

Mo-V-W-O 촉매상에서 아크로레인의 선택산화반응에 대한 텅스텐의 영향

나 석 은 · 박 대 원 · 정 종 식*

부산대학교 공과대학 화학공학과

*포항공과대학 화학공학과

(1992년 11월 24일 접수, 1993년 3월 2일 채택)

Effect of Tungsten on Selective Oxidation of Acrolein with Mo-V-W-O Mixed Oxide Catalysts

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

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

*Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received November 24, 1992, Accepted March 2, 1993)

요 약 : 본 연구는 Mo-V-W 다성분 혼합산화물 촉매상에서 아크로레인의 선택산화에 의한 아크릴산의 합성에 관한 것이다. Mo-V-W-O(WVM), Mo-V-O/Mo-W-O(VM/WM), Mo-W-O/Mo-V-O(WM/VM) 그리고 Mo-V-O와 Mo-W-O의 기계적 혼합물 촉매(M-VM+WM)를 제조하여 BET, XRD, SEM, EPMA로 특성분석을 실시하였고 이들 촉매의 활성을 고정층 연속반응기에서 조사하였다. WVM 촉매의 경우 VM 촉매에 첨가된 소량의 텅스텐은 비표면적과 아크릴산의 선택도를 증가시켰으나 과량의 텅스텐은 아크로레인의 반응속도와 선택도를 감소시켰다. 담체로 사용한 WM 위에 VM이 존재하는 VM/WM 촉매의 활성과 선택도가 VM을 담체로 사용한 WM/VM 촉매보다 우수한 것으로 나타났고 WM과 VM의 기계적 혼합물 촉매는 상간협동 현상이 관찰되어 WM이나 VM 촉매보다 높은 수율을 나타내었다.

Abstract: The study is related to the synthesis of acrylic acid by selective oxidation of acrolein on Mo-V-W multicomponent mixed oxide catalysts. Mo-V-W-O(WVM), Mo-V-O/Mo-W-O(VM/WM), Mo-W-O/Mo-V-O(WM/VM) and mechanical mixtures of Mo-V-O and Mo-W-O(M-VM+WM) were prepared and characterized by BET, XRD, SEM and EPMA. Catalytic activity of these catalysts was tested in a continuous fixed bed reactor. In WVM catalysts small amount of tungsten added to VM increased surface area and selectivity of acrylic acid, but excess amount of tungsten decreased reaction rate of acrolein and selectivity. VM/WM catalysts, VM supported on WM, showed higher activity and selectivity than WM/VM catalysts where WM is supported on VM. Phase cooperation between WM and VM was observed in mechanical mixture of WM and VM and they showed higher yield than WM or VM.

1. 서 론

아크릴산의 상업적 제조방법은 먼저 프로필렌의 선

택산화에 의하여 아크로레인을 합성한 다음 이것을 다시 산화하는 2단계 산화법이 이용되고 있다. 프로필렌의 산화반응에 사용되는 촉매는 1960년대 초의

bismuth molybdate로부터 시작되어 현재에는 Bi, Mo, Fe, Co, Ni, P, V 등의 금속산화물이 포함된 다성분계 혼합산화물 촉매가 사용되고 있으며[1-3], 두번째 단계인 아크로레인 산화반응에는 Mo, V, Cu, W, Cr, Si, Ti, Ta, Nb 등의 다성분계 혼합산화물을 촉매로 사용하고 있다[4, 5].

이러한 다성분계 촉매는 촉매자체의 특성 파악과 반응경로의 규명이 복잡하기 때문에 그 동안 학계에서는 주로 2성분계 산화물 촉매에 대하여 촉매의 구조, 활성점, 금속의 상간 상호작용 등을 연구해 왔다. Carson 등[6]이 프로필렌의 선택 산화반응에서 α -와 γ -bismuth molybdate의 기계적 혼합물의 활성과 선택성이 각각의 산술 평균값보다 훨씬 높다는 실험 결과에서 두 상의 존재에 의한 상승효과(synergy effect)를 발견한 이후부터 최근에는 Delmon 등[7-9]이 인접한 두 상 사이에서 spill-over oxygen이 존재한다는 연구결과를 발표하여 혼합산화물 촉매의 각 산화물 상(phase)의 역할과 산화물 사이의 상호관계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 프로필렌의 산화반응에 비하여 두번째 단계인 아크로레인 산화반응은 상대적으로 연구가 미흡한 실정으로 주로 헤테로폴리산 촉매의 특성과 치환된 금속 양이온이 아크로레인의 전화율과 아크릴산의 선택도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다[10-12].

본 연구는 아크로레인 산화반응 촉매의 근간을 이루면서도 체계적인 연구가 진행되지 않은 Mo-V-W-O 혼합산화물 촉매계에 있어서 그 제조방법을 달리 하여 제조된 촉매에 대한 특성분석과 고정층 연속반응기에서의 아크릴산 합성 반응 실험을 통하여 각 상의 역할과 텅스텐이 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. 그리고 각각의 금속산화물의 기계적 혼합물 촉매를 사용하여 이들의 접촉에 의한 상승효과에 관한 연구도 함께 실시하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

2.1.1. VM계 촉매

Mo-V-O 혼합산화물 촉매는 특허[5]에 소개된 제조 방법을 참조하여 공침법으로 제조하였다. Ammonium heptamolybdate(AHM, $(\text{HN}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 13.26g을 증류수에 넣고 40°C로 가열하면서 교반하여 용해시킨 다음, ammonium vanadate (AV, NH_4VO_3) 3.37g을 증류수에 넣고 oxalic acid를 소량 첨가하여 완전히 용해시킨 용액과 혼합하였다. 이 혼합 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 8로 조절한 후 상온에서 12시간 동안 교반하면서 침전을 숙성시킨 다음 진공 증발기에서 150°C로 건조시킨다. 촉매의 조성은 공기 분위기에서 400°C에서 4시간 동안 실시하였다. 이렇게 하여 제조된 Mo-V-O 혼합산화물 촉매는 Mo : V의 비가 17.7 : 4.0이고 이를 VM-2 촉매라 명명하였다. VM-1 촉매는 다른 모든 조건은 일정하게 유지하면서 Mo : V의 비가 15 : 5.7이 되도록 제조하였다.

2.1.2. WM계 촉매

Mo-W-O 촉매는 AHM 8.83g을 20ml의 증류수에 넣고 교반하여 용해시킨 다음 ammonium tungstate (AT) 13.05g을 녹인 수용액을 AHM 수용액에 천천히 주입하면서 혼합한 후 나머지 과정은 VM 촉매 제조와 같은 방법으로 제조하였고 이 촉매를 WM 촉매로 명명하였다.

2.1.3. WVM계 촉매

WVM계 촉매는 AHM수용액과 AV수용액에 AT 수용액을 첨가하여 VM 촉매의 제조방법과 같은 방법으로 제조하였으며 상용촉매의 조성에 따라 Mo : V의 원자비가 17.7 : 4.0이 되도록 유지하면서 W의 양을 원자비가 0.9, 1.8, 3.6이 되도록 변화시켜서 WVM-1, 2, 3 촉매를 제조하였다.

2.1.4. WM/VM계 촉매

AHM 0.048g을 녹인 수용액에 앞에서 제조한 VM-1 촉매 0.4g을 첨가하여 교반하면서 0.049g의 AT를 녹인 수용액을 첨가하고 암모니아수로 pH를 8로 조절하여 제조한 촉매를 WM/VM-1 촉매라 명명하였다. 담체로 사용한 VM-1 촉매의 양은 일정하게 유지하면서 AHM과 AT의 양을 증가시켜 WM/VM-2, WM/VM-3 촉매를 제조하였다. 이때 담지되는 WM의 Mo : W의 비는 항상 1 : 1로 유지하였다.

2.1.5. VM/WM계 촉매

담체로 사용한 WM 촉매 0.2g을 0.078g의 AHM을 녹인 수용액에 넣고, 0.02g의 AV를 녹이고 oxalic acid를 첨가하여 만든 바나듐 수용액을 천천히 주입하고 pH를 조절하면서 앞의 촉매들과 같은 방법으

로 제조한 촉매를 VM/WM-1 촉매라 명명하였다. WM의 양은 일정하게 유지하면서 AHM과 AV의 양을 증가시켜 VM/WM-2와 VM/WM-3 촉매를 제조하였으며 이 경우에도 담지되는 VM의 Mo : V비는 15.0 : 5.7이 되도록 유지하였다.

2. 1. 6. 혼합 촉매 (Mechanical mixture)

혼합 촉매는 문헌[7]에 소개된 방법에 따라 제조하였다. 각각의 금속 산화물 촉매 일정량을 취하여 n-pentane에 분산시킨 후 약 10분 동안 교반한 다음 용매를 증발시키고 건조기에서 80°C로 12시간 건조시킨다. 이렇게 하여 제조한 촉매는 M-M1+M2로 명명하였다. 여기서 M1과 M2의 무게비를 변화시켜서 M-M1+M2-1, 2, 3 촉매를 제조하였다.

상기의 촉매들에 대한 조성을 정리하여 비표면적과 함께 Table 1에 나타내었다.

2. 2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD (Rigaku DMAX-B)를 사용하였는데 X-선 source로는 Cu-K α radiation을 이용하였다. 또한 그 결과는 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였다. 촉매의 표면현상은 SEM(Jeol JSM-840)으로 관찰하였으며, 서로 다른 표면현상을 관찰할 경우 EPMA(Jeol Superprobe 733)로 분석을 행하였다. 또한 촉매의 비표면

적은 BET장치(Micromeritics Accusorb 2100E)를 이용하여 액체질소 온도(77K)에서 측정하였다.

2. 3. 반응실험 장치 및 방법

촉매의 활성화와 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기는 외경 1/4인치, 길이 10cm의 스텔레스 관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 설치한 직경 1/16인치의 열전쌍으로 반응온도를 조절하였다. 또한 산화반응에 의한 반응기내의 온도구배를 없애기 위하여 석영을 충전제로 사용하였다. 반응기에 공급된 기체는 질량유속 제어기로 유량을 조절하였으며 반응물의 조성은 부피 퍼센트로 1%의 아크로레인과 19%의 산소를 사용하였고, 나머지는 질소를 사용하였다. GHSV=4 \times 10⁵hr⁻¹의 조건에서, 반응온도는 280-350°C의 범위에서 반응실험을 수행하였다. 반응 생성물은 on-line으로 연결된 gas chromatograph를 이용하여 TCD와 FID로 번갈아가며 분석하였다. 생성물 중에서 CO는 molecular sieve 칼럼으로 분석하였고, CO₂와 아크로레인의 분석에는 Porapak Q 칼럼, 아크릴산과 초산의 분석에는 AT-1200 칼럼을 사용하였다. 한편 반응의 전화율과 선택도는 아크로레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

Table 1. Composition and Specific Surface Area of VM-WM Catalysts

Catalyst	Preparation method	Atomic ratio			WM wt. fraction	Surface area(m ² /g)
		Mo	V	W		
WM	C	15.0	—	15.0	1.0	7.6
VM-1	C	15.0	5.7	—		8.4
VM-2	C	17.7	4.0	—		3.8
WVM-1	C	17.7	4.0	0.9		12.9
WVM-2	C	17.7	4.0	1.8		9.5
WVM-3	C	17.7	4.0	3.6		7.3
WM/VM-1	C				0.2	9.1
WM/VM-2	C				0.45	5.7
WM/VM-3	C				0.72	4.3
VM/WM-1	C				0.72	6.5
VM/WM-2	C				0.45	9.3
VM/WM-3	C				0.2	10.7
M-VM+WM-1	M				0.2	8.3
M-VM+WM-2	M				0.38	8.1
M-VM+WM-3	M				0.5	7.6

C : Coprecipitation

M : Mechanical mixture

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

3.1.1. 비표면적 분석

Table 1에 나타난 Mo-V-W계 촉매의 비표면적 측정 결과에서 Mo : V의 비가 17.7 : 4.0인 WVM계 촉매의 경우 같은 비율의 Mo/V값을 갖는 VM-2 촉매에 비하여 표면적이 훨씬 큰 것을 알 수 있으나 텅스텐을 소량 첨가한 WVM-1 촉매의 표면적이 최대이고 WVM-2, 3으로 텅스텐의 양이 증가할수록 표면적의 상승효과가 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 Mo : V = 15 : 5.7인 WM/VM계열 촉매에서도 담지된 WM의 양이 가장 적은 WM/VM-1 촉매의 표면적은 같은 비율의 Mo/V값을 갖는 VM-1 촉매보다 조금 증가하였으나 표면에 존재하는 WM의 양이 더 많아지면 촉매의 비표면적이 VM-1보다 오히려 감소하였다.

VM/WM계열 촉매에서는 담체인 WM 위에 공침시킨 VM의 양이 VM/WM-1에서 VM/WM-3으로 많아질수록 비표면적이 증가함을 나타내고 있는데 이것은 담체로 사용된 WM이 VM의 분산도를 증진시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 그리고 같은 비율의 WM 무게분율을 갖는 VM/WM 촉매와 WM/VM 촉매를 비교하면 일반적으로 VM/WM계 촉매의 표면적이 WM/VM계 촉매보다 높음을 보이고 있는데 이것은 작은 입자의 V_2O_5 , MoO_3 , vanadium molybdate 등이 표면에 많이 존재하기 때문으로 생각된다. 한편 기계적 혼합물 촉매의 표면적은 각각의 산화물 상이 나타내는 표면적과 그들의 조성으로부터 산술적으로 계산된 값과 측정치가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.1.2. X선 회절분석

Mo : V의 비가 17.7 : 4.0으로 같은 WVM계 촉매와 VM-2 촉매의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었는데 V_2O_5 , MoO_3 , MoV_2O_8 , WO_3 등의 피크를 보이고 있다. VM-2 촉매에 텅스텐이 추가로 첨가된 WVM계 3성분 촉매의 경우 텅스텐의 양이 증가함에 따라 $2\theta = 23.1^\circ$ 와 24.2° 에 해당하는 (001)과 (200) 결정면의 WO_3 피크가 증가하는 것을 알 수 있다.

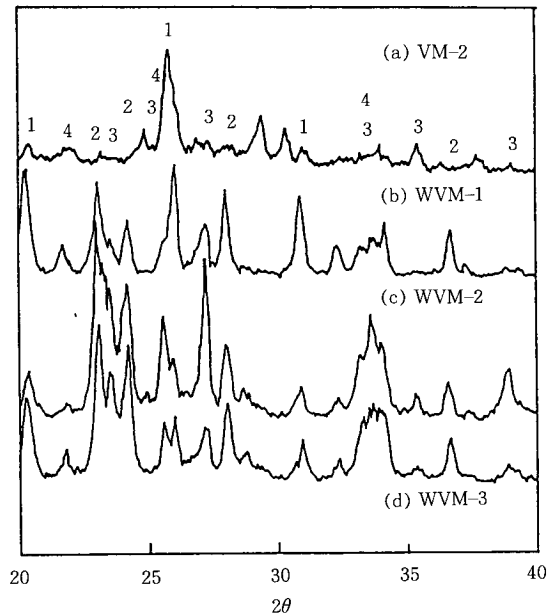


Fig. 1. XRD patterns of VM-2 and WVM catalysts.
1 : V_2O_5 , 2 : WO_3 , 3 : MoO_3 , 4 : MoV_2O_8

VM-2 촉매와 텅스텐의 양이 가장 적은 WVM-1 촉매를 비교하면 WVM-1 촉매의 경우가 $2\theta = 20.4, 26.0, 30.9^\circ$ 에 해당하는 (001), (110), (400) 결정면의 V_2O_5 피크가 훨씬 크게 나타남을 알 수 있다. 비표면적 분석결과에서 WVM-1 촉매의 표면적은 $12.9\text{m}^2/\text{g}$ 으로 VM-2 촉매의 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ 보다 훨씬 큰 것으로 보아 V_2O_5 상이 촉매의 비표면적을 증가시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. WVM계 촉매의 텅스텐 양이 WVM-1 촉매보다 많아지면 비표면적이 감소하고 XRD상의 V_2O_5 피크가 감소하는 현상도 이와 같은 이유인 것으로 생각된다. 한편 $2\theta = 27.3, 33.7, 39.0^\circ$ 에 해당하는 MoO_3 와 vanadium molybdate 피크들은 WVM계 촉매 모두에서 VM-2 촉매보다 크게 나타났고 텅스텐의 함량이 중간인 WVM-2 촉매의 경우가 가장 큰 것을 알 수 있다. 이 촉매의 Mo : V : W = 17.7 : 4.0 : 1.8로서 Mo, V, W의 비가 상용 촉매와 유사한 조성을 가지고 있고 반응실험 결과에서도 가장 높은 아크릴산 선택도를 나타내었으므로 MoO_3 와 vanadium molybdate가 아크릴산 형성의 주요 활성점임을 알 수 있다.

VM/WM계 촉매의 XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 촉매는 소성을 거친 WM 촉매의 현탁

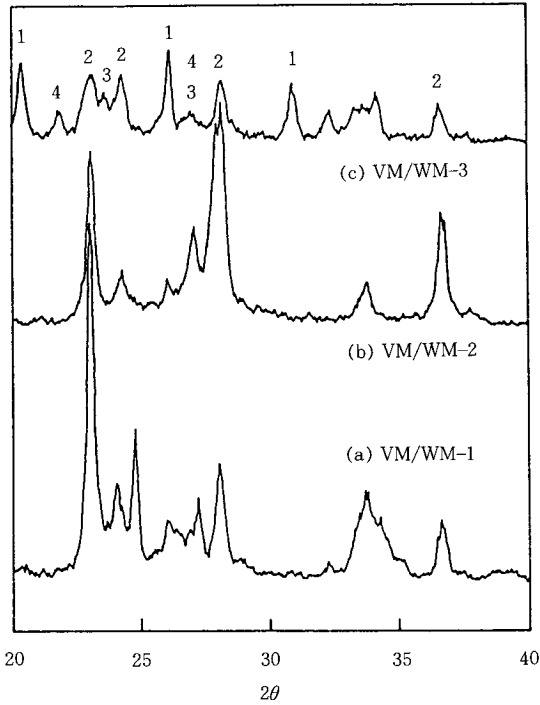


Fig. 2. XRD patterns of VM/WM catalysts.

1 : V_2O_5 , 2 : WO_3 , 3 : MoO_3 , 4 : MoV_2O_8

액에 vanadium molybdate가 공침되도록 제조한 것으로서 표면에 존재하는 VM의 양이 VM/WM-1에서 VM/WM-3으로 증가함에 따라 XRD상의 $2\theta = 23.1^\circ$ 의 WO_3 피크가 감소함을 나타내고 있다. VM이 가장 많은 VM/WM-3 촉매의 경우 $2\theta = 20.4, 26.0, 30.9^\circ$ 에 해당하는 V_2O_5 피크가 크게 나타났고 $2\theta = 21.5^\circ$ 의 $MoV_2O_8(100)$ 피크가 증가함을 알 수 있다. 따라서 이 경우에도 V_2O_5 상이 잘 발달된 촉매가 표면적이 큰 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3에 나타낸 WM/VM계 촉매의 XRD분석 결과에서는 표면의 텅스텐 양이 많은 WM/VM-3의 경우가 $2\theta = 23.1, 28.1, 36.0^\circ$ 에 해당하는 WO_3 피크가 가장 크게 나타났고, $2\theta = 23.0, 24.9, 26.0^\circ$ 에 나타나는 MoO_3 와 $MoV_2O_8(110)$ 및 $V_2O_5(110)$ 의 피크는 텅스텐의 양이 제일 적은 WM/VM-1에서 가장 크게 나타났다.

3. 1. 3. 주사 전자현미경(SEM) 분석

촉매표면의 형상을 관찰하기 위하여 주사 전자현미

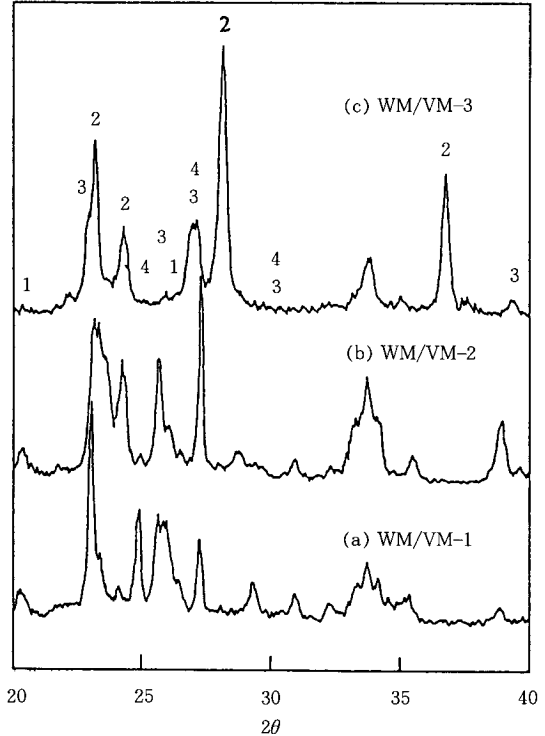


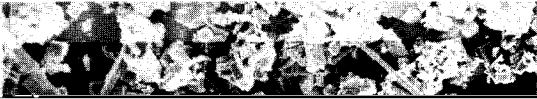
Fig. 3. XRD patterns of WM/VM catalysts.

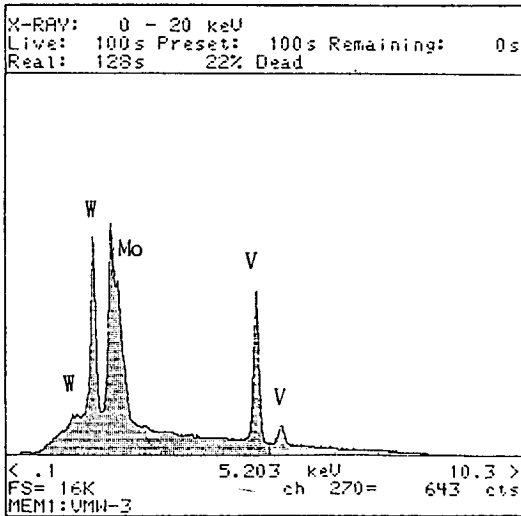
1 : V_2O_5 , 2 : WO_3 , 3 : MoO_3 , 4 : MoV_2O_8

경 분석을 실시하여 Fig. 4에 몇가지 촉매의 SEM 사진을 나타내었다. (a)는 WVM-1 촉매의 SEM 사진이고 (b)는 WVM-1 촉매에 대하여 텅스텐의 분포만을 나타낸 사진이다. 텅스텐은 주로 판상의 넓고 큰 결정에 많이 존재하고 있음을 보여주고 있다. (c)와 (d)는 WM의 무게분율이 0.45로 동일한 WM/VM-2와 VM/WM-2 촉매의 SEM 사진이다. 소성과정을 거친 WM 촉매위에 VM을 공침시킨 VM/WM-2 촉매가 WM/VM-2 촉매보다 둥근형태의 작은 입자가 많이 존재하는 것을 알 수 있으므로 VM/WM-2 촉매의 BET 표면적이 WM/VM-2보다 큰 것은 이에 의한 것으로 판단된다.

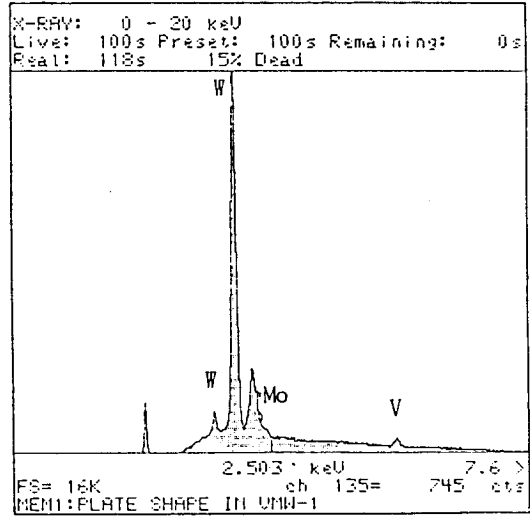
3. 1. 4. EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석

WVM계 촉매의 EPMA분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. WVM-1 촉매 (a)의 경우가 Mo, V에 대한 W의 상대적인 양이 가장 적음을 확인할 수 있다. SEM 상의 큰 평면 구조(Fig. 4 (a))에 대한 EPMA





(c) WVM-3



(d) Plate shape in WVM-1

Fig. 5. EPMA photographs of WVM catalysts.

분석 결과(d)에서 대부분이 W임을 확인할 수 있고 텅스텐의 큰 평면구조 위에 존재하는 작은 입자는 주로 Mo와 V인 것으로 나타나 MoO₃나 vanadium molybdate인 것으로 추정된다.

3. 2. 아크로레인 산화반응

3. 2. 1. WVM 촉매

아크로레인의 산화에 미치는 텅스텐의 영향을 고찰하기 위하여 Mo : V : W의 몰비를 17.7 : 4.0 : 0.9, 1.8, 3.6으로 텅스텐의 양을 달리하여 제조한 WVM-1, 2, 3 촉매와 텅스텐을 함유하지 않은 VM-2 촉매 0.2g을 사용하여 280°C에서 350°C의 범위에서 실험을 수행하여 Fig. 6에 온도 변화에 따른 아크로레인의 전환율과 아크릴산의 선택도 변화를 나타내었다. WVM 촉매 모두가 텅스텐이 첨가되지 않은 VM-2 촉매보다 높은 전환율을 나타내고 있으나 텅스텐의 양이 가장 적은 WVM-1에서 최대값을 가지고 텅스텐의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데 이것은 WVM-1까지는 표면적이 증가하다가 텅스텐이 더 많이 첨가될수록 표면적이 감소하는 것과 일치하고 있다. 또한 XRD분석 결과에서 V₂O₅의 특성 피크 세기가 텅스텐의 양이 가장 적은 WVM-1의 경우에 최대가 되었으므로 V₂O₅ 상이 잘 발달된 촉매가 높은 전환율을 가지는 것으로 추측된다.

그러나 각각의 촉매에 대한 단위면적당의 아크로레

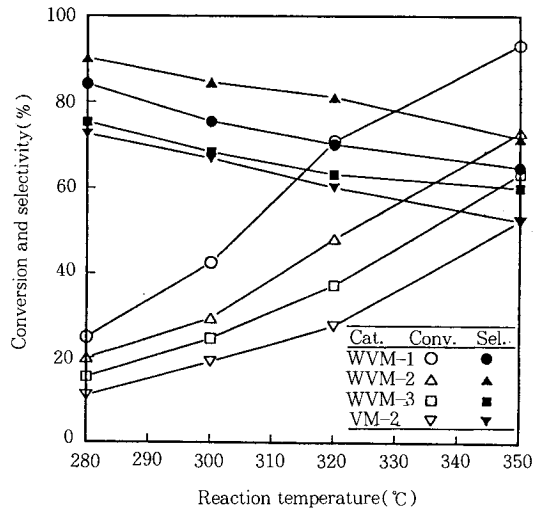


Fig. 6. Conversion of acrolein and selectivity of acrylic acid with VM-2 and WVM series catalysts at various temperature.

인의 반응속도를 Table 2에 정리하였는데 VM-2 촉매가 WVM 촉매보다 오히려 높은 값을 나타내었고 WVM 촉매들에서는 텅스텐의 양에 큰 관계가 없음을 알 수 있다. 따라서 텅스텐은 주로 촉매의 표면적을 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단되며 전환율의 증가는 표면적의 상승에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 2. Reaction Rate of Acrolein for VM-2 and WVM Catalysts at 280-350°C

Temp (°C)	Reaction rate ($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)			
	VM-2	WVM-1	WVM-2	WVM-3
280	34	20	23	22
300	54	35	27	35
320	71	60	49	69
350	149	78	82	94

한편 아크로레인의 선택도는 WVM 촉매 모두가 VM-2 촉매보다 높은 값을 보이고 있으나 상용촉매의 조성과 유사한 WVM-2의 경우가 가장 높았다. XRD 분석에서 WVM-2 촉매가 MoO_3 나 vanadium molybdate에 해당하는 피크들의 세기가 가장 크게 나타난 결과를 고려할 때 아크릴산의 형성에는 이들이 활성물질임을 알 수 있다. 그러나 과량의 텅스텐은 선택도에도 좋지 않은 영향을 나타내었다. 텅스텐이 아크릴산의 선택도를 향상시키는 이유에 관해서는 좀 더 체계적인 고찰이 필요한 것으로 판단되지만 뒤에 소개될 VM-1과 WM의 기계적 혼합물 촉매에 대한 실험 결과를 고려할 때 이것이 산소를 해리흡착하여 아크릴산 형성의 활성점에 spillover oxygen을 공급해주는 역할을 하는 것으로 추측된다. WO_3 가 이와 유사한 작용을 하는 것에 대해서는 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 와 WO_3 의 기계적 혼합물 촉매를 사용하여 i-butene의 산화반응에 대하여 연구한 Weng 등[13]의 실험결과에서도 관찰된 바 있다. 이들은 remote control mechanism[7, 13]을 이용하여 WO_3 의 역할을 설명하였다.

3.2.2. WM/VM 촉매

공침법에 의하여 제조한 VM-1 촉매(Mo : V = 15 : 5.7)를 소성시킨 후 이 촉매의 현탁액에 AHM과 ammonium tungstate를 공침시킨 WM/VM계 촉매의 반응실험 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림들은 300°C와 320°C에서의 전화율(Fig. 7)과 아크릴산의 선택도(Fig. 8)를 나타내고 있는데 VM/WM계 촉매와 기계적 혼합촉매의 실험결과도 여기에 함께 수록되었다. VM의 무게분율이 0.8인 촉매(WM/VM-1)의 전화율이 담체로 사용한 VM-1 자체보다 높고, 아크릴산의 선택도는 VM의 무게분율이 0.55와 0.8일때 VM-1보다 높음을 나타내고 있다. 그러나 VM-1 촉매위에 공침되는 WM의 무게분율이

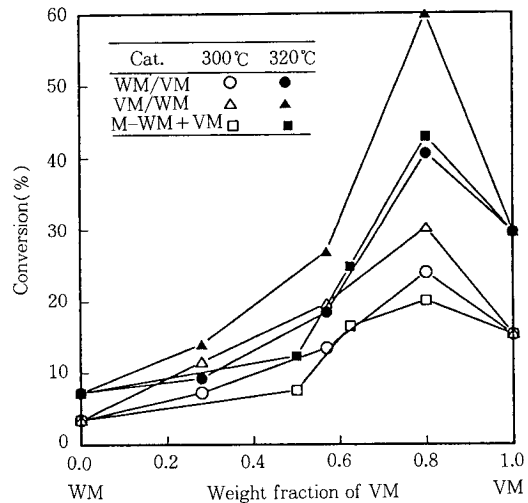


Fig. 7. Conversion of acrolein as a function of VM weight fraction for VM-WM catalysts.

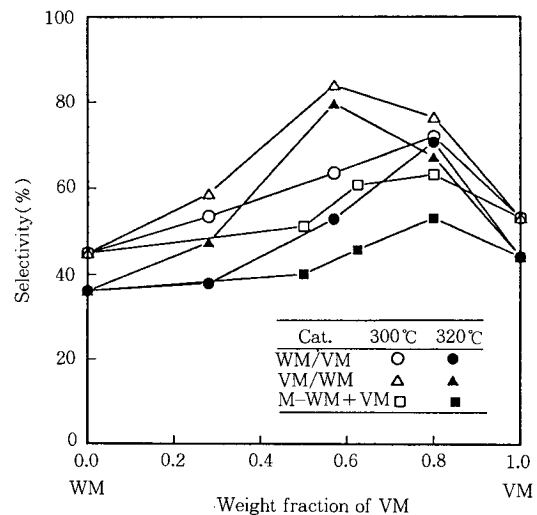


Fig. 8. Selectivity of acrylic acid as a function of VM weight fraction for VM-WM catalysts.

0.2에서 0.72로 증가할수록 전화율과 선택도가 감소하였다. EPMA 분석결과 텅스텐은 넓고 큰 결정에 주로 존재하고 있는 것을 알 수 있으므로 텅스텐이 많이 존재하는 경우 큰 입자가 많아져서 VM의 표면을 덮기 때문에 촉매의 비표면적이 감소하여 전화율이 낮아지는 것으로 생각된다. 또한 WM/VM 촉매들의 XRD 분석에서 텅스텐의 양이 많은 경우 V_2O_5 (110)와 MoV_2O_8 (110) 및 MoO_3 의 피크세기가 감소

Table 3. Reaction Rate of Acrolein for VM-1, WM/VM and VM/WM Catalysts at 300 and 320°C

Catalyst	Reaction rate($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)		
	VM wt. fraction	300°C	320°C
WM/VM-1	0.80	28	50
WM/VM-2	0.55	26	36
WM/VM-3	0.28	18	23
VM/WM-1	0.28	20	23
VM/WM-2	0.55	23	31
VM/WM-3	0.80	30	60
VM-1	1.00	20	39

하였으므로 전화율과 선택도가 이들과 관련이 있음을 알 수 있다. 따라서 VM을 담체로 사용하고 그 위에 적당량의 WM을 담지시킬 경우 촉매의 활성과 선택도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이것은 뒤에 설명될 WM과 VM-1의 기계적 혼합촉매에서 관찰된 바와 마찬가지로 담지된 표면에서 VM과 WM의 상간 협동효과에 의한 것으로 판단된다.

한편 VM-1 촉매, WM/VM 촉매 그리고 VM/WM 촉매에 대한 단위면적당의 아크롤레인 반응속도를 Table 3에 나타내었다. WM의 양이 적은 WM/VM-1 촉매는 VM-1 촉매보다 반응속도가 높았고 텅스텐의 양이 증가할수록 반응속도가 감소하였다. 그러나 Table 2에 나타낸 WVM계 촉매의 단위면적당 반응속도는 VM-2보다 모두 낮았고, WVM-1, 2, 3 촉매들을 비교하면 반응속도에 큰 변화가 없었다. 이것은 촉매의 제조방법에 따라 각 상(phase)의 접촉 양식이 달라서 상간 협동효과도 다르고 또한 담지된 촉매(WM/VM)와 공침촉매(WVM)에 사용된 텅스텐의 양도 서로 다르기 때문인 것으로 판단된다.

3. 2. 3. VM/WM 촉매

WM 위에 VM을 담지시킨 VM/WM 촉매의 반응 실험 결과(Fig. 7과 Fig. 8)에서는 표면에 존재하는 VM의 양이 증가함에 따라 전화율과 아크릴산의 선택도가 증가함을 보이고 있다. 그리고 이 경우에서도 VM의 무게분율이 0.8일때는 전화율이 순수한 VM-1 촉매보다 크게 높음을 알 수 있고, 아크릴산의 선택도는 VM/WM 촉매 모두에서 VM-1 촉매보다 높았다. 또한 VM의 양이 증가하면 단위면적당의 반응속도도 증가하였다(Table 3). BET 결과에서 표면의

VM 양이 많을수록 비표면적이 더 큰 것으로 나타났고, XRD 분석에서 활성물질인 V_2O_5 , MoO_3 , vanadium molybdate 등이 많이 존재하였으므로 VM의 양이 증가하면 전화율과 아크릴산의 선택도가 증가하는 것으로 판단된다.

같은 무게분율을 갖는 WM/VM 촉매와 VM/WM 촉매를 비교한 결과 텅스텐이 내부에 존재하고 VM이 표면에 존재하는 VM/WM 촉매의 전화율과 선택도가 훨씬 높음을 알 수 있다. 그러나 Table 3에 나타낸 이들 촉매의 단위면적당 반응속도는 비슷한 값을 보이고 있다. BET 분석결과에서 VM/WM 촉매의 표면적이 WM/VM보다 크게 나타났고 SEM 분석에서 WM의 무게분율이 0.45로 같은 WM/VM-2와 VM/WM-2 촉매의 경우 VM이 표면에 위치한 VM/WM-2 촉매가 등근형태의 작은 입자가 더 많이 관찰되었으므로 비표면적이 크고 선택도가 좋은 촉매의 제조에는 활성점인 VM이 표면에 고루 잘 분포되는 것이 필요하다고 판단된다. 활성성분을 서로 다른 위치에 존재하도록 담지순서를 바꾸어서 제조된 촉매가 서로 다른 활성을 보이는 것은 위치에 따라 각 상의 접촉양식이 다르므로 상간협동(phase cooperation)효과가 다를 수 있기 때문이다[13].

3. 2. 4. 혼합촉매

VM-1 촉매와 WM 촉매의 기계적 혼합물에 대하여 280와 320°C에서의 VM-1의 무게분율에 대한 아크롤레인의 전화율과 아크릴산의 선택도 변화를 관찰한 결과 Fig. 7과 8에 나타난 것처럼 VM-1의 무게분율이 0.55와 0.8인 경우의 혼합촉매는 VM-1보다 전화율과 선택도가 높음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 이전에 실시한 V_2O_5 와 MoO_3 그리고 CuMoO_4 와 Mo-V-O 촉매의 기계적 혼합물에 대한 실험에서도 관찰된 바 있는 것으로 V_2O_5 와 MoO_3 의 기계적 혼합물 촉매에 대한 TGA 실험에서 격자산소의 방출을 확인할 수 있었다[14]. BET 실험결과에서 기계적 혼합촉매의 표면적은 각각의 산화물이 갖고 있는 표면적과 무게분율로부터 계산한 값과 별 차이가 없었으므로 전화율과 선택도의 증가는 표면적에 관계가 없고 이들의 접촉때문인 것으로 생각할 수 있다. 따라서 WM과 VM-1 두 촉매의 혼합물인 경우에도 두 촉매의 계면에서 격자산소의 이동에 의하여 선택산화 반응에 참여하는 활성점이 증가하거나 이의 환원이 억제되는데 기인하는 것으로 생각되나 추후 더 연구

가 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

1. Mo-V-O 촉매에 텅스텐을 첨가한 W-Mo-V-O 공침촉매는 WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , vanadium molybdate 등이 공존하였다. 적당량의 텅스텐을 첨가한 경우 V_2O_5 상이 커지면서 촉매의 표면적이 증가하여 전환율이 상승하였고, XRD 상의 MoO_3 와 vanadium molybdate 피크가 최대일 때 아크릴산의 선택도도 가장 높았다. 그러나 과량의 텅스텐은 비표면적을 감소시켰고 선택도도 감소하였다. 한편 WVM 촉매의 단위면적당 아크로레인의 반응속도는 같은 조성의 Mo/V 비를 갖는 Mo-V-O(VM-2) 촉매보다 낮았다.

2. Mo-V-O(VM-1)를 담체로 사용한 WM/VM 촉매의 경우 표면에 존재하는 WM의 양이 증가할수록 전환율과 아크릴산의 선택도가 감소하였으나 WM의 양이 적은 경우(WM=0.2) 단위면적당 아크로레인의 반응속도와 선택도가 VM 자체보다 높은 값을 나타내었다. WM을 담체로 사용하고 VM이 그 위에 오도록 제조된 VM/WM 촉매는 VM이 증가할수록 전환율이 증가하였고 아크릴산의 선택도는 VM 자체보다 모두 높은 값을 나타내었다. 한편 같은 양의 VM 무게분율을 갖는 WM/VM계 촉매와 VM/WM계 촉매를 비교한 결과 VM이 표면에 존재하는 VM/WM계 촉매의 표면적이 높기 때문에 전환율이 더 크고 선택도도 높게 나타났다. 그러나 단위면적당 아크로레인의 반응속도는 비슷한 값을 나타내었다.

3. WM과 VM-1의 기계적 혼합물 촉매의 경우 VM-1의 무게분율이 0.55와 0.8일 때 전환율과 선택도가 VM-1보다 더 높았으며 이것은 혼합산화물 촉매의 접촉면에서 spillover oxygen이 이동하기 때문인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 촉매기술 연구센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, New York, p. 23(1974).
2. D. B. Dadyburjor, S. S. Jewur, and E. Ruckenstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**(2), 293 (1979).
3. R. K. Grasselli and J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
4. French Patent DE 2, 397, 229(1979).
5. Japan Patent 86-11, 211(1986).
6. D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier, and J. C. Verdine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, (1983).
7. P. Ruiz and B. Delmon, *Catalysis Today*, **3**, 199 (1988).
8. L. T. Weng, P. Ruiz, and B. Delmon, *J. Mol. Catal.*, **52**, 349(1989).
9. L. T. Weng, P. Ruiz, and B. Delmon, *J. Mol. Catal.*, **61**, 99(1990).
10. M. Ai, *Appl. Catal.*, **4**, 245(1982).
11. K. Eguchi, I. Aso, Y. Yamazoe, and T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1345(1979).
12. J. G. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka, and J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 1(1987).
13. L. T. Weng and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **81**, 141(1992).
14. S. E. Na, K. H. Kim, J. S. Chung, and D. W. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**(4), 717(1992).