

아크롤레인 선택 산화반응에서 Mo-V-O와 금속산화물의 상간협동

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

부산대학교 공과대학 화학공학과

* 럭키 중앙연구소 촉매연구부

** 포항공과대학 화학공학과

(1993년 11월 18일 접수, 1994년 1월 13일 채택)

Phase Cooperation Between Mo-V-O and Metal Oxide in Selective Oxidation of Acrolein

D. W. Park, S. E. Na, K. H. Kim, W. H. Lee,* and J. S. Chung**

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

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

**Dept. of Chem. Eng., Pohang Inst. of Sci. and Tech., Pohang 790-784, Korea

(Received November 18, 1993, Accepted January 13, 1994)

요 약: 본 연구는 아크롤레인의 선택산화반응에서 Mo-V-O와 금속산화물의 기계적 혼합촉매에 대한 synergy 효과를 고찰한 것으로 금속산화물로는 SnO₂, α -Sb₂O₄, WO₃, α -Al₂O₃, CuO, MnO₂, Cu₂O, MgO, CoO 그리고 ZnO 등을 사용하였다. SnO₂나 α -Sb₂O₄와 Mo-V-O의 혼합물 촉매는 Mo-V-O보다 높은 전환율과 수율을 나타내었는데 이것은 이들이 산소 빈자리에 해리 흡착된 산소를 형성하여 Mo-V-O에 전달하는 상간협동에 의한 것으로 판단된다. 그러나 Cu₂O, MgO, CuO, MnO₂와 Mo-V-O의 혼합물 촉매의 경우 전환율은 증가하였으나 수율은 감소하였고, CoO와 ZnO는 Mo-V-O의 촉매성능을 억제하였다. 각 금속산화물의 역할이 서로 다른 점을 그들의 산화-환원 특성으로 설명하였다.

Abstract: The synergistic effects in mechanical mixture catalysts of Mo-V-O and metal oxide were investigated for the selective oxidation of acrolein. The metal oxides used are SnO₂, α -Sb₂O₄, WO₃, α -Al₂O₃, CuO, MnO₂, Cu₂O, MgO, CoO, and ZnO. Mechanical mixtures of Mo-V-O plus SnO₂ or α -Sb₂O₄ had resulted in higher conversion of acrolein and higher yield of acrylic acid than Mo-V-O. The origin of the synergy is attributed to the cooperation of Mo-V-O and SnO₂ or α -Sb₂O₄, in which SnO₂ or α -Sb₂O₄ forms dissociated oxygens at their oxygen vacancies and transports them to Mo-V-O. Cu₂O, MgO, CuO, and MnO₂ increased conversion of acrolein but decreased yield of acrylic acid. CoO and ZnO inhibited the catalytic performance of Mo-V-O. The different role of these metal oxides is explained in terms of their oxidation-reduction properties.

1. 서 론

아크롤레인의 선택산화반응에 의한 아크릴산 제조 공정에는 Mo, V계의 다성분계 혼합산화물 촉매가

사용되고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 다성분계 촉매는 그 자체가 복잡하여 각 상의 독립적인 역할을 규명하는 것은 매우 어려운 일이다. 근래에 와서 새로운 물리화학적 기술의 발달로 인하여 다성분 촉매계

에서 격자산소나 금속 양이온의 성질 및 결합형태, 촉매의 전자적 성질이나 구조적 특징 등이 촉매의 활성과 선택도에 미치는 영향에 관하여 많은 연구가 수행되었다[3-5]. 특히 이성분계 산화물 촉매에서 각각의 금속산화물을 기계적으로 혼합한 촉매의 활성이 순수한 금속산화물들의 산술 평균보다 높다는 상승효과(synergy effect)에 관한 결과들이 발표되면서 상간협동현상에 대한 연구가 많은 관심을 모으고 있다[6-8].

기계적 혼합물 촉매에서 서로 다른 상들의 접촉에 의한 상승효과는 인접한 두 촉매상 사이에서 반응에 관계된 물질의 이동에 의하여 새로운 활성점이 형성되거나 환원된 활성상의 재산화, 침적탄소의 제거 등에 의한 것일 가능성이 크다고 알려져 있다. Delmon 등[9]은 하나의 금속산화물 상에서 접촉되어 있는 다른 상으로 spill-over oxygen이 이동한다는 remote control mechanism을 제시하여 여러 가지 반응에서 관찰되는 상승효과에 대하여 이의 적용이 타당함을 주장하였다. 이들의 주장은 금속 몰리브덴 산화물촉매와 MoO₃를 접촉시킨 Ozkan 등[10, 11]에 의해서도 확인되었는데 이들은 Ni, Co, Cd 등의 금속 몰리브덴염이 제공하는 spill-over oxygen에 의하여 환원된 MoO₃가 재산화된다고 발표하였다.

상승효과가 나타나는 메커니즘을 전자의 이동이나 특정한 산점의 형성으로 설명하려는 노력도 시도되었는데 Zhou 등[12]은 프로필렌의 산화반응에 MoO₃와 α -Sb₂O₄의 기계적 혼합촉매를 사용한 결과 나타나는 상승효과는 산점을 보유하지 않은 α -Sb₂O₄가 MoO₃와 접촉되면 브렌스테드 산점을 증가시키기 때문으로 설명하였다. 또한 Liu 등[13]은 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 대한 실험에서 격자산소의 방출을 확인하였고, 이것은 V₂O₅와 TiO₂의 일함수의 차이때문에 에너지띠가 휘어져서 접촉면에 있는 V₂O₅의 표면결함이 V₂O₅ 본체의 가전자띠와 가까워지므로 이들 사이의 전자교환이 촉진되기 때문으로 설명하였다.

한편 본 연구자들은 아크롤레인의 선택 산화반응에서 Mo-V-O와 SnO₂ 사이에 상승효과가 있음을 발견하였고 이에 대한 승온환원 및 승온산화 실험과 산성도 측정을 통하여 전자의 이동과 spill-over oxygen의 이동이 함께 일어나는 메커니즘을 제시하였다[14]. 본 연구에서는 α -Sb₂O₄, SnO₂, WO₃, α -Al₂O₃, CuO, MnO₂, CoO, Cu₂O 등 여러 가지 금속산화물과 Mo-V-O 촉매를 접촉시켜 상승효과를 나타내는 금

속산화물과 억제효과를 나타내는 것을 분류하고, 산화-환원 특성을 고찰하여 그 이유를 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매

Mo-V-O 혼합 산화물 촉매는 특허[1, 2]에 소개된 제조 방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. 먼저 ammonium heptamolybdate (AHM, (HN₄)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 150℃로 건조시킨다. 촉매의 조성은 공기 분위기에서 400℃에서 4시간 동안 실시하였다. 이렇게 하여 제조된 Mo-V-O 혼합 산화물 촉매는 Mo:V의 비가 17.7:4.0이고 이를 VM 촉매라 명명하였다. 실험에 사용한 금속산화물 중에서 α -Sb₂O₄는 Sb₂O₃를 공기 분위기에서 500℃로 20시간 소성하여 제조하였고[7], 나머지는 모두 시약급의 기존제품을 그대로 사용하였다.

VM과 금속산화물의 기계적 혼합물 촉매는 문헌[15]에 소개된 방법에 따라 제조하였다. 일정한 양의 VM 촉매와 금속산화물을 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분 동안 격렬하게 교반한 다음 용매를 증발시키고 건조기에서 80℃로 12시간 건조시킨다. 이렇게 하여 제조한 촉매는 xVM+MO(여기서 MO는 각각의 금속산화물을 나타낸다)로 명명하였다. 이때 x는 VM의 무게백분율을 나타낸다.

촉매의 비표면적은 BET 장치(Micromeritics Accusorb 2100E)를 이용하여 액체질소 온도(77K)에서 측정하였고 각각의 금속산화물과 VM의 입자크기는 particle size analyzer (Horiba capa-700)를 이용하여 측정하였다. 한편 각 촉매의 산화-환원특성 고찰을 위하여 질량분석기(VG Quadrupole)가 부착된 승온탈착장치를 사용하였다. 승온환원(TPR) 실험은 먼저 촉매를 450℃에서 1시간 동안 공기로 처리한 후 상온으로 온도를 내리고 3vol.%의 아크롤레인이 포함된 헬륨가스를 통과시키면서 승온하여 생성물과 아크롤레인의 농도변화를 관찰하였다. 승온

산화(TPO) 실험은 승온환원실험이 끝난 촉매에 10vol.%의 산소를 포함한 헬륨가스를 사용하여 승온 환원 때와 같은 방법으로 실시하였다. 촉매의 산성도를 측정하기 위하여 암모니아의 승온탈착법을 사용하였으며, 이때 촉매를 공기로 전처리한 다음 상온에서 암모니아를 흡착시켜 승온하면서 탈착되는 암모니아의 양과 분포를 관찰하였다.

2. 2. 반응실험 장치 및 방법

촉매의 활성화와 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기는 외경 1/4인치, 길이 10cm의 스텐레스관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 설치한 직경 1/16인치의 열전쌍으로 반응온도를 조절하였다. 반응기에 공급된 기체는 질량유속 제어기로 유량을 조절하였으며 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 4%의 아크롤레인과 9%의 산소를 사용하였고 나머지는 질소를 사용하였다. 반응실험은 GHSV = 1.8 × 10⁴ hr⁻¹의 조건에서, 반응온도는 300°C에서 수행하였다. 반응 생성물은 on-line으로 연결된 가스 크로마토그래피(Hitachi GC 163)를 이용하여 열전도도 검출기(TCD)로 분석하였다. 생성물 중에서 CO는 molecular sieve 칼럼으로 분석하였고, CO₂와 아크롤레인, 아크릴산 그리고 초산의 분석에는 chromo-sorb 102 칼럼을 사용하였다. 한편 반응의 전하율과 수율은 아크롤레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

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

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 특성 분석

실험에 사용된 촉매들의 입자크기와 비표면적을 Table 1에 나타내었다. Mo : V의 비가 17.7 : 4.0으로 제조된 VM 촉매의 입자크기는 2.8μm이었고, 대부분의 금속산화물들은 0.4~3.4μm의 크기를 나타내었으며 α-Al₂O₃는 13.9μm로 다른 금속산화물보다 다소 큰 값을 나타내었다. VM 촉매의 표면적은 4.9 m²/g이었고 SnO₂와 MgO는 34.6과 33.8m²/g이었으며 나머지 금속산화물들은 1.0~12.8m²/g의 표면적을 보유하고 있다. VM 촉매의 X-선 회절분석 결과 이

Table 1. Particle Size and Specific Surface Area of Catalysts

	Particle size(μm)	Surface area(m ² /g)
VM	2.8	4.9
SnO ₂	0.8	34.6
α-Sb ₂ O ₄	3.4	1.8
WO ₃	0.4	4.5
α-Al ₂ O ₃	13.9	1.0
CoO	2.3	3.4
ZnO	1.9	3.2
Cu ₂ O	2.4	1.0
MgO	1.9	33.8
CuO	3.1	7.8
MnO ₂	1.5	12.8

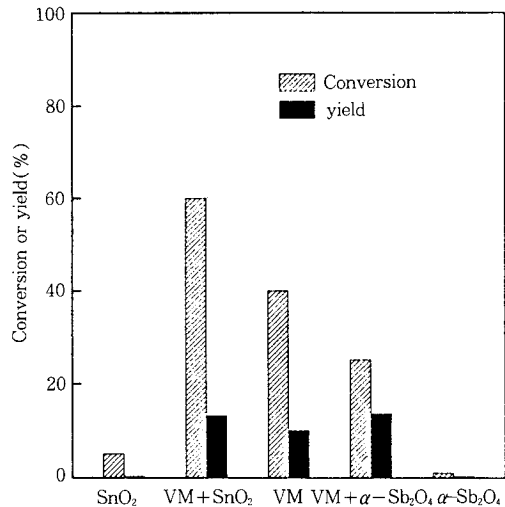


Fig. 1. Conversion and yield of SnO₂, α-Sb₂O₄, VM, 50VM+SnO₂ and 50VM+α-Sb₂O₄.

촉매는 (110), (210), (021)면의 MoO₃와 (101), (400) 면의 V₂O₅ 그리고 (100), (510)면의 MoV₂O₈이 섞여 있는 것으로 나타났다[14].

3. 2. 반응실험

아크롤레인을 VM계 촉매를 이용하여 산화시키면 주로 아크릴산과 CO, CO₂가 생기고 소량의 초산이 생성된다. 일반적으로 아크릴산과 산소와의 반응성은 초산과 산소와의 반응성보다 높다고 알려져 있으므로[16] 본 반응에서 생성되는 초산은 아크릴산의 일부가 산소와 반응하여 생기는 것으로 판단된다. 무게 퍼센트로 50 : 50의 VM과 각종 금속산화물에 대하

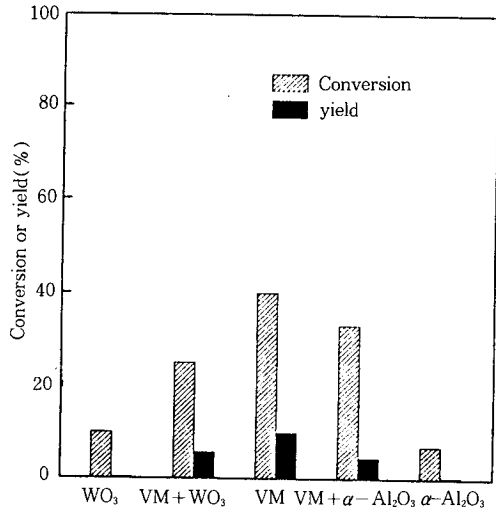


Fig. 2. Conversion and yield of WO₃, α-Al₂O₃, VM, 50VM+WO₃, and 50VM+α-Al₂O₃.

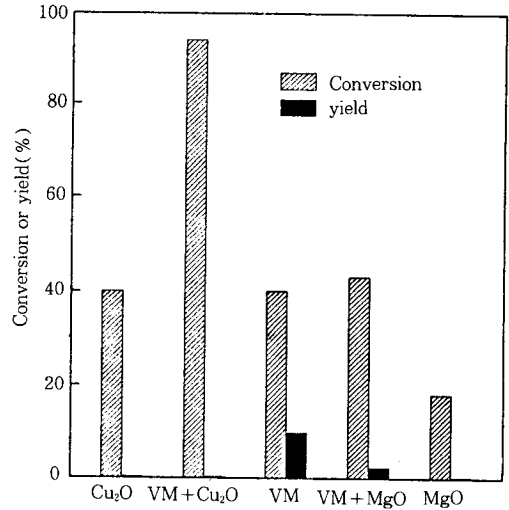


Fig. 4. Conversion and yield of Cu₂O, MgO, VM, 50VM+Cu₂O and 50VM+MgO.

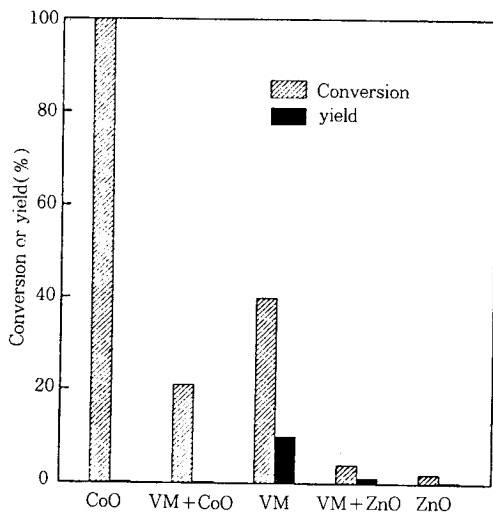


Fig. 3. Conversion and yield of CoO, ZnO, VM, 50VM+CoO and 50VM+ZnO.

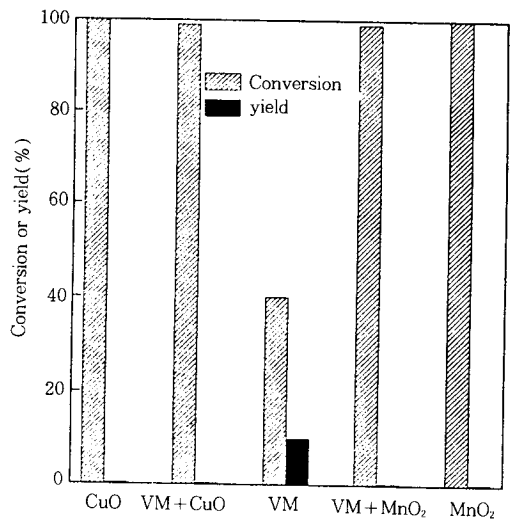


Fig. 5. Conversion and yield of CuO, MnO₂, VM, 50VM+CuO and 50VM+MnO₂.

여 300°C에서의 실험결과를 특성에 따라 5개 군으로 분류하여 Fig. 1~5에 나타내었다. 제1군에 해당하는 Fig. 1은 SnO₂와 α-Sb₂O₄의 금속산화물 자체와 VM, 그리고 VM과 금속산화물의 기계적 혼합물에 대하여 아크롤레인의 전화율과 아크릴산의 수율을 도시한 것으로 기계적 혼합물 촉매인 VM+SnO₂나 VM+α-Sb₂O₄는 모두 각각의 산화물의 산술 평균값보다 높은 전화율과 수율을 나타내어 상승효과를 보임을 알 수 있다. SnO₂와 α-Sb₂O₄가 synergy 효과를 나타내

는데 기여한 결과는 다른 반응에서도 관찰된 바가 있다[17].

제2군에 해당하는 Fig. 2는 WO₃, α-Al₂O₃ 그리고 이들과 VM 촉매와의 기계적 혼합물에 대한 실험결과를 도시한 것인데 혼합물 촉매의 수율과 선택도가 각각의 금속산화물과 VM 촉매의 산술평균값과 유사한 값을 보이고 있어 상호작용이 거의 없음을 알 수 있다. 제3군에 해당하는 Fig. 3은 기계적 혼합물 촉매의 전화율과 수율이 각각의 금속산화물과 VM 촉

Table 2. Phase Cooperation Effects between Metal Oxides and Mo-V-O on the Conversion of Acrolein and Yield of Acrylic Acid at 300°C

Group	Metal oxide	Conversion of M. M.*	Yield of M. M.*	Reference
1	SnO ₂ , α-Sb ₂ O ₃	Increase	Increase	Fig. 1
2	WO ₃ , α-Al ₂ O ₃	Average	Average	Fig. 2
3	CoO, ZnO	Decrease	Decrease	Fig. 3
4	Cu ₂ O, MgO	Increase	Increase	Fig. 4
5	CuO, MnO ₂	Increase	Increase	Fig. 5

매의 산술평균보다 모두 낮은 결과를 보이는 예로서 CoO와 ZnO 그리고 이들과 VM과의 기계적 혼합물에 관한 실험결과이다. 따라서 이 경우는 CoO나 ZnO가 VM과 접촉되면 VM 촉매의 활성을 억제시키는 결과를 보임을 알 수 있다.

한편 Fig. 4는 제4군에 해당하는 Cu₂O와 MgO의 영향을 고찰하기 위하여 실시한 실험 결과이다. VM + Cu₂O와 VM + MgO 촉매의 전화율은 각각의 산화물과 VM 촉매의 산술 평균값보다 높게 나타났으나 수율은 산술평균보다 오히려 낮게 나타났다. 또한 Fig. 5에는 제5군에 해당하는 CuO와 MnO₂가 VM과 접촉될 경우에 나타나는 전화율과 수율을 나타낸 것이다. 이 촉매들은 제4군과 거의 같은 양상을 보이고 있으나 CuO와 MnO₂ 금속산화물 자체가 거의 100%에 가까운 전화율을 보이기 때문에 따로 분류하였다. 이들과 VM의 기계적 혼합물 촉매도 전화율이 거의 100%에 가까운 값을 보였으나 아크릴산은 거의 생성되지 않았다. 따라서 CuO와 MnO₂가 VM과 접촉되면 VM의 완전산화반응 활성점을 촉진시키거나 또는 이들이 완전산화반응에 대한 활성이 VM보다 너무 커서 VM이 거의 반응에 참여하지 못하는 것으로 판단된다.

이상의 5개 군의 촉매들에 대한 반응실험 결과를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 제1군은 두 상의 접촉에 의하여 상승효과를 보이는 것이고, 제2군은 별다른 효과가 없이 각각 독자적인 활성을 나타내는 것이며 제3군은 전화율과 수율면에서 모두 억제 효과를 보이는 것이다. 한편 제4군과 제5군은 둘다 전화율은 상승하고 수율은 감소하는 결과를 나타내고 있으나 제4군은 금속산화물과 VM의 접촉에 의하여 전화율면에서 상승효과를 보이는 것이고, 제5군은 금속산화물 자체의 전화율이 거의 100%이기 때문에

기계적 혼합물 촉매도 100%에 가까운 전화율을 나타낸 것으로 구분된다.

기계적 혼합물 촉매에서 관찰되는 상승효과는 혼합비율, 입자의 크기, 표면적 등 여러 가지 변수의 영향을 받는 것으로 알려져 있는데[9] 본 연구에서는 각종 금속산화물의 영향을 고찰하는데 중점을 두었기 때문에 동일 무게의 VM과 금속산화물의 혼합물 촉매에 대해서만 반응실험을 수행하였으며 상승효과의 원인을 규명하기 위해서도 반응실험에 사용한 촉매에 대해서만 산화-환원 특성과 산점의 분포를 조사하였다.

3. 3. 산화-환원 특성조사

앞에서 구분한 5개 군의 금속산화물이 VM 촉매와 기계적으로 혼합될 때 서로 다른 반응 특성을 나타내는 이유를 조사하기 위하여 각각의 촉매에 대하여 승온환원실험과 승온산화실험을 수행하여 그 결과를 5개 군으로 나누어 정리하였다.

제1군에 해당하는 SnO₂와 α-Sb₂O₃ 대하여 금속산화물 자체와 VM 그리고 이들의 기계적 혼합물의 TPR과 TPO 실험결과를 Fig. 6-9에 나타내었다. 이 기계적 혼합물 촉매는 전화율과 수율면 모두에서 상승효과를 나타낸 것이다. Fig. 6과 7은 SnO₂에 관한 것이고 Fig. 8과 9는 α-Sb₂O₃에 관한 것이다. 여기서 x축에 온도가 450°C의 것을 두 개 기록한 것은 TPR, TPO 실험에서 450°C까지 승온한 후 이 상태에서 승온을 멈추고 온도를 지속적으로 유지한 것을 표현하기 위해서이다. TPR 실험에서 관찰되는 CO₂는 기상의 산소가 존재하지 않는 조건에서 생성되는 것으로 아크롤레인이 격자산소와 반응하여 생성되기 때문에 이 양이 많다는 것은 촉매의 격자산소가 많이 방출되어 촉매가 많이 환원되어 있는 상태로 판단된다. 그리고 CO₂의 탈착이 시작되는 온도가 낮다는 것은 촉매가 아크롤레인에 의하여 쉽게 환원되어 격자산소가 쉽게 방출된다는 것으로 판단된다. SnO₂와 α-Sb₂O₃는 VM보다 CO₂ 탈착량이 훨씬 적으므로 VM보다 격자산소의 방출이 어려운 것으로 판단된다. 한편 TPO 실험결과는 환원된 촉매를 재산화시켰을 경우 소모되는 산소의 양을 관찰한 것인데 SnO₂나 α-Sb₂O₃는 산소의 흡수량이 아주 적는데 비하여 VM 촉매는 산소를 잘 흡수하여 재산화가 잘 되는 것을 알 수 있다. 따라서 VM은 자체적으로 산소를 잘 흡수하여 격자산소를 생성하여 반응에 참여

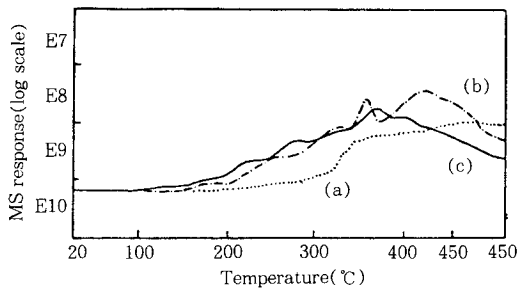


Fig. 6. CO₂ TPR spectra of SnO₂, VM and 50VM+SnO₂. (a) SnO₂(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+SnO₂(—)

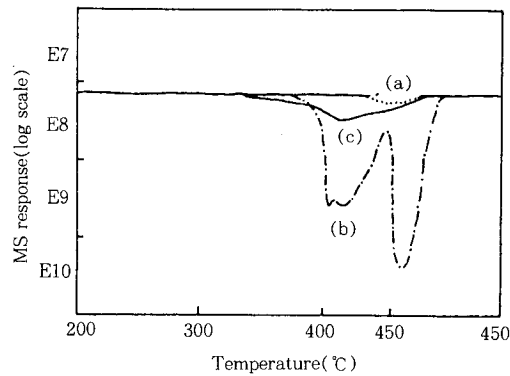


Fig. 7. O₂ TPO spectra of SnO₂, VM and 50VM+SnO₂. (a) SnO₂(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+SnO₂(—)

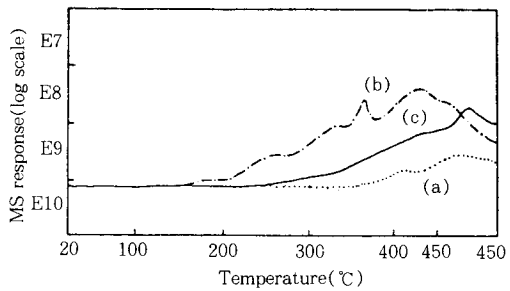


Fig. 8. CO₂ TPR spectra of α -Sb₂O₄, VM and 50VM+ α -Sb₂O₄. (a) α -Sb₂O₄(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+ α -Sb₂O₄(—)

하고 있는 것으로 판단된다. 그러므로 SnO₂나 α -Sb₂O₄가 산소를 쉽게 흡수하여 VM으로 spill-over oxygen을 넘겨준다는 Delmon 등[7, 9]의 remote control mechanism만으로는 제1군 촉매들에서 관찰되

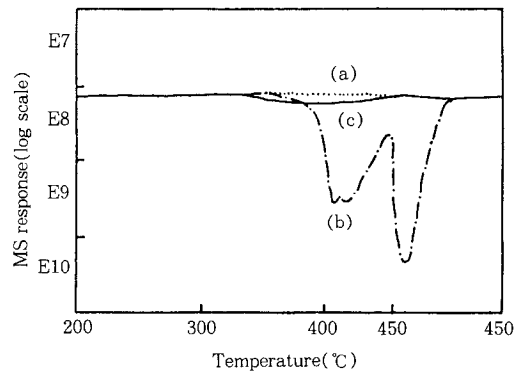
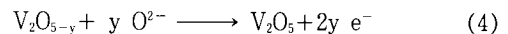
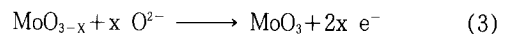
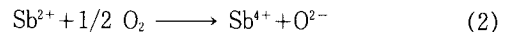
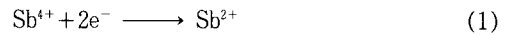


Fig. 9. O₂ TPO spectra of α -Sb₂O₄, VM and 50VM+ α -Sb₂O₄. (a) α -Sb₂O₄(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+ α -Sb₂O₄(—)

는 상승효과를 설명하기는 불충분하다고 판단된다.

한편 제1군에 해당하는 기계적 혼합물 촉매의 경우 승온산화실험에서 산소의 소모가 VM보다 낮은 온도에서 시작되고 있으므로 기계적 혼합물 촉매의 재산화가 촉진되고 있음을 알 수 있다. VM과 제1군 금속산화물의 경계면에서는 VM상으로부터 SnO₂나 α -Sb₂O₄상으로 전자의 이동이 일어나서 이들 금속산화물상에 oxygen vacancy가 생겨서 산소의 해리흡착을 증진시킴으로써 반응에 의하여 부분환원된 VM상으로 격자산소를 제공하여 이의 재산화를 촉진시키기 때문에 상승효과가 관찰되는 것으로 판단된다. α -Sb₂O₄의 경우를 예를 들면 이 과정을 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다. 여기서 MoO_{3-x}와 V₂O_{5-y}는 각각 VM 촉매가 반응과정에서 부분적으로 환원된 상태를 나타낸다.



VM 촉매는 Mo : V의 비가 17.7 : 4.0으로 제조되었고 이 촉매의 XRD 분석결과 MoO₃, V₂O₅, MoV₂O₈ 등의 결정구조가 섞여 있는 것으로 나타났으므로 부분환원된 상태인 Mo(V)와 Mo(IV), V(IV)와 V(III)의 혼합형태인 VM 촉매가 산소를 흡수하여 (3), (4)식에 의하여 전자를 방출하고 경계면에서 Sb⁴⁺가 전자를 받아서 Sb²⁺가 되고, 이것이 기상의 산소를 해리 흡착할 수 있는 oxygen vacancy를 Sb₂O₄

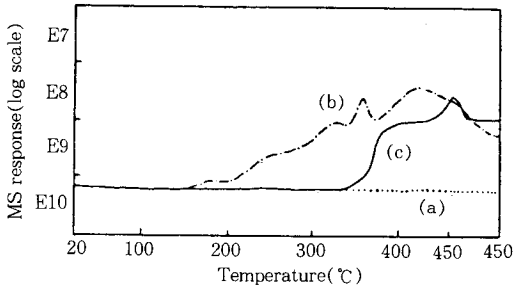


Fig. 10. CO₂ TPR spectra of α -Al₂O₃, VM and 50VM+ α -Al₂O₃. (a) α -Al₂O₃(···)(b) VM (- · -) (c) 50VM+ α -Al₂O₃(—)

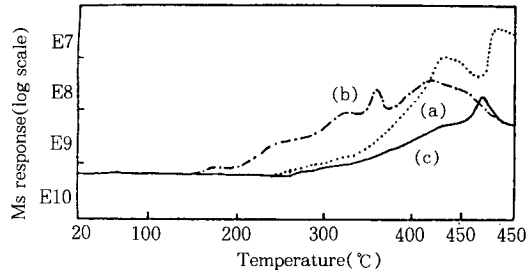


Fig. 12. CO₂ TPR spectra of CoO, VM and 50VM+CoO. (a) CoO(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+CoO(—)

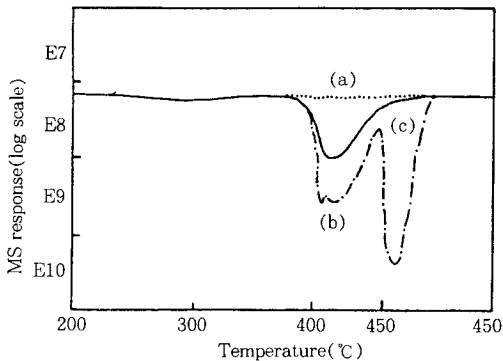


Fig. 11. O₂ TPO spectra of α -Al₂O₃, VM and 50VM + α -Al₂O₃. (a) α -Al₂O₃(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+ α -Al₂O₃(—)

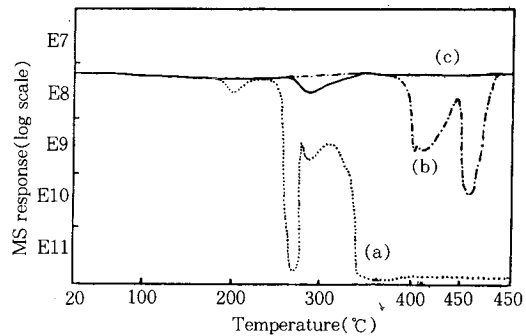


Fig. 13. O₂ TPO spectra of CoO, VM and 50VM+CoO. (a) CoO(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM+CoO(—)

에 제공하는 것으로 판단된다. 따라서 식 (2)에 의하여 생성된 격자산소가 (3), (4)식의 재산화 과정을 촉진시킴으로써 상승효과가 나타나는 것으로 추측된다.

제2군에 해당하는 α -Al₂O₃에 대한 TPR 및 TPO 실험결과는 각각 Fig. 10과 11에 나타내었다. 이 경우에도 VM이 α -Al₂O₃보다 산화-환원이 쉬운 현상은 제1군과 같은 경향을 보이고 있고, α -Al₂O₃는 CO₂의 방출이나 산소의 흡수가 거의 일어나지 않았다. VM과 α -Al₂O₃의 혼합물 촉매는 환원되는 정도와 재산화되는 정도가 VM과 금속산화물의 중간 정도임을 알 수 있다. 따라서 제2군에 속하는 α -Al₂O₃는 VM과의 상호작용이 미약하기 때문에 기계적 혼합물 촉매의 전화율과 수율이 VM과 α -Al₂O₃의 산술 평균값과 유사한 값을 나타낸다고 판단된다. WO₃에 대한 TPR 및 TPO 실험결과도 α -Al₂O₃와 같은 경

향을 나타내었다.

제3군에 해당하는 CoO의 TPR, TPO 실험결과는 각각 Fig. 12와 13에 나타내었다. CoO의 경우 TPR 실험에서 450°C의 고온에서 탈착되는 CO₂의 양이 VM보다 많음을 알 수 있다. 또한 TPO 실험에서 CoO는 산소의 흡수가 200°C 부근의 낮은 온도에서 시작되고 흡수량이 아주 많음을 보이고 있어 산소의 흡수가 아주 쉬운 특징을 나타내고 있다. 반응실험에서도 CoO는 전화율이 거의 100%이고 아크릴산은 거의 생성되지 않았으므로 낮은 온도에서 관찰되는 산소의 흡수 활성점은 주로 완전산화에 관계되는 것으로 판단된다. 그러나 CoO와 VM의 기계적 혼합물 촉매는 280°C 근처에 산소의 흡수가 관찰되며 산소의 흡수량도 CoO나 VM보다 훨씬 적게 나타났다. 따라서 CoO가 VM과 접촉되면 반응의 활성상인 VM의 산소 흡수를 억제하여 VM의 재산화가 어렵기 때문에 전화율이 CoO와 VM의 산술평균보다 낮게 나타났으며 VM에서 관찰되는 400°C 이상의 산

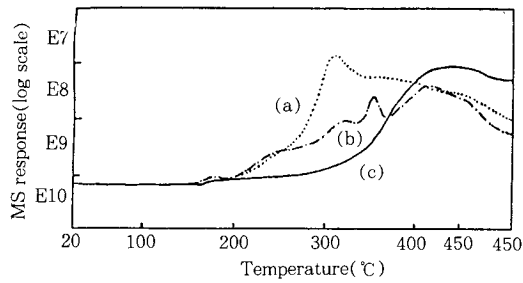


Fig. 14. CO₂ TPR spectra of Cu₂O, VM and 50VM + Cu₂O. (a) Cu₂O(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM + Cu₂O(-)

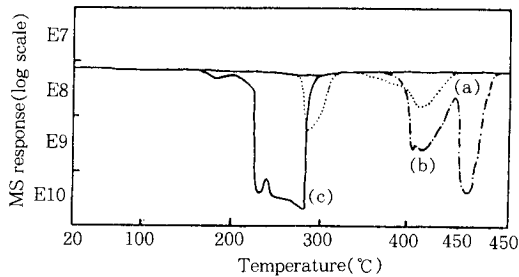


Fig. 15. O₂ TPO spectra of Cu₂O, VM and 50VM + Cu₂O. (a) Cu₂O(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM + Cu₂O(-)

소 흡수피크도 나타나지 않아서 아크릴산도 거의 생성되지 않는 것으로 판단된다.

제4군에 해당하는 Cu₂O의 TPR, TPO 실험결과는 각각 Fig. 14와 15에 나타내었다. TPR 실험에서 Cu₂O의 CO₂ 탈착량이 가장 많으므로 환원이 잘 되는 것으로 판단된다. 한편 TPO 실험에서 Cu₂O의 경우 금속산화물 자체가 VM보다 산소의 흡수가 훨씬 잘 일어나고 있어 쉽게 산화되는 것을 알 수 있다. 그러나 제3군의 CoO와 비교해 보면 산소의 흡수량이 훨씬 적은 것을 알 수 있으며 Cu₂O의 전화율이 CoO보다 훨씬 낮은 것도 이런 이유 때문으로 판단된다. VM + Cu₂O 혼합물 촉매는 VM이나 Cu₂O보다 산소 흡수가 월등히 쉬운 것으로 나타났는데 기계적 혼합물 촉매의 전화율이 상승효과를 보인 것도 이와 관련이 있는 것으로 생각된다. 이 혼합물 촉매의 산소흡수는 290°C 이하의 낮은 온도 영역에서 주로 일어나고 있어서 VM + Cu₂O 촉매의 반응실험에서도 아크릴산은 거의 생성되지 않았다. 이것은 Cu₂O가 VM에 산소를 공급하지만 Cu₂O에 흡착되는 산소가

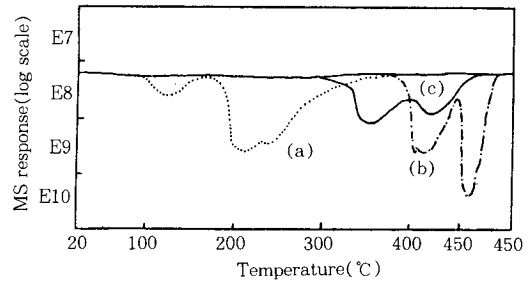


Fig. 16. O₂ TPO spectra of MnO₂, VM and 50VM + MnO₂. (a) MnO₂(···) (b) VM(- · -) (c) 50VM + MnO₂(-)

완전 산화반응에 관계되는 친전자 산소형태이기 때문에 부분 산화반응이 진행되지 않았기 때문으로 판단된다.

제5군에 속하는 MnO₂의 TPO 실험결과는 Fig. 16에 나타내었다. TPO 결과 MnO₂는 약 100°C 부근에서부터 산소의 흡수가 일어나며 흡수량도 상당히 많은 것으로 나타나 제3군에 해당하는 CoO의 TPO 결과와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 반응실험결과 MnO₂와 CoO는 거의 100%의 전화율을 나타내었으므로 산소를 낮은 온도에서 잘 흡수하는 금속산화물이 완전 산화반응에 대한 활성이 높은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 MnO₂와 VM의 기계적 혼합물은 CoO와 VM의 기계적 혼합물과는 달리 산소의 흡수량도 많고, CO₂의 탈착량도 훨씬 많았다. 따라서 50VM + MnO₂ 촉매의 전화율은 VM보다 높고 50VM + CoO의 전화율은 VM보다 낮은 것도 이런 이유인 것으로 생각된다. 한편 제5군에 해당하는 기계적 혼합물 촉매가 제4군의 Cu₂O나 MgO와 VM의 혼합물 촉매의 경우와 마찬가지로 전화율이 산술평균보다 높다는 점에서 유사한 결과를 나타내었으나 산화-환원특성을 조사한 결과 제5군은 MnO₂와 CuO 자체의 전화율이 너무 높기 때문에 기계적 혼합물 촉매의 전화율도 100%에 가까운 값을 보인 것으로 판단되어 제4군과 다른 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

3. 4. 암모니아의 승온탈착

VM 촉매와 혼합한 경우 아크롤레인의 전화율에 대하여 상승효과를 나타내는 금속산화물인 SnO₂ (제1군), Cu₂O (제4군), MnO₂ (제5군) 자체와 이들과 VM의 기계적 혼합물 촉매, 그리고 VM 자체를 각각 0.2g씩 사용하여 10°C/min의 승온속도로 NH₃

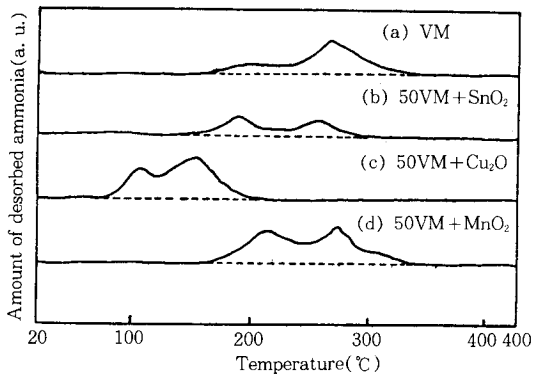


Fig. 17. NH₃ TPD spectra.

(a) VM (b) 50VM+SnO₂ (c) 50VM+Cu₂O (d) 50VM+MnO₂

Table 3. Amount of Desorbed Ammonia

Catalyst	Total NH ₃ (μ mol/g)	NH ₃ of VM phase (μ mol/g)
VM	79.7	79.7
VM+SnO ₂	75.3	150.6
VM+Cu ₂ O	110.3	220.6
VM+MnO ₂	132.8	265.6

TPD를 수행한 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 금속산화물 자체는 Cu₂O에서만 약간의 암모니아가 탈착되었고 SnO₂, MnO₂는 NH₃가 탈착되지 않아 산점이 거의 존재하지 않았다. VM촉매의 경우 270°C에 최대 탈착 피크를 보이고 있고, VM+Cu₂O는 탈착량이 크게 증가하면서 탈착온도도 낮은 온도 영역으로 이동하는 것으로 미루어 약산점이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 VM+MnO₂도 전체 탈착량이 증가하였고 특히 210°C 부근의 탈착량이 많이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 VM+SnO₂는 VM에 비하여 낮은 온도인 190°C 근처의 탈착 피크가 증가하는 것으로 나타났다.

이상의 촉매들에 대하여 산점의 양을 측정하여 Table 3에 나타내었는데 같은 무게비로 혼합한 촉매들이므로 활성상인 VM상만을 기준으로 산점의 양을 환산하여 비교하면 표에 나타낸 기계적 혼합물 촉매 모두가 VM 자체보다 산점의 양이 더 많음을 알 수 있다. 그러나 산점의 종류에 따라 전화율과 선택도에 특정한 역할을 하는지에 대해서는 추후 더 상세한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

아크롤레인의 선택산화에 의한 아크릴산 합성반응에 Mo-V-O와 금속산화물의 기계적 혼합물 촉매를 사용하여 상승효과를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SnO₂와 α-Sb₂O₄는 반응에 활성이 거의 없었으나 Mo-V-O 촉매와 이들의 기계적 혼합물 촉매에서 상승효과가 관찰되었다. TPR과 TPO 실험결과 상승효과는 Mo-V-O에서 SnO₂나 α-Sb₂O₄로의 전자의 이동과 이들로부터 Mo-V-O로의 spill-over oxygen의 이동을 함께 포함하는 메커니즘으로 설명할 수 있었다.

2. Cu₂O, MgO, CuO, MnO₂를 Mo-V-O와 기계적으로 혼합시킨 경우 아크롤레인의 전화율은 증가하였으나 아크릴산의 수율은 감소하였다. 한편 α-Al₂O₃와 WO₃는 단순한 혼합효과만 나타내어 전화율과 수율이 Mo-V-O와 이들의 산술적 평균값과 거의 일치하였다. 이들 기계적 혼합물 촉매의 반응 특성은 산화-환원 특성으로 비교적 잘 설명할 수 있었다.

3. CoO와 ZnO를 Mo-V-O와 혼합한 경우에는 오히려 Mo-V-O의 촉매 성능을 억제시켰는데 이것은 이 혼합물 촉매의 산소 흡수가 어려워 반응에 의하여 부분환원된 Mo-V-O의 재산화가 잘 되지 않았기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 촉매기술연구센터와 (주)력키의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. French Patent DE 2, 397, 229(1979).
2. Japan Patent 86-11, 211(1986).
3. R. K. Grasselli and J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
4. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", p. 23, Academic Press, New York(1974).
5. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. Schuit, "Chemistry of Catalytic Process", McGraw-

- Hill, London(1979).
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. U. S. Ozkan and G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95**, 120(1985).
 9. F. Y. Qiu, L. T. Weng, P. Ruiz, and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **47**, 115(1989).
 10. U. S. Ozkan and G. L. Schrader, *Appl. Catal.*, **23**, 327(1985).
 11. U. S. Ozkan, R. C. Gill, and M. R. Smith, *Appl. Catal.*, **62**, 105(1990).
 12. B. Zhou, K. T. Chuang, and X. Guo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3695(1991).
 13. Z. X. Liu, Q. X. Bao, and N. J. Wu, *J. Catal.*, **113**, 45(1988).
 14. D. W. Park, S. E. Na, K. H. Kim, and W. H. Lee, to be Published (1994).
 15. P. Ruiz and B. Delmon, *Catalysis Today*, **3**, 199 (1988).
 16. M. Ai, *J. Catal.*, **85**, 324(1984).
 17. E. M. Serwicka, J. B. Black, and J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 23(1987).