

12-헤테로폴리산 동염 촉매의 특성과 Methanol의 산화반응에 대한 활성

김재승 · 서성규

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 6월 4일 접수, 1986년 10월 6일 채택)

Properties of Cupric Salt Catalysts of 12-heteropoly Acids and Catalytic Activity for the Oxidation of Methanol

Jae Seung Kim and Seong Gyu Seo

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University
(Received 4 June 1986; accepted 6 October 1986)

요 약

고정층 상압 유통식 반응 장치와 12-헤테로폴리산 동염 촉매를 이용하여, methanol의 산화반응을 조사하였다. 열분석, IR에 의한 조사, 전처리 gas의 영향, NH₃의 흡착 및 H₂에 의한 환원반응 등을 통하여 촉매의 특성을 검토하였다. 조제하여 사용한 촉매들은 모두 Keggin 구조를 이루고 있었으며, 폴리원자와 Cu²⁺의 함유도에 따라 촉매의 산성도와 산화능은 영향을 받았다. 폴리원자가 Mo인 촉매는 W인 촉매에 비하여 산성도는 작지만 산화능은 크며, Cu²⁺의 함유도가 증가함에 따라 촉매의 산성도는 감소하고 산화능은 증가하는 경향을 보였다. 상대적으로 산성도가 약하고 산화능이 강한 촉매에서는, methanol의 전화율은 낮지만 산화 생성물인 formaldehyde의 선택율이 매우 우수하였다. 한편 산성도가 강하고 산화능이 약한 촉매의 경우, methanol의 전화율은 높지만 강한 산점에 의한 탈수반응이 진행되므로 formaldehyde의 선택율은 낮고 dimethylether의 선택율이 매우 높았다.

Abstract—The vapor phase oxidation of methanol over cupric salt catalysts of 12-heteropoly acids was studied in a fixed bed flow reactor at atmospheric pressure. The catalysts prepared were characterized by thermal analysis, IR absorption, ammonia adsorption, H₂ reduction, and by pretreating with various gases. Both acidity and oxidation ability of catalysts were affected by polyatom and the content of Cu²⁺ cation. The conversion of methanol over the catalysts with Mo as polyatom was much lower than that over the catalysts with W as polyatom, but the selectivity of formaldehyde was much higher; methanol was mainly dehydrated to dimethylether by strong acidic sites over the catalysts with W as polyatom. Increasing the content of Cu²⁺ cation in Cu_xH_{3-2x}PMo catalysts, the conversion of methanol was decreased, but the selectivity of formaldehyde was increased.

1. 서 론

살균제, 염료, 피혁 및 폐놀수지 등의 제조에 이용되는 formaldehyde는 중요한 기초 화학물질로서, 제조법에는 methanol법, hydrocarbon법 및 dimethyl ether법 등이 있다[1]. Methanol 법에는 Cu와 Ag 촉매를 사용하는 methanol-rich법, 금속산화물 촉매를 사용하는 methanol-lean법의 두가지 산화법과 Cu-Zn 계 촉매를 사용하는 탈수소법이 있는데, 산화법이 formaldehyde의 선택율이 높아 널리 이용되고 있다[2, 3].

Methanol 산화법에 대하여 촉매의 산화능이 중요한 역할을 한다는 것은 잘 알려져 있지만, 촉매의 산성질에 대한 연구는 미흡한 실정이다. Jiri 등[4]과 Pernicone 등[5]은 Fe-Mo 산화물 촉매의 산점이 반응에 관여하며, 산성도가 증가하면 촉매 활성도 증가한다고 보고하였다. 또한 Ai[6]는 methanol 이 MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 등과 같은 산성 산화물 촉매의 산점에 의해 활성화되면 주로 formaldehyde가 생성되고, TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 등과 같은 염기성 산화물 촉매의 염기점에 의해 활성화되면 주로 CO_2 가 생성되므로, 촉매의 산화능 뿐만 아니라 산-염기성질도 중요한 역할을 한다고 제안하였다.

최근에, 산화능과 산성질의 두가지 특성을 갖는 12-헤테로폴리산은 부분산화반응[7, 8], 탈수반응[7, 9] 및 여러 반응의 촉매로서 이용되고 있다[10, 11]. 또한 Cu 산화물은 다른 금속 산화물에 비하여, 금속-산소간의 결합 에너지가 낮아 산화반응에 높은 활성을 보이고 있다[12]. 이러한 관점에서 12-헤테로폴리산 동염은 methanol의 산화반응 촉매로서 매우 유용하리라 기대된다.

따라서 본 연구에서는 이들 동염 촉매를 조제하여, 통상의 상압 유통식 반응장치를 이용한 methanol-lean법으로 반응을 행하였다. 촉매의 헤테로원자와 폴리원자 및 Cu^{2+} 의 함유도에 따른 촉매의 산성도와 산화능을 조사하였으며, 이들이 전하율과 선택율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 조제

12-헤테로폴리산 동염 촉매 ($\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, Cu_2 -

$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 이하 " $_{12}\text{O}_{40}$ "은 약함)를 조제하기 위하여 사용한 헤테로폴리산 중 H_3PMo (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)와 H_3PW (Kanto Chemical Co., Inc.)는 시판용 특급시약을, H_4SiMo 와 H_4SiW 는 Bailer [13]의 방법에 따라 조제하였다. 각각 일정량의 헤테로폴리산을 증류수에 녹인 수용액에 소정 당량의 시판용 특급 시약인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Co., Ltd.)를 소량씩 첨가하여 완전히 녹인 다음, 70°C 물중탕에서 수분을 증발시켜 분말상의 결정을 얻고, 이를 silica gel desiccator에서 2 일동안 건조하였다. 또한 H_3PMo 의 H^+ 를 Cu^{2+} 로 부분 치환한 동염 촉매들도 같은 방법으로 조제하였으며, 조제한 동염 촉매는 편의상 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{P-Mo}$ 로 나타내었다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험 장치는 Fig. 1과 같은 통상의 고정층 상압 유통식 반응장치이며, 반응기는 내경이 1.3cm, 길

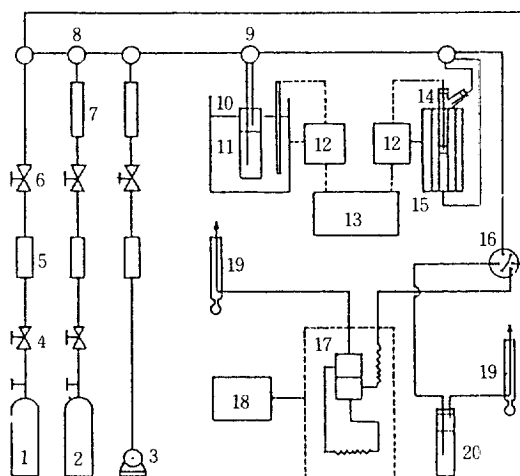


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1. He cylinder | 11. Constant temp. circulator |
| 2. N_2 cylinder | 12. Temp. controller |
| 3. Air compressor | 13. Temp. recorder |
| 4. Pressure regulator | 14. Reactor |
| 5. Purifier | 15. Electric furnace |
| 6. Needle valve | 16. Gas sampler |
| 7. Oil flow meter | 17. G.C. |
| 8. Three way cock | 18. Data processor |
| 9. Four way cock | 19. Soap flow meter |
| 10. Saturator | 20. Water trap |

이가 35cm인 pyrex 관을 이용하였다. 촉매는 반응기의 중심부에 0.5 gr 을 충전하였으며, 촉매층의 위아래는 raschig ring 을 사용하여 촉매층을 지지하였다. 반응기의 온도는 촉매층의 중심부에 위치한 열전대(Chromel-Alumel)와 온도 조절기를 이용하여 조절하였다. 촉매는 대부분 350°C 에서 N₂ gas로 1 시간 동안 전처리 하였으며, 전처리 gas 의 영향을 알아보기 위한 경우에만, 290°C 에서 N₂, C₃H₈, NH₃ 및 H₂ gas로 1 시간 동안 전처리하였다.

공기는 silica gel, CaCl₂ 및 KOH를 채운 관을 통과시켜 정제하여 사용하였다. Methanol (Junsei Chemical Co., Ltd., G. R. grade)은 항온조 내에 설치된 증발기를 이용하여 공기에 의해 동반 증발시켜 반응기로 공급하였으며, 반응물의 조성은 항온조의 온도를 변화시켜 조절하였다. 증발기에서 gas chromatograph (G. C)에 이르는 모든 연결관은 열선을 감아 140°C로 보온하여, 반응물과 생성물의 응축을 방지하였다.

반응물과 생성물의 분석은 G. C (3BT, Shimadzu)와 data processor (C-R1B, Shimadzu)를 이용하였다. Porapak N (3mmφ, 2m, 80~100 mesh, 140°C) 컬럼에서 공기, CO₂, dimethylether, formaldehyde, 물 및 methylformate를, Molecular sieve 5A (3mm φ, 4m, 60~80 mesh, 140°C) 컬럼에서 O₂, N₂ 및 CO를 분석하였다.

2 - 3. 촉매의 특성 측정

촉매의 적외선 흡수는 일정량의 촉매를 취하여, KBr wafer를 만들어서 IR (IR-430, Shimadzu)에 의해 조사하였다.

촉매의 산성도는 G. C를 이용한 pulse 법 [14, 15]으로 조사하였으며, 염기성 흡착질로 사용한 NH₃의 분석은 Chromosorb 103 (3mmφ, 4m, 80~100 mesh, 150°C) 컬럼을 사용하였다. 내경이 0.3cm이고 길이가 20cm인 U자관에 촉매를 충전하고, 반응 조건과 동일한 조건으로 전처리한 후, 단속적인 pulse로 NH₃를 주입하여 100°C에서 흡착 실험을 행하였다. 처음 주입했을 때는 G. C 분석에서 흡착질의 피크가 나타나지 않지만, 주입 횟수가 증가하게 되면 촉매는 흡착질로 포화되어 피크가 나타나게 된다. 여기서 흡착된 양을 구하고, 같은 온도에서 30분 동안 He gas를 흘려보낸 다음, 같은 방법

으로 실험을 되풀이하여 재흡착된 양을 구하였다. 처음 흡착된 양과 재흡착된 양으로부터, NH₃의 가역 흡착량 및 비가역 흡착량을 결정하였다.

촉매의 산화능도 G. C를 이용한 pulse 방법으로 조사하였다. 폴리원자와 Cu²⁺의 함유도에 따른 촉매의 산화능은, 각각 230°C와 260°C에서 H₂에 의한 환원반응 결과, 생성된 물의 양을 측정하여 결정하였다.

3. 결 과

촉매의 활성은 methanol의 전화율로 나타내었으며, 전화율 및 생성물의 선택율은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

전화율 (X) =

$$\frac{\text{반응한 methanol의 몰수}}{\text{공급된 methanol의 몰수}} \times 100 (\text{mole } \%)$$

선택율 (S) =

$$\frac{\text{생성된 원하는 물질의 몰수}}{\text{반응한 methanol의 몰수}} \times 100 (\text{mole } \%)$$

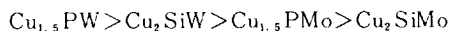
3 - 1. 촉매의 특성

촉매들의 열안정성은 TG-DTA (Thermoflex, Rigaku)를 이용하여 조사하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 헤테로폴리산계 촉매의 열분석에서 흡열 피크는 결정수의 탈수에 기인되는 것이며, 발열 피크가 나타나는 온도에서는 촉매의 결정 구조가 파괴되어 진다 [16, 17]고 보고된 바 있다. 동염 촉매의 1차, 2차 및 3차 탈수에 기인되는 흡열 피크와 촉매의 구조 파괴가 일어나는 발열 피크의 온도를 각각 나타내었는데, 폴리원자가 W인 경우가 Mo보다 열적으로 더 안정하였고, 같은 폴리원

Table 1. Summary of the DTA results for cupric salt catalysts of 12-heteropoly acids.

Catalyst	Endo. temp. (°C)			Exo. temp. (°C)
Cu _{1.5} PMo	90,	147,	263	433
Cu ₂ SiMo	68,	91,	144	353
Cu _{1.5} PW	95,	169,	230	551
Cu ₂ SiW	69,	95,	190	535

자일때는 헤테로원자가 P인 경우가 Si보다 더 안정하였다. 촉매의 열적 특성은 폴리원자와 헤테로원자에 따라 영향을 받았으며, 열안정성의 순서는 다음과 같았다.



X-선 회절과 IR에 의해 조사한 결과, 헤테로폴리산의 특성 회절선이 저회절각 부분 특히 $2\theta = 7 \sim 10^\circ$ 사이에서 관찰되며, 촉매들의 IR 흡수 band는 각각 $950 \sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Mo}=\text{O}$), $850 \sim 870 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$)와 $770 \sim 780 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$), 980 cm^{-1} ($\text{W}=\text{O}$), $880 \sim 890 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{W}-\text{O}-\text{W}$)와 $780 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{W}-\text{O}-\text{W}$), $1060 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}-\text{O}$) 및 $910 \sim 920 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{O}$)에서 나타나고 있어, 문헌치[18, 19]와 비교한 결과, 동염 촉매들은 모두 Keggin구조를 이루고 있음을 확인하였다.

상온에서 물, 알콜 및 NH_3 등과 같은 극성 분자들은 촉매의 표면 뿐만 아니라 내부까지 흡착되지만, 탄화수소와 같은 비극성 분자들은 단지 표면에만 흡착된다[19]고 하였다. 이러한 흡착 특성이 반응에 미치는 영향을 조사하고자 여러가지 gas로 전

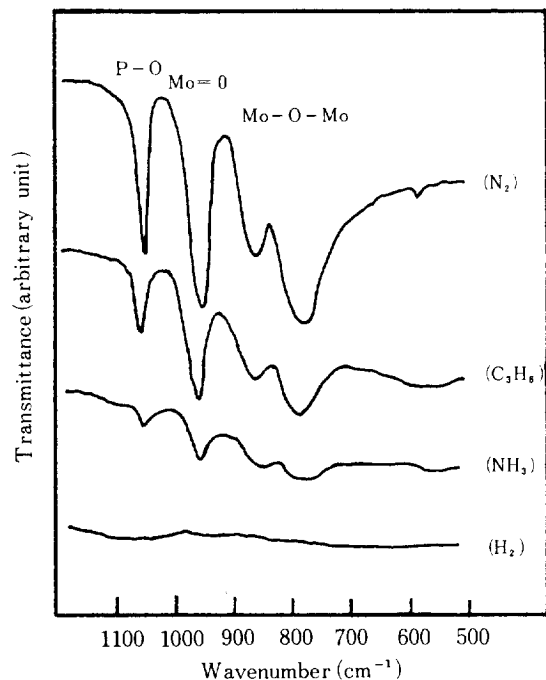


Fig. 2. IR spectra of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst treated with various gases at 290°C for 1 hr. sample concentration is 0.8 wt% in KBr.

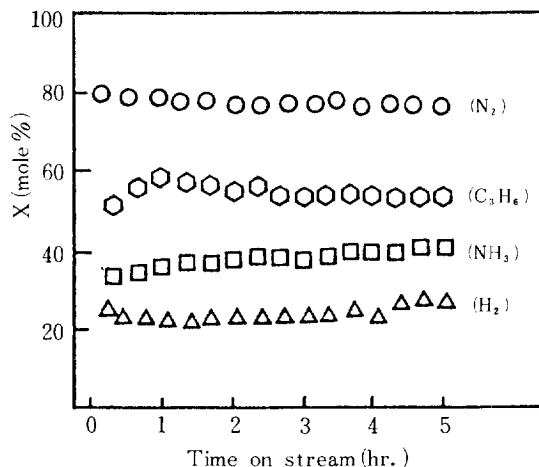


Fig. 3. Effect of various gases for pretreatment on conversion of methanol.

Reaction conditions: Catalyst = $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$, 0.5 gr, $\text{CH}_3\text{OH} = 5.4 \text{ mole \%}$ in air, Total flow rate = 70 cc/min , Reaction temperature = 290°C .

처리하여 보았다. 그러나 전처리 온도가 높기 때문에, 전처리 과정에서 촉매의 환원이 진행되어 전처리 gas의 산화 생성물이 관찰되었으며, 전처리 gas의 흡착 특성보다 전처리 gas의 환원력 세기에 따른 효과가 나타났다. IR로 조사한 이때의 촉매 특성 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 촉매의 Keggin 구조를 나타내는 특성 흡수 band의 위치는 전처리 gas에 따라서도 변함이 없지만, 흡수강도는 환원력의 세기에 따라 $\text{N}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{NH}_3 > \text{H}_2$ gas의 순으로 감소되고 있다. Fig. 3에 나타난 촉매의 활성 서열은 $\text{N}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{NH}_3 > \text{H}_2$ gas의 순서였으며, 촉매의 Keggin 구조 유지 정도와 잘 상관되고 있다.

3-2. 촉매의 산성도와 산화능

열안정성이 낮아 실험범위 내에서 촉매의 Keggin 구조 유지가 불안정한 Cu_2SiMo 를 제외한 동염 촉매들의 NH_3 흡착량을 Table 2에 정리하였다. 각 촉매의 전체 흡착량에 대한 비가역 흡착량의 비가 상당히 크므로, 촉매에는 상대적으로 강한 산점이 많이 존재하는 것으로 볼 수 있다. 또한 이 강한 산점에 의한 반응 가능성이 크기 때문에, 비가역 NH_3 의 흡착량을 촉매의 산성도 측정값으로 하였다. 폴리원자가 W인 촉매가 Mo인 촉매에 비하여 비가

Table 2. Acidity of cupric salt catalysts of 12-heteropoly acids.

Catalyst	Amount of NH ₃ adsorbed (m mol/gr-cat)		Ratio (%) $\frac{B}{A+B}$
	reversibly (A)	irreversibly (B)	
Cu _{1.5} PMo	0.08	0.41	84
Cu _{1.5} PW	0.05	0.96	95
Cu ₂ SiW	0.09	0.88	91

Acidity is the amount of NH₃ irreversibly adsorbed at 100°C.

역 NH₃의 흡착량이 많았으며, 촉매의 산성도가 더 강하였다.

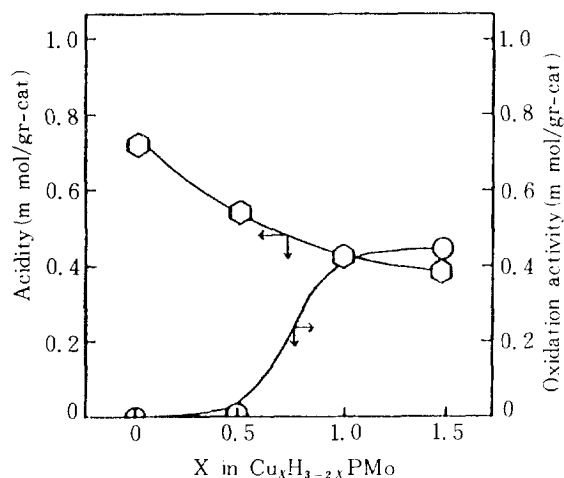
H₂ 환원-O₂ 산화 반응에서, 12-헤테로폴리산염 촉매의 산화-환원은, 촉매의 환원량인 Keggin unit 당 산소원자가 1개 이하일때는 가역적으로, 2개 이상일때는 비가역적으로 진행되며 촉매의 Keggin 구조가 부분적으로 분해된다[20]는 보고가 있다. 따라서 본 연구에서는, 촉매의 Keggin 구조가 유지되며 산화-환원이 가역적인 범위 내에서, H₂에 의한 환원반응 결과 생성된 물의 양을 촉매의 산화능으로 보았으며, Table 3에 정리하였다. 폴리원자에 따른 촉매의 산화능은, Mo인 촉매가 W인 촉매보다 산화능이 매우 강하였다.

또한 폴리원자가 Mo인 촉매의 H⁺를 Cu²⁺로 부분 치환한, Cu_xH_{3-2x}PMo 촉매의 산성도는 촉매의 산화능과 함께 Fig. 4에 나타내었다. Cu²⁺의 함유도가 증가함에 따라 촉매의 산성도는 점차 감소하는 경향을, 촉매의 산화능은 증가하는 경향을 보였다. 촉매의 산화능은 Cu²⁺의 함유도가 0.5 이하인 범위와 1.0 이상인 범위에서는 별다른 변화가 없었

Table 3. Oxidation activity of cupric salt catalysts of 12-heteropoly acids.

Catalyst	Amount of H ₂ O formed (μ mol/gr-cat)	Relative oxidation activity
Cu _{1.5} PMo	120	1.00
Cu _{1.5} PW	9.70	0.08
Cu ₂ SiW	15.7	0.13

Oxidation activity is the amount of H₂O formed by H₂ reduction at 230°C.

**Fig. 4. Acidity and oxidation activity of Cu_xH_{3-2x}PMo catalysts with various copper content (X).**

Acidity is the amount of NH₃ irreversibly adsorbed at 100°C. Oxidation activity is the amount of H₂O formed by H₂ reduction at 260°C.

으며, 0.5과 1.0 사이에서 크게 변화하였다.

3-3. IR에 의한 NH₃의 흡착상태

NH₃ 흡착 실험후의 동염 촉매에 대한 IR조사 결과, 촉매의 Keggin 구조를 나타내는 흡수 band 외에 NH₃의 흡착에 기인하는 흡수 band들을 Fig. 5에 나타내었다. NH₃의 흡착 상태는 촉매에 따라 달랐으며, H₃PW와 Cu_{1.5}PMo 촉매의 경우는 1400cm⁻¹에서, Cu_{1.5}PW와 Cu₂SiW 촉매의 경우는 1260cm⁻¹와 1400cm⁻¹에서 흡수 band가 관찰되었다.

NH₃가 촉매의 Brönsted산점에 흡착되어 생성된 ammonium ion(NH₄⁺)의 흡수 band는, 실리카-알루미나의 경우[21] 1432cm⁻¹, 제올라이트의 경우[22] 1450cm⁻¹ 및 NH₄Cl의 경우[23] 1400cm⁻¹에서 보고되어 있으므로, 스펙트럼에서 관찰된 1400cm⁻¹의 흡수 band는 Brönsted산점에 흡착된 NH₃에 기인되는 것으로 볼 수 있다. 또한 Cu_{1.5}PW와 Cu₂-SiW 촉매에서 관찰되는 1260cm⁻¹의 흡수 band는 Brönsted산점에 흡착된 NH₃의 흡수 band와 일치하지 않았다. 그러나 [Co(NH₃)₆]Cl₃와 같은 형태인 Fe, Ni등의 다른 전이금속 아민 착화합물에서, 배위된 NH₃에 의한 흡수 band가 1156cm⁻¹ ~ 1329

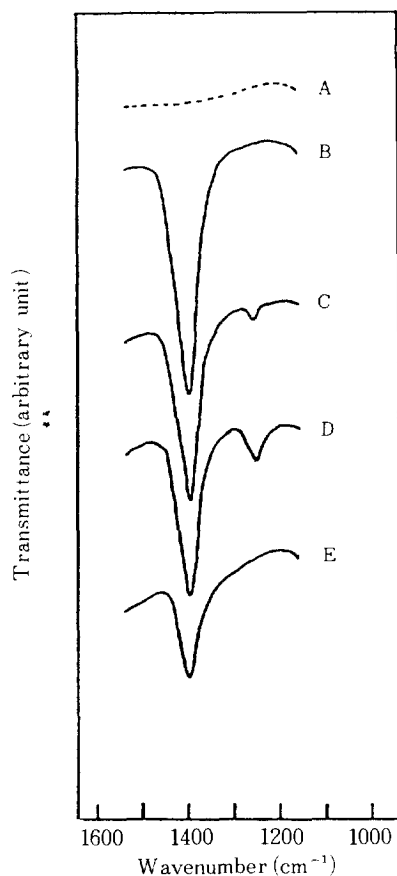


Fig. 5. IR spectra of ammonia adsorbed on various catalysts.

A: before ammonia adsorption, B: H_3PW ,
C: $Cu_{1.5}PW$, D: Cu_2SiW , E: $Cu_{1.5}PMo$.

cm^{-1} 사이에서 관찰[23] 되므로, 이 경우에도 NH_3 와 Cu 금속 이온이 결합하여 아민 착화합물을 형성하는 것으로 생각된다. 흡수 band 위치에 약간의 차이가 있는 것은, 아민 착화합물의 경우[23] 금속의 종류에 따라 흡수 band 위치가 다소 변화되기 때문이라 생각된다.

Cu^{2+} 로 치환되지 않은 H_3PW 촉매에서, NH_3 는 촉매의 Brönsted 산점에 흡착되었으며, 아민 착화합물의 형성은 관찰되지 않았다. 폴리원자가 Mo이고 Cu^{2+} 의 함유도가 다른 $Cu_xH_{3-2x}PMo$ 촉매의 경우도 같은 경향을 보였다. 한편, 폴리원자가 W인 동염 촉매의 경우, NH_3 는 Brönsted 산점에 흡착되었으며, 또한 아민 착화합물을 형성하는 것으로 볼 수 있다.

3-4. 헤테로원자와 폴리원자의 영향

헤테로폴리산은 중심이 되는 헤테로원자와 주위에 배위하는 폴리원자로 구성되어 있는데, 실험에 사용한 촉매들의 헤테로원자는 P와 Si이고 폴리원자는 Mo와 W이며, $230\sim 350^\circ C$ 의 범위에서 반응을 조사하였다.

폴리원자가 다른 $Cu_{1.5}PMo$ 와 $Cu_{1.5}PW$ 촉매의 활성을 Fig. 6에 나타내었으며, 이때의 생성물중에서 formaldehyde와 dimethylether의 선택율을 Fig. 7에 나타내었다. 폴리원자가 Mo인 촉매의 경우, $230^\circ C$ 에서의 활성은 낮지만 반응온도의 증가에 따라 점차 증가하였다. 주생성물은 formaldehyde였으며, 반응온도가 증가함에 따라 formaldehyde의 선택율은 거의 일정하였고 dimethylether의 선택율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편, 폴리원자가 W인 촉매의 활성은 $230^\circ C$ 에서도 매우 높았으며, $260^\circ C$ 이상에서는 거의 일정하였다. 이때의 주생성물은 dimethylether였으며, 반응온도의 증가에 따라 dimethylether의 선택율은 감소하고 formaldehyde의 선택율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

폴리원자가 W이고 헤테로원자가 Si인 Cu_2SiW 촉매의 활성과 모든 생성물의 선택율을 Fig. 8에 나

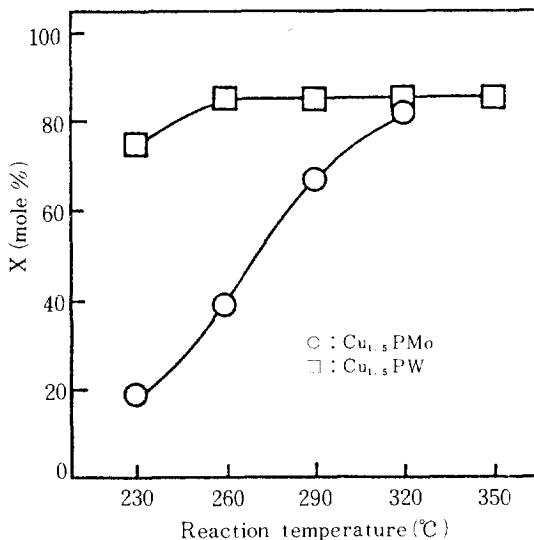


Fig. 6. Conversion of methanol on $Cu_{1.5}PMo$ and $Cu_{1.5}PW$ catalysts as function of reaction temperature.

Reaction conditions: Catalyst = 0.5 gr,
 $CH_3OH = 5.4$ mole % in air, Total flow
rate = 70 cc/min.

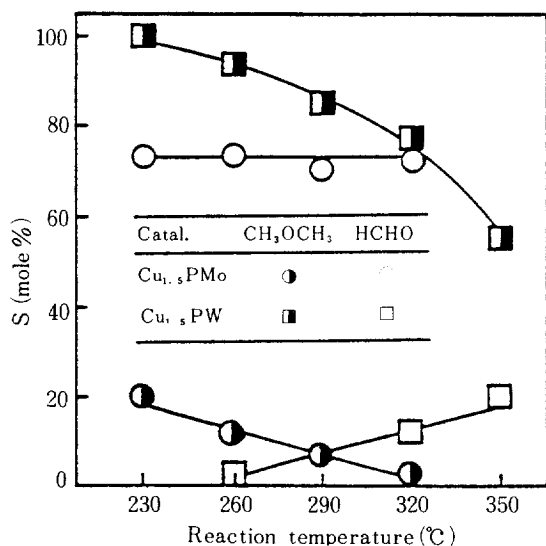


Fig. 7. Selectivity of formaldehyde and dimethylether on Cu_{1.5}PMo and Cu_{1.5}PW catalysts as function of reaction temperature.

Reaction conditions: Catalyst=0.5 gr, CH₃OH=5.4 mole% in air, Total flow rate=70 cc/min.

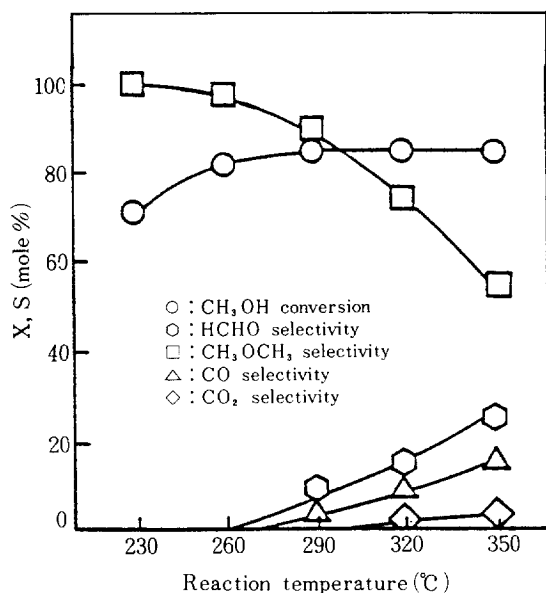


Fig. 8. Conversion and selectivity for methanol oxidation on Cu₂SiW catalyst as function of reaction temperature.

Reaction conditions: Catalyst=0.5 gr, CH₃OH=5.4 mole% in air, Total flow rate=70 cc/min.

타내었다. 촉매의 활성과 생성물의 선택율은 헤테로원자에 관계없이 Cu_{1.5}PW 촉매의 경우와 거의 비슷한 경향을 보이며, 반응온도의 증가에 따라 dimethylether의 선택율이 감소되면서 formaldehyde와 CO의 선택율은 점차 증가되었다. CO₂는 반응 온도 320°C 이상에서 소량 생성되었으며, 그 선택율이 매우 낮았다.

3-5. 부분 치환된 Cu²⁺의 영향

Cu_xH_{3-2x}PMo 촉매의 활성과 선택율을 Cu²⁺의 함유도에 따라 Fig. 9에 나타내었다. Cu²⁺의 함유도가 증가함에 따라, formaldehyde의 선택율은 증가하였으며, 촉매의 활성은 감소하다가 함유도가 0.5 이상일 때는 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 이때의 생성물 분포를 Table 4에 정리하였는데, Cu²⁺의 함유도가 증가함에 따라 산화 생성물인 formaldehyde의 선택율은 35mole%에서 76mole%로 증가하였고, 산점에서 생성되는 dimethylether의 선택율은 25mole%에서 11mole%로, methylformate의 선택율은 28mole%에서 11mole%로 감소하였으며, 함유도가 0인 촉매에서는 methanol의 상당 부분이

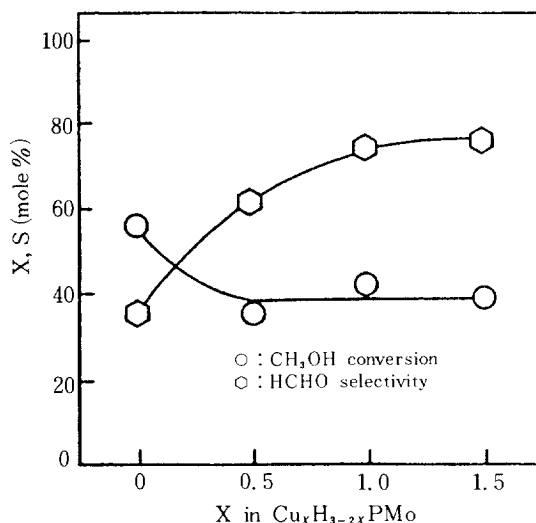


Fig. 9. Effect of various copper content(X) in Cu_xH_{3-2x}PMo catalysts on conversion of methanol and selectivity of formaldehyde.

Reaction conditions: Catalyst=0.5 gr, CH₃OH=5.4 mole% in air, Total flow rate=70 cc/min, Reaction temperature=260°C.

Table 4. Product distribution with various copper content(X) in $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ catalysts.

Copper content X	Conversion (mole %)	Selectivity (mole %) to				
		HCHO	CH_3OCH_3	HCOOCH_3	CO	CO_2
0	56	35	25	28	11	1.0
0.5	36	61	21	15	2.0	1.0
1.0	43	74	11	13	2.0	1.0
1.5	39	76	11	11	0	2.0

Reaction conditions: Catalyst=0.5gr, CH_3OH =5.4 mole% in air, Total flow rate=70cc/min, Reaction temperature=260°C.

methylformate와 CO로 산화되었다. 또한 CO_2 의 선택율은 매우 낮았으며, Cu^{2+} 의 함유도에 따라 서로 별다른 변화가 없었다.

4. 고 찰

폴리원자가 W인 12-헤테로폴리산염에 대한 NH_3 의 흡착상태는 촉매의 Brönsted 산점에 흡착될 뿐만 아니라, 금속 이온과 결합하여 아민 착화합물을 형성한다는 것이 Saito등[24]에 의해서 보고된 바 있다. 본 연구에서도 폴리원자가 W인 동염 촉매의 경우에는, 흡착된 NH_3 의 일부가 아민 착화합물을 형성하는 것이 관찰되므로, NH_3 의 비가역 흡착량이 모두 촉매의 산성도를 나타낸다고 볼 수는 없다. 따라서 폴리원자가 다른 동염 촉매들의 산성도를 비교하기 위해, Brönsted 산점에 흡착된 NH_3 에 기인되는 1400cm^{-1} 의 흡수강도를 비교하여 보았다. 흡수강도의 서열은 $\text{Cu}_{1.5}\text{PW} > \text{Cu}_2\text{SiW} > \text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 순서였으며, Table 2에 나타난 비가역 NH_3 의 흡착량 서열과 일치하였다. 따라서 NH_3 의 비가역 흡착량이 모두 촉매의 Brönsted 산점에 흡착되었다고 볼 수는 없지만, 폴리원자가 W인 촉매가 Mo인 촉매에 비하여 산성도가 더 강하다고 생각된다.

H_2 에 의한 환원 반응 결과, 폴리원자가 W인 촉매는 Mo인 촉매보다 폴리원자와 산소간의 결합에너지[25]가 더 강하기 때문에 ($\text{W}-\text{O}=158\pm 10$, $\text{Mo}-\text{O}=116\pm 15\text{ Kcal/mole}$), 생성되는 물의 양이 매우 적은 것으로 생각된다. 이때 생성된 물의 양을 촉매의 산화능으로 생각할 수 있으며, 폴리원자가 Mo인 촉매가 W인 촉매보다 산화능이 훨씬 강하

다고 여겨진다. 이는 금속 산화물 촉매의 경우, 금속-산소간의 결합 에너지가 작으면 촉매의 산화능이 크다는 보고[26]와 일치하고 있다.

한편 폴리원자가 Mo인 촉매의 H^+ 를 Cu^{2+} 로 부분 치환한 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매의 산성도와 산화능을 Cu^{2+} 의 함유도에 따라 Fig. 4에 나타낸 결과를 보면, 함유도의 증가에 따라 촉매의 산성도는 점차 감소하는 경향을, 그리고 촉매의 산화능은 증가하는 경향을 보이고 있다.

Methanol의 전화물과 생성물의 선택율에 대한 헤테로원자의 영향은 거의 없지만, 폴리원자의 영향은 매우 크다고 생각된다. 폴리원자가 W인 촉매는 산성도가 강하고 산화능이 약하여 제올라이트와 같은 산촉매로 작용하기 때문에, methanol의 산화반응보다도 탈수반응이 진행되어 dimethylether의 선택율이 매우 높다고 생각된다. 금속 산화물 촉매의 경우, 강한 산성도를 가진 촉매에서는 methanol이 탈수되어 주로 dimethylether가 생성된다[6]는 보고와 잘 상관되는 것으로 볼 수 있다. 또한 폴리원자가 Mo인 촉매는 상대적으로 산성도가 약하고 산화능이 강하기 때문에, 산화 생성물인 formaldehyde의 선택율이 우수하다고 생각된다.

폴리원자가 Mo이고 Cu^{2+} 의 함유도가 다른 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매는, Cu^{2+} 의 함유도에 따라 특성이 다르게 나타난다. 함유도가 증가하면, 촉매의 산성도는 약해지며 산화능은 강해지기 때문에, 산화 생성물인 formaldehyde의 선택율이 35mole %에서 76mole %로 점차 증가되며, 산점에서 생성되는 dimethylether의 선택율은 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 methylformate는 산소 부재하에서 methanol의 탈수소, methanol과 CO의 carbon-

ylation, formaldehyde의 이량화와 같은 3가지 방법에 의한 제조가 가능하다[1]고 보고된 바 있다. 그런데, 폴리원자가 MoO₃인 촉매에서의 methanol 산화로부터, 직접 methylformate가 생성된다는 것은 매우 흥미있는 일이다.

금속 산화물 촉매에 비하여, 사용한 촉매들의 산성도가 강하기 때문에, 염기점에 의한 CO₂의 생성은 극히 적었으며, formaldehyde의 선택율은 촉매의 산성도가 증가함에 따라 증가하지 않고, 오히려 촉매의 산화능과 잘 상관되었다. 상대적으로 촉매의 산성도가 약하고 산화능이 강하면 methanol의 전화율은 감소하지만, 산화 생성물인 formaldehyde의 선택율은 증가하였다. 또한 촉매의 산성도가 강하고 산화능이 약하면 methanol의 전화율은 높지만, 산화 반응보다도 강한 산점에 의한 탈수 반응이 진행되므로, formaldehyde의 선택율은 감소하고 dimethylether의 선택율은 증가하였다. 이처럼 폴리원자와 Cu²⁺의 부분 치환에 의해 촉매의 산성도와 산화능을 제어함으로써, 촉매의 활성과 생성물의 선택율 제어가 가능하였다.

REFERENCES

1. 下野昌純, 山本忠嗣: *Catalyst*, **23**, 3 (1981).
2. Mann, R.S. and Hahn, K.W.: *J. Catal.*, **15**, 329 (1969).
3. Wachs, I.E. and Madix, R.J.: *J. Catal.*, **53**, 208 (1978).
4. Jirů, P., Wichterlová, B., Krivánek, M. and Novaková, J.: *J. Catal.*, **11**, 182 (1968).
5. Pernicone, N., Liberti, G. and Ersini, L.: Intern. Congr. Catalysis, 4th, Moscow, Preprints of Papers, No. 21 (1968).
6. Ai, M.: *J. Catal.*, **54**, 426 (1978).
7. Ai, M.: *J. Catal.*, **71**, 88 (1981).
8. Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **77**, 169 (1982).
9. Okuhara, T., Kasai, A., Hayagawa, N., Yoneda, Y. and Misono, M.: *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
10. Akimoto, M., Tsuchida, Y., Sato, K. and Echigoya, E.: *J. Catal.*, **72**, 83 (1981).
11. Hayashi, H. and Moffat, J. B.: *J. Catal.*, **83**, 192 (1983).
12. 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄: “金屬酸化物と複合酸化物”, 1st ed., 講談社, Tokyo (1978).
13. Bailer, J.C.: *Inorganic Synthesis*, **1**, 127 (1939).
14. Ai, M. and Ikawa, T.: *J. Catal.*, **40**, 203 (1975).
15. Ai, M.: *J. Catal.*, **40**, 318 (1975).
16. 大竹正之, 小野田武: *Catalyst*, **18**, 169 (1976).
17. Tsigdinos, G.A.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**, 267 (1974).
18. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R. and Frank, R.: *Spectrochim. Acta*, **32A**, 587 (1976).
19. Misono, M., Mizuno, N., Katamura, K., Kasai, A., Konishi, Y., Sakata, K., Okuhara, T. and Yoneda, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 400 (1982).
20. 坂田勘治, 小西康雄, 御園生誠, 米田幸夫: *Catalyst*, **21**, 307 (1979).
21. Tanabe, K.: “Solid Acid and Bases”, 1st ed., Kodansha, Tokyo (1970).
22. Yates, D.J.C.: “Molecular Sieves”, Soc. Chem. Indus., London (1968).
23. Nakamoto, K.: “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1978).
24. Saito, Y., Abe, H., Niiyama, H. and Echigoya, E.: “Acidity of 12-tungstophosphate(1)”, debating Soc. of Catalysis, 189 (1983).
25. Dean, J.A.: “Lange’s Handbook of Chemistry”, 12th ed., McGraw-Hill, New York (1979).
26. Ai, M.: *J. Catal.*, **52**, 16 (1978).