

## 아크롤레인 선택산화반응에서 Mo-V-O와 SnO<sub>2</sub>의 상간협동

### I. 기계적 혼합물촉매

박대원 · 나석은 · 김경훈 · 이원호\*

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*럭키중앙연구소 촉매연구부

(1993년 8월 27일 접수, 1993년 11월 16일 채택)

## Phase Cooperation between Mo-V-O and SnO<sub>2</sub> in Selective Oxidation of Acrolein

### I. Mechanical Mixture Catalysts

Dae-Won Park, Suk-Eun Na, Kyung-Hoon Kim and Won-Ho Lee\*

*Dept. of Chem. Eng., Pusan National University*

*\*Dept. of Catalysis, Lucky R&D Center*

(Received 27 August 1993; accepted 16 November 1993)

### 요 약

본 연구는 아크롤레인의 선택산화반응에서 Mo-V-O와 SnO<sub>2</sub>의 기계적 혼합물촉매의 상승효과에 관한 메카니즘을 규명하기 위한 것이다. 촉매의 물리적 성질 및 구조를 관찰하기 위하여 TG/DTA, BET, XRD, SEM 등을 사용하였고, 암모니아의 승온탈착법으로 산성도를 측정하였다. 촉매의 산화-환원 특성은 승온탈착(TPD), 승온환원(TPR), 승온산화(TPO) 실험으로 조사하였다. 반응실험결과 기계적 혼합물촉매는 각각의 산화물보다 높은 아크롤레인 전화율을 나타내었다. 이와 같은 상승효과는 두 상의 협동에 의한 것으로 추측된다. Mo-V-O에서 SnO<sub>2</sub>로 전자의 이동이 일어나 SnO<sub>2</sub>에 산소 빈자리를 생성시키고 이것이 분자 산소를 해리하여 아크릴산 생성의 활성상인 Mo-V-O에 산소를 공급하여 줌으로써 이의 재산화를 촉진시키는 것으로 판단된다.

**Abstract**—The present study was aimed to elucidate the mechanism of synergy effect in mechanically mixed catalysts of Mo-V-O and SnO<sub>2</sub> for the selective oxidation of acrolein. Physical and structural properties of catalysts were characterized by TG/DTA, BET, XRD and SEM. TPD of ammonia was carried out for the measurement of catalyst acidity. Reduction and oxidation behaviors of catalysts were studied using TPD, TPR and TPO. Reaction test showed that the mixture catalysts had higher conversion of acrolein than either of the each metal oxide. The origin of the synergy is attributed to the cooperation of the two metal oxide, in which electrons flow from Mo-V-O phase to SnO<sub>2</sub> at their interface and it creates oxygen vacancies in SnO<sub>2</sub>. Dissociated oxygen ions formed by the oxygen vacancies of SnO<sub>2</sub> move to Mo-V-O, active phase for the formation of acrylic acid, and promotes its reoxidation.

### 1. 서 론

아크릴산의 제조과정중에서 현재 상업적으로 가장 경

제성이 있는 제조 방법은 프로필렌의 두 단계 산화 공정인데 첫번째 반응기에서 먼저 프로필렌을 산화하여 아크롤레인을 합성한 다음 두번째 반응기에서 이것을

다시 산화하여 아크릴산을 얻는 것이다. 1단계 반응인 아크롤레인의 생성반응에는 약 400°C 부근에서 Bi-Mo-O계의 혼합 산화물 촉매를 사용하고 있고[1-3], 2단계 반응인 아크릴산을 생성하는 공정은 약 300°C 부근에서 Mo-V-O계의 혼합 산화물 촉매[4-5]나 헤테로폴리산 촉매[6-8]가 많이 사용되고 있다.

이러한 다성분계 촉매는 그 자체가 복잡하여 특성과 약이 어렵고 촉매의 총괄적 성능에 미치는 각 상의 독립적인 역할을 분리시켜 규명하기가 어렵기 때문에 1980년대 초반까지도 연구가 활발히 이루어지지 않다가 금속산화물을 기계적으로 혼합한 촉매의 활성과 선택도가 각각의 금속산화물의 산술 평균값보다 높다는 실험결과로부터 상승효과(synergistic effect)가 존재한다는 연구[9]를 계기로 각 상간의 협동현상(phase cooperation)에 대한 연구가 활성화되었다.

다성분계 산화물 촉매에서 관찰되는 상승효과는 (1) 반응성이 높은 촉매상의 표면적 증가, (2) 반응활성이 높은 새로운 촉매상이나 고용체의 생성, (3) 이원기능 촉매작용, (4) 인접한 두 촉매상 사이에서 반응에 관계된 물질의 이동 등과 같은 가능성들로 설명될 수 있다고 알려져 있다[10]. 따라서 상승효과에 대한 연구는 이와 같은 가능성을 규명하는데 노력을 집중시켜 왔다.

Ozkan 등[11-13]은 NiMoO<sub>4</sub>, CoMoO<sub>4</sub>, CdMoO<sub>4</sub>, MnMoO<sub>4</sub> 등을 MoO<sub>3</sub>와 접촉시켜 1-butene 및 1,3-butadiene의 산화반응을 수행한 결과, 이들 금속몰리브덴 염들이 기상의 산소를 흡착하여 MoO<sub>3</sub> 상으로 spill-over oxygen을 제공함으로써, 환원된 MoO<sub>3</sub>를 재산화시켜 상승효과를 나타냄을 발표하였다. Delmon 등[14]은 동위원소인 <sup>18</sup>O를 사용하여 α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 MoO<sub>3</sub>의 기계적 혼합촉매를 사용하여 isobutene의 산화에 의한 methacrolein 생성반응을 수행한 결과 접촉면에서 spill-over oxygen이 α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로부터 MoO<sub>3</sub>로 이동된다고 주장한 바 있다. 최근에 Weng과 Delmon[10]은 여러 가지의 금속산화물 사이의 상승효과에 대하여 spill-over oxygen의 역할을 remote control 메커니즘으로 설명하였고 산소주게 그룹과 산소받게 그룹으로 분류하여 각각의 세기를 순서대로 제시하였다.

한편 Liu 등[15]은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MoO<sub>3</sub>의 기계적 혼합물의 TGA 실험결과 이들 금속산화물의 경계면에서 격자산소의 흡수와 방출을 확인하였고, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 이성분계 산화물 촉매에서도 기계적 혼합물이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>보다 격자산소의 방출량이 훨씬 많음을 관찰하였다. 이들은 이와 같은 현상을 두 금속산화물의 경계면에서 에너지띠 구조가 휘어지기 때문으로 설명하였다[16].

또한 Zhou 등[17]은 프로필렌의 산화반응에 MoO<sub>3</sub>와 α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 기계적 혼합촉매를 사용한 결과 나타나는 sy-

nergy 효과는 산점을 보유하지 않은 α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 MoO<sub>3</sub>와 접촉되면 브렌스테드 산점을 증가시키기 때문에 설명하였다.

따라서 본 연구에서는 아크롤레인 선택산화반응에 많이 사용되고 있는 상용촉매의 근간을 이루고 있는 Mo-V-O 금속산화물 촉매를 제조하고 이 촉매와 SnO<sub>2</sub>의 기계적 혼합물을 사용하여 각 상들의 협동으로 나타나는 상승효과에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

Mo-V-O 혼합 산화물 촉매는 특허[4, 5]에 소개된 제조 방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. 먼저 ammonium heptamolybdate[AHM, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] 13.26 g을 증류수에 넣고 40°C로 가열하면서 교반하여 용해시킨 다음, ammonium vanadate(AV, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 3.37 g을 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°C로 건조시켰다. 촉매의 조성은 공기 분위기에서 400°C에서 4시간동안 실시하였다. 이렇게 하여 제조된 Mo-V-O 혼합 산화물 촉매는 Mo : V의 비가 17.7 : 4.0 이고 이를 VM 촉매라 명명하였다. 한편 VM과 SnO<sub>2</sub>의 기계적 혼합물 촉매는 문헌[18]에 소개된 방법에 따라 제조하였다. VM 촉매와 SnO<sub>2</sub>의 일정량을 취하여 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분 동안 격렬하게 교반한 다음 용매를 증발시키고 건조기에서 80°C로 12시간 건조시켰다. 이렇게 하여 제조한 촉매는 xVM + Sn으로 명명하였다. 여기서 x는 VM의 무게백분율을 나타내며 이 값을 25, 50, 60, 75로 변화시켜 네 가지 촉매를 제조하였다.

### 2-2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD(Rigaku, DMAX-B)를 사용하였는데 X-선 source로는 Cu-Kα radiation을 이용하였고 그 결과는 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였다. 촉매의 표면 현상은 SEM(Jeol, JSM-840)으로 관찰하였으며, 촉매의 비표면적은 BET 장치(Micromeritics, Accusorb 2100E)를 이용하여 액체질소 온도(77 K)에서 질소를 흡착제로 사용하여 측정하였다. 그리고 촉매의 열적 특성을 알아보기 위해서는 TG/DTA(Perkin-Elmer)를 사용하였다.

한편 각 촉매의 흡착 및 탈착특성 고찰을 위하여 질량 분석기(VG Quadrupole)가 부착된 승온탈착장치를 사

용하였다. 승온탈착실험은 2시간동안 반응시킨 촉매를 급냉한 후 헬륨으로 기상의 반응물 및 생성물을 없애고 상온에서부터 10°C/min로 승온하면서 탈착되는 물질을 질량분석기로 관찰하였다. 승온환원실험은 먼저 촉매를 450°C에서 1시간동안 공기로 처리한 후 상온으로 온도를 내리고 3 vol%의 아크롤레인이 포함된 헬륨가스를 통과시키면서 승온하여 생성물과 아크롤레인의 농도변화를 관찰하였다. 또한 각 촉매의 산화특성을 고찰하기 위하여 승온환원실험이 끝난 촉매에 10 vol%의 산소를 포함한 헬륨가스를 사용하여 승온환원 때와 같은 방법으로 실시하였다. 촉매의 산성도를 측정하기 위하여 암모니아의 승온탈착법을 사용하였으며, 이 때 촉매를 공기로 전처리한 다음 상온에서 암모니아를 흡착시켜 승온하면서 탈착되는 암모니아의 양과 분포를 관찰하였다.

### 2-3. 반응실험장치 및 방법

촉매의 활성과 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였다[19]. 반응기는 외경 1/4 인치, 길이 10 cm의 스테레스관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 설치한 직경 1/16 인치의 열전쌍으로 반응온도를 조절하였다. 반응기에 공급된 기체는 질량유속 제어기로 유량을 조절하였으며 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 1%의 아크롤레인과 19%의 산소를 사용하였고 나머지는 질소를 사용하였다. GHSV =  $4 \times 10^5 \text{ hr}^{-1}$ 의 조건에서, 반응온도는 300-320°C의 범위에서 반응실험을 수행하였다. 반응 생성물은 on-line으로 연결된 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 생성물중에서 CO는 molecular sieve 칼럼으로 분석하였고, CO<sub>2</sub>와 아크롤레인, 아크릴산 그리고 초산의 분석에는 chromosorb 102 칼럼을 사용하였다. 한편 반응의 전화율과 수율은 아크롤레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

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

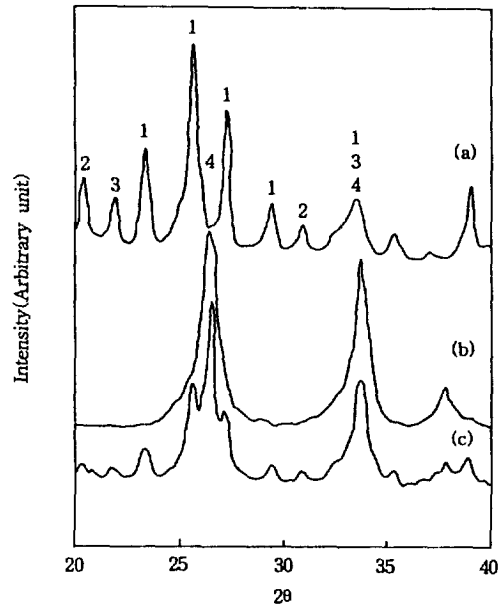
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 특성분석

실험에 사용된 촉매들의 비표면적 측정결과를 Table 1에 제시하였다. Mo:V의 비가 17.7:4.0으로 제조된 VM 촉매의 표면적은 4.9 m<sup>2</sup>/g이었고 SnO<sub>2</sub>의 표면적은 34.6 m<sup>2</sup>/g이었다. VM과 SnO<sub>2</sub>의 기계적 혼합물에 대한 BET 분석결과 이들의 표면적은 각각의 독립된 촉매의

**Table 1. Composition and specific surface area of catalysts**

Catalysts	VM wt. fraction	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
SnO <sub>2</sub>	0	34.6
VM	1.0	4.9
25VM + Sn	0.25	27.3
50VM + Sn	0.50	19.9
60VM + Sn	0.60	16.8
75VM + Sn	0.75	12.2



**Fig. 1. XRD patterns of VM, SnO<sub>2</sub> and 50VM+Sn after reaction.**

(a) VM, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) 50VM+Sn

1. MoO<sub>3</sub>, 2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3. MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4. SnO<sub>2</sub>

표면적을 산술평균한 값과 거의 일치하였다. 한편 반응에 사용한 50VM+Sn 촉매의 표면적은 20.3 m<sup>2</sup>/g으로 사용전의 촉매보다 약간 증가하였으나 BET 방법의 측정 오차범위내에 있었다. 반응에 사용된 촉매의 표면적이 사용하기 전보다 약간 증가하는 경우도 있으나 이것은 반응중에 생성된 침적탄소에 의한 것으로 추측되며 새로운 상의 형성에 의한 것은 아닌 것으로 판단된다[20]. 한편 추후에 계속될 다른 여러 가지 금속산화물과의 혼합촉매에 대한 실험결과와의 비교를 위하여 본 논문에서는 무게비가 1:1인 50VM+Sn 촉매의 실험결과를 중점적으로 기술하였다.

촉매의 결정구조를 판단하기 위하여 실시한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 제시하였는데 반응에 사용된 50

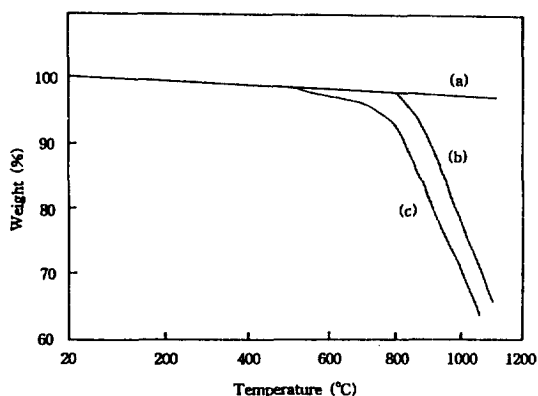


Fig. 2. TGA profile of the catalysts.

(a)  $\text{SnO}_2$ , (b) VM, (c) 50VM+Sn

VM+Sn 촉매의 X-선 회절결과는  $\text{SnO}_2$ 와 VM의 혼합 형태로 나타났다. 따라서 기계적 혼합물촉매는 반응에 의하여 새로운 상이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다. 각 촉매에 대한 TG/DTA 분석 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2는 촉매의 중량감소를 관찰한 것으로  $\text{SnO}_2$ 는 1000°C 까지 거의 무게감소가 일어나지 않았고

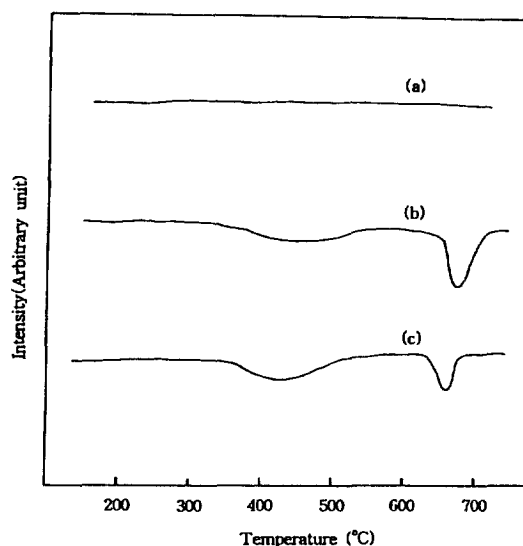
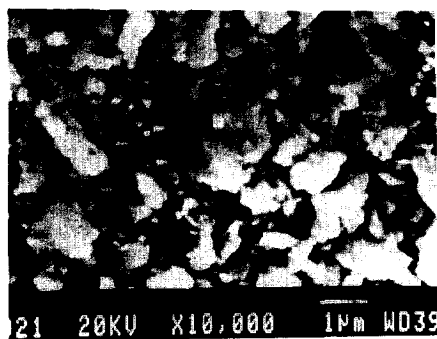


Fig. 3. DTA profile of the catalysts.

(a)  $\text{SnO}_2$ , (b) VM, (c) 50VM+Sn

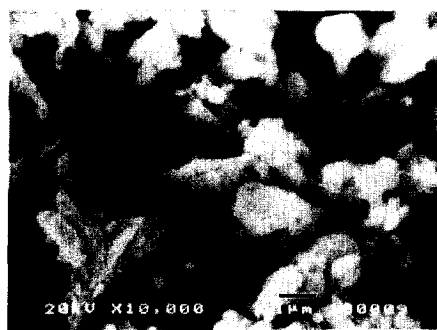
VM 촉매는 800°C 근처부터 급격한 무게감소를 나타내고 있다. 한편 50VM+ $\text{SnO}_2$  촉매는 700°C 부터 무게



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Scanning electron microscopy of the catalysts.

(a)  $\text{SnO}_2$ , (b) VM catalyst, (c) 50VM+Sn-before reaction, (d) 50VM+Sn-after 4 hours of reaction

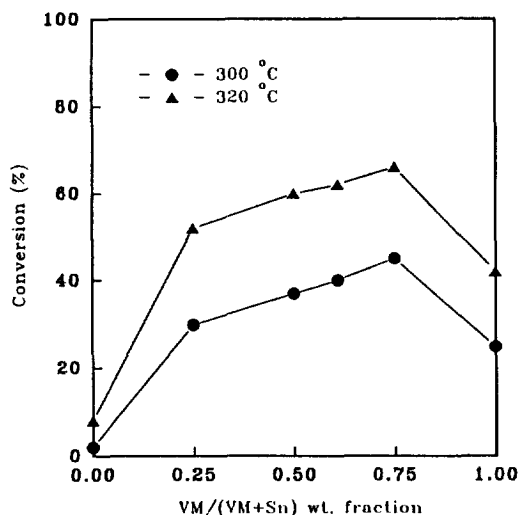


Fig. 5. Conversion of acrolein as a function of VM weight fraction at 300 and 320°C.

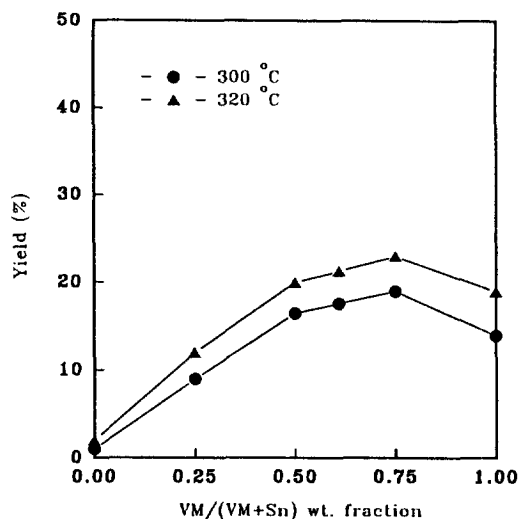


Fig. 6. Yield of acrylic acid as a function of VM weight fraction at 300 and 320°C.

감소가 많이 생겼다. 기계적 혼합물촉매가 각각의 금속산화물 촉매의 산술평균적인 현상을 나타내지 않고 중량감소가 더 낮은 온도에서 일어나는 것은 두 가지 촉매의 상호작용에 의하여 격자산소의 방출이 증가하였기 때문으로 판단된다. 한편 VM 촉매와 50VM+Sn 촉매의 경우 600°C 이하에서도 완전한 무게감소가 관찰되고 있는데 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MoO<sub>3</sub>의 경우 600°C 이하에서는 중량감소가 일어나지 않았으므로[21] 이 중량감소는 격자산소의 방출에 기인하는 것으로 판단되며 이와 같은 현상은 나 등[21]의 MoO<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 기계적 혼합물에서도 관찰된 바 있고, Liu 등[15, 16]을 비롯한 여러 사람의 연구에서 확인된 바가 있다.

Fig. 3에 나타난 DTA 결과를 살펴보면 SnO<sub>2</sub>는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않으나 VM 촉매는 673°C에서 흡열 피크를 보이고 있으며 50VM+Sn 촉매는 이보다 낮은 653°C에서 흡열피크를 나타내고 있어서 기계적 혼합촉매에서 상간의 상호작용이 있음을 확인할 수 있다. VM 촉매와 50VM+Sn 촉매에서 400-500°C 사이에서 관찰되는 완전한 흡열피크도 격자산소의 방출과 연관이 있는 것으로 판단된다.

또한 각 촉매의 형상을 관찰하기 위하여 실시한 주사현미경 분석결과를 Fig. 4에 나타내었는데 반응에 사용한 50VM+Sn 촉매의 형상이 VM 촉매와 SnO<sub>2</sub>의 모양을 그대로 간직하고 있음을 알 수 있어 특이한 입자가 생성되지는 않았음을 알 수 있다. 따라서 50VM+Sn 촉매의 표면적이 증가할 가능성은 없다고 판단된다.

### 3-2. 촉매의 아크롤레인 선택산화반응

아크롤레인을 VM계 촉매를 이용하여 산화시키면 주로 아크릴산과 CO, CO<sub>2</sub>가 생기고 소량의 초산이 생성된다. 일반적으로 아크릴산과 산소와의 반응성은 초산과 산소와의 반응성보다 높다고 알려져 있으므로[22] 본 반응에서 생성되는 초산은 아크릴산의 일부가 산소와 반응하여 생기는 것으로 판단된다. Fig. 5는 기계적 혼합물촉매의 VM 무게분율에 따른 아크롤레인의 전화율을 300°C와 320°C에서 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub>는 거의 반응성이 없었고 VM 촉매는 300°C에서 25%, 320°C에서 42%의 전화율을 나타내었다. 기계적 혼합물촉매의 전화율이 VM과 SnO<sub>2</sub>의 산술평균보다 높게 나타나 두 상의 접촉에 의한 상승효과(synergy effect)가 존재함을 알 수 있다. Fig. 6은 300°C와 320°C에서 각 혼합물 촉매의 아크릴산 수율을 도시한 것이다. SnO<sub>2</sub>는 전화율이 아주 낮기 때문에 아크릴산이 거의 생성되지 않았고 기계적 혼합물촉매의 수율은 VM의 전 영역에 걸쳐서 VM과 SnO<sub>2</sub>의 산술평균보다 높아 상승효과가 관찰되었다.

앞에서 실시한 BET, TG/DTA, XRD, SEM 등의 실험에서 기계적 혼합물촉매에서 각 상의 접촉에 의하여 표면적의 증가나 새로운 상의 생성 가능성은 거의 존재하지 않았고, 기계적 혼합물에 대한 XPS 분석을 실시한 여러 연구자들의 결과에 의하면 반응 전과 반응 후의 표면조성이 동일하였으므로[10, 19] 상승효과가 나타나는 이유는 인접한 두 상사이에서 반응에 관계된 물질의 이동에 관련이 있는 것으로 판단된다. 따라서

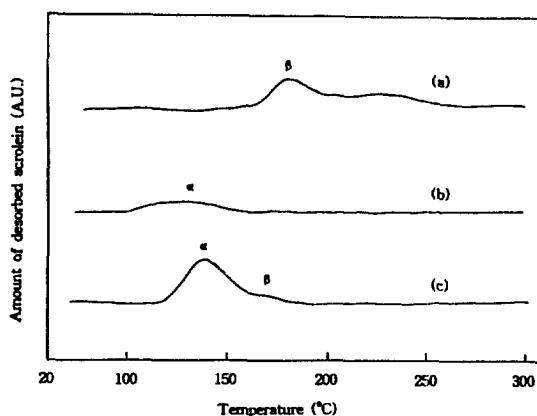


Fig. 7. TPD spectra of acrolein.

(a) SnO<sub>2</sub>, (b) VM, (c) 50VM+Sn

Delmon 등[10, 14]의 remote control mechanism과 spill-over oxygen의 이동을 고찰하기 위하여 승온탈착, 승온환원, 승온산화실험과 산성도 측정을 실시하였다.

### 3-3. 승온탈착을 이용한 반응활성점 고찰

아크롤레인의 선택 산화반응에서 반응중에 촉매의 표면에 존재하는 반응물과 생성물의 상태를 알아보기 위하여 반응도중 반응기를 급냉시켜서 촉매의 표면에 반응물과 생성물을 흡착시킨 후 TPD 실험을 실시하였다. 아크릴산의 질량분석 결과를 얻는 것이 어려워서 주로 아크롤레인과 CO<sub>2</sub>를 관찰하였다.

SnO<sub>2</sub>, VM, 50VM+Sn 촉매의 아크롤레인 탈착특성을 Fig. 7에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>는 180°C 부근에 최대탈착점을 보유하고 있고 VM은 125°C 근처에 최대탈착점이 나타난다. 50VM+Sn 촉매의 경우 VM과 SnO<sub>2</sub>가 산술적으로 1:1로 혼합된 양상을 보이지 않고 있어서 두 상간의 상호작용이 존재함을 암시해 준다. 최대탈착점을 갖는 온도는 140°C로서 VM 촉매와 비슷한 경향을 보이고 있으나 아크롤레인의 탈착량이 훨씬 많다.

아크롤레인의 흡착은 가역흡착과 비가역흡착으로 구분할 수 있는데 비가역적으로 흡착되는 아크롤레인은 그대로 탈착되지 않고 격자산소와 반응하여 아크릴레이트형의 반응중간체를 형성하기 때문에 아크릴산이나 CO<sub>2</sub> 등으로 탈착될 것이다. 따라서 Fig. 7에서 관찰되는 아크롤레인은 가역적으로 흡착된 것으로 추정된다.

한편 CO<sub>2</sub>의 탈착곡선은 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 반응온도인 300°C 까지 탈착되는 CO<sub>2</sub>는 반응도중에 생성된 것이고 그 이상의 고온에서 탈착되는 CO<sub>2</sub>는 반응이 진행되면서 누적되어 있던 탄화수소가 고온에서 촉매의 격자산소와 반응하여 생성된 것으로 판단된다

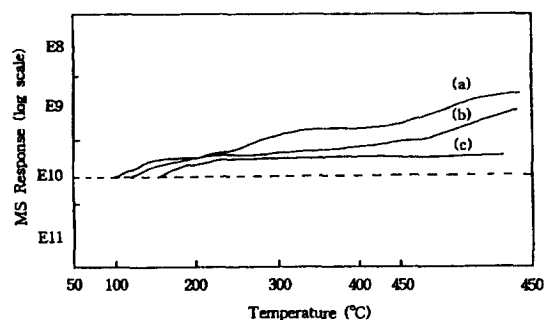
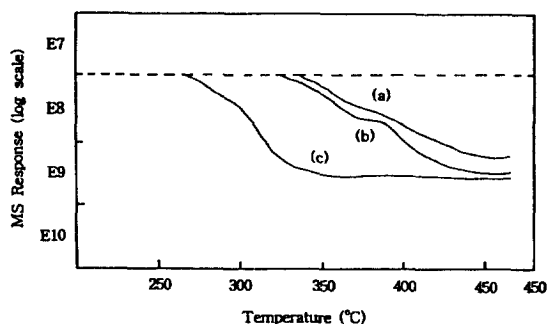
Fig. 8. TPD spectra of CO<sub>2</sub>.(a) 50VM+Sn, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) VM

Fig. 9. TPR spectra of acrolein.

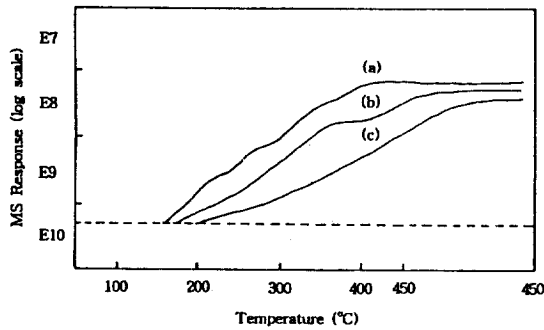
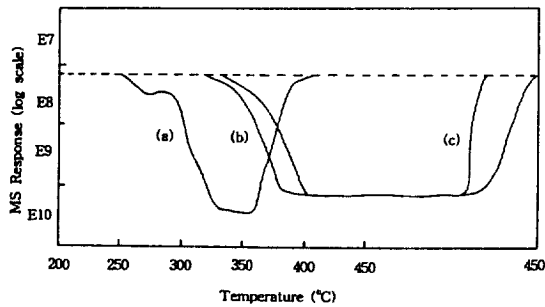
(a) 50VM+Sn, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) VM

[23]. 50VM+Sn 혼합촉매가 VM 보다 TPD에서 탈착되는 CO<sub>2</sub>의 양이 많은 것을 알 수 있다. 이것은 혼합촉매에서 SnO<sub>2</sub>와 VM의 접촉면이 활성화되어 격자산소가 많이 방출된 것으로 판단된다. Keulks 등[24]의 연구에 의하면 많이 환원된 Mo<sup>4+</sup> 이온과 관련된 흡착점은 탄화수소의 C-C 결합을 깨뜨려 완전산화반응을 일으킨다고 보고한 바 있다. 따라서 고온에서 탈착되는 CO<sub>2</sub>의 양이 많다는 것은 촉매가 격자산소를 많이 방출하였으므로 환원이 잘 된다고 볼 수 있다. SnO<sub>2</sub>의 CO<sub>2</sub> 탈착량이 VM 보다 많으므로 SnO<sub>2</sub>가 VM 보다 더 환원이 잘 된다고 생각된다. 따라서 50VM+Sn 촉매의 CO<sub>2</sub> 탈착량이 VM이나 SnO<sub>2</sub> 보다 많은 것은 SnO<sub>2</sub>가 VM의 격자산소 방출을 돕기 때문으로 판단된다.

### 3-4. 승온환원 및 승온산화실험

촉매의 환원특성을 조사하기 위하여 450°C에서 산소로 30분동안 처리한 촉매에 대하여 헬륨으로 기상산소를 제거한 다음 산소를 공급하지 않고 3%의 아크롤레인을 포함한 헬륨을 흘리면서 TPR 실험을 수행하였다.

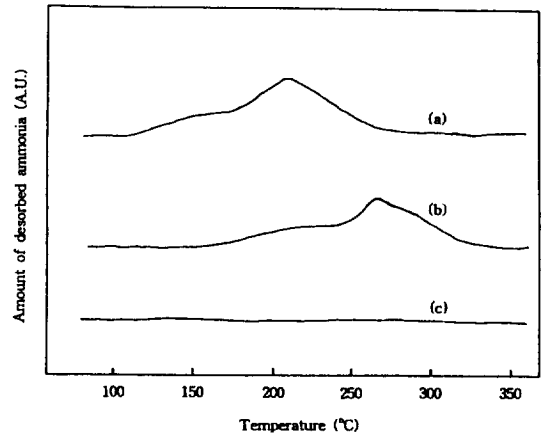
TPR 실험에서 소모된 아크롤레인의 양을 Fig. 9에 나타내었다. VM 촉매의 경우 아크롤레인의 소모가 일

Fig. 10. TPR spectra of CO<sub>2</sub>.(a) VM, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) 50VM+SnFig. 11. TPO spectra of O<sub>2</sub>.(a) 50VM+Sn, (b) VM, (c) SnO<sub>2</sub>

어느 온도가 SnO<sub>2</sub> 보다 낮아 쉽게 환원이 시작되는 성질을 나타내고, 또한 아크롤레인의 소모량이 많으므로 많이 환원되어 있다고 판단된다. 그러나 기계적 혼합물 촉매는 SnO<sub>2</sub>와 유사한 형태를 보이고 있는데 이것은 SnO<sub>2</sub>가 VM의 환원을 억제시키는 작용을 하기 때문으로 판단된다. 따라서 SnO<sub>2</sub>가 VM 상으로 격자산소를 제공하는 것으로 추측된다.

SnO<sub>2</sub>, VM, 50VM+Sn의 승온 환원시에 탈착되는 CO<sub>2</sub>의 변화는 Fig. 10에 나타내었다. VM 촉매의 경우가 아크롤레인이 소모되는 온도가 가장 낮았는데 이 촉매의 CO<sub>2</sub> 탈착량이 가장 많은 것으로 나타나 VM의 격자산소가 가장 많이 방출됨을 알 수 있다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 생성량 순서는 VM>SnO<sub>2</sub>>50VM+Sn으로 Fig. 9의 아크롤레인 소모량 순서와 일치함을 나타내고 있다.

환원된 촉매를 다시 산소로 산화하여 소모된 산소의 양을 측정한 승온산화(TPO) 실험결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이때 산소가 없어지는 온도가 낮은 것은 환원된 촉매가 기상의 산소를 흡수하여 격자산소로 전환시키는데 필요한 에너지가 낮다는 것과 관계가 있고, 산소의 흡수량이 많다는 것은 많이 환원되어 있었기

Fig. 12. NH<sub>3</sub> TPD spectra.(a) 50VM+Sn, (b) VM, (c) SnO<sub>2</sub>

때문에 쉽게 산소를 흡수한다고 볼 수 있다. VM의 산소흡수량이 SnO<sub>2</sub>보다 많고, 산소의 흡수가 시작되는 온도도 VM이 SnO<sub>2</sub> 보다 낮기 때문에 VM이 쉽게 산소를 흡수하는 것으로 판단된다.

50VM+Sn의 경우 VM이나 SnO<sub>2</sub> 보다 전체 산소의 흡수량도 적고 산소의 흡수가 시작되는 온도도 낮다. 이것은 TPD에서 관찰된 바와 같이 기계적 혼합물 촉매가 적게 환원되어 있기 때문에 쉽게 산소를 흡수하여 재산화되는 것으로 생각된다. VM과 SnO<sub>2</sub>는 모두 산소를 흡수하여 격자산소를 만드는 성질을 가지고 있지만 VM+Sn 혼합물 촉매에서 반응 활성이 있는 상은 VM이므로 SnO<sub>2</sub>가 흡수한 산소를 접촉면을 통하여 VM에 제공함으로써 VM 상이 활성화되어 촉매의 산소흡수가 잘 일어나서 상승효과를 보인다고 생각된다.

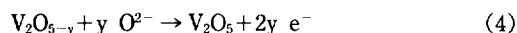
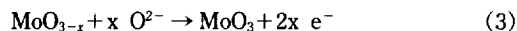
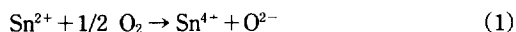
### 3-5. 암모니아의 승온탈착

각 촉매의 산점을 관찰하기 위하여 수행한 NH<sub>3</sub> TPD 실험결과를 Fig. 12에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>는 거의 산점을 보유하고 있지 않으며 VM은 265°C 부근에 암모니아의 최대 탈착점을 가지고 있다. 50VM+Sn 촉매에서는 NH<sub>3</sub>의 최대 탈착온도가 211°C로 낮아졌고 NH<sub>3</sub>의 전체 탈착량도 증가하였다. SnO<sub>2</sub>가 산점을 보유하고 있지 않음에도 불구하고 VM과 접촉이 되면 경계면에서의 상승효과에 의하여 산점의 세기가 약해지고 양이 많아짐을 알 수 있다. Bondareva 등[25]에 따르면 Mo-V-O 촉매상에서 아크롤레인을 산화시킬 때 브렌스테드 산점의 H<sup>+</sup> 이온에 의해 아크릴산 생성이 용이해진다고 설명하였다. Mo-V-O 촉매상에서 반응중간체는 아크릴레이트 형태 (CH<sub>2</sub>=CH-COO...Me)인 것으로 보고되었는데

데, 이 때  $\text{RCOO}^-$ 와 표면  $\text{H}^+$ 와의 결합에 의해 아크릴산이 생성되는 것으로 이해되고 있다. 따라서 기계적 혼합물촉매의 전화율과 수율이 각각의 금속산화물의 산술평균보다 증가한 것은 산점의 증가와 관련이 있는 것으로 판단된다.

Zhou 등[17]은  $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$  촉매에서  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 가 접촉면에서 spill-over oxygen을  $\text{MoO}_3$ 에 제공하게 되면 루이스 산점은 감소하고 브렌스테드 산점은 증가한다고 발표하였다. 이들은 spill-over oxygen이  $\text{Mo}^{6+}$  이온과 전자를 공유하려는 성질을 가지고 있어서 부분적으로 Mo 주위의 격자산소의 분극현상을 보상하여 줌으로써 Mo가 양의 하전을 갖게 되어 표면에 존재하는 불포화된 산소이온의 음전하밀도를 상승시켜서 양성자를 흡착하려는 가능성을 증가시키기 때문에 브렌스테드 산점이 증가한다고 주장하였다.

공침시켜 제조된 VM 촉매는 Mo : V의 조성이 17.7 : 4.0이고 이 촉매는  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  등의 결정구조가 섞여있다[19].  $\text{SnO}_2$ 가 반응에 의하여 환원된 VM 촉매를 재산화시키는 과정을  $\text{MoO}_{3-x}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ 에 대하여 다음과 같이 나타낼 수 있을 것이다.



VM 촉매가 (3)과 (4) 식에서 방출하는 전자를 VM과  $\text{SnO}_2$ 의 경계면에서  $\text{Sn}^{4+}$ 가 받아서 식 (2)에 의하여  $\text{Sn}^{2+}$ 가 되고 기상의 산소 분자를 해리흡착할 수 있는 oxygen vacancy를  $\text{SnO}_2$  상에 제공하게 되는 것으로 생각된다. 그리고 식 (1)에 의하여 격자산소를 생성하여 VM 상으로 이동시켜서 이의 재산화를 촉진시킴으로써 상승효과가 나타나는 것으로 이해된다.

### 3-6. $\text{SnO}_2$ 의 역할

앞에서 제시된 각종 결과들을 종합하여 기계적 혼합물촉매가 상승효과를 나타내는 이유를 고찰해 보고자 한다. 먼저 TPR과 TPO 실험에서 VM은  $\text{SnO}_2$ 보다 아크롤레인과 산소를 더 잘 흡수하는 것으로 나타나 쉽게 산화-환원되는 것으로 나타났다. 그러나 산소와 아크롤레인이 함께 존재하는 반응조건에서는 TPD 실험결과에 의하면  $\text{SnO}_2$ 가 VM보다 더 많이 환원되어 있으므로 VM 상이 산소를 쉽게 흡수하여 더 많이 환원되어 산소가 부족한  $\text{SnO}_2$ 로 산소가 이동되어야 할 것이다. 한편 반응실험에서  $\text{SnO}_2$ 는 반응활성이 거의 없는데도 기계적

혼합물 촉매에서 상승효과가 나타나는 사실에서  $\text{SnO}_2$ 가 VM 상을 활성화시키는 것을 알 수 있다. 그러므로  $\text{SnO}_2$ 가 VM 보다 산소를 더 잘 흡수하여 경계면을 통하여 spill-over oxygen을 제공한다는 Delmon 등[10, 14]의 주장은 이 결과들을 설명하기에는 미흡한 점이 있다고 판단된다. 따라서 암모니아의 TPD 실험 결과를 함께 고찰할 때 그 정도의 차이는 있으나 VM과  $\text{SnO}_2$  모두가 산소를 흡수하고, 경계면에서는 VM에서  $\text{SnO}_2$ 로 전자의 이동이 일어나서  $\text{SnO}_2$ 에 oxygen vacancy가 생겨 산소의 해리흡착을 증진시켜서 반응에 의하여 부분환원된 VM으로 격자산소를 제공함으로써 이의 재산화를 촉진시키기 때문에 상승효과가 나타나는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

공침법으로 제조한 Mo-V-O(VM) 촉매와  $\text{SnO}_2$ 의 기계적 혼합물촉매를 사용하여 아크롤레인의 선택산화반응에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)  $\text{SnO}_2$ 는 반응에 활성이 거의 없었으나 기계적 혼합물촉매에서 상승효과가 관찰되었다. BET, TG/DTA, XRD, SEM 등의 분석에서 표면적의 증가나 새로운 상의 형성이 관찰되지 않았기 때문에 혼합물촉매의 상승효과를 VM과  $\text{SnO}_2$ 의 접촉면에서 물질이 이동하는데 기인하는 것으로 판단되었다.

(2) TPR과 TPO 실험결과 VM 상이  $\text{SnO}_2$  보다 쉽게 환원되고 또한 쉽게 재산화되었으며, 기계적 혼합물촉매는 VM 촉매보다 쉽게 재산화되었고 덜 환원됨을 알 수 있었다. 또한 이 촉매는 VM이나  $\text{SnO}_2$ 보다 산점의 양이 많음을 관찰할 수 있었다.

(3) 따라서 기계적 혼합물촉매에서 관찰되는 상승효과는 VM 상에서  $\text{SnO}_2$ 로의 전자의 이동과  $\text{SnO}_2$  상에서 VM 상으로의 spill-over oxygen의 이동을 함께 포함하는 메카니즘으로 설명할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 촉매기술연구센터와 (주) 럭키의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Hucknall, D. J.: "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, New York, p.23(1974).
2. Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**(2), 293(1979).



3. Grasselli, R. K. and Burrington, J. D.: *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
4. French Patent DE 2, 397, 229(1979).
5. Japan Patent 86-11, 211(1986).
6. Black, J. B., Scott, J. D., Serwicka, E. M. and Goodenough, J. B.: *J. Catal.*, **106**, 16(1987).
7. Serwicka, E. M. Black, J. B. and Goodenough, J. B.: *J. Catal.*, **106**, 23(1987).
8. Kim, J. J., Lee, W. H. and Rhee, H. K.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 49(1985).
9. Carson, D., Coudurier, G., Forissier, M. and Verdine, J. C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, 79, (1983).
10. Weng, L. T. and Delmon, B.: *Appl. Catal.*, **81**, 141 (1992).
11. Ozkan, U. S. and Schrader, G. L.: *J. Catal.*, **95**, 120 (1985).
12. Ozkan, U. S. and Schrader, G. L.: *Appl. Catal.*, **23**, 327(1985).
13. Ozkan, U. S., Gill, R. C. and Smith, M. R.: *Appl. Catal.*, **62**, 105(1990).
14. Qiu, F. Y., Weng, L. T., Ruiz, P. and Delmon, B.: *Appl. Catal.*, **47**, 115(1989).
15. Liu, Z. X., Xie, K. Li, Y. Q. and Bao, Q. X.: *J. Catal.*, **119**, 249(1989).
16. Liu, Z. X. Bao Q. X. and Wu, N. J.: *J. Catal.*, **113**, 45(1988).
17. Zhou, B., Chuang, K. T. and Guo, X.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(22), 3695(1991).
18. Ruiz, P. and Delmon, B.: *Catalysis Today*, **3**, 199 (1988).
19. Na, S. E., Park D. W., Chung, J. S. and Choi, M. J.: *Hwahak Konghak*, **30**(4), 457(1992).
20. Weng, L. T., Spitaels, N., Yasse, B., Ladriere, J., Ruiz, P. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **132**, 319(1991).
21. Na, S. E., Kim, K. H., Park, D. W. and Chung, J. S.: *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **3**(4), 717(1992).
22. Ai, M.: *J. Catal.*, **85**, 324(1984).
23. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C.: "Chemistry of Catalytic Process", McGraw-Hill, New York, 349-384(1979).
24. Keulks, G. W., Krenzke, L. D. and Motermann, T. M.: *Adv. Catal.*, **27**, 183(1979).
25. Bondareva, V. M., Andrushkevich, T. V., Gorshkova, T. P., Popova, G. Ya. and Davydov, A. A.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**(1), 25(1979).