

Co-Bi-Fe-Mo 다성분 혼합산화물 촉매의 구조특성이 프로필렌의 산화반응에 미치는 영향

황태수 · 박대원* · 최명재** · 정종식†

포항공과대학교 화학공학과

*부산대학교 화학공학과

**한국화학연구소 촉매1실

(1998년 4월 28일 접수, 1998년 10월 20일 채택)

Effect of the Structure and Morphology of Multicomponent Co-Bi-Fe-Mo Oxide Catalysts on the Propylene Oxidation

Tae Soo Hwang, Dae Won Park*, Myoung Jae Choi** and Jong Shik Chung†

Department of Chemical Engineering, POSTECH

*Department of Chemical Engineering, Pusan National Univ.

**Catalysis Research Div. 1, KRRICT

(Received 28 April 1998; accepted 20 October 1998)

요 약

Co, Bi, Fe, Mo를 포함한 다성분 촉매가 프로필렌 산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 종류의 촉매를 제조, 그 구조 특성을 BET, SEM, EPMA, ESCA 및 XRD로 살펴보고 반응특성과 연관지어 연구하였다. CM(Co, Mo 함유 염의 공침)의 경우 CoMoO₄ 단일상으로 구성되어 있으며 BFM(Co, Bi, Mo의 공침)의 경우 육각판상 형태의 MoO₃ 입자와 이 입자위에 α -Bi₂Mo₃O₁₂(BM), Fe₂(MoO₄)₃(FM) 상이 작은입자로 분산된 혼합입자로 구성되어 있었다. CM/BFM(CM 상을 전기 BFM 입자위에 공침법으로 담지시킴)은 MoO₃ 입자위에 CM, BM, FM이 작은 입자로 분산되었으나 BFM/CM(BFM을 CM 입자위에 공침 담지시킴)은 분산되지 못하고 CM과 BFM의 기계적 혼합물로 존재했다. CBFM 4성분 (Co, Bi, Fe, Mo) 공침촉매들은 성상이 CM/BFM 촉매와 비슷하였으나 CM 상이 더 잘게 분산되어 있고 이 작은 CM 입자위에 BM이 추가로 피복되어 있었다. 촉매활성은 물리적 혼합물 <CM/BFM<BFM/CM<CBFM 순으로 증가하며, 앞의 3촉매는 촉매활성이 CM 함량 10 무게% 미만에서 최대가 되었으나 CBFM 촉매는 CM 함량이 증가함에 따라 활성도 계속 증가하였다. 반응활성에 영향을 주는 인자는 상간의 긴밀한 접촉과 함께 주 반응상인 BM상과 산소 활성화상인 CM의 분산이며 이중에서도 반응이 느린 BM상의 분산이 더욱 중요한 것으로 밝혀졌다.

Abstract—Morphological and structural properties of several kinds of multicomponent oxides containing Co, Bi, Fe and Mo were characterized by means of BET, SEM, EPMA, ESCA and XRD, and their results were correlated with the results of catalytic activity tests for the propylene oxidation. CM (coprecipitation of Co and Mo precursor) was composed of pure CoMoO₄ phase. BFM (coprecipitation of Bi, Fe, Mo) was composed of mixtures of a large hexagonal plate-like structure of MoO₃ and small particles of MoO₃ on which α -Bi₂Mo₃O₁₂ (BM) and Fe₂(MoO₄)₃ (FM) phase are dispersed. CM/BFM series catalysts (CM was deposited on BFM particles by precipitation) showed dispersion of CM phase on BFM, whereas BFM/CM (BFM deposited on CM) did not show any dispersion of CM. CBFM catalysts (coprecipitation of Co, Bi, Fe and Mo) which had similar structures as CM/BFM were found to have more finely dispersed particles of CM on which BM phase was present as a coated layer. The catalytic activity increased in the order of mechanical mixture<CM/BFM<BFM/CM<CBFM. The activity became maximum at the CM content of less than 10 wt% for the former three catalysts, whereas the activity of CBFM increased monotonically with the CM content. The activity is governed by intimate contacts among phases and dispersion of main active phases of O₂-oxidizing CM and hydrocarbon-oxidizing BM. The dispersion of the latter is more important because of its slower oxidation rate.

Key words: Mo-Bi Multimetallic Oxides, Catalyst Preparation, Phase Identification, Phase Cooperation, Propylene Oxidation

†E-mail: jsc@postech.ac.kr

1. 서 론

석유화학공업에서 고분자재료의 중요한 단량체 중 하나인 아크릴산은 현재 상업적으로 가장 경제적인 제조법으로 인정받고 있는 프로필렌의 두 단계 산화공정이 널리 사용되고 있으며 국내에서도 이 공정으로 생산되고 있다. 그 첫 단계는 아크로레인을 생산하는 공정으로 Bi-Mo-O 촉매를 근간으로 하고 있고, 두 번째 단계는 아크릴산을 제조하는 단계로 V-Mo-O 촉매가 사용되고 있다[1]. 프로필렌의 산화에 의한 아크로레인의 제조는 현재 촉매로는 Bi, Mo, Fe, Co, Ni, Mn, P, V 등의 6개 이상의 원소를 포함하는 다성분계 산화물 촉매를 사용하고 있다[2].

지금까지 다성분계 상용 촉매가 매우 높은 활성과 선택성을 나타내는 이유를 밝히기 위하여 촉매의 구조나 산소전달 및 반응메카니즘에 대한 것을 연구하고 여러 가지 모델로 설명하려는 시도들이 있어 왔다. 특히 상용촉매의 주성분인 Co, Bi, Fe, Mo의 4성분에 대한 구조적 특성을 밝히고자 하는 연구가 몇몇 연구자들에 의해 시도되어져 왔다. Wolfs[3, 4] 등은 1-뷰텐의 선택산화반응과 XRD 및 ESCA 연구결과를 이용해 선택성이 높은 Bi-molybdates가 촉매의 표면에 있고, 다른 형태의 molybdate 등은 내부에 존재하여 활성을 높여준다는 Core model을 제시하였다. Isaev와 Margolis[5] 등은 모든 성분들이 표면에 골고루 존재하나 Bi이온이 증가함에 따라 촉매표면에서 Co/Mo 비가 줄어든다고 하였다. Filkova[6] 등도 쉘리카에 공침된 다성분 촉매상에서 ESR 및 X-ray microanalyzer에 의해 모든 원소가 3μm까지 골고루 분포한다고 하였다. 한편 Krylov[7] 등은 in-situ Mössbauer 실험을 통하여 모든 molybdate들이 표면에 존재하나 활성 구조는 Fe-molybdate와 Bi-molybdate 상의 경계영역이라고 주장하였으며, 이 경계영역에서 산소원자와 전자의 교환이 용이하여 활성이 증가한다고 주장하였다. 최근에 Morooka[8, 9] 등은 Bi-molybdate를 CoMoO₄와 Co_{11/12}Fe_{1/12}MoO₄ 위에 각각 공침시켜 촉매를 제조하여 반응한 결과 후자의 경우 활성과 선택성이 좋다고 보고하였다. 이러한 결과로부터 다성분계 촉매에서는 반응부분, 산소가 활성화되는 부분, 그리고 전달부분의 세 부분이 서로 균형되게 작동하는 Water tank 모델을 제시하였다.

본 연구에서는 프로필렌의 산화반응용 상업용 촉매의 주요 구성 성분인 Co, Bi, Fe, Mo의 다성분계 촉매에 대한 여러 가지 제시된 모델들의 적용성을 파악하고 특히 촉매의 표면 및 내부구조와 각 상들의 역할에 대해 더 상세히 알아보기 위해 여러 방법으로 다상촉매를 제조하여 구조 및 반응성을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매의 제조

촉매의 제조를 위해 Ammonium heptamolybdate((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Alfa, ACS), Bi(NO₃)₃·5H₂O(Shinyo Chem, Co. Ltd., First grade), Fe(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich, 99.99%), 그리고 Co(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich, 99%)을 시약으로 사용하였고, 제조방법은 각 촉매에 따라 다음과 같이 하였다.

2-1-1. CoMoO₄(이하 CM이라 칭함) 촉매의 제조

정량의 Ammonium heptamolybdate를 삼각 플라스크에 담긴 증류수에 넣고 heating mantle 위에서 magnetic bar로 교반하면서 용액의 온도를 80℃ 정도로 가열하여 용해시켰다. 이 용액에 당량비로 녹인 pH=1의 Co(NO₃)₂·6H₂O 수용액을 스포이드로 천천히 방울방울 떨어뜨렸다. 다 떨어뜨린 후에도 침전이 생성되지 않았는데, 진한 질산 용액으로 pH=1.5로 맞추었을 때 분홍색의 침전이 생성되었다. 침전이 생긴 상태에서 6시간 동안 교반하여 숙성시킨 후 rotavapor

를 사용하여 건조하였다. 건조된 precursor를 muffle furnace에서 250℃로 3시간 가열한 후 mortar로 분쇄한 뒤 다시 250℃에서 3시간 동안 가열하였다. 다시 mortar로 분쇄하여 80 mesh 체로 거른 후 공기를 흘리면서 450℃로 6시간 동안 가열하였다.

2-1-2. 다성분계 공침촉매(CBFM 및 BFM 계열) 제조

이들 촉매는 특허[10]에 기술된 방법에 따라 제조하였다. 즉 Ammonium heptamolybdate(이하 AHM) 36.8g을 37cc 증류수에 넣고 40℃로 가열하면서 교반하였다. 이때 pH=6.5이었다. 상기용액에 7cc 증류수에 1.5cc 진한 질산용액을 첨가하여 Bi(NO₃)₃·5H₂O 8.43g을 녹인 용액과 5cc 증류수에 Co(NO₃)₂·6H₂O 20.22g을 녹인 혼합용액을 천천히 떨어뜨렸다. 이때 pH=1.5이었고, 황토색의 침전이 생성되었다. 6시간 동안 교반한 후 순수한 CoMoO₄ 제조시의 후처리 과정과 같이 하였다. 이 촉매의 양론식은 Co₄BiFeMo₁₂O₄가 된다. 제조과정에서 Co(NO₃)₂·6H₂O의 양을 달리하여 4종류를 제조하였으며, 이후 이러한 다성분계 촉매들을 CBFM 계열로 명명하였다. 특히 이중에서 Co(NO₃)₂·6H₂O를 첨가하지 않고 BiFeMo₈O₄의 양론식이 되게 제조한 촉매를 BFM이라고 명명하였다. 이렇게 제조된 촉매들의 후처리과정은 CM촉매와 같다.

2-1-3. CM/BFM계열 촉매의 제조

상기의 공침법으로 제조된 BFM의 3성분계 촉매를 적정량의 AHM을 녹인 수용액에 넣고 잘 교반하면서 정량비로 Co(NO₃)₂·6H₂O를 녹인 수용액을 천천히 떨어뜨린 다음 진한 질산으로 pH=1.5로 맞추어, BFM위에 CoMoO₄가 침전되게 하였다. 이후의 후처리 과정은 순수한 CoMoO₄ 제조시와 같이 하였다.

2-1-4. BFM/CM계열 촉매의 제조

제조된 순수한 CoMoO₄(CM)을 AHM 정량을 녹인 수용액에 넣고 잘 교반하면서 BFM 제조시와 같이 Fe와 Bi염을 녹인 수용액을 천천히 떨어뜨려 침전이 생성되게 하였다. 이후의 후처리과정은 CM 제조시와 같이 하였다.

Table 1에 이렇게 제조된 3종류의 다성분계 촉매들에 대한 화학양론식과 촉매내에서 CM상의 무게비에 대한 자료가 나와 있다. CM상의 무게는 촉매제조시 투여한 양으로 계산된 값이다.

2-2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 특성은 질소 흡착, 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, 이하 TGA), X-선 회절분석(X-ray Diffraction, 이하 XRD라 칭함), SEM(Scanning Electron Microscopy), 그리고 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 등을 이용하여 조사하였다. 질소 흡착 측정은 Micromeritics사의 Physical Adsorption Analyzer(Model

Table 1. Preparations of catalysts

Catalysts	Stoichiometry	CoMoO ₄ wt fraction
CM	CoMoO ₄	1
BFM	BiFeMo ₈ O ₄	0
CBFM1	Co _{0.5} BiFeMo ₁₂ O ₄	0.053
CBFM2	Co ₂ BiFeMo ₁₂ O ₄	0.20
CBFM3	Co ₄ BiFeMo ₁₂ O ₄	0.37
CBFM4	Co ₈ BiFeMo ₁₂ O ₄	0.66
CM/BFM1	CoMoO ₄ /BiFeMo ₈ O ₄	0.13
CM/BFM2	2.3 CoMoO ₄ /BiFeMo ₈ O ₄	0.30
CM/BFM3	3.84 CoMoO ₄ /BiFeMo ₈ O ₄	0.50
CM/BFM4	6.15 CoMoO ₄ /BiFeMo ₈ O ₄	0.80
BFM/CM1	0.15 BiFeMo ₈ O ₄ /CoMoO ₄	0.13
BFM/CM2	0.36 BiFeMo ₈ O ₄ /CoMoO ₄	0.31
BFM/CM3	0.43 BiFeMo ₈ O ₄ /CoMoO ₄	0.37
BFM/CM4	0.66 BiFeMo ₈ O ₄ /CoMoO ₄	0.57

Accusorb 2100E)를 사용하여 액체질소 온도(77 K)에서 행하였다. 촉매의 표면적은 질소 흡착 등온선으로부터 BET식에 의해 구하였다. 촉매의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA(Perkin-Elmer Model TGS-min2)를 사용하였는데, 시료의 양은 10-20 mg이었으며, 승온 속도는 10 °C/min으로 하였고 질소를 흘리면서 실험하였다. 제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD(Rigaku DMAX-B)를 사용하였는데 CuK α radiation(30 kV, 25 mA)을 사용하여 4 degree/min으로 scan하였다. 촉매의 구조형상은 SEM(Hitachi S-570, 20 kV)으로 관찰하였다. ESCA(Perkin-Elmer Model PHI 5400)는 촉매표면의 성분분석과 함께 Ar⁺ ionsputtering(ThO₂, 10 A/min)한 후 내부의 여러 원소의 농도 및 결합을 분석하기 위하여 사용하였으며 시료를 pellet으로 사용하였다.

2-3. 반응 실험장치 및 방법

촉매의 활성과 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였으며, 반응기는 외경이 1/4"인 pyrex관에 연결하여 제조한 3/8" pyrex관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 위치한 열전대로 반응온도를 측정하였다. 반응온도는 반응기 외벽에 별도로 설치한 열전대로 PID 온도조절기를 사용하여 조절하였다. 또한 산화반응은 격렬한 발열반응이므로 국부 과열을 방지하고 열전도를 돕기 위하여 촉매 무게비로 10배의 glass beads(Polysciences, Inc., 105-150 μ m)를 물리적으로 혼합하여 반응기에 충전시켰다. 반응기에 공급되는 프로필렌은 질소 90%에 혼합된 10% 혼합가스(표준연구소 검인)를 사용하였다. 모든 기체는 molecular sieve trap으로 수분을 제거하여 사용하였다. 반응은 상압에서 온도를 변화시키면서(290-450 °C) 행하였다. 반응 생성물은 gas chromatography(Hewlett Packard 5890)을 이용하여 on-line으로 TCD(Activated carbon, 4m)와 FID(Capillary, silicon gum, 25m)를 번갈아 가며 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 비표면적 분석

Fig. 1은 여러 방법으로 제조된 촉매의 BET표면적을 촉매내의 CoMoO₄(이하 CM이라 칭함)의 무게비 변화에 따라 나타낸 것이다. 순수한 CM은 BET표면적이 5.39 m²/g이었으며 BFM은 1.84 m²/g이었다. 두 촉매의 mechanical mixture는 각 촉매 표면적의 산술평균으로 구하였다. 먼저 제조된 CM 상의 촉매 입자위에 BFM을 침전시킨 BFM

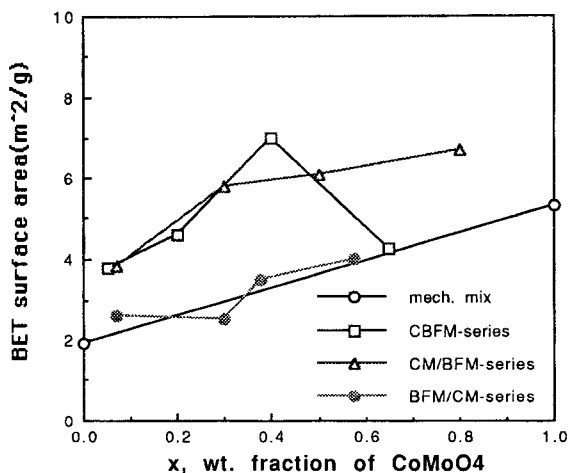


Fig. 1. BET surface area vs. wt fraction of CoMoO₄ for various multicomponent catalysts.

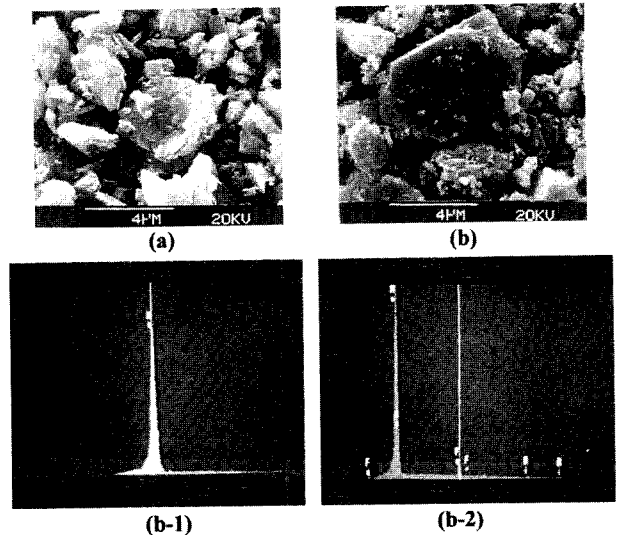


Fig. 2. SEM photographs of CoMoO₄ (a) and BFM (b), and EPMA spectra of the hexagonal crystal (b-1) and other particles (b-2) of BFM catalyst.

/CM 계열 촉매는 CM의 함량에 관계없이 거의 기계적으로 혼합한 촉매와 유사한 것으로 보아 BFM의 상들은 CM 상 입자위에 분산이 되지 않는 것으로 결론지어졌다. 반대로 기 제조된 BFM상의 입자위에 CM을 침전시킨 CM/BFM 계열 촉매는 CM의 양이 증가할수록 표면적이 꾸준한 증가세를 보였고, 특히 순수 BFM이나 CM 촉매들 보다 표면적이 높은 것으로 보아 CM은 BFM위에 잘 분산되어 있는 것으로 판명된다. CBFM-series 촉매는 CM의 양이 증가할수록 표면적이 증가하다가 0.374 무게비에서 최고치를 보인 후 감소하여 그 이후는 기계적으로 혼합한 촉매와 똑같은 비표면적을 나타내었다.

Fig. 2에 CM과 BFM촉매에 대한 SEM 분석 결과와 함께 BFM촉매에 대한 EPMA 분석 결과가 나와 있다. CM은 입자 크기가 다양하고 모양도 불규칙한 flake 형태를 하고 있으나 BFM은 육각 판상의 잘 발달된 결정구조 모양을 하고 있는 큰 입자와 CM에서처럼 작고 불규칙한 flake형태의 입자가 섞여 있었다. EPMA 분석 결과에서 보면, Fig. 2의 (b-1) 사진은 BFM 촉매[Fig. 2의 (b)]에서 중앙 부분에 위치한 육각판상의 큰 결정입자를 분석한 것인데 Mo 피크만 발견되는 것으로 미루어 MoO₃ 거대 결정인 것을 알 수가 있다. Fig. 2의 (b-2) 사진은 (b-1) 이외의 부분에 존재하는 크기가 작고 불규칙한 입자들의 EPMA 측정결과로 큰 Mo 피크 외에도 작은 크기의 Fe와 Bi 피크가 함께 존재하는 것을 알 수가 있다. 후의 XRD 결과로부터 이 Fe와 Bi의 피크에 해당되는 성분은 ferric molybdate(Fe₂Mo₃O₁₂)와 bismuth molybdate(Bi₂Mo₃O₁₂)의 결정상으로 밝혀졌다. 따라서 (b-2) 입자들은 MoO₃ 입자 위에 ferric molybdated와 bismuth molybdate 상이 비교적 작은 입자로 분산되어 있는 것으로 사료된다. Fig. 3과 4는 각각 CM/BFM 촉매들과 BFM/CM 촉매들의 SEM과 EPMA 결과들이다. Fig. 3의 CM/BFM 촉매들은 비교적 작은 입자들이 많이 분포하고 있고 CM 함량이 증가함에 따라 육각판상의 거대결정은 줄어들고 작은 입자들의 함량이 증가한다. 이것은 Fig. 1에서의 BET 표면적 증가 결과와 일치하며 EPMA의 (b-2) 부분의 측정결과로부터 MoO₃ 입자위에 CM(cobalt molybdate), BM 및 FM 상들이 분산되어 있을 것으로 추론된다. Fig. 4의 BFM/CM 촉매들은 CM의 함량이 작을 때(특히 (a), (b)의 경우)는 입자들의 성상이 Fig. 2(b)의 BFM 입자들과 유사하고 CM 함량이 증가할수록(특히 (d)의 경우) Fig. 2의 CM 촉매와 BFM 촉매의 기계적 혼합물처럼 보인다. 따라서

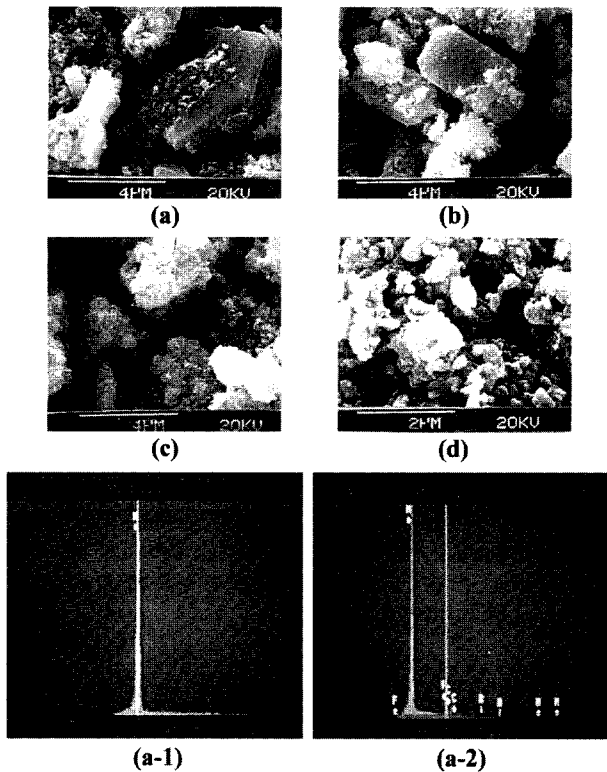


Fig. 3. SEM photographs of CM/BFM catalysts, and EPMA spectra of the hexagonal crystal (a-1) and other particles (a-2) of CM/BFM1 catalyst.

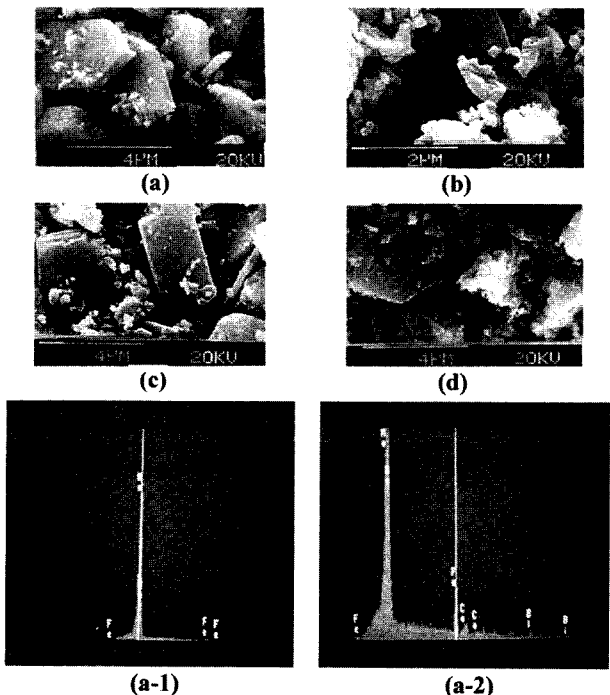


Fig. 4. SEM photographs of BFM/CM catalysts, and EPMA spectra of the hexagonal crystal (a-1) and other particles (a-2) of BFM/CM1 catalyst.

CM을 담체로 하고 그 위에 BFM을 침전시켰을 경우 BFM이 CM 위에 거의 분산이 되지 않는 것을 알 수가 있으며 이는 Fig. 1의 BET

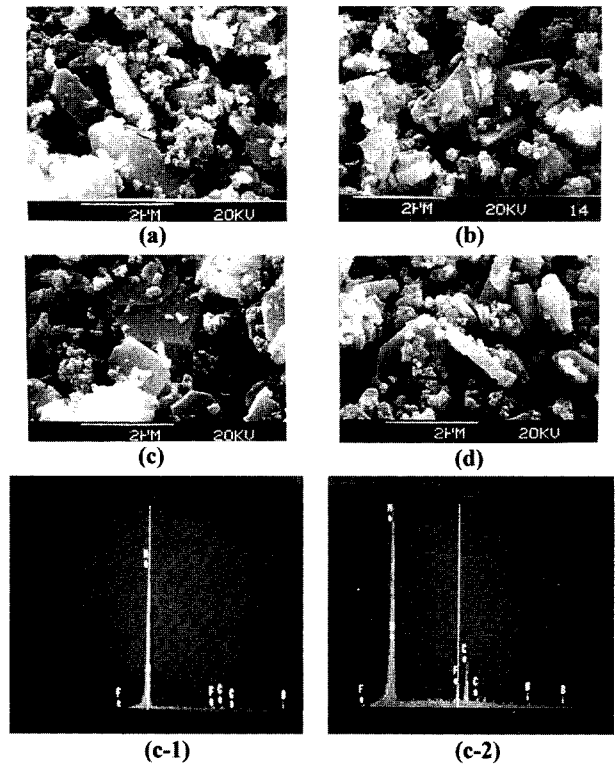


Fig. 5. SEM photographs of CBFM catalysts, and EPMA spectra of the hexagonal crystal (c-1) and other particles (c-2) of CBFM3 catalyst.

결과와 일치한다. Fig. 5는 CBFM 촉매들의 SEM 및 EPMA 결과들로서 SEM 결과에서 보면 MoO_3 거대 결정과 함께 작게 분산된 입자들이 많이 관찰된다. 대표적인 촉매인 Fig. 5(c)의 EPMA 측정 결과에 의하면 큰 판상 결정(c-1)이나 작은 입자(c-2)인 경우나 공히 큰 MoO_3 피크와 함께 Co, Fe, Bi의 작은 피크들이 나타나는 것으로 보아 MoO_3 입자위에 Co, Fe, Bi상을 함유한 입자들이 분산되어 있는 것으로 추정된다.

3-2. X선 회절 분석

X선 회절 분석결과가 Fig. 6-8에 나타나 있다. 각 그림에서 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (이하 BM이라 칭함)의 결정구조는 '0'이라는 숫자로, CoMoO_4 (CM) '1', MoO_3 의 결정구조는 '2', 그리고 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (이하 FM이라 칭함)는 '3', $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{X} < 0.9$)의 결정구조는 '4'의 숫자로 각각의 피크 위에 표시하였다. 2개 이상의 상이 중복되어 나타날 때는 그 중복 피크 위에 해당하는 상의 숫자를 모두 직렬로 나열하였다. 또한 각 상의 주 피크에 해당하는 피크 위에 그 상의 화학물 식을 표시하였다.

Fig. 6은 순수 CoMoO_4 와 BFM 촉매의 X선 회절 분석한 결과로 (a)의 BFM 촉매는 MoO_3 상, FM상, 그리고 BM상의 3상이 혼합되어 존재하고 있음을 알 수 있고 이는 앞의 SEM 사진과 EPMA 측정결과로부터 얻은 결론과 일치한다. 그림에서 MoO_3 , FM($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), BM($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 상의 주 피크에 해당하는 피크들의 상대적 세기는 대략 1 : 0.55 : 0.60 정도로 나타난다. (b)의 CoMoO_4 는 beta- CoMoO_4 의 구조를 가졌고, 또한 결정화된 $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 존재함을 알 수 있다. 그러나 MoO_3 피크는 발견되지 않는 것으로 보아서 순수한 CoMoO_4 상만 존재하는 것으로 생각된다. Fig. 7은 CM/BFM 계열 촉매에 대한 것으로 CM 양이 증가함에 따라 CoMoO_4 상의 주 피크의 세기가 상대적으로 급격히 증가한다. 한 가지 눈여겨 볼만한 것은 Fig. 7(a)의

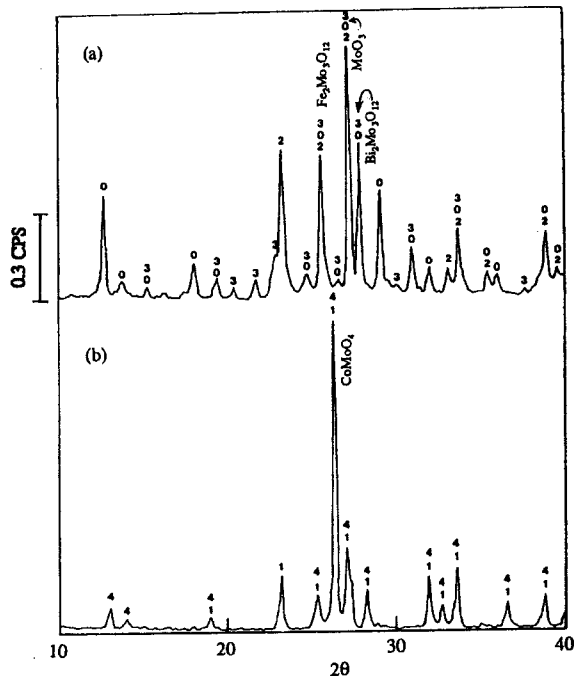


Fig. 6. XRD patterns of BFM (a) and CM (b).

0; Bi_2MoO_6 , 1; CoMoO_4 , 2; MoO_3 , 3; $\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$, 4; $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

결과로서 이 촉매의 제조시의 성분비를 Table 1에서 보면 CM:FM:BM의 몰비가 1:1:1이나 그림의 XRD 상에서는 이 성분들의 주 피크의 세기비가 1.0:0.9:0.15로서 BM의 피크 세기가 유난히 작다. 이는 BM상이 XRD에 나타나지 않는 작은 입자들로 분산되어 있다는 것을 의미한다. 또한 MoO_3 :FM:BM의 주 피크 비율이 1.0:(0.5-0.6):(0.4-0.6)으로 측정되어져 Fig. 6(a)의 순수 BFM에서 얻었던 피크 세기비인 1:0.55:0.60에 가까운 것도 CM이 BFM 표면위에 XRD로 감지되지 않는 아주 작은 입자로 잘 분산되었다는 사실을 뒷받침하며, 이는 Fig. 1에서의 CM/BFM 촉매의 표면적 증가 결과와 일치한다.

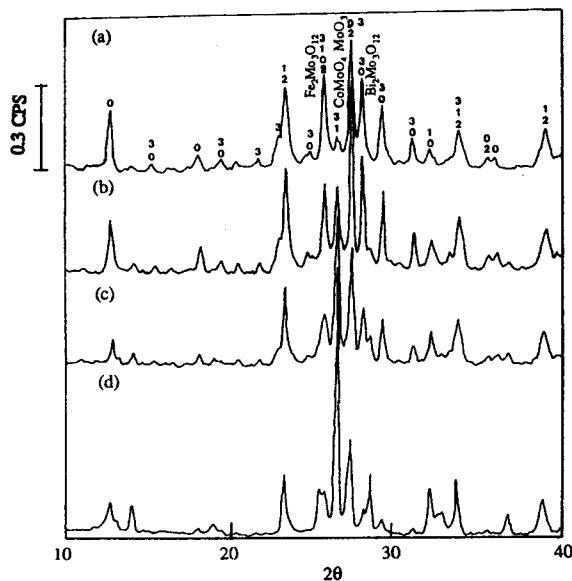


Fig. 7. XRD patterns of CM/BFM-series catalysts.

(a) CM/BFM1, (b) CM/BFM2, (c) CM/BFM3, (d) CM/BFM4

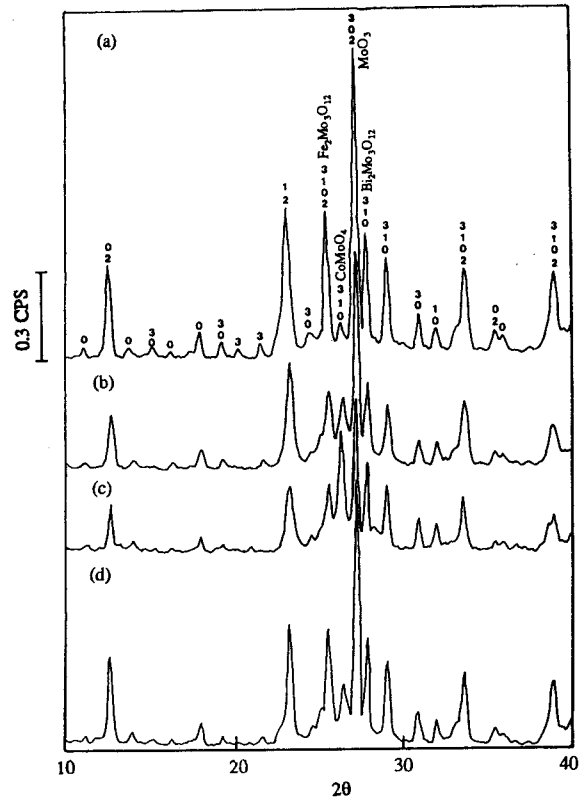


Fig. 8. XRD patterns of CBFM-series catalysts.

(a) CBFM1, (b) CBFM2, (c) CBFM3, (d) CBFM4

다. CBFM 계열 촉매의 X선 회절 분석의 결과는 Fig. 8에 나타나 있는데, 이 촉매의 XRD 피크는 순수 BFM과 CM촉매의 XRD pattern의 혼합임을 알 수 있고 다른 새로운 상은 형성되지 않았다. 단지 MoO_3 :FM:BM의 주 피크의 세기비[Fig. 8(a)의 경우]가 1.0:0.43:0.37로서 순수 BFM의 1.0:0.55:0.6에 비해 상대적으로 FM과 BM의 피크가 작다. 따라서 CBFM 공침 촉매에서는 FM 및 BM의 입자들이 BFM 촉매 경우에 비해 상대적으로 더 잘게 분산이 되어 있거나 무정형으로 있는 부분이 많은 것으로 생각된다. 실제 앞의 SEM과 EPMA분석으로부터 육각판상형의 큰 MoO_3 결정위에 FM, BM 및 CM이 작은 입자크기로 분산되어 있는 것을 감지할 수가 있었다. 촉매내의 CM 함량이 증가[Fig. 8에서 (a)에서 (d)로 이동]함에 따라 (a)에서 (c)까지는 CM상의 피크 세기에 비해 BFM상들의 피크 세기가 상대적으로 감소하는 것을 볼 수가 있었다. 그러나, (d)에서는 갑자기 CM 피크의 세기에 비해 BFM의 상들의 피크는 BFM의 함량 감소에도 불구하고 증가를 하였다. 촉매내 CM 함량이 과량인 (d)의 경우는 MoO_3 상의 함량이 적어 대부분의 CM이 (a)-(c)에서처럼 MoO_3 상위에 분산되지 못하고 순수 CM입자의 결정상태로 존재하는 것으로 사료된다. 이러한 결정상태의 CM에는 BFM(더 상세히는 BM과 FM)이 작은 입자로 분산이 되지 못하고 큰 결정입자로 석출되는 것으로 여겨진다. 이 결과는 Fig. 1의 CM 결정위에 BFM을 피복시킨 BFM/CM 촉매의 경우도 BFM이 CM위에 분산되지 못하고 표면적이 각각의 산술적인 합과 같게 나온 사실과도 일치한다. 따라서 (d)의 경우 어느 상도 분산이 되지 못했기 때문에 Fig. 1에서 보는 것처럼 표면적이 급격히 줄어든다. CM이 작은 입자로 분산이 되었을 때만 BM이나 FM이 분산된다는 사실은 대단히 흥미롭게 여겨진다.

3.3. ESCA분석

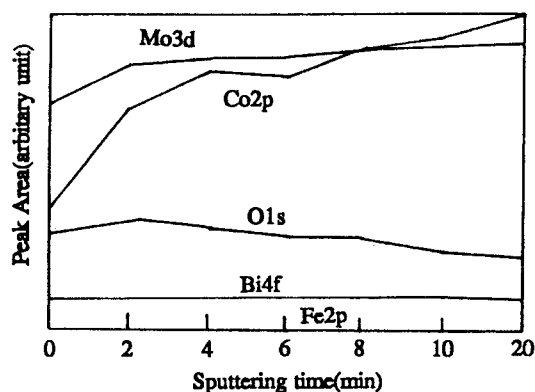


Fig. 9. Relative ESCA intensities of metal components in CBFM₃ catalyst.

Fig. 9는 CBFM₃ 촉매를 Ar⁺ ion으로 sputtering하면서 depth profile을 측정하는 것이다. Ar⁺ ion sputtering 속도는 Ta₂O₅일 경우에 1 nm/min이 되게 조절하였다. 그림에서 Mo의 경우 2 min까지 증가하다가 후로는 농도가 일정하였고, Co의 경우에는 농도가 계속 증가하였다. 그러나 Bi의 농도는 큰 변화가 없었으며 Fe의 농도는 매우 낮았다. 이상의 ESCA 결과는 모든 성분 원소가 표면에 존재하였다는 보고[15, 17, 19, 20]와 일치하였고, bulk로 갈수록 Co의 양이 증가하는 것으로 보아 Wolfs 등[14]의 결과와 유사하다. 위의 XRD 결과들과 종합하여 볼 때, CBFM 촉매의 구조는 MoO₃ 상에 CM, BM과 FM이 분산되어 있고 다시 분산된 CM 입자 위에는 BM이나 FM이 피복되어 있는 것으로 생각된다.

3-4. 프로필렌의 선택산화 특성

Fig. 10은 CoMoO₄와 BFM 각각을 섞어서 만든 기계적 혼합물의 반응 실험결과이다. 순수한 CoMoO₄와 BFM은 활성이 높지 않음을 알 수 있다. 그러나 기계적 혼합물의 활성은 각각에 비해서 매우 증대되었고, CM함량 10 무게%일 때 가장 높은 활성을 보였으며 온도에 따라 전환율의 증가폭은 더욱 커졌다. 이러한 기계적 혼합물에서의 활성증가효과(synergy effect)는 이미 여러 연구자들에 의해 주로 이성 분계에 대해 보고되었다. Carson 등[11]은 프로필렌의 선택산화에서 alpha와 gamma-bismuth molybdate의 기계적 혼합물의 활성 및 선택

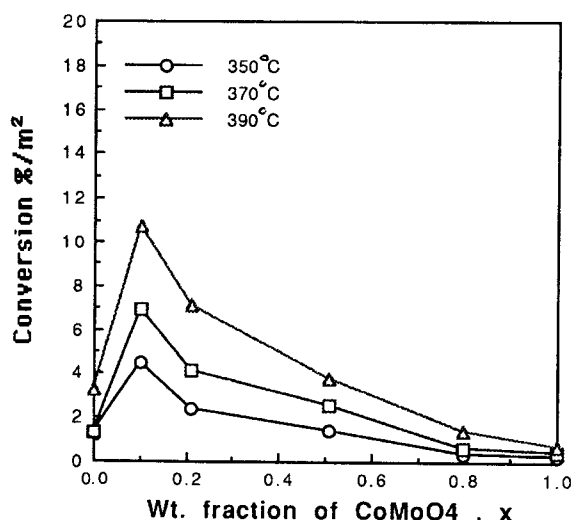


Fig. 10. Conversion per surface area vs. weight fraction of CM for various mechanical mixtures of CM and BFM.

성이 각각의 활성 및 선택성의 산술 평균값보다 월등히 높음을 발견하고, 이러한 현상을 'synergy effect'라 하였다. Delmon 연구팀[12]은 Sb₂O₃와 MoO₃상의 기계적 혼합물에 대한 isotope labelling 실험을 통하여 활성이 전혀 없는 Sb₂O₃로부터 MoO₃와의 혼합으로 synergy효과를 나타내는 것을 관찰하였고 이때 Sb₂O₃로부터 MoO₃상으로 격자산소가 이동됨을 보였다. 이 spill-over oxygen은 반응물로서 탄화수소를 산화시킬 뿐 아니라 MoO₃의 격자 산소를 활성화시키는 활성인자로서의 remote control 역할을 하는 것으로 주장되었다. 또한 Jamal 등[13]은 gamma-Bi₂MoO₆와 MoO₃를 반응기 속에 별도의 두 층으로 배열하여 프로필렌 산화반응을 실시한 결과, gamma-Bi₂MoO₆로부터 MoO₃상으로의 격자 산소의 spill-over 효과를 재차 확인하였다. 특히 Ozcan 등[14]은 MnMoO₄+MoO₃에서 MoO₃상의 격자 산소가 탄화수소를 선택 산화하는데 사용되고, MoO₃의 활성점은 MnMoO₄상으로부터의 spill-over oxygen으로 재생된다고 제안하였다.

따라서 synergy 효과에 의해 반응활성이 최대가 되기 위해서는 다음과 같은 두 가지 요건을 만족시켜야 할 것으로 사료된다. 첫째, 산소를 spill-over시키는 "donor"상(phase)의 면적과 산소와 반응하여 재활성화되는 활성점을 지닌 "acceptor"상의 면적간에 균형이 이루어져야 한다. 둘째, 두 상간의 접촉이 긴밀해야 한다. 그러나 이상의 연구결과들은 모두 2입자가 존재하고 각각의 입자는 단일상으로 되어 있어 2입자/2상 사이의 산소 spill over만을 이야기하고 있으므로, 현재 경우와 같이 2종류의 입자가 존재(BFM, CM의 혼합)하면서도 다상(BFM의 입자가 M, FM, BM의 3상을 포함)인 2입자/4상으로 되어 있는 현재의 경우에 직접 위의 모델이 적용되기는 무리가 있다. 하지만 만약 본 촉매계에서도 위 모델 메카니즘과 같은 원리에 의해 synergy 효과가 나타났다면, 비교적 산소의 산화-환원 활성이 높은 FM상과 CM상 중, CM상 즉 CM입자가 산소 donor로 보여진다. BFM입자가 자연 프로필렌 산화반응이 일어나는 acceptor상이 되어야 하며, 구체적으로는 BFM입자에 있는 3상 중 프로필렌 산화시 활성은 나쁘나 아크로레인에 대한 선택도가 가장 좋은 것으로 알려진 BM상[15]이 산소를 받아 재산화되는 acceptor 상일 것으로 추정된다. Fig. 10에 나타난 결과에서 CM상이 불과 10% 혼합되었을 때 활성이 최대가 되므로 반응 중 BM상에서의 재산화속도가 CM상에서의 산소 활성화 속도보다 느린 것으로 결론지을 수 있다.

Fig. 11은 BFM입자위에 CM을 담지한 CM/BFM 계열 촉매에 대한 CM 함량에 따른 활성도를 나타낸 것으로 Fig. 10의 기계적 혼합물 촉매와 마찬가지로 CM함량이 10% 미만의 작은 양일 때 활성이

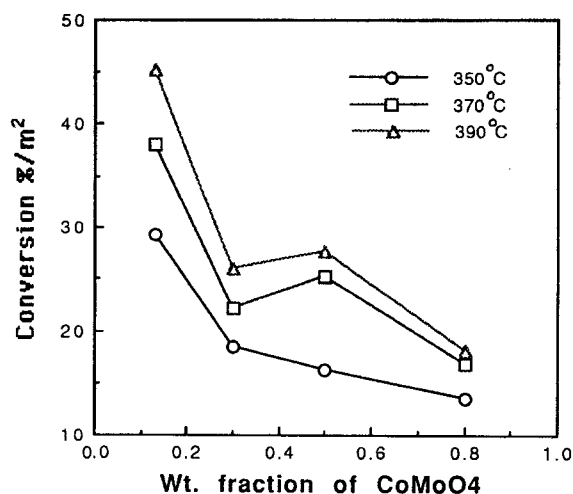


Fig. 11. Conversion per surface area vs. weight fraction of CM for CM/BFM-series catalysts.

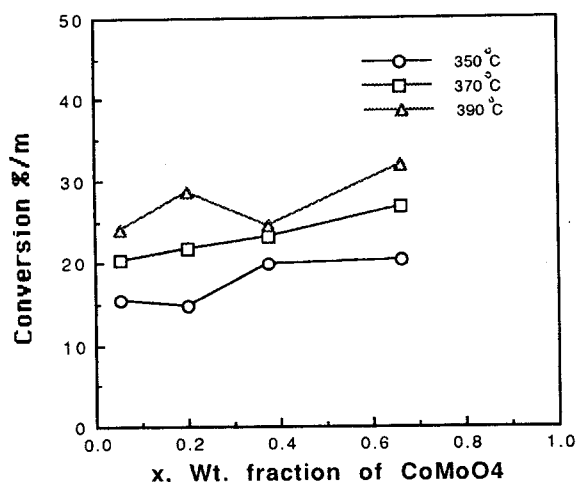


Fig. 12. Conversion per surface area vs. weight fraction of CM for CBFM-series catalysts.

최대가 될 것으로 예상된다. 기계적 혼합물 촉매에 비해 CM/BFM의 최대전환율이 4배 정도 증가한 것은 CM/BFM이 혼합물 촉매보다 두 상 사이의 접촉이 더 긴밀해졌기 때문이라고 생각된다. 이러한 최대 전환율이 보이는 경향은 BFM/CM 촉매의 경우도 마찬가지로 CM함량 10% 미만에서 나타났다.

Fig. 12는 공침한 촉매인 CBFM에 대한 것으로 위의 3촉매들과는 다른 경향을 보였다. 즉 CM 함량의 증가에 따라 활성이 최대점을 보이지 않고 완만하게 계속 증가하는 경향을 보였다. Fig. 10 및 11의 결과에 의하면 Fig. 12의 공침촉매에서도 CM의 함량이 증가하면 반응활성은 급격히 감소해야만 한다. 따라서 CBFM 공침 촉매는 그 성상이 SEM이나 EPMA로는 비슷해 보이는 CM/BFM 계열 촉매와는 다른 것으로 결론지어진다. CM 함량이 많아짐에 따라 반응에 제한적인 요소인 acceptor상이 있는 BFM의 양이 감소한다고 생각할 때 반응활성의 증가는 결국 BFM상들의 표면적의 증가에 기인하는 것으로 보여진다. BFM 촉매내 상들 중에서도 반응이 일어나는 BM상의 표면적 증가가 중요하다. 앞의 SEM과 EPMA 결과에서는 MoO₃위에 BM, FM 및 CM이 작은 입자로 분산되어 있고, XRD 결과로부터는 이중에서도 CM의 작은 입자로의 분산도가 훨씬 더 심한 것으로 나타났으며 BM은 CM이 작은 입자로 분산이 되었을 때만 함께 분산이 잘 되는 것으로 나타났다. 또한 ESCA에서는 촉매 내부로 갈수록 CM 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 사실로부터 CBFM 촉매는 CM이 MoO₃ 입자위에 작은 입자로 분산이 되고 일부 BM이 다시 분산된 CM 입자위에 분산(또는 CM 입자를 피복)하고 있는 것으로 유추할 수가 있으며, 이런 연유로 CM 함량이 증가하면 BM 표면적도 따라서 증가하여 촉매활성이 완만한 증가를 보이는 것으로 사료된다.

본 논문에서의 실험결과로는 아직 FM에 대해서는 그 역할이 명확하게 이해되지 않았으며 이는 추후 연구에서 보고하고자 한다.

4. 결 론

이상의 연구결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) CM 입자는 불규칙한 flake 모양으로 CoMoO₄상으로만 이루어진 1입자 1상 촉매였으며, BFM은 육각판상결정의 MoO₃와 MoO₃ 결정상에 ferric molybdate(MF), bismuth molybdate(BM)상이 잘게 분산되어 있는 비교적 작은 입자의 혼합 입자들로 구성된 2입자 3상 구조로 되어 있다.

(2) CM/BFM 담지 촉매의 경우 CM은 BFM 입자위에(구체적으로 MoO₃상위에) 분산이 되었으나, BFM/CM 담지 촉매의 경우 BFM은 CM상위에 전혀 분산이 되지 않고 BFM과 CM의 기계적 혼합물 형태로 존재했다.

(3) CBFM 4성분 공침촉매의 경우 육각형판상구조의 결정 MoO₃는 CM, BM, FM을 분산시키는 담체 역할을 하며, 이중 BM의 일부는 다시 작게 분산된 CM입자위에 피복이 되어 CM 함량이 증가할수록 BM 표면적도 완만히 증가하였다.

(4) 프로필렌의 산화반응시 반응활성은 기계적 혼합물 <CM/BFM < BFM/CM < CBFM 순으로 증가하였다.

(5) 기계적 혼합물 및 담지촉매들은 반응활성이 CM 함량 10% 미만에서 최대가 되었으며, 이는 BM상에서의 프로필렌 산화반응이 CM상에서의 산소 spill-over 속도보다 느리기 때문으로 여겨졌다.

(6) CBFM 4성분 공침촉매의 경우는 전자의 촉매들과 달리 반응활성이 CM 함량증가와 함께 계속 완만하게 증가하였으며, 이는 BM 표면적의 증가에 기인하였다.

참고문헌

1. Nemeć, J. W. and Bauer, J. W.: "Encyclopedia. Polym. Sci. Eng.", 211(1985).
2. Hucknall, D. J.: "Selective Oxidation of Hydrocarbons", 124(1974).
3. Wolfs, M. W. J. and van Hoff, J. H. C.: "Preparation of Catalysis I", ed. by Delmon P., Jacobs, P. A. and Poncelet, G., 161(1976).
4. Wolfs, M. W. J. and Batist, Ph. A.: J. Catal., **32**, 25(1974).
5. Isaev, O. V. and Margolis, L. Ya.: "Prep. Catalysts I", ed. by Delmon, B., Jacobs, P. A. and Poncelet, G., 177(1976).
6. Filkova, D. G., Petrov, L. A. and Shopov, D. M.: J. Catal., **88**, 119 (1984).
7. Krylov, O. V., Maskimov, Yu. V. and Margolis, Ya. L.: J. Catal., **95**, 289(1985).
8. He, D.-H., Miura, N., Ueda, W. and Morooka, Y.: Shokubai, **31** (6), 341(1989).
9. Morooka, Y. and Ueda, W.: Shokubai, **30**(2), 104(1988).
10. Kawajiri, T., Onodera, H., Uchida, S., Taishi, Y. A. and Nishinomiya, M. W.: US Patent, 4, 873, 217(1977).
11. Carson, D., Coudurier, G., Forissier, M. and Verdine, J. C.: J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1, **79**, 1921(1983).
12. Weng, L. T., Ruiz, P. and Delmon, B.: J. Molecular Catal., **52**, 349 (1989).
13. El Jamal, M., Forissier, M. and Coudurier, G.: React. Kinet. Catal. Lett., **37**(2), 349(1988).
14. Ozakan, U., Gill, R. C. and Smith, M. R.: J. Catal., **116**, 171(1989).
15. Cha, T. B., Choi, M. J., Park, D. W. and Chung, J. S.: J. Korean Ind. Eng. Chem., **3**(1), 53(1992).