

Methanol 산화반응에서 12-몰리브도 인산 동염 촉매의 특성

김재승·박남국·서성규

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 7월 16일 접수, 1988년 9월 12일 채택)

Catalysis of 12-Molybdophosphoric Acid Cupric Salt Catalyst on Methanol Partial Oxidation

Jae-Seung Kim, Nam-Cook Park, and Seong-Gyu Seo

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received 16 July 1988; accepted 12 September 1988)

요 약

Cu^{2+} 이온으로 부분 치환된 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매와 SiO_2 에 담지된 담지촉매의 특성을 반응실험, 전처리 효과, TPR 및 XRD를 이용하여 조사하였다. 전처리 가스의 환원도에 따라 헤테로폴리산의 특성 구조는 부분적으로 분해되었으며, 분해된 주생성물은 C_3H_6 인 경우는 MoO_3 , NH_3 인 경우는 Mo_9O_{26} , 그리고 H_2 인 경우는 MoO_2 였다. Cu^{2+} 로 부분 치환된 촉매는 치환량이 증가할수록 촉매의 환원 용이성(산화능)이 증가하였으며, formaldehyde의 선택율도 증가하였다.

담지촉매의 경우, 최적 담지량은 10 wt%일 때였으며 XRD 분석결과 담지량이 10 wt%까지는 촉매가 X-ray 무정형에 가까운 상태로 담체상에 고분산되어 있었다. $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매를 SiO_2 에 담지할 경우, Hedvall effect와 hysteresis 현상이 관찰되지 않았으며, 촉매의 활성과 열적 안정성이 향상되었다.

Abstract— $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ catalyst with various copper content(X) and $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst supported on SiO_2 were characterized by methanol oxidation, pretreatment, TPR, and XRD. When the catalyst was pretreated with C_3H_6 , NH_3 and H_2 , the characteristic keggin structure was partially decomposed with the strength of the reducing power of pretreatment gases, and the decomposed main product was MoO_3 , Mo_9O_{26} and MoO_2 , respectively.

The oxidation activity of catalyst and the selectivity of formaldehyde increased with increasing the content of Cu^{2+} ion in $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ catalyst. The optimum content of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ supported on SiO_2 was 10wt%; and the supported catalyst was highly dispersed as a X-ray amorphous state. The supported catalyst did not show Hedvall effect and hysteresis. Its catalytic activity and the thermal stability were greatly enhanced than those of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst.

1. 서 론

Keggin 구조를 갖는 헤테로폴리산[1]은, 촉매로서

중요한 기능인 산성질과 산화능의 두가지 특성을 가지며, 중심 원자와 배위 원자의 원소들이 다양하여 그 기능이 특징적이고, 이들 원소의 부분 치환에 따라 촉매의

활성과 생성물의 선택을 제어할 수 있으므로[2, 3], 다방면의 공업적인 촉매로서 그 활용이 기대되고 있다. 특히 acrylonitrile 합성시 ammoxidation 촉매로서 획기적 발명이라고 하는 Sohio 촉매가 헤테로폴리산염계통의 인몰리브덴산 비스무스라는 사실이 발표되었고, 또한 선택적 부분 산화반응 촉매로서도 그 활용이 우수하다는 것이 최근 밝혀졌다[4-6].

Methanol로부터 공업적으로 많은 용도를 가지는 formaldehyde를 제조하기 위한 촉매로서는, 주로 환원된 Ag[7] 및 MoO_3 , V_2O_5 등의 금속 산화물과 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-NiO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ 등의 혼합 산화물 촉매들이 연구되어 졌다[8-12]. Ai[13]는 formaldehyde 생성시 산화물 촉매의 산염기 성질이 중요한 역할을 하며, methanol이 촉매의 산점에 의하여 활성화되면 주로 formaldehyde가 생성되고, 촉매의 염기점에 의해 활성화되면 주로 CO_2 가 생성되기 때문에, 촉매의 산화능 뿐만 아니라 산염기 성질도 중요한 역할을 한다고 보고한 바 있다. 특히 Cu 산화물은 다른 금속 산화물에 비하여 금속-산소간의 결합에너지가 낮아 산화반응에 높은 활성을 보이고 있다[14].

이전의 연구에서, 여러가지 12-헤테로폴리산 동염 촉매를 이용한 methanol의 산화반응으로부터, 촉매의 헤테로 원자와 폴리 원자의 영향을 검토한 결과 12-몰리브도 인산 동염 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었으며, Cu^{2+} 이온의 부분 치환에 따른 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매의 산성도와 산화능의 변화가 촉매의 활성과 생성물의 선택율에 크게 영향을 주었다[15]. 따라서 본 연구에서는, 여러가지 12-헤테로폴리산 동염중 가장 촉매 활성이 우수하였던 12-몰리브도 인산 동염 촉매를 택하여, 촉매의 특성, 부분 치환된 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매의 환원 용이성, 촉매의 환원 용이성에 따른 전화율과 선택율의 관계, SiO_2 에 담지된 담지촉매의 최적 담지량 및 담지촉매의 분산도를 반응 실험, 전처리 효과, TPR 및 X-ray 회절분석을 통하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 조제

12-몰리브도 인산 동염 촉매($\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 이하 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 로 약함)는, H_3PMo (G. R, Wako pure chemical)와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (G. R, Wako pure chemical)를 사용하여 전보와 동일한 방법으로 조제하였다[15]. 또한 H_3PMo 의 H^+ 를 Cu^{2+} 로 부분 치환한 동염 촉매($\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$)도 같은 방법으로 조제하여

사용하였다. 담지된 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매는, 담체로서 표면 염기도가 거의 없는 SiO_2 (Snow-Tex-O: 일산화학, $51\text{m}^2/\text{gr}$)를 사용하였으며, 담지량이 각각 5, 10, 20, 30 wt%가 되도록 적당량의 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 를 취하여 증류수에 녹인 다음, SiO_2 를 첨가하여 함침법으로 조제하였다. 또한 촉매의 특성을 비교하기 위하여, 촉매량이 5 wt%가 되도록 담체와 기계적으로 혼합한 촉매도 조제하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

반응실험장치는 통상의 상압 유통식 고정층 반응장치로서, 김과 서[15]가 사용했던 동일한 반응장치와 분석방법을 이용하였다. 촉매는 350°C 에서 질소가스로 한시간 동안 전처리하였으며, 전처리 가스의 영향을 조사하기 위한 경우에만 각각의 가스로 290°C 에서 한시간 동안 전처리하였다. 반응조건은 촉매량이 0.5 gr, methanol 농도는 5.4 mole%, 전체 가스 유량은 70 cc/min이다. 촉매의 환원 용이성을 조사하기 위한, TPR(Temperature Programmed Reduction) 실험은 Fig. 1과 같은 장치를 이용하였으며, 촉매는 0.1 gr을 취하여 내경이 6mm인 석영관의 중심부에 충전하였고, 촉매층의 위아래는 석영솜으로 지지하였다. 촉매에 포함된 수분을 제거하고, 전처리 과정중 촉매의 환원을 방지하기 위하여, 350°C 에서 산소로 1시간 동안 전처리하여 실온까지 냉각시켰다. 실온에서 H_2 (10%) + Ar(balance)로 된 혼합가스를 40 cc/min으로 흘려 보

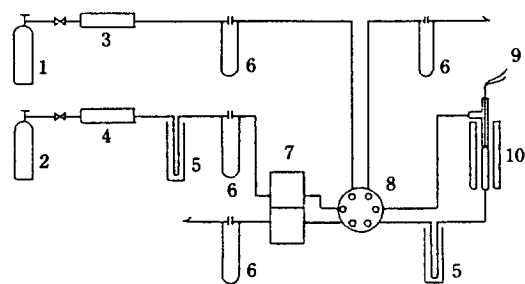


Fig. 1. Schematic diagram of TPR apparatus.

1. O_2 cylinder
2. H_2 (10%) + Ar(balance) cylinder
3. Gas purifier
4. Deoxygenator
5. Dry-ice trap
6. Orifice flow meter
7. TCD(thermal conductivity detector)
8. Six way cock
9. Thermocouple
10. Reactor

내면서 purge한 후, 13°C/min의 속도로 승온하였으며, 수소의 소모량은 열전도도 검출기(TCD; Thermal Conductivity Detector)로 검출하여 TPR spectra를 얻었다. 촉매의 특성구조를 검토하기 위하여, 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD; X-ray Diffraction, Geigerflex, Rigaku)을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매의 활성을 비교하기 위해, methanol의 전화율과 생성물의 선택율 및 수율을 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

전 화 율 (X) = 반응한 methanol의 몰수 / 공급된 methanol의 몰수 $\times 100$ (mole%)

선택 율 (S) = 생성된 원하는 물질의 몰수 / 반응한 methanol의 몰수 $\times 100$ (mole%)

수 율 (Y) = 생성된 원하는 물질의 몰수 / 공급된 methanol의 몰수 $\times 100$ (mole%)

3-1. 촉매의 특성 조사

$\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 활성과 성질변화에 미치는 전처리 gas의 영향을 Table 1에 정리하였다. 여기서, I/I_0 는 촉매의 $\text{Mo}=0$ 에 의해 950 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 흡수 band의 상대적인 흡수강도이다. 전처리 가스의 환원력 세기에 따라 상대흡수강도는 점차 감소하며, 전화율은 환원력의 세기에 따라 $\text{N}_2 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{NH}_3 > \text{H}_2$ gas의 순서였으며, IR의 상대적인 흡수강도와 잘 상관되었다. Formaldehyde의 선택율은 N_2 gas보다 환원성 gas로 전처리한 경우가 훨씬 높았으며, 염기성 물질인 NH_3 로 전처리한 경우는 산점에서 생성되는 dimethylether와 methylformate[13]가 전혀 관찰되지 않았는데 이는 촉매의 산점이 모두 피독되었기 때문으로 여겨진다.

전처리 gas에 따른 촉매의 결정구조 변화를 조사하

기 위한 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. N_2 gas로 전처리한 촉매의 XRD pattern(Fig. 2, A)은 헤테로폴리산의 특성 회절선들이 잘 나타나고 있다 [16]. IR 분석결과, 상대적인 흡수강도의 차이에서 기대되는 것처럼 전처리 gas의 환원력의 세기에 따라, 저 회절각 부분($2\theta = 7 \sim 12^\circ$)에서 나타나는 헤테로폴리

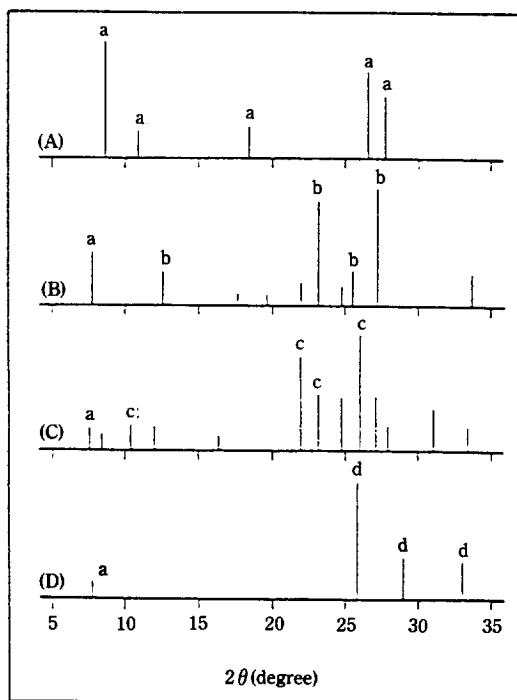


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst pretreated with various gases.

- (A). Pretreated with N_2
 (B). Pretreated with C_3H_6
 (C). Pretreated with NH_3
 (D). Pretreated with H_2
 a. 12-Molybdophosphoric acid
 b. MoO_3
 c. Mo_9O_{26}
 d. MoO_2

Table 1. Product distribution with various pretreatment gases

Gas	I/I_0	Conversion (mole %)	Selectivity (mole %) to				
			HCHO	CH_3OCH_3	HCOOCH_3	CO	CO_2
N_2	100	77	45	23	19	12	1.0
C_3H_6	53	53	88	7.8	0.9	1.7	1.6
NH_3	19	38	96	0	0	1.2	2.8
H_2	0	23	92	5.8	0	0	2.2

Reaction conditions: Catalyst = $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$, 0.5gr, CH_3OH = 5.4 mole% in air, Total flow rate = 70 cc/min, Reaction temperature = 290 °C.

산의 특성 회절선의 강도가 점점 작아지므로, 촉매의 keggin 구조가 부분적으로 분해되어짐을 알 수 있다. C_3H_6 로 전처리한 경우(Fig. 2, B)는 주로 MoO_3 의 특성 회절선, NH_3 로 전처리한 경우(Fig. 2, C)는 주로 Mo_9O_{26} 의 특성 회절선 및 H_2 로 전처리한 경우(Fig. 2, D)는 주로 MoO_2 의 특성 회절선이 관찰되었다[17]. 여기서 촉매의 환원에 따른, Cu 금속이나 P_2O_5 등의 물질에 의한 XRD 회절선이 나타나지 않는 것은, $Cu_{1.5}PMo$ 촉매의 경우 Cu가 0.02%, P_2O_5 가 3.80%로 이들의 양이 상대적으로 작기 때문으로 생각된다[18].

3-2. 부분 치환된 Cu^{2+} 의 영향

3-2-1. TPR spectra

TPR을 이용하여 조사한 부분 치환된 촉매의 환원 용이성을 Fig. 3에 나타내었다. H_3PMo 의 경우, TPR spectra의 1st peak는 $460^\circ C$ 부근에서 관찰되었으며, Cu^{2+} 의 치환량이 증가함에 따라 1st peak가 나타나는 온도는 점차 낮은 쪽으로 이동되어 $X=0.5$ 일 때는 $380^\circ C$, $X=1.5$ 일 때는 $340^\circ C$ 부근에서 나타나며, 수소의 소모량도 증가하는 경향을 보이므로 Cu^{2+} 의 치환으로 촉매의 환원 용이성이 증가함을 알 수 있다. 한편, 2nd peak도 치환량의 증가와 더불어 점차 낮은 온도쪽으로 이동되었고 수소의 소모량은 감소되었으며, $X=1.5$ 일 때는 $480^\circ C$ 부근에서 관찰되었다.

$X=1.5$ 의 경우 1st peak의 면적은 2nd peak 면적의 약 반정도이지만, 촉매중의 Cu 함유량이 대략 0.02

%에 불과하기 때문에 1st peak가 Cu^{2+} 로부터 Cu 금속으로의 환원에만 의한 것이라고 보기는 힘들다. 1st peak는 $200^\circ C$ 부근에서 시작하여 최대점이 $340^\circ C$ 부근에서 나타나므로, Mo^{6+} 로부터 Mo^{4+} 로의 환원에 기인되는 peak라 생각되어진다. 이는 H_2 gas로 $290^\circ C$ 에서 전처리했을 경우, IR과 XRD pattern으로부터 촉매의 keggin 구조가 분해되고 분해된 주생성물이 MoO_2 임이 확인되었기 때문이다. 그리고 2nd peak는, 일단 촉매의 keggin 구조가 파괴되면서 생성되는 인과 몰리브덴 복합 산화물의 산소가 수소와 반응하여 환원될 때 생성되는 것으로 생각할 수 있다.

부분 치환된 촉매의 환원 용이성의 서열은 $Cu_{1.5}PMo > CuHPMo > Cu_{0.5}H_2PMo > H_3PMo$ 의 순서였다.

3-2-2. 환원 용이성과 formaldehyde의 선택율

부분 치환된 촉매의 환원 용이성과 치환량의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Cu^{2+} 이온의 치환량이 증가함에 따라 ($X=0 \sim 1.0$), TPR의 1st peak가 나타나는 온도는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보이므로, 치환량의 증가에 따른 촉매의 상대적인 산화능이 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

TPR의 1st peak가 나타나는 온도와 반응온도 $260^\circ C$ 와 $290^\circ C$ 에서의 methanol의 전화율을 Fig. 5에, 또한 formaldehyde의 선택율을 Fig. 6에 각각 나타내었다. 반응온도에 따른 전화율의 차이는 Cu^{2+} 의 치환량에 관계없이 거의 일정하며, TPR의 1st peak가 나

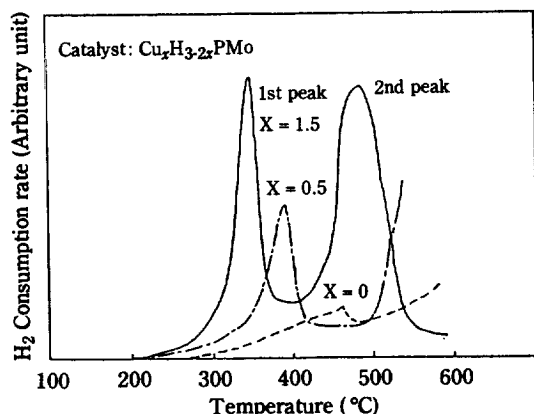


Fig. 3. TPR spectra of $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalyst with various copper content(X).

Reaction conditions: Catalyst weight = 0.1gr, Heating rate = $13^\circ C/min$, Gas flow rate = H_2 (10%) + Ar(balance), $40cc/min$.

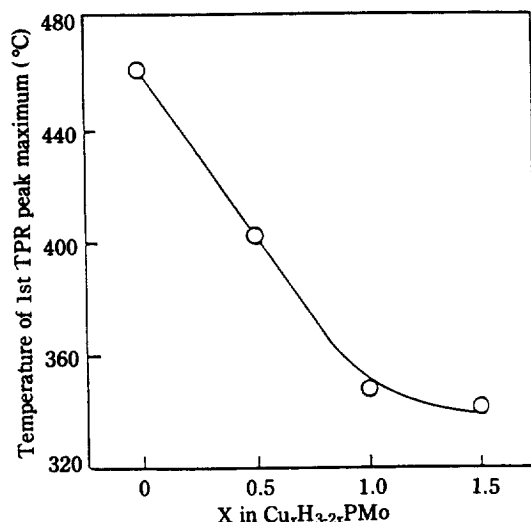


Fig. 4. Temperature of 1st TPR peak maximum of $Cu_xH_{3-2x}PMo$ catalysts with various copper content(X).

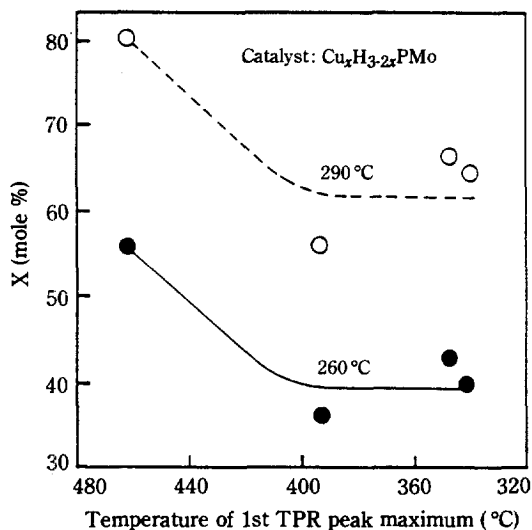


Fig. 5. Relationship between methanol conversion and temperature of 1st TPR peak maximum of $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ catalyst. Reaction temperature = 260°C, and 290°C.

타나는 온도의 감소와 더불어 전화율은 $X=0$ 과 0.5 사이에서는 크게 감소하지만, 0.5 이상에서는 큰 변화가 없으며 formaldehyde의 선택율은 거의 일차적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 반응온도의 변화에 따라 전화율은 민감하게 영향을 받지만, 선택율은 별로 영향

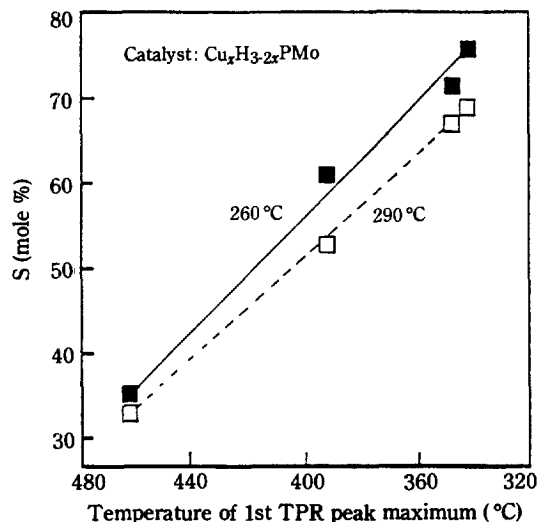


Fig. 6. Relationship between selectivity of formaldehyde and temperature of 1st TPR peak maximum of $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ catalyst. Reaction temperature = 260°C, and 290°C.

을 받지 않았다. $X=0.5$ 이상에서 전화율은 큰 변화가 없고 formaldehyde의 선택율이 계속 증가하는 경향을 보이는 것은, 어느 정도 이상의 산성도를 가진 촉매에서는 촉매의 환원 용이성(산화능)과 formaldehyde의 선택율이 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다.

3-3. 담지촉매의 활성

담지량에 따른 촉매의 활성을 조사하기 위하여, 반응 온도 290°C에서 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 담지량에 따른 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 담지된 헤테로폴리산 촉매의 활성은 담체의 표면 열기도[19, 20]에 크게 의존하므로, 담체로서는 표면 열기도가 거의 없는 SiO_2 (일산화학, $51\text{m}^2/\text{gr}$)를 사용하였다. 촉매의 담지량이 증가함에 따라, 전화율은 5~10 wt% 사이에서 급격히 증가한 다음 서서히 증가하였으며, formaldehyde의 선택율은 약간 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 또한 formaldehyde의 수율도 10 wt%까지는 급격히 증가하였으며, 그 이상의 담지량에서는 거의 일정하였다. 따라서 반응온도 290°C에서의 최적 담지량은 10 wt%일 때임을 알 수 있었다.

담지한 촉매의 XRD pattern을 Fig. 8에 나타내었다. XRD 분석결과, 담체인 SiO_2 는 X-ray 무정형 상태로 존재하였다. 촉매의 담지량이 5 wt%인 경우 (Fig. 8, A)는 헤테로폴리산의 특성 회절선이 관찰되지 않았으며, 담지량이 10 wt%인 경우 (Fig. 8, B)에도 관찰되지 않았다. 그러나 담지량이 20 wt%인 경우 (Fig. 8, C)는 헤테로폴리산의 특성 회절선이 관찰되기 시작하며, 담지량이 30 wt%인 경우 (Fig. 8, D)는 뚜렷한 특성 회절선이 관찰되었다. 한편 촉매량이 5

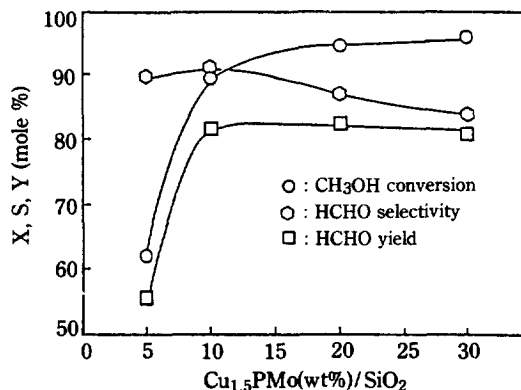


Fig. 7. Effect of $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ content on methanol oxidation. Reaction temperature = 290°C.

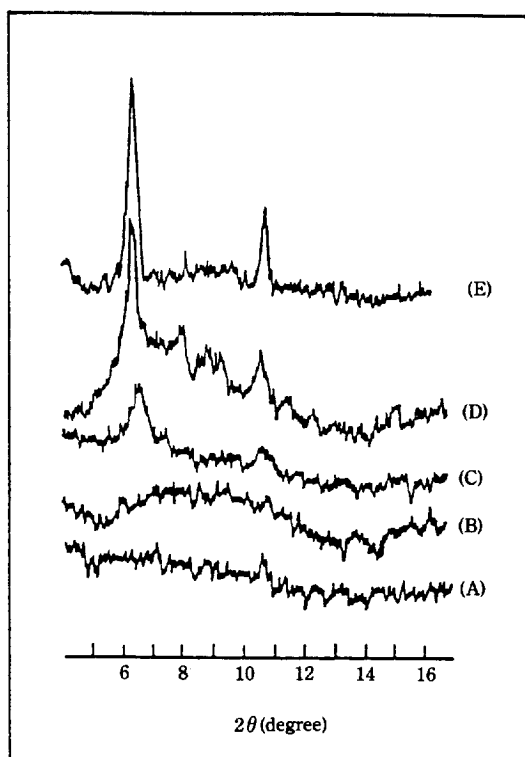


Fig. 8. XRD patterns of supported $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalysts.

- (A). $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (5wt%)/ SiO_2
- (B). $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (10wt%)/ SiO_2
- (C). $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (20wt%)/ SiO_2
- (D). $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (30wt%)/ SiO_2
- (E). $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (5wt%) + SiO_2

wt%가 되도록 기계적으로 혼합한 경우 (Fig. 8. E)는 헤테로폴리산의 특성 회절선을 보이고 있다.

10 wt% 이하의 담지량에서는 촉매의 특성 회절선이 관찰되지 않으므로 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매가 X-ray 무정형에 가까운 상태의 높은 분산도로 담지되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 20 wt% 이상의 담지량에서는 촉매의 분산도가 한계점에 도달하며, 촉매 입자의 성장에 따른 헤테로폴리산의 특성 회절선이 관찰되어지는 것으로 생각된다. Fig. 7에서 보면, 10 wt%의 담지량까지는 급격한 전화율의 증가를 보이지만 그 이상에서는 큰 변화가 없다. 이는 XRD 분석결과, 담지량이 10 wt%까지는 반응에 필요한 활성 성분인 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매가 담체 상에 고분산되어 유효 표면적이 증가하지만, 그 이상의 담지량에 있어서는 더 이상의 유효 표면적 증가가 없음을 나타낸다고 볼 수 있다.

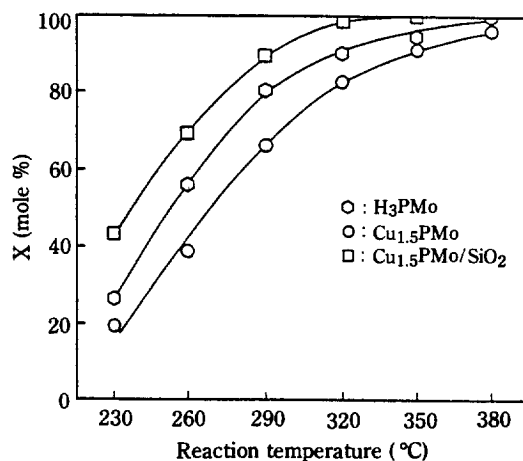


Fig. 9. Conversion on H_3PMo , $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$, and $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (10wt%)/ SiO_2 catalysts as function of reaction temperature.

3-4. 반응온도에 따른 Hedvall effect

H_3PMo , $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$, $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ (10 wt%)/ SiO_2 촉매상에서 반응온도에 따른 methanol의 전화율을 Fig. 9에 나타내었다. 각각의 촉매에 있어서 전화율은 반응온도에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 담지촉매의 경우가 활성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 H_3PMo 촉매가 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매보다 전화율이 높았다.

$\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 반응온도에 따른 전화율과 모든 생성물의 선택율 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 dimethylether의 선택율은 감소하는 경향을 보이고, methylformate의 선택율은 서서히 증가하여 290°C 부근에서 최대를 보인 후 감소하기 시작

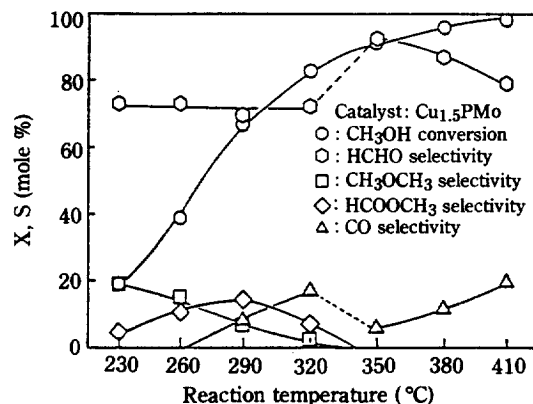


Fig. 10. Conversion and selectivity on $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst as function of reaction temperature.

하며 350°C 이상에서는 관찰되지 않았다. CO의 선택율은 반응온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이다가 formaldehyde의 선택율이 급격히 증가하는 320~350°C 사이에서 급격한 감소를 보인 후, 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 350°C 이상에서 formaldehyde의 선택율이 감소되면서 CO의 선택율이 증가하는 것은, 일단 생성된 formaldehyde의 재산화 때문으로 여겨진다.

각각의 촉매에 대한 formaldehyde의 선택율만을 Fig. 11에 나타내었다. 반응온도 320°C 이하에서는 담지촉매의 경우가 선택율도 가장 높았으며, $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매가 H_3PMo 촉매보다 formaldehyde 선택율이 높게 나타났다. 이러한 선택율의 차이는 TPR 결과에서 갈 수 있는 것처럼 촉매의 산화능 차이 때문으로 생각된다. H_3PMo 촉매의 경우 formaldehyde의 선택율은 반응온도 230~350°C의 범위에서 35 mole% 정도 거의 일정하다가, 350~380°C 사이에서 급격한 선택율의 증가를 보이고 있다. 또한 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 경우도 formaldehyde 선택율은 230~320°C 사이에서 약 73 mole% 정도로 일정하지만, 역시 320~350°C 영역에서 상당한 선택율의 증가를 보인 다음, 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편, 담지촉매의 경우는 260°C 부근까지는 약간 증가하다가 290°C 부근에서부터 서서히 감소되었으며, 반응온도의 변화에 따른 급격한 선택율의 변화는 관찰되지 않았다.

H_3PMo 와 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 의 두 가지 촉매 모두에서 관찰되는 CO의 선택율 감소에 따른 급격한 formalde-

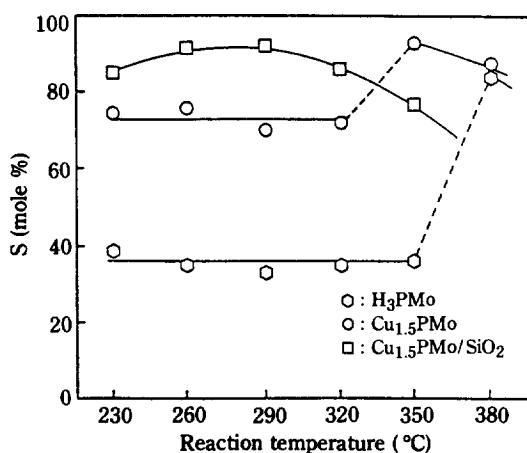


Fig. 11. Selectivity of formaldehyde on H_3PMo , $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$, and $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ catalysts as function of reaction temperature.

hyde의 선택율 증가는, 촉매의 상전이에 의한 Hedvall effect 때문으로 생각된다. 고상반응의 경우, 반응물의 상전이온도 부근에서 고상반응 속도가 현저히 증가하는 것은 Hedvall effect로서 잘 알려져 있다 [21]. 또한 기고계 반응에 있어서도 촉매의 반응 속도가 고상의 상전이온도에서 크게 증가한다는 보고도 있다 [22, 23]. 한편, 담지촉매의 경우는 CO 선택율의 급격한 변화가 없으며 반응온도 증가에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내었다.

$\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매와 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ 촉매의 반응온도에 따른 methanol의 전회율과 formaldehyde의 선택율에 대한 hysteresis 현상을 Fig. 12와 13에 나타내었다. 반응온도를 올리기면서 조사한 경우는 실선으로, 반응온도를 내려가면서 조사한 경우는 점선으로 나타내었다. $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 경우를 보면, 전회율은 실선과 점선의 차이가 관찰되었으며, 온도를 내려가면서 조사한 경우가 더 낮았다. Formaldehyde의 선택율은, 350°C 이상에서는 실선과 점선의 차이가 없지만 230~320°C 범위에서는 상당한 차이가 나타나고 있다. 이는 실선의 경우 320~350°C 사이에서 촉매의 상전이에 의한 Hedvall effect가 관찰되었고, 일단 상전이가 일어난 촉매의 경우는 반응온도를 낮추더라도 촉매가 원래의 상으로 돌아가지 않으므로 formaldehyde의 선택율이 높게 나타나는 것으로 여겨진다. 한번 사용했던 촉매를 같은 조건하에서 조사해 보면, 반응온도에 따른 Hedvall effect와 hysteresis 현상은 관찰되지 않았다.

한편, Fig. 13에 나타낸 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$

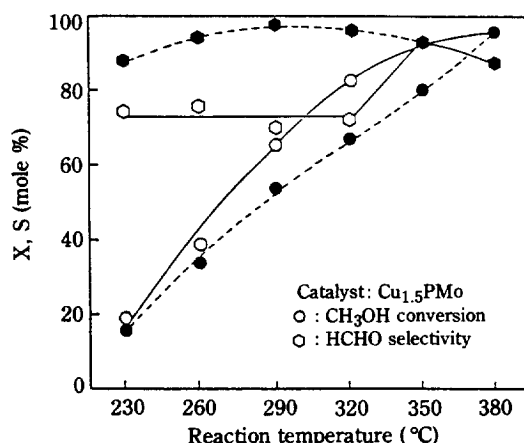


Fig. 12. Hysteresis of conversion and selectivity on $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ catalyst as function of reaction temperature.

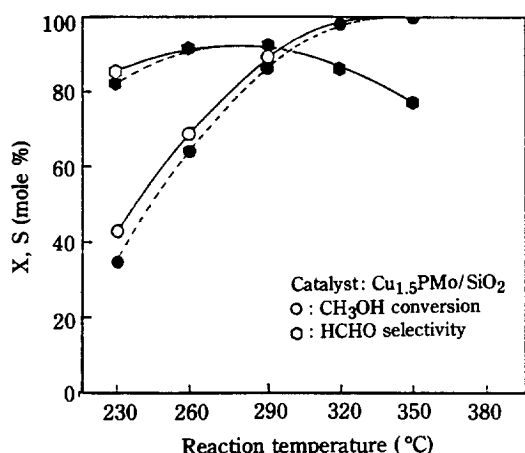


Fig. 13. Hysteresis of conversion and selectivity on $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}(10\text{wt}\%)/\text{SiO}_2$ catalyst as function of reaction temperature.

촉매에서는 전화율에 대한 약간의 hysteresis가 관찰될 뿐, formaldehyde의 선택율에서는 실선과 점선의 차이가 거의 나타나지 않았다. 즉, 담지한 촉매의 경우는 촉매의 상전이에 의한 Hedvall effect가 관찰되지 않으며, 이는 담지촉매가 담지하지 않는 촉매에 비해 열적 안정성이 우수함을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 12-몰리브도 인산 동염 촉매를 이용한 methanol의 산화반응에서, 전화율과 formaldehyde의 선택율이 높은 고활성의 촉매를 제조하기 위한 하나의 방법으로서, $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 촉매의 상전이가 일어나는 온도에서 반응물로 처리한 후 사용하는 방법과 담지촉매를 사용하는 방법을 둘 수 있다. 그러나 담지촉매의 경우가 보다 높은 formaldehyde의 수율을 얻을 수 있으며, 훨씬 적은 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}$ 의 촉매량이 소요되므로 담지촉매를 사용하는 편이 더 유리하리라 생각된다.

4. 결 론

Cu^{2+} 이온으로 부분 치환된 $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$ 촉매와 SiO_2 에 담지된 담지촉매의 특성을 반응실험, 전처리 효과, TPR 및 XRD 분석을 이용하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 전처리 가스의 환원도에 따라 IR의 상대 흡수 강도와 XRD의 특성 회절선의 강도는 점점 감소되었으며, 분해된 주생성물은 각각 C_3H_6 인 경우는 MoO_3 , NH_3 인 경우는 Mo_2O_7 , H_2 인 경우는 MoO_2 였다.
2. Cu^{2+} 이온의 치환량이 증가할수록, $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}$

PMo 촉매중의 Mo^{6+} 로부터 Mo^{4+} 로의 환원에 의한 TPR의 1st peak는 낮은 온도쪽으로 이동되어지며, 촉매의 환원 용이성이 증가하였다.

3. 촉매의 환원 용이성(산화능)과 생성물중 formaldehyde의 선택율은 직선적인 상관관계를 보였다.
4. 담지촉매의 최적 담지량은 10 wt% 일 때였으며, XRD 분석결과 촉매의 분산도는 X-ray 무정형에 가까운 고분산 상태였다.
5. 담지촉매의 경우, 생성물의 급격한 선택율 변화를 보이는 Hedvall effect와 hysteresis 현상이 관찰되지 않았으며, 촉매의 활성과 열적 안정성이 향상되었다.

REFERENCES

1. Keggin, J.F.: Proc. Roy. Soc. Ser., **A144**, 75 (1934).
2. Ai, M.: *J. Catal.*, **67**, 110 (1981).
3. Okuhara, T., Kasai, A., Hayakawa, N., Yoneda, Y., and Misono, M.: *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
4. Ohara, T.: *Catalyst*, **19**(3), 157 (1977).
5. Ai, M.: *J. Catal.*, **71**, 88 (1981).
6. Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M., and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **77**, 169 (1982).
7. Bhattachayya, S.K., Nag, N.K., and Ganguly, N.D.: *J. Catal.*, **23**, 158 (1971).
8. Novakova, J., Jiru, P., and Zavadil, V.: *J. Catal.*, **17**, 93 (1970).
9. Bhattachayya, S.K., Janakiram, K., and Ganguly, N.D.: *J. Catal.*, **8**, 128 (1967).
10. Ai, M.: *J. Catal.*, **52**, 16 (1978).
11. Agawal, D.C., Nigam, P.C., and Srivastava, R.D.: *J. Catal.*, **55**, 1 (1978).
12. Mann, R.S. and Dosi, M.K.: *J. Catal.*, **28**, 282 (1973).
13. Ai, M.: *J. Catal.*, **54**, 426 (1978).
14. 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, pp. 1-7 (1978).
15. Kim, J.S. and Seo, S.G.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**(6), 485 (1986).
16. 大竹正之, 小野田武: *Catalyst*, **18**, 169 (1976).
17. Joint Committee on Powder Diffraction Standards: “Metal & Alloy Data Book”, 1st ed., USA (1978).
18. Satterfield, C.N.: “Heterogeneous Catalysis in Practice”, 1st ed., McGraw-Hill, New York, p. 126 (1980).
19. Matuda, T., Igarashi, A., and Ogino, Y.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**(1), 30 (1980).
20. Izumi, Y. and Urabe, K.: Chem. Letters, 663 (1981).

21. 中森一誠, 清山哲郎, 坂井渡: “近代工業化學 13, 無機工業化學, 朝倉書店”, Tokyo, p. 348 (1974).
22. Bliznakov, G., Angelov, S., and Manev, S.: *J. Catal.*, **33**, 138 (1974).
23. Arias, J.A. and Selwood, P.W.: *J. Catal.*, **30**, 255 (1973).