

바나듐-비스무스계 촉매상에서 부탄 및 부텐의 선택산화반응 연구

정지훈*[†] · 허성기 · 홍석인

고려대학교 화학공학과

*한서대학교 화학공학과

(1994년 5월 27일 접수, 1995년 2월 28일 채택)

Selective Oxidation of Butane and Butene over Vanadium-Bismuth Based Catalysts

Ji Hoon Jung*[†], Sung Ki Huh and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, Korea University

**Department of Chemical Engineering, Hanseo University*

(Received 27 May 1994; accepted 28 February 1995)

요 약

VPO 촉매제조에 사용되는 환원제와 첨가제인 비스무스가 부탄과 부텐의 선택산화반응에서 무수말레산의 선택도에 미치는 영향을 연구하였다. 비스무스가 첨가됨에 따라 부텐의 산화반응에서 무수말레산의 생성은 촉진되었고, 부탄으로부터 무수말레산의 생성은 감소되었다. UV 확산반사분광 분석결과 비스무스를 첨가한 촉매(VPBiO)가 VPO 촉매에 비하여 더 큰 전하이동 에너지를 가졌으며 그 결과 반응성이 높은 부텐의 산화반응에서 무수말레산의 선택도를 증가시킬 수 있었다. X선 회절 분석결과 비스무스의 첨가에 따라 β -VOPO₄ 구조의 비율과 (VO)₂P₂O₇ 구조 중 [020] 평면의 비율이 증가하였고, 이 값은 무수말레산의 선택도와 밀접한 관계가 있음이 밝혀졌다. 또한 β -VOPO₄ 구조가 증가함에 따라 바나듐의 평균원자기도 증가하였다.

Abstract—The effect of reducing agents and bismuth as additives used in preparing the VPO catalysts were investigated through selective oxidation of butane and butene to maleic anhydride. Bismuth added catalyst (VPBiO) increased the formation of maleic anhydride in butene oxidation, but it decreased the selectivity of maleic anhydride in butane oxidation. UV-DRS analysis showed that the charge transfer energy of VPBiO catalysts were higher than VPO catalysts, and it resulted in increasing the selectivity of maleic anhydride in butene oxidation. XRD study showed that the portion of β -VOPO₄ structure and the ratio of [020] face of (VO)₂P₂O₇ structure were increased with adding bismuth, and it was related to the selectivity of maleic anhydride. Also the mean valence of vanadium was increased with increasing the portion of β -VOPO₄ phase.

1. 서 론

C₄ 유분으로부터 무수말레산을 제조할 때 사용되는 촉매는 vanadyl phosphate oxide(VPO)를 주성분으로 여러 가지 성분이 첨가되며, 이를 이용하여 높은 선택

도와 수율을 얻으려는 노력이 국내외에서 진행되고 있다. VPO 촉매는 Boutry 등[1, 2]에 의해서 최초로 연구되었는데, Hodnett 등[3]은 인과 바나듐의 비가 1 이거나 그 이상일 때 공기와 함께 VPO 촉매를 소성하면 4가의 바나듐을 안정화시킨다고 밝혔다. Brick와 Trifiro

[4]는 VPO 촉매를 사용하여 1-부텐과 1,3-부타디엔을 반응시켜 무수말레산을 얻는 반응이 격자산소를 이용하는 redox 메커니즘이라고 보고하였으며, Bordes 등[5]은 부텐에서 무수말레산으로의 산화반응시 활성점은 5가의 산화도를 가지는 β -VOPO₄와 4가의 산화도를 가지는 (VO)₂P₂O₇ 두 상 사이의 계면이라고 밝혔다. Harold 등[6]은 부탄 및 부텐의 메커니즘 연구에서 부텐의 이중결합 전자는 촉매의 양이온과 상호작용하여 전자의 비편재(delocalization)가 일어나며, 이러한 현상으로 인해 촉매의 전하가 안정화되고 부텐의 수소와 격자산소와의 반응이 용이하여 π -allyl 형태가 생성된다고 보고하였다. 또한 Cavani[19]와 Boutry 등[18]은 butadiene과 furan이 VPO 촉매상에서 무수말레산의 중간물질을 밝혔으며, 촉매표면의 염기성이 반응물질의 흡착을 용이하게 한다고 보고하였다. Nakamura 등[7]은 촉매의 제조방법 연구에서, 환원제의 산도는 촉매의 평균 원자가에 영향을 미치고 세척시 사용되는 용매의 성질은 촉매의 결정상에 영향을 미치며 이러한 환원제와 용매의 성질이 촉매의 활성화온도를 결정한다고 밝혔다.

관련 비스무스(Bi)는 프로펜과 부텐의 탈수소화 반응에 Mo-Bi의 형태로 주로 사용되며[8], 이 때 비스무스의 역할은 촉매표면에서 반응물질을 π -allyl 형태로 전환시키는 것이라고 보고되었다[9, 10]. 즉, 부텐으로부터 부타디엔이 생성될 때 π -allyl의 생성이 율속단계이며, 비스무스가 첨가됨에 따라 촉매 표면에 염기점을 많이 형성시켜 부타디엔의 생성을 촉진시키게 된다[11]. 이 때 비스무스의 양이 10% 이하로 되면 촉매 표면에 산점이 많이 생성되어 부타디엔의 생성은 억제되고 무수말레산의 생성이 촉진된다.

비스무스를 VPO 촉매에 첨가제로 사용한 예는 없으나, 앞서 언급한 바와 같이 부텐이나 부탄으로부터 무수말레산이 생성될 때는 부타디엔을 경유하므로 부타디엔의 제조시 사용되는 비스무스를 VPO 촉매에 첨가하여 무수말레산 제조에 응용해 보는 것도 매우 흥미 있는 일이라 하겠다. 따라서 본 연구에서는 VPO 촉매 제조시 사용되는 여러 종류의 환원제와 첨가제로 사용되는 비스무스가 부탄과 부텐의 전환율과 무수말레산의 선택도에 미치는 영향을 살펴보고, 아울러 촉매의 구조적 특성 및 전자적 특성과 선택도와와의 상관관계를 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

난용성인 V₂O₅ 10g을 환원제에 넣고 4시간 동안 환류시켜 바나듐을 용해시킨 후, 상온에서 12시간 동안

교반시켰다. 환원제로 사용된 유기용매로는 이소부탄올과 벤질알코올의 혼합물과 이소프로판올과 벤질알코올의 혼합물을 같은 몰비로 섞어 사용하였으며, 산성용매로는 염산용액과 옥살산을 증류수에 녹여 사용하였다. 여기에 촉매에 따라 인산과 지지체인 티타니아 그리고 문헌에 근거하여 비스무스의 전구체로 BiCl₃를 가한 다음[11] 110℃에서 3시간 동안 환류시켰다. 만들어진 용액을 환원제로 세척하고 여과한 후 건조하였으며, 다시 430℃에서 20시간 동안 공기의 흐름 속에서 소성시켰다.

2-2. 특성분석

표면적은 BET장치(micromeritics 2100E)를 사용하여 질소를 흡착시켜 측정하였다. 촉매의 결정구조는 X-선 회절분석(Rigaku)을 이용하여 확인하였으며, 촉매 표면의 전자적인 특성은 UV 확산반사분광법(Shimadzu UV-240)을 이용하여 측정하였다. 바나듐의 평균원자가는 분광분석기를 이용하여 광학밀도로 측정하였다[12]. 즉, 촉매 0.5g을 25 ml 6N 염산에 녹인 다음 760 nm에서 V⁴⁺에 대한 광학밀도를 측정하였으며, 위 용액에 1g의 Na₂SO₃를 넣어 V⁵⁺를 V⁴⁺로 환원시킨 후 V⁴⁺와 V⁵⁺의 전체적인 양(V_{total})을 구하였다. 이 때 V²⁺와 V³⁺의 양은 무시할 만큼 적은 양으로 가정하여 V_{total}에서 V⁴⁺의 차로 V⁵⁺의 양을 구하였으며, 위에서 구한 V⁴⁺와 V⁵⁺ 양으로부터 바나듐의 평균원자가를 결정하였다.

2-3. 반응실험

선택산화반응에 사용된 반응기는 고정층 반응기를 이용하였으며, 반응기로는 길이 30 cm, 내경 3/8인치 스테인레스관을 사용하였다. 촉매는 2 cc를 사용하였으며 촉매층의 위와 아래에 편류방지를 위해 비활성물질인 석영유리를 채웠다. 촉매층의 온도는 K형의 열전대를 사용하여 측정하였고, 반응온도는 200℃에서 500℃까지 변화시키면서 산화반응을 수행하였다.

반응물의 주입량은 Tylan사의 유량흐름 조절기에 의하여 일정하게 유지하였으며, 반응물은 혼합기와 예열기를 거쳐 반응기 내에 주입되었다. 반응물의 농도는 공기의 흐름속에서 1%로 유지되었고, 공간속도는 4000 hr⁻¹로 유지되었다. 반응기에서 나오는 생성물과 미반응물은 온라인으로 연결된 기체크로마토그래피(Packard 437)에 TENAX-GC 컬럼을 연결하여 분석하였다. 전체적인 실험장치는 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 비표면적

제조된 촉매의 환원제와 조성에 따른 각각의 비표면

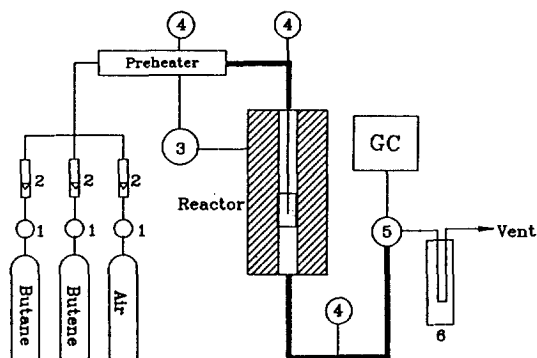


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Micro metering valve
2. Flow meter
3. Temperature controller
4. Thermo-couple
5. 6-port valve
6. Dry-ice trap

Table 1. Specific surface area of prepared catalysts with different reducing agents and metal compositions

Catalysts	Reducing agents	Compositions				Specific surface area (m ² /g)
		V	P	Bi	Sup-ports	
C41	HCl	1	1.1	—	—	6.43
C42	Isopropanol + benzyl alcohol	1	1.1	—	—	14.8
C43	Isobutanol + benzyl alcohol	1	1.1	—	—	25.1
C44	Oxalic acid	1	1.1	—	TiO ₂	5.72
C45	Isopropanol + benzyl alcohol	1	1.1	0.2	—	9.98
C46	Isobutanol + benzyl alcohol	1	1.1	0.2	—	9.95
C47	Isobutanol + benzyl alcohol	1	1.1	0.2	TiO ₂	4.32

적을 Table 1에 나타내었다. 비스무스가 첨가되지 않은 VPO 촉매(C41-C44)의 비표면적은 환원제에 따라 크게 변하였으며, 환원제로 산을 사용한 경우보다 알콜류를 사용한 경우가 비표면적이 크게 나타났다. 특히 이소부탄올과 벤질알콜을 환원제로 사용한 촉매(C43)가 다른 촉매에 비하여 매우 큰 비표면적을 가짐을 알 수 있었다. 비스무스를 첨가함에 따라 촉매의 비표면적이 크게 줄어 들었으며, 지지체를 사용하지 않은 촉매(C45와 C46)의 비표면적은 환원제에 따른 차이가 거의 없었다. 지지체로 티타니아를 사용한 촉매(C44, C47)의 비표면적은 환원제의 종류에 관계없이 티타니아의 영향을 받아 매우 작은 값을 나타내었으며, 비스무스를 첨가하였을 때는 더욱 작은 비표면적을 가졌다. 일반

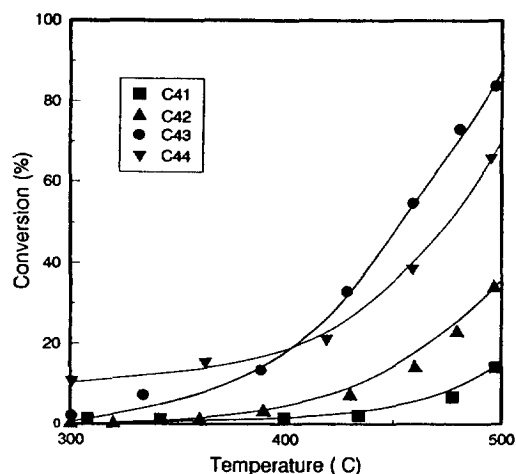


Fig. 2. Conversion of butane over VPO catalysts.

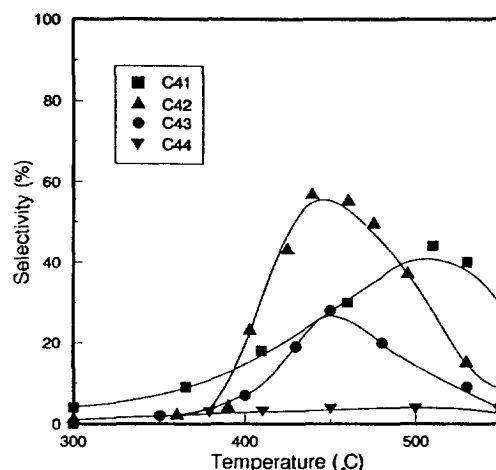


Fig. 3. Selectivity of MA for butane oxidation over VPO catalysts.

적으로 선택산화반응에 사용되는 촉매의 비표면적이 너무 작으면 전환율이 낮아지고, 반대로 촉매의 비표면적이 너무 커지면 완전산화반응이 증가되어 선택도가 낮아지는 경향이 있다. 따라서 약 10-20 m²/g 정도의 표면적을 가지는 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용한 C42 촉매나 비스무스를 첨가한 C45, C46 촉매가 비교적 선택산화반응에 적합한 비표면적을 가진 것으로 생각된다.

3-2. VPO 촉매상에서의 산화반응

Fig. 2와 3에 나타난 바와 같이 VPO 촉매상에서 부탄의 산화반응은 약 400°C부터 시작되었으며, 전환율은

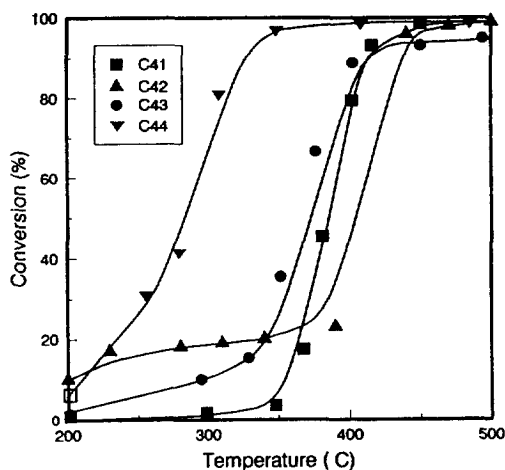


Fig. 4. Conversion of butene over VPO catalysts.

대체로 낮아 550°C에서도 반응이 완결되지 못함을 알 수 있었다. 이소부탄올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용한 촉매상의 반응에서는 넓은 표면적으로 인하여 가장 높은 전환율을 보였으나, 최대선택도는 30% 정도에 불과하여 주로 완전산화반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용하여 제조된 촉매상의 반응에서 선택도는 가장 높은 450°C에서 63%의 최대선택도를 나타내었으나 전환율은 매우 낮아 약 10% 정도에 머물렀고, 더 높은 온도에서는 전환율은 상승하나 선택도는 급격히 감소하였다. 환원제로 염산을 사용한 촉매의 경우 반응성이 가장 낮아서 500°C에서도 10% 미만의 전환율을 보였으며, 환원제를 옥살산으로 지지체를 티타니아로 사용한 촉매는 무수말레산에 대한 선택성이 거의 없었다. VPO 촉매상에서의 부탄의 산화반응에서는 전환율은 이소부탄올과 벤질알콜의 혼합물을 사용한 촉매에서 가장 높았으며 무수말레산의 선택도는 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용한 촉매에서 가장 높았다. 그러나 전환율이 증가함에 따라 선택도가 감소하여 최대 수율은 30% 정도에 머물렀다.

Fig. 4에서 보면 부텐은 부탄에 비해 낮은 온도에서도 반응이 급격하게 진행되어 450°C 이하에서 반응이 완결되었다. 이는 부텐의 이중결합 전자가 촉매의 양이온과 상호작용하여 중간물질인 π -allyl 생성을 용이하게 하기 때문이라고 생각되었다. 환원제가 옥살산이고 지지체가 티타니아인 촉매의 경우 330°C에서 반응이 완결되었으며, 이소부탄올과 벤질알콜의 혼합물로 제조한 촉매의 경우에는 400°C에서 반응이 완결되었다. 환원제로 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 사용하였을 때

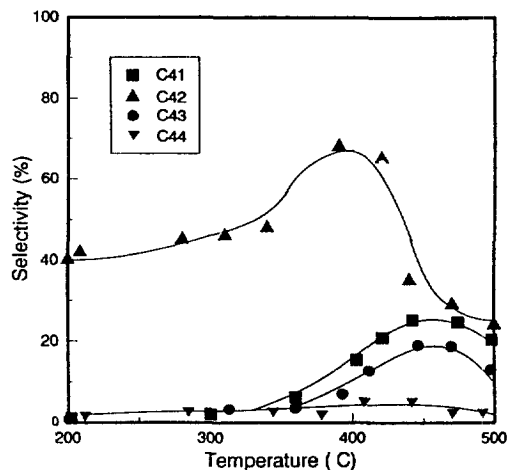


Fig. 5. Selectivity of MA for butene oxidation over VPO catalysts.

가장 높은 온도인 430°C에서 반응이 완결되었다.

선택도는 Fig. 5에서와 같이 환원제로 이소프로판올과 벤질알콜을 사용한 C42 촉매의 경우는 413°C, 이소부탄올과 벤질알콜을 사용한 경우에는 425°C, 염산일 때는 477°C에서 최대선택도를 나타내었다. 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용한 촉매의 경우에 최대선택도가 66%로 가장 높았으며, 350°C 이하에서도 40% 이상의 선택도를 보였다. 환원제가 옥살산이고 지지체로 티타니아를 사용한 촉매상에서의 반응에서는 부탄의 반응과 마찬가지로 무수말레산에 대한 선택성이 거의 없었다. 부텐의 선택산화반응의 결과 이소프로판올과 벤질알콜을 환원제로 사용한 촉매상에서 높은 선택도와 높은 전환율로 인하여 수율이 60%가 넘는 우수한 활성을 보여주었다.

3-3. 비스무스를 첨가한 VPBiO 촉매상에서의 산화 반응

VPO 촉매에서는 환원제로 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 사용하였을 때 무수말레산에 대한 선택도가 가장 높았으며, 이소부탄올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용하였을 때 전환율이 가장 높았다. 그러므로 위의 두 가지 촉매에 비스무스를 첨가하여 촉매(VPBiO)를 제조한 후 부탄과 부텐의 산화반응 실험을 수행하였다.

Fig. 6 및 7과 같이 부탄의 산화반응에 비스무스가 첨가된 촉매를 사용한 경우 환원제에 의한 영향은 전환율에만 약간 나타났을 뿐 선택도의 차이는 5% 이내로 영향이 거의 없음을 알 수 있었다. 비스무스를 첨가하지

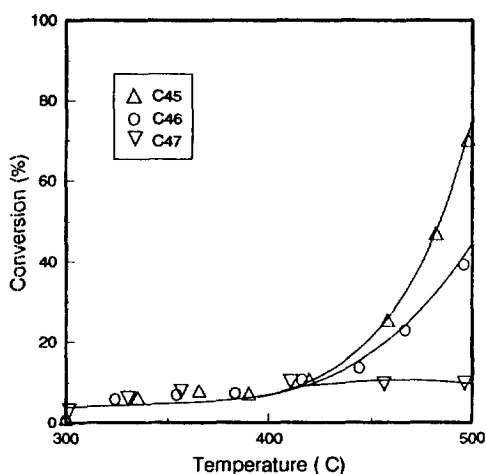


Fig. 6. Conversion of butane over VPBiO catalysts.

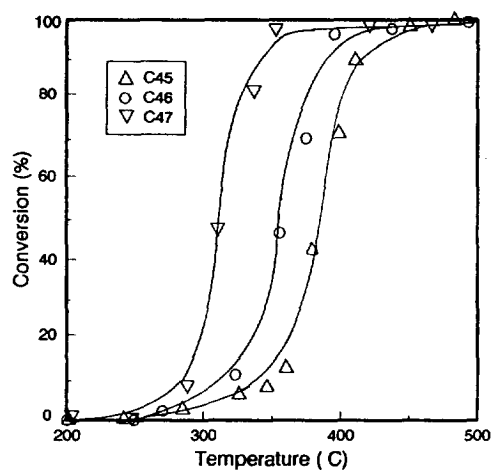


Fig. 8. Conversion of butane over VPBiO catalysts.

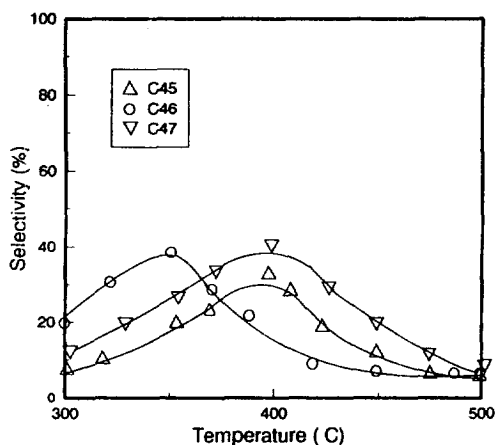


Fig. 7. Selectivity of MA for butane oxidation over VPBiO catalysts.

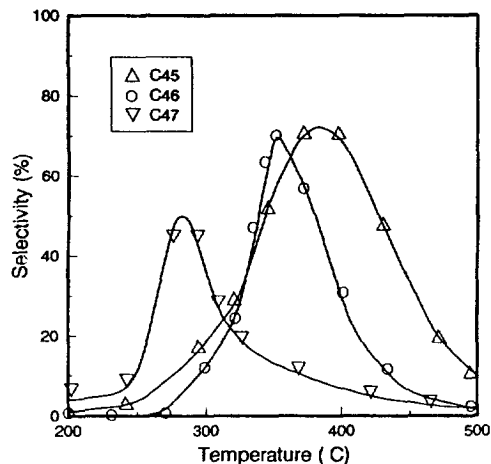


Fig. 9. Selectivity of MA for butene oxidation over VPBiO catalysts.

많은 촉매와 비교하여 보면 전환율은 VPO 촉매에 비하여 낮아졌으며 무수말레산의 선택도는 VPO 촉매의 경우와 비슷한 값을 나타내거나(C46), 20% 정도 낮아졌다(C45). 다만 최대선택도에 도달하는 온도는 비스무스를 첨가함에 따라 약 70°C 정도 낮아짐을 알 수 있었다. 결국 부탄의 산화반응에 비스무스를 첨가한 촉매를 사용하면 무수말레산의 수율이 전반적으로 낮아졌다.

Fig. 8에서 부텐의 전환율을 살펴보면 비스무스를 첨가한 촉매는 비교적 낮은 온도에서도 반응이 진행되며 400°C 이하에서 반응이 완결되어 부텐에 대한 반응성이 매우 높음을 알 수 있었다. Fig. 9에 나타난 무수말레산의 선택도는 이소프로판올과 벤질알콜로 환원시킨 비스무

스 첨가 촉매의 경우 무수말레산의 최대선택도가 75%로 비스무스를 첨가하지 않은 촉매에 비해 12% 정도 증가하였으며, 이소부탄올과 벤질알콜로 환원시킨 경우는 비스무스를 첨가함에 따라 최대선택도가 25%에서 73%로 크게 증가하였다. 지지체(티타니아)를 사용한 촉매의 경우는 지지체를 사용하지 않은 촉매에 비하여 낮은 온도에서 최대선택도를 나타내었으나 최대선택도는 작았다. 전환율도 비스무스를 첨가함에 따라 상승하였으며, 이로 인해 부텐으로부터 무수말레산을 제조할 때의 수율은 VPO 촉매에 비하여 약 2배 정도 증가하였다. 이는 비스무스를 첨가함에 따라 수율이 줄어드는 부탄의 산화반응과는 반대되는 현상이다.

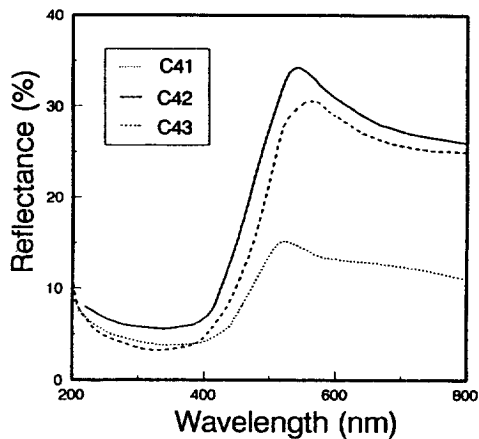


Fig. 10. UV-DRS profiles of VPO catalysts.

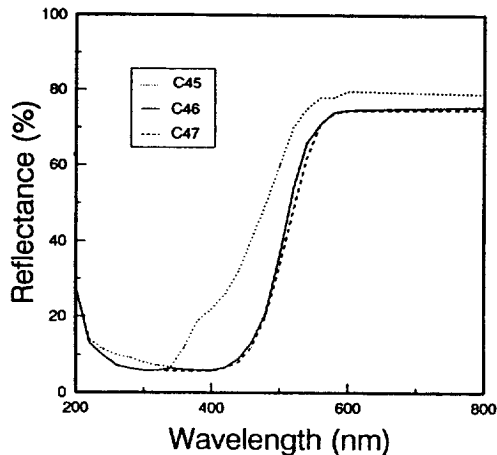


Fig. 11. UV-DRS profiles of VPBiO catalysts.

3-4. UV 확산반사분광(DRS) 분석

Fig. 10과 11은 VPO 촉매와 비스무스를 첨가한 촉매의 UV 확산반사분광 결과이다. O^{2-} 로부터 V^{5+} 로의 전하이동(charge transfer transition)에 기인한 강한 에너지 흡수곡선이 500 nm와 600 nm 사이에서 나타났으며, 600 nm와 800 nm 사이에서는 V^{4+} 의 전자전이(d-d transition)에 기인한 약한 흡수곡선이 나타났다. 그러므로 주된 전하이동은 O^{2-} 와 V^{5+} 사이에서 일어남을 알 수 있었다. 흡수곡선의 세기로부터 redox 메커니즘의 활성점인 V^{5+} 이온의 상대적인 양을 알 수 있으며, 흡수가 시작되는 파장의 위치로부터 valence band에서 conduction band로의 전이에너지를 구할 수 있다. 바나듐 촉매상에서의 선택산화반응은 격자산소를 이용하는 redox 메커니즘을 따르며[4], 격자산소가 생성되는

활성화에너지는 전자전이에너지의 크기에 비례한다. 이때 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전이에너지가 작을수록 선택산화반응 보다는 완전산화반응이 잘 일어나며, 전이에너지가 큰 촉매일수록 완전산화반응을 억제시켜 선택산화반응에 의한 생성물의 선택도를 상승시킨다[13].

Fig. 10에서 보는 바와 같이 VPO 촉매의 O^{2-} 에서 V^{5+} 로의 전하이동에 의한 흡수는 C41 촉매가 520 nm에서 일어났으며 C42와 C43이 각각 530 nm와 540 nm 부근에서 일어났다. 이를 전이에너지로 환산해보면 각각 2.380 eV, 2.336 eV, 2.292 eV로 $C41 > C42 > C43$ 촉매의 순으로 전이에너지가 감소하였다. 전이에너지와 생성되는 무수말레산의 최대선택도를 비교해 보면 부탄과 부텐의 경우 모두 C42 촉매가 가장 높고 다음으로 C41 촉매, C43 촉매의 순이었다. 즉 C42와 C43 촉매는 전이에너지의 크기와 선택도의 크기가 서로 비례하였으나 C41 촉매는 전이에너지가 제일 큼에도 불구하고 선택도가 C42 촉매보다 낮았다. 이러한 현상은 각 촉매의 흡수곡선의 세기로부터 설명될 수 있는 데, 즉 선택산화반응의 활성점인 V^{5+} 이온의 상대적인 양이 C41 촉매가 C42와 C43 촉매에 비해 매우 작으며 이러한 차이가 촉매활성을 낮추어 선택도에 영향을 미쳤다고 생각된다. 이는 XRD 실험에서 C41 촉매가 C42 및 C43 촉매와는 달리 V^{5+} 형태인 $VOPO_4$ 구조가 거의 나타나지 않는 것과도 일치하는 결과이다.

Fig. 11에 나타난 비스무스가 첨가된 C45, C46, C47 촉매에서는 전하이동에 기인하는 흡수가 각각 540 nm, 545 nm, 555 nm에서 시작되었고, 이들의 전이에너지는 각각 2.292 eV, 2.271 eV, 2.230 eV이었다. 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물을 환원제로 사용한 C45 촉매가 제일 높은 전이энер지를 나타내었으나 이소부탄올을 사용한 C46 촉매와의 차이는 매우 작았다. 이에따라 실제로 부탄과 부텐의 반응 시에도 두 촉매상에서 무수말레산의 선택도 차이가 거의 없었다. 비교적 낮은 전이энер지를 나타낸 C47 촉매의 경우는 선택도 역시 낮았다. 따라서 세 촉매 모두 전이에너지의 크기와 선택도와 상관이 적게 이론과 잘 일치하였는데, 이는 세 촉매의 흡수곡선의 세기가 거의 같은 것으로부터 알 수 있듯이 V^{5+} 이온의 상대적인 양이 거의 비슷하여 촉매의 구조적인 차이가 작기 때문이다. 이상으로부터 촉매 제조에 사용되는 환원제의 종류에 따라 전자전이에너지의 크기가 달라지고 이 때 흡수곡선의 세기가 비슷한 촉매간에는 선택도가 전이에너지의 크기에 의존함을 알 수 있었다.

VPO 촉매(C42, C43)와 비스무스를 첨가한 촉매(C45, C46)와의 UV 확산반사분광 결과를 비교하여 보면 비스무스의 첨가에 의해 촉매의 전이에너지가 상대적으로 감소되었음을 알 수 있다. 따라서 비스무스를 첨

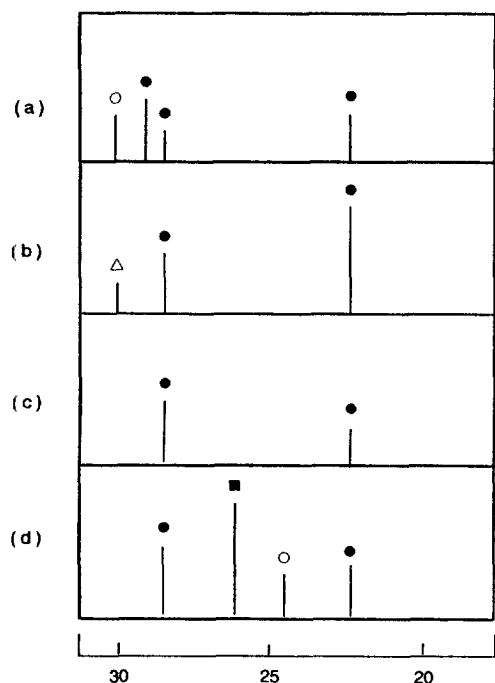


Fig. 12. The XRD peaks of VPO catalysts.

●: $(VO)_2P_2O_7$, △: β -VOPO₄, ○: α -VOPO₄, ■: TiO₂

가한 촉매를 사용함에 따라 부탄의 산화반응에서는 무수말레산의 선택도가 낮게 나타났으나, 부텐의 산화반응에서는 비스무스를 첨가한 촉매를 사용할 때 선택도가 오히려 상승하였다. 이는 비스무스 첨가 촉매의 흡수 곡선의 세기가 VPO 촉매보다 두배 이상 큰 것으로부터 알 수 있듯이 상대적으로 많은 V^{5+} 이온이 선택도에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. 즉 반응성이 낮은 부탄의 산화반응에서는 촉매표면에 활성점이 충분하기 때문에 전이에너지의 크기가 선택도를 결정하는 주 요소가 되지만, 반응성이 높은 부텐의 산화반응에서는 촉매상에 반응에 필요한 활성점이 부족한 상태이므로 전이에너지 크기 보다는 촉매 중의 V^{5+} 이온의 양에 더욱 큰 영향을 받는다고 해석되어진다.

3-5. X-선 회절 분석

제조된 VPO 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석을 시행한 결과 Fig. 12와 13에서처럼 선택산화반응의 활성점인 V^{4+} 이온을 포함하는 $(VO)_2P_2O_7$ 결정(vanadyl phosphate)과 V^{5+} 이온을 포함하는 β -VOPO₄ 결정 및 비활성인 α -VOPO₄ 결정 등이 나타났다. $(VO)_2P_2O_7$ 결정과 β -VOPO₄ 결정은 redox 조합을 이루어 선택산화반응을 진행시키므로[5] 두 결정이 함께

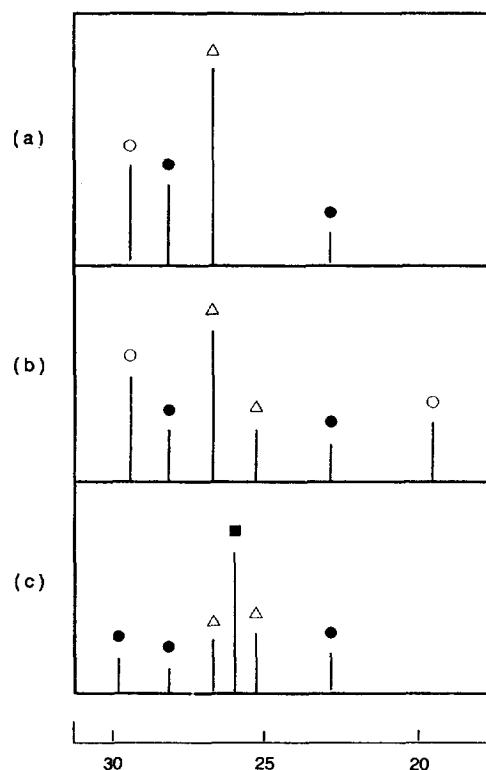


Fig. 13. The XRD peaks of VPBiO catalysts.

●: $(VO)_2P_2O_7$, △: β -VOPO₄, ○: α -VOPO₄, ■: TiO₂

Table 2. Crystal phases, morphological factors, mean valences, and maximum selectivity of prepared catalysts

Catalysts	Phases ^(*)	$f = I_{[020]} / I_{[204]}$	Mean valence of vanadium	Max. selectivity of MA(%)
C41	a only	0.67	4.11	27
C42	a+b	0.89	4.2	63
C43	a+c	0.43	4.4	25
C44	a+c	0.22	4.57	5
C45	a+b	0.5	4.67	75
C46	a+b	0.58	4.65	73
C47	a+b	0.52	4.62	52

*a: $(VO)_2P_2O_7$, b: β -VOPO₄, c: α -VOPO₄.

존재해야 효과적으로 무수말레산이 생성될 수 있다. 비스무스의 첨가에 따른 바나듐 결정의 구조와 무수말레산의 선택도 사이의 상관관계를 밝히기 위하여 앞절에서 구조적 영향을 상대적으로 많이 받는 것으로 생각되는 부텐의 선택산화반응 결과와 X-선 분석 결과를 비교 분석하였다. X-선 실험결과 $(VO)_2P_2O_7$ 결정은 모든 촉

매에서 나타난 반면 β -VOPO₄ 결정이 나타난 촉매는 C 42, C45, C46 및 C47이고, 이들 촉매상에서 무수말레산의 최대선택도가 Table 2에 나타난 바와 같이 다른 촉매에 비하여 높음을 알 수 있다. 특히 β -VOPO₄ 결정이 상대적으로 많은 C45와 C46 촉매의 경우, 무수말레산의 최대선택도도 매우 높은 73%를 나타내었다. 즉 비스무스를 첨가한 촉매에서 β -VOPO₄ 결정이 상대적으로 많이 존재하였고 이에 따라 비스무스를 첨가한 촉매를 사용한 반응에서 무수말레산의 선택도가 높게 나타났다. 비스무스 첨가에 따른 촉매의 구조적인 변화와 이에 따른 반응성의 차이는 앞절의 UV-DRS 분석결과와도 잘 일치된다.

한편 (VO)₂P₂O₇ 결정은 크게 [020] 평면($2\theta = 23^\circ$)과 [204] 평면($2\theta = 28^\circ$)으로 나눌 수 있다. (VO)₂P₂O₇ 결정의 [020] 평면과 [204] 평면의 상대적인 피크 세기의 비율 즉 morphological factor($f = I_{[020]}/I_{[204]}$)는 선택산화반응에서 생성되는 무수말레산의 선택도와 밀접한 관계가 있다[14]. Table 2에서 보면 비스무스를 첨가하지 않은 촉매에 있어서는 f 값이 0.89로 상대적으로 가장 큰 C42 촉매상에서 가장 높은 63%의 최대선택도를 보였으며, 따라서 morphological factor와 무수말레산의 선택도는 비례함을 알 수 있다. 이에 비해 비스무스 첨가 촉매의 경우 morphological factor는 0.5 정도로 C41이나 C42 촉매보다 작았으나, 무수말레산에 대한 선택도는 오히려 높았다. 이는 앞에서 언급한 β -VOPO₄ 결정의 크기가 선택도에 미치는 영향이 (VO)₂P₂O₇ 결정 중 [020] 평면의 상대적인 양이 선택도에 미치는 영향보다 더 크기 때문으로 해석된다.

3-6. 바나듐의 평균 원자가

제조된 촉매의 바나듐 평균원자가(mean valence of vanadium)와 선택도와와의 관계를 Table 2에 나타내었다. 비스무스를 첨가하지 않은 촉매의 경우 바나듐의 평균원자가는 대부분 4.2 근처의 매우 낮은 값을 보였으며, 지지체로 티타니아를 사용한 경우에 있어서만 4.57의 값을 보였다. 비스무스를 첨가한 촉매의 경우는 비스무스를 첨가하지 않은 촉매에 비해 평균원자가가 증가하였으며 이 때의 값은 4.65 정도로 거의 일정하였다.

앞서 밝혔듯이 바나듐 5가는 주로 α -VOPO₄와 β -VOPO₄ 형태로 존재하며 바나듐 4가는 (VO)₂P₂O₇ 형태로 존재하므로 α 와 β -VOPO₄ 결정이 많을수록 바나듐의 평균원자는 5에 가까워지게 된다. 따라서 X-선 회절 결과에서 보면 비스무스를 첨가함에 따라 촉매상에 β -VOPO₄ 결정이 많이 생성되었고, 이 결정은 전체 바나듐의 평균원자가를 5가 쪽으로 이동시켜 redox 메카니

즘을 따르는 선택산화반응을 촉진시키게 된다. 앞의 반응결과에서 보면 실제로 평균원자가가 상대적으로 높은 비스무스 첨가 촉매상에서 높은 무수말레산의 선택도를 나타내었으며, 최대선택도도 바나듐의 평균원자가가 증가함에 따라 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 다만 비스무스를 첨가하지 않은 촉매 중에서 C43과 C44 촉매에 있어서는 평균원자가가 4.4 및 4.57로 선택산화반응에 적합한 값을 나타내고는 있으나 최대선택도는 각각 25%와 5%로 매우 낮은 값을 보이고 있다. 이는 Fig. 12의 X-선 회절 결과로부터 설명되어질 수 있는데 C43과 C44 촉매는 5가인 VOPO₄ 구조 중에서 촉매활성을 가진 β -VOPO₄ 형태가 아닌 비활성의 α -VOPO₄를 주로 포함하고 있기 때문에 평균원자가는 높지만 선택성은 매우 낮은 것으로 해석된다.

4. 결 론

바나듐계 촉매상에서 부탄과 부텐으로부터 무수말레산을 제조하는 선택산화반응에서 촉매제조시 사용되는 환원제와 첨가제인 비스무스의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 환원제로 이소프로판올과 벤질알콜의 혼합물이 사용된 촉매가 부탄과 부텐의 경우 모두 무수말레산에 대한 선택도가 가장 높았다. 촉매에 비스무스를 첨가한 경우 부탄의 산화반응에서는 VPO 촉매에 비하여 전환율과 무수말레산에 대한 선택도가 감소되었으나, 부텐의 반응에서는 무수말레산에 대한 선택도가 증가되었다. UV 확산반사분광 분석결과 부탄의 경우는 V⁵⁺의 양에 관계없이 V⁵⁺에서 O²⁻로의 전자전이 에너지가 상대적으로 높은 비스무스를 첨가하지 않은 촉매상에서 무수말레산의 선택도가 높게 나타났으며, 부텐의 반응시에는 전자전이 에너지의 크기보다는 활성점인 V⁵⁺의 양이 많은 비스무스를 첨가한 촉매를 사용한 경우에 선택도가 높게 나타났다. X-선 회절 분석결과 비스무스가 첨가된 촉매에서 β -VOPO₄ 결정이 크게 성장되었으며, β -VOPO₄ 결정이 클수록 부텐에서 무수말레산으로의 선택도가 높음을 알 수 있었다. 또한 (VO)₂P₂O₇ 결정에서 [020] 평면의 [204] 평면에 대한 상대적인 비율인 morphological factor와 무수말레산의 최대선택도도 서로 비례함을 알 수 있었다. 바나듐의 평균원자는 비스무스가 첨가된 촉매에서 상대적으로 높았으며, 이는 평균원자가가 활성점인 β -VOPO₄ 결정의 크기와 서로 비례하기 때문이며 따라서 평균원자가가 큰 비스무스 촉매가 무수말레산의 선택도도 높게 나타남을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 촉매기술연구센터(RCCT) 및 한국과학재단(911-1002-028-2)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ai, M., Boutry, P., Montanal, R. and Thomas, G.: *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **43**, 3490(1970).
2. Ai, M., Boutry, P. and Montanal, R.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **32**, 2775(1970).
3. Hodnett, B. K., Permine, P. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **6**, 231(1983).
4. Brick, D. and Trifiro, F.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Rev.*, **18**(4), 333(1979).
5. Bordes, E. and Courtine, D.: *J. Catal.*, **57**, 236(1979).
6. Harold, H. K.: *Transition Metal Oxides : Surface Chemistry and Catalysts*, **45**, 178(1989).
7. Nakamura, M., Kawai, K. and Fujiwara, Y.: *J. Catal.*, **34**, 345(1974).
8. Hodnett, B. K.: *Catal. Rev.*, **27**, 373(1985).
9. Burrington, J. D., Kartich, C. T. and Grasselli, R. K.: *J. Catal.*, **81**, 489(1983).
10. Burrington, J. D., Kartich, C. T. and Grasselli, R. K.: *J. Catal.*, **87**, 363(1983).
11. Krenze, J. D. and Keulks, G. W.: *J. Catal.*, **61**, 316(1980).
12. 송승기 : Ph.D. Dissertation, Korea Univ.(1980).
13. Blanchard, M., Louguet, G. and Boreskov, G. K.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **43**, 814(1971).
14. Gaisor, M. and Machej, T.: *J. Catal.*, **83**, 472(1983).