HWAHAK KONGHAK Vol. 30, No. 4. August, 1992, pp. 457-466
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Mo-V-Cu 다성분 혼합산화물 촉매상에서의 아크로레인 산화반응

나석은 · 박대원 · 정종식* · 최명재**

부산대학교 공과대학 화학공학과
*포항공과대학 화학공학과
**한국화학연구소 촉매연구부
(1992년 2월 7일 접수, 1992년 6월 18일 채택)

Oxidation of Acrolein on Mo-V-Cu Multicomponent Mixed Oxide Catalysts

Suk Eun Na, Dae Won Park, Jong Shik Chung* and Myung Jae Choi**

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University
**Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology*
***Dept. of Catalysis, Korea Research Institute of Chemical Technology*
(Received 7 February 1992; accepted 18 June 1992)

요 약

본 연구는 Mo-V-Cu 다성분 혼합산화물 촉매상에서 아크로레인의 기상산화에 의한 아크릴산의 합성에 관한 것이다. 촉매 활성성분의 조성과 조촉매가 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율에 미치는 영향과 기계적 촉매 혼합물의 synergy 효과에 대하여 고찰하였다. 아크릴산 형성의 주요 활성성분은 MoV_2O_8과 $Mo_6V_9O_{40}$의 조성을 갖는 vanadium molybdate였고, 구리는 전화율과 아크릴산의 수율을 증가시켰지만 촉매표면에 과량 존재하는 경우에는 아크릴산의 수율이 감소하였다.

Abstract—The vapor phase synthesis of acrylic acid from oxidation of acrolein was studied using Mo-V-Cu multicomponent mixed oxide catalysts. The effects of promoter, composition of active species and synergistic effect of mechanical mixture catalysts were investigated. The active phase for the formation of acrylic acid was vanadium molybdate with the composition of MoV_2O_8 and /or $Mo_6V_9O_{40}$. Copper promoter increased conversion and yield of acrylic acid, but excess amount of copper on the surface decreased the yield of acrylic acid.

1. 서 론

아크릴산은 각종 아크릴레이트의 기본 원료이며 섬유가공, 종이류가공, 도료, 접착제, 피혁가공 등에 광범위하게 이용되고 있는 정밀화학 제품의 기초원료의 하나로서 중합 가공기술의 발달과 함께 그 수요가 계속 증가하고 있는 실정이다. 1843년에 글리세린의 고온 분해에 의해 생성된 아크로레인의 기상산화에 의해 처음으로 아크릴산이 합성된 후 니켈 촉매를 이용하는 아세틸렌법, 팔라듐 촉매를 이용하는 에틸렌법, 아크릴로니트릴을 황산으로 가수분해하는 방법 등이 개발되었으나 현재 상업적으로 가장 경제성이 있는 제조방법은 프로필렌의 두 단계 산화공정이다[1-6]. 한편 최근에는 C1 화학의 한 부분으로 포름알데히드와 초산의 축합

반응에 의한 아크릴산 제조공정인 알돌 축합법에 관한 연구도 활발한 실정이다[7-9].

프로필렌의 기상산화법은 첫번째 반응기에서 먼저 프로필렌을 산화하여 아크로레인을 합성한 다음 두 번째 반응기에서 이것을 다시 산화하여 아크릴산을 얻는 것이다. 현재 사용되고 있는 공정은 Sohio 공정이 일반적인데, 1단계 반응인 아크로레인의 생성반응에는 약 400℃ 부근에서 Bi-Mo-O계의 혼합산화물 촉매를 사용하고 있고, 2단계 반응인 아크릴산을 생성하는 공정은 약 300℃ 부근에서 Mo-V-O계의 산화물을 촉매로 많이 사용하고 있다[2-6]. 프로필렌으로부터의 아크로레인 합성에 관해서는 많은 연구가 진행되어 오고 있으나 아크로레인을 공기로 산화하여 아크릴산을 합성하는 부분에 관한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 2단계 반응 촉매인 Mo-V-O계의 혼합산화물 촉매를 제조하여 촉매의 물리화학적 특성을 조사하고 고정층 연속반응기에서 아크로레인의 기상산화 반응을 수행하여 촉매의 조성 및 구조, 그리고 촉매의 기계적 혼합물이 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매의 제조

Mo-V계의 다성분 혼합 산화물 촉매는 특허[10]에 소개된 제조방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. Ammonium heptamolybdate[AHM, $(HN_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]를 증류수에 넣고 40℃로 가열하면서 교반하여 용해시킨 다음, ammonium vanadate(AV, NH_4VO_3)를 증류수에 넣고 교반하면서 oxalic acid를 소량 첨가하여 완전히 용해시킨 용액과 혼합하였다. 일정량의 copper nitrate [CN, $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$]를 증류수에 넣고 소량의 진한 질산을 천천히 주입하여 만든 수용액을 앞에서 준비한 AHM, AV의 혼합용액에 섞는다. 이 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 적절한 pH를 조절한 후 상온에서 12시간 동안 교반하면서 침전을 숙성시킨 다음 rotary vaccum evaporator에서 150℃로 건조시킨다. 한편 촉매의 소성은 공기분위기에서 400℃에서 4시간 동안 실시하였다.

이렇게 하여 제조된 Cu-V-Mo-O 혼합산화물 촉매를 CVM 촉매라 명명하였고, CV의 양을 변화시켜서 CVM-1, 2, 3촉매를 제조하였다. 이 과정에서 CN을 첨가하지 않고 위와 같은 방법으로 제조한 Mo-V-O 혼합산화물 촉매를 VM 촉매로 명명하였다.

$CuMoO_4$ 촉매는 AHM 수용액과 CN 수용액의 혼합물로부터 공침에 의하여 제조하였고 이를 CM 촉매로 명명하였다. CM/VM계 촉매의 경우에는 먼저 앞에서 제조한 Mo-V-O 촉매(VM 촉매)의 일정량을 AHM을 녹인 수용액에 첨가하여 교반하면서 원하는 양의 CN을 녹인 수용액을 첨가하고 암모니아수로 pH를 조절하면서 CVM 촉매 제조와 같은 방법으로 제조하였다. CM/VM-1, 2, 3은 VM의 양은 일정하게 유지하면서 CM의 양을 증가시켜 제조한 것이다. 한편 기계적 혼합촉매는 각각의 금속산화물 촉매 일정량을 취하여 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분 동안 교반한 다음 용매를 증발시키고 건조기에서 80℃로 12시간 건조시킨다. 이렇게 하여 제조한 촉매는 M-M1+M2로 명명하였다. 여기서 M1과 M2의 무게비를 변화시켜서 M-M1+M2-1, 2, 3 촉매를 제조하였다.

VM/CM계 촉매는 먼저 $CuMoO_4$ 촉매를 AHM을 녹인 수용액에 넣고, 일정량의 AV를 녹이고 oxalic acid를 첨가하여 만든 바나듐 수용액을 천천히 주입하고 pH를 조절하면서 앞의 촉매들과 같은 방법으로 제조하였다. 한편 각 촉매의 접촉면에서의 synergy 효과를 관찰하기 위하여 사용한 단순혼합 촉매의 경우 M-촉매1+촉매2로 명명하였다. 예를들면 VM 촉매와 CM 촉매의 혼합물은 M-VM+CM으로 표시하였다. 상기의 여러 방법으로 제조된 촉매군들의 명칭과 조성을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

2-2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD(Rigaku DMAX-B)를 사용하였는데 X-선 source로는 Cu-Kα radiation을 사용하였다. 또한 그 결과는 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였다. 촉매의 표면현상은 SEM(Jeol JSM-840)으로 관찰하였으며, 서로 다른 표면형상을 관찰할 경우 EPMA(Jeol Superprobe 733)로 분석을 행하였다. 또한 촉매의 비표면적은 BET 장치를 이용하여 측정하였다.

2-3. 반응실험장치 및 방법

아크로레인을 공기로 산화하여 아크릴산을 제조하는 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 질소를 oxytrap과 moisture trap을 통과시킨 후 질량유속제어기로 보내어 원하는 유량으로 조절하여 두 단계의 아크로레인 포화조에 통과시켜 공기와 혼합하여 반응기에 유입하였다. 반응기는 직경 1/4인치, 길이 10 cm의 스테인레스관을 사용하였고, 반응기의 중앙에 직경 1/16인치의 thermocouple을 설치하여 촉매층의 온도를 조절하였다. 반응기내의 온도구배를 없애기 위하여 석영을 충진제로 사용하였다. 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 1%의 아크로레인과 89%의 공기를 사용하였고 GHSV=4×10^5 hr^{-1}

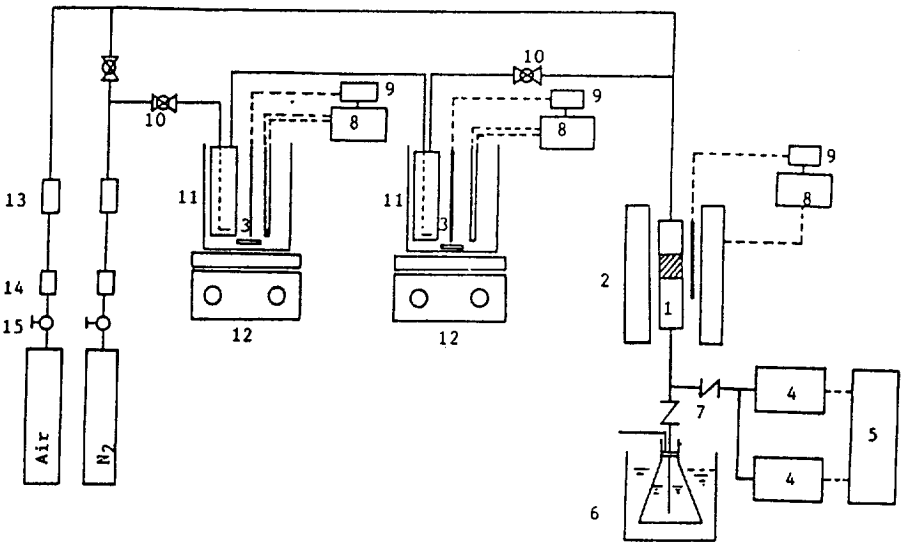


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Reactor	5. Integrator	9. Temperature indicator	13. Mass flow controller
2. Electric furnace	6. Dryice-acetone bath	10. Ball valve	14. Deoxy/Moisture trap
3. Thermocouple	7. On-off valve	11. Acrolein saturator	15. Regulator
4. Gas chromatograph	8. Temperature controller	12. Hot plate	

의 조건에서, 반응온도는 280-380℃ 의 범위에서 반응실험을 수행하였다.

생성물은 FID와 TCD가 부착된 G.C.를 사용하여 on-line으로 분석하였다. 반응기 출구에서 G.C.까지와 6-way sampling valve는 가열 band로 100℃ 로 가열하였다. CO와 air는 molecular sieve 칼럼, CO_2와 아크로레인은 porapak Q 칼럼으로 분석하였고 아크릴산과 초산은 AT-1200+H_3PO_4 칼럼으로 분석하였다.

한편 반응의 전화율과 선택도는 아크로레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

$$\text{선택도(S)} = \frac{\text{생성된 아크릴산의 몰수}}{\text{반응한 아크로레인의 몰수}} \times 100(\%)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

3-1-1. 비표면적 분석

본 실험에서 제조한 촉매의 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. VM 계열촉매의 경우 VM-3에서 VM-1로 Mo/V의 비가 증가할수록 비표면적이 증가하였다. VM/CM 계열 촉매에서는 표면에 존재할 것으로 판단되는 VM의 양이 증가할수록 비표면적이 증가하였다. VM/CM 계열 촉매는 소성시킨 CM 위에 vanadium molybdate를 공침시킨 것이므로 CM이 내부에 존재할 것으로 판단되며 이 CM이 VM의 입자성장을 감소시켜서 표면에 작은 입자로 분산되게 함으로써 비표면적을 증가시키는 것으로 추측된다. 한편 CM/VM 계열 촉매의 경우에는 CM의 양이 증가함에 따라 비표면적이 감소하였다.

3-1-2. X선 회절분석

각 촉매의 X선 회절분석 결과는 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였으며 Fig. 2에 VM계 촉매의 XRD 분석 결과를 나타내었다. VM계 촉매 모두가 MoV_2O_8, $Mo_6V_9O_{40}$, MoO_3, V_2O_5 등의 피크를 보이고 있는데 여기서 V_2O_5는 차후 설명될 EPMA 분석에 의하면 순수한 V_2O_5의 결정이 아니고 V_2O_5에 MoO_3가 들어간 고용체의 형태로 판단된다[11]. Mo/V의 비가 가장 큰 VM-1 촉매의 경우가 (110)면과 (021)면의 MoO_3에 해당하는 피크의 세기가 가장 크고 MoV_2O_8과 $Mo_6V_9O_{40}$이 가장 많이 존재함을 나타내고 있다. 그리고 Mo/V의 비가 VM-2, VM-3으로 감소할수록 이 피크들이 세기가 감소함을 알 수 있다. 한편 (001)면과 (110)면에 해당하는 V_2O_5의 피크는 VM-1의 경우가 가장 작았다.

CVM 계열의 촉매에 대한 XRD 분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. VM에 Cu가 첨가된 이 촉매들에는 $CuMoO_4$

Table 1. Composition and specific surface area of catalysts

Catalyst	Preparation method	Atomic ratio			$CuMoO_4$ wt fraction	Surface area(m^2/g)
		Mo	V	Cu		
CM	C	15.0	–	15.0		1.52
VM-1	C	15.0	5.7	–		8.43
VM-2	C	15.0	11.4	–		7.57
VM-3	C	5.0	11.4	–		4.06
CVM-1	C	15.0	5.7	1.38		6.91
CVM-2	C	15.0	5.7	2.76		5.37
CVM-3	C	15.0	5.7	5.52		8.84
CM/VM-1	C				0.14	6.28
CM/VM-2	C				0.33	6.85
CM/VM-3	C				0.45	2.30
VM/CM-1	C				0.72	1.54
VM/CM-2	C				0.56	3.08
VM/CM-3	C				0.45	7.81
M-CM+VM-1	M				0.14	
M-CM+VM-2	M				0.33	
M-CM+VM-3	M				0.60	

C: Coprecipitation
M: Mechanical mixture

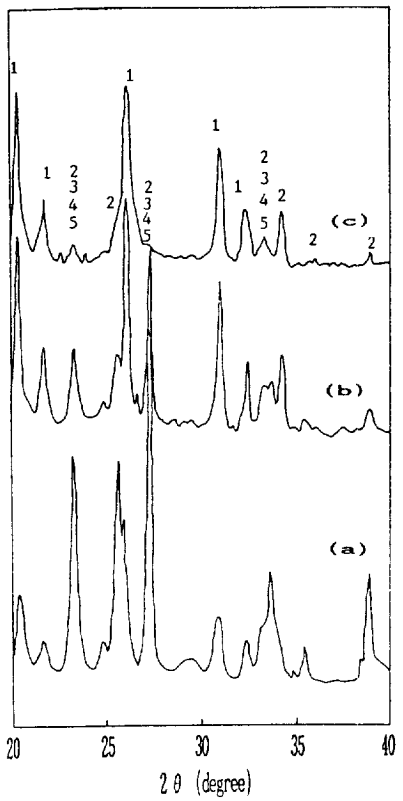


Fig. 2. XRD patterns of (a) VM-1, (b) VM-2, (c) VM-3.
1: V_2O_5, 2: MoO_3, 3: MoV_2O_8, 4: $Mo_6V_9O_{40}$, 5: $Mo_4V_6O_{25}$

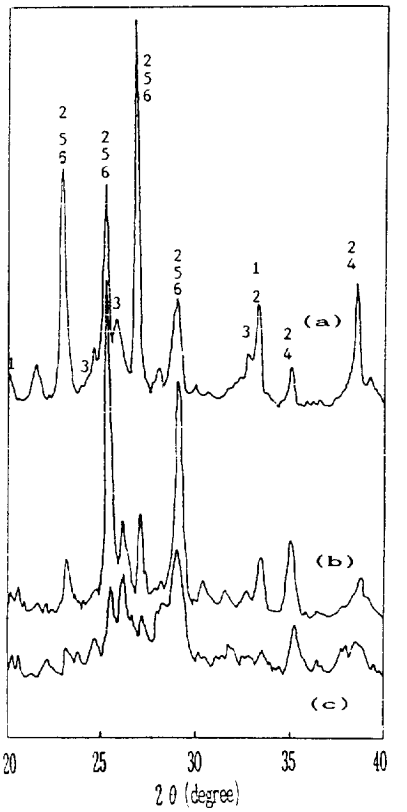


Fig. 3. XRD patterns of (a) CVM-1, (b) CVM-2, (c) CVM-3.
1: V_2O_5, 2: MoO_3, 3: $CuMoO_4$, 4: CuO, 5: MoV_2O_8, 6: $Mo_6V_9O_{40}$

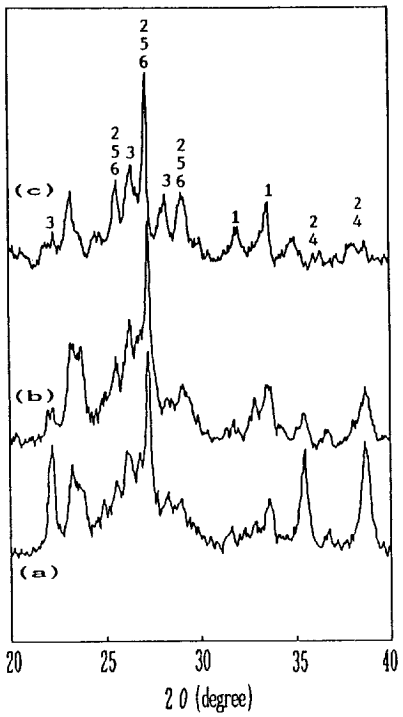


Fig. 4. XRD patterns of (a) VM/CM-1, (b) VM/CM-2, (c) VM/CM-3.
1: V_2O_5, 2: MoO_3, 3: $CuMoO_4$, 4: CuO, 5: MoV_2O_8, 6: $Mo_6V_9O_{40}$

가 존재함을 알 수 있고 Cu의 양이 CVM-1에서 CVM-3으로 증가함에 따라 $CuMoO_4$의 피크가 증가하였다. CVM계 촉매에서는 (021), (110), (210), (300)면 등에 해당하는 MoO_3와 vanadium molybdate가 관찰되었다. MoO_3 피크의 경우 MoO_3 자체는 활성이 거의 없는 것으로 알려져 있고, Coq 등[12]의 연구결과에서 MoV_2O_8 위에 얇은 MoO_3층이 형성된다는 사실과 CVM 촉매에 관한 차후의 EPMA 분석에서 Mo와 V가 함께 존재하는 사실을 종합해보면 MoO_3와 MoV_2O_8의 혼합상태로 판단된다. 실제로 MoV_2O_8과 MoO_3의 결정면이 유사하다고 알려져 있다[11].

한편 $2\theta=25.6$과 29.4°에 해당하는 MoO_3, MoV_2O_8 그리고 $Mo_6V_9O_{40}$ 피크의 경우는 Cu의 양이 CVM-1에서 CVM-2로 증가함에 따라 그 세기가 증가하다가 Cu의 양이 가장 많은 CVM-3에서는 오히려 이들의 피크가 감소함을 나타내고 있다. 따라서 Cu가 너무 많이 첨가되면 공침시 침전형성에 영향을 미쳐서 결정화가 덜 되는 것으로 생각된다. CVM-2 촉매의 Mo, V, Cu의 조성은 상업용 촉매와 거의 일치하는 것이므로 아크로레인의 산화에 의한 아크릴산 합성의 주요 활성점은 이

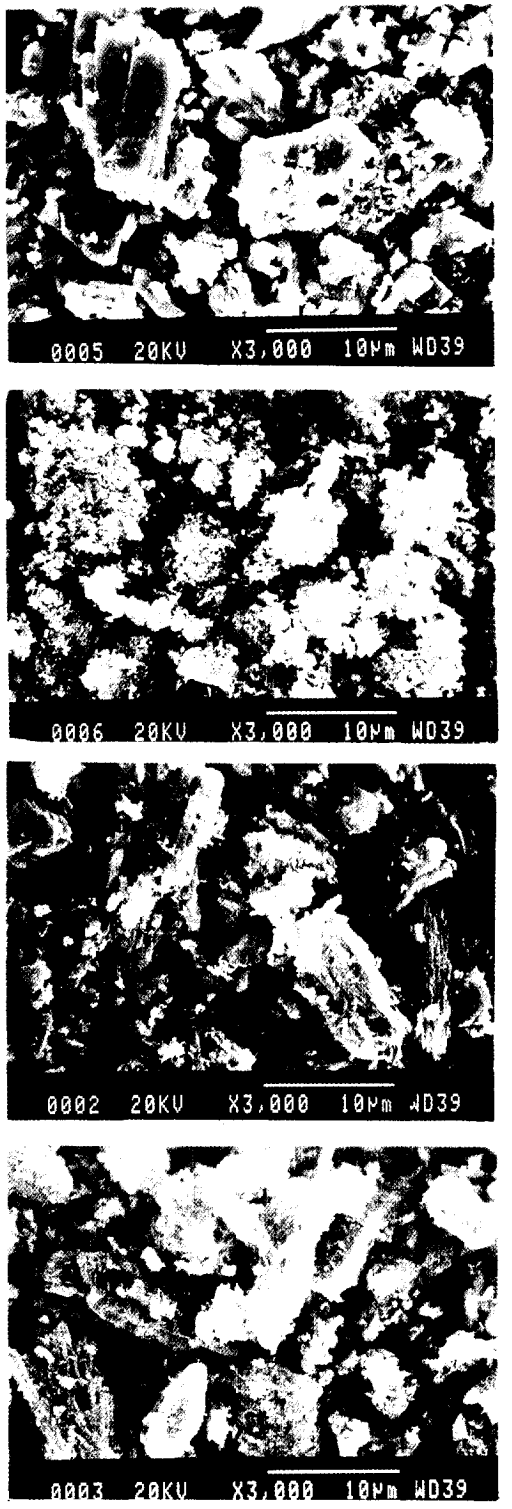


Fig. 5. SEM photographs of (a) $CuMoO_4$, (b) VM-1, (c) CVM-2, (d) CVM-3.

두 가지 형태의 vanadium molybdate인 것으로 추정된다.

그리고 미리 제조하여 소성과정을 마친 CM 촉매 위에 VM을 공침시켜 제조한 VM/CM계 촉매에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 촉매는 copper molybdate가 촉매표면 보다는 주로 bulk상에 존재하도록 제조한 것으로서 VM의 양이 VM/CM-1에서 VM/CM-3으로 증가함에 따라 회절각도 2θ가 23.9와 26.2°에 해당하는 $CuMoO_4$의 피크세기가 감소하였다. 앞에서 설명한 BET 표면적 실험결과에서 VM/CM계 촉매는 VM의 양이 증가할수록 비표면적이 계속 증가하였으므로 촉매 내부에 존재하는 copper molybdate가 표면에 형성되는 VM을 작은 입자로 분산되게 하는 구조 촉진제로 작용한다고 판단된다. 그러나 아주 작은 입자의 MoO_3나 vanadium molybdate는 XRD로 잘 관찰되지 않는다.

3-1-3. 주사현미경(SEM) 분석

촉매표면의 형상을 관찰하기 위하여 주사현미경 분석을 실시하였다. Fig. 5에 $CuMoO_4$, VM-1, CVM-2, 3 촉매 등의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 $CuMoO_4$의 SEM 사진이며 (b)는 VM-1 촉매, (c), (d)는 CVM-2, 3의 SEM 사진이다. VM-1 촉매에 비하여 CVM 촉매의 입자가 더 크게 나타났다.

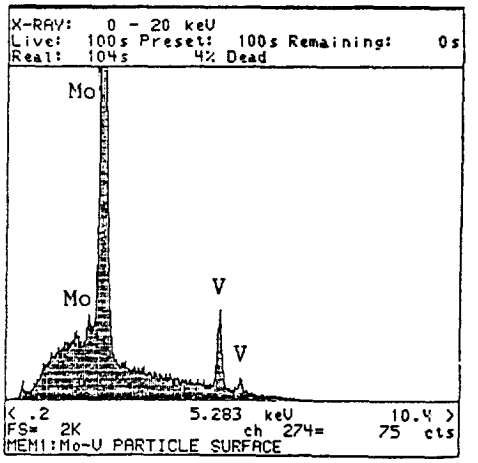
3-1-4. EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석

VM-1 촉매와 CVM-1, 3 촉매에 대하여 SEM 사진에서 큰 결정으로 나타나는 구조에 대하여 그 구성성분을 분석하기 위하여 SEM으로 관찰하면서 EPMA 분석을 행하여 Fig. 6과 7에 나타내었다. VM-1 촉매의 분석결과에서 (a)는 면분석을 행한 것인데 Mo와 V가 함께 존재하여 vanadium molybdate가 주종을 이루고 있음을 알 수 있다. Fig. 6의 (b)와 (c)는 점분석을 행한 것으로서 (b)에서 MoO_3도 존재함을 알 수 있다. Fig. 7은 CVM 촉매의 점분석 결과인데 (a)와 (b)를 비교할 때 CVM-1(a)의 경우 큰 결정의 주성분이 vanadium molybdate이며 아주 소량의 Cu가 존재함을 알 수 있었고, CVM-3(b)의 경우 Mo가 크게 감소하고 Cu와 V의 함량이 증가함을 나타내고 있다.

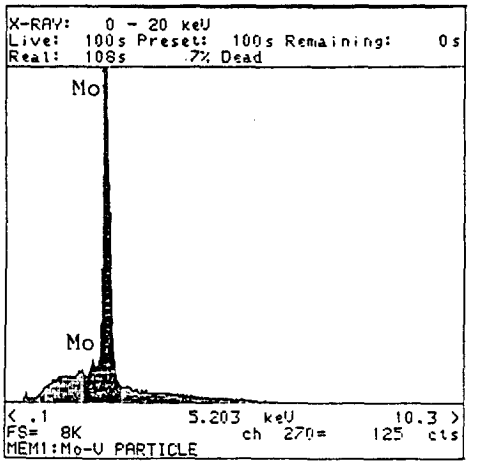
3-2. 아크로레인 산화반응

3-2-1. Mo/V비의 영향

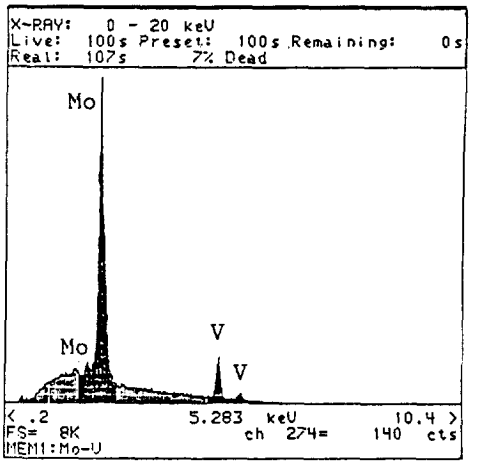
Molybdenum과 vanadium이 아크로레인의 산화반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Mo/V의 몰비가 15 : 5.7, 15 : 11.4, 5 : 11.4인 3가지 촉매 VM-1, 2, 3을 각각 0.1 g을 취하여 석영사 2 g과 혼합하여 반응기에 충진시킨 후 공기와 아크로레인의 분압을 일정하게 유지하고 온도를 320-380℃ 의 범위에서 변화시켜서 실험한 결과



(a)

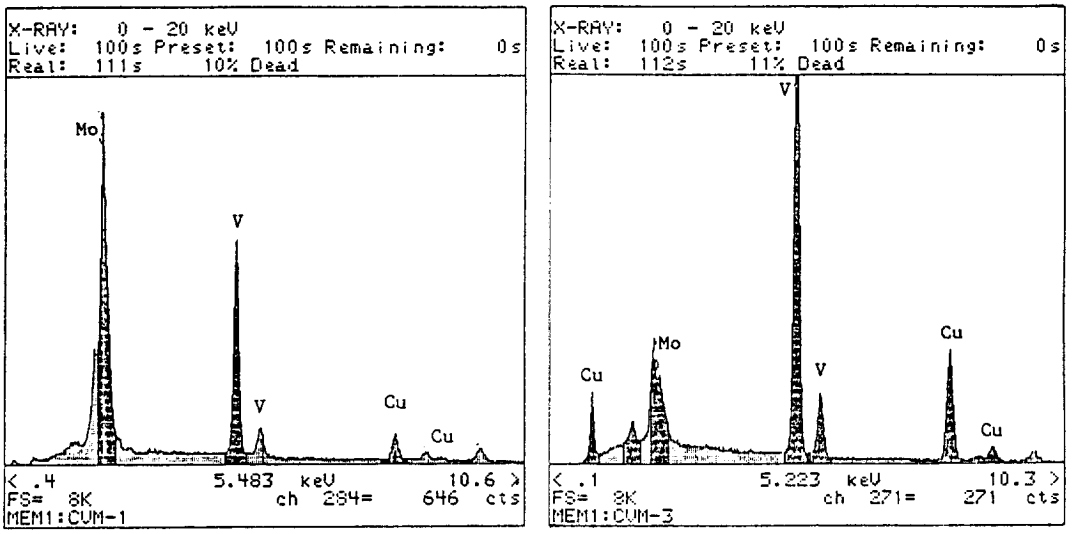


(b)



(c)

Fig. 6. EPMA photographs of VM-1 catalyst.



(a) (b)

Fig. 7. EPMA photographs of CVM catalyst.
(a) CVM-1, (b) CVM-3

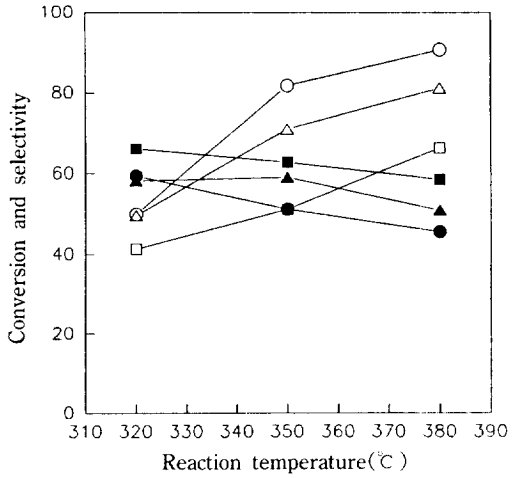


Fig. 8. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with VM-series catalysts[empty symbols: conversion(□=VM-1; ○=VM-2; △=VM-3), filled symbols: selectivity of A.A.(■=VM-1; ●=VM-2; ▲=VM-3)].

를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8은 VM 계열 촉매의 온도에 따른 전화율과 아크릴산의 수율을 나타낸 것이다. 전화율은 Mo/V의 비가 15 : 11.4(MoO_3=72 mol%)인 경우가 가장 좋았으며 바나듐의 함량이 많은 경우인 VM-3(MoO_3=48 mol%)는 오히려 전화율이 감소하였다. 아크릴산의 선택도는 Mo/V의 비가 가장 큰 VM-1(MoO_3=84 mol%)이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이것은 Mo-V-O 촉매를 이용한 아크로레인의 산화반응에서 MoO_3의 mol%가 증가할수록 아크릴산의 선택도는 증가한다는 Andrushkevich 등[13]의 보고와 일치하는 현상이다. 그러나 MoO_3의 조성이 100 mol% 근처에서는 아크릴산의 선택도가 아주 낮았다. 여러 가지 탄화수소의 선택 산화반응의 결과에 의하면 일반적으로 V_2O_5는 촉매의 활성을 증가시키고 MoO_3는 촉매의 선택도 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다[14].

본 연구에서 제조한 VM계 촉매의 XRD 분석결과(Fig. 2)에서 VM-1이 VM-2나 VM-3보다 2θ=23.3, 27.3, 33.7° 등 MoV_2O_8와 $Mo_6V_9O_{40}$ 구조를 갖는 peak가 증가하는 것으로 보아 이것이 아크릴산의 선택도 향상에 관계가 있는 활성구조로 판단된다. 실제로 XRD 분석에서 MoV_2O_8과 $Mo_6V_9O_{40}$은 d/n의 값이 거의 같고 intensity에서만 약간의 차이가 있는 정도이다.

한편 Mo-V-O 산화물 촉매의 상 조성은 촉매의 제법과 V_2O_5에 대한 MoO_3의 몰비에 따라 다르며[11] 촉매 제조시의 pH에도 영향을 받는다고 알려져 있다[12]. Najbar 등[11]도 benzene의 산화반응에서 본 연구와 같은 방법으로 oxalic acid가 첨가된 AHM과 AV 수용액을 증발시켜 V_2O_5 : MoO_3=0.65 : 0.35의 비로 제조한 촉매를 사용하였는데 MoV_2O_8, $Mo_6V_9O_{40}$ 그리고 V_2O_5 속에 MoO_3가 들어간 고용체가 활성물질임을 보고하였다.

3-2-2. Cu의 영향

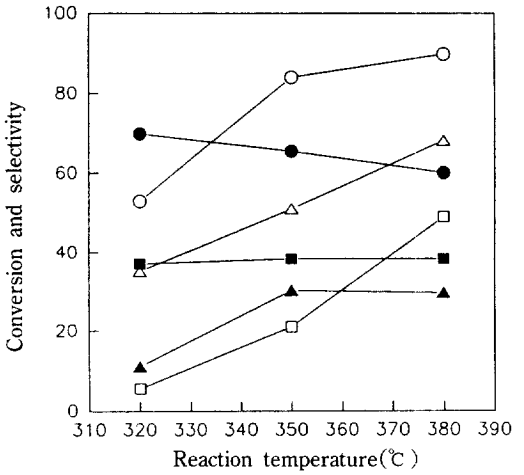


Fig. 9. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with CVM-series catalysts[empty symbols: conversion(□=CVM-1; ○=CVM-2; △=CVM-3), filled symbols: selectivity of A.A.(■=CVM-1; ●=CVM-2; ▲=CVM-3)].

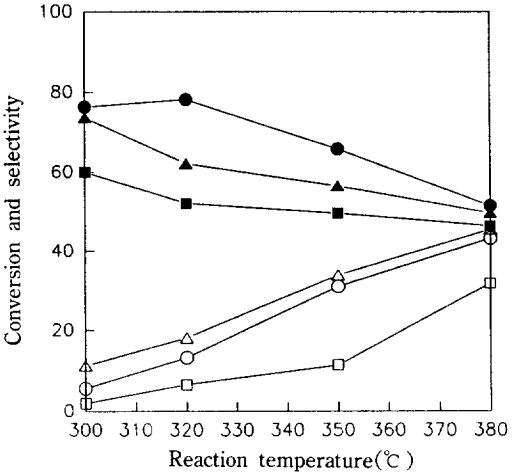


Fig. 10. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with CM/VM-series catalysts[empty symbols: conversion(□=CM/VM-1; ○=CM/VM-2; △=CM/VM-3), filled symbols: selectivity of A.A. (■=CM/VM-1; ●=CM/VM-2; ▲=CM/VM-3)].

3-2-2-1. CVM-1, 2, 3

아크로레인의 산화에 미치는 구리의 영향을 고찰하기 위하여 Mo : V : Cu의 몰비를 15 : 5.7 : 1.38, 2.76, 5.52로 구리의 양을 달리하여 제조한 CVM-1, 2, 3 촉매에 대하여 반응실험을 수행하여 Fig. 9에 온도변화에 따른 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CVM-2의 경우가 선택도에 있어 가장 좋은 것으로 나타났고, 구리가 과량 첨가된 CVM-3의 경우는 전화율과 선택도가 낮다는 것을 알 수 있다. CVM계 촉매의 XRD 분석결과(Fig. 3)에서 CVM-2의 촉매가 CVM-1보다 2θ=25.6과 29.4°에 해당하는 MoO_3, MoV_2O_8 그리고 $Mo_6V_9O_{40}$ 구조를 갖는 피크가 더 크게 나타났으므로 이들이 촉매의 활성점인 것으로 판단된다. CVM-3의 경우 구리의 함량이 많아서 촉매의 활성점 형성에 나쁜 영향을 미친 것으로 생각되며 XRD 분석결과에서도 피크의 세기가 가장 낮음을 확인하였다.

한편 프로필렌의 산화에 의한 아크로레인의 합성반응에 사용한 Co-Bi-Fe-Mo-O 촉매의 경우에서도 Co-MoO_4의 함량이 너무 많은 경우에는 아크로레인의 선택도가 감소하는 결과를 나타내었다[15]. 여기서 Co-MoO_4는 촉매의 표면과 bulk에 모두 존재하는데 bulk 상의 $CoMoO_4$는 촉매의 활성을 증진시키고 표면의 Co-MoO_4는 선택도 향상에 기여한다고 판단되었으며 과량의 Co가 표면에 존재하면 아크로레인의 선택도가 감소하였다. 따라서 아크로레인 산화반응의 Cu-Mo-V-O 촉매의 경우도 적절한 양의 $CuMoO_4$가 존재할 때 활성 및 선택도가 가장 좋은 촉매를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

3-2-2-2. CM/VM-1, 2, 3

VM계 촉매에서 가장 우수한 것으로 판명된 VM-1 촉매에 CM의 양을 변화시키면서 공침법으로 촉매를 제조하였는데 이 때 VM : CM의 무게비를 1 : 0.16, 0.5, 0.82로 CM의 양을 변화시켰다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 CM/VM계 촉매는 CM 양이 증가함에 따라 아크로레인의 전화율이 Fig. 8의 VM-1 촉매에 비해서 계속 감소함을 알 수 있다. 아크릴산의 수율은 CM/VM-2의 경우가 가장 좋은 것으로 나타났고 CM/VM-1도 VM-1보다 약간 높았으나 CM/VM-3의 경우는 VM-1보다 낮았다. CM/VM계 촉매는 소성된 VM 촉매에 copper nitrate 수용액과 AHM 수용액을 사용하여 공침시킨 것이므로 대부분의 $CuMoO_4$가 VM 촉매의 외부표면에 얇은 층으로 존재할 것으로 판단된다. 따라서 외부표면에 존재하는 $CuMoO_4$의 양이 너무 많으면 전화율과 아크릴산의 선택도가 감소함을 보여주는 결과이다.

3-2-2-3. VM/CM-1, 2, 3

소성의 과정을 거친 CM위에 VM의 무게비를 증가시키면서 공침법으로 제조한 VM/CM-1, 2, 3 촉매에 대하여 반응실험을 수행하여 온도변화에 따른 전화율과 아크릴산의 수율의 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 전화율의 경우는 VM의 양이 많은 VM/CM-3의 경우가 가장

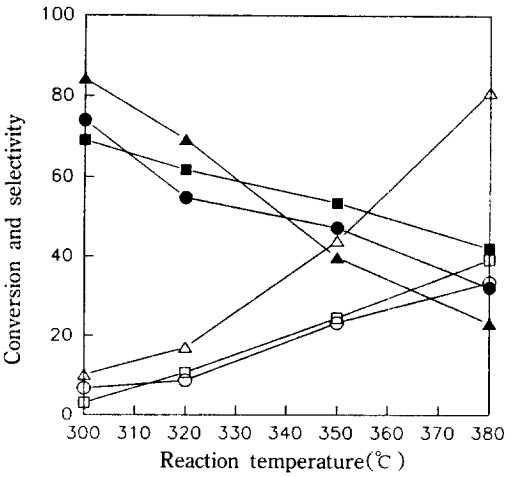


Fig. 11. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with VM/CM-series catalysts[empty symbols: conversion(□=VM/CM-1; ○=VM/CM-2; △=VM/CM-3), filled symbols: selectivity of A.A. (■=VM/CM-1; ●=VM/CM-2; ▲=VM/CM-3)].

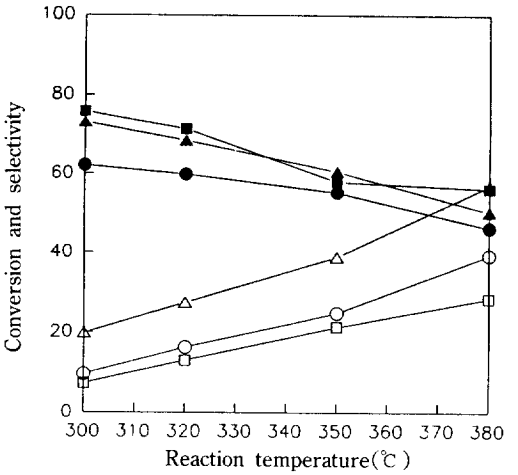


Fig. 12. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with M-V+M-series catalysts[empty symbols: conversion(□=M-V+M-1; ○=M-V+M-2; △=M-V+M-3), filled symbols: selectivity of A.A.(■=M-V+M-1; ●=M-V+M-2; ▲=M-V+M-3)].

좋은 것으로 나타났고, 아크릴산의 수율은 320℃ 까지는 VM/CM-3의 촉매가 가장 높았으나 350℃ 이상에서는 가장 낮았다. 같은 양의 CM 무게분율을 갖는 VM/CM-3 촉매와 CM/VM-3(Fig. 10) 촉매를 비교하면 VM/CM-3이 전화율이 높음을 알 수 있다. VM/CM계 촉매는 $CuMoO_4$가 내부에 존재하고 vanadium molybdate가 표면에 존재하는 형태로 추정되므로 내부의 $CuMoO_4$가 활성성분인 vanadium molybdate를 작은 입자로 분산시키는 역할을 하여 아크로레인의 전화율을 상승시키는 것으로 판단된다.

따라서 CVM, CM/VM, VM/CM계 촉매의 반응실험 결과를 종합해 볼 때 copper molybdate가 촉매의 bulk 상에 존재하면 촉매의 활성이 좋아지고, 표면에 적당량이 존재할 때 최적의 선택도를 가질 수 있음을 알 수 있다.

3-2-4. 혼합촉매

Fig. 12는 순수한 V_2O_5와 MoO_3를 V_2O_5의 무게분율로 각각 0.20, 0.29, 0.55가 되도록 M-V+M-1, 2, 3 촉매를 제조하여 반응실험을 수행한 후 전화율과 수율의 변화를 온도변화에 따라 도시한 것이다. 전화율은 V_2O_5의 양이 증가함에 따라 증가하는 반면 아크릴산의 수율은 MoO_3가 많을 때 좋은 것으로 나타났다. 이것은 선택 산화반응에 있어서 MoO_3와 V_2O_5의 일반적인 역할과 일치하고 있다[14]. 이 결과와 Fig. 8의 VM계 촉매를 비교해 보면 M-V+M계 촉매의 활성은 공침법으로 제조한 Mo-V-O(VM계) 촉매보다 낮으나 아크릴산의 선택도는 거의 대등한 값을 보임을 나타내고 있다. 한편 Liu 등[16]이 순수한 V_2O_5와 MoO_3를 침전법으로 제조한 후 그 혼합물과 공침으로 제조한 Mo-V-O 혼합산화물의 TGA 특성이 유사함을 보고하였는데, 산화물 촉매의 활성이

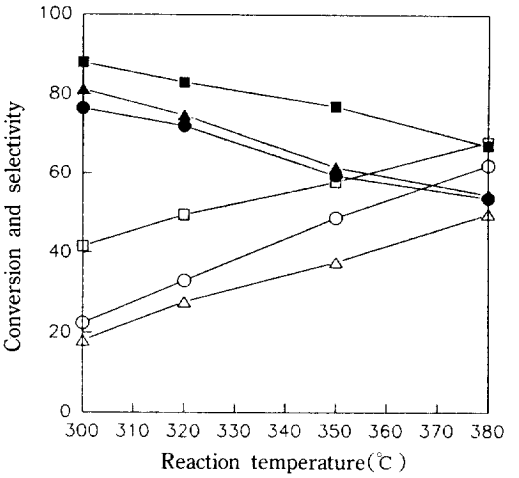


Fig. 13. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with M-CM+VM-series catalysts[empty symbols: conversion(□=M-CM+VM-1; ○=M-CM+VM-2; △=M-CM+VM-3), filled symbols: selectivity of A.A.(■=M-CM+VM-1; ●=M-CM+VM-2; ▲=M-CM+VM-3)].

격자산소의 이동도와 큰 연관이 있음을 생각할 때 혼합촉매의 접촉계면을 통하여 한 가지 금속산화물에서 다른 금속산화물로의 격자산소의 공급이 이루어지는 것으로 판단된다. 서로 물리적으로 혼합된 두 상이 각기 다른 상의 산화-환원에 영향을 끼침은 Delmon 등[17, 18]의 synergy 효과와 유사하다.

Fig. 13에는 CM과 VM의 양을 다르게 혼합하여 전체양이 0.1 g으로 되게 혼합한 경우의 반응실험결과이다. $CuMoO_4$의 Mo-V-O에 대한 무게분율을 0.17, 0.5, 1.5로 증가시킨 M-CM+VM-1, 2, 3 세 가지 촉매를 비교할 때 $CuMoO_4$의 양이 가장 적은 M-CM+VM-1의 경우가 전화율과 아크릴산의 수율에 있어서 가장 좋은 것으로 나타났다. 따라서 혼합촉매의 경우에도 $CuMoO_4$가 과잉으로 존재하면 활성과 선택성이 저하됨을 있다.

4. 결 론

Mo-V-Cu 다성분 혼합산화물 촉매상에서의 아크로레인 산화반응 실험결과로부터 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

(1) 공침법으로 제조한 Mo-V-O 산화물 촉매는 Mo/V비가 증가할수록 아크로레인의 전화율은 감소하였고 아크릴산의 수율은 증가하였으며 촉매의 활성점은 MoO_3, MoV_2O_8과 $Mo_6V_9O_{40}$인 것으로 판단되었다.

(2) Mo-V-O 촉매에 Cu를 첨가한 Cu-Mo-V-O 공침촉매는 $CuMoO_4$와 vanadium molybdate가 공존하였고 첨가된 Cu는 전화율과 아크릴산의 수율을 상승시키는 결과를 보였으나 과량 사용시에는 촉매구조의 변화를 초래하여 아크릴산의 수율이 크게 감소하였다.

(3) 공침법으로 제조한 CM/VM과 VM/CM계 촉매의 실험결과로부터 $CuMoO_4$가 bulk상에 존재할 때는 표면에 활성점을 균일하게 분산시키는 작용으로 아크로레인의 전화율을 증가시켰고 외부표면에 존재하는 적당량의 $CuMoO_4$는 아크릴산의 수율을 증가시켰다.

(4) MoO_3와 V_2O_5의 기계적 혼합물과 $CuMoO_4$와 Mo-V-O의 기계적 혼합물이 좋은 활성과 선택성을 나타내었는데 이것은 접촉면에서의 synergy 효과에 의한 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley, New York, vol. 1, p. 338(1981).
2. Vage, H. H. and Adams, C. R.: *Adv. Catal.*, **17**, 151 (1967).
3. Sachtler, W. M. H.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 27(1970).
4. Keulks, G. W., Krenzke, L. D. and Notermanm, T. M.: *Adv. Catal.*, **27**, 183(1977).
5. Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**(2), 293(1979).
6. Grasselli, R. K. and Burrington, J. D.: *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
7. Leather, J. M. and Woodward, G. E.: U. S. Patent 3,051,747(1962).
8. Kinura, K. and Ito, H.: Japan. Kokai Patent 46-16, 728(1972).
9. Schneider, R. A.: U. S. Patent 4,165,438(1979).
10. French Patent DE 2,397,229(1979).
11. Najbar, M., Bielanski, A., Camra, J., Bielanska, E., Chrzascz, J., Wal, W. and Ormaniec, W.: "Preparation of Catalysts 4", Elsevier, Amsterdam, p. 127 (1987).
12. Coq, B., Figueras, F., Jupille, J., Leclercq, C., Picquard, G., Ruiz, M. and Thrierr-Sorel, A.: Proc. 8th ICC, 4, 309(1984).
13. Andrushkevich, T. V., Plyasova, L. M., Kuznetsova, G. G., Bondareva, V. M., Gorshkova, T. P., Olenkova, I. P. and Lebedova, N. I.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**(4), 463(1979).
14. Kitahara, M. and Fsuboyama, K.: *Kogyo Kagaku Zassi*, **70**, 895(1967).
15. Chung, J. S., Park, D. W. and Choi, M. J.: Annual Research Report, MOST(1991).
16. Liu, Z. X., Xie, K., Li, Y. Q. and Bao, Q. X.: *J. Catal.*, **119**, 249(1989).
17. Ruiz, P. and Delmon, B.: *Catalysis Today*, **3**(2-3), 199(1988).
18. Tascon, J. M. D., Grange, P. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **97**, 287(1986).