

아크로레인 산화용 Mo-V 계 혼합산화물 촉매의 상승효과 (I)

나 석 은 · 김 경 훈 · 정 종 식* · 박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과

*포항공과대학 화학공학과

(1992년 9월 24일 접수, 1992년 10월 22일 채택)

Synergistic Effects of Mo-V Based Mixed Oxide Catalysts for Acrolein Oxidation(I)

Suk-Eun Na, Kyung-Hoon Kim, Jong-Shik Chung*, and Dae-Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University, 609-735 Pusan, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology

(Received September 24, 1992, Accepted October 22, 1992)

요 약 : 공침법으로 제조한 vanadium molybdate와 copper molybdate촉매의 기계적 혼합물과 V_2O_5 와 MoO_3 의 기계적 혼합물을 아크로레인의 선택 산화반응용 촉매로 사용하여 각각의 금속산화물 사이의 상승효과에 대하여 고찰하였다. 반응실험 결과 혼합촉매를 사용한 경우 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율이 증가하였으며 이는 remote control mechanism으로 설명할 수 있었다. 열중량 분석결과 혼합촉매에서 격자산소가 방출됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: Mechanical mixtures of vanadium molybdate and copper molybdate catalysts prepared by coprecipitation method, and those of MoO_3 and V_2O_5 were used to study the synergistic effects between each metal oxide for the selective oxidation of acrolein. The catalytic activity results revealed that the conversion of acrolein and yield of acrylic acid were increased with the mixture catalysts and it could be explained by a remote control mechanism. Thermal gravimetric analysis confirmed the evolution of lattice oxygen in the mixture catalysts.

1. 서 론

아크릴산의 제조과정 중에서 현재 상업적으로 가장 경제성이 있는 제조 방법은 프로필렌의 두 단계 산화 공정인데 첫번째 반응기에서 먼저 프로필렌을 산화하여 아크로레인을 합성한 다음 두번째 반응기에서 이것을 다시 산화하여 아크릴산을 얻는 것이다. 1단계 반응인 아크로레인의 생성반응에는 약 400°C 부근에서 Bi-Mo-O 계의 혼합 산화물 촉매를 사용하고 있고, 2단계 반응인 아크릴산을 생성하는 공정은 약 300°C 부근에서 Mo-V-O 계의 혼합 산화물을 촉매로 많이 사용하고 있다[1-4]. 이러한 다성분계 혼합 산화물의 촉매작용 및 반응경로를 밝히기 위하여 촉

매자체의 구조, 활성점, 구성 금속의 상간 상호작용에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 프로필렌으로부터의 아크로레인 합성에 관해서는 많은 연구가 진행되어 오고 있으나 아크로레인을 공기로 산화하여 아크릴산을 합성하는 부분에 관한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 몰리브덴, 바나듐, 구리 등을 함유한 금속 산화물 촉매를 제조한 후 이들을 기계적으로 혼합한 촉매를 사용하여 고정층 연속 반응기에서의 반응실험을 통하여 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율을 조사함으로써, 이들의 접촉면에서 나타나는 synergy 효과에 대한 고찰을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 촉매

Mo-V 계의 혼합 산화물 촉매는 특허[5]에 소개된 제조 방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. Ammonium heptamolybdate(AHM, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 넣고 40°C로 가열하면서 교반하여 용해시킨 다음, ammonium vanadate(AV, NH_4VO_3)를 증류수에 넣고 oxalic acid를 소량 첨가하여 완전히 용해시킨 용액과 혼합하였다. 이 혼합용액에 암모니아수를 첨가하여 적절한 pH를 조절한 후 상온에서 12시간 동안 교반하면서 침전을 숙성시킨 다음 rotary vacuum evaporator에서 150°C로 건조시킨다. 촉매의 소성은 공기 분위기에서 400°C에서 4시간 동안 실시하였다. 이렇게 하여 제조된 Mo-V-O 혼합 산화물 촉매를 VM 촉매라 명명하였다.

CuMoO_4 촉매는 AHM 수용액과 일정 양의 copper nitrate(CN, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 넣고 소량이 진한 질산을 천천히 주입하여 만든 수용액의 혼합물로 부터 공침에 의하여 제조하였고 이 CuMoO_4 를 CM 촉매로 명명하였다. 한편 MoO_3 (Junsei, EP)와 V_2O_5 (Fisher, EP)는 시약을 전혀 없이 그대로 사용하였다.

기계적 혼합촉매는 각각의 금속 산화물 촉매 일정량을 취하여 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분 동안 교반한 다음 용매를 증발시키고 건조기에서 80°C로 12시간 건조시켜 제조하였고 이 촉매는 M-M1+M2로 명명하였다. 여기서 M1과 M2는 각각의 금속산화물을 나타낸다. M-CM+VM-1 촉매의 예를들면 이것은 copper molybdate와 vanadium molybdate의 기계적 혼합 촉매이며 copper molybdate의 무게 분율이 0.14이다. 이들 혼합촉매의 조성과 BET 장치를 이용하여 측정된 비표면적을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 기계적 혼합물의 경우 각각의 금속산화물 촉매의 비표면적 값을 이용하여 무게 분율대로 계산한 결과와 거의 같은 값을 보임을 알 수 있다.

제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD(Rigaku DMAX-B)를 사용하였고 X-선 source는 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ radiation(30KV, 25 mA)을 사용하였다. 한편 촉매의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA(Perkin-Elmer)를 사용하였는데, 시료의 양은 10-20mg이었으며 승온 속도는 10°C/min으로 하였고 질소 혹은 공기를 운반 기체로 사용하였다.

Table 1. Composition and Specific Surface Area of Mechanical Mixture Catalysts

Catalyst	MI(weight fraction)	BET Surface area(m ² /g)
V_2O_5	1.0	4.12
MoO_3	1.0	0.88
VM	1.0	8.43
CM	1.0	1.52
M-CM+VM-1	0.14	7.39
M-CM+VM-2	0.33	6.22
M-CM+VM-3	0.45	4.30
M-V+M-1	0.20	1.53
M-V+M-2	0.29	1.82
M-V+M-3	0.55	2.66
M-V+M-4	0.75	3.31

2.2. 반응실험

아크로레인을 공기로 산화하여 아크릴산을 제조하는 실험에는 직경 1/4인치, 길이 10cm의 스텐레스제 관형 반응기를 사용하였다. 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 1%의 아크로레인과 89%의 공기를 사용하였고, $\text{GHSV}=4 \times 10^5 \text{hr}^{-1}$ 의 조건에서 반응온도는 320-380°C의 범위에서 반응실험을 수행하였다.

생성물은 FID와 TCD가 부착된 가스크로마토그래프를 사용하여 on-line으로 분석하였다. CO와 공기는 molecular sieve칼럼, CO_2 와 아크로레인은 Porapak Q 칼럼으로 분석하였고 아크릴산과 초산은 AT-1200+ H_3PO_4 칼럼으로 분석하였다. 한편 반응의 전 화율과 수율은 아크로레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

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

3. 결과 및 고찰

순수한 V_2O_5 와 MoO_3 의 기계적 혼합물인 M-V+M-1, 2, 3, 4 촉매 0.2g에 대한 반응실험을 수행하여 320°C와 350°C에서의 V_2O_5 의 무게 분율에 대한 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율 변화를 각각 Fig. 1과 2에 나타내었다. 순수한 MoO_3 는 반응활성이 거의 없었고, 순수한 V_2O_5 는 아크릴산의 수율이 낮았다. 그러나 이 두가지의 혼합 촉매에서는 모든 혼합물이 MoO_3 보다 전화율이 증가함을 보이고 있고,

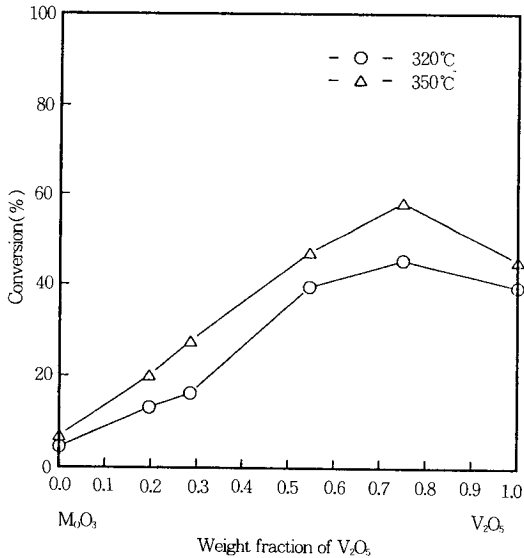


Fig. 1. Conversion of acrolein with M-V+M series catalysts.

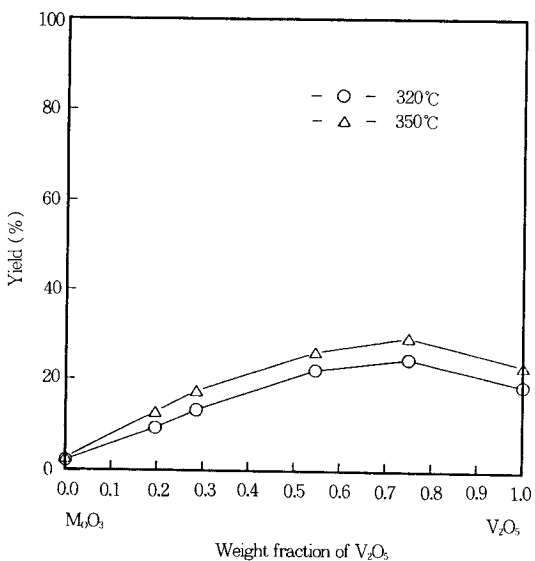


Fig. 2. Yield of acrylic acid with M-V+M series catalysts.

V_2O_5 에 각각 25wt%와 45wt%의 MoO_3 를 혼합한 M-V+M-4와 M-V+M-3 촉매에서는 순수한 V_2O_5 보다 아크릴산의 수율이 향상됨을 알 수 있다.

기계적 혼합촉매의 synergy 효과를 고찰하기 위하여 M-V+M-3 촉매에 대하여 TGA 분석을 실시하

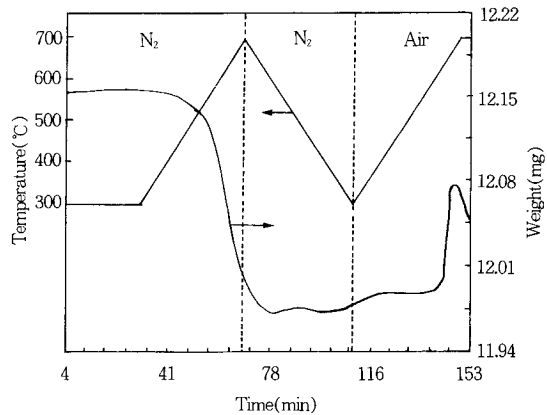


Fig. 3. TGA result in N_2 /Air for M-V+M-3 catalyst.

여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서는 300°C에서 700°C까지 질소 분위기에서 10°C/min씩 온도를 상승시키면서 촉매의 중량 감소를 관찰한 후 다시 온도를 300°C까지 내리고, 이번에는 질소대신 공기 분위기에 다시 700°C까지 같은 승온 속도로 온도를 올리면서 중량 증가를 관찰하였다.

Fig. 3에 나타난것 처럼 기계적 혼합물 촉매의 경우 600°C 이하에서도 중량 감소가 관찰되었다. 순수한 V_2O_5 의 TG/DTA 분석 결과 660°C까지는 중량 감소가 발견되지 않았고, 순수한 MoO_3 의 경우에도 MoO_3 의 증발에 의한 것으로 판단되는 0.1wt% 이하의 아주 작은 중량 감소만 620°C 부근에서 관찰되었으므로[6] MoO_3 와 V_2O_5 의 기계적 혼합물에서 관찰되는 중량감소는 격자산소의 방출에 의한 것으로 판단된다. 이 촉매에 공기를 공급하면서 승온한 결과 약 630°C부터 중량이 증가함을 알 수 있는데 이것은 촉매가 기체상태의 산소를 흡수하여 격자산소가 생성되기 때문인 것으로 판단된다. 한편 Liu 등[7]도 60 mol%의 V_2O_5 와 40 mol%의 MoO_3 를 기계적으로 혼합한 혼합촉매와 Mo-V-O 공침촉매에 대한 실험 결과에서 두가지 촉매의 격자산소 방출 특성이 매우 유사함을 밝혔다.

$CuMoO_4$ 촉매와 VM 촉매의 기계적 혼합물에 대한 반응 실험결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. $CuMoO_4$ 의 무게분율로 0.14, 0.33, 0.60에 해당하는 CM과 VM의 혼합 촉매와 순수한 $CuMoO_4$ 와 VM 촉매에 대한 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 수율을

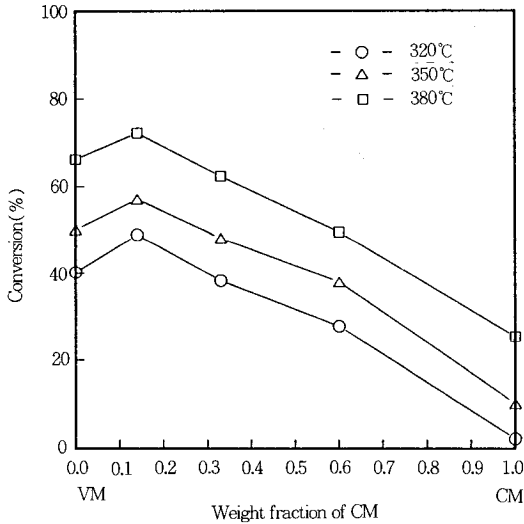


Fig. 4. Conversion of acrolein with M-CM+VM series catalysts.

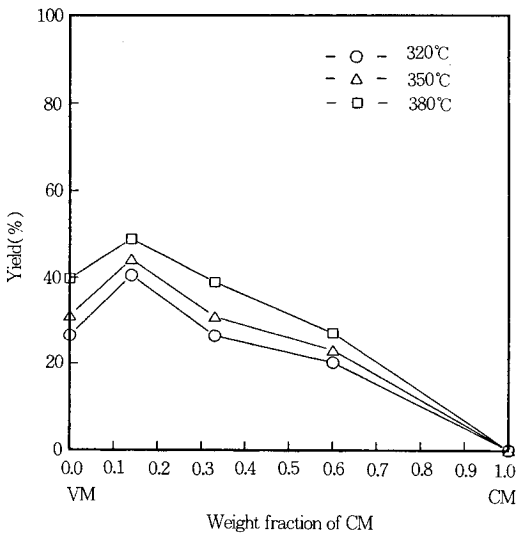


Fig. 5. Yield of acrylic acid with M-CM+VM series catalysts.

나타내고 있다. CuMoO_4 의 무게분율이 0.14인 경우의 혼합촉매는 VM보다 전화율과 수율이 높음을 알 수 있다. CuMoO_4 는 아크릴산의 선택도가 전혀 없음을 고려할때 이것은 두 촉매의 계면에서의 synergy 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

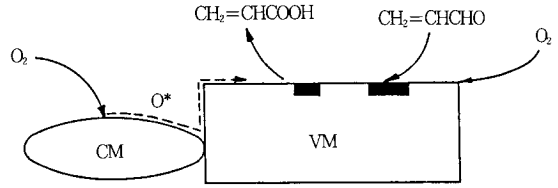


Fig. 6. Remote control mechanism for M-CM+VM catalyst.

기계적 혼합촉매에 대한 synergy 효과는 일반적으로 새로운 상이나 고용체의 형성, 이원기능 촉매작용, remote control mechanism 등에 의한 것으로 알려져 있다[8]. 새로운 상이나 고용체의 형성을 확인하기 위하여 기계적 혼합물의 XRD 분석을 실시하였으나 각각의 CuMoO_4 와 VM에 존재하는 상 이외에는 다른 peak가 관찰되지 않았다. 또한 이원기능 촉매작용의 경우도 반응 중간물질이 강하게 흡착되어 있기 때문에[3] 한 촉매상에서 다른 촉매상으로의 이동이 어려워 그 가능성은 희박한 것으로 판단된다. 따라서 남은 가능성은 접촉면을 통한 격자산소의 이동(spill-over)으로 인하여 활성이 증가한다는 remote control mechanism이다.

Delmon 등[9]은 동위원소인 ^{18}O 을 사용하여 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 와 MoO_3 의 기계적 혼합촉매를 사용하여 isobutene의 산화에 의한 methacrolein 생성반응을 수행한 결과 접촉면에서 spill-over oxygen이 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 로부터 MoO_3 로 이동된다고 주장한 바 있다. 이들의 remote control mechanism을 본 연구의 CuMoO_4 와 VM의 혼합촉매에 적용하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다. 일반적인 선택산화 반응의 경우와 마찬가지로 vanadium molybdate 촉매는 아크롤레인 산화하는데 격자산소를 소비하여 환원된 상태로 되고 다시 공기중의 산소를 흡수하여 격자산소로 전환시키는 역할을 하고 있다. CuMoO_4 는 산소를 흡착하여 접촉면을 통하여 격자산소를 vanadium molybdate 촉매에 제공하여 환원된 촉매의 산화를 도우는 것으로 판단된다. 그러나 비록 XRD 분석에서는 새로운 상의 존재가 확인되지 않았다고 해도 CuMoO_4 와 VM의 접촉면에서의 고체상 반응을 완전히 배제할 수는 없을 것으로 추측되므로 이에 관한 연구가 더 계속되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

MoO₃와 V₂O₅의 기계적 혼합물과 CuMoO₄와 Mo-V-O의 기계적 혼합물 촉매가 각각의 금속산화물이 단독으로 사용된 경우에 비하여 좋은 활성과 수율을 나타내었다. 반응 전과 반응 후의 촉매에 대한 XRD 분석과 TGA에 의한 격자산소의 흡수 및 방출 실험을 실시한 결과 각각의 금속산화물의 접촉면에서 spill-over oxygen이 이동하여 synergy 효과가 나타나는 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 촉매기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. H. Vage and C. R. Adams, *Adv. Catal.*, **17**,

151(1967).

2. W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **4**, 27 (1970).
3. G. W. Keulks, L. D. Krenzke, and T. M. Notermanm, *Adv. Catal.*, **27**, 183(1977).
4. R. K. Grasselli and J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
5. Japan Patent 86-11, 211(1986).
6. M. J. Choi, J. S. Chung, and D. W. Park, Annual Research Report, MOST(1992).
7. Z. X. Liu, K. Xie, Y. Q. Li, and Q. X. Bao, *J. Catal.*, **119**, 249(1989).
8. L. T. Weng, P. Patrono, E. Sham, P. Ruiz, and B. Delmon, "New Developments in Selective Oxidation", ed. G. Centi and F. Trifiro, pp 797-806, Amsterdam, Elsevier(1990).
9. F. Y. Qiu, L. T. Weng, P. Ruiz, and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **47**, 115(1989).