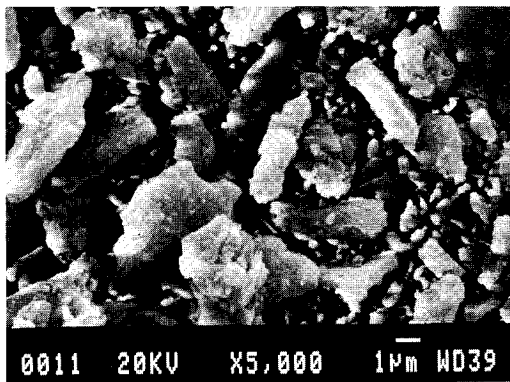
Fig. 2. XRD patterns of VM/Sn catalysts.
1: V₂O₅ 2: SnO₂ 3: MoO₃ 4: MoV₂O₈



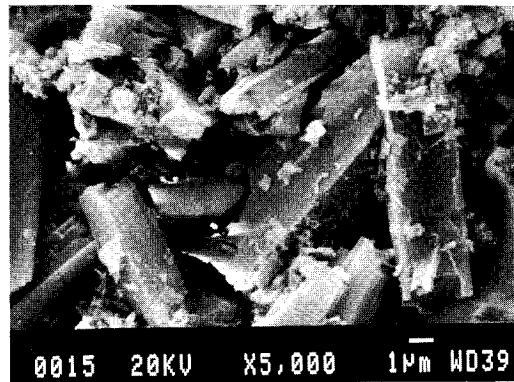
(a) SnO₂



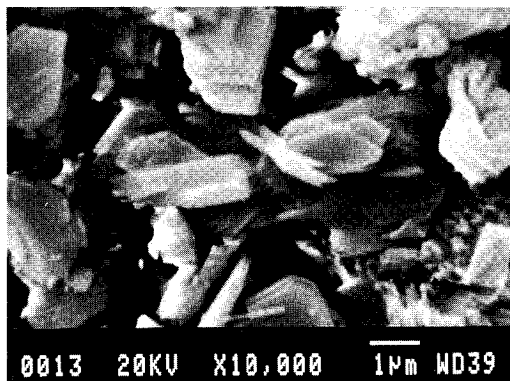
(d) VM



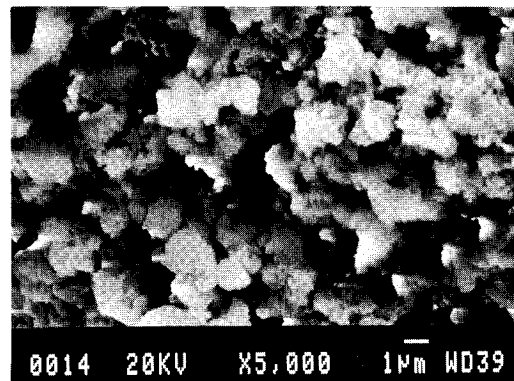
(b) VM/Sn-1



(e) Sn/VM-2



(c) VM/Sn-3



(f) Sn/VM-1

Fig. 3. SEM photographs of VM-Sn catalysts.

(b)의 VM/Sn-1에서 (c)의 VM/Sn-3으로 SnO₂에 담지되는 VM의 무게분율이 증가함에 따라 관상의 넓고 큰 결정이 많이 발달함을 알 수 있다. 이들은

(d)의 VM에 대한 SEM사진과 거의 유사한 형태를 보이고 있어서 SnO₂에 VM이 많이 담지될 때 비표면적이 감소하는 현상은 이와 같이 VM의 큰 결정들

이 SnO₂ 입자를 덮기 때문으로 판단된다.

VM 위에 SnO₂를 담지시킨 촉매의 경우는 담체로 사용한 VM(d)에서 SnO₂의 양이 39wt%인 Sn/VM-2 (e)와 75wt%인 Sn/VM-1(f)로 증가할수록 작은 입자의 SnO₂가 많이 관찰되고 있어서 X-선 회절 분석 결과와 일치함을 알 수 있다. 따라서 SnO₂의 분율이 증가할수록 비표면적이 증가한 것은 작은 입자가 많이 생겼기 때문으로 판단된다.

3. 2. 아크롤레인의 산화반응

VM/Sn계와 Sn/VM계 촉매에 대하여 300℃와 320℃에서의 VM의 무게분율에 따른 아크롤레인의 전화율을 Fig. 4에 나타내었다. VM의 무게분율 전영역에 걸쳐서 아크롤레인의 전화율이 독립된 SnO₂와 VM의 산술적 평균값보다 높게 나타나 synergy 효과가 존재함을 알 수 있다. 또한 SnO₂를 담체로 사용하고 VM이 표면에 담지된 VM/Sn계 촉매의 전화율이 다른 계열 촉매에 비하여 훨씬 높았다. 따라서 VM과 SnO₂와의 상간협동현상은 이들 상간의 접촉양식에 따라 그 효과가 크게 다르게 나타남을 알 수 있는데 이와 같은 현상은 다른 연구자들에 의해서도 관찰된 바 있다[7, 10, 11]. VM의 무게분율이 0.25인 경우를 비교하면 VM/Sn-1의 표면적이 18.3m²/g으로 Sn/VM-1의 21.9m²/g보다 낮은 데도 더 높은

전화율을 나타내고 있어 상간협동 현상이 단순히 표면적에만 관계되는 사항은 아님을 알 수 있다. 한편 VM/Sn계 촉매의 X-선 회절분석 결과에서 VM의 양이 증가할수록 MoO₃나 MoV₂O₈의 특성피크가 발달됨을 관찰할 수 있었고, 주사현미경 분석에서도 넓은 판상 형태의 입자가 많이 나타났는데 SnO₂상과 VM상이 적절히 존재해야만 synergy 효과가 최대로 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 이들 촉매의 아크릴산의 수율을 도기한 것이다. 이 경우에도 대부분의 촉매가 synergy 효과를 보이고 있고 VM/Sn계 촉매가 Sn/VM계 촉매보다 높은 수율을 나타내고 있다. 이 촉매에 대한 X-선 회절실험에서 반응 전과 반응 후의 회절모양이 동일하고 새로운 상이 관찰되지 않았으며 아크롤레인 산화반응의 반응중간물질로 알려진 CH₂=CH-COO...Me(여기서 Me는 금속을 나타냄)형의 아크릴레이트는 강하게 흡착되어 있어[12] 이것이 한 촉매 상에서 다른 촉매상으로 이동될 가능성은 희박하므로 synergy 효과는 독립된 산화물의 접촉면을 통하여 격자산소가 이동되는데 기인한다고 생각된다. SnO₂와 VM의 기계적 혼합물에 대한 이전의 연구결과에서[13] 기계적 혼합물 촉매가 상승효과를 나타내었고 그 원인은 VM상에서 SnO₂로 전자의 이동이 일어나서 oxygen vacancy가 생기고 이것이 산소의

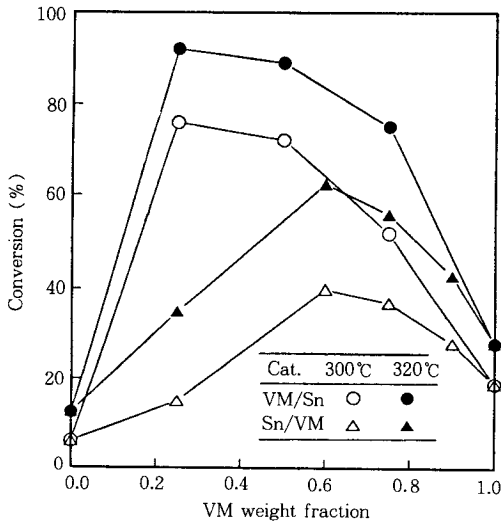


Fig. 4. Acrolein conversion as a function of VM weight fraction for VM/Sn and Sn/VM catalysts at 300 and 320°C.

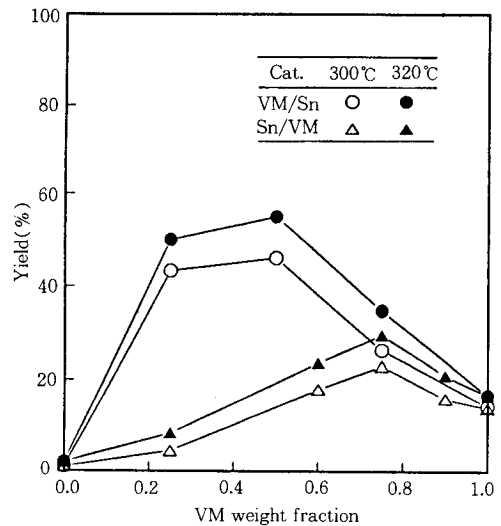


Fig. 5. Acrylic acid yield as a function of VM weight fraction for VM/Sn and Sn/VM catalysts at 300 and 320°C.

해리흡착을 증진시켜서 반응에 의하여 부분환원된 VM상으로 격자산소를 제공함으로써 VM상의 재산화를 촉진시키는 것으로 판단되었다. 따라서 VM/Sn계 촉매도 SnO₂ 위에 존재하는 VM과 담체인 SnO₂ 사이에 같은 형태의 상간협동 현상이 일어나는 것으로

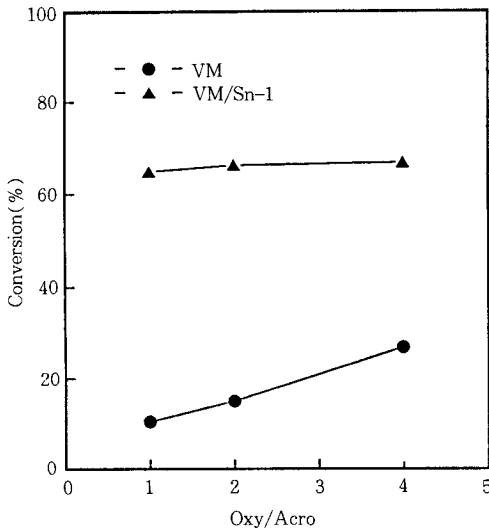


Fig. 6. Acrolein conversion as a function of oxygen concentration for VM/Sn-1 and VM catalysts at 300°C.

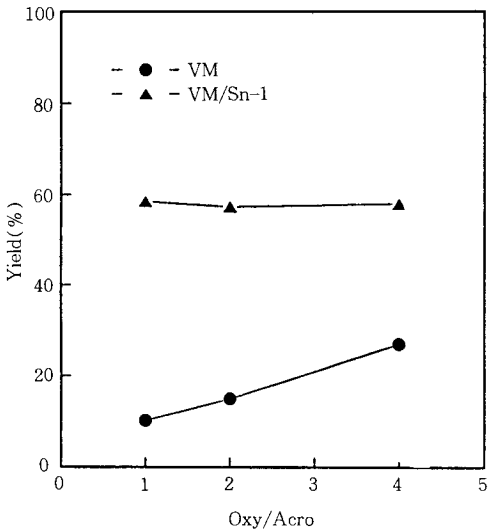


Fig. 7. Acrylic acid yield as a function of oxygen concentration for VM/Sn-1 and VM catalysts at 300°C.

로 추측된다.

상간협동 현상은 각 상의 집적형태나 표면적뿐만 아니라 산소분압 등에 따라서도 다르다고 알려져 있으므로[7] VM과 VM/Sn 촉매에 대하여 산소/아크롤레인의 비를 1, 2, 4로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 이때 아크롤레인의 분압은 4.075kPa으로 고정하였고 전체 유량을 일정하게 유지하기 위하여 희석기체로는 질소를 사용하였다. VM이 SnO₂로부터 격자산소를 공급받는 즉 상승효과가 있는 VM/Sn 촉매는 산소의 분압이 증가해도 전화율과 수율이 약간만 증가하고 있어 전화율과 수율의 산소에 대한 의존성이 작음을 알 수 있다. 그러나 산소주계 상인 SnO₂가 없는 VM만의 경우 이 값들의 산소 분압에 대한 의존성이 심하여 낮은 산소 분압에서는 VM/Sn과의 전화율과 수율 차이가 심하고 산소가 충분히 많은 경우에는 그 차이가 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 실험결과도 SnO₂와 VM의 상간협동을 잘 설명하고 있는 것으로 판단된다.

3.3. 촉매의 산화-환원 특성

아크롤레인의 선택 산화반응에서 반응중에 촉매의 표면에 존재하는 반응물과 생성물의 상태를 알아보기 위하여 반응 도중 반응기를 급냉시켜서 촉매의 표면에 반응물과 생성물을 흡착시킨 후 TPD 실험을 실시하였다. Fig. 8은 VM 촉매에 대한 TPD 실험결과로서 아크롤레인, CO₂ 그리고 아크릴산의 MS 응답곡선을 도시한 것이고 Fig. 9는 반응실험에서 최대 활성을 나타낸 VM/Sn-1 촉매의 MS 응답곡선을 나타내고 있다. 여기서 x 축에 온도가 450°C의 것을 두 개 기록한 것은 TPD, TPR, TPO 실험에서 450°C까지 승온한 후 이 상태에서 승온을 멈추고 온도를 지속적으로 유지한 것을 표현하기 위해서이다.

아크롤레인의 탈착 특성을 살펴 보면 VM은 110

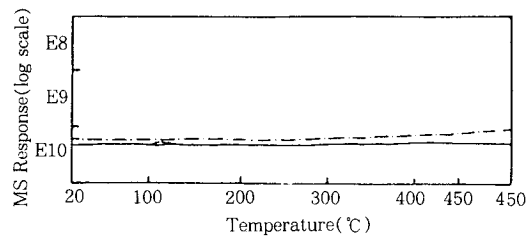


Fig. 8. TPD spectra of VM.

(a) acrolein(···) (b) CO₂(- · -) (c) A. A.(-)

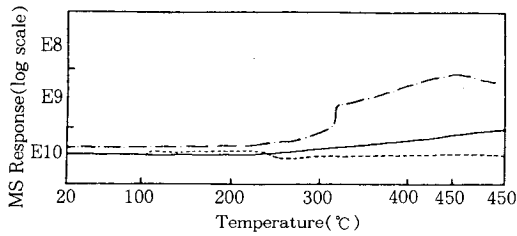


Fig. 9. TPD spectra of VM/Sn-1.

(a) acrolein(···) (b) CO₂(- · -) (c) A. A.(-)

°C에서 최대탈착점이 나타난다. VM/Sn-1 촉매의 경우 110-250°C 사이에서 아크롤레인이 탈착되고 있으며 탈착량도 더 많음을 알 수 있다. 아크롤레인의 흡착은 가역흡착과 비가역흡착으로 구분할 수 있는데 비가역적으로 흡착되는 아크롤레인은 그대로 탈착되지 않고 격자산소와 반응하여 아크릴레이트형의 반응중간체를 형성하기 때문에 아크릴산이나 CO₂ 등으로 탈착될 것이다. 따라서 저온 영역인 110-220°C 부근에서 관찰되는 아크롤레인은 가역적으로 흡착된 것으로 추정되며 VM/Sn-1 촉매에서 300°C 이상에서 관찰되는 아크릴산은 비가역적으로 흡착된 아크롤레인이 촉매의 격자산소와 반응하여 생성된 것으로 판단된다.

또한 CO₂의 탈착곡선에서 반응온도인 300°C까지 탈착되는 CO₂는 반응 도중에 생성된 것이고 그 이상의 고온에서 탈착되는 CO₂는 반응이 진행되면서 누적되어 있던 탄화수소가 고온에서 촉매의 격자산소와 반응하여 생성된 것으로 판단된다[14]. 반응 실험결과에서 VM/Sn-1 촉매가 VM보다 전환율이 높았는데 TPD에서 탈착되는 CO₂의 양도 이 촉매가 VM보다 많은 것을 확인할 수 있다.

촉매의 환원 특성을 조사하기 위하여 450°C에서 산소로 1시간 동안 처리한 촉매에 대하여 헬륨으로 기상산소를 제거한 다음 산소를 공급하지 않고 3%의 아크롤레인을 포함한 헬륨을 흘리면서 TPR 실험을 수행하였다. Fig. 10은 TPR 실험에서 소모된 아크롤레인의 양을 나타낸 것이다. VM 촉매의 경우 아크롤레인의 소모가 일어나는 온도가 SnO₂보다 낮아 쉽게 환원이 시작되는 성질을 나타내고, 또한 아크롤레인의 소모양이 많으므로 많이 환원되어 있다고 판단된다. 그러나 담지촉매인 VM/Sn-1은 VM보다 소모된 아크롤레인의 양이 훨씬 적게 나타나 환원이 잘 안되는 경향을 보이고 있는데 이것은 SnO₂

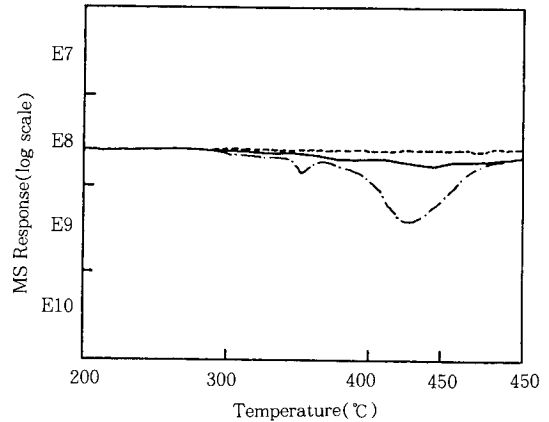


Fig. 10. TPR spectra of acrolein.

(a) SnO₂(···) (b) VM(- · -)
(c) VM/Sn-1(-)

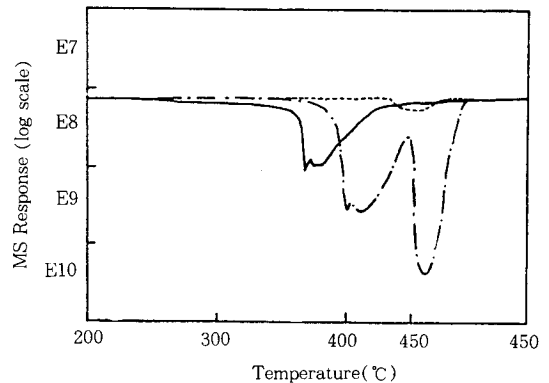


Fig. 11. TPO spectra of O₂.

(a) SnO₂(···) (b) VM(- · -)
(c) VM/Sn-1(-)

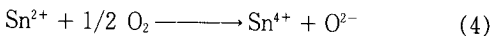
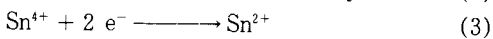
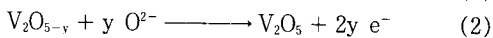
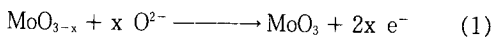
가 VM 상의 환원을 억제시키는 작용을 하기 때문으로 판단된다.

Fig. 11은 환원된 촉매를 다시 산소로 산화하여 소모된 산소의 양을 측정한 승온산화(TPO) 실험결과를 나타내고 있다. 이때 산소가 없어지는 온도가 낮은 것은 환원된 촉매가 기상의 산소를 흡수하여 격자산소로 전환시키는데 필요한 에너지가 낮다는 것과 관계가 있고, 산소의 흡수량이 많다는 것은 촉매의 환원도가 높아 산소의 흡수가 용이한 것으로 볼 수 있다. VM의 산소흡수량이 SnO₂보다 많고, 산소의 흡수가 시작되는 온도도 VM이 SnO₂보다 낮기

때문에 VM이 쉽게 산소를 흡수하는 것으로 판단된다. 한편 SnO₂ 자체는 산소를 별로 흡수하지 않지만 VM/Sn-1 촉매의 경우는 VM 촉매에 비하여 산소의 흡수온도와 흡수량이 크게 감소하였다. 그러므로 VM/Sn계 촉매에서 관찰되는 synergy 효과는 SnO₂가 반응에 의하여 부분적으로 환원된 VM상의 재산화 촉진을 촉진하기 때문으로 생각된다.

VM/Sn-1 촉매가 synergy 효과를 나타내는 이유를 Delmon 등[7-9]의 remote control mechanism으로 해석하자면 활성이 없는 상인 SnO₂가 산소를 흡수하여 활성상인 VM에 spill-over oxygen을 제공함으로써 반응에 의하여 환원된 VM의 재산화를 촉진시키기 때문으로 설명할 수 있을 것이다. 그러나 TPO 실험에서 SnO₂보다는 VM이 산소를 흡수하는 것이 훨씬 용이하므로 오히려 VM상에서 SnO₂로 산소를 제공할 가능성이 높아 이 메커니즘을 직접 적용하기는 어렵다고 판단된다. 따라서 synergy 효과는 VM과 SnO₂의 본체가 가지는 성질보다는 이들의 접촉면에서의 산소의 이동과 관련되는 현상으로 설명해야 할 것으로 판단된다.

XRD 실험결과에서 VM/Sn 촉매는 MoO₃, V₂O₅, MoV₂O₈ 등의 결정구조가 섞여 있으므로 반응에 의하여 부분환원된 VM 상을 MoO_{3-x}와 V₂O_{5-y}로 표현하면, VM과 SnO₂의 접촉면에서 일어나는 산소의 이동은 전자의 흐름과 연관시켜 다음의 식들로 나타낼 수 있을 것이다[15].



VM/Sn 촉매의 VM과 SnO₂의 경계면에서는 Sn⁴⁺가 (1)과 (2)식에서 VM상이 방출하는 전자를 받아서 식 (3)으로 Sn²⁺가 되고, 기상의 산소 분자를 해리흡착할 수 있는 oxygen vacancy를 형성하는 것으로 생각된다. 따라서 SnO₂상은 식 (4)에 의하여 격자산소를 생성하고 이것을 VM상으로 이동시켜서 환원된 VM상의 재산화를 촉진시킴으로써 상승효과가 나타나는 것으로 판단된다.

4. 결 론

담지 촉매인 VM/Sn계와 Sn/VM계 촉매를 사용

하여 아크롤레인의 선택산화반응에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SnO₂는 반응에 활성이 거의 없었으나 VM/Sn계와 Sn/VM계 촉매의 전화율과 수율이 VM보다 높게 나타나 SnO₂에 의한 상승효과가 관찰되었다.

2. TPD, TPR과 TPO 실험결과 VM상이 SnO₂보다 쉽게 환원되고 또한 쉽게 재산화되었으며, VM/Sn 촉매는 VM 촉매보다 쉽게 재산화되었고 환원은 더 어려운 것으로 나타났다. 한편 NH₃ TPD에 의한 산점의 측정결과 SnO₂는 산점을 보유하지 않았고 단위 무게당의 VM의 산점의 양은 VM/Sn 촉매의 경우가 VM 촉매보다 더 높게 나타났다. SnO₂에 VM을 담지시킨 VM/Sn 촉매에서 관찰되는 상승효과는 VM상에서 SnO₂로의 전자의 이동과 SnO₂상에서 VM상으로의 spill-over oxygen의 이동을 함께 포함하는 메커니즘으로 설명할 수 있었다.

3. VM/Sn계 촉매의 전화율과 수율은 산소분압의 영향을 별로 받지 않았으나 VM 촉매는 산소의 분압이 증가할수록 전화율과 수율이 증가하였다. 이것은 VM/Sn계 촉매는 이미 SnO₂에 의한 산소의 전달로 인하여 낮은 산소 분압에서도 반응에 의하여 환원된 VM상의 재산화가 충분히 이루어졌기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 촉매기술연구센터와 (주)럭키의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, New York, 23 (1974).
2. D. B. Dadyburjor, S. S. Jewur, and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 293 (1979).
3. R. K. Grasselli and J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
4. French Patent DE 2,397,229(1979).
5. Japan Patent 86-11, 211(1986).
6. D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier, and J. C. Verdine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, 79

- (1983).
7. L. T. Weng and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **81**, 141(1992).
 8. F. Y. Qiu, L. T. Weng, P. Ruiz, and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **47**, 115(1989).
 9. B. Zhou, E. Sham, T. Machej, P. Bertrand, P. Ruiz, and B. Delmon, *J. of Catal.*, **132**, 157 (1991).
 10. B. Zhou, K. T. Chuang, and X. Guo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3695(1991).
 11. L. T. Weng, N. Spitaels, B. Yasse, J. Ladriere, P. Ruiz, and B. Delmon, *J. of Catal.*, **132**, 319 (1991).
 12. E. M. Serwicka, J. B. Black, and J. B. Goodenough, *J. of Catal.*, **106**, 23(1987).
 13. D. W. Park, S. E. Na, K. H. Kim, and W. H. Lee, to be published(1994).
 14. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. Schuit, "Chemistry of Catalytic Process", McGraw-Hill, New York(1979).
 15. Z. X. Liu, Q. X. Bao, and N. J. Wu, *J. of Catal.*, **113**, 45(1988).