

12-몰리브도 인산 동염 촉매상에서 아크롤레인의 선택 산화반응

김 경 훈 · 나 석 은 · 박 대 원

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 4월 26일 접수, 1993년 7월 23일 채택)

Selective Oxidation of Acrolein over Cupric Salt of 12-Molybdophosphoric Acid

Kyung-Hoon Kim, Suk-Eun Na, and Dae-Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received April 26, 1993, Accepted July 23, 1993)

요 약 : $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 에서 구리의 치환양 x 를 변화시켜 여러 가지의 헤테로폴리산 동염 촉매를 제조하고, 열분석, X-선 회절분석, 적외선 분광분석, 비표면적 측정, 전자현미경 분석, 암모니아의 승온탈착법 등으로 촉매의 특성을 조사하였다. 아크롤레인의 산화반응에 대한 이 촉매계의 반응특성은 고정층 연속반응기에서 조사하였다. 이 촉매들은 200 °C 근처에서 결정수의 탈리가 일어났고 구리의 치환에 따른 구조수의 탈리는 300~400 °C 사이에서 관찰되었다. 이들 촉매는 Keggin 구조를 가짐을 확인할 수 있었고, 구리의 치환양이 증가함에 따라 Keggin 음이온인 $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ 의 분해 정도가 증가하였으며, 이때 분해 생성물로 소량의 MoO_3 와 P_2O_5 가 관찰되었다. x 가 증가할수록 아크롤레인의 전환율이 감소하였는데 이것은 비표면적과 전체 산점의 양이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 단위면적당 반응속도와 아크릴산의 선택도는 $x=1.0$ 에서 가장 높게 나타났으며 이 촉매는 독특한 산점분포를 나타내었다.

Abstract: Various catalysts of $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ with different x -values have been prepared and characterized by thermal analysis, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, BET surface-area measurement, electron microscopy, and temperature programmed desorption of ammonia. The properties of these catalysts in acrolein oxidation have been investigated in a continuous-flow fixed-bed reactor. The catalysts lost their water of crystallization at about 200 °C and their constitutional water between 300 and 400 °C. The Keggin structure of the catalysts was identified by infrared spectroscopy. The decomposition of Keggin anion, $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, was increased with the increase of substituted copper content and identifiable MoO_3 and P_2O_5 as decomposition products were observed. The conversion of acrolein decreased with the increase of x probably due to the decrease of specific surface area and of total amount of acid sites. But specific reaction rate and selectivity to acrylic acid were maximized at $x=1.0$, and it showed specific acid site distributions.

1. 서 론

12-헤테로폴리산은 하나의 헤테로원자(P 나 Si)가 12개의 금속원자(Mo나 W)에 둘러싸여 있으며 금속과 헤테로 원자는 산소에 의하여 연결된 형태인

Keggin 구조를 이루고 있다[1]. 헤테로폴리산 화합물은 고체산이면서 산화-환원의 이원적 특징을 가지고 있고 중심원자와 배위원자의 원소들이 다양하여 그 기능이 특징적이므로 반응메카니즘 연구에 적합할 뿐만 아니라 여러 분야에 공업적인 촉매로서 사용되

고 있다[2, 3]. 텅스텐계 헤테로폴리산 화합물은 메탄올로부터 탄화수소의 제조에 촉매로 많이 사용되고 있고[4, 5], 아크롤레인이나 메타크롤레인으로부터 아크릴산과 메타크릴산을 형성하는 반응에는 몰리브덴계 헤테로폴리산 화합물을 상용 촉매로 사용하고 있으며 Keggin 구조를 갖는 $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ 헤테로폴리 음이온이 주로 촉매작용을 하는 것으로 보고되었다[6~8]. Keggin 음이온을 갖는 몰리브덴은 메탄의 부분산화에도 좋은 촉매임이 밝혀졌다[9, 10].

헤테로폴리산의 양성자는 알칼리 금속 양이온으로 치환될 수 있고 큰 양이온인 K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ 등과는 불용성염을 형성하고 작은 양이온인 Li^+ 나 Na^+ 와는 수용성의 염을 형성한다고 알려져 있다[11]. 그 중에서 조성변화에 따른 헤테로폴리산 금속염 촉매의 특성변화에 관한 연구는 대개 불용성염에 대하여 이루어져 왔다. 그러나 구리가 치환된 헤테로폴리산 촉매에 대한 연구는 다른 금속 양이온이 치환된 것에 비하여 미흡한 실정이다. 또한 아크롤레인의 선택산화에 의한 아크릴산 제조에 사용되는 상업용 다성분 혼합 산화물 촉매에서도 구리가 중요한 조촉매로 사용되고 있다[12, 13].

따라서 본 연구에서는 $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 촉매에 대하여 치환되는 구리의 양을 변화시킨 촉매를 제조하여 물리화학적 특성을 고찰하고 고정층 연속 반응기에서 아크롤레인의 산화반응을 수행하여 헤테로폴리산 촉매의 구조나 조성이 아크롤레인의 전환율과 아크릴산의 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

본 연구에서 사용한 헤테로폴리산 촉매는 Tsigdinos[14]의 방법에 의거하여 문헌에 소개된 방법에 따라 제조하였다. Cu가 함유된 헤테로폴리산 촉매를 제조하기 위하여 먼저 정량비로 phosphomolybdic acid(PMA, Kanto Chem.)와 copper nitrate(CN)를 각각 5ml의 증류수에 녹인 후 PMA 수용액을 교반하면서 천천히 CN 용액을 첨가하였다. 이 혼합액을 70°C 물중탕에서 30분간 교반한 후 rotary vacuum evaporator에서 건조하였고, 소성은 400°C에서 4시간 동안 공기 분위기에서 실시하였다. 구리의 양은 $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 에서 $x=0, 0.25, 0.6, 1.0, 1.25, 1.5$ 의 범위로 변화시켜 촉매를 제조하였다.

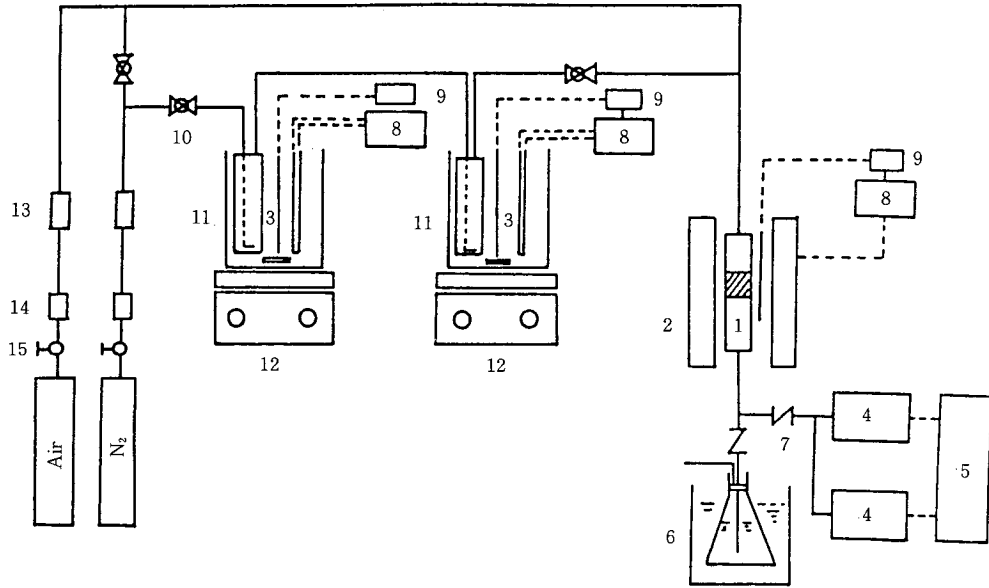
2.2. 촉매의 특성분석

촉매의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA(Perkin-Elmer)를 사용하였는데, 시료의 양은 10~20mg이었으며 승온속도는 10°C/min으로 하였고 질소를 흘리면서 실험하였다. 제조된 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD(Rigaku DMAX-B)를 사용하였고 X-선 source 로는 Cu-K α radiation(30KV, 25mA)을 사용하여 4 degree/min으로 scan 하였다. 또한 그 결과는 JCPDS 카드와 비교하여 분석하였다. 한편 촉매의 금속과 산소의 결합을 조사하기 위하여 FT-IR(Bio-rad FTS 20/80)를 사용하였다.

촉매의 형상을 관찰하기 위하여 주사현미경분석(Jeol JSM-840)을 실시하였다. 촉매의 비표면적은 BET 장치(Micromeritics Accusorb 2100E)를 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 산점의 양과 분포를 조사하기 위하여 먼저 촉매를 400°C에서 헬륨 분위기로 1시간 동안 전처리를 시킨 다음 상온에서 NH_3 를 흡착시킨 후 질량분석기(VG Quadrupoles)가 부착된 승온탈착 장치를 이용하여 5°C/min로 승온하면서 탈착되는 NH_3 의 양을 측정하였다.

2.3. 반응실험 장치 및 방법

아크롤레인을 공기로 산화하여 아크릴산을 제조하는 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 질소를 oxytrap과 moisture trap을 통과시킨 후 질량유속제어기로 보내어 원하는 유량으로 조절하여 두 개의 아크롤레인 포화조에 통과시켜 공기와 혼합하여 반응기에 유입하였다. 이때 두 개의 포화조 중 두 번째의 것을 0°C로 유지하여 아크롤레인의 유입량을 일정하게 조절하였다. 반응기는 직경 3/8인치, 길이 10cm의 스텐레스 관을 사용하였다. 반응온도의 조절은 온도 조절기가 부착된 전기로를 사용하여 실시하였고, 반응기의 중앙에 직경 1/16인치의 열전쌍을 설치하여 촉매층의 온도를 측정하였다. 반응기 내의 온도구배를 없애기 위하여 석영을 충전제로 사용하였다. 촉매 0.2g을 반응기에 충전시킨 후 질소 분위기에서 온도를 400°C까지 서서히 상승시켜 1시간 동안 유지하고 다시 반응온도까지 온도를 내리고 아크롤레인과 공기 그리고 희석가스인 아르곤을 일정 유량으로 반응기에 통과시킨다. 반응온도는 320~350°C로 변화시키면서, 반응물의 총유량은 55ml/min로 일정하게 유지하여 반응실험을 수행하였다. 반응물의 조성은 몰백분율로 아크롤레인이 1%, 산소가 18%이며 나머지



1. reactor 2. electric furnace 3. thermocouple 4. gas chromatograph 5. integrater 6. dry-acetone bath
7. on-off valve 8. temperature controller 9. temperature indicator 10. ball valve 11. acrolein saturator
12. hot plate 13. mass flow controller 14. deoxy/moisture trap 15. regulator.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

는 질소와 아르곤이었다.

생성물은 불꽃이온검출기와 열전도도 검출기가 부착된 가스크로마토그래프를 사용하여 on-line으로 분석하였다. 반응기 출구에서 GC까지의 line과 6-way sampling valve는 가열피로 100°C로 가열하였다. CO₂와 아크롤레인은 Porapak Q 칼럼, CO는 molecular sieve 칼럼 그리고 아크릴산과 초산은 AT-1200 + H₃PO₄ 칼럼으로 분석하였다.

한편 반응의 전화율과 선택도는 아크롤레인을 기준으로 다음과 같이 정의하였다.

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

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

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 특성분석

3. 1. 1. TG/DTA 분석

헤테로폴리산 촉매의 열안정성을 조사하기 위하여 위하여 TGA 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 2에

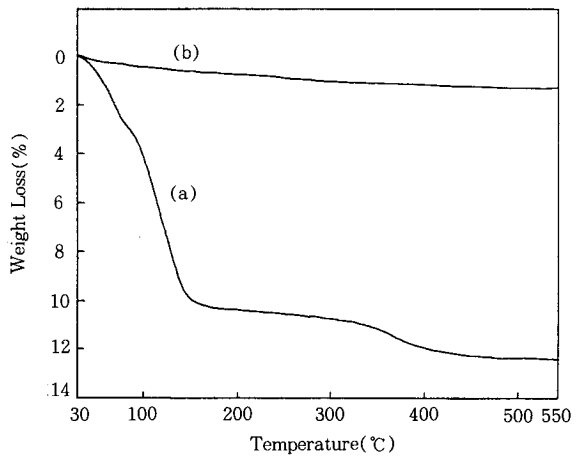


Fig. 2. TGA-curves of Cu_xH_{3-2x}PMo₁₂O₄₀ catalysts.
(a) x=0, before calcination (b) x=1.5, calcined at 400°C

나타내었다. (a)는 소성을 거치지 않은 헤테로폴리산 수화물 (H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O)에 대한 TGA 분석 결과 인데 550°C까지는 비교적 열에 대하여 안정함을 알

수 있다. 이 촉매는 200°C 이하에서 대부분의 결정수가 떨어져 나감을 보여주고 있으며 이 때의 중량감소는 10.1% 정도였고 이로부터 계산된 n 값은 11이었다. 300~400°C 사이에서의 무게감량은 약 1.3%였다. 헤테로폴리산의 H₃로부터 생성되는 1.5몰의 구조수는 전체수화물의 1.33%에 해당하므로 300~400°C에서 관찰되는 중량감소는 구조수의 탈리에 기인한다고 판단된다. 따라서 200~300°C 범위에서는 무수물 형태의 H₃PMo₁₂O₄₀(H₃PMo로 약칭함)이 존재하고 300°C 이상에서는 구조수의 분해가 일어나면서 P₂O₅와 MoO₃가 생기는 것으로 판단된다.

아크롤레인 산화반응에 사용되는 대부분의 상업용 헤테로폴리산 촉매는 350~400°C에서 소성하고 300~350°C의 반응온도에서 사용하고 있으므로 본 연구에 사용한 촉매도 400°C에서 4시간 소성과정을 거쳤다. 따라서 소성과정에서 부분적으로 촉매가 분해되어 복잡한 상 조성을 가지고 있을 것으로 추측된다. 따로 수행한 실험에서 800°C까지 TGA 분석을 실시한 경우에는 700°C 이상에서 MoO₃의 승화에 기인하는 중량감소가 매우 크게 나타났다.

Fig. 2(b)는 H₃PMo의 수소를 모두 2가의 Cu로 치환하고 소성과정을 거친 Cu₃(PMo₁₂O₄₀)₂ 촉매에 대한 TG/DTA 분석결과를 나타내었는데 소성과정에서 결정수가 상당량 탈리되었고 구조수도 존재하지 않기 때문에 촉매의 중량감소가 (a)에 비해서 적게 나타남을 보이고 있다. 한편 소성과정을 거친 후 실온에서 보관한 각종 촉매에 대한 TGA 분석결과를 종합하여 Table 1에 중량감소 퍼센트를 나타내었다. 구리의 치환량이 증가함에 따라 무게 손실이 감소하였고 특히 x=1.0 이상에서 큰 폭으로 감소하였다.

Table 1. Total Weight Loss of Calcined Cu₃H_{3-2x}PMo₁₂O₄₀ Catalysts in TGA up to 550°C

x	0	0.25	0.6	1.0	1.25	1.5
Weight loss(%)	8.4	7.4	6.9	2.1	1.8	1.4

3. 1. 2. 적외선 분광분석

구리의 양을 변화시켜 제조한 촉매에 대하여 적외선 분광분석을 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 헤테로폴리산 촉매의 IR 흡수띠는 770~780cm⁻¹과 850~870cm⁻¹에 나타나는 Mo-O-Mo의 구조와 950~960cm⁻¹에 관찰되는 Mo=O, 그리고 1060~1080cm⁻¹의 P-O가 잘 나타나고 있어 문헌치와 비교

한 결과 Keggin구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 x=0.6까지는 이들 IR 흡수띠가 잘 관찰되고 있으나 x=1.0에서는 약간 감소하기 시작하였다. 한편 구리의 함량이 많은 Cu_{1.25}H_{0.5}PMo와 Cu_{1.5}PMo의 경우에는 Keggin 구조의 흡수띠가 많이 감소하는 것으로 보아 Keggin 구조가 상당량 깨어지는 것으로 판단된다.

3. 1. 3. X-선 회절분석

소성온도에 따른 헤테로폴리산 촉매의 분해 정도를 조사하기 위하여 H₃PMo 촉매를 400°C와 550°C에서 4시간 동안 공기 분위기에서 소성한 촉매에 대한 X-선 회절분석을 실시하여 소성을 거치지 않은 촉매의 결과와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 소성온도가 400°C

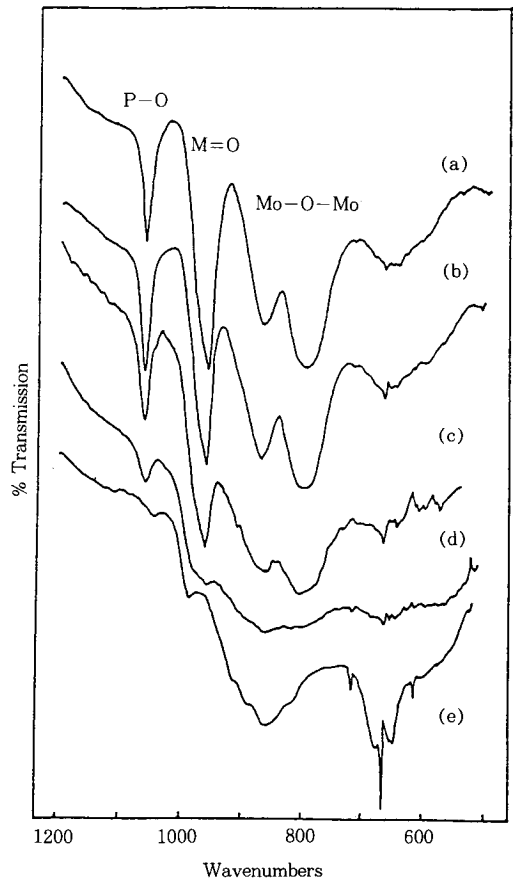


Fig. 3. FT-IR spectra of Cu₃H_{3-2x}PMo₁₂O₄₀ catalysts. (a) x=0 (b) x=0.6 (c) x=1.0 (d) 1.25 (e) x=1.5

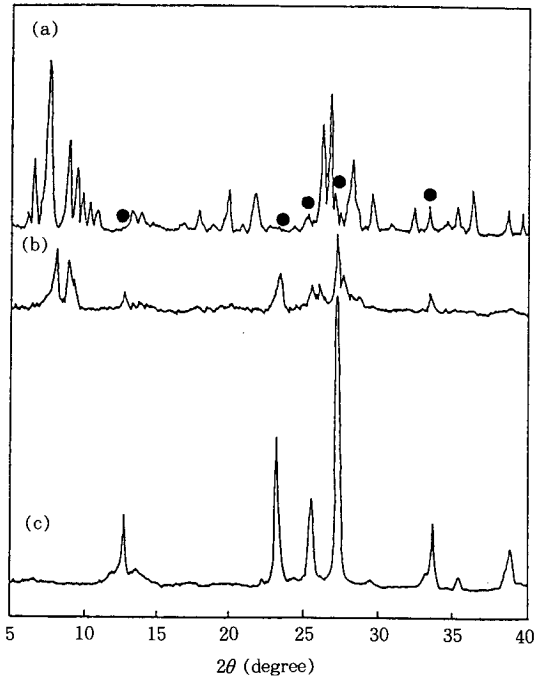


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $H_3PMo_{12}O_{40}$ catalysts at various calcination temperature. Peaks corresponding to MoO_3 (●) are marked.

(a) before calcination (b) 400°C (c) 550°C

일 때 촉매가 일부 분해됨을 알 수 있고 550°C에서는 거의 MoO_3 와 유사한 회절모양을 나타내고 있어 헤테로폴리산 촉매의 대부분이 분해되었다고 판단된다.

구리를 치환시켜 제조한 각종 촉매에 대하여 X-선 회절분석을 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 구리를 치환시키지 않은 H_3PMo 촉매의 경우 저회절각인 $2\theta=7-10^\circ$ 의 부근에서 헤테로폴리산 촉매의 특성피크가 관찰됨을 알 수 있고 $2\theta=12.6, 23.2, 25.5, 27.2, 33.6$ 의 위치에 MoO_3 의 특성피크가 나타나고 있다. 구리의 양이 $Cu_{0.6}H_{1.8}PMo$ 일 때까지는 헤테로폴리산의 특성피크가 유지되고 있으나 그 이상에는 이 피크들이 감소함으로 보아 Keggin 구조가 일부 파괴되는 것으로 판단된다.

한편 $x=1.0$ 이상에서는 $2\theta=23.0^\circ$ 에 해당하는 P_2O_5 피크가 관찰되며 구리의 양이 증가함에 따라 P_2O_5 와 MoO_3 의 피크가 증가하여 헤테로폴리산의 분해 정도가 더 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 구리에 해당하는 특성피크가 관찰되지 않는데 이것은 $Cu_{1.5}$

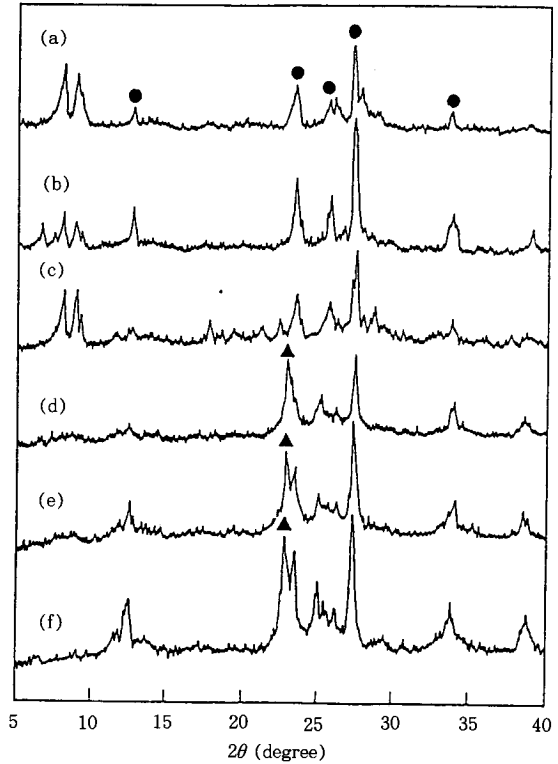


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of calcined $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40}$ catalysts. Peaks corresponding to MoO_3 (●) and P_2O_5 (▲) are marked.

(a) $x=0$ (b) $x=0.25$ (c) $x=0.6$ (d) $x=1.0$ (e) $x=1.25$ (f) $x=1.5$

PMo 의 경우 Cu 가 0.02%로 그 양이 아주 작기 때문이다.

3. 1. 4. 비표면적 측정

구리의 치환량에 따른 비표면적의 변화를 Table 2에 나타내었다. 구리가 증가함에 따라 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 이것은 구리의 양이 증가할수록 미세결정들이 세공을 막거나 작은 입자들의 응집현상을 유발하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 이와

Table 2. BET Specific Surface Area of $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40}$ Catalysts Calcined at 400°C

x	0	0.25	0.6	1.0	1.25	1.5
Surface area (m^2/g)	6.9	6.6	2.7	1.8	1.6	1.2

같은 현상은 potassium을 치환시킨 헤테로폴리산 염에 대하여 연구한 Black 등[15]의 실험 결과와는 반대되는 결과를 나타내었다. 이들은 potassium 으로 완전히 치환된 K_3PMo 가 $K_3H_{3-2x}PMo$ 촉매계에서 $x < 2.0$ 인 것들보다 결정성이 높고 등근 형태의 작은 입자를 많이 포함하고 있어서 비표면적이 크다고 주장하였다.

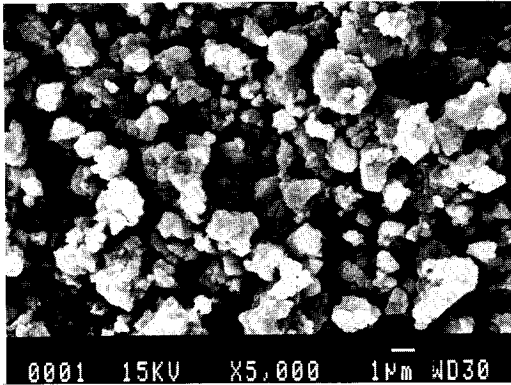
3. 1. 5. 주사현미경 분석

헤테로폴리산 촉매의 표면형상을 관찰하기 위하여 실시한 주사현미경 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 구리가 치환되지 않은 H_3PMo 촉매(a)의 경우 등근 형태의 작은 입자들이 관찰되고, 이러한 형태는 $x=0.6$ (b)에서도 유지되고 있음을 알 수 있어서 $x=0.6$ 까지는 Keggin 구조가 파괴되지 않음을 보이고 있

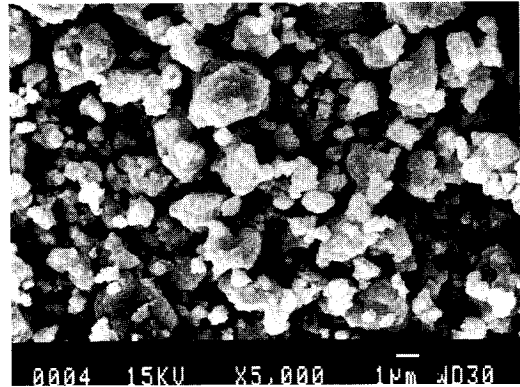
다. 그러나 $x=1.0$ (c)에서는 입자의 응집현상이 발생하여 큰 입자가 많이 관찰되고 형상도 (a)의 경우보다 불규칙한 것을 알 수 있다. 그리고 구리로 완전히 치환된 $x=1.5$ 촉매의 경우 MoO_3 나 P_2O_5 로 추정되는 판상 형태의 결정이 많이 존재함을 보여주고 있어 Keggin 구조가 일부 분해됨을 확인할 수 있고 X-선 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있다.

3. 1. 6. 암모니아 승온탈착실험

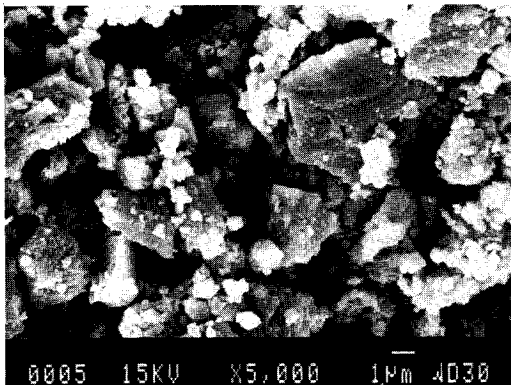
소성을 거친 헤테로폴리산 촉매에 대한 암모니아 승온탈착실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 구리가 치환되지 않은 촉매 (a)는 $40\sim 290^\circ C$ 범위의 넓은 영역에 걸친 비균질 산점을 보유하고 있고, $x=0.25$ (b)의 경우도 전체 산점의 양은 $x=0$ 에 비하여 작지만 비슷한 탈착특성을 보인다. $x=0.6$ (c)의 경우에는



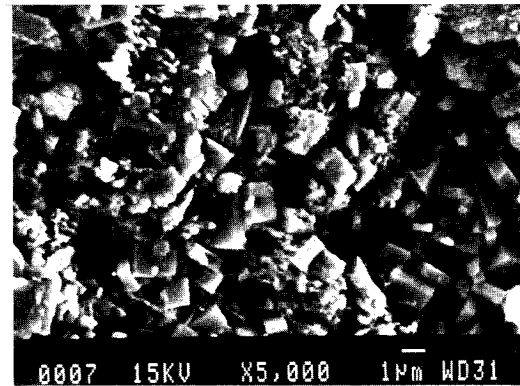
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM photographs of $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40}$ catalysts. (a) $x=0$ (b) $x=0.6$ (c) $x=1.0$ (d) $x=1.5$.

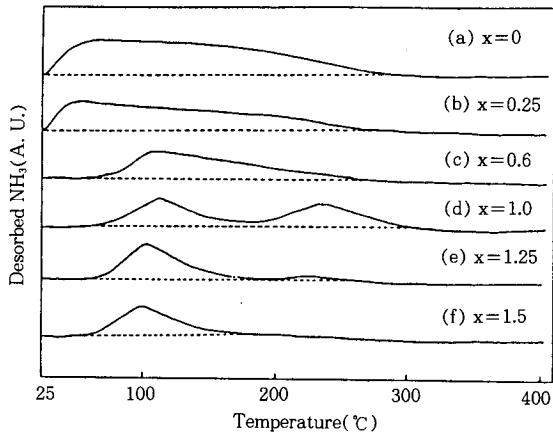


Fig. 7. NH_3 -TPD curves of $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts.

(a) $x=0$ (b) $x=0.25$ (c) $x=0.6$ (d) $x=1.0$
(e) $x=1.25$ (f) $x=1.5$

105°C 근처에서 최대 탈착점이 나타났고 넓은 온도 범위에 걸쳐 있음을 알 수 있다.

$x=1.0$ 촉매(d)의 경우 110°C 부근과 230°C 부근에서 두 개의 암모니아 탈착점이 관찰되고 있는데 Zhou 등[16]이 $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 촉매를 사용하여 프로필렌의 산화반응을 수행한 연구에서 확인된 바와 같이 225~230°C 부근의 암모니아 탈착피크는 MoO_3 에 존재하는 브렌스테드 산점에 흡착된 것으로 판단된다. $x=1.25$ 촉매(e)의 경우에도 230°C 근처에 약간의 탈착피크가 관찰되고 있다. 그러나 구리가 완전히 치환된 $x=1.5$ 촉매(f)의 경우 100°C 근처에 하나의 최대 탈착피크를 나타내고 있다.

한편 탈착된 암모니아의 양으로부터 계산한 전체 산점의 수는 $x=0$ 일 때가 $40\mu\text{mol/g}$ 이고, x 가 증가함에 따라 $31(x=0.25)$, $22(x=0.6)$, $16(x=1.0)$, $14(x=1.25)$, $12\mu\text{mol/g}(x=1.5)$ 로 감소하고 있으며, x 값에 따라 각각 다른 산점분포를 보유하고 있음을 알 수 있다. 따라서 구리가 치환되지 않은 H_3PMo 촉매는 낮은 온도에서 암모니아가 많이 탈착되고 290°C까지의 넓은 온도 범위에 걸쳐서 비균질 산점을 보유하고 있으며, 구리의 양이 증가함에 따라 최대 탈착 온도가 높아지고 산점의 분포도 좁아지는 것을 알 수 있다. 특히 $x=1.0$ 인 경우에는 230°C 부근에 뚜렷한 산점 분포를 가짐을 알 수 있다.

3. 2. 아크롤레인의 산화반응

아크롤레인의 산화에 의한 아크릴산 생성반응에 있어서 각 촉매에 대한 아크롤레인의 전화율과 아크릴산의 선택도를 관찰한 결과를 종합하여 320°C와 350°C에서의 전화율과 선택도를 Table 3에 나타내었다. 구리의 치환 양이 증가함에 따라 아크롤레인의 전화율은 계속 감소함을 나타내고 있으며 $x=1.5$ 인 촉매는 매우 낮은 전화율을 보였다. 이것은 BET 분석과 암모니아의 승온탈착실험에서 확인된 바와 같이 구리의 양이 증가함에 따라 촉매의 비표면적과 전체 산점의 양이 감소하였기 때문이다. 헤테로폴리산 동염 촉매에서 구리의 양이 증가할수록 전체 산점의 양이 감소하는 결과는 메탄올의 산화반응에 관한 김[17] 등의 연구에서도 확인되었다.

한편 Fig. 8에 320°C에서의 단위무게당과 단위면적당의 아크롤레인 반응속도를 x 에 대하여 도시하였다. 단위무게당의 반응속도는 x 가 증가할수록 계속 감소하였으며 이것은 주로 비표면적의 감소에 관계됨을 알 수 있다. 그러나 단위면적당의 반응속도는 $x=1.0$ 까지 증가하다가 $x=1.25$ 와 1.5에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 적외선 분광분석(Fig. 3)에서 $x=1.0$ 까지는 Keggin 구조의 골격이 어느 정도 유지되고 있으나 그 이상에서는 상당히 파괴됨을 알 수 있었고, 비표면적분석(Table 2)에서도 $x=1.0$ 까지는 표면적이 비교적 큰 쪽으로 감소하다가 그 이상에서는 표면적의 감소도 작았기 때문에 아크롤레인 산화반응의 활성점인 Keggin 구조가 조금 분해하고 대부분은 그 형태를 유지하고 있는 $x=1.0$ 까지는 단위면적당의 반응속도가 증가하다가 활성점이 많이 소멸된 상태에서는 이 값이 약간 감소하는 것으로 판단된다.

K가 치환된 $\text{K}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매를 사용하여 아크롤레인의 산화반응에 대한 K의 영향을 고찰한

Table 3. Conversion and Selectivity of $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Catalysts at 320 and 350°C

x in $\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}$	Temperature			
	320°C		350°C	
	x (%)	S(%)	x (%)	S(%)
0	49	59	73	41
0.25	44	68	65	50
0.6	43	69	50	51
1.0	42	82	48	68
1.25	31	75	35	46
1.5	20	60	25	35

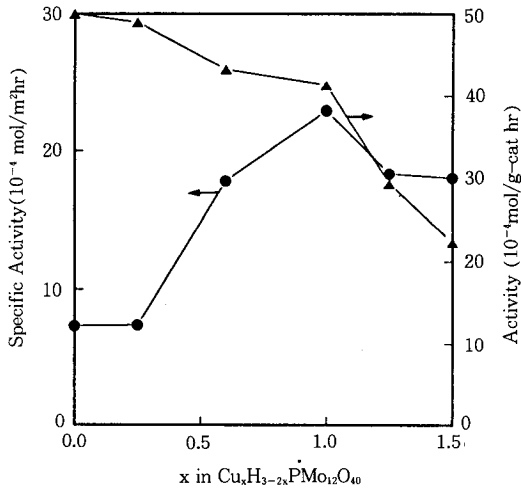


Fig. 8. Variation of catalytic activity per gram and specific activity across the Cu series.

Black 등[6]의 실험결과에 의하면 치환되는 K의 양이 증가할수록 표면적이 증가하여 단위면적당의 반응속도가 감소하는 경향을 보여서 본 실험과는 반대되는 결과를 나타내었다. 그들은 K가 모두 치환된 $K_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매가 잘 발달된 결정구조를 가지고 있고 응집현상이 적어서 작고 둥근입자 형태를 가진다고 발표하였다[15]. 이와 같이 Cu와 K를 치환한 몰리브도 인산염 촉매가 서로 다른 특성을 보이는 것은 양이온의 반경과 전자적 특성이 다르기 때문으로 판단된다. 헤테로폴리산염 촉매에서 치환된 양이온의 크기는 세공부피나 세공의 분포에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[18].

Table 3에 나타난 바와 같이 아크릴산의 선택도는 $x=1.0$ 에서 최대값을 나타내었다. 암모니아의 승온탈착 실험에서 x 가 0.6 이하에서는 최대 탈착온도가 상대적으로 낮은 온도에서 관찰되다가 $x=1.0$ 일 때는 110°C 와 230°C 부근에 두 개의 암모니아의 탈착피크가 감지되었고 $x=1.5$ 에서는 최대 탈착온도가 다시 110°C 부근인 하나의 피크만 관찰되었다. 따라서 $x=1.0$ 일 때 최대 선택도를 나타내는 것은 230°C 근처에서 탈착되는 산점과 연관이 있는 것으로 생각된다. 이 산점은 MoO_3 에 존재하는 브렌스테드 산점으로 추측되고[16] $x=1.0$ 일 때 Keggin 구조가 일부 분해되고 약간의 MoO_3 가 생성되는 것으로 보아 이것이 선택도 증가에 기인한 것으로 판단된다. 대부분의 헤테로폴리산염 촉매가 분해될 때에는 MoO_3 가 생성

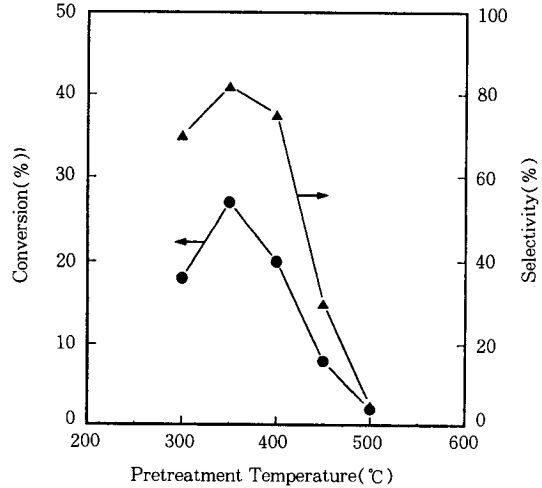


Fig. 9. Conversion and selectivity of $H_3PMo_{12}O_{40}$ catalyst at 300°C as a function of pretreatment temperature in air.

되지만 이 MoO_3 는 X-선 회절분석에서 잘 관찰되지 않는 비정질인 경우가 많다고 알려져 있으므로[19] Fig. 5의 X-선 회절분석 결과에서 관찰되는 결정성의 MoO_3 외에도 비정질의 MoO_3 도 함께 존재할 것으로 추측된다.

일반적으로 MoO_3 는 자체로도 아크롤레인의 산화반응에 활성이 있는 것으로 알려져 있고 Black 등[6]의 연구에서도 $K_3PMo_{12}O_{40}$ 를 담체로 사용하고 그 위에 MoO_3 를 담지한 결과 단분자층의 0.3배에 해당하는 소량의 MoO_3 는 아크릴산의 선택도를 약간 증진시켰고 1.5배에 해당하는 MoO_3 를 담지시킨 촉매는 $K_3PMo_{12}O_{40}$ 보다 선택도가 감소하였다.

헤테로폴산 촉매의 소성온도에 따른 반응특성을 관찰하기 위하여 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 범위에서 공기로 2시간씩 처리한 촉매에 대한 반응실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 처리온도가 350°C 일 때까지는 전화율과 선택도가 증가하다가 그 이상에서는 이 값들이 감소함을 나타내고 있다. 따라서 Keggin 구조가 일부 분해된 상태의 촉매가 전화율과 선택도가 높고 Keggin 구조가 너무 많이 분해되면 반응성이 감소함을 알 수 있어서 앞의 실험에서 $x=1.0$ 일 때 가장 높은 선택도를 나타내는 현상과 같은 이유로 판단된다.

촉매를 사용하여 2-propanol의 산화반응에 대하여 연구한 Orita 등에[19] 의하면 $H_3PMo_6W_6O_{40}$ 촉매를 450°C 에서 공기로 전처리하였을 때 Keggin 구조가

분해되었으며 이렇게 분해된 상태에서 아세톤의 선택도가 가장 높았고 400°C 이하에서는 선택도가 아주 낮았으며 500°C 이상에서 전처리한 촉매의 선택도는 점차 감소하였다고 발표하였다. Rocchiccioli-Deltcheff 등[20]도 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 촉매를 사용하여 메탄올의 산화반응에 대한 연구결과에서 포름알데히드가 생성되는 활성점은 헤테로폴리산의 분해에 의해 생성되는 MoO_3 라고 발표하였다.

아크롤레인의 산화반응은 아크릴레이트 형태의 반응 중간물질이 형성된 후 브렌스테드 산점으로부터 양성자를 받아서 아크릴산이 생성되는 것으로 잘 알려져 있다[13]. 아크롤레인의 산화반응에 사용되는 12-몰리브도 인산 헤테로폴리 촉매의 Keggin 구조에는 흡착점으로 작용될 수 있는 노출된 전이금속 원자가 존재하지 않고, 이 촉매의 금속원자들은 산화환원점(redox center)으로 사용된다고 알려져 있다[7]. 따라서 올레핀 산화용 금속산화물 촉매의 금속원자들이 흡착점의 역할을 하고 있는 것과는 서로 다른 작용메카니즘을 갖고 있다. 이와 같이 서로 다른 작용을 하는 Keggin 구조단위와 MoO_3 의 양이 적절한 때가 가장 높은 선택도를 나타낼 것으로 기대된다. 따라서 헤테로폴리산에 구리가 $x=1.0$ 으로 치환된 촉매가 Keggin구조의 분해에 의하여 브렌스테드 산점을 갖는 적절한 양의 MoO_3 가 존재하여 가장 높은 선택도를 보인다고 판단된다. 구리의 치환량이 많은 $x=1.25$ 이상에서는 Keggin 구조의 분해도 너무 많이 일어나고 또한 이때 생성되는 MoO_3 도 230°C 근처에서 관찰되는 브렌스테드 산점을 보유하고 있지 않기 때문에 $x=1.0$ 에 비하여 선택도가 낮은 것으로 판단된다.

4. 결 론

구리를 치환시킨 12-몰리브도 인산 헤테로폴리 촉매를 제조하여 물리화학적 특성을 고찰하고 아크롤레인의 산화반응 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $Cu_xH_{3-2x}PMo_{12}O_{40}$ 촉매는 Keggin 구조를 가지고 있었고, 200°C 근처에서 결정수의 탈리가 일어났고, 구조수의 탈리는 300~400°C에서 관찰되었다.

2. x 가 증가함에 따라 Keggin 음이온의 분해 정도가 증가하였고 이때 생성되는 소량의 분해생성물은 MoO_3 와 P_2O_5 였다.

3. 구리의 치환량이 많아짐에 따라 비표면적과 전체 산점의 양이 감소하여 아크롤레인의 전환율이 감소하였다. 그러나 단위면적당의 반응속도와 아크릴산의 선택도는 $x=1.0$ 에서 최대값을 나타내었으며 이때의 산점분포는 다른 촉매와는 달리 고온에서 탈착되는 브렌스테드 산점을 함께 보유하고 있었다.

감 사

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **144**, 75 (1934).
2. T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, and M. Misono, *J. Catal.*, **83**, 121 (1983).
3. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer, Berlin(1983).
4. Y. Ono, T. Baba, J. Sakai, and T. Keii, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **9**, 400(1981).
5. H. Hayashi and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **83**, 192 (1983).
6. J. B. Black, J. D. Scott, E. M. Serwicka, and J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 16(1987).
7. E. M. Serwicka, J. B. Black, and J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 23(1987).
8. J. J. Kim, W. H. Lee, and H. K. Rhee, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 49(1985).
9. S. Kastztelan and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **106**, 512(1987).
10. S. Ahmed and J. B. Moffat, *Catal. Lett.*, **1**, 141 (1988).
11. M. Ai, *J. Catal.*, **85**, 324(1984).
12. H. H. Vage and C. R. Adams, *Adv. Catal.*, **17**, 151(1967).
13. W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **4**, 27 (1970).
14. G. A. Tsigdinos, *IEC Res. Dev.*, **13**, 267(1974).
15. J. B. Black, N. J. Alayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka, and J. B. Goodenough,

- J. Catal.*, **106**, 1(1987).
16. B. Zhou, K. T. Chuang, and X. Guo, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **87**, 3695(1991).
17. J. S. Kim and S. G. Seo, *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 485(1986).
18. G. B. McGarvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **128**, 69(1991).
19. H. Orita, T. Hayakawa, M. Shimizu, and K. Takahira, *Appl. Catal.*, **77**, 133(1991).
20. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, and J. Tatibouet, *J. Catal.*, **126**, 591(1990).