

니오비움 함유 복합 금속산화물 촉매의 선택산화반응에 관한 연구

김 영 철 · 김 형 주 · 문 동 주*

전남대학교 공과대학 물질화학공학과, *한국과학기술연구원 CFC 대체기술센터
(1997년 11월 3일 접수, 1997년 12월 22일 채택)

Studies on the Selective Oxidation of Niobium Containing Mixed Metal Oxide Catalysts

Young-Chul Kim, Hyeong-Ju Kim, and Dong-Ju Moon

Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*CFC Alternatives Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received November 3, 1997, Accepted December 22, 1997)

요 약 : 프로판의 아크릴로니트릴로의 가암모니아 산화반응을 $Nb_2O_5-V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$ 혼합촉매를 이용하여 연구하였다. 가암모니아 산화반응의 촉매적 활성은 강한 산성을 띠는 니오비움산화물을 물리브덴계 산화물촉매($V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$)에 첨가함에 따라서 증가하였으며, 이때 아크릴로니트릴과 프로필렌의 선택율은 일정하게 유지되었다. 최대의 활성은 $Nb_2O_5-V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$ 촉매 중 니오비움산화물이 25 wt%가 되었을 때 얻었으며, 니오비움산화물은 프로판의 탈수소과정에 선택적인 촉매임을 알았다.

Abstract : Conversion of propane to acrylonitrile via ammoxidation was studied using physically mixed catalysts composed of Nb_2O_5 (10~30 wt%) and $V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$. Catalytic activities of ammoxidation were improved by adding strong acidic niobium oxide to $V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$, the selectivities to acrylonitrile+propylene being remained constant. The maximum activity was obtained at the mixing ratio 25 wt% niobium oxide in $Nb_2O_5-V_{0.4}Mo_1Te_{0.1}$. Niobium oxide was found to be a selective catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane.

1. 서 론

납사 분해시의 부생성물로 얻어지는 가스나 천연가스 중에는 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄 등의 저급알칸이 포함되어 있다. 특히 천연가스의 성분은 대부분이 이들 반응성이 낮은 저급알칸으로 구성되어 있다. 또한 천연가스는 원유처럼 일부 지역에서만 생산되지 않고, 비교적 광범위한 곳에 매장되어 있어서 안정적으로 공급받을 수 있는 장점도 있다.

현재 프로판과 같은 저급알칸을 이용한 공업적인 공정은 n-부탄을 원료로 사용하여 무수말레인산을 제조하는 공정이 '80년대 초반에 완성되었으며, 기타 저급알칸에 대한 연구는 이소부탄을 원료로 이용하여 메타크릴산이나 메타크릴로니트릴의 제조, 프로판을 원료로 한 아크릴산이나 아크릴로니트릴의 제조, 에탄을 이용한 초산의 제조 및 메탄을 원료로 한 메탄올의 제조 등이 활발히 연구되고 있으나, 주목할 만한 연구 결과는 나오지 않고 있는 실정이다.

프로판의 산화반응 또는 가암모니아 산화반응에 관한 연구는 미국의 BP사와 일본의 미쓰비시화성 등에 의해서 선도되어 왔으며 이들 회사는 각각 프로판의 1단 산화반응 및 2단 산화

반응에 의해서 아크릴로니트릴을 제조하는 촉매와 공정을 파이프라인 단계에서 연구개발중에 있다[1-6]. 프로판으로부터 수종의 금속산화물 촉매를 사용해서 프로판으로부터 생성되는 아크로레인은 재산화되기 쉬워서 높은 수율로 얻기 어렵다. 따라서 프로판에 관한 연구는 탈수소반응에 의한 프로필렌의 생성이나, 안정한 생성물인 아크릴로니트릴을 얻는 가암모니아 산화반응이 중심이 되었다. 지금까지의 촉매개발의 공통적인 기본 아이디어의 하나는 프로판을 먼저 프로필렌으로 탈수소시킨 다음 프로필렌을 가암모니아 산화반응시켜서 아크릴로니트릴을 합성하는 것이었다. 촉매로는 프로필렌의 가암모니아 산화반응에 통상 사용되는 산화물리브덴을 중심으로 한 복합산화물 촉매성분이 필요하다는 것이 알려졌다.

본 연구자 등은 프로판의 분압이 높은 조건에서 기존의 프로필렌 산화용 복합산화물 촉매를 이용하여 아크릴로니트릴을 합성한 바 있으며, 이때 산화비스머스, 산화니오비움, 산화물리브덴으로 구성된 시라이트(Scheelite) 형 구조의 복합 산화물 촉매에 의해 프로판 분압이 40%의 조건에서 약 20%의 전화율에 60% 정도의 선택율을 얻었다[7, 8]. 보다 높은 전화율에서 선택적 아크릴로니트릴의 생성이 바람직하지만, 현행의 프로필

렌의 산화반응이 원료농도가 8% 정도로 낮은 것을 감안하면 공시수율면에서 주목을 받기에 충분한 결과라고 생각된다. 그러나 이 방법은 프로판이 고농도일때 균일기상라디칼 반응에 의한 프로판으로부터 프로필렌이 생성된다. 프로필렌이 생성되는 라디칼 반응이 일어나기 위해서는 500°C 이상의 온도가 필요하기 때문에 촉매는 그 온도에서도 충분히 선택적으로 가암모니아 산화반응을 진행시킬 수 있어야 한다. 그리고 라디칼이 반응에 관여하기 때문에 반응기 형태와 그 체적비, 선속도 등에 반응결과가 크게 영향을 받으며[9], 반응온도가 높아질수록 아크로레인과 아크릴로니트릴에 대한 수율이 증가하고 완전산화반응에 활성이 강한 은이 첨가될 때 오히려 프로판의 부분산화반응이 촉진되어 아크로레인이 많이 생성된다는 것이 보고 되었다.

또한, 최근에 일부에서 연구가 활발한 것이 1단 접촉가암모니아 산화반응이다. 현재의 프로필렌 산화반응 공정과 거의 같은 낮은 원료농도에서, 프로필렌 산화반응 보다는 약간 높은 500~550°C에서 V-Sb-O촉매에 인이나 텅스텐 등의 산화물을 복합화해서 얻은 다원계 산화물이 프로판의 가암모니아 산화반응에서 80% 이상의 전화율에서 40% 정도의 선택율을 나타내서 효과적인 촉매로 알려졌다[10-12]. 이 촉매의 기본필수 성분은 V와 Sb로 생각되는데 Centi 등[13]이 V/Sb 비가 다른 촉매를 사용한 프로판 가암모니아 산화반응 활성에 관한 연구 결과는 VSbO₄ 결정상이 얻어지는 조성(V/Sb 비가 1일 때)을 넘어서 V가 많으면 높은 전화율을 나타내지만 선택율은 떨어진다. 반면에 Sb가 많으면 활성은 떨어지지만 아크릴로니트릴에 대한 선택율 및 수율은 Sb의 증가와 함께 증가한다. 이는 프로판의 수소탈리 과정에 바나듐이 작용하고, 가암모니아 산화반응 과정에 안티몬이 작용하여 W-Te-Se등의 산화물과의 조합에 의해서 프로판의 전화율과 아크릴로니트릴의 선택율을 향상시킨 것이다. Mo-V-Te-Nb계 복합산화물 또한 프로판의 아크릴로니트릴로의 가암모니아 산화반응에 효과적인 것으로 알려졌다[14], 니오비움산화물은 Ross[15, 16] 등에 의하여 프로판의 산화적 탈수소화 반응에 선택적인 촉매로 알려져 있다. 이런 결과는 저급알칸의 활성화에는 높은 산화력이나 강한 산성질이 요구됨을 의미한다.

국내에서도 이 분야에 대한 연구를 우성일 등이 최근에 Ca-Bi-Mo-O계의 새로운 촉매를 개발하여 촉매의 특성을 보고한 적이 있으며[17], 외국에서는 Moro-oka 등은 Co-Mo 및 Mg-Mo촉매계[18, 19], Mg-V촉매계를[20]를 사용하여 프로판의 산화탈수소 반응에 의해 이들 촉매반응의 특성을 연구했다. Ross등은 프로판의 산화탈수소 반응에 Nb 및 V-Nb계의 촉매를 사용하여 니오비움이 산화탈수소 반응에 적용될 수 있음을 시사했다[21, 22].

저급알칸의 선택적 산화반응에 사용되는 촉매는 산화탈수소 성질과 산화 반응 성질을 지녀야 목적 생성물을 높은 수율로 얻을 수 있는데, 산화탈수소 성질과 산화 반응 성질은 다소 상반된 성질이기에 때문에 하나의 촉매가 이 두 가지의 성질을 모두 갖기는 어렵다. 그러나 산화탈수소 성질을 가진 촉매와 산화반응 촉매를 혼합한 경우에는 두 가지의 성질이 어느 정도 각각 나타나고 있으며, 같은 계의 촉매도 조성에 따라서 탈수소 촉매와 산화촉매로 구분되기도 하기 때문에, 촉매의 조성,

합성조건 및 소성조건에 따라서는 혼합촉매가 아닌 하나의 성상을 이루는 촉매에서 두 가지 성질을 나타내는 단일 촉매의 제조도 가능하리라 생각된다. 본 연구의 목적은 이러한 촉매를 제조하여 저급 알칸의 하나인 프로판에 대한 반응의 가능성을 확인하는 것이며, 니오비움을 함유한 다성분계 혼합산화물 촉매를 이용하여 프로판의 반응특성과 성능을 비교 검토하여 새로운 개념의 촉매를 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매제조

본 실험에 사용된 촉매는 Nb₂O₅-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1}로 표시할 수 있는 복합산화물로서 두 종류의 촉매를 기계적으로 혼합한 것이다. 먼저 Nb₂O₅는 수화니오비움산화물(Nb₂O₅ · nH₂O, Niobia HY-340, batch AD.1123, C.B.M.M.)을 공기중 520°C에서 2시간 동안 소성하여 얻었다. 그리고 V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 촉매는 온수 120cc에 메타바나딘산암모늄(NH₄VO₃, Aldrich) 4.21 g을 투명한 용액이 얻어질 때까지 용해하고, 여기에 파라몰리브덴산암모늄((4NH₄)₃Mo₇O₂₄ · 4H₂O, Aldrich) 15.9 g 및 테루리움산(TeO₂, Aldrich) 2.06 g을 첨가하여 얻어진 균일한 용액을 가열, 교반하면서 증발 건조시켜서 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리는 120°C에서 12시간 동안 건조 후, 질소기류 중 520°C에서 2시간 동안 소성하였다. Nb₂O₅-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 복합산화물 촉매는 상기 두 촉매를 일정한 기계적으로 혼합하고 이를 520°C에서 두 시간 동안 소성하여 얻었다.

2.2. 반응실험

프로판의 가암모니아 산화반응은 유통식 반응장치를 사용하여 상압에서 수행하였다. 반응기는 내경이 14 mm인 파이렉스관을 이용하였으며, 반응기의 중간에 석영울을 충전하고, 그 위에 100/200메쉬의 촉매 1g을 석영칩과 혼합하여 충전하였다. 반응온도는 반응기내의 촉매층에 열전대를 꽂아서 실험범위인 420~490°C범위에서 측정·조절하였다. 반응가스(프로판, 암모니아, 공기)의 조성은 전자식 유량조절기로 정확하게 조절하였으며, 튜브형 혼합기내에서 혼합되어 반응기의 상부로 들어가도록 했다. 반응물과 생성물의 분석은 Mass Spectrometer (Quadrupole, VG-GAS, England) 및 Gas Chromatograph (TCD, GC-8A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 승온탈착실험(TPD)

촉매에 대한 프로판과 아크릴로니트릴의 탈착 특성을 TPD 장치 (Pulse ChemiSorb 2705, Micromeritics Co., U.S.A)를 사용하여 조사하였다. 촉매 0.5 g을 직경10 mm의 반응기에 넣고, 520°C에서 H₂로 30 min 동안 전처리 후, 실온에서 30 min 동안 프로필렌 또는 아크릴로니트릴을 흡착시키고, 반응기에 남아 있거나 촉매에 물리흡착된 기체를 제거하기 위해 같은 온도에서 1시간 동안 헬륨(60 ml/min)으로 배기시킨 다음, 헬륨 분위기에서 500°C까지 10°C/min로 승온시키면서 탈착되는 가스를 TCD 검출기로 측정하였다.

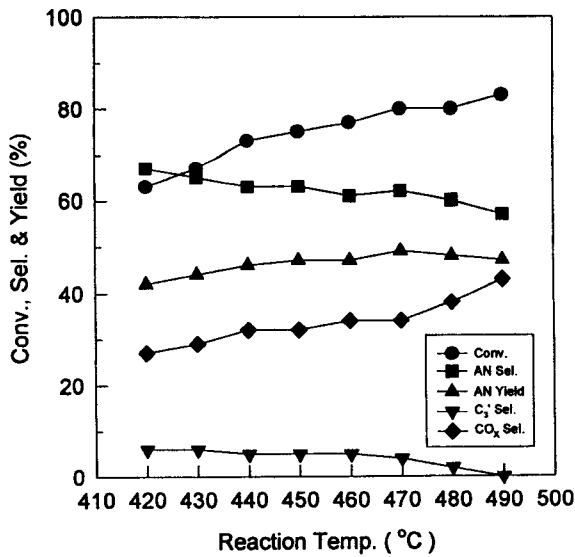


Fig. 1. Effect of the reaction temperature on the propane conversion, the selectivity to acrylonitrile and the yield of acrylonitrile over Nb₂O₅(25wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} catalyst. Reaction condition : space velocity = 1,000 cc/g-hr, C₃H₈/NH₃/Air = 1/1.2/15

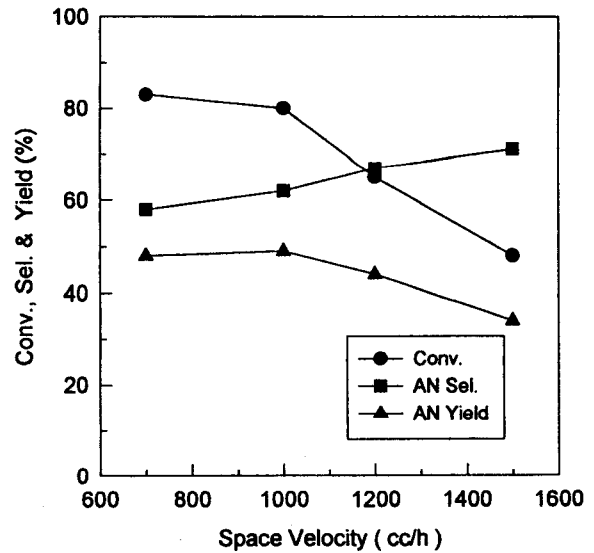


Fig. 2. Effect of the space velocity on the propane conversion, the selectivity to acrylonitrile and the yield of acrylonitrile over Nb₂O₅(25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} catalyst. Reaction condition : catalyst = 1.0 g, reaction temperature = 470°C, C₃H₈/NH₃/Air = 1/1.2/15

2.4. XRD 분석

XRD 스펙트럼들을 촉매조성의 변화에 따른 상변화를 비교하고 반응성과 결정구조와의 관계를 조사하기 위해서 분말법으로 Rigaku DMAX-1200로 CuK α 표적을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응조건의 영향

먼저 Nb₂O₅(25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 복합산화물 촉매를 이용한 프로판의 가암모니아 산화반응의 최적반응조건을 찾기위해 반응온도, 공간속도 및 반응물의 조성을 변화시키면서 실험하였다. 반응온도를 420~490°C까지 변화시키면서 프로판의 전환율, 아크릴로니트릴의 선택율 및 수율을 조사한 결과 Fig. 1과 같이 470°C에서 최고 49%의 아크릴로니트릴의 수율을 얻을 수 있었으며, 이때의 전환율과 아크릴로니트릴에 대한 선택율은 각각 80%와 62%였다. 프로판의 전환율은 반응온도와 더불어 서서히 증가하고 선택율은 감소하여 전형적인 부분산화반응이 일어남을 보여주었다. 이는 반응물 중 프로판의 조성이 높고, 높은 온도에서 균일반응이 촉매반응과 동시에 일어나는 반응[9, 17]과는 다르게, 순수한 촉매반응만이 일어나고 있음을 시사하는 것이다.

Fig. 2에는 Nb₂O₅(25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 복합산화물 촉매를 이용하여 반응온도 470°C에서 프로판의 가암모니아 산화반응에 미치는 반응물의 공간속도 영향을 나타내었다. 프로판의 전환율은 공간속도의 증가와 함께 감소하였으며, 아크릴로니트릴에 대한 선택율은 증가하였다. 공간속도가 낮으면 프로판의 선택적 가암모니아 산화반응에서 프로판의 전환율은 높지만, 반

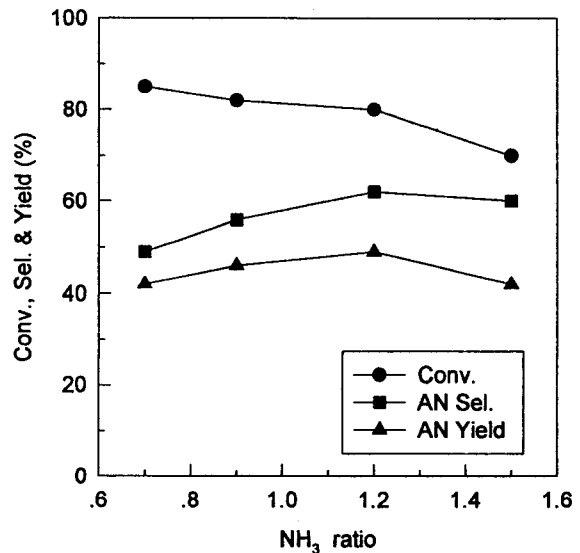


Fig. 3. Effect of the NH₃ concentration on the propane conversion, the selectivity to acrylonitrile and the yield of acrylonitrile over Nb₂O₅(25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} catalyst. Reaction condition : space velocity = 1,000 cc/g-hr, reaction temperature = 470°C, C₃H₈/NH₃/Air = 1/0.7~1.5/15

응중간물의 기상체류시간이 길어져서 선택율은 낮아지는 것으로 생각된다.

Nb₂O₅(25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 복합산화물 촉매를 이용하여 프로판의 가암모니아 산화반응에 미치는 암모니아와 공기 조성의 영향을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 암모니아의 함량을 변화시킨 Fig. 3을 보면 암모니아의 함량이 증가하면 전환율이

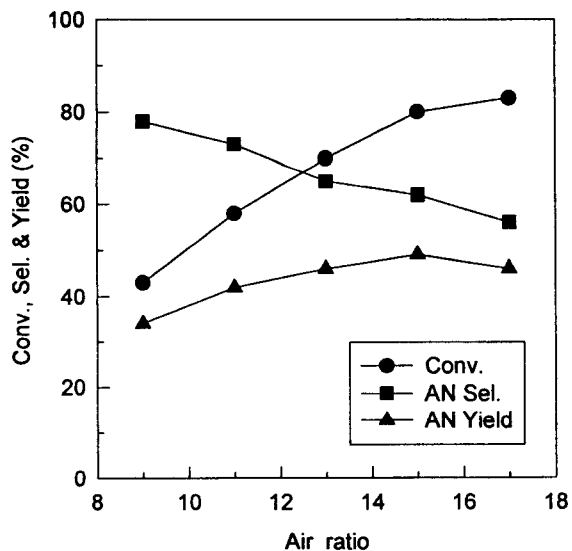


Fig. 4. Effect of the air concentration on the propane conversion, the selectivity to acrylonitrile and the yield of acrylonitrile over $\text{Nb}_2\text{O}_5(25 \text{ wt}\%)\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ oxide catalysts. Reaction condition : space velocity = 1,000 cc/g-hr, reaction temperature = 470 °C, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{NH}_3/\text{Air} = 1/1.2/9\sim 17$

약간 감소하고, 선택율은 증가되는 경향을 보여주었다. 그러나 암모니아의 함량이 1.2에서 1.5로 증가하면 촉매표면상에 암모니아 농도의 증가로 인하여 전환율이 80%에서 70%로 떨어지고, 동시에 아크릴로니트릴의 선택율도 2%정도 감소하고 대신에 프로필렌의 선택율이 약간 증가하였다. 반면에 반응물중 공기량이 증가하면 프로판의 전환율이 급격히 증가하고 아크릴로니트릴의 선택율이 감소하였다. 따라서 아크릴로니트릴이 최대로 얻어지는 반응물의 조성은 프로판/암모니아/공기 = 1/1.2/15였다.

3.2. 촉매 조성의 영향

$\text{Nb}_2\text{O}_5(0\sim 30 \text{ wt}\%)\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 로 표시되는 촉매를 사용하여 촉매의 조성이 프로판의 전환율과 아크릴로니트릴의 선택성에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 5에 니오비움산화물량을 달리 한 촉매를 사용하여 반응한 결과를 나타내었다. 전환율은 니오비움산화물량이 증가함에 따라서 증가하다가 니오비움산화물량이 25 wt%일 때 최대를 나타내고 니오비움산화물량이 더 증가하면 전환율은 감소하였다. 그리고 아크릴로니트릴의 선택율은 니오비움산화물량이 증가함에 따라서 약간 감소하였다. 그러나 프로판의 가암모니아 산화반응의 중간생성물인 프로필렌의 선택율은 니오비움산화물량이 증가함에 따라서 증가하고, 프로필렌과 아크릴로니트릴을 합한 선택율은 거의 변화가 없었다. 이와 같이 니오비움산화물량의 증가와 더불어 전환율이 증가하며 이에 비례해서 반응중간물인 프로필렌의 생성량이 증가하는 것은 니오비움산화물이 본 반응의 메카니즘, 즉 (1) 프로판의 프로필렌으로의 탈수소 반응과 (2) 생성된 프로필렌의 가암모니아 반응으로 이어지는 과정중 프로판의 탈수소 과정

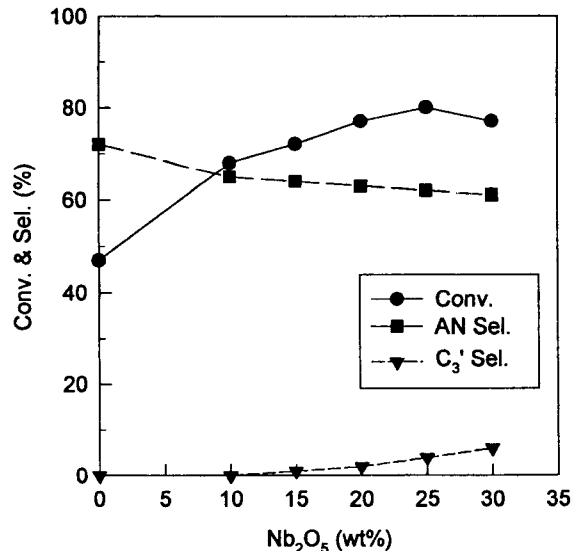


Fig. 5. Effect of the niobium catalyst concentration on the propane conversion, the selectivity to acrylonitrile and propylene over $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ oxide catalysts. Reaction condition : space velocity = 1,000 cc/g-hr, reaction temperature = 470 °C, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{NH}_3/\text{Air} = 1/1.2/15$

에 직접 관여하고 있음을 시사하는 것으로서 흥미있는 결과이다.

$\text{Nb}_2\text{O}_5(10\sim 30 \text{ wt}\%)\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 촉매중 니오비움산화물의 조성 변화에 따른 XRD결과는 Fig. 6에서 보듯이 $2\theta = 22.28$ 및 36 에서 주피크가 나타나는 결과에 거의 변화가 없었다. 따라서 XRD 결과로부터 니오비움산화물이 프로판의 탈수소 과정에 미치는 영향을 설명할 수 없었으나, Fig. 5와 같은 반응 결과는 촉매 표면의 전자적 성질이 니오비움산화물의 조성에 따라서 변화됨을 의미한다. 이는 Fig. 7의 프로필렌 TPD와 Fig. 8의 아크릴로니트릴 TPD 결과로부터 명확히 알 수 있다. Fig. 7은 $\text{Nb}_2\text{O}_5(10\sim 30 \text{ wt}\%)\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 촉매중 니오비움산화물의 함량을 변화시키면서 프로필렌의 TPD 결과를 나타낸 것으로서, 프로필렌은 130 °C 부근에서 작은 어깨피크와 240 °C에서 커다란 피크가 나타났다. 그리고 니오비움산화물의 함량이 증가함에 따라서 프로필렌의 탈착량을 나타내는 피크의 크기가 약간 작아지는 경향을 보였다. Fig. 8은 $\text{Nb}_2\text{O}_5(10\sim 30 \text{ wt}\%)\text{-V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 촉매중 니오비움산화물의 함량을 변화시키면서 아크릴로니트릴의 TPD 결과를 나타낸 것으로서, 170~200 °C에서 피크가 나타났다. 아크릴로니트릴의 탈착형태는 니오비움산화물의 함량이 증가함에 따라서 아크릴로니트릴의 탈착 피크가 약간 저온 쪽으로 이동하며 아크릴로니트릴의 탈착량을 나타내는 피크의 크기는 약간 작아지는 듯 보이지만 거의 변화가 없었다. 이 결과는 본 연구의 촉매 중 강한 산성을 나타내는 것으로 알려진 니오비움산화물[20, 23]이 많아지면 프로판의 전환율 및 반응 중간생성물인 프로필렌의 선택율이 증가하고, 프로필렌의 흡착량이 감소하는 결과는 몰리브덴계 복합산화물($\text{V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$)이 가암모니아 산화반응 및 프로판의 탈수소 반응 과정에 작용하지만, 프로판의 탈수소 과정에 첨가된 니오비움산화물이 작용하여 이 과정이 더욱 쉽게 일어남

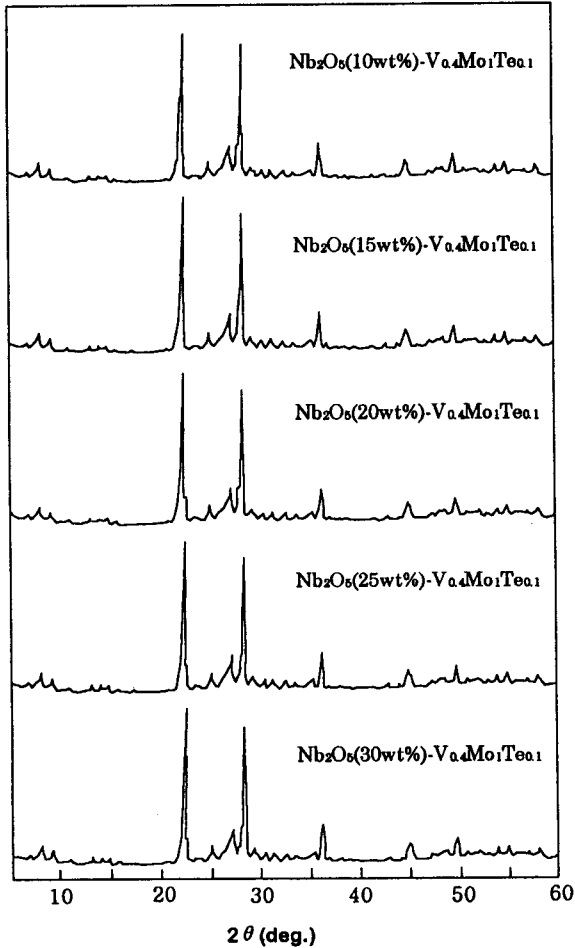


Fig. 6. XRD patterns of Nb₂O₅(10~25 wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} oxide catalysts.

로서 전체적으로 촉매의 성능이 증가된다고 생각할 수 있다. 즉 니오비움산화물상에서 프로판의 탈수소 반응이 일어나기 때문에 니오비움산화물의 증가와 더불어 프로판의 전환율이 증가하지만, 니오비움산화물의 증가와 더불어 프로필렌의 흡착량 감소는 니오비움산화물상에는 프로필렌이 흡착하지 않고 몰리브덴계 복합산화물상에 흡착하여 가암모니아 산화반응이 진행됨을 의미한다. 따라서 생성된 프로필렌은 니오비움산화물의 증가와 더불어 몰리브덴계 복합산화물 양이 줄어들에 따라서 프로필렌의 흡착자리가 줄어들게 되고, 그 결과 프로필렌의 가암모니아 산화반응의 기회가 줄어들어 프로필렌의 선택율이 증가하는 것으로 생각된다. 이와 비슷한 결과는 Usikubo 등 [14]이 강한 산성을 나타내는 Ta₂O₅ 촉매의 루이스산 자리에 의해 부탄으로부터 수소를 탈리하여 카르보니움 이온을 생성하는 것을 보고한 적이 있다. 또한 Matsuura 등[23]도 Nb₂O₅ 상에서 이소부탄으로부터 수소를 탈리해서 카르보니움이온(CH₃C⁺(CH₃)₂)이 생성되었다는 보고가 있다

지금까지 프로판의 산화반응 및 가암모니아산화 반응 촉매로서 여러 종류의 다양한 촉매가 연구되었지만, 높은 활성, 높은 선택율로 아크로레인이나 아크릴로니트릴을 합성하는 촉매는 아직 발견되지 않고 있다. 이는 하나의 촉매가 프로판으로

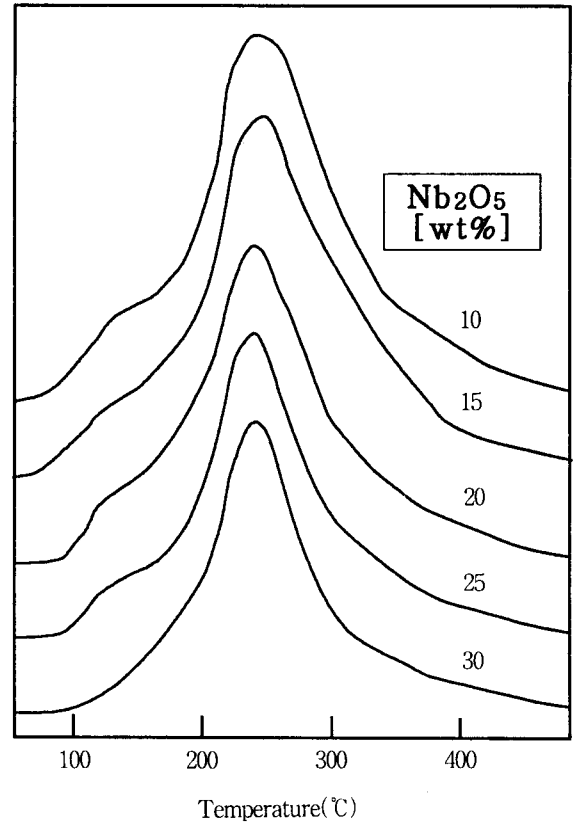


Fig. 7. TPD spectra of propylene on Nb₂O₅(10~25wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} oxide catalysts.

부터 수소를 탈리하여 프로필렌을 생성하는 과정에 작용하는 촉매적 성질과 프로필렌으로부터 부분산화된 물질을 생성하는 과정에 작용하는 촉매적 성질의 2가지 상반된 성질을 동시에 지녀야 할 필요가 있기 때문이다. 즉 프로판의 프로필렌으로의 탈수소반응은 염기성물질이 염기성물질로 되는 반응이며, 프로필렌의 산화반응은 염기성물질이 산성물질이 되는 반응이다. 따라서 본 연구에 있어서는 니오비움산화물과 몰리브덴계 복합산화물의 기계적인 혼합으로 상기와 같은 2가지 성질을 지닌 촉매를 만들 수 있어서 프로판과 같은 염기성 반응물은 강한 루이스산 성질을 나타내는 니오비움산화물 촉매 쪽으로 수소소음이온(H⁻)을 공여하고 프로필라디칼로 바뀌어 몰리브덴계 복합산화물상에서 부분산화되고 암모니아와 반응하여 아크릴로니트릴이 생성된다고 생각된다. 그래서 강한 산성을 띠는 니오비움산화물의 증가는 프로판의 탈수소화 자리수의 증가를 가져와서 전환율을 증가시키고 동시에 몰리브덴계 복합산화물의 감소는 TPD 결과(Fig. 7)에서와 같이 프로필렌의 흡착자리수의 감소를 가져와서, 프로필렌의 추가반응을 억제하여 프로필렌의 선택율을 증가시키는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

프로판의 가암모니아 산화반응에서 Nb₂O₅(25wt%)-V_{0.4}Mo₁Te_{0.1} 복합산화물 촉매는 470°C에서 49%의 아크릴로니트릴의

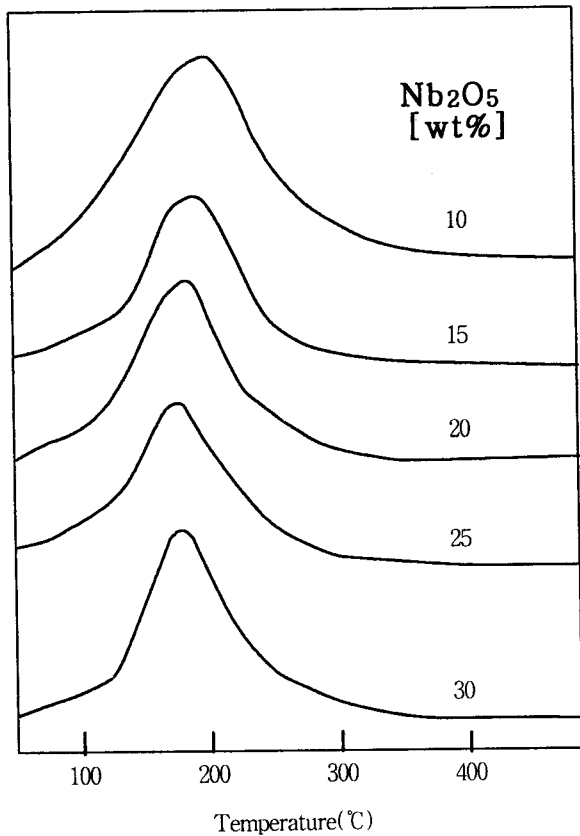


Fig. 8. TPD spectras of acrylonitrile on $\text{Nb}_2\text{O}_5(10\sim 25\text{ wt}\%)-\text{V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ oxide catalysts.

최고 수율을 얻을 수 있었으며, 이때의 전화율과 선택율은 각각 80%와 62%였다.

$\text{Nb}_2\text{O}_5(25\text{ wt}\%)-\text{V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 복합산화물 촉매상에서 암모니아와 공기 조성이 반응에 미치는 영향은 암모니아의 함량이 증가하면 전화율이 약간 감소하고, 선택율은 증가되는 경향을 보여주었다. 그리고 반응물중 공기량이 증가하면 프로판의 전화율이 급격히 증가하고 아크릴로니트릴의 선택율이 감소하였다. 그러나 암모니아와 공기는 적정량을 초과하면 아크릴로니트릴의 수율이 감소하였으며, 최대의 아크릴로니트릴의 수율은 프로판/암모니아/공기의 비율이 1/1.2/15일 때 얻어졌다.

$\text{Nb}_2\text{O}_5(25\text{ wt}\%)-\text{V}_{0.4}\text{Mo}_1\text{Te}_{0.1}$ 촉매중 니오비움산화물량이 증가함에 따라서 전화율이 증가하다가 니오비움산화물량이 25 wt%일 때 최대를 나타내고 니오비움산화물량이 더 증가하면 전화율은 감소하였다. 그리고 강산성을 나타내는 니오비움산화물은 프로판의 탈수소 과정에 효과가 있는 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. K. Grasselli and R. C. Miller, USP 4,010,188, (1971)(to Standard Oil).
2. L. C. Glaeser, J. F. Brazdil and M. A. Toft, USP 4,783,545(1988), USP 4,877,764, USP 4,883,896, USP 4,888,438, (1989)(to Standard Oil).
3. T. Ushikubo, A. Kaya and Y. Koyasu, JP 4-235153, (1992)(to Mitsubishi Kasei).
4. I. Matsuura, JP 6-199731, JP 6-218286, (1994)(to Mitsui Tohatsu Chem.).
5. S. Khoobiar and A. J. Shapiro, USP 4,609,502, (1986)(to Halcon SD).
6. R. Ramachandran, M. J. Andrecovich, D. L. MacLean and D. P. Satchell, USP 4,943,650, (1990)(to BOC).
7. Y.-C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Chem. Lett.*, 2173(1989).
8. Y.-C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Appl. Catal.*, 70, 175(1991).
9. Y.-C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Catal. Today*, 13, 673(1992).
10. J. F. Brazdil and A. T. Gurrmann, USP 4,873,215, (1989) (to Standard Oil).
11. M. J. Seely, M. S. Fridrich and D. D. Suresh, USP 4,987,764, (1990)(to Standard Oil).
12. J. F. Brazdil, M. A. Toft and L. C. Glaeser, USP 5,008,427, (1991)(to Standard Oil).
13. G. Centi, R.K. Grasselli, E. Patane and F. Trifiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55, 515(1990).
14. T. Ushikubo, K. Oshima and K. Kiyono JP 5-279313 (1993)(to Mitsubishi Kasei).
15. R. H. H. Smits, K. Seshan and J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 8, 558(1991).
16. R. H. H. Smits, K. Seshan, H. Leemreize and J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 8, 558(1991).
17. J. S. Kim and S. I. Woo, *Appl. Catal.*, 110, 173(1994).
18. Y. S. Toon, N. Fujikawa, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Chem. Lett.*, 1635(1994).
19. Y. S. Toon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka and K. W. Lee, *Catal. Today*, 24, 327(1995).
20. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xim, X. Guo and B. Delmon, *Catal. Lett.*, 321(1994).
21. R. H. H. Smits, K. Seshan and J. R. H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, 221(1992).
22. R. H. H. Smits, K. Seshan, H. Leemreize and J. R. H. Ross, *Catal. Today*, 16, 513(1993).
23. I. Matsuura, H. Oda and K. Oshida, *Catal. Today*, 16, 547(1993).